



Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-y}\text{SnyO}_3$

Hana Kaddoussi

► To cite this version:

Hana Kaddoussi. Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-y}\text{SnyO}_3$. Autre [cond-mat.other]. Université de Picardie Jules Verne; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2016. Français. NNT : 2016AMIE0025 . tel-03653031

HAL Id: tel-03653031

<https://theses.hal.science/tel-03653031>

Submitted on 27 Apr 2022

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

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



Thèse de Doctorat

Mention : Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Hana KADDOUSSI

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

Etude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})_{1-y}Sn_yO_3$

Soutenue le 26 Avril 2016 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Younes ABID, Pr., Université de Sfax

M. Hichem DAMMAK, Pr., Ecole Centrale de Paris

M^{me} Najoua KAMOUN, Pr., Université de Tunis,

M. Mimoun EL MARSSI, Pr., Université de Picardie

M. Kamel GUIDARA, Pr., Université de Sfax

M. Hamadi KHEMAKHEM, Pr., Université de Sfax

M. Yaovi GAGOU, MCU-HDR, Université de Picardie

M. Abdelilah LAHMAR, IR, Université de Picardie

Président

Rapporteur

Rapporteur

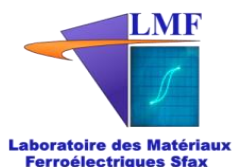
Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Directeur de thèse





Thèse de Doctorat

Mention : Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

présentée à l'Ecole Doctorale FSS

de l'Université de Sfax

par

Hana KADDOUSSI

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Sfax

Etude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})_{1-y}Sn_yO_3$

Soutenue le 26 Avril 2016 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Younes ABID, Pr., Université de Sfax

M. Hichem DAMMAK, Pr., Ecole Centrale de Paris

M^{me} Najoua KAMOUN, Pr., Université de Tunis,

M. Mimoun EL MARSSI, Pr., Université de Picardie

M. Kamel GUIDARA, Pr., Université de Sfax

M. Hamadi KHEMAKHEM, Pr., Université de Sfax

M. Yaovi GAGOU, MCU-HDR, Université de Picardie

M. Abdelilah LAHMAR, IR, Université de Picardie

Président

Rapporteur

Rapporteur

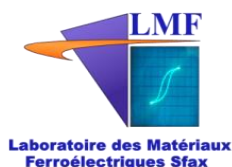
Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail est le résultat d'un projet de recherche (PHC MAGHREB N° 27958YF) financé par les Ministères des Affaires étrangères, français et tunisiens. Administrativement une convention de cotutelle a été établie entre la Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie) - Laboratoire de Matériaux Multifonctionnels et Applications (LMMA) sous la direction du Professeur **Hamadi KHEMAKHEM** et l'Université de Picardie Jules Verne d'Amiens (France) - Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) sous la direction du Professeur **Mimoun EL MARSSI**.

Je remercie profondément mes Directeurs de thèse, Monsieur **Hamadi KHEMAKHEM**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, et Messieurs **Yaovi GAGOU**, Maître de Conférences HDR, et **Abdelilah LAHMAR**, Ingénieur de Recherche de l'Université de Picardie Jules Verne pour leur excellent encadrement, leur accueil, leurs conseils scientifiques et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée durant ma thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur **Mimoun EL MARSSI**, Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, Directeur du LPMC qui a accepté de m'accueillir au sein du son Laboratoire.

Je voudrais remercier, Monsieur **Younes ABID**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax d'avoir participé à ce jury, en tant que Président.

Je remercie vivement Madame **Najoua KAMOUN**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et Monsieur **Hichem DAMMAK**, Professeur à l'école centrale de Paris, d'avoir accepté de rapporter sur cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je voudrais remercier, Monsieur **Kamel GUIDARA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax d'avoir accepté de participer à ce jury, en tant qu'examinateur.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur **Jean Luc DELLIS**, Maître de Conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, pour les discussions scientifiques et sa gentillesse. Qu'il me soit permis de témoigner ma gratitude à Monsieur **Zdravko KUTNJAK**, Professeur et Directeur du «Laboratory for Calorimetry» à l'institut Jozef Stefan de Ljubljana en

Slovénie, pour son étroite collaboration ; son expertise était d'une grande qualité pour une meilleure compréhension de l'effet électrocalorique.

*Que le Professeur **Brahim ELOUADI**, Professeur à l'Université de La Rochelle, soit vivement remercié pour son accueil chaleureux et pour avoir mis à ma disposition l'équipement de son Laboratoire pour les mesures piézoélectriques.*

*Je remercie encore Monsieur **Bouchaib MANOUN**, Professeur à l'Université Hassan 1^{er} de Maroc, pour sa contribution dans l'affinement structural.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **Jean-Noel CHOTARD**, Maître de Conférences et Monsieur **Mathieu COURTY**, Ingénieur d'étude, du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) à l'Université de Picardie Jules Verne d'Amiens, pour leur aide à l'enregistrement des données de rayons X et de la DSC, respectivement.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères aux techniciens **Mahdi KHARROUBI**, **Anna CANTALUPPI**, à la secrétaire de LPMC **Mélanie BARTIER**, et à mes chers collègues **Ahmed JARBOUI** et **Benjamin CARCAN** pour leur gentillesse et leur qualité humaine. J'adresse un grand merci à tous les autres membres du Laboratoire de Matériaux Multifonctionnels et Applications (LMMA) à Sfax et ceux du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC), à Amiens.*

Je remercie mes parents pour l'amour, l'éducation et le soutien permanent qu'ils m'ont donnés. Sans eux, je ne serai pas celle que je suis aujourd'hui.

A ma famille, à tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, je dis MERCI.

Enfin, je remercie les acteurs du projet PHC-Maghreb notamment les Ministères concernés, pour avoir financé ce travail de thèse et de m'avoir permis de devenir Docteur.

KADDOUSSI HANA

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

*Aucun mot ne saurait témoigner de l'entendu
des sentiments que j'éprouve à leur égard
Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.*

A mes frères et mes sœurs

Pour leur encouragement et leur affection

Hana KADDOUSSI

TABLE DES
MATIÈRES

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Etat de l'art	
I. La réfrigération.....	6
I.1 Phénoménologie et thermodynamique de la réfrigération	6
I.2 Cycle de la réfrigération thermodynamique	8
I.3 Propriétés générales des réfrigérateurs	11
II. L'effet électrocalorique (EEC).....	14
II.1 Historique	14
II.2 Définition	15
II.3 Méthodes de mesure de l'effet électrocalorique.....	17
II.3.1 Calorimétrie adiabatique	17
II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	17
II.3.3 Lecture directe de la température	18
II.3.4 Méthode indirecte	18
II.4 Effet électrocalorique pour les nouvelles technologies de refroidissement	21
III. Propriétés diélectriques.....	23
III.1 Définition d'un diélectrique	23
III.2 Les propriétés structurales des matériaux ferroélectriques	24
III.3 Classification des matériaux diélectriques.....	26
III.3.1 Matériaux paraélectriques	26
III.3.2 Matériaux pyroélectriques	26
III.3.3 Matériaux piézoélectriques	28
III.3.4 Matériaux ferroélectriques.....	29
III.3.4.1 Définition.....	29
III.3.4.2 Réponse d'un matériau ferroélectrique au champ électrique.....	30
III.3.4.3 Caractérisation des matériaux ferroélectriques	31
III.3.4.4 Ferroélectriques classiques et relaxeurs.....	33
IV. Cycle d'hystérésis P-E	34
V. Structure pérovskite.....	35
VI. Transition de phases	38

VII. Effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques et leurs applications....	38
VIII. Etude bibliographique sur quelques matériaux à base de BaTiO ₃	42
Références bibliographiques	48

Chapitre II : **Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisations**

I. Synthèse des céramiques	51
I.1 Choix des précurseurs et des conditions de synthèse.....	52
I.2 Mélange et broyage	52
I.3 Calcination.....	52
I.4 Mise en forme et frittage	53
II. Caractérisation des matériaux	55
II.1 Analyse de la structure cristalline par diffraction de Rayons X	55
II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.3 Mesures diélectriques.....	56
II.4 Mesure du courant pyroélectrique.....	58
II.5 Mesure du cycle d'hystérésis	59
II.6 Détermination du coefficient électrocalorique à partir de P(E,T)	61
II.7 Analyses calorimétriques	63
II.8 Analyses par spectroscopie Raman.....	64
II.9 Mesures piézoélectriques	66
Références bibliographiques	69

Chapitre III: **Etude des systèmes BaTiO₃ et BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃**

I. Introduction.....	70
II. Etude de la céramique BaTiO ₃	72
II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	72
II.2 Analyse par diffraction de rayons X.....	73
II.3 Propriétés diélectriques.....	73
II.4 Propriétés ferroélectrique et calorimétrique	75
II.5 Propriétés électrocaloriques	76
II.6 Propriétés pyroélectriques.....	79
II.7 Calcul de l'effet EC par mesure du courant pyroélectrique	81
III. Etude de la céramique BaZr _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	84
III.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
III.2 Analyse par diffraction de rayons X	85

III.3 Propriétés diélectriques	86
III.4 Propriétés ferroélectriques et calorimétriques.....	87
III.5 Propriétés électrocaloriques.....	89
III.6 Propriétés pyroélectriques	91
III.7 Calcul de l'EEC par mesure du courant pyroélectrique.....	92
Références bibliographiques	96

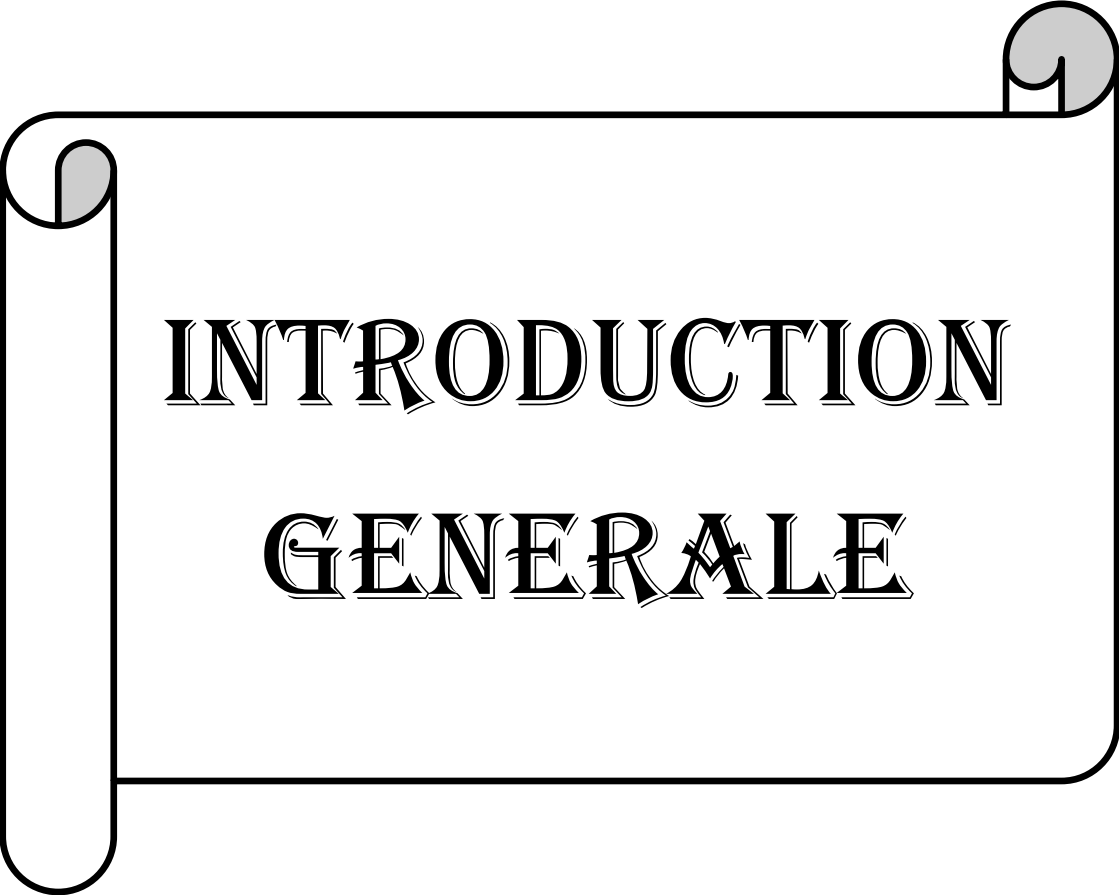
Chapitre IV : Etude de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$

I. Introduction.....	97
II. Caractérisation de la solution solide de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (xBCZT)	99
II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	99
II.2 Analyse par diffraction de rayons X.....	100
II.2 .1 Analyse à la température ambiante	100
II.2.2 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante	103
II.2.3 Analyse radiocristallographique en fonction de la température	105
a) Cas de la phase 5BCZT	105
b) Cas de la phase 20BCZT	111
II.3 Propriétés diélectriques.....	113
II.4 Propriétés ferroélectriques	116
II.5 Propriétés piézoélectriques	118
II.6 Propriétés calorimétriques	120
II.7 Propriétés pyroélectrique	121
II.8 Détermination de l'effet électrocalorique.....	126
II.8.1 Méthode indirecte	126
a) Par cycle d'hystérésis P-E	126
b) Par mesure du courant pyroélectrique.....	132
II.8.2 Méthode directe	134
Conclusion.....	139
Références bibliographiques	141

Chapitre V: Etude des solutions solides $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

I. Introduction.....	143
II. Caractérisation de céramiques de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (xBZTSn)	145
II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	145

II.2 Analyse par diffraction de rayons X à la température ambiante	146
II. 3 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante.....	149
II.4 Propriétés diélectriques.....	151
II.5 Propriétés pyroélectriques.....	153
II.6 Propriétés ferroélectriques et calorimétriques	156
II.7 Propriétés électrocaloriques	158
III.Caractérisation de céramiques de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$ (xBCZTSn).....	162
III.1 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)	163
III.2 Analyse par diffraction de rayons X à la température ambiante	163
III.3 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante	166
III.4 Propriétés diélectriques	167
III.5 Propriétés ferroélectriques.....	172
III.6 Propriétés piézoélectriques	174
III.7 Propriétés calorimétriques	175
III.8 Propriétés pyroélectriques	176
III.9 Propriétés électrocaloriques.....	177
Conclusion.....	181
Références bibliographiques	182
CONCLUSION GENERALE	183



INTRODUCTION

GENERALE

Les pérovskites complexes ferroélectriques à base de Plomb tels que PZT et PMN-PT ont suscité un grand intérêt pour les applications dans l'industrie et la technologie en raison de leurs excellentes propriétés physiques, en particulier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Beaucoup de pérovskites à base de plomb (PMN-PT, PZT) ont été étudiées pour leurs applications directes et pratiques en piézoélectricité, en électromécanique ainsi qu'en physique des capteurs [1-3]. Cependant, les dernières directives concernant la préservation de l'environnement et la protection sanitaire des êtres vivants ont conduit à des restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant du plomb et ont imposé donc la recherche de composés de substitution. Les produits à base de plomb sont alors progressivement abandonnés à cause de la toxicité du plomb, d'où l'orientation de la recherche vers le développement des matériaux multifonctionnels exempts du plomb [4-6]. C'est ainsi on note de nos jours une augmentation de travaux sur des matériaux sans plomb comme alternatives pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des technologies de refroidissement, y compris cryogénique, de climatisation et de réfrigération [7-11].

Le marché de la réfrigération est devenu considérable en raison de l'expansion constante de l'industrie, de l'augmentation du niveau de vie ainsi que les changements climatiques [12]. Une telle situation a conduit à la non maîtrise des dépenses en énergie des consommateurs. Il faut dire que l'utilisation extensive de la réfrigération est un des facteurs majeurs de la consommation excessive d'énergie conduisant à l'épuisement des ressources énergétiques non-renouvelables, en l'occurrence, à l'aggravation de l'effet de serre.

De nos jours le débat public sur la transition énergétique pour la croissance verte s'articule essentiellement sur la préservation de la santé humaine et de l'environnement, particulièrement la lutte contre l'aggravation de l'effet de serre. La mobilisation internationale pour le climat COP21, organisée récemment à Paris représentait un sérieux avertissement de l'état actuel du globe terrestre et la non maîtrise des dépenses en énergie des consommateurs. La nécessité d'améliorer la performance énergétique, est devenue l'une des préoccupations des communautés scientifique et industrielle. Ce segment de la technologie est devenu donc sous pression pour développer des solutions technologiques plus durables à base des technologies de refroidissement prometteuses. Plusieurs techniques efficaces sont en cours de développement tels que la sorption solaire [12], thermoélectrique (effet Peltier, Seebeck ou Thomson), magnétocalorique [13,14] et le refroidissement électrocalorique [7,15-17]. Bien que l'effet magnétocalorique ait déjà été étudié pendant une

Introduction générale

longue période, l'effet électrocalorique (EEC) n'a été sérieusement envisagé que récemment. Son avantage majeur par rapport au refroidissement magnétocalorique se trouve dans le fait que les champs électriques élevés requis pour le cycle de réfrigération sont beaucoup plus faciles et moins coûteux à produire que les champs magnétiques nécessaires pour la réfrigération magnétocalorique [12].

L'EEC peut être définie comme le changement de la température d'un matériau lors de l'application d'un champ électrique dans des conditions adiabatiques. Cet effet a été trouvé dans les ferroélectriques tels que $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$, ainsi que dans les relaxeurs comme $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{Nb})\text{O}_3$ et (PMN-PT) [18,19]. C'est en 1930 que Kobeco et Kurtchatov [20] ont mesurés pour la première fois, l'EEC dans le sel de Rochelle, mais la variation de la température ΔT était très faible. Entre 1960-1970, l'EEC a été étudié intensément dans des matériaux massifs, les valeurs de ΔT obtenues étaient inférieures à 1K [21], insuffisantes pour prétendre à toute application. Par conséquent, bien que l'intérêt scientifique et technologique soit énorme, les programmes de recherche furent abandonnés face à ce verrou technologique non levé. Le développement récent dans la conception des composants et des systèmes de refroidissement a indiqué qu'une variation de $\Delta T = 3 \text{ K}$ serait suffisante pour construire un système de réfrigération EC à l'état solide et avec des coûts comparables à ceux des systèmes de réfrigérations actuels [10]. En augmentant ΔT jusqu'à 6 K le coût peut être réduit de moitié [22]. En 2006, Mischenko et al. [7] ont prouvés que dans les couches minces un géant EEC peut avoir lieu ($\Delta T = 12 \text{ K}$ à $E = 780 \text{ kV/cm}$ pour le PZT). Cela a déclenché de nouveau, un grand intérêt scientifique pour les matériaux EC, dont l'espoir d'un développement réussi d'unités de refroidissement EC à l'état solide [23-25]. Un intérêt plus particulier se porte sur les matériaux ferroélectriques susceptibles de présenter une réponse électrocalorique conséquente.

Il faut noter que les applications des céramiques ferroélectriques datent du début des années 1940 avec la découverte du lien entre les propriétés ferroélectriques du titanate de baryum et la très forte constante diélectrique de ce matériau. Aujourd'hui, l'utilisation de matériaux sans plomb plus facilement recyclables est fortement souhaitée. Parmi ces différents matériaux piézoélectriques, ferroélectriques exempts de plomb, susceptibles de répondre à la fois aux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique, le système $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) dérivé de l'industriel matériau BaTiO_3 (BT) [26-29]. En outre, l'incorporation de plusieurs éléments tels que le Calcium a été trouvée capable d'améliorer les propriétés piézo-électriques dans les limites de la phase morphotrope de BZT, où il

Introduction générale

existe plus d'une phase ferroélectrique [30-33]. Dans ce contexte, notre intérêt était l'élaboration et la caractérisation physique de nouvelles céramiques ferroélectriques exempts du plomb de structure pérovskite et à base de BZT avec des meilleures performances électrocaloriques proche de la température ambiante pour la réfrigération des composants électroniques.

Cette thèse s'articule en cinq chapitres, dont le premier est réservé à l'état de l'art de la réfrigération, le principe de l'EEC et les matériaux ferroélectriques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques d'analyses indispensables à la caractérisation physique des matériaux élaborés.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les conditions d'élaboration et les résultats de caractérisation des céramiques ferroélectriques de type BT et BZT.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement dans le quatrième chapitre au suivi de l'évolution structurale et les différentes propriétés des composés de la solution solide $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (xBCZT). Le changement structural en fonction de la composition en Ca^{2+} à la température ambiante ainsi que le changement structural en fonction de la température par affinement structurale de deux compositions 5BCZT et 20BCZT ont été effectuées afin de trouver des critères susceptibles d'être à l'origine des modifications des caractéristiques électrocaloriques. Au cours de ce chapitre notre intérêt s'est porté également sur les études ferroélectriques, pyroélectrique et plus particulièrement le calcul de l'EEC par trois méthodes différentes: cycle d'hystérésis P-E, courant pyroélectrique $i(T)$ et la méthode directe.

Le dernier chapitre est focalisé sur les effets de l'incorporation de Sn sur les propriétés structurales, diélectrique, ferroélectrique, pyroélectrique et notamment électrocalorique dans les matrices BZT et BCZT.

