



Thèse de Doctorat en Cotutelle

Mention : Physique
Spécialité : Physique de la Matière Condensée

présentée à
à la *Faculté des sciences de la matière*
de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret

et
l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)
de l'Université de Picardie Jules Verne

par

BELARBI Mahfoud

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

***Préparation et caractérisation des matériaux diélectriques
de structure « Bronzes de Tungstène Quadratiques » pour le
stockage de l'énergie électrostatique***

Soutenue le 04 juillet 2022, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Mustapha JOUIAD, Professeur, UPJV Amiens
M. Omar AROUS, Professeur, USTHB Alger
M. Khalid HOUMMADA Professeur, IM2NP Marseille
M. Amar BOUAZA, Professeur, UIK, Tiaret
M. Abdelilah LAHMAR, Dr. HDR, UPJV Amiens
M. Mimoun El MARSSI, Professeur, UPJV Amiens
M. Kamel TAÏBI, Professeur, USTHB Alger

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Co-directeur thèse
Co-directeur thèse
Co-directeur thèse



Remerciements

Cette thèse en cotutelle financée par PHC-Tassili intervient dans le cadre d'une coopération franco-Algérienne, entre le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) sous la responsabilité de Monsieur le professeur Lahmar Abdelilah de l'Université de Picardie Jules Verne (UPJV) d'Amiens-France et les deux laboratoires Algériens, le Laboratoire de Génie Physique (LGP) de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret et le Laboratoire de Cristallographie et Thermodynamique (LCT) sous la responsabilité de Monsieur le professeur TAÏBI Kamel de L'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene (USTHB).

Tout d'abord, je tiens à remercier le Dieu tout-puissant qui m'a donné la force et la patience pour accomplir cette tâche.

Mes remerciements les plus profonds et les plus sincères à mes directeurs de thèse MM. Lahmar Abdelilah et Mimoun EL Marssi du LPMC- UPJV d'Amiens et M. Taibi Kamel de la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B.) d'avoir accepté de diriger ma thèse de Doctorat ainsi que pour leurs soutiens, leurs conseils, et leurs disponibilités tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier les membres du jury, plus particulièrement, M. Mustapha JOUIAD, Professeur de UPJV, Amiens, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Ma vive gratitude va aussi aux MM. les professeurs Omar AROUS de USTHB d'Algérie et Khalid HOUMMADA de IM2NP, de l'université de Marseille, d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je tiens à remercier M. Amar BOUAZA, professeur à l'université Ibn Khaldoune de Tiaret et M. Daoud MEZZANE Professeur, UCAM, Marrakech d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui m'ont aidé chacun selon ses compétences et ses responsabilités; notamment Messieurs Yanallah Khelifa, Bouchaib Manoun, Yaovi Gagou, Dahbi Abd Elkader et Bouazza Belhadj.

Je remercie également tous les collègues des laboratoires LPMC et LGP pour leur esprit d'entraide et pour leur soutien moral durant la période de la thèse. Je remercie spécialement Bouazza Asmaa, Jamal Belhadi, Manal Benyoussef, Bouazza Mohamed Redha. et Bouazza Asmaa

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réussite de ce travail thèse et qui ne sont pas cités ici.

Dédicaces

A mon très cher père et ma chère et douce mère,

A ma chère femme,

A mes aimables sœurs et mes frères,

A la mémoire de ma grande mère (que dieu aie son âme),

*A toute la famille **BELARBI**,*

A tous mes professeurs,

A tous mes collègues,

A tous ceux qui me sont chers,

Avec toute mon affection et mon amour,

Je leur dédie ce modeste travail...

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités	
I.1 Du diélectrique au ferroélectrique.....	7
I.1.1 Définitions.....	7
I.1.2 Ferroélectricité et propriétés liées.....	9
I.1.2 .1 Ferroélectricité.....	9
I.1.2.2 Pyroélectricité.....	10
I.1.2.3 Piézoélectricité.....	10
I.1.2.4 Antiferroélectricité.....	10
I.1.2.5 Ferroélasticité.....	11
I.2 Classification des matériaux ferroélectrique.....	11
I.2.1 Selon l'origine de la ferroélectricité.....	11
• Les ferroélectriques dits "displacifs"	11
• Les ferroélectriques dits "ordre-désordre".....	11
I.2.2 Selon le comportement thermique de la permittivité en fonction de la fréquence.....	14
• Les ferroélectriques classiques (FC) et les ferroélectriques relaxeurs (FR).....	14
I.2.3 Différent modèles expliquer le phénomène relaxeur.....	15
I-2-3-1 Le modèle de fluctuation de composition.....	16
I-2-3-2 Le modèle superparaélectrique.....	16
I-2-3-3 Le modèle des verres dipolaires.....	17
I-2-3-4 Le modèle des champs électriques aléatoires.....	17
I.3 Matériaux diélectriques pour le stockage d'énergie.....	18
I.3.1 Classe de matériaux.....	18
I.3.2 Propriétés de stockage d'énergie.....	20
I.3.2.1 Les condensateurs diélectriques.....	20

I.3.2.2 Stockage d'énergie dans les Matériaux ferroélectriques.....	21
I.4 Conclusion.....	23
I.5 Références bibliographiques.....	24
Chapitre II : La structure « Bronzes Oxygénés de Tungstène quadratique »	
II.1 Non-stœchiométrie des composés TTB.....	26
II.2 Structure cristalline de type bronze de tungstène quadratique TTB.....	26
II.2.1 Description de la structure.....	26
II.2.2 Ions ou groupements logés dans les divers tunnels.....	28
II-3 Séquence de transition des phases de structure TTB.....	30
II.3.1 Aucune transition.....	30
II.3.2 Une seule transition.....	30
II.3.3 Deux transitions.....	30
II.3.4 Trois transitions.....	30
II-4 Propriétés ferroélectriques des phases de structure TTB.....	31
II.5 Substitution cationique dans les phases de type TTB.....	32
II.5.1 Substitution en sites A et A'.....	32
II.5.2 Substitution en site B et B'.....	32
II.5.3 Substitution en site C.....	33
II.5.4 Influence de l'ordre cationique.....	33
II.6 Données bibliographiques concernant le Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (BNN).....	34
II.6.1 Structure cristalline du BNN.....	34
II.6.2 Propriétés physiques du BNN.....	36
II.6.3 Influence de différentes substitutions sur les propriétés physiques du BNN.....	38
II.6.3.1 Cas des substitutions en site A'.....	38
II.6.3.2 Cas de substitutions en site A.....	39
II.6.3.3 Cas de co-substitution en sites A et A'.....	39
II.6.4 Choix de dopant.....	41

II.7 Conclusion.....	42
II.8 Références bibliographiques.....	43

Chapitre III : Techniques expérimentales

III.1 Synthèse des matériaux.....	48
III.1.1 Produit de départ.....	49
III.1.2 Méthode de préparation.....	49
• Mélange et Broyage.....	49
• Calcination.....	50
• Le frittage.....	50
III.2 Mesures de la densité relative.....	51
III.3 Techniques des caractérisations.....	52
III.3.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
III.3.2 Diffraction des rayons X.....	53
III.3.3 Mesures diélectriques.....	56
III.3.4 Mesures d'impédance complexe.....	57
III.3.4.1 Représentation graphique de l'impédance.....	59
III.3.4.2 Dispositif expérimental.....	61
III.3.5 Mesures ferroélectrique.....	62
III.3.6 Spectroscopie Raman.....	64
III.4 Références bibliographiques.....	67

Chapitre VI : Etude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Na}_{(1-x)}\text{Nd}_{x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 0.7$)

IV.1 Introduction.....	68
IV.2 Préparations.....	68
IV.3 Analyse microscopie électronique à balayage.....	68
IV.4 Analyse par diffraction des rayons X.....	69
IV.5 Analyse par spectroscopie Raman.....	76

IV.6 Etude des propriétés diélectriques.....	77
IV.7 Approche de la transition de phase par spectroscopie Raman.....	78
IV-8 Propriétés ferroélectriques et de stockage d'énergie.....	81
IV.9 Conclusions.....	84
IV.10 Références bibliographiques.....	85

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)

V.1 Introduction.....	87
V.2 Préparations.....	87
V.3 Analyse par microscope électronique à balayage.....	87
V.4 Analyse par diffraction des rayons X.....	89
V.5 Analyse par spectroscopie Raman à température ambiante.....	94
V.6 Etude des propriétés électriques.....	96
V.6.1 Réponse diélectrique.....	96
V.6.2 Etude du phénomène relaxeur.....	98
V.6.2.1 phénomène relaxeur et Loi de Curie-Weiss.....	98
V.6.2.2 Phénomène relaxeur et modèle de Vogel-Fulcher	102
V-6-3 Etude par spectroscopie d'impédance complexe	104
V.7 Approche de la transition de phase par spectroscopie Raman	111
V.7.1 Cas de la composition $x=0.3$	112
V.7.2 Cas de la composition $x=0.5$	113
V.7.3 Cas de la composition $x=0.7$ et $x=1$	115
V.7 Propriétés ferroélectriques et de stockage d'énergie.....	117
V.8 Conclusions.....	120
V.8 Références bibliographiques.....	122
Conclusion générale et perspectives.....	124

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les oxydes ferroélectriques sont d'une grande importance dans le domaine pratique. En effet, les matériaux ferroélectriques à base d'oxydes sont largement utilisés aujourd'hui dans divers domaines et particulièrement dans la fabrication des composants électroniques tels que les actionneurs, les capteurs, les transducteurs, les condensateurs, les mémoires d'ordinateurs FRAMS, les doubleurs de fréquences ...etc. De plus, des études récentes ont montré que les matériaux ferroélectriques ont des hautes performances pour application dans la réfrigération et pour le stockage d'énergie électrostatique [1-7]

Les céramiques à base de plomb telles que le titanate de zirconium $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) et le Niobate de potassium et de plomb ($\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$), sont les matériaux les plus utilisés dans les applications technologiques importantes en raison de leurs excellentes propriétés physiques (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité...). Néanmoins, depuis 2002, l'union européenne a publié la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances) pour restreindre l'utilisation de certaines substances dans les équipements électriques. Le plomb figure parmi ces substances en raison de sa volatilité et sa toxicité pour l'homme et l'environnement [8]. Par conséquent, il y a un intérêt croissant pour le développement des matériaux écologiques qui auraient des performances similaires à celles des matériaux à base de plomb [9-11]. Il faut noter également qu'un intérêt croissant a été recensé récemment dans le domaine du développement des matériaux exemptés de Pb pour le stockage d'énergie électrostatique. De tels matériaux devraient être capables de répondre à des exigences technologiques urgentes dans le domaine de la microélectronique et l'électronique de puissance.

Même si les condensateurs électrostatiques se distinguent par leur capacité de charge-décharge rapide et leur densité de puissance élevée [12], leur densité de stockage d'énergie reste relativement faible par rapport aux dispositifs électrochimiques [13-15]. En conséquence, l'activité de recherche s'est concentrée sur leur amélioration en recherchant des matériaux à haute capacité de stockage [16-19]. L'examen de la littérature récente montre que l'intérêt s'est porté essentiellement sur les matériaux de structure pérovskites grâce à leurs structures relativement faciles et leurs faibles coûts. Néanmoins, les composés de type bronze oxygénés de tungstène quadratique (Tetragonal Tungsten Bronze en anglais et symbolisés TTB) de formule générale $(\text{A})(\text{A}')_2\text{C}_2(\text{B})(\text{B}')_4\text{O}_{15}$, forment aussi une famille étendue des matériaux ferroélectriques qui possèdent des propriétés structurales et diélectriques attractives

susceptibles d'être exploitées dans le domaine de la technologie moderne. L'avantage de cette famille réside dans le fait que la structure TTB a trois types de tunnels de sections (pentagonale, carré et triangulaire) capables d'accueillir de nombreux types d'éléments chimiques dans leurs sites cristallographiques donnant lieu à une adaptation de la structure par rapport à la propriété recherchée. Malgré ce privilège, l'industrialisation d'une technologie expérimentée à base de TTB reste très difficile. En effet, il faut noter que plusieurs études ont mis en évidence la difficulté de contrôler les propriétés physiques de ces matériaux. Par exemple, le matériau $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (nommé BANANA et symbolisé BNN) a fait l'objet de nombreuses études structurales, diélectriques, pyroélectriques, optiques non linéaire, électro- optique [20-21]. Bien que les résultats obtenus apparaissent très prometteurs pour des applications dans le domaine de la technologie moderne tel que les condensateurs de type I et II ou des excellents doubleurs de fréquences, la difficulté d'élaborer des phases pures demeure réelle. En effet, il est difficile d'obtenir ces phases sans défaut cristallin, sans présence des macles (pour les monocristaux), en l'absence des transitions incommensurables (INC) etc. Ce sont ces principaux inconvénients qui constituent les grands obstacles empêchant l'application de ces matériaux.

Par ailleurs, des travaux antérieurs ont montré que les composés appartenant à la famille BNN et contenant des terres rares apparaissent très prometteurs [22-28] car la présence de l'élément Lanthanide supprime les transitions INC et stabilise la phase quadratique ce qui ouvre un grand espoir pour l'application industrielle. Cependant, dans le cas de BNN, l'analyse fine de ces travaux antérieurs a révélé quand même de grandes difficultés à corréler les propriétés obtenues et la distribution de Ln^{3+} qui remplace probablement les ions Ba^{2+} ou Na^+ ou les deux sites simultanément.

Partant de ces diverses informations, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à l'incorporation de l'ion Nd^{3+} dans la matrice de BNN et son influence sur les propriétés structurales et physiques de la matrice mère. En effet, les propriétés ferroélectriques et diélectriques dépendent fortement du taux de substitution de Néodyme dans la matrice BNN et de sa localisation. Il nous a paru judicieux d'introduire le Nd^{3+} respectivement dans le site de Na^+ puis dans le site de Ba^{2+} et d'étudier les solutions solides qui en découlent :

- $\text{Ba}_2(\text{Na}_{(1-x)}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ correspondant à la substitution de Na^+ par Nd^{3+}
- $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ correspondant à la substitution de Ba^{2+} par Nd^{3+}

Notre intérêt s'est porté principalement sur l'influence du site d'accueil de Nd^{3+} sur les propriétés structurales, diélectrique et ferroélectriques. Le potentiel de stockage d'énergie électrostatique dans ce type de famille de structure TTB a été également étudié.

INTRODUCTION GENERALE

La présentation de ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

Une introduction générale situant l'intérêt de cette thèse et précisant la ligne de conduite suivie au cours de ce travail.

Un premier chapitre consacré à l'état de l'art concernant les matériaux diélectriques, les matériaux ferroélectriques, l'origine de ferroélectricité ainsi que de la polarisation.

Un deuxième chapitre portant sur des généralités ainsi que la description de la structure TTB.

Un troisième chapitre présentant les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des céramiques à structure TTB ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques des matériaux diélectriques

Un quatrième et cinquième chapitre constituant le cœur de ce manuscrit et consacrés à l'étude de l'influence de la présence de Nd^{3+} sur des propriétés physico-chimiques des phases $\text{Ba}_2\text{Na}_{(1-x)}\text{Nd}_{x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ respectivement. Notre intérêt s'est porté principalement sur l'influence du site de substitution de Nd^{3+} sur les propriétés structurales, diélectriques et ferroélectriques. Le potentiel de stockage d'énergie électrostatique dans ce type de famille de structure TTB a été étudié

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale, indiquant un bilan pragmatique de ces travaux de thèse et sur les perspectives qui s'ouvrent pour le travail futur.

Nous tenons à souligner en fin de cette partie que ce travail de recherche intervient dans le cadre d'une thèse en cotutelle Franco-Algérienne ; sous couvert du programme PHC-Tassili 2018 (N°39978VH).

Références bibliographiques

- [1] B. Asbani, J.L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi, Lead-free $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics with large electrocaloric effect, *Appl. Phys. Lett.* 106(2015) 042902
- [2] H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J.-L. Dellis, M. Courty, H. Khemakhem and M. El Marssi, Room temperature electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0$, $x=0.075$) ceramics, *Solid State Commun.* 201 (2015) 64–67,
- [3] H. Kaddoussi, A. Lahmar, Y. Gagou, J.L. Dellis, H. Khemakhem and M. El Marssi, Electrocaloric effect in lead-free ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 15103–15110.
- [4] Horii Y, Hikosaka Y, Itoh A, Matsuura K, Kurasawa M, Komuro GI, Maruyama K, Eshita T, Kashiwagi S. 4 Mbit embedded FRAM for high performance System on Chip (SoC) with large switching charge, reliable retention and high imprint resistance. *InDigest. International Electron Devices Meeting*, (2002) 539-542.
- [5] H. Kaddoussi, A. Lahmar, Y. Gagou, B. Manoun, J.N. Chotard, J.-L. Dellis, Z. Kutnjak, H. Khemakhem, B. Elouadi and M. El Marssi, Sequence of structural transitions and electrocaloric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 713 (2017) 164–179.
- [6] M. Benyoussef, J. Belhadi, A. Lahmar and M. El Marssi, Tailoring the dielectric and energy storage properties in $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ superlattices, *Mater. Lett.*, 234 (2019) 279–282.
- [7] Mulaosmanovic, Halid, Evelyn T. Breyer, Thomas Mikolajick, and Stefan Slesazeck. "Reconfigurable frequency multiplication with a ferroelectric transistor." *Nature Electronics* 3. 7 (2020) 391-397.
- [8] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment Text with EEA Relevance (2011). <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj/eng>.
- [9] Y. Saito, H. Takao, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature*, 432(2004), 84-87.
- [10] J. Ravez, C. Broustera and A. Simon, Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ system, *J. Mater. Chem.*, 9(7)(1999) 1609-1613.
- [11] J. Ravez and A. Simon, Perovskite Relaxor Ferroelectric free from lead, *Korean Phys. Soc.* 32, (1998) S955-S956.

- [12] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer and Q.M. Zhang, A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed, *Science*. 313 (2006) 334-336.
- [13] J.H. Pikul, H.G. Zhang, J. Cho, P.V. Braun and W.P. King, High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1732.
- [14] M.F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin and R.B. Kaner, Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors, *Science*. 335 (2012) 1326–1330.
- [15] Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng and K. Müllen, Graphene-based in-plane micro supercapacitors with high power and energy densities, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2487.
- [16] X. Lu, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, Y. Zhao, C. Yuan, Q. Li, G. Chen and H. Wang, Energy storage properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping, *J. Materiomics*, 2 (2016) 87-93.
- [17] B. Xu, J. Íñiguez and L. Bellaiche, Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15682.
- [18] L. Zhao, Q. Liu, J. Gao, S. Zhang and J.-F. Li, Lead-Free Antiferroelectric Silver Niobate Tantalate with High Energy Storage Performance, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701824.
- [19] Q. Xu, M.T. Lanagan, X. Huang, J. Xie, L. Zhang, H. Hao and H. Liu, Dielectric behavior and impedance spectroscopy in lead-free BNT-BT-NBN perovskite ceramics for energy storage, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9728–9736.
- [20] S. Singh, D.A. Draegert and J.E. Geusic, Optical and Ferroelectric Properties of Barium Sodium Niobate *Phys. Rev. B* 2 (1970) 2709.
- [21] R.R. Neurgaonkar and W.K. Cory, Progress in photorefractive tungsten bronze crystals, *J. Opt. Soc. Am. B* 3 (1986) 274.
- [22] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M.T. Cohen-Adad, M. Boudeulle and G. Boulon, Nonlinear single-crystal fibers of undoped or Nd^{3+} -doped niobates: growth by LHPG, spectroscopy and second harmonic generation, *Opt. Mater.* 8 (1997) 65.
- [23] K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, F. Carillo-Romo, G. Boulon, A. Brenier and M.Th Cohen-Adad, Effect of Yb^{3+} content on purity and crystal growth of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, *J. Cryst. Growth* 210 (2000) 655-662.
- [24] B.A. Scott, E.A. Giess, G. Burns and D.F. O 'Kane, Alkali-rare earth niobates with the tungsten bronze-type structure, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 831-842.

- [25] J. Ravez, A. Perron-Simon and P. Hagenmuller, Les phases de structure "bronzes de tungstène quadratiques" : règles cristallographiques, relations entre propriétés ferroélectriques et distorsions structurales, *Ann. Chim.* 1 (**1976**) 251.
- [26] Y. Gagou, D. Mezzane, N. Aliouane, T. Badeche, M. Elaatmani, M.H. Pischedda and Pi Saint Grégoire, A new ferroelectric compound: $\text{PbK}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$, *Ferroelectrics* 254 (**2001**) 197-204.
- [27] A. Lahmar, H. Ehrenberg, E. Antic-Fidancev, S. Ganschow, M. Zriouil and B. Elouadi, Single crystal structure determination and infrared fluorescence of the system $(\text{K}_3\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x})\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, *Mater. Res. Bull.* 47 (**2012**) 2566-2572.
- [28] J.M. Reau, B. Elouadi, J. Ravez and P. Hagenmuller, Influence de la Substitution Tungstène-Niobium sur les Propriétés Cristallographiques et Diélectriques de la Solution Solide de Compositions Limites $\text{Ba}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0,23 \leq x \leq 0,60$). Le système $\text{BaNb}_2\text{O}_6-(\text{NaNbO}_3)_2-(\text{WO}_3)_2$ à 1050°C , *J. Solid State Chem.* 15 (**1975**) 18-23.

Chapitre I

Généralités

I.1 Du diélectrique au ferroélectrique

I.1.1 Définitions

L'hypothèse de la « polarisation des diélectriques » a été établie d'après les observations de Faraday (1837) concernant le comportement sous l'action d'un champ électrique E , d'un condensateur rempli par un diélectrique solide (Fig. I- 1), la permittivité étant alors l'une des caractéristiques de ce dernier [1]. La polarisation électrique d'un diélectrique, représentant le moment dipolaire par unité de volume, est exprimée en termes de densité de charge par unité de surface.

Elle est reliée au champ électrique appliqué par l'expression :

$$P = \chi \varepsilon_0 E \quad (I-1)$$

Où χ est la susceptibilité diélectrique et ε_0 représente la permittivité du vide.

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \text{ F/m } (\approx 8.85.10^{-12} \text{ F/m}) \quad (I-2)$$

Lorsque l'espace entre les deux plaques d'un condensateur est vide (Fig. I- 1), sa capacité est notée C_0 . Si cet espace est occupé par un matériau diélectrique, alors sa capacité est notée C . Les capacités C_0 et C sont reliées par l'expression suivante :

$$\varepsilon_0 C = C_0 \varepsilon \quad (I-3)$$

Où ε est la permittivité diélectrique du matériau donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (I-4)$$

ε_r représente la permittivité relative du matériau diélectrique, dont l'expression complexe s'écrit :

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (I-5)$$

ε'_r et ε''_r représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative

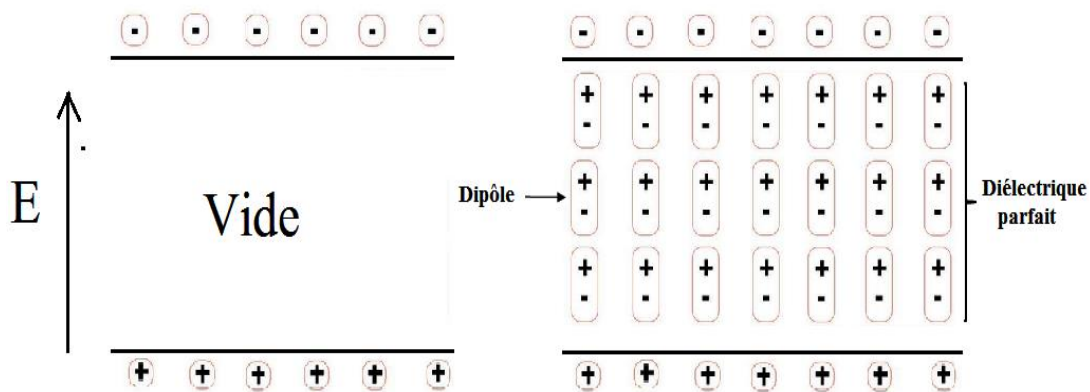


Figure I-1 : principe de la polarisation de diélectrique.

Chapitre I : Généralités

Les facteurs de pertes diélectriques s'expriment par le rapport :

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (I-6)$$

La partie réelle de la constante diélectrique (ε'_r) permet de décrire le comportement diélectrique d'un matériau donné à une fréquence f .

L'examen de l'expression de la polarisation électrique donnée par l'équation (I-1) indique que lorsque le champ électrique appliqué s'annule, la polarisation P disparaît. Il existe également d'autres types de composés pour lesquels persiste une polarisation spontanée P_s même en l'absence de champ électrique appliqué E . Ce sont des composés pyroélectriques. En outre, lorsque le sens de P_s peut être inversé par l'application d'un champ électrique externe, le matériau concerné est dit ferroélectrique. L'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué permet de tracer le cycle d'hystérésis représenté sur la figure I- 2 [2].

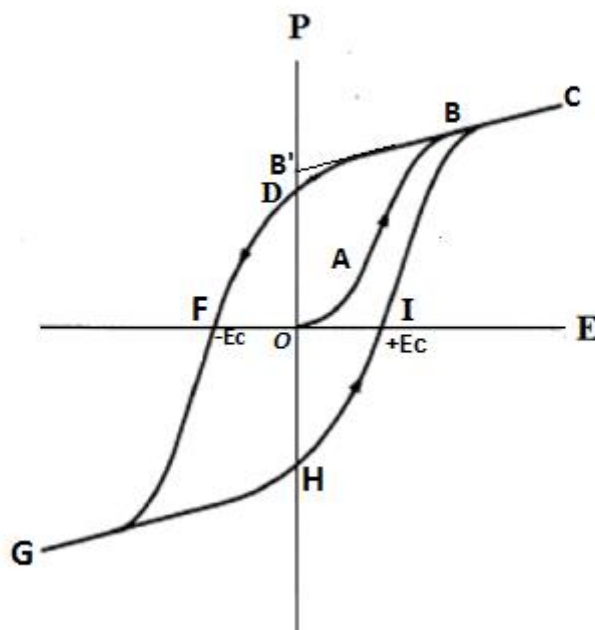


Figure I- 2 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

Comme le décrit cette figure, sous l'action du champ électrique E sur un matériau cristallin, les moments dipolaires tendent à s'aligner dans la même direction que celle du champ électrique ce qui correspond à la branche OAB. La branche BC correspond à la « saturation », tous les moments dipolaires ont basculé dans le sens de E ; c'est le comportement d'un diélectrique normal (augmentation linéaire de P avec E). Une diminution du champ E jusqu'à la valeur E_c (E_c représente le champ coercitif) entraîne l'annulation de P ; ce qui correspond à

la branche CBDF. La polarisation rémanente est représentée par les segments OD et OH. Le champ coercitif E_c nécessaire à l'annulation de la polarisation rémanente, est représenté par les segments OF et OI. L'extrapolation de la branche CB pour un champ nul donne la valeur de la polarisation spontanée (segment OB').

I.1.2 Ferroélectricité et propriétés liées

Selon l'origine de la polarisation spontanée, les propriétés ferroélectriques donnent lieu à diverses dénominations.

I.1.2 .1 Ferroélectricité

La ferroélectricité a été mise en évidence par J. Valasek en 1921 dans un monocristal de tartrate de sodium de potassium tetrahydraté (sel de seignette ou sel de la Rochelle) [3]. Le préfixe "ferro" ne signifie pas l'existence du fer dans la composition chimique de telles substances mais souligne l'analogie de leur comportement électrique avec des propriétés ferromagnétiques des matériaux. D'où l'utilisation d'une terminologie pour la description des deux phénomènes : température de Curie, cycle d'hystérésis, loi de Curie-Weiss, etc. Cependant, Il faut souligner que les « vecteurs d'ordre microscopiques » sont de natures totalement différentes : moment de spin électronique pour le magnétisme et moment dipolaire pour la ferroélectricité. Dans un ferroélectrique, la polarisation spontanée P_s varie avec la température et s'annule à la température de transition dite ferroélectrique-paraélectrique (notée généralement T_c) et dite : température de Curie. Par ailleurs, cette variation est discontinue pour les transitions du premier ordre et continue pour celles du second ordre (Fig. 1- 3) [4]. Le matériau est dit ferroélectrique s'il possède une polarisation spontanée en l'absence de toute action extérieure et si en présence de champ électrique E , P_s peut être réorientée (voire inversée).

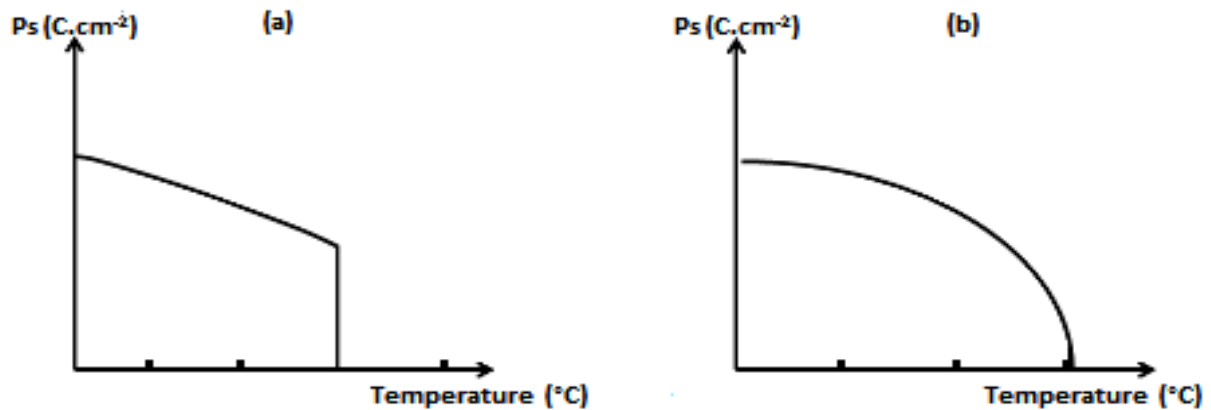


Figure I-3 : Variation de Polarisation spontanée avec la température, (a) Transition du premier ordre, (b) Transition du second ordre.

Au-dessus de la température de transition, le matériau acquiert une la structure cristalline devient centrosymétrique et devient paraélectrique. Dans ce cas, $\epsilon_r(T)$ suit alors, une loi de Curie-Weiss qui s'écrit :

$$\epsilon = \frac{C}{T-T_0} \quad (I-7)$$

C représente la constante de Curie, alors que T_0 est la température de Curie-Weiss.

I.1.2.2 Pyroélectricité

Le matériau est dit pyroélectrique s'il possède une polarisation spontanée ($P_s \neq 0$) en l'absence de toute action extérieure (contrainte mécanique σ ou champ électrique E)

I.1.2.3 Piézoélectricité

Les matériaux dits piézoélectriques peuvent être le siège d'une :

- polarisation (P) lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (σ) (effet piézo direct $\sigma \rightarrow P$).
- déformation (d) lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (E) (effet piézo inverse $E \rightarrow d$).

I.1.2.4 Antiferroélectricité

Les matériaux antiferroélectriques se distinguent par la présence de dipôles élémentaires antiparallèles, impliquant l'absence de polarisation spontanée à l'échelle macroscopique et pas de cycle d'hystérésis $P = f(E)$.

I.1.2.5 Ferroélasticité

Ce phénomène est lié, en absence d'une contrainte mécanique externe, à l'existence de plusieurs états d'orientations de polarisation stables, le passage réversible d'un état à l'autre peut s'effectuer par application d'une contrainte mécanique. Les matériaux ferroélastiques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis (déformation-contrainte). Ce cycle disparaît dès l'annulation de la déformation spontanée, Au-dessus de la température de transition ferroélastique- paraélastique le matériau devient alors paraélastique [5,6].

Le tableau I-1 regroupe les groupes spatiaux compatibles avec les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

I.2 Classification des matériaux ferroélectrique

Dans cette partie, nous nous contenterons de décrire brièvement deux types de classifications :

I.2.1 Selon l'origine de la ferroélectricité

- **Les ferroélectriques dits "*displacifs*" :**

La ferroélectricité dans cette catégorie résulte de l'alignement des dipôles dans la phase de basse symétrie. La polarisation macroscopique résulte d'un des déplacements coopératifs des cations par rapport aux positions d'équilibre dans la phase prototype. Donc la phase paraélectrique est une phase centrosymétrique non polaire. On citera par exemple les pérovskite ABO_3 et les bronzes oxygénés de tungstène quadratiques $(A)(A')_2C_2(B)(B')_4O_{15}$

- **Les ferroélectriques dits "*ordre-désordre*" :**

La ferroélectricité dans cette catégorie résulte de l'alignement de dipôles permanents existant au sein des deux phases ferroélectriques et paraélectrique. Dans la phase paraélectrique prototype à haute température les dipôles permanents sont désordonnés et ne sont pas liés d'un domaine à l'autre. En revanche, ils sont ordonnés dans la phase ferroélectrique (de basse symétrie) ce qui entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée. Un exemple décrivant ce mécanisme apparaît lors du passage de l'ordre 1:2 à l'ordre 1:1 au sein du réseau cristallin du composé $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

Tableau I-1 : symétrie compatible avec les propriétés non-linéaires

Système		Non centrosymétrique groupes					
		Non piézo- électrique groupe	Piézoélectrique groupes				
			Non-polaire = pure Piézoélectrique		Polar = pyroélectricité ou ferroélectrique		
			Groupe ponctuelle	Groupe d'espace	Point group	Groupe d'espace	
Triclinique	$\bar{1}$				1	P1	
Monoclinique	2/m				2	P2 P2 ₁ C2	
					M	Pm Pc Cm Cc	
Orthorhombique			222	P222 P222 ₁ P2 ₁ 2 ₁ 2 P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ C222 C222 ₁ F222 I222 I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	mm2	Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 aba2 Imm2 Iba2 Ima2 Fmm2 Fdd2	
Quadratique	4/m		$\bar{4}$	P $\bar{4}$ I $\bar{4}$	4		
			$\bar{4}2m$	P $\bar{4}2m$ P $\bar{4}2c$ P $\bar{4}2_{1m}$ P $\bar{4}2_{1c}$ P $\bar{4}m2$ P $\bar{4}c2$ P $\bar{4}n2$ P $\bar{4}b2$ I $\bar{4}m2$ I $\bar{4}c2$ I $\bar{4}2m$ I $\bar{4}2d$			
	4/mmm		422	P422 P42 ₁ 2 P4 ₁ 22 P4 ₂ 22 I422 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₁ 2 ₁ 2 P4 ₃ 22 P4 ₃ 2 ₁ 2I4 ₁ 22	4mm		P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ nc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ cd
Trigonal	$\bar{3}$ $\bar{3}m$		32	P312 P321 P3112 P3121 P3212 R32 P3221	3	P3 P3 ₁ R5	
	3m				P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c		
Hexagonal	6/m		$\bar{6}$	P $\bar{6}$	6	P6 P6 ₁ P6 ₂ P6 ₃ P6 ₄	
	622		P622 P6 ₁ 22 P6 ₃ 22 P6 ₄ 22 P6 ₅ 22				
	6/mmm		$\bar{6}m2$	P $\bar{6}m2$ P $\bar{6}c2$ P $\bar{6}2m$ P $\bar{6}2c$	6m	P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc	
Cubique	m3 m3m	432	$\bar{4}3m$	P $\bar{4}3m$ P $\bar{4}3n$ I $\bar{4}3m$ I $\bar{4}3d$ F $\bar{4}3m$ E $\bar{4}3c$			
	23		P23 P2 ₁ 3 123 I2 ₁ 5 F23				

I.2.2 Selon le comportement thermique de la permittivité en fonction de la fréquence

• Les ferroélectriques classiques (FC) et les ferroélectriques relaxeurs (FR)

Distinctement aux Ferroélectriques Classique (Fig. I- 4 a) qui ont été décrit au paragraphe I.1.2, les Ferroélectriques Relaxeurs (Fig. I- 4 b) présentent les particularités suivantes :

- Les F.R. présentent une transition de phase diffuse et une forte valeur de la permittivité dans une large gamme de température. (Fig. I- 4 b).
- Ils présentent une dispersion en fréquence marquée par une diminution de ε'_r et une augmentation de la température associée à ce maximum lorsque la fréquence croît. (Fig. I- 4 b)
- La température du maximum de permittivité ne correspond plus à la température de Curie T_c (cas des FC), le terme T_m est alors plus approprié.
- Contrairement aux FC, la permittivité présente un écart important à loi de Curie-Weiss dans la phase paraélectrique (Fig. I- 5)
- Dans le cas des FR, il existe deux types de polarisations :
 - une polarisation P déterminée par des mesures de courant pyroélectrique. Celle-ci chute rapidement et s'annule à une température $T_g \ll T_m$ (Fig. I- 4 b)
 - une polarisation (notée P_{RMS}) obtenue à partir de mesures dilatométriques. Celle-ci persiste au-delà de la température du maximum de permittivité (T_m) et s'annule à une température $T_d \gg T_m$. (Fig. I- 4 b)

(Remarque : P_{RMS} vient du terme anglais « Root Mean Square Polarisation » signifiant « racine carré moyenne de la polarisation »).

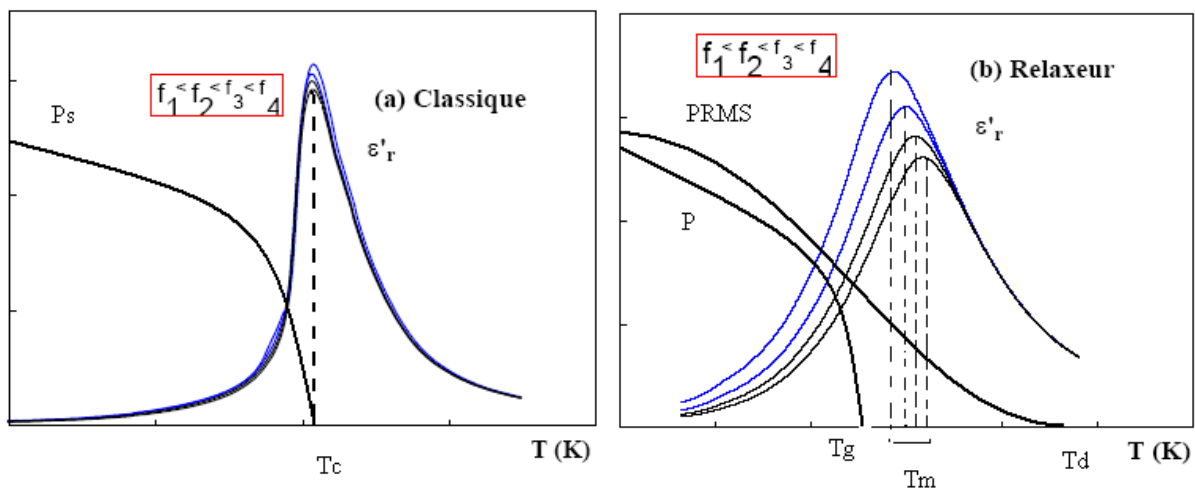


Figure I-4 : Evolution thermique de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle à diverses fréquences dans le cas d'un F.C. (a) et d'un F.R. (b)

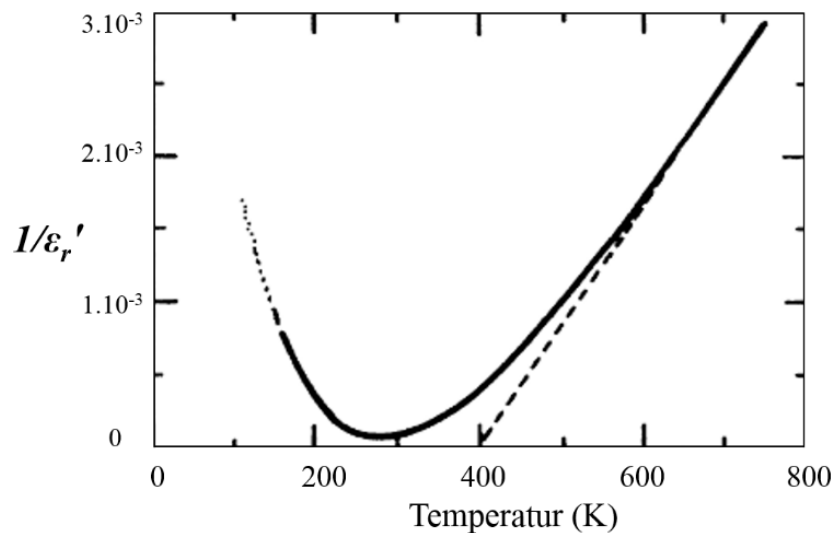


Figure I-5 : Inverse de la permittivité diélectrique montrant l'écart à la loi de Curie-Weiss pour une céramique de PMN. [9]

- Les F.R. sont également caractérisés par une faible polarisation rémanente et une variation thermique particulière du cycle d'hystérésis $P = f(E)$ (Fig. I- 6). Le cycle reste non linéaire jusqu'à des températures bien supérieures à T_m , mettant en évidence l'existence de domaines polaires au-delà de cette température.

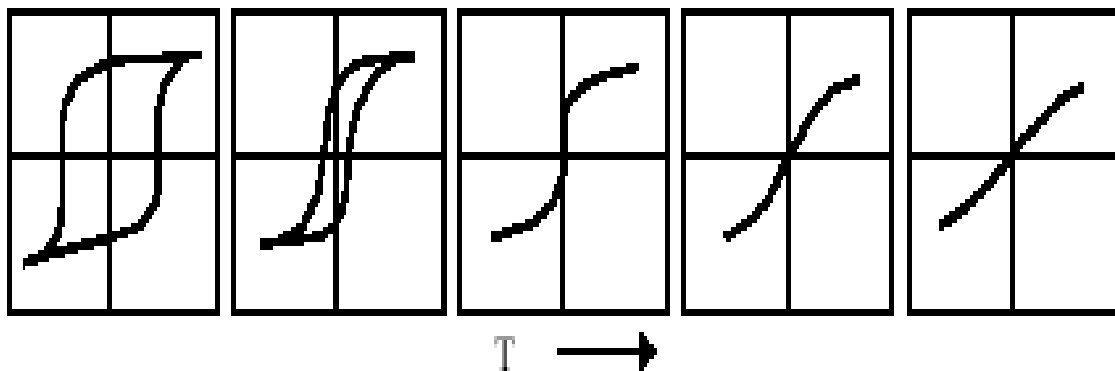


Figure I-6 : Evolution thermique du cycle d'hystérésis dans un F. R (PMN) [10]

I.2.3 Différent modèles expliquer le phénomène relaxeur

Divers modèles ont été proposés en vue d'expliquer le comportement relaxeur des matériaux ferroélectriques. Cependant, dans ce document nous présentons uniquement les modèles que l'on retrouve le plus souvent dans l'interprétation du phénomène relaxeur, notamment la forte dispersion en fréquence et la nature diffuse de la transition de phase. Parmi ces modèles nous citons :

I-2-3-1 Le modèle de fluctuation de composition

Le comportement diffus observé dans la variation thermique de la permittivité a été attribué par G. A. Smolenskii aux fluctuations de composition au niveau du site B de la structure pérovskite [11].

Ces fluctuations sont dues à l'occupation du site B par deux ions de charges différentes ce qui conduit à des régions polaires de compositions différentes. A chaque composition correspond une température de transition pour laquelle les matériaux transitent de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Dans le cas du composé prototype PMN, c'est la disposition désordonnée des deux atomes Mg^{2+} et Nb^{5+} en site B qui conduit à une distribution des températures de transition et à l'élargissement du pic diélectrique.

Ce modèle s'applique à toutes les solutions solides qui présentent une transition de phase diffuse même en l'absence de dispersion en fréquence. Ce modèle ne suffit donc pas pour interpréter le comportement en fréquence de la permittivité diélectrique.

I-2-3-2 Le modèle superparaélectrique

Le modèle superparaélectrique a été proposé par analogie au modèle superparamagnétique dans lequel des interactions aléatoires de clusters de spins provoquent une relaxation magnétique et entraînent une température de gel. Ce modèle s'appuie sur la variation thermique de la polarisation dont l'étude a été réalisée par mesure du courant pyroélectrique et par dilatométrie sur le PMN [12].

En effet, les mesures du courant pyroélectriques, ont mis en évidence une polarisation spontanée qui s'annule à des températures supérieures à 300 K, alors que le calcul de la polarisation à partir des mesures de dilatométrie, indique la présence d'une polarisation à des températures beaucoup plus élevées (vers 600 K). Partant de ces observations, L. E. Cross propose la présence de régions homogènes localement polaires. Ces régions, indépendantes les unes des autres, sont soumises à des fluctuations thermiques. Pour décrire le comportement des régions polaires, l'auteur s'appuie sur le modèle phénoménologique de Landau-Devonshire. Dans le cas du PMN, la polarisation est orientée selon l'une des huit directions équivalentes $\langle 111 \rangle$. Cette direction correspondrait à l'un des puits de potentiel choisi par les atomes (Pb, Mg, Nb) lors de leurs déplacements selon $\langle 111 \rangle$. Comme il existe une hétérogénéité de composition, les atomes déplacés se retrouvent à l'intérieur de ce puits qui est le plus profond. Ce modèle permet bien de décrire le comportement à haute température mais n'explique pas le ralentissement de la dynamique à plus basse température

I-2-3-3 Le modèle des verres dipolaires

Ce modèle s'inspire du modèle superparaélectrique. A la différence de la superparaélectricité où il existe des moments dipolaires indépendants les uns des autres, mais possédant un temps de relaxation unique, les verres dipolaires se distinguent par des moments dipolaires de « tailles » différentes (donc des temps de relaxation différents) qui conduisent à de fortes interactions entre les régions polaires. Afin d'expliquer le ralentissement dynamique observé à basse température, D. Viehland et al [13] assimilent la transition de phase diffuse à une transition vitreuse dont le temps de relaxation diminue progressivement au refroidissement au lieu de chuter brutalement comme dans le cas des F. C. Ils utilisent la relation de Vogel-Fulcher (décrivant habituellement le comportement des verres de spins) pour modéliser l'évolution de la température du maximum de permittivité T_m en fonction de la fréquence :

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{k (T_m - T_g)}$$

où f représente la fréquence de relaxation, f_0 la fréquence de Debye, k la constante de Boltzmann, E_a l'énergie d'activation et T_g la température de gel. Au-dessus de T_g , les clusters polaires sont désordonnés. Lorsque la température diminue, les interactions entre dipôles augmentent et la polarisation se bloque peu à peu dans une orientation particulière formant ainsi des microdomaines polaires qui perdent progressivement leur comportement dynamique (on dit qu'il se produit un gel de polarisation).

