



HAL
open science

Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique

Hicham Ait Laasri

► **To cite this version:**

Hicham Ait Laasri. Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université du Littoral Côte d'Opale; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des sciences Semlalia, 2018. Français. NNT : 2018DUNK0528 . tel-02324940

HAL Id: tel-02324940

<https://theses.hal.science/tel-02324940>

Submitted on 22 Oct 2019

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.

**UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA-MARRAKECH**

**UNIVERSITÉ DU LITTORAL
CÔTE D'OPALE-CALAIS
FRANCE**

THÈSE

En co-tutelle

Présentée à l'Université du Littoral Côte d'Opale

pour obtenir le grade de:

DOCTEUR

Université du Littoral Côte d'Opale

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Molécules et Matière Condensées

&

Université Cadi Ayyad

CED : Sciences et Techniques : Chimie et développement

Spécialité : Sciences des Matériaux

Etude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique

par :

Hicham AIT LAASRI

(Master Sciences et Techniques : Matériaux Fonctionnels)

Soutenue le 29 Juin 2018 devant la commission d'examen :

Y. GAGOU: Maître de Conférences HDR à l'Université Jules Verne à Amiens : Rapporteur
M. EIHAMMIQUI: Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia à Marrakech : Rapporteur
L. LEBRUN: Professeur à l'INSA, Université de Lyon : Examineur
A. ZEGZOUTI: Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia à Marrakech : Examineur
M. RGUITI: Maître de Conférences, Université de Valenciennes, Maubeuge : Invité
J.-C. CARRU: Professeur Emérite à l'Université du Littoral-Côte d'Opale à Calais : Invité
M. ELAATMANI: Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia à Marrakech : Directeur de thèse
D. FASQUELLE: Professeur à l'Université du Littoral-Côte d'Opale à Calais : Directeur de thèse
A. TACHAFINE: Maître de Conférences à l'Université du Littoral-Côte d'Opale à Calais : Co-directrice de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du Partenariat Hubert-Curien (PHC) Toubkal n° MA/14/308, associant le Laboratoire des Sciences des Matériaux inorganiques et leurs applications (LASMIA) de l'Université Cadi Ayyad (UCA) à Marrakech, au Maroc et l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaire (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) à Calais, en France.

Je tiens d'abord à remercier mes directeurs de thèse pour m'avoir permis de relever le défi de la cotutelle de thèse entre les deux universités : Monsieur Mohamed Elaatmani de l'UCA, Madame Amina Tachafine et Monsieur Didier Fasquelle de l'ULCO pour leur soutien et les conseils qu'ils ont su m'apporter durant ma thèse. Je voudrais leur adresser mes remerciements les plus chaleureux pour la confiance qu'ils m'ont accordée, la rigueur et la qualité avec laquelle ils ont su encadrer mon travail. Ils m'ont transmis leur passion pour la recherche et ont toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Les nombreuses discussions que nous avons pu avoir tout au long de ces travaux m'ont permis d'effectuer ce travail de thèse dans de très bonnes conditions. Je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance. Je les remercie enfin pour l'effort des corrections qu'ils ont apportées à ce manuscrit.

Je remercie également et exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur Jean-Claude Carru, Professeur Emérite à l'université du Littoral Côte d'Opale pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail de thèse et pour sa participation très active à son déroulement et à son aboutissement. Son soutien moral, ses encouragements et la qualité de son encadrement m'ont permis de mener à bien et sans nul doute l'ensemble de ce travail.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur Abdelkader Outzourhit, Professeur à l'université Cadi Ayyad, pour m'avoir accueilli au laboratoire LPSCM et de m'avoir fait partager son expérience dans le domaine des couches minces.

Je remercie chaleureusement Monsieur Mohamed Rguiti, du Laboratoire Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis à Maubeuge de m'avoir accueilli à plusieurs reprises dans son laboratoire et d'avoir participé activement à l'élaboration de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux directeurs des deux laboratoires, Monsieur Abdelouahad Zegzouti (LASMIA, Maroc) et Monsieur Abdelhak Hadj-Sahraoui (UDSMM, France), de m'y avoir accueilli chaleureusement et dans les meilleures conditions.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres du laboratoire UDSMM, Nicolas Tentillier, Gérard Leroy, Manuel Mascot, Rédouane Douali, Frédéric Dubois, Christian Legrand, Patrick Ropa et Freddy Krasinski.

J'adresse un grand merci à tous les thésards et ex-thésards des deux laboratoires, pour leur ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passées parmi eux. En particulier Mohamed Afqir, Abdelhamid Oufakir, Houda Msouni, Nabihah Tahiri, Wafa Hami, Abicha Achahour, Mikhael Halaby-Macary et Yoan Greiner.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame Corinne Ait Said la secrétaire du Laboratoire UDSMM pour son aide, sa gentillesse et ses qualités humaines.

Je remercie aussi chaleureusement tous les membres de ma famille : ma mère, mon père et mes sœurs, qui m'ont soutenu tout au long de mes études, gratifié de leur amour et fourni les motivations qui ont permis à l'aboutissement de cette thèse de doctorat. Je leur adresse toute ma gratitude du fond du cœur.

Enfin je remercie tous ceux et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Merci

Résumé

Les matériaux ferroélectriques présentant une permittivité diélectrique élevée et de faibles pertes diélectriques présentent un grand intérêt pour la réalisation de condensateurs et le stockage de l'énergie électrique. Les propriétés structurales et diélectriques influencent les paramètres ferroélectriques tels que la polarisation maximale du matériau P_m et la polarisation rémanente P_r sous l'effet d'un champ électrique appliqué E_m . Ce mémoire propose d'étudier les propriétés structurales, diélectriques et ferroélectriques des céramiques dérivées de $BaTiO_3$ (BT) et $SrTiO_3$ (ST) ainsi que des films épais PVDF pur et composites tels que PVDF/BT et PVDF/BZT. Les céramiques ont été synthétisées par la méthode de la réaction solide et le procédé sol-gel. La substitution dans les sites-A ou les sites-B du matériau $BaTiO_3$ avec des cations tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} et Zr^{4+} réduit la densité d'énergie électrique stockée W_d et augmente l'efficacité de stockage énergétique η . La céramique $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BZT0.5) présente l'efficacité de stockage énergétique la plus élevée ($\eta=75\%$). La substitution dans les sites-A du matériau $SrTiO_3$ avec 40% de cations Ca^{2+} diminue la permittivité diélectrique ($\epsilon' \sim 200$), mais cette permittivité est cependant plus stable sur une large gamme de fréquence [100 Hz-1 GHz]. La céramique $Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ préparée par voie sol-gel présente la densité d'énergie électrique stockée la plus élevée ($W_d=0.149 \text{ J/cm}^3$) sous l'action d'un champ électrique maximal élevé ($E_m=105 \text{ kV/cm}$). Les films épais à base de polymère PVDF ont été synthétisés par Spin-Coating. La permittivité diélectrique des films épais PVDF pur augmente avec l'épaisseur du film. L'incorporation de particules BT et BZT0.15 dans la matrice polymère PVDF augmente la permittivité diélectrique des films composites PVDF/BT ($\epsilon'=32$ pour 30% de particules BT) et PVDF/BZT0.15 ($\epsilon'=32$ pour 15% de particules BZT).

Abstract

Ferroelectric materials with a high dielectric permittivity and low dielectric losses are very attractive for the realization of capacitors and for electrical energy storage. To improve the electrical energy density W_d , the structural and dielectric properties influence the ferroelectric parameters such as the maximum polarization P_m and the remanent polarization P_r under an applied electric field E_m . This manuscript proposes to study the structural, dielectric and ferroelectric properties of ceramics derived from $BaTiO_3$ (BT) and $SrTiO_3$ (ST) as well as pure PVDF thick films and composites such as PVDF/BT and PVDF/BZT. The ceramics were synthesized by the solid state reaction route and the sol-gel process. The substitution in the A-sites or B-sites of the $BaTiO_3$ material with cations such as Ca^{2+} , Sr^{2+} and Zr^{4+} reduces the electrical energy density W_d and increases the energy storage efficiency η . The ceramic $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BZT0.5) has the highest energy storage efficiency ($\eta=75\%$). The substitution in the A-sites of $SrTiO_3$ material with 40% of Ca^{2+} cations reduces the dielectric permittivity ($\epsilon' \sim 200$), but is more stable over a wide frequency range [100 Hz-1 GHz]. The $Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ ceramic prepared by sol-gel process has the highest electrical energy density ($W_d = 0.149 \text{ J/cm}^3$) under an electrical field $E_m=105 \text{ kV/cm}$. The PVDF thick films were synthesized by Spin-Coating. The dielectric permittivity of pure PVDF thick films increases when increasing the thickness. The addition of BT and BZT0.15 particles in the PVDF polymer matrix increases the dielectric permittivity of the composite PVDF/BT thick films ($\epsilon'=32$ for 30% of BT particles) and PVDF/BZT0.15 ones ($\epsilon'=32$ for 15% of BZT particles).

Sommaire

Introduction générale.....	12
Chapitre I: Etat de l'art et techniques expérimentales.....	15
I. Introduction	16
I.1. Le stockage de l'énergie électrique	16
I.2. Les condensateurs diélectriques	18
I.3. La ferroélectricité.....	23
I.4. Polarisation et cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	23
I.5. Polarisabilité des matériaux diélectriques	24
II. Etat de l'art.....	26
II.1. Céramiques ferroélectriques.....	26
II.2. Polymères diélectriques.....	38
II.3. Film PVDF composites	44
III. Méthodes de synthèse des matériaux céramiques et films PVDF.....	49
III.1. Synthèse des céramiques.....	49
III.2. Synthèse de films polymères	54
IV. Techniques de caractérisation	56
IV.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	56
IV.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	57
IV.3. Mesures Diélectriques.....	57
IV.4. Mesures ferroélectriques.....	58
Références bibliographiques	60
Chapitre II: Céramiques ferroélectriques dérivées du matériau BaTiO ₃	66
I. Introduction	67
II. Synthèse des céramiques.....	67
III. Le matériau parent BaTiO ₃	68
III.1. Etude cristallographique	68
III.2. Etude microstructurale	70
III.3. Caractérisations diélectriques	71
III.4. Caractérisations ferroélectriques.....	74
IV. Le matériau Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃	77
IV.1. Etude cristallographique	77

IV.2. Etude microstructurale	79
IV.3. Caractérisations diélectriques	81
IV.4. Caractérisations ferroélectriques.....	84
V. Le matériau $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	86
V.1. Etude cristallographique.....	86
V.2. Etude microstructurale	87
V.3. Caractérisations diélectriques.....	88
V.4. Caractérisations ferroélectriques	92
VI. Le matériau $BaZr_xTi_{1-x}O_3$	94
VI.1. Etude cristallographique	94
VI.2. Etude microstructurale.....	95
VI.3. Caractérisations diélectriques	96
VI.4. Caractérisations ferroélectriques.....	101
VII. Etude comparative des matériaux	102
VIII. Conclusion.....	107
Références bibliographiques	108
Chapitre III: Céramiques ferroélectriques dérivées du matériau $SrTiO_3$	110
I. Introduction	111
II. Synthèse des céramiques.....	111
III. Caractérisations structurale et microstructurale	111
III.1. Etude cristallographique	111
III.2. Etude microstructurale des céramiques :	113
IV. Caractérisations diélectriques.....	115
IV.1. Mesures à l'ambiante.....	115
IV.2. Mesures en température	117
V. Mesures ferroélectriques :.....	120
VI. Les propriétés diélectriques de la céramiques SCT0.4.....	122
VI.1. Spectroscopie d'impédance en température et en fréquence.....	122
VI.2. Conductivité électrique en fréquence et en température.....	126
VI.3. Etude des grains et joints de grains.....	132
VI.4. Etude de la fonction de distribution des temps de relaxation	138
VI.5. Etude de la barrière de potentiel des joints de grains	140
VII. Conclusion.....	143

Références bibliographiques.....	144
Chapitre IV: Synthèse et caractérisations de films épais à base du matériau polymère PVDF	146
I. Introduction	147
II. Synthèse des films épais polymères PVDF	147
III. Synthèse et Caractérisations des films épais polymères PVDF	148
III.1. Etude structurale	148
III.2. Etude microstructurale	150
III.3. Caractérisations diélectriques	152
III.4. Caractérisations ferroélectriques.....	159
IV. Films épais composites PVDF/BaTiO ₃	161
IV.1. Etude structurale	161
IV.2. Etude microstructurale.....	162
IV.3. Caractérisations diélectriques	166
V. Films épais composites PVDF/BaZr _x Ti _{1-x} O ₃	168
V.1. Etude structurale	169
V.2. Etude microstructurale	171
V.3. Caractérisations diélectriques.....	171
VI. Conclusion.....	173
Références bibliographiques	174
Conclusion générale	174
Liste des travaux de thèse.....	180

Liste des figures

Chapitre I :

Figure 1 : Diagramme de Ragone des différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique	17
Figure 2 : Séparation de charges dans le condensateur plan sous l'action d'un champ électrique	18
Figure 3 : Densités d'énergies W_d et W_{loss} d'un matériau ferroélectrique	19
Figure 4 : Cycles d'hystérésis $P=f(E)$ des quatre classes de matériaux diélectriques.....	21
Figure 5 : Représentation des domaines ferroélectriques dans un matériau ferroélectrique....	23
Figure 6 : Effet de la polarisation sur les domaines ferroélectriques	24
Figure 7 : Les différentes contributions à la polarisation en fonction de la fréquence	25
Figure 8 : Structure pérovskite de symétrie cubique du matériau $BaTiO_3$	27
Figure 9 : Structure cristalline et permittivité diélectrique ϵ' du matériau $BaTiO_3$ en fonction de la température	27
Figure 10 : Permittivité diélectrique en fonction de la température de céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	32
Figure 11 : Comparatifs de densités d'énergies stockées et d'efficacités de stockage énergétique de céramiques $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ préparées par différentes méthodes de synthèse et pour différents champs électriques appliqués.	33
Figure 12 : Diagramme de phases de la solution solide $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ pour $0 < x < 0.5$	37
Figure 13 : Conformations moléculaires et paramètres de réseau du PVDF	40
Figure 14 : DRX et FT-IR des phases α , β et γ du matériau polymère PVDF	42
Figure 15 : Diagramme de Lovinger : Relation entre les méthodes de traitement et les structures du matériau PVDF	42
Figure 16 : Schéma d'un composite polymère/particules	47
Figure 17: Organigramme de la synthèse des céramiques par voie solide.....	49
Figure 18 : Cycle thermique de calcination des poudres	50
Figure 19 : Cycle thermique de frittage des céramiques	51
Figure 20 : Etapes principales du procédé sol-gel.....	52
Figure 21 : Synthèse des poudres de $BaTiO_3$ par voie sol-gel	53
Figure 22 : Synthèse des poudres de BZT par voie sol-gel.....	54
Figure 23 : Spin-Coater du laboratoire UDSMM à Calais	55
Figure 24 : Synthèse des films épais de PVDF	55
Figure 25 : Synthèse des films composites PVDF/particules ferroélectriques	56
Figure 26 : Analyseurs d'impédances HP4284A (a) et HP4291A (b)	58
Figure 27 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures ferroélectriques au laboratoire LMCPA à Maubeuge	59

Chapitre II :

Figure 1 : Cycle thermique de calcination des poudres ferroélectriques	68
Figure 2 : Cycle thermique de frittage des céramiques ferroélectriques	68
Figure 3 : Diffractogramme de la poudre BaTiO ₃ calcinée pendant 15 h à 1200°C, 1250°C et 1350°C.....	69
Figure 4 : Images MEB de surface de la céramique BaTiO ₃ synthétisée par voie solide	71
Figure 5 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique BaTiO ₃ , préparée par voie solide, sol-gel et à partir de poudres commerciales en fonction de la fréquence	72
Figure 6 : Evolution de la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ de la céramique BaTiO ₃ , préparée par voie solide, sol-gel et à partir de poudres commerciales en fonction de la fréquence	73
Figure 7 : Evolution en fonction de la température et à différentes fréquences de la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO ₃ élaborée par voie solide	73
Figure 8 : Evolution en fonction de la température et à différentes fréquences de la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO ₃ élaborée par voie solide	74
Figure 9 : Cycles ferroélectriques à l'ambiante et à 10 Hz des céramiques BaTiO ₃	75
Figure 10 : Diagramme DRX des poudres de Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ calcinées à 1250°C pendant 15h	78
Figure 11 : Images MEB de surface des céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0.5, 0.6 et 0.7)	80
Figure 12 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante.....	81
Figure 13 : Evolution des Pertes diélectriques des céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante.....	82
Figure 14 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante.....	83
Figure 15 : Evolution de la permittivité diélectrique de la céramique Ba _{0.5} Ca _{0.5} TiO ₃ en fonction de la température à différentes fréquences.....	84
Figure 16 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique Ba _{0.5} Ca _{0.5} TiO ₃ en fonction de la température à différentes fréquences.....	84
Figure 17 : Cycle ferroélectrique à température ambiante et à 10 Hz de la céramique Ba _{0.5} Ca _{0.5} TiO ₃	85
Figure 18 : Diagramme DRX des poudres de Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0, 0.4) calcinées à 1250°C pendant 15h	86
Figure 19 : Images MEB de surface de la céramique Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	87
Figure 20 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramique Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0, 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante.....	88
Figure 21 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0, 0.4)	89
Figure 22 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0, 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante.....	90
Figure 23 : Evolution de la permittivité diélectrique de la céramique Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	91
Figure 24 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ en fonction de la température à différentes fréquences.....	91
Figure 25 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique de la céramique Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ en fonction de la température à 1 kHz et 100 kHz.....	92

Figure 26 : Cycle d'hystérésis à température ambiante et à 100 Hz de la céramique BST0.4	93
Figure 27 : Diffractogramme des poudres $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6) calcinées à 1250 °C pendant 15h	94
Figure 28 : Images MEB de surface des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0.5$ et 0.6)	95
Figure 29 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante	97
Figure 30 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante	97
Figure 31 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante	98
Figure 32 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ en fonction	99
Figure 33 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ en fonction de la température à différentes fréquences	100
Figure 34 : Evolution de $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ de la céramique BZT0.5	101
Figure 35 : Polarisation de la céramique $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ en fonction du champ électrique à la température ambiante à 100 Hz	101
Figure 36 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante	104
Figure 37 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante	104
Figure 38 : Evolution de la tangente de Pertes diélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante	105
Figure 39 : Cycles d'hystérésis des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 à température ambiante	106

Chapitre III :

Figure 1 : Diffractogramme des poudres $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)	112
Figure 2 : Images MEB de surface des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)	114
Figure 3 : Taille moyenne des grains des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)	114
Figure 4 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la fréquence à température ambiante	115
Figure 5 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la fréquence à température ambiante	116
Figure 6 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ (b) de la céramique ST en fonction de la température et à différentes fréquences	118
Figure 7 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ (b) de la céramique SCT0.35 en fonction de la température et à différentes fréquences	118
Figure 8 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ (b) de la céramique SCT0.4 en fonction de la température et à différentes fréquences	119

Figure 9 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante des céramiques SCT0.4 préparées par voie solide (a) et par voie sol-gel (b).....	120
Figure 10 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à différentes températures.....	122
Figure 11 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à différentes températures.....	123
Figure 12 : Parties imaginaires Z'' de l'impédance complexe Z^* et M'' du modèle électrique M^* de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence et à différentes températures.....	124
Figure 13 : Evolution des parties imaginaires Z'' et M'' , de l'impédance complexe et du modèle électrique de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence, à 490°C.....	126
Figure 14 : Conductivité σ_{AC} de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence et à différentes températures.....	127
Figure 15 : Conductivité totale σ'_{AC} de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à 450°C.....	127
Figure 16 : Conductivité et partie imaginaire de l'impédance complexe de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à 450°C.....	128
Figure 17 : Evolution des paramètres s_1 , s_2 , $\log A$ et $\log B$ de la conductivité totale de la céramique SCT0.4 en fonction de la température.....	129
Figure 18 : Conductivité alternative de la céramique SCT0.4 en fonction de $1/T$ à différentes fréquences.....	130
Figure 19 : Energies d'activations de la céramique SCT0.4 en fonction de $1/T$ à différentes fréquences.....	131
Figure 20 : Evolution de l'énergie d'activation de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence, entre 400°C et 500°C.....	132
Figure 21 : Diagrammes de Nyquist de la céramique SCT0.4 à différentes températures	132
Figure 22 : Ajustement du diagramme Nyquist de la céramique SCT0.4 à 490 °C à l'aide du logiciel Elchimea Analytical.....	134
Figure 23 : Parties imaginaires de l'impédance complexe mesurée (Z''_{mes}) et calculée (Z''_{cal}) de la céramique SCT, à partir de celles $Z''_{g(cal)}$ et $Z''_{gb(cal)}$ calculées des grains et des joints de grains.....	135
Figure 24 : Energies d'activations de la céramique SCT 0.4, des grains et des joints de grains.....	136
Figure 25 : Evolution en fonction de la température de la permittivité diélectrique de la céramique SCT 0.4, de ses grains et de ses joints de grains à 490°C.....	137
Figure 26 : Image MEB du joint de grain de la céramique SCT0.4.....	138
Figure 27 : Distribution normalisée des temps de relaxation de la céramique SCT 0.4 à 490°C.....	138
Figure 28 : Evolutions en fonction de la fréquence de la partie imaginaire de l'impédance complexe de la céramique SCT $-Z''$ et $R.\gamma$ (τ) de la céramique SCT0.4 à 490°C.....	139
Figure 29 : Evolutions de $-Z''$, ϵ'' , M'' et de γ (τ) de la céramique SCT 0.4 à 490°C.....	140
Figure 30 : Rapport des conductivités $\sigma_{DC(g)}/\sigma_{DC(gb)}$ et des lacunes d'oxygène $[V^{\cdot\cdot}o]_g/[V^{\cdot\cdot}o]_{gb}$ des grains et des joints de grains de la céramique SCT0.4 en fonction de la température.....	141

Figure 31 : Barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ de la céramique SCT 0.4 en fonction de la température..... 142

Chapitre VI :

Figure 1 : Diffractogrammes des films épais de PVDF à différentes concentrations de polymère dans le solvant 148

Figure 2 : Diffractogramme des films épais de PVDF de concentrations 0.25 g/ml recuits à des températures de 80, 90, 100, 110 et 130°C pendant 5h. 149

Figure 3 : Images MEB de la surface (a, c, e) et de la section transversale (b, d, f) des films épais PVDF de concentrations 0.20 g/ml (a, b), 0.25 g/ml (c, d) et 0.30 g/ml (e, f) recuit à 150°C/2 h..... 151

Figure 4 : Image MEB du film épais PVDF de concentration 0.25 g/ml recuit à 90°C/5 h .. 152

Figure 5 : Condensateur de type MIM à base de film PVDF (a) 153

Figure 6 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés et traités à 150°C/2h (a) et à 90°C/5h (b) 154

Figure 7 : Evolution de la tangente de pertes ($tg\delta$) du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés et traités à 150°C/2h (a) et à 90°C/5h (b) 155

Figure 8 : Condensateur plan à base de polymère PVDF multicouches 157

Figure 9 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence des films multicouches de PVDF recuits à 90°C/5h à température ambiante 157

Figure 10 : Evolution de la tangente de pertes diélectrique ($tg\delta$) en fonction de la fréquence des films multicouches de PVDF recuits à 90°C/5 h à température ambiante..... 158

Figure 11 : Cycles d'hystérésis du film PVDF (0.25 g/ml) libre recuit à 90°C/5h..... 159

Figure 12 : Evolution de la densité d'énergie stockée W_d du film PVDF de concentration 0.25 g/ml recuit à une température de 90°C/5h..... 161

Figure 13 : Diffractogrammes des films composites PVDF/BT avec différents taux de particules ferroélectriques $BaTiO_3$: 7%, 15% et 30% 162

Figure 14 : Illustration des cas possibles de distribution et de dispersion des particules 163

Figure 15 : Images MEB de surface des films composites PVDF/7% BT..... 163

Figure 16 : Images MEB de surface des films composites PVDF/ $BaTiO_3$ avec différentes fractions volumiques : 7% (a), 15% (b) et 30% (c)..... 164

Figure 17 : Processus de fonctionnalisation des particules de $BaTiO_3$ 165

Figure 18 : Images MEB de surface des films composites PVDF/BT avec des taux de charges de 7% (a) et 15% (b) de particules BT fonctionnalisées 165

Figure 19 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' des films composites PVDF/BT avec les fractions volumiques : 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT fonctionnalisées. 166

Figure 20 : Evolution de la tangente de pertes $tg\delta$ des films composites PVDF/BT avec les fractions volumiques : 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT fonctionnalisées. 167

Figure 21 : Evolution de la permittivité diélectrique (ϵ') et de la tangente de pertes diélectriques ($tg\delta$) des films composites PVDF/BT en fonction de la fraction volumique à l'ambiante et à 1 kHz. 168

Figure 22 : Diffractogrammes à température ambiante des poudres BZT0.15 préparées par voie solide et voie sol-gel..... 169

Figure 23 : Diffractogramme à température ambiante du film composite PVDF/BZT0.15 .. 170

Figure 24 : Image MEB de surface du film composite PVDF/BZT0.15 avec des poudres BZT0.15 préparées par voie sol-gel 171

Figure 25 : Evolution de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence du film épais PVDF pur et des films épais composites PVDF/BT et PVDF/BZT à température ambiante 172

Figure 26 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la fréquence, du film épais PVDF pur et des films épais composites PVDF/BT et PVDF/BZT0.15 à température ambiante 173

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques des supercondensateurs électrochimiques et des condensateurs diélectriques.....	17
Tableau 2 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de matériaux ferroélectriques.....	22
Tableau 3 : Paramètres diélectriques de céramiques BaTiO ₃ élaborées par différentes méthodes de synthèse.....	28
Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité énergétique de stockage de céramiques BaTiO ₃ élaborées par différents procédés de synthèse.....	29
Tableau 5 : Paramètres diélectriques de céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃	30
Tableau 6 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de céramiques BCT....	31
Tableau 7 : Propriétés diélectriques de céramiques BST0.4.....	32
Tableau 8 : Paramètres diélectriques et température de transition de céramiques BaZr _{1-x} Ti _x O ₃ préparées par différents procédés de synthèse.....	34
Tableau 9 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de céramiques BZT....	35
Tableau 10 : Densités d'énergie et efficacité de stockage énergétique de céramiques ST.....	36
Tableau 11 : Densités d'énergie et efficacité de stockage énergétique de céramiques SCT à la température ambiante.....	38
Tableau 12 : Paramètres diélectriques et densité d'énergie stockée de films polymères pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique.....	39
Tableau 13 : Solvants utilisés pour la synthèse des films PVDF.....	44
Tableau 14 : Paramètres diélectriques ϵ' et $\text{tg}\delta$ de films PVDF de différentes épaisseurs cristallisés dans les phases β et δ	44
Tableau 15 : Effet de la fonctionnalisation des particules BT sur la densité d'énergie électrique stockée dans les films composites PVDF/BT.....	48

Chapitre II:

Tableau 1 : Paramètres de maille des poudres de BaTiO ₃ calcinées à 1200°C, 1250°C et 1350°C.....	70
Tableau 2 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacité de la céramique BaTiO ₃ calcinée à 1250 °C/15 h.....	70
Tableau 3 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT préparées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales.....	76
Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité énergétique de céramiques BaTiO ₃	77
Tableau 5 : Paramètres de maille, taille des cristallites et densité théorique des poudres de Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7).....	79
Tableau 6 : Taille moyenne des grains des céramiques Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ (x=0.5, 0.6, 0.7).....	80

Tableau 7 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BCT0.5 à l'ambiante	85
Tableau 8 : Paramètres de maille, taille des cristallites et densité théorique des poudres de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x=0, 0.4$)	87
Tableau 9 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacité des céramiques BT et BST0.4.....	88
Tableau 10 : Paramètres ferroélectriques du cycle d'hystérésis des céramiques BT et BST 0.4	93
Tableau 11 : Paramètres de maille des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6)	95
Tableau 12 : Taille moyenne des grains, retrait et compacité des céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.5$ et 0.6)	96
Tableau 13 : Degré de déviation γ de la céramique BZT0.5 à différentes fréquences.....	101
Tableau 14 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BZT0.5	102
Tableau 15 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 .	106
Tableau 16 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 à l'ambiante	107

Chapitre III:

Tableau 1 : Paramètres de maille des matériaux $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)	112
Tableau 2 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacités des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)	115
Tableau 3 : Paramètres ferroélectriques des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG.....	120
Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG	121
Tableau 5 : Paramètres électriques du circuit équivalent de la céramiques SCT0.4.....	134

Chapitre IV:

Tableau 1 : Paramètres cristallographiques des films épais PVDF synthétisés avec différentes concentrations polymère/solvant.....	149
Tableau 2 : Paramètres cristallographiques des films épais PVDF de concentrations 0.25 g/ml recuits à différentes températures.....	150
Tableau 3 : Epaisseurs des films PVDF synthétisés en fonction de la concentration polymère/solvant et des paramètres de recuit	153
Tableau 4 : Dimensions des condensateurs plans multicouches réalisés	157
Tableau 5 : Paramètres ferroélectriques du film épais PVDF monocouche de concentration 0.25 g/ml recuit à 90°C/5h	160

Introduction générale

Les matériaux ferroélectriques ont été largement étudiés, depuis de nombreuses années pour des applications industrielles et technologiques diverses telles que l'automobile, l'aéronautique, la téléphonie, l'informatique, ..., et ce, en raison de leurs propriétés électriques intéressantes [1]. De nos jours, le développement intensif de l'électronique et de la microélectronique, continue de susciter l'intérêt des chercheurs pour l'étude des matériaux diélectriques et ferroélectriques [2]. La miniaturisation grandissante en informatique et en électronique associée à la popularité croissante des véhicules électriques et hybrides et de l'électronique portable exprime le besoin urgent de développer des matériaux capables de stocker des densités d'énergie et de puissances électriques élevées, de structure stable, avec des cycles de vie prolongés et des coûts de fabrication réduits [3]. Comparativement aux dispositifs de stockage d'énergie classiques tels que les piles à combustible, les supercondensateurs électrochimiques et les batteries, les condensateurs diélectriques possèdent des densités de puissance élevées et des vitesses de décharge très rapides, typiquement de l'ordre de quelques millisecondes ou microsecondes, faisant de ces composants des candidats potentiels pour des applications dans les énergies renouvelables [4]. Actuellement, les matériaux ferroélectriques largement utilisés pour le stockage de l'énergie électrique sont à base de plomb comme le matériau $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) car ils permettent d'embarquer de hautes densités d'énergie électrique [5]. Cependant, la directive européenne RoHS considère le matériau PZT comme substance dangereuse pour la santé et l'environnement devant être remplacée par d'autres matériaux inoffensifs [6].

Le but de ce travail est de contribuer à l'élaboration de nouveaux matériaux sans plomb à forte capacité de stockage de l'énergie électrique pour la réalisation de condensateurs à hautes densités d'énergie. Il s'agit de matériaux ferroélectriques organiques ou inorganiques, de structure rigide sous forme de céramiques ou de structure flexible sous forme de films.

Les composés inorganiques de structure pérovskite dérivant du matériau BaTiO_3 et sous forme de céramiques, semblent être d'excellents candidats pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique. En effet, le Titanate de Baryum possède une permittivité diélectrique élevée qui varie cependant avec la température, et les pertes diélectriques sont élevées en haute fréquence [7]. Ces propriétés électriques peuvent

être améliorées par la substitution du Baryum au niveau des sites A et du Titane au niveau des sites B par des cations de même valence tels que le strontium, le calcium ou le zirconium, permettant ainsi d'obtenir des matériaux présentant à la température ambiante un comportement ferroélectrique classique, paraélectrique ou bien relaxeur.

Les matériaux polymères diélectriques tels que le matériau PVDF offrent une sérieuse alternative aux matériaux céramiques pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique, en raison de leur forte résistance aux champs électriques élevés, ainsi qu'à leur poids léger et à leur grande flexibilité. De plus, ces matériaux sous forme de films épais présentent l'avantage de permettre une intégration directe des matériaux actifs au substrat sans avoir recours aux opérations de collage des céramiques. Néanmoins, la permittivité diélectrique de ces films reste plus faible que celle des céramiques. De ce fait, les matériaux composites PVDF/particules ferroélectriques permettent de combiner la permittivité diélectrique élevée des particules ferroélectriques et la flexibilité du polymère PVDF pour la réalisation de condensateurs à forte densité d'énergie électrique stockée.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent selon quatre chapitres.

Le chapitre I présente dans une première partie un bref état de l'art des céramiques ferroélectriques de structure pérovskite dérivées du titanate de baryum telles que les céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT), $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) et $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT), et dérivés du titanate de strontium telles que les céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (SCT). Cette première partie comprend aussi un état de l'art sur les films polymère PVDF purs et composites PVDF/particules ferroélectriques tels que le matériau PVDF/ $BaTiO_3$. La deuxième partie de ce chapitre présente une description des méthodes de synthèse adoptées pour la préparation des céramiques ferroélectriques et des films épais polymère PVDF purs et composites ainsi que les techniques de caractérisation structurales, microstructurales, diélectriques et ferroélectriques utilisées pour l'étude des propriétés physico-chimiques de nos matériaux.

La chapitre II est consacré à l'étude des céramiques dérivées du matériau $BaTiO_3$ telles que les céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7$) à l'état ferroélectrique classique, la céramique $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST0.4) à l'état paraélectrique et les céramiques $BaZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($x=0.5, 0.6$) à l'état ferroélectrique relaxeur, et ce à la température ambiante, dans le but de comparer les performances diélectriques de ces matériaux dans ces trois états électriques ainsi que leurs performances en terme d'énergie électrique stockée.

Le chapitre III présente l'étude diélectrique et ferroélectrique des céramiques dérivées du matériau $SrTiO_3$. Il s'agit des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.35, 0.4$) que nous étudions dans une large gamme de températures et de fréquences (jusqu'à 1 GHz), dans le but

d'améliorer le facteur de qualité de ces matériaux pour le développement de dispositifs électroniques sans plomb pour des applications hautes fréquences.

Dans le chapitre IV, nous présentons l'étude structurale, microstructurale et diélectrique de films épais polymères PVDF purs et composites. Les films PVDF purs synthétisés sont sous forme de monocouches et multicouches. Nous avons cherché de nouvelles voies pour augmenter la capacité de stockage de l'énergie électrique de ces structures souples en élaborant des films polymères PVDF composites par dispersion de poudres submicroniques ferroélectriques des matériaux BaTiO₃ et BaZrTiO₃ dans une matrice hôte polymère. Ces films composites sont élaborés avec différents taux de particules ferroélectriques.

Les objectifs de ce travail de thèse se situent à plusieurs niveaux : ouvrir l'accès à de nouvelles synthèses, accéder à des études spécifiques des propriétés physico-chimiques et développer des systèmes performants de stockage de l'énergie électrique, plus respectueux de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] A. Chauhan *et al.*, *Materials*. 8 (2015) 8009-8031.
- [2] C. Sheng, Thèse de Doctorat, Missouri University of Science and Technology 2010.
- [3] S. S. Parizi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 17506-17517.
- [4] B. Chu *et al.*, *Science*. 313 (2006) 334-336.
- [5] S. Patel *et al.*, *Mater. Res. Express*. 1 (2014) 045502.
- [6] SETIS magazine. No.8 - February 2015.
- [7] M. M. Vijatovic *et al.*, *Sci Sinter*. 40 (2008) 235-244.

Chapitre I

Etat de l'art et techniques expérimentales

I. Introduction

I.1. Le stockage de l'énergie électrique

Le stockage d'énergie électrique, se référant à la fois à la capture de l'énergie électrique produite et à sa consommation ultérieure, est l'une des technologies les plus importantes pour l'utilisation rationnelle de l'énergie. En effet, elle vise à relever le défi de l'épuisement des combustibles fossiles et celui du réchauffement climatique. Actuellement, l'énergie électrique est considérée comme l'épine dorsale de l'industrie moderne et de la société, et le stockage de l'énergie électrique fournit une approche directe pour manipuler et utiliser efficacement la source d'énergie [1].

Actuellement, les dispositifs électrochimiques tels que les batteries rechargeables, les supercondensateurs et les piles à combustible présentent une densité d'énergie supérieure à celle des condensateurs diélectriques [2]. Cependant, les dispositifs de stockage d'énergie électrique à base de matériaux diélectriques permettent une fourniture d'énergie plus rapide car les temps de charge et de décharge sont plus courts et peuvent donc trouver des applications prometteuses dans des véhicules électriques hybrides, des dispositifs électroniques portables, des dispositifs médicaux ainsi que dans des dispositifs à impulsion de puissance [3].

Les condensateurs diélectriques conventionnels utilisés dans l'industrie sont principalement constitués de céramiques diélectriques ou de polymères diélectriques avec une densité d'énergie entre 10^{-2} et 10^{-1} Wh/kg (~ 2 J/cm³) (figure 1) [4-5]. Contrairement aux condensateurs diélectriques conventionnels, les dispositifs électrochimiques ont une densité de puissance modérée et ne répondent pas toujours aux exigences de certains systèmes électroniques de très haute puissance. Le supercondensateur électrochimique possède une structure physique complexe, une tension de fonctionnement maximale plutôt faible (inférieure à 3.0 V) et un faible rendement énergétique à cause des fortes fuites du courant électrique. Sa durée de vie limitée (10^5 : nombre de cycles charge/décharge), empêche son utilisation dans certains systèmes d'alimentation avancés. De ce fait, si la densité de stockage d'énergie des condensateurs diélectriques pouvait être améliorée pour être compétitive et/ou complémentaire par rapport aux condensateurs électrochimiques ou aux batteries, leur champ d'application serait considérablement étendu. Ainsi, les condensateurs diélectriques à haute densité de stockage d'énergie permettraient de promouvoir les systèmes électroniques et électriques compacts vers la miniaturisation, le faible poids et l'intégration [6].

La figure 1 présente un comparatif de la densité d'énergie (Wh/kg) et de la densité de puissance (W/kg) de différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique : les condensateurs conventionnels, les condensateurs à base de films polymères PVDF, les condensateurs électrochimiques et les batteries. Les condensateurs à base de films polymères PVDF présentent une densité de puissance plus élevée que le reste des dispositifs de stockage de l'énergie et une densité d'énergie comparable à celle des supercondensateurs électrochimiques, mais qui reste inférieure à celles des batteries.

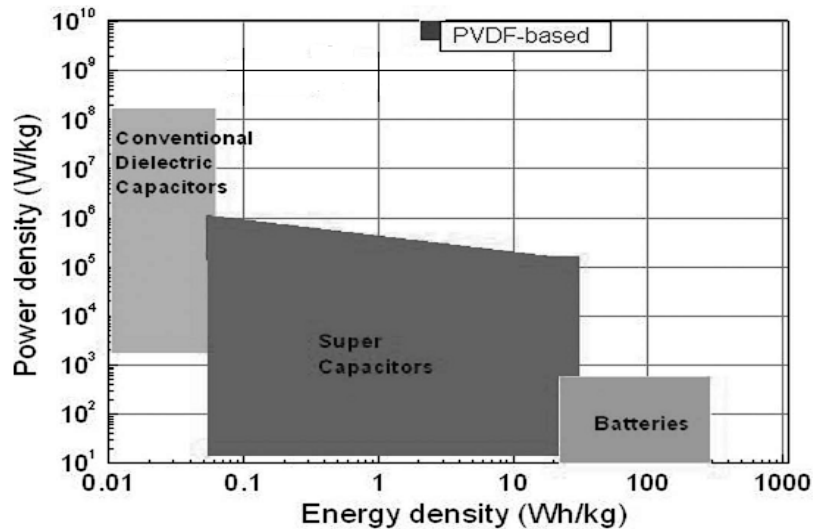


Figure 1 : Diagramme de Ragone des différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique [7]

Le tableau 1 récapitule la comparaison entre les caractéristiques des condensateurs électrochimiques et celles des condensateurs classiques à base de films polymère PVDF.

Condensateurs électrochimiques	Condensateur diélectriques
Electrolyte liquide	Matériau diélectrique solide
Capacité élevée ($\sim 10^5$ F)	Capacité faible (< 0.01 F)
Tension maximale faible (< 3 V)	Tension maximale élevée (> 300 V)
Charge/décharge long (\sim s)	Charge/décharge rapide ($\sim \mu$ s à ms)
Puissance moyenne (10^1 à 10^6 W/kg)	Puissance élevée ($\sim 10^8$ W/kg)
Cycle de vie moyen (10^5 charges/décharges)	Cycle de vie long (presque illimité)
Pas facile à fabriquer	Facile à fabriquer
Densité d'énergie moyenne (0.04 à 30 Wh/kg)	Densité d'énergie faible à moyenne (voir figure 1)

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques des supercondensateurs électrochimiques et des condensateurs diélectriques [7]

I.2. Les condensateurs diélectriques

Les matériaux diélectriques sont capables de stocker l'énergie électrique grâce à leur polarisation en présence d'un champ électrique externe, la polarisation faisant apparaître une charge positive sur une électrode et une charge négative sur l'autre [8]. Généralement, un condensateur se compose de deux plaques conductrices séparées par un matériau diélectrique, comme le montre la figure 2.

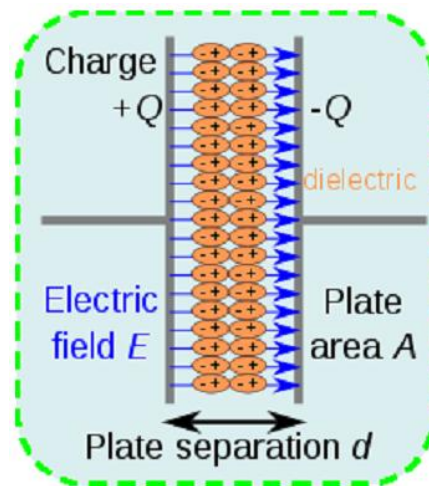


Figure 2 : Séparation de charges dans le condensateur plan sous l'action d'un champ électrique [6]

La capacité du condensateur est déterminée à partir des dimensions des électrodes et de la permittivité diélectrique du matériau par l'expression:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (I - 1)$$

où C est la capacité du condensateur, A l'aire de chaque plaque conductrice, d la distance entre les plaques conductrices, ϵ_r la permittivité diélectrique relative et ϵ_0 la permittivité du condensateur à vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m). La capacité est directement proportionnelle à la surface de recouvrement des plaques conductrices et à la permittivité relative des matériaux diélectriques, alors qu'elle est inversement proportionnelle à la distance de séparation entre les plaques conductrices. Lorsqu'une tension externe V est appliquée sur les plaques conductrices, la polarisation électrique se produit, faisant apparaître des charges positives et négatives en quantités égales sur les deux plaques : c'est le processus de charge du condensateur. Le processus sera terminé lorsque le potentiel électrique provoqué par la charge accumulée Q sur les deux plaques sera égal à la tension externe appliquée V . La capacité C du condensateur est alors égale à Q/V . La permittivité relative des matériaux

diélectriques est modifiée par la polarisation externe du matériau. La capacité du condensateur est également définie par l'expression :

$$C = \frac{dq}{dv} \quad (I - 2)$$

Au cours du processus de charge, les charges se déplacent entre les plaques conductrices sous l'action de la polarisation externe du matériau, et l'énergie électrique y est simultanément stockée. La quantité d'énergie W stockée dans le matériau pourrait alors être obtenue par la relation:

$$W = \frac{1}{2} V \cdot Q = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (I - 3)$$

I.2.1. Matériaux ferroélectriques et stockage d'énergie

La densité d'énergie électrique stockée par un matériau ferroélectrique est déterminée à partir de l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique appliqué (figure 3)

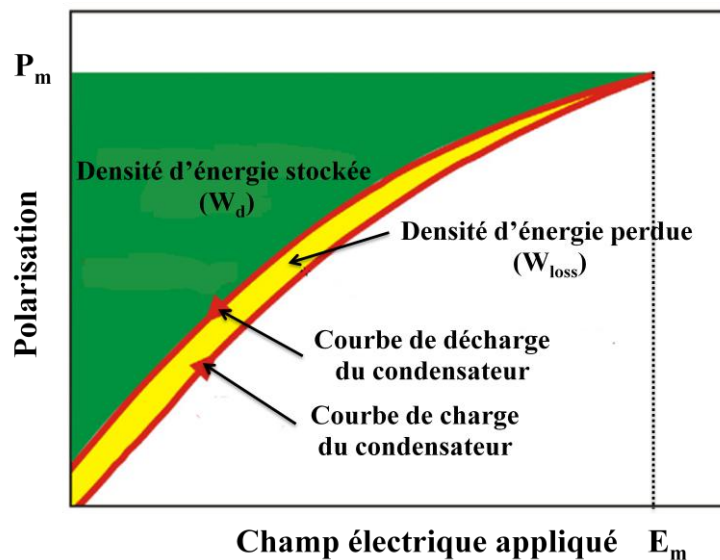


Figure 3 : Densités d'énergies W_d et W_{loss} d'un matériau ferroélectrique

La zone hachurée située entre la courbe de décharge du condensateur et l'axe des polarisations représente la densité d'énergie stockée W_d , tandis que la zone représentant la surface du cycle d'hystérésis correspond à la densité de pertes d'énergies W_{loss} . Le rapport de ces deux densités d'énergies peut être utilisé pour déterminer l'efficacité de stockage d'énergie η du matériau.

Les paramètres ferroélectriques tels que la polarisation maximale (P_m), la polarisation rémanente (P_r), le champ coercitif (E_c) et le champ maximal (E_m), ainsi que la permittivité et les pertes diélectriques sont déterminants pour des applications telles que le stockage de l'énergie électrique dans les condensateurs [9]. En effet, la densité d'énergie W_d stockée par le condensateur est la différence de deux densités d'énergies : celle W_c acquise par le condensateur lors de sa charge et celle W_{loss} perdue par le condensateur lors de sa décharge. De ce fait, W_d est calculée par intégration de la surface entre la courbe de décharge du cycle d'hystérésis et l'axe de polarisation [10] (figure 3). La densité d'énergie stockée lors du processus de décharge d'un matériau ferroélectrique est donnée par l'expression (I – 4) [11] :

$$W_d = \oint_{P_r}^{P_m} E dP \quad (\text{I} - 4)$$

Les pertes d'énergies W_{loss} sont obtenues par intégration de la surface du cycle d'hystérésis (figure 3). L'efficacité de stockage énergétique est donnée par la relation (I – 5) [12] :

$$\eta = \frac{W_d}{W_d + W_{loss}} \quad (\text{I} - 5)$$

La densité d'énergie stockée d'un matériau diélectrique augmente avec le carré du champ électrique appliqué [13]. Il semble donc hautement avantageux d'avoir un matériau capable de supporter de grandes intensités de champ électrique afin d'augmenter les densités d'énergies stockées [14]. De plus, un cycle d'hystérésis très étroit permettra de réduire les pertes d'énergie et de récupérer plus d'énergie lors du processus de décharge du condensateur [15].

Les matériaux diélectriques peuvent être divisés en quatre catégories, en fonction de leur réaction à l'action d'un champ électrique externe. On distingue les matériaux diélectriques linéaires ou paraélectriques [16], les matériaux ferroélectriques classiques [17-18], les matériaux ferroélectriques relaxeurs [19-20] et les matériaux anti-ferroélectriques [12]. La figure 4 montre l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique appliqué pour chacune de ces classes de matériaux [11].

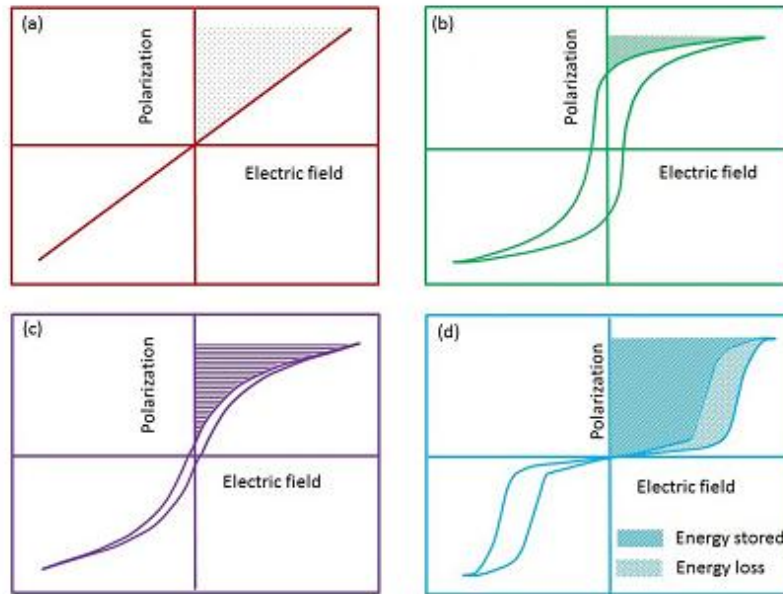


Figure 4 : Cycles d'hystérésis $P=f(E)$ des quatre classes de matériaux diélectriques
 a) diélectrique, b) ferroélectrique, c) relaxeur, d) anti-ferroélectrique [11]

La première classe (figure 4a), concerne les matériaux diélectriques linéaires et paraélectriques. Ils sont souvent caractérisés par une faible permittivité diélectrique et une grande résistance aux champs électriques appliqués. En revanche, la deuxième classe (figure 4b) est la plus utilisée pour la réalisation de condensateurs. Elle regroupe les matériaux ferroélectriques. Ces matériaux possèdent une permittivité diélectrique élevée mais présentent un faible champ électrique maximal. De plus, les matériaux ferroélectriques classiques souffrent de pertes diélectriques élevées pendant le processus de charge et de décharge en raison d'un large cycle d'hystérésis (figure 4b). Néanmoins, les progrès modernes de la chimie des matériaux et des techniques de fabrication, permettent actuellement d'ajuster la réponse diélectrique de ces matériaux [21-22]. Les matériaux ferroélectriques relaxeurs sont considérés comme des verres dipolaires. Ils possèdent une polarisation rémanente presque négligeable et un champ électrique coercitif faible (figure 4c). Ainsi, ils se positionnent mieux que les matériaux ferroélectriques classiques pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique [9-10]. Les matériaux anti-ferroélectriques (AFE) permettent le stockage de densités d'énergies plus élevées (figure 4d). En effet, à faible champ électrique, ces matériaux ne possèdent pas de domaines ferroélectriques. De ce fait, ils ne présentent pas de cycle d'hystérésis et ont une faible polarisation résiduelle, un faible champ électrique coercitif et de faibles pertes diélectriques. En revanche, leurs taux de décharge sont plus rapides, en raison de la transition de phase ferroélectrique-antiferroélectrique dans le matériau

[23-24]. En effet, aux champs électriques élevés, les dipôles antiparallèles s'alignent et forment une phase ferroélectrique [11].

Les matériaux ferroélectriques à base de plomb, tels que le $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), ont depuis longtemps suscité l'intérêt de nombreux chercheurs à travers le monde au niveau académique et industriel en raison de leurs performances diélectriques et ferroélectriques élevées [25].

Le tableau 2 montre les performances en termes de stockage de l'énergie électrique de matériaux ferroélectriques tels que le BaTiO_3 et d'autres à base de plomb.

Matériau	E_m (kV/cm)	Etat électrique	W_d (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
$(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})$ [26]	25	FE	0.13	0.05	72
$(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.20}\text{Ti}_{0.15})\text{O}_3$ [27]	55	AFE	0.7	0.30	70
$(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.675}\text{Sn}_{0.275}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ [28]	70	AFE	1.4	0.60	70
$(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3+0.75\text{Y}$ [29]	125	AFE	2.75	1.10	71
$0.02\text{Pb}(\text{Tm}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.08\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [30]	310	AFE	3.116	-	-
BaTiO_3 [31]	25	FE	0.087	0.085	50

Tableau 2 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de matériaux ferroélectriques

Le tableau 2 montre que les matériaux permettant de stocker les densités d'énergie les plus élevées sont ceux à base de plomb. Malheureusement, ce matériau est associé à des problèmes environnementaux et son utilisation est nocive pour la santé. Dans ce sens, La Commission européenne a mis en place deux textes législatifs visant à améliorer la gestion environnementale des déchets électroniques : Il s'agit de la directive sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) et de la directive relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (RoHS). La RoHS (Restriction of Hazardous Substances, 2002/95/CE) interdit différents types de matériaux polluants comme le plomb, le mercure, le cadmium et le chrome hexavalent dans les composants électroniques [32]. En conséquence, il est impératif de mettre en œuvre des matériaux sans ces substances interdites.

I.3. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une polarisation spontanée et d'un cycle d'hystérésis traduisant la possibilité d'orientation ou de renversement de la polarisation suite à l'application d'un champ électrique extérieur continu. Ils sont aussi pyroélectriques et piézoélectriques.

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée domaine ferroélectrique, présente une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre (figure 5). La frontière entre deux domaines est appelée paroi ou mur de domaines. Comme la répartition des domaines est aléatoire, la polarisation globale du matériau résulte d'une moyenne sur l'ensemble des domaines. En général, dans un matériau non polarisé et possédant une symétrie sphérique, le moment dipolaire total est très faible voire nul [33].

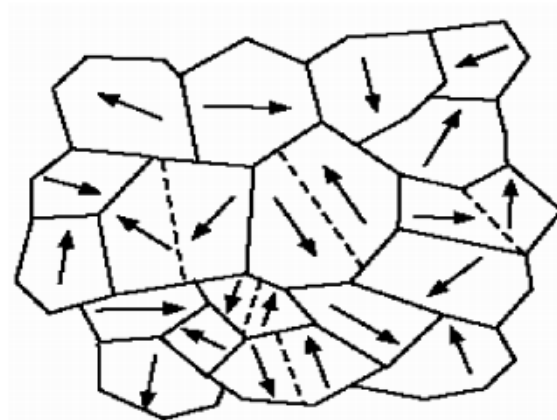


Figure 5 : Représentation des domaines ferroélectriques dans un matériau ferroélectrique

I.4. Polarisation et cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Lorsqu'on applique un champ électrique externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Durant ce processus, appelé polarisation, on observe un mouvement des murs de domaines. Le matériau présente alors une polarisation macroscopique et devient anisotrope. La réorientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale. La figure 6 illustre le mécanisme d'orientation des différents domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique extérieur E , et montre la dépendance non linéaire entre la polarisation P du matériau et le champ électrique E (cycle d'hystérésis). En

effet, sous l'influence d'un champ électrique externe, les matériaux se polarisent jusqu'à une valeur de saturation appelée polarisation spontanée P_m , invariante pour l'ensemble des opérations de symétrie dans le cristal. La polarisation existant pour un champ électrique nul, est dite polarisation rémanente P_r . Le champ coercitif E_c est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du cristal [33].

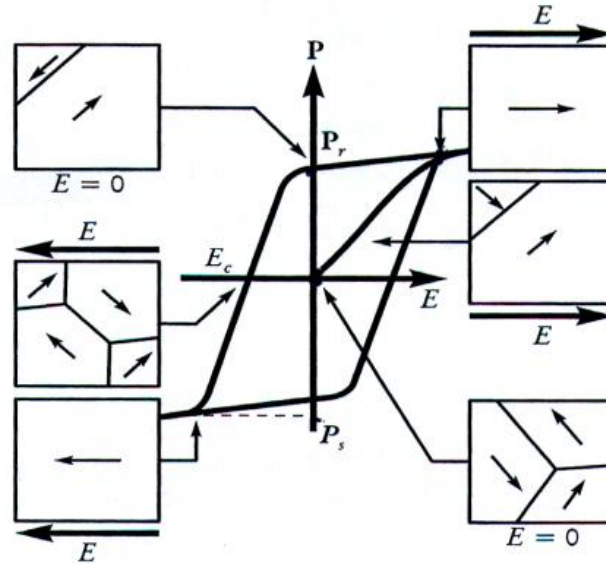


Figure 6 : Effet de la polarisation sur les domaines ferroélectriques [33]

1.5. Polarisabilité des matériaux diélectriques

Un matériau diélectrique linéaire homogène et isotrope simple comme la vaste majorité des isolants en pratique, soumis à un champ électrique homogène, va générer une polarisation volumique homogène proportionnelle au champ électrique et dans les mêmes directions et sens que ce dernier :

$$P = \epsilon_0 \chi_e E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E \quad (I - 6)$$

où P est la polarisation volumique (en C/m^2), ϵ_0 représente la permittivité diélectrique du vide ($\approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), χ_e la susceptibilité électrique (sans dimension) et ϵ_r la permittivité relative du matériau diélectrique.

Lorsque le matériau diélectrique est soumis à un champ électrique variable, la polarisation peut ne pas suivre instantanément le champ électrique. Cela se traduit par une permittivité diélectrique dépendant de la fréquence (phénomène de dispersion) et par une absorption et une dissipation de l'énergie dans le milieu (phénomène à associer aux pertes diélectriques). De ce fait, la susceptibilité et par conséquent la permittivité diélectrique deviennent des grandeurs complexes dépendant notamment de la température et de la fréquence (I - 7).

$$\chi^* = \chi' - i\chi'' \quad \text{et} \quad \epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (I - 7)$$

Les parties réelles (ϵ' et χ') sont associées au phénomène de dispersion tandis que les parties imaginaires (ϵ'' et χ'') sont associées à la dissipation d'énergie.

En réalité, la polarisation du matériau se produit par l'action de différents phénomènes. Dans le cas le plus général, l'application d'un champ électrique déforme le nuage électronique des molécules et atomes constituant le matériau, ce qui déplace le barycentre moyen des charges positives et négatives. A cette polarisabilité universelle peuvent se rajouter des phénomènes de déplacement ioniques de la matière et/ou de rotation des molécules ayant un moment dipolaire permanent. La vitesse de relaxation de ces phénomènes n'étant pas la même, elle dépend essentiellement de l'inertie de masse des particules responsables du déplacement des charges. A haute fréquence, la polarisabilité électronique est prépondérante, tandis qu'à basse fréquence toutes les polarisations : électronique, ionique, dipolaire et charge d'espace s'additionnent et donnent lieu à une permittivité généralement plus importante (figure 7) [34].

$$P = P_e + P_i + P_d + P_s \quad (I - 8)$$

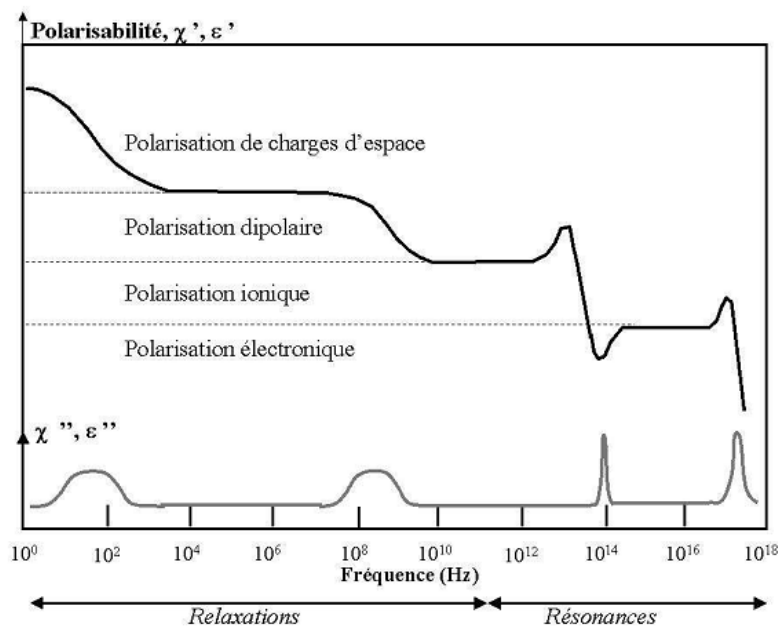


Figure 7 : Les différentes contributions à la polarisation en fonction de la fréquence

- La polarisabilité électronique P_e provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. Les électrons ayant une masse très faible, il est compréhensible que les effets d'inertie ne se manifestent qu'à très haute fréquence. Il faudrait donc des champs électriques oscillants à des fréquences de 10^{14} à 10^{16} Hz, pour les observer.

- La polarisabilité ionique P_i provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. Toutefois, leur inertie est plus grande ramenant la limite de cette contribution vers des fréquences plus basses, de l'ordre de 10^{11} - 10^{12} Hz.
- La polarisabilité dipolaire P_d provient du déplacement d'une molécule ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation sous l'action d'un champ électrique appliqué. Cette polarisation est peu commune dans les céramiques et n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à 10^8 Hz.
- La polarisabilité de charges d'espace P_s de mobilité réduite, peuvent être des porteurs qui ne sont pas recombinaison aux électrodes ou encore des impuretés piégées dans la céramique, par exemple aux joints de grains. Ces charges ne sont sensibles qu'à des fréquences inférieures à 10^3 Hz.

Dans le cas des céramiques, une cinquième contribution peut-être rencontrée.

- La polarisation interfaciale P_{int} ou effet de Maxwell-Wagner-Sillars, dûe au fait que certaines céramiques possèdent des grains semi-conducteurs séparés par des joints de grains qui se comportent comme une mince couche isolante. La céramique peut alors être décrite par le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars où le grain est associé à une résistance faible R_g en série et le joint de grain à une forte résistance R_{gb} en parallèle avec une capacité C_{gb} .

II. Etat de l'art

II.1. Céramiques ferroélectriques

II.1.1. Céramiques Dérivées du Titanate de Baryum

II.1.1.a. Le matériau parent $BaTiO_3$ (BT)

Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) a été le premier matériau ferroélectrique étudié. C'est un bon candidat pour une variété d'applications en raison de ses excellentes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ainsi que de sa bonne stabilité chimique et mécanique à température ambiante. Le $BaTiO_3$ est largement utilisé dans les domaines de l'électro-céramique et de la microélectronique pour des applications telles que les condensateurs céramiques multicouches (MLCCs) et les dispositifs de stockage de l'énergie électrique, et ce, grâce à sa permittivité diélectrique ϵ' élevée et à ses faibles pertes diélectriques (ϵ'' et $tg\delta$). Le $BaTiO_3$ appartient à la famille de composés de formule générale

ABO₃ dite pérovskite. La figure 8 montre l'empilement des atomes de la structure pérovskite non polaire du matériau BaTiO₃ [35].