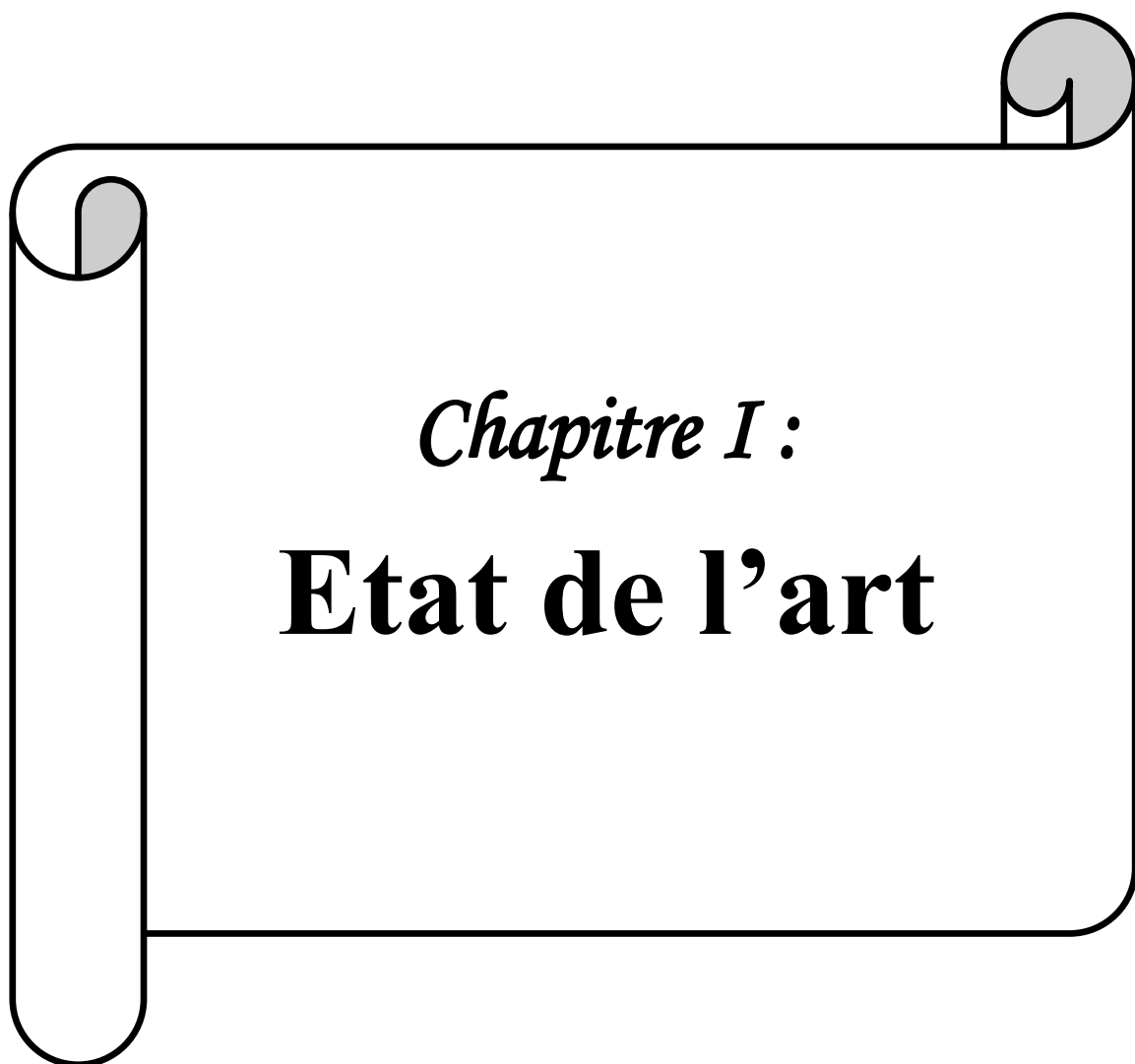
Cette thèse financée par PHC-Maghreb, entre dans le cadre d'une coopération entre le laboratoire des Matériaux multifonctionnels et applications (LMMA) sous la direction de Monsieur le professeur Hamadi KHEMAKHEM de la faculté des Sciences de Sfax-Tunisie et le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) sous la direction de Monsieur le professeur Mimoun EL MARSSI de l'Université de Picardie Jules Verne (UPJV) d'Amiens-France.

Références bibliographiques

- [1] L.C. Lima, M. Shanthi , K.K. Rajan , C.Y.H. Lim, Journal of Crystal Growth 282 (2005) 330–34.
- [2] S.E. Park, T.R. Shrout, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1804.
- [3] S.-E. Park, W. Hackenberger, Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 6 (2002) 11.
- [4] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature 432 (2004) 84–87.
- [5] X.X. Wang, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 91–93.
- [6] D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 062901.
- [7] S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur, Science 311 (2006) 1270–1271.
- [8] A.S. Mischenko, Q. Zhang, R.W. Whatmore, J.F. Scott, N.D. Mathur, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 242912.
- [9] T.M. Correia, J.S. Young, R.W. Whatmore, J.F. Scott, N.D. Mathur, Q. Zhang, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 182904.
- [10] B.A. Tuttle, D.A. Payne, Ferroelectrics 37 (1981) 603–606.
- [11] Q. Zhang, Y. Zhang, F. Wang, Y. Wang, D. Lin, X. Zhao, H. Luo, W. Ge, D. Viehland, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 102904.
- [12] Matjaz Valant, Progress in Materials Science 57 (2012) 980–1009.
- [13] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane, Ferroelectrics 273 (2002) 137–142.
- [14] M. Tishin, Y. I. Spichkin, The magnetoelectric effect and its applications, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 2003.
- [15] H.-J. Ye, X.-S. Qian, D.-Y. Jeong, S. Zhang, Y. Zhou, W.-Z. Shao, L. Zhen, and Q. M. Zhang, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 152908.
- [16] X.-S. Qian, S.-G. Lu, X. Li, H. Gu, L.-C. Chien, and Q. Zhang, Adv. Func. Mater. 23 (2013) 2894.
- [17] D. Matsunami and A. Fujita, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 042901
- [18] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, Nature 415 (2002) 150.
- [19] X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. F. Wassermann, and T. Krenke, Phys. Rev. B 75 (2007) 184412.
- [20] Kobeco P, Kurtchatov IV. Dielectric properties of Rochelle salt crystal. Z Phys 66 (1930) 192–205.
- [21] W.N. Lawless, A. J. Morrow, Ferroelectrics 15 (1977) 159.
- [22] Sinyavskii YV. Analysis of the efficiency of an electrocaloric cryorefrigerator. Chem Pet Eng 31 (1995) 501–6.
- [23] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, Nat. Mater. 13 (2014) 439.
- [24] S. Fähler, U. K. Rößler, O. Kastner, J. Eckert, G. Eggeler, H. Emmerich, P. Entel, S. Müller, E. Quandt, and K. Albe, Adv. Eng. Mater. 14, (2012) 10.
- [25] Ll. Mañosa, A. Planes, and M. Acet, J. Mater. Chem. A 1, (2013) 4925.
- [26] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, J. Mater. Sci. 41 (2006) 87–96.
- [27] Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys., 92 (2002) 1489–93.
- [28] R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, and J. Ravez, ” Eur. Phys. J. B., 9 (1999) 599–604.
- [29] X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan, Solid State Commun., 131 (2004) 163–8.
- [30] Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren, PRL. 103 (2009) 257602.
- [31] Dean S. Keeble, Feres Benabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.

[32] Gurvinderjit Singh, V. S. Tiwari and P. K. Gupta, J. Appl. Cryst. 46 (2013) 324–331.

[33] Desheng Fu, Yuto Kamai, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki and Mitsuru Itoh. J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 425901.



Chapitre I :
Etat de l'art

Ce chapitre se divise en trois parties. Dans la première partie, nous avons défini le phénomène de la réfrigération et leur son cycle thermodynamique. Les principales propriétés et les différentes méthodes de mesure de l'effet électrocalorique (EEC) sont également décrites dans cette partie. Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés ferroélectriques, électriques, structurales et pyroélectriques des matériaux ferroélectriques. Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à l'étude bibliographique sur les composés ferroélectriques à base de BaTiO_3 , cette partie est clôturée par une conclusion.

I. La réfrigération

I.1 Phénoménologie et thermodynamique de la réfrigération

Depuis le début du XVI^{ème} siècle, les développements des techniques pour la basse température ont influencé considérablement les civilisations. La technique de la réfrigération est l'un des réalisations qui atteste sur le grand progrès de l'être humain. Sans le progrès scientifique dans ce domaine, il serait impossible de produire de nos jours la climatisation ou disposer des congélateurs pour la conservation des aliments. Un des phénomènes passionnants, en plus de l'effet élastocalorique $[\mathcal{E}, \sigma]$, l'effet barocalorique $[\rho, p]$ et l'effet magnétocalorique à l'état solide $[M, H]$, est le refroidissement électrocalorique $[P, E]$ qui présente un grand intérêt pour le refroidissement des cartes électroniques.

Il convient de mentionner que le champ électrique requis pour cette application est facile à obtenir et moins coûteux par rapport au champ magnétique nécessaire dans le cas du refroidissement par effet magnétocalorique [1].

Le marché de la réfrigération est énorme et en pleine expansion industrielle, cette évolution technique est favorable pour lutter efficacement contre le gaspillage énergétique. Le développement des matériaux à effet électrocalorique répond pleinement à cette nécessité sociétale permettant de faire levier pour une réduction significative de la consommation en énergie à moindre coût et d'une réduction de l'empreinte environnementale. Il contribue également à limiter l'exploitation des ressources naturelles, utilisées notamment pour la climatisation, pour que l'humanité puisse continuer de connaître un développement durable.

Plusieurs technologies prometteuses sont en cours de développement tels que la réfrigération solaire par adsorption, le thermoélectrique et le refroidissement magnéto et

électrocalorique [1-5]. Bien que l'effet magnétocalorique ait été déjà étudié pendant une longue période, l'effet électrocalorique n'a sérieusement été considéré que récemment.

Dans les cristaux polaires, la polarisation augmente avec l'application d'un champ électrique externe. Cela provoque une diminution de l'entropie du système et, en retour, une augmentation adiabatique de la température. Ce phénomène est appelé *l'effet électrocalorique*. L'effet électrocalorique (EEC) est réversible, lorsque le champ externe est supprimé, l'entropie augmente et la température diminue vers la température initiale (**Figure I. 1**).

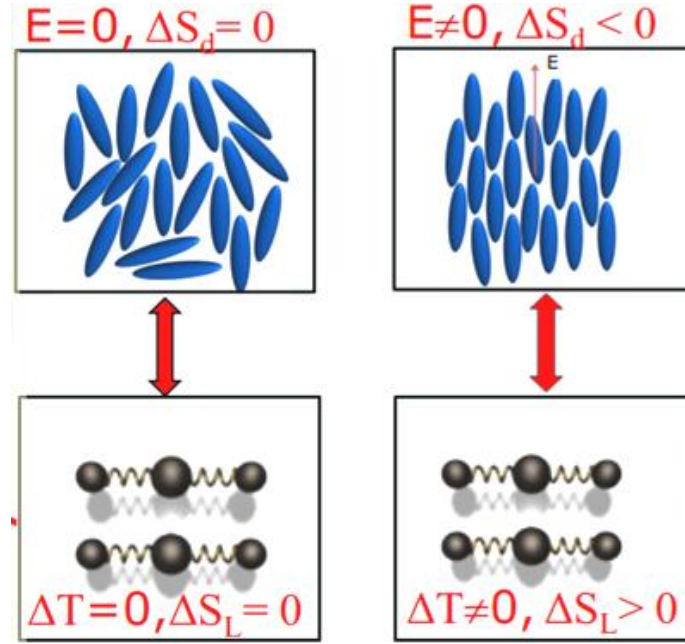


Figure I. 1: Illustration de l'effet électrocalorique dans les conditions adiabatiques [2].

Aucune théorie générale de l'effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques n'a été développée, seules des formulations thermodynamiques sont utilisées pour décrire la relation entre la polarisation (P), le champ électrique externe (E) et le changement de la température. Puisque le mécanisme fondamental de l'effet électrocalorique lié à la variation de la polarisation est intimement lié aux effets électrothermiques (pyroélectricité) et électromécaniques (piézoélectricité) [3]. Cela signifie que la variation de la température électrocalorique peut être calculé soit par :

❖ La dérivée à partir de l'expression de l'énergie libre de Gibbs (G) en prenant la dérivée seconde à contrainte et température constante :

$$p = \frac{dT}{dE} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E} \right)_X = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,X} \quad (1)$$

où S : l'entropie, T : température, E : champ électrique. La même procédure à une contrainte et champ électrique constante donne l'expression du coefficient pyroélectrique.

❖ L'effet EC direct et secondaire est rarement pris en compte dans les discussions et les explications scientifiques. La variation de la polarisation provoquée par le champ électrique externe, et la déformation du matériau selon l'effet piézoélectrique inverse entraîne le changement de la température.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_X = \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_x + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_E \left(\frac{\partial x}{\partial E}\right)_X \quad (2)$$

où x est la déformation.

❖ L'expression bien connue qui est la base de la mesure indirecte de l'effet électrocalorique et les variables d'état en exprimant l'effet EC en termes de polarisation et qu'on va l'utiliser dans nos travaux:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta E}\right)_S = - \frac{T}{\rho c_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \quad (3)$$

I.2 Cycle de la réfrigération thermodynamique

Le principe de refroidissement EC à l'état solide suit celui des systèmes à compression de vapeur et passe par les mêmes étapes du cycle inverse de Carnot. La **Figure I. 2** présente un schéma comparatif entre le cycle de refroidissement électrocalorique et le cycle d'un moteur thermique classique. Le fluide de refroidissement est un matériau diélectrique polaire dans le cycle EC et un vapeur dans le cycle de moteur classique.

Le cycle de refroidissement électrocalorique est comparable à un cycle de refroidissement d'un compresseur classique que l'on trouve par exemple dans les réfrigérateurs, avec une différence dans le matériau de refroidissement et le champ appliqué. Plus précisément, au lieu d'un gaz c'est un matériau polaire électrocalorique comme un liquide de refroidissement et au lieu de la pression, un champ électrique est utilisé pour changer l'état du matériau réfrigérant. Le changement de la température de gaz est obtenu en modifiant la pression du gaz. Alors que la variation de la température de matériau EC est obtenue par une modification du champ électrique.

La compression adiabatique d'un gaz est équivalente à la polarisation isotherme d'un matériau diélectrique. Pour mieux expliquer cette étape, on utilise la deuxième loi de la thermodynamique :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} ; \quad (4)$$

au cours de laquelle l'application d'un champ électrique extérieur E , provoque l'alignement des dipôles dans le matériau à effet EC. L'entropie polaire ΔS du système diminue et la chaleur augmente d'où l'augmentation de la température dans les deux systèmes.

Le champ électrique maintenu constant pour empêcher les dipôles de réabsorber la chaleur.

Dans le procédé inverse, la détente adiabatique d'un gaz résulte de la diminution de sa température. Ceci est analogue à la dépolérisation adiabatique, le champ électrique est supprimé, les dipôles deviennent désorientés ce qui provoque l'augmentation de l'entropie dipolaire d'où la température du matériau électrocalorique diminue.

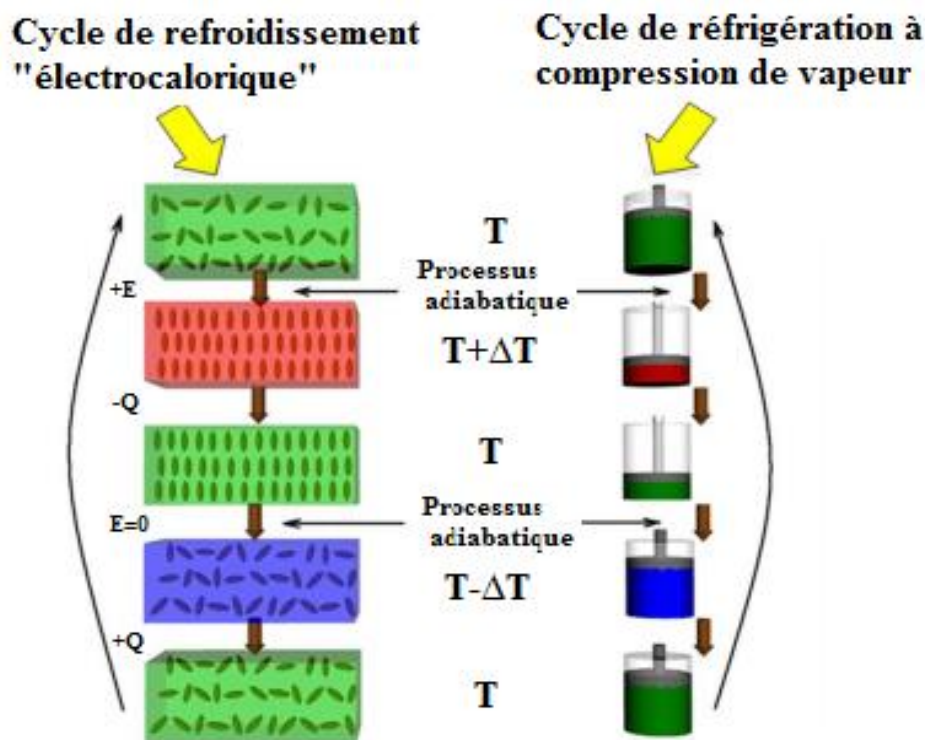


Figure I. 2: Représentation schématique du cycle de refroidissement électrocalorique à l'état solide (à gauche) et sa comparaison avec le cycle de réfrigération à compression de vapeur (à droite) [3].

Dans le cycle de refroidissement électrocalorique, l'effet électrocalorique est défini comme un changement réversible de la température d'un matériau électrocalorique dû au champ électrique appliqué dans des conditions adiabatiques. Comme mentionné auparavant, ce phénomène est potentiellement important dans les matériaux ferroélectriques en raison de la large gamme d'applications possibles, comme sa double fonctionnalité dans les dispositifs électroniques, comme composante de base (condensateur, FRAM, etc.) et au même comme un réfrigérateur du dispositif sans avoir recours à un refroidissement externe, d'où l'efficacité d'un point de vue consommation d'énergie qui est en parfaite accord avec les objectifs

écologiques formulés à l'échelle nationale et internationale au thermes d'utilisation intelligente et contrôlée de l'énergie.

Par ailleurs, les variations de champ électrique dipolaire influence l'état d'énergie d'un matériau ferroélectrique. En effet les dipôles passent d'un état désordonné vers un état plus ordonné en présence du champ électrique (**Figure I. 3**), et vice versa, lorsque le champ électrique est supprimé [1,6-8]. Toutes ces modifications sont effectuées dans un temps très court, c'est pour cela que les changements peuvent être considérés comme adiabatiques. Par analogie avec l'effet magnétocalorique, l'entropie totale d'un matériau dipolaire peut être considérée comme une somme de l'entropie dipolaire et l'entropie thermique tel que celle du réseau de vibrations ou l'entropie des phonons.

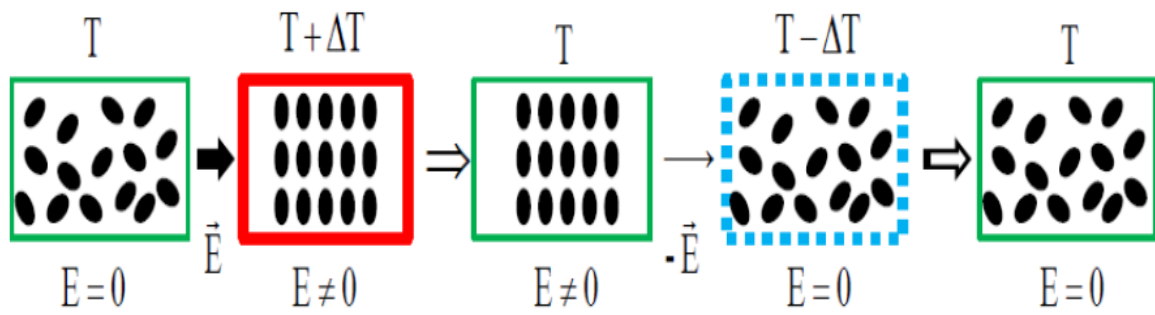


Figure I. 3: Représentation schématique du cycle électrocalorique. [2].

En effet l'application d'un champ électrique fait augmenter la température d'un matériau à cause de la vibration du réseau et la diminution de l'entropie dipolaire. En revanche, l'élimination du champ électrique provoque le refroidissement du matériau c'est à dire la température diminue avec la diminution de l'entropie de la vibration du réseau et l'entropie dipolaire et dans les deux cas l'entropie du système reste constante c'est à dire l'entropie total de l'état de départ $S(E_1, T_1)$ et l'état final sont égales $S(E_2, T_1)$ comme le montre la **Figure I.4**.

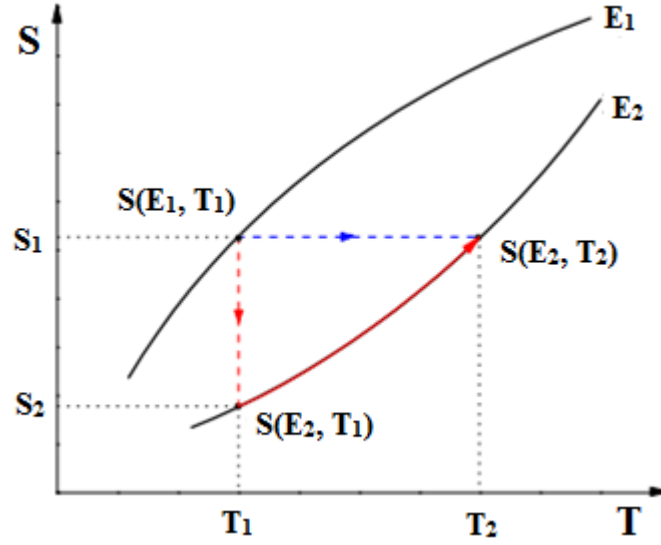


Figure I. 4: Représentation schématique de la variation d'entropie pendant le cycle électrocalorique. Le Chemin du point $S(E_1, T_1)$ à $S(E_2, T_1)$ représente le processus isotherme et le chemin de $S(E_1, T_1)$ à $S(E_2, T_2)$ le processus adiabatique [2].

En commençant par l'état $S(E_1, T_1)$ il ya deux façons d'atteindre le point d'arrivée $S(E_2, T_1)$ qui sont généralement utilisés pour le calcul de l'EEC : le long de la première voie (désigné par la ligne rouge sur la **Figure I. 4**) c'est le procédé isotherme qui mène à un changement d'entropie dipolaire et ensuite une deuxième étape et dans le même champ appliqué, la température du matériau change en raison du changement de l'entropie du à la vibration du réseau et l'entropie dipolaire. La deuxième procédure (désigné par la ligne bleu sur la **Figure I. 4**) représente le chemin ou l'entropie est toujours constante (condition adiabatique: $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_1)$).

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_p(T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad \text{et} \quad \Delta S = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad (5)$$

I.3 Propriétés générales des réfrigérateurs

Avant de commencer à analyser les principes de fonctionnement de base d'un réfrigérateur, il est nécessaire de faire un rappel des principes thermodynamiques. Les lois du transfert de la chaleur et de travail: la première et la deuxième loi de la thermodynamique.

L'irréversibilité est une propriété distincte de tous les processus thermodynamiques dans la nature. Cela signifie que certain processus thermodynamiques varient uniquement dans une direction. Par exemple, le flux de chaleur d'un corps chaud à un corps froid est irréversible. Pour identifier la direction de la transformation thermodynamique nous utilisons

Chapitre I : Etat de l'art

la deuxième loi de thermodynamique [9,10]. En 1824, S. Carnot a postulé la deuxième loi de la thermodynamique comme " Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie. L'entropie d'un système isolé hors équilibre aura tendance à augmenter au cours du temps" [1], [9,10]:

$$\Delta S_{globale} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \quad \text{avec} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad (dS/dt \geq 0) \quad (6)$$

La première loi de la thermodynamique est définie comme suit « L'augmentation de l'énergie interne d'un système thermodynamique est égale à la quantité de chaleur ajoutée au système, et le travail effectué par le système sur l'environnement » [1, 9]:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (7)$$

où dU est l'énergie interne du système, δQ est la quantité infinitésimale de la chaleur reçue par le système et δW est la quantité infinitésimale du travail effectué par le système. Deux lois de la thermodynamique nous aident à identifier et mieux comprendre le processus de la conversion de la chaleur dans le milieu fonctionnant d'une unité de réfrigération. Cependant, il y a quelques processus idéalisés dans le système considéré comme réversible, celui ci est toujours en équilibre thermodynamique.

Il existe deux catégories principales de système utilisant la deuxième loi de la thermodynamique comme base, les machines thermiques et les réfrigérateurs. Le moteur thermique convertit la chaleur en travail. La **Figure I. 5**, montre le dispositif de moteur thermique qui permet d'obtenir un travail utile de deux corps qui fonctionnent sous différentes températures.