I-2-3-4 Le modèle des champs électriques aléatoires

Contrairement aux verres dipolaires, ce modèle suppose que le gel de polarisation ne s'établit pas de façon progressive et l'interaction entre les clusters polaires n'est plus considérée. A partir des mesures de variation thermique de la biréfringence, effectuées sur un cristal de PMN, Westphal et al. [14].

ont interprété les résultats obtenus en supposant une rupture des parois séparant les nanodomaines polaires. Cette rupture provoque l'apparition de régions électriquement hétérogènes où l'on distingue des microrégions riches en Magnésium $[\text{Pb}(\text{Mg})\text{O}_3]^{2-}$, des microrégions riches en Niobium $[\text{Pb}(\text{Nb})\text{O}_3]^+$ ou des microrégions ordonnées 1 : 1 $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]^{-1/2}$..etc... L'existence de ces différentes régions donne naissance à des nanodomaines chargés. Il en résulte un déséquilibre de charges qui conduit à l'apparition de champs électriques aléatoires responsables du comportement dynamique et du gel de polarisation lorsque la température décroît.

I.3 Matériaux diélectriques pour le stockage d'énergie

I.3.1 Classe de matériaux

Comme nous l'avons exprimé auparavant, la polarisation est une réponse physique macroscopique qui se produit lorsqu'un moment dipolaire est formé dans un matériau diélectrique sous l'action d'un champ électrique externe appliqué. La polarisation est due à la séparation des barycentres des charges positives et négatives. Tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ électrique et tous les mécanismes de polarisation sont impliqués. La polarisation totale est linéaire et elle est constituée de quatre principaux types de polarisation :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (I-8)$$

Où P_e est une polarisation électronique, P_i polarisation ionique, P_o la polarisation d'orientation ou dipolaire et P_c polarisation interfaciale.

Les matériaux diélectriques peuvent être caractérisés comme linéaires ou non linéaires, selon la réponse de polarisation P sous l'application d'un champ électrique externe E . Leur comportement peut être décrit par l'équation suivante :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (I-9)$$

La relation entre la polarisation P et le déplacement diélectrique D est donnée par :

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1).E = \epsilon_0\chi E \quad (I-10)$$

Où P est la polarisation volumique (en C/m³), ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide ($\approx 8.85.10^{-12}$ F/m), χ la susceptibilité diélectrique et ϵ_r la permittivité relative du matériau diélectrique.

Selon la réaction du matériau diélectrique au champ électrique externe, les matériaux diélectriques peuvent être divisés en quatre classes. On distingue les matériaux diélectriques linéaires ou paraélectriques [15], les matériaux ferroélectriques classiques [16, 17], les matériaux ferroélectriques relaxeurs [18, 19] et les matériaux antiferroélectriques [20]. La figure (I-7) montre une représentation graphique de l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique appliqué (P-E) pour chacune de ces classes de matériaux [20].

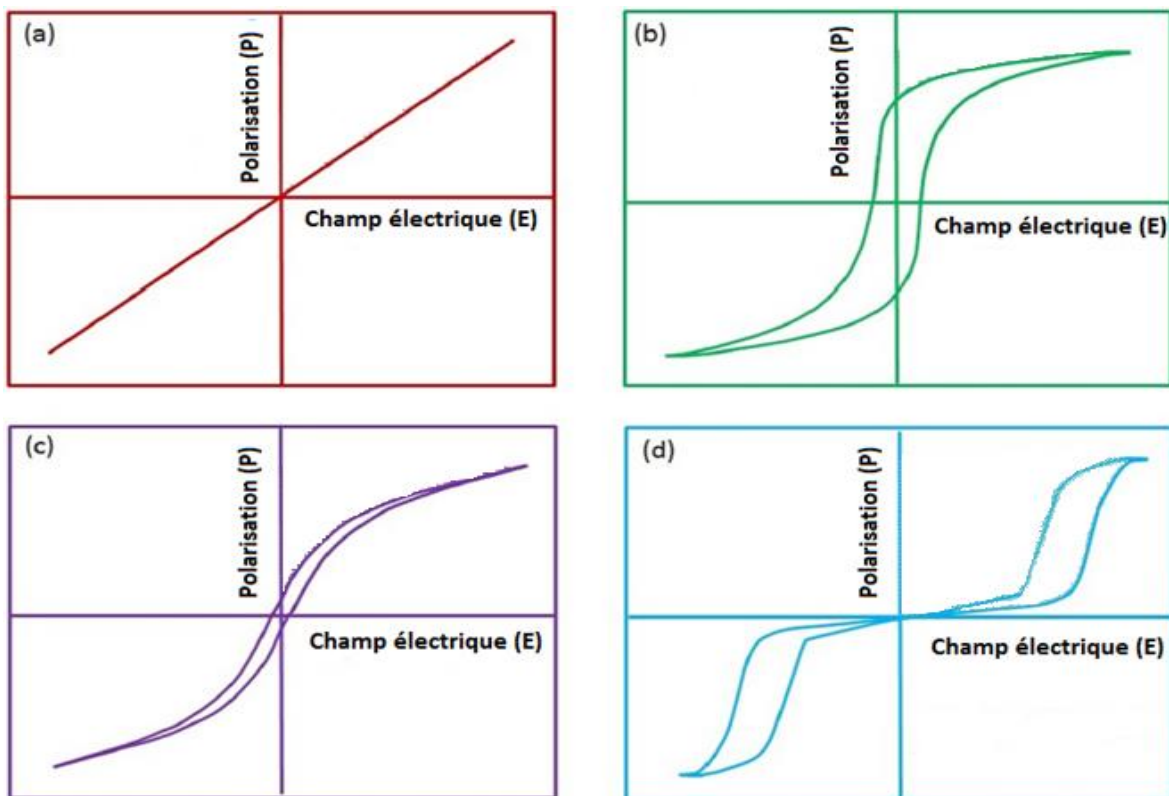


Figure I-7: représentation schématique des boucles d'hystérésis typiques (P-E) de polarisation (P) en fonction de champ électrique E et les caractéristiques de stockage d'énergie des quatre classes de matériaux diélectriques (a) diélectrique linéaire, (b) ferroélectrique classique, (c) ferroélectrique relaxeur, (d) antiferroélectrique.

La première classe concerne les matériaux diélectriques linéaires ou (paraélectriques) (Fig. I- 7 a). Ceux-ci sont généralement caractérisés par une faible permittivité diélectrique et une résistance élevée aux champs électriques appliqués. Les verres et l'alumine sont de bons exemples des diélectriques linéaires.

La deuxième classe regroupe les matériaux ferroélectriques classiques. Ces matériaux ont un moment dipolaire spontané sous champ électrique nul et peuvent être réorienté sous l'application d'un champ électrique. La permittivité diélectrique des matériaux ferroélectriques classiques est très élevée. De plus, ce type de matériaux souffre de pertes diélectriques élevées (pertes de conduction ou d'hystérésis) pendant la charge et la décharge en raison d'un cycle d'hystérésis large (Fig. I- 7 b). Les céramiques telles que le titanate de plomb (PbTiO_3) et le titanate de baryum (BaTiO_3), sont des exemples représentatifs des ferroélectriques classiques [21].

La troisième classe rassemble les matériaux ferroélectriques relaxeurs qui sont plus prometteurs que les matériaux ferroélectriques classiques pour le stockage d'énergie électrique. Ils possèdent

une polarisation de saturation plus importante, une polarisation rémanente beaucoup plus faible (presque négligeable) et un champ de claquage relativement modérés (Fig. I- 7 c). Les céramiques telles que $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BZT) et $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) sont des exemples typiques des matériaux ferroélectriques relaxeurs [22, 24].

La quatrième classe concerne les matériaux antiferroélectriques qui se caractérisent par la présence des dipôles électriques alignés dans des directions opposées donnant lieu à une polarisation macroscopique nulle dans le matériau (Fig. I- 7 d). Sous un champ électrique plus élevé, les dipôles antiparallèles s'aligneront et forment une phase ferroélectrique [25]. Ces matériaux possèdent une densité de stockage d'énergie très élevée et présentent des taux de décharge plus rapides par rapport aux ferroélectriques. La densité de stockage d'énergie élevée peut être attribuée à la transition de phase ferroélectrique- antiferroélectrique dans ces matériaux [26, 27]. Des céramiques telles que le zirconate de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) et le niobate de sodium (NaNbO_3) en sont des exemples spécifiques [28].

I.3.2 Propriétés de stockage d'énergie

I.3.2.1 Les condensateurs diélectriques

Un condensateur est un dispositif qui permet de stocker l'énergie électrique sous forme des charges électrostatiques. Il est constitué de deux armatures métalliques de surface S en parallèles séparées par une distance d occupée par un matériau diélectrique (Fig. I- 8).

Lorsqu' une tension (champ) est appliquée entre les deux armatures, une charge électrique Q apparaît sur chaque armature. Cette charge est proportionnelle à la tension appliquée V et à la capacité C emmagasinée dans le condensateur.

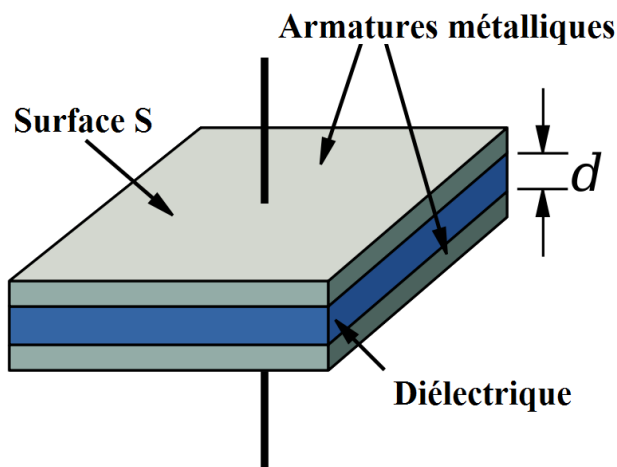


Figure I-8 : Schéma représentatif d'un condensateur

La capacité et l'intensité du champ électrique sont données par les équations :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (I-11)$$

Où C est la capacité, Q est la charge et V est la tension appliquée à la borne s du condensateur

$$E = \frac{V}{d} \quad (I-12)$$

Où E est le champ électrique, d est la distance entre les armatures.

Pour un condensateur plan idéal, la valeur de la capacité C est proportionnelle aux dimensions d'électrodes (S et d) et de la permittivité diélectrique du matériau (ϵ_r) :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (I-13)$$

Pour un condensateur de capacité C sous l'application du champ électrique E , les charges se déplacent entre les armatures sous l'influence de la polarisation externe du matériau, et l'énergie électrique y est stockée en même temps. La quantité d'énergie W stockée dans le matériau peut être donnée par la relation suivante :

$$W = \frac{1}{2} Q \cdot V = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (I-14)$$

La densité maximale de stockage d'énergie par unité de volume d'un matériau diélectrique peut être donnée par l'équation suivante :

$$W_v = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E_d^2 \quad (I-15)$$

Avec E_d est le champ électrique de claquage.

I.3.2.2 Stockage d'énergie dans les Matériaux ferroélectriques

En pratique, la détermination de l'énergie stockée dans un matériau diélectrique est basée sur l'évolution de la polarisation du matériau en fonction du champ électrique appliqué, c.-à-d. l'intégration du quadrant de la boucle d'hystérésis $P - E$ (Fig. I- 9).

Les propriétés de stockage d'énergie dans les matériaux diélectriques sont caractérisées par les paramètres suivants : densité de stockage d'énergie (W), densité d'énergie récupérable (W_{rec}), densité d'énergie perdue (W_{loss}) et l'efficacité de stockage d'énergie (η) [29,30].

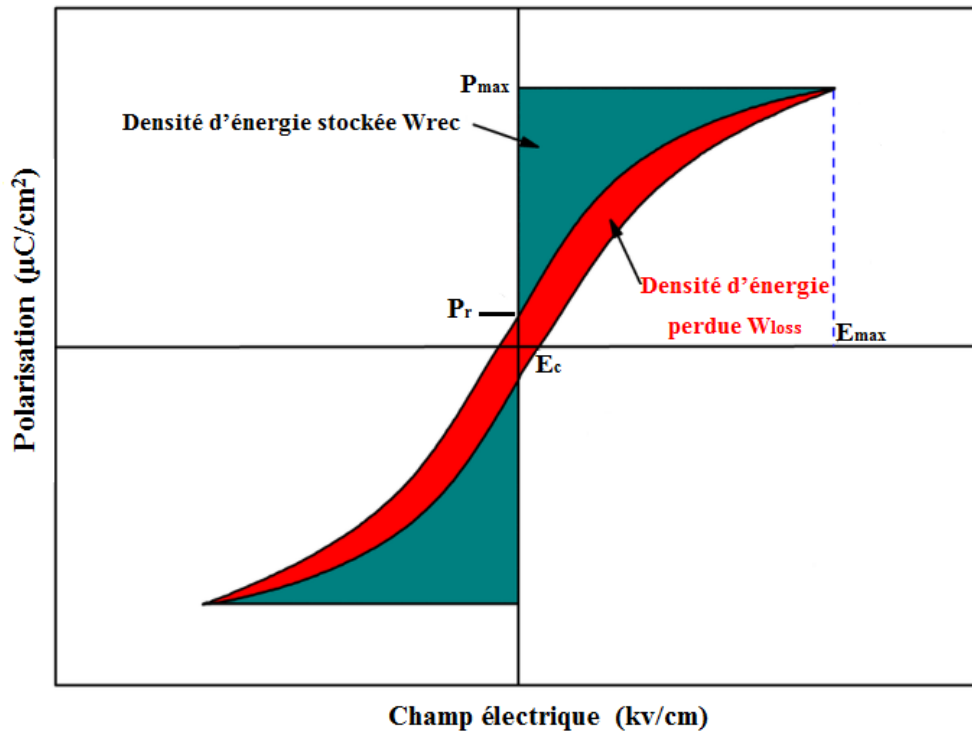


Figure I-9 : représentation graphique de boucle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique et la méthode de calcul de la densité d'énergie.

Comme le montre la figure, la zone verte située entre l'axe de polarisation et la courbe de décharge représente la densité de stockage d'énergie récupérable (notée W_{rec}) tandis que la zone jaune à l'intérieur de la boucle d'hystérésis représente l'énergie perdue (notée W_{loss}). En outre, le rapport de ces énergies peut être utilisé pour déterminer le rendement qui représente l'efficacité de stockage d'énergie du matériau (noté η).

La densité de stockage d'énergie récupérable ou stockée (W_{rec}) est obtenue selon l'équation suivante :

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (I-16)$$

Où E est le champ électrique appliqué, P_{max} est le maximum de polarisation et P_r est la polarisation résiduelle.

L'énergie stockée irrécupérable ou perdue (W_{loss}) s'exprime par la relation :

$$W_{loss} = \int_0^{P_r} E dP \quad (I-17)$$

L'efficacité du stockage d'énergie (η) est un paramètre important qui peut être évalué par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100 \quad (I-18)$$

Il faut noter que pour un matériau diélectrique soit efficace avec une densité de stockage d'énergie et un rendement élevé, il faut que la polarisation maximale (P_{max}) soit élevée, que la polarisation rémanente (P_r) soit le plus faible possible et que le champ coercitif (E_c) soit faible. En effet, les matériaux qui peuvent résister à un champ électrique élevée (champ de claquage) semblent être très avantageux pour augmenter la densité d'énergie stockée [31.32].

I.4 Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons présenté un aperçu bibliographique des notions de base essentielles à connaître pour faciliter la compréhension du travail exposé et les résultats obtenus. Dans la première partie nous nous intéressons aux matériaux diélectriques, à leurs propriétés associées et à leurs classifications. Nous avons, tout d'abord évoqué les types des ferroélectriques selon l'origine de la ferroélectricité et le lieu de déplacement des atomes qui sont à l'origine de la polarisation spontanée.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'application des matériaux diélectriques (ferroélectriques) dans le stockage d'énergie électrostatique. Dans cette partie nous avons introduit et expliqué les propriétés de stockage d'énergie électrostatique dans matériaux ferroélectriques. Nous avons également donné la méthode pratique utilisée pour la détermination des énergies stockée et perdue ainsi que le rendement à partir des cycles d'hystérésis mesurés.

I.5 Références bibliographiques

- [1] L. Eyraud, Diélectriques solides, anisotropes et ferroélectricité. Gauthier-Villars (**1967**).
- [2] Godefroy, G. (1996). *Ferroélectricité*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [3] J.Valasek, Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Physical review*, 17(4) (**1921**) 475-
- [4] G. Shirane and F. Jona, Ferroelectric crystals. New York, Paris (**1962**).
- [5] S.C. Abrahams and E.T. Keve, Gordon and Breach Science Publishers LTD, VI. 2 (**1970**) 129-154
- [6] S. C. Abrahams, Ferroelasticity. *Materials Research Bulletin*. 6 (10) (**1971**) 881-890.
- [7] B. Elouadi & Ravez, J. (1976). Mise en évidence du couplage ferroélastique-ferroélectrique dans un cristal de structure " bronzes de tungstène quadratiques". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques*, 283, (**1976**) 445-447.
- [8] S. Kholtei Thèse de DES de 3ème cycle, Faculté des Sciences, Rabat (**1989**)
- [9] Viehland, D., Jang, S. J., Cross, L. E., & Wuttig, M. (1992). Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 46(13), 8003.
- [10] Yu, Z., Ang, C., Guo, R., & Bhalla, A. S. Piezoelectric and strain properties of Ba (Ti 1– x Zr x) O 3 ceramics. *Journal of applied physics*, 92(3), (**2002**). 1489-1493.
- [11] G.A. Smolenskii, Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition, J. Phys. Soc. Japan 28, 1(**1970**) 26-37, <https://doi.10.1143/JPSJ.28.1>
- [12] L. E. Cross, Relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 76, 1(**1987**)241-267
- [13] D. Viehland, M. Wuttig, L. E. Cross, The glassy behaviour of relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 120 (**1991**)71-77
- [14] V. Westphal, W. Kleemann, M. J. Glinchuk, Diffuse phase transition and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 6 (**1992**) 847-850
- [15] B. Rangarajan, B. Jones, T. Shrout, and M. Lanagan, Barium/Lead-Rich High Permittivity Glass–Ceramics for Capacitor Applications. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 90(3) (**2007**)784-788.
- [16] H. Ogihara, C.A. Randall and S. Trolier-McKinstry, High-energy density capacitors utilizing 0.7BaTiO₃–0.3 BiScO₃ ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 92(8) (**2009**) 1719-1724.
- [17] G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82(4) (**1999**) 797-818.

- [18] Y. Wang, X. Zhou, Q. Chen, B. Chu and Q. Zhang, Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(4) (**2010**) 1036-1042.
- [19] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang and Q. Zhang, A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed, *Science*, 313(5785) (**2006**) 334-336.
- [20] A. Chauhan, S. Patel and R. Vaish, Mechanical confinement for improved energy storage density in BNT-BT-KNN lead-free ceramic capacitors. *AIP Advances*, 4(8) (**2014**) 087106.
- [21] R.G. Love, Energy storage in ceramic dielectrics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73(2) (**1990**) 323-328.
- [22] Haertling, and C. E. Land, Hot-pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electro optic applications, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54(1) (**1971**) 1-11.
- [23] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott, D. B. Chrisey, M. Tomazawa, S. Kumari and R. S. Katiyar, Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors. *J. Condens. Matter. Phys.*, 24 (44) (**2012**) 445901.
- [24] D. Hennings, A. Schnell et G. Simon, Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, 11(**1982**) 539-544
- [25] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, and C. R. Bowen, Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors. *Materials*, 8(12) (**2015**) 8009-8031.
- [26] P. Wawrzala, and J. Korzekwa, Charge-discharge properties of PLZT x/90/10 ceramics. *Ferroelectrics*, 446(1) (**2013**) 91-101.
- [27] S. Patel, A. Chauhan, and R. Vaish, Enhancing electrical energy storage density in anti-ferroelectric ceramics using ferroelastic domain switching. *Mater. Res. Express*, 1(4) (**2014**) 045502.
- [28] J. P. Dougherty, U.S. Patent No. 5 545(**1996**) 184.
- [29] X. Dong, H. Chen, M. Wei, K. Wu, and J. Zhang, Structure, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics doped with YNbO₄. *J. Alloys Compd.*, 744 (**2018**) 721-727.
- [30] Y. Qiu, Y. Lin, X. Liu, and H. Yang, Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ addition inducing high recoverable energy storage density in lead-free 0.65 BaTiO₃-0.35Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ bulk ceramics. *J. Alloys Compd.*, 797 (**2019**) 348-355.
- [31] E. P. Gorzkowski, M. J. Pan, B. Bender, and C. C. M. Wu, Glass-ceramics of barium strontium titanate for high energy density capacitors. *J. Electroceram.*, 18(3-4) (**2007**) 269-276.
- [32] N. H. Fletcher, A. D. Hilton and B. W. Ricketts, Optimization of energy storage density in ceramic capacitors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29(1) (**1996**) 253-258.

Chapitre II

La structure « Bronzes de Tungstène quadratique »

II.1 Non-stœchiométrie des composés TTB

Tout d'abord, rappelons que la structure de type bronze de tungstène quadratique est symbolisée par les initiales TTB correspondant à l'appellation en langue anglaise de "Tetragonal Tungstene Bronze"

La structure TTB a été déterminée la première fois par A. Magnelli à partir de la phase K_xWO_3 ($0.47 \leq x \leq 0.75$) [1]. Elle correspond à l'insertion des ions potassium dans des tunnels délimités par le réseau WO_3 . Autrement dit on distingue le réseau hôte et l'élément d'addition. La notion de bronze est fortement liée à celle de la non-stœchiométrie par insertion [2]. En effet, l'élément inséré dans les cavités du réseau n'occupe généralement qu'une partie de ces cavités [3]. Plusieurs composés cristallisent dans ce type de structure dont les caractéristiques sont variables et qui dépendent du nombre de sites occupés, de la taille et de la charge des atomes métalliques introduits. Ils peuvent être classés en trois types :

- Les bronzes non-stœchiométriques colorés de formule $A_yB_2O_6$ ($A = K, Na, Pb, Ba... ; B = W, Mo$) qui donnent un éclat métallique et une grande conductivité électrique [2].
- Les composés en apparence stœchiométriques $(AO)_y(B_2O_5)$ ($A = Na, K$ et $B = Nb, Ta.$) ne présentent aucune propriété ferroélectrique [4].
- Les matériaux ferroélectriques du troisième type sont généralement non colorés [4].

II.2 Structure cristalline de type bronze de tungstène quadratique TTB

II.2.1 Description de la structure

La structure peut être décrite comme une charpente d'octaèdres MO_6 joints entre eux par leurs sommets (M est métal de transition, Nb ou Ta). L'arrangement de ces octaèdres définissent des cavités de type A, A' et C de coordinances 12, 15 et 9 respectivement. Ces cavités forment de véritables tunnels de section carrée (noté A), de section pentagonale (noté A') et de section triangulaire (noté C), où viennent s'insérer les ions ou Chaînes M-O-M.

La formule chimique générale de la structure oxyde peut s'écrire $(A)(A')_2C_2(B)(B')_4O_{15}$
La maille élémentaire est constituée de 2 unités formulaires et son paramètre de maille quadratique c avoisine les 4 Å et correspond à la hauteur d'un octaèdre. Les paramètres a et b , peu différents de 12.5 Å [38, 39], correspondent à peu près à trois fois la diagonale du plan équatorial de l'octaèdre. Le paramètre c étant petit par rapport aux paramètres a et b , la structure présente une forte anisotropie. Il existe aussi une structure étroitement apparentée à cette famille

Chapitre II : La structure « Bronzes de Tungstène quadratique »

de symétrie orthorhombique avec une maille unité dont les paramètres sont $a=b=17.5\text{\AA}$ et $c=8\text{\AA}$ [33, 34]. Les relations entre les paramètres des mailles orthorhombiques (o) et quadratique (q) sont les suivants :

$$a_o \approx \sqrt{2}a_q, \quad b_o \approx \sqrt{2}b_q, \quad c_o \approx 2c_q$$

La distorsion orthorhombique correspond à une rotation des axes a et b d'un angle de $\pi/4$ et d'un doublement du paramètre c. La projection du réseau des octaèdres BO_6 sur le plan ab ainsi que l'environnement des tunnels A, A' et C sont donnés respectivement sur les figures II- 1 (a) et II- 1 (b).

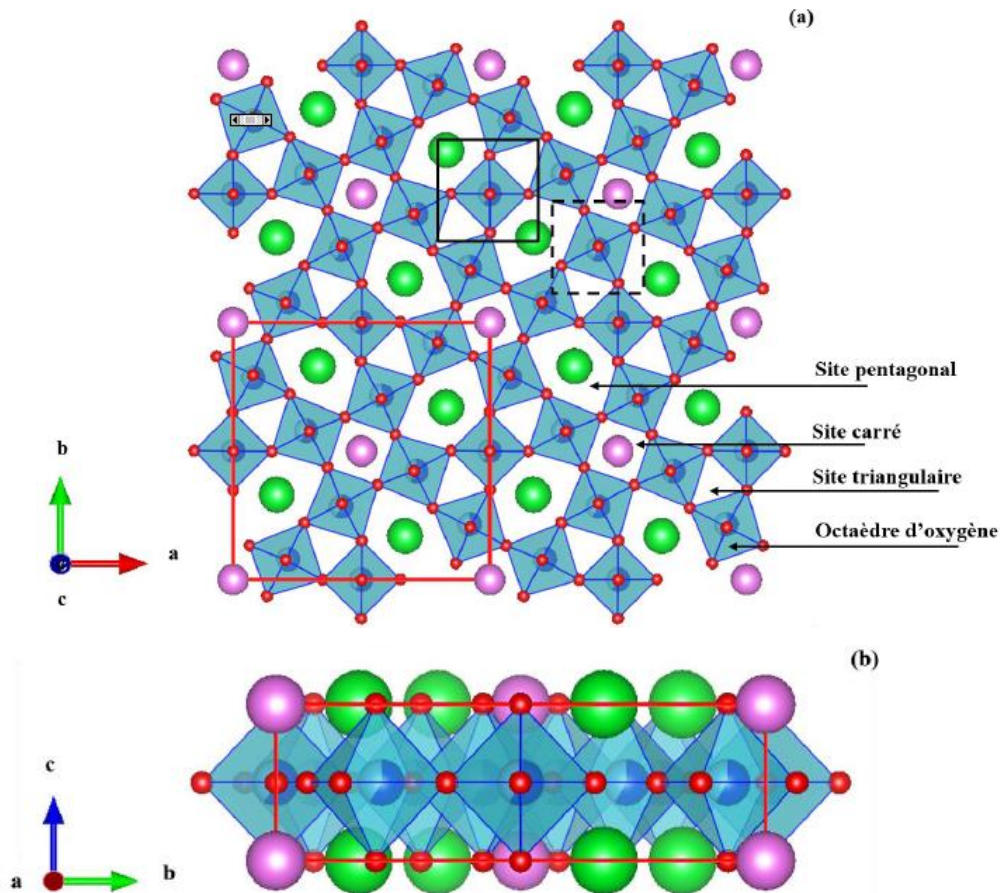


Figure II-1 a représentation schématique de la structure des bronzes de tungstène quadratiques (a) selon plan (a b), (b) selon plan (b c).

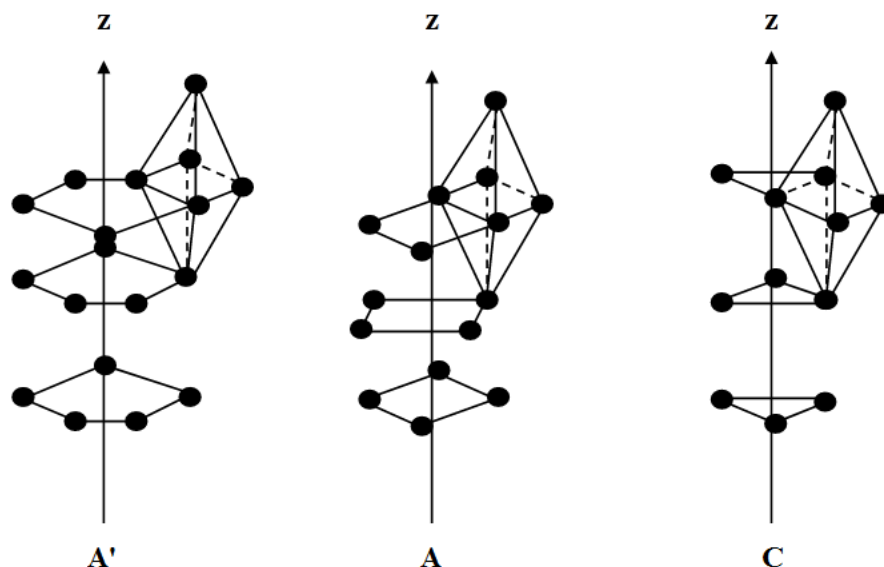


Figure II-1 b : Environnement des tunnels A', A et C

II.2.2 Ions ou groupements logés dans les divers tunnels

Le grand nombre de phases cristallines avec structure bronze de tungstène quadratiques (TTB) permet de dresser une liste des ions ou groupements pouvant occuper les divers tunnels (tableau II.1) :

- a) **Sites A' et A** : Les ions Ti^+ et Rb^+ ne sont insérés qu'en site A' en raison de leur grande taille ($r_{\text{Ti}^+} = 1,76 \text{ \AA}$; $r_{\text{Rb}^+} = 1,73 \text{ \AA}$). De même les chaînes M-O-M (M= Nb, Ta, W, Mo) dirigés selon Oz ne peuvent se trouver dans les sites A, plus petits que A', à cause de la répulsion qui en résulterait entre ions oxygène des chaînes et ceux des octaèdres. L'ion Cd^{3+} ne s'insérer qu'en site A à cause de son faible taille [6].
- b) **Site C** : L'ion lithium Li^+ se loge en site C à pression ordinaire. Cependant des ions de taille similaire, mais plus chargés, tels que Mg^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} , peuvent être insérés sous pression de 1 kilobar à 900° C. , lorsque les cavités A et B sont saturées une très faible quantité d'ions Na^+ peut être introduite en site C [6].
- c) **Sites B et B'** : les ions de rayons ioniques compris entre $0,50$ et $0,80 \text{ \AA}$, sont pratiquement susceptibles de loger dans les sites octaédriques [6].

Chapitre II : La structure « Bronzes de Tungstène quadratique »

Tableau II-1 : Localisation des différents ions ou groupements insérés dans les sites cristallographiques de la structure bronze oxygénés de tungstène quadratiques, d'après [6].

Site cristallographique	Ions ou groupements
Site A' (C = 15)	Rb ⁺ , Ti ⁺ Chaînes M-O-M (M : Nb, Ta, Mo, W)
A et A' (C = 12 et 15)	M ⁺ : K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ M ²⁺ : Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Eu ²⁺ , Pb ²⁺ M ³⁺ : Y ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Gd ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Ln ³⁺ , Bi ³⁺
Site A (C = 12)	Cd ²⁺
Site C (C = 9)	M ⁺ : Li ⁺ M ²⁺ : Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
Site B et B' (C = 6)	M ²⁺ : Mg ²⁺ , V ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ M ³⁺ : Mg ³⁺ , V ³⁺ , Fe ³⁺ M ⁴⁺ : Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Nb ⁴⁺ M ⁵⁺ : V ⁵⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , W ⁵⁺ M ⁶⁺ : Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺
Site anionique	M ⁻ : F ⁻ M ²⁻ : O ²⁻

II-3 Séquence de transition des phases de structure TTB

Jean Ravez et P. Hagenmuller ont étudié les différentes séquences de transition de phase qui pourraient apparaître dans les compositions à structure TTB [7]. Ils ont distingué quatre cas :

II.3.1 Aucune transition

C'est le cas des oxyfluorures et fluorures des qui contiennent des niveaux de fluor relativement élevés. La covalence des liaisons qui composent l'octaèdre du réseau est extrêmement faible, ce qui empêche la formation d'une phase non centrosymétrique.

II.3.2 Une seule transition

La diminution de température donne lieu à une phase ferroélectrique qui peut cristalliser dans le système quadratique ($4mm$), ou un système orthorhombique ($mm2$), puis conduire, par définition, à la présence de propriété ferroélastique. Lorsque le cation inséré est un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'axe polaire dirigé selon Oz s'orienté suivant l'axe OY par introduction de cations qui possèdent un doublet non engagé aisément polarisable (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}). Tous les niobates contenant de quantités d'ions Pb^{2+} relativement élevés entrent dans cette catégorie.

II.3.3 Deux transitions

La phase quadratique ($4/mmm$) de haute température conduit à plus basse température à une variété orthorhombique (mmm) non polaire et ferroélastique, puis se transforme en suite à une phase ferroélectrique ($mm2$). Pour celle-ci aussi, la direction de l'axe polaire varie selon la nature des cations insérés. Cette famille comprend, par exemple, des composés riches en tantale.

II.3.4 Trois transitions

Le niobate de baryum et de sodium $Ba_2NaNb_5O_{15}$ possède une séquence de transition originale. A la température de curie le système cristallin reste inchangé ; ensuite, une faible déformation (distorsion) structurelle fera disparaître l'axe d'ordre quatre ($4mm$) en formant ainsi une phase ferroélectrique-ferroélastique ($mm2$). Par ailleurs la basse température provoque la réapparition de l'axe d'ordre 4 ($4mm$).

II-4 Propriétés ferroélectriques des phases de structure TTB

G. Goodman [7] a prouvé les propriétés ferroélectriques du composé de structure TTB, dans le niobate de plomb PbNb_2O_6 en 1953. Par la suite, M.H Francombe et B. Lewis ont pu établir un lien entre les distorsions du réseau cristallin et ses propriétés ferroélectriques [8]. A l'état ferroélectrique la plupart des phases TTB ont pour groupe spatial $P4bm$ (N°100) et à l'état paraélectrique le groupe $P4/mbm$ (N°127) est le plus reporté. Comme dans les pérovskites, l'ion occupant le centre de l'octaèdre d'oxygène est principalement responsable des propriétés ferroélectriques (polaire) des TTB. Il faut noter que la ferroélectricité dans le cas des niobates et tantalates de structure TTB est essentiellement la conséquence du déplacement de l'ion niobium (ou tantale) à l'intérieur des sites octaédriques de sa position initiale. Dans certains cas, la présence des cations tels que Pb^{2+} , TI^+ et Bi^{3+} (en site A ou B) qui possèdent un doublet $6s^2$ non engagé sont facilement polarisables. Leur forte anisotropie peut provoquer l'apparition de dipôles électriques. Par conséquent, la polarisation électronique de ces ions peut apporter une contribution significative à la polarisation totale [6].

En 1968, Abrahams et al ont proposé deux relations liant la déformation de l'octaèdre, le déplacement Δz des cations M du centre de l'octaèdre, la température de Curie T_c et la polarisation spontanée P_s [9,10]. Ces relations ont progressivement établi un lien entre la température de Curie et la composition chimique des matériaux, c'est-à-dire entre les propriétés ferroélectriques et les déformations (distorsions) que subit le réseau cristallin lors de la transition de phase. Une augmentation du déplacement cationique Δz entraîne une augmentation de la température de Curie [9,10] :

$$T_c = 1000 \times (2.00 \pm 0.09) \Delta z^2 \text{ et } P_s = (260 \pm 10) \cdot \Delta z$$

Avec T_c en (K) et P_s en ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$).

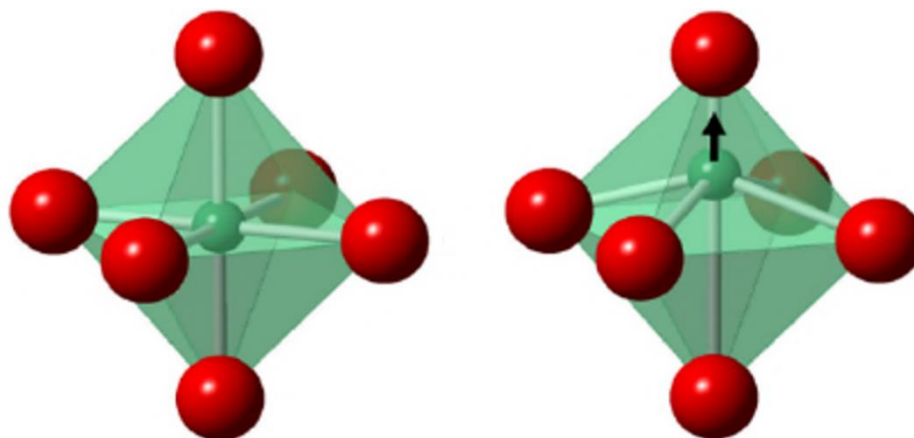


Figure II-2 : Dipôle généré par le déplacement du cation B dans un octaèdre d'oxygène d'un ferroélectrique à déplacement prototypique.

II.5 Substitution cationique dans les phases de type TTB

De nombreux auteurs ont constaté que les diverses grandeurs physiques caractéristiques des phases de type TTB peuvent être modulées par des substitutions ioniques appropriées. Par voie de conséquence, nous allons essayer de caractériser chacun des sites cationiques et donner quelques variables associées aux cations. Nous rappelons que la maille élémentaire quadratique comprend deux motifs structuraux $(A)(A')_2C_2(B)(B')_4O_{15}$ (B est l'ion niobium pour les niobates).

II.5.1 Substitution en sites A et A'

Comme nous l'avons mentionné, A et A' peuvent être considérés comme des tunnels à travers la structure dans la direction (001). Ils sont susceptibles d'accueillir des cations de dimensions relativement importantes tels que le potassium, le baryum, le strontium, le plomb, l'argent ou encore des terres rares. Les données d'une étude menée sur les solutions solide à base du Pb comme $(Pb_{1-x}Bi_x)(Ti_xNb_{2-x})O_6$ ($x \leq 0.2$) (a), $(Pb_{1-x}Bi_{4x/3})(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$ ($x \leq 0.2$) (b) et $(Pb_{1-x}Bi_{2x/3})Nb_2O_6$ ($x \leq 0.3$) (c), ont montré que l'introduction d'ions de valence différente de celle des ions de la structure hôte simultanément en sites A ou A', provoque une diminution de T_c [12]. Il a été constaté que cet abaissement de la température de Curie est plus important lors de l'augmentation du taux d'occupation des sites A ou A' (cas du système (b)), ou lors de la création de lacunes en ces sites comme dans le cas du système (c).

II.5.2 Substitution en site B et B'

L'excentration de l'ion en site octaédrique joue un rôle prépondérant dans le comportement ferroélectrique. Plusieurs éléments peuvent occuper ce site mais il semble que toute substitution de Nb^{5+} provoque une chute de T_c . L'influence du remplacement du niobium par le tantale ($r(Nb^{5+}) = r(Ta^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$ [13]) a été particulièrement étudiée [14,15]. Pour chaque cas considéré, une forte diminution de T_c a été observée. Ce résultat a été expliqué par l'affaiblissement des liaisons Ta-O par rapport à leurs homologues Nb-O. Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant l'oxygène par le fluor [16,17]. En effet, la liaison M-X ($X = O, F$) devient moins covalente et par conséquent, la température nécessaire pour donner la phase paraélectrique diminue.

II.5.3 Substitution en site C

Le site C de coordinence 9 est de volume plus faible que celui du site A ou A'. Il existe plusieurs phases de type TTB où le lithium s'insère en site C. On distingue en particulier $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ ($T_c = 405^\circ C$) dont les sites C sont saturés [18]. Une étude radio-cristallographique a permis d'isoler à 300 K ($27^\circ C$) une solution solide de structure TTB et de composition $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Li_x(Nb_{5-x}Ti_x)O_{15}$ ($0.02 \leq x \leq 1$) [19]. L'évolution de T_c et des paramètres de la maille quadratique en fonction de la composition montre deux domaines impliquant deux modes de remplissage bien distincts :

- T_c croît tandis que a et c décroissent pour $0.02 \leq x \leq 0.5$ lors de l'insertion du lithium en sites A ou A'.
- T_c décroît alors que a et c croissent pour $0.5 \leq x \leq 1$ où l'insertion du lithium ne peut se faire qu'en site C (A ou A' sont saturés) de volume relativement faible ne lui permettant pas de s'excentrer aisément.

Comme effet sur les mesures électriques, l'introduction du lithium a entraîné surtout une décroissance de l'intensité du pic de permittivité avec la température. Ce résultat est intéressant dans la mesure où le facteur de mérite des rétines pyroélectriques est inversement proportionnel à la constante diélectrique.

Par ailleurs, les matériaux TTB contenant des terres rares ont fait l'objet de nombreuses recherches sous divers aspects principalement : synthèse et propriétés diélectriques [20-23]. L'étude physico-chimique du système $K_2Ln^{3+}Nb_5O_{15}$ ($Ln^{3+} = La^{3+}$ à Ho^{3+} , Y^{3+}) a révélée d'une part que toutes les compositions TTB, à l'exception de $K_2LaNb_5O_{15}$, comportent une légère distorsion orthorhombique et présentent deux types de transition, l'une paraélectrique - ferroélectrique et l'autre paraélastique- ferroélastique [24]. D'autre part, elle a montré que les ions de dimension relativement grande (La^{3+} à Gd^{3+}) préfèrent la coordinence 12, alors que Tb^{3+} à Ho^{3+} sont distribués dans les sites B et C. Les études ont montré aussi que les ions Er^{3+} à Lu^{3+} ne donnent pas de structure de type TTB. En outre, par la substitution de la terre rare en site carré, dans les systèmes qui contiennent de tels éléments, on peut également transformer un ferroélectrique en un relaxeur, comme lorsque l'on passe du composé $Ba_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ au $Ba_2NdTi_2Nb_3O_{15}$ [25].

II.5.4 Influence de l'ordre cationique

A tous les facteurs agissant sur la polarisation spontanée et la température de transition, s'ajoutent indépendamment de la nature du site et de l'occupant, le degré d'ordre cationique. A

notre connaissance les phases TTB ont été très peu étudiées sous ce dernier aspect. Dans plusieurs déterminations structurales, le meilleur accord entre les facteurs de structure mesurés et calculés a été obtenu pour une répartition statistique des cations [26-29]. Cependant la phase de type bronze $K_6 Li_4 Nb_{10} O_{30}$ [6] dont les trois sites A, A' et C sont totalement remplis laisse supposer l'existence d'une répartition ordonnée. En effet, la différence de dimensions ioniques laisse penser que les six ions K^+ se situent dans les tunnels A et A' et que les quatre Li^{3+} se placent dans les sites C de volume plus restreint.

De longs traitements thermiques à températures relativement basses ont été effectués sur des céramiques $A_2 BNb_5 O_{15}$ ($A = Pb, Ba, Sr$; $B = K, Ag$) [28]. Indépendamment de la nature des cations présents, la transition ferroélectrique-paraélectrique devient moins diffuse. T_c augmente pour les composés du plomb et du baryum, par contre elle demeure pratiquement constante pour $Sr_2 KNb_5 O_{15}$. Pour ce dernier cas le volume plus important du cation K^+ par rapport à celui de Sr^{2+} ne favorise guère l'établissement d'un ordre cationique puisque les sites A plus petits que A' sont deux fois moins nombreux. Ces recherches ont permis de conclure qu'un ordre rigoureux ne peut s'établir en cas de présence simultanée de deux cations A^+ et A^{2+} en site de coordinance 15.

II.6 Données bibliographiques concernant le $Ba_2 NaNb_5 O_{15}$ (BNN)

II.6.1 Structure cristalline du BNN

Le niobate mixte de barium et de sodium $Ba_2 NaNb_5 O_{15}$ (BNN) a fait l'objet de nombreuses études physico-chimiques (stœchiométrie, croissance cristalline, ferroélectrique, ferroélastique, électro-optique, etc.) en raison de ses qualités non linéaires exceptionnelles (utilisé comme générateur d'une seconde harmonique d'un faisceau laser à $0.53 \mu m$ [29]).

Ce composé ne représente en réalité qu'un point d'une solution solide isolée au sein du diagramme ternaire $Na_2 O$ - BO - $Nb_2 O_5$, avec la structure de type TTB [30]. La Figure II- 5, montre l'étendue du domaine d'existence de cette solution solide. D'autres auteurs ont par ailleurs relevé une variation de la stœchiométrie au voisinage de $Ba_2 NaNb_5 O_{15}$ et ont donné des formulations comme $Ba_{4+x} Na_{2-2x} Nb_{10} O_{30}$ (Jamieson et al) ou $Ba_{4+x} Na_{2-2x} \square_x Nb_{10} O_{30}$ (Singh et al.) où \square représente 'une lacune cationique dans les sites de sodium [31,32].

Dans la structure de BNN, les ions baryum Ba^{2+} occupent les tunnels pentagonaux alors que les ions de sodium Na^+ sont logés dans les tunnels carrée (et y induisent de fortes déformations), tandis que le tunnel triangulaire reste vide. Pour le réseau octaédrique, l'ion niobium Nb^{5+} est distribué statistiquement dans l'octaèdre oxygène. La Figure I- 4 représente

Chapitre II : La structure « Bronzes de Tungstène quadratique »

le schéma d'une maille élémentaire du BNN vu selon Le plan (a, b) et sur la figure II- 5 nous représentons le diagramme ternaire montrant le domaine d'existence de BNN. Les paramètres de maille de la phase $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ dans les symétries orthorhombique et quadratique sont regroupés dans le tableau II-3.