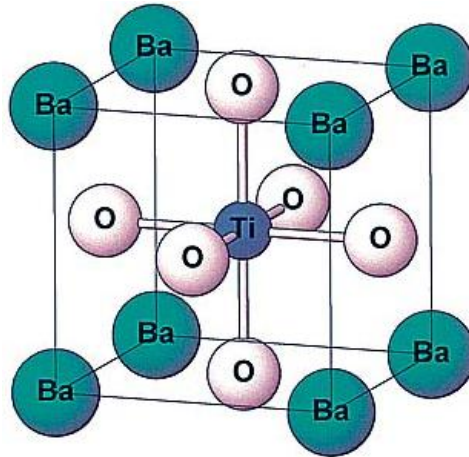


Figure 8 : Structure pérovskite de symétrie cubique du matériau BaTiO₃

Le matériau BaTiO₃ présente trois transitions correspondant aux changements de phase : Cubique-Quadratique, Quadratique-Orthorhombique et Orthorhombique-Rhomboédrique. La première transition correspond au maximum de la permittivité diélectrique ϵ' à la température de Curie T_c (~120°C) comme le montre la figure 9. Elle sépare l'état paraélectrique de l'état ferroélectrique du matériau. En dessous de la température T_c , une deuxième transition apparaît à une température proche de 0°C. La troisième transition a lieu à une température de -90 °C (figure 9) [28].

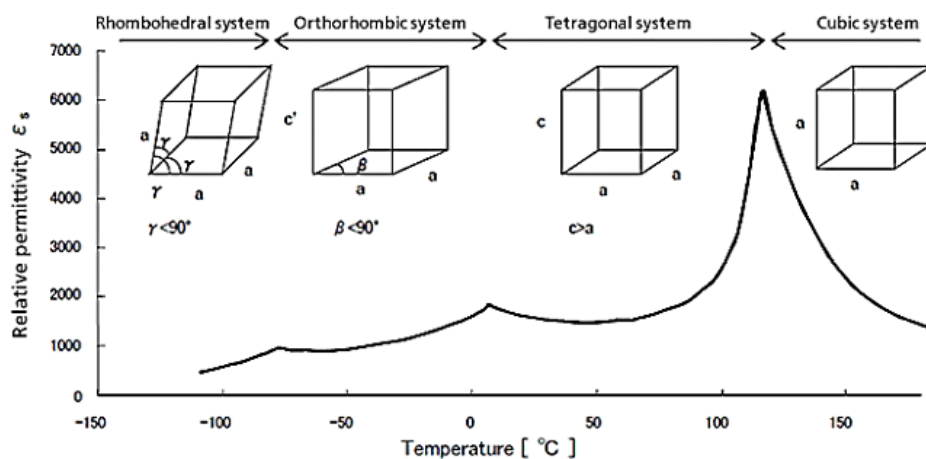


Figure 9 : Structure cristalline et permittivité diélectrique ϵ' du matériau BaTiO₃ en fonction de la température

Les paramètres diélectriques ϵ' et $\text{tg}\delta$ des céramiques sont liés à la pureté, la compacité et la taille des grains des céramiques. De ce fait, la méthode de synthèse a une influence significative sur la structure et les propriétés diélectriques du matériau. Le tableau 3 présente

les valeurs de la température de Curie T_c , de la permittivité et de la tangente de pertes diélectriques (ϵ'' et $\text{tg}\delta$) à température ambiante et à 1 kHz de céramiques BT préparées par différentes méthodes de synthèse.

Auteur	Méthode de synthèse	T_c (°C)	ϵ'	$\text{tg}\delta$
X. Ning <i>et al.</i> [37]	poudres commerciales	130	1800	-
T. Wang <i>et al.</i> [31]	voie solide	120	3000	0.03
W. Li <i>et al.</i> [38]	sol-gel	122	1021	0.024
R. M. Mahani <i>et al.</i> [39]	sol-gel modifiée	125	1282	0.057
Sonia <i>et al.</i> [40]	MSSR	128	2500	0.03
Q. Sun <i>et al.</i> [41]	sol-hydrothermal	127	1485	0.06

Tableau 3 : Paramètres diélectriques de céramiques BaTiO_3 élaborées par différentes méthodes de synthèse

En effet, la température de Curie est de 120°C pour la céramique préparée par voie solide et de 130°C pour la céramique préparée à partir de poudres commerciales. La valeur maximale de la permittivité diélectrique ainsi que la valeur minimale de la tangente de pertes diélectriques sont obtenues respectivement pour la céramique préparée par voie solide (~ 3000) et pour la céramique préparée par voie sol-gel (~ 0.024).

Le titanate de baryum BaTiO_3 a été largement utilisé au cours des cinq dernières décennies pour la réalisation de condensateurs en raison de sa permittivité diélectrique élevée. De plus, sa résistance au claquage diélectrique en fait un bon candidat pour des applications nécessitant des densités d'énergie élevées. Différentes études ont été effectuées pour calculer la capacité de stockage de l'énergie électrique dans les céramiques BaTiO_3 . A ce sujet, nous présentons dans le tableau 4 les valeurs de la densité d'énergie stockée W_d , de la densité d'énergie de charge du condensateur W_c et de la densité d'énergie perdue W_{loss} , ainsi que de l'efficacité de stockage énergétique du condensateur η , à la température ambiante de céramiques BT préparées par différentes méthodes de synthèse.

Auteur	Méthode de synthèse	E_m (kV/cm)	W_d (J/cm ³)	W_c (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
L. Wu <i>et al.</i> [42]	Poudres commerciales	80	0.25	1.00	0.75	25
Y. Zhang <i>et al.</i> [43]	Poudres commerciales	80	0.379	0.940	0.561	40
T. wang <i>et al.</i> [31]	voie solide	25	0.087	0.172	0.085	50
A.T. Mofassal <i>et al.</i> [44]	Nanopoudres	90	1.45	1.69	0.24	85

Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité énergétique de stockage de céramiques BaTiO₃ élaborées par différents procédés de synthèse

Dans ce matériau, l'efficacité de stockage de l'énergie électrique ne dépasse pas 50%, en raison de pertes d'énergie plutôt élevées. Des investigations en faveur de l'amélioration de l'efficacité de stockage énergétique devraient alors être menées.

II.1.1.b. Le matériau Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (BCT)

Le titanate de baryum est le matériau ferroélectrique le plus étudié depuis des années grâce à ses propriétés électriques intéressantes. Dans la littérature, la substitution des atomes de Ba par d'autres cations dans les sites-A et/ou d'atomes de Ti par d'autres cations dans les sites-B, a considérablement amélioré les propriétés diélectriques et ferroélectriques du BaTiO₃ tel que le matériau BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ pour lequel la permittivité diélectrique est plus élevée, les pertes diélectriques plus faibles et le cycle d'hystérésis moins large. Récemment, la substitution du baryum par le calcium au niveau des sites-A a commencé à susciter l'intérêt des chercheurs pour de nouvelles applications et notamment pour la réalisation de condensateurs céramiques multicouches (MLCCs) et diverses autres applications : filtres diélectriques, antennes, résonateurs ou actionneurs piézoélectriques [45]. De nombreuses recherches ont porté sur la substitution d'ions Ba²⁺ par les ions Ca²⁺. En réalité, les ions Ca²⁺ peuvent occuper les sites Ba²⁺ et/ou les sites Ti⁴⁺. Dans la solution solide Ba_{1-x}Ca_xTiO₃, les ions Ca²⁺ ont un rayon ionique ($r_{Ca}=0.99$ Å) plus petit que celui des ions Ba²⁺ (1.61 Å), en faveur d'une substitution au niveau des sites-A. La température de Curie correspondant à la transition de structure quadratique-cubique du matériau BCT augmente pour $x \leq 0.08$, alors qu'elle diminue légèrement pour $0.12 \leq x \leq 0.23$ [46-47]. La substitution du baryum par le calcium se heurte à une limitation de solubilité pour un taux de substitution $x \sim 23$ mol%. La substitution de titane par le calcium se heurte à la même limitation de solubilité, mais pour des taux de substitution plus faibles environ $x \sim 4$ mol% [48-49]. Ceci peut-être lié au plus grand rayon ionique de Ca²⁺ ($r_{Ca}=0.99$ Å) par rapport à celui de Ti⁴⁺ ($r_{Ti}=0.60$ Å) [50]. Cependant, le mécanisme

d'occupation des sites-A ou des sites-B par Ca^{2+} dans le matériau BaTiO_3 n'est pas encore complètement compris. La substitution par les ions Ca^{2+} dans les sites Ti^{4+} nécessite une compensation de charges créant ainsi des lacunes d'oxygène dans le matériau $\text{Ba}(\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ [50]. Ceci pourrait expliquer l'occupation des sites-B par les ions Ca^{2+} dans le matériau BaTiO_3 .

La limite de solubilité du calcium dans les sites-A du matériau BaTiO_3 pour $0.23 < x < 0.9$ montre une coexistence de phases : la structure quadratique du matériau BaTiO_3 et la structure orthorhombique du matériau CaTiO_3 avec une prédominance de la phase quadratique [45].

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'étude des propriétés structurales et diélectriques des solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ et $\text{BaTi}_{1-y}\text{Ca}_y\text{O}_3$ [51-52]. Le tableau 5 indique les valeurs de la température de Curie T_c , de la permittivité diélectrique et de la tangente de pertes diélectriques à température ambiante et à 1 kHz de céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ préparées par différentes méthodes de synthèse.

Matériau	Méthode de synthèse	T_c (°C)	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ [53]	voie solide	144	1250	-
$\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ [54]	voie solide	123	700	<0.01
$\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{TiO}_3$ [55]	voie solide	115	1300	-
$\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ [56]	voie solide	124	700	-
$\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ [57]	voie solide	130	600	<0.012
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$ [46]	voie solide	138	1000	-
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$ [58]	sol-gel	143	1000	<0.01

Tableau 5 : Paramètres diélectriques de céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Des études récentes ont montré que le vieillissement de certains matériaux ferroélectriques changeait leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques. Ce comportement de vieillissement a été observé pour des céramiques sans plomb à base des matériaux $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [59], BiFeO_3 [60], KNbO_3 [61] et $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ [62]. Dans la littérature, la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pourrait avoir un comportement antiferroélectrique avec un double cycle d'hystérésis P-E induit par le vieillissement du matériau [55-63]. V. S. Puli *et al.* [45] ont étudié les propriétés ferroélectriques de la céramique $\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ (BCT0.3) avant et après vieillissement. Le matériau BCT0.3 avant vieillissement montre un seul cycle d'hystérésis, indiquant un comportement ferroélectrique normal du matériau. Après vieillissement, le matériau montre

un double cycle d'hystérésis, confirmant un comportement antiferroélectrique du matériau. Cependant, un tel comportement à double cycle d'hystérésis n'est observé que lorsque les ions Ca^{2+} occupent les sites des ions Ti^{4+} dans le matériau BCT. Par conséquent, le vieillissement du matériau BCT devrait améliorer la densité d'énergie stockée et l'efficacité de stockage énergétique du matériau. Par ailleurs, Q. Yue *et al.* [55] ont observé un double cycle d'hystérésis après vieillissement de céramiques $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ dopées au Manganèse. De leur côté, L. Zhang *et al.* [64] ont publié des résultats sur l'effet du vieillissement de céramiques $\text{BaTi}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ avec Ca^{2+} comme accepteur dopant. Le tableau 6 présente des valeurs de densités d'énergie et de l'efficacité de stockage énergétique de céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ préparées par voie solide.

Matériau	Etat électrique	E_m (kV/cm)	W_d (J/cm^3)	W_c (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
$\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$	FE	50	0.20	0.35	0.15	58
	AFE	50	0.24	0.39	0.15	61
$\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$	FE	150	1.41	2.28	0.87	61

Tableau 6 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de céramiques BCT [45]

II.1.1.c. Le matériau $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST)

Au cours de la dernière décennie les céramiques de titanate de Baryum et de strontium $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ont été développées pour une large gamme d'applications électriques et électroniques. Ceci est dû à ses excellentes propriétés diélectriques : permittivité diélectrique élevée, faibles pertes diélectriques, stabilité de sa permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à la température ambiante. Le matériau BST présente également un grand intérêt en raison de la solubilité totale des oxydes de BaTiO_3 et SrTiO_3 conduisant ainsi au contrôle des transitions de phases cubique-quadratique et à des pertes diélectriques plus faibles [65]. De nombreuses études ont été réalisées sur les variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques de solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Elles ont confirmé que la température de Curie T_c diminuait avec un taux croissant de strontium dans la composition. A titre d'exemple, Jae-Ho Jeon [66] (figure 10) a étudié la variation de la permittivité diélectrique de céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ frittées à 1400°C en fonction de la température de mesure. La permittivité diélectrique maximale ϵ'_m augmente avec l'accroissement du taux x de strontium dans la composition. La valeur maximale est obtenue pour $x=0.4$. Au-delà de ce taux, la permittivité diélectrique maximale ϵ'_m diminue. De ce fait, les céramiques $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$

(BST0.4) sont intéressantes pour la réalisation de dispositifs accordables en raison de leur permittivité diélectrique élevée, de leurs faibles pertes diélectriques et du fait qu'elles sont à l'état paraélectrique à la température ambiante.

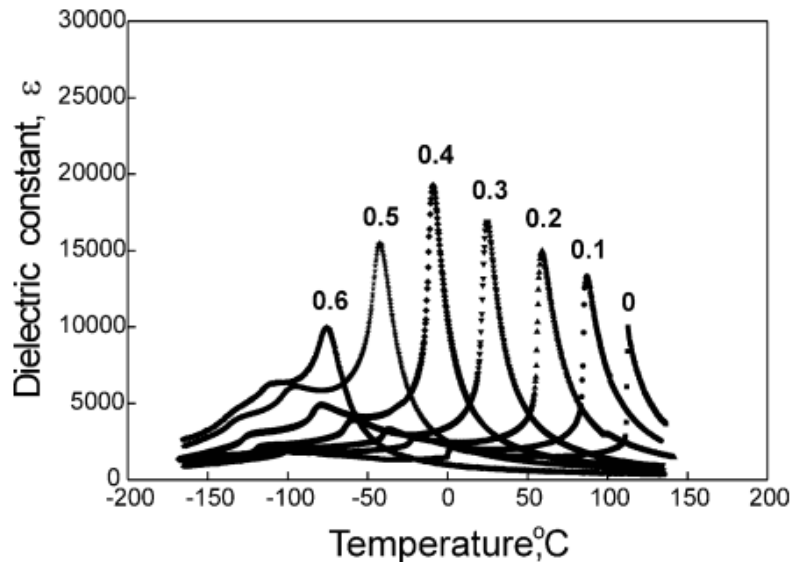


Figure 10 : Permittivité diélectrique en fonction de la température de céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [66]

Le tableau 7 présente les valeurs de la température de Curie T_c , de la permittivité diélectrique (ϵ') et de la tangente de perte ($tg\delta$) à 1 kHz de céramiques BST0.4 préparées par deux méthodes de synthèse : la voie solide et la voie citrate.

Matériau	Méthode de synthèse	T_c (°C)	ϵ'	$tg\delta$
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ [67]	voie solide	14	9977	0.0058
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ [68]	voie solide	0	5000	-
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ [69]	voie solide	12	2500	0.006
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ [70]	voie citrate	0	1750	0.005

Tableau 7 : propriétés diélectriques de céramiques BST0.4

Plusieurs travaux se sont intéressés au calcul de la densité d'énergie stockée dans les céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. A titre d'exemple, la figure 11 établit une comparaison de la densité d'énergie électrique stockée W_d et de l'efficacité de stockage énergétique η de céramiques $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ élaborées par différentes méthodes de synthèse et pour différents champs électriques appliqués.

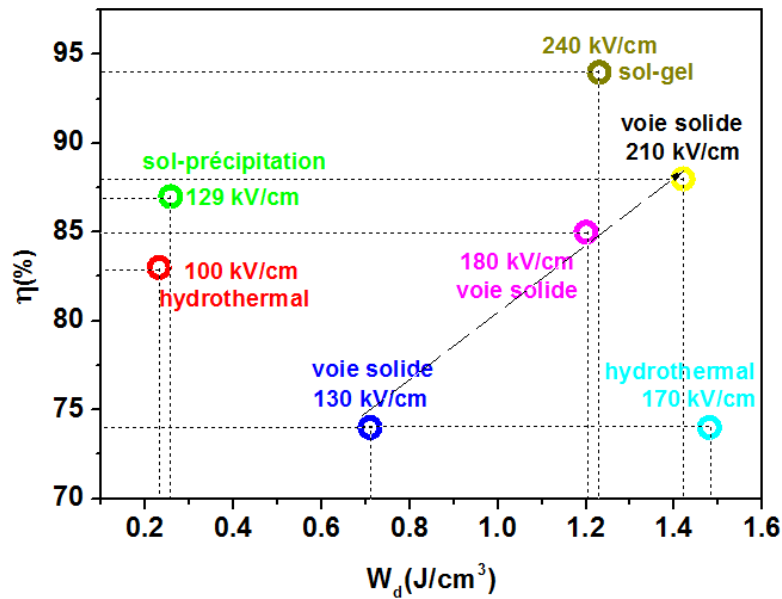


Figure 11 : Comparatifs de densités d'énergies stockées et d'efficacité de stockage énergétique de céramiques $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ préparées par différentes méthodes de synthèse et pour différents champs électriques appliqués [71-77]

II.1.1.d. Le matériau $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT)

Le Titanate de Zirconium et de Baryum $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ présente un grand intérêt en raison de ses performances diélectriques et ferroélectriques. Récemment, cette solution solide a été choisie comme alternative aux matériaux à base de plomb tel que le PZT mais également à certains matériaux sans plomb tel que le BST en raison de la meilleure stabilité chimique du cation Zr^{4+} par rapport au cation Ti^{4+} dans la composition et en raison du contrôle possible de la température de transition T_c ou de la température T_m correspondant à la permittivité diélectrique maximale ϵ'_m [78-79]. La substitution du titane par le zirconium dans la composition permet en effet de réduire ces deux températures [80]. Les propriétés diélectriques des céramiques BZT sont étroitement liées aux valeurs des taux de zirconium dans la composition $BaZr_xTi_{1-x}TiO_3$. En effet, le matériau a un comportement ferroélectrique classique pour $0 < x < 0.10$, il présente une transition de phase diffuse pour $0.10 < x < 0.25$ et un comportement relaxeur pour $x > 0.25$ [81]. Par conséquent, la substitution du zirconium dans le matériau $BaTiO_3$ affecte les températures de transition : la température de transition de phase Rhomboédrique-Orthorhombique T_{R-O} et Orthorhombique-Quadratique T_{O-Q} sont augmentées, alors que la transition Quadratique-Cubique T_c est diminuée. Les températures de transition des trois phases deviennent confondues à proximité de la température ambiante pour $x > 0.15$ [82], ce qui donne une permittivité diélectrique plus élevée et des propriétés ferroélectriques intéressantes.

Le tableau 8 présente les valeurs à 1 kHz de la permittivité diélectrique ϵ' , de la tangente des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ et de la température de transition (T_C ou T_m) de céramiques $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ préparées par différentes méthodes de synthèse ainsi que leur état électrique à la température ambiante.

Matériau	Méthode	Etat électrique	T_c ou T_m (°C)	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ [83]	sol-gel-combustion	classique	106	1250	-
$\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ [84]	voie solide	classique	67	1300	0.025
$\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ [85]	voie solide	classique	50	10586	<0.02
$\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ [86]	sol-gel	classique	25	7700	~0.01
$\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ [87]	sol-gel	classique	-13	~7000	~0.01
$\text{BaZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$ [88]	sol-gel	relaxeur	-73	2000	-
$\text{BaZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ [89]	voie solide	relaxeur	-103	2000	<0.01

Tableau 8 : Paramètres diélectriques et température de transition de céramiques $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ préparées par différents procédés de synthèse

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

Des études portant sur le calcul de l'énergie électrique stockée dans les céramiques ferroélectriques sans plomb $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ont également été effectuées par de nombreux auteurs. Le tableau 9 présente des valeurs des densités d'énergies W_d , W_c et W_{loss} et de l'efficacité de stockage énergétique η de céramiques BZT préparées par la méthode de la réaction solide. D'après ces résultats on voit que la substitution de Ti par Zr augmente la valeur de la densité d'énergie W_d , mais aussi la densité de pertes d'énergie. L'efficacité de stockage énergétique diminue drastiquement de 72 à 19 %.

Matériau	E_m (kV/cm)	W_d (J/cm ³)	W_c (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
BaZr _{0.05} Ti _{0.95} O ₃ [90]	50	0.218	0.302	0.084	72
BaZr _{0.10} Ti _{0.90} O ₃ [91]	30	0.5	-	-	-
BaZr _{0.15} Ti _{0.85} O ₃ [92]	10	0.4	0.8	0.4	50
BaZr _{0.20} Ti _{0.80} O ₃ [93]	150	0.71	3.75	3.04	19

Tableau 9 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique de céramiques BZT

II.1.2. Céramiques dérivées du Titanate de Strontium

II.1.2.a. Le matériau SrTiO₃ (ST)

Le titanate de strontium SrTiO₃ est à l'état paraélectrique à la température ambiante. Il a, de ce fait, à la température ambiante une structure pérovskite cubique avec un groupe d'espace Pm-3m et ne présente pas de polarisation spontanée. Ses propriétés diélectriques pourraient être améliorées par une substitution de ses ions et par application d'un champ électrique externe. R. A. Cowley a rapporté que la permittivité diélectrique ϵ' du matériau ST augmentait avec la diminution de la température et atteignait son maximum pour une température de 4 K environ [94-95].

Le matériau SrTiO₃ a été largement utilisé en raison de ses excellentes propriétés diélectriques et ferroélectriques dans les dispositifs de stockage de l'énergie électrique et électronique, et dans diverses applications telles que les capteurs [96-101], les mémoires vives dynamiques et les condensateurs céramiques multicouches (MLCCs) [102-103]. Il présente de faibles pertes diélectriques ($\text{tg}\delta \leq 0.01$), des valeurs de permittivité diélectriques relativement élevées ($\epsilon' \sim 300$), un champ électrique maximal très important ($E_m \sim 200$ kV/cm), et par conséquent une densité d'énergie électrique stockée élevée (~ 0.6 J/cm³) [104]. Le tableau 10 indique les valeurs des densités d'énergie W_d , W_c et W_{loss} ainsi que de l'efficacité de stockage énergétique η de céramiques SrTiO₃. On constate que la densité d'énergie W_d et l'efficacité de stockage énergétique η de ces céramiques augmente avec le champ électrique appliqué.

E_m (kV/cm)	W_d (J/cm ³)	W_c (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)	Références
100	0.19	0.193	0.003	98	[105]
210	0.75	0.83	0.008	90	[106]
220	0.8	0.89	0.09	90	[107]
288	0.906	0.918	0.012	98.9	[108]

Tableau 10 : Densités d'énergie et efficacité de stockage énergétique de céramiques ST

II.1.2.b. Le matériau $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (SCT)

Les matériaux dérivés du $SrTiO_3$ sont utilisés dans de nombreuses applications pour la réalisation de composants accordables à hautes fréquence et de composants pour le stockage de l'énergie électrique en raison de leurs excellentes propriétés diélectriques et ferroélectrique. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques $SrTiO_3$ telles que le dopage [109-113], l'ajout d'additifs [114-116], ou l'élaboration de composites de structure multicouches [117]. D'après, Shen *et al.* [113] il est possible d'améliorer la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques $SrTiO_3$ par le dopage des sites- Sr^{2+} avec des terres rares trivalentes (Nd^{3+} , Dy^{3+}). Li *et al.* [115] ont obtenu un champ électrique maximal très élevé en ajoutant du $BaCu(B_2O_5)$ dans le matériau $SrTiO_3$ lors du processus de frittage. De ce fait, la taille des grains devient plus petite et la distribution des grains plus uniforme. Wang *et al.* [118] ont montré que les céramiques $SrTiO_3$ préparées à partir de proportion non-stœchiométriques avec un taux Sr/Ti de 0.996 permettait d'obtenir des densités d'énergies plus élevées grâce à des champs électriques maximaux E_m plus élevés.

La substitution du strontium par d'autres cations tels que Ba^{2+} , Mg^{2+} ou Ca^{2+} dans le matériau $SrTiO_3$ [119-121] permet d'induire une transition dans une phase polaire. La nature de ces transitions dépend largement de la concentration et du type des cations dopés. En particulier, les matériaux $SrTiO_3$ et $CaTiO_3$ peuvent former une solution solide complète $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ obtenue par introduction du calcium dans le matériau $SrTiO_3$.

Des études récentes ont montré qu'il est possible d'augmenter la valeur de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique ST en dopant avec de faibles taux de calcium de 2 à 4% [122] ou de la diminuer pour des taux de calcium supérieurs à 12 % [123].

Les matériaux $SrTiO_3$ et $CaTiO_3$ sont de structure pérovskite avec différentes réponses diélectriques à basses températures, caractéristiques respectivement d'un comportement

ferroélectrique et antiferroélectrique. P. Ranson *et al.* ont étudié les différentes phases des céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ par spectroscopie Raman dans une large plage de températures [8-500 K] (figure 12).

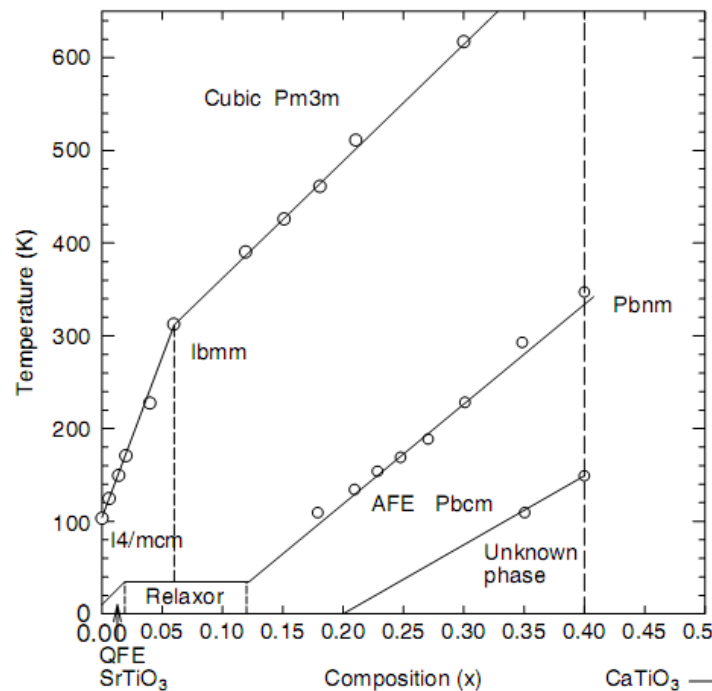


Figure 12 : Diagramme de phases de la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pour $0 < x < 0.5$ [124-127]

Bednorz et Muller ont montré que la substitution d'un nombre suffisant d'ions Sr^{2+} par les ions Ca^{2+} dans le matériau ST avec un taux de substitution compris entre 0.0018 et 0.016 donnait naissance à un matériau ferroélectrique classique à une température inférieure à 40 K. Ranjan *et al.* ont montré que pour $0.12 < x < 0.40$ le matériau passait de l'état ferroélectrique à l'état antiferroélectrique. Pour des taux de substitution de substitution compris entre 0.016 et 0.12, la compétition entre les états ferroélectrique et antiferroélectrique se traduit par un comportement ferroélectrique relaxeur [128]. S. Anwar et N. P. Lalla, ont rapporté la coexistence de phases paraélectriques avec le groupe d'espace Pbnm et antiferroélectriques avec le groupe d'espace Pbcm à la température ambiante [129]. Par ailleurs, des taux élevés de calcium tels que 30% et 40%, ont permis de réduire les pertes diélectriques [129-130]. G.-F. Zhang *et al.* ont calculé l'énergie électrique stockée dans les céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pour des taux de calcium compris entre 2 et 8% dans la composition.

Le tableau 11 présent les valeurs calculées des densités d'énergie W_d , W_c et W_{loss} , de l'efficacité de stockage énergétique ainsi que les valeurs du champ électrique maximal appliqué. La densité d'énergie stockée W_d la plus élevée (1.95 J/cm^3) est observée pour la

céramique dopée à 2% de Ca. L'efficacité de stockage énergétique la plus élevée (80%) est observée pour un taux de dopage de Ca de 4%.

Composition x	E_m (kV/cm)	W_d (J/cm ³)	W_c (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
0	279	1.44	1.97	0.53	73
0.02	333	1.95	2.67	0.72	73
0.04	300	1.65	2.06	0.41	80
0.08	290	1.5	2.00	0.50	75

Tableau 11 : Densités d'énergie et efficacité de stockage énergétique de céramiques SCT à la température ambiante [122]

II.2. Polymères diélectriques

Les matériaux polymères offrent une sérieuse alternative aux céramiques traditionnelles en tant que matériaux diélectriques pour la réalisation de condensateurs en raison de leur de leur faible coût et de leur poids léger. De plus, les polymères diélectriques bénéficient d'une forte résistance à la rupture, permettant la réalisation de condensateurs compacts et flexibles dotés d'une grande capacité de stockage de l'énergie électrique. Les condensateurs sont réalisés sous forme de films minces ou épais à base de polymères diélectriques. En général, les films épais possèdent des épaisseurs entre 10 et 30 μm . Les films polymères sont synthétisés à partir d'une extrusion d'une solution coulée (solution casting) ou d'un dépôt par évaporation [131]. Les polymères les plus courants utilisés pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique sont répertoriés dans le tableau 12 [132-134].

La polarisation dans les polymères résulte typiquement de mécanismes électroniques et dipolaires. La polarisation ferroélectrique est également possible pour certains polymères qui peuvent augmenter la permittivité diélectrique. En dehors des polymères ferroélectriques, les réponses diélectriques en fréquence présentées s'étendent généralement à la gamme des Gigahertz. Les polymères ferroélectriques ont des pertes plus élevées et ont seulement des réponses présentées en fréquence dans la gamme des Mégahertz. La permittivité et les pertes diélectriques peuvent être stables avec la température tant qu'aucune transition thermique n'est approchée.

Films polymères	ϵ'	T_{\max} (°C)	E_m (V/ μm)	$\text{tg}\delta$ (%) à 1 kHz	W_d (J/cm ³)
Polytéréphthalate d'éthylène (PET)	3.3	105	570	<0.5	1-1.5
Polycarbonate (PC)	2.8	125	528	<0.15	0.5-1
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	12	105	590	<1.8	2.4
Polynaphtalate d'éthylène (PEN)	3.2	125	550	<0.15	1-1.5
Polysulfure de phénylène (PPS)	3	140	550	<0.03	1-1.5

Tableau 12 : Paramètre diélectriques et densité d'énergie stockée de films polymères pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique [132-134]

D'ailleurs, les polymères ferroélectriques connaissent des fluctuations autour de la transition de Curie. La gamme de température de fonctionnement des polymères est relativement faible par rapport aux céramiques en raison de leurs transitions thermiques à basse température. Les températures de fonctionnement maximales sont souvent autour de 100°C, voire jusqu'à 200°C pour certains polymères particuliers [135].

Une caractéristique unique des films polymères métallisés est le phénomène d'auto-guérison, qui rend les condensateurs à base de films polymères très fiables pour des applications nécessitant des champs électriques élevés [136-137].

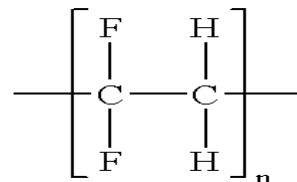
II.2.1. Le poly Fluorure de Vinylidène (PVDF)

Les densités d'énergie électrique stockées dans les polymères diélectriques peuvent être améliorées par l'augmentation de la résistance aux champs électriques appliqués élevés E_m et par l'augmentation de la permittivité diélectrique ϵ' , tout en maintenant la tangente des pertes diélectriques au minimum [138]. L'augmentation de la densité d'énergie électrique stockée, permettrait de réduire la taille du condensateur, ce qui serait intéressant pour des applications telles que l'alimentation des véhicules électriques ou hybrides, les systèmes d'alimentation électrique et les défibrillateurs implantables.

Les polymères ferroélectriques à base de poly-fluorure de vinylidène sont apparus comme une alternative prometteuse pour les condensateurs à base de films polymères [139-141]. En effet, la nature polaire du groupe fluorure de vinylidène permet d'avoir une permittivité diélectrique élevée ($\epsilon' \sim 10$), ce qui conduit à des niveaux de polarisation élevés et par conséquent, à des densités d'énergie plus élevées.

Le PVDF est un polymère semi-cristallin (environ 50% de cristallinité). Il possède ainsi un bon nombre de caractéristiques des polymères semi-cristallins. De ce fait, les polymères PVDF sont utilisés dans une large gamme d'applications en électronique. Le matériau polymère PVDF est généralement synthétisé par polymérisation radicalaire.

La structure chimique développée du monomère ou de l'unité de répétition du PVDF est la suivante :



Cette structure fournit à ce matériau non seulement une grande flexibilité de chaîne mais également quelques contraintes sur l'arrangement atomique dû aux forces répulsives élevées des atomes de fluor. L'électronégativité élevée des atomes de fluore est responsable des liaisons C-F existant sous forme de moments dipolaires et donnant au monomère un moment dipolaire total d'environ 2 Debye. La polarité des molécules de PVDF dépend de l'arrangement de ses dipôles par rapport à la conformation moléculaire. Depuis les années 1960, des recherches approfondies ont concerné les différentes phases cristallines du PVDF. En effet, ce matériau cristallise dans différentes phases avec des conformations moléculaires variées et des paramètres de réseau tels que décrits dans la figure 13 [142-149].

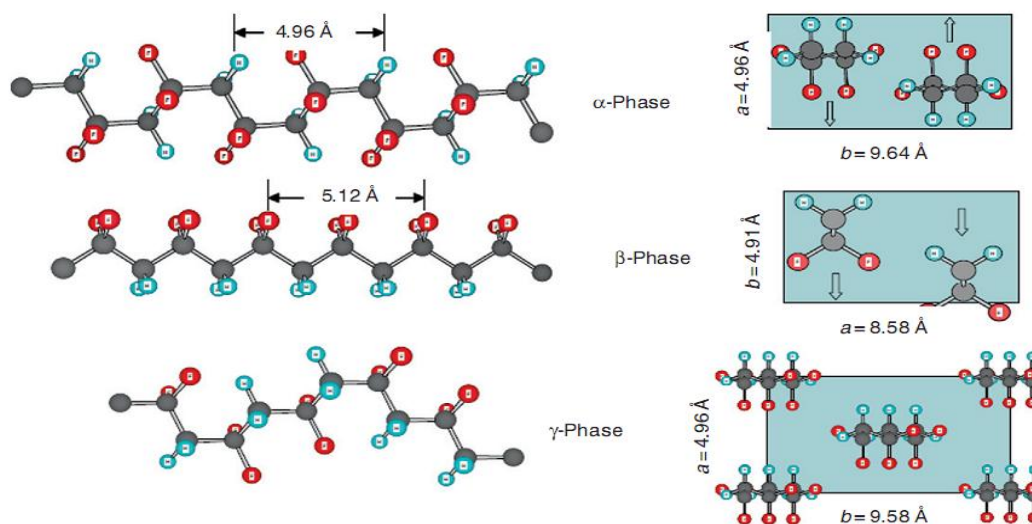


Figure 13 : Conformations moléculaires et paramètres de réseau du PVDF [150]

La phase la plus courante, thermodynamiquement stable et facilement obtenue est la phase α , qui a une conformation trans-gauche (TGTG') et ne présente pas de polarisation de réseau nette en raison de son arrangement antiparallèle des chaînes, créant ainsi une opposition des dipôles les un par rapport aux autres. Cette structure présente une symétrie quadratique avec des paramètres de réseau : $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$ and $c = 4.96 \text{ \AA}$. La phase β cristallise avec une conformation all-trans (TTTT) d'un arrangement zigzag, donnant une polarité de phase due à des chaînes parallèles du polymère, signifiant que les dipôles C-F sont tous alignés dans la même direction. Dans cette configuration, les chaînes s'accumulent dans une structure orthorhombique de paramètres de réseau : $a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$ et $c = 2.56 \text{ \AA}$. Ceci donne aux cristaux de phase β une polarisation de réseau spontanée qui est nécessaire pour observer la ferroélectricité dans le polymère PVDF. La phase γ est intermédiaire entre les phases α et β , et consiste en une conformation (T_3GT_3G') dans une symétrie monoclinique avec des paramètres de réseau : $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.58 \text{ \AA}$, $c = 9.23 \text{ \AA}$. La quatrième phase du PVDF est la phase δ , qui est une version polaire de la phase α , avec essentiellement les mêmes paramètres de réseau, mais une symétrie variable. Deux ou plusieurs de ces structures cristallines PVDF peuvent souvent coexister sur une large gamme de compositions [142,151].

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour identifier les différentes phases cristallines du polymère PVDF. La diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FT-IR) sont les deux techniques expérimentales les plus utilisées pour identifier et quantifier les phases du PVDF. La combinaison de ces deux méthodes de caractérisation structurale permet une identification correcte des phases du PVDF. En revanche, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) peut-être utilisée pour confirmer les résultats des mesures de DRX et FT-IR, et particulièrement d'identifier la phase γ . La figure 14 montre les caractérisations structurales du PVDF par les techniques de DRX et FT-IR. La DRX met en évidence la position 2θ et l'indexation des pics caractéristiques des phases α , β et γ du PVDF. La FT-IR montre quant-à-elle les bandes caractéristiques de ces trois phases.

Il existe de nombreuses méthodes de traitement courantes pour modifier les structures cristallines du PVDF telles que l'étirage mécanique, les traitements thermiques, l'application de champs électriques élevés, l'extrusion à l'état fondu et la solution coulée (solution casting) [142]. Ces techniques sont présentées dans le diagramme de Lovinger (figure 15).

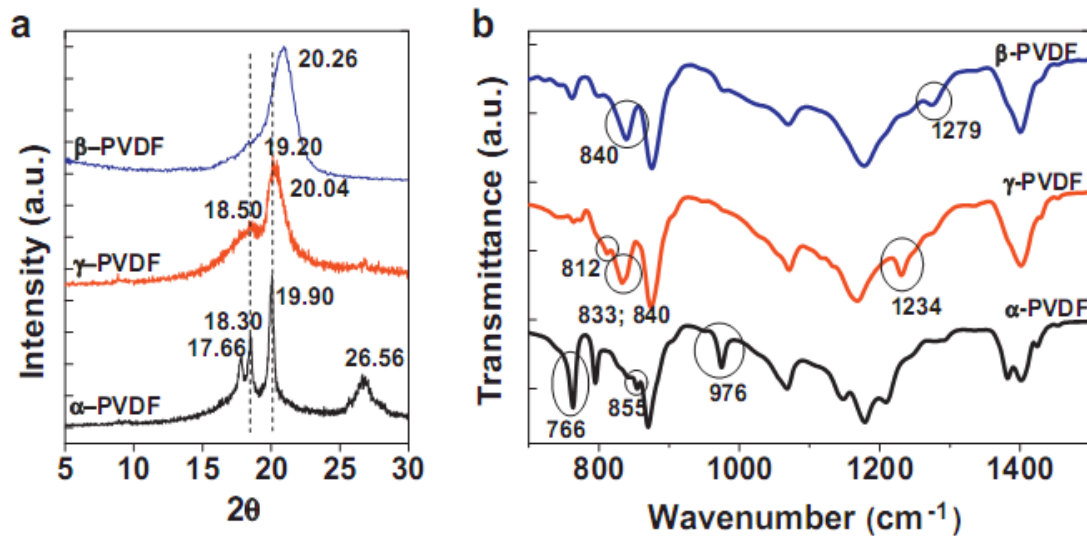


Figure 14 : DRX et FT-IR des phases α , β et γ du matériau polymère PVDF [152]

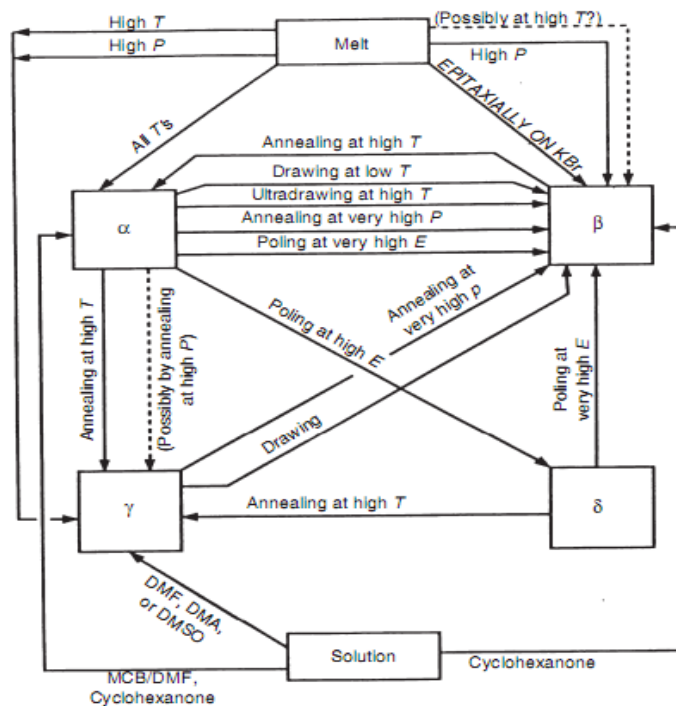


Figure 15 : Diagramme de Lovinger : Relation entre les méthodes de traitement et les structures du matériau PVDF [153]

Le PVDF solidifié à partir de l'état fondu, cristallise presque toujours en phase α puisque c'est l'état d'énergie le plus bas. Pour l'obtention de cristaux de phase β , une énergie externe introduite pour surmonter la barrière d'énergie est nécessaire. La méthode la plus courante de conversion des cristallites PVDF de la phase α non polaire à la phase β polaire, est un étirage mécanique piézoélectrique du matériau. Plusieurs travaux ont porté sur des études détaillées de cette transformation et ont démontré qu'elles dépendaient fortement de la température et du

rapport d'étirage [154-156]. Le recuit à haute température peut également être utilisé pour créer des transformations de phase cristallines. A. J. Lovinger *et al.* [157] ont observé la transformation de la phase α à la phase γ par un recuit à des températures supérieures à 154°C. De plus, d'autres chercheurs ont montré qu'en trempant le PVDF fondu avant le recuit, le polymère cristallise directement dans la phase β [158]. L'application d'un champ électrique élevé est une autre méthode courante de transformation des cristaux de phase α en un état plus polaire, que ce soit la phase δ , γ ou β [159-160]. Lorsque le matériau est particulièrement exposé à un champ électrique élevé et pour des temps significatifs, de préférence à des températures élevées, les dipôles des cristaux de la phase α sont capables de s'aligner avec la direction du champ électrique appliqué, ce qui convertit la structure non polaire du polymère en une structure plus polaire. Si la température est ensuite refroidie au-dessous du point de cristallisation alors que le champ est encore appliqué, le polymère peut-être cristallisé dans la phase polaire.

Plusieurs travaux de la littérature se sont essentiellement concentrés sur la cristallisation de films PVDF dans les différentes phases cristallines ou plus particulièrement sur l'obtention de films PVDF de phase β , en utilisant différents solvants polaire, tel que le Diméthylsulfoxyde (DMSO), le Diméthylformamide (DMF) et le Diméthylacétamide (DMAc) [161-166]. Y. J. Bark *et al.* [167] ont rapporté que les solvants DMF et DMSO induisaient des films PVDF de phase γ , que le solvant THF induisait la phase α du PVDF et que le mélange des solvants MEK et acétone donnait un mélange des phases α et γ . K. Pramod *et al.* [168] ont montré que la phase α du film polymère PVDF pouvait être obtenue en utilisant le 2-butanone comme solvant dans la préparation de ces films polymères.

Le traitement thermique est un moyen efficace pour orienter la cristallisation des films PVDF dans l'une ou l'autre des différentes phases cristallines de ce matériau. Certains travaux ont montré l'effet de la température de recuit sur la transition de phase des films PVDF préparés en utilisant des solvants polaires. S. Satapathy *et al.* [163] ont mis en évidence les différentes phases des films PVDF préparés avec le solvant DMSO, en faisant varier la température de recuit des films. Le pourcentage maximal de la phase β est observé pour une température de recuit de 90°C pendant 5 heures.

La plupart des solvants utilisés pour préparer les films PVDF sont toxiques voire cancérigènes. Il est donc impératif de faire le choix d'un solvant non toxique pour éviter tout impact néfaste sur la santé des chercheurs ou des manipulateurs. Le tableau 13 présente les solvants les plus courants de la littérature pour synthétiser les films PVDF. Le Diméthylsulfoxyde DMSO est un solvant incolore polaire aprotique et surtout non toxique.

Cependant sa température d'ébullition est plus élevée que celles d'autres solvants tels que le DMF et DMAc.

Solvant	Formule chimique	T _{ébul} (°C)	sécurité
DMF	HCO-N(CH ₃) ₂	153	Cancérogène
DMSO	(CH ₃) ₂ -SO	190	Combustible
DMAc	C ₄ H ₉ NO	165	Toxique et inflammable
THF	C ₄ H ₈ O	66	Toxique et inflammable
NMP	C ₅ H ₉ NO	202	Toxique et inflammable

Tableau 13 : Solvants utilisés pour la synthèse des films PVDF

Comme tout polymère semi-cristallin, le PVDF présente cinq phases cristallines : α , β , γ , δ et ϵ . Les deux dernières phases δ et ϵ sont rarement étudiées à cause de leur faible stabilité. Il est important pour nous d'étudier l'influence de la structure cristalline sur les propriétés diélectriques et la densité d'énergie électrique stockée dans le matériau PVDF pour la réalisation de condensateurs à forte densité d'énergie électrique stockée. Le tableau 14 présente les valeurs de la permittivité diélectrique (ϵ') et la tangente de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) à 1 kHz de films PVDF cristallisés dans les phases β et δ .

Polymère PVDF	Epaisseur (μm)	Phase dominante	ϵ' (1kHz)	$\text{tg}\delta$ (1kHz)
commercial	28	β	8.7	<0.05
solution casting	20	β	7.5	0.075
solution casting	5	β	8.4	0.05
solution casting	-	β	10	0.015
solution casting	0.36	δ	8.5	0.15

Tableau 14 : Paramètres diélectriques ϵ' et $\text{tg}\delta$ de films PVDF de différentes épaisseurs cristallisés dans les phases β et δ

II.3. Film PVDF composites

Les céramiques ferroélectriques possèdent une permittivité diélectrique élevée, mais elles ne sont pas flexibles. Les polymères ferroélectriques possèdent quant à eux une permittivité diélectrique faible par rapport aux céramiques, mais sont flexibles et opposent une forte

résistance aux champs électriques élevés, ce qui est les rend intéressants pour la réalisation de condensateurs sous forme de couches minces pour le stockage de l'énergie électrique.

On peut combiner la flexibilité des matériaux polymères et la permittivité diélectrique élevée des céramiques ferroélectriques en élaborant des films composites dans lesquels des poudres ferroélectriques seraient dispersées dans une matrice hôte polymère. Les travaux effectués pour cela dans la littérature montrent que les films composites possèdent à la fois une permittivité diélectrique élevée, une bonne flexibilité et une forte résistance aux champs électriques élevés.

Selon la taille des particules ferroélectriques dispersées dans la matrice hôte, les composites peuvent être classés en films nanocomposites ou microcomposites. Les nanoparticules ayant des caractéristiques chimiques et physiques spéciales, quand elles sont ajoutées au polymère, le film nanocomposite peut subir des effets d'interfaces particules-polymère. Néanmoins, ces composites présentent des caractéristiques nettement meilleures, leur permettant ainsi d'être largement utilisées pour la réalisation de condensateurs à couches minces ou épaisses.

Des progrès significatifs ont été réalisés dans la synthèse de nanocomposites à hautes densités d'énergie électrique stockée et contenant des particules inorganiques dispersées dans des matrices polymères. Les polymères sont connus pour opposer de fortes résistances aux champs électriques très élevés, et les matériaux inorganiques (par exemple, les céramiques) pour atteindre des niveaux de polarisations très élevés [169]. De ce fait, la combinaison de polymères (E_m élevé) et de matériaux inorganiques (P_m élevée) pourrait conduire à des matériaux capables de stocker des densités d'énergie élevées.

Cette approche présente deux avantages. Le premier avantage est que les interfaces énormes dans les films nanocomposites peuvent favoriser le couplage d'échange interfacial et conduire à une polarisation et à une polarisabilité élevées dans les nano-composites [170,171]. Pour le second avantage l'utilisation de nanocharges minimise l'inhomogénéité macroscopique dans les composites et assure une résistance élevée aux champs électriques [172]. Il paraît évident qu'atteindre une permittivité diélectrique élevée tout en maintenant une forte résistance au claquage électrique est en réalité un grand défi. A noter que le comportement diélectrique du film nanocomposite dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que les interfaces charge/matrice et l'anisotropie des charges. De plus, le grand contraste entre les permittivités diélectriques de la matrice polymère et celles des charges inorganiques conduit à une augmentation significative du champ électrique local, ce qui peut réduire la résistance au champ électrique des composites. Ces défis doivent être traités de manière adéquate grâce à

une conception et un contrôle appropriés de la morphologie et des propriétés électriques et chimiques des nanocomposites.

II.3.1. Films nanocomposites PVDF/BaTiO₃

Les condensateurs sous forme de films composites épais ont suscité un grand intérêt en raison de leurs caractéristiques de puissance uniques et de leur densité d'énergie électrique stockée importante. Ils peuvent ainsi alimenter par exemple, les véhicules électriques ou hybrides ou bien être couplés à des batteries.

Les nanoparticules ferroélectriques les plus utilisés comme charges dans le polymère PVDF sont des oxydes polaires, tels que les matériaux Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), BaTiO₃ (BT), CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO), etc. Le BaTiO₃ est un matériau ferroélectrique sans plomb de structure pérovskite largement utilisé dans la fabrication des condensateurs céramiques multicouches (MLCCs) [173-174]. En raison de son bas coût de fabrication et de sa permittivité diélectrique élevée, des nanoparticules commerciales de BT de taille 100 nm, ont été incorporées dans une matrice polymère PVDF pour former un film nanocomposite ferroélectrique [175-176].

Les films composites PVDF/BaTiO₃ font l'objet de nombreuses études car ce sont de bons candidats pour le développement de dispositifs de stockage de l'énergie électrique grâce à leurs excellentes propriétés diélectriques et ferroélectriques. Cependant, ces nanocomposites polymères/particules ferroélectriques se heurtent au problème de réduction de la résistance aux champs électriques élevés, lorsque le taux de charges augmente dans la matrice hôte polymère, ce qui limite la densité d'énergie électrique stockée dans le matériau. Il existe même des films nanocomposites présentant une densité d'énergie stockée plus faible que les polymères purs en raison de la diminution de la résistance au claquage électrique, ce qui rend ces films moins attrayants en raison du coût et de la complexité supplémentaires du procédé de fabrication de ces matériaux [177]. Il y a deux raisons principales à la diminution du champ électrique maximal appliqué (E_m) : la rigidité diélectrique souvent faible des poudres ferroélectriques et la mauvaise compatibilité de ces poudres ferroélectriques avec les matrices polymères; les zones d'interface polymère/poudres devenant alors la clé du problème (figure 16). Ces interfaces peuvent être facilement modifiées pour développer différents types de nanocomposites [178-179].

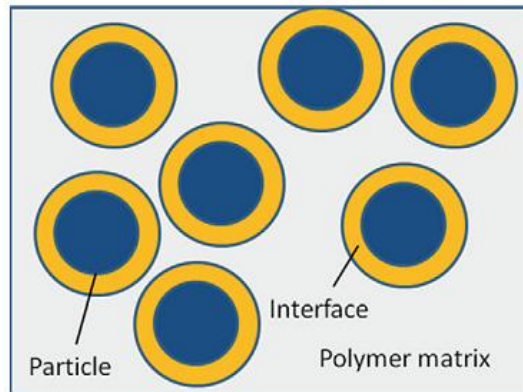


Figure 16 : Schéma d'un composite polymère/particules

Pour améliorer les zones d'interface, de nombreuses études ont porté sur la modification des nanoparticules ferroélectriques afin d'augmenter la compatibilité entre les nanoparticules et les matrices polymères. En effet, la surface des particules peut-être modifiée par des adsorptions de surfactant ou des revêtements de polymère [180-184]. Le procédé améliore la compatibilité entre les particules et la matrice polymère hôte en faveur d'une bonne dispersion de ces particules dans le polymère.

Des études récentes ont porté sur la modification par le traitement chimique de la surface des nanoparticules de BaTiO_3 en utilisant différents agents de couplage pour créer des liaisons chimique stables entre les nanoparticules et la matrice PVDF, afin d'assurer la compatibilité des deux parties du film nanocomposite. Ceci va sans nul doute améliorer les propriétés diélectriques du matériau polymère ainsi que sa densité d'énergie électrique stockée. A titre d'exemple, K. Yu *et al.* [185] ont montré que le traitement chimique de la surface de nanoparticules commerciales de BT de taille 100 nm avec le PVP (Poly-vinyl pyrrolidone) améliorait la résistance au champ électrique appliqué, et par conséquent la densité d'énergie stockée dans le film nanocomposite PVDF/BT. De même, L. Gao *et al.* [186] ont étudié l'effet du traitement chimique des nanoparticules de BT de taille 100 nm sur la densité d'énergie électrique stockée dans le même type de films. Le tableau 15 présente les valeurs des champs électriques maximaux appliqués et celles des densités d'énergies électriques des composites PVDF/BT après fonctionnalisation des nanoparticules de BaTiO_3 .

Composite	traitement	E_m (MV/m)	W_d (J/cm ³)
PVDF/10% BT	aucun	236	3.5
PVDF/10% BT	DN-101	240	3.01
PVDF/10% BT	H ₂ O ₂ -DN-101	260	4.31
PVDF/10% BT	PVP	336	6.8

Tableau 15 : Effet de la fonctionnalisation des particules BT sur la densité d'énergie électrique stockée dans les films composites PVDF/BT

Les valeurs présentées dans le tableau 15 montrent que le traitement chimique des nanoparticules de BT par des agents tels que le H₂O₂ a permis d'augmenter d'environ 30% la densité d'énergie électrique stockée, voire d'un facteur 2 dans le cas du traitement chimique par du PVP.

Des travaux de la littérature ont porté sur la modification des particules par hydroxylation de leur surface. A titre d'exemple, G. Hu *et al.* [187] ont modifié la surface de particules Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) par un traitement chimique avec le H₂O₂. Des groupes hydroxyles –OH se retrouvent ainsi à la surface des particules de BST. Lorsque ces particules BST se mélangent avec le PVDF, des liaisons hydrogènes se forment entre le fluore F du PVDF et le groupe –OH à la surface de la particule BST. Le traitement permet de créer une forte interaction à l'interface entre les particules de BST et la matrice polymère PVDF. La densité d'énergie électrique stockée W_d pour ce matériau est de 0.36 J/cm³.

III. Méthodes de synthèse des matériaux céramiques et films PVDF

III.1. Synthèse des céramiques

III.1.1. La voie solide

La synthèse des céramiques par voie solide comporte cinq étapes essentielles. Le mélange des précurseurs, le broyage des poudres, la calcination, la mise en forme des poudres sous forme de pastilles et le frittage des pastilles (figure 17).

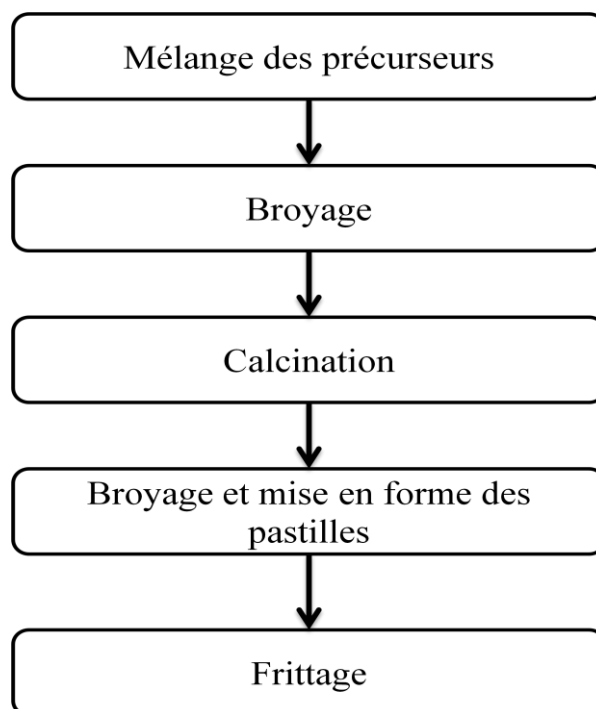
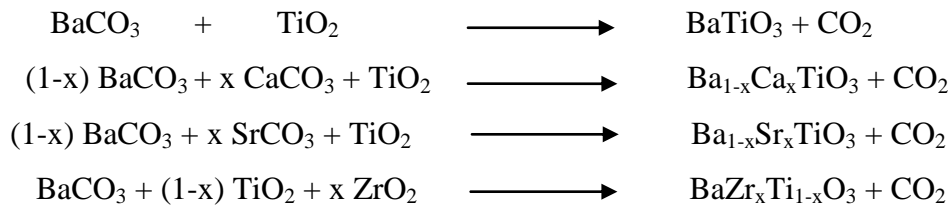


Figure 17 : Organigramme de la synthèse des céramiques par voie solide

III.1.1.a. Mélange des précurseurs et broyage des poudres

Les précurseurs utilisés pour l'élaboration de nos matériaux céramiques par voie solide sont les carbonates BaCO_3 , CaCO_3 et SrCO_3 , et les oxydes ZrO_2 et TiO_2 . Ils sont séchés à 150°C pendant 6 heures pour éliminer les traces d'eau, puis pesés et mélangés dans des quantités stœchiométriques en vue d'élaborer les matériaux BaTiO_3 (BT), $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.5 < x < 0.7$ avec un pas de 0.05), $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ et $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.5$ et 0.6). Ces matériaux sont élaborés selon les réactions suivantes :



Les mélanges de poudres obtenus sont ensuite broyés dans des jarres en agate avec une quantité de propanol-2 dans le broyeur planétaire électrique à billes Retsch PM 100 pendant 2 heures à une vitesse de 200 rpm. Le mélange (poudre + solvant) est ensuite séché sur une plaque chauffante à une température de 120°C pour évaporer le solvant. La poudre récupérée sera par la suite calcinée.

III.1.1.b Calcination

La calcination est un processus thermique qui consiste à faire réagir à haute température le mélange des précurseurs, en vue de les faire cristalliser. Les poudres sont d'abord broyées à l'aide d'un mortier en agate. Elles sont ensuite placées dans des nacelles en alumine et calcinées dans le four suivant le cycle thermique représenté dans la figure 18 et comprenant un palier de 1250°C pendant 15 heures.

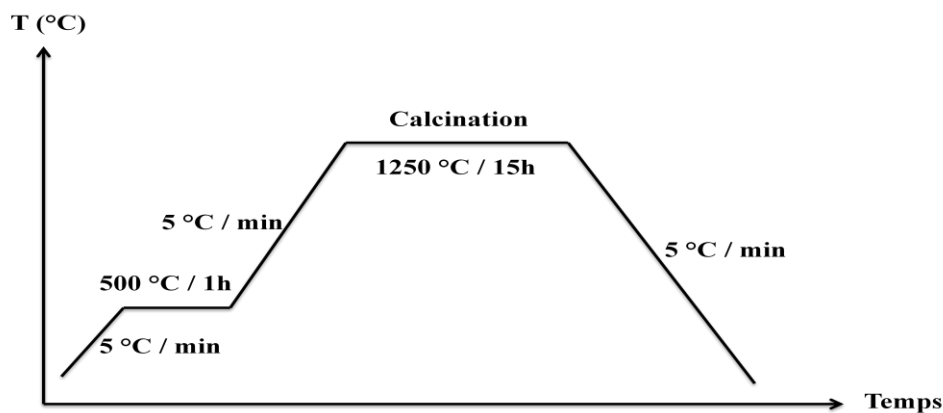


Figure 18 : Cycle thermique de calcination des poudres

III.1.1.c. Mise en forme et frittage des céramiques

Les poudres calcinées sont placées dans le broyeur planétaire électrique ou elles sont broyées pendant 2 heures à une vitesse de 200 rpm. Elles sont ensuite mises sous forme de pastilles soit de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur soit de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Pour cela, la poudre a été placée dans des moules avec environ 5% de polyéthylène glycol (PEG) utilisé comme liant, puis comprimée sous une pression de 2 tonnes/cm² pendant 2 minutes à l'aide d'une presse uniaxiale.

Les pastilles ainsi obtenues sont frittées suivant le cycle thermique de la figure 19, avec un palier de 1400°C pendant 5 heures. Le frittage est un processus qui consiste à densifier le matériau et accroître la taille des grains par la diminution de la porosité. Ce processus permet d'optimiser certains paramètres tels que la taille, la forme des grains et la densité des céramiques. Le premier palier à 400°C permet l'évaporation du PEG et des molécules d'eau encore présentes dans les pastilles. Le deuxième palier à 1200 °C permet le dégazage des pastilles. Le troisième palier est celui du frittage qui permet la croissance des grains et la densification de la céramique. La température de frittage de 1400°C pendant 5 h à été choisie après une étude systématique d'optimisation des paramètres de frittage effectué au laboratoire pendant les travaux de thèse de A. Aoujgal.

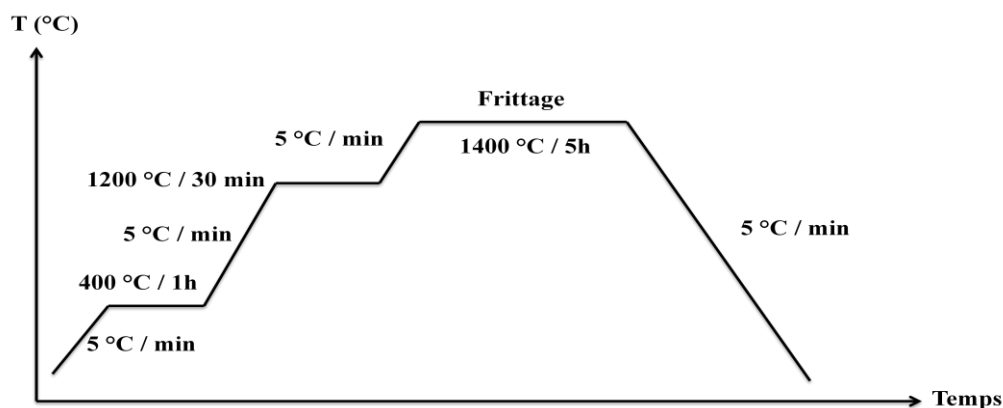


Figure 19 : Cycle thermique de frittage des céramiques

Les céramiques élaborées sont pesées et leurs diamètre mesuré et pesées avant et après frittage, afin de déterminer le retrait radial selon l'équation (I – 9):

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \frac{(\Phi_i - \Phi_f)}{\Phi_i} \quad (I - 9)$$

où Φ_i et Φ_f sont les diamètres initial et final de la céramique respectivement avant et après le frittage.

La compacité des céramiques est calculée comme le rapport entre la densité expérimentale et la densité théorique. La densité théorique est calculée à partir des diffractogrammes des rayons X selon la relation (I – 10):

$$\rho_{th} = \frac{n \cdot M}{N \cdot V} \quad (I - 10)$$

Avec n : Nombre de molécules dans la maille.