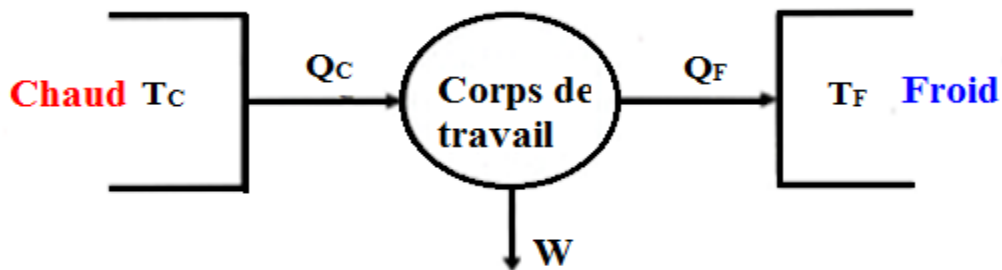


Figure I. 5: Schéma d'un moteur thermique, où Q_C et Q_F sont respectivement les chaleurs transférées respectivement par les corps chaud et froid, T_C et T_F sont les températures des corps chaud et froid, W est le travail effectué par le système [10].

Chapitre I : Etat de l'art

Un réfrigérateur transporte la chaleur de froid aux corps chauds [9]. Le fonctionnement du moteur et du réfrigérateur sont très similaire. La réfrigération est une procédure thermodynamique de transfert de chaleur à partir d'un espace fermé [11]. Nous savons que la chaleur peut passer spontanément d'un corps chaud à un corps froid et jamais l'inverse.

Considérant la première loi de la thermodynamique pour un système $\mathcal{S}_{\text{sys}}$ que nous pouvons écrire:

$$Q_C + Q_F - W = 0 \quad (8)$$

Il est important de noter que : $Q_C > Q_F$

Pour une machine frigorifique, la quantité importante est le rapport entre la chaleur prélevée à la source froide (Q_F) et le travail nécessaire à cette opération. On définit le coefficient de performance du réfrigérateur comme suit:

$$K = \frac{Q_F}{W} \quad (9)$$

Selon la deuxième loi, le transformateur de la chaleur ne peut pas être efficace à 100%. Pour analyser à quel point l'efficacité d'un transformateur de chaleur, nous pouvons utiliser le cycle de Carnot (**Figure I. 6**) [8].

Pour un moteur thermique idéal, Carnot a proposé un cycle qui se compose de deux isothermes réversibles et deux adiabatiques réversibles : pendant la détente isotherme le gaz va pousser le piston et pour éviter que le gaz se refroidisse on va mettre une source chaude. Pour pouvoir diminuer la température, on supprime la source chaude et isoler le système et à ce moment la on va avoir la température qui est diminuée, et pour comprimer le gaz d'une façon isotherme, on va mettre une source froide qui va récupérer l'énergie thermique libérée par le gaz et on va avoir une compression isotherme.

Pour pouvoir retourner la température initiale, on supprime la source froide, isoler le système et on va avoir une compression adiabatique avec une température qui augmente et qui revient à la température initiale.

L'efficacité de transformation de chaleur peut être calculée par :

$$\frac{T_C - T_F}{T_C} * 100\%$$

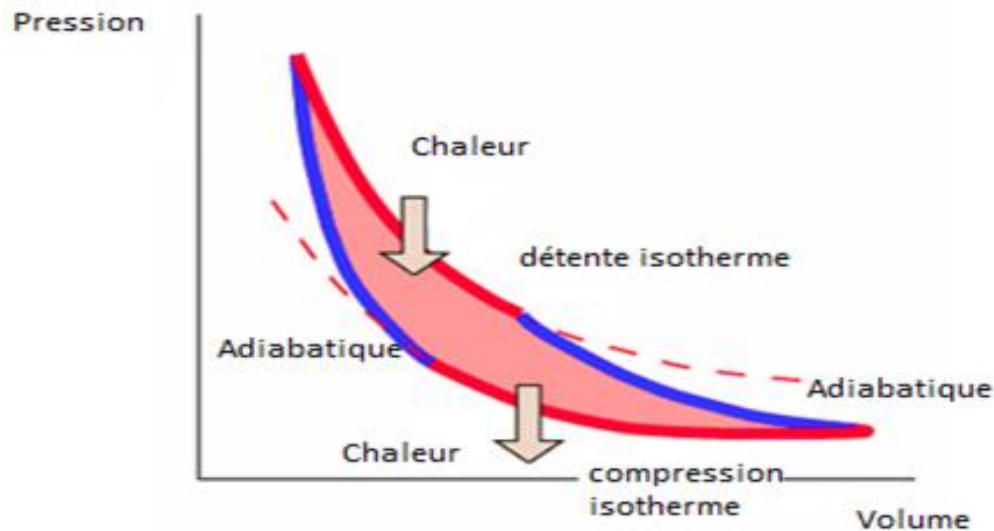


Figure I. 5: Cycle de Carnot [12].

II. L'effet électrocalorique (EEC)

II.1 Historique

L'effet électrocalorique est connu depuis de nombreuses années, mais il a été considéré comme inutile pour des applications commerciales en raison de sa faible amplitude dans les matériaux déjà connus [3].

La première mesure expérimentale de l'effet électrocalorique (EEC) a été effectuée sur le sel de Rochelle par Kobeco et Kurtschatov en 1930 [6]. Comme le changement de température n'était pas grand, ce n'est qu'en 1956 seulement que l'effet EC a été revisité. Cet effet, a été intensément étudié entre les années 1960 et 1970 pour les matériaux diélectriques solides et les cristaux liquides [13,14], la recherche a finalement été abandonnée, car il n'a pas produit de changements importants de température ($\Delta T < 1$ K). Le développement récent dans la conception des composants et des systèmes de refroidissement a indiqué qu'un ΔT de 3 K serait suffisant pour construire un système de réfrigération électrocalorique à l'état solide avec des coûts de réfrigération comparables à ceux des systèmes d'aujourd'hui [5]. En augmentant ΔT à 6 K, le coût peut être réduit du moitié [15,16].

Récemment, Mischenko *et al.* [15,16] ont rapporté un effet électrocalorique géant dans les films minces avec une valeur de $\Delta T = 12$ K pour un champ électrique appliqué 48 MV/m. Cela a déclenché à nouveau l'espoir pour le développement des dispositifs basés sur l'effet électrocalorique dans les matériaux solides. L'effet électrocalorique est devenu un sujet relativement fréquent pour l'analyse du comportement ferroélectrique pendant la période

1950-1980. Ces observations étaient fondées sur des mesures électrocalorique dites indirectes. Dans les mesures indirectes, la polarisation électrique $P(T, E)$ est mesurée en fonction de la température T et le champ électrique E d'où le changement de la température électrocalorique est ensuite déduit par calcul. La relation de Maxwell entre l'entropie S et la polarisation diélectrique P est donné par:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) \quad (10)$$

Cette équation peut être déduite à partir de l'énergie libre de Gibbs. La variation adiabatique de la température ΔT est déduite à partir de cette relation :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dE \quad (11)$$

avec E_1 et E_2 les champs électriques appliqués initial et final, c_p est la chaleur spécifique et ρ est la densité du matériau.

Des expériences récentes, ont montré que la variation de la température électrocalorique ΔT mesurée à un champ électrique présente un maximum à la température de transition ferro-paraélectrique (T_C) pour les matériaux ferroélectriques.

II.2 Définition

Récemment il y a eu un intérêt croissant pour l'étude de l'effet électrocalorique, il est représenté comme une variation de température d'un matériau lors de l'application d'un champ électrique dans les conditions adiabatiques. Pour les diélectriques, l'effet électrocalorique est directement lié aux changements de la polarisation sous champ électrique. Par conséquent, une grande polarisation est hautement souhaitable afin de parvenir à un grand effet électrocalorique.

La **Figure I. 7**, illustre schématiquement l'effet électrocalorique dans un matériau dipolaire. L'application d'un champ électrique sur le matériau provoque l'alignement des dipôles partiels et par conséquent une diminution de l'entropie du système dipolaire. Dans un état isotherme, le matériau dipolaire rejette une quantité de chaleur $Q = T\Delta S$ au milieu extérieur, où ΔS est le changement d'entropie isotherme. Dans les conditions adiabatiques, afin de maintenir l'entropie totale constante du matériau, la température du diélectrique est augmentée par ΔT , la variation adiabatique de la température qui est liée à la chaleur $Q = C\Delta T$ où C est la capacité thermique spécifique du diélectrique. Dans un processus inverse, en tant que le champ électrique appliqué est réduit à zéro et les dipôles reviennent à l'état moins ordonné (ou désordonné), une augmentation de l'entropie du système dipolaire se produit sous

des conditions isothermes, le diélectrique absorbe la quantité de chaleur Q à partir de l'environnement.

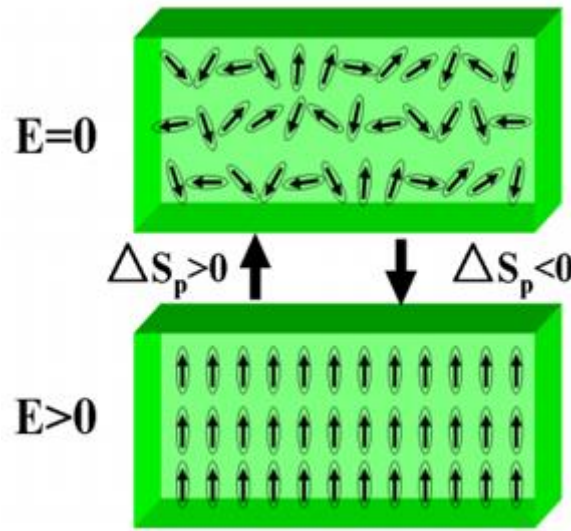


Figure I. 7: Schéma du processus de l'effet électrocalorique dans un matériau dipolaire [2].

L'effet électrocalorique est très attractif en raison de sa simplicité. Il peut être observé dans les matériaux ferroélectriques ayant des valeurs élevées de la permittivité diélectriques et montrent une forte dépendance de cette permittivité à la température. Par conséquent, la production des matériaux qui répondent à ces exigences est l'une des directions les plus difficiles dans cette étude. Les recherches fournissent une description théorique du refroidissement électrocalorique, la simulation et les résultats expérimentaux pour des couches minces et céramiques. L'analyse des données expérimentales permet de suggérer que le système de réfrigération basé sur la transformation électrocalorique serait avantageux. Thermodynamiquement, un bon système peut atteindre une efficacité de refroidissement importante. Mais ce n'est pas la seule exigence, il devrait être aussi compatible avec d'autres équipements électroniques.

Le changement de la température électrocalorique ΔT_{EC} et l'entropie isotherme ΔS , permet de calculer la capacité de réfrigération de matériau défini par:

$$RC = \Delta T_{EC} \Delta S$$

Où ΔT_{EC} et ΔS sont des paramètres importants pour l'application dans les dispositifs de refroidissement.

II.3 Méthodes de mesure de l'effet électrocalorique

Telles mesures doivent être effectuées en fonction de la température pour obtenir un aperçu, non seulement dans l'amplitude de l'effet EC, mais également dans sa dépendance à la température, qui sont des caractéristiques importantes dans les applications de refroidissement.

Il existe des "méthodes directes" qui mesurent la variation de température EC d'un matériau par application ou retrait du champ électrique. Cela peut être effectué par quelques méthodes comme par exemple la calorimétrie adiabatique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par la lecture directe de la température de la surface de l'échantillon avec des capteurs de température (par exemple, des thermocouples et des capteurs IR). Ainsi la "méthode indirecte" en utilisant l'équation précédente pour calculer l'effet EC à partir du changement de polarisation avec la température suite à l'application d'un champ électrique.

II.3.1 Calorimétrie adiabatique

Cette méthode permet la quantification de la chaleur dégagée au cours de l'application de la tension aux bornes de l'échantillon qui est monté à l'intérieur de l'enceinte isolée thermiquement.

II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Un schéma d'un instrument DSC est indiqué sur la **Figure I. 8(a)**. Dans le four de DSC, les flux de chaleur égaux sont dirigés vers l'échantillon et la côté de référence. Si l'échantillon absorbe ou dégage de la chaleur en raison d'effet EC, un gradient thermique se produit. Un capteur sensible à la température enregistre les gradients et mesure toute différence de flux de chaleur très rapidement et avec précision. Les écarts temporaires thermiques sont présentés comme des pics endothermiques ou exothermiques sur une ligne de base horizontale comme le présente la **Figure I. 8(b)**.

Un disque comporte des électrodes sur les deux côtés et connectés électriquement à des conducteurs. L'échantillon doit être électriquement isolé, les deux conducteurs passent par une structure de couvercle et à une alimentation électrique. Ils sont placés dans un creuset en alumine pour empêcher la rupture diélectrique de l'échantillon dans le creuset ou on peut l'immergé dans l'huile de silicone.

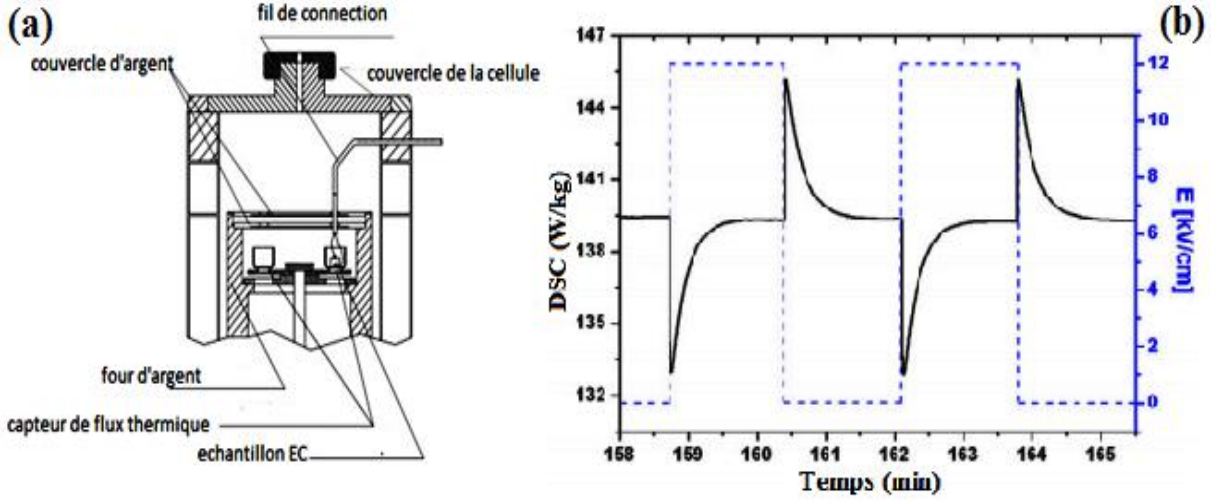


Figure I. 8: (a) Calorimétrie différentielle à balayage (b) flux de chaleur DSC du matériau EC sous un champ électrique appliqué [3,17].

II.3.3 Lecture directe de la température

Seuls quelques rapports existent sur cette méthode directe pour mesurer l'effet EC. Pour un tel procédé, cette méthode n'est pas adiabatique, mais si la tension est montée assez vite en puissance, la mesure de la température peut être prise avant tout échange important de chaleur avec l'environnement. Elle est rarement utilisée malgré qu'elle soit simple, directe et assez précise. L'avantage important est qu'elle peut être utilisée pour des mesures de couches minces, ou il est prévu que l'effet EC soit géant, elle peut fournir une mesure beaucoup plus fiable que les méthodes indirectes.

II.3.4 Méthode indirecte

L'effet EC peut être déterminé indirectement à partir de mesure de la dépendance à la température de polarisation à un champ électrique constant en utilisant l'équation [15]:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad (12)$$

La procédure expérimentale pour la détermination indirecte de l'effet EC se fait par des mesures de cycle d'hystérésis à différentes températures. A partir de ces mesures, les valeurs de la polarisation au sein de la gamme de champ électrique spécifique ($E_2 - E_1$) sont extraites et tracés en fonction de la température. Il est possible d'utiliser un ajustement polynomial pour obtenir le coefficient $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)$. Il est également important de connaître la masse

Chapitre I : Etat de l'art

volumique et la capacité thermique en fonction de la température, surtout quand on travaille dans une gamme de température au voisinage des transitions de phase.

Cette méthode a été proposée par Thacher [18] en 1968 et a été utilisée plus tard par d'autres chercheurs. Mischenko *et al* [15] l'ont utilisé pour l'analyse du film mince tel que $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$. Ils ont signalé un changement de température EC très élevé, un effet EC dit géant pour ces films et lancé la dernière relance de la recherche de l'EEC. Cependant, ils ont déclenché une discussion scientifique intensive sur l'exactitude de la méthode indirecte. La raison pour laquelle cette méthode est devenue si largement acceptée et populaire est le fait que dans les méthodes directes des effets caloriques surtout pour les couches minces sont difficiles à mesurer (malgré que le changement de température EC soit élevé). Ce qui rend la méthode indirecte très pratique. Malgré les limites de la méthode indirecte, elle représente une procédure pratique importante pour la caractérisation rapide et simple de l'effet EC. Elle ne pourrait pas donner les valeurs les plus précises de l'effet EC, mais elle donne l'ordre de grandeur et une bonne approximation de l'effet EC réel.

Il est bien établi que l'EEC est un phénomène thermodynamique, qui est compris en termes des relations thermodynamiques standards. Dans la pratique, il ya deux approches différentes utilisées [19]: L'approche Maxwell et l'approche phénoménologique du Landau. En principe, les deux approches sont équivalentes. L'approche Maxwell est basée sur l'énergie libre de GIBBS pour les matériaux diélectriques. Cette énergie est donnée par la relation suivante [11]:

$$G = U - TS - X_i x_i - E_i P_i \quad (13)$$

avec U : énergie interne du système, S : entropie libre, T : température, X_i : déformations, x_i : contraintes, E : champ électrique appliqué, D : déplacement électrique.

La différentielle de cette équation s'écrit comme suite :

$$dG = -SdT - x_i dX_i - P_i dE_i \quad (14)$$

En prenant deux variables constantes à la fois on peut obtenir les expressions suivantes :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,E} \quad x_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right)_{T,E} \quad P_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,X}$$

Chapitre I : Etat de l'art

L'expression thermodynamique pour le coefficient électrocalorique ($p = -\partial T/\partial E$) peut être la dérivée de l'expression de l'énergie libre de Gibbs (G) en prenant la dérivée seconde à déformation et température constantes [14]:

$$p^X = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E} \right)_X = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{X,E} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{X,T} \quad (15)$$

Le changement de l'entropie lors d'un processus adiabatique réversible est donnée par :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT = 0 \quad (16)$$

Un autre aspect de la relation entre l'effet EC et les variables d'état peut être obtenu en exprimant l'effet EC en termes de polarisation et en utilisant la deuxième loi de la thermodynamique. Cela donne une expression bien connue qui est la base de la méthode de mesure indirecte de l'effet EC:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta E} \right)_S = - \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \quad (17)$$

Où C_E est la capacité thermique.

On peut extraire l'équation de la variation de température suivante :

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho} \int_{E_2}^{E_1} \frac{1}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (18)$$

Aussi on peut déduire l'expression de l'entropie (ΔS) sous forme d'intégrale:

$$\Delta S = - \int_{E_2}^{E_1} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (19)$$

Pour pouvoir construire le cycle de refroidissement à une température ambiante appropriée, la température de la transition ferroélectrique (ou plus avec précision la température de curie) devrait être légèrement au-dessous de la température ambiante. En outre, les matériaux EC doivent montrer la permittivité diélectrique élevée pour résister aux champs électriques élevés et pour produire un ΔT élevé.

II.4 Effet électrocalorique pour les nouvelles technologies de refroidissement

L'EEC peut fournir un moyen efficace de réaliser des dispositifs de refroidissement à l'état solide pour une large gamme d'applications telles que la puce de refroidissement et de régulation de la température pour les capteurs ou autres dispositifs électroniques. La réfrigération basée sur L'EEC a un potentiel d'atteindre un rendement élevé par rapport aux systèmes de cycle à compression de vapeur.

Pour le moment il n'y a pas de technique de mesure de l'EEC. Les mesures de cet effet semblent être plutôt simples, qui se résume à des mesures de la température de l'échantillon lors de l'application du champ électrique externe.

L'existence des matériaux avec un effet électrocalorique géant a permis d'avoir une réelle possibilité de remplacer les technologies de refroidissement classiques principalement basées sur des appareils de compression et de l'effet thermoélectrique avec une nouvelle technologie de refroidissement basée sur un dispositif électrocalorique de l'état solide.

Un tel dispositif connu comme l'un des premiers prototypes construit de réfrigérateur électrocalorique par Sinyavsky et Brodyansky [20] ou technique dite de pont thermique dans lequel le dispositif est constitué de plusieurs éléments électrocalorique entre l'échangeur de chaleur et la plaque de refroidissement, qui sont séparées par des commutateurs (**Figure I. 9**). Ces nouvelles technologies de refroidissement pourraient être plus respectueuses de l'environnement et économie d'énergie avec une efficacité supérieure à 80% de l'efficacité énergétique de Carnot. Le Coefficient de performance COP de ce dispositif doit être entre 7-10, plus grand que celle de dispositifs de compression et les dispositifs thermoélectriques de refroidissement [21, 22].

Jusqu'à présent, aucun dispositif de refroidissement électrocalorique commerciale est disponible, cependant, certains prototypes de base ont déjà été testés et publiés [20, 22].

Aujourd'hui, nous sommes familiers avec les dispositifs de refroidissement qui utilisent le cycle classique de compression, le refroidissement magnéto-calorique ainsi que le cycle thermoélectrique ou le changement de température du matériau est obtenu en raison du courant continu à travers le matériau. L'effet Peltier, par exemple, est utilisé dans les réfrigérateurs et dans les micro-dispositifs de refroidissement, comme le portable et les refroidisseurs de puces... Le coefficient de performance (COP) des dispositifs de refroidissement thermoélectriques est généralement inférieur à 0,3.

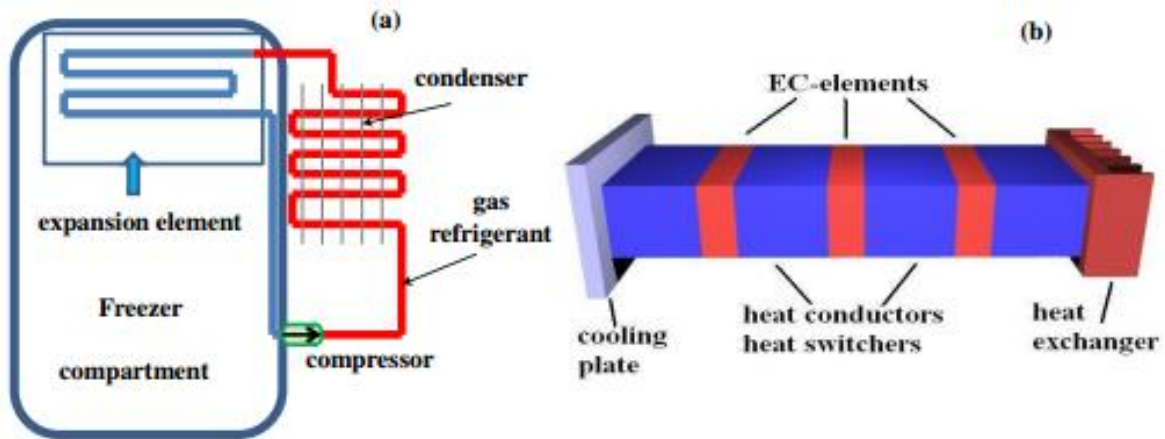


Figure I. 9: Représentation schématique d'un dispositif de refroidissement (a) classique et (b) électrocalorique [22].