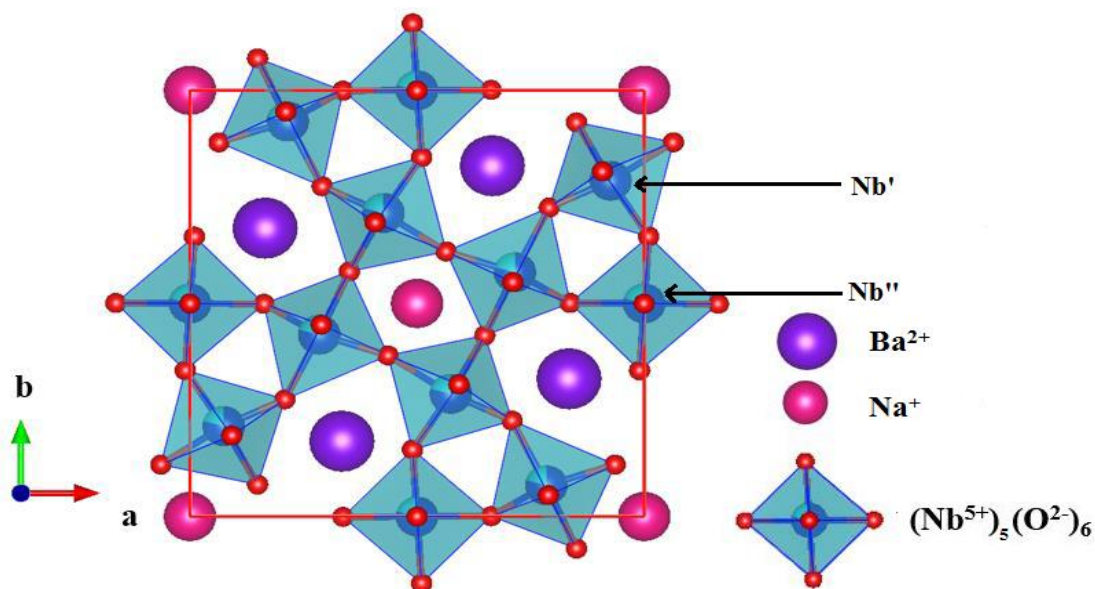


Figure II-4 : une maille élémentaire du BNN vu selon le plan (a, b).

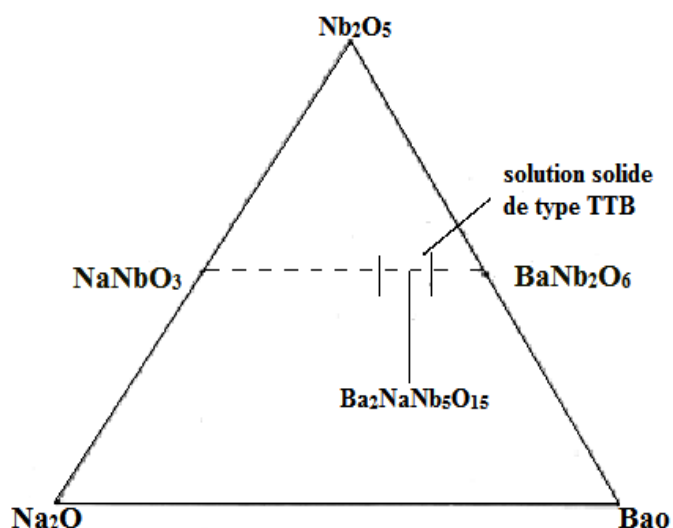


Figure II-5 : Domaine d'existence de la solution solide de structure TTB d'après [31].

Tableau II-3 : Récapitulation des paramètres de maille de la phase $Ba_2NaNb_5O_{15}$

	a	b	c	Référence
Symétrie Orthorhombique	17.592	17.626	7.990	[33]
	17.59	17.61	7.9882	[34]
	17.59	17.61	3.991	[35]
	17.625 ± 0.003	17.588 ± 0.003	7.988 ± 0.003	[36]
	17.626	17.592	3.995	[37]
Symétrie Quadratique	12.42	12.42	3.98	[38]
	12.456 ± 0.006	12.465 ± 0.006	3.995 ± 0.002	[39]
	12.465 ± 0.006	12.465 ± 0.006	3.995 ± 0.002	[40]

II.6.2 Propriétés physiques du BNN

BNN subit une transition de la phase paraélectrique (groupe d'espace $P4/mbm$) à la phase ferroélectrique (groupe d'espace $P4bm$), à $T_c = 580^\circ\text{C}$, pour la composition stoechiométrique dont les paramètres de maille sont $a=b=12.45 \text{ \AA}$ et $c=3.98 \text{ \AA}$ [33]. Ce matériau ne garde pas une symétrie quadratique jusqu'à la température ambiante, il présente une séquence compliquée de transitions de phase impliquant les ordres ferroélectriques et ferroélastique (Fig. II- 6) [41, 42].

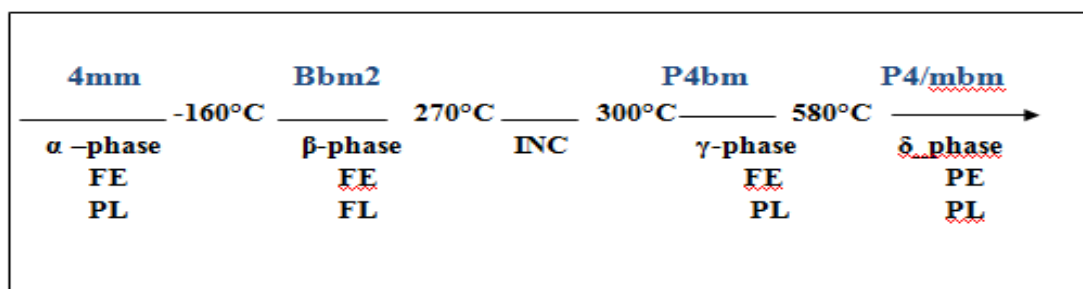


Figure II-6 : Phase et transitions de phase structurales en fonction de la température pour $Ba_2NaNb_5O_{15}$ avec INC: Phase incommensurable; FE: Ferroélectrique; PE: Paraélectrique; FL: Ferroélastique; P. L: Paraélastique.

La phase incommensurable qui apparaît en dessous de 300°C se traduit au niveau du diagramme de diffraction X par l'existence de raies satellites. Cette transition a été largement étudiée ces dernières années par étude de biréfringence [43], par spectroscopie Raman [44], à l'aide de l'analyse par microscopie électronique [46], Brillouin [46], ou par diffraction des rayons X [47].

Concernant la transition à 270°C, elle est très proche d'un "lock-in" (c'est à dire la transformation de la phase incommensurable en une phase commensurable). En effet, la phase $-\beta$, dite phase quasi-commensurable, présente une incommensurabilité résiduelle de l'ordre de 1% [48,49]. Labbé et al., en tenant compte des raies de sur structure, donnent les paramètres cristallins suivants : $a = 35.187\text{\AA}$, $b = 17.6208\text{\AA}$, $c = 7.9874\text{\AA}$. Le groupe d'espace correspondant est Bbm2 [50]. Auparavant, dans une étude antérieure [51], Jamieson, Abrahams et Bernstein ont montré que les oxygènes des chaînons Nb-O-Nb dirigés suivant (Oz) sont légèrement déplacés dans la direction \vec{a} (Fig. I- 7). Ce déplacement entraîne la distorsion orthorhombique et le doublement du paramètre c. Il semble aussi être à l'origine de l'incommensurabilité [52].

Quant à la transition à -160°C, elle paraît extrêmement dépendante de la composition de l'échantillon [33]. En effet, la plupart des monocristaux de BNN présentent un écart à la stœchiométrie principalement dû à des lacunes de sodium [52]. Par ailleurs, il faut noter que les propriétés ferroélectriques (constante diélectriques(ϵ), polarisation spontanée (Ps) et les pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$) de la famille BNN dépendent de la composition du matériau, vu le large domaine d'existence de ce composé. La température de Curie (T_c) varie également en fonction de la composition. Par exemple, elle se déplace de 547 °C pour le composé non stœchiométrique ($\text{Ba}_{2.085}\text{Na}_{0.835}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) [53] à 580 °C pour le composé stœchiométrique [54]. Comme nous l'avons signalé auparavant dans les structures Niobates, la présence de la ferroélectricité dans BNN est liée à l'apparition d'une polarisation spontanée due au déplacement du niobium à l'extérieur du barycentre de l'octaèdre NbO_6 qui est constitué par les atomes d'oxygène.

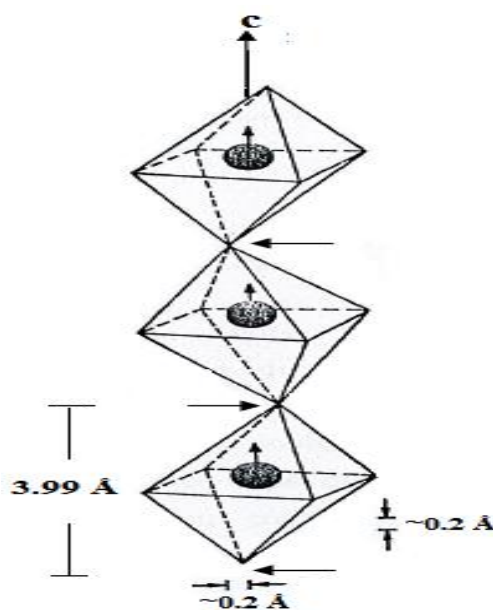


Figure II-7 : Basculement des octaèdres NbO_6 suivant la direction \vec{a} [52].

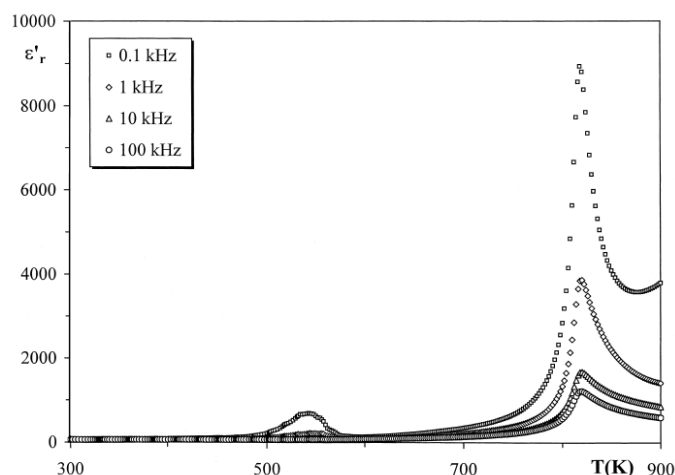


Figure II-8 : Variation thermique de la permittivité diélectrique de la composition $Ba_2NaNb_5O_{15}$ [54].

II.6.3 Influence de différentes substitutions sur les propriétés physiques du BNN

II.6.3.1 Cas des substitutions en site A'

Rappelons que le composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ est un ferroélectrique avec des transitions de phase ferroélectrique-paraélectrique $T_c = 580^\circ C$. Cette partie s'intéresse à l'effet de la substitution cationique dans les tunnels pentagonaux. Le cas le plus connu c'est la substitution du baryum par le strontium. Le diagramme des rayons x sur poudre du système $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ (BNN-Sr) (Fig. I- 9 a) montre que les compositions appartenant à ce système sont monophasées et forment une solution solide. Dans cette phase les ions Ba^{2+} en site pentagonal A' de rayon ionique ($r_{Ba^{2+}} = 1.42 \text{ \AA}$) sont remplacés par des cations homovalents Sr^{2+} de rayon ionique comparables ($r_{Sr^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$). La substitution d'ions Sr^{2+} dans la phase BNN provoque des changements significatifs sur les propriétés diélectriques. En effet, la valeur de T_c décroît quand la taille du cation en site pentagonal décroît (Fig. II- 9 b).

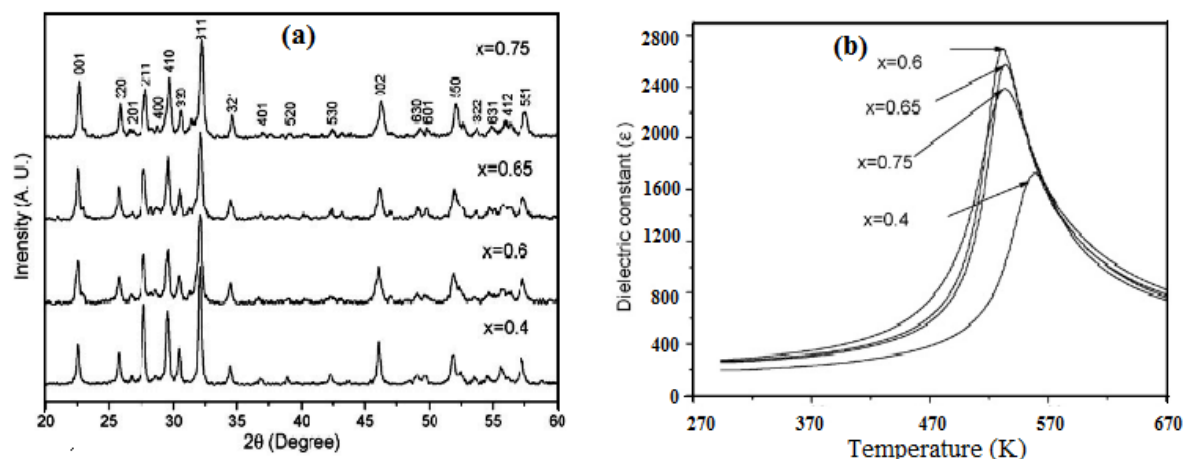


Figure I-9 : (a) Diffractogrammes DRX sur poudre à la température l'ambiante du système (BNN-Sr) (b) Dépendance en température de la constante diélectrique du céramique BNN-Sr à 100kHz [55].

II.6.3.2 Cas de substitutions en site A

Les solutions solides à structure TTB sont affectées par la taille et la nature des cations occupent les tunnels carrés (Sites A). Des travaux antérieurs ont montré que l'introduction des terres rares dans ces sites influence considérablement les propriétés diélectriques de ces phases. En effet, les TTB contenant des terres rares de petites tailles possèdent une valeur de température de Curie T_c élevée. C'est le cas par exemple du système de formule chimique $Ba_{1.88}Ln_{0.42}Nb_5O_{15}$ (Fig. II- 10).

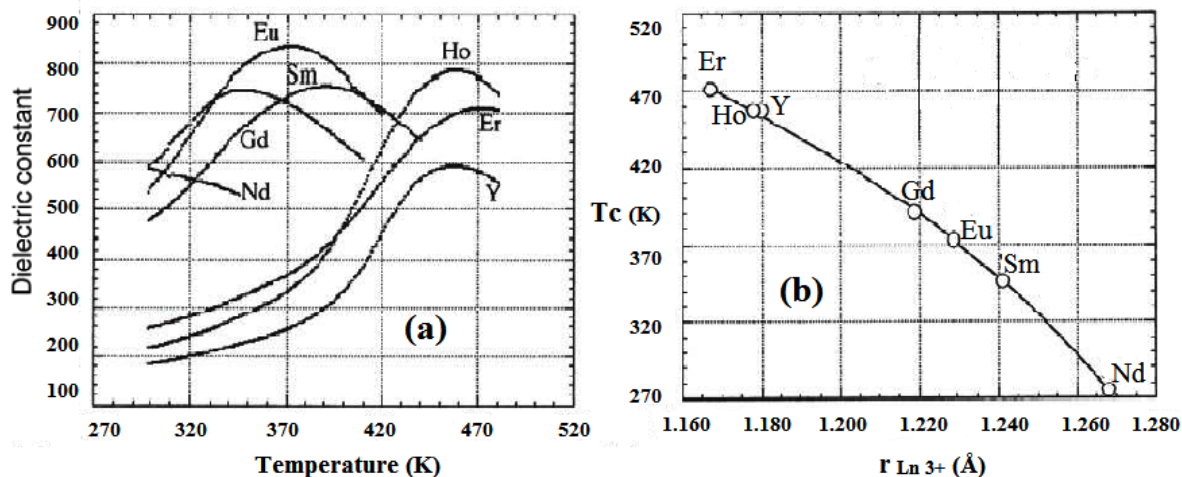


Figure II- 10 : (a) Dépendance en température de la permittivité diélectrique des céramiques $Ba_2LnNb_5O_{15}$, (b) Évolution de la température de Curie T_c en fonction du rayon ionique de Ln^{3+} [56].

II.6.3.3 Cas de co-substitution en sites A et A'

La solution solide de structure apparentée au TTB et dont la formule chimique est $(K_{0.5}Na_{0.5})_x(Sr_{0.3}Ba_{0.2})_{5-x}Nb_5O_{15}$ (KNSBN) est un très bon exemple pour présenter la co-

substitution en site A et A' de la phase BNN. Dans ce cas de figure, le site A' est occupé par Sr^{2+} , Ba^{2+} et K^+ alors que le site A est occupé par Sr^{2+} et Na^+ . Il faut souligner que les concentrations de dopant alcalin x ont été variées de 0.24 à 1.15 de telle sorte que la structure cristalline a été transformée de « non remplie » à une structure tétragonale tungstène-bronze (TTB) « remplie ». Ce changement a eu une influence considérable sur les propriétés diélectriques du système. En effet, et comme le montre la figure I-10, le système KNSBN présente une anomalie diélectrique indépendante de la fréquence mais avec un comportement d'un ferroélectrique relaxeur à plus basse température pour $0.24 < x < 0.83$, alors que les composés correspondant à $x=1$ et $x=1.15$ présentent des propriétés ferroélectriques classiques. Il est à noter que l'introduction de ions des tailles différentes dans un même site A' (exemple Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 1.32 \text{ \AA}$) et Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$) n'est pas une condition suffisante pour générer un comportement relaxeur. Dans ce cas particulier, le changement de réponse diélectrique à basse température, la présence ou l'absence de comportement de relaxeur sont justifiés par des déficits ionique ($0.24 < x < 0.83$) ou non ($x = 1$ et $x = 1.15$) au site carré A.

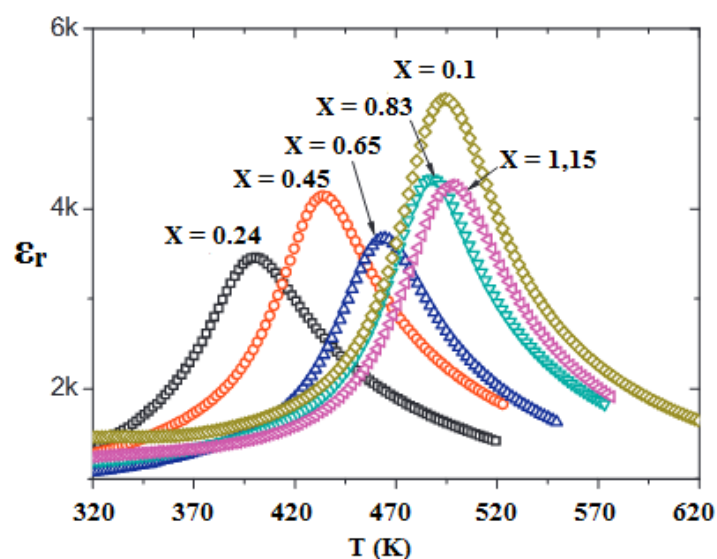


Figure II-10 : La dépendance en température de la constante diélectrique dans les céramiques $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x(\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.2})_{5-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNSBN) à 10 kHz [57].

En général, la substitution cationique dans les matériaux ferroélectriques affecte les propriétés diélectriques, en particulier le type de comportement ferroélectrique classique ou relaxeur et la valeur du constant diélectrique maximal en fonction de la température (T). C'est également le cas pour les substituant au différent site cristallines fournies par la structure TTB.

II.6.4 Choix de dopant

Les matériaux dérivés du BNN présentent un intérêt en raison de leurs excellentes propriétés diélectriques et ferroélectriques et leurs utilisations dans de nombreuses applications comme doubleur de fréquence, l'électro-optique [58], acousto-optique [59], optique non linéaire [34] et de composants pour le stockage de l'énergie électrique [60]. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques BNN telles que le dopage ou l'ajout d'additifs.

Comme nous l'avons souligné auparavant, le BNN pur présente des inconvénients majeurs pour l'application optique. En plus de la présence des phases incommensurables et quasi commensurables qui se développent en dessous de 300°C [41, 42], il y a l'apparition de fissures lors du processus de refroidissement des monocristaux élaborés par la technique Czochralski. La fissuration est due à la forte dilatation thermique de l'axe *c* à la température de transition ferroélectrique, en plus de la formation des macles (microtwins) [65].

Il s'est avéré ainsi que la substitution sodium/ baryum avec des terres rares trivalents tels que (Gd^{3+} , Nd^{3+}) dans la matrice BNN présente plusieurs avantages, tels que : la réduction de la dilatation thermique de l'axe *c* et par conséquent l'obtention des monocristaux sans fissure [4]. En outre, l'amélioration de la génération de seconde harmonique (également appelée doublage de fréquence) par l'augmentation des régions à domaine unique [5]. En plus, la présence des terres rares dans la matrice BNN conduit à l'amélioration des propriétés diélectriques, ferroélectriques ainsi qu'à la réduction de la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique [61].

L'examen bibliographique a montré que Foullon et al. [62- 65] ont mené des études approfondies sur l'ajout des ions de terres rares telles que Nd^{3+} dans des matrices BNN avec de faibles concentrations comprises entre 2 et 5%. Ces études portaient en particulier sur l'influence de l'insertion du néodyme à différentes concentrations sur les propriétés structurales notamment les propriétés optiques. D'après ces auteurs, l'ajout de Nd^{3+} dans la matrice BNN présente plusieurs avantages tels que le changement de la symétrie cristalline. Ainsi, les cristaux légèrement dopés sont orthorhombiques avec le groupe d'espace *Pba2* au lieu de *Cmm2*, alors que ceux fortement dopés (au-dessus de 3%) cristallisent dans une symétrie quadratique avec un groupe d'espace *P4bm* ; en plus de la réduction de la dilatation thermique de l'axe *c* qui pourrait aider à obtenir des monocristaux de bonne qualité cristalline et sans fissure. Le BNN dopé au Nd^{3+} s'est avérée plus prometteur pour l'utilisation comme doubleurs de fréquence et comme auto-doublant de fréquence, comme l'a rapporté le groupe de Foullon.

II.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré spécialement aux structures apparentées au bronze oxygéné de tungstène quadratique (noté TTB). Afin de permettre la familiarisation avec ce type de structure ainsi que les concepts physico-chimiques utilisés au cours de ce travail, nous avons introduit dans ce chapitre des généralités sur les structures TTB, de la non-stœchiométrie dans ce type de structure qui possède une multitude de sites cationiques qui peuvent être substitués par de nombreuses substitutions ce qui influence largement les propriétés physiques. Une attention particulière a été adressée aux propriétés diélectriques et à la nature des transitions susceptibles d'exister dans les TTB ainsi que l'influence des substituants sur ces propriétés.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée au composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ faisant l'objet de notre travail de thèse. Nous avons présenté brièvement quelques propriétés cristallographiques sur ce composé, ses propriétés physiques intéressantes ainsi que l'influence de l'introduction de la terre rare sur ses propriétés structurales, diélectriques et optiques.

Nous avons présenté également quelques travaux antérieurs menés sur ce composé dopé au Néodyme et son influence bénéfique sur les propriétés physico-chimiques de BNN.

II.8 Références bibliographiques

- [1] A. Magnelli, The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. *Arkiv for Kemi*, 1(3) (1949) 213-221.
- [2] R. Collongues, "Non-stœchiométrie dans les oxydes métalliques", Paris, (1971)
- [3] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. Barium Strontium niobate $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_5$, *J. Chem. Phys.* 48(11) (1968) 5048-5057
- [4] J.P. Chaminade Thèse de Doctorat Es Sciences, Université Bordeaux I (1974)
- [5] F. W. Ainger, J. A. Beswick, W. P. Bickley, R. Clarke and G. V. Smith, Ferroelectrics in the lithium potassium niobate system. *Ferroelectrics*, 2(1) (1971) 183-199
- [6] J. Ravez, A. Perron-Simon and P. Hagenmuller.. Les phases de structure " bronzes de tungstène quadratiques": règles cristallographiques, relations entre propriétés ferroélectriques et distorsions structurales. In *Annales de Chimie* 1, (1976) 251-268).
- [7] G. Goodman, Ferroelectric properties of lead metaniobate. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36 (11) (1953) 368-372
- [8] M. H. Francombe and B. Lewis, Structural, dielectric and optical properties of ferroelectric lead metaniobate. *Acta Crystallogr.* 11(10) (1958) 696-703.
- [9] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics. *Phys. Rev.*, 172(2), (1968) 551.
- [10] P. Labbé, M. Frey, B. Raveau and J.C. Monier, Structure cristalline de la phase ferroélectrique du niobate de plomb PbNb_2O_6 . Déplacements des atomes métalliques et interprétation de la surstructure. *Acta Crystallogr. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(7) (1977) 2201-2212
- [11] J. Ravez, B. Elouadi and P. Hagenmuller, *Ferroelectrics*, 21(1978) 583-585
- [12] E.C. Subbarao and J. Hrizo, Solid Solutions Based on Ferroelectric PbNb_2O_6 , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45(11) (1962) 528-531.
- [13] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallogr. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(7) (1970) 1046-1048.
- [14] J. Ravez, J.P. Chaminade and A. Perron, Influence of tantalum-niobium substitution on diélectrique and crystallographic properties of phase $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ with tetragonal tungsten oxygen bronze structure, *comptes rendus hebdomadaire des séances de l'académie des sciences série C*, 274(16), (1972) 1450.

- [15] J.P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, Influence of tantalum- niobium – substitution on crystallographic and dielectric properties of phases $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, Bull. Soc. Chim. Fr., No10 (1972)3751.
- [16] J. Ravez and P. Hagenmuller, Substitution fluorine-oxygen in some ferroelectric compounds with oxygen octahedra. *Ferroelectrics*, 14(1)(1976) 669-670.
- [17] A. Simon and J. Ravez, The oxyfluoride ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 24. (1980) 305-30
- [18] R.R. Neurgaonkar, J.R. Olivier and L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 56 (1984)31-36
- [19] A. Perron-Simon, R. Von der Mühl, J. Ravez, and P. Hagenmuller, Influence de l'insertion d'ions lithium sur les propriétés diélectriques de la phase $\text{Ba}_{0,725}\text{Sr}_{1,775}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de structure “bronzes quadratiques de tungstene”. *Mater. Res. Bull.*, 12(5) (1977) 543-547
- [20] Y. Masuda, M. Wada, Ferroelectric properties of tungsten-bronze type $\text{La}_{0,1}\text{Li}_{0,1}\text{NaBa}_{1,8}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ single crystal. *Ferroelectrics*, 8(1) (1974) 515-517.
- [21] K. Masuno, X-Ray and Dielectric Studies of the Systems $(\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3})\text{Nb}_2\text{O}_6$, Where R is Y, Sm or La. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19(3) (1964) 323-328.
- [22] D.F.O' Kane, G. Burns, B.A. Scott and E.A. Giess, Crystal Growth and Electrical Properties of Potassium-Strontium and Potassium-Lead Niobates Containing Lanthanum. *J. Electrochem. Soc.*, 115(10), (1968) 1081.
- [23] K. C. Mouli, K. H. Rao, P. S. Rao and A. Bhanumathi, Ferroelectric properties of modified strontium barium niobate ceramics. *Ferroelectrics*, 67(1), (1986) 169-171
- [24] R.R. Neurgaonkar, J. Nelson, J.R. Oliver and L.E. Cross, Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system $\text{K}_2\text{LnNb}_5\text{O}_{15}$, Ln= La to Lu. *Mater. Res. Bull.*, 25(8), (1990) 959-970.
- [25] S. Kamba, S. Veljko, M. Kempa, M. Savinov, V. Bovtun, P. Vaněk and A. R. West, Dielectric spectra of a new relaxor ferroelectric system $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (Ln= La, Nd). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25(12), (2005) 3069-3073
- [26] N.C. Stephenson, The crystal structure of the tetragonal bronze, $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$. *Acta Crystallogr.* 18(3) (1965) 496-501.
- [27] P.B. Jamison and S.C. Abrahams, Re-examination of the crystal structure of ferroelectric tetragonal bronze-type $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$. *Acta Crystallogr. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(7) (1968) 984-986.
- [28] J. Thoret and J. Ravez, Influence of the degree of cationic ordering on dielectric-properties of some phases of tetragonal tungsten bronzes. *Revue de Chimie Minérale*, 24(3) (1987)288-294.

- [29] J. Geusic, H. Levinstein, J. Rubin, S. Singh and L. Vanuitert, The nonlinear optical properties of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Appl. Phys. Lett., 11(9) (1976) 269-271.
- [30] E.A. Giess, B.A. Scott, B.L. Olson, G. Burns and D.F. O'kane, Tungsten Bronze Field and Melt Growth of Crystals in the Na_2O - BaO - Nb_2O_5 System. J. Amer. Ceramic. Soc., 53(1) (1970) 14-17.
- [31] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. II. Barium sodium niobate $\text{Ba}_{(4+x)}\text{Na}_{(2-2x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. J. Chem. Phys., 50(10), (1969)4352-4363,
- [32] S. Singh, D.A. Draegert and J.E. Geusic Optical and ferroelectric properties of barium sodium niobate. Phys. Rev. B, 2(7) (1970) 2709.
- [33] R.L. Barns, Barium sodium niobate ($\text{Ba}_{(4+x)}\text{Na}_{(2-2x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$): crystallographic data and thermal expansion coefficients. J. Appl. Crystallogr. 1(5) (1968)290-292.
- [34] G. Burns, D.F. O'kane, E.A. Giess and B.A. Scott ~~↔~~ Ferroelectric properties of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ - LaNb_3O_5 system. Solid State Commun. 6(4) (1968)223-226.
- [35] E.A. Giess, B.A. Scott, G. Burns, D.F. O'kane and A. Segmuller, Alkali Strontium-Barium-Lead Niobate Systems with a Tungsten Bronze Structure: Crystallographic Properties and Curie Points. J. Amer. Ceram. Soc., 52(5)(1969) 276-281.
- [36] L.C. Bobb and I. Lefowitz, An X-ray study of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. J. Appl. Crystallogr., 2(4), (1969) 189-190,
- [37] L.G. VanUitert, J.J. Rubin, W.H. Gronkiewicz and W.A. Bonner, Some characteristics of Ba, Sr, Na niobates. Mater. Res. Bull., 4(1) (1969) 63-73.
- [38] F.W. Ainger, W.P. Bickley and G.V. Smith, The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure, Proc. Brit. Ceram. Soc., 18 (1970) 221
- [39] J. Ravez, J.P. Budin and P. Hagenmuller, Etude comparative des propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique non linéaire des phases $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ (A= Ca, Sr, Ba, B= Ca, Sr, Ba, C= Na, K) de type "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". J. Solid State Chem., 5(2), (1972) 239-246,
- [40] M. Pouchard, J.P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez and P. Hagenmuller, Influence de divers types de substitutions cationiques sur les propriétés diélectriques de niobates de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". J. Solid State Chem., 14(3) (1975) 274-282.
- [41] J. Schneck, J. Primot, R. Von Der Mühl and J. Ravez, New phase transition with increasing symmetry on cooling in barium sodium niobate. Solid State Commun., 21(1) (1977) 57-60.

- [42] J. Schneck, J.C. Toledano, B. Joukoff, F. Denoyer, C. Joffrin, Neutron and X-ray precession studies of the incommensurate reflections near the 300° C transition in barium sodium niobate. *Ferroelectrics*, 26(1)(1980)661-664.
- [43] G. Errandonea, J.C. Toledano, A. Litler. H. Savary. J. Scheck and J. Aubree, Kinetic characteristics of the thermal hysteresis in an incommensurate system. *J. Phys. Lett.*, 45(7) (1984) 329-334.
- [44] L.C. Bobb, I. Lefkowitz, L. Muldower, Raman spectra of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, *Ferroelectrics*, 2(1) (1971) 217-223.
- [45] C. Manolikas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2 (1984) 161-166
- [46] M. Hebbache, G. Errandonea and J. Schneck, Brillouin scattering study of the ferroelastic-incommensurate transition in barium sodium niobate. *Ferroelectrics*, 55(1)(1984) 39-42
- [47] J.M. Kiat, Thèse d'Etat, Univ. Paris VI. (1988)
- [48] C. Manolikas. Ferroelectric and ferroelastic domains in barium sodium niobate an electron microscopic investigation. *Ferroelectrics*, 34(1) (1981) 235-237.
- [49] J. Schneck and F. Denoyer, *Phys. Rev. B* 23. 1 (1981) 283
- [50] P. Labbé, H. Leligny, B. Raveau. J. Schneck and J.C Toledano, X-ray structural determination of the quasi-commensurate phase of barium sodium niobate. *J. Phys. Cond. Matter*, 2(1) (1990) 25-43.
- [51] J. Schneck Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Paris IV. (1982)
- [52] J. Schneck and D. Paquet, Low temperature behaviour of barium sodium niobate. *Ferroelectrics*, 21(1) (1978) 577-578.
- [53] J. Ravez, H. El Alaoui- Belghiti, M. Elaatmani and A. Simon, Relations between ionic order or disorder and classical or relaxor ferroelectric behaviour in two lead-free TKWB-type ceramics. *Mater. Lett.*, 47(3) (2001)159-164.
- [54] M. Albino, Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I), (2013).
- [55] Y. Yang, Y. Liu, J. Meng, Y. Huan and Y. Wu, Preparation, structure and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 453(1-2) (2008) 401-406
- [56] N. Wakiya, J. K. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki and N. Mizutani, Synthesis and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (R: rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 6-7(1999)1071-1075.

- [57] Y. B. Yao, C. L. Mak and B. Ploss, Phase transitions and electrical characterizations of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{2x}(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ (KNSBN) ceramics with ‘unfilled’ and ‘filled’ tetragonal tungsten-bronze (TTB) crystal structure. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(16), **(2012)** 4353-4361.
- [58] P.V. Lenzo, E.G. Sencer and A.A. Balman, Electro-Optic Coefficients of Ferroelectric Strontium Barium Niobate, *Appl. Phys. Lett.* 11 **(1967)** 23.
- [59] S.C. Abraham, P.B. Jamison and J.L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. III. Potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$, *J. Chem. Phys. Lett.*, 54, **(1971)** 2355.
- [60] A. A. Ballman, J. R. Carruthers and Jr. H. M. O'Bryan, Growth of uncracked barium-sodium niobate crystals. *J. Cryst. Growth*, 6(2) **(1970)** 184-86.
- [61] M. Tsukioka, T. Fujimoto and S. Tsutsumi, Optical Effect of Stoichiometric $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$, Gd-doped BNN and Nd-doped BNN. *Modern Phys. Lett. B*, 8(13) **(1994)** 785-798.
- [62] G. Foulon, A. Brenier, M. Ferriol, M. T. Cohen-Adad and G. Boulon, Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of neodymium doped $Ba_2NaNb_5O_{15}$ single crystal fibers. *Chem. Phys. Lett.*, 249(5-6) **(1996)** 381-386.
- [63] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M. T. Cohen-Adad, M. Boudeulle, and G. Boulon, Nonlinear single-crystal fibers of undoped or Nd^{3+} -doped niobates: growth by LHPG, spectroscopy and second harmonic generation. *Opt. Mater.*, 8(1-2) **(1997)** 65-74.
- [64] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier and G. Boulon, Phenomenological investigation of inhomogeneities in Nd^{3+} -doped $Ba_2NaNb_5O_{15}$ single-crystal fibres grown by the laser-heated pedestal growth technique. *J. Mater. Sci.*, 33(5) **(1998)** 1227-1232.
- [65] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M. T. Cohen-Adad, and G. Boulon, Growth by LHPG, Structure and Spectroscopy of Nd^{3+} -Doped $Ba_2NaNb_5O_{15}$ Nonlinear Single-Crystal Fibres. *Acta Phys. Polonica-Series A General Physics*, 90(1) **(1996)** 63

Chapitre III

Techniques expérimentales

Chapitre III : Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des phases de structure bronze quadratiques de tungstène (TTB) faisant l'objet de ce travail de recherche ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisations utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés, telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman, les mesures diélectriques, etc.

III.1 Synthèse des matériaux

La synthèse des céramiques par voie solide est largement utilisée dans la chimie du solide. Cette méthode consiste à chauffer le mélange de deux ou plusieurs solides (oxydes, carbonates) non volatils qui réagissent pour former le produit désiré. Cette technique comporte cinq étapes principales comme montre l'organigramme suivant (Fig III-1):

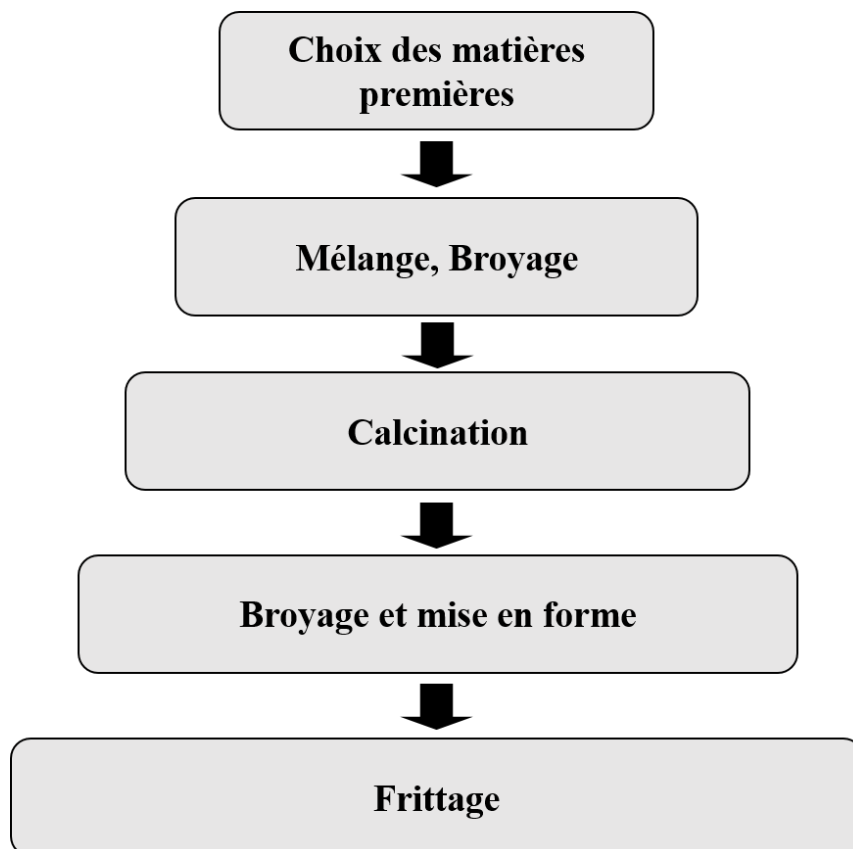


Figure III-1 : Les différentes étapes de synthèse par voie solide

III.1.1 Produit de départ

Les matériaux polycristalline des deux solutions solides $Ba_2Na_{(1-x)}Nd_{x/3}Nb_5O_{15}$ et $NaBa_{(2-x)}Na_{(2x/3)}Nb_5O_{15}$ étudiées ici ont été synthétisés par la méthode classique de réaction à l'état solide à partir des réactifs oxydes Nb_2O_5 et Nd_2O_3 et des carbonates Na_2CO_3 et $BaCO_3$ dont les caractéristiques sont regroupés dans le tableau III-1:

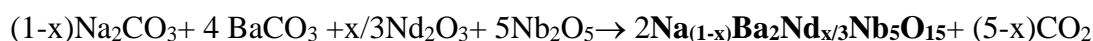
Tableau III-1 : Produits de départ utilisés et leur caractéristique

Produit	$BaCO_3$	Na_2CO_3	Nd_2O_3	Nb_2O_5
Marque et pureté	Merck, 99.9 %	Merck, 99.9 %	Aldrich, 99.9 %	Aldrich, 99.9 %
Masse molaire (g/mol)	197.3359	93.9777	336.4822	265.8098

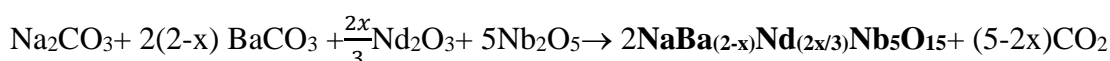
III.1.2 Méthode de préparation

Des quantités appropriées des réactifs de départs ont été directement mises à réagir selon deux stœchiométries différentes qui consistent en l'incorporation de Nd^{3+} soit dans le site de Na^+ soit dans le site de Ba^{2+} selon les équations suivantes :

Solution solide 1



Solution solide 2



- **Mélange et Broyage**

C'est une étape très importante du cycle de fabrication d'une céramique. Les réactifs sont mis à l'étuve durant quelques heures à une température de 120 °C pour assurer la déshydratation des carbonates et des oxydes, puis pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues selon l'équation de réaction (1 ou 2). Le mélange des poudres est broyé manuellement pendant deux heures à l'aide d'un mortier en agate en présence d'éthanol. Le broyage permet de réduire la taille des grains et de faciliter la cinétique de la réaction. Par suite, la poudre homogène est séchée pendant 3 h à 80 °C pour éliminer l'éthanol.

• Calcination

La calcination est une opération basée sur le traitement thermique à des températures relativement élevées des poudres obtenues après le broyage. La calcination permet de provoquer des réactions physico-chimiques afin d'avoir un matériau de structure cristalline bien définie. Dans notre cas, le traitement thermique se fait selon le cycle présenté sur la figure III-2 en tenant compte des principaux paramètres dépendant de la nature des phases préparées tel que :

- La durée du traitement thermique entre 15 et 20 heures,
- Les températures de calcination variant entre 800 °C et 1250°C
- La vitesse de montée et la rampe de refroidissement qui sont de 5 à 10 °C par minute
- La composition de l'atmosphère du four.

Au cours de cette opération le contrôle des éventuelles pertes de masse se fait en pesant la masse des échantillons avant et après le traitement thermique.

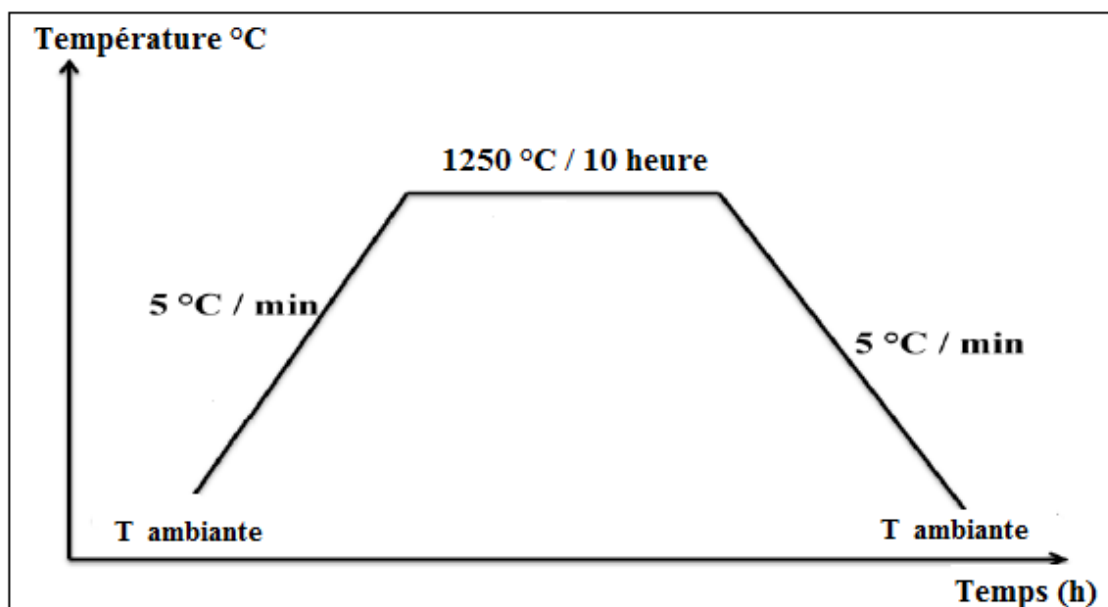


Figure III-2 : Cycle thermique de la calcination

• Le frittage

La poudre obtenue après calcination est de nouveau broyée manuellement pendant une heure dans un mortier en agate afin de réduire la taille des grains pour optimiser la surface spécifique du matériau et l'homogénéité de la poudre afin de libérer les gaz piégés. Par suite, la poudre est mise sous forme de pastilles de 6 ou 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Les pastilles sont alors pressées sous 2.5 tonnes/cm² durant une minute dans un moule en acier

Chapitre III : Techniques expérimentales

inoxydable, puis soumises à un traitement thermique à haute température (de 1100 à 1300 °C) pendant 2 à 4 heures. Cette opération, appelée frittage sert également à optimiser :

- La consolidation et la densification de la céramique,
- La réduction de la porosité

Cette étape permet d'améliorer les propriétés physiques du matériau telles que la constante diélectrique, les pertes diélectriques, etc.

III.2 Mesures de la densité relative

La densité relative est un paramètre important pour avoir des informations sur l'état de densification du matériau. D'une manière générale les échantillons mal frittés ont une faible densité ce qui se traduit par la présence de pores ou de fissures pouvant affecter leurs propriétés physiques. En revanche, une pastille bien frittée doit présenter une densité supérieure à 90%.

La densité relative est obtenue par le rapport de la densité théorique (calculée) sur la densité expérimentale (mesurée).

$$C = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}} \quad (III-1)$$

- ρ_{exp} = masse volumique expérimentale (valeur apparente déterminée par le rapport de la masse et du volume de la pastille frittée assimilée à un cylindre). La densité expérimentale a été calculée en déterminant la masse de la pastille et en mesurant les dimensions de la pastille à l'aide d'un pied à coulisse numérique

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 \cdot e} \quad (III-2)$$

m : masse
 ϕ : diamètre
 e : épaisseur

- ρ_{cal} : masse volumique théorique (valeur calculée à partir des paramètres de maille obtenus par DRX à température ambiante).