M : Masse molaire de la molécule (g/mol).

N : Nombre d'Avogadro $6.023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

V : Volume de la maille (cm^3).

La densité expérimentale est mesurée par la méthode du pycnomètre en utilisant la formule (I – 11):

$$\rho_{exp} = \frac{m_s}{(m_p + m_s) - m_{(p+s)}} \quad (\text{I} - 11)$$

Avec m_s : masse de la pastille.

m_p : masse du pycnomètre rempli de le solvant (eau).

$m_{(p+s)}$: masse du pycnomètre rempli de solvant et contenant la pastille.

III.1.2. Le procédé sol-gel

Le procédé chimique sol-gel permet de préparer des poudres homogènes de taille nanométrique. La découverte de nouveaux matériaux inorganiques présentant des propriétés électriques remarquables ont contribué au développement considérable de la méthode sol-gel. Ce procédé est utilisé aussi bien pour la synthèse de matériaux céramiques, que pour la réalisation de films minces.

Le procédé sol-gel induit le passage d'un sol (dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide), ou d'une solution polymérique à un gel (réseau bidimensionnel interconnecté expansé au travers du milieu liquide de manière stable). La figure 20 résume d'une manière simplifiée le procédé pour la synthèse de poudres de taille homogène et uniforme.

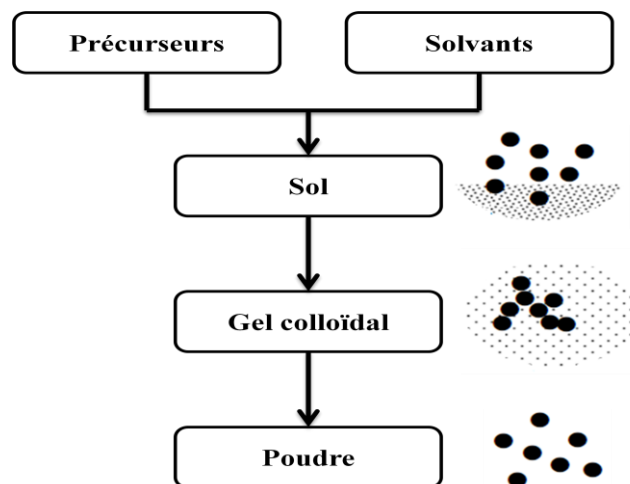


Figure 20 : Etapes principales du procédé sol-gel

III.1.2.a. Synthèse des poudres par voie sol-gel

Les précurseurs utilisés pour la préparation des poudres de BaTiO_3 (BT) et $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) sont les acétates de baryum $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, les isopropoxydes de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ et les propoxydes de zirconium $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$. Ils sont pesés en quantités stœchiométriques. L'acide acétique CH_3COOH , l'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et l'acétylacétone $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ sont utilisés comme solvants pour dissoudre les réactifs de départ. L'éthylène glycol est utilisé pour contrôler la viscosité de la solution. Les figures 21 et 22 montrent respectivement les organigrammes de la synthèse des poudres BT et BZT par voie sol-gel. Les poudres récupérées à travers un gel sont calcinées pendant 4 heures à 1000°C pour celles du matériau BT et à 1100°C pour celles du matériau BZT. Elles sont ensuite broyées dans un broyeur planétaire électrique pendant 2 heures à une vitesse de 200 rpm. Pour effectuer des caractérisations sur ces matériaux, les poudres finales sont mises sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uniaxiale (2 tonnes/cm^2). Les pastilles ainsi obtenues sont frittées à 1400°C pendant 5 heures.

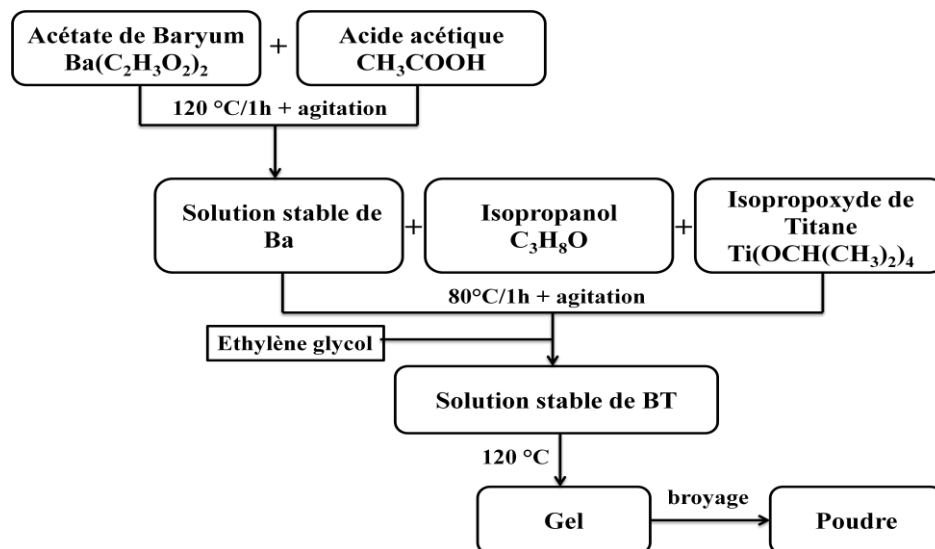


Figure 21 : Synthèse des poudres de BaTiO_3 par voie sol-gel

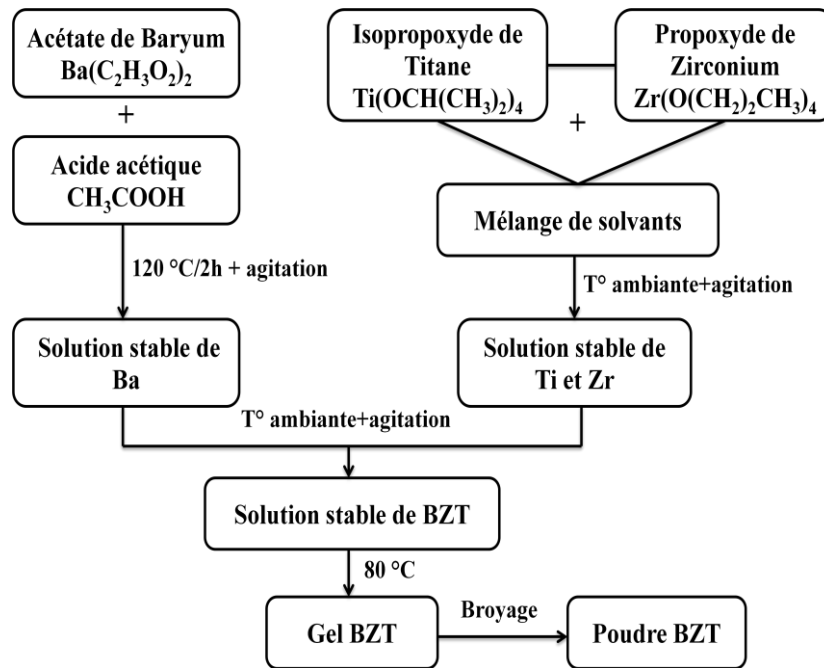


Figure 22 : Synthèse des poudres de BZT par voie sol-gel

III.2. Synthèse de films polymères

III.2.1. Synthèse de films épais PVDF

Pour la synthèse des films épais de polyfluorure de vinylidène (PVDF), nous avons acheté du PVDF commercial auprès de la société Sigma Aldrich sous forme de poudres de masse moléculaire 534000 g/mol. Nous avons utilisé le Diméthylsulfoxyde (DMSO) C_2H_6OS comme solvant pour la dissolution des poudres PVDF. La solution de PVDF obtenue est transparente et visqueuse. L'optimisation de l'épaisseur des films de PVDF a été réalisée par la préparation de trois concentrations: 0.2, 0.25 et 0.3 g/ml de PVDF dans le DMSO afin de faire varier la viscosité de la solution. Le dépôt de la solution a été effectué directement à chaud sur des substrats de verre en utilisant la technique Spin-Coating (figure 23). Les films épais de PVDF sont obtenus après un traitement thermique à différentes températures afin d'étudier l'effet de la température sur la structure cristalline du matériau. La figure 24 présente l'organigramme de synthèse des films PVDF à partir d'une solution visqueuse.

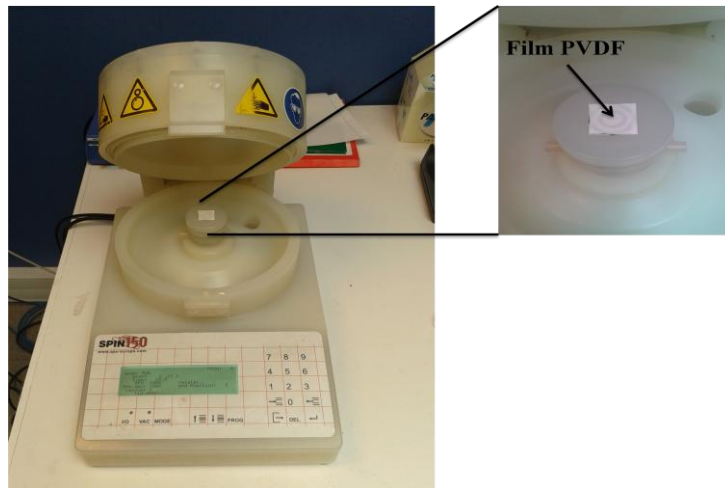


Figure 23 : Spin-Coater du laboratoire UDSMM à Calais

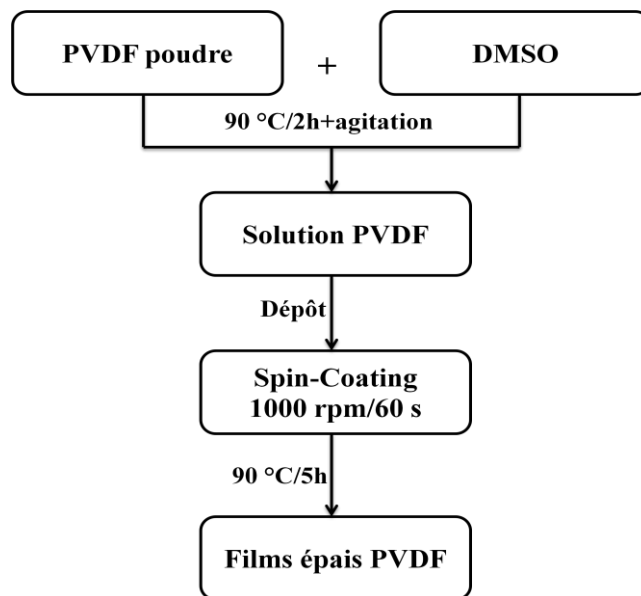


Figure 24 : Synthèse des films épais de PVDF

III.2.2. Synthèse des films composites

Pour la synthèse des films composites PVDF/BT, nous avons utilisé les nanoparticules de BaTiO₃ commerciales de la société Sigma Aldrich. Ces particules ont une taille moyenne de 100 nm. Nous avons considéré trois taux de particules ferroélectriques dispersées dans la matrice polymère PVDF : 7%, 15% et 30%. Ces taux représentent la fraction volumique des particules dans la matrice hôte polymère. Les poudres de BT sont préalablement séchées à 150°C pour éliminer les traces d'eau résiduelles et ensuite broyées manuellement dans un mortier en agate. Pour améliorer l'interface entre la phase inorganique (BaTiO₃) et la phase organique (PVDF), nous avons fonctionnalisé la surface des nanoparticules BT par un

traitement chimique en ajoutant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (l'eau oxygénée) à une température de $80^\circ C$ pendant 2 heures. Les nanoparticules fonctionnalisées de BT sont ensuite dispersées dans le DMSO afin de minimiser les problèmes d'agglomérations lors de l'addition des particules dans la solution du PVDF. Pour la synthèse de films composites PVDF/BZT, nous avons utilisé les poudres de BZT préparées par voie sol-gel (figure 22). Nous avons choisi un taux de charge de 15% en volume de particules de BZT dans la matrice PVDF. Par contre les nanoparticules BZT n'ont pas été fonctionnalisées par H_2O_2 .

La figure 25 montre les différentes étapes de réalisation des films épais composites PVDF/particules ferroélectriques. Le dépôt de la solution composite a été effectué directement à chaud sur des substrats de verre en utilisant la technique Spin-Coating avec une vitesse de 1000 rpm pendant 60 secondes. Les films sont obtenus après un traitement thermique de $90^\circ C$ pendant 5 heures.

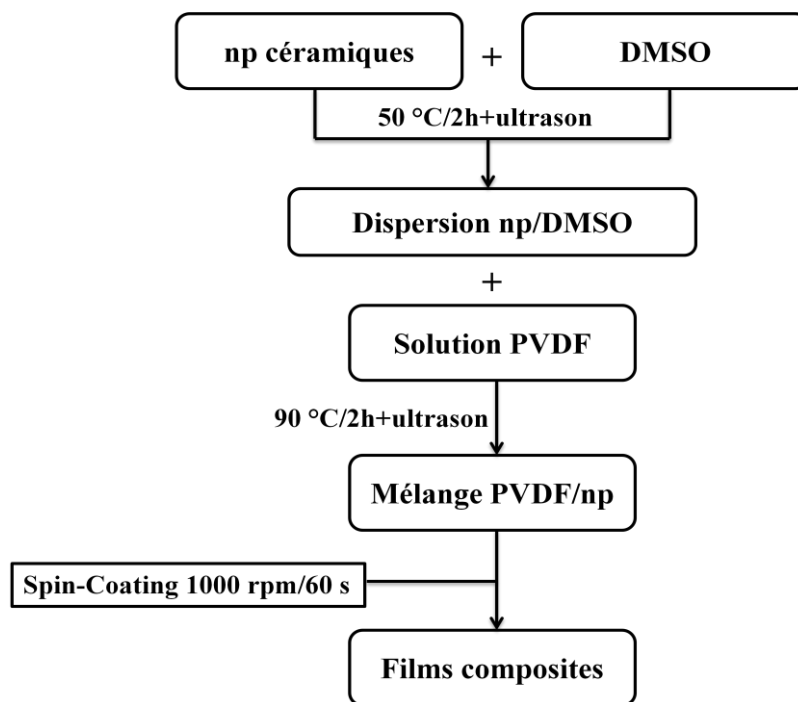


Figure 25 : Synthèse des films composites PVDF/nanoparticules ferroélectriques (=np)

IV. Techniques de caractérisation

IV.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La spectroscopie de diffraction par rayons X est une technique de caractérisation non-destructive. Elle permet d'identifier la phase cristalline des matériaux qui se présentent généralement sous forme de poudres, de céramiques ou de films. Cette technique permet aussi

d'analyser la pureté de l'échantillon, le cas échéant d'identifier les impuretés présentes et de délimiter le domaine d'existence des différentes solutions solides étudiées.

La caractérisation cristallographique a été effectuée à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech au Maroc et au laboratoire LMCPA de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis à Maubeuge en France. Le diffractomètre utilisé pour analyser les poudres céramiques ainsi que les films à base de PVDF est le X'pert PRO Panalytical piloté par ordinateur à utilisant le rayonnement K_{α} d'une cathode de cuivre avec une longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ à 40 kV et 30 mA. Un balayage continu a été adopté avec un pas de 0.05° par second. La plage angulaire de mesure en 2θ choisie est de 10° - 70° .

IV.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La spectroscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation permettant d'étudier la microstructure de la surface ou bien celle de la section transversale des échantillons synthétisés.

La caractérisation microstructurale de la surface des céramiques dérivées du matériau BaTiO_3 a été réalisée au laboratoire I3N de l'Université d'Aveiro au Portugal dirigé par le Professeur Luis-Cadillon Costa à l'aide de l'appareil MEB VEGA3 TESCAN à 30 kV. La caractérisation microstructurale de la surface des céramiques dérivées du matériau SrTiO_3 ainsi que de la surface et la section transversale des films épais PVDF, a été réalisée par Benoit Duponchel Ingénieur de Recherche au laboratoire UDSMM de l'Université du Littoral Cote d'Opale (ULCO) à Dunkerque en France, à l'aide de l'appareil MEB JEOL. La métallisation des films épais PVDF est réalisée par évaporation cathodique d'or au moyen d'un métalliseur de type SPI carbon Coater.

IV.3. Mesures Diélectriques

Les caractérisations électriques des céramiques ont été réalisées au laboratoire UDSMM de l'Université du Littoral Cote d'Opale à Calais pour les mesures à température ambiante et à haute température et au laboratoire I3N de l'Université d'Aveiro au Portugal pour les mesures à basse température. Pour effectuer les mesures diélectriques, les céramiques sont métallisées manuellement avec de la pate d'argent et recuites à 500°C pendant 2 heures.

Les caractérisations diélectriques des films PVDF ont été réalisées au laboratoire UDSMM à Calais. Pour cela, les films sont déposés sur du platine recouvrant le substrat de Silicium, constituant l'électrode inférieure. Les électrodes supérieures sont constituées de plots

circulaires d'or de diamètre variable de 150 μm à 2.5 mm. Elles sont déposées par évaporation thermique d'or à travers un masque métallique dans le bâti d'évaporation.

L'étude diélectrique en fonction de la fréquence et de la température des céramiques de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur ainsi que des films à base de PVDF, est effectuée dans la gamme de fréquence [100 Hz-1 MHz] en utilisant l'analyseur d'impédance Hewlett Packard HP4284A LCR meter. Les propriétés diélectriques des céramiques de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur sont étudiées dans une large gamme de fréquence [100 Hz-1 GHz] en utilisant deux analyseurs d'impédances du laboratoire UDSMM à Calais : l'analyseur HP4284A pour la gamme [100 Hz-1 MHz] et HP4291A pour la gamme [1 MHz-1 GHz] (figure 26).

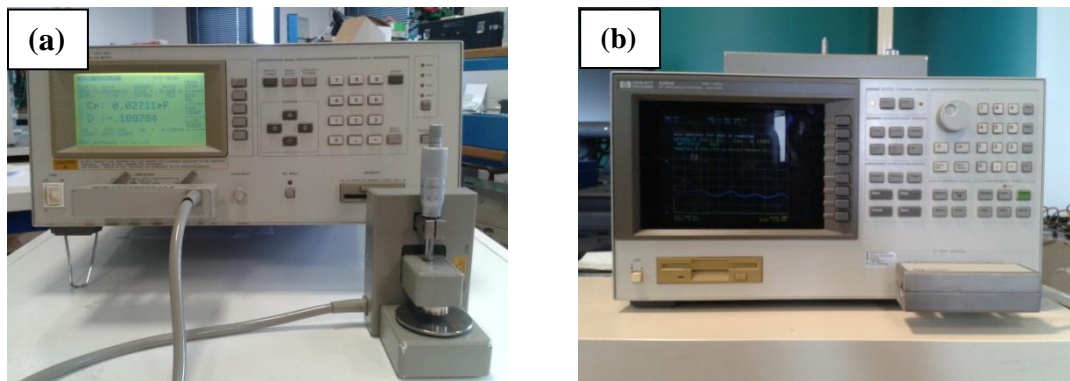


Figure 26 : Analyseurs d'impédances HP4284A (a) et HP4291A (b)

IV.4. Mesures ferroélectriques

Les caractérisations ferroélectriques consistent à mesurer la polarisation (P) du matériau en fonction d'un champ électrique externe appliqué (E), formant ce qu'on appelle un cycle d'hystérésis qui indique l'état électrique du matériau étudié.

Les mesures de cycle d'hystérésis des céramiques de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur ainsi que des films PVDF sont réalisées par Mohamed Rguiti Maitre de Conférences au laboratoire LMCPA de l'université de valenciennes et du Hainaut-Cambrésis à Maubeuge en France. Pour effectuer les mesures ferroélectriques, les céramiques sont métallisées manuellement avec de la pate d'argent et recuites à 500°C pendant 2 heures. Les mesures ferroélectriques sont effectuées sur des films PVDF libre (sans substrat) placés entre deux disques de cuivre de 13 mm de diamètre. Le montage utilisé pour cette caractérisation est le RADIANE TECHNOLOGIES, INC. Precision 10 kV HVI-SC (figure 27).

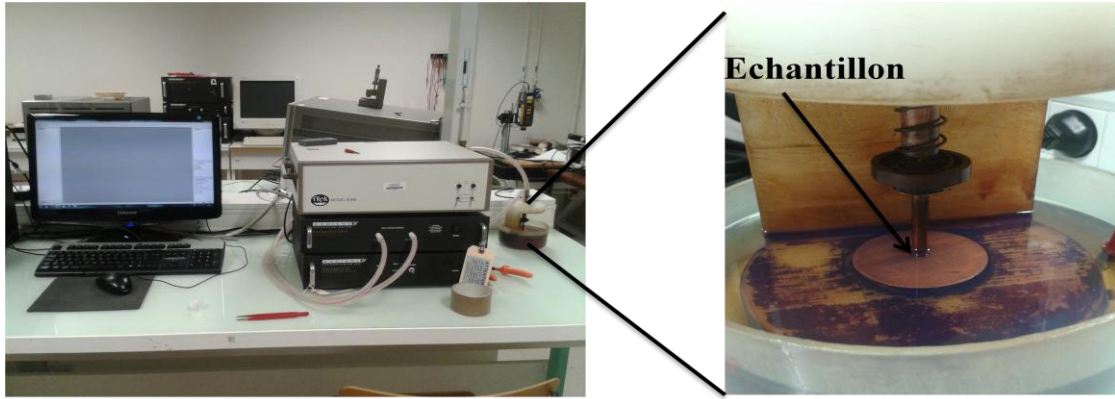


Figure 27 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures ferroélectriques au laboratoire LMCPA à Maubeuge

Références bibliographiques

- [1] J. Gao *et al.*, Scientific Reports. 7 (2017) 40916.
- [2] A. S. Arico *et al.*, Nat. Mater. 4 (2005) 366-376.
- [3] B. Chu *et al.*, Science. 313 (2006) 334-336.
- [4] W. J. Sarjenat *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 26 (1998) 1368.
- [5] G. R. Love, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 323.
- [6] X. Hao, J. Adv. Dielectr. 3 (2013) 1330001.
- [7] K. Yao *et al.*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., and Freq. Control. 58 (2011) 19568.
- [8] S. O. Kasap, Principles of electronic Materials and Devices (McGraw-Hill, 2006).
- [9] B. Chu *et al.*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 13 (2006) 1162-1169.
- [10] N. Ortega *et al.*, J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012) 445901.
- [11] A. Chauhan *et al.*, Materials. 8 (2015) 8009-8031.
- [12] A. Chauhan *et al.*, AIP Adv. 4 (2014) 087106.
- [13] M. Cianchetti *et al.*, Sens. Actuators B Chem. 142 (2009) 288-297.
- [14] E. Gorzkowski *et al.*, J. Electroceram. 18 (2007) 269-276.
- [15] N. H. Fletcher, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 253.
- [16] B. Rangarajan *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 784-788.
- [17] H. Ogihara *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1719-1724.
- [18] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 797-818.
- [19] Y. Wang *et al.*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 17 (2010) 1036-1042.
- [20] B. Chu *et al.*, Science. 313 (2006) 334-336.
- [21] N. Setter *et al.*, J. Appl. Phys. 100 (2006) 051606.
- [22] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nat. Mater. 6 (2007) 21-29.
- [23] P. Wawrzala and J. Korzekwa, Ferroelectrics. 446 (2013) 91-101.
- [24] S. Patel *et al.*, Mater. Res. Express. 1 (2014) 045502.
- [25] L. Xu *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3329-3334.
- [26] J. Gao *et al.*, Scripta Mater. 137 (2017) 114-118
- [27] R. Xu *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 13918-13923.
- [28] S. Jiang *et al.*, Ceram. Int 39 (2013) 5571-5575.
- [29] L. Zhang *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 5455-5460.
- [30] L. Xu *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3329-3334
- [31] T. Wang *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. 178 (2013) 1081-1086.
- [32] D. Fasquelle *et al.*, Sens. Actuators, A: Phys. 229 (2015) 30-35.

- [33] Azeddine Hizebry, Thèse de Doctorat, INSA Lyon. 2007.
- [34] Fatima Zahra Fadil, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine. 2012.
- [35] A. R. West. Chem. Rec. 4 (2006) 206-216.
- [36] M. M. Vijatovic *et al.*, Sci. Sinter. 40 (2008) 235-244.
- [37] X. Ning *et al.*, Ceram. Int. 38 (2012) 141-146.
- [38] W. Li *et al.*, J. Alloys Compd. 482 (2009) 137-140.
- [39] R. M. Mahani *et al.*, J. Alloys Compd. 508 (2010) 354-358.
- [40] Sonia *et al.*, Ceram. Int. 38 (2012) 1585-1589.
- [41] Q. Sun *et al.*, Ceram. Int. 42 (2016) 3170-3176.
- [42] L. Wu *et al.*, J. Alloys Compd. 688 (2016) 113-121.
- [43] Y. Zhang *et al.*, Mater. Res. Bull. 67 (2015) 70-76.
- [44] J. P. Ma *et al.*, Ceram. Int. 44 (2018) 4436-4441.
- [45] V. S. Puli *et al.*, J. Alloys Compd. 584 (2014) 369-373.
- [46] S. Yun *et al.*, Mater. Chem. Phys. 133 (2012) 487-494.
- [47] N. Baskaran and H. Chang, Mater. Chem. Phys. 77 (2003) 889-894.
- [48] S. Lee and C. A. Randall, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 111904.
- [49] J. Pokorny *et al.*, J. Appl. Phys. 109 (2011) 114110-114110.
- [50] L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 142914.
- [51] M. Chul *et al.*, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 237-239.
- [52] M.C. Chang and S. Sugihara, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 237-239.
- [53] M. R. Panigrahi and S. panigrahi, Physica B. 405 (2010) 2556-2559.
- [54] Q. Yang *et al.*, Mater. Chem. Phys. 118 (2009) 484-489.
- [55] Q. Yue *et al.*, J. Alloys Compd. 610 (2014) 276-280.
- [56] C. X. Li *et al.*, Ceram. Int. 39 (2013) 2967-2973.
- [57] C. X. Li *et al.*, Ceram. Int. 39 (2013) 8701-8708.
- [58] L. Y. Li and X. G. Tang, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 507-511.
- [59] X. Ren, Nat. Mater. 3 (2004) 91-94.
- [60] G. L. Yuan *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 122907.
- [61] Z. Y. Feng and X. Ren, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 032904.
- [62] T. Takanaka and K. I. Maruyama, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236.
- [63] S. Yun *et al.*, Mater. Lett. 63 (2009) 1883-1885.
- [64] L. Zhang *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3101-3104.
- [65] J. A. Basmajian and R. C. Devries, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 373.
- [66] J. H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1045-1048.

- [67] J. Zhang *et al.*, Mater. Chem. Phys. 111 (2008) 409-413.
- [68] L. Nedelcu *et al.*, Thin Solid Films. 519 (2011) 5811-5815.
- [69] C. Huber, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I. 2003.
- [70] X. F. Zhang *et al.*, Physica B. 410 (2013) 170-176.
- [71] C. Diao *et al.*, Ceram. Int. 42 (2016) 12639-12643.
- [72] Q. Jin *et al.*, Mater. Lett. 188 (2017) 159-161.
- [73] Y. H. Huang *et al.*, J. Alloys Compd. 701 (2017) 439-446.
- [74] H. Yang *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. (2017).
- [75] Q. Jin *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) S232-S238.
- [76] B. Liu *et al.*, J. Alloys Compd. 691 (2017) 619-623.
- [77] C. Diao *et al.*, Ceram. Int. 42 (2016) 12639-12643.
- [78] X. Tang *et al.*, Solid State Commun. 131 (2004) 163-168.
- [79] A. Jain *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 1948-1955.
- [80] N. Nanakorn *et al.*, Ceram. Int. 34 (2008) 779-782.
- [81] D. Hennings *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 539-544.
- [82] Z. Yu *et al.*, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1489-1493.
- [83] M. Aghayan *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 16141-16146.
- [84] A. Jain *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 1948-1955.
- [85] S. Mahajan *et al.*, Bull. Mater. Sci., 34 (2011) 1483-1489.
- [86] X. G. Tang *et al.*, Solid State Commun. 131 (2004) 163-168.
- [87] X. G. Tang *et al.*, Acta Mater. 52 (2004) 5177-5183.
- [88] B. Shen *et al.*, Ceram. Int. 39(2013) S9-S13.
- [89] X. P. Jiang *et al.*, Mater. Sci. Eng., A. (2006) 198-201.
- [90] T. Badapanda *et al.*, Physica B: Physics of Condensed Matter. 521 (2017) 264-269.
- [91] Y. Zhang *et al.*, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 28 (2017) 514-518.
- [92] Z. Sun *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 17096-17101.
- [93] V. S. Puli *et al.*, Integrated Ferroelectrics. 157 (2014) 139-146.
- [94] R. A. Cowley, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 159.
- [95] S. W. Mishra *et al.*, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2846-2857.
- [96] G. Vats and R. Vaish, J. Adv. Ceram. 2 (2013) 141-148.
- [97] M. A. Peña and J. L. Fierro, Chem. Inform. 101 (2001) 1981-2017.
- [98] N. Nuraje and K. Su, Nanoscale. 5 (2013) 8752-8780.
- [99] R. J. Voorhoeve *et al.*, Science. 180 (1973) 62-64.
- [100] C. C. Homes *et al.*, Science. 293 (2001) 673-676.

- [101] N. H. Fletcher *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1998) 253-258.
- [102] M. Y. Chen *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 139-144.
- [103] K. Takemura *et al.*, J. Ceram. Soc. Jpn. 34 (1995) 5224-5229.
- [104] S. Mornet *et al.*, Chem. Mater. 17 (2005) 4530-4536.
- [105] F. Zeng *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 7710-7716.
- [106] H. Yang *et al.*, J. Alloys Compd. 728 (2017) 780-787.
- [107] F. Yan *et al.*, Inorg. Chem. 56 (2017) 13510-13516.
- [108] L. Li *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. 178 (2013) 1509-1514.
- [109] A. D. Hilton *et al.*, D Appl. Phys. 29 (1996) 1321-1325.
- [110] R. P. Wang *et al.*, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1693-1701.
- [111] G. Trini *et al.*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 12 (2001) 17-20.
- [112] Q.-G. Hu *et al.*, Ceram. Int. (PartB). 40 (2014) 2529-2534.
- [113] Z.-Y. Shen *et al.*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 24 (2013) 704-710.
- [114] G. Zhao *et al.*, J. Ceram. Process. Res. 13 (2012) 310-314.
- [115] L. X. Li *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. 178 (2013) 1509-1514.
- [116] Z. Wang *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 14127-14132.
- [117] S. Chao and F. Dogan, Mater. Lett. 65 (2011) 978-981.
- [118] Z. J. Wang *et al.*, Ceram. Int. (PartA). 40 (2014) 929-933.
- [119] R. Wang *et al.*, Mater. Res. Bull. 36, 1693 (2001).
- [120] A. Tkach *et al.*, Appl. Phys. A. 79, 2013 (2004).
- [121] P. Ranson *et al.*, J. Raman Spectrosc. 36, 898 (2005).
- [122] G. F. Zhang *et al.*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26, 2726 (2015).
- [123] R. Ranjan and D. Pandey, J. phys.: Condens. Mater. 13, 4239 (2001).
- [124] R. Ranjan, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3726.
- [125] R. Ranjan *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. 11 (1999) 2233.
- [126] R. Ranjan *et al.*, J. Solid State Chem. 20 (2001) 162.
- [127] R. Ouillon *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 2079.
- [128] P. Ranson *et al.*, J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 898-911.
- [129] S. Anwar and N. P. Lalla, J. Solid State Chem. 181, 997 (2008).
- [130] S. Duan *et al.*, J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 27 (2016) 6318.
- [131] L. V. Gregor, IBM J. Res. Dev. 12 (1968) 140-162.
- [132] T. R. Jow and P. J. J. Cygan, Appl. Phys. 73 (1993) 5147-5151.
- [133] M. Rabuffi and G. Picci, Plasma Sci. IEEE Trans. 30 (2002) 1939-1942.
- [134] R. Anderson, In Industry Applications Conference, 1996. Thirty-First IAS Annual.

- [135] S. P. S. Yen *et al.*, IEEE 35th International: Cherry Hill, NJ (1992) 363-366.
- [136] C. W. Reed and S. W. Cichanowski, Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans. 1 (1994) 904-922.
- [137] H. Heywang, Colloid Polym. Sci. 254 (1976) 139-147.
- [138] Y. Zhu *et al.*, Chin. Chem. Lett. 28 (2017) 2027-2035.
- [139] B. Chu *et al.*, Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans. 13 (2006) 1162-1169.
- [140] B. Chu *et al.*, Science. 313 (2006) 334-336.
- [141] Z. Xin *et al.*, Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans. 14 (2007) 1133-1138.
- [142] B. P. Neese, Thèse de Doctorat, The Pennsylvania State University, University Park, 2009.
- [143] H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications; Marcel Dekker, Inc: New York, 1995.
- [144] J. B. Lando *et al.*, Polym. Sci. A-1 Polym. Chem. 4 (1966) 941-951.
- [145] R. Hasegawa *et al.*, H. Polym. J. 3 (1971) 600-610.
- [146] M. Kobayashi *et al.*, Macromolecules. 8 (1975) 158-171.
- [147] A. J. Lovinger, Macromolecules. 14 (1981) 322-325.
- [148] S. L. Hsu *et al.*, Macromolecules. 18 (1985) 2583-2587.
- [149] M. A. Bachmann *et al.*, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6106-6112.
- [150] K. Han and Q. Wang, Polym. Sci. 10 (2012) 811-829.
- [151] A. J. Lovinger, Science. 220 (1983) 1115-1121.
- [152] P. Martins *et al.*, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 683-706.
- [153] A. J. Lovinger, In Developments in Crystalline Polymer-1; Bassett, D. C., Ed.; Applied Science Publishers: Englewood, NJ, 1982; pp 195-273.
- [154] K. Matsushige *et al.*, Polymer. 21 (1980) 1391-1397.
- [155] P. Sajkiewicz *et al.*, Polym. J. 35 (1999) 423-429.
- [156] A. Salimi and A. A. Yousefi, Polym. Test. 22 (2003) 699-704.
- [157] A. J. Lovinger, Polymer. 21 (1980) 1317-1322.
- [158] D. Yang, D.; Chen, Y. J. Mater. Sci. Lett. 1987, 6, 599-603.
- [159] G. T. Davis, J. Appl. Phys. 49 (1978) 4998-5002.
- [160] B. A. Newman, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6095-6100.
- [161] S. Ramasundaram *et al.*, Macromol. Chem. Phys. 209 (2008) 2516.
- [162] S. Kang, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 012921.
- [163] S. Satapathy, Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 727.
- [164] L. Mengyuan, J. Mater. Chem. C. 1 (2013) 7645.

- [165] L. Mengyuan, *Nat. Mater.* 12 (2013) 433.
- [166] D. L. Chinaglia, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 785.
- [167] Y. J. Bark *et al.*, *Bull. Mater. Sci.*, 38 (2015) 1093-1098.
- [168] K. Pramod *et al.*, *Curr; Appl. Phys.* 17 (2017) 1469-1475.
- [169] M. E. Lines, A. M. Glass, Oxford, UK: Oxford Univ. Press (2001).
- [170] J. Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 217601.
- [171] A. Javadi *et al.*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 83034.
- [172] Q. Chen *et al.*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 45 (2015) 433-458.
- [173] J. Y. Hong, H. Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2256-2263.
- [174] H. W. Lee *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1556-1562.
- [175] L. Xie *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1747-1756.
- [176] W. J. Li, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 192905.
- [177] V. Tomer and C. A. Randall. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 074106.
- [178] R. J. Klein *et al.*, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 19 (2012) 1234-1238.
- [179] V. K. Thakur *et al.*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5951-5959.
- [180] C. Yang *et al.*, *Composites, Part B.* 50 (2013) 180-186.
- [181] H. L. Tang *et al.*, *Colloids Surf A.* 384 (2011) 311-317.
- [182] M. Iijima *et al.*, *Colloids Surf A.* 352 (2009) 88-93.
- [183] P. Kim *et al.*, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1001-1005.
- [184] Z. M. Dang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 112902.
- [185] K. Yu *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2519-2524.
- [186] L. Gao *et al.*, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 831-838.
- [187] G. Hu *et al.*, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 686-692.

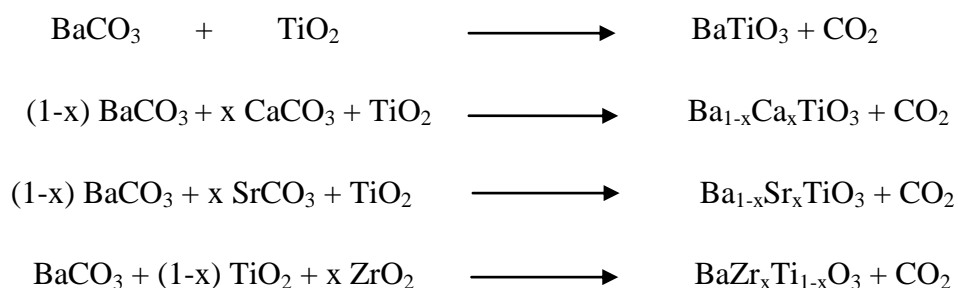
Chapitre II
Céramiques ferroélectriques dérivées du matériau
BaTiO₃

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et ferroélectriques de céramiques à base de matériaux dérivés du matériau BaTiO₃. Il s'agit des matériaux suivants : le Titanate de Baryum et de Calcium (BCT), le Titanate de Baryum et de Strontium (BST) et le Titanate de Baryum et de Zirconium (BZT). Les matériaux BCT et BST ont été obtenus par substitution du Baryum au niveau des sites cristallographiques A par le Calcium et le Strontium respectivement, tandis que le matériau BZT a été obtenu par substitution du Titane par le Zirconium au niveau des sites cristallographiques B. Les différents taux de substitution au niveau des sites A et B ont été choisis de façon à ce que chaque matériau synthétisé présente à la température ambiante un comportement électrique déterminé dans le but d'étudier les propriétés diélectriques et ferroélectriques de ces matériaux dans les trois états électriques : ferroélectrique, paraélectrique et relaxeur. Ainsi, le matériau BCT avec un taux de substitution de 50% de Ca est à l'état ferroélectrique [1], tandis que le matériau BST avec un taux de substitution de 40% en Sr est à l'état paraélectrique [2-3]; le matériau BZT avec un taux de substitution de 50% en Zr est à l'état relaxeur [4-5].

II. Synthèse des céramiques

Les céramiques ferroélectriques à base des matériaux BT, BCT, BST et BZT ont été élaborées par la méthode de la réaction solide présentée dans le chapitre I. Les précurseurs utilisés sont les carbonates BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃ et les oxydes ZrO₂ et TiO₂. Les matériaux sont élaborés selon les réactions suivantes :



Les poudres broyées sont calcinées suivant le cycle thermique présenté dans la figure 1. Les pastilles de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur et de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur sont mises en forme et frittées suivant le cycle thermique présenté dans la figure 2. L'optimisation des paramètres thermiques : températures et durées, a été préalablement effectuée dans la thèse de A. Aoujgal [5].

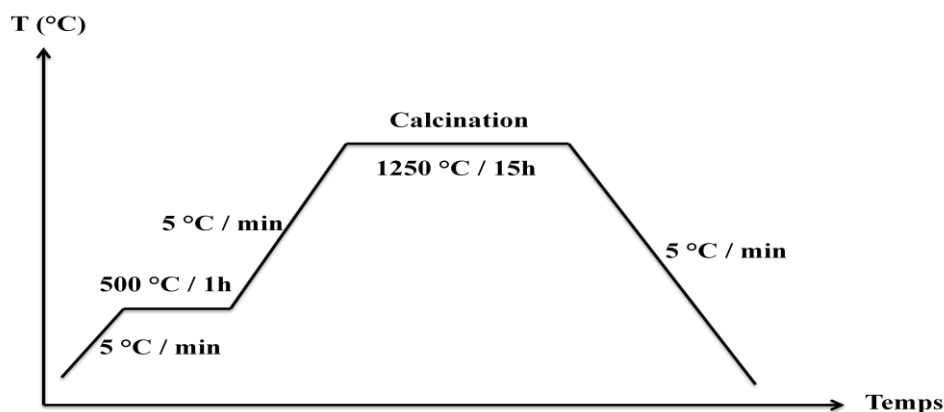


Figure 1 : Cycle thermique de calcination des poudres ferroélectriques

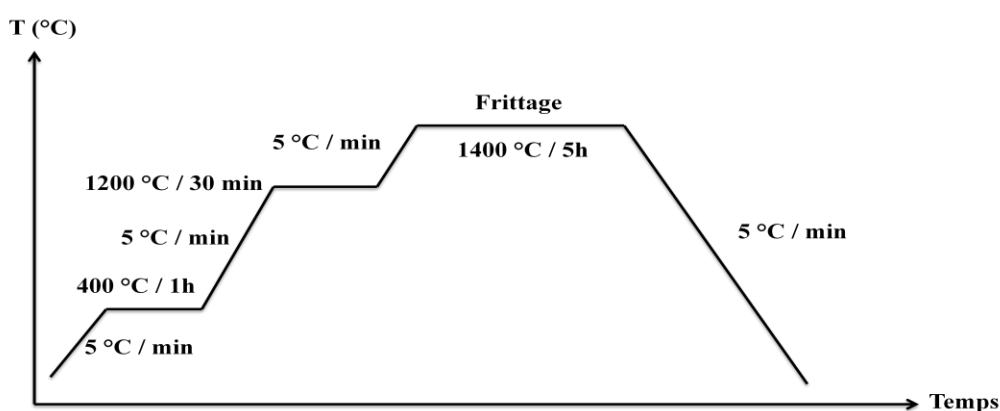


Figure 2 : Cycle thermique de frittage des céramiques ferroélectriques

III. Le matériau parent BaTiO₃

III.1. Etude cristallographique

La caractérisation du matériau par diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier la structure cristalline des phases préparées et de s'assurer de leur pureté. La figure 3 représente les diagrammes de DRX à température ambiante du matériau BaTiO₃ (BT) sous forme de poudres calcinées pendant 15 heures aux températures suivantes : 1200°C, 1250°C et 1350°C. Les intensités sont exprimées en unités arbitraires. Tous les pics caractéristiques de la phase pérovskite (001)/(100), (110), (111), (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220) sont observés, en bon accord avec les fichiers ICDD (International Center Diffraction Data) Réf. 00-005-0626. Le dédoublement des pics (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220) met en évidence la structure quadratique du matériau BT [6] suivant le groupe d'espace P4mm [7]. Ces pics sont intenses et très étroits, suggérant ainsi une bonne cristallinité de la poudre. Cette cristallinité est plus marquée pour la température de calcination 1250°C,

puisque la taille des cristallites calculée par la formule de Debye-Scherrer (II – 1) [8] est de 36 nm à 1200°C, de 48 nm à 1250°C et de 25 nm à 1350°C.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II} - 1)$$

β : largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) (en radian)

θ : angle de diffraction de Bragg (en degré)

λ : longueur d'onde des rayons X incidents (1.5406 Å)

k : Facteur de forme (=0.9)

Par ailleurs, aucun pic significatif dû à des phases secondaires et/ou à des oxydes n'ayant pas réagi n'est observé, montrant ainsi que les phases obtenues sont pures.

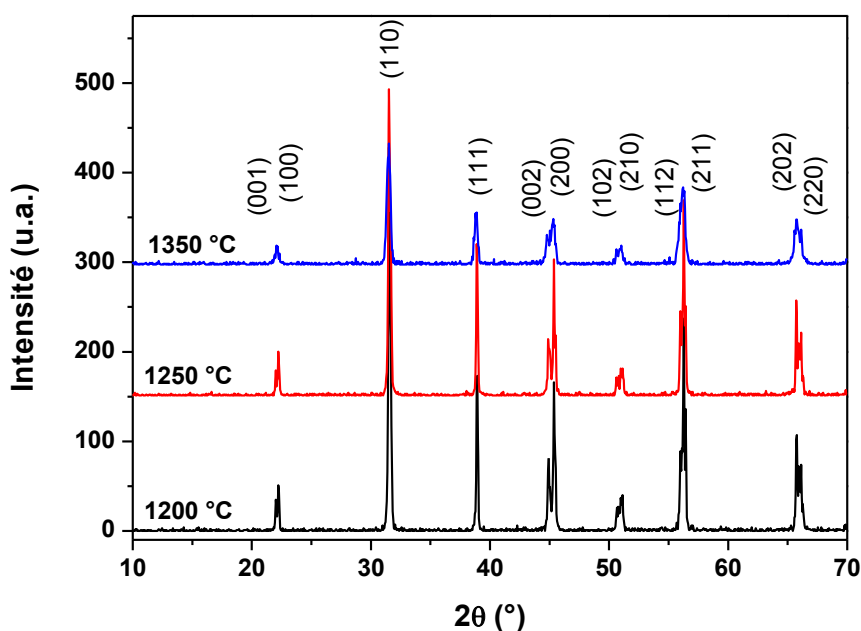


Figure 3 : Diffractogramme de la poudre BaTiO₃ calcinée pendant 15 h à 1200°C, 1250°C et 1350°C

Les paramètres de maille a, b et c ont été calculés à l'aide du logiciel Celref (Graphical Unit Cell refinement) [9]. Le tableau 1 présente leurs valeurs pour les trois températures de calcination considérées. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [10]. On constate néanmoins une diminution de ces valeurs à la température de 1350°C en lien probablement avec la diminution de la taille des cristallites à cette température. Ceci peut-être lié aux défauts de structure à très haute température. A haute température il peut se produire un reflux, des impuretés ou des gaz piégés peuvent sortir. Ainsi, des variations dans la maille causées par des contraintes (températures élevées) entraînent également l'élargissement des pics de diffraction. Par conséquent, la taille des cristallites diminue.

T _{calcination} (°C)	a=b (Å)	c (Å)	α=β=γ (°)	V (Å) ³
1200	3.9946	4.0375	90	64.43
1250	3.9961	4.0407	90	64.53
1350	3.9853	4.0217	90	63.87

Tableau 1 : Paramètres de maille des poudres de BaTiO₃ calcinées à 1200°C, 1250°C et 1350°C

Le tableau 2 indique les valeurs du retrait, des densités théorique et expérimentale et de la compacité de la céramique BaTiO₃. Le détail de ces calculs est indiqué dans le chapitre 1 (paragraphe III.1.1.c). Les densités théorique et expérimentale sont en accord avec la littérature [11].

T _{cal} (°C)	Retrait Φ (%)	ρ _{th} (g/cm ³)	ρ _{exp} (g/cm ³)	Compacité (%)
1250 °C	10.33	6.01	5.76	96

Tableau 2 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacité de la céramique BaTiO₃ calcinée à 1250°C/15 h

III.2. Etude microstructurale

La caractérisation microstructurale des céramiques BaTiO₃ a été effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) par l'équipe du professeur Luis-Cadillon Costa au laboratoire I3N de l'université d'Aveiro au Portugal.

La figure 4 montre les images de surface de la céramique BaTiO₃, synthétisée par voie solide et frittée à une température de 1400°C pendant 5 heures [5], avec deux agrandissements : 50 μm (a) et 2 μm (b). Les deux images montrent une microstructure homogène et assez dense. La figure 4b montre que la céramique est constituée de grains bien définis et bien soudés les uns aux autres avec une distribution uniforme. La taille moyenne des grains mesurée, à l'aide du logiciel MagniSci [12], est d'environ 3 μm [13].

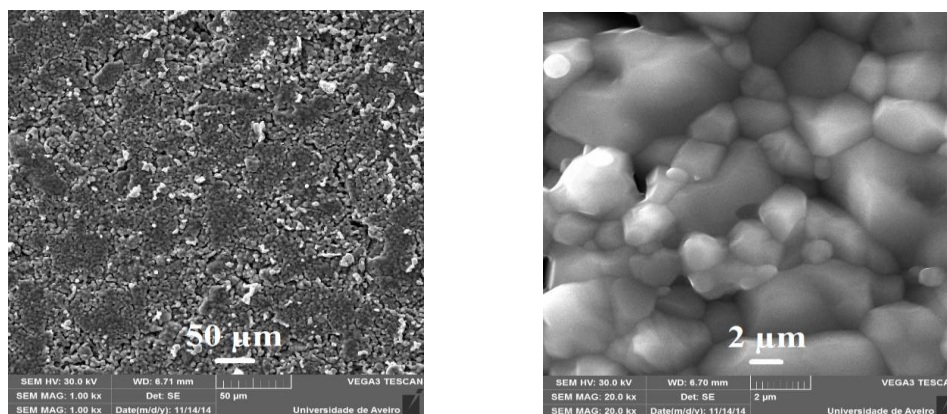


Figure 4 : Images MEB de surface de la céramique BaTiO₃ synthétisée par voie solide

III.3. Caractérisations diélectriques

III.3.1. Mesures à l'ambiante

L'étude diélectrique à température ambiante des céramiques BaTiO₃ de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur a été réalisée dans la gamme de fréquence [100 Hz-1 MHz] à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4284A. Pour former un condensateur plan, les deux faces parallèles de la céramique ont été recouvertes d'électrodes conductrices à l'aide de pâte d'argent puis recuites à 500 °C pendant 2 heures.

La figure 5 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques BaTiO₃, synthétisées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales de BT, en fonction de la fréquence à température ambiante. Toutes les céramiques sont frittées à 1400°C pendant 5 heures [5]. Pour les trois céramiques, la permittivité diélectrique ϵ' diminue de 12% environ entre 100 Hz et 10 kHz. Cette diminution est due probablement aux différentes polarisations : électronique, ionique, dipolaire et charge d'espace et principalement aux mouvements des parois des domaines ferroélectriques sous l'effet du champ électrique sinusoïdal d'excitation [14]. La permittivité diélectrique se stabilise à partir de 10 kHz à environ 1500 pour la voie solide, 1600 pour la voie sol-gel et 1700 pour la céramique préparée à partir de poudres commerciales. Les différences constatées au niveau des permittivités diélectriques peuvent s'expliquer par une meilleure compacité de la céramique préparée à partir de poudres commerciales, suivie par celle de la voie sol-gel. La valeur de ϵ' pour la céramique préparée à partir de poudres commerciales est en accord avec celle obtenue par X. Ning *et al.* [14]. En outre, la valeur de ϵ' pour la céramique préparée par voie sol-gel est plus élevée à celle obtenue par W. Li *et al.* [15]. En revanche, la valeur de ϵ' pour la céramique préparée par voie solide est faible à celle obtenue par T. Wang *et al.* [11], mais elle

est mieux à celle obtenue dans la thèse de A. Aoujgal [5]. Cette stabilité est intéressante pour des applications en électronique.

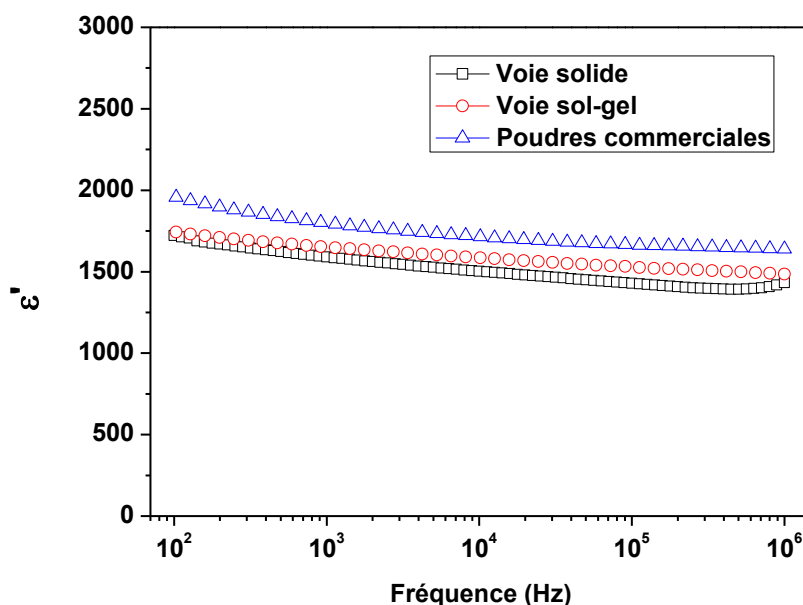


Figure 5 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique BaTiO₃, préparée par voie solide, sol-gel et à partir de poudres commerciales en fonction de la fréquence

La figure 6 montre l'évolution de la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ des céramiques BaTiO₃, synthétisées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales de BT, en fonction de la fréquence à température ambiante. Toutes les céramiques sont frittées à 1400°C pendant 5 heures [5]. Pour les trois céramiques, la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ diminue en fonction de la fréquence jusqu'à 20 kHz pour BT préparé par voie solide et jusqu'à 200 kHz pour les céramiques BT préparées par voie sol-gel et à partir de poudres commerciales. Cette diminution est probablement liée à la contribution de conduction ionique, ce qui entraîne une polarisation de charge d'espace en basses fréquences [16]. La céramique préparée par voie sol-gel montre une tangente de pertes de 0.02 à partir d'une fréquence de 170 kHz, qui en accord avec celle obtenue par M. Saleem *et al.* [17]. En outre, La céramique préparée à partir de poudres commerciales présente la tangente de pertes la plus faible de 0.011 à partir d'une fréquence de 150 kHz. Cette valeur de $\text{tg}\delta$ est en bonne concordance à celle obtenue par J-P. Ma *et al.* [18] et par L. Wu *et al.* [19].

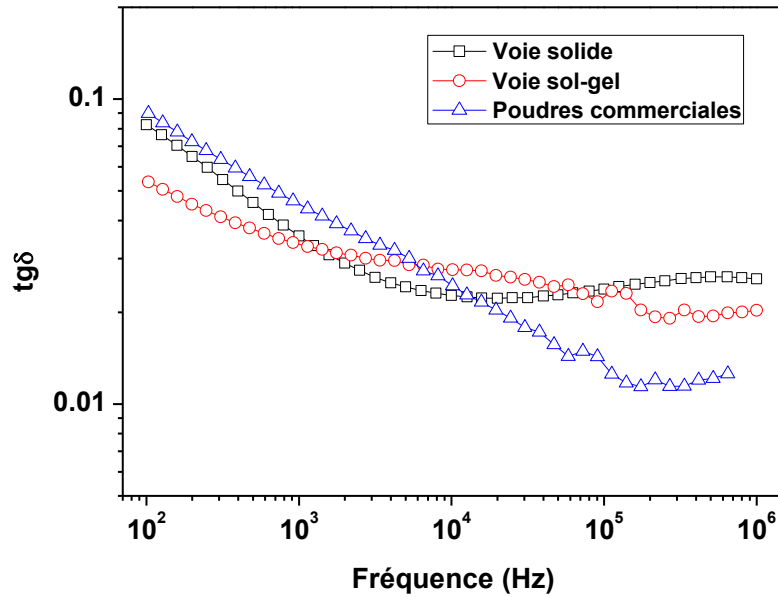


Figure 6 : Evolution de la tangente de pertes $tg\delta$ de la céramique BaTiO₃, préparée par voie solide, sol-gel et à partir de poudres commerciales en fonction de la fréquence

III.3.2. Mesures en température

L'étude diélectrique en fonction de la température, des céramiques BaTiO₃ de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, préparées par voie solide, a été réalisée dans la gamme de températures [-175°C à + 230°C] et dans la gamme de fréquences [1 kHz-1 MHz].

La figure 7 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' à basse température et à différentes fréquences : 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

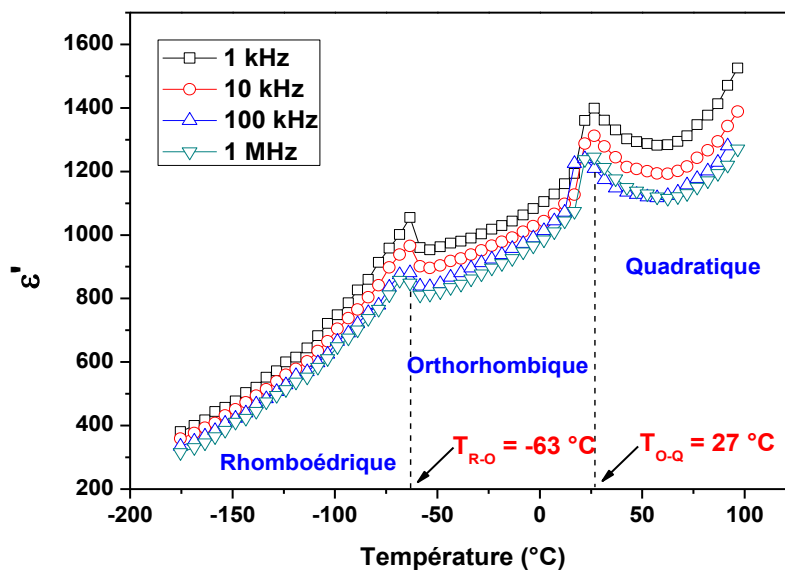


Figure 7 : Evolution en fonction de la température et à différentes fréquences de la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO₃ élaborée par voie solide

Le matériau BT présente deux transitions correspondant à des changements de structure cristallographique : Il s'agit de la transition Rhomboédrique-Orthorhombique et de la transition Orthorhombique-Quadratique observées respectivement aux températures $T_{R-O}=63^{\circ}\text{C}$ et $T_{O-Q}=27^{\circ}\text{C}$ en accord avec la littérature [20].

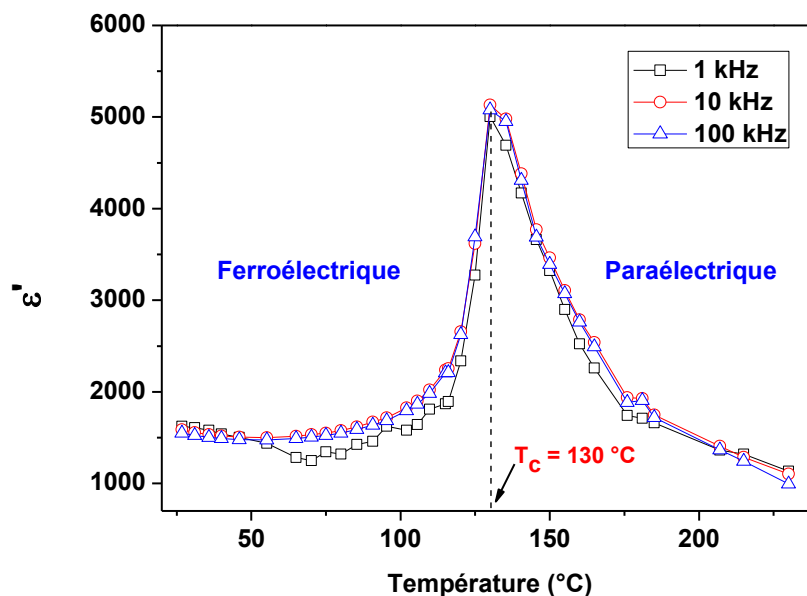


Figure 8 : Evolution en fonction de la température et à différentes fréquences de la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO₃ élaborée par voie solide

La figure 8 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' à haute température et à différentes fréquences : 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz. Le matériau BT a un comportement ferroélectrique classique car la température de transition de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique est indépendante de la fréquence. Cette transition de phase correspond au changement de la structure quadratique à la structure cubique. La permittivité diélectrique maximale ($\epsilon' \sim 5000$) est observée à la température de Curie $T_c = 130^{\circ}\text{C}$, cette valeur étant en bon accord avec les résultats de la littérature [6,21].

III.4. Caractérisations ferroélectriques

La figure 9 montre l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à la température ambiante et à une fréquence de 10 Hz des céramiques BaTiO₃ préparées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales frittées toutes à 1400°C pendant 5 heures.

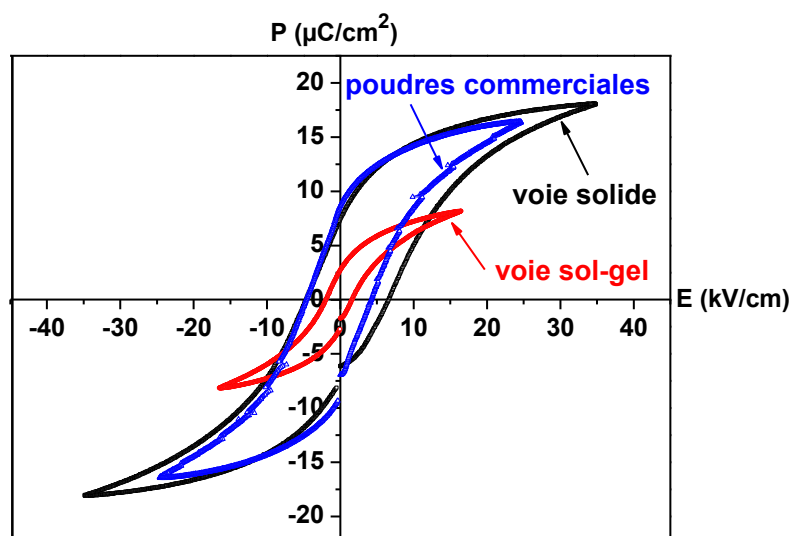


Figure 9 : Cycles ferroélectriques à l'ambiante et à 10 Hz des céramiques BaTiO₃

Sous l'application d'un champ électrique externe, les domaines ferroélectriques s'orientent suite aux déplacements de leurs parois. Ainsi, le cristal devient mono-domaine avec une polarisation maximale P_m obtenue pour un champ électrique maximal E_m . La figure 9 montre une dépendance non-linéaire sous forme de cycle d'hystérésis entre la polarisation du matériau et le champ électrique appliqué correspondant à un processus de charge et de décharge électrique du condensateur [22]. Les trois cycles d'hystérésis obtenus montrent que les trois céramiques du matériau BaTiO₃ sont bien à l'état ferroélectrique classique à l'ambiante [23]. Pour le matériau BT préparé par voie solide, les résultats de l'étude ferroélectrique sont cohérents avec ceux de la permittivité diélectrique en fonction de la température. En effet, ces deux études mettent bien en évidence le comportement ferroélectrique classique à la température ambiante du matériau BT [24].

D'après la figure 9, les cycles ferroélectriques des trois céramiques BaTiO₃ ont des surfaces différentes : Les céramiques BT préparées par voie solide et à partir de poudres commerciales ont des surfaces voisines, tandis que celle de la céramique préparée par voie sol-gel est nettement plus faible. Le tableau 3 présente les valeurs des paramètres ferroélectriques des cycles d'hystérésis des trois céramiques BT : la polarisation maximale P_m , la polarisation rémanente P_r , le champ électrique maximal E_m et le champ coercitif E_c .