L'effet magnétocalorique est analogue à la EEC, sauf que dans le cas de l'effet magnétocalorique, le cycle de réfrigération sont beaucoup plus difficiles et plus coûteux à produire que les champs électriques nécessaires pour la réfrigération électrocalorique qui peut être adapté presque pour toutes les applications. Un autre problème est la difficulté liée à la miniaturisation des dispositifs magnétocaloriques, qui rendent leur utilisation dans des applications de refroidissement en microélectronique presque impossible.

Jusqu'à maintenant, des travaux ont été reportés sur la compréhension théorique des processus de l'effet électrocalorique et sur la caractérisation expérimentale des matériaux électrocalorique. Plusieurs prototypes décrivant différentes façons possibles de l'exploitation de l'effet électrocalorique ont été publiés. Cependant, ces dispositifs proposés ne sont pas encore construits et testés.

Plusieurs matériaux ferroélectriques ont été étudiés pour bien comprendre cet effet électrocalorique qui dépend de quelques paramètres tels que la polarisation et le champ électrique et la chaleur spécifique du matériau. Dans la partie suivante on fait un petit rappel sur les matériaux ferroélectriques ainsi que leurs applications.

III. Propriétés diélectriques

III.1 Définition d'un diélectrique

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

La constante diélectrique d'un matériau (ϵ) ou encore la permittivité diélectrique représente l'aptitude de ce matériau à stocker des charges. Plus la constante diélectrique d'un matériau est élevée, plus son pouvoir de stocker les charges est grand. Mais la capacité de stocker les charges électriques dépend également des paramètres géométriques du matériau. Ainsi, la capacité d'un condensateur plan avec des électrodes de surface S (**Figure I. 10**), séparées d'une distance e est égale à :

$$C = \frac{\epsilon S}{e}$$

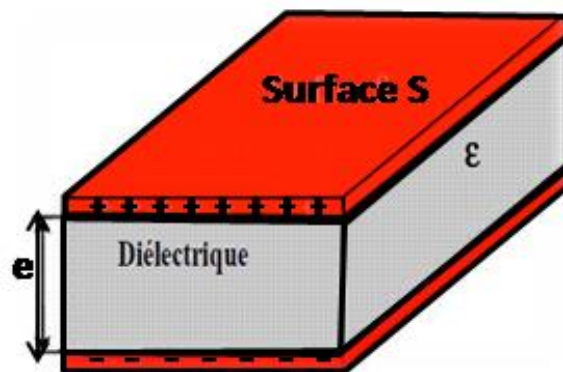


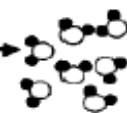
Figure I. 10: Schéma simplifié d'un condensateur plan.

De façon générale, on parle de la permittivité relative qui est égale à $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ avec ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF.m}^{-1}$) et sa valeur dépend de la nature du matériau.

Selon la fréquence du champ électrique appliqué, on distingue différents types de polarisation : Une contribution électronique, une contribution ionique, une contribution dipolaire et une contribution interface.

Chapitre I : Etat de l'art

Tableau I.1: Différents mécanismes de polarisation [23]

Domaines d'établissement	Type de polarisation	$E=0$	$E \neq 0 \rightarrow$	Description
Supérieur à 10^{15} Hz	Electronique	Nuage électronique Noyau 		Sous l'action d'un champ électrique, les nuages électroniques se déforment et donc se déplacent par rapport aux noyaux
10^{12} à 10^{13} Hz (domaine Infrarouge)	Ionique ou atomique	Cation Anion 		Le déplacement relatif d'ions positifs et négatifs les uns par rapport aux autres ; créant ainsi des dipôles
10^3 à 10^9 Hz	Dipolaire	Molécule polaire 		Concerne les molécules dans lesquels les barycentres des charges négatives ne coïncident pas avec celui des charges positives ; moment dipolaire propre
10^{-3} à 10^3 Hz	Charge d'espace ou d'interface	Grain 		Sous l'action du E , des charges électriques peuvent se diffuser au sein des régions conductrices et viennent s'accumuler au niveau des interfaces ; créant une polarisation aux interfaces

III.2 Les propriétés structurales des matériaux ferroélectriques

La ferroélectricité est étroitement liée à la symétrie du matériau. Les matériaux ferroélectriques sont alors liés à l'existence à haute température d'une phase de groupe de symétrie non polaire qui se transforme, à plus basse température, en phase polaire. Les caractères piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques ne sont pas observés que pour certaines symétries de cristaux (**Figure I. 11**).

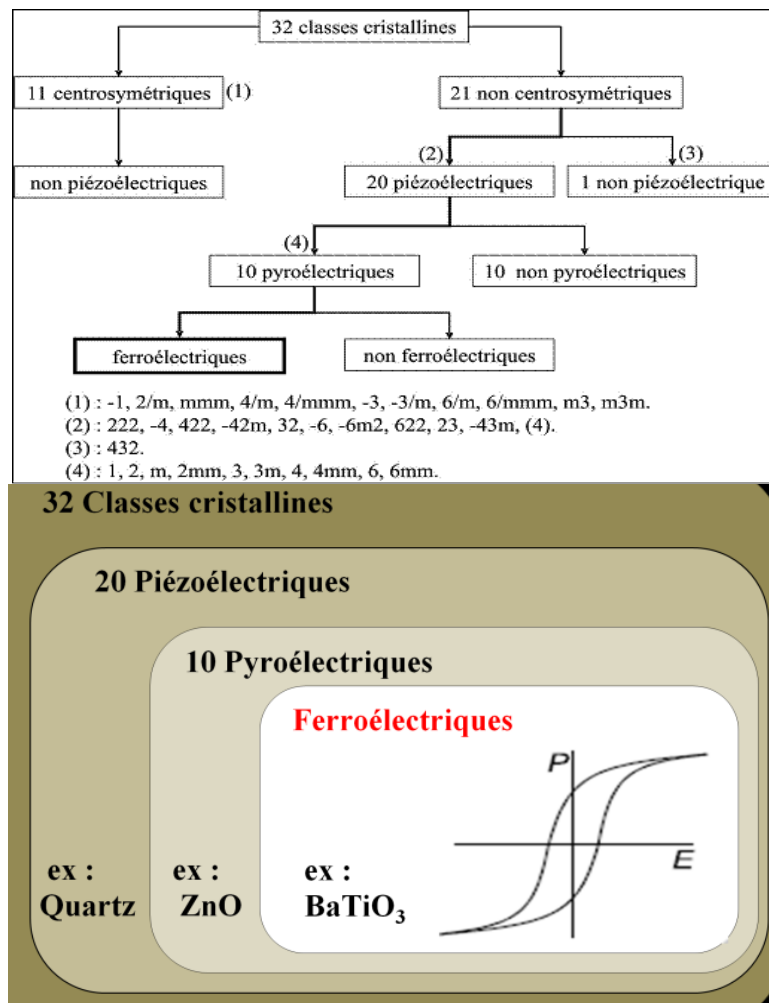


Figure I. 11 : Différentes classes cristallines.

Les cristaux sont réparties en 32 classes de symétrie, parmi lesquels 11 sont centrosymétriques. Les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation. Les 21 classes non centrosymétriques, comportent toutes une activité piézoélectrique à l'exception de la classe (432). Parmi les 20 groupes ponctuels non centrosymétriques permettant l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux possèdent un axe polaire unique, ils sont appelés pyroélectriques. Lorsque les cristaux correspondants sont soumis à une variation de température, il apparaît des charges opposées sur les deux faces perpendiculaires à l'axe polaire [24-29].

Les composés pyroélectriques qui sont caractérisés par la possibilité de la réorientation ou le renversement du sens de la polarisation spontanée P_s par application d'un champ électrique, sont appelés ferroélectriques. La non linéarité de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique décrite par l'apparition du cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique, constitue une preuve expérimentale de l'existence de la ferroélectricité.

III.3 Classification des matériaux diélectriques

III.3.1 Matériaux paraélectriques

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

III.3.2 Matériaux pyroélectriques

La pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique. Cette variation peut générer un courant électrique, ce qui rend ces matériaux utiles pour la détection de radiations ou la production d'électricité. Ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouges.

La pyroélectricité peut être visualisée comme le côté d'un triangle, dont les sommets représentent l'énergie d'un cristal : cinétique, électrique et thermique. Le côté entre les sommets électrique et thermique représente l'effet pyroélectrique et ne produit pas d'énergie cinétique. Le côté entre les sommets cinétique et électrique représente l'effet piezoélectrique et ne produit pas de chaleur. Certains cristaux piézoélectriques possèdent une polarisation électrique même en l'absence de contrainte ou de champ électrique extérieur: ils sont dits pyroélectriques, leur moment dipolaire permanent (polarisation spontanée) dépend de la température.

De faibles variations de température peuvent produire un potentiel électrique dans un matériau pyroélectrique. Certains types de capteurs infrarouges passifs utilisent des matériaux pyroélectriques, permettant ainsi de détecter la chaleur d'un humain ou d'un animal à plusieurs mètres. Certains dispositifs pyroélectriques ont aussi été conçus dans le but de produire de l'électricité. Ils s'appuient sur les mêmes mécanismes que les détecteurs thermiques mais sont optimisés pour fournir un maximum d'énergie électrique lorsque leur température varie. Ces dispositifs produisent généralement de faibles puissances mais ont une efficacité théorique proche de l'efficacité de Carnot et sont souvent entièrement passifs [30]. Le principe de la pyroélectricité est d'étudier des matériaux présentant une polarisation spontanée P_s . Cette

Chapitre I : Etat de l'art

polarisation a pour origine l'asymétrie du réseau cristallin, il s'agit des charges fixes liées au réseau.

Le coefficient pyroélectrique primaire p est égal par définition à la variation de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température T :

$$p = -dP_s/dT$$

Lorsque cette polarisation varie, on pourra recueillir les charges différentielles correspondantes grâce à des électrodes déposées sur des parois perpendiculaires à l'axe polaire et mesurer soit un courant soit une tension.

Pour un matériau polaire, le déplacement électrique s'écrit:

$$D = \epsilon E + P$$

S'il s'agit d'un diélectrique non-conducteur la densité de courant j s'écrit:

$$j = \partial D / \partial t \quad \text{ou } t \text{ est le temps}$$

à champ électrique nul ($E = 0$) et dans le cas d'un cristal pyroélectrique, on aura :

$$D = P_s$$

la valeur de la densité de courant suivant l'axe polaire, s'écrit:

$$j = dP_s/dt = (dP_s/dT).(dT/dt)$$

ou t est le temps et T la température, on voit apparaître la quantité $r = dT/dt$ qui est la vitesse de variation de la température avec le temps et qui joue un rôle important dans le phénomène.

Le courant pyroélectrique pour tout l'échantillon dont une électrode a une surface A se réduit à sa valeur suivant l'axe polaire:

$$i = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} r$$

Connaissant la valeur du courant pyroélectrique et la vitesse de chauffe r à une température donnée, on peut calculer la valeur du coefficient pyroélectrique:

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{i}{A \cdot r}$$

ensuite, connaissant les variations thermiques de p on pourra calculer P_s par intégration en fonction de la température comme e montre **Figure I. 12** d'un tel matériau:

$$P = \frac{1}{r A} \int_{T_i}^{T_f} i dT$$

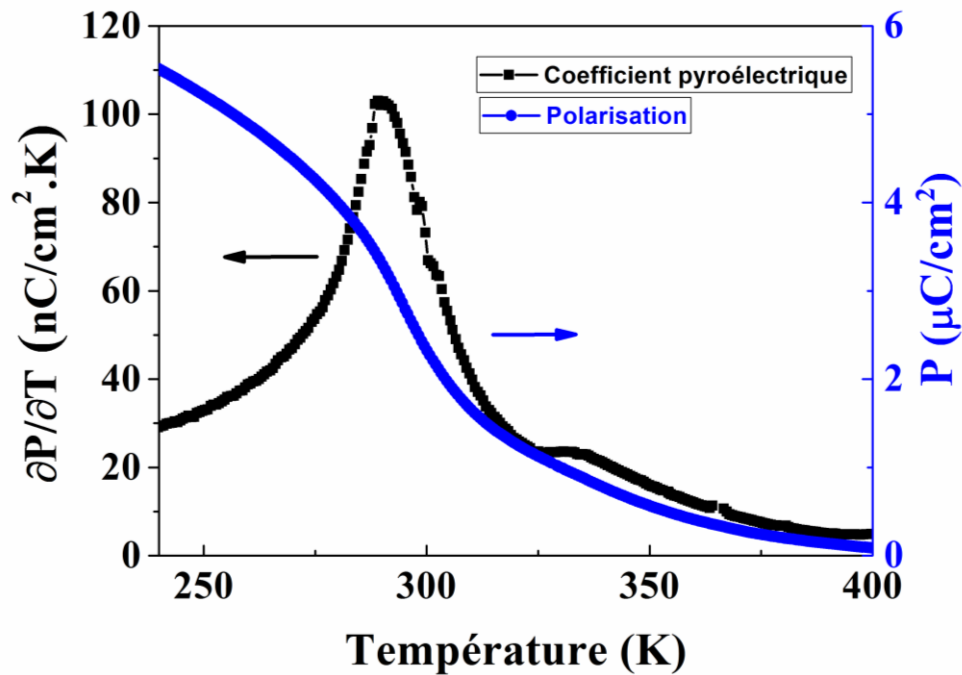


Figure I. 12: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée calculée pour un tel matériau.

III.3.3 Matériaux piézoélectriques

Certains matériaux cristallins se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) et, inversement, se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet piézoélectrique inverse), ils sont dits (**Figure I. 13**). La contrainte extérieure déforme les mailles du réseau cristallin, dissociant ainsi le barycentre des charges positives et négatives ce qui fait apparaître une polarisation électrique [31].

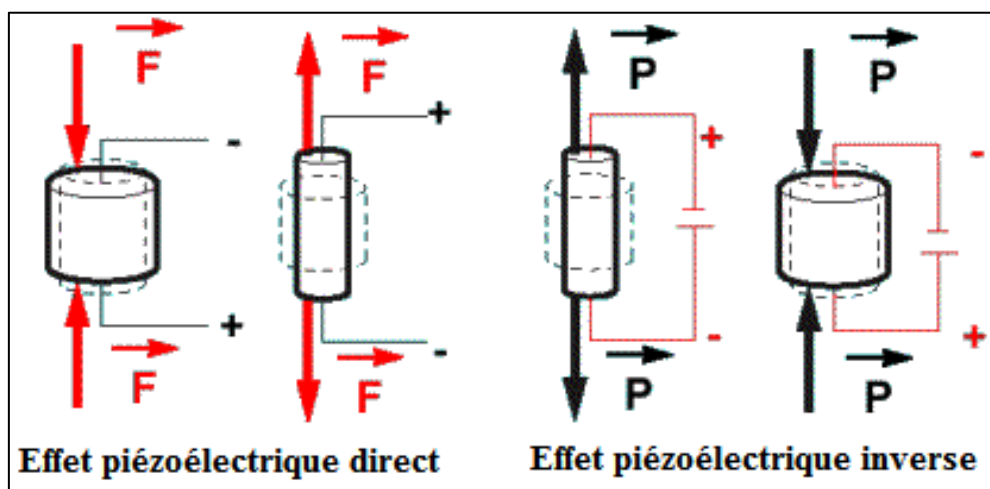


Figure I. 13: Schéma représentative de l'effet direct et indirect de la piézoélectricité.

III.3.4 Matériaux ferroélectriques

Pour la première fois, le phénomène appelé aujourd'hui ferroélectricité a été mis en évidence par J. VALASEK en 1921. Il avait le terme « seignettoélectricité », en relation avec les premiers travaux réalisés sur le sel de Seignette $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [32].

Le terme ferroélectrique est dû à l'analogie qui existe entre le comportement électrique des composés correspondants et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques: cycle d'hystérésis, loi de Curie-Weiss au dessus de la température de transition, existence des domaines, etc...

III.3.4.1 Définition

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée, autrement dit, même en l'absence du champ électrique extérieur. Le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Il faut en particulier, que le cristal ne comporte pas de centre de symétrie (non centrosymétrique). Les composés ferroélectriques constituent une classe des matériaux piézoélectriques. De plus, leur polarisation rémanente s'inverse sous l'action d'un champ électrique extérieur. Le phénomène ferroélectricité disparaît à une température dite température de transition ou température de Curie T_C ; le matériau est alors dans un état paraélectrique et sa polarisation spontanée est nulle $P_s=0$.

Les ferroélectriques présentent la structure en domaines de taille au moins micrométrique séparés les uns des autres par des parois de domaines appelés murs. Dans le cas du titanate de baryum (BaTiO_3) dans sa phase quadratique, on a des murs à 90° et à 180° (**Figure I. 14**).

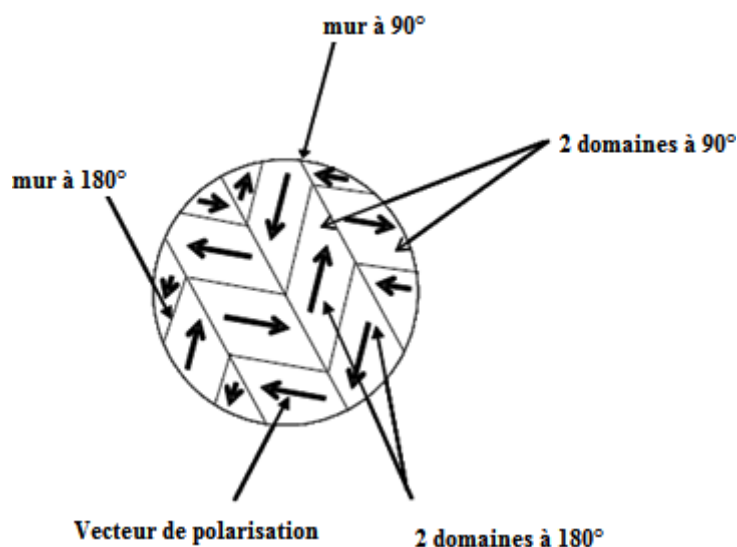


Figure I. 14: Structure en domaines de BaTiO_3 en phase quadratique [33].

Les ferroélectriques ont un comportement particulier en présence d'un champ électrique alternatif. La variation de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, elle apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis dont les caractéristiques sont essentiellement la polarisation à saturation P_s , la polarisation rémanente P_r (polarisation à champ nul) et le champ coercitif E_c (champ électrique appliqué pour annuler la polarisation) (**Figure I. 15**).

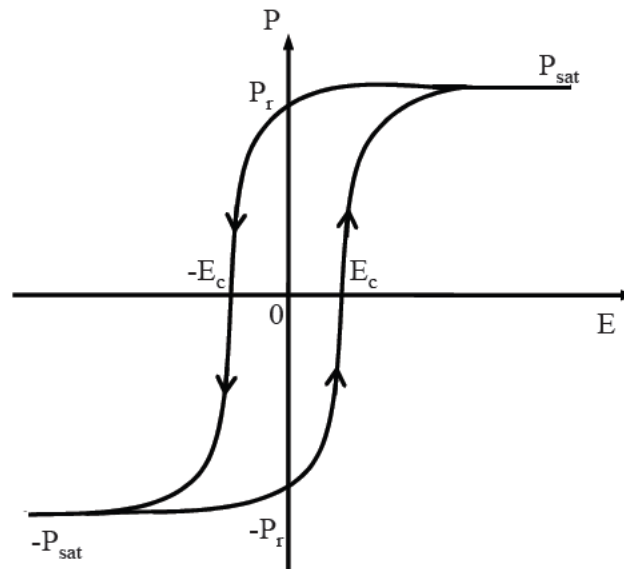


Figure I. 15: Cycle d'hystérésis ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [34].

III.3.4.2 Réponse d'un matériau ferroélectrique au champ électrique

La transition ferroélectrique-paraélectrique présente à T_C un maximum de la constante diélectrique relative réelle ε'_r (**Figure I. 16**). Dans le domaine paraélectrique, ε'_r suit la loi de Curie-Weiss selon la forme [35]:

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{T - T_0}$$

où

C : Constante de Curie

ε'_r : Permittivité diélectrique du matériau

T_0 : Température du Curie-Weiss

A température décroissante (passage de l'état paraélectrique vers l'état ferroélectrique), la polarisation P_s , qui apparaît au point de Curie, croît brutalement, puis de manière de plus en

plus lente. Ce comportement permet de différencier un ferroélectrique d'un antiferroélectrique pour lequel P_s est toujours nulle.

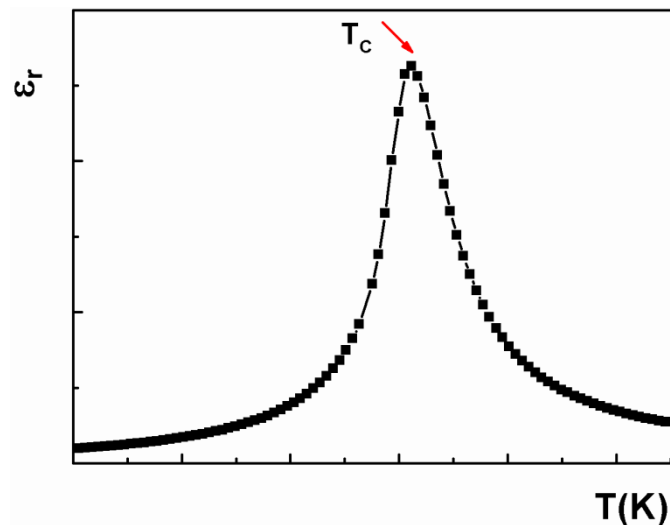


Figure I. 16: Allure de la permittivité réelle en fonction de la température à une fréquence donnée.

III.3.4.3 Caractérisation des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température au delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien connu que le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique (phase ordonnée à basse température) est un sous groupe de celui de la phase la plus symétrique (phase désordonnée à plus haute température). Autrement dit, la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques, on peut distinguer deux types de transitions de phase comme le montre la **Figure I. 17** :

- ❖ Transition de premier ordre ou discontinue: les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C .
- ❖ Transition de deuxième ordre ou continue : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C .