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{M \cdot Z}{N \cdot V} \quad (III-3)$$

M : masse molaire de l'échantillon

Z : nombre de groupements formulaires par maille

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille

$$\text{D'où : } C = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}} = \frac{4mNV}{\pi M Z \phi^2 e} \quad (III-4)$$

III.3 Techniques des caractérisations

Dans cette partie nous exposons les principales méthodes d'analyse utilisées au cours de ce travail à savoir la diffraction des rayons x, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman, les mesures diélectriques et les mesures ferroélectriques.

III.3.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est l'une des méthodes de caractérisation les plus utilisées. Celle-ci nous renseigne principalement sur la structure, la morphologie, la porosité, la distribution granulométrique et les tailles des nanoparticules. Le principe de base d'un microscope électronique à balayage est de détecter les électrons secondaires, rétrodiffusés et de les utiliser pour construire une image de haute résolution. La figure III-3 met en évidence le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

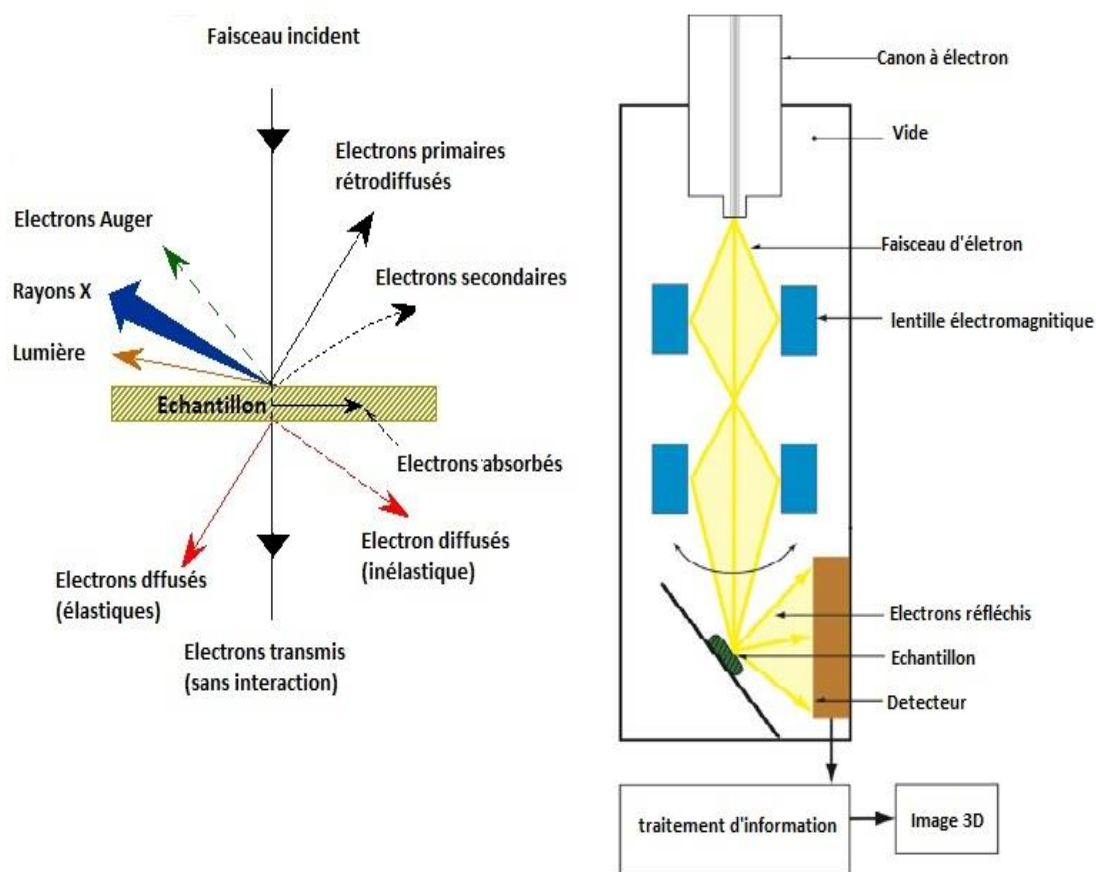


Figure III-3 : Schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

Le principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons, placés dans une chambre sous vide secondaire, subissent le balayage d'un faisceau électronique incident

accélééré par une tension qui peut atteindre jusqu'à 30 kV. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon au moyen de d'une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est alors le siège de nombreux phénomènes : émission d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons RX, etc. Le signal reçu par le détecteur des électrons secondaire ou rétrodiffusés permet de reconstruire des images agrandies de l'ordre de la dizaine de nanomètre de l'échantillon.

Les microstructures de nos échantillons ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30 (Fig III-4).

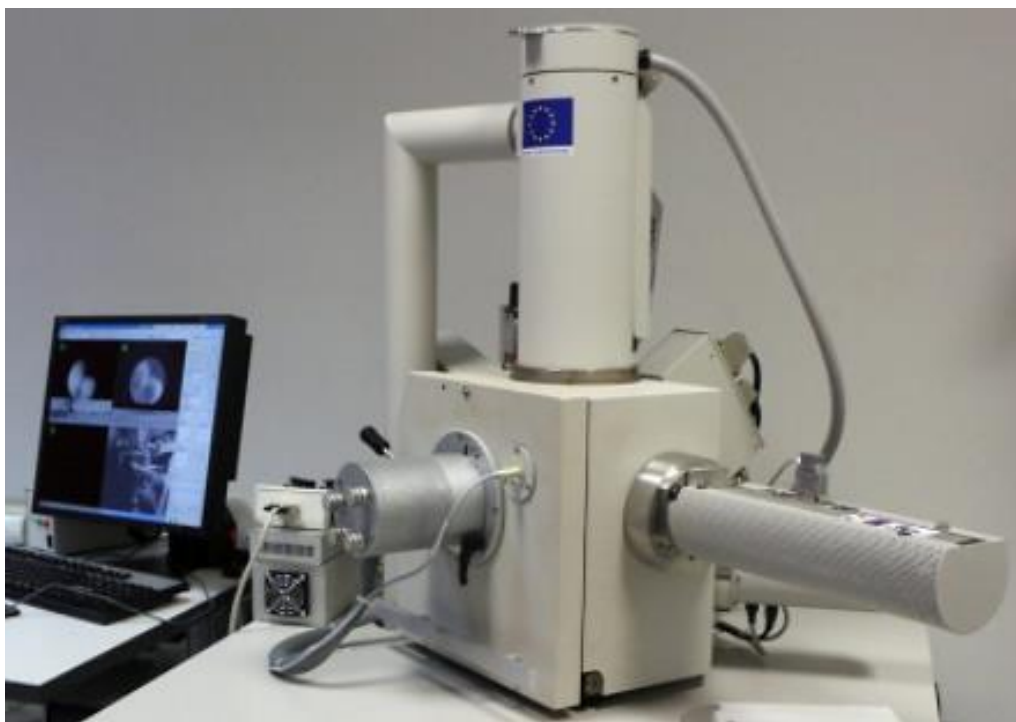


Figure III-4 : microscope électronique à balayage de type Philips XL30

III.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation structurale basée sur l'interférence des rayons X et d'un échantillon cristallin. Cette méthode est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de la matière cristallisée. La diffraction des rayons x permet d'identifier la structure cristalline, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites et de mettre en évidence les changements des structures en fonction des paramètres externes comme la température.

Chapitre III : Techniques expérimentales

Le principe de cette technique est basé sur le fait qu'un faisceau de Rayons X bombarde l'échantillon et que les rayons diffractés par les plans réticulaires du matériau, produisent un signal intense collecté par le détecteur et tracé sous forme d'une courbe (dite Diffractogrammes) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction (Fig III-5).

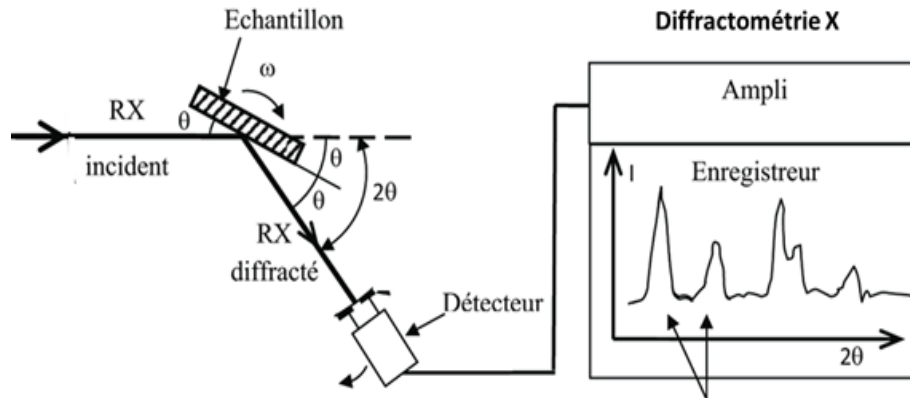


Figure III-5 : Représentation du principe de la DRX

La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques constitue la loi de Bragg (Fig III-6). Chaque famille de plans vérifiant la loi de Bragg donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance interréticulaire par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (III-5)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X incident,

d_{hkl} : distance interarticulaire (distance entre les plans dans le réseau cristallin),

θ : angle de diffraction

n : est un nombre entier appelé ordre de diffraction,

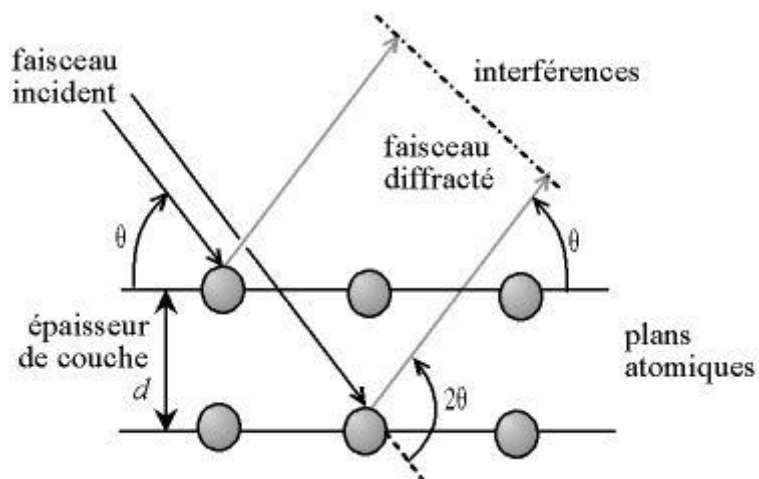


Figure III- 6 : Représentation du principe de loi de Bragg

Par conséquent, à l'aide de la loi de Bragg, nous pouvons associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. Ces plans sont représentés par les indices de Miller (hkl) que nous pouvons également corréler aux pics de diffraction.

Au cours de ce travail de thèse, les analyses par DRX ont été faites à l'aide d'un diffractomètre Brüker D4 utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) (Fig III-7) Les diffractogrammes sont enregistrés selon les deux procédures suivantes :

- enregistrement rapide entre 5° et 80° en 2θ (temps de comptage court : 1 seconde). Un tel enregistrement permet d'identifier les phases cristallines obtenues, de contrôler leur pureté par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données JCPDS. Celui-ci permet également de déterminer les domaines d'existence des phases recherchées.
- enregistrement lent ou acquisition pas à pas entre 5° et 80° en 2θ (temps de comptage : 10 secondes) : il permet de repérer les variations des intensités correspondant à des changements de structure et de calculer avec précision les paramètres cristallins. Les paramètres de maille ont été obtenus à l'aide du programme informatique Dicvol [1] et les structures ont été affinées à température ambiante en utilisant le programme Fullprof [2].



Figure III-7 : Le diffractomètre Brüker D4 Endeavor

III.3.3 Mesures diélectriques

D'une manière générale, les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif \vec{E} de fréquence variable. L'échantillon à étudier est généralement utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques (capacité, le facteur de dissipation...etc.). Ces mesures sont réalisables :

- dans une large gamme de fréquences et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique.
- en fonction de la température et permettent d'étudier la variation thermique de la constante diélectrique et des pertes diélectriques afin de déterminer la valeur de la permittivité (partie réelle ε'_r et imaginaire ε''_r) et du facteur de pertes ($\tan \delta$).

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des échantillons frittés sous forme de disques de 6 ou 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ (Fig III-8). Afin de réaliser un condensateur plan, chaque face de l'échantillon est polie, puis recouverte d'une fine pellicule d'or ou d'argent, ou sous forme d'une couche, au moyen d'une laque qui joue le rôle d'une

électrode. L'échantillon est alors placé dans un petit four de référence LINKAM TS600 puis soumis à un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence ajustable. L'échantillon étudié se comporte comme un condensateur qui est traversé par un courant. Ces mesures peuvent également être faites à différentes températures.

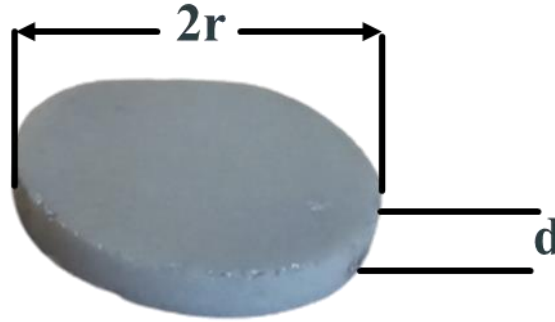


Figure III - 8 : photo réelle de notre céramique

III.3.4 Mesures d'impédance complexe

Les propriétés diélectriques des céramiques sont également étudiées par la spectroscopie d'impédance complexe dont le concept est résumé sur le schéma de la Figure III-9. Cette technique implique la mesure du rapport d'une tension sinusoïdale appliquée aux deux bornes d'un échantillon. L'échantillon de capacité C placé dans une branche du pont et soumis sous tension électrique sinusoïdale. Cette technique consiste à mesurer le rapport de la tension sinusoïdale appliquée aux bornes de l'échantillon, à la composante sinusoïdale du courant circulant entre les bornes de l'échantillon et résultant de la tension appliquée. Les trois composants de référence Z_1 , Z_2 et Z_3 qui sont des résistances, condensateurs ou des inductances ont des valeurs bien définies et variables. Les valeurs des trois références sont ajustées jusqu'à ce que le courant électrique soit égal à zéro puis la valeur de Z_x de l'échantillon est déduite à partir de la relation :

$$Z_x = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_3} \quad (III-6)$$

En théorie, un circuit équivalent constitué d'une capacité et d'une résistance montée en parallèle (Fig III-10) permet de modéliser la réponse du système étudié (c.à.d. d'un diélectrique placé entre deux électrodes dans une gamme de fréquence variable). Cette technique expérimentale est connue sous le nom de spectroscopie d'impédance complexe. A partir de ce

Chapitre III : Techniques expérimentales

circuit on déduit l'impédance Z , l'admittance Y , la permittivité ϵ , et le modulus M de l'échantillon.

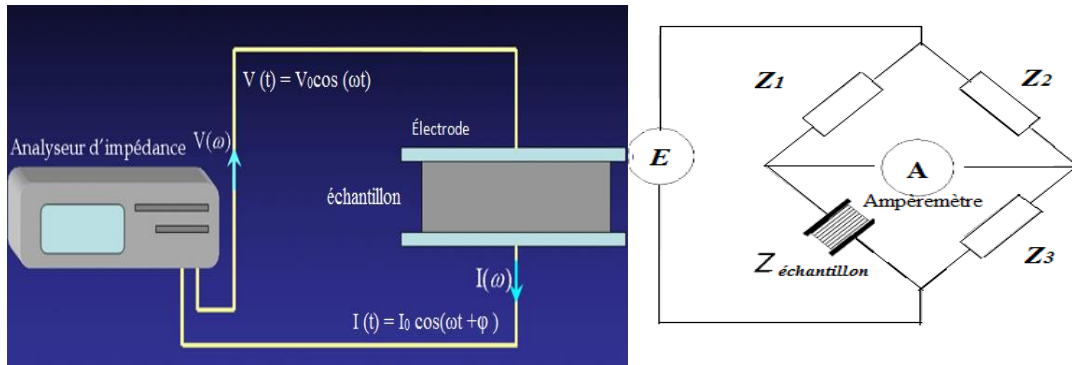


Figure III-9 : Schéma du principe de fonctionnement d'une impédance mètre

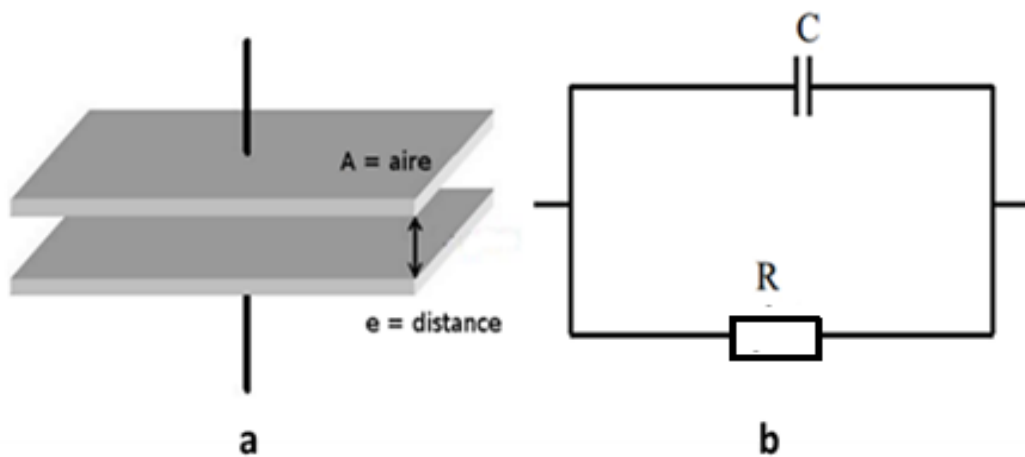


Figure III-10 : (a) Condensateur plan (b) Représentation du circuit équivalent d'un diélectrique réel.

Dans un circuit l'impédance Z représente le rapport entre la tension et le courant traversant ce circuit [3].

$$z = \frac{V}{I} \quad (III-7)$$

V et I sont des fonctions sinusoïdales dépendant du temps qui peuvent s'exprimer comme suit

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (III-8)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (III-9)$$

Où ω est la pulsation, tel que $\omega = 2\pi f$ (φ étant le déphasage). Par conséquent :

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (III-10)$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) = |Z| \cos \theta + j |Z| \sin \theta \quad (III-11)$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, Z_r et Z_j sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance respectivement.

Le module et le déphasage de l'impédance $\varphi(\omega)$ s'expriment respectivement comme suit :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (III-12)$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z_j}{Z_r} \quad (III-13)$$

La spectroscopie d'impédance complexe permet donc d'atteindre l'admittance (ω), la permittivité et le module qui s'expriment respectivement selon les relations suivantes ;

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (III-14)$$

$$\epsilon_0(\omega) = \frac{Y(\omega)}{j\omega C_0} = \frac{Y(\omega)}{j\omega C_0 Z(\omega)} \quad (III-15)$$

$$M(\omega) = j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot Z(\omega) = \frac{j\omega C_0}{Y(\omega)} \quad (III-16)$$

III.3.4.1 Représentation graphique de l'impédance

Les données d'impédance complexes peuvent être représentées graphiquement par le modèle de Nyquist (Fig III- 11) et le modèle de Bode (Fig III- 12) [4].

La représentation de Nyquist représente avec les coordonnées cartésiennes les parties réelle et imaginaire de l'impédance. Ceci permet de déduire :

- La résistance de l'électrolyte R_e (haute fréquence $\omega \rightarrow 0$)
- La résistance de transfert de charge R_t (basse fréquence $\omega \rightarrow \infty$).
- La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$

Chapitre III : Techniques expérimentales

La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage (φ) sont tracés en fonction de la fréquence. Ce modèle permet de déduire :

- La résistance R_e de l'électrolyte (la limite à haute fréquence $\omega \rightarrow 0$)
- La résistance de transfert de charge R_t (la limite à basse fréquence $\omega \rightarrow \infty$).
- La fréquence à laquelle $\varphi = 45^\circ$ qui donne la fréquence caractéristique du matériau.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

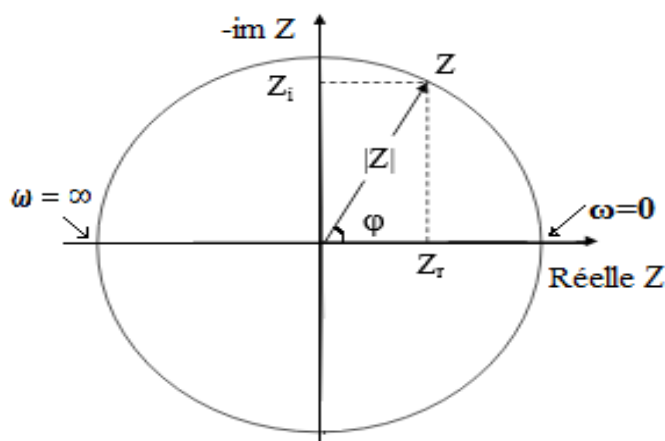


Figure III- 11 : Représentation de l'impédance sur le plan complexe (représentation de Nyquist)

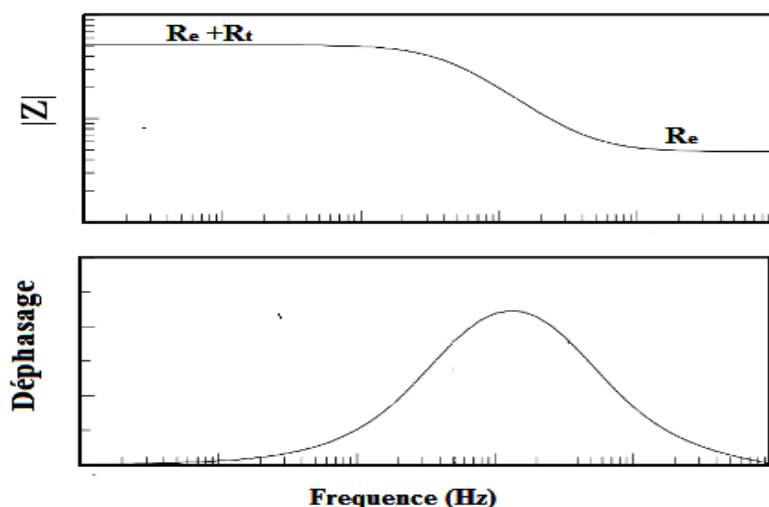


Figure III- 12 : Représentation de l'impédance (diagramme de Bode).

III.3.4.2 Dispositif expérimental

Au cours de cette thèse, les mesures des permittivités (ϵ) et des facteurs de pertes ($\tan \delta$) ont été effectuées par spectroscopie d'impédance à l'aide d'un impédancemètre de type Solartron SI-1260 (Fig III-13). L'échantillon de capacité C et résistance R placé dans cellule de mesure et soumis à une tension électrique sinusoïdale. La tension de mesure V_{AC} a été fixée avec une amplitude constante égale à 800 mV, puis, l'échantillon est chauffé et refroidi dans un mini four de référence LINKAM TS600. Le four a un faible gradient de température avec une précision de détermination de la température de l'échantillon de 0,1 K. Les mesures à basse température sont réalisées à l'aide d'un système de refroidissement LINKAM LNP connecté à un circuit d'azote liquide. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 2 K/min. Le contact électrique est réalisé par des fils conducteurs de platine fixés sur les faces circulaires des céramiques. L'évolution de la capacité et des pertes diélectriques ($\tan \delta$) du condensateur (échantillon) sont enregistrées dans une gamme de fréquence compris entre 10 Hz à 1 MHz.

La permittivité absolue ϵ (F.m⁻¹) est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{d.c}{S} \quad (III-17)$$

Où C est la capacité de l'échantillon mesurée (F), d est la distance entre les deux électrodes (m) et S la surface de l'électrode (m²).

La permittivité diélectrique relative ϵ_r est donnée par

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{e.c.36\pi 10^9}{S} \quad (III-18)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide (F.m⁻¹) :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} = 8,854\,187\,82 \cdot 10^{-12} \text{ (F.m}^{-1}\text{)} \quad (III-19)$$

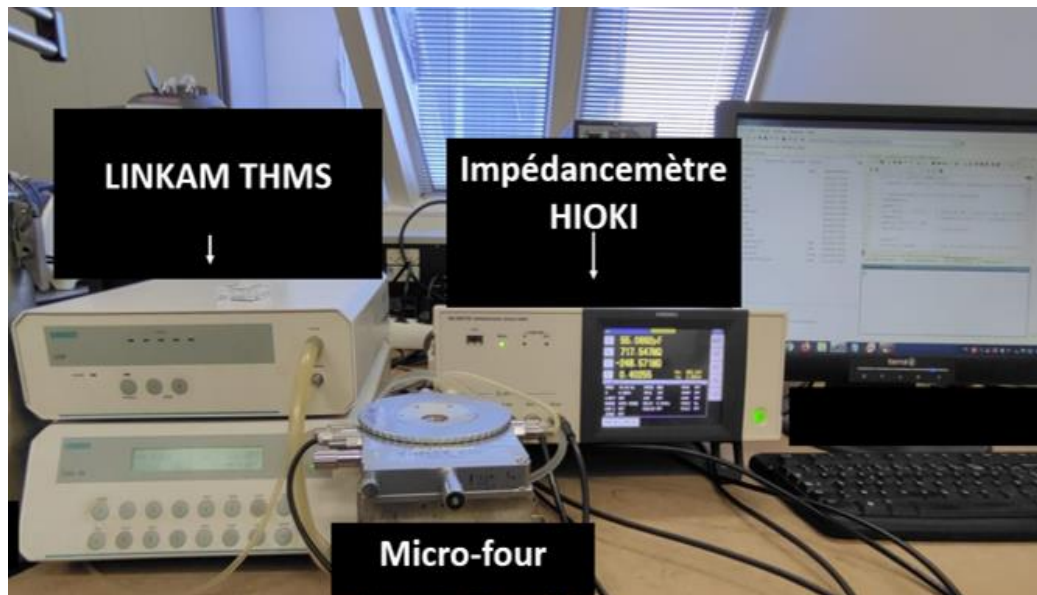


Figure III-13 : Impédancemètre SOLARTRON SI-1260 et la platine LINKAM TS600 (LPMC-Amiens).

III.3.5 Mesures ferroélectrique

La méthode de caractérisation ferroélectrique est basée sur la mesure de la polarisation (P) d'un matériau ferroélectrique en fonction d'un champ électrique externe appliqué (E), à température ambiante ou variable. Cette méthode permet de déterminer l'état électrique du matériau étudié formant un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique $P=f(E)$. Les cycles d'hystérésis polarisation-champ électrique d'un matériau, mesurés à température ambiante, permettent de déterminer la polarisation de saturation (P_s), la polarisation rémanente (P_r) et le champ coercitif (E_C) (champ nécessaire pour supprimer la polarisation). Les mesures réalisées en fonction de la température permettent de suivre l'évolution du caractère ferroélectrique et la détection de la transition de phase ferroélectrique- paraélectrique (FE-PE). Les mesures sont réalisées en utilisant un dispositif Sawyer-Tower [5] (Fig III-14).

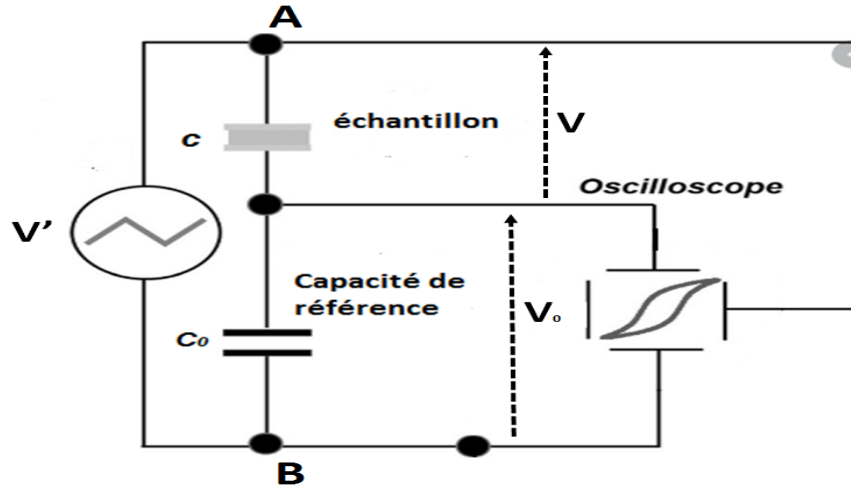


Figure III-14 : Schéma du montage Sawyer-Tower. [3]

Les mesures de polarisation - champ électrique (P-E) se font sur des céramiques sous forme de pastilles (cylindre) de diamètre 6 mm et d'épaisseur variable entre 0.3 à 0.5 mm.

Le montage Sawyer-Tower repose sur un concept simple, la céramique de capacité C placée entre les deux bornes de dispositif (A et B) en série avec une capacité de référence C_0 de très faibles pertes diélectriques, mais de grande capacité $C_0 \gg C$, ($C_0 = 10 \mu F$) de sorte à charger au maximum l'échantillon soumis à une tension électrique V' . Les deux éléments portent la même charge électrique Q . Tant que le déplacement électrique $D = \epsilon_0 E + P$, et comme $\epsilon_0 E \ll P$, nous pouvons écrire :

$$D = P = \frac{Q}{S} = \frac{CV}{S} = \frac{C_0 V_0}{S} \quad (III-20)$$

Avec Q est la charge électrique sur les armatures de la céramique et S la surface des armatures.

On a $V' = V_0 + V$ et $V_0 = \frac{C}{C_0} V$ et comme $C_0 \gg C$ on a $V_0 \ll V$ d'où $V' \approx V$.

Le champ E appliqué sur le matériau ferroélectrique est :

$$E = \frac{V'}{d} = \frac{V}{d} \quad (III-21)$$

Où d est l'épaisseur de la céramique. Finalement $V_0 = f(V')$ est égale $P = f(E)$

Le système utilisé dans notre travail pour cette caractérisation est de type TF Analyser 3000 aixACCT (Fig III-15). La figure montre l'ensemble des équipements utilisés pour mesurer la polarisation en fonction du champ électrique appliqué par l'amplificateur de tension.



Fig. III-15 : Dispositif de mesure du cycle d'hystérésis

III.3.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive et rapide qui étudie les propriétés dynamiques et les transitions de phase structurales. Cette technique est complémentaire aux techniques de diffraction des rayons X, des mesures diélectriques et ferroélectriques. C'est un outil idéal pour étudier des transitions de phase structurales.

La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Dans un solide cristallin, un phonon désigne un quantum de vibrations. Un mode de vibration du cristal de fréquence définie, cède ou gagne de l'énergie par paquet d'énergie $h\nu$. Cette quantité est considérée comme une particule fictive associée à la vibration. Le concept est comparable à celui de la lumière qui se distingue par ces deux aspects corpusculaire et ondulatoire.

Le principe d'un spectromètre Raman est représenté sur le schéma de la *Figure III-16*. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multi canal type CCD). Un faisceau de lumière monochromatique dans la région du visible produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à étudier. L'énergie E_0 de la radiation incidente est donnée par la formule suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0} \quad (III-22)$$

Où : h : constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), ν_0 : fréquence de la radiation incidente

λ_i : longueur d'onde de la radiation incidente et c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

L'échantillon absorbe une grande partie qui se déplace à son travers, cependant une partie de cette lumière est diffusée par l'échantillon. Si la lumière diffusée avec la même fréquence ν_0 que la lumière incidente, la diffusion est appelée diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Ainsi, une très petite partie des photons incidents (typiquement $10^{-6} - 10^{-8}$ environ) se produit à des fréquences différentes de la fréquence incidente. C'est ce qu'on appelle la diffusion Raman (diffusion inélastique) et la diffusion Raman peut être considérée comme un processus à deux photons.

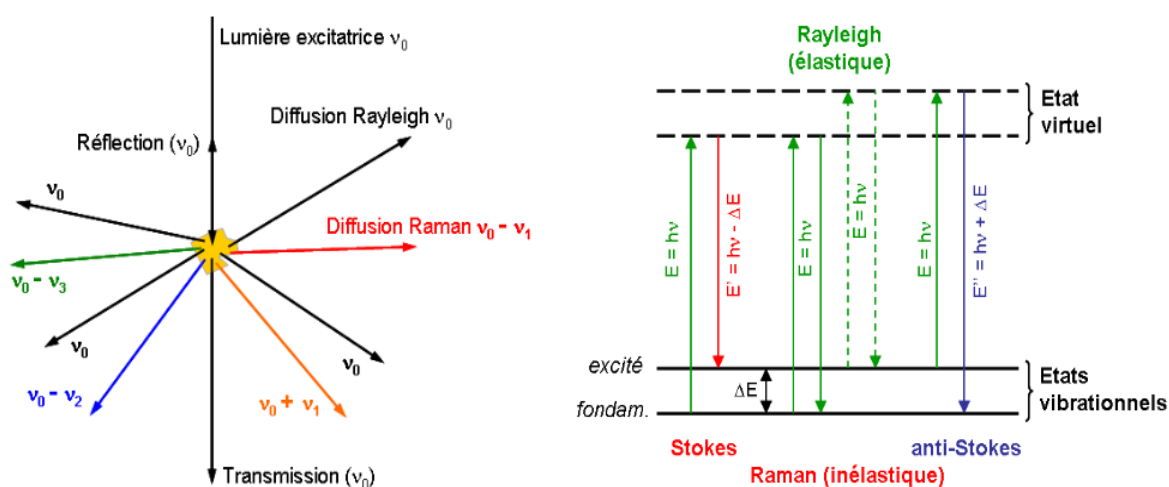


Figure III-16 : illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [6].

Au cours de ce travail les spectres Raman ont été enregistrés à différentes température en fonction de la composition à l'aide d'un spectromètre Micro-Raman Renishaw (*Figure III-17*) équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device). L'échantillon est excité par une radiation laser intense, de longueur d'onde pouvant être choisie dans un domaine assez large. Les lasers Ar-Kr émettent des raies à 488 et 514.5 nm et sont surtout utilisés pour atteindre une résolution optimale avec une puissance de 150 mW. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) de l'Université d'Amiens (France).



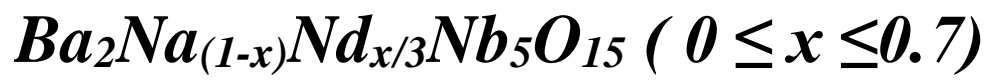
Figure III-17 : Spectromètre type RENISHAW du LPMC

III.4 Références bibliographiques

- [1] A. Boultif and D. Louër, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.*, 24(6) (**1991**) 987-993.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, Program Fullprof, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, version Avril 2008, LLB-LCSIM, (**2008**).
- [3] J. B. Allen and R.F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, (**2001**).
- [4] J. Ross Macdonald and E. Barsoukov. "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications." *History* 1.8 (**2005**) 1-13.
- [5] C. B. Sawyer and C.H. Tower, Rochelle salt as a dielectric. *Phys. Rev.*, 35(3) (**1930**)269.
- [6] B. Gilbert, Spectrométrie Raman. *Notes de cours, Université de Liège* (**2005**).

Chapitre IV

Etude de la solution solide

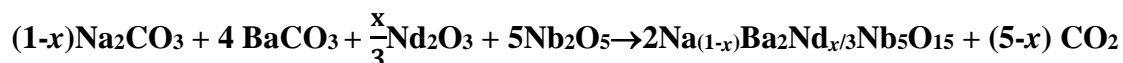


IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'incorporation de Nd³⁺ dans le site de Na⁺ du composé Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) pour voir l'influence de cette substitution sur les propriétés structurales, diélectriques et de stockage d'énergie de la phase mère BNN. Comme nous l'avions mentionné auparavant, les ions sodium Na⁺ occupent les tunnels carrés de coordinance 12 et y provoquent une forte déformation. Notons que le rayon ionique du sodium ($r_{(Na^+)} = 1.32 \text{ \AA}$) est plus grand que celui de Néodyme ($r_{(Nd^{3+})} = 1.27 \text{ \AA}$) [1]. Dès lors, une telle substitution permettrait non seulement de réduire la distorsion dans les tunnels carrés mais aussi d'augmenter le désordre cationique au sein de ce site. Il est important de rappeler ici que les tunnels carrés (comme d'ailleurs les pentagonaux) ne sont pas complètement occupés dans la phase Ba₂NaNb₅O₁₅ (voir chapitre II). Par conséquent, il faut s'attendre qu'une telle substitution influence les propriétés de la phase BNN.

IV.2 Préparations

Toutes les compositions du système sont préparées par la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide comme nous l'avions détaillé dans le chapitre III. Les précurseurs utilisés ont été directement mis en réaction selon l'équation :



Les poudres broyées sont calcinées suivant le cycle thermique présenté dans le chapitre III. Les céramiques de 13 mm de diamètre sont mises en forme et frittées avant les caractérisations selon la procédure indiquée au chapitre III.

IV.3 Analyse microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les échantillons de formule Ba₂Na_{1-x}Nd_{x/3}Nb₅O₁₅. Les micrographies montrent l'évolution de la microstructure et de la morphologie des grains en fonction de l'insertion de l'élément Nd. Comme nous pouvons le distinguer sur les images MEB, le BNN pure (x=0 ; Ba₂NaNb₅O₁₅) montre que les gros grains sont majoritairement dominant (Fig. IV- 1 a). L'incorporation de Nd dans la matrice BNN a induit un changement de la forme du grain. En effet, la taille moyenne des grains semble diminuer et devient plus uniforme lorsque le taux de substitution augmente. C'est ce que l'on

observe pour $x=0.3$ ($\text{Ba}_2\text{Na}_{0.70}\text{Nd}_{0.10}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) Fig. IV- 1 (b)) et $x=0.5$ ($\text{Ba}_2\text{Na}_{0.50}\text{Nd}_{0.16}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) Fig. IV- 1(c)).

Cependant, pour la composition $x=0.7$ ($\text{Ba}_2\text{Na}_{0.30}\text{Nd}_{0.23}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Fig. IV- 1 (d)), montre les grains sont collés avec des faibles joint de grains.

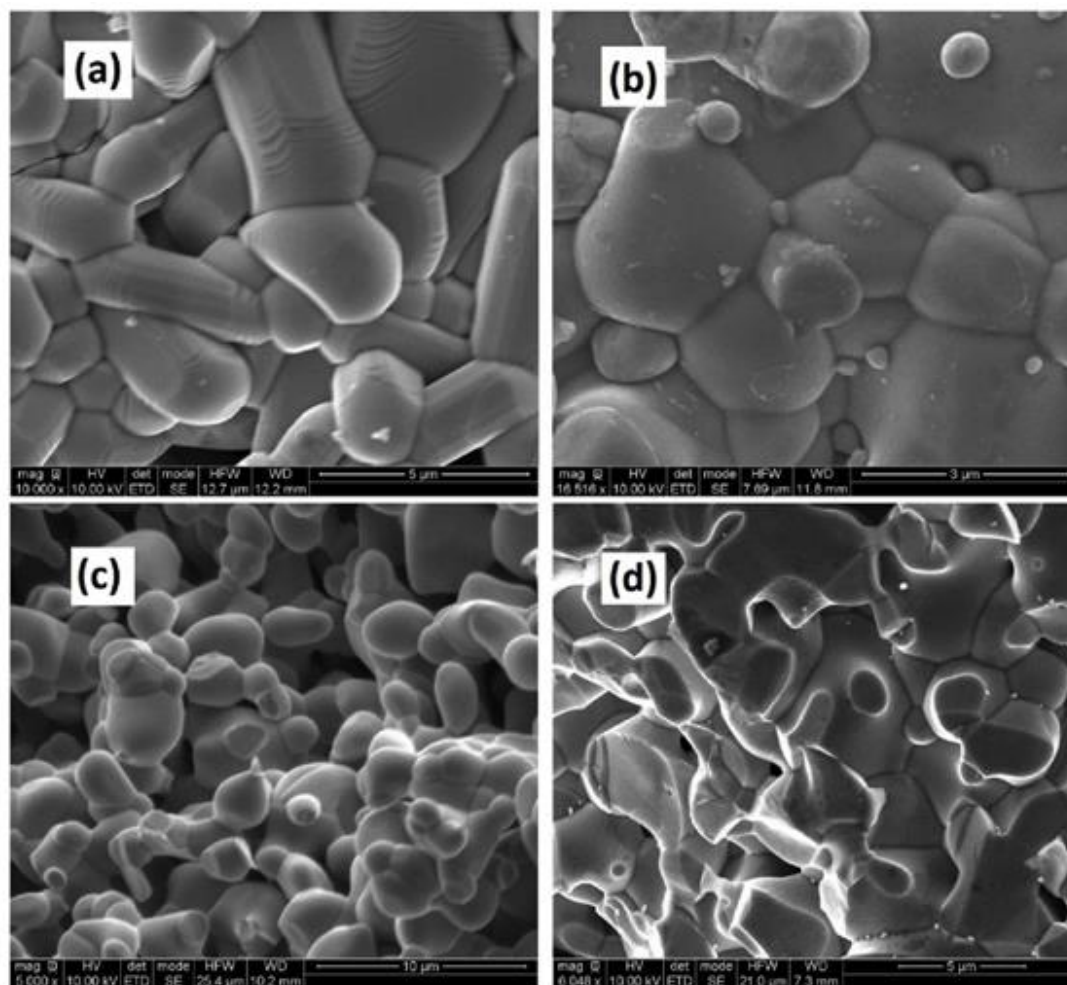


Figure IV-1: Micrographie MEB du système $\text{Ba}_2\text{Na}_{(1-x)}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$: (a) $x=0$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$

IV.4 Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV-2 représente les diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x= 0.3, 0.5$ et 0.7). Les enregistrements ont été réalisés à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre (Brüker D4) avec un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . Pour déterminer l'influence de la présence de Nd^{3+} sur l'évolution des paramètres de la maille cristalline, nous avons entrepris un ajustement de profil

en utilisant le programme Fullprof [2], couplé avec le logiciel Dicvol [3] pour l'indexation des réflexions obtenues. Nous notons que les diagrammes de diffraction correspondant aux compositions $x=0.3$ et $x=0.5$ montrent une seule phase avec une structure de type bronze de tungstène quadratique de groupe d'espace ($P4bm$ N° 100). Aucune phase supplémentaire ou impureté n'ont été détectées pour ces deux compositions. Cependant, pour la composition $x=0.7$, la phase BaNb_2O_6 ($a=12.205(6)$ Å, $b=10.277(5)$ Å, $c=7.864(4)$ Å) a été détectée comme impureté. Au cours de cette analyse par DRX, nous avons constaté qu'il n'y a pas de décalage notable de la position 2θ lors du remplaçant Na^+ par Nd^{3+} . Les paramètres cristallins obtenus après affinement structurale à la température ambiante sont regroupés dans le tableau 1. Comme le montre ce tableau, au fur et à mesure que la quantité de Nd^{3+} augmente, il y a une diminution progressive du paramètre c et du volume de la maille. En revanche, nous observons une augmentation du paramètre a .

D'autre part, pour les trois compositions du système étudié $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, les profils d'ajustement ont été décrits en utilisant la fonction de type pseudo-Voigt afin de minimiser le facteur de fiabilité R . Les diagrammes de rayons X calculés sont ajustés à ceux enregistrés avec un très faible résidu, comme le montre la figure IV-2.

Le tableau IV-1 résume les différentes conditions d'affinement à température ambiante pour les trois compositions. Dans le tableau IV-2, nous regroupons les positions des atomes obtenues après l'acquisition de toutes les étapes de la résolution structurale dans la symétrie quadratique. Pour cela, l'affinement structural a été entrepris en prenant comme modèle le groupe d'espace $P4bm$. Dans ce modèle, les cations Ba^{2+} et $\text{Na}^+/\text{Nd}^{3+}$ sont placés respectivement aux sites $4c$ ($x, x+1/2, z$) et $2a$ ($0, 0, z$) ; les cations Nb^{5+} occupent les sites $8d$ (x, y, z) et $2b$ ($0, 0.5, z$) et les atomes d'oxygène occupent les positions $8d$ (x, y, z), $4c$ ($x, x+1/2, z$) et $2b$ ($0, 0.5, z$). Pour les trois phases étudiées de ce système, les affinements des taux d'occupation de tous les atomes ne montrent aucun écart significatif par rapport à leurs valeurs stœchiométriques. Les distances interatomiques sélectionnées sont répertoriées dans le tableau IV-3.

L'analyse des paramètres cristallographiques affinés révèle que Nb^{5+} est entouré par 6 atomes d'oxygène en configuration octaédrique avec des distances Nb–O comprises entre de 1.93 à 2.06 Å. Les atomes Ba^{2+} et ($\text{Na}^+/\text{Nd}^{3+}$) sont logés respectivement dans les sites $4c$ et $2a$ de coordinences respectifs 15 et 12. La figure IV-3 (a) représente un exemple typique de la projection dans le plan (a, b) de la structure cristalline pour la composition

$\text{Ba}_2\text{Na}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. De même, la figure IV-3 (b) représente la projection en 3D montrant les tunnels de coordinence 15, 12 et 9 formés d'octaèdres partageant les sommets.