Matériau	P _m (μC/cm ²)	P _r (μC/cm ²)	E _m (kV/cm)	E _c (kV/cm)
BT voie solide	18.5	7.85	35	5.79
BT à partir de poudres commerciales	16.40	8.70	25	4.16
BT sol-gel	8.16	2.71	16	1.60

Tableau 3 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT préparées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales

La céramique préparée par voie solide présente la polarisation maximale P_m et le champ électrique maximal les plus élevés : 18.5 μC/cm² et 35 kV/cm. Ces deux valeurs sont dans l'ordre de grandeur de celles obtenues dans la littérature [18-19]. Les polarisations rémanentes P_r des céramiques préparées par voie solide et à partir de poudres commerciales sont voisines (~8 μC/cm²), en accord avec celles de la littérature [11,19]. Cependant, elles sont faibles à celles obtenue pour une céramique à base de plomb PZT [25]. Tandis que celle de la céramique préparée par voie sol-gel est plus faible (~2.71 μC/cm²). Ces différences de valeurs de polarisations rémanentes peuvent être attribuées aux joints de grains qui possèdent une permittivité diélectrique moins importante dans le cas de la céramique préparée par voie sol-gel [14]. Par ailleurs, le champ coercitif de la céramique BT préparée par voie sol-gel (1.6 kV/cm), est plus faible que celui des deux autres céramiques (5.79 et 4.16 kV/cm). Ceci peut être attribué à l'augmentation de la taille des grains de la céramique BT préparée par voie sol-gel comparativement aux deux autres céramiques [26-24]. Chaque céramique préparée du matériau BT présente un champ électrique maximal appliqué (tableau 3). Cette limite du champ électrique appliqué est liée à la rigidité diélectrique du matériau, qui dépend d'un grand nombre de paramètres parmi lesquels la température, la durée de mise sous tension, la géométrie de l'échantillon, la pureté du matériau, ses défauts de structure et microstructure, la nature et la forme des électrodes. Cette grande variété de mécanismes pouvant conduire à la destruction du matériau [25].

Le tableau 4 indique les densités d'énergies W_c, W_d et W_{loss} ainsi que l'efficacité de stockage énergétique η des trois céramiques BaTiO₃ préparées par les trois méthodes de synthèse à l'aide des formules suivantes [27]:

$$W_c = \int_0^{P_m} E dP \quad , \quad W_d = \int_{P_r}^{P_m} E dP \quad , \quad W_{loss} = W_c - W_d$$

W_c et W_d sont respectivement la densité d'énergie acquise par le condensateur lors de sa charge et la densité d'énergie stockée par le condensateur. W_{loss} est la densité de pertes d'énergies.

L'efficacité de stockage énergétique est donnée par la relation [28]:

$$\eta = \frac{W_d}{W_d + W_{loss}} = \frac{W_c}{W_d}$$

Matériau	W_c (J/cm ³)	W_d (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
BT voie solide	0.288	0.139	0.149	48
BT à partir de poudres commerciales	0.279	0.090	0.189	32
BT voie sol-gel	0.064	0.032	0.032	50

Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité énergétique de céramiques BaTiO₃

La densité d'énergie la plus élevée est obtenue pour la céramiques BT préparée par voie solide (0.139 J/cm³). Néanmoins, elle présente la densité de pertes d'énergies la plus élevée (0.149 J/cm³). Tandis que l'efficacité de stockage énergétique la plus élevée (50%) est obtenue pour la céramique préparée par voie sol-gel, car cette dernière présente de faibles pertes d'énergie ($W_{loss}=0.032$ J/cm³). Les valeurs de W_d et de η que nous avons obtenues pour la céramique BT préparée par voie solide sont comparables à celles de la littérature [11,18].

IV. Le matériau Ba_{1-x}Ca_xTiO₃

IV.1. Etude cristallographique

Les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (BCT) ($x = 0, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ et 0.7) calcinées à 1250°C pendant 15 heures sont représentés sur la figure 10.

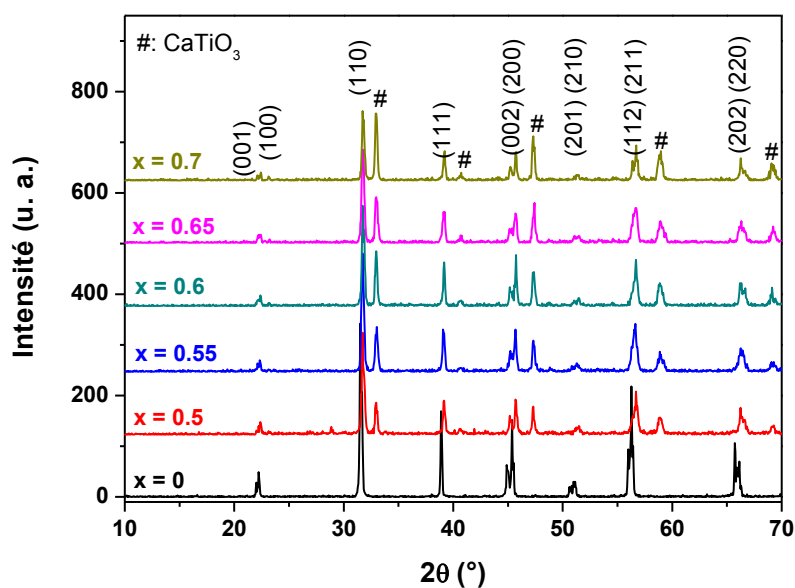


Figure 10 : Diagramme DRX des poudres de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ calcinées à 1250°C pendant 15h

D'après la littérature, le diagramme de phase binaire du système BaTiO₃-CaTiO₃ montre la limite de la solubilité du calcium dans les sites-A du matériau BaTiO₃ à $x \sim 0.25$ (25 mol%) [29]. Les diagrammes obtenus pour $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ et 0.7 montrent la coexistence de deux phases : quadratique (BaTiO₃) et orthorhombique (CaTiO₃) [30-31]. Ces deux phases sont retrouvées également pour des taux de calcium plus faibles ($x=0.3$) [32]. Les pics quadratiques correspondant à la structure pérovskite du matériau BaTiO₃ sont observés pour toutes les valeurs de x . Les compositions sont indexées par les plans: (001)/(100), (110), (111), (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220) confirmés par les fichiers ICDD (International Center Diffraction Data) Réf. 01-081-0042 suivant le groupe d'espace P4mm. Les pics (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220) confirme que la structure cristalline est quadratique. Les pics orthorhombiques de la deuxième phase correspondant au CaTiO₃ (Réf. 00-042-0423) sont observés pour les compositions $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ et 0.7 . Ils sont situés au niveau des angles $2\theta = 23.10^\circ, 32.96^\circ, 40.70^\circ, 47.28^\circ, 58.97^\circ, 69.15^\circ$. Ce diagramme montre des pics intenses et étroits mettant ainsi en évidence la bonne cristallinité des échantillons. L'intensité des pics orthorhombiques augmente avec le taux de calcium dans la composition en accord avec des résultats de la littérature [33]. La position des pics quadratique 2θ se déplace légèrement vers les angles élevés avec l'augmentation du taux de Calcium dans la composition, car les ions Ca²⁺ (0.99 Å) sont de taille plus petite que celle des ions Ba²⁺ (1.61 Å). De ce fait, le volume de maille diminue avec l'augmentation du taux de Ca dans la composition.

Le tableau 5 présente les paramètres de maille, la taille des cristallites et la densité théorique des poudres de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 0, 0.5, 0.6, 0.7).

Matériau	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å ³)	D (nm)	ρ_{th} (g/cm ³)
BT	3.9961	4.0407	90	64.53	28	6.01
BCT0.5	3.9696	4.0142	90	63.25	28	4.84
BCT0.6	3.9702	4.0113	90	63.23	39	4.59
BCT0.7	3.9552	4.0151	90	62.81	39	4.36

Tableau 5 : Paramètres de maille, taille des cristallites et densité théorique des poudres de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7)

On constate une discontinuité de la taille des cristallites à partir de x=0.6 en accord avec les résultats de la littérature [33], probablement en lien avec le problème de solubilité du CaTiO₃ dans le BaTiO₃ à partir de x=0.6. En revanche, la densité théorique diminue avec l'augmentation du taux de calcium dans la composition. Les valeurs de densités théoriques calculées sont en accord avec les fichiers ICDD du logiciel HighScore [34].

IV.2. Etude microstructurale

La figure 11 montre la microstructure des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ pour x=0.5, 0.6 et 0.7, synthétisées par voie solide et frittées à 1400°C pendant 5 heures [5]. Les images MEB montrent la surface des céramiques avec deux échelles : 50 µm et 2 µm. On voit une microstructure assez homogène et assez dense, avec une distribution uniforme des grains dont la taille moyenne est déterminée par la méthode d'interception en ligne des grains à l'aide du logiciel Magnisci.

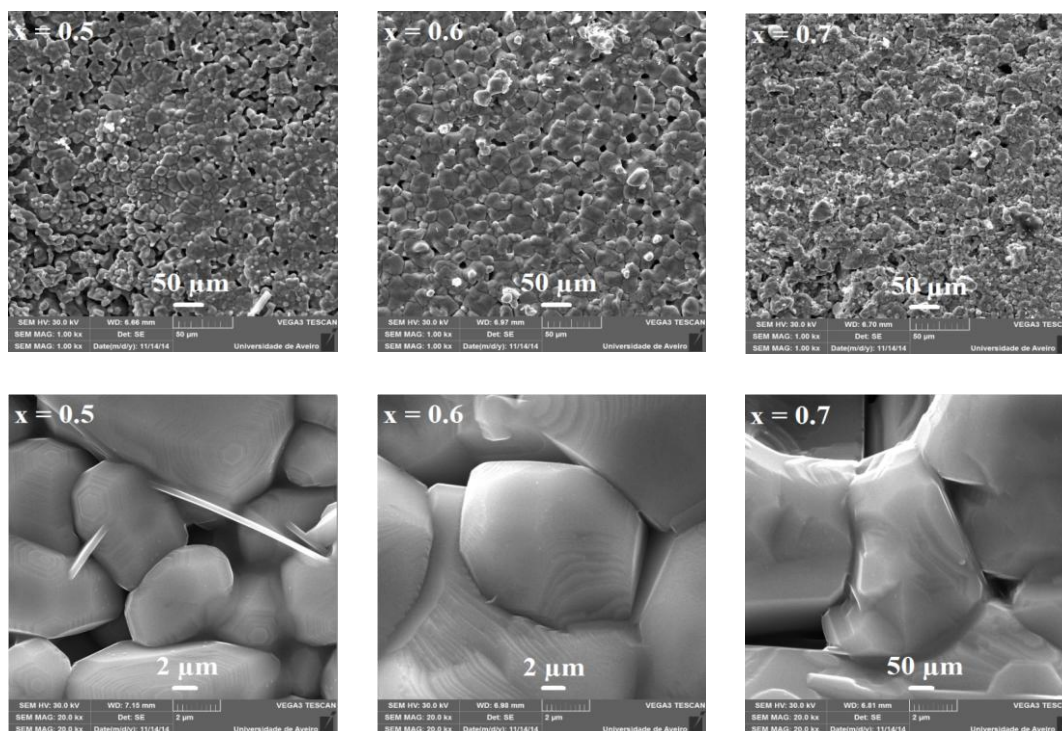


Figure 11 : Images MEB de surface des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0.5, 0.6 et 0.7)

Le tableau 6 montre les valeurs de la taille moyenne des grains pour x = 0.5, 0.6 et 0.7. La taille moyenne des grains augmente avec le taux de calcium dans la composition avec un maximum pour x=0.6. Ceci peut être lié à l'augmentation de l'insolubilité du calcium dans le BT à partir de cette composition. Une évolution similaire a été publiée dans la littérature pour des taux de calcium plus bas (~0.15) [35].

Matériaux	Taille des grains (μm)
BaTiO ₃	3
Ba _{0.5} Ca _{0.5} TiO ₃	9
Ba _{0.4} Ca _{0.6} TiO ₃	14
Ba _{0.3} Ca _{0.7} TiO ₃	11

Tableau 6 : Taille moyenne des grains des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0.5, 0.6, 0.7)

IV.3. Caractérisations diélectriques

IV.3.1. Mesures à l'ambiante

La figure 12 montre l'évolution en fonction de la fréquence et à température ambiante de la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques BT, BCT0.5, BCT0.6 et BCT0.7, synthétisées par voie solide et frittées à 1400°C pendant 5 heures.

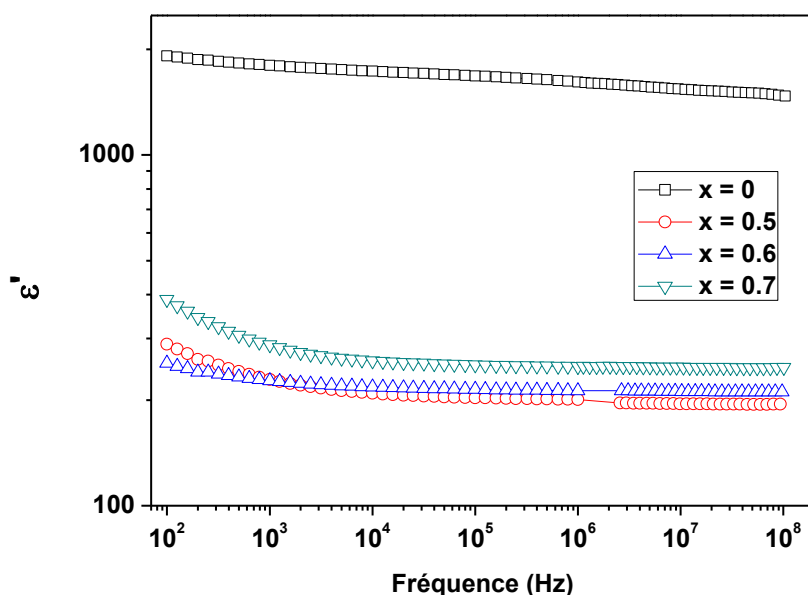


Figure 12 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.5, 0.6$ et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante

Les céramiques montrent une permittivité diélectrique assez stable sur une large gamme de fréquence: de 1 kHz à 100 MHz. La substitution du baryum par le calcium entraîne une diminution nette de la permittivité diélectrique. Par exemple, à une fréquence de 100 kHz, la valeur de ϵ' passe de 2000 à 200. Cette diminution peut-être attribuée à la contribution plus faible des ions Ca^{2+} à la permittivité diélectrique du matériau en raison de leur rayon ionique (0.99 Å) plus faible que celui des ions Ba^{2+} (1.61 Å), comme cela a été rapporté pour l'étude d'autres matériaux dans la littérature [36].

La figure 13 montre l'évolution des pertes diélectriques des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 0.5, 0.6$ et 0.7) en fonction de la fréquence et à température ambiante.

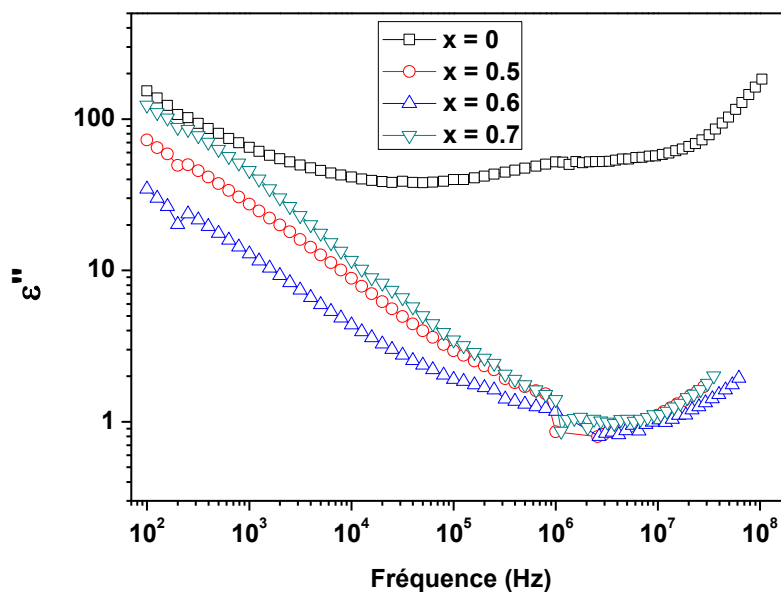


Figure 13 : Evolution des Pertes diélectriques des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante

On constate que la substitution du Ba par le Ca réduit considérablement les pertes diélectriques ϵ'' . A titre d'exemple, $\epsilon''=26$ à 1 kHz à $\epsilon''=1$ à 100 MHz. Néanmoins, les pertes augmentent légèrement au-delà de 100 MHz.

La figure 14 montre l'évolution de la tangente des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante.

La substitution du baryum par le calcium réduit la tangente de pertes à partir d'une fréquence de 6 kHz pour x=0.6 et à partir de 50 kHz pour x=0.5 et x=0.7. Les trois céramiques BCT montrent une tangente de pertes diélectrique $\text{tg}\delta$ inférieures à $4 \cdot 10^{-3}$ entre 1 MHz et 10 MHz. X. N. Zhu *et al.* [37] ont montré qu'à partir d'une fréquence de 100 kHz, la substitution du Ba par le Ca réduit significativement la valeur de $\text{tg}\delta$. Au-delà de 10 MHz, la tangente de pertes augmente pour atteindre une valeur de 0.016 à une fréquence de 100 MHz. Cette augmentation est due à la conductivité alternative élevée du matériau en haute fréquence.

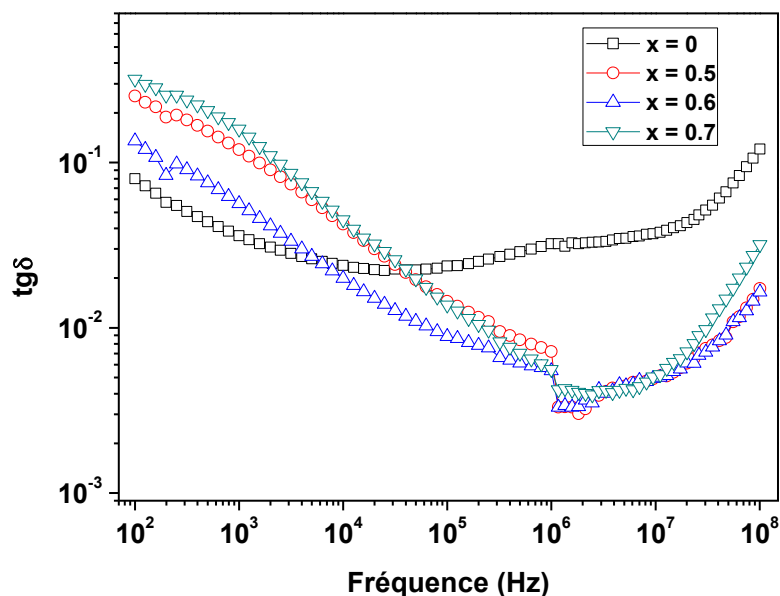


Figure 14 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.5, 0.6 et 0.7) en fonction de la fréquence à température ambiante

IV.3.2. Mesures en température

Les figures 15 et 16 montrent les évolutions de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de la céramique Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃ (BCT0.5) en fonction de la température et à différentes fréquences: 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

Le matériau BCT0.5 présente un changement de structure cristalline Quadratique-Cubique, observée à la température de Curie $T_c = 120$ °C. La substitution du baryum par le calcium diminue la température de Curie, ainsi que le maximum de la permittivité diélectrique en accord avec les résultats de la littérature [31,38]. La permittivité diélectrique maximale ϵ'_m est obtenue à la température de Curie et vaut environ 1000. Cette transition correspond au passage du matériau de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique.

Le changement de phase cristalline (quadratique-cubique) de la céramique BCT0.5 est également mis en évidence par l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température (figure 16). En effet, les pics observés à des fréquences de 10 kHz et 100 kHz se produisent à la température de Curie, de façon similaire à ceux observés pour la permittivité diélectrique (figure 15).

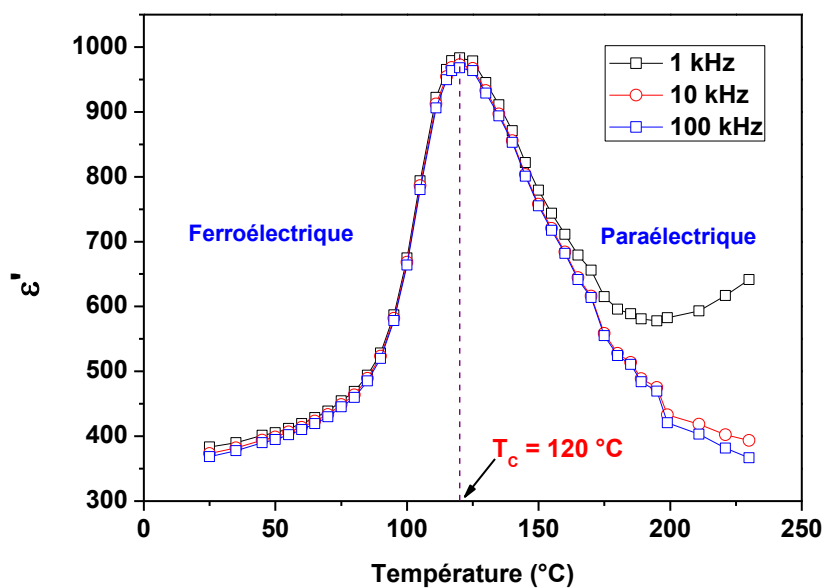


Figure 15 : Evolution de la permittivité diélectrique de la céramique Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃ en fonction de la température à différentes fréquences

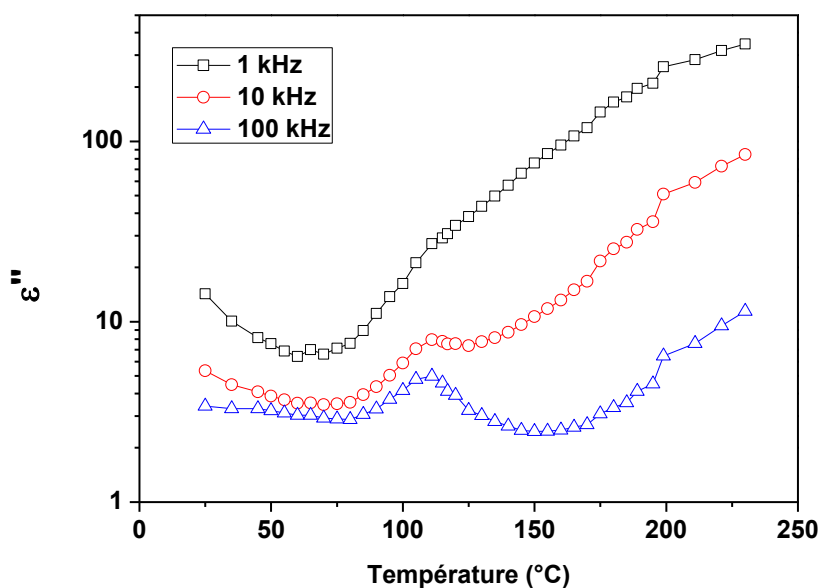


Figure 16 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃ en fonction de la température à différentes fréquences

IV.4. Caractérisations ferroélectriques

La figure 17 montre la polarisation de la céramique BCT0.5 en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante et à une fréquence de 10 Hz.

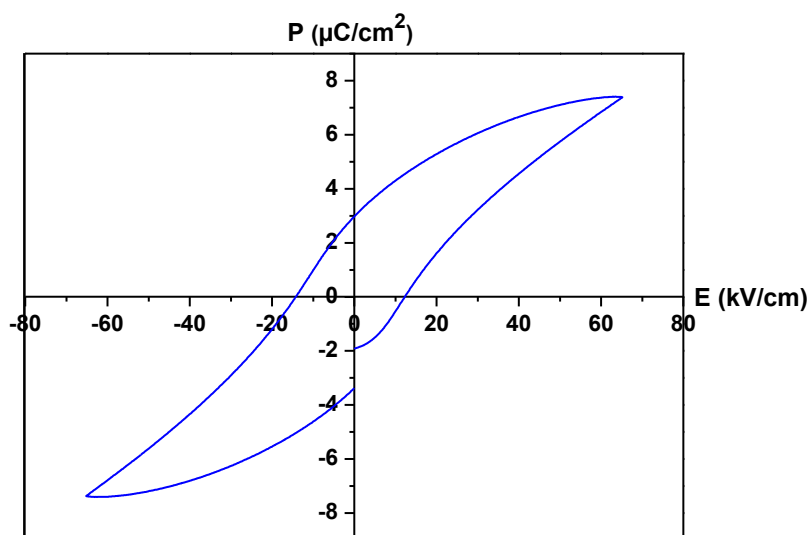


Figure 17 : Cycle ferroélectrique à température ambiante et à 10 Hz de la céramique Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃

Les mesures ferroélectriques montrent un cycle d'hystérésis de type ferroélectrique classique, confirmant que la céramique est bien à l'état ferroélectrique à la température ambiante, en accord avec l'évolution de la permittivité diélectrique de la céramique en fonction de la température (figure 15).

Le tableau 7 présente les paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BCT0.5.

Matériau	P _m (µC/cm ²)	P _r (µC/cm ²)	E _m (kV/cm)	E _c (kV/cm)
BaTiO ₃	18.5	7.85	35	5.79
Ba _{0.5} Ca _{0.5} TiO ₃	7.35	2.88	65	12

Tableau 7 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BCT0.5 à l'ambiante

La polarisation maximale P_m (7.35 µC/cm²) et la polarisation rémanente P_r (2.88 µC/cm²) sont nettement inférieures à celles du matériau BT préparé par voie solide (18.5 µC/cm² et 7.85 µC/cm²). Ceci est probablement lié à la diminution de la permittivité diélectrique ε' du matériau après substitution du baryum par le calcium au niveau des sites-A. A noter que dans la littérature, la polarisation rémanente P_r augmente lorsque la composition en calcium comprise entre x=0.1 et x=0.25 [37]. En revanche, le champ électrique maximal appliqué à la céramique BCT0.5 (65 kV/cm) est pratiquement deux fois plus élevé que celui appliqué à la céramique BT (35 kV/cm). Ceci peut s'expliquer par les pertes diélectriques (ε'' et tgδ) nettement plus faibles pour la céramique BCT0.5 (figures 13 et 14) [37]. Il peut aussi avoir un lien avec la résistance d'isolation accrue puisque la substitution du calcium dans la composition peut inhiber la réduction des ions Ti [37-39]. A noter que dans la littérature, un

champ électrique maximal de 70 kV/cm a été mis en évidence concernant des céramiques avec une composition en calcium $x=0.3$ [40].

V. Le matériau Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃

V.1. Etude cristallographique

La figure 18 représente les diffractogrammes de rayons X à température ambiante des poudres de BaTiO₃ (BT) et Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST0.4) calcinées à 1250°C pendant 15 heures.

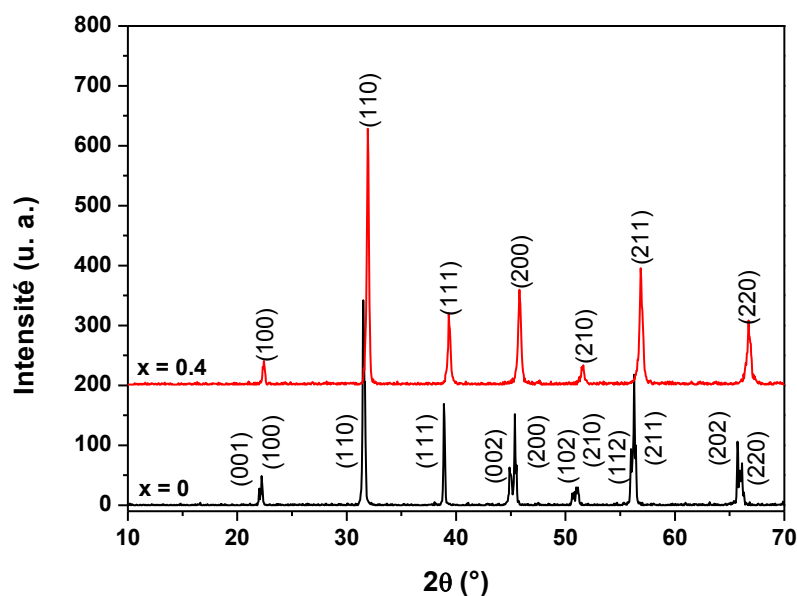


Figure 18 : Diagramme DRX des poudres de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0, 0.4) calcinées à 1250°C pendant 15h

Les pics observés pour le matériau BT montrent une structure quadratique suivant le groupe d'espace P4mm. Il s'agit des plans cristallins: (001)/(100), (110), (111), (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220), tandis que les pics: (100), (110), (111), (200), (210), (211) et (220) observés pour le matériau BST0.4 mettent en évidence une structure pérovskite cubique suivant le groupe d'espace Pm-3m [41-42]. Ces pics sont en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-034-0411. Ce diagramme montre des pics intenses et étroits mettant ainsi en évidence une bonne cristallinité des poudres. On n'observe aucun pic significatif dû à des phases secondaires. La position des pics se déplace légèrement vers les angles 2θ élevés pour le matériau BST0.4, car les ions Sr²⁺ (1.44 Å) sont de taille petite que celle des ions Ba²⁺ (1.61 Å), en accord avec des résultats de la littérature [43].

Le tableau 8 présente les paramètres de maille, la taille des cristallites et la densité théorique des matériaux BT et BST0.4.

Matériau	Structure	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V (Å ³)	D (nm)	ρ_{th} (g/cm ³)
BT	Quadratique	3.9961	4.0407	90	64.53	28	6.01
BST0.4	Cubique	3.9631	3.9631	90	62.25	42	5.69

Tableau 8 : Paramètres de maille, taille des cristallites et densité théorique des poudres de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0, 0.4)

Les paramètres de maille a, b, c ainsi que le volume de la maille cristalline des poudres de BST0.4 sont légèrement plus faibles que ceux des poudres de BT car l'ion Sr²⁺ est de taille plus faible que celle de l'ion Ba²⁺ comme dit précédemment [44]. La taille des cristallites, calculée par la formule de Debye-Scherrer(II – 1), montre néanmoins une valeur nettement plus élevée que celle des poudres de BT. Ceci est dû à l'augmentation de l'angle 2θ après substitution des ions Ba²⁺ par les ions Sr²⁺ au niveau des sites-A. La densité théorique des poudres de BST0.4 est en accord avec des études similaires de la littérature [41].

V.2. Etude microstructurale

La figure 19 montre les images de surface de la céramique Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ obtenue par Microscope Electronique à Balayage avec deux échelles: 50 μm (a) et 2 μm (b).

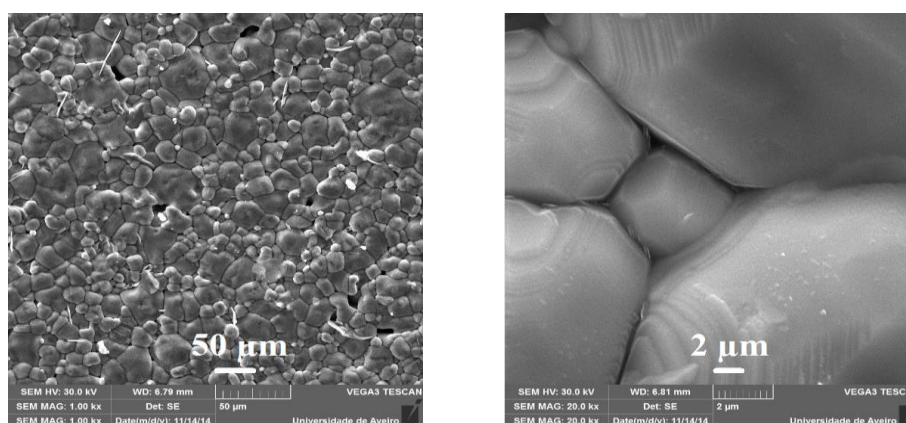


Figure 19 : Images MEB de surface de la céramique Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃

Ces images montrent des grains homogènes et de distribution uniforme. Les grains et joints de grains sont bien définis et bien soudés les uns aux autres. La taille moyenne des grains calculée par le logiciel MagniSci est d'environ 9 μm, ce qui représente une taille environ trois fois plus élevée que celle des grains de la céramique BaTiO₃.

Le tableau 9 présente à titre d'information les densités théorique et expérimentale de la céramique BST0.4 ainsi que son retrait après frittage et sa compacité.

Matériau	Retrait (%)	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	Compacité (%)
BT	10.33	6.01	5.76	96
BST0.4	4.2	5.69	4.77	83

Tableau 9 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacité des céramiques BT et BST0.4

V.3. Caractérisations diélectriques

V.3.1. Mesures à l'ambiante

Les figures 20 et 21, montrent respectivement l'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques des céramiques BaTiO₃ (BT) et Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST0.4) en fonction de la fréquence.

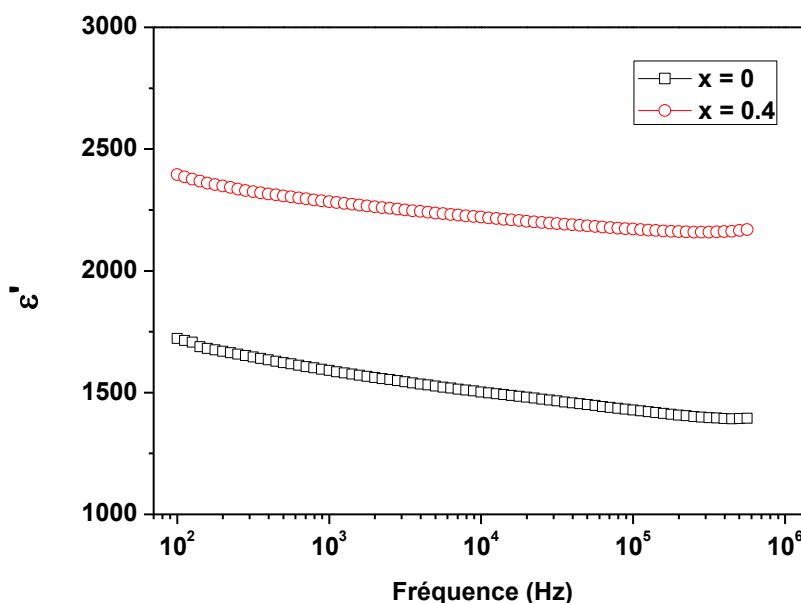


Figure 20 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramique Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0, 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante

La permittivité diélectrique ϵ' des céramiques BT et BST0.4 diminue légèrement sur toute la gamme de fréquence. La substitution du baryum par 40% de strontium augmente significativement la permittivité diélectrique. En effet, à $f=10$ kHz, $\epsilon' \sim 2200$ pour la céramique BST0.4 et $\epsilon' \sim 1500$ pour la céramique BT. Cette augmentation de la permittivité diélectrique peut-être attribuée à la taille des grains (9 μm) plus élevée que celle de la céramique BT (3 μm). Notons par ailleurs que la température de Curie du BST0.4 est proche de 0°C (voir figure 23) alors que celle du BT est proche de 120°C. De ce fait, la permittivité diélectrique à l'ambiante du BST0.4 est proche de sa valeur maximale [41,4,45].

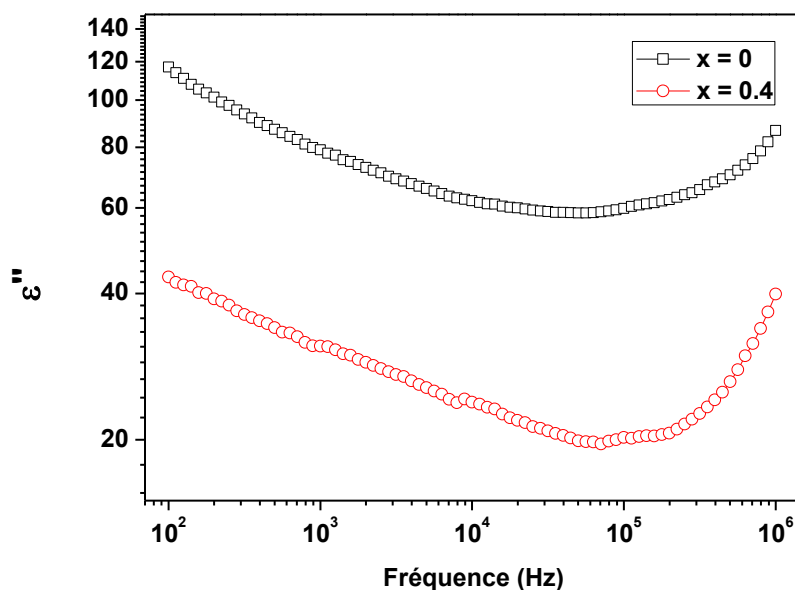


Figure 21 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0, 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante

La substitution du Baryum par 40% de Strontium dans le matériau BaTiO₃, réduit d'un facteur 3 environ, les pertes diélectriques car elles sont dans l'état paraélectrique dans lequel il n'y a pas de domaine [46-47]. Les pertes minimales ($\epsilon'' \sim 19$) sont obtenues pour $f=100$ kHz. En effet, pour les deux matériaux, les pertes diélectriques ϵ'' diminuent progressivement en fonction de la fréquence jusqu'à 100 kHz. Elles augmentent au-delà de 100 kHz. Cette augmentation, nettement plus marquée pour la céramique BST0.4, est probablement due à la conductivité alternative du matériau.

La figure 22 montre respectivement l'évolution de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ des céramiques Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0 et 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante. La substitution du Baryum par le calcium réduit significativement la tangente de pertes diélectrique du matériau sur toute la gamme de fréquence, en accord avec la littérature [4]. A une fréquence de 1 MHz, la valeur de $\text{tg}\delta = 0.02$ est en accord avec celle de la littérature [2]. La céramique BST0.4 présente une tangente de pertes minimale de $9 \cdot 10^{-3}$ à une fréquence de 70 kHz.

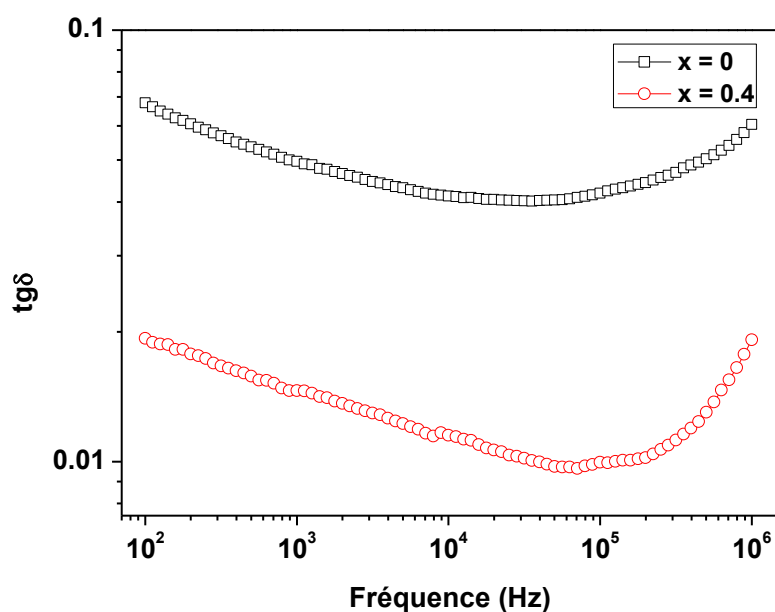


Figure 22 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0, 0.4) en fonction de la fréquence à température ambiante

Le matériau BST0.4 est donc un candidat potentiel pour la réalisation de condensateurs pour le stockage de l'énergie électrique en raison de sa permittivité diélectrique élevée et de ses pertes diélectriques plus faibles que celles du BT [48].

V.3.2. Mesures en température

Les figures 23 et 24 montrent respectivement les évolutions de la permittivité diélectrique ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' de la céramique Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST0.4) à basse température : de -175°C à +100°C et à différentes fréquences: 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

Le matériau BST0.4 présente trois transitions correspondant aux changements de structure cristalline, à l'origine du comportement électrique du matériau. Il s'agit de la transition Rhomboédrique-Orthorhombique observée à la température $T_{R-O} = -109^\circ\text{C}$, de la transition Orthorhombique-Quadratique observée à la température $T_{O-Q} = -66^\circ\text{C}$ et de la transition quadratique-cubique observée à la température de Curie $T_{Q-C} = -3^\circ\text{C}$ [2,49]. Cette dernière transition correspond au passage du matériau de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. La permittivité diélectrique ϵ' est maximale et vaut environ 3700. Les changements de phases cristallines de la céramique BST0.4 sont également mis en évidence par l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température (figure 24). En effet, les pics correspondant aux transitions de phase se produisent à des températures identiques à celles observées pour la permittivité diélectrique (figure 23). Ces évolutions sont en accord avec des travaux de la littérature [2,50].

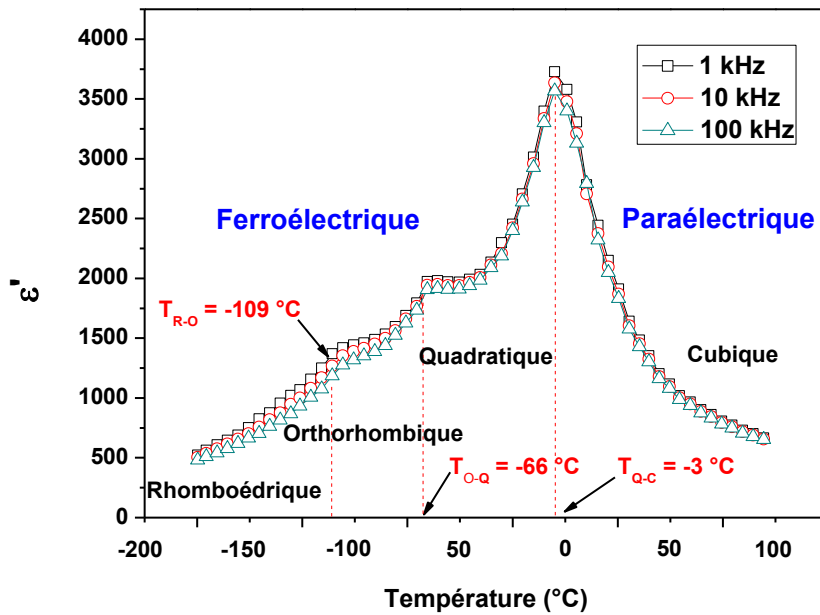


Figure 23 : Evolution de la permittivité diélectrique de la céramique Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ en fonction de la température à différentes fréquences

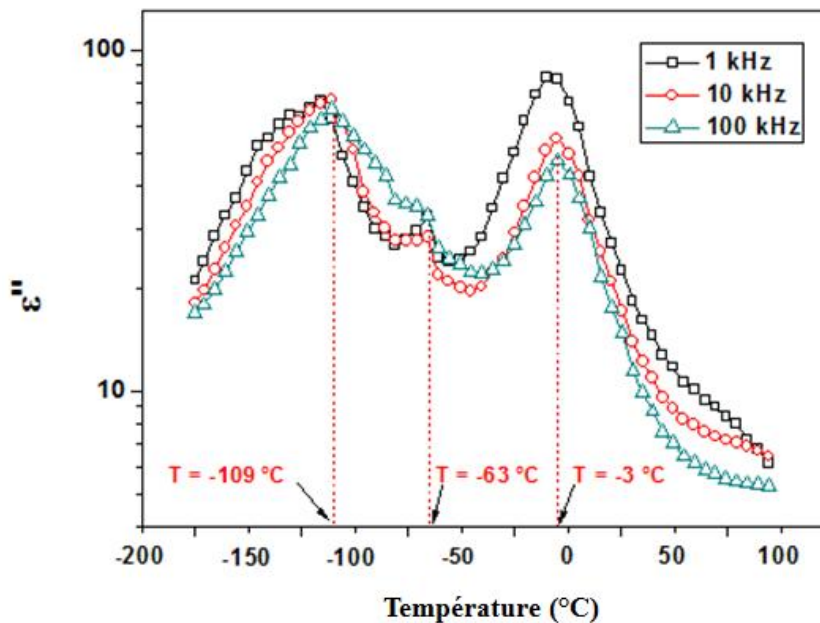


Figure 24 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ en fonction de la température à différentes fréquences

Le comportement para-électrique d'un matériau ferroélectrique classique est décrit par la loi de Curie-Weiss donnée par l'équation (II – 2) [51]:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{(T - T_0)}{C} \quad (T > T_0) \quad \text{(II – 2)}$$

où C et T₀ sont respectivement la constante et la température de Curie-Weiss.

La figure 25 présente l'inverse de la permittivité diélectrique $1/\epsilon'$ de la céramique BST0.4 en fonction de la température entre -175°C et 100°C à 1 kHz et 100 kHz.

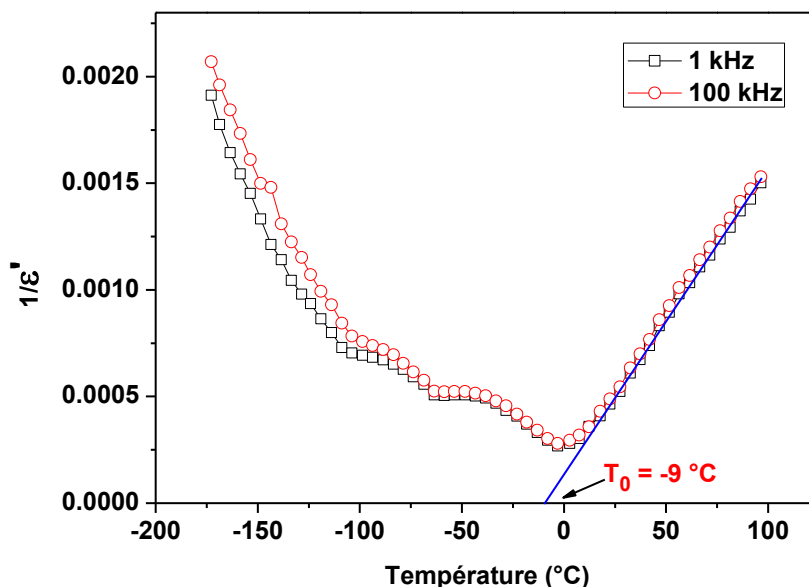


Figure 25 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique de la céramique $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ en fonction de la température à 1 kHz et 100 kHz

Sur cette figure, on voit que pour des températures supérieures à la température de Curie-Weiss T_0 , l'inverse de la permittivité diélectrique $1/\epsilon'$ varie linéairement en fonction de la température. Ceci montre que dans la région paraélectrique, la permittivité diélectrique suit la loi Curie-Weiss. Ce comportement est typique d'un état ferroélectrique classique [52]. D'après la courbe, la température de Curie de la céramique BST0.4 est $T_0 = -9^{\circ}\text{C}$ [52]. Ceci est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre puisque $T_0 = -9^{\circ}\text{C}$ est inférieur à $T_c = -3^{\circ}\text{C}$.

V.4. Caractérisations ferroélectriques

La figure 26 montre l'évolution de la polarisation de la céramique BST0.4 en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante et à une fréquence de 100 Hz. La figure 26 montre une évolution pratiquement linéaire entre la polarisation du matériau et le champ électrique appliqué. Ceci indique que le matériau BST0.4 est bien à l'état paraélectrique à la température ambiante [43,53]. Ce résultat est cohérent avec l'évolution de la permittivité diélectrique de la céramique en fonction de la température (figure 23). L'ouverture du cycle d'hystérésis est liée aux pertes élevées de la céramique BST à la fréquence de 100 Hz (voir figure 22).

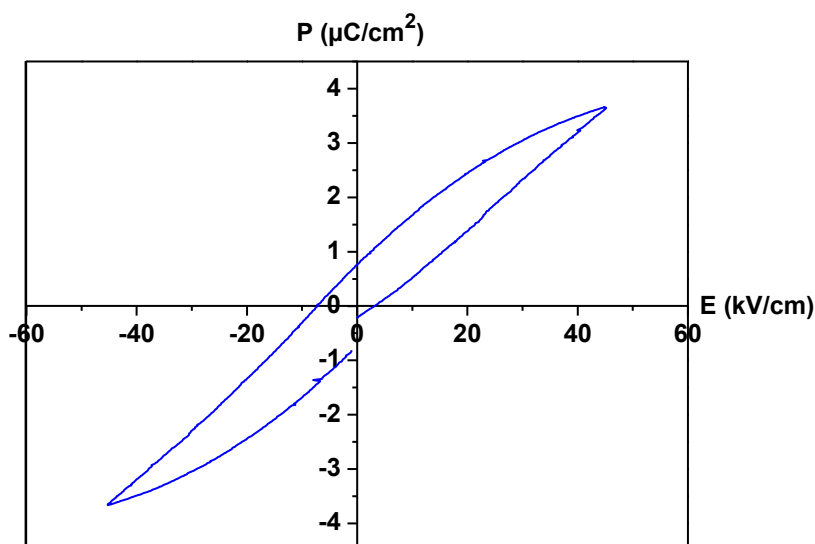


Figure 26 : Cycle d'hystérésis à température ambiante et à 100 Hz de la céramique BST0.4

Les matériaux diélectriques linéaires possèdent généralement un champ électrique maximal élevé, de faibles pertes d'énergie et une faible valeur de polarisation [54-55]. Le tableau 10 présente les paramètres ferroélectriques de la céramique BST0.4 et de la céramique BT à titre de comparaison. Les polarisations maximale et rémanente de la céramique BST0.4 sont nettement plus faibles que celles de la céramique BT. En revanche le champ électrique maximal est plus élevé pour la céramique BST0.4. Ces évolutions sont en concordance avec des travaux effectués dans la littérature pour des taux de Sr supérieurs à 50% en raison de la diminution de la permittivité diélectrique du matériau avec l'augmentation du taux de Sr à partir de 50% environ [36]. Or, en ce qui nous concerne, la permittivité diélectrique de la céramique BST0.4 est supérieure à celle de la céramique BT, donc en toute rigueur, la céramique BST0.4 devrait présenter une polarisation maximale supérieure à celle de la céramique BT. Ce résultat non prévisible est probablement dû à une erreur expérimentale ou à une détérioration de la céramique. A titre de comparaison, des résultats de la littérature sur des céramiques BST de compositions voisines de celle de la notre, sont indiqués dans le tableau 10.

Matériau	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_m (kV/cm)	E_c (kV/cm)
BaTiO ₃	18.5	7.85	35	5.79
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	3.6	0.75	45	3.44
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ [43]	~10	~3	~64	-
Ba _{0.5} Sr _{0.6} TiO ₃ [53]	~7	~0.5	~85	-

Tableau 10 : Paramètres ferroélectriques du cycle d'hystérésis des céramiques BT et BST 0.4

VI. Le matériau BaZr_xTi_{1-x}O₃

VI.1. Etude cristallographique

Les diffractogrammes à température ambiante des matériaux BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0, 0.5, 0.6$) sous forme de poudres calcinées à 1250°C pendant 15 heures sont représentés dans la figure 27.

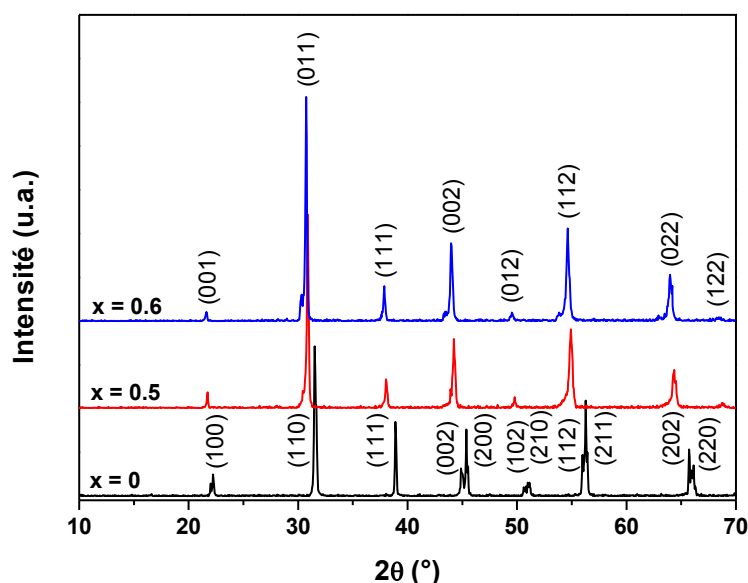


Figure 27 : Diffractogramme des poudres BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x=0, 0.5$ et 0.6) calcinées à 1250°C pendant 15h

Les pics quadratiques correspondant à la phase pérovskite du matériau BaTiO₃ sont observés : (001)/(100), (110), (111), (002)/(200), (102)/(210), (112)/(211) et (202)/(220). Les pics observés pour les matériaux BZT0.5 et BZT0.6 correspondent à une structure cubique de groupe d'espace Pm-3m [56]. Il s'agit des plans cristallins : (001), (011), (111), (002), (012), (112), (022), (122), en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-036-0019. Ce diagramme montre des pics intenses et étroits mettant en évidence la bonne cristallinité des poudres. On n'observe aucun pic significatif dû à des phases secondaires et/ou à des oxydes n'ayant pas réagi. La position des pics se déplace légèrement vers les petits angles 2θ lorsque le taux de Zr augmente dans la composition. Ce déplacement est dû à la taille de l'ion Zr⁴⁺ (0.72 Å) plus grande que celle de l'ion Ti⁴⁺ (0.61 Å) [57].

Le tableau 11 présente les valeurs des paramètres de maille, la taille des cristallites et la densité théorique des céramiques BT, BZT0.5 et BZT0.6. Les paramètres a , b et c , déterminés l'aide du logiciel Celref augmentent avec le taux de Zr dans la composition en raison de la taille ionique du Zr⁴⁺ plus grande que celle de Ti⁴⁺. Ces valeurs de paramètres de maille sont en accord avec ceux trouvées par Laulhé [58]. La taille des cristallites calculée par la formule

de Debye-Scherrer ($D = \lambda / (4 \sin \theta)$), augmente avec le taux de Zr dans la composition. De même, nous constatons une légère augmentation de la densité théorique avec le taux de Zr.

Matériau	Structure	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å ³)	D (nm)	ρ_{th} (g/cm ³)
BT	Quadratique	3.9961	4.0407	90	64.53	28	6.01
BZT0.5	Cubique	4.0949	4.0949	90	68.66	42	6.16
BZT0.6	Cubique	4.1144	4.0949	90	69.65	56	6.18

Tableau 11 : Paramètres de maille des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x=0, 0.5 et 0.6)

VI.2. Etude microstructurale

La figure 28 montre les images MEB de surface des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x= 0.5 et 0.6) avec deux échelles différentes: 50 µm et 2 µm. Ces images montrent une distribution uniforme des grains, ainsi qu'une microstructure homogène et assez dense avec des joints de grains bien définis et des grains bien soudés les uns aux autres.

Pour les deux compositions, la taille moyenne des grains a été calculée par le logiciel Magnisci en utilisant la méthode d'interception en ligne.

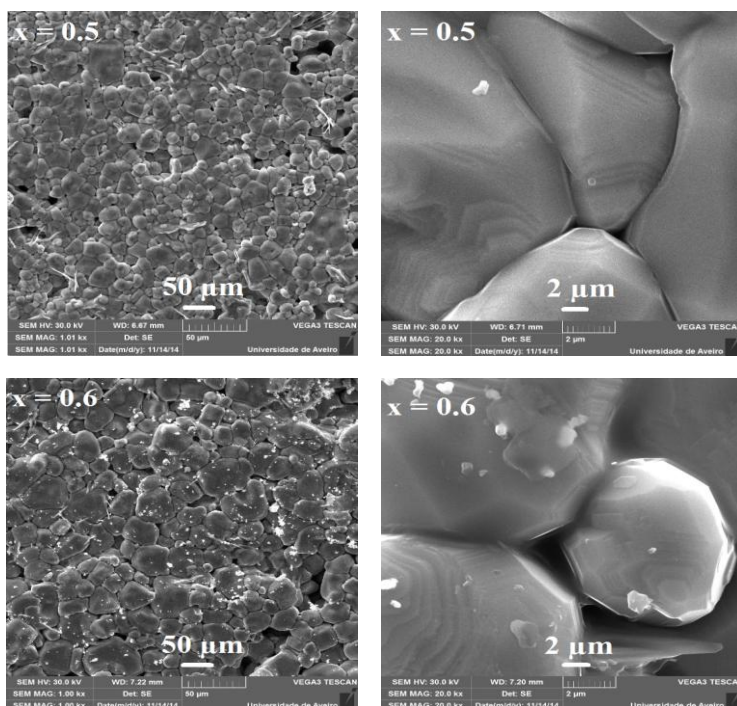


Figure 28 : Images MEB de surface des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x=0.5 et 0.6)

Le tableau 12 présente la taille moyenne des grains, le retrait et la compacité des céramiques BT, BZT0.5 et BZT0.6. La taille moyenne des grains augmente d'une valeur de 3 μm pour la céramique BT à 11 et 13 μm respectivement pour les céramiques BZT0.5 et BZT0.6. Bien que le BaZrO₃ soit un oxyde réfractaire, la taille moyenne des grains de nos céramiques augmente avec la teneur en Zr dans la composition. Ceci laisse penser que les paramètres de frittage que nous avons utilisés (1400°C/5h) sont adéquats. Le retrait de nos céramiques après le processus de frittage varie de 6 à 9%. Les compacités de nos céramiques sont de 76% pour la BZT0.5 et de 78% pour la BZT0.6.

Matériau	Taille des grains (μm)	Φ (%)	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	Compacité (%)
BT	3	10.33	6.01	5.76	96
BZT0.5	11	6.25	6.16	4.70	76
BZT0.6	13	9.75	6.18	4.82	78

Tableau 12 : Taille moyenne des grains, retrait et compacité des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x=0, 0.5 et 0.6)

VI.3. Caractérisations diélectriques

VI.3.1. Mesures à température ambiante

Les figures 29 et 30, montrent respectivement l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' en fonction de la fréquence des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x = 0, 0.5, 0.6) dans la gamme de fréquence [100 Hz-1 GHz].

Pour la céramique BT, la permittivité diélectrique ϵ' diminue légèrement sur toute la gamme de fréquences : $\epsilon' = 1900$ à 100 Hz et $\epsilon' = 1300$ à 400 MHz, tandis que pour les céramiques BZT0.5 et BZT0.6, la permittivité diélectrique ϵ' diminue fortement de 300 à une fréquence de 100 Hz à 163 à la fréquence de 100 kHz, pour la céramique BZT0.5 à titre d'exemple. La permittivité diélectrique se stabilise ensuite à une valeur de 163 sur le reste de la gamme de fréquences. La forte diminution de ϵ' en basse fréquence peut-être due à la présence de tous les types de polarisation : électronique, ionique, dipolaire et de charge d'espace. Avec l'augmentation de la fréquence, les contributions de ces différentes polarisations diminuent, à part celles des polarisations dipolaire et électronique qui contribuent effectivement à la polarisation du matériau [59]. La substitution du titane par le zirconium dans le matériau BaTiO₃ réduit significativement la permittivité diélectrique : à f=1 MHz, $\epsilon' = 1600$ pour la

céramique BT et $\epsilon' = 163$ pour la céramique BZT0.5. Cette réduction est probablement liée à la diminution de la concentration en BaTiO₃ de permittivité diélectrique élevée [60].

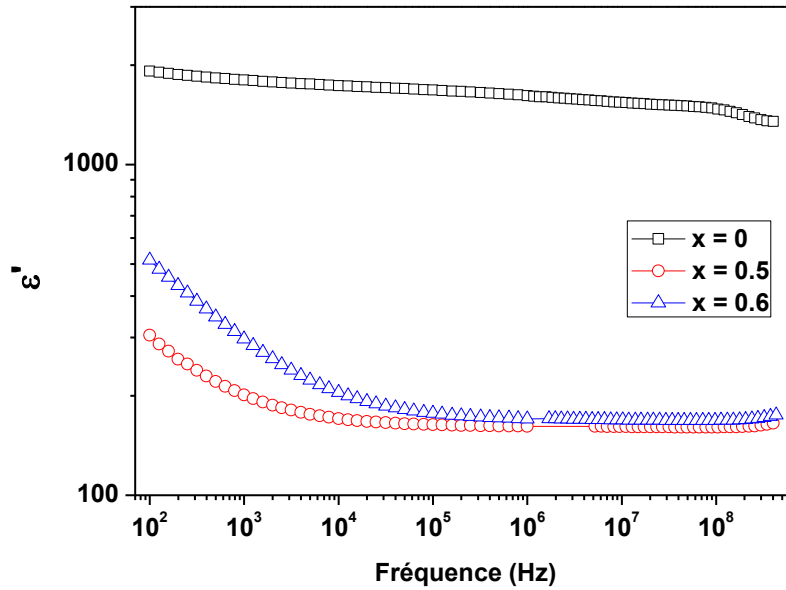


Figure 29 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x=0, 0.5 et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante

La substitution du titane par le zirconium dans le matériau BT, réduit les pertes diélectriques (figure 30) à partir de 1 KHz pour x=0.5 et à partir de 20 kHz pour x=0.6. Cette diminution est plus marquée pour x=0.5.

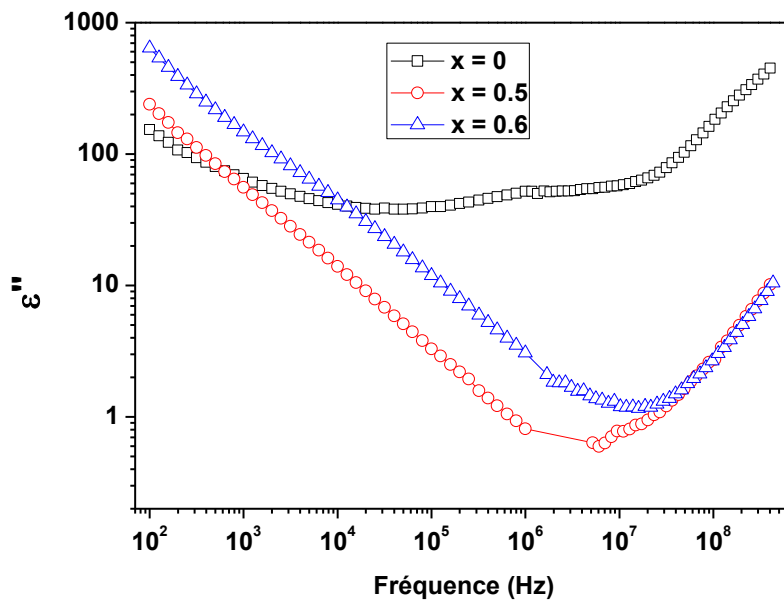


Figure 30 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x=0, 0.5 et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante

A titre d'exemple, à $f= 1$ MHz, $\epsilon''= 0.8$ pour $x=0.5$ et $\epsilon''= 3$ pour $x=0.6$. Les pertes diélectriques minimales sont respectivement égales à 0.6 à 6 MHz pour $x=0.5$ et à 1.18 à 20 MHz pour $x=0.6$. Au-delà, de $f=10$ MHz, on note une augmentation significative des pertes diélectriques $\epsilon''= 10.4$ pour $x=0.5$ et $x=0.6$ à $f= 400$ MHz. Cette augmentation peut-être due à la conductivité alternative du matériau, élevée en haute fréquence.