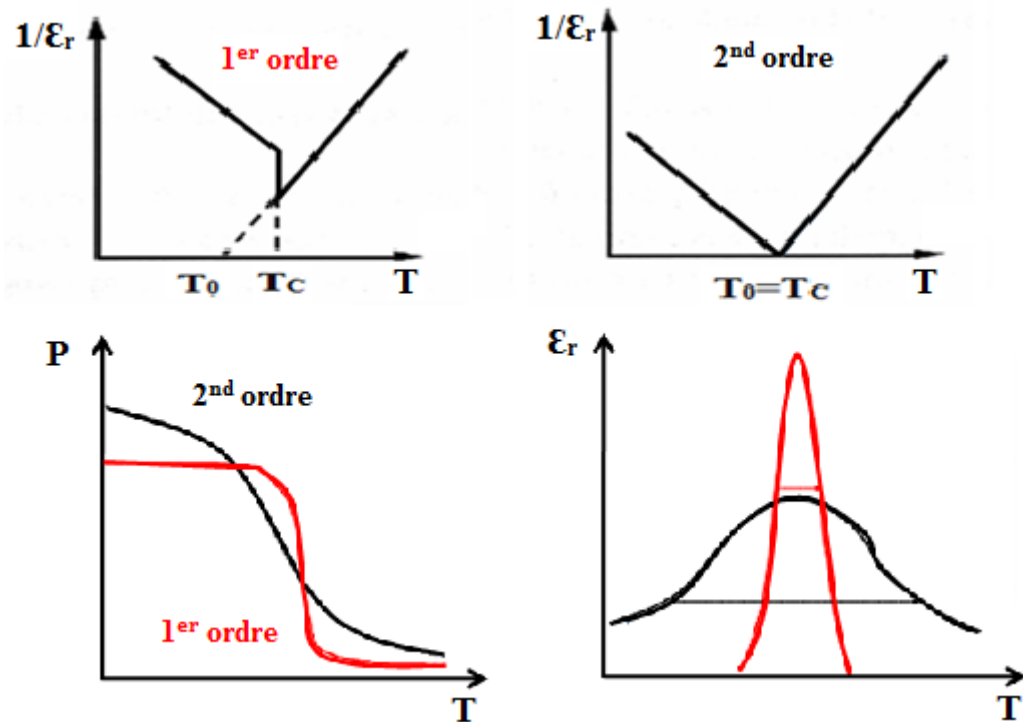


Figure I.17 : Variation de l'inverse de la permittivité et de la polarisation dans une transition de phase de premier et de second ordre.

L'ordre de transition de phase dans les composés ferroélectriques est défini par la discontinuité des dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs (G) du matériau à la température de transition. Pour une transition de n -ième ordre, la dérivée du n -ième ordre de G est une fonction discontinue de la température de transition. Ainsi, la polarisation change continument à la transition de phase pour une transition d'ordre 2. Alors que ce changement est brutal pour une transition de premier ordre. D'autres matériaux, dits relaxeurs, présentent un comportement diffus de la transition de phase.

Les transitions de phases ferroélectrique-paraélectrique peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques:

- Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température, la polarisation est obtenu par intégration de l'aire de la courbe).
- Mesures diélectriques (maximum de ϵ_r' en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique, disparition de P_s au point de Curie).
- Diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres de maille et changement du groupe ponctuel).
- Analyse thermique différentielle.

- Mesures par spectroscopie Raman et infrarouge (effet Raman).

III.3.4.4 Ferroélectriques classiques et relaxeurs

Parmi les matériaux ferroélectriques, nous pouvons distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition et leur comportement diélectrique en fonction de la fréquence, les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.

➤ *Les ferroélectriques classiques*

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase polaire à une phase non polaire à T_C . Le maximum des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique apparaît à T_C indépendamment de la fréquence de mesure (**Figure I. 18(a)**). A l'état ferroélectrique, en l'absence de champ électrique, le matériau organise ces dipôles en domaines, dont les orientations relatives sont telles que la polarisation macroscopique soit nulle.

➤ *Les relaxeurs*

ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum (T_m) de la partie réelle ε_r' (f, T) de la permittivité se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence du champ appliqué augmente (**Figure I. 18(b)**). L'amplitude du pic de ε_r' (f, T) diminue quand la fréquence augmente [36]. La variation de ε_r' (f, T) traduit une certaine dispersion diélectrique: au dessous et au dessus de T_m (température de maximum de permittivité) respectivement. La permittivité diverge de la loi de Curie-Weiss, autrement dit, les corrélations ferroélectriques s'établissent à courte distance et les dipôles relaxent avec leurs temps propres.

La loi de Curie-Weiss ne permet plus de décrire la permittivité réelle à hautes températures. Une expression plus générale est utilisée dans laquelle un paramètre γ est introduit [37]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r'} - \frac{1}{\varepsilon_{rmax}'} = \frac{(T - T_{\varepsilon_{rmax}'})^\gamma}{C}$$

Ce facteur γ traduit le caractère diffus de la transition. Sa valeur est égale à deux pour un comportement très diffus, et à un, pour un ferroélectrique classique ($1 < \gamma < 2$).

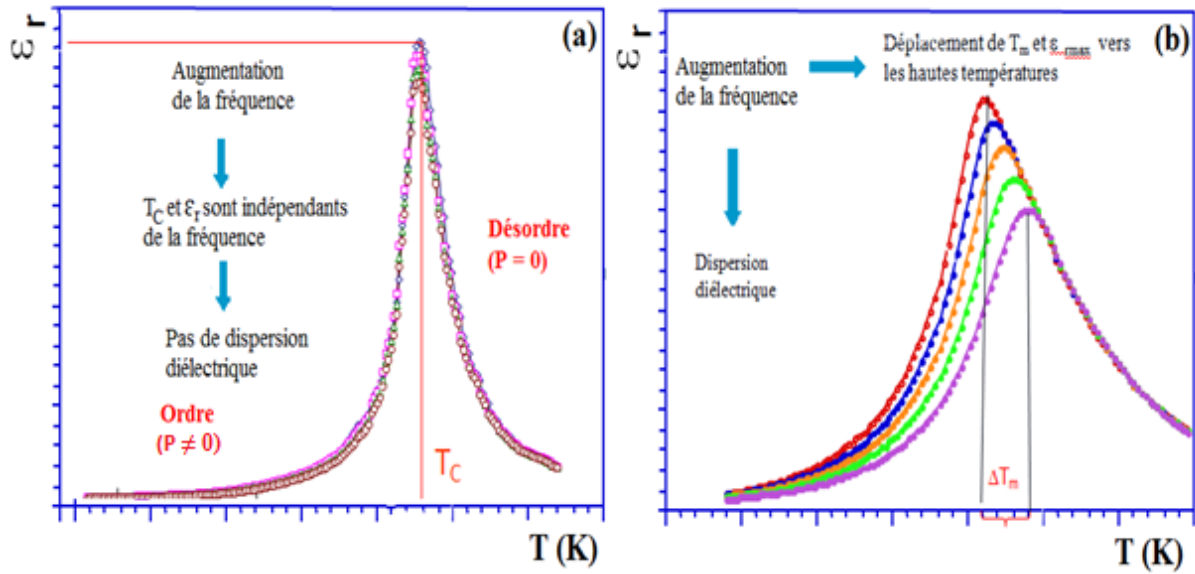


Figure I. 18: Variations de ϵ_r' en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b).

IV. Cycle d'hystérésis P-E

Si un champ électrique extérieur, E , est appliqué au matériau ferroélectrique, la polarisation au sein des domaines ferroélectriques s'oriente selon ce champ. Plus le champ électrique appliqué est élevé, plus le nombre de dipôles orientés est grand, ce qui contribue à l'augmentation progressive de la polarisation totale jusqu'à la saturation. Une représentation typique de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour un état ferroélectrique est donnée sur la **Figure I. 19(a)**. La boucle obtenue est appelée cycle d'hystérésis; caractéristique d'un état ferroélectrique.

La polarisation à saturation est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ électrique. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation diminue et prend la valeur P_r quand le champ électrique s'annule. P_r , représente la polarisation en absence du champ électrique extérieur appelée polarisation rémanente. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ électrique égal au champ coercitif, E_C , nécessaire pour inverser l'orientation des dipôles. La ferroélectricité disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température T_C , appelée température de transition de phase ou température de Curie, pour laquelle, le cycle d'hystérésis disparaît et le matériau ferroélectrique passe vers un état appelé paraélectrique. Dans ce cas, la polarisation varie linéairement en fonction du champ électrique (**Figure I.19(b)**).

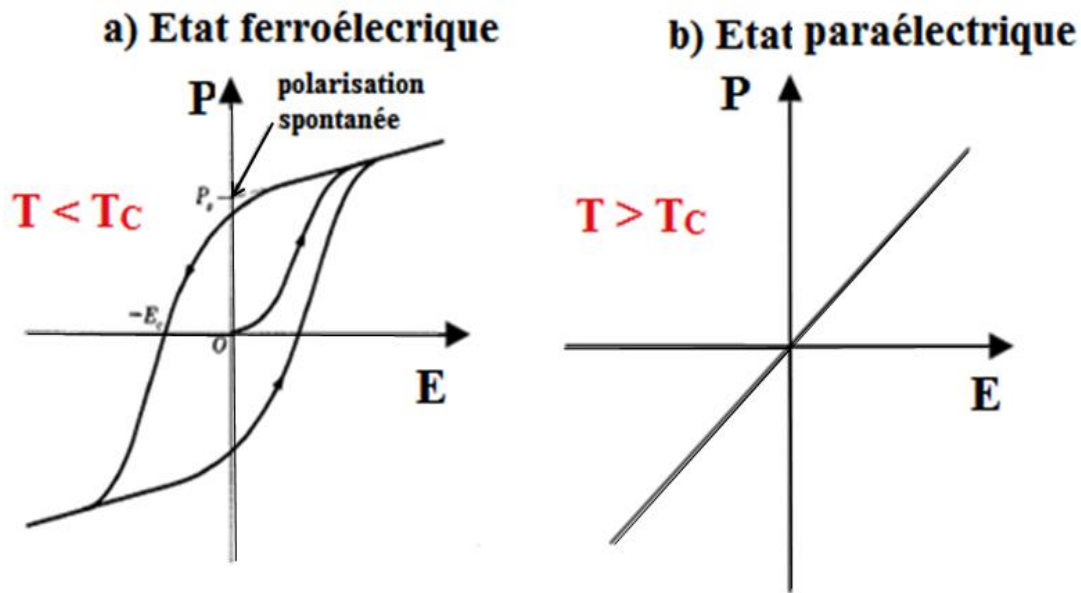


Figure I. 19: Courbes de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour un matériau ferroélectrique.

Les matériaux ferroélectriques se cristallisent dans différentes structures telle que la structure pérovskite.

V. Structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (CaTiO_3). Les matériaux de structure pérovskite sont de formule générale ABO_3 où A représente un cation de grand rayon ionique avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion d'oxygène (ou le fluor).

La phase prototype est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$ **Figure I. 20**. Les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces, ou bien la structure où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes la moitié des arêtes du cube octaédres d'oxygène. Les ions oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par leurs sommets.

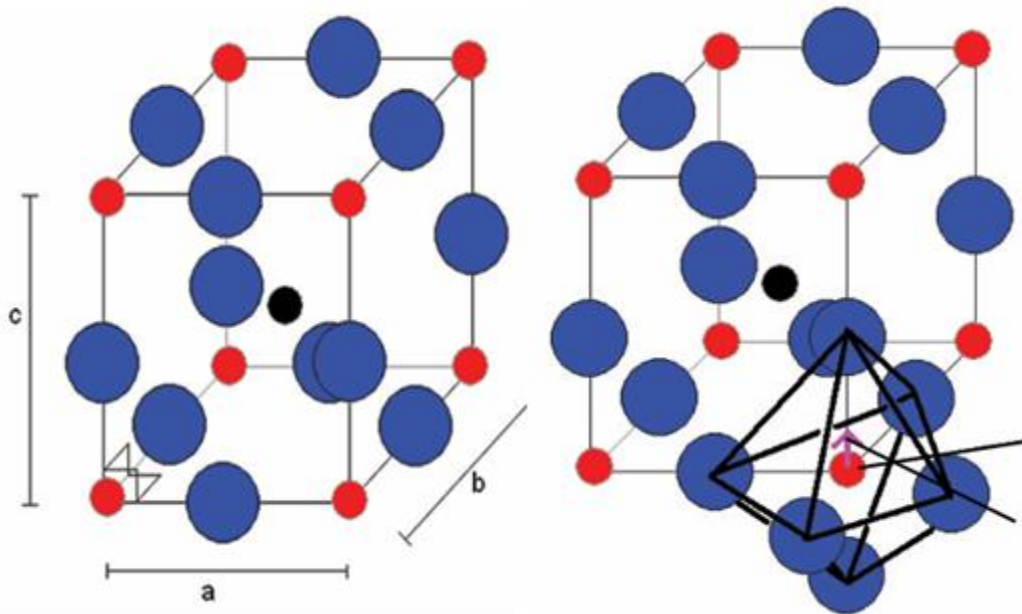


Figure I. 20: Structure pérovskite [38].

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atomes : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes: $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...

Dans la symétrie $Pm3m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire ex: CaSnO_3).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (**Figure I. 21**) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique

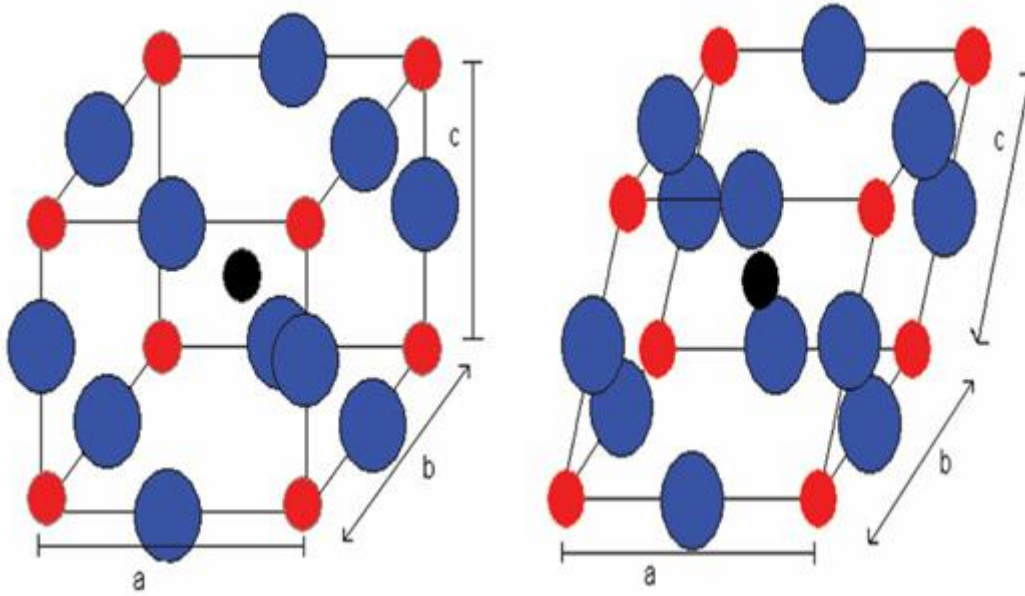


Figure I. 21: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [38].

La stabilité de cette structure est conditionnée par un facteur nommé facteur de Tolérance « t » proposé par Goldschmidt et défini par:

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}} \frac{1}{(r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})}$$

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

Pour que la structure pérovskite soit stable il faut que ce facteur obéisse à la relation suivante :

$$0,88 \leq t \leq 1,09$$

La structure idéale est conservée pour $0,95 < t < 1$. Pour des valeurs de t comprises entre 0,77 et 0,95; différents types de distorsions peuvent survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc) provoquant un abaissement de la symétrie [39].

si $t > 1$: phase hexagonale (BaTiO_3 $T < 200\text{K}$)

- ❖ si $0,95 < t \leq 1$: phase cubique (SrTiO_3)
- ❖ si $0,9 < t \leq 0,95$: phase quadratique (PbTiO_3)
- ❖ si $0,8 < t \leq 0,9$: phase orthorhombique (CaTiO_3 , RMnO_3 avec $R = \text{Gd, Tb, Dy}$)
- ❖ si $t \neq 0,8$: phase hexagonale (RMnO_3 avec $R = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc}$).

VI. Transition de phases

De point de vue structural, les transitions de phases résultent d'un changement de la structure par déplacement et/ou réarrangement des atomes dans la maille. De ce fait, on peut distinguer deux transitions fondamentales; la transition displacive et la transition ordre-désordre.

➤ *Transition ordre désordre*

Des matériaux ferroélectriques présentent à la température T_C une transition accompagnée par un réarrangement des ions ou des atomes dans la maille. A l'état paraélectrique, ces matériaux comportent comme des moments dipolaires parfaitement désordonnés; la polarisation macroscopique est alors nulle. Au contraire, à la phase ferroélectrique où les moments dipolaires des différentes mailles présentent un ordre orientationnel.

➤ *Transition displacive*

Une transition dans laquelle le déplacement d'un ou de plusieurs types d'atomes ou d'ions dans une structure cristalline, change les longueurs et/ou les directions des liaisons sans provoquer une rupture de liaison. Le matériau devient ferroélectrique par déplacement de ces éléments induisant ainsi des dipôles dirigés selon l'axe du déplacement.

Ces deux modèles de transition restent des modèles idéalisés. En effet, dans un système réel, on peut trouver des transitions de phases qui présentent des caractéristiques particulières, ou souvent un mélange des deux mécanismes comme c'est le cas du titanate du plomb PbTiO_3 qui a été longtemps considéré comme exemple type d'une transition displacive [40].

Toutefois, des aspects caractéristiques d'une transition ordre-désordre ont été mis en évidence plus tard et sont encore sujets à discussion.

VII. Effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques et leurs applications

Le phénomène de l'EEC est connu depuis les années 1960. Ignoré par les industriels du fait de sa faiblesse, il pourrait être remis au goût du jour par les travaux du physicien Alex Mischenko et ses collègues de l'Université de Cambridge. Leurs travaux font mention d'un «effet électrocalorique géant», cent fois plus élevé que ceux observés jusqu'ici. Il est obtenu sur un film de « pérovskite », ou PZT ($\Delta T = 12$ K sous un champ électrique de l'ordre 480 kV/cm proche de la température de transition de phase anti-ferroélectrique paraélectrique [15] ($T_C = 500$ K) (**Figure I. 22**). Ensuite, dans le poly (fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène)

P(VDF), ou $\Delta T = 12,5$ K pour un champ de l'ordre de $\Delta E = 2090 \text{ kVcm}^{-1}$ à 353 K [41] (Figure I. 23).

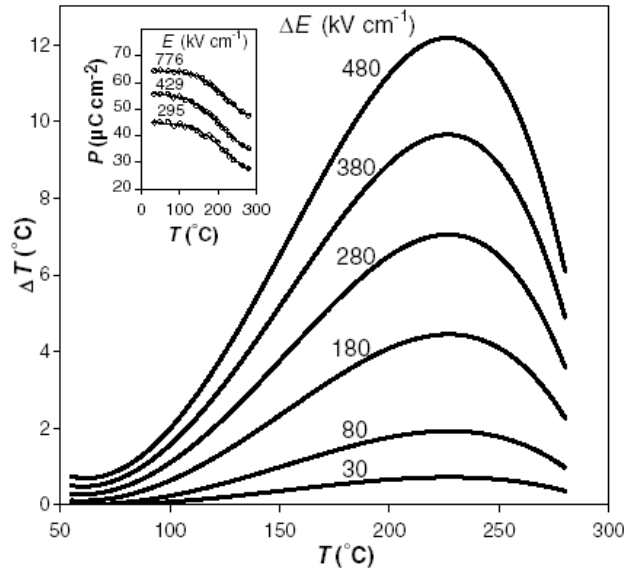


Figure I. 22: Variation de température adiabatique ΔT en fonction de la température sous différent champ électrique appliqué du $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ [15].

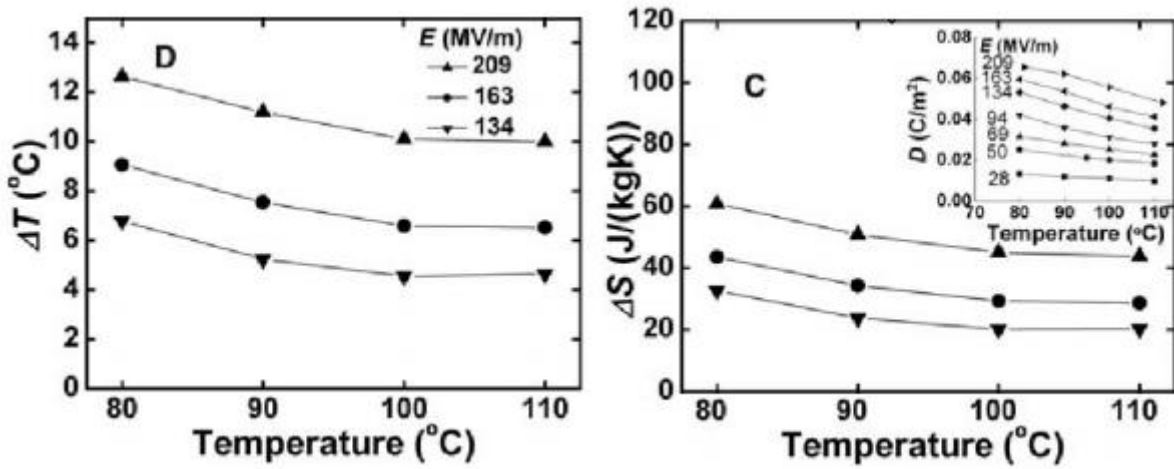


Figure I. 23: Variation de ΔT et ΔS en fonction de la température à différent champ électrique appliqué du P(VDF) [41].

La plupart des travaux de recherche ont été consacrés aux matériaux à base de plomb car ce dernier favorise la formation de la polarisation comme par exemple dans $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [15], $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ [42], $\text{Pb}(\text{Sc},\text{Nb})\text{O}_3$ [43] et $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN–PT) [44,45]. Cependant les directives européennes et internationales en termes de restriction d'utilisation de Pb à cause de sa toxicité qui nuit à l'être humain et l'environnement rendent cet élément et ses composés indésirables pour tout champ d'application. Donc la recherche sur les matériaux

EC devrait se concentrer alors sur les composés sans plomb de performance élevée qui pourraient à l'avenir remplacer les pérovskites à base de plomb.

Un effet électrocalorique géant proche de la température ambiante est rapporté dans un matériau inorganique sans plomb. Le système $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pour $x = 0.15$ présente une grande température adiabatique $\Delta T = 4,2 \text{ K}$, un grand changement d'entropie isotherme $\Delta S = 7,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et un grand coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E = 0,28 \times 10^{-6} \text{ K MV}^{-1}$ [46] qui est prometteur dans la conception de dispositifs de refroidissement comme le montre la **Figure I. 24**.