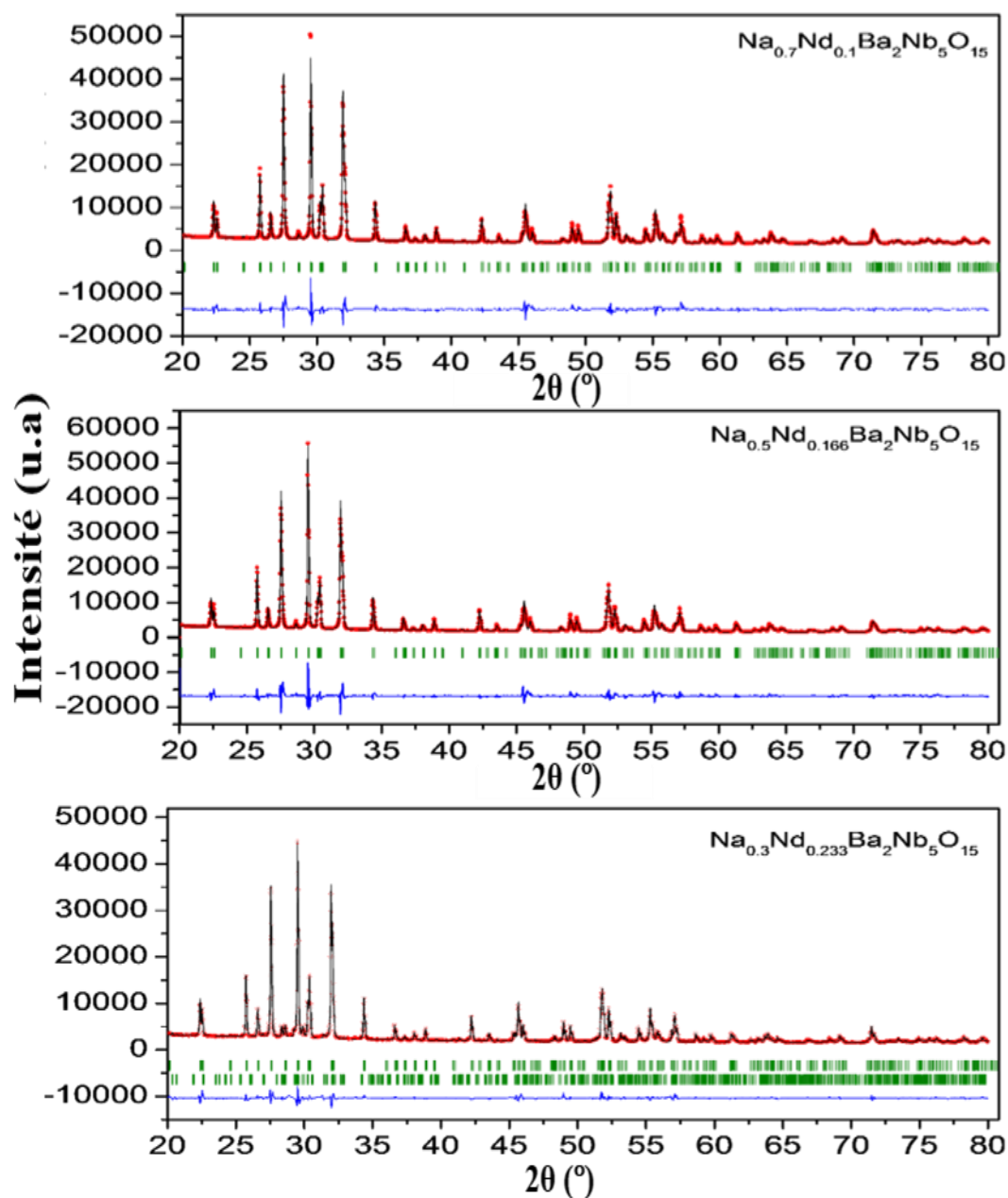


Figure IV-2 : Diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x= 0.3, 0.5$ et 0.7). La composition $\text{Ba}_2\text{Na}_{0.3}\text{Nd}_{0.23}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ montre l'existence de la phase BaNb_2O_6 de symétrie orthorhombique comme impureté ($a= 12.2058$, $b= 10.2776$, $c= 7.8645$). Les symboles représentés par des cercles rouges illustrent les données observées et le trait plein en noir le modèle calculé. Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions des réflexions de Bragg calculées. Le résidu entre les deux diffractogrammes est représenté en bleu (courbe inférieure).

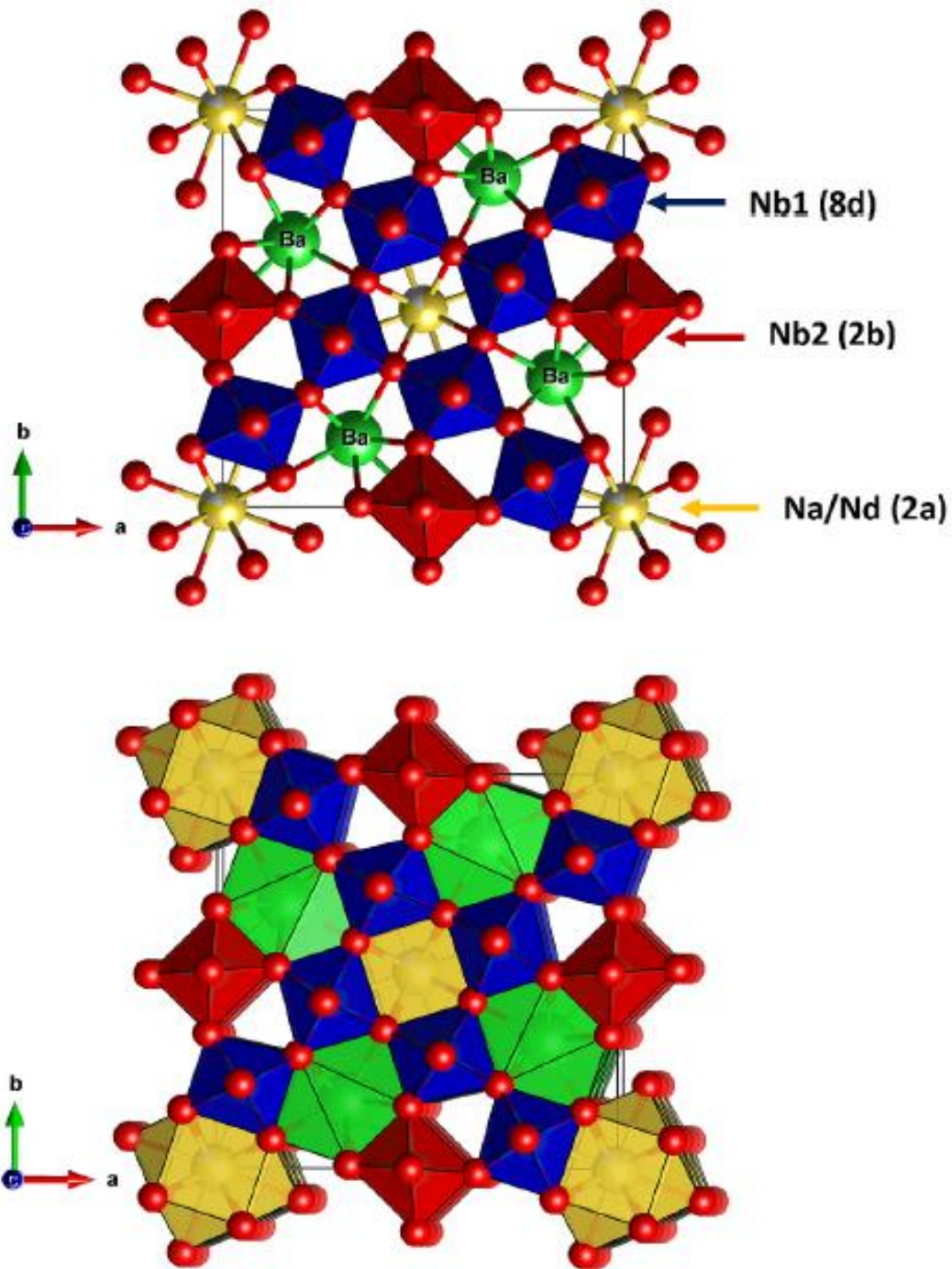


Figure IV-3 : (a) Projection de la structure TTB de la phase $Ba_2Na_{0.7}Nd_{0.1}Nb_5O_{15}$ dans le plan (a, b) ; (b) projection en 3D montrant les occupations des tunnels de sections 15 et 12, alors que ceux de coordinence 9 sont vides.

Chapitre IV : Etude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Na}(1-x)\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 0.7$)

Tableau IV-1 : Détails des conditions d'affinement structural par Rietveld des compositions du système $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

Composition	X=0.3	X=0.5	X=0.7
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P4bm$	$P4bm$	$P4bm$
Z	2	2	2
Paramètres de maille (Å)	$a=b= 12.4606$ (1) $c= 3.9821$ (1)	$a=b= 12.4621$ (7) $c= 3.9783$ (2)	$a=b= 12.4722$ (1) $c= 3.9714$ (1)
Volume	618.302 (2)	617.858 (7)	617.773 (2)
Fonction P-V	0.7162 (3)	0.6531 (7)	0.7621 (5)
Paramètres de Caglioti	$U= 0.1471$ (7) $V=-0.0692$ (5) $W= 0.0144$ (4)	$U= 0.2061$ (9) $V= -0.1050$ (1) $W=0.0204$ (1)	$U= 0.0855$ (4) $V= -0.0437$ (3) $W= 0.0105$ (6)
R_F/R_B	4.38 /5.88	4.88/6.83	2.51/3.50
R_P/R_{wp}	4.75/6.82	5.55/ 8.10	3.33/4.54
cR_P/cR_{wp}	4.75/6.82	5.55/8.10	3.33/4.54

Chapitre IV : Etude de la solution solide Ba₂Na(1-x)Nd_x/3Nb₅O₁₅ (0 ≤ x ≤ 0.7)

Tableau IV-2 : Paramètres structuraux de l'affinement pour Ba₂Na_{1-x}Nd_x/3Nb₅O₁₅ avec P4bm comme groupe d'espace.

	Site	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	B _{iso}	Occupation
<i>x</i> = 0.3	Ba₂Na_{0.70}Nb_{0.10}Nb₅O₁₅ (P4bm)					
Ba	4 <i>c</i>	0.1728 (6)	0.6728 (7)	0.1888 (2)	0.7099 (5)	2
Na/Nd	2 <i>a</i>	0	0	0.1783 (7)	0.7099 (5)	0.7/0.1
Nb1	8 <i>d</i>	0.0738 (7)	0.2094 (6)	0.7027 (5)	0.7099 (5)	4
Nb2	2 <i>b</i>	0.000	0.5	0.6989 (2)	0.7099 (5)	1
O1	8 <i>d</i>	0.0127 (9)	0.6560 (1)	0.7650 (7)	1.9578 (7)	4
O2	8 <i>d</i>	0.0738 (1)	0.8511 (7)	0.6118 (1)	1.9578 (7)	4
O3	8 <i>d</i>	0.0787 (8)	0.2125 (8)	0.2811 (6)	1.9578 (7)	4
O4	4 <i>c</i>	0.2827 (7)	0.7827 (7)	0.7119 (9)	1.9578 (7)	2
O5	2 <i>b</i>	0.000	0.5	0.2712 (6)	1.9578 (7)	1
<i>x</i> = 0.5	Ba₂Na_{0.5}Nb_{0.16}Nb₅O₁₅ (P4bm)					
Ba	4 <i>c</i>	0.1729 (6)	0.6729 (6)	0.2076 (1)	0.7906 (1)	2
Na/Nd	2 <i>a</i>	0	0	0.1900 (4)	0.7906 (1)	0.5/0.166
Nb1	8 <i>d</i>	0.0736 (5)	0.2095 (5)	0.7187 (3)	0.7906 (1)	4
Nb2	2 <i>b</i>	0	0.5	0.7077 (1)	0.7906 (1)	1
O1	8 <i>d</i>	0.0136 (1)	0.6534 (8)	0.7852 (5)	1.2118 (2)	4
O2	8 <i>d</i>	0.0717 (8)	0.8498 (3)	0.6163 (8)	1.2118 (2)	4
O3	8 <i>d</i>	0.0795 (8)	0.2105 (5)	0.3037 (3)	1.2118 (2)	4
O4	4 <i>c</i>	0.2817 (2)	0.7817 (2)	0.7024 (9)	1.2118 (2)	2
O5	2 <i>b</i>	0	0.5	0.2940 (5)	1.2118 (2)	1
<i>x</i> = 0.7	Ba₂Na_{0.30}Nb_{0.23}Nb₅O₁₅ (P4bm)					
Ba	4 <i>c</i>	0.1730 (8)	0.6730 (8)	0.1552 (2)	0.6645 (5)	2
Na/Nd	2 <i>a</i>	0	0	0.0794 (5)	0.6645 (5)	0.3/0.233
Nb1	8 <i>d</i>	0.0740 (3)	0.2086 (3)	0.6672 (1)	0.6645 (5)	4
Nb2	2 <i>b</i>	0	0.5	0.6785 (7)	0.6645 (5)	1
O1	8 <i>d</i>	0.0097 (9)	0.6506 (3)	0.6932 (1)	1.0912 (2)	4
O2	8 <i>d</i>	0.0645 (7)	0.8535 (5)	0.5787 (2)	1.0912 (2)	4
O3	8 <i>d</i>	0.0765 (4)	0.2034 (6)	0.2702 (5)	1.0912 (2)	4
O4	4 <i>c</i>	0.2832 (2)	0.7832 (1)	0.6324 (3)	1.0912 (2)	2
O5	2 <i>b</i>	0	0.5	0.3148 (7)	1.0912 (2)	1

*Tableau IV- 3 : Distances intra-atomiques sélectionnées (Å) dans la série
Ba₂Na_{1-x}Nd_x/3Nb₅O₁₅*

Composition	0.3	0.5	0.7
Site 4c de coordinence 15			
2*Ba—O1	2.846 (3)	2.585 (4)	2.600 (5)
2*Ba—O1	2.846 (4)	3.138 (4)	3.149 (2)
4*Ba—O2	3.242 (4)	3.222 (7)	3.291 (7)
2*Ba—O3	3.413 (3)	3.452 (6)	3.457 (5)
2*Ba—O3	3.169 (2)	3.199 (6)	3.215 (1)
2*Ba—O4	2.945 (5)	2.880 (1)	2.798 (9)
1*Ba—O4	3.067 (5)	3.144 (6)	3.154 (3)
<Ba—O4>	3.0985	3.1031	3.1175
Site 2a de coordinence 12			
8*Na/Nd—O2	2.874 (2)	2.876 (8)	2.816 (4)
4*Na/Nd—O3	2.847 (3)	2.775 (9)	2.720 (5)
<Na/Nd—O>	2.8651	2.8431	2.7841
Site 8d de coordinence 6			
Nb1—O1	1.937 (3)	1.966 (6)	2.058 (9)
Nb1—O2	1.955 (4)	1.944 (9)	2.007 (2)
Nb1—O2	2.045 (4)	1.978 (7)	1.899 (7)
2*Nb1—O3	1.991 (8)	1.989 (4)	1.987 (1)
Nb1—O4	2.024 (8)	1.970 (1)	2.000 (6)
<Nb1—O>	1.991	1.973	1.990
Site 2b de coordinence 6			
4*Nb2—O1	1.988 (8)	2.036 (8)	1.903 (1)
2*Nb2—O5	1.991 (1)	1.989 (1)	1.985 (7)
<Nb2—O>	1.989	2.021	1.931

IV.5 Analyse par spectroscopie Raman

A température ambiante, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ est orthorhombique ($C2v$) avec huit motifs par maille élémentaire, par conséquent, il y a 552 modes normaux. La phase ferroélectrique à haute température est quadratique ($P4bm$) avec probablement deux motifs par maille primitive avec 138 modes normaux [4]. Dans notre cas, l'étude structurale a montré que les sites A sont occupés par deux cations différents Na^+ et Nd^{3+} alors que les cavités A' ne sont remplies que par Ba^{2+} . En outre, tous les sites C sont totalement vides tandis que B et B' sont occupés par Nb. Le nombre de modes pourrait être réduit à 120 modes Raman actifs. La représentation irréductible associée au groupe de points correspondant $4mm$ dans ce cas est donnée par :

$$\Gamma_{(vibr)} = 19A_1 + 14B_1 + 18B_2 + 35E \quad (IV-1)$$

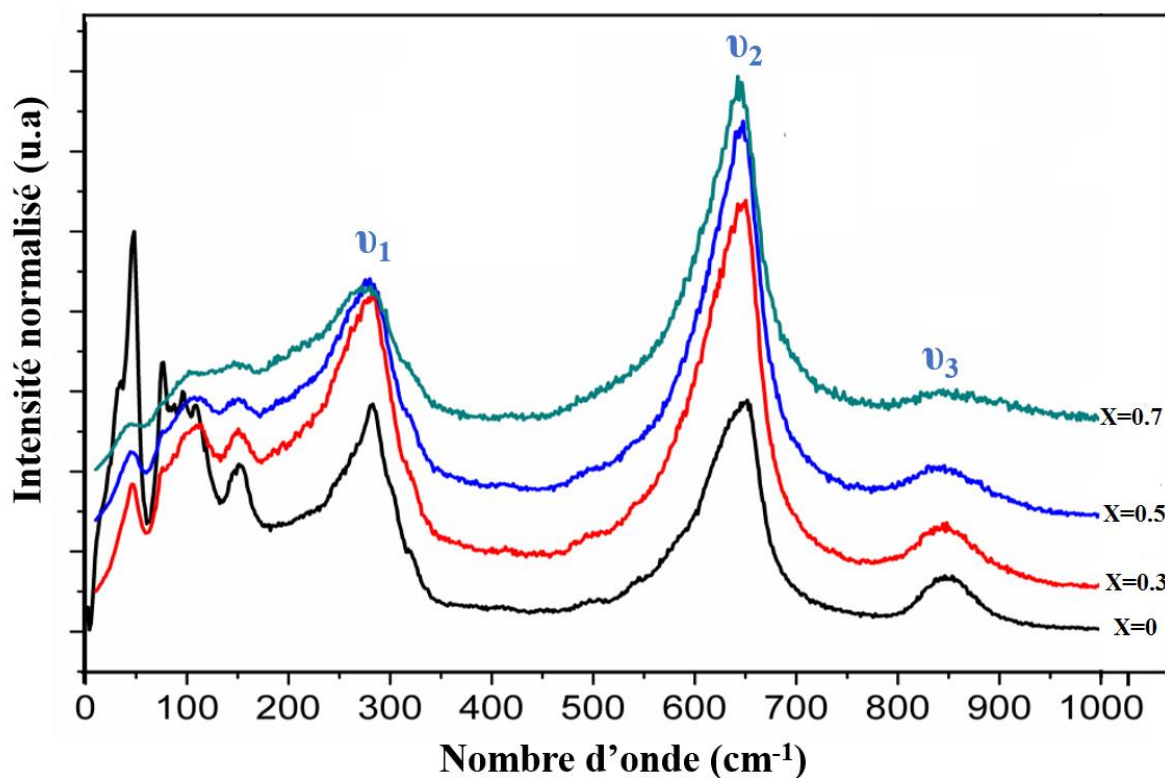


Figure IV-4: Spectres Raman à température ambiante des compositions $Ba_2Na_{(1-x)}Nd_x/3Nb_5O_{15}$

La figure IV-4 présente les résultats obtenus à température ambiante. Nous distinguons trois bandes caractéristiques des vibrations de l'octaèdre $[NbO_6]^{7-}$ situées à $270(\nu_1)$, $650(\nu_2)$ et $850(\nu_3)$ cm^{-1} [5-8]. L'élargissement inhomogène des raies peut être attribué à un désordre structural résultant du chevauchement de différents modes de vibration Raman. Les bandes (ν_1) et (ν_2) originaires de $A_1(z)$ (bandes optiques transversales) sont assignées respectivement aux

modes de vibration de flexion O-Nb-O et d'étirement Nb-O [6]. A. Bodou et J. Sapriel [9] ont rapporté que la bande (ν_3) est attribuée au mode optique longitudinal (LO) associé au mode de vibration interne des octaèdres d'oxygène. De toute évidence, l'influence de l'introduction de Nd^{3+} est clairement visible dans la région inférieure à 200 cm^{-1} . Le mode intense observé pour le BNN à 48 cm^{-1} , diminue avec l'introduction de Nd^{3+} . En outre, les modes observés pour BNN à 76, 95 et 108 cm^{-1} , se superposent en une large bande avec l'incorporation progressive de Nd^{3+} . Un tel comportement est compatible avec les résultats rapportés par I. Noiret et al [10] et corrobore notre étude structurale.

IV.6 Etude des propriétés diélectriques

La figure IV-5 représente les variations thermiques de la constante diélectrique $\epsilon'_r(T)$ et des pertes diélectriques à trois fréquences différentes (10 kHz, 100 kHz, 1 MHz) pour les trois compositions étudiées. L'examen des graphes obtenues nous a permis de remarquer que $\epsilon'_r(T)$ présente une seule anomalie diélectrique pour chaque composition, compatible avec une transition de phase généralement attribuée à une transformation ferroélectrique-paraélectrique. Aucun comportement relaxeur clair n'a pu être détecté à partir de ces graphes. Les encarts de ces figures présentent un exemple de variation de la permittivité diélectrique en montée et en descente de la température à une fréquence sélectionnée de 10 kHz. La présence d'une hystérésis laisse penser que les matériaux étudiés sont des ferroélectriques classiques.

Nous rappelons ici que pour la phase mère BNN, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique apparaîtrait à 580°C , alors que des phases incommensurables apparaissent entre 270°C et 300°C [11]. Comme on peut le constater, l'incorporation de Nd^{3+} dans la matrice BNN ne montre qu'une seule transition. Ce résultat laisse penser que la présence de Nd^{3+} dans la matrice BNN supprime les phases incommensurables et stabilise la phase quadratique. Cette conclusion est en bon accord avec les travaux de G. Foulon et collaborateurs [12]. En outre, nous relevons que la température (T_c) dépend du taux de Nd^{3+} incorporé. En effet, elle passe de 475°C pour $x=0.3$ à 420°C pour $x=0.5$. Cependant, pour $x=0.7$ et d'une manière inattendue, une augmentation brutale de la valeur de la constante diélectrique accompagnée d'une chute de T_c jusqu'à 180°C ont été constatées. Nous pensons qu'un tel comportement pourrait être lié à la présence de la phase secondaire BaNb_2O_6 comme impureté. En effet, la présence de cette phase peut jouer un rôle clé dans l'amélioration de la microstructure donc de la densité de la céramique (facteur important pour l'amélioration des propriétés diélectriques). En outre, l'effet

bénéfique de cette phase secondaire pourrait également être imputé aux propriétés intrinsèques de BaNb_2O_6 . En fait, il est rapporté que les deux phases polymorphes de BaNb_2O_6 , hexagonales et orthorhombiques, présentent de bonnes propriétés diélectriques (aussi ferroélectriques) prometteurs pour les applications dans le domaine des microondes [13].

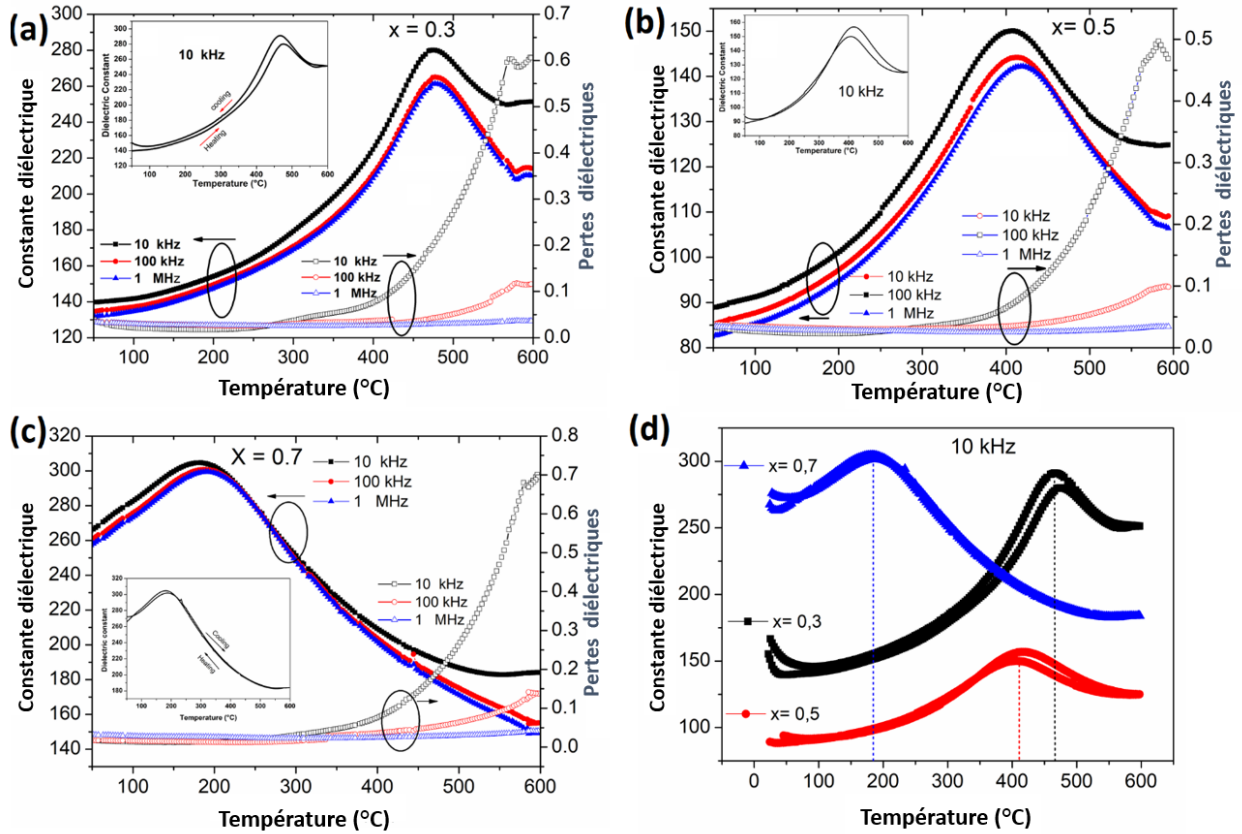


Figure IV-5 : Dépendance en température de la constante diélectrique et des pertes diélectriques de $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ à différentes concentrations de Nd : (a) $x=0.3$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.7$; (d) comparaison de la constante diélectrique des trois échantillons à 10 kHz. Les encarts de ces figures présentent un exemple de variation de la permittivité diélectrique en monté et en descente de la température à une fréquence sélectionnée de 10 kHz.

IV.7 Approche de la transition de phase par spectroscopie Raman

Rappelons que les mesures précédentes ont montré que l'anomalie diélectrique observée est attribuée à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Les transitions sont toutes situées à haute températures avec un comportement différent pour la composition $x=0.7$. Nous avons choisi les compositions 0.5 et 0.7 pour approcher les transitions de phases par spectroscopie Raman dans le système $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

La figure VI-6 montre la variation thermique des spectres Raman enregistrés pour $x=0.5$ dans la plage de température (25 - 550 °C). Comme on peut le voir sur ces spectres, un élargissement des modes Raman se manifeste avec l'augmentation de la température, signature de l'augmentation du désordre au sein de la matrice. La même observation a été rapportée par Y. Amira et al. dans un système équivalent de structure TTB [14]. De plus, nous remarquons que les positions des modes ν_1 et ν_2 montrent un décalage de position vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température. En outre, les modes situés aux basses fréquences sont dépendants de la température. En effet, comme le montre la figure IV-6b, ces modes fusionnent et semblent disparaître avec l'augmentation de la température entre (440–540°C). Simultanément, nous observons la disparition de la bande (ν_3) développée vers 840 cm^{-1} . Un tel comportement est compatible avec la transition de phase mise en évidence par l'étude diélectrique dans cette gamme de température.

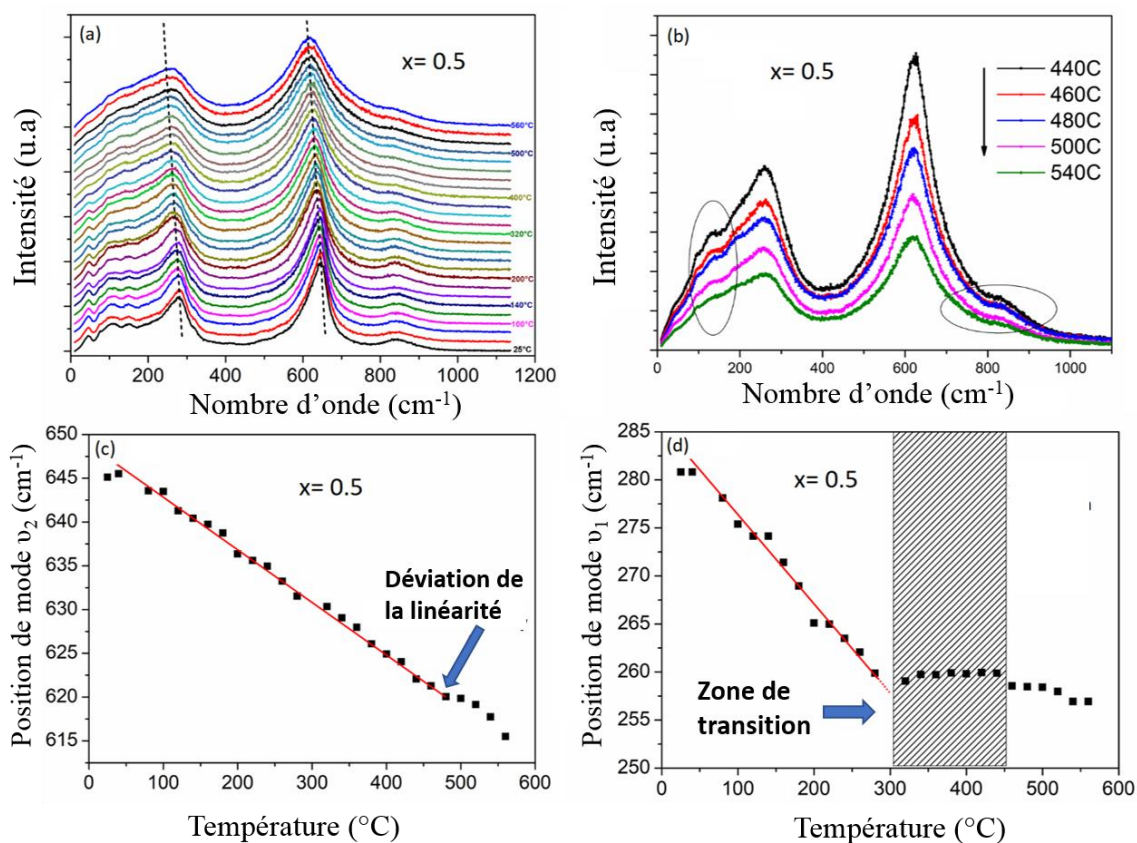


Figure IV-6 : (a) Variation thermique des spectres Raman de $\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.166}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.5$), les lignes verticales servent de guide aux yeux pour montrer le décalage des modes. (b) Zoom des spectres montrant les changements dans la zone de transition de phase. (c) Variation de la position du mode ν_2 en fonction de la température montrant un écart par rapport à la linéarité dans la zone T_c . (d) Variation de la position du pic du mode ν_1 en fonction de la température montrant un écart par rapport à la linéarité dans la zone T_c .

De plus, la variation thermique de la position du pic (nombre d'onde du pic) de ν_1 et ν_2 montre également un écart significatif par rapport à la linéarité dans la zone de transition de phase, comme le montrent les figures IV-6 (c) et (d). Ces résultats constituent un support supplémentaire de l'existence de la transition de phase déjà mise en évidence par les mesures diélectriques. Sur la figure IV-7, nous représentons la variation du spectre Raman pour la composition $x=0.7$ en fonction de la température. Rappelons qu'avec l'augmentation de la teneur en Nd^{3+} , les modes situés à basse nombre d'onde se chevauchent à la température ambiante en de larges bandes, ce qui rend difficile le suivi de leurs positions avec l'augmentation de la température. Ainsi, nous ne nous intéressons qu'au mode ν_2 centré autour de 650 cm^{-1} , qui semble être le plus approprié pour sonder la transition de phase dans cette composition ($x=0.7$). La variation de la position du pic du mode ν_2 est tracée sur la figure IV-7b. La position semble ne pas changer considérablement jusqu'à 120°C , puis une diminution brutale est détectée jusqu'à 180°C , suivie d'une stabilisation de la position du pic. Ce comportement typique est observé exactement dans la zone de transition de phase qui s'accorde bien avec l'étude diélectrique où la température (T_c) est relevée dans cette zone de changement de pente

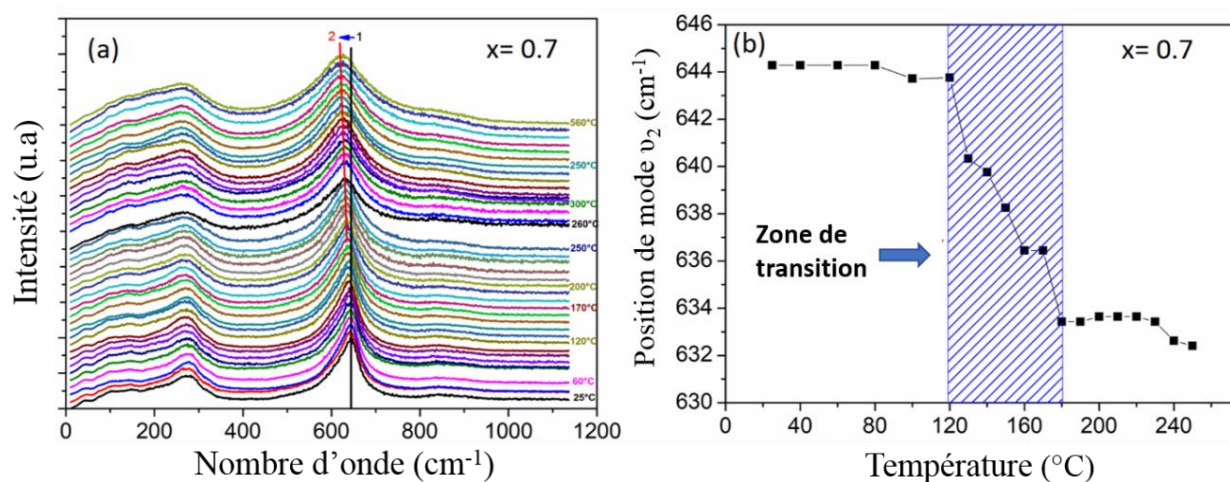


Figure IV-7 : Variation du spectre Raman en fonction de la température pour $Ba_2Na_{0.30}Nb_{0.23}Nb_5O_{15}$ ($x=0.7$), les lignes sont des guides pour les yeux ;(b) Variation de la position du pic du mode ν_2 en fonction de la température montrant un écart par rapport à la linéarité dans la zone T_c .

IV-8 Propriétés ferroélectriques et de stockage d'énergie

La figure IV-8 montre les boucles d'hystérésis (PE) représentant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, pour les trois compositions du système étudié. Les mesures sont effectuées à la température ambiante et à différentes fréquences (1 ; 10 et 100 Hz).

L'évolution non linéaire sous forme d'un cycle d'hystérésis (PE), indique que ces matériaux sont bien dans leur état ferroélectrique classique à la température ambiante. La saturation des cycles obtenus n'est pas atteinte. En générale, pour arriver à saturer les boucles PE des structures TTB, il faut appliquer un champ très élevé ce qui n'était pas possible avec notre dispositif expérimental de mesure. Cependant, ce résultat d'étude ferroélectrique est en bon accord avec notre étude diélectrique. En effet ces deux études confirment le caractère ferroélectrique classique de nos céramiques.

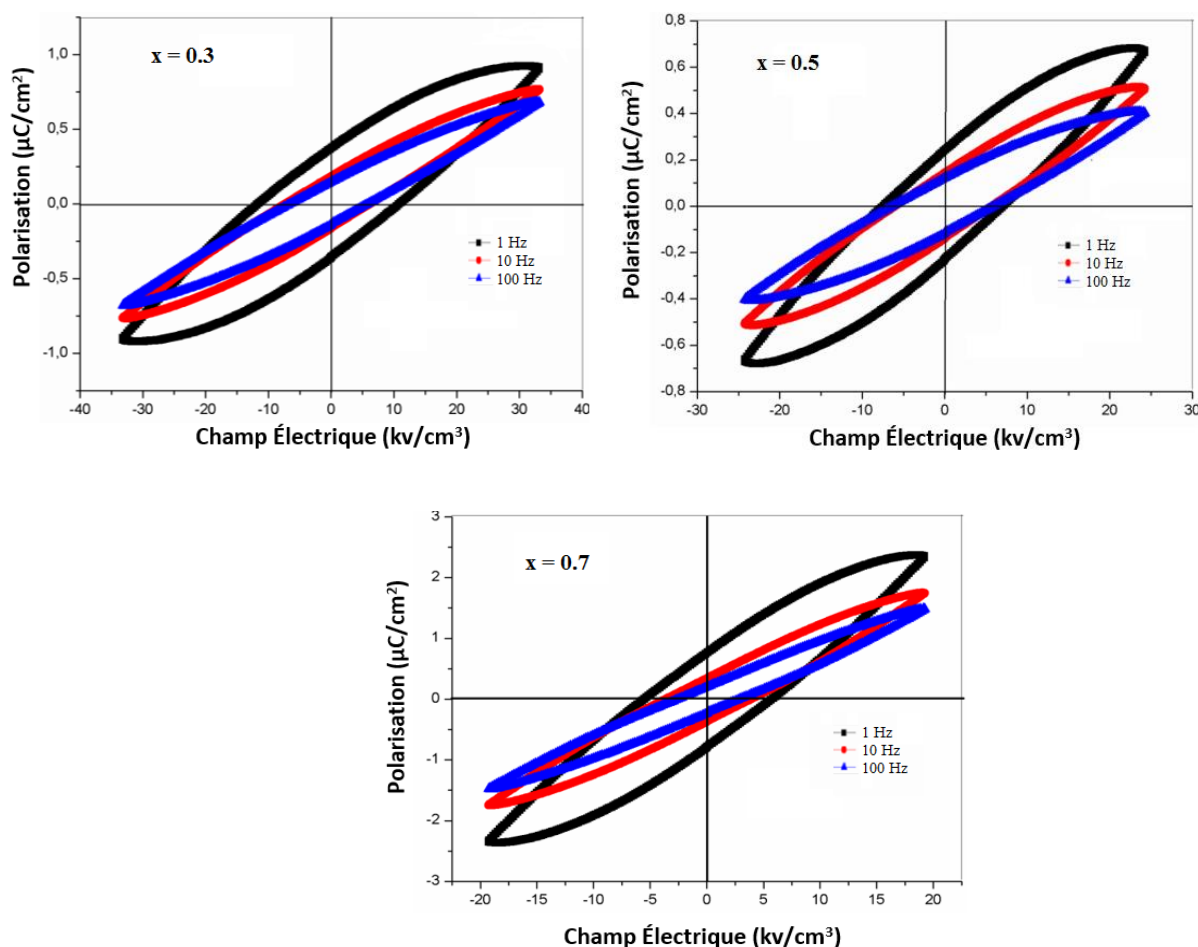


Figure IV-8 : Variation des cycles d'hystérésis PE à différentes fréquences pour les céramiques de compositions $\text{Ba}_2\text{Na}_{(1-x)}\text{Nd}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés au calcul de la densité de stockage d'énergie dans nos échantillons. Nous rappelons que cette densité est égale à l'aire comprise entre l'axe horizontal de polarisation saturée et les boucles hystérésis, en utilisant l'équation suivante :

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (IV-2)$$

En revanche, il existe une partie d'énergie stockée non récupérable exprimée par :

$$W_{loss} = \int_{-P_r}^{P_r} E dP \quad (IV-3)$$

Où W_{rec} représente l'énergie récupérable ou stockée, E est le champ électrique appliqué, P_{max} est le maximum de polarisation et P_r est la polarisation résiduelle.

L'efficacité énergétique est un paramètre important qui peut être évalué à l'aide de l'équation :

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100 \quad (IV-4)$$

La figure IV-9 montre les boucles d'hystérésis P - E du Ba₂(Na_{1-x}Nd_{x/3})Nb₅O₁₅ ($x = 0..3, 0.5$ and 0.7) à température ambiante sous un champ électrique maximal de 31.5 KV/cm, que nous pouvons atteindre par notre dispositif expérimental. Malheureusement avec ce champ faible, nous n'avons pas réussi à atteindre la saturation des cycles P - E . Néanmoins, nous avons essayé de calculer les propriétés de stockage d'énergie, dans de telles conditions, et de voir l'influence de l'introduction de Nd³⁺ sur cette propriété.

Dans le tableau IV-4, nous avons rassemblé les résultats obtenus. Comme nous pouvons le constater, W_{rec} augmente progressivement avec la composition ainsi que W_{loss} . La composition avec une faible quantité de Nd³⁺ ($x=0.3$) présente une perte plus faible et une efficacité suffisante par rapport aux autres compositions.

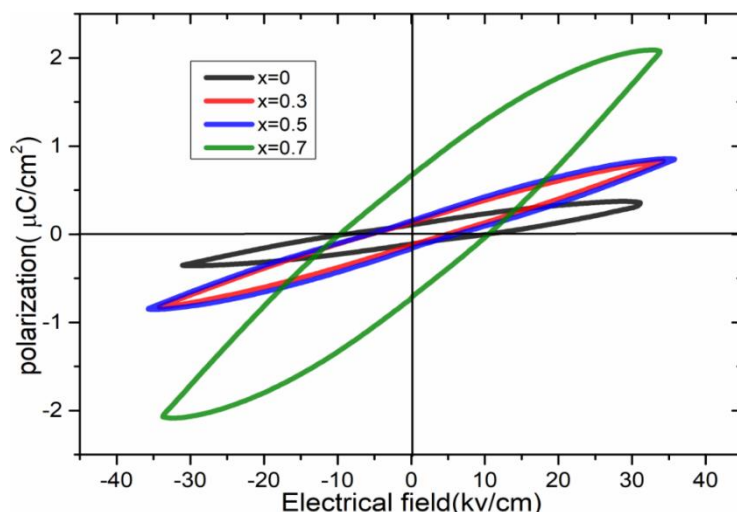


Figure IV-9 : Boucle d'hystérésis P-E à température ambiante de $Ba_2(Na_{1-x}Nd_x)/3Nb_5O_{15}$ céramique enregistrée à 10 Hz. La phase mère BNN est donnée à titre de comparaison.

Tableau IV-4 : Comparaison des valeurs des paramètres de stockage d'énergie obtenues dans notre travail avec quelques données bibliographiques.

Composition	E (kV /cm)	W_{rec} (mJ.cm ⁻³)	W_{loss} (mJ.cm ⁻³)	η (%)	Refs
$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	8.75	10.40	6.96	59.90	[15]
$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	7.77	10.61	6.06	63.65	[15]
$Ba_{0.975}La_{0.017}(Zr_{0.05}Ti_{0.90})Sn_{0.05}O_3$	12	65	43.33	60	[16]
$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	6.5	14	3.5	80	[17]
$25Bi_2O_3$ - $25BaO$ - $200P_2O_5$ - $97.5BaTiO_3$	15	6.9	2.6	72.58	[18]
$75Bi_2O_3$ - $75BaO$ - $600P_2O_5$ - $92.5BaTiO_3$	15	2.3	3.1	42.27	[18]
$2BaO$ - $0.5Na_2O$ - P_2O_5 - $2Nb_2O_5$ - $0.2WO_3$	90	16.6	2.6	86.39	[19]
$BaTiO_3$	25	87	85	50.6	[20]
$BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$	50	218	84	72	[21]
$BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	30	500	--	--	[22]
$Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$	80	190	0.37	33.92	[23]
$BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$	CS 40	120	56.47	68	[24]
	SPS 170	510	188	73	
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ (x=0)	31.5	3.1	6	34.13	Ce travail
$Ba_2(Na_{0.7}Nd_{0.1})Nb_5O_{15}$ (x=0.3)	31.5	8	4.9	61.66	Ce travail
$Ba_2(Na_{0.5}Nb_{0.166})Nb_5O_{15}$ (x=0.5)	31.5	7	6.6	51.14	Ce travail
$Ba_2(Na_{0.3}Nd_{0.233})Nb_5O_{15}$ (x=0.7)	31.5	15.1	30.2	33.41	Ce travail

IV.9 Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'influence de la substitution du Sodium par le Néodyme dans la matrice $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

L'étude par microscopie électronique a montré que la microstructure change avec l'incorporation de Nd^{3+} .

L'étude par DRX a permis de suivre le changement structural en fonction de la composition en Nd^{3+} à la température ambiante. Nous avons remarqué que la structure ne change pas et que les trois compositions étudiées cristallisent dans une structure de type bronze oxygéné de tungstène quadratique (TTB). Il s'est avéré alors que la présence de Nd^{3+} dans la matrice BNN stabilise la phase de symétrie tétragonale au détriment de la phase orthorhombique.

Les investigations menées par spectroscopie Raman à la température ambiante a confirmé la structure tétragonale avec l'apparition d'une structure désordonnée.

L'étude des mesures diélectriques a montré que la présence de Nd^{3+} dans le réseau hôte $BaNaNb_5O_{15}$ induit la suppression des transitions de phases incommensurables. De plus, seule la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique a été observée et celle-ci diminue avec l'augmentation de la concentration de Nd^{3+} . Cependant, la composition $x=0.7$ a montré un comportement inattendu avec une dépression de T_C et une augmentation de la valeur de la constante diélectrique. Ce comportement nous l'avons associé à la présence d'une phase secondaire $BaNb_2O_6$ connue par ses propriétés diélectriques intéressantes.

Nous avons également suivi la transition de phase par la spectroscopie Raman en fonction de la température, pour les deux compositions $x=0.5$ et $x=0.7$. Les résultats obtenus corroborent l'existence des transitions de phases mises en évidence par les mesures diélectriques.

Le caractère ferroélectrique des céramiques $Ba_2Na_{1-x}Nd_x/3Nb_5O_{15}$ a été confirmé par la mesure de cycle d'hystérésis $P-E$. Cependant, les boucles d'hystérésis obtenues sont insaturées avec une faible polarisation. Nous avons quand même calculé l'énergie récupérable (W_{rec}), la densité énergétique perdue (W_{loss}) et le rendement (η) obtenus à partir de ces boucles $P-E$ pour évaluer l'influence de la substitution de Na^+ par Nd^{3+} dans les tunnels carrés. Les valeurs trouvées sont faibles, néanmoins nous avons démontré que la présence de Nd^{3+} améliore les propriétés de stockage d'énergie en comparaison avec la matrice mère BNN.