La figure 31 montre l'évolution de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0, 0.5, 0.6$) en fonction de la fréquence à température ambiante.

La substitution du titane par le zirconium réduit la tangente de pertes diélectriques à partir de 100 KHz pour $x=0.5$ et à partir de 500 kHz pour $x=0.6$. Cette diminution est plus marquée pour $x=0.5$. A titre d'exemple, à une fréquence de 1 MHz, la valeur de $\text{tg}\delta= 5.10^{-3}$ est plus faible à celle obtenue dans la littérature [5]. La tangente de pertes minimale est égale à 3.10^{-3} à 6 MHz pour $x=0.5$ et 7.10^{-3} à 15 MHz pour $x=0.6$. Ceci est favorable pour des applications hautes fréquences.

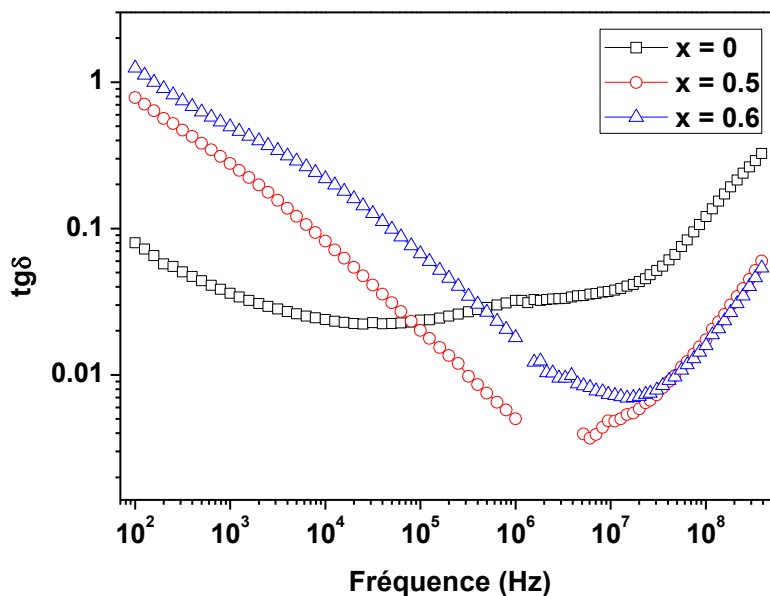


Figure 31 : Evolution de la tangente de pertes des céramiques BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x=0, 0.5$ et 0.6) en fonction de la fréquence à température ambiante

VI.3.2. Mesures en température

Les figures 32 et 33 présentent respectivement l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' de la céramique BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (BZT0.5) en fonction de la température dans la gamme [-175°C à + 100°C] et à différentes fréquences : 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz.

La permittivité diélectrique ϵ' de la céramique BZT0.5 montre un comportement ferroélectrique relaxeur. En effet, d'une part, la transition de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique présente un caractère diffus puisque la permittivité diélectrique du matériau présente un large maximum. D'autre part, la température T_m correspondant à la permittivité diélectrique maximale se déplace vers les températures élevées avec l'augmentation de la fréquence. Dans la littérature, les céramiques BZT de composition en Zr supérieure à 0.3 ont un comportement relaxeur [61].

L'évolution des pertes diélectriques ϵ'' (figure 33) semble afficher un comportement relaxeur. En effet, les pertes diélectriques maximales dépendent de la fréquence de mesure et la température correspondante se déplace vers les températures élevées avec l'augmentation de la fréquence. A noter que la température correspondant aux pertes diélectriques maximales est inférieure à celle correspondant à la permittivité diélectrique maximale. Par exemple, à $f= 1$ MHz, $T_m(\epsilon')= -109^\circ\text{C}$ et $T_m(\epsilon'')= -144^\circ\text{C}$.

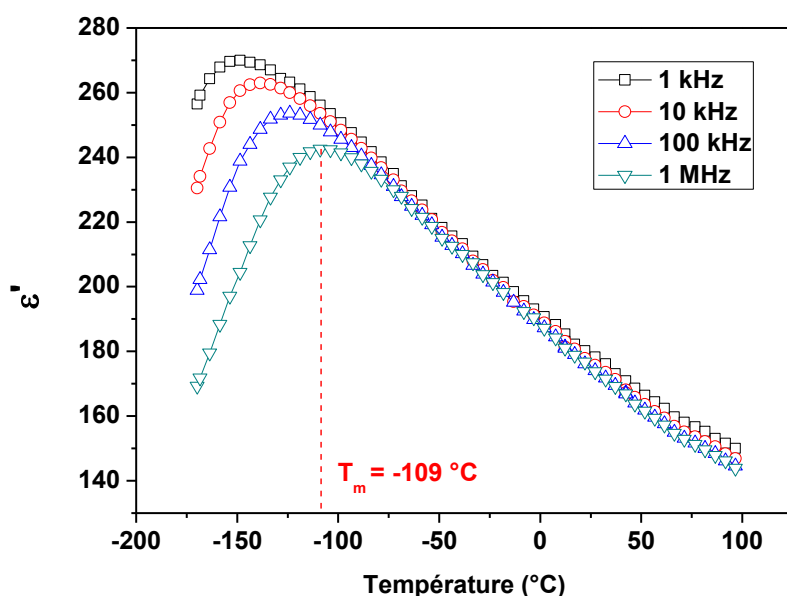


Figure 32 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ en fonction de la température à différentes fréquences

A une fréquence donnée, les pertes diélectriques diminuent fortement en fonction de la température. Les pertes diélectriques minimales sont de 0.88 à $T= -33^\circ\text{C}$ pour $f < 100$ kHz et de 0.83 à $T= 70^\circ\text{C}$ à $f= 1$ MHz ce qui correspond à cette fréquence à $\text{tg}\delta=4.10^{-3}$. On n'observe pas de remontée des pertes pour $f=1$ MHz.

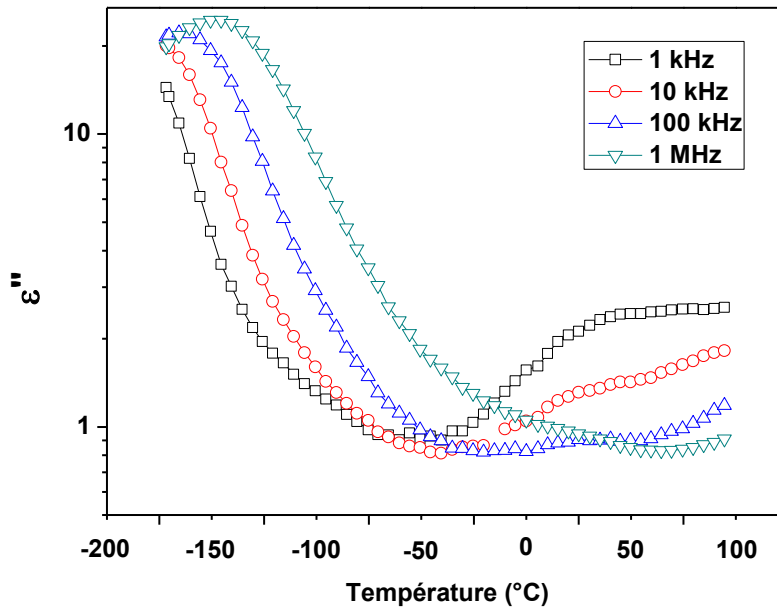


Figure 33 : Evolution des pertes diélectriques de la céramique BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ en fonction de la température à différentes fréquences

La loi de Curie-Weiss modifiée permet de décrire le caractère diffus de la transition de phase des matériaux ferroélectriques relaxeurs (II – 3):

$$\frac{1}{\varepsilon'} + \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (\text{II} - 3)$$

où ε'_m et T_m désignent respectivement la permittivité diélectrique maximale et la température correspondante. C' est une constante et le paramètre γ informe sur le degré de déviation du comportement thermique du matériau par rapport à la loi standard de Curie-Weiss. Pour $\gamma=1$, on retrouve la loi standard de Curie-Weiss. Des valeurs de γ comprises entre 1 et 2 indiquent une transition à caractère diffus, tandis que $\gamma=2$ exprime un comportement typiquement relaxeur [62].

La figure 34 montre l'évolution de $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$. Cette évolution suit bien la loi de Curie-Weiss modifiée. Les valeurs de γ indiquées dans le tableau 13 sont comprises entre 1 et 2 pour toutes les fréquences. Ceci confirme la déviation du comportement thermique de ce matériau par rapport à celui de la loi classique de Curie-Weiss dans l'état paraélectrique, et le caractère diffus de la transition de phase. Des résultats similaires ont été publiés par R. Chauhan *et al* [56].

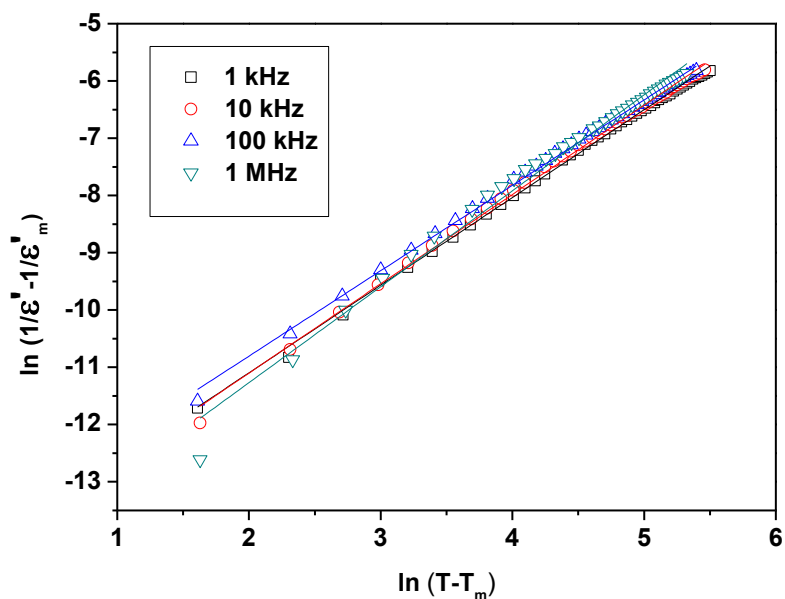


Figure 34 : Evolution de $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ de la céramique BZT0.5

f (kHz)	1	10	100	1000
γ	1.53	1.56	1.49	1.67

Tableau 13 : Degré de déviation γ de la céramique BZT0.5 à différentes fréquences

VI.4. Caractérisations ferroélectriques

La figure 35 montre l'évolution de la polarisation de la céramique BZT0.5 en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante et à une fréquence de 100 Hz.

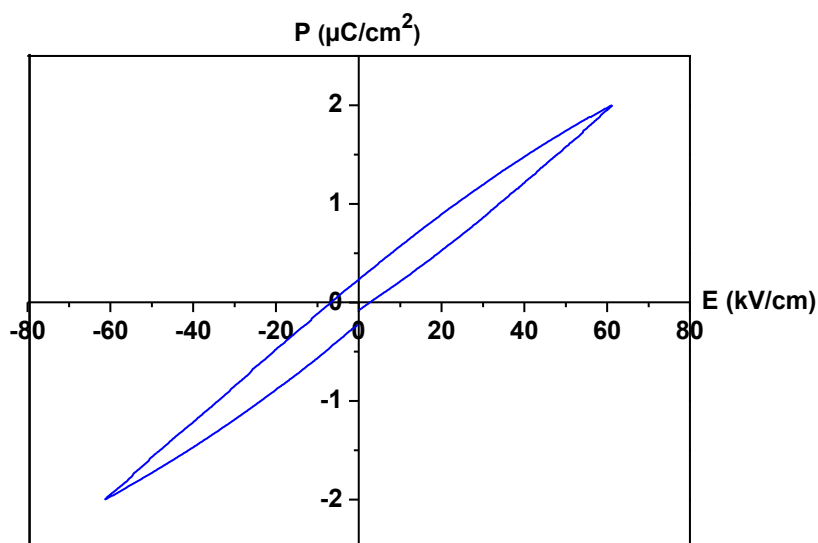


Figure 35 : Polarisation de la céramique BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ en fonction du champ électrique à la température ambiante à 100 Hz

Les mesures ferroélectriques montrent une évolution linéaire entre la polarisation et le champ électrique appliqué, en accord avec l'état paraélectrique de la céramique BZT0.5 à l'ambiante. Le tableau 14 indique les valeurs des paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BZT0.5.

Matériau	P _m (μC/cm ²)	P _r (μC/cm ²)	E _m (kV/cm)	E _c (kV/cm)
BT	18.5	7.85	35	5.79
BZT0.5	2	0.26	61	3.5

Tableau 14 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT et BZT0.5

La polarisation maximale P_m (2 μC/cm²) est nettement plus faible que celle du matériau parent BT (18.5 μC/cm²). Ceci peut-être lié à la diminution de la permittivité diélectrique ε' de la céramique BZT0.5 à température ambiante. De même la polarisation rémanente (0.26 μC/cm²) et le champ coercitif (3.5 kV/cm) sont très faibles comparativement au matériau parent. Le caractère étroit du cycle d'hystérésis est en lien avec les pertes diélectrique ε'' du matériau à température ambiante et à 100 Hz (Figure 30). En revanche, le champ électrique maximal est plus élevé pour la céramique BZT0.5 (61 kV/cm) par rapport à la céramique BT (35.35) kV/cm. Le champ électrique maximal élevé dans le cas de la céramique BZT0.5 fait de ce matériau un candidat potentiel pour la réalisation de condensateurs céramiques pour le stockage de l'énergie électrique.

VII. Etude comparative des matériaux

Les matériaux utilisés pour la réalisation de condensateurs électriques sont en majorité des diélectriques linéaires, des ferroélectriques, des relaxeurs et des antiferroélectriques. Le matériau diélectrique linéaire avec une permittivité diélectrique constante, le matériau ferroélectrique classique avec une polarisation spontanée, le matériau ferroélectrique relaxeur avec des domaines nanométriques et le matériau antiferroélectrique avec une polarisation rémanente très proche de zéro. Pour le stockage de densités d'énergies élevées, le matériau devra présenter une polarisation maximale (P_m) élevée, une faible polarisation rémanente (P_r), un champ électrique maximal (E_m) élevé et un faible champ coercitif (E_c). Ces paramètres ferroélectriques sont fortement influencés par les propriétés diélectriques du matériau telles que la permittivité diélectrique (ε') et les pertes diélectriques (ε'' et tgδ). Par conséquent la forme du cycle d'hystérésis qui traduit le processus de charge-décharge du condensateur. En effet, la permittivité diélectrique qui exprime la polarisabilité du matériau détermine la

polarisation maximale et les pertes diélectriques sont responsables de l'étendue de la surface du cycle d'hystérésis, et par conséquent de l'efficacité de stockage énergétique du condensateur.

Dans le but de comparer les propriétés de stockage d'énergie électrique de nos matériaux, nous avons effectué une comparaison de leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques dans les trois états électriques à la température ambiante :

- Ferroélectrique classique à l'état ferroélectrique (BT et BCT0.5)
- Ferroélectrique classique à l'état paraélectrique (BST0.4)
- Ferroélectrique relaxeur (BZT0.5)

Les figures 36, 37 et 38 montrent respectivement une comparaison des permittivités diélectriques ϵ' , des pertes diélectriques ϵ'' et de tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence et à température ambiante des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5. La substitution du baryum par le strontium dans les sites-A (BST0.4) du matériau BT augmente la permittivité diélectrique ($\epsilon' = 2200$) et réduit les pertes diélectriques ainsi que la tangente de pertes ($\text{tg}\delta = 9 \cdot 10^{-3}$ à 300 kHz), dans le sens d'une amélioration des propriétés ferroélectriques du matériau, en faveur d'une augmentation de la densité d'énergie électrique stockée. Néanmoins, la substitution par le calcium dans les sites-A (BCT0.5) et la substitution par le zirconium dans les sites-B (BZT0.5) du matériau BT réduisent la permittivité diélectrique, ainsi que les pertes diélectriques entre 1 kHz et 100 MHz. Les tangentes de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ diminuent en fonction de la fréquence, cette diminution est plus remarquée pour BCT0.5 et BZT0.5. Les tangentes de pertes diélectriques des céramiques BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 se réunissent à une valeur de $\text{tg}\delta = 9 \cdot 10^{-3}$ à 300 kHz, Ces pertes sont meilleures pour BCT0.5 et BZT0.5 à 3 MHz avec une valeur de $\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-3}$. En faveur d'utilisation de ces matériaux dans des applications électroniques sans plomb : condensateurs pour le stockage de l'énergie électriques ou qui sont destinés aux composants à haute fréquence. L'utilisation de ces matériaux pour réaliser des condensateurs avec le critère de tangente de pertes les plus faibles : on aura BST0.4 en basses fréquences jusque 300 kHz et jusque 100 MHz on aura BCT0.5.

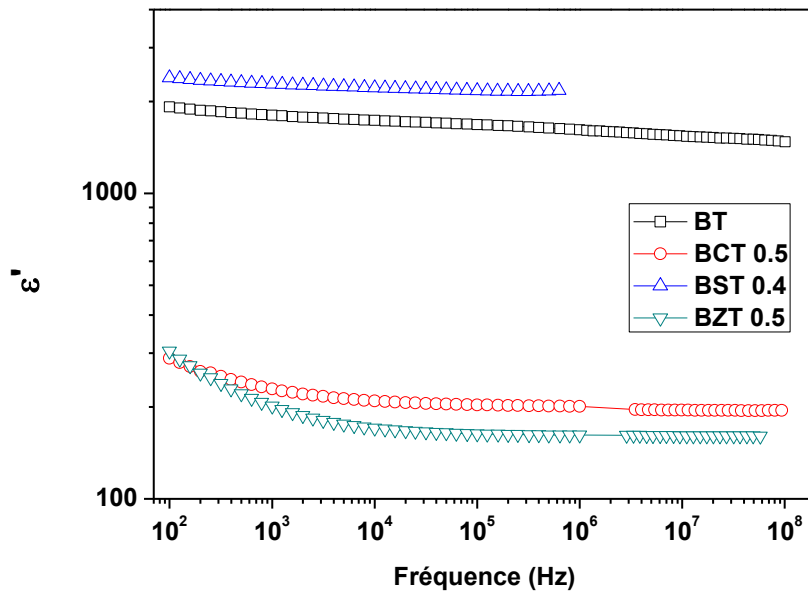


Figure 36 : Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante

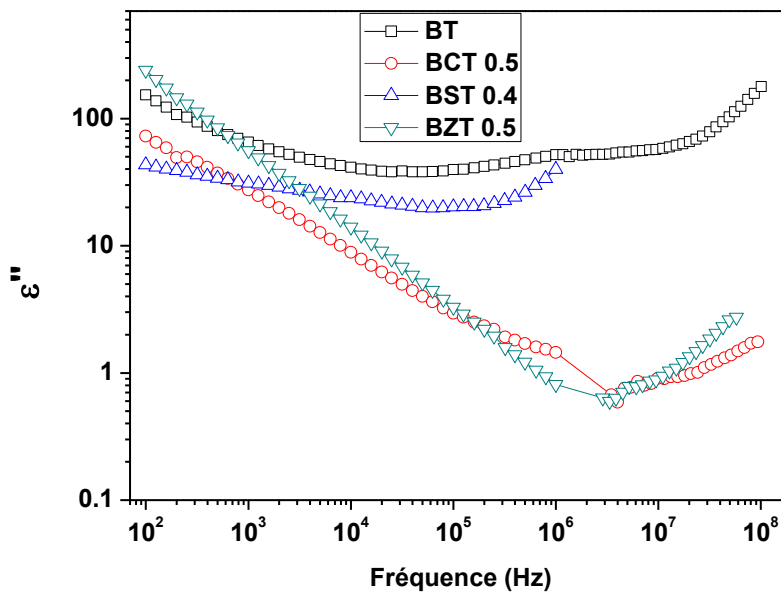


Figure 37 : Evolution des pertes diélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante

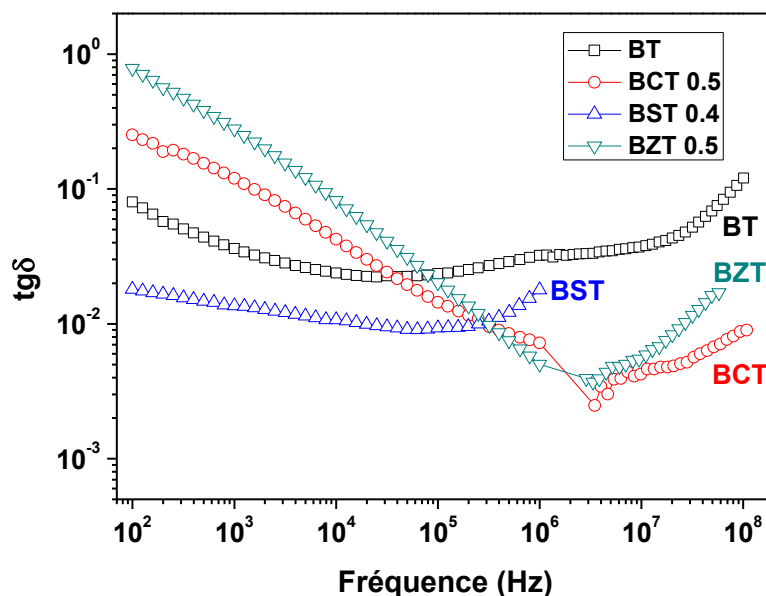


Figure 38 : Evolution de la tangente de Pertes diélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 en fonction de la fréquence à température ambiante

La figure 39 montre la superposition des cycles d'hystérésis à température ambiante des céramiques : BT, BCT0.5, BST0.5 et BZT0.5. La substitution du baryum par le calcium et strontium et du titane par le zirconium dans le matériau $BaTiO_3$, montre une diminution de la polarisation maximale P_m ainsi que la polarisation rémanente P_r du matériau. Ceci peut-être lié à la diminution de la permittivité diélectrique des céramiques dopé. En revanche, les matériaux BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 révèlent des champs électriques appliqués plus élevés que celui du matériau parent BT. Ceci peut-être lié à la diminution de porosité au niveau des céramiques dopées [11]. Les matériaux BST0.4 et BZT0.5 montrent un champ coercitif faible. Ceci est très favorable pour des applications électroniques à température ambiante. Contrairement, le matériau BCT0.5 présente un champ coercitif élevé (12 kV/cm). Ceci le rendre moins adapté aux matériaux utilisé pour les condensateurs de stockage d'énergie électrique. Tous ces phénomènes peuvent être motivés par la perturbation de l'ordre polaire à longue distance due aux différentes substitutions dans le réseau du matériau BT, et peuvent aussi être dus à l'effet de dilution et de dépolérisation des dopants [63-64]. Le tableau 15 récapitule les valeurs des paramètres ferroélectriques des céramiques étudiées.

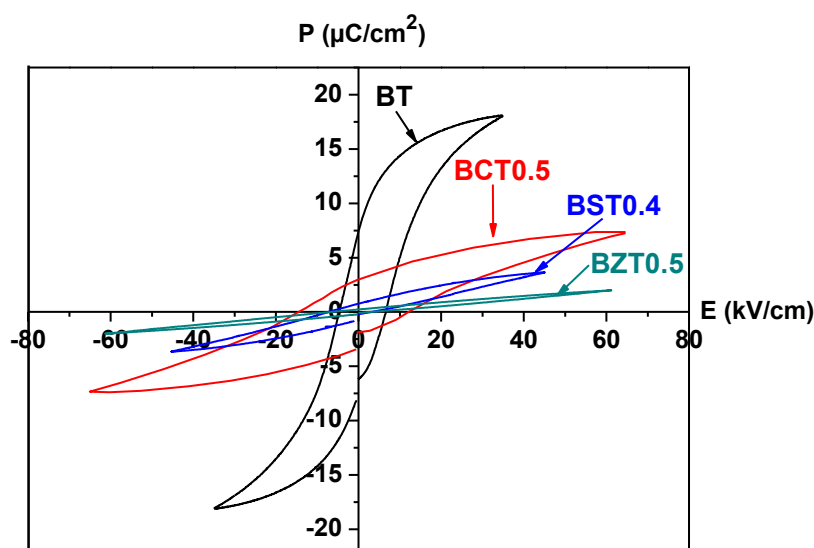


Figure 39 : Cycles d'hystérésis des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 à température ambiante

Matériau	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_m (kV/cm)	E_c (kV/cm)
BT	18.5	7.85	35	5.79
BCT0.5	7.35	2.88	65	12
BST0.4	3.6	0.75	45	3.44
BZT0.5	2	0.26	61	3.5

Tableau 15 : Paramètres ferroélectriques des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5

La substitution par le calcium et strontium dans les sites-A et la substitution par le zirconium dans les sites-B du matériau BaTiO₃, réduisent les densités d'énergies électriques W_c et W_d . Ceci peut-être lié à la diminution de polarisation maximale du matériau. Ces substitutions dans le matériau BT, réduisent les pertes d'énergie W_{loss} et par conséquent, la surface du cycle d'hystérésis, ce qui est en faveur d'une amélioration de l'efficacité de stockage énergétique du matériau. On constate une augmentation de l'efficacité de stockage énergétique de 60% et 75% respectivement pour les matériaux BST0.4 et BZT0.5. En fait, des résultats récents et similaires de l'efficacité de stockage du matériau BZT ont été publiés par T. Badapanda *et al* [65]. Ceci est un avantage d'utiliser nos matériaux BZT pour des condensateurs sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique. Le tableau 16 récapitule les valeurs des densités d'énergies W_c , W_d et W_{loss} et d'efficacité de stockage énergétique η des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5.

Matériaux	E _m (kV/cm)	W _c (J/cm ³)	W _d (J/cm ³)	W _{loss} (J/cm ³)	η (%)	η[Littérature]
BT	35	0.288	0.139	0.149	48	BT: 38% [66] 50% [11]
BCT0.5	65	0.254	0.098	0.156	39	BCT0.3: 58% [32]
BST0.4	45	0.089	0.053	0.036	60	BST0.6: 88% [53]
BZT0.5	61	0.066	0.050	0.016	75	BZT0.05: 72% [65]

Tableau 16 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique des céramiques BT, BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 à l'ambiante

Afin de valoriser nos résultats, nous avons effectué une comparaison de l'efficacité de stockage énergétique η des céramiques synthétisées par voie solide avec celles de la littérature (tableau 16). La valeur obtenue pour la céramique BT (48%) est dans l'ordre de grandeur de celle de la littérature (38% et 50%). Tandis que celles obtenues respectivement pour les céramiques BCT0.5 et BST0.4 : 39% et 60% sont faibles à celles rapportées dans la littérature pour les céramiques BCT0.3 et BST0.6 : 58% et 88%. En outre, la valeur d'efficacité de stockage énergétique obtenue pour la céramique BZT0.5 (75%) est élevée à celle obtenue dans la littérature pour la céramique BZT0.05 (72%).

VIII. Conclusion

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) à température ambiante montre une structure pérovskite pour toutes les substitutions du matériau BaTiO₃ : BCT, BST et BZT. La taille moyenne des grains augmente avec la substitution ionique au niveau des sites A et B dans le matériau BaTiO₃. Les substitutions par le Ca et le Zr réduisent la permittivité diélectrique du matériau ainsi que sa tangente de pertes diélectriques à la température ambiante sur une large gamme de fréquence de 100 Hz à 1 GHz. La substitution par le Sr augmente la permittivité diélectrique et réduit la tangente de pertes du matériau. Les caractérisations ferroélectriques montrent que la substitution ionique du Ba au niveau des sites A par le Ca, Sr et du Ti au niveau des sites B par le Zr n'améliore pas la densité d'énergie électrique stockée par le matériau, puisque les valeurs de densité d'énergie électriques obtenues sont plus faibles que celle stockée par le matériau parent BaTiO₃, bien que l'efficacité de stockage énergétique soit améliorée dans le cas du BZT.

Références bibliographiques

- [1] D. Fu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 227601.
- [2] L. Nedelcu *et al.*, Thin Solid Films. 519 (2011) 5811-5815.
- [3] J-H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1045-1048.
- [4] T. Maiti *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1769-1780.
- [5] A. Aoujgal, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale 2010.
- [6] M. Wei *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 4768-4774.
- [7] N. Sareecha *et al.*, Solid State Ionics. 303 (2017) 16-23.
- [8] S. Yasmin *et al.*, J. Mater. Sci. Technol. 27 (2011) 759-763.
- [9] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>
- [10] C. Fu *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 15927-15931.
- [11] T. Wang *et al.*, Mater. Sci. Eng., B. 178 (2013) 1081-1086.
- [12] <http://magnisci.com/>
- [13] N. Sareecha *et al.*, Mater. Chem. Phys. 193 (2017) 42-49.
- [14] X. Ning *et al.*, Ceram. Int. 38 (2012) 141-146.
- [15] W. Li *et al.*, J. Alloys Compd. 482 (2009) 137-140.
- [16] Q. Sun *et al.* Ceram. Int. 42 (2016) 3170-3176.
- [17] M. Saleem *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 7329-7335.
- [18] J-P. Ma *et al.*, Ceram. Int. 44 (2018) 4436-4441.
- [19] L.Wu *et al.* J. Alloys Compd. 688 (2016) 113-121.
- [20] P. Zheng *et al.*, Acta Mater. 60 (2012) 5022-5030.
- [21] W. Li *et al.*, J. Alloys Compd. 482 (2009) 137-140.
- [22] A. Hizerby, Thèse de Doctorat, INSA Lyon. 2007.
- [23] Sonia *et al.*, Ceram. Int. 38 (2012) 1585-1589.
- [24] H. Chen *et al.*, J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 19 (2008) 379-382.
- [25] J-M. Haussonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique.
- [26] W. Cai *et al.*, Integrated Ferroelectric. 113 (2009) 83-94.
- [27] H. Yang *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 1367-1373.
- [28] Q. Jin *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) S232-S238.
- [29] S. Lee and C. A. Randall, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 111904.
- [30] X. Cheng and M. Shen, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1662-1668.
- [31] R. C. Pullar *et al.*, J. Electroceram. 22 (2009) 245-251.
- [32] V. S. Puli *et al.*, J. Alloys Compd. 584 (2014) 369-373.

- [33] M. R. Panigrahi and S. Panigrahi, *Physica B*. 405 (2010) 1787-1791.
- [34] <http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/HighScore.htm>.
- [35] M. R. Panigrahi and S. Panigrahi, *Physica B*. 404 (2009) 4267-4272.
- [36] T. Wu *et al.*, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*. 24 (2013) 4105-4112.
- [37] X. Na. Zhu *et al.*, *AIP Advances*. 3 (2013) 082125.
- [38] X. Cheng and M. Shen, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1662-1668.
- [39] T. Shimizu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 102908.
- [40] C.-X. Li *et al.*, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2967-2973.
- [41] J. Wang *et al.*, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2261-2266.
- [42] Z. Song *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1209-1217.
- [43] T. Wu *et al.*, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*. 24 (2013) 4105-4112.
- [44] R. Shannon, *Acta Crystallogr. A*. 32 (1976) 751-767.
- [45] J-H. Jeon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1045-1048.
- [46] J. W. Liou and B. S. Chiou, *Mater. Chem. Phys.* 51 (1997) 59-63.
- [47] S. W. Kim *et al.*, *Ceram. Int.* 39 (2013) S487-S490.
- [48] S. Xiao *et al.*, *J. Alloys Compd.* 675 (2016) 15-21.
- [49] X.-F. Zhang *et al.*, *Physica B*. 410 (2013) 170-176.
- [50] B. Su *et al.*, *J. Electroceram.* 9 (2002) 111-116.
- [51] S. Mahajan *et al.*, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1483-1489.
- [52] U.-C Chung *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 042902.
- [53] Y. Wang *et al.*, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8252-8256.
- [54] N. Setter *et al.*, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 051606.
- [55] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* 6 (2007) 21-29.
- [56] R. Chauhan and R. C. Srivastava, *IJECE*. 4 (2015) 1-8.
- [57] S. Mahajan, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1483-1489.
- [58] C. Laulhé, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007).
- [59] B. Parija *et al.*, *Appl. Phys. A*. 109 (2012) 715-723.
- [60] S. K Rout *et al.*, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 45 (2007) 749-753.
- [61] D. Hennings *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 539-544.
- [62] K. Ushino and S. Nomura, *Ferroelectr. Lettr. Sec.* 44 (1982) 55.
- [63] M. T. Buscaglia *et al.*, *Phys. Rev. B*. 73 (2006) 064114.
- [64] Z. Zhao *et al.*, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 024107.
- [65] T. Badapanda *et al.*, *Physica B*. 521 (2017) 264-269.
- [66] V. S. Puli *et al.*, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 721-728.

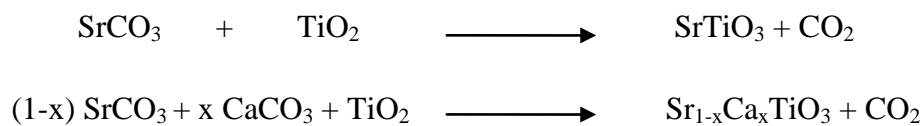
Chapitre III
Céramiques ferroélectriques dérivées du matériau
SrTiO₃

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et ferroélectriques de céramiques à base du Titanate de Strontium et de Calcium (SCT) qui est dérivé du matériau SrTiO₃. Le matériau SCT a été obtenu par substitution du Strontium au niveau des sites cristallographiques A par le Calcium. Les matériaux céramiques étudiés sont le: SrTiO₃ (ST), le Sr_{0.65}Ca_{0.35}TiO₃ (SCT0.35) et le Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO₃ (SCT0.4). Ces deux dernières compositions ont été choisies en raison de la transition paraélectrique-antiferroélectrique présentées par ces matériaux d'après la littérature [1].

II. Synthèse des céramiques

Les céramiques ferroélectriques à base des matériaux ST et SCT0.35 ont été élaborées par la méthode de la réaction solide (chapitre I), tandis que la céramique SCT0.4 a été élaborée par la voie solide et sol-gel afin de comparer les densités d'énergie stockée par ce matériau élaboré par deux voies de synthèse différentes. Les précurseurs utilisés pour la voie solide sont les carbonates SrCO₃ et CaCO₃ et l'oxyde TiO₂. Les matériaux sont élaborés selon les réactions suivantes :



Les poudres broyées sont calcinées à 1350°C pendant 15 heures. Les pastilles de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur et de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur sont mises en forme et frittées à 1400°C pendant 5 heures.

Les précurseurs utilisés pour la voie sol-gel sont les acétates C₄H₆O₄Sr et C₄H₆O₄Ca et l'alkoxyde C₁₂H₂₈O₄Ti. Les poudres obtenues sont calcinées à 1000°C pendant 4 heures. Les pastilles de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur sont mises en forme et frittées à 1400°C pendant 5 heures.

III. Caractérisations structurale et microstructurale

III.1. Etude cristallographique

La figure 1 montre le diagramme de diffraction par rayons X (DRX) à la température ambiante des poudres du matériau Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ avec x= 0 (ST), x=0.35 (SCT0.35) et x=0.4 (SCT0.4). Tous les pics caractéristiques de la phase pérovskite sont observés. Le matériau SrTiO₃ (ST) montre une structure cristalline cubique indexée par les plans [2]: (100), (110),

(111), (200), (210), (211) et (220) en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-005-0634 suivant le groupe d'espace Pm-3m [3]. Les matériaux SCT0.35 et SCT0.4 montrent une structure cristalline orthorhombique indexée par les plans [1]: (020), (121), (202), (220), (312), (040) en accord avec les fichiers ICDD Réf. 01-089-8032 suivant le groupe d'espace Pbnm [4]. Les pics observés sont intenses et très étroits, suggérant une bonne cristallinité des poudres. On n'observe aucun pic d'impureté ou d'une phase secondaire, indiquant ici la pureté des phases obtenues. La position des pics 2θ se déplace légèrement vers les angles élevés avec l'augmentation du taux de calcium dans la composition, car les ions Ca²⁺ (0.99 Å) sont de taille plus petite que celle des ions Sr²⁺ (1.44 Å) [5].

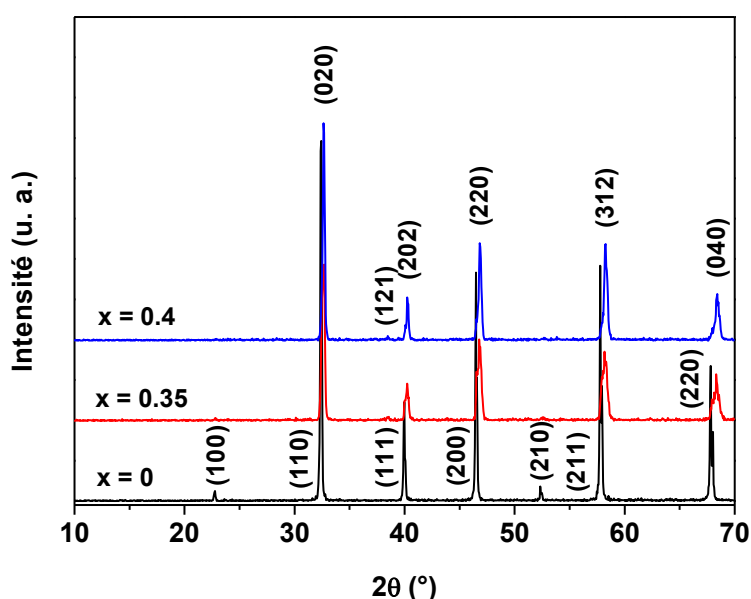


Figure 1 : Diffractogramme des poudres Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.35 et 0.4)

Les paramètres de maille a, b et c du matériau Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ sont calculés à l'aide du logiciel Celref [6]. Le tableau 1 présente les valeurs de ces paramètres de maille, ainsi que celles de la taille des cristallites et de la densité théorique des poudres de ST, SCT0.35 et SCT0.4.

Matériau	Structure	Groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	ρ _{th} (g/cm ³)
ST	Cubique	Pm-3m	3.9065	3.9065	3.9065	59.62	56	5.11
SCT0.35	Orthorhombique	Pbnm	5.4846	5.4867	7.7728	233.90	24	4.74
SCT0.4	Orthorhombique	Pbnm	5.4960	5.4881	7.7418	233.51	42	4.68

Tableau 1 : Paramètres de maille des matériaux Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.35 et 0.4)

On constate que le volume de maille augmente d'un facteur 4 environ pour les matériaux SCT0.35 et SCT0.4 comparativement au matériau ST, car les paramètres de maille

augmentent. Les valeurs de paramètres de maille obtenues sont en accord avec ceux de la littérature [7,1]. On constate que, la substitution du strontium par le calcium dans la composition réduit la taille moyenne des cristallites de 56 nm pour le matériau ST à 24 nm pour le matériau SCT0.35, puis augmente de nouveau à environ 42 nm pour le matériau SCT0.4. Ceci est probablement lié à la largeur β et la position 2θ du pic de diffraction (voir la formule de Scherrer($l - 1$)). La densité théorique ρ_{th} du matériau diminue avec l'augmentation du taux de Ca dans la composition. Les valeurs de densités théoriques calculées sont en accord avec les fichiers ICDD du logiciel HighScore.

III.2. Etude microstructurale des céramiques

La figure 2 montre les images de surface des céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4) obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ces images montrent une surface homogène et dense pour les trois céramiques. Les grains et joints de grains sont bien définis et bien soudés les uns aux autres, avec une distribution uniforme.

La taille des grains des céramiques est déterminée par la méthode d'interception en ligne des grains en utilisant le logiciel Magnisci. La figure 3 représente l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de calcium dans la composition. La taille moyenne des grains varie entre 0.63 et 1.9 μm , et augmente avec la teneur en calcium dans le matériau. Une évolution similaire a été publiée dans la littérature pour des taux de calcium plus faibles ($0.02 < x < 0.08$) [5].

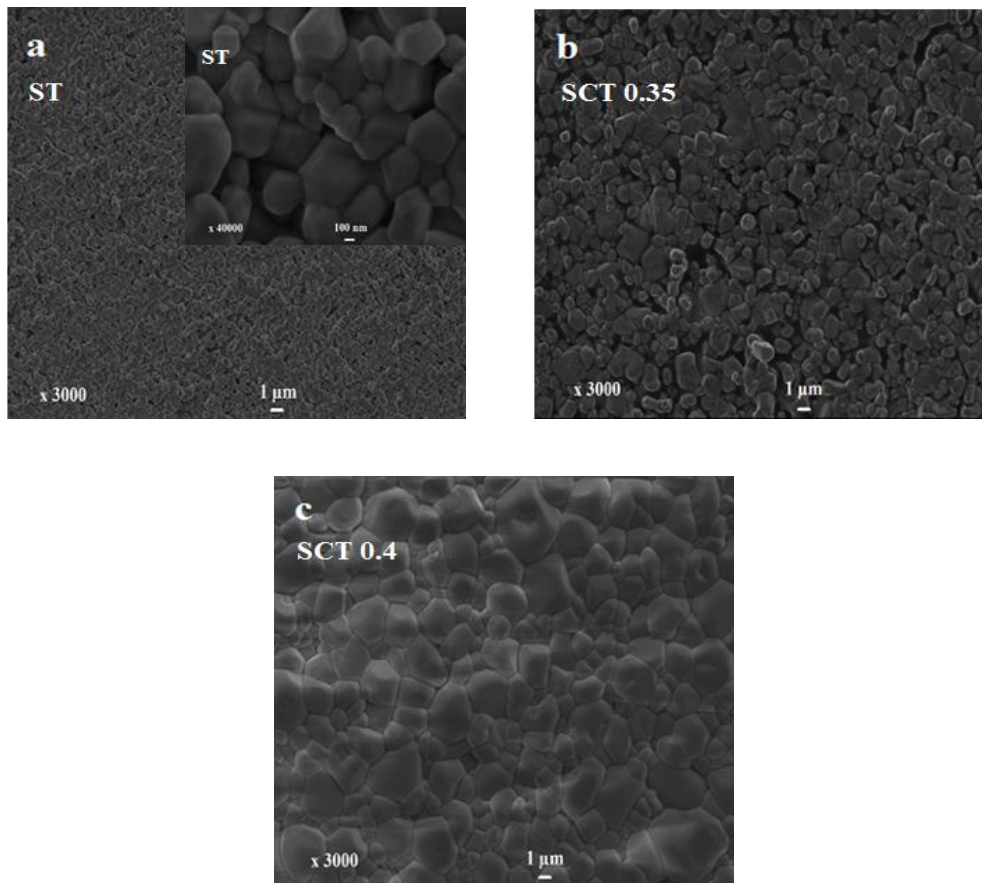


Figure 2 : Images MEB de surface des céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)

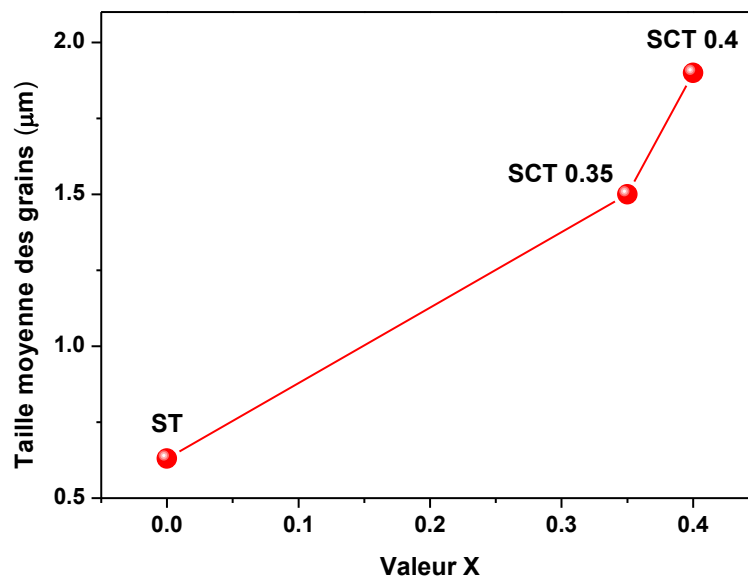


Figure 3 : Taille moyenne des grains des céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.35$ et 0.4)

Le tableau 2 indique les valeurs du retrait Φ , des densités théorique et expérimentale et de la compacité des céramiques ST, SCT0.35 et SCT0.4.

Matériau	Φ (%)	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	Compacité (%)
ST	10	5.11	4.29	85
SCT0.35	44	4.74	4.22	89
SCT0.4	13	4.68	4.35	93

Tableau 2 : Retrait, densité théorique et expérimentale et compacités des céramiques Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0, 0.35 et 0.4)

Le retrait des céramiques Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ varie entre 10 et 44% et leur compacité entre 85 et 93%. La céramique SCT0.4 présente la compacité la plus élevée de 93%, ceci est probablement lié à la diminution de la porosité au niveau de la céramique préparée (voir figure 2c).

IV. Caractérisations diélectriques

IV.1. Mesures à l'ambiante

La figure 4 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques ST, SCT0.35 et SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz-1 GHz] et à température ambiante.

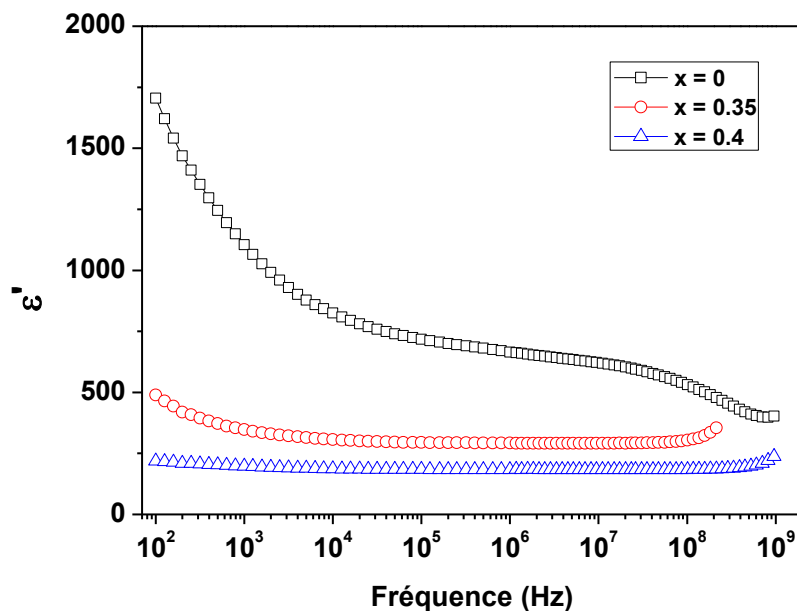


Figure 4 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' des céramiques Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ en fonction de la fréquence à température ambiante

La substitution du strontium par le calcium réduit la permittivité diélectrique, par exemple, à une fréquence de 1 MHz, la valeur de ϵ' passe de 660 pour ST à 300 et 200 respectivement

pour SCT0.35 et SCT0.4. La diminution de ϵ' peut-être attribuée à l'effet du rayon ionique sur la polarisation du matériau. En effet, le rayon ionique de l'ion Ca^{2+} (0.99 Å) est plus petit que celui de l'ion Sr^{2+} (1.44 Å). Par conséquent, la polarisation correspondant à l'ion Ca^{2+} est plus faible que celle correspondant à l'ion Sr^{2+} . Il s'en suit une moindre contribution à la permittivité diélectrique ϵ' du matériau [8]. La diminution de la permittivité diélectrique avec l'augmentation du taux de Ca dans la composition a également été mise en évidence par R. Ranjan *et al.* [9]. Pour les céramiques SCT0.35 et SCT0.4, la permittivité diélectrique ϵ' est stable sur une large gamme de fréquence à partir de 1 kHz et jusque 100 MHz pour SCT0.35 et jusque 1 GHz pour SCT0.4 : Cette stabilité est très intéressante pour les applications hautes fréquence. La céramique ST présente une permittivité diélectrique ϵ' élevée en basse fréquence ($\epsilon'=1700$ à 100 Hz). Néanmoins, elle diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut-être lié à la présence de différents types de polarisations y compris, celle de charge d'espace [10]. La céramique SCT0.4 présente la permittivité diélectrique la plus faible ($\epsilon'=200$), mais cependant la plus stable sur toute la gamme de fréquences [100 Hz-1 GHz].

La figure 5 représente l'évolution de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ des céramiques ST, SCT0.35 et SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 GHz] et à température ambiante.

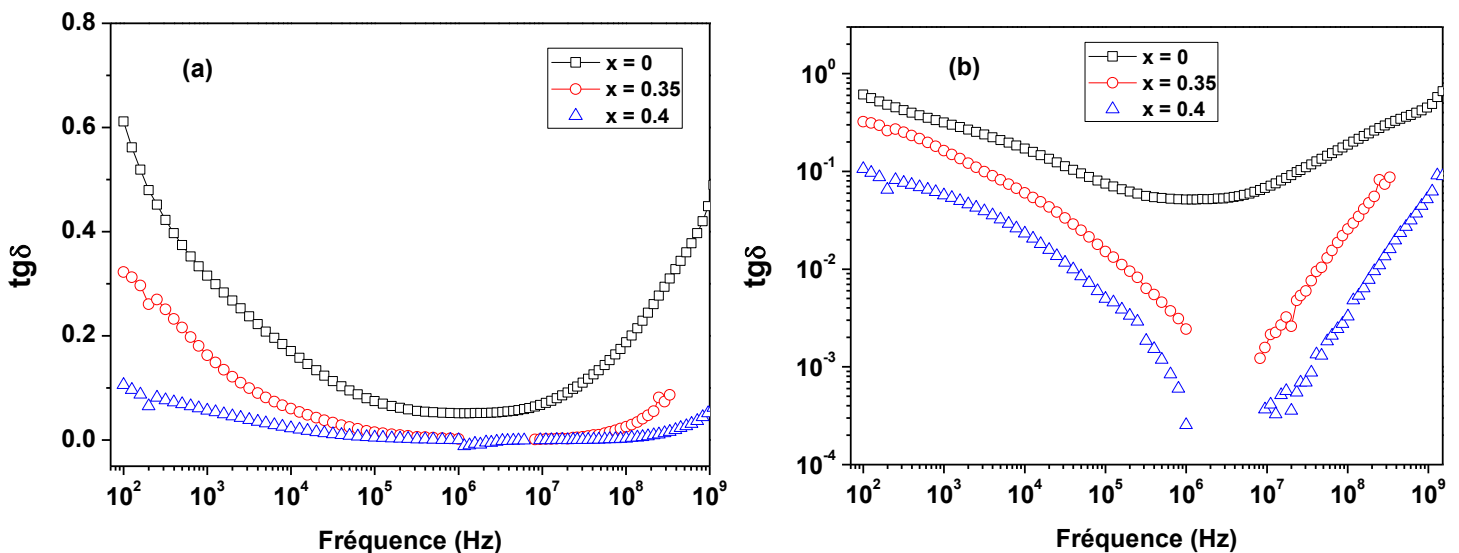


Figure 5 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ des céramiques $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la fréquence à température ambiante

On constate que la substitution du strontium par le calcium réduit les pertes diélectriques du matériau. Ceci peut-être attribué à la diminution des défauts (lacunes, ions mobiles ou joints de grains) dues à la substitution en calcium dans la composition [11]. Un comportement

similaire est rapporté pour d'autres matériaux pérovskites [12-13]. Les céramiques SCT0.35 et SCT0.4 montrent respectivement des tangentes de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ inférieures à $2 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ entre 1 MHz et 10 MHz (figure 5b). La céramique ST présente une tangente de pertes diélectriques qui diminue avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à une valeur minimale de $5 \cdot 10^{-2}$ entre 500 kHz et 3 MHz, puis remonte aussitôt (figure 5b). Le dopage du matériau ST par un taux de 40% de Ca réduit significativement la tangente de pertes diélectriques du matériau, et particulièrement en haute fréquence, puisque comme le montre la figure 5b, $\text{tg}\delta$ reste en dessous d'une valeur de $6 \cdot 10^{-2}$ à une fréquence de 1 GHz.

Le développement des technologies à haute fréquence, impose l'utilisation, pour la réalisation des composants électroniques, de matériaux présentant un facteur de qualité $Q = 1 / \text{tg}\delta$ élevé. Un condensateur céramique devrait présenter typiquement des valeurs de facteur de qualité supérieures à 1000 jusqu'à 100 MHz et supérieures à 200 pour des fréquences jusque 1 GHz [14]. Pour la céramique SCT0.4, nous obtenons des valeurs de facteurs de qualité supérieures à 2500 entre 1 MHz et 12 MHz et de 300 à 100 MHz. Le facteur de qualité Q diminue par contre à une valeur de 20 à 1 GHz. Cette diminution importante entre 100 MHz à 1 GHz est due à l'augmentation de la conductivité alternative σ_{AC} du matériau en haute fréquence.

IV.2. Mesures en température

La figure 6 représente respectivement l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et celle de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (b) de la céramique SrTiO₃ en fonction de la température et à différentes fréquences: 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz. L'évolution de la permittivité diélectrique met en évidence la présence d'un pic qui se déplace vers les températures élevées avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut-être attribué à la relaxation diélectrique activée thermiquement dans l'espace de fréquence [8]. Il est indiqué que certains mécanismes de polarisation et de relaxation existaient dans la céramiques ST [15-16]. La tangente de pertes montre également la présence d'un pic de relaxation au-delà de 200°C pour toutes les fréquences comme pour la permittivité diélectrique ϵ' (figure 6a), ce pic se déplace vers les températures élevées avec l'augmentation de la fréquence, en raison du même mécanisme de polarisation et de relaxation [15]. On remarque la présence d'un deuxième pic à basse température, typiquement à 90°C à une fréquence de 100 kHz et à 150°C à une fréquence de 1 MHz. Ces deux pics ont également observés dans la littérature. Le pic basse température d'énergie d'activation 0.51 eV est attribué à des sauts collectifs de

lacunes d'oxygène groupées (clusters) ; le pic haute température d'énergie d'activation 0.85 eV est attribué à des sauts individuels des lacunes d'oxygène [17].

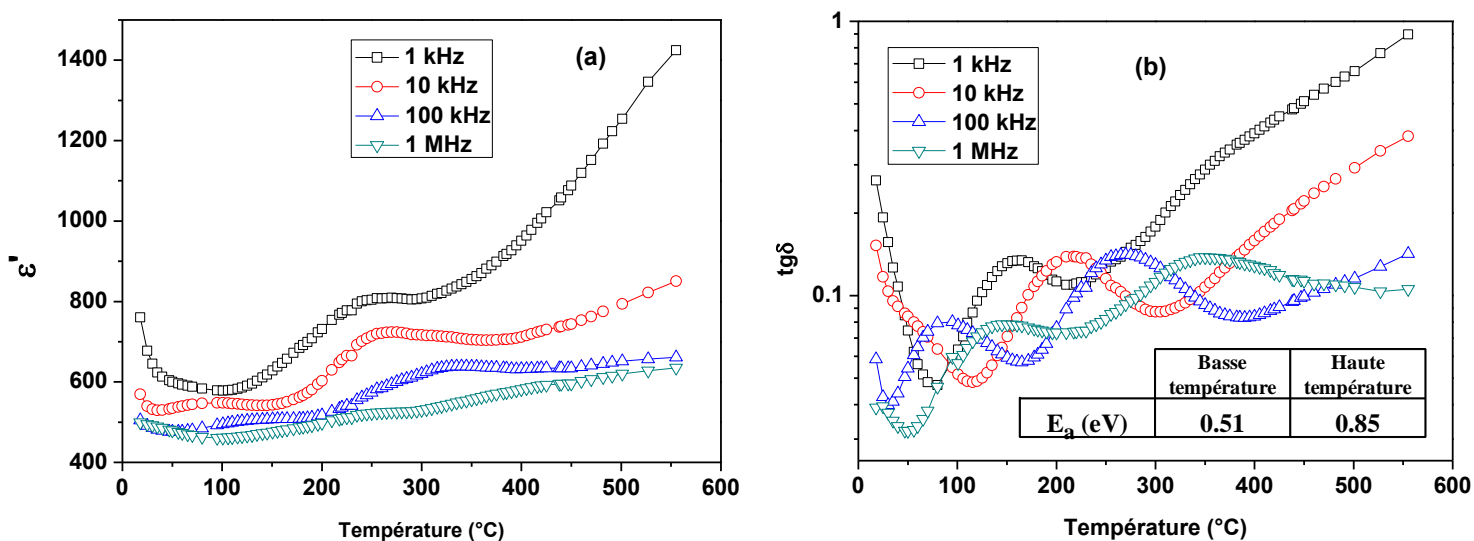


Figure 6 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ (b) de la céramique ST en fonction de la température et à différentes fréquences

Les figures 7a et 8a montrent respectivement les évolutions des permittivités diélectriques ϵ' des céramiques SCT0.35 et SCT0.4 en fonction de la température et à différentes fréquences.

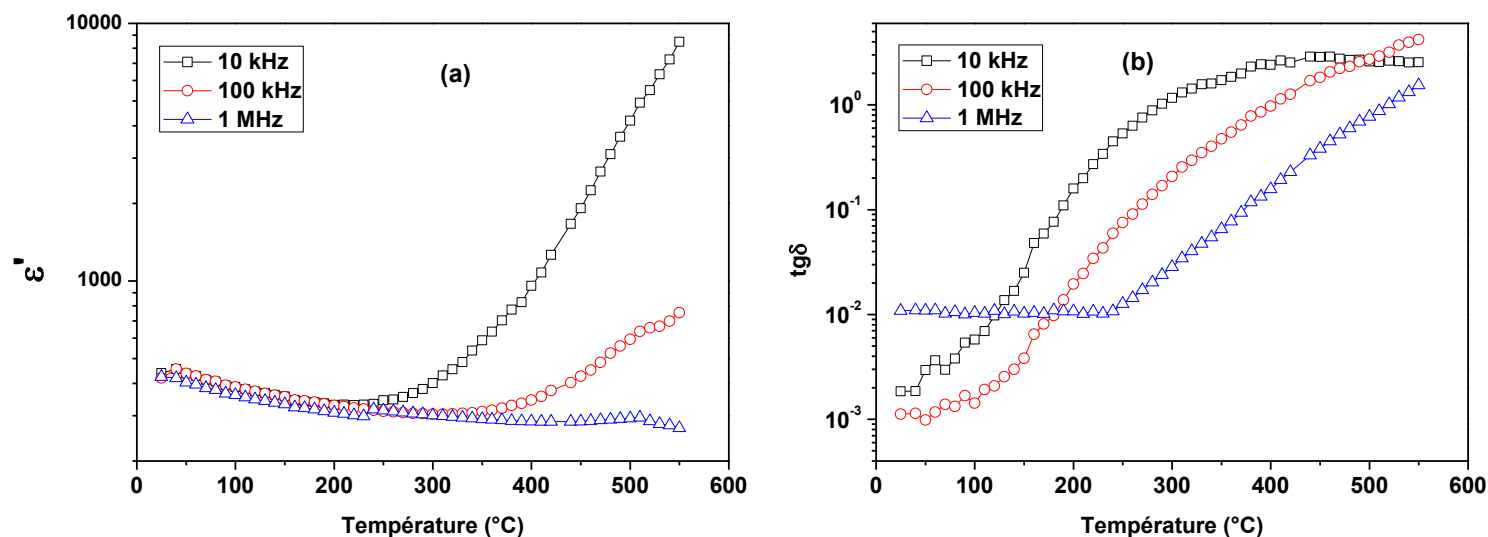


Figure 7 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectriques $tg\delta$ (b) de la céramique SCT0.35 en fonction de la température et à différentes fréquences

Nous ne constatons pas la présence de pic de relaxation comme pour la céramique ST. Pour des températures inférieures à 240°C, la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique SCT0.35 diminue faiblement avec l'augmentation de la température et semble indépendante de la

fréquence. A titre d'exemple, $\epsilon' = 400$ à 25°C et $\epsilon' = 320$ à 240°C. ϵ' remonte ensuite rapidement au-delà de 240°C pour $f=10$ kHz et au-delà de 350°C pour $f=100$ kHz. Pour $f=1$ MHz, la permittivité diélectrique reste relativement constante jusqu'à une température de 500°C environ. La céramique SCT0.4 présente une permittivité diélectrique stable ($\epsilon' = 200$) en fonction de la température jusque 300°C pour toutes les fréquences et jusque 500°C pour 1 MHz (figure 8a). De ce fait, la permittivité diélectrique de cette céramique est constante dans une large gamme de fréquences et de températures. Cette stabilité de la permittivité diélectrique fait du matériau SCT0.4 un candidat potentiel pour la réalisation de condensateurs céramiques sans plomb pour des applications à haute température [18]. ϵ' remonte ensuite rapidement au-delà de 300°C pour $f=1$ kHz et au-delà de 380°C pour $f=10$ kHz. Ceci peut-être lié aux lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) qui sont thermiquement activées dans le matériau [19].

Les figures 7b et 8b montrent respectivement les évolutions de la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ des céramiques SCT0.35 et SCT0.4 en fonction de la température et à différentes fréquences.

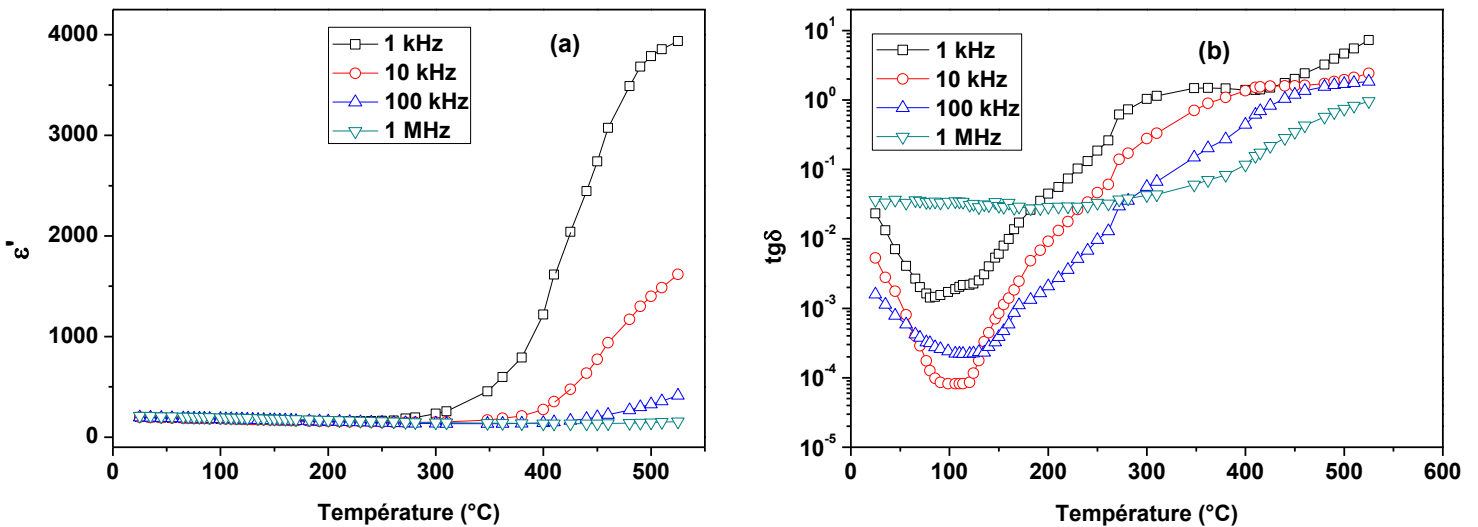


Figure 8 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' (a) et de la tangente de pertes diélectrique $\text{tg}\delta$ (b) de la céramique SCT0.4 en fonction de la température et à différentes fréquences

De même, nous n'observons pas de pic de relaxation diélectrique comme pour la céramique ST. Pour les deux céramiques, la tangente de pertes diélectriques est stable en fonction de la température à une fréquence de 1 MHz. En effet, $\text{tg}\delta = 1.10^{-2}$ jusque 250°C pour la céramique SCT0.35 et $\text{tg}\delta = 3.10^{-2}$ jusque 300°C pour la céramique SCT0.4. La valeur minimale de $\text{tg}\delta$ obtenue pour la céramique SCT0.4 est de 8.10^{-5} à $f=100$ kHz et $T=100$ °C. Il est certain que ces faibles valeurs de pertes sont très intéressantes pour l'amélioration du facteur de qualité des céramiques pour le développement de condensateurs céramiques sans

plomb pour des applications nécessitant des températures élevées. Au-delà de 300°C et à une fréquence de 1 MHz, la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur d'environ $\text{tg}\delta = 0.7$ à 500°C. Cette augmentation significative peut-être due à la conductivité électrique élevée à cette température dans la céramique SCT [20].