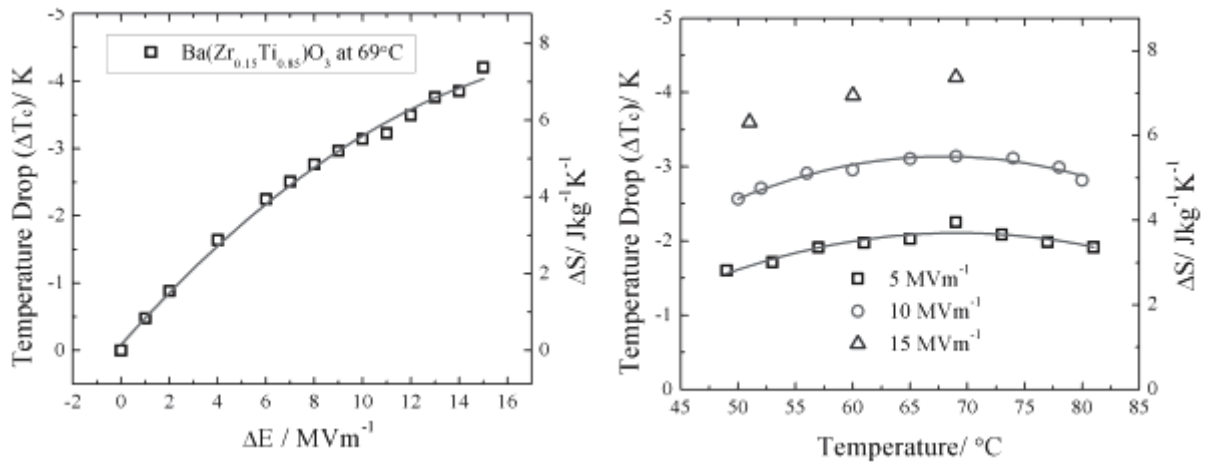


Figure I. 24: Variation de ΔT et ΔS en fonction de la température à différent champ électrique appliqué du $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ [46].

L'EEC pour les matériaux sous forme des céramiques reste principalement modéré parce que le champ de claquage est faible, en utilisant des champs électriques qui sont appliqués à moins de 3 MV/m . Les défauts existants dans les matériaux massifs provoquent leurs ruptures, et empiriquement le champ électrique de claquage est inversement proportionnel à l'épaisseur du matériau. Pour les matériaux piézoélectriques, le champ de claquage (en kV/cm) est lié à l'épaisseur (en cm), ce qui indique que les couches minces sont plus appropriées pour étudier l'EEC.

Par ailleurs un intérêt croissant pour l'étude de l'effet électrocalorique a été noté pendant ces dernières années, malgré l'observation d'un effet magnétocalorique géant dans plusieurs matériaux magnétiques proches de la température ambiante. Cependant, la difficulté de générer un champ magnétique élevé pour les appareils de l'EMC, limite sévèrement leurs larges applications. Cela rend difficile l'utilisation des appareils d'EMC, en particulier pour les dispositifs microélectroniques miniaturisés, et d'atteindre une grande efficacité. En revanche, le champ électrique élevé peut être facilement généré et manipulé, ce qui rend les

Chapitre I : Etat de l'art

dispositifs de refroidissement à base d'EEC attractive et plus pratique pour une large domaine d'applications puisqu'il présente quelques avantages tel que:

- Miniaturisation possible avec l'EEC (pratiquement impossible avec EMC)
- Conception simple (contrairement à eC, BC, MC)
- coefficient de performance (COP): $COP = \text{puissance de refroidissement} / \text{puissance d'entrée}$, MC, EC: $COP = 7-10$
- Pas de problème d'environnement
- Prestige des entreprises sur le marché
- Economie d'énergie

Tout au long, de son histoire, la ferroélectricité a été extensivement étudiée dans le but d'envisager des applications industrielles. Les travaux réalisés sur le sel de Rochelle, ont amené à découvrir le premier ferroélectrique qui a suscité un grand intérêt en raison de l'effet piézoélectrique très grand, le plus connu à l'époque.

Beaucoup d'autres ferroélectriques, ont été découverts au cours de la recherche de nouveaux matériaux. Plus tard, c'est le secteur de l'électronique qui a connu des progrès importants; la recherche d'éléments pour la mémoire de l'ordinateur par exemple. Aussi, parmi les secteurs qui ont bénéficié des caractéristiques pertinentes des ferroélectriques, le domaine de l'électro-optique, avec les guides d'ondes optiques et les dispositifs d'affichage.

Les applications des matériaux ferroélectriques sont très diverses :

- Fabrication des thermistors
- Conversion d'un effet mécanique en un effet électrique (effet piézoélectrique direct) dans les microphones, allume-gaz, hydrophone, etc....
- L'effet piézoélectrique inverse est utilisé dans les imprimantes à jet d'encre, les hauts parleurs, transducteur sonar,...
- Utilisation de la polarisation rémanente en optoélectronique pour les stockages dans les mémoires FRAM
- Transistors ferroélectriques
- Utilisation en optique non linéaire : doubleurs de fréquences
- Les condensateurs utilisant les permittivités élevées (miniaturisation).
- Les modulateurs de lumière faisant appel à l'effet électrooptique.
- Les détecteurs de rayonnement infrarouge utilisant l'effet pyroélectrique (rétine pyroélectrique détectrice dans les " pyricons " : tube de télévision thermique).

Cependant, l'effet électrocalorique met en évidence les propriétés électrique et thermique. Il traduit l'influence d'un champ électrique sur la polarisation d'un matériau en fonction de la température (*Figure I. 25*).

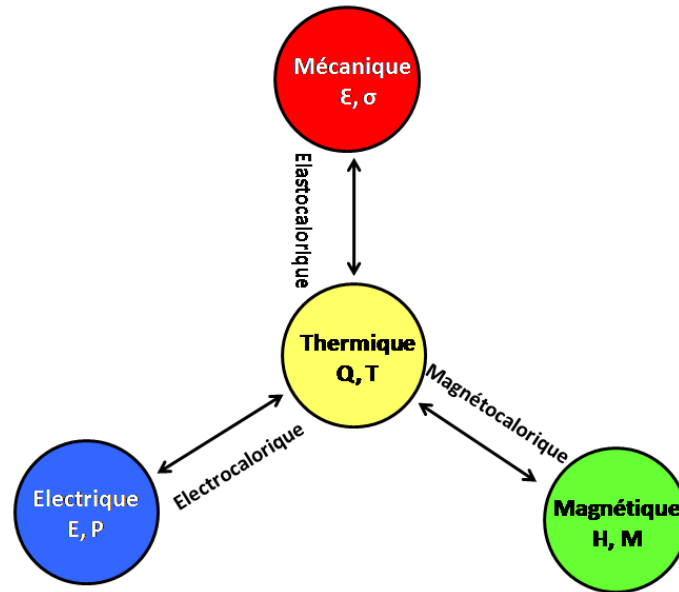


Figure I. 25: Diagramme schématique montrant les relations entres divers propriétés physiques [47].

VIII. Etude bibliographique sur quelques matériaux à base de BaTiO_3

Le titanate de baryum, BaTiO_3 , est certainement le matériau le plus étudié et aussi le matériau le plus utilisé dans la majorité des applications utilisant les propriétés ferroélectriques. BaTiO_3 dans son état massif possède la particularité de subir trois transitions de phases ferroélectriques successives. A haute température, un monocristal de BaTiO_3 possède une structure cubique non polaire de symétrie $Pm3m$. Lorsqu'il est refroidit au dessous d'une température critique $T_C = 120^\circ\text{C}$, il subit une transition de phase et passe vers une phase ferroélectrique quadratique de symétrie $P4mm$. Lorsqu'on diminue encore la température, deux autres phases ferroélectriques apparaissent et BaTiO_3 passe vers une phase orthorhombique de symétrie $Amm2$ à 5°C qui laisse la place à une phase rhomboédrique de symétrie $R3m$ à -90°C (*Figure I. 26(a)*).

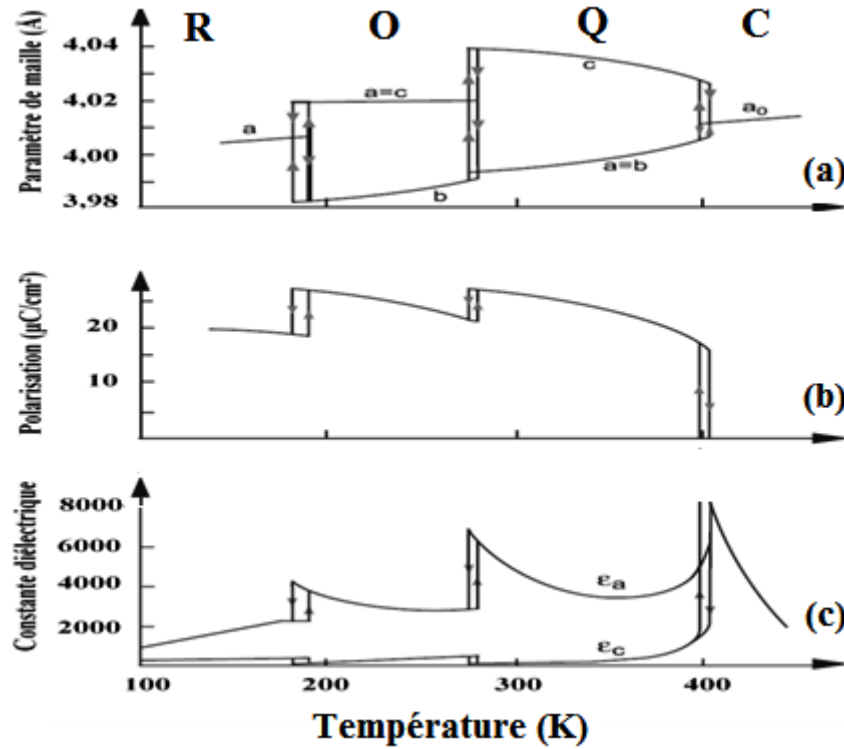


Figure I. 26: Evolution des propriétés de BaTiO₃ en fonction de la température.

Cette figure présente l'évolution des paramètres de maille de BaTiO₃ en fonction de la température. Dans la phase quadratique, la maille présente une faible distorsion quadratique avec les paramètres de la maille : $a = b = 3,993 \text{ \AA}$ et $c = 4,036 \text{ \AA}$.

La distorsion quadratique de la maille de BaTiO₃ est accompagnée par l'apparition d'une polarisation spontanée P_s qui joue un rôle particulier en tant que paramètre d'ordre principal des transitions de phases. Lors de la transition de phase quadratique-cubique, P_s s'annule brusquement à la température de Curie $T_C = 120^\circ\text{C}$ (**Figure I. 26(b)**).

La permittivité diélectrique relative ϵ_r caractérise l'interaction des dipôles électriques sous une sollicitation électrique (par exemple, l'application d'un faible champ électrique alternatif). La (**Figure I. 26(c)**) montre qu'à la température T_C , ϵ_r présente un pic étroit dont l'intensité dépend fortement de la direction cristallographique selon la quelle on la mesure.

L'EEC dans le titanate de baryum (BT monocristal) a été déterminé expérimentalement par mesure directe en utilisant la méthode « haute résolution » au voisinage du la température de Curie (FE-PE) et théoriquement par la méthode phénoménologique de Landau par le groupe de Kutnjak *et al.* [2]. Les résultats sont présentés sur la **Figure I. 27** pour trois champs électriques appliqués. Les coefficients électrocaloriques calculés théoriquement sont plus grands que les celles déterminées expérimentalement. Cela a

été attribué au fait que les coefficients de Landau sont choisis comme constantes indépendantes de la température.

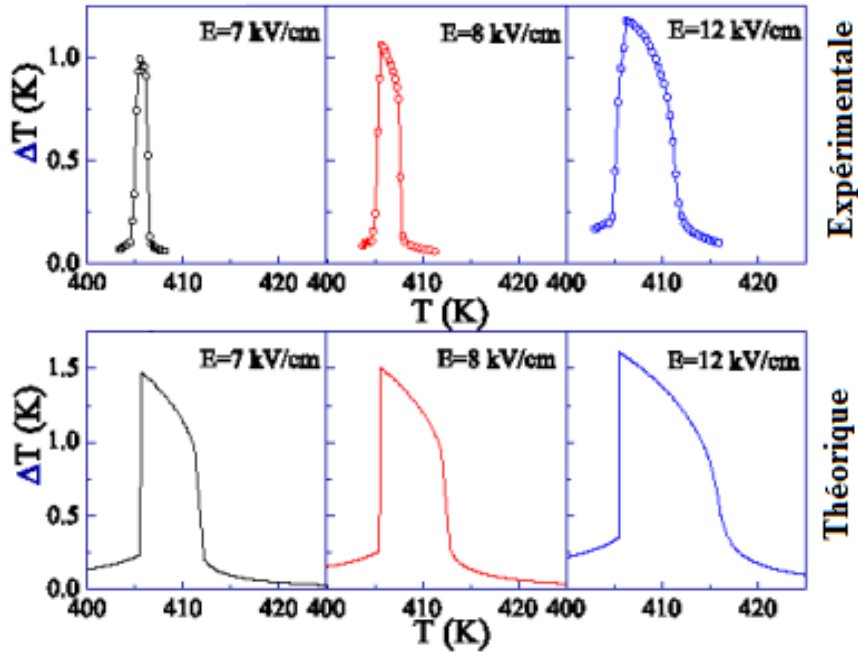


Figure I. 27: Variation thermique de la température adiabatique ΔT déterminé expérimentalement et théoriquement de BaTiO_3 en fonction de champ électrique [2].

Aujourd'hui, il y a un grand intérêt pour le développement des matériaux multifonctionnels sans plomb à base de BaTiO_3 , à cause de leur nombreuse application technologique [45-47]. Parmi les systèmes intéressants, on trouve les systèmes $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) et $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT-BCT) où l'incorporation de l'élément Calcium (Ca) a été trouvée intéressante pour améliorer les propriétés piézoélectriques grâce à l'existence de la phase morphotrope (PM), où plus des phases ferroélectriques coexistent.

L'existence d'une telle complexité structurale est favorable pour l'observation de l'EEC qui nécessite une grande variation d'entropie accompagnée du changement de polarisation [48-50]. A titre d'exemple, la **Figure I. 28(a)**, montre l'effet électrocalorique reporté par Singh et *al.* [51] au voisinage de la transition de phase quadratique- cubique en étudiant la composition $(\text{Ba}_{0,92}\text{Ca}_{0,08})(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$ ($\Delta T = 0.22$ K). Alors que la variation de la température électrocalorique présentée sur la **Figure I. 28(b)** pour le système BCT [52] est de l'ordre de 0.12 K.

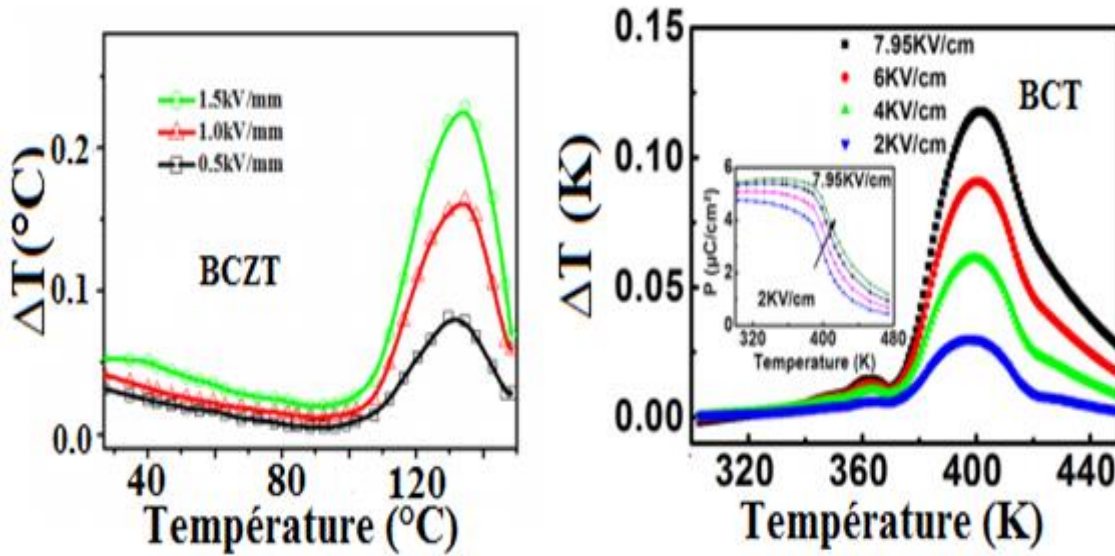


Figure I. 28: Effet électrocalorique du système BCZT trouvé par Singh et al [51] et BCT trouvé par Asbani et al. [52].

Les travaux antérieurs ont montré que les propriétés du titanate de baryum sont fortement dépendantes de paramètres tels que: la taille des grains, la densité, les impuretés et les défauts structuraux. Le titanate de baryum dopé avec Zr et/ou Sn [53-54] montre un comportement ferroélectrique/relaxeur avec des performances améliorées : très forte permittivité diélectriques, réponse piézo-électrique élevée et des coefficients pyroélectriques intéressants, etc...En outre, les solutions solides à base de BaTiO_3 sont respectueuses de l'environnement avec des performances qui tendent à être similaire à celle de beaucoup de matériaux à base de Pb.

Parmi ces solutions solides dérivées de BT, on trouve $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTSn) où la température de Curie maximale diélectrique peut être modifiée en changeant la concentration de Sn. Dans les dernières années, Wei et Yao [55], Shvartsman et al. [56], Mueller et Beige [57], Geske et al. [58,59], Wei et al. [60,61] ont étudié les propriétés diélectriques, relaxations diélectriques, le croisement ferroélectrique-relaxeur, les caractéristiques de transition de phase diffuses, les boucles d'hystérésis dans diverses conditions et les caractéristiques piézoélectriques de certaines compositions de BTSn préparés par diverses méthodes. Seulement Wei et Yao [55] ont proposé un diagramme de phase de ce système en fonction des anomalies détectées sur les courbes diélectriques par rapport aux dépendances à la température. Dans ce diagramme un mélange de plusieurs modifications structurales (rhomboédriques, quadratiques et cubiques) semble être présent à proximité de la température ambiante pour les compositions ($x=10\%$ et $x=15\%$).

Selon le diagramme de phase présenté par Horchidan [62], un mélange de plusieurs modifications (rhomboédrique, tétragonale et cubique) peut être stable près de la température ambiante à la position $10\% < x < 15\%$ pour le système BT dopé avec Sn comme le montre la **Figure I. 29**.

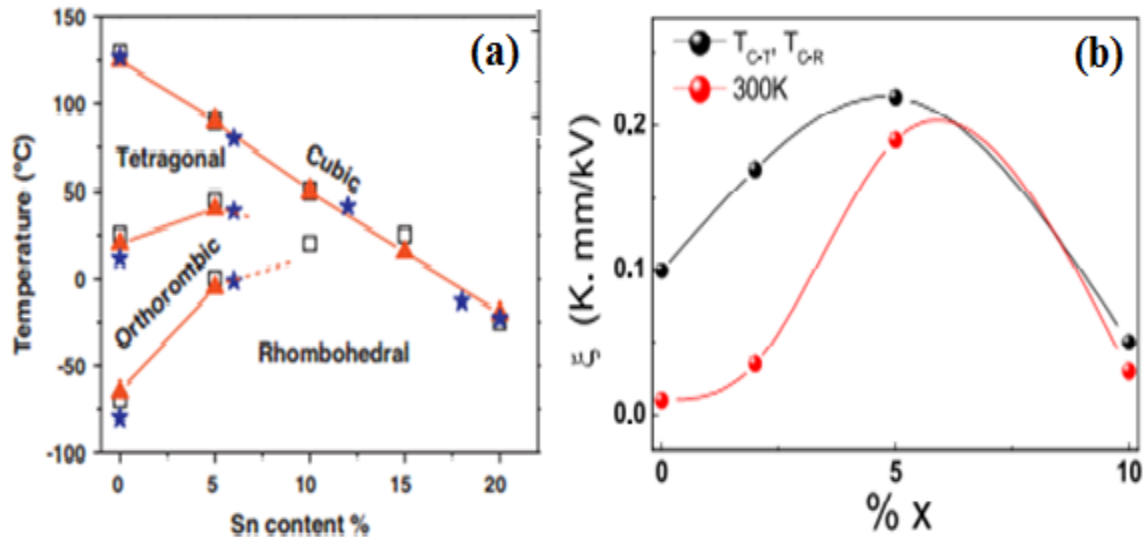


Figure I. 29: Diagramme de phase de BTSn proposé par (a) Horchidan [62] (b) coefficient électrocalorique trouvé par Upadhyay et al. [63].

Luo et al [64] et Upadhyay et al [63] ont rapporté récemment un effet électrocalorique assez grand avec un coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) de l'ordre 0,31 K.mm/kV pour $x = 10\%$, au voisinage de la transition de phase quadratique- cubique et ($\Delta T/\Delta E$) de 0,19 K.mm/kV pour $x = 5\%$ respectivement.

La **Figure I. 30** présente l'évolution de nombre de publications dans des revus scientifiques dans chaque année sur l'effet électrocalorique depuis 2000. De nos connaissances un maximum de coefficient électrocalorique a été trouvé sur les céramiques PMN-PT de l'ordre de 0,27 K.mm/kV. Ce coefficient est compris entre 0,15 et 0,38 K.mm/kV sur les massifs à base de BaTiO₃.