IV.10 Références bibliographies

- [1] R. D. Shannon “Revised effective ionic radii and systematic studies of inter atomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*32 (1976) 751-767.
- [2] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, *J. Mater. Sci. Forum*, 378-381 (2001) 118-123.
- [3] A. Boulfif and D. Louër, “Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method,” *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987-993.
- [4] L. C. Bobb, I. Lefkowitz and L. Muldower, Raman spectra of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, *Ferroelectrics* 2 (1971) 217.
- [5] R. Clarke and D. Siapkias, Temperature-dependent Raman spectra of ferroelectric potassium strontium niobate, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 (1975) 377.
- [6] G. Burns, J. D. Axe and D. F. O’Kane, Raman measurements of $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and related ferroelectrics, *Solid State Commun.*, 7 (1969) 933.
- [7] H. R. Xia, H. Yu, H. Yang, K. X. Wang, B. Y. Zhao, J. Q. Wei, J. Y. Wang and Y. G. Liu, Raman and infrared reflectivity spectra of potassium lithium niobate single crystals *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14892.
- [8] H.R. Xia, L.X. Li, H. Yu, X.L. Meng, L. Zhu and L.J. Hu, Raman and infrared spectra of Nd-doped barium sodium niobate crystals *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 901.
- [9] A. Boudou and J. Sapriel, Raman-scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. I. $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and related crystals, *Phys. Rev. B* 21(1980) 61.
- [10] I. Noiret, J. Schamps, J. Lamiot, G. Boulon and A. Brenier, Phase transitions in the 5 at% Nd^{3+} -doped $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ self-doubling laser crystal, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104110.
- [11] J. Ravez, A. Perron-Simon and P. Hagenmuller, Les phases de structure ”bronzes de tungstène quadratiques” : règles cristallographiques, relations entre propriétés ferroélectriques et distorsions structurales *Ann. Chim* 1, (1976) 251.
- [12] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, M.T. Chohen-Adad, M. Boudeulle and G. Boulon, Nonlinear single-crystal fibers of undoped or Nd^{3+} -doped niobates: growth by LHPG, spectroscopy and second harmonic generation, *Opt. Mater.*,8 (1997) 65.
- [13] D.W. Kim, H.B Hong, K. Shong, C.K. Kim and D.J. Kim. The Reversible Phase Transition and Dielectric Properties of BaNb_2O_6 Polymorphs. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(10R)(2002) 6045.
- [14] Y. Amira, Y. Gagou, A. Menny, D. Mezzane, A. Zegzouti, M. Elaatmani and M. El Marssi, Structural and Raman properties of the tetragonal tungsten bronze ferroelectric $\text{Pb}_{2(1-x)}\text{K}_{1+x}\text{Gd}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, *Solid State Commun.*, 150 (2010) 419.

- [15] H. Mezzourh, S. Belkhadir, D. Mezzane, M. Amjoud, E. Choukri, A. Lahmar, et al., Enhancing the dielectric, electrocaloric and energy storage properties of lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics prepared via sol-gel process, *Phys. B Condens. Matter* 603 (2021) 412760.
- [16] S. Smail, M. Benyoussef, K. Taïbi, N. Bensemme, B. Manoun, M. El Marssi and A. Lahmar, Structural, dielectric, electrocaloric and energy storage properties of lead free Ba_{0.975}La_{0.017}(Zr_xTi_{0.95-x})Sn_{0.05}O₃ (x = 0.05; 0.20) ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020) 123462.
- [17] Z. Hanani, D. Mezzane, M. Amjoud, A. Razumnaya, S. Fourcade, Y. Gagou, K. Hoummada, M. E. Marssi and M. Goune, Phase transitions, energy storage performances and electrocaloric effect of the lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.10}Ti_{0.90}O₃ ceramic relaxor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30(7) (2019) 6430-6438.
- [18] E. Haily, L. Bih, A. El Bouari, A. Lahmar, M. El-Marssi and B. Manoun. Effect of BaO–Bi₂O₃–P₂O₅ glass additive on structural, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 241(2020)122434.
- [19] A. Ihyadn, A. Lahmar, D. Mezzane, L. Bih, A. Alimoussa, M. Amjoud, M El Marssi and I.A Luk'yanchuk, Structural, electrical and energy storage properties of BaO–Na₂O–Nb₂O₅–WO₃–P₂O₅ glass-ceramics system, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 115203.
- [20] T. Wang, X. Wei, Q. Hu, L. Jin, Z. Xu and Y. Feng. Effects of ZnNb₂O₆ addition on BaTiO₃ ceramics for energy storage, *Mater. Sci. Eng. B.* 178 (2013) 1081-1086.
- [21] T. Badapanda, S. Chatterjee, A. Mishra, R. Ranjan and S. Anwar, Electric field induced strain, switching and energy storage behaviour of lead-free Barium Zirconium Titanate ceramic. *Phys. B: Condens. Matter.* 521 (2017) 264-269
- [22] Y. Zhang, Y. Li, H. Zhu, Z. Fu and Q. Zhang, Sintering temperature dependence of dielectric properties and energy-storage properties in (Ba,Zr)TiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 514-518.
- [23] M. Zannen, J. Belhadi, M. Benyoussef, H. Khemakhem, K. Zaidat, M. El Marssi and A. Lahmar, Electrostatic energy storage in antiferroelectric like perovskite. Superlattices Microstruct. 127 (2019) 43-48.
- [24] B. Liu, Y. Wu, YH. Huang, KX. Song and YJ. Wu, Enhanced dielectric strength and energy storage density in BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃ ceramics via spark plasma sintering, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 4511-4517.

Chapitre V

Etude de la solution solide



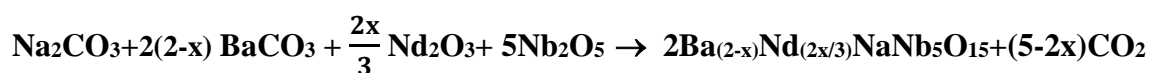
V.1 Introduction

Rappelons que la formule chimique générale de la structure TTB peut s'écrire sous la forme $(A)(A')_2C(B)(B')_4O_{15}$ (A = site de coordinence 12 ; A' site de coordinence 15 ; C site de coordinence 9 ; B et B' sites de coordinences 6). Dans le chapitre IV précédent, nous nous sommes intéressés à l'incorporation de Nd^{3+} dans le site de Na^+ (site A de composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$). Dans le chapitre 5 présent, nous nous intéressons également à l'introduction de Nd^{3+} mais dans le site de Ba^{2+} (site A' du composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$). Cette opération est effectuée pour voir l'influence de la substitution de Ba^{2+} par Nd^{3+} sur les propriétés structurales, diélectriques et de stockage d'énergie de la phase mère $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Dans le but d'évaluer l'effet de la distribution cationique, notamment Nd^{3+} , sur les propriétés physico chimiques des Bronzes de tungstène Quadratique, nous nous sommes intéressés aussi dans ce chapitre à la substitution du Baryum par le Néodyme dans les sites pentagonaux de coordinence 15, et de voir l'influence de cette substitution sur les propriétés structurales et physico-chimique de la phase mère $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

V.2 Préparations

Les céramiques ferroélectriques de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ont été élaborées en utilisant la réaction à l'état solide présentée précédemment. Les précurseurs utilisés sont les oxydes Nb_2O_5 , Nd_2O_3 et les carbonates Na_2CO_3 et BaCO_3 . L'ensemble est mis en réaction selon l'équation stœchiométrique suivante :



Avant les caractérisations, les poudres sont broyées puis calcinées suivant le cycle thermique présenté dans le chapitre III. Par suite, les céramiques de 12 mm de diamètre sont mises en forme et frittées selon la procédure indiquée au chapitre III.

V.3 Analyse par microscope électronique à balayage

L'analyse des micrographies obtenues nous a permis de suivre la morphologie des grains constituant les céramiques étudiées et de les comparer pour déterminer l'influence de la présence de Nd^{3+} . Comme le montre la figure V-1, la phase correspondante à $x = 0.3$ est formée majoritairement par des grains de forme sphérique. L'introduction de Nd^{3+} induit progressivement le changement de la forme ainsi que de la taille des grains. C'est ainsi que pour

$x=0.5$, nous observons l'apparition des grains de forme carrée. Cependant, pour la composition $x= 0.7$, des formes carrées et rectangulaires sont observées et la microstructure est complètement changée. En outre, une diminution de la taille des grains, une homogénéité de distribution ainsi qu'une très haute densité sont aussi observables. Par ailleurs, aucun changement notable ne peut être distingué entre les microstructures de $x= 0.7$ et celles des compositions $x= 1$. Cependant, le changement radical de la microstructure observée à partir de $x= 0.7$, laisse penser qu'un changement structural peut avoir lieu à partir de cette concentration en Néodyme.

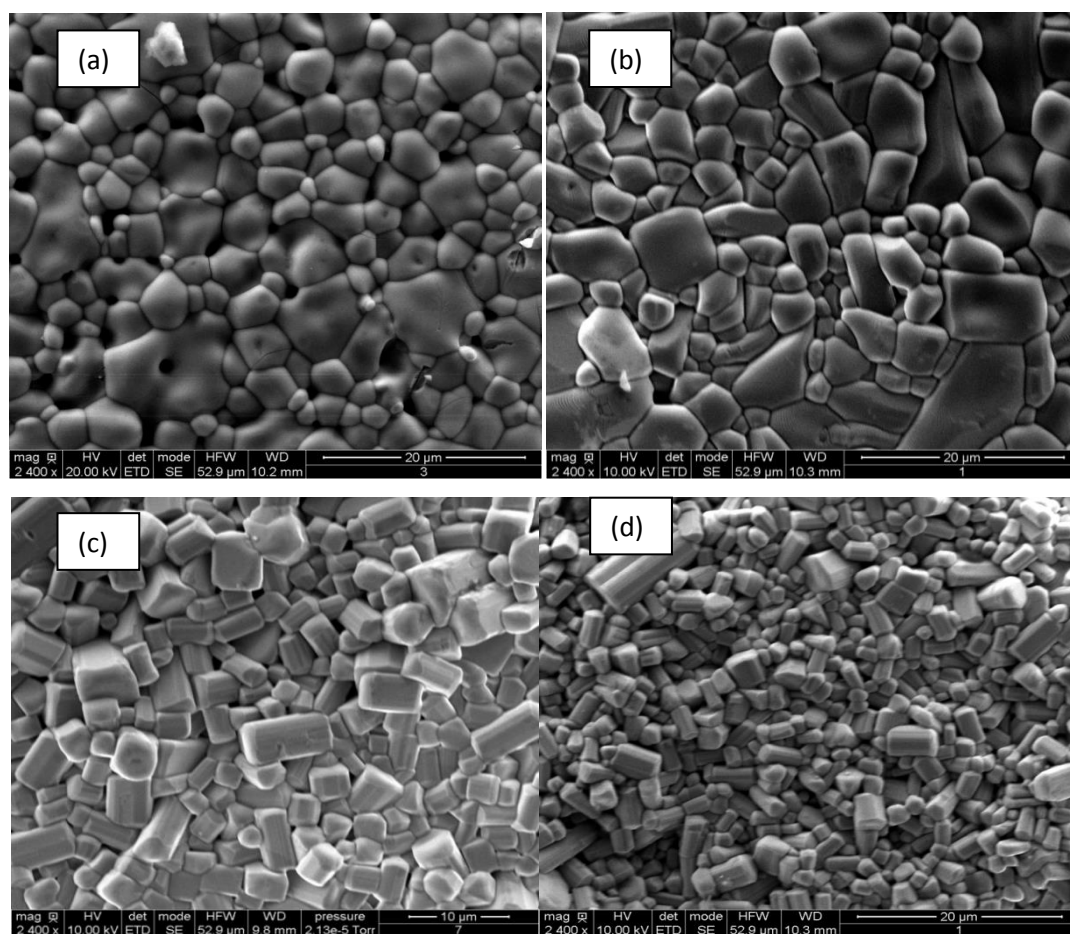


Figure V-1 : Micrographie MEB de $Ba_{2-x}Nd_{2x/3}NaNb_5O_{15}$: (a) $x=0.3$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.7$ et (d) $x=1$

V.4 Analyse par diffraction des rayons X

Les analyses de diffractions des rayons X (DRX) sont effectuées pour vérifier la pureté des phases synthétisées et pour déterminer leurs symétries cristallines. A cet effet, les diagrammes de DRX enregistrés à température ambiante sont représentés sur la figure V-2. Ces diagrammes montrent l'évolution structurale en fonction du taux de substitution du Néodyme. Nous avons également représenté le diagramme de DRX de la phase mère $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ pour illustrer bien l'influence structurale de l'incorporation de Nd^{3+} dans le site de Ba^{2+} (tunnels pentagonaux).

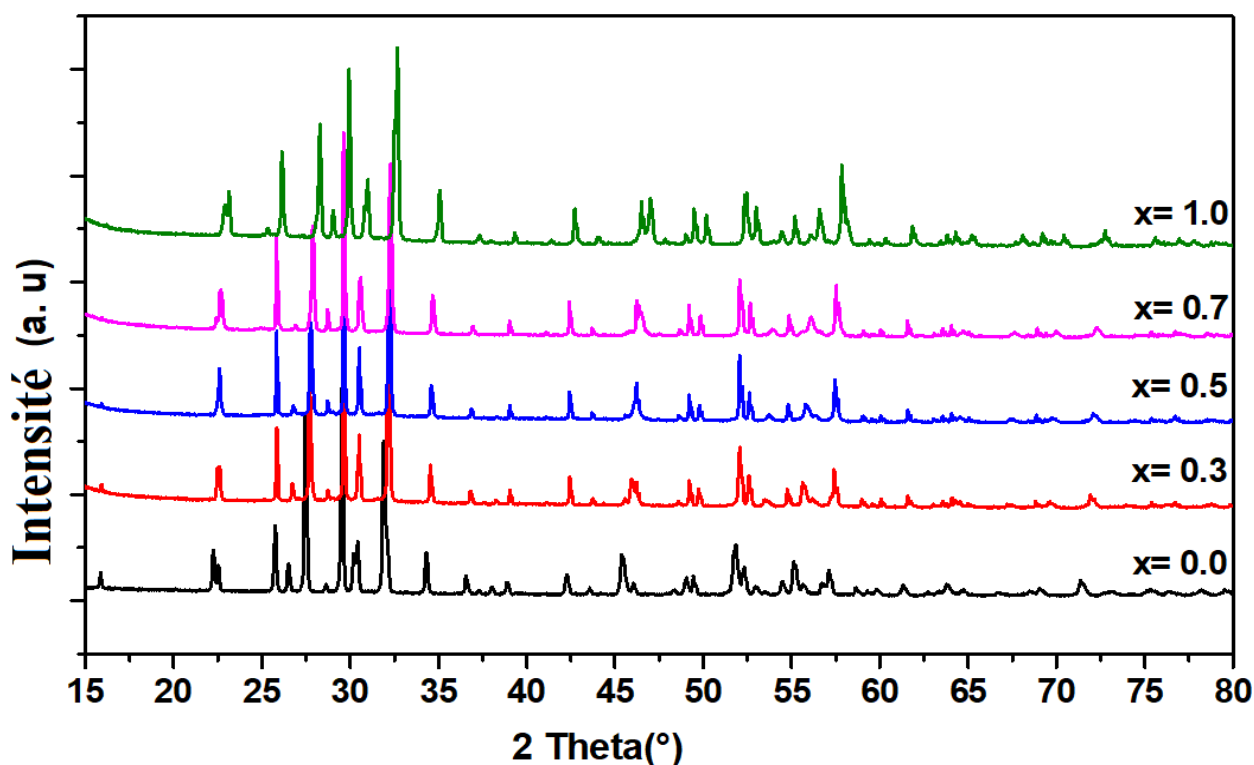


Figure V-2: Comparaison des diagrammes de rayons X des céramiques de la série $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0$; 0.3 ; 0.5 ; 0.7 et 1)

Rappelons que dans notre étude précédente de la première solution solide dont laquelle le Nd^{3+} a été introduit dans le site de Na^+ avec la stabilisation de la structure quadratique. Sur cette base, une première indexation a été réalisée pour les compositions $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 < x \leq 1$) au moyen du programme informatique Dicvol [1] par isotypie de la structure bronze quadratique de groupe d'espace ($P4bm$ N° 100).

Cependant, le zoom sur la plage en 2θ entre 29° et 34° (Fig. V- 3) montre un décalage notable des positions des réflexions vers les angles supérieurs. Ce décalage est lié à la substitution du gros cation Ba^{2+} par Nd^{3+} de plus petite taille ($r_{(\text{Ba}^{2+})} = 1.42 \text{ \AA}$, $r_{(\text{Nd}^{3+})} = 1.27 \text{ \AA}$)

[2]. Un premier changement est observé en passant de la phase mère à la phase dopée ($x = 0.3$). En plus du décalage observé, il apparaît un dédoublement des réflexions situées au voisinage de 29.70° et 32.25° , respectivement. Ce changement, comme nous l'avons discuté auparavant dans le chapitre précédent, est dû au passage de la symétrie orthorhombique vers une symétrie quadratique. Cependant, entre la position $x = 0.3$ et $x = 0.5$, le décalage ne semble pas montrer un changement notable, quoique la réflexion observée au voisinage de 30.40° (l'épaule gauche) disparaît et le dédoublement observé aux alentours de 32.25° et dont les intensités semblent comparables, se transforme en une large réflexion avec un épaulement à gauche. L'intensité du premier pic de dédoublement devient alors plus prononcée.

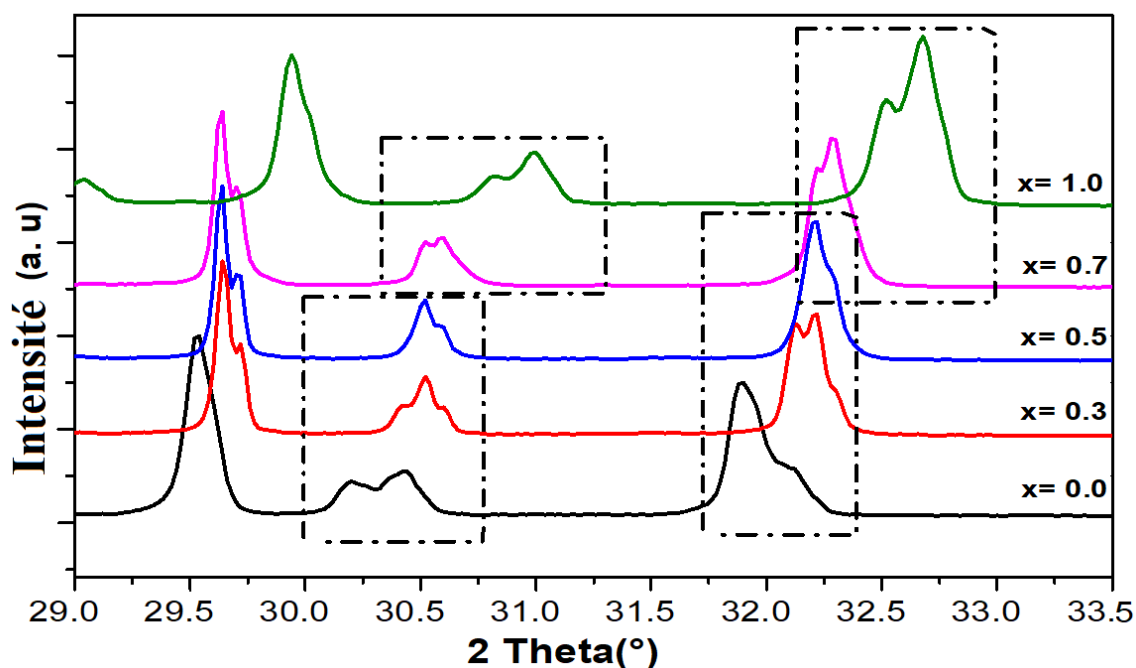


Figure V-3 : Illustration de l'évolution des réflexions DRX de rayons X du système $\text{NaBa}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0 ; 0.3 ; 0.5 ; 0.7$ et 1) dans l'intervalle angulaire entre $[29^\circ - 34^\circ]$.

Par ailleurs, un changement remarquable se produit en passant de $x = 0.5$ à $x = 0.7$. Comme illustré sur la figure V-3, les intensités respectives du dédoublement centré en 30.5° et celui centré en 32.25° se renversent et s'élargissent. Cette transformation devient plus notable pour la composition $x=1$. Ainsi, ce changement remarquable observé dans la forme et dans le décalage des pics avec l'augmentation du taux de Nd^{3+} , nous a conduit à reconsidérer l'indexation des réflexions, notamment pour les compositions $x = 0.7$ et $x = 1$. Un groupe d'espace centrosymétrique isotope de structure bronze de tungstène quadratique ($P4/mbm$ N°127) a été trouvé plus approprié. Les paramètres cristallins obtenus après affinement des structures dans ce groupe d'espace sont regroupés dans le tableau V-1.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(2-x)\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Comme dans le chapitre précédent, l'affinement structural de la composition $x=0.3$ a été entreprise en dans la symétrie $P4bm$. Les cations Nb^{5+} occupent les sites 8d (x, y, z) et 2b (0, 0.5, z) et les atomes d'oxygène occupent les positions de Wyckoff 8d (x, y, z), 4c (x, x+1/2, z) et 2b (0, 0.5, z). Cependant, les cations $\text{Ba}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Nd}^{3+}$ sont placés dans les sites 4c (x, x+1/2, z) et $\text{Na}^+/\text{Ba}^{2+}$ dans les sites 2a (0, 0, z). Par ailleurs, pour les compositions $x=0.7$ et $x=1$ l'affinement a été accompli dans le groupe d'espace $P4/mbm$. Dans ce cas, les atomes de Nb^{5+} sont logés dans les sites 8j (x, y, 0.5) et 2c (0, 0.5, 0.5), alors que Ba^{2+} , Na^+ et Nd^{3+} sont localisés les deux sites cristallographiques 4g (x, x+0.5, 0) et 2a (0, 0, 0). Concernant les atomes d'oxygène, ils occupent les positions de Wyckoff 8i, 8j, 4h, et 2d avec les positions générales 8i (x, y, 0), 8j (x, y, 0.5), 4h (x, x+0.5, 0.5) ainsi que 2d (0, 0.5, 0). Comme exemple, nous présentons dans la figure V-4 les profils d'ajustement par la méthode Rietveld des diagrammes de rayons X mesurés et calculés, accompagnés du résidu entre les deux diffractogrammes, effectués pour $\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.467}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{BaNd}_{0.667}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

Table V-1 : Conditions d'affinement de structure par Rietveld et paramètres obtenus du système $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0.3 \leq x \leq 1$)

Composition	x=0.3	x=0.5	x=0.7	x=1
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P4bm$	$P4bm$	$P4/mbm$	$P4/mbm$
Z	2	2	2	2
Paramètres Cristallins	a=b= 12.4534 (3) c= 3.9608 (1)	a=b= 12.4662 (8) c= 3.9044 (2)	a=b= 12.4562 (3) c= 3.9224 (4)	a=b= 12.4664 (1) c= 3.9045 (1)
Volume	614.271 (2)	606.765 (8)	608.594 (2)	606.795 (7)
Fonction P-V	0.7639 (5)	0.8739 (3)	0.9539 (2)	0.5066 (5)
Paramètres De Caglioti	U= 0.0910 (3) V=-0.0410 (1) W= 0.0101 (2)	U= 0.1175 (2) V=-0.0833 (5) W= 0.0245 (1)	U= 0.0889 (2) V= -0.0388 (3) W=0.0094 (8)	U= 0.0846 (2) V= -0.0636 (3) W= 0.0228 (5)
R_F/R_B	9.99 /7.50	11.1 /12.3	9.84/7.45	9.19 /7.21
R_p/R_{wp}	5.21 /7.35	4.73 /6.58	6.18 / 9.14	4.44 /6.32

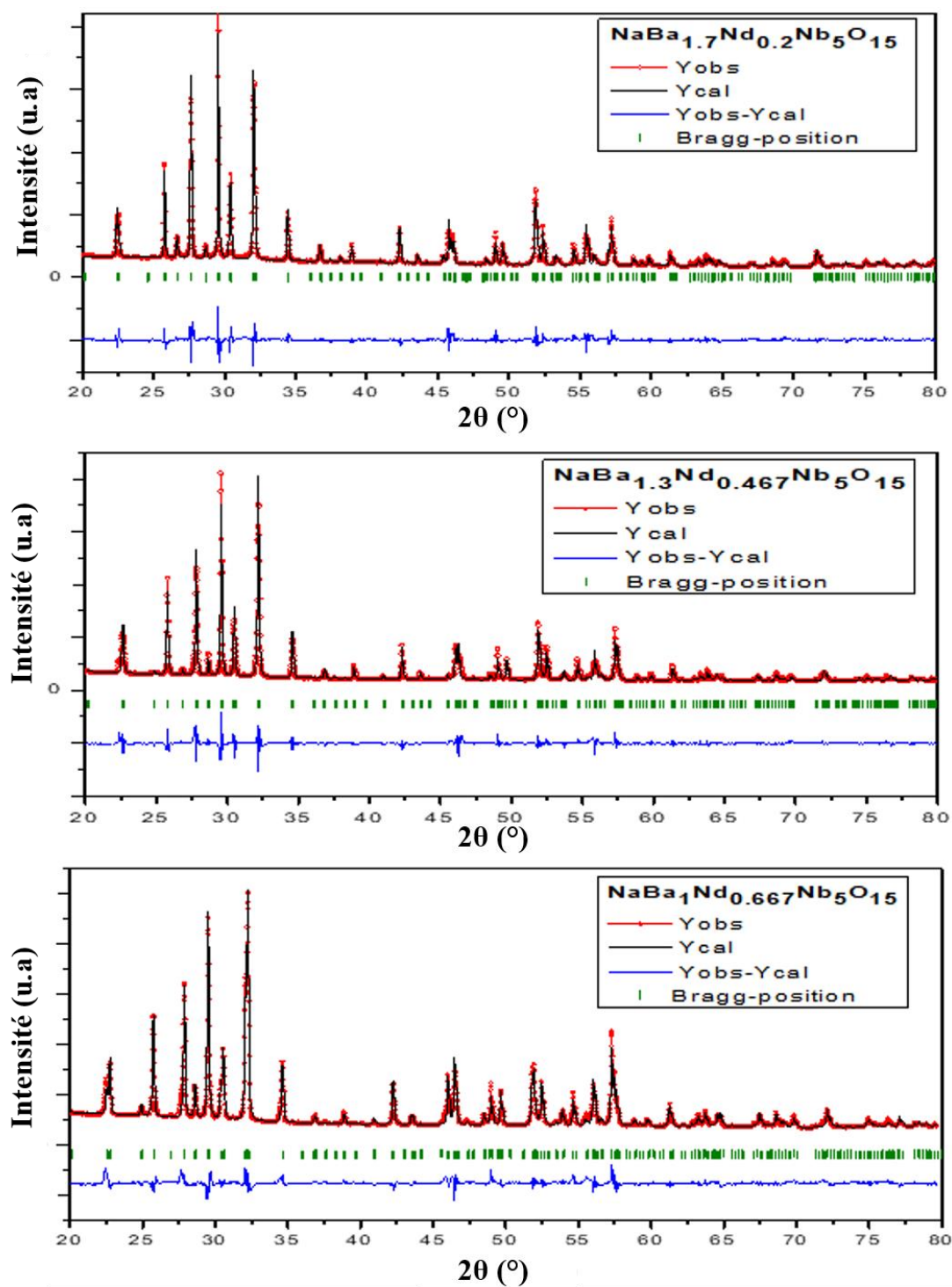


Figure V-4 : Diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3, 0.7$ and 1.0). Les symboles représentés par des cercles rouges illustrent les données observées et le trait plein en noir le modèle calculé. Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions des réflexions de Bragg calculées. Le résidu entre les deux diffractogrammes est représenté en bleu (courbe inférieure).

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(2-x)\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Comme exemple, nous regroupons dans le *tableau* V-2 un résumé des différentes conditions d'affinement à la température ambiante des compositions $\text{NaNb}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.3$) dans le groupe d'espace $P4bm$ et $\text{NaNb}_{0.667}\text{Nd}_{0.7}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.7$) dans $P4/mbm$. Dans le *tableau* IV-2, nous reportons les positions des atomes obtenues après l'acquisition de toutes les étapes de la résolution structurale dans la symétrie quadratique.

Table V-2 : paramètres de l'affinement structural des compositions $x=0.3$ et $x=1.0$ affinées respectivement dans les groupes d'espace $P4bm$ et $P4/mbm$.

	Site	X	y	z	B _{iso}	Occupation
x= 0.3	Ba_{1.7}Nd_{0.2}NaNb₅O₁₅ ($P4bm$)					
Ba/Nd/Na	4c	0.1716 (3)	0.6716 (3)	0.4380 (2)	0.0571 (5)	1.332/0.200/0.742
Ba/Na	2a	0.000	0.0000	0.5049 (4)	0.5392 (5)	0.368/0.258
Nb1	8d	0.07420 (4)	0.2097 (1)	-0.0605 (6)	0.6863 (2)	4
Nb2	2b	0.000	0.5000	-0.0722 (6)	0.6863 (2)	1
O1	8d	0.0035 (3)	0.6562 (6)	-0.1066 (2)	1.6236 (6)	4
O2	8d	0.0689 (5)	0.8474 (4)	0.8188 (3)	1.6236 (6)	4
O3	8d	0.0758 (3)	0.2012 (7)	0.3364 (6)	1.6236 (6)	4
O4	4c	0.2826 (1)	0.7826 (3)	-0.0176 (4)	1.6236 (6)	2
O5	2b	0.0000	0.5000	0.5116 (2)	1.6236 (6)	1
x= 1	BaNd_{0.667}NaNb₅O₁₅ ($P4/mbm$)					
Ba/Nd/Na	4g	0.1729 (6)	0.6729 (6)	0.0000	0.2391 (3)	0.395/0.666/0.605
Ba/Nd/Na	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.6393 (2)	0.604/0.001/0.395
Nb1	8j	0.0753 (2)	0.2118 (3)	0.5000	0.4391 (4)	4
Nb2	2c	0	0.5	0.5000	0.4391 (4)	1
O1	8i	0.0588 (5)	0.1834 (5)	0.000	1.6873 (5)	4
O2	8j	0.3383 (2)	0.0083 (6)	0.5000	1.6873 (5)	4
O3	8j	0.1511 (3)	0.0723 (6)	0.5000	1.6873 (5)	4
O4	4h	0.2853 (4)	0.7853 (4)	0.5000	1.6873 (5)	2
O5	2d	0.0000	0.5000	0.0000	1.6873 (5)	1

V.5 Analyse par spectroscopie Raman à température ambiante

L'analyse radio cristallographique nous a permis de distinguer deux groupes d'espaces pour cette série. Les compositions $x=0.3$ et $x=0.5$ semblent cristalliser dans la symétrie quadratique non centrosymétrique $P4bm$ alors que les deux compositions restantes $x=0.7$ et $x=1$, adoptent un groupe d'espace centrosymétrique $P4/mbm$.

Nous avons vu au chapitre précédent que La représentation irréductible associée au groupe d'espace $P4mm$ est exprimée par :

$$\Gamma(\text{vibr}) = 19A_1 + 14B_1 + 18B_2 + 35E \quad (V-1)$$

Pour le groupe d'espace $P4/mbm$, $Z=1$, nous adoptons la représentation irréductible reportée dans le travail de Hornebee et al [3] sur des systèmes équivalents cristallisant dans la structure TTB :

$$\Gamma_{\text{vibr}} = 12A_{1g} + 6A_{1u} + 10A_{2g} + 12A_{2u} + 10B_{1g} + 12B_{2g} + 5B_{2u} + 14E_g + 28E_u \quad (V-2)$$

Avec A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g sont les modes Raman actifs (48 modes) alors que A_{2u} et E_u sont les modes infrarouges actifs (38 modes optique).

Par ailleurs, les spectres Raman obtenus pour toutes les compositions, montrent que le nombre de modes observés est beaucoup plus réduit, signature d'un désordre structural résultant au chevauchement de différents modes de vibration Raman, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent. La figure V-5 montre une comparaison des spectres Raman enregistrés à 25 °C pour toutes les compositions. A première vue, il semble qu'il n'y a pas de changement notable entre les spectres enregistrés qui montrent une forme semblable à celle obtenue pour le premier système étudié dans le chapitre IV. Cependant, un regard de près montre qu'un changement se manifeste pour les modes situés vers des faibles nombres d'ondes. Généralement, ces modes sont très sensibles au changement de la symétrie cristalline. Nous notons alors que pour la composition $x=0.7$, le mode ν_1 montre un léger décalage de sa position avec l'apparition d'un nouvel épaulement à sa gauche. Le dédoublement de mode observé au voisinage de 100 cm⁻¹, semble merger en une seule bande. En outre, il y a un renversement des intensités, celle correspondante au mode ν_0 (du doublet) devient plus intense que celle correspondante au mode ν_1 . Ce renversement des intensités est détectable à partir de la composition $x=0.7$. Ces transformations sont beaucoup visibles quand la concentration de Nd³⁺ augmente. En effet, la composition $x=1$ montre un changement notable avec la disparition du mode ν_1 ainsi que le doublet de mode observé dans les autres compositions. Nous attribuons ces transformations au changement de la symétrie cristalline mise en évidence par l'étude structurale à partir de $x=0.7$.

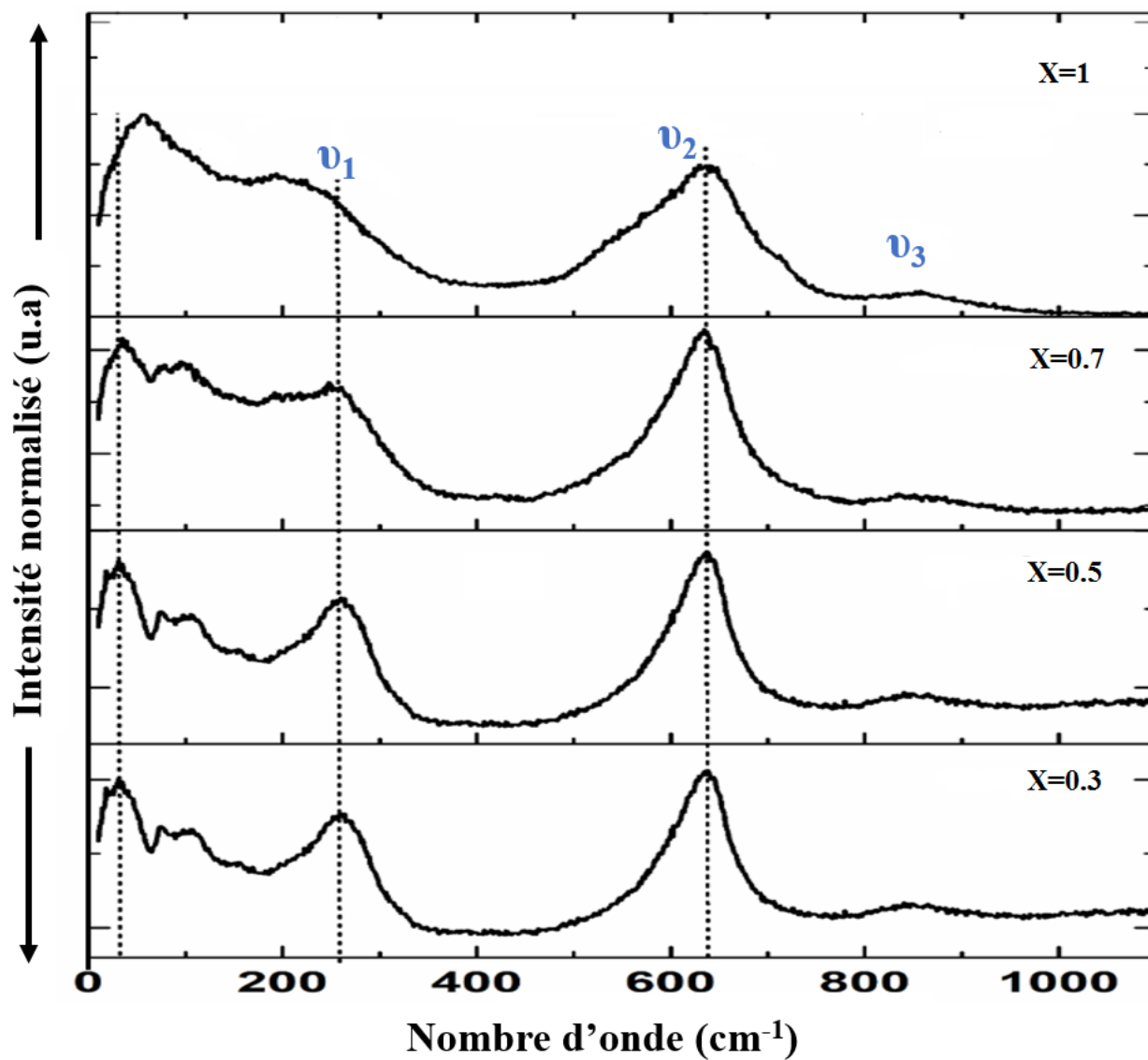


Figure V-5: Spectres Raman à température ambiante des compositions céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7 \text{ et } 1$).

V.6 Etude des propriétés électriques

V.6.1 Réponse diélectrique

Les mesures diélectriques en fonction de la température ont été effectuées pour différentes compositions de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Ces mesures sont réalisées à trois fréquences 10, 100 et 1000 kHz comme le montre la figure V-6 (a, b, c et d). L'examen de ces graphes montre que pour la composition $x=0.3$ ($\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), la transition de phase est située au voisinage de 280°C et que sa position ne semble pas dépendre de la fréquence. Cette composition a vraisemblablement le comportement d'un ferroélectrique classique (Fig. V- 6 a). Il est intéressant de noter que dans le chapitre IV précédent, nous avons vu également que la substitution de Na^+ par Nd^{3+} pour la composition $x=0.3$ dans la matrice mère conduit aussi à un comportement d'un ferroélectrique classique mais la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est située à une température beaucoup plus élevée avoisinant 475°C . Cette différence de températures de transitions est liée à la quantité du Néodyme incorporé dans la matrice BNN. En effet, en se basant sur nos résultats de la résolution structurale, la composition $x= 0.3$ correspond à la phase $\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ pour la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ alors qu'elle correspond à la phase $\text{Ba}_2\text{Na}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pour la solution solide $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

La figure V- 6 (b) montre l'évolution thermique est en fréquences de la constante diélectrique et des pertes diélectriques au sein de la composition $x= 0.5$ ($\text{Ba}_{1.5}\text{Nd}_{0.33}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.) Comme nous pouvons le constater sur ces tracés, deux anomalies diélectriques sont visibles. L'une semble indépendante de la fréquence choisie et se situe vers les hautes températures aux alentours de 120°C . Quant à l'autre anomalie, son maximum est situé vers de plus basses températures au voisinage de 20°C et sa position dépend bien de la fréquence choisie. Il est probable que cette composition présente deux types de comportement : l'un de type ferroélectrique classique, comme c'est le cas pour la composition $x=0.3$ et l'autre de type relaxeur.

Lorsque la teneur en Néodyme augmente et atteint $x= 0.7$ ($\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) nous distinguons la présence d'un seul pic large caractéristique d'une transition de phase diffuse. Par ailleurs, lorsque la fréquence du champ appliqué augmente, le maximum de température de ce pic (T_m) subit un déplacement vers des températures élevées et une dispersion de fréquence se produit pour $T < T_m$ (T_m dépend de la fréquence contrairement à T_c d'un composé ferroélectrique conventionnel). Comparativement aux compositions $x= 0.3$ et $x= 0.5$, la transition de la phase

ferroélectrique paraélectrique se produit aux très basses températures vers -50°C . Ce comportement est caractéristique des matériaux ferroélectriques relaxeurs (Fig. V- 6 c).

Lorsque la teneur en néodyme atteint $x=1$ ($\text{Ba}_1\text{Nd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), nous observons la présence d'un seul pic moins large que celui observé pour $x=0.7$ mais qui reste représentatif d'une transition de phase diffuse avec dispersion en fréquence confirmant le caractère relaxeur de cette composition, comme on peut le voir sur la figure V- 6 (d). Là également, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique se produit aux très basses températures vers -50°C .

Les résultats de notre étude diélectrique sont en bon accord avec nos investigations structurales à température ambiante et dont le groupe d'espace trouvé pour $x=0.3$ et $x=0.5$ est non centrosymétrique compatible avec les matériaux ferroélectriques classiques à la température ambiante (observation d'une transition dans le domaine positif de la température). Pour les compositions $x=0.7$ et $x=1$; le groupe d'espace est centrosymétrique ($P4/mbm$), corroborant ainsi l'absence des transitions au-delà de la température ambiante.

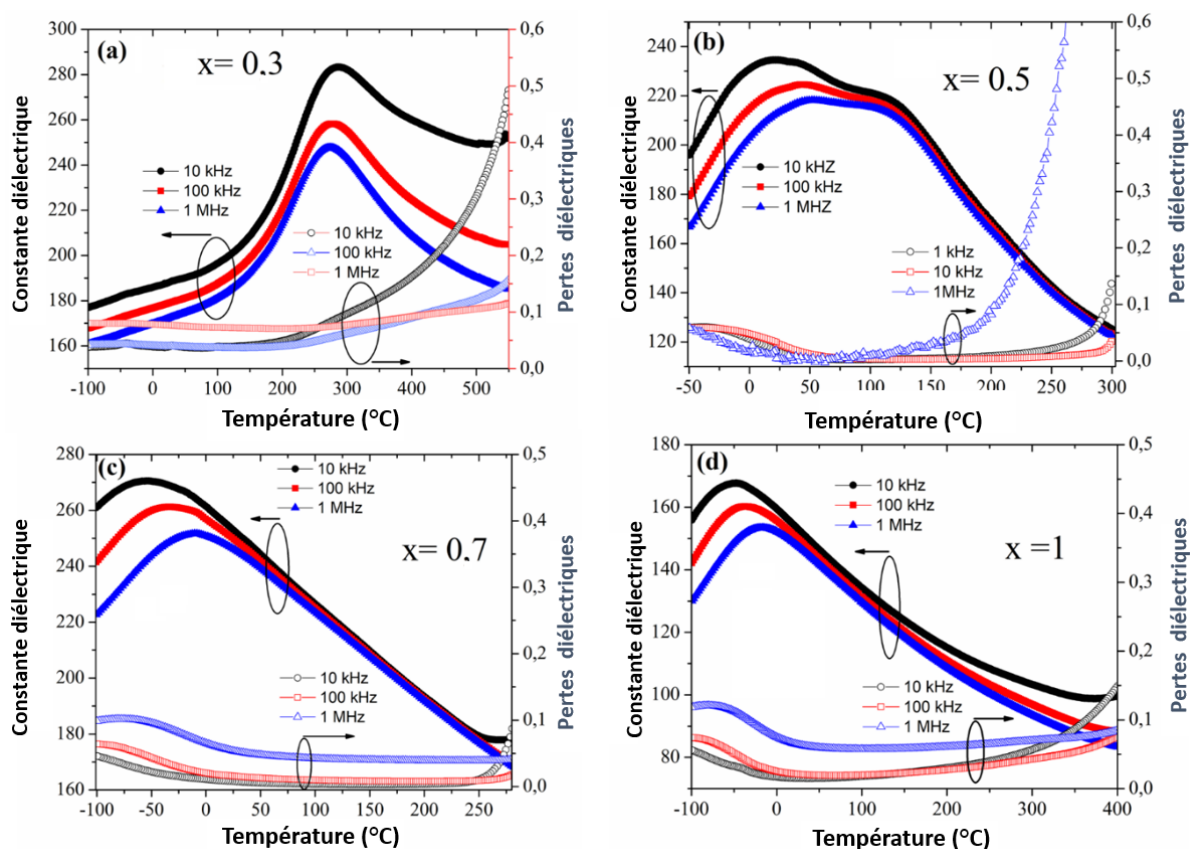


Figure V-6: Dépendance en température de la constante diélectrique et des pertes diélectriques pour les céramique $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x= 0.3 ; 0.5 ; 0.7$ et 1)

V.6.2 Etude du phénomène relaxeur

V.6.2.1 phénomène relaxeur et Loi de Curie-Weiss

L'observation d'une transition de phase diffuse et le comportement vraisemblablement relaxeur de certaines compositions, nous a incité à approfondir nos investigations afin d'avoir le maximum d'informations sur l'influence de la présence de Nd³⁺ sur les propriétés électriques. Rappelons ici que la variation thermique de la constante diélectrique au-dessus de la température de Curie peut être décrite de manière générale par la loi de Curie Weiss qui s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon'_r} = \frac{T-T_0}{C} \quad (T > T_0) \quad (V-1)$$

Où T_0 , C et ε'_r représentent respectivement la température de Curie-Weiss, la constante de Curie Weiss et la permittivité relative réelle du matériau. T_0 est déterminées à partir du graphe par extrapolation de l'inverse de la permittivité ($1/\varepsilon'_r$). Les évolutions thermiques de $1/\varepsilon'_r$ à 10 kHz à partir de l'équation V-1 sont représentées sur la figure V- 7. Les paramètres déterminés par extrapolation sont reportés dans le tableau V- 3. Les valeurs de T_0 obtenues ($T_0 < T_m$) sont fortement négatives, mettant en évidence un écart par rapport à la loi de Curie-Weiss pour les échantillons étudiés.