V. Mesures ferroélectriques

La figure 9 montre l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante et à une fréquence de 100 Hz, de la céramique SCT0.4 préparée par deux méthodes de synthèse : la réaction solide (SCT0.4-S) et le procédé sol-gel (SCT0.4-SG).

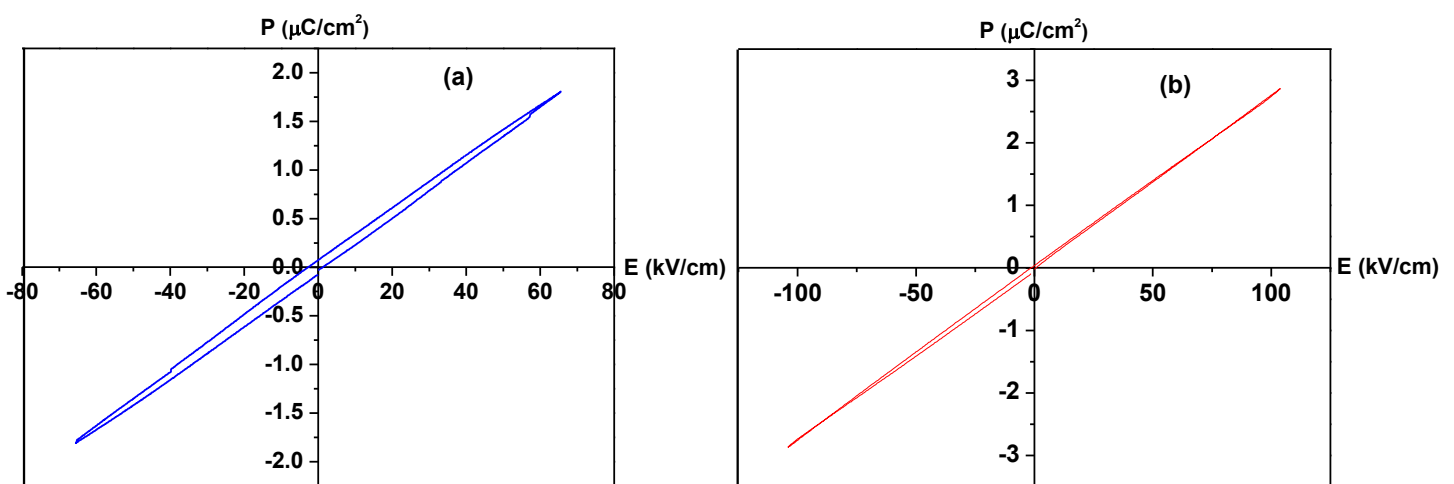


Figure 9 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante des céramiques SCT0.4 préparées par voie solide (a) et par voie sol-gel (b)

Les mesures ferroélectriques montrent une évolution linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour les deux céramiques. Ceci montre que le matériau SCT0.4 est bien un diélectrique linéaire à la température ambiante. P. Chakraborty *et al.*, [21] ont montré une évolution linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique pour des films minces Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO₃. Par ailleurs, dans la littérature, une transition du type paraélectrique-antiferroélectrique a été mise en évidence pour le matériau Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO₃ [4].

Le tableau 3 montre les paramètres ferroélectriques à température ambiante des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG.

Matériau	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_m (kV/cm)	E_c (kV/cm)
SCT0.4-S	1.8	6.10^{-2}	65	1.36
SCT0.4-SG	2.86	6.10^{-2}	105	0.80

Tableau 3 : Paramètres ferroélectriques des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG

La céramique SCT0.4-SG présente une polarisation maximale plus élevée que celle de la céramique SCT0.4-S. Une polarisation maximale plus élevée est obtenue par G-F. Zhang *et al.* [5] pour des taux de calcium plus faibles ($0.02 < x < 0.08$). Les polarisations rémanentes sont en revanche identiques ($0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Le champ électrique maximal de la céramique SCT0.4-SG (105 kV/cm) est plus élevé que celui de la céramique SCT0.4-S (65 kV/cm). Ceci est sans doute lié à la meilleure compacité de la céramique SCT0.4-SG (images MEB non montrées).

Pour les matériaux diélectriques linéaires, dont la permittivité est indépendante du champ électrique externe appliqué, la densité d'énergie électrique stockée est donnée par la formule (III – 1) [22] :

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_r \cdot E_m^2 \quad (\text{III} - 1)$$

où ε_0 et ε'_r sont respectivement la permittivité du condensateur à vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) et la permittivité diélectrique relative du matériau et E_m le champ électrique maximal appliqué au matériau.

Les valeurs de densités d'énergies W_c , W_d , W_{loss} et de l'efficacité de stockage énergétique η des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG sont présentées dans le tableau 4.

Matériau	$W_c \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$W_d \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$W_{\text{loss}} \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$\eta \text{ (\%)}$
SCT0.4-S	0.06	0.05	$1.9 \cdot 10^{-2}$	83
SCT0.4-SG	0.151	0.149	$2 \cdot 10^{-3}$	98

Tableau 4 : Densités d'énergies et efficacité de stockage énergétique des céramiques SCT0.4-S et SCT0.4-SG

Les densités d'énergie W_c et W_d de la céramique SCT0.4-SG sont plus élevées (0.151 et 0.149 J/cm³) que celles de la céramique SCT0.4-S (0.06 et 0.05 J/cm³), en raison de leur polarisation élevée. G-F. Zhang *et al.* [5] ont montré une densité d'énergie stockée W_d élevée (1.95 J/cm³) pour un taux de calcium plus faible ($x=0.02$). De même, une densité d'énergie stockée élevée (0.7 J/cm³) a été publiée par Z. Wang *et al.* [23] pour la céramique du matériau parent SrTiO₃. En revanche, les densités de pertes d'énergie des deux céramiques sont très faibles. Par conséquent, la céramique SCT0.4-SG affiche une efficacité de stockage énergétique plus élevée (98%). Cette efficacité est plus élevée à celle obtenue dans la littérature (72%) pour un taux de calcium plus faible ($x=0.02$) [5]. Ce résultat montre que le matériau SCT0.4 peut-être

un bon candidat pour la réalisation de condensateurs céramiques pour le stockage de l'énergie électrique.

VI. Les propriétés diélectriques de la céramiques SCT0.4

VI.1. Spectroscopie d'impédance en température et en fréquence

La figure 10 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique SCT0.4, préparée par voie solide, en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz] pour des températures évoluant entre 25°C et 510°C.

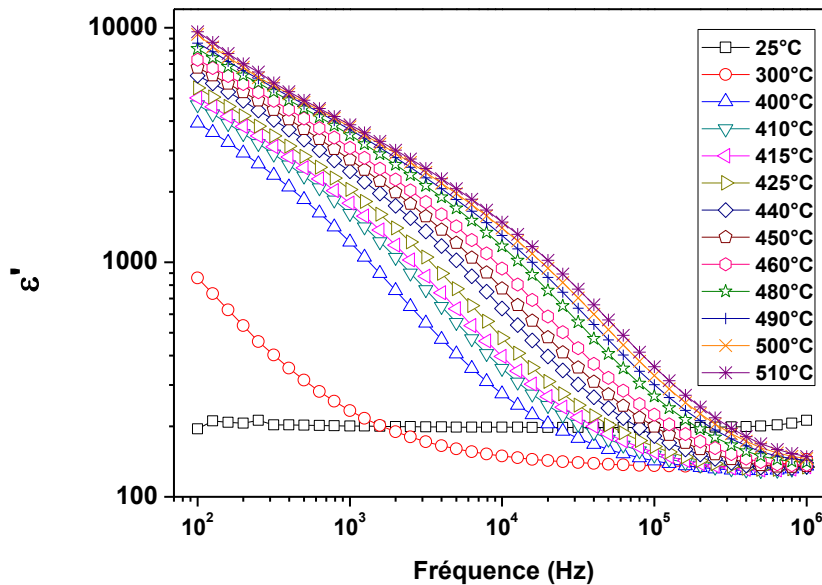


Figure 10 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à différentes températures

Au-delà de 300°C, la permittivité diélectrique de la céramique SCT0.4 diminue fortement lorsque la fréquence de mesure augmente. La forte variation de la permittivité diélectrique à basse fréquence au-delà de 300°C est due à des mécanismes d'accumulation de charges aux électrodes [24]. A titre d'exemple, à une fréquence de 100 kHz, la permittivité diélectrique augmente en fonction de la température. A noter qu'à la fréquence de 1 MHz, la permittivité diélectrique de la céramique SCT0.4 devient constante et inférieure à 200. En effet, la permittivité diélectrique ϵ' du matériau est principalement due à la contribution de mécanismes de polarisation qui peuvent être électroniques, ioniques, dipolaires et de charges d'espace. L'augmentation de la fréquence entraîne une rotation rapide des dipôles dans le matériau. De ce fait, l'oscillation est en retard et la permittivité diélectrique diminue progressivement. A haute fréquence, les dipôles cessent de suivre le champ électrique et la

polarisation cesse alors [25], De ce fait, la permittivité diélectrique diminue pour s'approcher d'une valeur constante ($\epsilon'=135$). Sur la figure 10, on voit que la permittivité diélectrique de la céramique atteint une valeur très élevée en basse fréquence : $\epsilon'=10000$ à $f=100$ Hz et $T=510^\circ\text{C}$. En effet, en basse fréquence, les ions ont suffisamment de temps pour s'accumuler à l'interface des régions conductrices, ce qui n'est pas le cas en haute fréquence. Ils ne peuvent donc s'accumuler à l'interface et ne peuvent par conséquent, être polarisés [26].

La figure 11 montre l'évolution de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz] et de 25°C à 550°C .

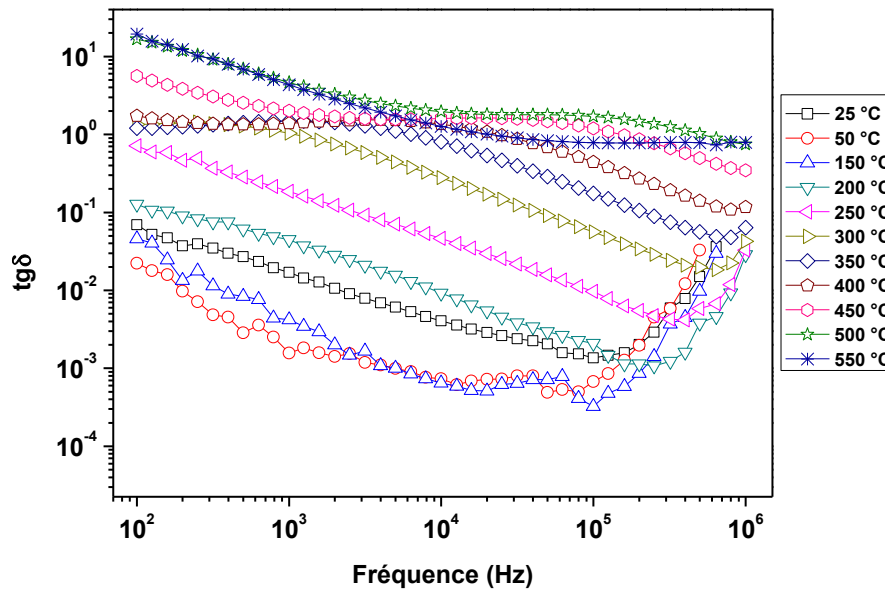


Figure 11 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à différentes températures

La tangente de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ diminue lorsque la fréquence de mesure augmente jusqu'à 100 kHz environ. En outre, à partir d'une température de 200°C et en-dessous de 100 kHz, $\text{tg}\delta$ augmente avec la température. Cet effet de fréquence et de température sur les pertes diélectriques du matériau est attribué à la formation d'une région de charge d'espace à l'interface électrode-échantillon (contribution sur ϵ'), expliquée en termes de diffusion d'ions. La région de basse fréquence est attribuée à la contribution de l'accumulation de charge d'espace à l'interface [27]. En revanche, on remarque la présence d'un domaine de relaxation haute température à partir de 300°C vers 500 Hz. Au-delà de 100 kHz, $\text{tg}\delta$ augmente fortement en fonction de la fréquence pour les températures inférieures à 300°C . Ceci peut-être lié à l'augmentation de la conductivité alternative σ_{AC} du matériau, ainsi qu'à des pertes intrinsèques et extrinsèques (défauts).

La figure 12 présente les parties imaginaires Z'' de l'impédance complexe Z^* et M'' du module électrique complexe M^* de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence et pour des températures évoluant entre 25°C et 500°C.

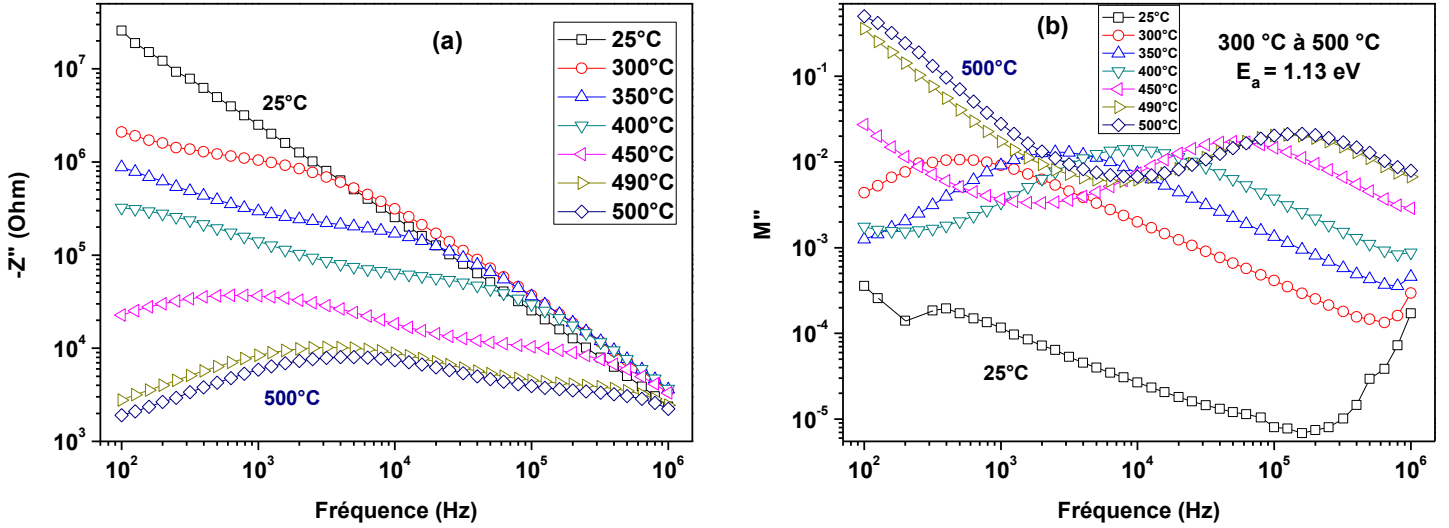


Figure 12 : Parties imaginaires Z'' de l'impédance complexe Z^* et M'' du modèle électrique M^* de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence et à différentes températures

La partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe est donnée par la formule (III – 2):

$$Z'' = \frac{\varepsilon''}{(C_0 \cdot \omega) \cdot (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (\text{III} - 2)$$

où ε' et ε'' sont respectivement la permittivité diélectrique et les pertes diélectriques du matériau. C_0 la capacité du condensateur à vide et ω la fréquence angulaire (rad).

A une fréquence donnée, l'amplitude de Z'' diminue lorsque la température augmente. A partir de 450°C, on voit apparaître deux bosses, l'une en basse fréquence attribuée aux joints de grains et l'autre en moyenne fréquence attribué aux grains et dont l'amplitude est plus faible (figure 12a) [28]. Ces bosses ou maximums se déplacent en fonction de la fréquence de mesure vers les températures élevées (500°C). Ce déplacement indique l'existence de processus de relaxation thermiquement activé, qui pourrait être attribuée à la présence, de charges immobiles à basse température, ou de défauts, à des températures plus élevées [29-30]. Le maximum à basse fréquence indique que les ions peuvent se déplacer sur une longue distance, tandis que le maximum à haute fréquence suggère le confinement des ions dans la barrière de potentiel. La fusion de toutes les courbes à haute fréquence montre une libération possible de charge d'espace [31].

La réponse électrique du matériau SCT0.4 a été également analysée en utilisant le module électrique complexe. Cette grandeur permet d'élucider les mécanismes de relaxation dans un matériau ayant différentes valeurs de résistance et/ou de capacité. La partie imaginaire M'' de module électrique est calculée en utilisant la formule (III – 3) :

$$M'' = \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'} \cdot (1 + \operatorname{tg} \delta^2) \quad (\text{III} - 3)$$

A partir de 300°C, l'évolution de M'' montre la présence d'un seul maximum asymétrique à une fréquence voisine de celui observé dans l'évolution de Z'' et qui est attribué aux grains (figure 12b). L'asymétrie observée dans l'élargissement des pics indique la propagation du temps de relaxation avec différentes constantes de temps qui supporte le type de relaxation non-Debye dans les matériaux. Ce maximum se déplace avec l'augmentation de la fréquence vers les températures élevées, mettant en évidence une corrélation entre les mouvements des charges mobiles [28]. Les maximums (sommets) observés en basse fréquence laissent penser que les ions sont mobiles sur une longue distance, alors que les maximums observés en haute fréquence sont en faveur du confinement des ions dans leur puits de potentiel, étant mobiles sur une courte distance [5]. La gamme de fréquence où se produisent les maximums est indicative de la transition de la mobilité à longue distance à la mobilité à courte distance [32-33].

La figure 13 montre l'évolution des parties imaginaires Z'' et M'' en fonction de la fréquence à une température de 490°C. L'évolution de M'' montre la présence d'un seul maximum à une fréquence proche de celle du pic de Z'' attribué aux grains, en raison peut être d'une relaxation localisée [34].

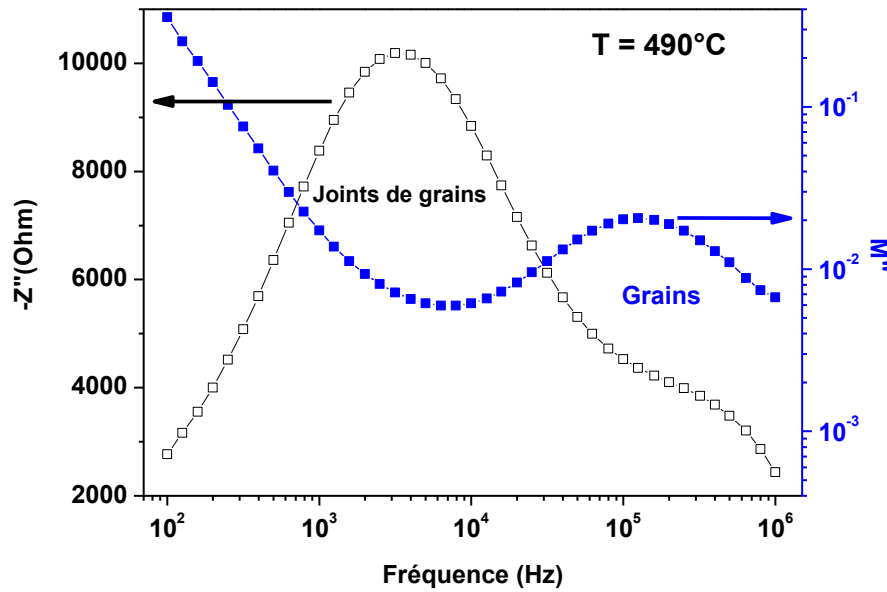


Figure 13 : Evolution des parties imaginaires Z'' et M'' , de l'impédance complexe et du modèle électrique de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence, à 490°C

VI.2. Conductivité électrique en fréquence et en température

La conductivité électrique permet d'expliquer les phénomènes de transport ionique dans le matériau. La conductivité électrique alternative σ_{AC} d'un matériau est donnée par la formule (III – 4) :

$$\sigma_{AC} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad \text{(III – 4)}$$

où ω ($2\pi f$) est la fréquence angulaire, ϵ_0 ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m) la permittivité du condensateur à vide et ϵ'' la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ^* du matériau.

La figure 14 montre l'évolution de la conductivité σ_{AC} de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 100 kHz] et pour des températures évoluant entre 25°C et 510°C.

Selon Jonscher, l'origine de l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est due à la relaxation ionique après le mouvement des particules dans le matériau [35]. La céramique SCT0.4 montre une conductivité quasiment constante à basse fréquence de 100 Hz à 1 kHz et à partir de 450°C vers 510°C. Ce plateau de conductivité constaté en basse fréquence montre en réalité la contribution de la conductivité continue σ_{DC} du matériau [36], en raison de l'excitation de l'électron d'un état localisé à la bande de conduction [37]. Ensuite, la conductivité augmente légèrement de façon monotone en fonction de la fréquence à partir de 1 kHz qui est attribuée à la conductivité alternative σ_{AC} du matériau [26].

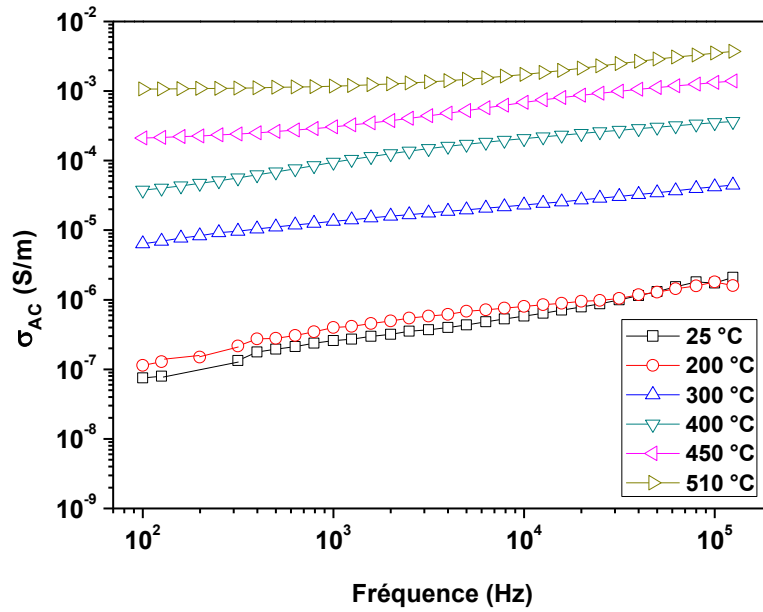


Figure 14 : Conductivité σ_{AC} de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence et à différentes températures

La figure 15 montre l'évolution du logarithme décimal $\log(\sigma'_{AC})$ de la conductivité alternative de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à une température de 450°C.

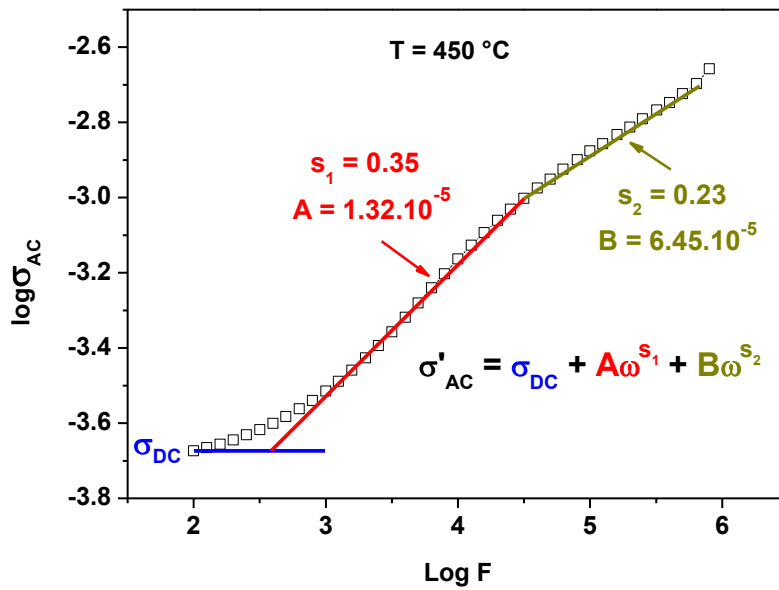


Figure 15 : Conductivité totale σ'_{AC} de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à 450°C

Cette courbe montre deux régions bien distinctes : la première à basse fréquence et la seconde en moyenne fréquence. En basse fréquence, le petit plateau met en évidence la conductivité continue σ_{DC} du matériau. En moyenne fréquence, la conductivité augmente avec la fréquence [38]. On constate que la région à la moyenne fréquence fait apparaître deux mécanismes de

conductivité alternative. La conductivité totale σ'_{AC} est la somme de conductivité continue et alternative qui est exprimée par l'équation de la loi de puissance universelle de Jonscher (III – 5) [39-40]:

$$\sigma'_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^{s_1} + B\omega^{s_2} \quad (III - 5)$$

Où s_1 et s_2 représentent les exposants de fréquences des ions mobiles ($0 < s < 1$). Les constantes A et B déterminent la force de polarisabilité [41].

La figure 16 montre les évolutions de la conductivité alternative et de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz] à la température de 450°C. On retrouve la contribution des joints de grains à la conductivité du matériau en basse fréquence et celle des grains en moyenne fréquence.

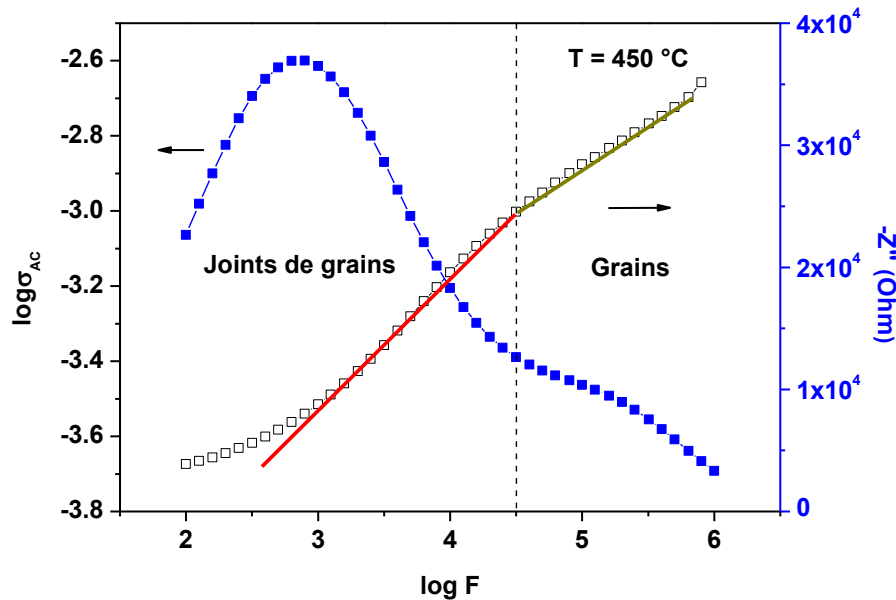


Figure 16 : Conductivité et partie imaginaire de l'impédance complexe de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à 450°C

La figure 17 montre l'évolution des paramètres s_1 , s_2 , $\log A$ et $\log B$ de la conductivité totale de la céramique SCT0.4 en fonction de la température dans la gamme [350°C - 510°C].

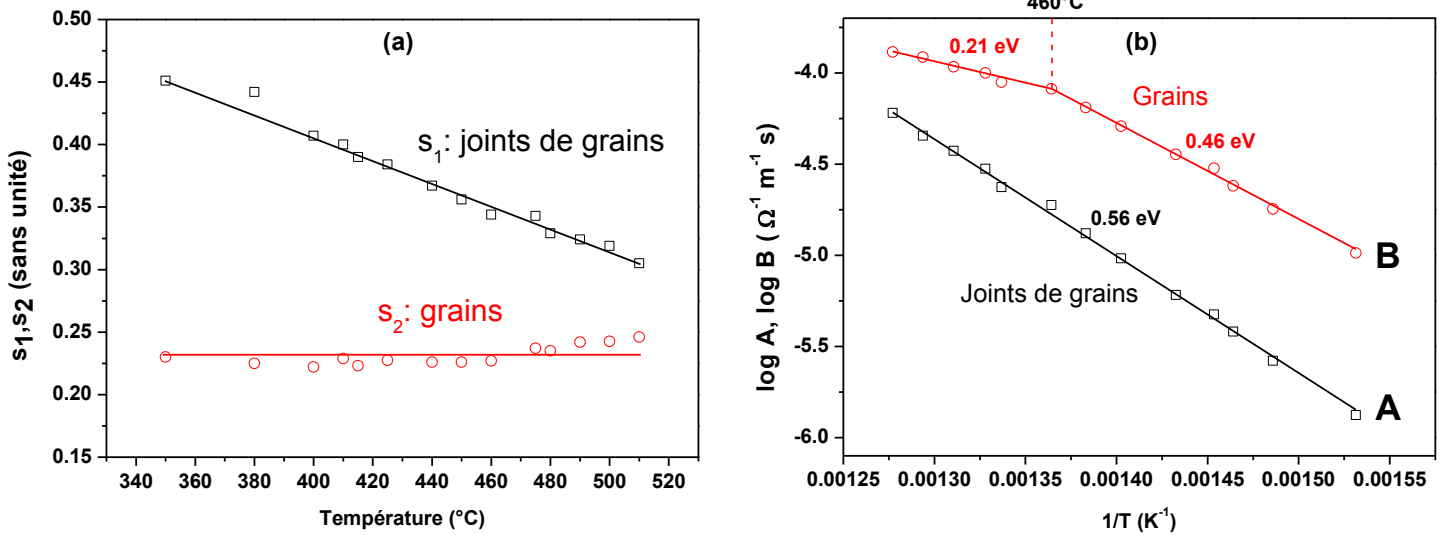


Figure 17: Evolution des paramètres s_1 , s_2 , $\log A$ et $\log B$ de la conductivité totale de la céramique SCT0.4 en fonction de la température

La loi de puissance universelle de Jonscher peut-être corrélée au processus de conduction de saut. Les autres processus physique peuvent être liés à la valeur de l'exposant de puissance (s).

Les valeurs des exposants de corrélation s_1 et s_2 ont été déterminées à partir des pentes de $\log \sigma_{AC}$ en fonction de $\log f$ par un fit linéaire entre $350^\circ C$ et $510^\circ C$. La figure 17a montre que le paramètre s_1 diminue lorsque la température augmente. Les valeurs de s_1 obtenues varient entre 0.45 à $350^\circ C$ et 0.30 à $510^\circ C$. Ces valeurs de s_1 sont en bon accord avec la valeur empirique de la loi universelle de Jonscher qui devrait être entre 0 et 1 [42]. Le paramètre s_2 montre une évolution quasi constante en fonction de la température d'environ 0.23. La figure 17b montre une évolution de type Arrhenius pour les paramètres A et B. Les énergies d'activation de ces paramètres sont reliées pour A aux joints de grains et pour B aux grains et peuvent être attribuées à des électrons localisés au niveau de lacunes d'oxygène. A noter qu'il y a un seul mécanisme de conduction dans les joints de grains (0.56 eV) et deux mécanismes dans les grains de 380 à $460^\circ C$ (0.46 eV) et de 460 à $510^\circ C$ (0.21 eV).

La figure 18 montre l'évolution du logarithme népérien de la conductivité alternative $\ln(\sigma_{AC})$ de la céramique SCT0.4 en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) et à différentes fréquences : 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz.

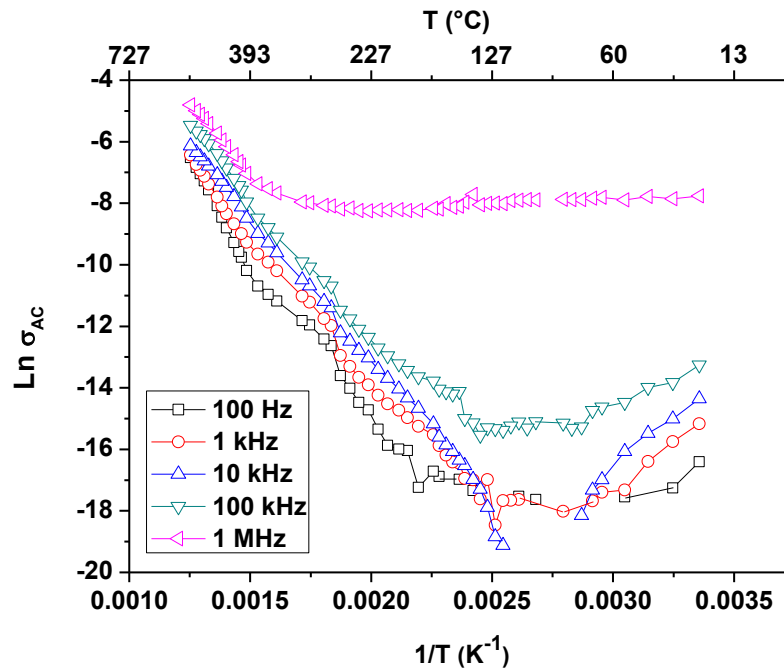


Figure 18 : Conductivité alternative de la céramique SCT0.4 en fonction de $1/T$ à différentes fréquences

La conductivité alternative augmente fortement avec la température à partir de 127°C et pour les fréquences entre 100 Hz et 100 kHz. Cette variation est attribuée au mouvement des porteurs de charge en raison du processus de saut à hautes températures [39]. En revanche, on constate que σ_{AC} est constant à 1 MHz jusque 300°C avec une valeur d'environ 3×10^{-4} S/m. Les énergies d'activations de la conductivité alternative sont calculées à partir de la formule d'Arrhenius (III – 6) :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (\text{III} - 6)$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation des ions, k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

La figure 19 montre l'évolution des énergies d'activations de la conductivité alternative de la céramique SCT0.4 en fonction de la température entre 400°C et 510°C et à différentes fréquences dans la gamme entre 100 Hz et 1 MHz.

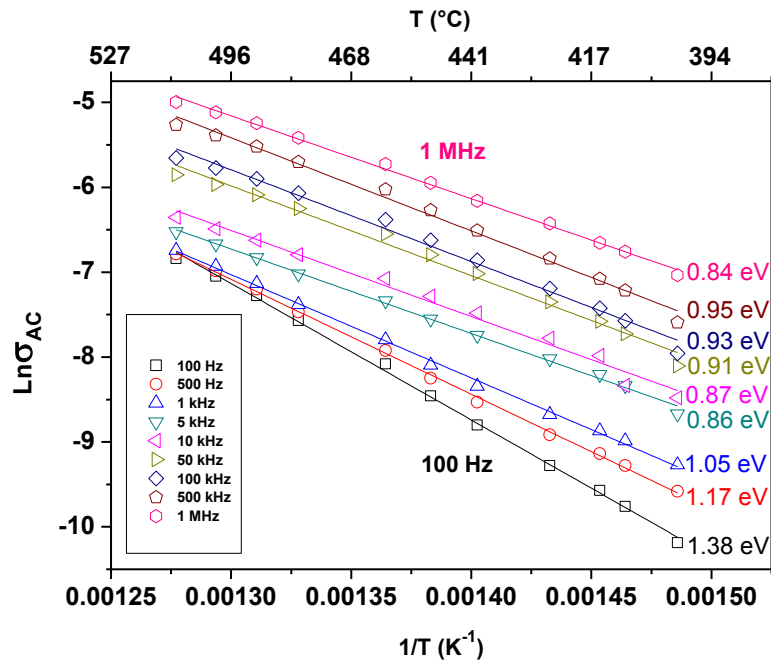


Figure 19 : Energies d'activations de la céramique SCT0.4 en fonction de $1/T$ à différentes fréquences

C'est une évolution de type Arrhenius. L'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la fréquence jusque 5 kHz : entre 1.38 eV à 100 Hz et 0.86 eV à 5 kHz. Pour des fréquences supérieures à 5 kHz, elle augmente faiblement jusqu'à atteindre 0.93 eV à 100 kHz puis diminue pour arriver à une valeur de 0.84 eV à 1 MHz. L'énergie d'activation est créée par le mouvement des porteurs de charge et par les sauts des lacunes d'oxygène à hautes températures [39]. En plus de ce qui précède, les défauts structuraux jouent également un rôle important dans le processus à des températures plus élevées dans les matériaux polycristallins [43]. En conséquence, l'énergie d'activation est diminuée par la réduction de la contribution de l'accepteur à des températures plus élevées.

La figure 20 présente l'évolution de l'énergie d'activation des porteurs de charge, en fonction de la fréquence, entre 400°C et 510°C, dans la céramique SCT0.4.

La diminution de l'énergie d'activation en basse fréquence est liée d'abord à la conductivité continue σ_{DC} puis les joints de grains (figure 20). Sa légère variation au-delà de 5 kHz, peut-être lié aux lacunes d'oxygène dans les grains. Cette attribution en fréquence est basée sur les résultats de la figure 16.

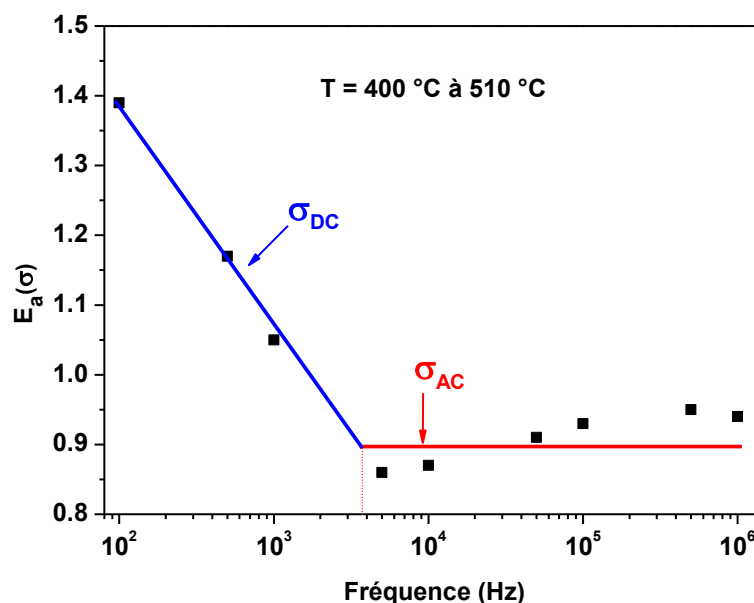


Figure 20 : Evolution de l'énergie d'activation de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence, entre 400°C et 500°C

VI.3. Etude des grains et joints de grains

Le spectre d'impédance complexe permet d'étudier les mécanismes de relaxation des grains et des joints de grains dans les matériaux céramiques. La figure 21 montre des diagrammes de Nyquist en impédance complexe $-Z''=f(Z')$ de la céramique SCT0.4 à trois températures : 400°C, 425°C et 490°C.

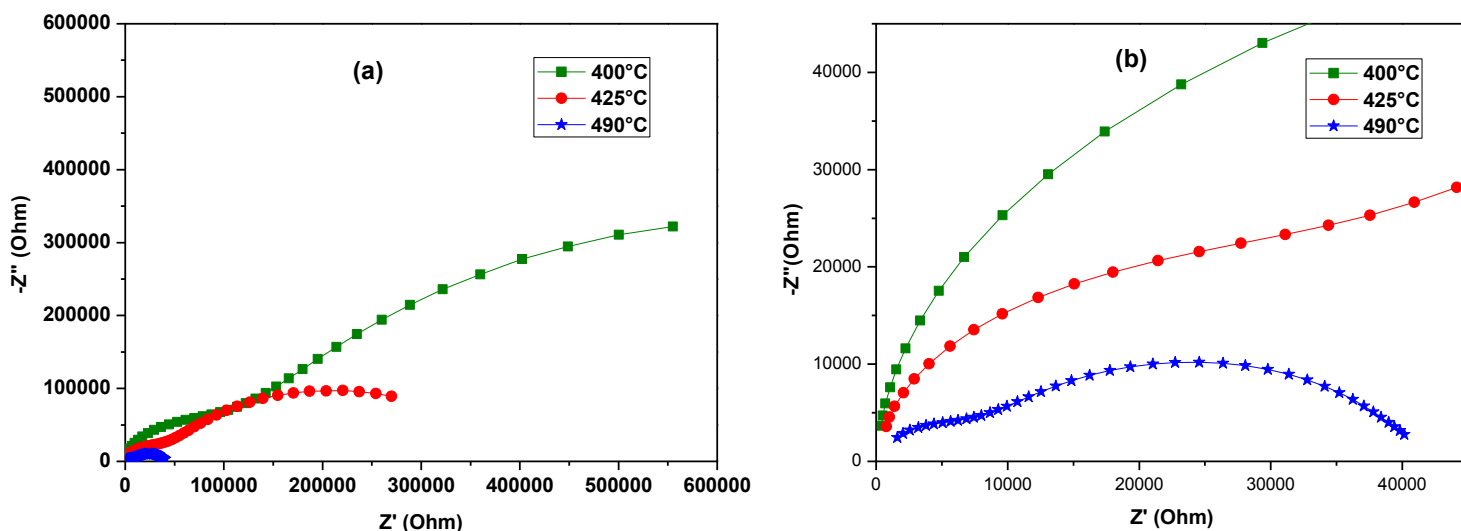


Figure 21 : Diagrammes de Nyquist de la céramique SCT0.4 à différentes températures

On constate que la résistance Z' du diagramme de Nyquist diminue lorsque la température augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la conductivité continue σ_{DC} de la céramique SCT0.4 avec la température (figure 21a). De plus, le rayon de l'arc correspondant à la résistance globale de l'échantillon diminue, indiquant un mécanisme de conduction activé thermiquement [37]. Deux mécanismes de relaxation sont mis en évidence à la température 490°C puisqu'on y distingue clairement deux arcs de cercle (figure 21b). Chaque arc peut être modélisé par un circuit électrique équivalent comportant une résistance R en parallèle avec un élément à phase constante Q . Les deux circuits R_1Q_1 et R_2Q_2 sont en série et correspondent respectivement aux grains en moyenne fréquence et aux joints de grains en basse fréquence (Schéma 1).

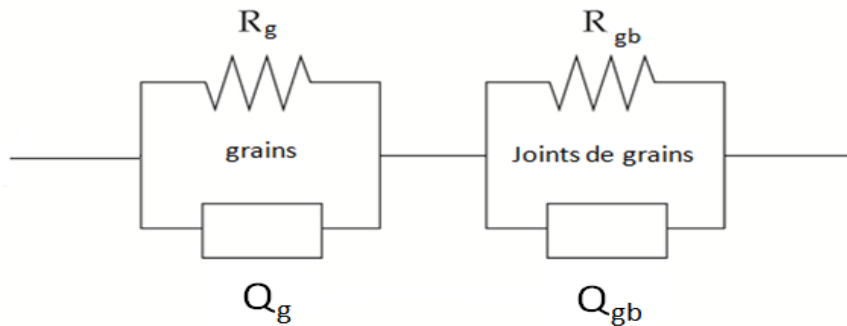


Schéma 1 : Circuit électrique équivalent de la céramique SCT0.4

Nous avons ajusté les diagrammes de Nyquist à l'aide du logiciel Elchemea Analytical [7]. Ce logiciel nous donne pour chaque arc les valeurs des éléments R et Q du circuit équivalent ainsi que la fréquence du sommet de l'arc F et le degré de déviation n , suivant la relation (III – 7) de l'impédance d'un élément à phase constante Z_{CPE} [38]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^n} \quad (\text{III} - 7)$$

A titre d'un exemple, l'ajustement du diagramme de Nyquist de la céramique à une température de 490°C est représenté figure 22. On constate un excellent accord entre les valeurs expérimentales (+++) et les valeurs ajustées (—).

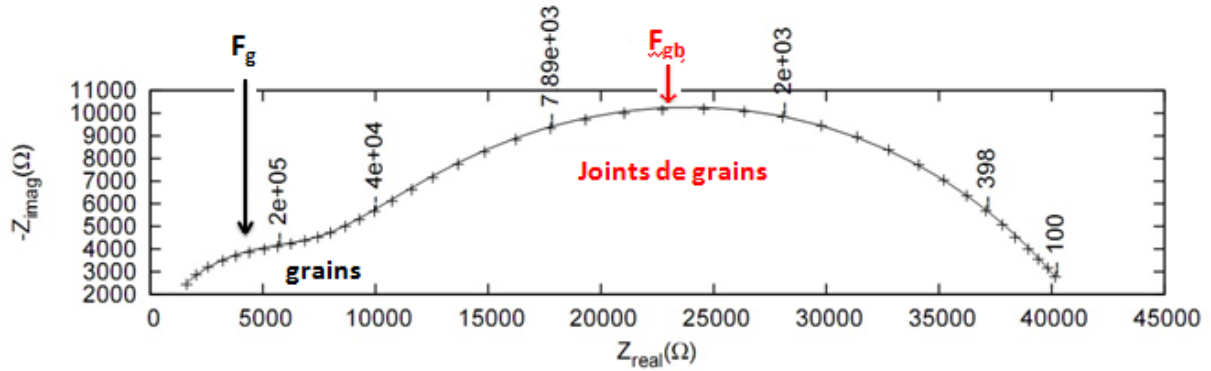


Figure 22 : Ajustement du diagramme Nyquist de la céramique SCT0.4 à 490 °C à l'aide du logiciel Elchemea Analytical

Les fréquences correspondant respectivement aux valeurs maximales de Z'' pour les grains F_g et pour les joints de grains F_{gb} sont données par les expressions (III – 8) et (III – 9) :

$$F_g = \frac{1}{2\pi(R_g \cdot Q_g)^{\frac{1}{n_g}}} = \frac{1}{2\pi R_g C_g} \quad (\text{III} - 8)$$

$$F_{gb} = \frac{1}{2\pi(R_{gb} \cdot Q_{gb})^{\frac{1}{n_{gb}}}} = \frac{1}{2\pi R_{gb} C_{gb}} \quad (\text{III} - 9)$$

où R_g, C_g et R_{gb}, C_{gb} sont respectivement les résistances et capacités des grains et des joints de grains. Le tableau 5 présente les valeurs ajustées des paramètres du circuit équivalent correspondant au diagramme de Nyquist de la céramique SCT0.4 à une température de 490°C.

T (°C)	Grains				Joints de grains			
	R_g (Ω)	C_g (F)	n_g	F_g (Hz)	R_{gb} (Ω)	C_{gb} (F)	n_{gb}	F_{gb} (Hz)
490	6188	7.1×10^{-11}	0.85	3.6×10^5	3.6×10^4	1.3×10^9	0.66	3329

Tableau 5 : Paramètres électriques du circuit équivalent de la céramiques SCT0.4

La figure 23 montre l'évolution de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe mesurée et calculée des grains et des joints de grains de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence à une température 490°C.

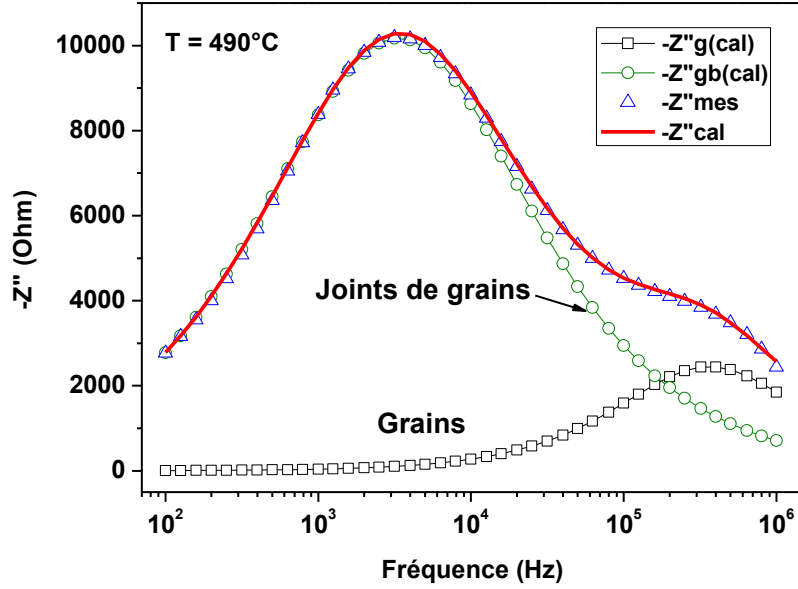


Figure 23 : Parties imaginaires de l'impédance complexe mesurée (Z''_{mes}) et calculée (Z''_{cal}) de la céramique SCT, à partir de celles $Z''_{g(cal)}$ et $Z''_{gb(cal)}$ calculées des grains et des joints de grains

Les parties réelles et imaginaires Z' et Z'' de l'impédance complexe $Z^* = Z' + jZ''$ de la céramique sont données par les expressions (III – 10) et (III – 11) à partir du schéma 1 et des équations (III – 7), (III – 8) et (III – 9) :

$$Z' = \frac{R_g \left[1 + \left(\frac{F}{F_g} \right)^{n_g} \cos \frac{n_g \pi}{2} \right]}{1 + \left(\frac{F}{F_g} \right)^{2n_g} + 2 \left(\frac{F}{F_g} \right)^{n_g} \cos \frac{n_g \pi}{2}} + \frac{R_{gb} \left[1 + \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{n_{gb}} \cos \frac{n_{gb} \pi}{2} \right]}{1 + \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{2n_{gb}} + 2 \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{n_{gb}} \cos \frac{n_{gb} \pi}{2}} \quad (\text{III} - 10)$$

$$Z'' = \frac{-R_g \left(\frac{F}{F_g} \right)^{n_g} \sin \frac{n_g \pi}{2}}{1 + \left(\frac{F}{F_g} \right)^{2n_g} + 2 \left(\frac{F}{F_g} \right)^{n_g} \cos \frac{n_g \pi}{2}} - \frac{R_{gb} \left[1 + \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{n_{gb}} \cos \frac{n_{gb} \pi}{2} \right]}{1 + \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{2n_{gb}} + 2 \left(\frac{F}{F_{gb}} \right)^{n_{gb}} \cos \frac{n_{gb} \pi}{2}} \quad (\text{III} - 11)$$

Pour la céramique SCT, Z'_{SCT} et Z''_{SCT} ont été obtenues en additionnant les impédances Z' et Z'' attribuées aux grains et aux joints des grains (III – 12a) et (III – 12b):

$$Z'_{SCT} = Z'_g + Z'_{gb} \quad (\text{III} - 12a)$$

$$Z''_{SCT} = Z''_g + Z''_{gb} \quad (\text{III} - 12b)$$

La figure 23 montre un excellent accord entre les valeurs calculée et mesurée de la partie imaginaire de l'impédance complexe de la céramique SCT.

La figure 24 montre l'évolution en fonction de l'inverse de la température (1/T) de la résistance de la céramique SCT0.4 (R_{SCT}), des grains (R_g) et des joints de grains (R_{gb}).

Avec :

$$R_{SCT} = R_g + R_{gb} \quad (\text{III} - 13)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \exp - \left(\frac{E_a}{K_B T} \right) \quad (\text{III} - 14)$$

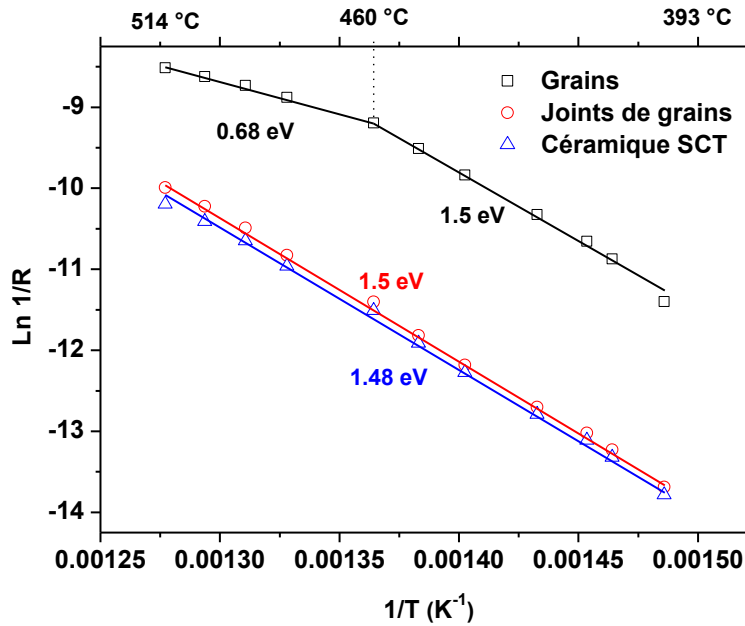


Figure 24 : Energies d'activations de la céramique SCT 0.4, des grains et des joints de grains

A noter que 1/R est proportionnel à la conductivité continue σ_{DC} de la céramique SCT, des grains et des joints de grains.

On constate une évolution de l'inverse de la résistance (1/R) de type Arrhenius (III – 14). La figure montre également que la résistance continue de la céramique SCT est très proche de celle des joints de grains. Par conséquent, l'énergie d'activation de la céramique SCT et celle des joints de grains entre 400°C et 510°C sont proches. Deux valeurs d'énergie d'activation ont été relevées pour les grains: 1.5 eV entre 400 et 460°C correspondant aux sauts de lacunes d'oxygène et 0.68 eV entre 460 et 510°C correspondant aux polarons (voisins des lacunes d'oxygène). Ces valeurs d'énergie d'activation sont élevées et comparables à celles obtenues dans la littérature pour des taux de calcium plus faibles ($0 < x < 0.08$) [5].

Sur la figure 25 nous avons représenté l'évolution de la permittivité diélectrique de la céramique SCT0.4 (ϵ'_{SCT}), des grains (ϵ'_g) et des joints de grains (ϵ'_{gb}) en fonction de la fréquence dans la gamme de [100 Hz-1 MHz] et de température entre 400°C et 510°C.

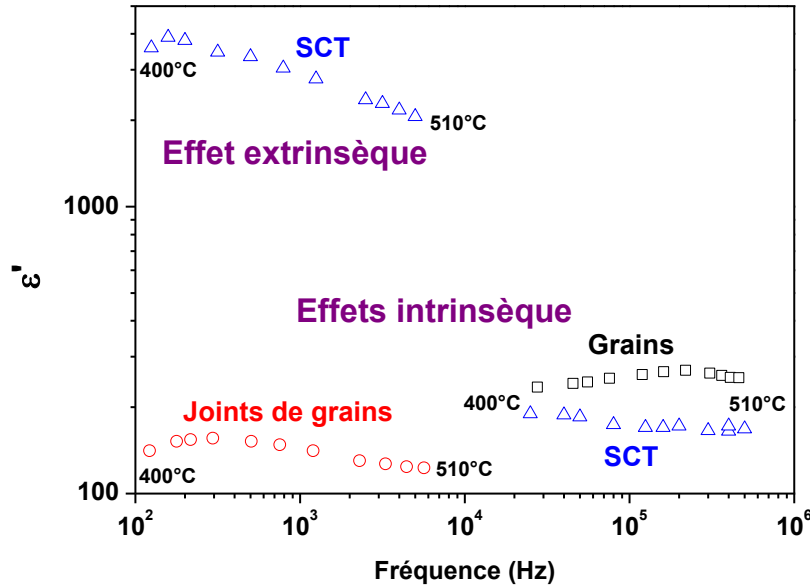


Figure 25 : Evolution en fonction de la température de la permittivité diélectrique de la céramique SCT 0.4, de ses grains et de ses joints de grains à 490°C

Les permittivités ϵ'_g et ϵ'_{gb} sont calculées à partir des expressions (III – 15), (III – 16) et (III – 17) en considérant les capacités des grains et des joints de grains en série :

$$\epsilon'_g = \frac{C_g \cdot e_g}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{III} - 15) \quad \epsilon'_{gb} = \frac{C_{gb} \cdot e_{gb}}{\epsilon_0 \cdot S \cdot e_g} \cdot e \quad (\text{III} - 16)$$

$$\frac{1}{\epsilon'_{SCT}} = \frac{1}{\epsilon'_g} + \left(\frac{1}{\epsilon'_{gb}} \cdot \frac{e_{gb}}{e_g} \right) \quad (\text{III} - 17)$$

où C_g , C_{gb} et e_g , e_{gb} sont respectivement les capacités et épaisseurs des grains et des joints de grains. S et e sont la surface et l'épaisseur de la céramique SCT0.4 après le frittage.

Les épaisseurs des grains e_g et des joints de grains e_{gb} sont estimées à partir des images MEB à environ 2 μm pour les grains (figure 2c) et 50 nm pour les joints de grains (figure 26).

Pour obtenir la formule (III – 17), l'épaisseur des joints de grains est négligée devant l'épaisseur des grains et donc l'épaisseur des grains est assimilée à l'épaisseur de la céramique.

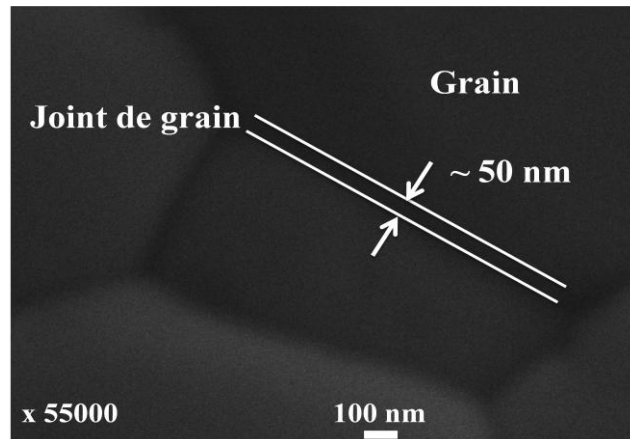


Figure 26 : Image MEB du joint de grain de la céramique SCT0.4

La permittivité diélectrique ϵ'_{SCT} de la céramique SCT est nettement plus élevée que celle des grains et des joints de grains, pour des fréquences inférieures à 10 kHz. On en déduit qu'en basse fréquence, ϵ'_{SCT} n'est pas due aux grains ni aux joints de grains, mais aux effets purement extrinsèques tel que la présence de charges d'espace aux électrodes. La permittivité diélectrique des grains et des joints de grains est par ailleurs quasi constante, en première approximation, en fonction de la température et de la fréquence avec $\epsilon'_{gb} < \epsilon'_{SCT} < \epsilon'_g$.

VI.4. Etude de la fonction de distribution des temps de relaxation

La figure 27 montre l'évolution de la fonction de distribution des temps de relaxation $\gamma(\tau)$ de la céramique SCT0.4 en fonction du temps de relaxation τ à une température de 490°C.

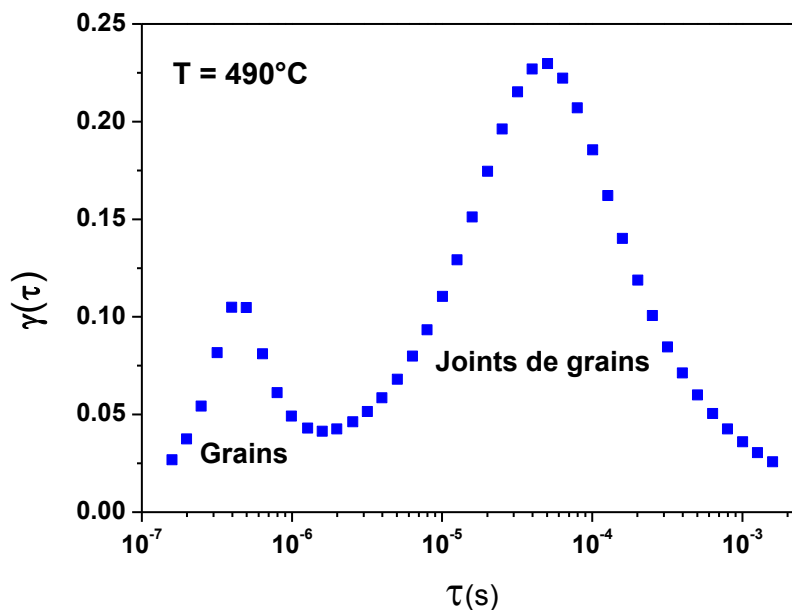


Figure 27 : Distribution normalisée des temps de relaxation de la céramique SCT 0.4 à 490°C

La fonction de distribution de la céramique SCT est obtenue en additionnant celles des grains et des joints de grains (III – 18):

$$\gamma_{SCT}(\tau) = \gamma_g(\tau) + \gamma_{gb}(\tau) \quad (III - 18)$$

La fonction de distribution des temps de relaxation d'un circuit électrique constitué d'une résistance et d'une capacité en parallèle R//CPE, est donnée [44] par l'expression (III – 19) :

$$\gamma_{SCT}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\sin(1-n)\pi}{\cosh\left(n \cdot \ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) - \cos(1-n)\pi} \right] \quad (III - 19)$$

où $\tau_0=1/2\pi f_0$ est un temps moyen de relaxation et $\tau=1/2\pi f$ est le temps, n le paramètre de distribution.

On constate que les temps de relaxation dans les grains sont très inférieurs à ceux dans les joints de grains. De plus, on constate que la distribution des temps de relaxation dans les grains s'étale sur une décade et elle est très inférieure à celle dans les joints de grains qui s'étale sur trois décades. Ceci peut-être lié aux temps de relaxation plus distribués dans les grains que dans les joints de, car $n_{gb} < n_g$: typiquement à 450°C, $n_{gb}=0.65$ et $n_g=0.95$. Rappelons que pour $n=1$ la distribution $\gamma(\tau)$ est un Dirac car $\gamma(\tau) \rightarrow \infty$.