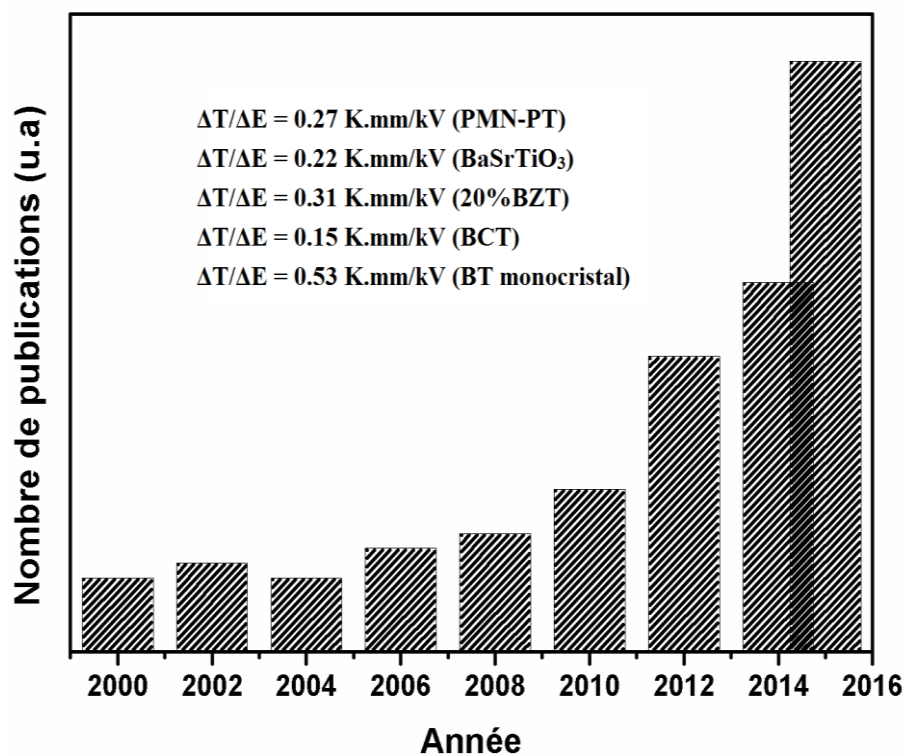


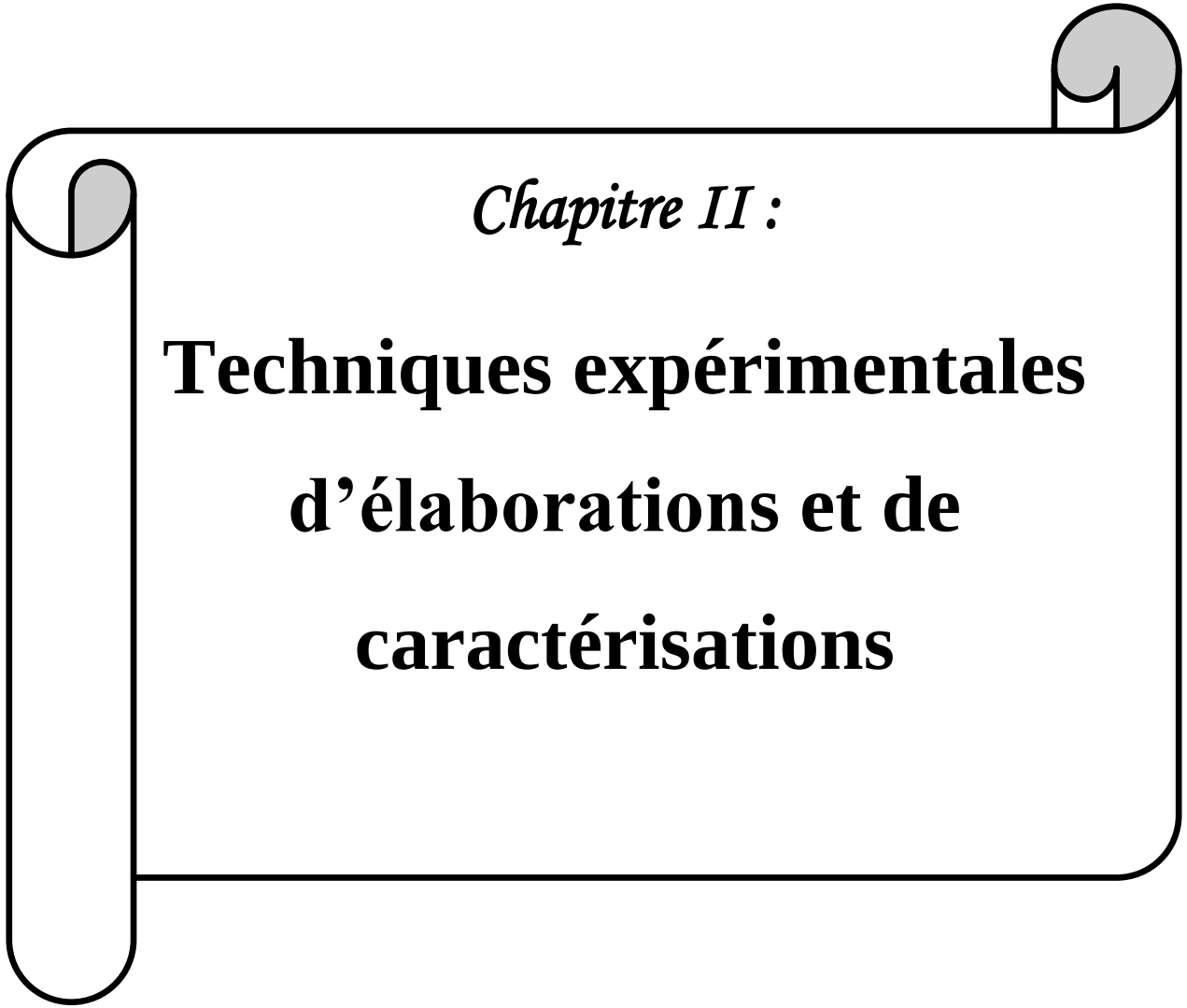
Figure I.30: Evolution de nombre de publications dans chaque année sur l'effet électrocalorique.

Références bibliographiques

- [1] A.Eskow, Master Thesis “Investigation and calculation of heat transformers and cooling elements based on electrocaloric materials” (2006), Saint-Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, unpubl.
- [2] Zdravko Kutnjak, Brigita Rožič, Raša Pirc, Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering (2015).
- [3] Matjaz Valant, Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies, Progress in Materials Science, 57 (2012) 980–1009.
- [4] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane, Ferroelectrics 273 (2002) 137–142.
- [5] M. Tishin, Y. I. Spichkin, The magnetoelectric effect and its applications, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 2003.
- [6] Kobeco P, Kurtchatov IV. Dielectric properties of Rochelle salt crystal. Z Phys 66 (1930) 192–205.
- [7] Sinyavski YV, Lugansky GE, Pashov ND. Electrocaloric refrigeration: investigation of a mode, and prognosis of mass and efficiency index. Cryogenics 32 (1992) 28–31.
- [8] Sinyavskii YV. Analysis of the efficiency of an electrocaloric cryorefrigerator. Chem Pet Eng 31 (1995) 501–6.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Laws_of_thermodynamics.
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Carnot_heat_engine.
- [11] Master Thesis “Investigation of heat transformers and cooling elements based on electrocaloric materials” (2005), Saint-Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, unpubl. 129.
- [12] Elizaveta Vereshchagina Title thesis: Investigation of solid-state cooler based on electrocaloric effect
- [13] S. G. Lu, B. Rožič, Z. Kutnjak and Q. M. Zhang, Electrocaloric Effect (ECE) in Ferroelectric Polymer Films. University Park, PA 16802.
- [14] X.-S. Qian, S.-G. Lu, X. Li, H. G. L.-C. Chien, , Q. M. Zhang, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 2894.
- [15] Mischenko AS, Zhang Q, Scott JF, Whatmore RW, Mathur ND. Science 311 (2006) 1270.
- [16] A. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, “Giant electrocaloric effect in thin film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ” (2005).
- [17] Le Goupil F, Axelsson A-K, Berenov A, Valant M, Alford McNN. J. Appl. Phys. 111, 124109 (2012).
- [18] Thacher PD. Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ compounds. J Appl Phys 1968;39(4):1996–2002.
- [19] E. Defay, S. Crossley, S. Kar-Narayan, X. Moya, N. D. Mathur, Adv. Materials 25 (2013) 3337.
- [20] Y. V. Sinyavsky, V. M. Brodyansky, *Ferroelectrics* 1992, 131, 321.
- [21] H. Gu, X. Qian, X. Li, B. Craven, W. Zhu, A. Cheng, S. C. Yao, Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 122904.
- [22] R. I. Epstein, K. J. Malloy, Electrocaloric refrigerator and multilayer pyroelectric energy generator, US Patent, JAP, 2010, 0175392.
- [23] C. Huber. « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences » thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [24] W. G. Cady, Piezoelectricity, New York, Mc Graw- Hill, (1946). p 699
- [25] J. C. Burfoot, Ferroelectrics. London, England Van Nostrand, (1967). p 49
- [26] D. Brewster, “observation of the pyroelectricity of minerals” Edinburgh. J. Sci, 1 (1924).

- [27] C. S. Smith, "macroscopic symmetry and properties of crystals" Solid-State Phys, 6(1957) p175.
- [28] J. F. Nye. "Physical properties of crystals" London, England, Oxford University press, 189 (1957) p78.
- [29] O. Elkechai. «Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ » thèse, Université de Limoges, (1995).
- [30] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pyroélectricité>.
- [31] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, J. Appl. Phys. 87 (2000) 855.
- [32] J. Valasek, Phys.Rev., 17(1921) 475.
- [33] D. Damjanovic, Reports on Progress in Physics, 61, 1267 (1998).
- [34] <http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/ferroelectrics/fabrication.php>.
- [35] A.F. Devonshire, Adv. Phys., 3 (1954) 85.
- [36] G. Smolenski, V. Alsapov, S. Popov, Sov. Phys. Sol. Sta., 2 (1961) 2584.
- [37] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. Nature, 426 (2003) 55.
- [38] http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/ferroelectrics/phas_changes.php
- [39] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII,VIII (1927-1928).
- [40] F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory (New York; Interscience), 285 (1963).
- [41] B. Neese, B. Chu, S. G. Lu, Y. Wang, E. Furman, and Q. Zhang, Science 321, 821 (2008).
- [42] B.A. Tuttle, D.A. Payne, Ferroelectrics 37 (1981) 603.
- [43] L. Shebanov, K. Borman, Ferroelectrics 127 (1992) 1479.
- [44] D.Q. Xiao, Y.C. Wang, R.L. Zhang, S.Q. Peng, J.G. Zhu, B. Yang, Mater. Chem. Phys. 57 (1998) 18.
- [45] D. Guyomar, G. Sebald, B. Guiffard, L. Seveyrat, J. Phys. D 39 (2006) 4491.
- [46] Xiao-Shi Qian , Hui-Jian Ye , Ying-Tang Zhang , Haiming Gu , Xinyu Li , C. A. Randall and Q. M. Zhang, Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 1300–1305.
- [47] S.G. Lu, Q.M. Zhang, Electrocaloric materials for solid-state refrigeration, Adv. Mater., 21 (2009), pp. 1983–1987.
- [48]. Takenaka T., Nagata, H. & Himura, Y. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3787–3801.
- [49]. Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren, PRL. 103 (2009) 257602.
- [50] Dean S. Keeble, Feres Benabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.
- [51] G. Singh, V.S. Tiwari, and P.K. Gupta, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 202903.
- [52] B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 042902.
- [53] H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J.-L. Dellis, M. Courty, H. Khemakhem and M. El Marssi, Solid state communications. 201 (2015) 64-67.
- [54] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2655–2657.
- [55] X. Wei, X. Yao, Mat. Sci. Eng. B 137 (1–3) (2007) 184–188.
- [56] V.V. Shvartsman, J. Dec, Z.K. Xu, J. Banys, P. Keburis, W. Kleemann, Phase Transit. 81 (2008) 1013–1021.
- [57] V. Mueller, H. Beige, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1341–1343.
- [58] L. Geske, V. Lorenz, T. Muller, L. Jager, H. Beige, H.P. Abicht, V. Mueller, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2537–2542.
- [59] L. Geske, V. Muller, H. Beige, Ferroelectrics 361 (2007) 37–44.
- [60] X. Wei, Y. Feng, L. Hang, S. Xia, L. Jin, X. Yao, Mater. Sci. Eng. B 120 (2005) 64–67.
- [61] X. Wei, Y. Feng, X. Wan, X. Yao, Ceram. Int. 30 (2004) 1397–1400.

- [62] Horchidan et al, Preparation and characterization of barium titanate stannate solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4731–4737.
- [63] Zhengdong Luo et al, Enhanced electrocaloric effect in lead-free $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics near room temperature, *Applied Physics Letters*. 105, 102904 (2014).
- [64] Sanjay Kumar Upadhyay et al, Electro-caloric effect in lead-free Sn doped BaTiO_3 ceramics at room temperature and low applied fields, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 112907.



Chapitre II :

**Techniques expérimentales
d'élaborations et de
caractérisations**

Dans ce chapitre, nous allons exposer succinctement la technique de synthèse utilisée pour l'élaboration des céramiques essentiellement par voie solide. Nous présentons ensuite les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale et électrique des matériaux ferroélectriques étudiés ici sous forme massifs.

I. Synthèse des céramiques

Les céramiques, au sens large, sont des matériaux solides polycristallines, composées de grains agglomérés les uns aux autres. Les matériaux ferroélectriques sont très souvent étudiés sous forme de céramiques densifiées. Les céramiques faisant l'objet de notre étude sont élaborées par voie solide à haute température. Ce procédé présente l'avantage d'être un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en plusieurs étapes (*Figure II. 1*):

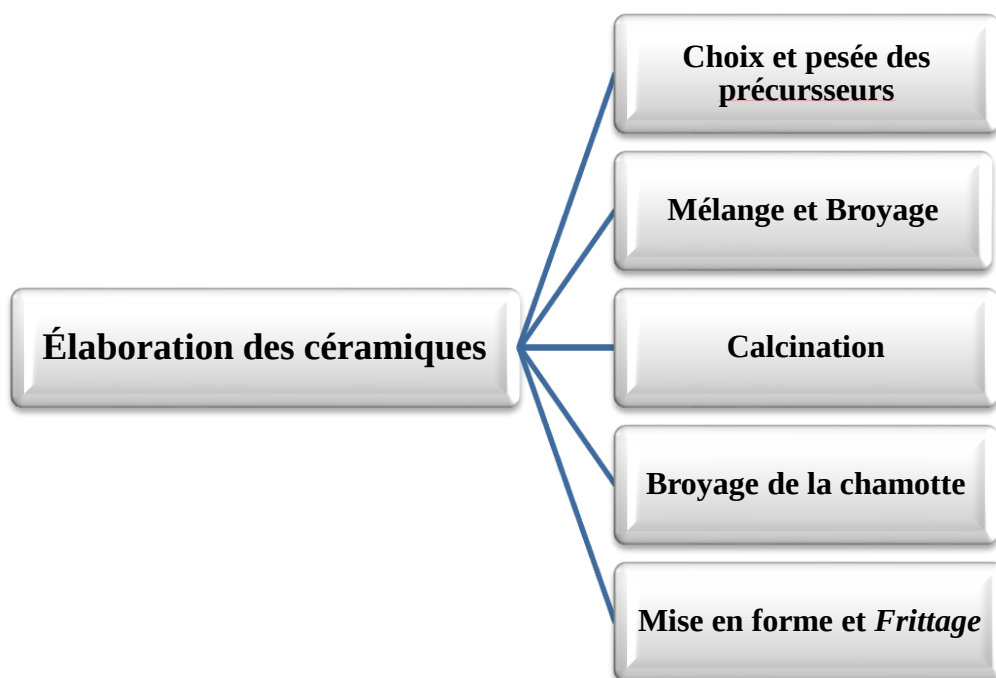


Figure II. 1: Etapes de synthèse d'une céramique par voie solide.

I.1 Choix des précurseurs et des conditions de synthèse

Les précurseurs sont des poudres à base d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc... Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de $1\mu\text{m}$), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite et une grande pureté.

Les phases des solutions solides étudiées, ont été préparées par voie solide à partir des poudres d'oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ...) et de carbonates (CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , ...) des éléments du matériau à élaborer, d'une grande pureté.

I.2 Mélange et broyage

Après la pesée à l'aide d'une balance électronique (**Figure II. 2(a)**), les divers constituants sont mélangés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction et broyés manuellement dans un mortier en agate en milieu sec (**Figure II. 2(b)**). La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre environ 13 mm et d'épaisseur de 1 mm, en utilisant une pastilleuse et une presse hydraulique (**Figure II. 2(c)**). Cette méthode permet de réduire la taille de tous les grains, d'homogénéiser parfaitement le mélange et d'augmenter la réactivité chimique des composés.



Figure II. 2 : (a) - balance électronique, (b) - mortier en agate, (c) Presse hydraulique.

I.3 Calcination

Le mélange des poudres est mis en forme par pressage sous une pression de 100 MPa pendant 1 minute, sous forme de disques de diamètre 13 mm et d'environ 1 mm d'épaisseur. Cette pastille est alors déposée sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et

introduite dans un four électrique de température 1150°C pendant 12h avec une vitesse de montée de 250°C/h et un refroidissement jusqu'à la température ambiante (**Figure II. 3**). Ce matériau étant l'échantillon constitutif principal ou unique de la future céramique.

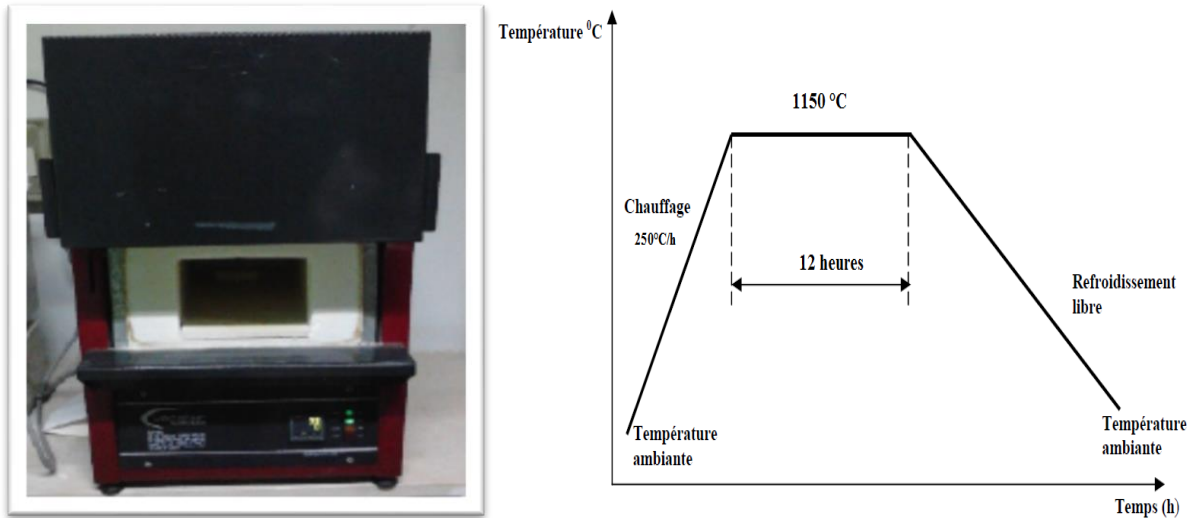


Figure II. 3: Four programmable avec cycle thermique de la calcination.

I.4 Mise en forme et frittage

Suite au cycle thermique de calcination, la pastille est rebroyée une autre fois dans un mortier en agate pendant une heure. La poudre obtenue est mis sous forme de pastilles de diamètre 8 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Cette pastille subira ensuite la dernière étape qui est le traitement thermique à haute température entre 1400°C et 1430°C pendant 2 ou 3h dans un autre four (**Figure II. 4**).

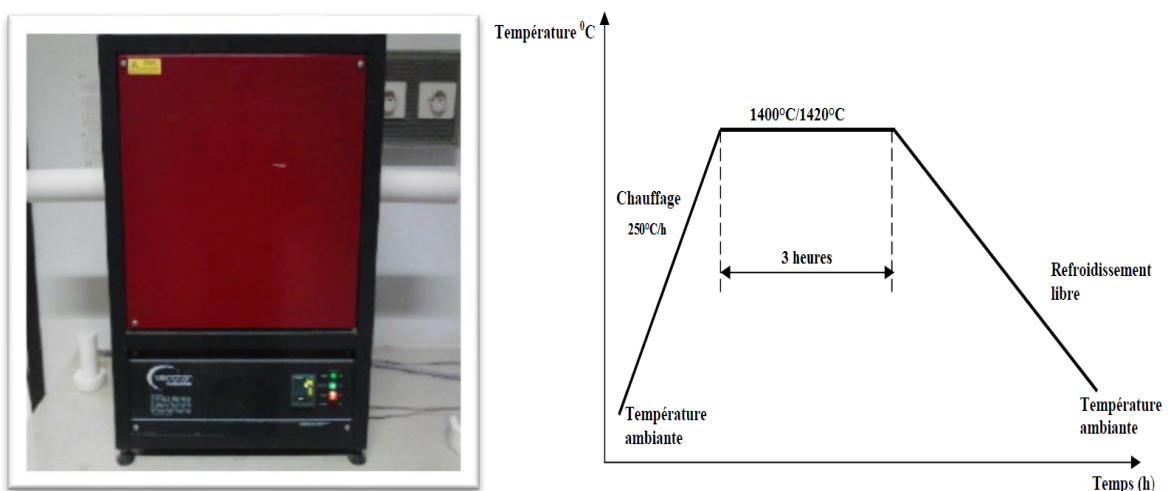


Figure II. 4: Four avec cycle thermique du frittage.

Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement sur la **Figure II. 5**.

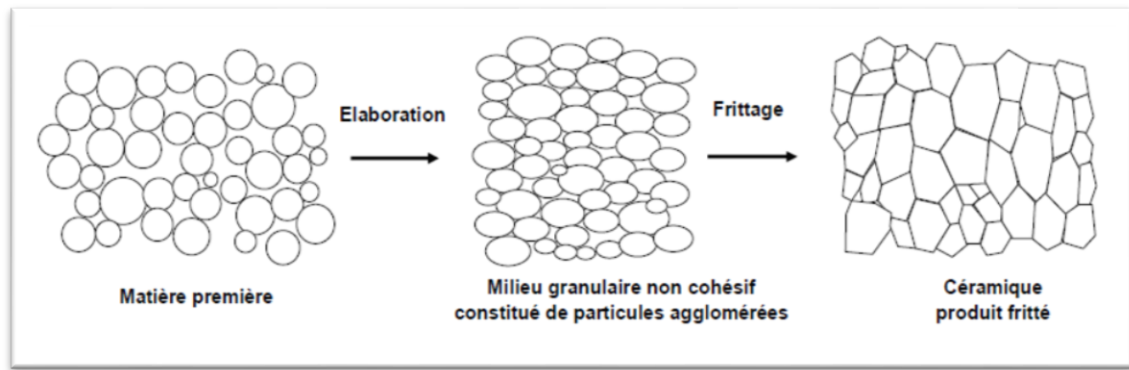


Figure II. 5: Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.

Les céramiques élaborées sous forme de pastilles, sont mesurées et pesées avant et après frittage, afin de déterminer leur retrait radial et leur compacité. La détermination de ces deux paramètres permet d'avoir une idée sur la qualité des céramiques. Le retrait radial est obtenu en utilisant la relation suivante:

$$\varphi = \frac{\phi_i - \phi_f}{\phi_i}$$

avec: ϕ_i le diamètre initial et ϕ_f le diamètre final. La masse volumique expérimentale ρ_{exp} d'une céramique, ayant la forme d'un disque, a été déterminée en pesant cette céramique et en divisant sa masse (m) par son volume (V):

$$\rho_{exp} = \frac{m}{V}$$

Les dimensions (épaisseur et diamètre) de l'échantillon sont mesurées au moyen du pied à coulisse numérique. Dans le cas où le matériau est monophasé, la masse volumique théorique est :

$$\rho_{th} = \frac{M \cdot Z}{N \cdot V}$$

avec M: Masse molaire de la céramique, Z : Nombre de motifs par maille, N: Nombre d'Avogadro, V: Volume de la maille déterminé à partir des résultats des rayons X.

La compacité C ou la densité relative est égale au rapport entre la masse volumique expérimentale et la masse volumique théorique :

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}}$$

II. Caractérisation des matériaux

II.1 Analyse de la structure cristalline par diffraction de Rayons X

L'analyse radiocristallographique sur poudre est une méthode commode pour différencier les diverses phases des matériaux. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte les paramètres de la statistique de comptage et la taille des grains. Les spectres de poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 (**Figure II. 6**) utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ d'une anticathode de cuivre, ils sont enregistrés à 292 K entre 10 et 80 degrés en 2θ et avec un temps de comptage lent ($\tau=2s$), adéquat pour un affinement des paramètres de profile permettant une détermination précise des paramètres de maille (a, b et c), par la suite une détermination complète des paramètres structuraux (positions atomiques) par la méthode de Rietveld [1,2]. Nous avons effectué ces expériences au laboratoire de réactivité et chimie des solides de l'université Picardie Jules-Vernes d'Amiens-France (LRCS).



Figure II. 6: Diffractomètre Bruker D8.