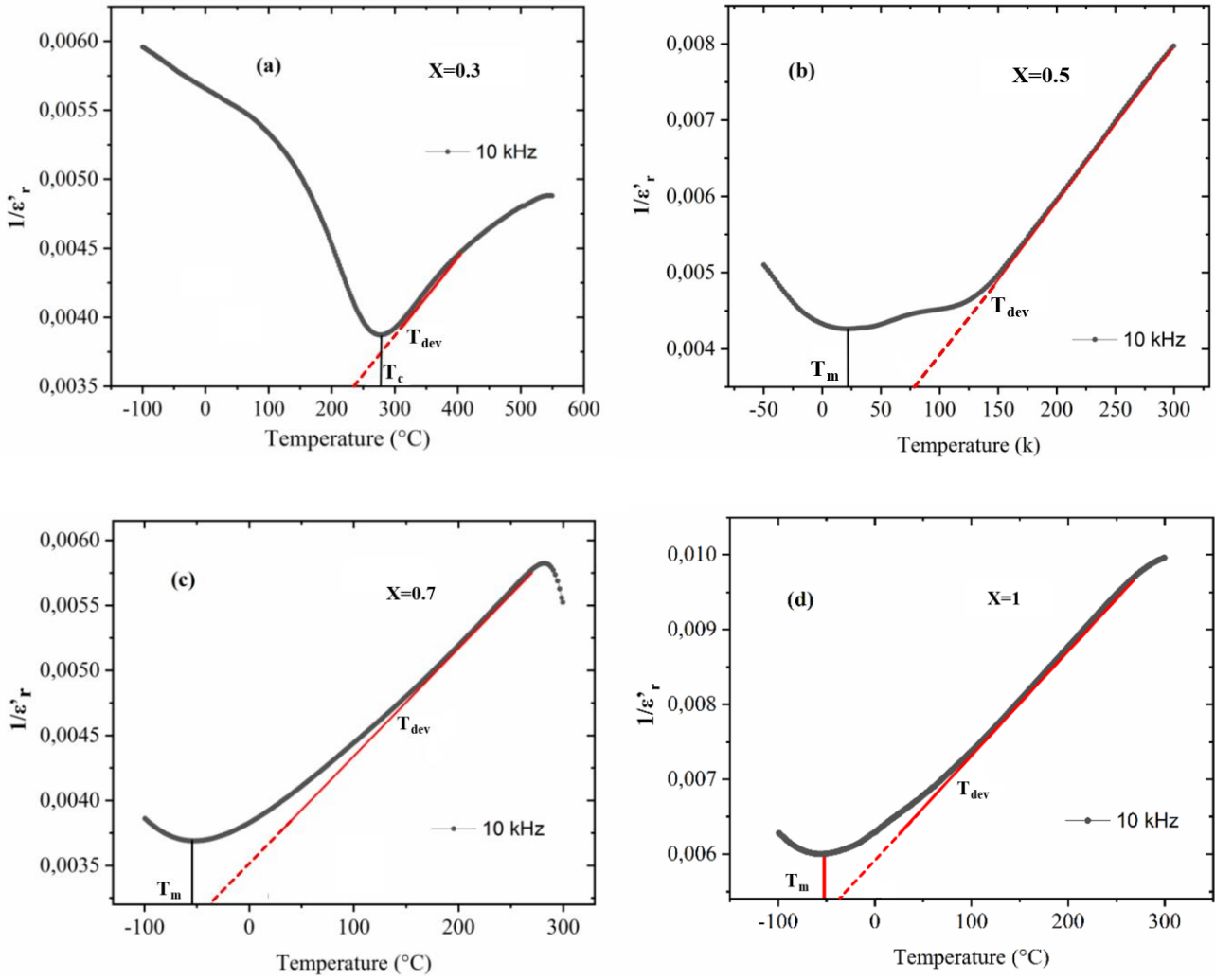


Figure V-7 : Dépendance en température de l'inverse de la partie réelle de permittivité diélectrique à 10 kHz pour les céramique $Ba(2-x)Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$. Les lignes discontinue du fit signifie que l'intersection se fait avec l'axe $y=0$.

Pour évaluer le degré d'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss, nous avons utilisé également le paramètre ΔT_m tel que :

$$\Delta T_m = T_{dev} - T_m \quad (V-2)$$

T_{dev} indique la température à partir de laquelle la permittivité diélectrique commence à s'écarter de la loi de Curie-Weiss et T_m est la température du maximum de permittivité [4]. De la relation (V-2) ci-dessus, il ressort que lorsque ΔT_m augmente l'écart à la loi de Curie-Weiss augmente. En outre, les valeurs élevées de ΔT_m indiquent que le degré de diffusion γ (dont les valeurs seront détaillées au paragraphe suivant) est plus important dans le cas des compositions $x= 0.5, 0.7$ et 1 , alors qu'il est plus faible dans le cas des compositions $x= 0.3$ (Tableau V-3). Ce résultat est en accord avec le comportement ferroélectrique des compositions étudiées ici. A titre d'exemple, la faible valeur obtenue pour $x= 0.3$ ($\gamma = 1.09$) est compatible avec le caractère

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(2-x)\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)

ferroélectrique classique dont la valeur typique de γ est égale à 1 alors que la valeur proche de 2 obtenue pour $x = 0.5$ est typique d'un matériau relaxeur.

La loi de Curie-Weiss modifiée a été également proposée pour décrire le caractère diffus des transitions de phase, cette loi est exprimée par l'équation (3) suivante [5] :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (V-3)$$

Où (ϵ_m) est la valeur maximale de la permittivité (ϵ'_r), (C) est une constante et (γ) exposant caractérisant l'intensité de la transition diffuse. Le paramètre γ (appelé également degré de diffusion) donne des informations sur la nature de la transition de phase $1 \leq \gamma \leq 2$ ($\gamma = 1$ correspond à un matériau ferroélectrique classique et $\gamma = 2$ correspond à un composé présentant une transition de phase diffuse avec dispersion en fréquence cad ferroélectrique relaxeur [5]).

Table V- 3 : Caractéristiques diélectriques des compositions $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ à 10 kHz

Compositions	T_m (°C)	T_0 (°C)	T_{dev} (°C)	ΔT_m (°C)	ϵ'_r	γ
$\text{Ba}_{1.70}\text{Nd}_{0.20}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.3$)	279	-250	304	25	284	1.16
$\text{Ba}_{1.50}\text{Nd}_{0.33}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.5$)	19	-60	135	116	235	2.15
$\text{Ba}_{1.30}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.7$)	-53	-400	153	206	271	1.78
$\text{BaNd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=1$)	-50	-380	85	135	168	1.55

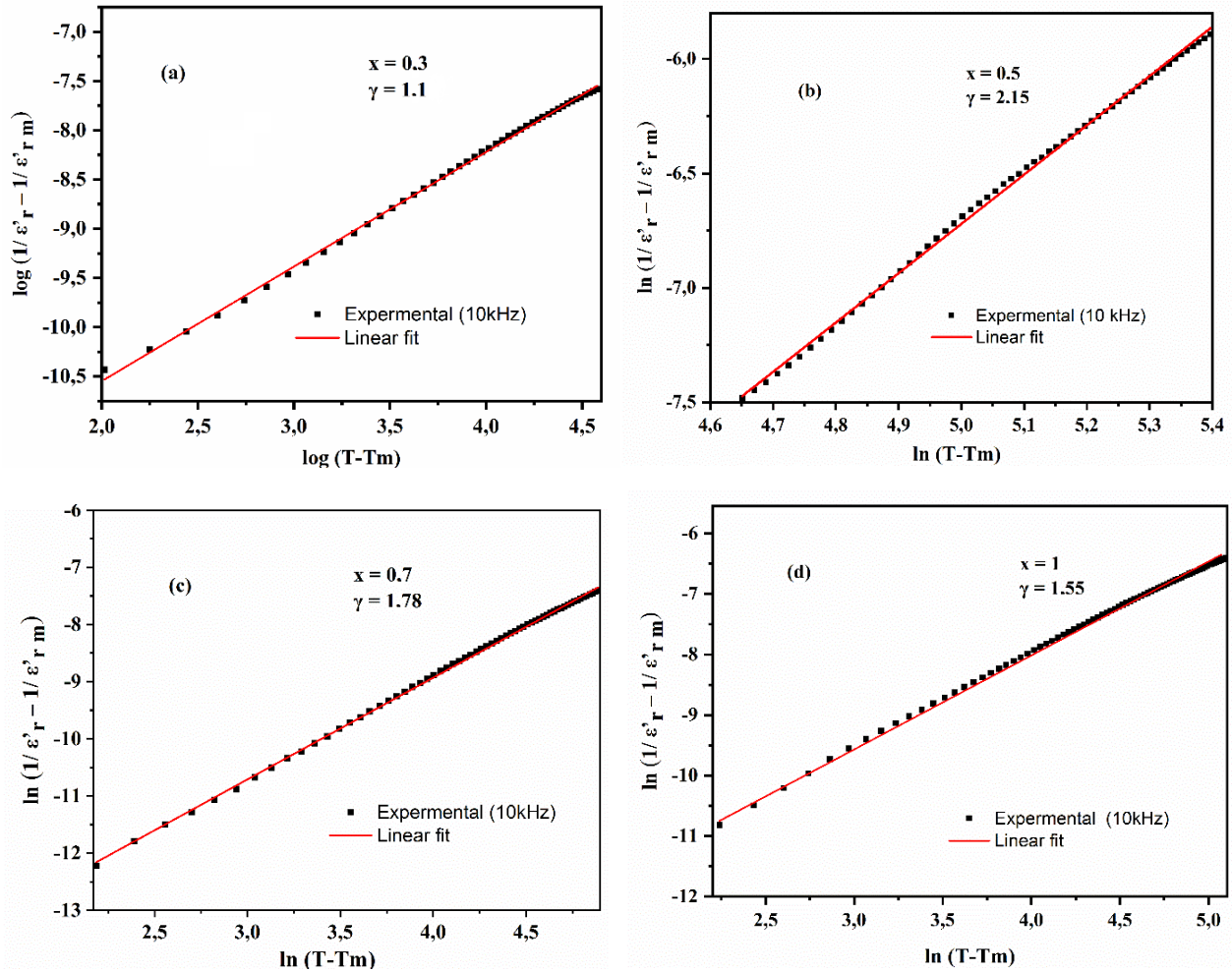


Figure V-8 : Variation du $\log(1/\epsilon'_r - 1/\epsilon'_m)$ en fonction du $\log(T-T_m)$ à 10 kHz pour les céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

Afin d'évaluer γ , nous avons reporté les graphes $\ln(1/\epsilon'_r - 1/\epsilon'_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ à 10 kHz pour les quatre compositions (Fig. V- 8). Les valeurs moyennes de la diffusivité γ déterminées à partir de ces courbes par un fit linéaire sont regroupées dans le Tableau V-3.

Des valeurs de γ supérieures à 1 ont été observées pour les trois compositions ($x=0.5$, 0.7 et 1). La valeur de γ est passée de 2.15 pour $x = 0.5$ à 1.78 puis à 1.55 pour $x=0.7$ et $x=1$ respectivement. On peut noter qu'il y a une diminution de la valeur de γ quand le taux de Nd augment mais les valeurs de γ sont proches de 2 pour les trois compositions. Ceci implique que ces compositions sont caractérisées par des transitions diffuses. Toutes les caractérisations basées sur la loi de Curie-Weiss et les valeurs de paramètres empiriques confirment que ces trois compositions présentent un comportement ferroélectrique-relaxeur typique. La valeur $\gamma=1.1$ pour $x=0.3$ indique clairement le caractère ferroélectrique classique de cette composition.

Par analogie aux composés de type pérovskites, l'effet relaxeur est probablement dû au désordre cationique en site A. En effet, la substitution de Ba^{2+} par Nd^{3+} engendre peut être des oxydes non-stœchiométriques conduisant à une hétérogénéité de composition dans le réseau cristallin de $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ qui stimule l'effet relaxeur. D'un point de vue structural, le comportement relaxeur est généré par la présence de nanodomaines polaires de charges différentes entraînant une polarisation locale responsable de la dispersion en fréquence au sein de ces matériaux.

Selon les investigations par mesures diélectriques, l'introduction de Nd^{3+} en site pentagonale dans la matrice $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ avec un taux de substitution relativement élevé (> 0.3) conduit à de nouveaux matériaux ferroélectriques relaxeur. En outre, le caractère diffus observé dans ces compositions est la conséquence d'une fluctuation de composition à l'échelle microscopique due à une distribution désordonnée des cations dans le réseau cristallin. En effet, la présence simultanée de Nd^{3+} et Ba^{2+} de valences et de charges différentes en sites cristallographiquement équivalents est moins propice à l'établissement d'un ordre cationique et favorise plutôt le désordre caractéristique des matériaux ferroélectriques relaxeurs [6,7].

V.6.2.2 Phénomène relaxeur et modèle de Vogel-Fulcher

La forte dispersion en fréquence observée dans les relaxeurs ferroélectriques peut également être analysée par la relation empirique de Vogel- Fülcher (V-F) qui peut s'exprimer par l'équation 4 ci-dessous : [8]

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{k_b(T_m - T_g)} \quad (V-5)$$

Où f_0 est la fréquence d'essai, E_a l'énergie moyenne d'activation, k_b la constante de Boltzmann et T_g la température de gel, Sous sa forme logarithmique décimale, l'équation ci-dessus peut s'écrire comme suit :

$$\log f = \log f_0 - \frac{E_a}{2,3k_b(T_m - T_g)} \quad (V-5)$$

La figure V-7 montre le tracé de $\log f$ en fonction de T_m pour les 3 échantillons relaxeurs ($x = 0.5$; $x = 0.7$; $x = 1$). Les points expérimentaux ont été déterminés en utilisant la formule (5) ci-dessus. Le décalage de T_m vers des valeurs plus basses pour des fréquences décroissantes obéit à la loi de Vogel-Fulcher. Ceci est connu pour être l'une des caractéristiques des systèmes relaxeurs, A noter le comportement particulier du composé $x = 0.3$ qui ne présente pas de dispersion en fréquence et par conséquent n'obéit pas à cette loi. Les paramètres obtenus à partir de la relation de Vogel-Fulcher sont reportés dans le Tableau V-4. Comme nous pouvons le

constater, la concordance étroite des données avec la relation de V-F suggère un comportement de type relaxeur pour les compositions $x=0.5$; $x=0.7$ et $x=1$.

L'origine du comportement relaxeur dans les matériaux TTB n'est pas encore bien établi, mais il est évident que la structure cristalline locale a un effet sur l'agencement des moments dipolaires, créant ainsi des régions polaires locales, issues de l'hétérogénéité de composition ou du désordre structural. De plus, on pense que le comportement relaxeur est principalement déterminé par le désordre chimique dans différents sites (tunnel) des pérovskites ou TTB. On suppose que le désordre chimique dans notre structure induit des champs aléatoires locaux, responsables de la présence de nanorégions polaires (PNR). Comparativement au composé pérovskite PMN [9] et PLZT [10], ces champs aléatoires seraient dus à la présence de régions riches en néodyme, de régions riches en baryum...etc.

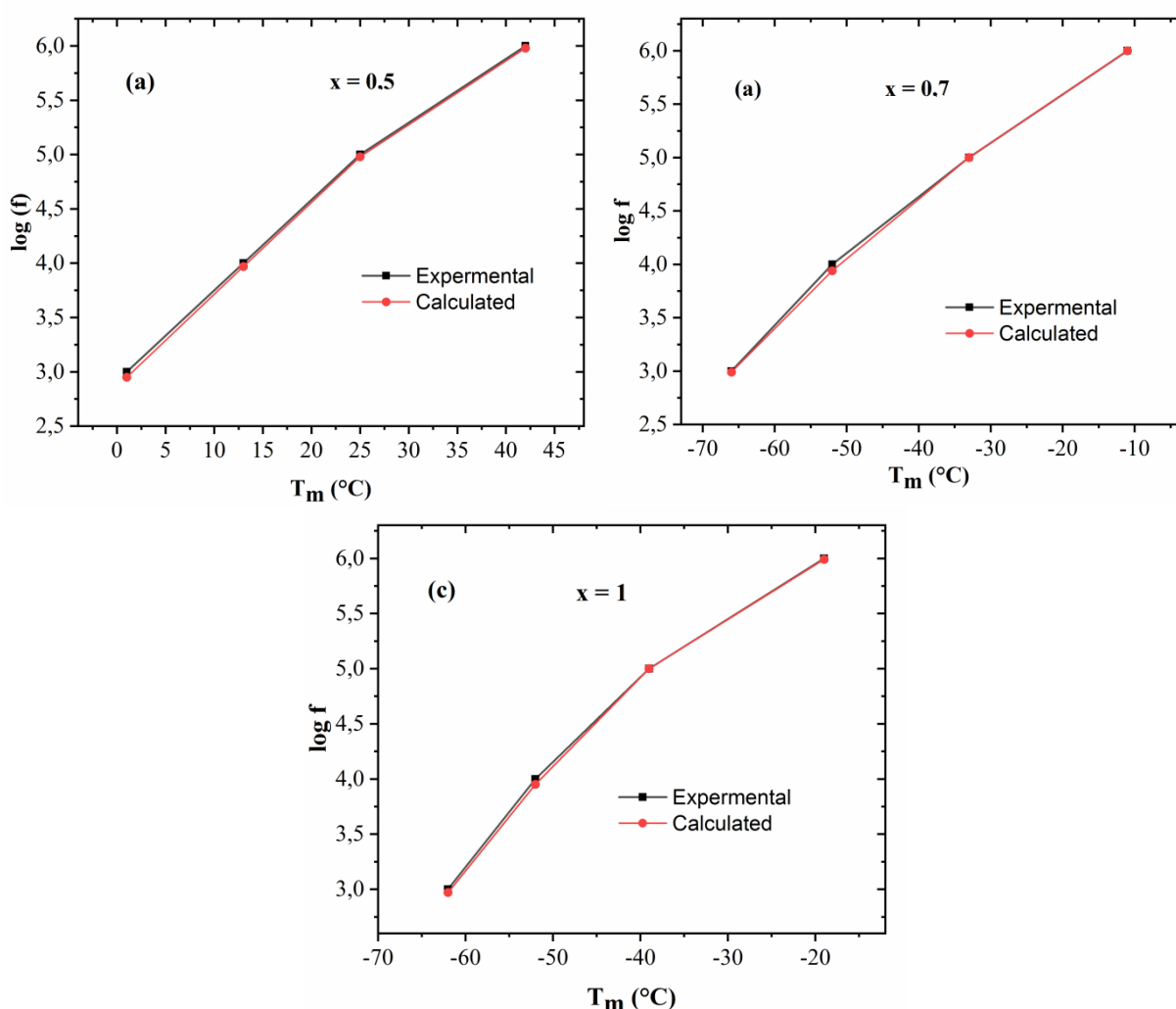


Figure V-9 : Diagrammes de $\log(f)$ en fonction de T_m pour les compositions $Ba_{(2-x)}Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$

Tableau V-4 : Caractéristiques diélectriques de quelques compositions pour les céramiques $Ba_{(2-x)}Nd_{2x/3}NaNb_5O_{15}$ à 10 kHz.

Compositions	T _g (°C)	E _a (ev)	f ₀ (Hz).10 ⁻⁷
X=0.3	Non relaxeur	Non relaxeur	Non relaxeur
X=0.5	0	0.011	2.7
X=0.7	-66	0.016	3.1
X=1	-63	0.010	1.5

V-6-3 Etude par spectroscopie d'impédance complexe

Il est bien connu que dans les matériaux polycristallins, la microstructure joue un rôle important dans les propriétés de transport du système. Par conséquent, une étude d'impédance détaillée peut nous donner une relation appropriée entre les propriétés électriques de notre matériau et leur microstructure [11]. Pour la suite de ce travail, nous nous sommes limités à la composition $x = 0.3$ qui montre un comportement d'un ferroélectrique classique et la composition $x = 1$ qui montre un caractère relaxeur.

La figure V-10 (a-d) présente la variation des parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence pour les céramiques $Ba_{(2-x)}Nd_{2x/3}NaNb_5O_{15}$ ($x = 0.3$ et 1), dans une plage de température entre 440°C et 550°C. Comme le montre la figure V- 10 (b, d)), la courbe Z'' (f) présente un maximum (alors qu'une diminution peut être observée dans le tracé $Z'(f)$ (Fig. V- 10 (a, c))).

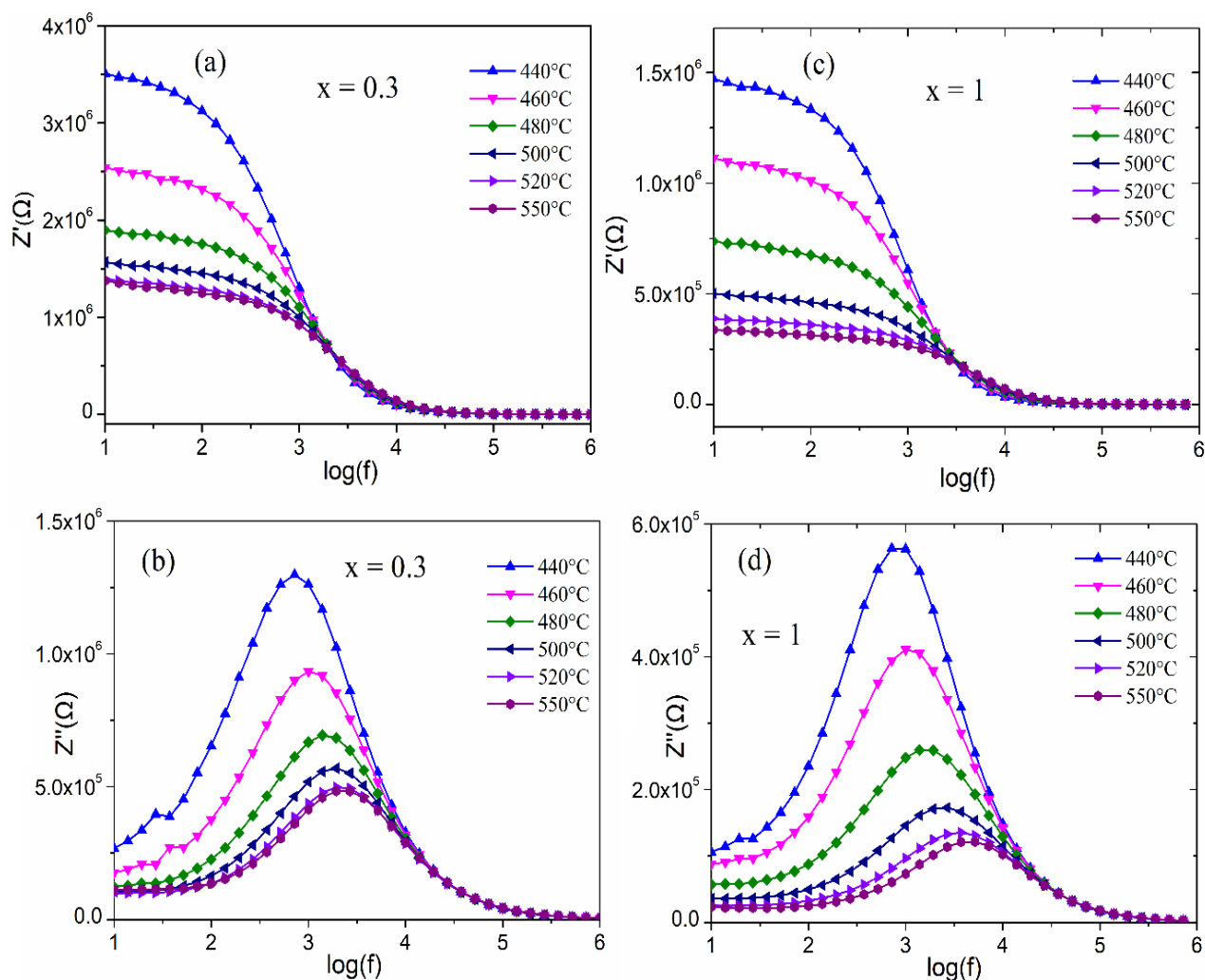


Figure V-10 : Variation de l'impédance en fonction de la fréquence : partie réelle (courbe $Z'(f)$) : (a) $x = 0.3$, et pour (c) $x = 1$; Partie imaginaire (courbe $Z''(f)$) pour (b) $x = 0.3$ et (d) pour $x = 1$.

Ce dernier comportement révèle l'apparition d'une relaxation au sein des matériaux étudiés, qui pourrait être attribuée à des charges d'espace. Concernant les courbes $Z''(f)$, nous pouvons observer que la fréquence de relaxation pour les deux composés dépend de la température avec un décalage évident vers les hautes fréquences. Ce comportement révèle un processus de relaxation activé thermiquement dans nos échantillons [12]. Par ailleurs, dans les hautes fréquences, nous constatons une fusion des courbes pour toutes les températures, qui est due à la libération de charges d'espace du fait de la diminution des propriétés barrières des échantillons. De plus, nous pouvons observer également que la fréquence de relaxation pour les deux échantillons est différente, où $x = 1$ présente une relaxation à une fréquence plus élevée que celle observée pour $x = 0.3$.

L'exploitation du module électrique complexe (M^*) ainsi que le formalisme d'impédance complexe peuvent donner des informations importantes sur nos échantillons. En

effet, $Z''(f)$ représente les propriétés résistives du matériau, alors que $M''(f)$ révèle le processus de relaxation localisé [13]. Dans cet objectif, nous présentons sur la figure V-11 (a- d) la partie réelle et imaginaire du module électrique en fonction de la fréquence et à différentes températures pour les céramiques $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$ et 1). Les courbes tracées révèlent également une fréquence de relaxation dépendante de la température dans le matériau avec un pic maximum en $M''(f)$ et une augmentation de $M'(f)$.

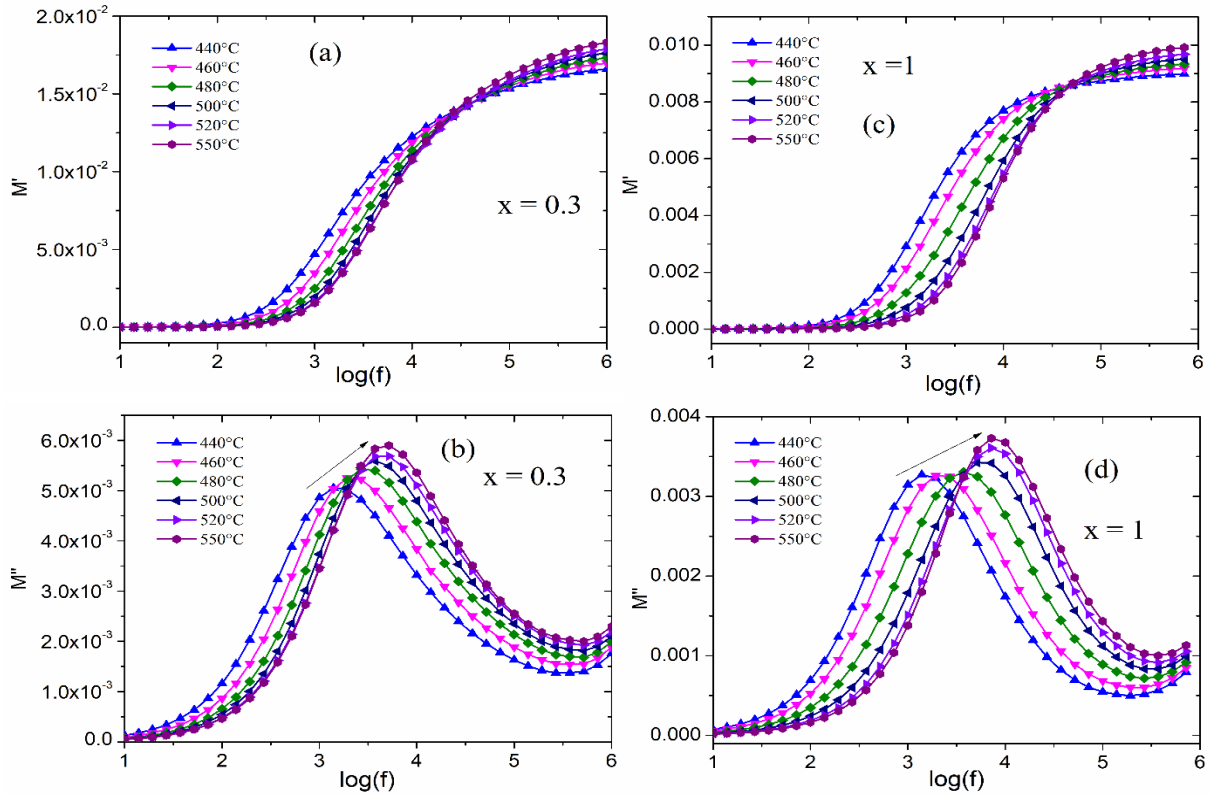


Figure V-11 : Partie réelle du module électrique $M'(f)$ en fonction de la fréquence pour (a) $x = 0.3$ et (c) $x=1$. Partie imaginaire du module électrique $M''(f)$ en fonction de la fréquence pour (b) $x = 0.3$ et (d) $x = 1$.

L'étude du module électrique révèle généralement l'existence des contributions des grains et/ou joints de grains dans le système. Dans notre cas, l'apparition d'un seul pic unique dans le tracé $M''(f)$ indique la seule contribution des grains dans nos échantillons étudiés.

La figure V-11 (a, b) présente une comparaison de la partie imaginaire du module électrique et de l'impédance à 550°C. Les courbes combinées peuvent donner des informations sur le mécanisme de relaxation se produisant dans nos échantillons. Notons que le chevauchement des courbes M'' et Z'' est une indication de la relaxation délocalisée [14]. Dans nos échantillons, nous pouvons observer une différence dans les positions des pics des courbes qui est plus prononcée pour $x = 0.3$ que pour $x = 1$. Nous suggérons que pour l'échantillon $x =$

0.3, une relaxation à courte distance se produise, alors qu'une possible coexistence entre une relaxation localisée et une à longue distance pour l'échantillon $x = 1$.

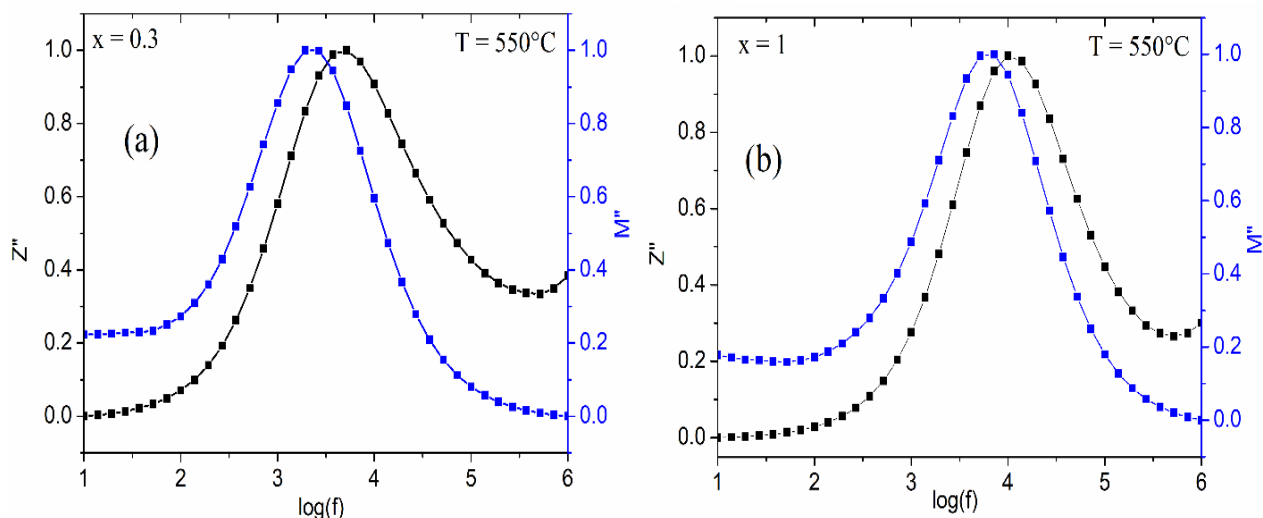


Figure V-12 : Comparaison des courbes $Z''(f)$ et $M''(f)$ à 550°C pour: (a) $x = 0.3$ et (b) $x = 1$.

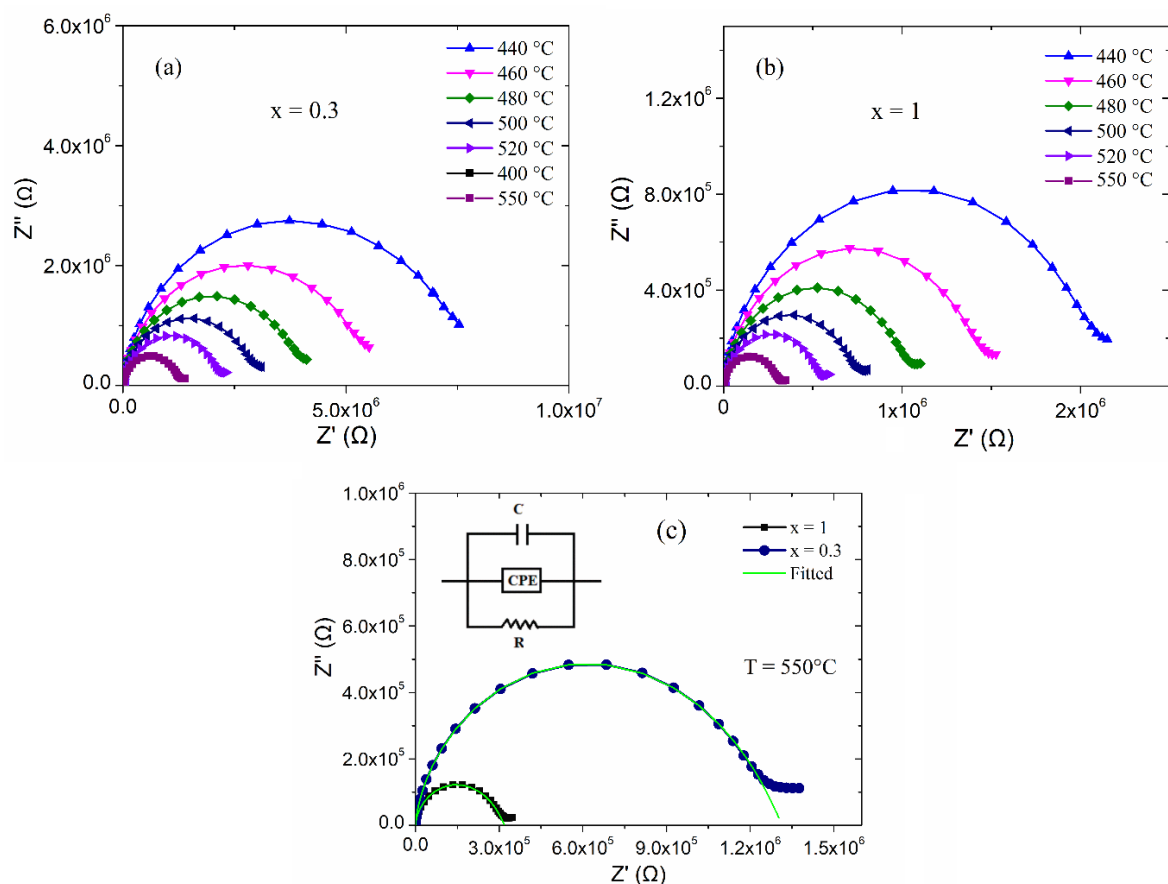


Figure V-13 : courbes Cole-Cole à différentes températures pour (a) $x = 0.3$, (b) $x = 1$ alors (c) représente une comparaison à 550°C . L'encart de la figure présente le model utilisé pour fiter notre système.

Pour extraire plus d'informations sur les propriétés résistives de nos échantillons, nous avons tracé sur la figure V-13 (a-c) les tracés de Nyquist (Cole-Cole) du formalisme d'impédance pour les deux échantillons à différentes températures. Les graphiques indiquent des demi-cercles bien résolus pour toutes les températures étudiées. Nous pouvons observer de ces courbes que le rayon des demi-cercles diminue au fur et à mesure que la température augmente ce qui démontre le caractère semi-conducteur de nos échantillons. De plus, à l'aide d'un modèle (encart de la figure V-13 c), nous avons pu ajuster les tracés expérimentaux de Nyquist. Notre modèle proposé contient la contribution du grain, c'est-à-dire la résistance du grain et la capacité (R, C). De plus, l'absence de chevauchement des positions de pics de l'impédance imaginaire et aussi du module électrique sur la figure V-12, signifie le départ d'un comportement idéal puis l'utilisation d'élément à phase constante (CPE) dans le circuit [15]. La figure V-12 (c) présente une comparaison des tracés de Nyquist ajustés pour les deux échantillons à 550°C. Notre modèle semble bien s'adapter aux données expérimentales. Le Tableau V-5 regroupe les paramètres électriques utilisés pour l'ajustement de toutes les températures étudiées. Nous observons que la résistance des deux composés diminue à mesure que la température augmente. Ce comportement démontre une résistivité à coefficient de température négatif (NTCR) dans nos échantillons. Une tendance similaire est observée pour la capacité. Par ailleurs, la résistance diminue lorsque la valeur de x augmente, de sorte que pour 550°C, une différence significative peut être observée dans la résistance des échantillons ($R = 1.31 \times 10^6$ pour $x = 0.3$ et $R = 3.20 \times 10^5$ pour $x = 1$).

Tableau V-5 : Paramètres de la Résistance et la Capacitance des céramiques $Ba_{(2-x)}Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$ ($x = 0.3$ et 1) résultant du fit à 550°C.

T (°C)	x = 0.3		x = 1	
	R (ohm). 10^6	C (F) 10^{-11}	R (ohm). 10^6	C (F). 10^{-11}
440	3.60	3.42	1.49	6.30
460	2.56	3.35	1.16	6.25
480	1.88	3.16	7.54	6.02
500	1.55	3.12	5.04	5.83
520	1.36	3.04	3.80	5.39
550	1.31	2.84	3.20	5.25

La figure V-14 (a, b) présente la dépendance en fréquence de la conductivité électrique alternative (σ_{ac}) à différentes températures. Cette dernière a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \omega \cdot \tan(\delta) \quad (V-6)$$

Comme nous pouvons l'observer sur les figures, un plateau se manifeste dans la région des basses fréquences, alors qu'aux hautes fréquences aucune dispersion de conductivité n'a été mise en évidence. Nous pouvons ainsi conclure à l'existence d'une transition d'un saut à longue distance vers un mouvement ionique à courte distance, dans les échantillons étudiés. Par ailleurs, la conductivité σ_{dc} peut être directement extraite du plateau basse fréquence observé. Nous pouvons noter que la conductivité des deux échantillons augmente au fur et à mesure que la température augmente.

Afin d'obtenir plus d'informations à partir des tracés de conductivité de nos échantillons, nous avons effectué un ajustement de la conductivité en courant alternatif en utilisant la loi de puissance de Jonscher décrite comme suit (ex : l'encart de la figure V-14) [16] :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A_1 \omega^{S_1} \quad (V-7)$$

Où S_1 prend des valeurs entre 0 et 1 et σ_{dc} est la conductivité en courant continu des échantillons. Le tableau 4, présente les paramètres d'ajustement pour différentes températures (de 400°C à 550°C). Nous pouvons noter que la conductivité des deux échantillons augmente avec la température. Ce comportement est lié au processus d'activation thermique. La figure V-15 (a, b) montre l'échelle logarithmique de l'indice de conductivité ac et dc en fonction de $1000/T$ pour les deux échantillons. Nous observons que les tracés sont linéaires et suivent l'équation d'Arrhenius suivante [17] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (V-8)$$

Où E_a l'énergie d'activation, K_B la constante de Boltzmann et σ_0 le facteur pré-exponentiel. Les énergies d'activations extraites des tracés de conductivité en courant alternatif (ac) et en courant continue (dc) sont illustrées dans la figure V-15.

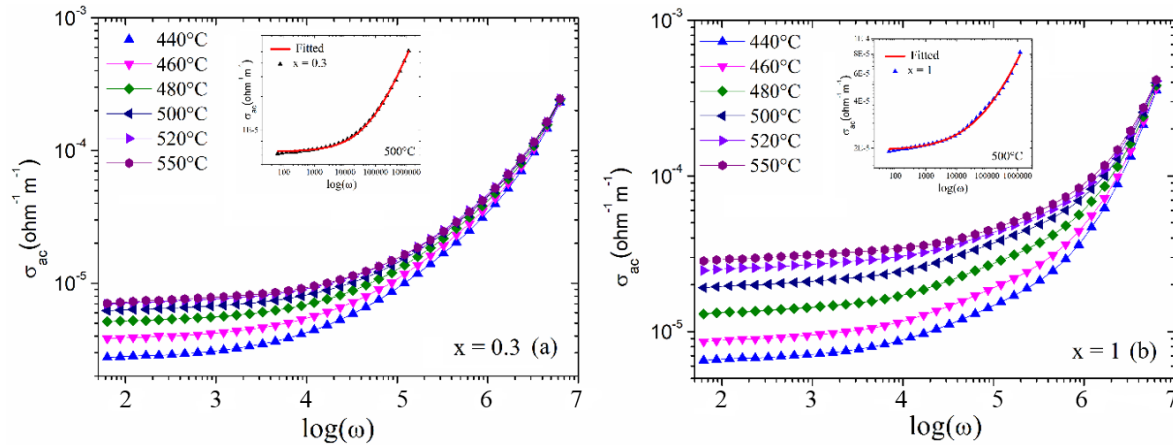


Figure V-14 : La Conductivité (ac) en fonction de la fréquence et de la température pour les céramiques (a) $x = 0.3$ et (b) $x = 1$. Les encarts montrent un exemple de tracés à 500 °C (en utilisant la loi de puissance de Joncher)

Tableau V-6 : Paramètre d'ajustement de la loi de puissance de Jonscher pour différentes températures pour les céramiques $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$ et 1)

$\text{NaBa}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$)								
	400	420	440	460	480	500	520	550
σ_{dc}	1E-6	1.97E-6	2.93E-6	4.01E-6	5.34E-6	6.47E-6	7.32E-6	7.56E-6
A_1	3.57E-10	1.12E-9	1.63E-9	1.81E-9	2.15E-9	2.41E-9	2.58E-9	2.35E-9
S_1	0.797	0.731	0.713	0.712	0.704	0.704	0.697	0.701
$\text{NaBa}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 1$)								
	400	420	440	460	480	500	520	550
σ_{dc}	5.066E-6	5.86E-6	7.10E-6	9.19E-6	1.29E-5	1.94E-5	2.53E-5	2.97E-5
A_1	5.48E-9	5.73E-9	2.44E-9	6.04E-9	4.11E-8	4.43E-8	4.06E-8	2.10E-8
S_1	0.593	0.596	0.687	0.634	0.506	0.514	0.524	0.574

Il est rapporté que si le paramètre S_1 est dépendant de la température, on peut s'attendre à des interactions à plusieurs corps entre les porteurs de charge et les états de défaut [18]. Dans notre cas, la valeur de S_1 ne dépend pas de la température (Tableau V-6), ce qui indique que le processus de conduction devrait être unique.

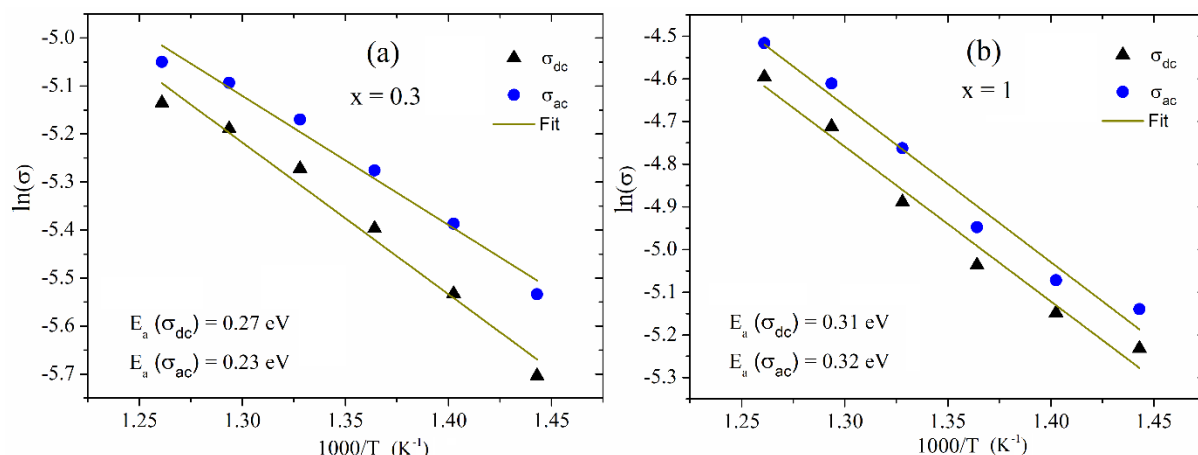


Figure V-15 : Graphique d'Arrhenius des céramiques $Ba(2-x)Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$ ($x = 0.3$ et 1). A l'intérieur est rapporté les énergies d'activations extraites des conductivités dc et ac pour chaque échantillon.

De plus, les valeurs proches des énergies d'activations des conductivités dc et ac, comme le montre la figure V-15, révèlent l'existence de barrières de potentiel similaires pour le saut local (ac) et le mouvement à longue distance (dc) et que les énergies de hauteurs de barrières sont distribuées de manière aléatoire [19]. Rappelons que dans la phase $Ba_2NaNb_5O_{15}$, les lacunes constituent une partie de la structure. De plus, cette phase est délimitée par des compositions non stœchiométriques de $Ba_{1.90}Na_{1.2}Nb_5O_{15}$ et $Ba_{2.27}Na_{0.46}Nb_5O_{15}$ [20]. Contrairement à la pérovskite avec des sites A entièrement occupés, dans le composé de type TTB (comme BNN), le grand espace libre créé par les grands cations Ba^{2+} (sites A') favorise la migration des ions oxygène. De telles lacunes cationiques peuvent être responsables de l'énergie d'activation plus faible obtenue ; en accord avec ce qui est rapporté par Hongqiang Ma et al. en étudiant la phase $BaBiNb_5O_{15}$ de structure type bronze de tungstène quadratique (TTB) [21].