La figure 28 montre les évolutions de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe et de la fonction $R \cdot \gamma(\tau)$ de la céramique SCT0.4 en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz], à une température de 490°C dans laquelle $R=R_{gb}$ pour les joints de grain et $R=R_g$ pour les grains.

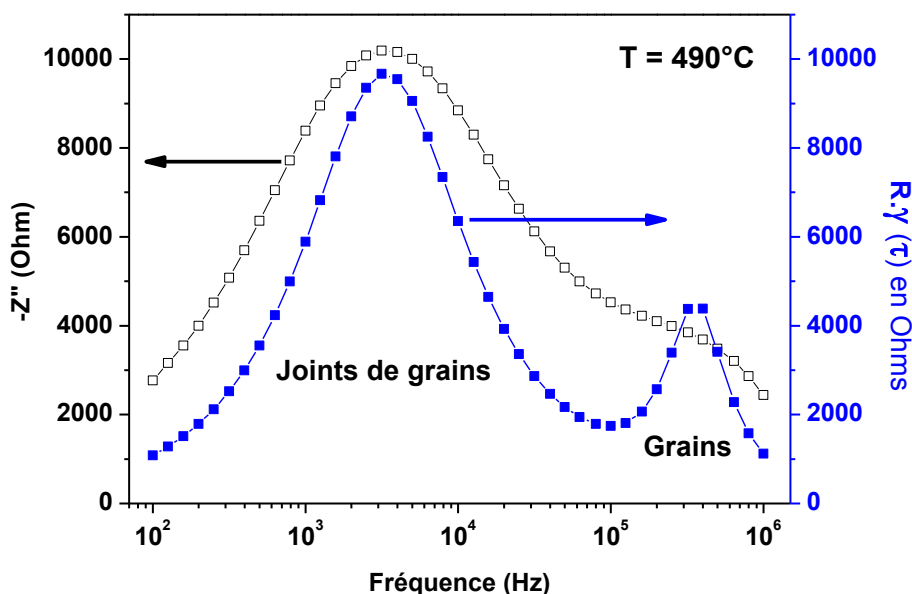


Figure 28 : Evolutions en fonction de la fréquence de la partie imaginaire de l'impédance complexe de la céramique SCT $-Z''$ et $R \cdot \gamma(\tau)$ de la céramique SCT0.4 à 490°C

On constate un bon accord sur les fréquences de relaxation dans les grains et les joints de grains au niveau de la mesure $-Z''$ et du calcul de la distribution des temps de relaxation $R.\gamma(\tau)$. Ainsi qu'un bon accord sur l'amplitude maximale des pics.

La figure 29 montre une comparaison des parties imaginaires ϵ'' , Z'' et M'' respectivement de la permittivité complexe ϵ^* , de l'impédance électrique complexe Z^* et de module électrique complexe M^* , ainsi que la fonction de distribution des temps de relaxation $\gamma(\tau)$ de la céramique SCT0.4, en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz-1 MHz]. Les différents paramètres complexes sont reliés par l'expression:

$$M^* = j \omega C_0 Z^* = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (\text{III} - 20)$$

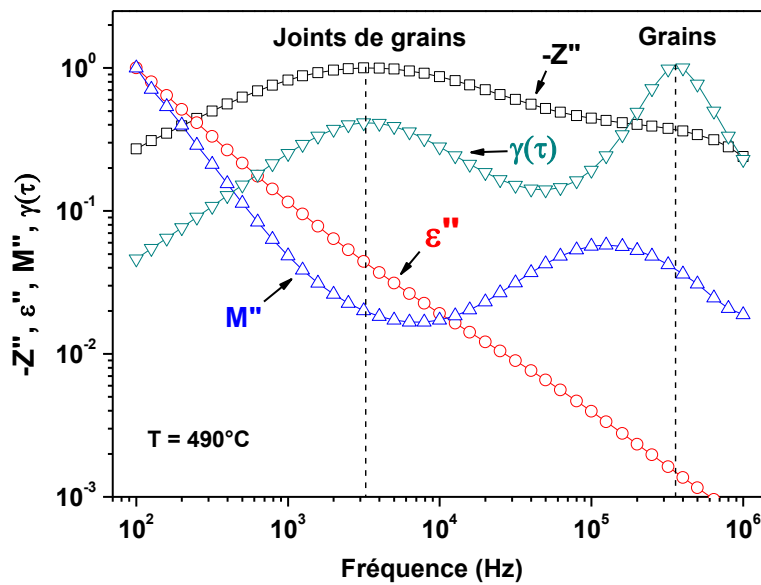


Figure 29 : Evolutions de $-Z''$, ϵ'' , M'' et de $\gamma(\tau)$ de la céramique SCT 0.4 à 490°C

On constate un bon accord sur les fréquences de relaxation dans les grains et les joints de grains au niveau de la mesure $-Z''$ et du calcul de la distribution des temps de relaxation $\gamma(\tau)$. En outre, l'évolution de M'' montre la présence d'un seul maximum à une fréquence proche de celle du pic de Z'' attribué aux grains, en raison peut être d'une relaxation localisée [34]. La partie imaginaire ϵ'' ne présente pas de pic de relaxation.

VI.5. Etude de la barrière de potentiel des joints de grains

La figure 30 montre les évolutions du rapport de la conductivité continue $\sigma_{DC(g)}/\sigma_{DC(gb)}$ des grains et des joints de grains et du rapport de la concentration de lacunes d'oxygène mobiles $[V^{\cdot\cdot}O]_g/[V^{\cdot\cdot}O]_{gb}$ des grains et des joints de grains, de la céramique SCT0.4, en fonction de la

température entre 410°C et 510°C. En première approximation, les deux courbes ont la même allure. On peut en déduire que la conductivité continue σ_{DC} dans les grains et les joints de grains est due essentiellement à la diffusion, par sauts, des lacunes d'oxygène.

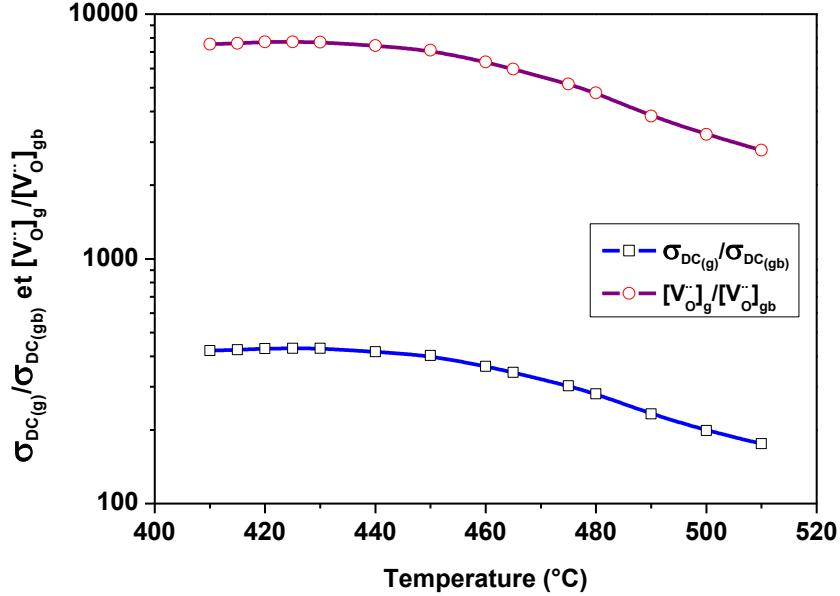


Figure 30 : Rapport des conductivités $\sigma_{DC(g)}/\sigma_{DC(gb)}$ et des lacunes d'oxygène $[V_{O^{\cdot\cdot}}]_g/[V_{O^{\cdot\cdot}}]_{gb}$ des grains et des joints de grains de la céramique SCT0.4 en fonction de la température

Le rapport de la conductivité des grains et des joints de grains $\sigma_{DC(g)}/\sigma_{DC(gb)}$ peut-être calculé en fonction de la barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ par l'expression (III – 21)[45]:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_{gb}} = \frac{\rho_{gb}}{\rho_g} = \frac{\exp\left(\frac{q \cdot \Delta\Phi_{gb}}{K_B T}\right)}{2 \cdot \left[\frac{q \cdot \Delta\Phi_{gb}}{K_B T}\right]} \quad avec \quad \left(\frac{\rho_{gb}}{\rho_g} = \frac{R_{gb}}{R_g} \cdot \frac{C_{gb}}{C_g}\right) \quad (III - 21)$$

où R_g , R_{gb} , C_g et C_{gb} sont respectivement les résistances et les capacités des grains et des joints de grains de la céramique SCT0.4 déterminées par le logiciel Elchemea Analytical.

Le rapport de concentration des lacunes d'oxygène peut-être calculé en fonction du rapport $\sigma_{DC(g)}/\sigma_{DC(gb)}$ des conductivités continues des grains de des joints de grains et/ou de la barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ (III – 22).

$$\frac{[V_{O^{\cdot\cdot}}]_g}{[V_{O^{\cdot\cdot}}]_{gb}} = \exp\left(\frac{q \cdot \Delta\Phi_{gb}}{K_B T}\right) = \frac{\sigma_g}{\sigma_{gb}} \cdot 2 \frac{q \cdot \Delta\Phi_{gb}}{K_B T} \quad (III - 22)$$

Nous avons représenté dans la figure 31 l'évolution de la barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ de la céramique SCT0.4 en fonction de la température entre 410°C et 510°C.

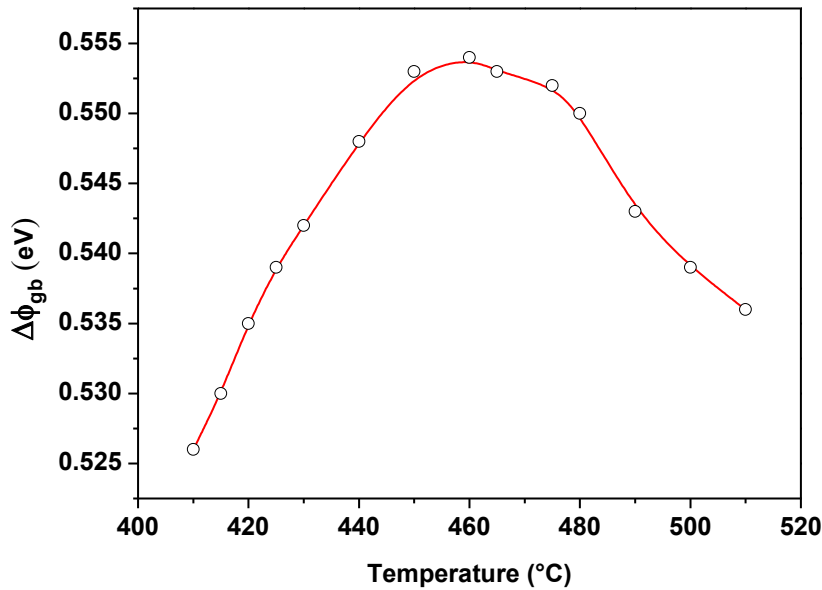


Figure 31 : Barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ de la céramique SCT 0.4 en fonction de la température

La barrière de potentiel des joints de grains $\Delta\Phi_{gb}$ peut-être calculée en fonction du rapport de la concentration des lacunes d'oxygène $[V_{\ddot{o}}]_g/[V_{\ddot{o}}]_{gb}$ ou du rapport de nombre d'électrons N_{gb}/N_g par la relation suivante (III – 23) [46]:

$$\Delta\Phi_{gb} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{[V_{\ddot{o}}]_g}{[V_{\ddot{o}}]_{gb}}\right) = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{N_{gb}}{N_g}\right) \quad (\text{III} - 23)$$

où q et k_B présentent respectivement la charge des porteurs mobiles et la constante de Boltzmann.

On constate que la barrière de potentiel de la zone de charge d'espace des joints de grains varie avec la température. Elle ne montre pas la même valeur que l'énergie d'activation 1.5 eV de la conductivité continue des joints de grains (figure 24) car la barrière de potentiel $\Delta\Phi_{gb}$ est due à une zone de d'espace entre les joints de grains et les grains [47]. De plus, on constate que le maximum de $\Delta\Phi_{gb}=0.55$ eV vers la température de 460°C correspond à la variation d'énergie d'activation dans les grains de 0.68 eV à 1.5 eV (figure 24).

VII. Conclusion

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) à température ambiante montre une structure pérovskite pour les matériaux ST, SCT0.35 et SCT0.4. La taille moyenne des grains augmente avec la substitution ionique des sites-A par le calcium dans le matériau SrTiO₃. La céramique SCT0.4 préparée par voie solide montre une permittivité diélectrique stable sur une large gamme de fréquences (de 100 Hz à 1 GHz) et de faibles pertes diélectriques, faisant de ce matériau un candidat potentiel pour la réalisation de dispositifs pour des applications hautes fréquences. La céramique SCT0.4 préparée par voie sol-gel se distingue par la densité d'énergie électrique stockée (0.149 J/cm³) et l'efficacité de stockage énergétique (98%) les plus élevées.

Références bibliographiques

- [1] S. Anwar and N. P. Lalla, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 212901.
- [2] Q-G. Hu *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 2529-2534.
- [3] F. Zeng *et al.*, Ceram. Int. 43 (2017) 7710-7716.
- [4] P. Ranson *et al.*, J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 898-911.
- [5] G. F. Zhang *et al.*, J. Mater Sci: Mater Electron. 2015.
- [6] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>
- [7] S. Koch, C. Graves and K. V. Hansen, DTU Energy.
- [8] Y. J. Kao *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3147-3155.
- [9] R. Ranjan and D. Pandey, J. Phys.: Condens. Mater. 13 (2001) 4239.
- [10] B. Parija *et al.*, Appl Physis A. 109 (2012) 715-723.
- [11] L. I. Maissel and R. Glang, Handbook of thin film Technology (McGraw-Hill, New York, 1970), chap. 16.
- [12] L. J. Wu and J. M. Wu, J. Cryst. Growth. 308 (2007) 424-429.
- [13] R. Thomas *et al.*, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1480-1489.
- [14] <http://www.Multicomp.com>
- [15] D. Kumar *et al.*, appl. Phys. Lett. 89 (2006) 112908.
- [16] M. Filippi *et al.*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 212905.
- [17] C. C. Wang *et al.*, J. Appl. Phys. 113 (2013) 094103.
- [18] J. Zhang *et al.*, Ceram. Int. 44 (2018) 141-145.
- [19] C. Ang *et al.*, Phys. Rev. B. 62 (2000) 228-236.
- [20] S. Sahoo *et al.*, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 26 (2015) 6572-6584.
- [21] P. Chakraborty *et al.*, J. Cryst. Growth. 337 (2011) 7-12.
- [22] L. H. Omari *et al.*, Chem. Phys. 199 (2017) 138-143.
- [23] Z. Wang *et al.*, Ceram. Int. 40 (2014) 929-933.
- [24] P. N. Om *et al.*, Indian J Pure Appl Phys. 48 (2010) 57-62.
- [25] J. Maxwell. A treatise on electricity and magnetism. (1973) 828.
- [26] T. Zangina *et al.*, Results in Physics. 6 (2016) 719-725.
- [27] C. R. Mariappan and G. Govindaraj, Mater. Sci. Eng., B. 94 (2002) 82-88.
- [28] H. Gong *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1733-1739.
- [29] B. Behera *et al.*, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 401.
- [30] A. K. Jonscher, Nature. 267 (1977) 673.
- [31] B. Behera *et al.*, Cent. Eur. J. Phys. 6 (2008) 289.

- [32] R. Rai *et al.*, Curr. Appl. Phys. 13 (2013) 430-440.
- [33] A. Shukla *et al.*, J. Phys. Chem. Solids. 70 (2009) 1401-1407.
- [34] D. K. Sharma *et al.*, J. Adv. Dielectr. 2 (2012) 1250002.
- [35] P. Dhak *et al.*, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 22 (2011) 1750-1760.
- [36] Y. Wang *et al.*, J. Alloys Compd. 653 (2015) 596-603.
- [37] R. BenSaid *et al.*, Ionics. 20 (2014) 703.
- [38] H. Khelifi *et al.*, Ceram. Int. 41 (2015) 12958-12966.
- [39] L. Liu *et al.*, Appl. Phys A. 104 (2011) 1047-1051.
- [40] M. Ram, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 1744-1748.
- [41] J. Wu *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2795.
- [42] M. Chandrasekhar *et al.*, J. Phys. Chem. Solids. 111 (2017) 160-166.
- [43] J. Rout *et al.*, J. Electron. Mater. 43 (2014) 732-739.
- [44] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341-351.
- [45] J. Fleig *et al.* J. Appl. Phys. 87 (2000) 2372-2381.
- [46] R. Hagenbeck and R. Waser, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2083-2092.
- [47] T. Wu *et al.*, J Mater Sci: Mater Electron. 24 (2013) 4105-4112.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisations de films épais à base du matériau polymère PVDF

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et ferroélectriques de films épais que nous avons synthétisés à base de matériaux organiques et à base de matériaux composites associant des matériaux organiques et d'autres inorganiques. Le matériau organique est le matériau polymère Poly(Chlorure de Vinylidène) (PVDF) et les matériaux composites sont constitués de particules inorganiques dispersées dans une matrice polymère PVDF. Les particules inorganiques utilisées pour la synthèse des films épais composites sont des poudres submicroniques issues des matériaux BaTiO_3 (BT) et $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (BZT0.15). Les résultats présentés dans ce chapitre sont des résultats préliminaires. En effet, c'est la première fois que des films PVDF et composites sont produits à l'UDSMM.

II. Synthèse des films épais polymères PVDF

Ces films ont été synthétisés par la technique de dépôt Spin-Coating à partir d'une solution polymère PVDF suivant le protocole expérimental présenté dans le chapitre 1 (paragraphe III.2.1). Les produits de départ utilisés pour préparer la solution polymère sont les poudres de polymère PVDF (Sigma Aldrich) et le solvant Diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les films composites PVDF/particules inorganiques ont été synthétisés également par la technique de dépôt Spin-Coating à partir d'un mélange de la solution polymère PVDF et de particules ferroélectriques BT et BZT0.15 suivant le protocole expérimental présenté dans le chapitre 1 (paragraphe III.2.2). Nous avons envisagé pour les films que nous avons synthétisés deux types de traitement thermique : un traitement à 90°C pendant 5 heures ($90^\circ\text{C}/5\text{h}$) et un traitement à 150°C pendant 2 heures ($150^\circ\text{C}/2\text{h}$) constitué de deux paliers : un premier palier à 90°C pendant 5 heures et un deuxième palier à 150°C pendant 2 heures. Nous avons envisagé ces deux types de traitement thermique afin d'étudier l'influence des paramètres thermiques : durée et température, sur la structure et la microstructure des films synthétisés et par conséquent sur leur propriétés diélectriques et ferroélectriques. Les films PVDF purs et composites ont été déposés sur des substrats de silicium recouverts de platine, sur des substrats de verre et aussi synthétisés sans substrat (films libres).

III. Synthèse et Caractérisations des films épais polymères PVDF

III.1. Etude structurale

Les structures cristallines des films épais PVDF synthétisés ont été identifiées par diffraction de rayons X (DRX).

La figure 1 représente les diagrammes de DRX à température ambiante des films épais PVDF, avec trois concentrations massiques différentes du matériau PVDF dans le solvant DMSO: 0.20, 0.25 et 0.30 g/ml. Les films obtenus ont ensuite subi un recuit de 150°C pendant 2 heures. Le diffractomètre utilisé est le X'pert PRO Panalytical utilisant le rayonnement K_{α} d'une anode de cuivre avec une longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

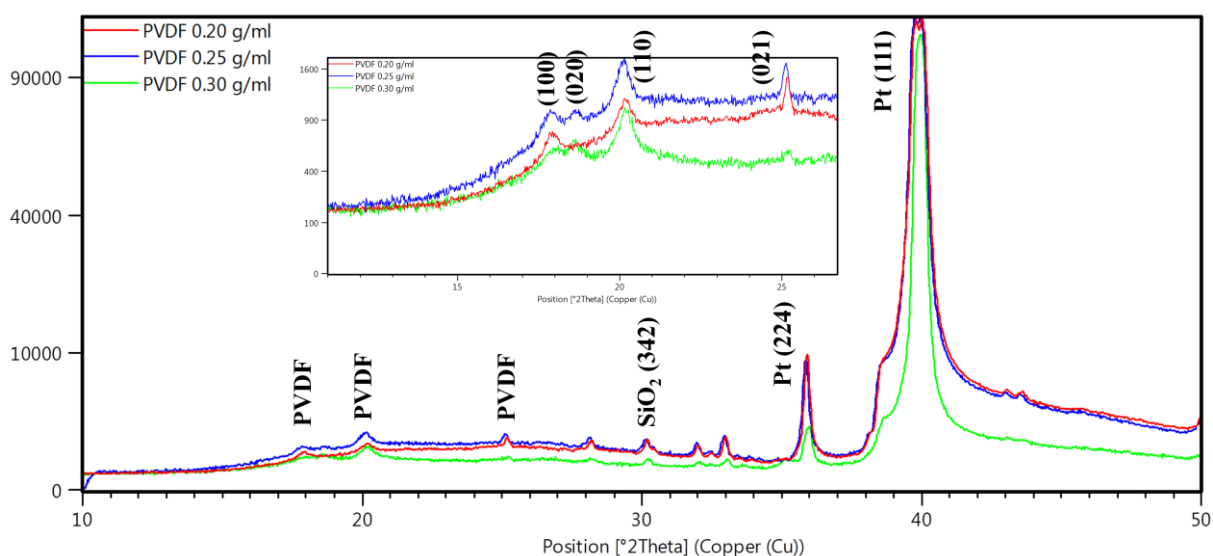


Figure 1 : Diffractogrammes des films épais de PVDF à différentes concentrations de polymère dans le solvant

Les diffractogrammes montrent plusieurs pics : ceux correspondant au substrat et ceux correspondant au film. Les pics les plus intenses situés à $2\theta = 36^\circ$ et 40° et indexés respectivement par les plans (224) et (111) sont attribués à la couche conductrice de platine déposée sur le substrat SiO₂/Si [1], en accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-001-1190. Le pic situé à $2\theta = 30.19^\circ$ et indexé par le plan (342) est attribué à la couche de SiO₂, en accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-003-0227. Par ailleurs, les pics situés à $2\theta = 17.84^\circ$, 18.64° , 20.11° et 25.20° et indexés par les plans (100), (020), (110) et (021) sont les pics principaux car caractéristiques de la phase majoritaire α présente dans les trois films (voir l'encart), en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-042-1650. Ces résultats de DRX sont conformes à ceux de la littérature [2-5] et la phase α obtenue est de symétrie quadratique [6-7]. La taille des cristallites des films PVDF avec les trois concentrations différentes est calculée par la formule de Debye-Scherrer ($D = \lambda / (4 \sin \theta)$). Le tableau 1 présente les paramètres cristallographiques

des films synthétisés : la taille moyenne D des cristallites, la largeur à mi-hauteur FWHM et la position 2θ du pic considéré.

On constate que le film PVDF avec une concentration polymère/solvant de 0.25 g/ml présente la largeur à mi-hauteur la plus élevée (0.2755°) et la taille de cristallites la plus faible (27 nm). Cette valeur de taille de cristallite est plus élevée que celle obtenue par K. Yu *et al.* (12 nm) [5].

Concentration polymère/solvant (g/ml)	2θ ($^\circ$)	FWHM	D (nm)
0.20	20.19	0.2362	32
0.25	20.12	0.2755	27
0.30	20.19	0.1968	38

Tableau 1 : Paramètres cristallographiques des films épais PVDF synthétisés avec différentes concentrations polymère/solvant

Nous avons recuit les films PVDF de concentration polymère/solvant 0.25 g/ml à différentes températures afin d'étudier l'effet de la température de recuit du film sur l'apparition des phases cristallines α , β et γ du polymère. La figure 2 représente les diagrammes de DRX à température ambiante de ces films recuits aux températures de 80°C , 90°C , 100°C , 110°C et 130°C pendant 5 heures. Les films PVDF sont ensuite déposés sur des substrats de verre de dimensions 2 cm x 2 cm. Le diffractomètre utilisé est le X'pert PRO Panalytical utilisant le rayonnement K_α d'une anode de cobalt avec une longueur d'onde $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$.

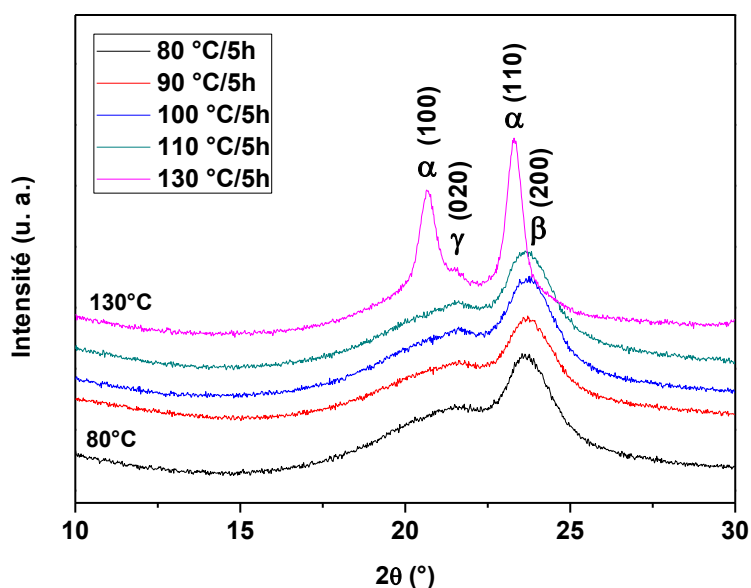


Figure 2 : Diffractogramme des films épais de PVDF de concentrations 0.25 g/ml recuits à des températures de 80, 90, 100, 110 et 130°C pendant 5h

Pour les films recuits à 80°C, 90°C, 100°C et 110°C, les pics situés aux angles $2\theta=21.61^\circ$ (020) et 23.73° (200) sont attribués respectivement aux phases γ et β du polymère. Par ailleurs, le film recuit à 130°C fait apparaître deux pics : 20.61° (100) et 23.30° (110) confirmant ainsi la présence de la phase α du polymère PVDF. Ceci est probablement lié à la diminution de la flexibilité du film à des températures de recuits plus élevées telles que 130°C. En effet, ceci peut entraîner un mouvement rapide de la chaîne active et sa réorientation dans la région cristalline. Cela conduit également à un changement de conformation trans-gauche et à une stabilisation de la phase α [8]. Cette étude des phases cristallines possibles du polymère PVDF en fonction de la température est inspirée par les travaux effectués par S. Satapathy *et al.* [9].

Le tableau 2 présente les valeurs des paramètres cristallographiques des films PVDF de concentration polymère/solvant de 0.25 g/ml, recuits à 80°C, 100°C et 130°C pendant 5 heures.

Température de recuit (°C)	2θ (°)	FWHM	D (nm)
80	23.59	0.8976	10
100	23.82	0.4015	23
130	23.31	0.4349	22

Tableau 2 : Paramètres cristallographiques des films épais PVDF de concentrations 0.25 g/ml recuits à différentes températures

On constate que la taille moyenne des cristallites augmente de plus d'un facteur 2 entre 80°C et 100°C puis se stabilise à peu près pour des températures de recuit plus élevées. Ceci laisse penser qu'une température de recuit autour de 100°C est suffisante pour la cristallisation du polymère, probablement en raison de l'évaporation du solvant DMSO à partir de 100°C, sa température d'ébullition étant de 190°C [10]. La taille obtenue (10 nm) des cristallites à 80°C est du même ordre de grandeur que celle obtenue par K. Yu *et al.* (12 nm) [5].

III.2. Etude microstructurale

La microstructure des films PVDF synthétisés a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les images MEB concernent la surface des films et leur section transversale. La figure 3 montre les images de surface (a, c, e) et de la section transversale (b, d, f) des films épais PVDF de concentration polymère/solvant successivement égales à 0.20,

0.25 et 0.30 g/ml. Les films sont déposés sur des substrats Si/SiO₂/Pt et sont recuits à 150°C pendant 2 heures.

Les images a, c et e de la surface des films montrent une morphologie assez homogène, la surface n'est pas complètement lisse comme le montrent les zones de rugosité observées sur les images a et c. Ceci est probablement lié à l'évaporation rapide du solvant à cause de la température de recuit élevée (150°C), température qui est proche de celle de la fusion du polymère PVDF (~170°C). Les images b, d et f de la section transversale des films montrent des épaisseurs uniformes indiquant que les films se maintiennent bien sur le substrat Si/SiO₂/Pt.

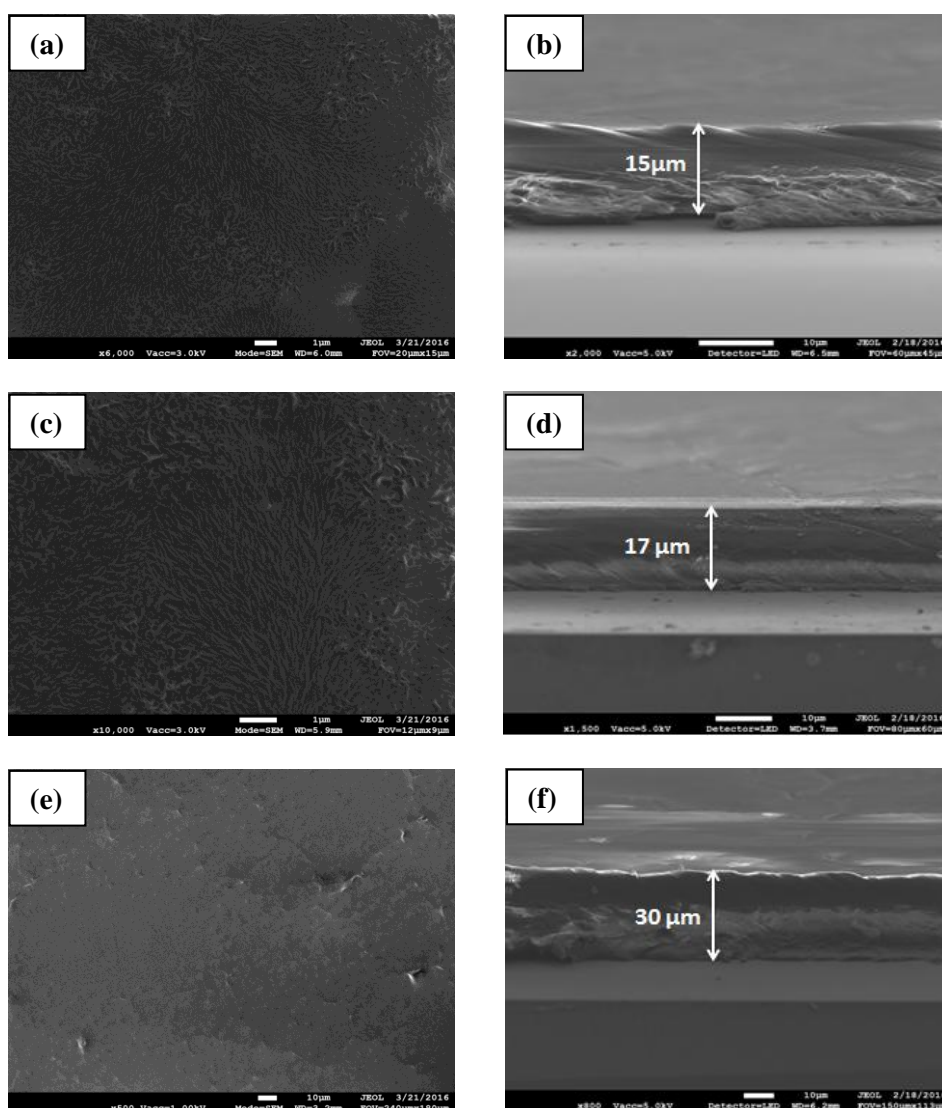


Figure 3 : Images MEB de la surface (a, c, e) et de la section transversale (b, d, f) des films épais PVDF de concentrations 0.20 g/ml (a, b), 0.25 g/ml (c, d) et 0.30 g/ml (e, f) recuit à 150°C/2 h

Par ailleurs, l'augmentation de la viscosité de la solution PVDF entraîne celle de l'épaisseur des films synthétisés : de 15 μm pour une concentration de 0.20 g/ml à 30 μm pour une concentration de 0.3 g/ml. Les films PVDF de concentration de 0.25 g/ml présentent une épaisseur plus uniforme que les autres avec environ 17 μm d'épaisseur. La concentration polymère/solvant 0.25 g/ml apparaît donc comme la concentration optimale pour une température de recuit de 150°C. Les valeurs des épaisseurs mesurées sont dans l'ordre de celles obtenues dans la littérature, puisque des films PVDF synthétisés par B. Mahale *et al.* [11], de viscosité variant entre 16 et 24 g/ml et déposés par Spin-Coating à 1000 rpm mesurent entre 8 et 22 μm .

La figure 4 montre l'image MEB de surface du film PVDF de concentration 0.25 g/ml recuit à une température de 90°C pendant 5 heures. L'observation a été effectuée sur un film libre (sans substrat) d'une dimension de 1 cm x 1 cm. L'image montre une morphologie homogène sans défauts et moins rugueuse que les films déposés sur un substrat et recuits à une température élevée de 150°C. La température de recuit de 90°C semble donc plus adaptée pour notre synthèse.

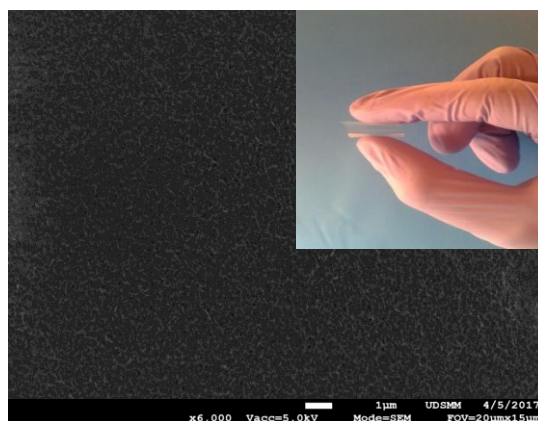


Figure 4 : Image MEB du film épais PVDF de concentration 0.25 g/ml recuit à 90°C/5 h

III.3. Caractérisations diélectriques

Les caractérisations diélectriques des films épais PVDF ont été réalisées à température ambiante dans la gamme de fréquence [100 Hz-1 MHz]. A titre de comparaison, nous avons effectué également des mesures diélectriques sur des films PVDF d'épaisseur 25 μm achetés dans le commerce auprès de la société Piezotech Arkema avec une métallisation Cr/Au sur les deux faces du film. Ces mesures diélectriques ont été effectuées sur des films de dimensions

5 mm x 5 mm à l'aide de la cellule de mesure Hewlett Packard 16451B Dielectric Test Fixture, dans notre laboratoire.

Pour les mesures diélectriques, nous avons utilisé une structure de condensateur de type MIM (Métal-Isolant-Métal) (figure 5a) afin que les lignes de champs se propagent perpendiculairement au substrat. Les électrodes inférieures, d'épaisseur 200 nm, sont réalisées par une métallisation au platine (Pt). Les électrodes supérieures de diamètre variable (de 250 μm à 2.5 mm) sont réalisées sous forme de plots métalliques circulaires avec une métallisation à l'or (Au) par évaporation sous vide. Les mesures sont effectuées grâce à des pointes conductrices permettant d'assurer les contacts électriques avec les électrodes (figure 5b), à l'aide d'un analyseur d'impédance de type HP4284A. Ce type d'électrodes permet de réaliser des condensateurs de petite taille afin de limiter d'éventuels défauts qui pourraient apparaître pendant la synthèse des films.

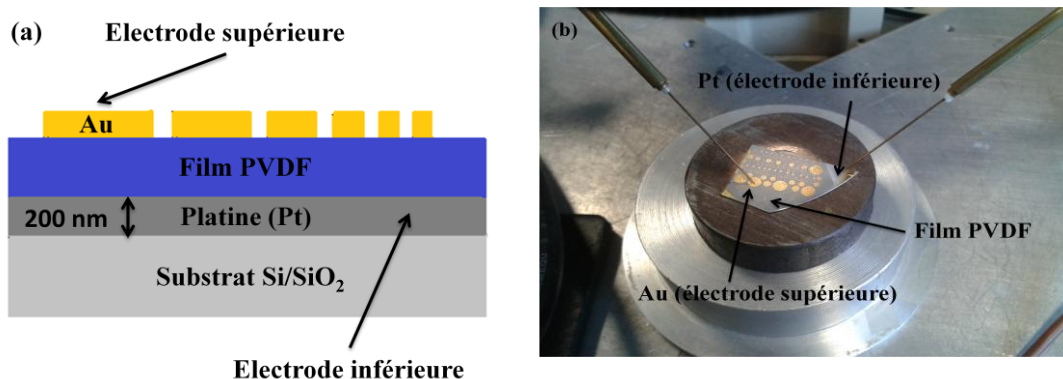


Figure 5 : Condensateur de type MIM à base de film PVDF
(a) Film PVDF muni d'électrodes (b)

Le tableau 3 présente les épaisseurs des films PVDF synthétisés pour les 3 concentrations polymère/solvant et les deux traitements thermiques effectués sur les films. Ces épaisseurs seront prises en compte dans le calcul de la permittivité et des pertes diélectriques (I-13) et (I-14).

Film PVDF	Epaisseur (μm) (150°C/2h)	Epaisseur (μm) (90°C/5h)
0.20 g/ml	15	10
0.25 g/ml	17	35
0.30 g/ml	30	45

Tableau 3: Epaisseurs des films PVDF synthétisés en fonction de la concentration polymère/solvant et des paramètres de recuit

La figure 6 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence à température ambiante, du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés avec différentes concentrations et différents traitement thermiques : 150°C/2h (a) et 90°C/5h (b).

Pour l'ensemble des films, la permittivité diélectrique des films PVDF diminue très légèrement en fonction de la fréquence entre 100 Hz et 100 kHz. A titre d'exemple, pour le film PVDF de concentration de 0.20 g/ml, $\epsilon'=13$ à 100 Hz, $\epsilon'=12$ à 100 kHz et $\epsilon'=11$ à 1 MHz.

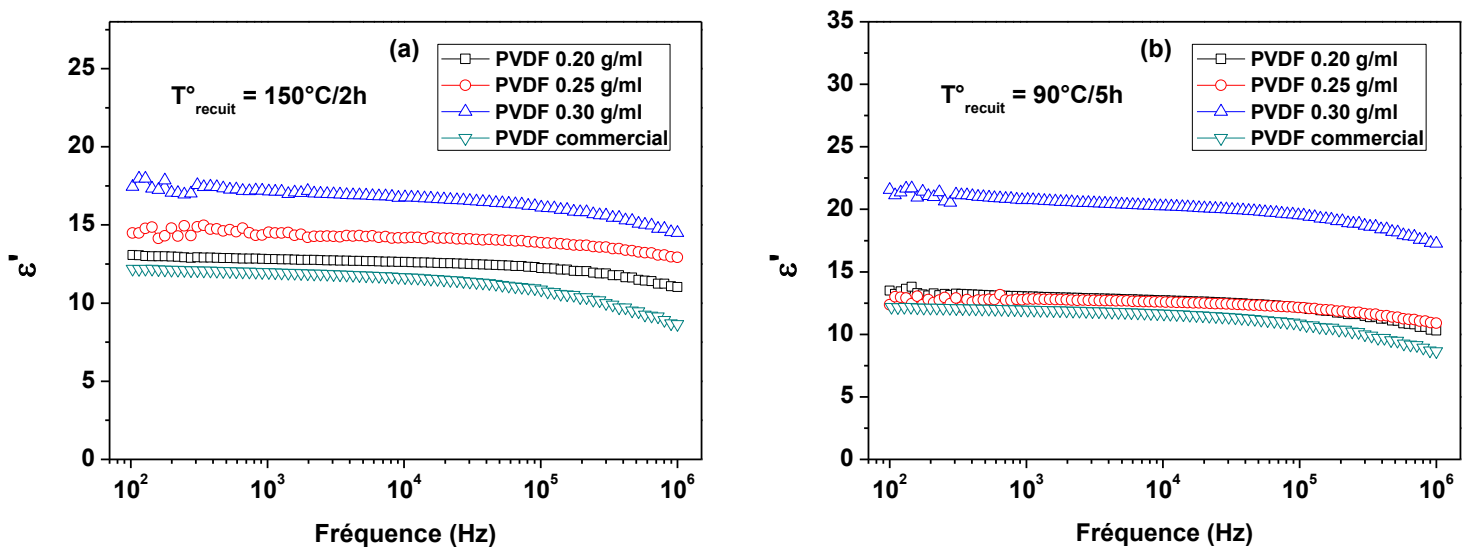


Figure 6 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés et traités à 150°C/2h (a) et à 90°C/5h (b)

Pour les films PVDF recuits à 150°C/2h, on constate une augmentation de la permittivité diélectrique avec l'épaisseur du film. En effet, à 1 kHz, $\epsilon'=13$ pour la concentration 0.20 g/ml, $\epsilon'=14$ pour la concentration 0.25 g/ml et $\epsilon'=17$ pour la concentration 0.30 g/ml. Pour les films PVDF recuits à une température de 90°C pendant 5 heures, l'augmentation de la permittivité diélectrique avec l'épaisseur du film est observée uniquement pour le film ayant une concentration de 0.30 g/ml. En effet, à 1 kHz, $\epsilon'=12$ pour les concentrations 0.20 et 0.25 g/ml, et $\epsilon'=20$ pour la concentration 0.30 g/ml. Le film PVDF commercial présente une permittivité diélectrique $\epsilon'=12$, en accord avec la valeur indiquée par le fabricant Piezotech ($\epsilon'=11$ à 10 kHz). Les films PVDF recuits à une température de 150°C/2h présentent néanmoins une permittivité diélectrique ϵ' plus élevée que celle du film PVDF commercial (figure 6a). Les films PVDF recuits à une température de 90°C/5h avec des concentrations de 0.20 et 0.25 g/ml, présentent quant à eux une valeur de ϵ' proche de celle du film PVDF commercial

($\epsilon'=12$), celle du film PVDF ayant une concentration de 0.30 g/ml étant plus élevée ($\epsilon'=20$) que celle du film PVDF commercial. Par conséquent, une température de recuit de 90°C pendant 5 heures nous semble adaptée pour la synthèse de films PVDF ayant des caractéristiques diélectriques proches de celles des films PVDF du commerce. Dans la littérature, V. Sencadas *et al.* [12] ont mesuré une valeur de permittivité diélectrique $\epsilon'=9.5$ pour un film PVDF commercial et dont la structure cristalline est de phase β .

La figure 7 montre l'évolution de la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence à température ambiante, du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés avec différentes épaisseurs et à différentes températures et durées de recuit : 150°C/2h (a) et 90°C/5h (b).

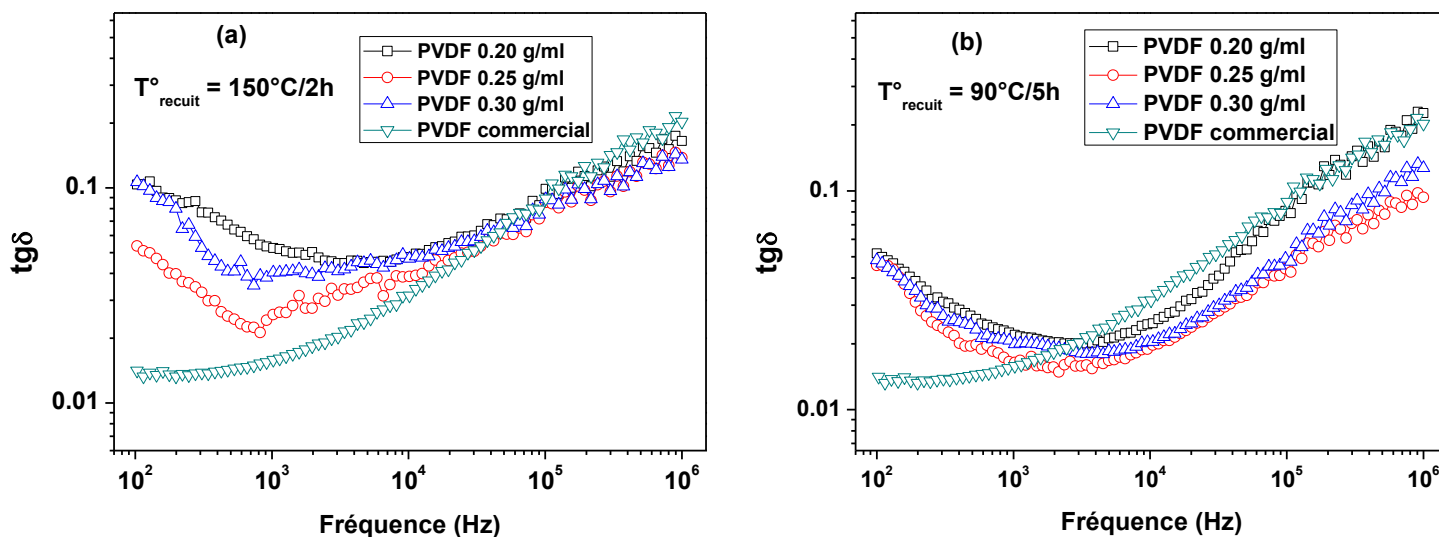


Figure 7 : Evolution de la tangente de pertes ($\text{tg}\delta$) du film PVDF commercial et des films PVDF synthétisés et traités à 150°C/2h (a) et à 90°C/5h (b)

Pour les films synthétisés avec différentes épaisseurs, on constate une diminution de la tangente de pertes $\text{tg}\delta$ lorsque la fréquence augmente jusqu'à environ une fréquence de 1 kHz. $\text{tg}\delta$ augmente par la suite jusqu'à une fréquence de 1 MHz. En basses fréquences (de 100 Hz à 1 kHz), la diminution de la tangente de pertes des films PVDF est probablement due à la conduction ionique, à l'origine d'une polarisation de charge d'espace [3]. Par ailleurs, au-delà de 10 kHz, l'augmentation de la tangente de pertes en fonction de la fréquence est attribuée à la relaxation α_a associée à la transition vitreuse du polymère PVDF, qui serait due d'après la littérature au mouvement micro-brownien des chaînes de la phase amorphe du polymère [13]. Concernant le film PVDF commercial, on ne constate pas de diminution de la tangente de pertes en basses fréquence, mais plutôt une augmentation progressive en fonction de la

fréquence à partir de 300 Hz. Dans la littérature, V. Sencadas *et al.* [12] ont calculé une valeur maximale de $\text{tg}\delta=0.15$ à 10 kHz pour le film PVDF commercial de phase β .

Pour les films synthétisés et recuits à 150°C pendant 2 heures, l'augmentation de l'épaisseur réduit la tangente de pertes diélectriques en basses fréquences, par exemple, à une fréquence de 1 kHz, la valeur de $\text{tg}\delta$ passe de 0.05 pour le film PVDF 0.20g/ml à 0.04 et 0.025 respectivement pour les films PVDF 0.30 et 0.25 g/ml. Au-delà de 30 kHz, la tangente de pertes semble indépendante de l'épaisseur des films, avec la même évolution que celle du film PVDF commercial. Pour les films synthétisés et recuits à 90°C pendant 5 heures, $\text{tg}\delta$ diminue de 0.02 à 1 kHz pour les films PVDF 0.20 et 0.30 g/ml et à 0.017 pour le film PVDF 0.25g/ml. Au-delà de 3 kHz, la tangente de pertes diélectriques est plus élevée pour le film PVDF 0.20 g/ml, avec la même évolution que celle du film PVDF commercial.

Concernant les films PVDF recuit à 90°C/5h, celui avec une concentration de 0.25 g/ml présente les valeurs de $\text{tg}\delta$ les plus faibles sur toute la gamme de fréquences. Pour ce film, $\text{tg}\delta=0.045$ à $f=100$ Hz et $\text{tg}\delta=0.1$ à $f=1$ MHz. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par W. Li *et al.* [14] (0.08 à 100 Hz et 0.16 à 1 MHz). Il est certain que ces faibles valeurs de $\text{tg}\delta$ du film PVDF 0.25 g/ml sont intéressantes pour le développement de condensateurs pour des applications électroniques.

Nous avons également étudié les effets de surface et d'interface des films PVDF sur leurs propriétés diélectriques. Pour cela, nous avons réalisé des condensateurs plans de surfaces plus grandes que ceux présentés auparavant. Ces condensateurs sont constitués de films PVDF multicouches. Pour rappel, les films PVDF présentés jusque là sont de structure monocouche. Pour réaliser des condensateurs à l'image de ceux fabriqués dans l'industrie, mais de faible coût, nous avons choisi d'utiliser des feuilles d'aluminium comme électrodes conductrices. Les feuilles d'aluminium sont de dimensions 25 mm x 25 mm et d'épaisseur 0.25 mm, Elles proviennent de la société GoodFellow. Nous avons donc intercalé des couches de polymère PVDF entre deux feuilles d'aluminium. Ce procédé s'est fait en deux étapes : La première étape consiste à déposer sur chacune des deux feuilles d'Aluminium une monocouche du polymère PVDF de concentration 0.25 g/ml par Spin-Coating. Ces dépôts sont ensuite séchés à température ambiante. De la même façon, on procède à une deuxième série de dépôt sur les précédentes couches séchées. La deuxième étape consiste à assembler les couches déposées sur chaque feuille d'Aluminium par un traitement thermique à 90°C pendant 5 heures (figure 8). Cette étape d'assemblage est critique puisqu'elle sera garante de la qualité du condensateur. Les dépôts doivent être homogènes sur toute la surface des électrodes et doivent totalement y adhérer afin d'éviter les courts-circuits et les délaminations.

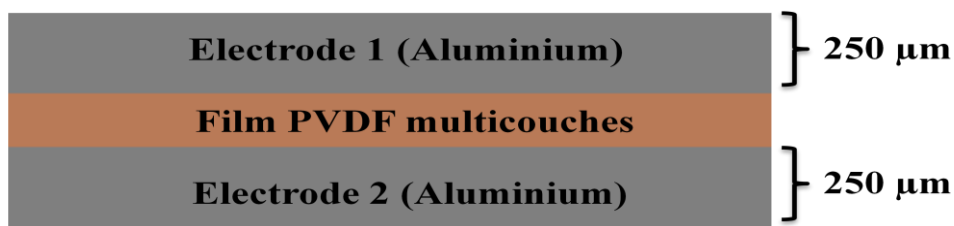


Figure 8 : Condensateur plan à base de polymère PVDF multicouches

Le tableau 4 présente les dimensions des condensateurs multicouches à base de PVDF, que nous avons synthétisés : épaisseur, largeur, longueur et surface.

Condensateur	Epaisseur totale (μm)	Epaisseur du film (μm)	l (mm)	L (mm)	S (mm^2)
Bicouche	564	64	8.76	8.37	73.40
Quatre couches	574	74	17.28	17.24	298.04

Tableau 4 : Dimensions des condensateurs plans multicouches réalisés

La figure 9 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence à température ambiante, des films PVDF multicouches : bicouche et quatre couches.

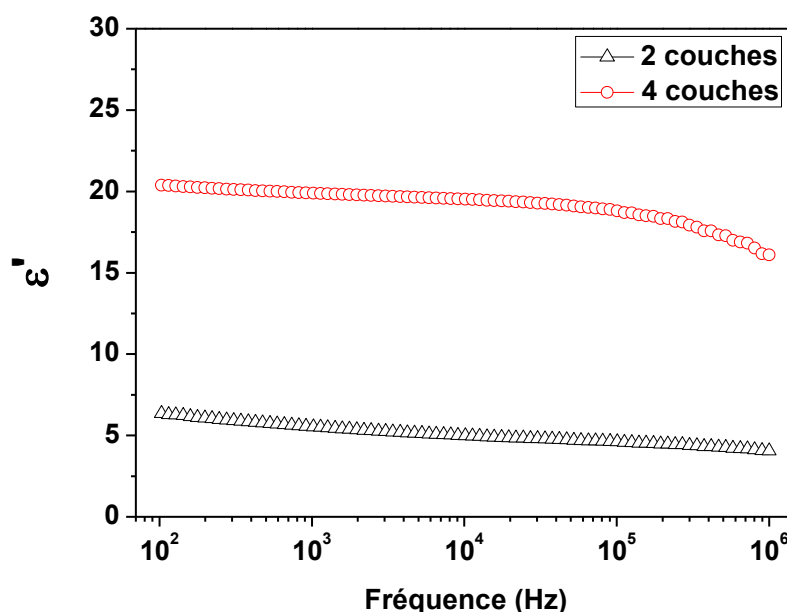


Figure 9 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence des films multicouches de PVDF recuits à 90°C/5h à température ambiante

De 100 Hz à 100 kHz, la permittivité diélectrique ϵ' des deux films diminue légèrement avec l'augmentation de la fréquence. A titre d'exemple, pour le film bicouche $\epsilon'=6$ à 1 kHz, et $\epsilon'=4.5$ à 100 kHz. Pour le film avec 4 couches, $\epsilon'=20$ à 1 kHz, et $\epsilon'=19$ à 100 kHz. De ce fait,

la permittivité diélectrique du film constitué de 4 couches semble plus stable en fonction de la fréquence. Néanmoins, au-delà de 100 kHz, la permittivité diélectrique du film avec 4 couches diminue de façon plus nette que celle du film bicouche. Cette diminution de ϵ' en fonction de la fréquence peut-être attribuée au comportement non-linéaire du polymère PVDF [3-4]. Par ailleurs, la permittivité diélectrique ϵ' augmente avec le nombre de couches constituant le film polymère. A $f=1$ kHz, $\epsilon'=6$ pour le condensateur bicouche et $\epsilon'=20$ pour le condensateur quatre couches.

La figure 10 montre l'évolution de la tangente de pertes diélectriques ($tg\delta$) en fonction de la fréquence à température ambiante, des films PVDF multicouches : à deux couches et quatre couches.

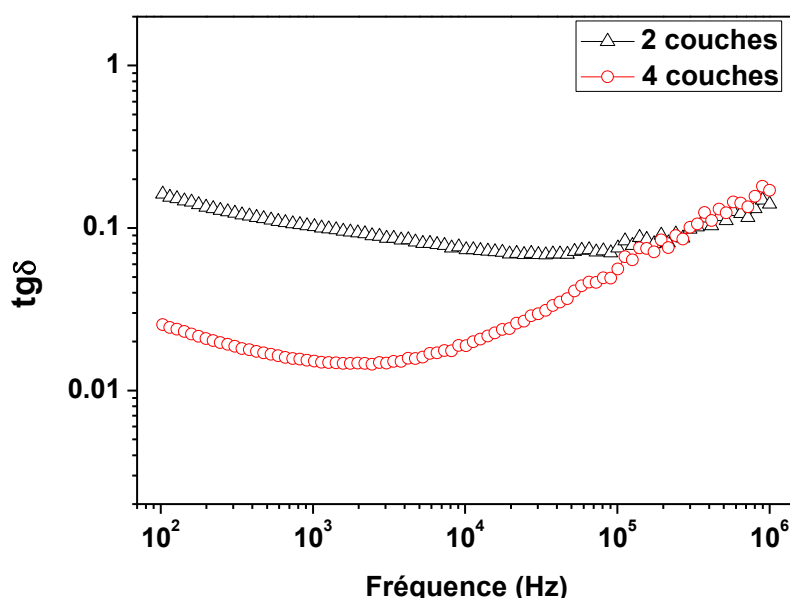


Figure 10 : Evolution de la tangente de pertes diélectrique ($tg\delta$) en fonction de la fréquence des films multicouches de PVDF recuits à $90^{\circ}\text{C}/5$ h à température ambiante

Pour les deux films, la tangente de pertes diélectriques diminue lorsque la fréquence augmente jusqu'à 2 kHz pour le film bicouche et jusqu'à 50 kHz pour le film à quatre couches. En effet, la valeur de $tg\delta$ diminue de 0.16 à 100 Hz à 0.07 à 50 kHz pour le film à deux couches et de 0.025 à 100 Hz à 0.015 à 2 kHz pour le film à quatre couches. Cette diminution de $tg\delta$ en fonction de la fréquence est due probablement à la contribution de la conduction ionique du courant continu, à l'origine d'une polarisation de charge d'espace [3]. La tangente de pertes augmente ensuite pour les deux films avec des valeurs plus élevées pour le film PVDF bicouche (à 2 kHz, $tg\delta=0.015$) pour le film bicouche et $tg\delta=0.09$ pour le film avec 4 couches), et ce jusqu'à 100 kHz où $tg\delta$ vaut 0.07 pour les deux films. La valeur maximale obtenue pour $tg\delta$ est de 0.15 vers 1 MHz. Cette augmentation de $tg\delta$ en haute fréquence est

attribuée à la transition vitreuse du polymère PVDF [13]. Le film avec quatre couches présente une tangente de pertes diélectriques minimale $\text{tg}\delta_{\text{min}} = 0.015$ à 2 kHz, plus faible que celle du film bicouche pour lequel $\text{tg}\delta_{\text{min}} = 0.07$ à 50 kHz. L'utilisation de films PVDF multicouches pourrait donc être une approche intéressante pour la réalisation de condensateurs car la permittivité diélectrique ϵ' est plus élevée et les pertes diélectriques plus faibles que dans le cas de films PVDF monocouches.

III.4. Caractérisations ferroélectriques

Les caractérisations ferroélectriques permettent de suivre l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique appliqué. Les mesures ferroélectriques ont été effectuées sur des films libres de PVDF synthétisés avec une concentration polymère/solvant de 0.25 g/ml et recuits à une température de 90°C pendant 5 heures. Les films de 2 cm x 2 cm ont été intercalés entre deux disques de cuivre de 13 mm de diamètre pour former un condensateur plan.

La figure 11 montre l'évolution de la polarisation du film PVDF monocouche en fonction du champ électrique appliqué à la température ambiante et à une fréquence de 10 Hz.

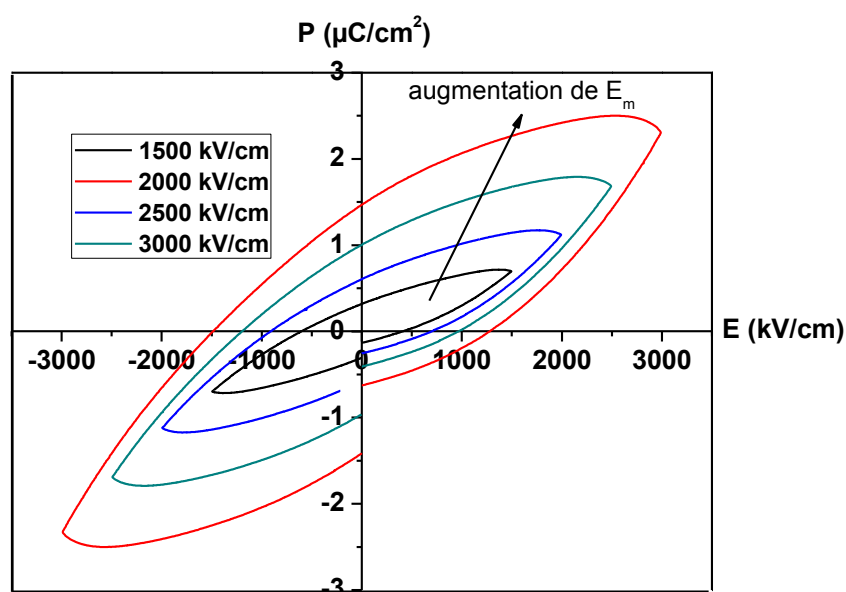


Figure 11 : Cycles d'hystérésis du film PVDF (0.25 g/ml) libre recuit à 90°C/5h

La surface du cycle d'hystérésis augmente lorsque le champ électrique appliqué maximal augmente. Les valeurs de polarisation obtenues montrent qu'un champ électrique faible pourrait à peine polariser les microcristaux et les dipôles amorphes, présents en faible quantité dans les films PVDF purs, et dont la plupart sont réversibles en raison de leur petite taille.

Cependant, lorsque le champ électrique est suffisamment élevé pour orienter les grands cristaux polaires des grains, la polarisation des dipôles se retrouve considérablement améliorée dans les films PVDF [3]. De ce fait, les petits et moyens cristaux des grains interviennent dans le processus de polarisation. Cette polarisation élevée des dipôles engendre l'augmentation de la polarisation rémanente P_r du matériau (tableau 2), et le cycle d'hystérésis du film PVDF devient de plus en plus large.

Le tableau 5 indique les valeurs des paramètres ferroélectriques du film épais polymère PVDF : Polarisation maximale P_m , polarisation rémanente P_r , champ électrique coercitif E_c et champ électrique maximal E_m .

E (kV/cm)	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
1500	0.70	0.31	430
2000	1.18	0.60	723
2500	1.78	1.01	990
3000	2.50	1.45	1277

Tableau 5 : Paramètres ferroélectriques du film épais PVDF monocouche de concentration 0.25 g/ml recuit à 90°C/5h

La polarisation maximale ($2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) est obtenue pour un champ électrique maximal appliqué de 3000 kV/cm [15]. La valeur de la polarisation maximale est plus faible que celle obtenue dans la littérature (environ $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [9,16]. Le champ électrique maximal appliqué au film épais PVDF est plus élevé que celui rapporté par Y. Zhao *et al.* ($E_m \sim 1250$ kV/cm) [3]. Dans la littérature, les valeurs du champ électrique maximal appliqué aux films PVDF polaires [17] varient entre 1500 et 3000 kV/cm [9, 18].

L'énergie stockée dans les films épais polymère PVDF est calculée par intégration de la surface entre la courbe de décharge et l'axe de polarisation (chapitre I, paragraphe I.2.1). La densité d'énergie stockée lors de la décharge du condensateur W_d est calculée à partir de la formule (I – 5) donnée dans le chapitre I.

La figure 12 montre l'évolution de la densité d'énergie stockée W_d du film épais PVDF à la température ambiante.

Le film PVDF a supporté un champ électrique maximal de 3000 kV/cm (300 MV/m). La densité d'énergie stockée augmente avec le champ électrique appliqué. La valeur de W_d passe de $0.7 \text{ J}/\text{cm}^3$ à 1500 kV/cm à $0.98 \text{ J}/\text{cm}^3$ à 2500 kV/cm, puis diminue très légèrement à 0.977

J/cm^3 à 3000 kV/cm . Dans la littérature, la densité d'énergie stockée dans le matériau PVDF polaire de structure β est de l'ordre de 1.5 J/cm^3 [16].