V.7 Approche de la transition de phase par spectroscopie Raman

Dans la partie réservée à l'étude des propriétés diélectriques, nous avons montré que seules les compositions $x = 0.3$ et $x = 0.5$ présentent des transitions dans l'intervalle des hautes températures. Alors que les compositions $x = 0.7$ et $x = 1$ présentent des anomalies diélectriques à basse température avec un comportement relaxeur. L'objectif de cette partie est d'approcher les transitions de phases dans les compositions étudiées du système $Ba(2-x)Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$ par spectroscopie Raman.

V.7.1 Cas de la composition $x=0.3$

La figure V-16 montre la variation thermique des spectres Raman enregistrés pour $x=0.3$ dans la plage de température 25°C- 400°C. Comme dans le cas du chapitre précédent, l'augmentation de la température induit un élargissement des modes attribué à l'augmentation du désordre au sein de la matrice. En plus, les modes situés à basse fréquence fusionnent et disparaissent avec l'augmentation de la température, aussi bien que la disparition de la bande ν_3 . Cependant, seuls les modes ν_1 et ν_2 montrent un décalage dans leurs positions en fonction de la température.

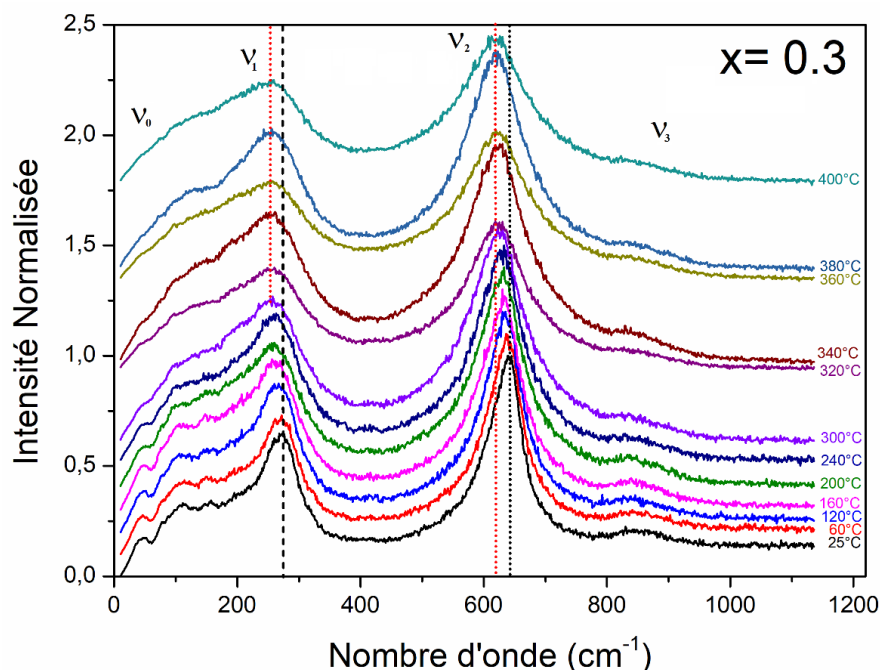


Figure V-16 : Variation du spectre Raman en fonction de la température pour la composition $x=0.3$.

Nous avons aussi suivi l'évolution des positions des modes ν_1 et ν_2 en fonction de la température. Nous pouvons déduire des courbes obtenues, des anomalies dans la zone de transition de phase qui sont mises en évidence par la déviation de la linéarité, comme nous pouvons le constater sur la figure V-17 (a et b). Ces résultats sont en bon accord avec la zone de transition de phase observée par les mesures diélectriques pour cette composition.

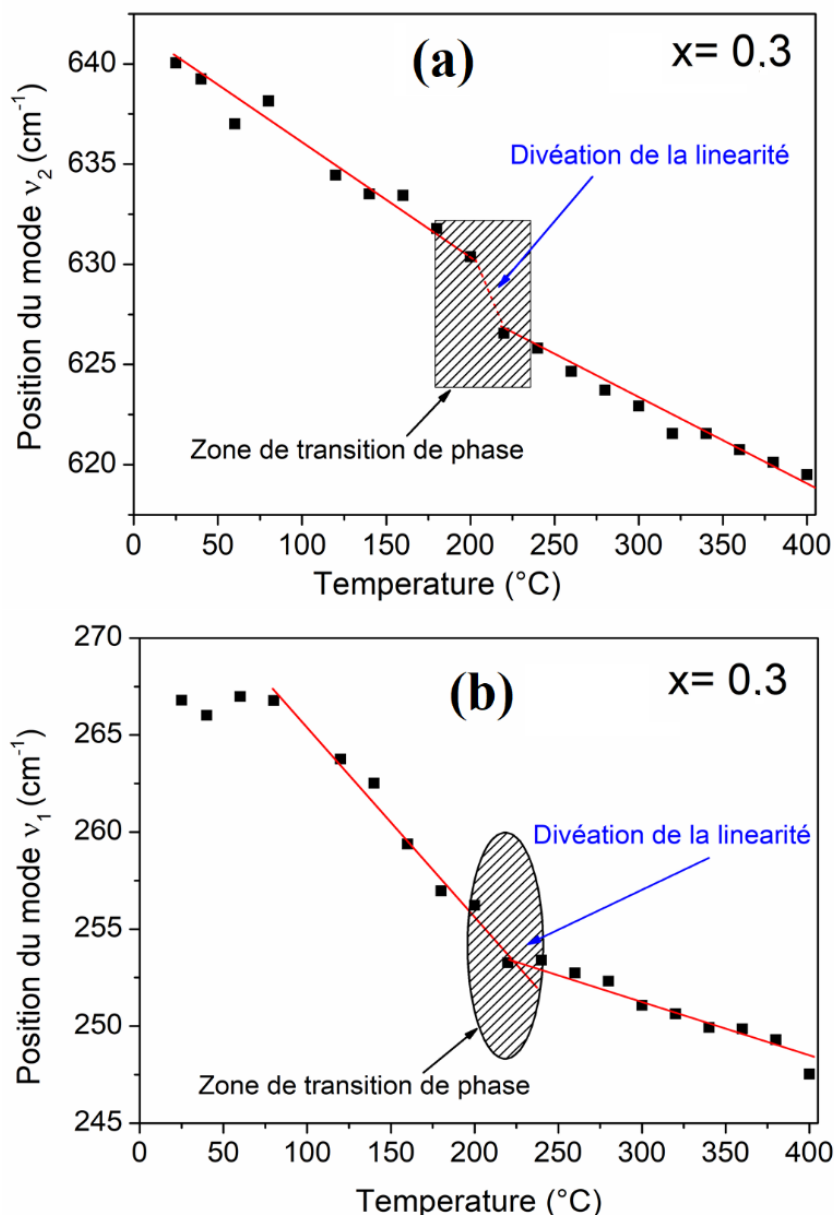


Figure V-17 : Variation de la position du mode Raman en fonction de la température montrant un écart par rapport à la linéarité dans la zone T_c : (a) mode ν_2 et (b) mode ν_1 . Les lignes rouges sont juste des guides visuels.

V.7.2 Cas de la composition $x = 0.5$

La composition $x = 0.5$ est assez particulière car elle montre deux anomalies diélectriques de part et d'autre de la température ambiante. Nous avons suivi alors les modes à basse et à haute température.

La figure V-18 montre l'évolution du spectre Raman pour cette composition ($x = 0.5$). A haute températures (Fig. V- 18 a) le comportement observé est semblable à celui que nous avons observé pour la composition $x = 0.3$, quoique l'élargissement des modes Raman est plus notable dans cette composition notamment pour les modes à basse nombre d'onde, signature

de l'augmentation du désordre au sein de la matrice à cause de l'augmentation du taux de Nd^{3+} . Nous notons qu'il est très difficile de suivre l'évolution de ces modes en fonction de la température. Cependant, pour le mode ν_2 (situé à l'entour de 640 cm^{-1}), le déplacement de sa position en fonction de la température est clairement visible (Fig. V- 18 a).

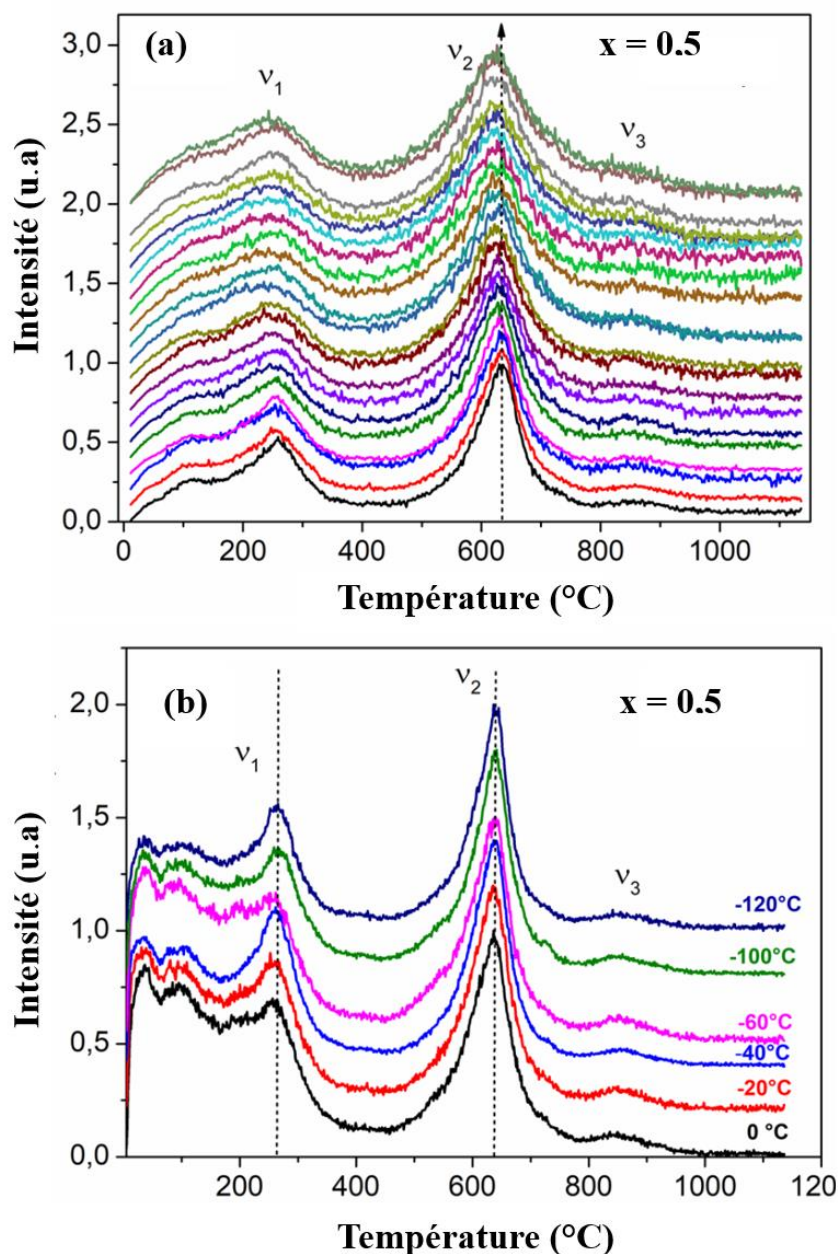


Figure V-18 : Variation thermique des spectres Raman de la composition $x=0.5$ du système $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (a) à haute température ; (b) à basse température.

Par ailleurs, à basse température le spectre Raman ne semble pas être affecté par la variation de la température (Fig. V- 18 b). La non observation du changement dans le domaine des basses températures, nous laisse supposer que l'anomalie diélectrique observée dans cette

zone ne correspond pas à une transition de phase mais vraisemblablement due au comportement relaxeur du matériau comme nous l'avons démontré auparavant.

Sur la figure V-19, nous présentons la variation de la position du mode en fonction de la température dans le domaine positif des températures. Nous avons relevé un changement de pente de la courbe exactement dans la zone d'observation de l'anomalie diélectrique correspondante à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, mise en évidence par l'étude des propriétés diélectriques.

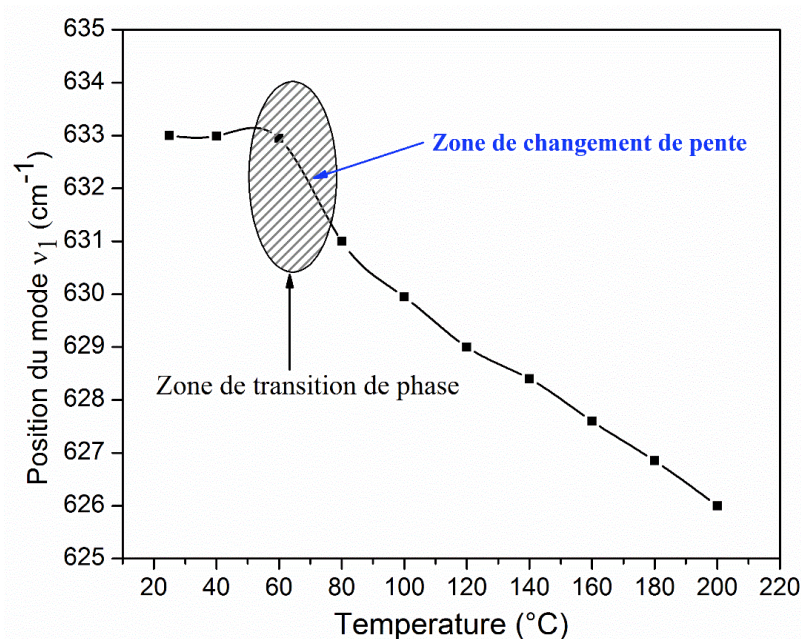


Figure V-19 : Variation de la position du mode ν_2 en fonction de la température montrant un changement de pente dans la zone de transition de phase.

V.7.3 Cas de la composition $x= 0.7$ et $x= 1$

Sur la figure V-20 nous présentons la variation du spectre Raman en fonction de la température pour les compositions $x= 0.7$ et $x= 1$. Comme nous pouvons le remarquer de ces tracés, aucun changement n'est visible pour les deux compositions. Seulement un élargissement des modes est observé lorsque la température augmente. Ce comportement est compatible avec l'augmentation du désordre au sein de la matrice BNN et en accord avec le comportement relaxeur observé pour ces deux compositions.

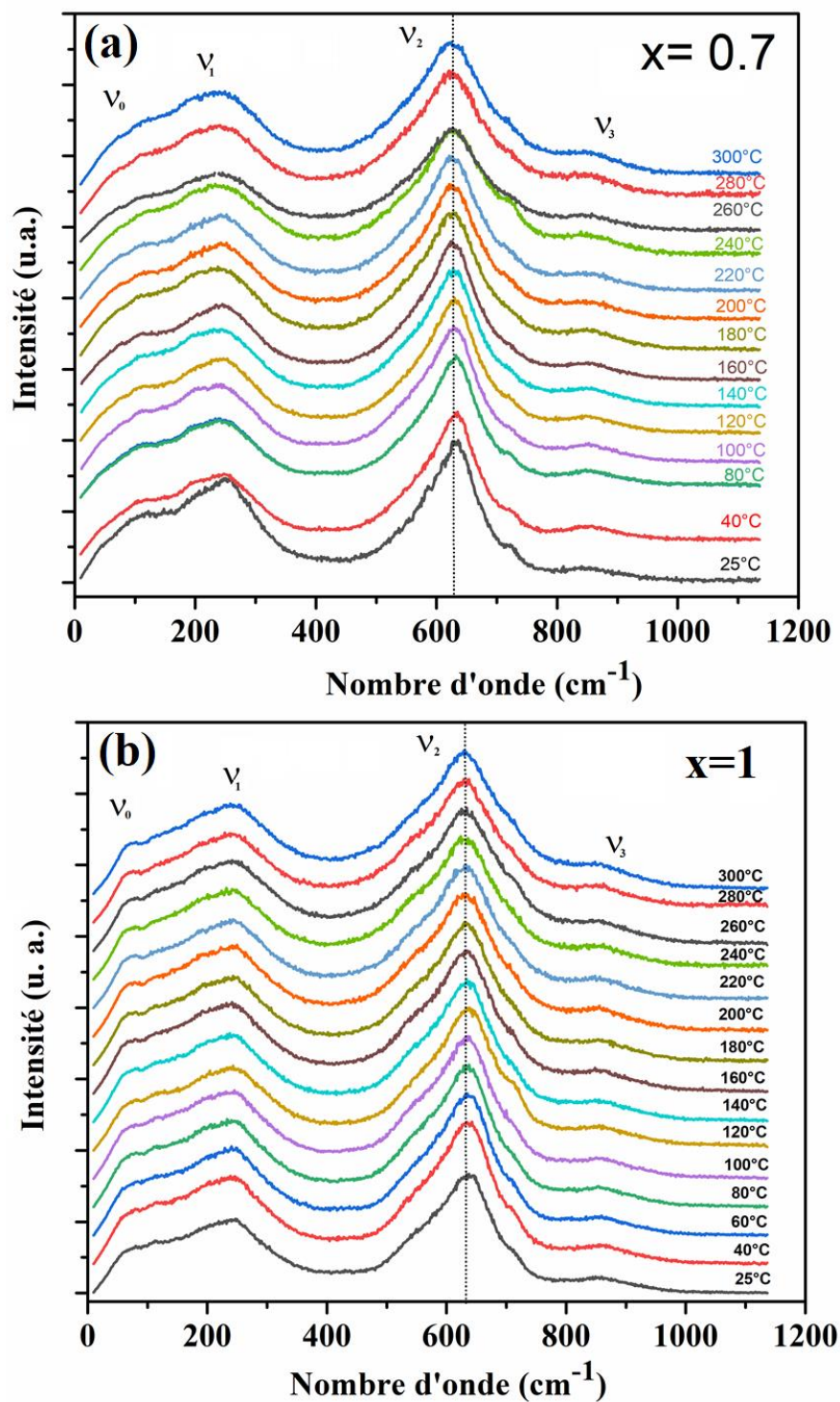


Figure V-20 : Variation du spectre Raman en fonction de la température : (a) pour la composition $x=0.7$; (b) pour la composition $x=1$

V.7 Propriétés ferroélectriques et de stockage d'énergie

La figure V- 21 montre les cycles d'hystérésis (PE) mesurés pour les trois compositions ($x=0.5$, 0.7 et 1) qui présentent le comportement d'un ferroélectrique relaxeur. Les mesures sont effectuées à la température ambiante sous un champ électrique appliqué très faible de 40 kV/cm , le maximum que notre dispositif expérimental peut atteindre et ne permet pas malheureusement d'atteindre la saturation. Comme le montre la figure, l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué montre des cycles d'hystérésis très étroits avec une polarisation rémanente faible. Ce type d'hystérésis obtenu est compatible avec le comportement relaxeur de ces matériaux mis en évidence par les mesures diélectrique.

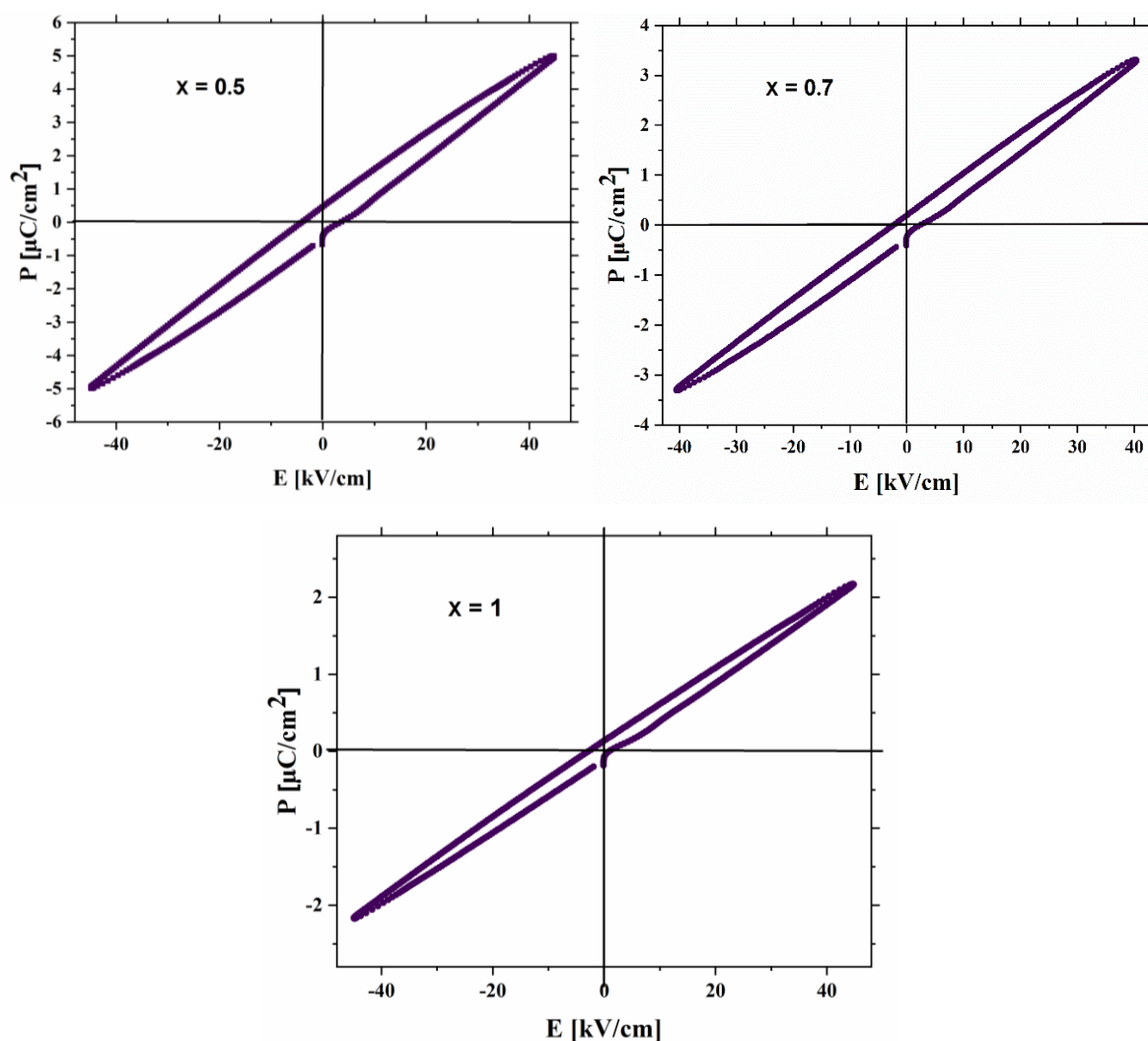


Figure V-21: Cycles d'hystérésis des céramiques $Ba(2-x)Nd_{(2x/3)}NaNb_5O_{15}$ ($x= 0.5 ; 0.7$ et 1) à température ambiante

La comparaison des trois boucles d'hystérésis obtenues pour les échantillons étudiés montre que le maximum de la polarisation diminue en augmentant la composition (augmentation du taux de Nd). Rappelons que les paramètres de stockage d'énergie W_{rec} et W_{loss} sont déterminés graphiquement, par l'intégration numérique des boucles de polarisation en fonction du champ électrique (P-E). C'est ainsi la composition $x=0.5$ semble présenter les meilleures conditions pour des paramètres optimales (Fig. V- 22).

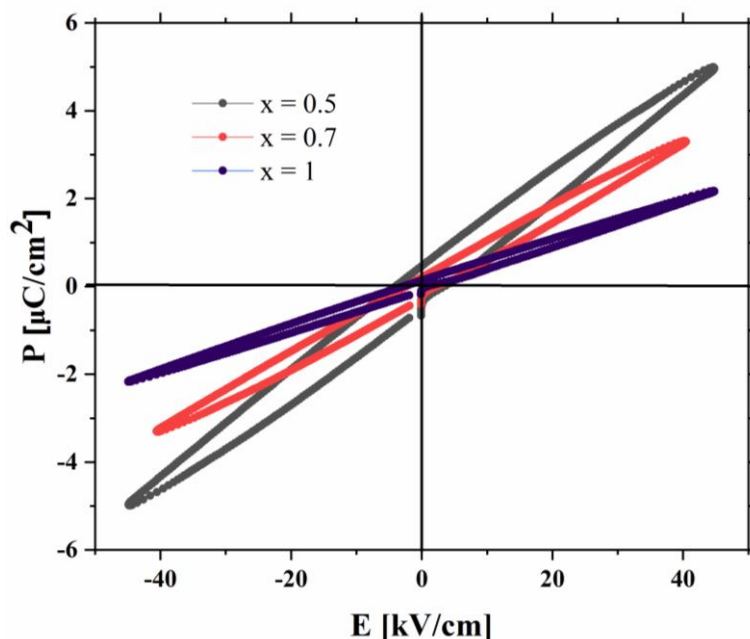


Figure V-22: comparaison des cycles d'hystérésis P-E à température ambiante de $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ céramique enregistrée à 1 kHz.

Dans le tableau V-6, nous présentons les paramètres de stockage d'énergie à la température ambiante, calculés à partir des cycles PE pour les trois compositions étudiées. Comme nous pouvons s'y attendre, c'est la composition $x=0.5$ qui présente les meilleurs paramètres avec une densité énergétique récupérable de $94.9 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ et un rendement de 77%. Les valeurs obtenues pour cette phase sont beaucoup plus élevées en comparaison avec celles obtenues pour la phase mère $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. En outre, elles sont très élevées aussi par rapport à celles trouvées dans la première solution solide, étudiée dans le chapitre IV, et dont les meilleurs paramètres étaient pour la composition $x=0.7$ ($W_{\text{rec}} = 15.1 \text{ mJ}/\text{cm}^3$; $\eta = 33.4\%$). Cette grande différence dans les valeurs est attribuée au comportement relaxeur observé dans la deuxième solution solide.

Il est intéressant de noter que le champ minimum pour la commutation de la polarisation dans la phase BNN est supérieur de $200 \text{ KV}/\text{cm}$ [22], nous pensons qu'avec ce champ nous

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(2-x)\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)

pouvons atteindre des paramètres de stockage de l'énergie électrostatique comparables avec les pérovskites relaxeur ou peut-être mieux car la structure cristalline de phases TTB, avec la présence de trois types de tunnels, peut endosser un degré de désordre plus important que celui dans les pérovskites.

Tableau V-6 : Comparaison des valeurs des paramètres de stockage d'énergie obtenues dans notre travail.

Composition	E (kV /cm)	W_{rec} (mJ.cm ⁻³)	W_{loss} (mJ.cm ⁻³)	η (%)
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0$)	31.5	3.1	6	34.13
$\text{Ba}_{1.50}\text{Nd}_{0.33}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0,5$)	45	94.9	28.6	77
$\text{Ba}_{1.30}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0,7$)	40	59.4	14.4	80.5
$\text{BaNd}_{0.667}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=1$)	45	44.1	7.7	85.25

V.8 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de la substitution du Barium par le Néodyme dans la matrice $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Dans ce chapitre nous avons suivi le changement structural de composés dérivés du BNN par dopage du néodyme. L'étude par DRX à température ambiante a montré que toutes les compositions de ces matériaux cristallisent bien dans la structure bronze quadratique de tungstène avec une symétrie quadratique à différents groupes d'espaces $P4bm$ pour $x=0.3$, $x=0.5$ et $P4/mbm$ pour $x=0.7$, $x=1$. En outre, l'investigation par spectroscopie Raman à température ambiante a confirmé la symétrie tétragonale avec l'apparition d'une structure désordonnée.

Une étude diélectrique approfondie de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ a mis en évidence trois types de comportement :

- Le premier type se manifeste par la présence d'une seule anomalie diélectrique indépendante de la fréquence : c'est le cas de la composition $\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.3$) qui appartient à la classe des ferroélectriques classiques avec une température de Curie $T_C \sim 280^\circ\text{C}$.
- Le second type se distingue par un comportement mixte, mettant en évidence les deux caractères, ferroélectrique classique aux hautes températures $T_C \sim 120^\circ\text{C}$ et ferroélectrique relaxeur à de plus basses températures avec $T_m \sim 19^\circ\text{C}$ à $f = 10\text{ kHz}$: c'est le cas de la composition $\text{Ba}_{1.5}\text{Nd}_{0.33}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.5$).
- Le troisième type concerne les compositions $\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.7$) et $\text{Ba}_1\text{Nd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=1$) qui se comportent exclusivement comme des ferroélectriques relaxeurs avec de basses températures du maximum de permittivité situées respectivement à -53 et -50°C (à $f = 10\text{ kHz}$).

Les compositions étudiées présentent un écart plus ou moins important à la loi de Curie-Weiss confirmant le caractère diffus des transitions de phase observées.

Dans le cas de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, la relation de Vogel-Fülchera a été utilisée pour modéliser l'évolution de la température du maximum de permittivité T_m en fonction de la fréquence. Les énergies d'activation, les fréquences de relaxation ainsi que les températures de Vogel-Fulcher correspondantes ont été déterminées.

Par ailleurs, les propriétés électriques de toutes les céramiques étudiées ont été approchées à l'aide du formalisme d'impédance et de module complexe et leurs résultats ont été comparés. Notre analyse des spectres d'impédance révèle un processus de relaxation dépendant de la température. L'évolution de la conductivité à courant alternatif (σ_{ac}) en fonction

de la fréquence à différentes températures a montré l'existence d'un plateau à basse fréquence alors qu'aux hautes fréquences aucune dispersion de conductivité n'a été mise en évidence. Nous pouvons ainsi conclure à l'existence d'une transition d'un saut à longue distance vers un mouvement ionique à courte distance dans les échantillons étudiés.

Le caractère relaxeur des céramiques a été testé par la mesure de cycle d'hystérésis P - E . Cependant, les boucles d'hystérésis obtenues sont insaturées avec polarisation relativement élevée. Nous avons calculé la densité d'énergie stockée (W_{rec}), la densité énergétique perdue (W_{loss}) et le rendement (η) obtenus à partir de ces boucles P - E . Les valeurs des densités d'énergie stockée sont très élevées par rapport à celles trouvées dans la première solution solide, nous pensons qu'avec champ électrique élevé nous pouvons atteindre des paramètres de stockage d'énergie électrostatique comparables avec les pérovskites relaxeur.

V.8 Références bibliographiques

- [1] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, 378-381 (**2001**) 118-123.
- [2] A. Boultif and D. Louër, "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method," J. Appl. Crystallogr., 24(**1991**) 987–993.
- [3] V. Hornebecq, C. Elissalde, V. Porokhonsky, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Gregora, M. Maglione and J. Ravez; Dielectric relaxation in tetragonal tungsten bronze ceramics; J. Phys. Chem. Solid 64 (**2003**) 471–476.
- [4] X.G. Tang, X.X. Wang, K.H Chew and H.L.W. Chan, Relaxor behavior of $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics, Solid State Commun., 136(2), (**2005**) 89-9.
- [5] K. Uchino and S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constant in diffused-phase-transition crystals, Ferroelectrics Lett. 44 (**1982**) 55-61.
- [6] J. Thoret and J. Ravez, Revue de Chimie minérale t 24, (**1987**) 288.
- [7] J. Thoret and J. Ravez; C.R. Acad. Sc. Paris, t 306, série 11 (**1998**) 1217-1220.
- [8] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, Phys. Z., 22 (**1921**) 645-646.
- [9] V. Westphal, W. Kleemann, M. J. Glinchuk, Diffuse phase transition and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, Phys. Rev. Lett., 68, 6 (**1992**) 847-850
- [10] El Marssi, M., Farhi, R., Dellis, J. L., Glinchuk, M. D., Seguin, L., & Viehland, D. Ferroelectric and glassy states in La-modified lead zirconate titanate ceramics: a general picture. Journal of applied physics, 83(10), (**1998**) 5371-5380.
- [11] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, C. Rinaldi and R.S. Katiyar, Effect of Mn substitution on electrical and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, J. Appl. Phys., 106 (2009) 024102.
- [12] E. Axelrod, A. Givant, J. Shappir, Y. Feldman and A. Saar, Dielectric relaxation and transport in porous silicon, Phys. Rev. B. 65 (2002) 165429.
- [13] J. Liu, C.G. Duan, W-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith and J.R. Hardy, Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Phys. Rev. B. 70 (**2004**) 144106.
- [14] M. Coşkun, Ö. Polat, F.M. Coşkun, Z. Durmuş, M. Çağlar and A. Türüt, The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO_3 and $\text{LaCr}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_3$ perovskites, RSC Adv. 8 (**2018**) 4634–4648.
- [15] M. Benyoussef, M. Zannen, J. Belhadi, B. Manoun, J.-L. Dellis, A. Lahmar and M. El Marssi, Complex impedance and Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, Ceram. Int., 46(**2020**) 10979–10991.

- [16] A.K. Jonscher, The ‘universal’ dielectric response, *Nature* 267 (1977) 673–679,
- [17] S. Lanfredi, J.F. Carvalho, A.C. Hernandez, Electric and dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 283.
- [18] X. Chen, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, L. Fang, L. Liu, Dielectric properties and impedance analysis of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ceramics with good dielectric temperature stability, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3489–3493.
- [19] C.H. Song, H.W. Choi, M. Kim, G.Y. Jin, Y.S. Yang, Electrical relaxations of Amorphous $x\text{KNbO}_3\text{--}(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.33, 0.5, 0.67, 0.8$), *JKPS* 51 (2007) 674.
- [20] M. Belarbi, Y. Tamraoui, B. Manoun, A. Cantaluppi, Y. Gagou, K. Taibi, M. el Marssi, A. Lahmar, Structural, dielectric and energy storage properties of Neodymium niobate with tetragonal tungsten bronze structure, *Phys. B Condens. Matter* 618 (2021), 413185.
- [21] H. Ma, K. Lin, L. Liu, B. Yang, Y. Rong, J. Chen, J. Deng, S. Kawaguchi, K. Kato, X. Xing, Structure and electrical properties of tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{CeFeNb}_4\text{O}_{15}$, *RSC Adv.* 5 (2015) 76957–76962.
- [22] Yogo, T., Sakamoto, W., Isaji, T., Ichida, M., Nakamura, A., and Hirano, S. I, Synthesis of Oriented $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) Thin Films from an Alkoxy-derived Precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10) (1999) 2672-2676.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Conclusions générales

Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux diélectriques sans plomb en vue d'application comme condensateurs à forte densité de stockage de l'énergie électrique. Au cours de ce travail, notre intérêt s'est porté sur la phase ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) de structures bronze quadratique de tungstène comme un potentiel candidat pour cette application.

Au cours de ce travail de thèse, les défis étaient de stabiliser la phase quadratique de BNN, de supprimer les transitions commensurables et incommensurables et de transformer le comportement ferroélectrique classique de cette phase à un comportement relaxeur prometteur pour le stockage d'énergie électrostatique.

Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés à deux nouvelles familles de matériaux ferroélectriques de structures bronze quadratique de tungstène dérivés de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et obtenues respectivement par :

- Substitution en site carré (A) de Na^+ par l'ion trivalent Nd^{3+} et de formule chimique $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ avec ($x = 0.3, 0.5$ et 0.7)
- Substitution en site pentagonale (A') de Ba^{2+} par l'ion trivalent Nd^{3+} et de formule chimique $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ avec ($x=0.3, 0.5, 0.7$ et 1).

Toutes les céramiques ont été élaborées par le procédé conventionnel de la réaction à l'état solide après optimisation des paramètres thermiques de calcination ($1250^\circ\text{C}/10\text{h}$) et de frittage ($1300^\circ\text{C}/4\text{h}$). Dans ces conditions, nous avons pu obtenir des céramiques de très bonne qualité avec des densités relatives supérieures à 95%.

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les céramiques des deux solutions solides $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, et $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Celle-ci montre que l'incorporation de Nd^{3+} dans la matrice BNN a induit un changement de la forme et de la taille des grains. En outre, la forme et la taille moyenne des grains changent en fonction l'introduction de Nd^{3+} en sites-A ou sites-A' dans la matrice BNN.

L'étude par DRX, à température ambiante, a permis de suivre le changement structural en fonction de la composition en Nd. L'affinement structural a été effectué par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X. L'étude détaillée de la structure a montré que toutes les compositions de ces matériaux cristallisent bien dans la structure bronze de tungstène avec une symétrie quadratique. Cette étude a permis aussi de corréler le comportement ferroélectrique avec la symétrie des composés explorés. Cette étude a montré

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

également que toutes les compositions de la solution solide $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$; 0.5 ; 0.7) ont été affinées dans le groupe d'espace $P4bm$ alors que celles de la solution solide $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ont été affinées selon la composition : dans $P4bm$ pour $x = 0.3$ et $x = 0.5$ et dans $P4/mbm$ pour $x = 0.7$ et $x = 1$. Cette différence dans le comportement structural des deux solutions solides se justifie par les résultats distincts obtenus par leurs mesures diélectriques.

Les investigations par spectroscopie Raman à température ambiante montrent que les spectres enregistrés présentent les mêmes modes que ceux actifs pour le phase mère BNN et confirment la structure quadratique. L'élargissement et le déplacement de certains modes vers les basses fréquences sont liés au caractère désordonné de la répartition des cations dans ces phases. Ce désordre semble augmenter avec l'introduction de Nd dans la matrice BNN.

La spectroscopie Raman en fonction de la température a permis de suivre les transitions de phase (ferroélectrique-paraélectrique). Les résultats obtenus corroborent l'existence des transitions de phases mises en évidence par les mesures diélectriques.

Les mesures diélectriques en fonction de la température et de la fréquence ont mis en évidence les résultats suivants :

- La solution solide $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$; 0.5 ; 0.7) se distingue par la présence d'un seul pic caractéristique des matériaux ferroélectriques classiques. L'incorporation de Nd^{3+} dans la matrice BNN ne montre qu'une seule transition qui déplace vers la température ambiante. Ce résultat obtenu laisse penser que la présence de Nd^{3+} dans la matrice BNN supprime les phases incommensurables et stabilise la phase quadratique à température ambiante.
- La solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ montre trois types d'attitudes qui dépendent de la valeur de x :
 - Le premier type se manifeste, par un seul pic diélectrique indépendant de la fréquence : c'est le cas de la composition $\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3$) qui appartient à la classe des ferroélectriques classiques avec une température de Curie $T_C \sim 280$ °C (à $f = 10$ kHz)
 - Le second type se distingue par un comportement mixte, mettant en évidence les deux caractères, ferroélectrique classique aux hautes températures ($T_C \sim 120$ °C) et ferroélectrique relaxeur à des basses températures ($T_m \sim 20$ °C) (à $f = 10$ kHz) : c'est le cas de la composition $\text{Ba}_{1.5}\text{Nd}_{0.33}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.5$).
 - Le troisième type concerne les compositions $\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.7$) et $\text{Ba}_1\text{Nd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 1$) qui se comportent exclusivement comme des

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

ferroélectriques relaxeurs avec le maximum de permittivité situé à des très basses températures, respectivement à -53 et -50 °C à une fréquence $f = 10$ kHz.

Les compositions étudiées de cette deuxième solution solide présentent un écart plus ou moins important à la loi de Curie-Weiss confirmant le caractère diffus des transitions de phase observées et l'effet relaxeur pour les autres compositions.

La relation de Vogel-Fülcher a été utilisée pour modéliser l'évolution de la température du maximum de permittivité T_m en fonction de la fréquence. Les fréquences de relaxation ainsi que les températures de Vogel-Fulcher correspondantes ont été déterminées.

Enfin, les propriétés électriques de toutes les céramiques étudiées de cette deuxième solution solide ont été approchées à l'aide du formalisme d'impédance et de modulus complexe et leurs résultats ont été comparés. L'évolution de la conductivité à courant alternatif (σ_{ac}) en fonction de la fréquence à différentes températures a montré l'existence d'un plateau à basse fréquence alors pour les hautes fréquences aucune dispersion de conductivité n'a été mise en évidence. Nous pouvons ainsi conclure à l'existence d'une transition d'un saut à longue distance vers un mouvement ionique à courte distance dans les échantillons étudiés.

Par ailleurs, les investigations ferroélectriques menés sur la première solution solide $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0.3, 0.5$ et 0.7) dont le caractère ferroélectrique classique des céramiques a été mise en évidence par les mesures diélectrique. Les boucles d'hystérésis obtenues ne sont pas saturées avec une faible polarisation obtenue pour un champ appliqué très faible insuffisant pour saturer ces phases TTB qui nécessitent des champs élevés que notre dispositif expérimental ne le permettait pas. Néanmoins, cette étude nous a permis de conclure que l'introduction de Nd^{3+} dans la matrice BNN améliore la propriété de stockage de l'énergie électrostatique qui reste très faible compatible avec les ferroélectriques classiques dont l'énergie stockée est petite par rapport à celle perdue.

Pour la deuxième solution solide dont le caractère relaxeur a été mise en évidence notamment pour les compositions $0.5 \leq x$. Les boucles d'hystérésis, malgré qu'elles soient mesurées à des faibles champs, elles montrent une énergie stockée prometteuse et une efficacité énergétique (rendement) très élevée, compatible avec ce qu'est attendu d'un relaxeur ferroélectrique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

En conclusion, nous avons réussi au cours de ce travail à atteindre l'objectif tracé au cours de ce travail de thèse. Nous avons pu supprimer les transitions parasites dans BNN (commensurable et incommensurable), stabilisé la phase quadratique et induire le comportement relaxeur dans la phase BNN par une substitution adéquate. Nous avons également démontré que les propriétés physiques du BNN peuvent être contrôlées et adaptées selon le besoin par le choix du site d'incorporation du Néodyme ou la terre rare en général.

Perspective et la suite de ce travail

Les perspectives de ce travail peuvent être formulées en deux catégories : à court et à moyen terme.

Parmi les problèmes rencontrés pour finaliser ce travail sont les mesures des boucles d'hystérésis à des champs élevés. C'est ainsi qu'il sera alors plus judicieux à court terme de voir la réponse PE à des champs très élevés pour :

- 1) La deuxième solution solide très prometteuse pour le stockage d'énergie, pour en conclure à des valeurs réelles à des champs acceptables pour les applications à la température ambiante.
- 2) D'augmenter cette énergie stockée ainsi que son rendement par l'augmentation davantage du désordre au sein de la structure TTB par l'utilisation d'autres terres rares (autre que Nd) de petite taille.
- 3) Voir le potentiel de stockage des phases de cette série en fonction de la température pour des applications de stockage d'énergie à haute température.
- 4) L'augmentation du champ appliqué pour arriver à la saturation des boucles PE dans la première solution solide (substitution de Na^+ par Nd^{3+}) est aussi très intéressante. Le caractère ferroélectrique classique de cette première série avec des cycles d'hystérésis saturés et une transition proche de l'ambiante est très recherché pour la réfrigération par effet électrocalorique. Par ailleurs, et à moyen terme, les résultats prometteurs obtenus et optimisés sur les céramiques peuvent être valorisés sous forme de couches minces, notamment par voie sol-gel. Il est rapporté dans la littérature que les couches minces des pérovskites déposées par spin-coating présentent des propriétés de stockage très élevées. Par exemple, une valeur de 50 J/cm^3 a été reportée dans les couches minces de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$. Cependant à notre connaissance, il n'y a pas de travail reporté sur les couches minces de structure bronze quadratique dans ce domaine d'application.

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'élaboration et la caractérisation des nouveaux matériaux ferroélectriques de structure de type bronze de tungstène quadratique (TTB) susceptible d'être utilisées pour le stockage de l'énergie électrostatique. A cet effet, des céramiques de formules générale $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ont été préparées par la technique de réaction à l'état solide. L'étude par diffraction des rayons X et par microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que les investigations par spectroscopie Raman ont permis de contrôler la pureté de nos céramiques et de mettre en évidence la stabilisation d'une structure Bronzes Oxygénés de Tungstène (TTB).

Les mesures diélectriques en fonction de la température et de la fréquence ont montré que
* la solution solide $\text{Ba}_2(\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.3 ; 0.5 ; 0.7$) se distingue par un comportement ferroélectrique classique.

* la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ montre trois types d'attitudes qui dépendent de la valeur de x , pour $x=0.3$ ($\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) est ferroélectrique classique, pour $x=0.5$ ($\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) est ferroélectrique classique avec un valeur de $T_C=120^\circ\text{C}$ et ferroélectrique relaxeur à ($T_m \sim 20^\circ\text{C}$) (à $f = 10 \text{ kHz}$) et pour $x=0.7$ ($\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) et $x=1$ ($\text{Ba}_1\text{Nd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) qui sont de type ferroélectriques relaxeurs .

Les résultats obtenus au cours de ce de ce travail indiquent clairement que l'introduction de Nd dans la matrice BNN dans différentes site produit une modification de la structure et des propriétés physiques de ces composés.

Mots-clés : Bronzes Oxygénés de Tungstène, Diélectrique, Stockage d'Energie, DRX, spectroscopie Raman

Abstract

The work presented in this manuscript concerns the elaboration and the characterization of new ferroelectric materials of tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure likely to be used for the storage of electrical energy, lead-free ferroelectric ceramics of general formulas $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{x/3}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Nd}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ have been prepared by the technique of solid state reaction. X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) and investigations by Raman spectroscopy investigations allowed us to control the purity of our ceramics and to demonstrate the stabilization of a Tungsten Oxide Bronzes (TTB).

Dielectric measurements as a function of temperature and frequency have shown that

* The solid solution $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.3 ; 0.5 ; 0.7$) distinguished by a classical ferroelectric behavior.

* The solid solution $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(2x/3)}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ shows three types of attitudes depending on the value of x , for $x= 0.3$ ($\text{Ba}_{1.7}\text{Nd}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) is classically ferroelectric w, for $x= 0.5$ ($\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) is classical ferroelectric with a $T_C=120^\circ\text{C}$ and relaxer ferroelectric at ($T_m \sim 20^\circ\text{C}$) (at $f = 10 \text{ kHz}$) and for $x=0.7$ ($\text{Ba}_{1.3}\text{Nd}_{0.46}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) and $x=1$ ($\text{Ba}_1\text{Nd}_{0.66}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), which are relaxor ferroelectric

The results obtained in this work clearly indicate that the introduction of Nd into the BNN matrix in different sites produces a modification of the structure and physical properties of these compounds.

Keywords: Tetragonal Tungsten Bronzes, Structure, Dielectric, Energy Storage, XRD, Raman Spectroscopy.