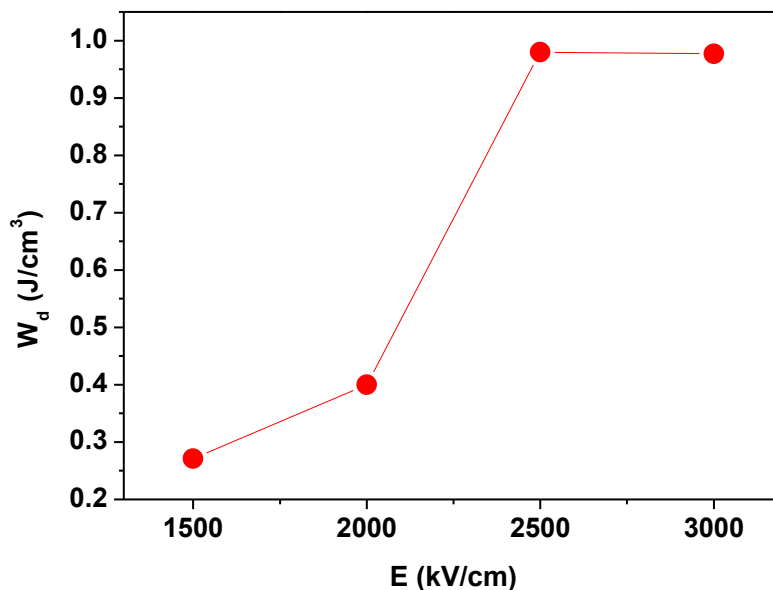


Figure 12 : Evolution de la densité d'énergie stockée W_d du film PVDF de concentration 0.25 g/ml recuit à une température de $90^\circ\text{C}/5\text{h}$

IV. Films épais composites PVDF/ BaTiO_3

IV.1. Etude structurale

L'étude structurale des films composites PVDF/particules ferroélectriques a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre utilisé est le X'pert PRO Panalytical utilisant le rayonnement K_α d'une anode de cobalt avec une longueur d'onde $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$. La figure 13 montre les diagrammes de DRX à température ambiante des films épais composites PVDF/ BaTiO_3 avec trois fractions volumiques : 7%, 15% et 30%. Tous les films sont recuits à une température de 90°C pendant 5 heures.

Tous les films composites présentent un pic large et de faible intensité, situé à $2\theta = 23.77^\circ$ et indexé par le plan (200). Ce pic est attribué à la phase β de la matrice polymère PVDF [19]. On observe pour le film composite avec 7% en volume de particules ferroélectriques de BaTiO_3 (PVDF/7%BT) un petit pic situé à $2\theta = 21.61^\circ$ (020) attribué à la phase γ du polymère PVDF. Ce pic n'apparaît pas pour les deux autres charges des films composites PVDF/15%BT et PVDF/30%BT. On constate également que l'intensité du pic (200) de la matrice PVDF diminue lorsque la fraction volumique de particules BaTiO_3 augmente dans le film [5,20]. Cette diminution de l'intensité ainsi que l'élargissement du pic du PVDF au fur et à mesure que le taux de particules ferroélectriques BaTiO_3 augmente dans la matrice

polymère, montre que la cristallinité du polymère PVDF est bien influencée par le taux de particules ferroélectriques dispersées dans le film PVDF.

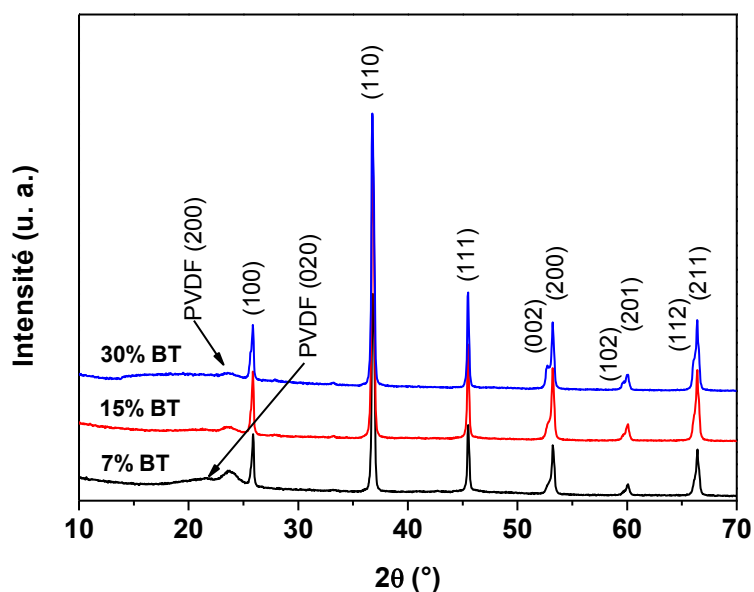


Figure 13 : Diffractogrammes des films composites PVDF/BT avec différents taux de particules ferroélectriques BaTiO₃ : 7%, 15% et 30%

Par ailleurs, les pics situés à $2\theta=25.893^\circ$, 36.718° , 45.507° , 53.186° , 60.032° , 66.416° et respectivement indexés par les plans (100), (110), (111), (200), (210) et (211), sont attribués à la phase pérovskite des particules du matériau BaTiO₃, en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-005-0626. L'intensité du pic (110) situé à $2\theta=36.718^\circ$ augmente lorsque le taux de charge BaTiO₃ augmente dans la matrice polymère PVDF. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature pour la synthèse de films PVDF/BT par d'autres techniques de dépôt [19-20].

IV.2. Etude microstructurale

La microstructure des films composites PVDF/BT a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'objectif de cette analyse est d'étudier les phénomènes de distribution et de dispersion des particules ferroélectriques dans la matrice polymère PVDF. En effet, la distribution décrit l'homogénéité de dépôt de l'ensemble (PVDF + particules) sur le substrat, alors que la dispersion décrit le niveau d'agglomération des charges inorganiques dans la matrice polymère PVDF comme illustré sur la figure 14.

Dans un premier temps, pour optimiser la dispersion des nanoparticules dans le polymère PVDF, nous avons réalisé des films composites avec une faible viscosité (0.16 g/ml) et un taux de particules de BaTiO₃ de 7% dans la matrice PVDF.

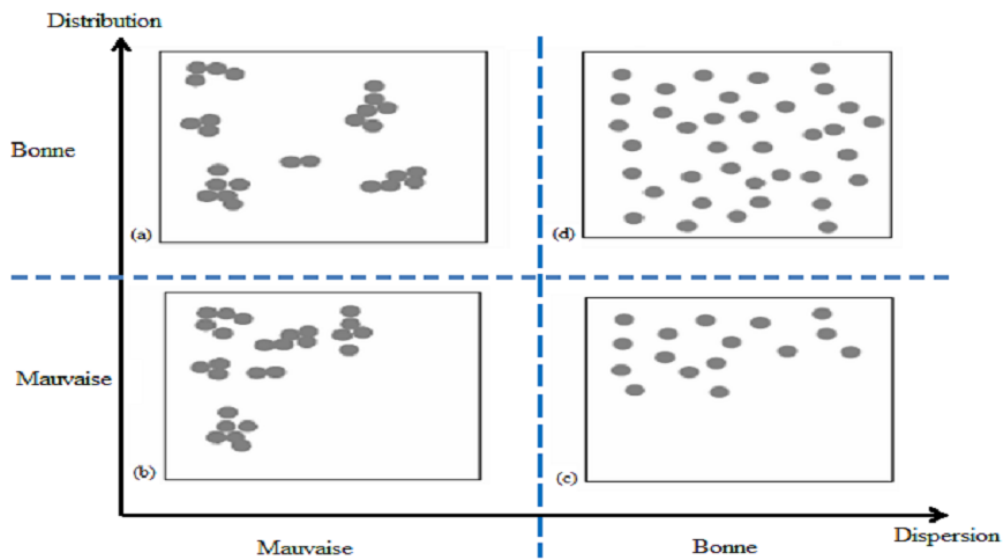


Figure 14 : Illustration des cas possibles de distribution et de dispersion des particules [21]

La figure 15a montre les images MEB de surface des films composites PVDF/BaTiO₃ avec une fraction volumique de 7%.

Nous observons sur la figure une bonne distribution du dépôt sur le substrat et une assez bonne dispersion des particules BT dans la matrice PVDF avec cependant quelques agglomérats (figure 15a).

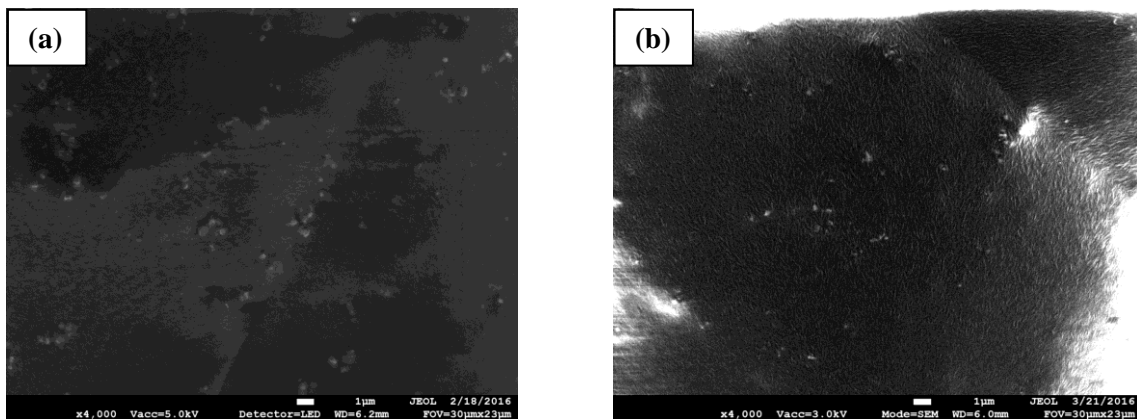


Figure 15 : Images MEB de surface des films composites PVDF/7% BT
a) sans broyage et b) avec broyage des particules BaTiO₃

Pour améliorer la dispersion des particules dans la matrice polymère, nous avons préalablement broyé les poudres BaTiO₃ avant de les disperser dans la matrice PVDF. Nous avons utilisé pour cela un broyeur électrique planétaire avec une vitesse de 300 rpm pendant 4 heures avec du propanol-2. La figure 15b, montre l'effet du broyage sur la dispersion des

particules dans la matrice PVDF, puisqu'en effet, la taille des agglomérats a nettement diminué.

Dans un second temps, nous avons préparé des films composites avec des fractions volumiques plus importantes : 15% et 30% de particules de BaTiO₃ dans la matrice polymère.

La figure 16 montre les images MEB de surface des films composites PVDF/BT pour ces trois taux de charge, les particules de BaTiO₃ ayant été préalablement séchées et broyées.

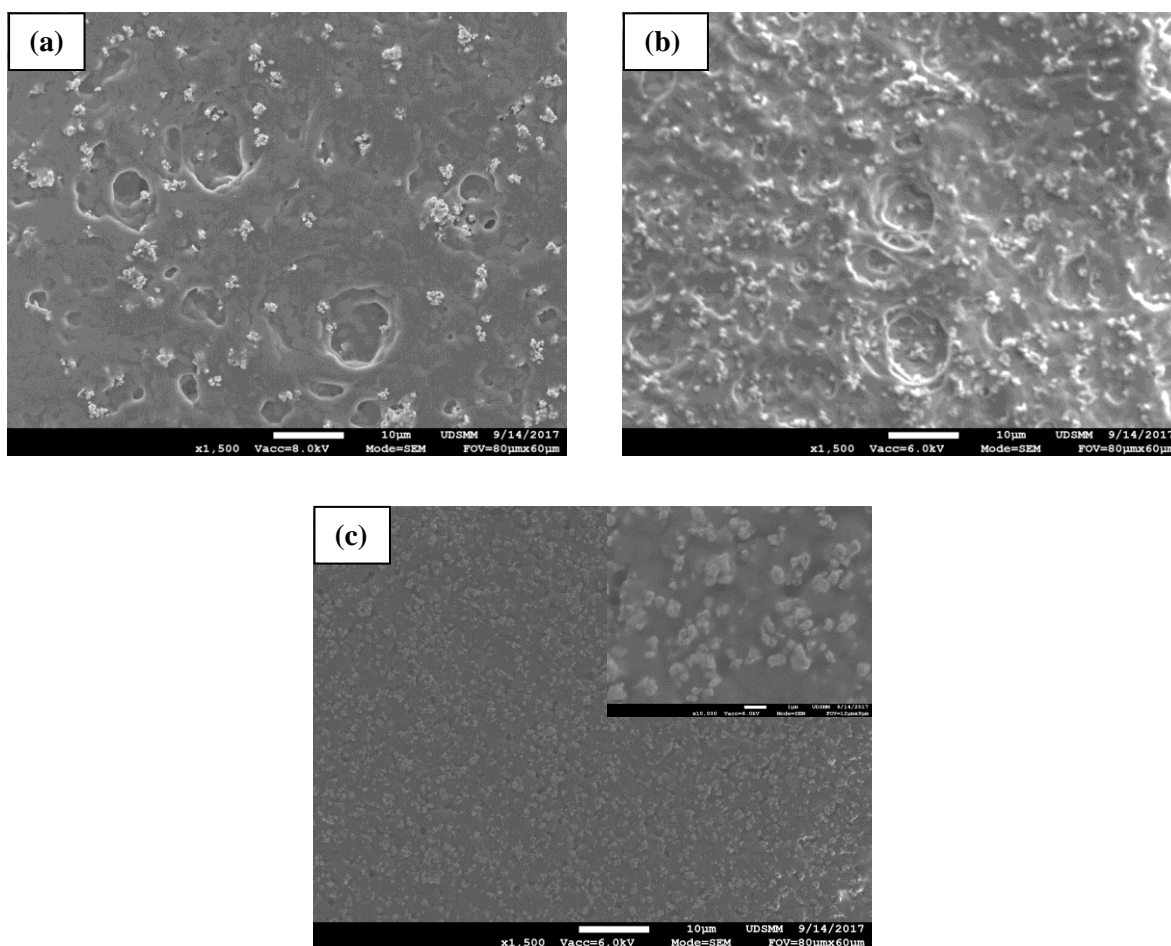


Figure 16 : Images MEB de surface des films composites PVDF/BaTiO₃ avec différentes fractions volumiques : 7% (a), 15% (b) et 30% (c)

D'après les images, nous constatons qu'au fur et à mesure que le taux de charges augmente, le réseau de la matrice polymère PVDF se remplit progressivement. Par ailleurs, nous observons une bonne distribution des particules BT dans la matrice PVDF et une assez bonne dispersion de charges avec cependant quelques agglomérats dont la taille augmente pour les forts taux de charge. En effet, l'augmentation du taux de charges dans la matrice polymère favorise un contact de plus en plus étroit entre les particules de BT, formant ainsi des agglomérats à l'origine de nombreux défauts d'interfaces dans les composites ; ce qui conduit à la

diminution des performances diélectriques, ferroélectriques, ainsi que la diminution de la résistance des films aux champs électriques appliqués élevés [20].

Afin d'améliorer la dispersion et la compatibilité des particules ferroélectriques dans la matrice polymère PVDF, nous avons fonctionnalisé les particules du matériau BT, préalablement séchées et broyées. Il s'agit d'un traitement chimique de la surface de ces particules par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à $80^\circ C$ pendant 2 heures sous agitation magnétique selon la réaction chimique (Figure 17) [22] :

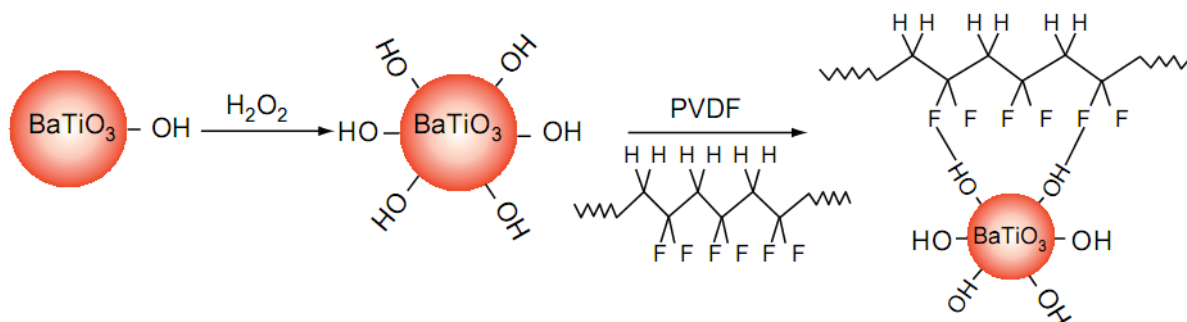


Figure 17 : Processus de fonctionnalisation des particules de $BaTiO_3$

La figure 18 montre les images MEB de surface des films composites PVDF/BT avec des taux de charges de 7% et 15% de particules BT fonctionnalisées.

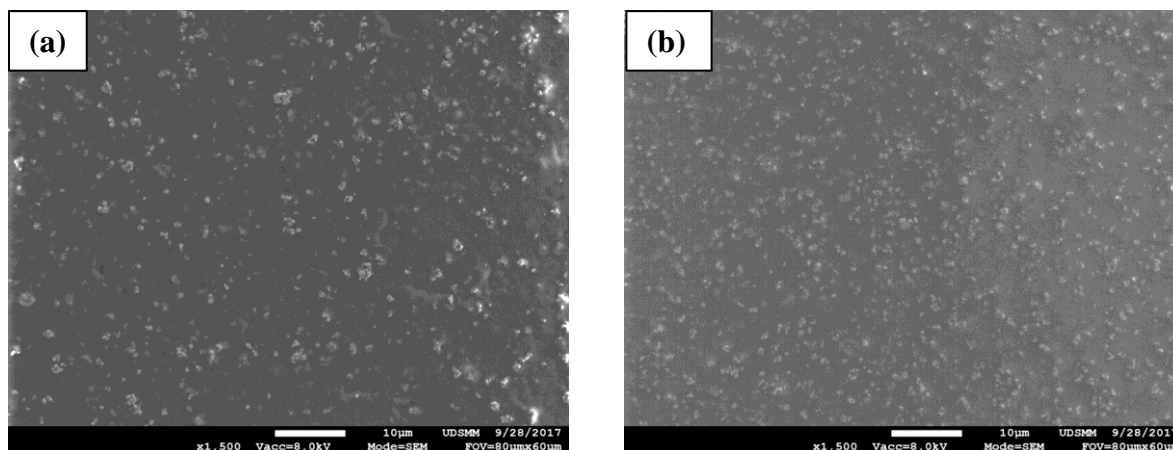


Figure 18 : Images MEB de surface des films composites PVDF/BT avec des taux de charges de 7% (a) et 15% (b) de particules BT fonctionnalisées

Les images montrent une bonne distribution ainsi qu'une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère PVDF. Le processus de fonctionnalisation a été mis au point par T. Zhou *et al.* [22] par l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour réaliser une hydroxylation de la surface des nanoparticules $BaTiO_3$ par la création de liaisons hydrogènes ($--H$) [23]. Ces liaisons sont formées entre l'atome électrophile de Fluore du polymère PVDF et le groupe

hydroxyle (-OH) des particules BaTiO₃, formant ainsi une forte interaction entre les particules de BT et le polymère PVDF [22].

IV.3. Caractérisations diélectriques

La figure 19 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz-1 MHz] à température ambiante, des films épais composites PVDF/BT avec les fractions volumiques : 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT dans la matrice polymère.

Les films composites PVDF/0%(BT), PVDF/7%(BT) et PVDF/15%(BT), présentent chacun une permittivité diélectrique stable en fonction de la fréquence jusqu'à 100 kHz. La permittivité diélectrique diminue ensuite pour les fréquences supérieures à 100 kHz. Ceci est principalement dû à la réponse diélectrique des nanoparticules BT à haute fréquence [24]. Par ailleurs, à une fréquence donnée, la permittivité diélectrique augmente avec le taux de particules BT dans la matrice polymère, et ce sur toute la gamme de fréquences.

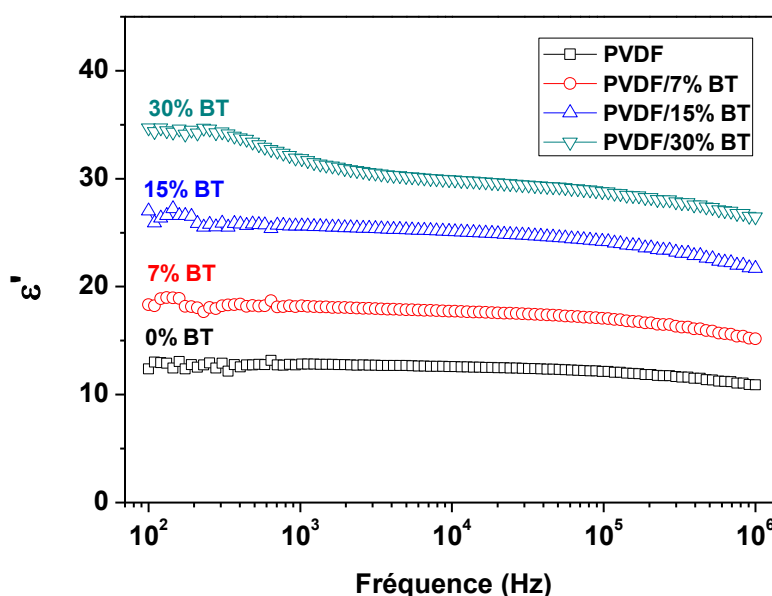


Figure 19 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' des films composites PVDF/BT avec les fractions volumiques : 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT fonctionnalisées.

A titre d'exemple, à $f=1$ kHz, la valeur de ϵ' passe de 12 pour le film PVDF pur à 18, 25 et 32 pour les films PVDF avec des taux de charges de 7%, 15% et 30% respectivement. Ces valeurs ϵ' sont en accord avec les résultats rapportés par K. Yu *et al.* [5] et Y. Niu *et al.* [20] qui ont trouvé des valeurs de permittivité d'environ 30 pour une fraction volumique de 30% de particules BT dans la matrice polymère PVDF.

La figure 20 montre l'évolution de la tangente de pertes diélectriques ($tg\delta$) en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz-1 MHz] à température ambiante, des films épais composites PVDF/BT avec les différents taux de charges 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT dans la matrice polymère PVDF.

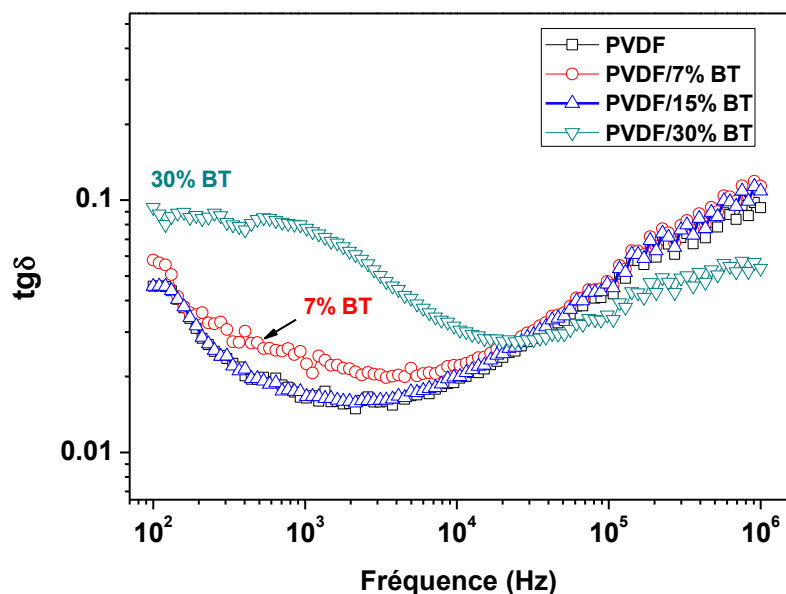


Figure 20 : Evolution de la tangente de pertes $tg\delta$ des films composites PVDF/BT avec les fractions volumiques : 0%, 7%, 15% et 30% de particules BT fonctionnalisées

La tangente de pertes diélectrique des films composites PVDF/BT avec des taux de charges de 0%, 7% et 15% de particules BT dans la matrice polymère, diminue en fonction de la fréquence jusqu'à environ 2 kHz puis augmente progressivement jusque 1 MHz. Au-delà de 10 kHz et pour ces trois taux de charges, l'évolution de la tangente de pertes diélectrique en fonction de la fréquence semble indépendante du taux de charge. La valeur de $tg\delta$ passe d'environ 0.05 à 100 Hz à environ 0.12 à 1 MHz. Ces valeurs sont meilleures que celles obtenues par L. Gao *et al.* [25] (~0.1 à 100 Hz à ~0.3 à 1 MHz). Pour le film composite PVDF/BT avec 30% de charges BT dans la matrice polymère, la tangente de pertes diélectrique diminue en fonction de la fréquence jusqu'à environ 20 kHz, puis augmente jusque 1 MHz. La valeur de $tg\delta$ passe de 0.1 à 100 Hz à 0.05 à 1 MHz. En basse fréquence (entre 100 Hz et 20 kHz), $tg\delta$ augmente avec le taux des particules dans la matrice PVDF pour les taux de charges de 7% et 30%, alors qu'elle garde environ les mêmes valeurs sur toute la gamme de fréquence pour les taux de charges de 0% et 15%.

A titre d'exemple, à 1 kHz, la valeur de $tg\delta$ passe de 0.016 pour le film PVDF pur à 0.022, 0.017 et 0.077 respectivement pour les films composites avec 7%, 15% et 30% de taux de

particules BT dans la matrice polymère (Figure 21). J. Fu *et al.* [19] ont montré des valeurs de $\text{tg}\delta$ d'environ 0.015 à 1 kHz pour des taux de charges BT entre 0% et 40%.

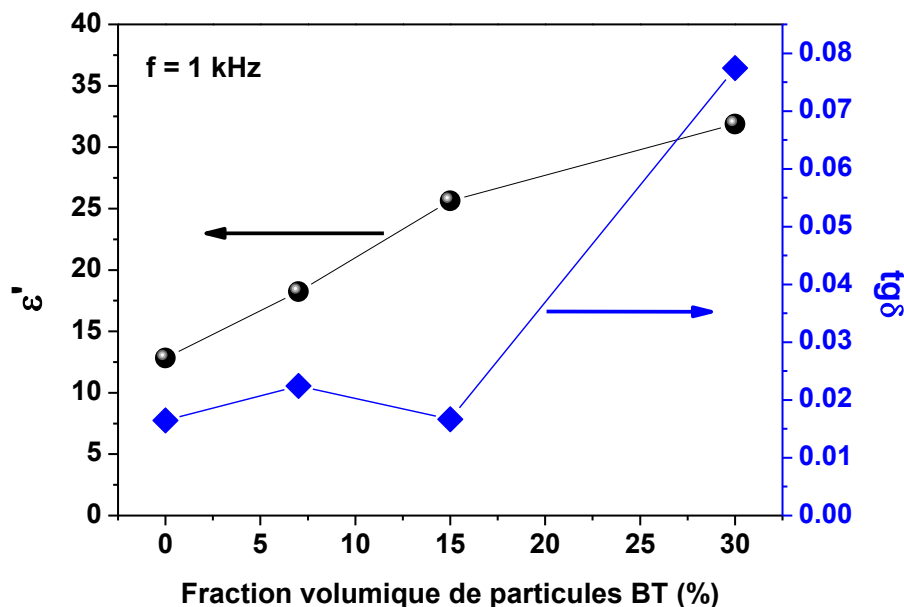


Figure 21 : Evolution de la permittivité diélectrique (ϵ') et de la tangente de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) des films composites PVDF/BT en fonction de la fraction volumique à l'ambiante et à 1 kHz

A 25 kHz, tous les films composites présentent la même valeur de $\text{tg}\delta$ (environ 0.027). Au delà de 25 kHz, le film composite avec 30% de particules BT présente des valeurs de $\text{tg}\delta$ plus faibles que celles des autres films composites : $\text{tg}\delta=0.05$ à $f=1$ MHz.

V. Films épais composites PVDF/ $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Pour améliorer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films composites PVDF/particules ferroélectriques, nous proposons d'utiliser les particules ferroélectriques du matériau $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (BZT0.15) préparées par deux méthodes de synthèse : la méthode de la réaction solide et le procédé sol-gel [26]. La voie solide dans ce cas là est une référence pour les poudres préparées par voie sol-gel. En effet, le matériau BZT0.15 présente une permittivité diélectrique plus élevée et des pertes diélectriques plus faibles que celles du matériau parent BT à la température ambiante [16,27]. Nous utilisons le procédé sol-gel pour préparer des particules très fines du matériau BZT0.15 afin de minimiser l'inhomogénéité macroscopique des particules dans les films composites et d'assurer une résistance élevée aux champs électriques [28].

V.1. Etude structurale

La caractérisation structurale des poudres ferroélectriques BZT0.15 synthétisées par voie solide et voie sol-gel et celle des films composites PVDF/BZT0.15 a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre utilisé est le X'pert PRO Panalytical utilisant le rayonnement K_{α} d'une anode de cobalt avec une longueur d'onde $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$.

La figure 22 montre les diagrammes de DRX à température ambiante du matériau $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (BZT0.15) sous forme de poudres préparées par voie solide et par voie sol-gel. Les poudres synthétisées par voie solide sont calcinées à une température de 1250°C pendant 15 heures et celles préparées par voie sol-gel sont calcinées à une température de 1100°C pendant 4 heures. L'optimisation des paramètres thermiques : températures et durées, a été préalablement effectuée dans la thèse de A. Aoujgal pour la synthèse des poudres par voie solide [29]. Pour la synthèse des poudres par voie sol-gel, nous avons adopté les paramètres thermiques rapportés dans la littérature [30].

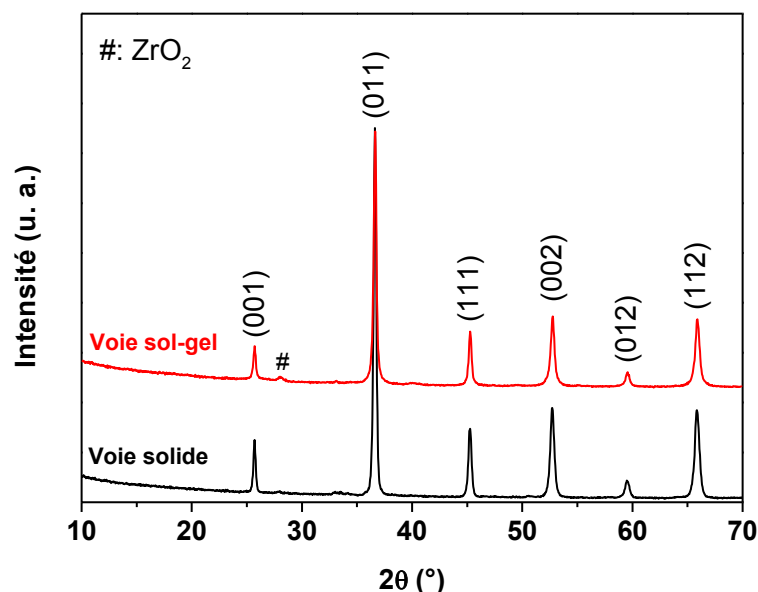


Figure 22 : Diffractogrammes à température ambiante des poudres BZT0.15 préparées par voie solide et voie sol-gel

Tous les pics caractéristiques de la phase pérovskite (001), (011), (111), (002), (012) et (112) sont observés pour les deux voies de synthèse, en bon accord avec les fichiers ICDD Réf. 00-036-0019. Les deux matériaux BZT0.15 présentent une structure cubique suivant le groupe d'espace $Pm-3m$. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [16,31]. Ces pics sont intenses et très étroits, suggérant une bonne cristallinité des poudres. Cette cristallinité est légèrement plus marquée pour le matériau BZT0.15 préparé par voie solide, puisque la taille des cristallites calculée par la formule de Debye-Scherrer (II – 1) est de 35 nm, tandis que

celle du matériau préparé par voie sol-gel est de 34 nm. Par ailleurs, les poudres BZT0.15 préparées par voie solide ne présentent aucun pic significatif dû à des phases secondaires et/ou à des oxydes n'ayant pas réagi, montrant ainsi que la phase obtenue est pure. Les poudres BZT0.15 préparées par voie sol-gel présentent cependant un pic de faible intensité situé à $2\theta=28^\circ$, attribué à l'oxyde ZrO_2 .

La figure 23 montre le diagramme de DRX à température ambiante du film épais composite PVDF/BZT0.15 avec une fraction volumique polymère/particules de 15%. Les particules céramique ferroélectrique BZT0.15 dispersées dans la matrice polymère PVDF ont été préparées par voie sol-gel. Le film composite est recuit à une température de $90^\circ C$ pendant 5 heures.

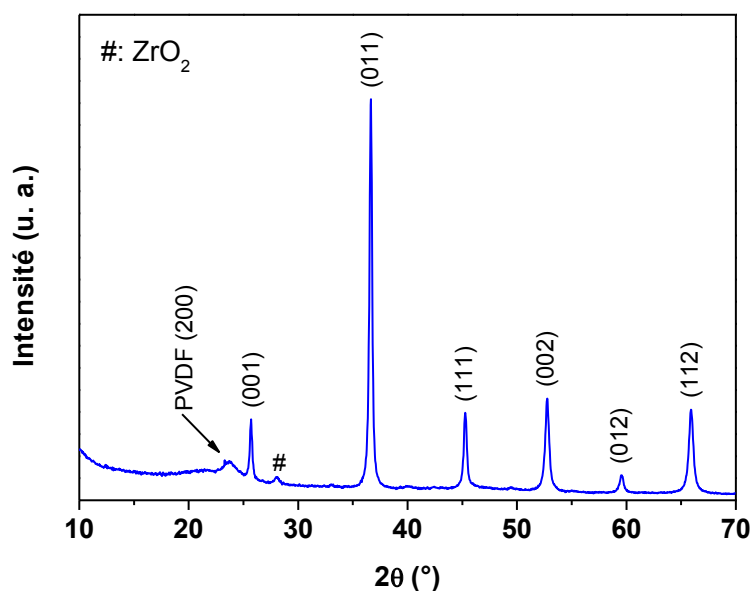


Figure 23 : Diffractogramme à température ambiante du film composite PVDF/BZT0.15

Les pics situés à $2\theta = 25.665^\circ$, 36.623° , 45.269° , 52.717° , 59.565° et 65.900° et respectivement indexés respectivement par les plans (001), (011), (111), (002), (012) et (112), sont attribués à la phase pérovskite des particules du matériau BZT0.15. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Y. Zhang *et al.* [32]. Le pic plus large situé à $2\theta=23.67^\circ$ indexé par le plan (200) est attribué à la phase β du film PVDF pur. Il montre une structure orthorhombique à la température ambiante.

V.2. Etude microstructurale

La figure 24 montre l'image MEB de surface du film composite PVDF/BZT0.15 avec des poudres ferroélectriques préparées par voie sol-gel avec une fraction volumique de 15%. Le film composite est recuit à une température de 90°C pendant 5 heures.

L'image MEB montre une bonne distribution des particules ferroélectriques BZT dans la matrice polymère PVDF. Cependant, la dispersion de ces particules est à améliorer puisqu'on constate la présence d'agglomérats de poudres ferroélectriques BZT0.15. Pour cela, nous proposons de traiter la surface de ces particules par un agent de couplage tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme vu précédemment pour la dispersion des particules BT dans la matrice hôte polymère.

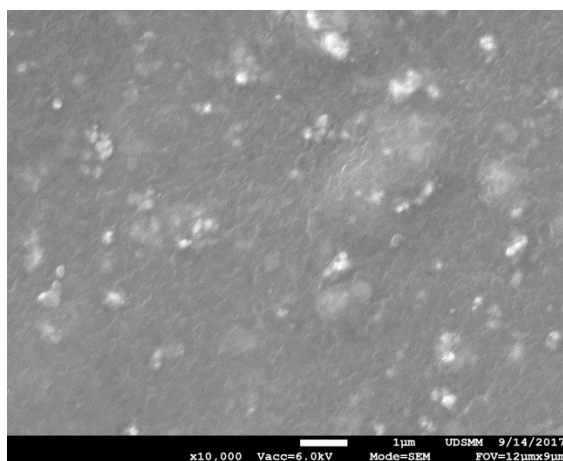


Figure 24 : Image MEB de surface du film composite PVDF/BZT0.15 avec des poudres BZT0.15 préparées par voie sol-gel

V.3. Caractérisations diélectriques

La figure 25 montre l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz] à température ambiante, des films épais PVDF pur et des films composites PVDF/BT et PVDF/BZT0.15 avec une fraction volumique pour les deux films composites de 15% de particules dispersées dans la matrice polymère. A noter que les particules BZT0.15 dispersées dans le polymère PVDF ont été préparées par voie sol-gel.

Les films PVDF pur et PVDF/BT présentent une permittivité diélectrique ϵ' quasiment stable en fonction de la fréquence jusqu'à 100 kHz, puis qui diminue légèrement d'environ 10% pour le film PVDF pur et 14% pour le film composite PVDF/BT à 1 MHz. La permittivité diélectrique du film composite PVDF/BZT diminue progressivement sur toute la gamme de fréquence : de 34 à 100 Hz à 24 à 1 MHz. La diminution de la permittivité diélectrique en

basse fréquence est probablement due à la relaxation de polarisation se produisant à la structure interne des composites, comprenant la polarisation d'interface et la polarisation d'orientation des dipôles [23]. La diminution de ϵ' entre 100 Hz et 1 MHz est plus marquée pour les films chargés par des particules ferroélectriques. Par ailleurs, la permittivité diélectrique ϵ' est plus élevée pour le film composite PVDF/BZT. A titre d'exemple, à $f=1$ kHz, la valeur de ϵ' passe de 25 pour le film PVDF/BT à 32 pour le film PVDF/BZT. Cette augmentation est attribuée à la permittivité diélectrique plus élevée à température ambiante, du matériau BZT0.15 par rapport à celle du matériau BT [16].

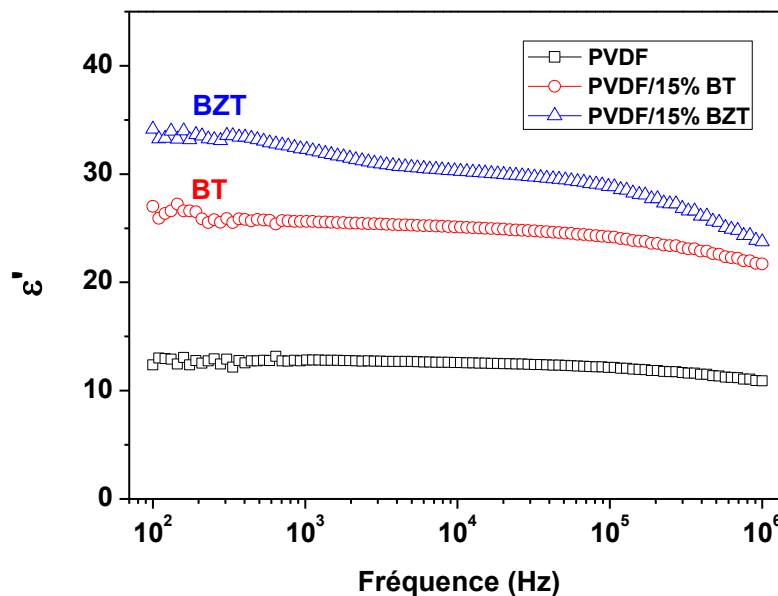


Figure 25 : Evolution de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence du film épais PVDF pur et des films épais composites PVDF/BT et PVDF/BZT à température ambiante

La figure 26 montre l'évolution de la tangente de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la fréquence dans la gamme [100 Hz - 1 MHz] à température ambiante, des films épais PVDF pur et des films épais composites PVDF/BT et PVDF/BZT0.15 avec une fraction volumique de 15% de particules ferroélectriques dans la matrice polymère PVDF.

La tangente de pertes diélectrique ($\text{tg}\delta$) est plus élevée pour le film composite PVDF/BZT0.15 par rapport à celle du film PVDF/BT. A titre d'exemple, à $f=1$ kHz, la valeur de $\text{tg}\delta$ passe de 0.016 pour le film PVDF/BT à 0.03 pour le film PVDF/BZT. Cette valeur de $\text{tg}\delta$ plus élevée pour le film PVDF/BZT est probablement liée à la mauvaise dispersion des particules ferroélectriques dans la matrice polymère PVDF, en raison des agglomérats observés sur les images MEB de surface de ce film (figure 24). Néanmoins, la tangente de pertes diélectriques du film composite PVDF/BT présente pratiquement les mêmes valeurs que celles du film

PVDF pur. Ceci peut-être attribué à la qualité de dispersion des nanoparticules BT dans la matrice polymère PVDF après leur fonctionnalisation par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (figure 18b). A noter que S. Mahajan *et al.* ont présenté des valeurs de pertes diélectriques plus faibles pour la céramique BZT0.15 ($tg\delta=0.02$ à 1 kHz) comparativement à celles de la céramique BT ($tg\delta=0.04$ à 1 kHz) [16].

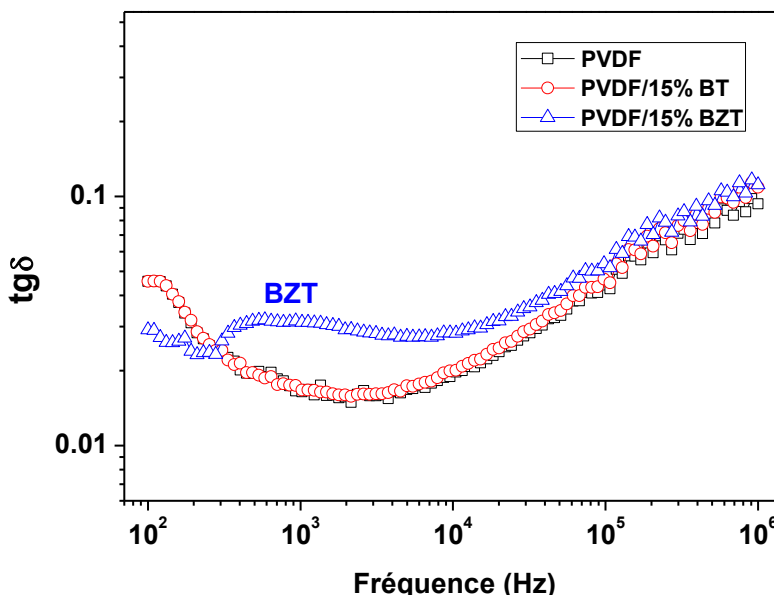


Figure 26 : Evolution de la tangente de pertes diélectriques ($tg\delta$) en fonction de la fréquence, du film épais PVDF pur et des films épais composites PVDF/BT et PVDF/BZT0.15 à température ambiante

VI. Conclusion

Les films épais PVDF synthétisés avec les concentrations polymère/solvant 0.20 et 0.25g/m montrent des permittivités et des tangentes de pertes diélectriques comparables à celles du polymère PVDF commercial. Nous avons calculé une densité d'énergie stockée W_d du film PVDF synthétisé avec une concentration de 0.25 g/ml d'environ $1 J/cm^3$. Dans la littérature, la densité d'énergie stockée dans un film PVDF polaire de structure cristalline β est de $1.5 J/cm^3$ [16].

Nous avons réussi à optimiser la dispersion des particules ferroélectriques $BaTiO_3$ dans la matrice polymère PVDF. Les propriétés diélectriques de nos films composites PVDF/BT sont comparables à celles de la littérature.

Il serait nécessaire de faire les mesures ferroélectriques des films composites PVDF/BT et PVDF/BZT pour pouvoir calculer la densité d'énergie stockée dans ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] A. Ghalem, Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis 2015.
- [2] P. Martins *et al.*, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 683-706.
- [3] Y. Zhao *et al.*, J Mater Sci : Mater Electron. 27 (2016) 7280-7286.
- [4] J. Li *et al.*, J. Appl. Polym. Sci. 122 (2011) 1659-1668.
- [5] K. Yu *et al.*, J. Appl. Phys. 113 (2013) 034105.
- [6] B. P. Neese, Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, 2009.
- [7] A. J. Lovinger, Science. 220 (1983) 1115-1121.
- [8] V. Tiwari, G. Srivastava, J. Polym. Res. 21 (2014) 587.
- [9] S. Satapathy *et al.*, Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 727-733.
- [10] K. Pramod, R. B. Gangineni, Bull. Mater. Sci. 38 (2015) 1093-1098.
- [11] B. Mahale *et al.*, Bull. Mater. Sci. 40 (2017) 569-575.
- [12] V. Sencadas *et al.*, e-Polymers. 5 (2015).
- [13] R. G. Jr, E. M. Ueno, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4489-4500.
- [14] W. Li *et al.*, J. Mater. Chem A. 2 (2014) 15803-15807.
- [15] A. Chiolerio *et al.*, J. Mater. Sci. 48 (2013) 6943-6951.
- [16] W. Li *et al.*, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 192905.
- [17] X. Li *et al.*, J. Polym. Sci: Part B : Polymer Physics. 47 (2009) 2410-2418.
- [18] J. H. Park *et al.*, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 2366-2370.
- [19] J. Fu *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 24480-24491.
- [20] Y. Niu *et al.*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control. 62 (2015) 108-115.
- [21] M. Wade, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2015.
- [22] T. Zhou *et al.*, ACS. Appl. Mater. Interf. 3 (2011) 21848.
- [23] G. Hu *et al.*, J. Alloys Compd. 619 (2015) 686-692.
- [24] Y. P. Mao *et al.*, J. Appl. Phys. 108 (2010) 014102.
- [25] L. Gao *et al.*, J. Phys. Chem. 118 (2014) 831-838.
- [26] W. Cai *et al.*, Integrated Ferroelectrics. 113 (2009) 83-94.
- [27] S. Adireddy *et al.*, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 73 (2015) 641-646.
- [28] Q. Chen *et al.*, Annu. Rev. Mater. Res. 45 (2015) 433-458.
- [29] A. Aoujgal, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale 2010.
- [30] X. G. Tang *et al.*, Solid State Commun. 131 (2004) 163-168.
- [31] H. Chen *et al.*, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 19 (2008) 379-382.
- [32] Y. Zhang *et al.*, J. Mater Sci: Mater Electron. 28 (2017) 514-518.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude de matériaux ferroélectriques sans plomb pour la réalisation de condensateurs à forte densité d'énergie électrique stockée. Pour cela d'abord j'ai synthétisé et caractérisé sous forme de céramiques des matériaux de structure pérovskite dérivées du matériau ferroélectrique BaTiO_3 (BT) telles que les céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT) ($x=0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7$), la céramique $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST0.4) et les céramiques $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) ($x=0.5, 0.6$) et d'autres, dérivées du matériau ferroélectrique SrTiO_3 (ST) telles que les céramiques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (SCT) ($x=0.35, 0.4$). J'ai également synthétisé et caractérisé des films épais polymères PVDF purs et composites tels que les films PVDF/BT et PVDF/BZT0.15 obtenus par dispersion de poudres ferroélectriques submicroniques BT et BZT dans une matrice hôte polymère PVDF.

Des céramiques ferroélectriques de 6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur ainsi que de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été synthétisées par la méthode conventionnelle de la réaction solide après optimisation des paramètres thermiques de calcination ($1250^\circ\text{C}/15\text{h}$) et de frittage ($1400^\circ\text{C}/5\text{h}$).

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) à température ambiante montre que toutes les compositions de ces matériaux cristallisent bien dans la structure pérovskite avec une symétrie quadratique pour le matériau BT, une symétrie biphasée quadratique-orthorhombique pour le matériau BCT, une symétrie cubique pour les matériaux BST, BZT et ST et une symétrie orthorhombique pour le matériau SCT.

L'analyse de surface des céramiques ferroélectriques par MEB montre des microstructures homogènes et assez denses avec une distribution uniforme des grains. La taille moyenne des grains augmente avec la substitution ionique des sites-A et sites-B dans les matériaux BaTiO_3 et SrTiO_3 . Elle augmente de 3 μm pour la céramique BT à 9 μm pour les céramiques BST0.4 et BZT0.5 et de 0.6 μm pour la céramique ST à 2 μm pour la céramique SCT0.4.

Les caractérisations diélectriques à l'ambiante ont été réalisées de 100 Hz à 1 GHz pour les céramiques BT, BCT et BZT ainsi que pour les céramiques ST et SCT et de 100 Hz à 1 MHz pour la céramique BST0.4. A la température ambiante, les céramiques BT et BCT sont à l'état

ferroélectrique classique, la céramique BST est à l'état paraélectrique tandis que les céramiques BZT sont à l'état relaxeur. Le tableau suivant présente à titre de comparaison, les paramètres diélectriques (ϵ' et $\text{tg}\delta$) à 1 MHz et à la température ambiante ainsi qu'une synthèse des propriétés diélectriques des céramiques BT, BST0.5, BST0.4, BZT0.5 et SCT0.4.

Matériau	Etat électrique à l'ambiante	ϵ' à 1 MHz	$\text{tg}\delta$ à 1 MHz	caractéristiques
BT	Ferroélectrique classique	1600	0.03	
BCT0.5	Ferroélectrique classique	200	0.007	$\epsilon' \downarrow$, $\text{tg}\delta \downarrow$ et $T_c \downarrow$ -Stabilité en fréquence de 1 kHz à 100 MHz
BST0.4	Paraélectrique	2170	0.02	$\epsilon' \uparrow$, $\text{tg}\delta \downarrow$ et $T_c \downarrow$
BZT0.5	Relaxeur	162	0.005	$\epsilon' \downarrow$, $\text{tg}\delta \downarrow$ -induit un comportement relaxeur -Stabilité en fréquence de 100 kHz à 1 GHz
SCT0.4	Para-antiferroélectrique	200	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$\epsilon' \downarrow$, $\text{tg}\delta \downarrow$ -Stabilité en température jusque 300°C -Stabilité en fréquence jusque 1 GHz

Les caractérisations diélectriques en température et en fréquence effectuées sur la céramique SCT0.4 montrent que cet oxyde est capable de donner des valeurs de $\text{tg}\delta$ inférieures à $3 \cdot 10^{-4}$ entre 1 MHz et 10 MHz. Cette propriété est tout à fait remarquable pour une application de ce matériau dans l'industrie des composants électroniques et en particulier pour les condensateurs. De plus, la permittivité diélectrique de la céramique SCT est stable sur une large gamme de températures et de fréquences : jusque 300°C et 1 GHz. Elle présente également un facteur de qualité de 2500, à la hauteur de l'exigence des applications industrielles. L'étude de ce matériau apparaît donc d'un intérêt majeur non seulement pour la communauté scientifique mais aussi pour le monde industriel dans le développement de

condensateurs monolithiques pour des applications hautes fréquences, respectueuses de l'environnement.

Concernant, les caractérisations ferroélectriques, elles ont été effectuées sur les céramiques BT préparées par voie solide, voie sol-gel et à partir de poudres commerciales, sur les céramiques BCT0.5, BST0.4 et BZT0.5 préparées par voie solide, ainsi que sur les céramiques SCT0.4 préparées par voie solide et voie sol-gel. Les céramiques BT et BCT0.5 montrent des cycles d'hystérésis de type ferroélectrique. Les céramiques BST0.4 et BZT0.5 montrent des cycles de type diélectrique linéaire. Le tableau suivant présente un comparatif des paramètres ferroélectriques (P_m et E_m) des céramiques BT (voie solide, sol-gel et commercial), BCT0.5, BST0.5, BZT0.5 et SCT0.4 ainsi que les densités d'énergie électriques stockées par ces céramiques et leur efficacité de stockage énergétique.

Matériau	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_m (kV/cm)	W_d (J/cm^3)	η (%)
BT voie solide	18.5	35	0.139	48
BT voie sol-gel	8.16	16	0.032	50
BT commercial	16.4	25	0.09	32
BCT0.5 voie solide	7.35	65	0.098	39
BST0.4 voie solide	3.6	45	0.053	60
BZT0.5 voie solide	2	61	0.05	75
SCT0.4 voie sol-gel	2.86	105	0.149	98

Il ressort de cette étude que la substitution ionique de Ba au niveau des sites A par le Ca, Sr et du Ti au niveau des sites B par le Zr n'améliore pas la densité d'énergie électrique stockée par le matériau, puisque les valeurs de densité d'énergie électrique obtenues sont plus faibles que celle du matériau parent BaTiO_3 , bien que l'efficacité de stockage énergétique soit améliorée.

La céramique SCT0.4 préparée par voie sol-gel se distingue par la densité d'énergie électrique stockée W_d la plus élevée ($0.149 \text{ J}/\text{cm}^3$) et l'efficacité de stockage énergétique la plus élevée (98%).

Dans la dernière partie de cette étude, j'ai élaboré des films épais à base du matériau polymère PVDF qui ont été déposés par la technique de Spin-Coating à partir d'une solution PVDF en utilisant le solvant DMSO. Les films épais composites PVDF/particules ferroélectriques ont été synthétisés par la même technique à partir d'une solution polymère PVDF dans laquelle ont été dispersées des particules ferroélectriques de BT et BZT0.15.

L'analyse par diffraction de rayons X à température ambiante des films polymère PVDF purs montre :

- La présence d'une phase α non polaire pour les films synthétisés à des températures de recuit aussi élevées que 130°C et 150°C.
- La coexistence de phases polaires β et γ pour les films synthétisés à des températures de recuit inférieures ou égales à 100°C.

L'analyse par diffraction de rayons X à température ambiante des films composites PVDF/BT montre une diminution de l'intensité du pic du polymère PVDF accompagnée de son élargissement au fur et à mesure que le taux de particules ferroélectriques BaTiO₃ dans la matrice polymère augmente. L'analyse de la microstructure des films épais PVDF purs par MEB montre :

- Une morphologie homogène avec cependant quelques zones de rugosité à la surface des films recuits à 150°C/2h.
- Une morphologie homogène moins rugueuse de la surface des films recuits à 90°C/5h.
- Une augmentation de l'épaisseur des films avec l'augmentation de la viscosité de la solution PVDF pour les films recuits à 150°C/2h.

Les paramètres diélectriques (ϵ' et $\text{tg}\delta$) des films épais PVDF purs et composites PVDF/BT et PVDF/BZT à la température ambiante sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Matériau	ϵ' à l'ambiante et à 1 kHz	$\text{tg}\delta$ à l'ambiante et à 1 kHz
PVDF pur	12	0.016
PVDF / 7% BT	18	0.022
PVDF / 15% BT	25	0.017
PVDF / 30% BT	32	0.077
PVDF / 15% BZT	32	0.030

Le film composite PVDF/15% BZT présente à 1 kHz une permittivité diélectrique ϵ' identique à celle du film composite PVDF/30% BT mais une tangente de pertes diélectriques plus faible. Ceci montre que le composite PVDF avec un taux de charges de 15% de particules BZT est plus performant en termes de propriétés diélectriques. Cette performance sera véritablement affirmée par la comparaison des densités d'énergie électrique stockée dans ces 2 films.

La densité d'énergie électrique stockée dans le film PVDF pur calculée est d'environ 1 J/cm³. Elle est plus élevée que celle obtenue pour les céramiques ferroélectriques étudiées dans ce travail, grâce à l'application d'un champ électrique plus élevé. Dans la littérature, la densité d'énergie calculée pour le film PVDF polaire de structure β est de 1.5 J/cm³.

Ce travail ouvre des perspectives : concernant les céramiques, il faudrait élaborer des matériaux antiferroélectriques sans plomb car ils offrent un potentiel élevé de stockage

d'énergie électrique bien au-delà des diélectriques linéaires et des ferroélectriques purs. Ces matériaux sont caractérisés par un double cycle d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique appliqué, résultant de la transformation réversible de phases antiferroélectrique-ferroélectrique. Concernant les films polymères PVDF purs, il faudrait fabriquer des films libres (sans substrat) et les métalliser avec de l'aluminium sur les deux faces par évaporation sous vide, pour réaliser de meilleures mesures ferroélectriques.

Concernant les films composites, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations ferroélectriques sur les films épais composites PVDF/15% BZT et PVDF/30% BT afin de quantifier la densité d'énergie électrique stockée dans ces matériaux. Il faudrait également envisager des taux de charges plus élevés.

Finalement, la dispersion de particules submicroniques antiferroélectriques préparées par voie humide dans la matrice polymère PVDF permettrait de combiner la densité d'énergie électrique stockée élevée des poudres antiferroélectriques et la forte résistance aux champs électriques élevés de la matrice polymère PVDF pour développer des condensateurs performants complémentaires des autres dispositifs de stockage actuels de l'énergie électrique.

Liste des travaux de thèse

➤ Publications parues

1. **H. Ait Laasri**, D. Fasquelle, A. Tachafine, N. Tentillier, L.C. Costa, M. Elaatmani, A. Outzourhit and J.-C. Carru. *Investigation of $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics dedicated to high-frequency lead-free components*. Functional Materials Letters. 11 (2018) 1850005. DOI: 10.1142/S1793604718500054.
2. **H. Ait Laasri**, A. Tachafine, D. Fasquelle, N. Tentillier, L.C. Costa, M. Elaatmani, A. Outzourhit, J.-C. Carru. *Dielectric properties in large temperature and frequency ranges of ferroelectric ceramics*. Materials Research Proceedings. 1 (2016) 135-138. DOI: 10.21741/2474-395X/1/34.

➤ Communications Orales aux congrès

1. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D. Fasquelle, M. Elaatmani, M. Rguiti, J.-C Carru. *Polymères ferroélectriques chargés par des nanoparticules pour le stockage de l'énergie électrique*. ISyDMA'2018, 17-20 Avril 2018 Beni-Mellal Maroc.
2. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D. Fasquelle, M. Elaatmani, M. Rguiti, J.-C Carru. *Propriétés diélectriques de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique*. Nanomatériaux : Microstructure et propriétés TRAMP, 22-24 Mars 2017 Hammamet Tunisie.
3. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D. Fasquelle, J.-C Carru, N. Tentillier, M. Rguiti, M. Elaatmani. *Lead-free ferroelectric materials for electrical energy storage*. Electroceramics XV, 27-29 Juin 2016 Limoges France.
4. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D. Fasquelle, N. Tentillier, L.C. Costa, M. Elaatmani, A. Outzourhit, J.-C. Carru. *Propriétés diélectriques à large gamme de températures et de fréquences de céramiques ferroélectriques*. First International Symposium on Dielectric Materials and Applications ISyDMA, 4-6 Mai 2016 Kénitra-Rabat Maroc.

5. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D. Fasquelle, J.-C Carru, N. Tentillier, M. Elaatmani. *Etude structurale et diélectrique des céramiques ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique*. Conférence Internationale Matériaux Innovants & leurs Applications JMAT, 21-22 Avril 2016 Oujda Maroc.

➤ **Communications par affiche aux congrès**

1. H. Ait Laasri, A. Tachafine, D.Fasquelle , N. Tentillier , L.C. Costa, M. Elaatmani, J.-C Carru. *Etude diélectrique des céramiques ferroélectriques $SrTiO_3$ et $Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$* . 14^{èmes} Journées de Caractérisations Microondes et Matériaux JCMM, 23-25 Mars 2016 Calais France.
2. H. Ait Laasri, M. Elaatmani, A. Tachafine, A. Outzourhit, D. Fasquelle, A. Zegzouti, M. Daoud, J.-C. Carru. *Elaboration et caractérisation physico-chimiques des films minces et épais ferroélectriques préparés par voies humides*. 3^{ème} Colloque International de la céramique CI-CERAM3, 3-4 Avril 2014 Safi Maroc.

Annexe^(*) : modèle « BRICK-LAYER »

Permittivités diélectriques des grains et des joints de grains pour une céramique ou un film

Soit un condensateur plan de surface S , d'épaisseur h rempli par un diélectrique (céramique ou film) constitué de grains et de joints de grains.

La capacité mesurée $C_{mes} = \frac{\epsilon_0 \epsilon'_{mes} S}{h}$ est en 1^{ère} approximation égale à la mise en série de la capacité des grains $C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon'_g S}{e_g}$ et de la capacité des joints de grains $C_{gb} = \frac{\epsilon_0 \epsilon'_{gb} S}{e_{gb}}$ avec ϵ'_g , ϵ'_{gb} respectivement la permittivité diélectrique des grains et des joints de grains, e_g et e_{gb} respectivement l'épaisseur totale des grains et des joints de grains.

$$\frac{1}{C_{mes}} \sim \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_{gb}}$$

$$\frac{h}{\epsilon_0 \epsilon'_{mes} S} \sim \frac{e_g}{\epsilon_0 \epsilon'_g S} + \frac{e_{gb}}{\epsilon_0 \epsilon'_{gb} S}$$

En simplifiant par $\epsilon_0 S$:

$$\frac{h}{\epsilon'_{mes}} \sim \frac{e_g}{\epsilon'_g} + \frac{e_{gb}}{\epsilon'_{gb}}$$

En admettant que l'épaisseur totale des grains e_g est égale à l'épaisseur h en négligeant l'épaisseur des joints de grains (d'après les images MEB : chapitre III, figure 26)

$$\frac{h}{\epsilon'_{mes}} \sim \frac{h}{\epsilon'_g} + \frac{e_{gb}}{\epsilon'_{gb}}$$

En divisant par h :

$$\frac{1}{\epsilon'_{mes}} \sim \frac{1}{\epsilon'_g} + \frac{e_{gb}}{\epsilon'_{gb} h}$$

après réorganisation de cette formule on aboutit à

$$\epsilon'_{mes} = \epsilon'_g \frac{1}{1 + \left(\frac{\epsilon'_g}{\epsilon'_{gb}} \times \frac{e_{gb}}{h} \right)} = \epsilon'_g \frac{1}{1 + k}$$

d'où $\epsilon'_{mes} < \epsilon'_g$

d'autre part en développant :

$$\frac{1}{\varepsilon'_{\text{mes}}} = \frac{\varepsilon'_{\text{gb}} h + \varepsilon'_g e_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g \varepsilon'_{\text{gb}} h}$$

$$\varepsilon'_{\text{mes}} = \frac{\varepsilon'_g \varepsilon'_{\text{gb}} h}{\varepsilon'_{\text{gb}} h + \varepsilon'_g e_{\text{gb}}}$$

$$\varepsilon'_{\text{mes}} = \frac{\varepsilon'_g h \varepsilon'_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g h \left(\frac{\varepsilon'_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g} + \frac{e_{\text{gb}}}{h} \right)}$$

$$\varepsilon'_{\text{mes}} = \varepsilon'_{\text{gb}} \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon'_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g} + \frac{e_{\text{gb}}}{h} \right)}$$

Comme ces joints de grains sont moins bien cristallisés que les grains et contiennent des défauts on peut penser que $\varepsilon'_{\text{gb}} < \varepsilon'_g$. De plus $e_{\text{gb}} \ll h$ d'où :

$$\frac{\varepsilon'_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g} + \frac{e_{\text{gb}}}{h} < 1$$

$$\varepsilon'_{\text{mes}} = \varepsilon'_{\text{gb}} \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon'_{\text{gb}}}{\varepsilon'_g} + \frac{e_{\text{gb}}}{h} \right)} = \varepsilon'_{\text{gb}} \frac{1}{1 - k'}$$

d'où $\varepsilon'_{\text{mes}} > \varepsilon'_{\text{gb}}$

et finalement $\varepsilon'_{\text{gb}} < \varepsilon'_{\text{mes}} < \varepsilon'_g$

Ce résultat est en accord avec la figure 25 du chapitre III.

(*) J.-C. Carru, communication privée.