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet aussi d'obtenir la distribution

granulométrie, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence de la porosité. Les mesures sont effectuées directement sur céramiques sous tension de 10kV.

L'appareil utilisé est un Philips XL30 (**Figure II. 7**) qui son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 10 kV.



Figure II. 7: Microscope électronique à balayage (canon à effet de champs) Philips XL30.

II.3 Mesures diélectriques

Les expériences ont été réalisées sur des céramiques de 7 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. Les électrodes conductrices sont obtenues par dépôt d'une couche de laque d'argent, créant ainsi un condensateur plan.

La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau, généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'un matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique ϵ .

La polarisation macroscopique P qui résulte de l'application d'un champ électrique E à un diélectrique est :

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

Avec $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m : constante diélectrique du vide, χ : susceptibilité du matériau

Dans le cas général, la permittivité est une grandeur complexe:

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

La permittivité relative est définie comme étant le rapport de la capacité C d'un condensateur contenant le matériau diélectrique et de celle d'un condensateur à vide de mêmes caractéristiques géométriques:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé deux impédances automatiques : le premier est du type 4284A et le deuxième de type *Solartron Impedance Analyzer SI 1200* (**Figure II. 8**). A l'aide de ces deux appareils, nous avons mesuré la capacité C avec une précision et les pertes diélectriques $tg\delta$ à des fréquences comprises entre 10 et 10^6 Hz, en fonction de la température. Le contact électrique est assuré par des fils conducteurs de Pt collés sur les faces circulaires des céramiques.

Pour déterminer la permittivité, on mesure la capacité d'un condensateur dont les caractéristiques sont connues: on mesure C (capacité de l'échantillon) et on peut déduire la permittivité connaissant C_0 et le rapport S/e ($C_0 = \epsilon_0 S/e$). Les pertes diélectriques sont présentées selon l'expression suivante :

$$tg\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$



Figure II. 8: Impédance et cellule de mesures diélectriques 4284A (a) (LMMA-FSS – Sfax et (b) Impédancemètre SOLARTRON SI-1260 et la platine LINKAM TS600 (LPMC-Amiens).

II.4 Mesure du courant pyroélectrique

Il s'agit d'étudier des matériaux présentant une polarisation spontanée, P_s qui se mesure en densité de charges par unité de surface.

La méthode que nous avons utilisée est la méthode de mesure des courants de dépolarisation thermique, qui consiste à soumettre l'échantillon à une variation monotone de température (linéaire si possible) et à mesurer en même temps la température et le courant.

Les expériences ont été réalisées sur des céramiques de paramètres géométriques connus. La tension appliquée pour polariser l'échantillon est délivrée par l'appareil Keithley 6517A. Le module chauffant est de type Linkam TMS 94 couplé avec un micro-four THMSE600. Le refroidissement est assuré par un vase Deware rempli par l'azote liquide (**Figure II. 9**).



Figure II. 9: Cellule de mesures pyroélectriques.

L'échantillon est soumis à un champ continu, à une température inférieure à T_C . Il est ensuite maintenu en température et mis en court-circuit durant un temps suffisamment long pour qu'il ne débite pratiquement plus de courant. Le courant mesuré est proportionnel aux variations de la température en fonction du temps, toute irrégularité dans le régime de variation de T se traduit donc par un accident sur la courbe de courant. Il faut donc utiliser un bon régulateur et un capteur de température sensible.

Le courant mesuré est proportionnel aux variations de la température en fonction du temps t , Pour le chauffage nous avons utilisé différentes vitesses comprises entre 5 K/min et 20 K/min. Les étapes de mesure du courant pyroélectrique en fonction de la température sont:

- Chauffage de l'échantillon sous champ nul.
- Maintien la température constante et application du champ électrique.
- Refroidissement de l'échantillon sous champ appliqué.
- Coupure progressive du champ appliqué: un court circuit apparaît.
- Mesure du courant pyroélectrique pendant le chauffage.
- Refroidissement du système et arrêt de mesure.

La relation entre le courant pyroélectrique i et le coefficient pyroélectrique $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0}$ est:

$$i = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} r$$

où $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0}$ est le coefficient pyroélectrique, $r = \frac{\partial T}{\partial t}$ est la vitesse de chauffe et A la surface des électrodes. Le coefficient pyroélectrique et la polarisation sont déterminés à partir de ces équations :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0} = \frac{i}{A * r} \quad \text{et} \quad P = \frac{1}{rA} \int_{T_i}^{T_f} i dT$$

II.5 Mesure du cycle d'hystérésis

La méthode consiste, à mesurer la polarisation d'une céramique ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué. La fréquence de mesure a été fixée à 1 et 5 Hz. Les cycles d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau, mesurés à température ambiante, permettent de déterminer la polarisation à saturation et la polarisation rémanente (P_s et P_r), ainsi que le champ coercitif (E_C) (champ nécessaire pour supprimer la polarisation). Les mesures sont faites en fonction de la température avec un pas de 5 K, ce qui permet de suivre l'évolution du caractère ferroélectrique du matériau et surtout la mise en évidence de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE). Par ailleurs, à partir de l'enregistrement des cycles $P(E)$ nous remontons aux caractéristiques de l'effet électrocalorique (méthode indirecte). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de type Sawyer – Tower [3] (**Figure II. 10**) sur des céramiques de diamètre entre $\phi = 6$ mm et $\phi = 4$ mm et d'épaisseur $e = 0,5$ mm.

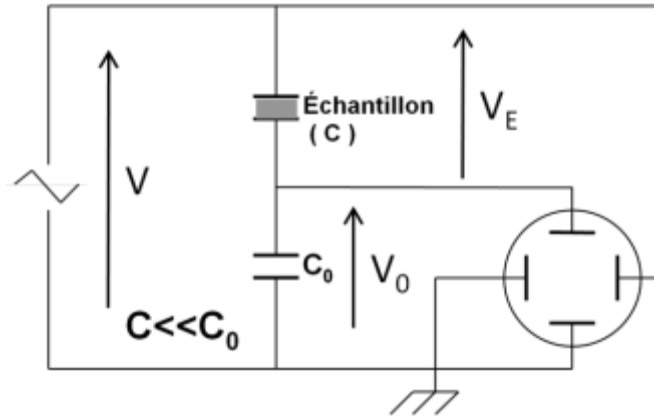


Figure II. 10: Représentation schématique du montage expérimental de type Tower-Sawyer pour la mesure de cycle d'hystérésis [3].

Cette mesure consiste à monter en série avec l'échantillon (de capacité C) sous test, un condensateur (céramique) de très faible pertes diélectriques, mais de grande capacité $C_0 \gg C$ de façon à minimiser la tension entre ses bornes et donc de charger au maximum l'échantillon avec la source utilisée. Une forte tension (comprise entre 0 et 400 Volts) est alors appliquée aux bornes de l'ensemble " matériau sous test (C) et le condensateur (C_0) ". Les deux éléments sont portant la même charge, celle-ci est calculée à partir de la connaissance de C_0 et de la tension entre ses bornes. La tension V_0 aux bornes de C_0 est très faible, comparée à la tension V aux borne de l'échantillon. Ce dispositif de type *TF Analyzer 1000 aixACCT* permet aussi de visualiser en temps réel le cycle de la réponse dynamique de l'échantillon jusqu'à sa saturation en fonction du champ électrique appliqué. La **Figure II. 11** montre l'ensemble des dispositifs de mesures de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué via un amplificateur de tension. Les mesures ont été réalisées en fonction de la température au moyen d'une platine chauffante de type Linkam (modèle TS600).

Le cycle affiché sur l'écran de l'oscilloscope peut être un cycle courant/champ est typique d'une réponse $P(E)$. La **Figure II. 12** donne l'exemple d'un cycle de courant et un cycle de charge mesuré à l'ambiante pour une telle céramique. Les pics obtenus sur la réponse en courant correspondent aux positions du champ coercitif E_C .



Figure II. 11: L'ensemble du dispositif de mesure de la polarisation en fonction du champ électrique et de la température (TF Analyzer 1000 aixACCT).

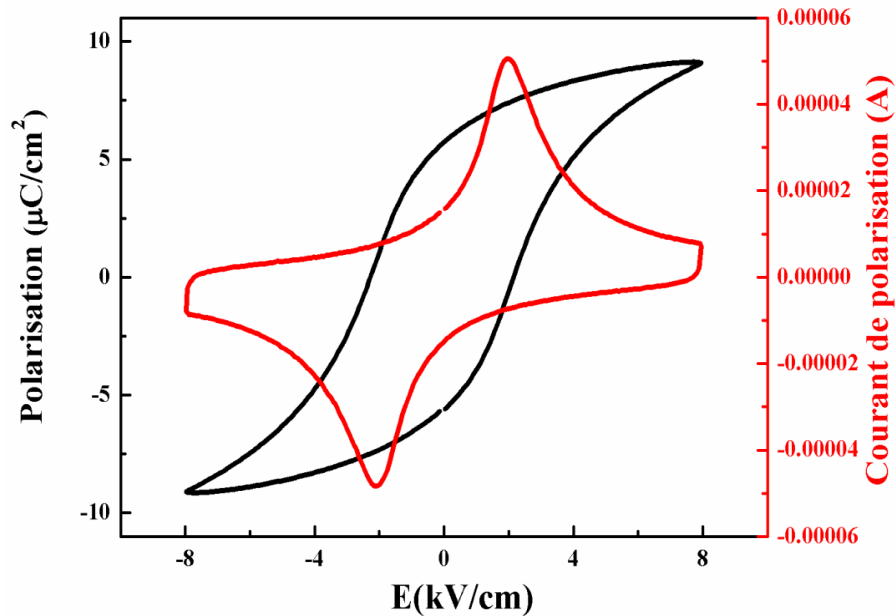


Figure II. 12: Cycle d'hystérésis et cycle de courant de polarisation correspondant d'une telle céramique (Cas du BZT)

II.6 Détermination du coefficient électrocalorique à partir de P(E,T)

La réponse électrocalorique peut être facilement calculée par la méthode classique basée sur les mesures de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à différentes températures en utilisant la relation suivante :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$$

où C_p est la chaleur spécifique du matériau, ρ est le densité du matériau et E le champ appliqué. A partir des données de l'enregistrement de la boucle d'hystérésis $P(E,T)$, le coefficient électrocalorique est calculé à partir d'un modèle numérique que nous avons développé au sein du LPMC au moyen du logiciel Matlab. Les données des branches supérieures de la courbe de la variation de P en fonction de E sont extraites puis ajustées par interpolation polynômiale d'ordre 4, pour chaque température comme le montre la **Figure II.13(a)**. Le domaine de variation du champ électrique se situe entre $E_{\max}$ et 0, ce qui correspond aux valeurs de polarisation allant de P_{sat} à P_{rem} respectivement (**Figure II.13(b)**). La dérivée polynômiale peut ensuite être réalisée pour calculer le coefficient électrocalorique $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ à chaque E donné. Les courbes $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ sont ensuite utilisées dans l'intégration de l'équation ci-dessus pour chaque température (**Figure II.13(c)**).

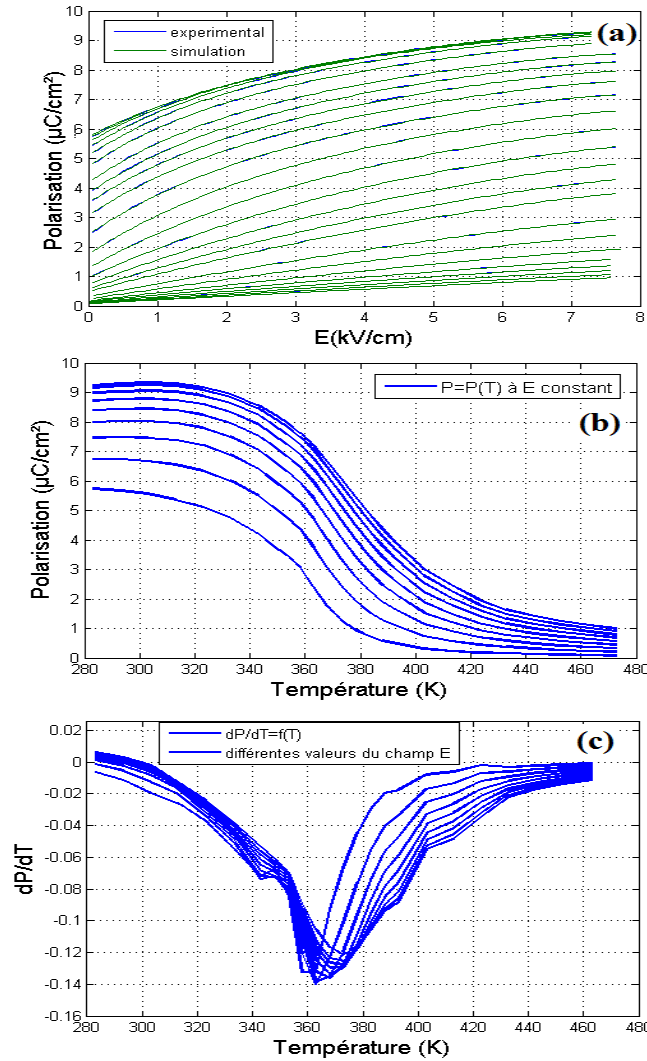


Figure II. 13: Polarisation en fonction du champ électrique et température pour la détermination du coefficient électrocalorique.

II.7 Analyses calorimétriques

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique de caractérisation largement employée déterminant les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, les transformations intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et donc quantifier la chaleur.

Les mesures calorimétriques ou DSC donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos de ces changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique. Toute transition de phases se produisant dans le matériau se traduit par un échange de chaleur qui correspond à une anomalie dans le signal de la DSC. Elle donnerait un pic en cas de présence d'une chaleur latente lors d'une transition de phases du premier ordre.

L'analyse thermique est assurée par un appareillage de type *NETZSCH 204 F1* (*Figure II. 14*), les expériences ont été réalisées sur des céramiques, pour des domaines de températures bien déterminés. Les céramiques ont été enfermées dans une capsule métallique et introduites dans le four avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min. Le poids des échantillons mesurés systématiquement avant chaque mesure était comprise entre 0.4 et 0.7 mg. Au chauffage ou au refroidissement, toute transition de phase, se reproduisant dans le matériau, se traduit par un échange de chaleur qui correspond à une anomalie dans le signal de la DSC. Ce qui donnera un pic en cas de présence d'une chaleur latente lors d'une transition de phase du premier ordre.

Un dispositif DSC mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps et de la température sous une atmosphère contrôlée d'argon. Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements de la capacité calorifique.

Le système est constitué de deux récipients : dans l'un des deux, on place une nacelle en aluminium contenant le matériau à analyser ; l'autre contient une nacelle vide qui joue le rôle de témoin. Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de chauffage linéaire est assurée par une boucle de contrôle de température par récipient. Le principe consiste à maintenir la même température dans les deux récipients. Les échantillons sous

forme de céramiques sont enfermés dans une capsule métallique et introduites dans le four [4]. Un calibrage à vide est effectué avant introduction du matériau.

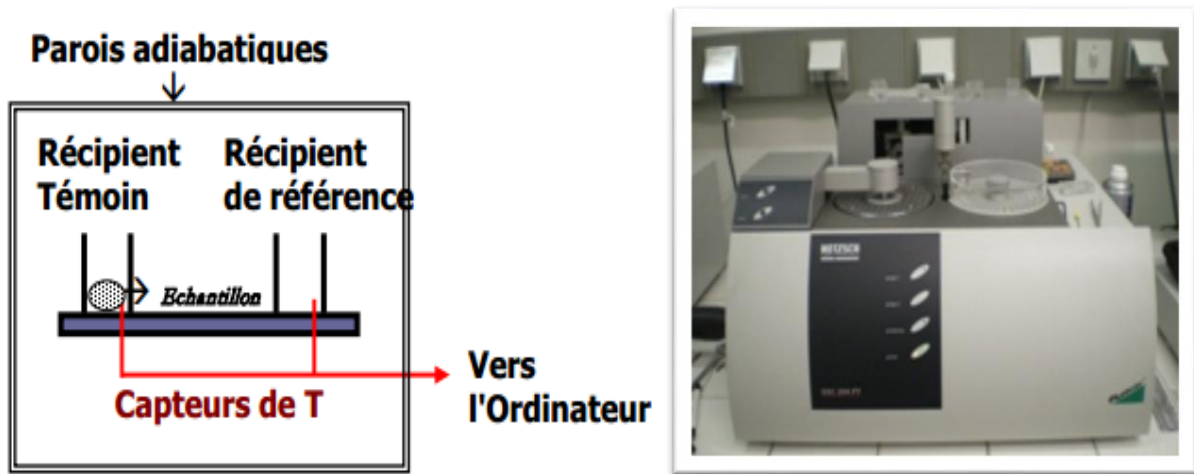


Figure II. 14: Dispositif de mesure pour la DSC et schéma de principe [4].

➤ Détermination de la chaleur spécifique (c_p) par la méthode de saphir

La méthode du saphir est employée depuis déjà 30 années pour la détermination de la C_p . Elle est fondée sur la règle de trois: le signal DSC de l'échantillon est comparé à celui de l'échantillon de référence dont la chaleur spécifique est connue. Les deux courbes sont corrigées par la courbe à blanc (correction automatique par les valeurs à blanc). Il faut effectuer trois mesures au total: la mesure à blanc (creuset vide), la mesure du saphir (comme échantillon de référence) et la mesure de l'échantillon. La correction par rapport à la valeur à blanc est ici une obligation.

La méthode saphir suit la loi mentionnée:

$$C_p(\text{échan}) = \frac{m_{\text{sap}} * \phi_{\text{échan}}}{m_{\text{échan}} * \phi_{\text{sap}}} * C_p(\text{saph})$$

Avec m_{sap} , c_{psaph} et ϕ_{saph} obtenus à partir de la mesure du saphir.

II.8 Analyses par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. 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. C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable. Les applications très diverses [5-7] concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, ...etc.

Un phonon désigne un quantum (paquet élémentaire) de vibrations dans un solide cristallin. Un mode de vibration du cristal, de fréquence définie, cède ou gagne de l'énergie par quantité d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Cette quantité est considérée comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive associée à la vibration. Le concept permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés similaires, et se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie $h\nu$, qui correspond à une particule élémentaire – non fictive cette fois – appelée photon.

On distingue généralement deux types de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques. Les premiers correspondent typiquement aux ondes sonores ou ultrasonores dans le réseau, tandis que les phonons optiques ont des fréquences très proches des fréquences d'ondes lumineuses. Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau créent un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps.

La diffusion Raman est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autres de la fréquence d'excitation laser ν_0 , l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes ;

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

Au cours de notre étude nous avons fait recours aux deux appareillages Raman : Le premier disponible au sein du laboratoire (LMF) HORIBA JOBIN YVON LABRAM HR800 qui permet l'obtention des spectres de haute résolution et le deuxième est Yvon Jobin T64000

disponible au sein de LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Amiens-France) (*Figure II. 15*).



Figure II. 15: Les appareils de spectroscopie Raman utilisés. HORIBA JOBIN YVON (à gauche) LABRAM HR800+Yvon Jobin T64000 (à droite).

On excite l'échantillon par une radiation laser intense, de longueur d'onde pouvant être choisie dans un domaine assez large. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés, et il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et sa longueur d'onde [8]. Les lasers He-Ne (de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm) comptent parmi les plus utilisés car les raies parasites d'intensités plus faibles divergent plus vite que la raie principale qui les accompagne.

On utilise ainsi les lasers « Argon » (ou Argon-Krypton) émettant notamment des raies à 488 et 514.5 nm, surtout pour atteindre une résolution optimale. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies environ trois fois plus intenses que dans le cas du laser He-Ne 632.815 nm, car l'intensité de diffusion est proportionnelle à $1/\lambda^4$ [9]. Cependant, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées.

II.9 Mesures piézoélectriques

L'effet piézoélectrique traduit le couplage entre les effets mécaniques et les effets électriques. Il a été découvert par les frères Curie en 1880. Certains matériaux ont la propriété de se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique (*Figure II.16(a)*), c'est l'effet piézoélectrique direct. Cette polarisation change de signe avec la contrainte. L'effet piézoélectrique est réversible et ainsi, ces matériaux se déforment sous l'effet d'une

polarisation électrique résultant de l'application d'un champ électrique (**Figure II.16(b)**), c'est l'effet inverse. Les milieux piézoélectriques sont, par définition, anisotropes.

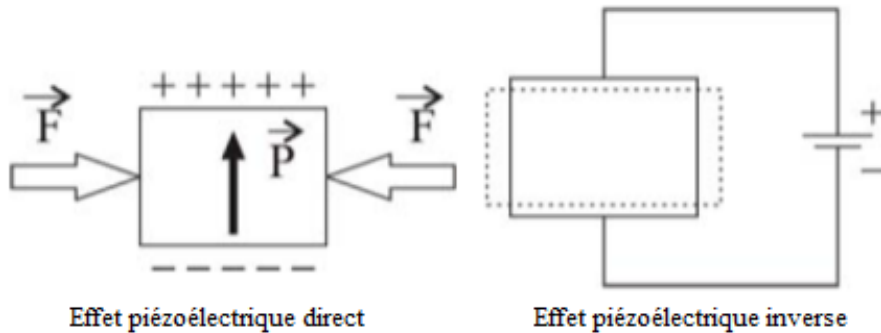


Figure II.16: Schéma de principe de l'effet piézoélectrique

Pour rendre la céramique piézoélectrique il est nécessaire de lui faire subir une opération de polarisation consistant à la munir d'électrodes et à la soumettre à une tension continue. Les électrodes déposées sont de l'argent. Le matériau étant en principe ferroélectrique, lors de l'application d'une tension continue, les polarisations de chaque grain vont s'orienter de manière préférentielle dans une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique, qui sera donc la direction de l'axe polaire lié à la déformation ϵ_{33} et au coefficient piézoélectrique d_{33} .

Le coefficient d_{33} est le seul que nous avons pu mesurer à température ambiante dans le cadre de ce travail. Les mesures sont réalisées selon les étapes suivantes : l'échantillon muni d'électrodes recouvrant ses deux faces parallèles, est polarisé. Les contacts de mesure sont assurés par deux fils conducteurs souples et légers fixés au centre des électrodes. L'échantillon est ensuite fixé sur support et plongé dans un bain d'huile siliconée pour éviter tout claquage électrique dans l'air. Le dispositif produit la tension de polarisation pour différentes valeurs choisies et pour une durée de 10 min. Au moment de la mesure du coefficient piézoélectrique la tension appliquée est supprimée. La figure ci-après montre le dispositif utilisé dans le cadre de ce travail qui montre les deux parties; la source de polarisation et le lecteur du coefficient d_{33} . Une céramique polarisée est de symétrie (∞ mm) puisque l'orientation des cristallites ne présente pas de direction privilégiée, ses propriétés sont les mêmes que celles d'un cristal de symétrie hexagonale 6mm. La matrice des coefficients piézoélectriques est la suivante:

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

ou d_{31} est une déformation transverse (perpendiculaire au champ appliqué), d_{33} une déformation longitudinale (parallèle au champ appliqué) et d_{15} une déformation de cisaillement.

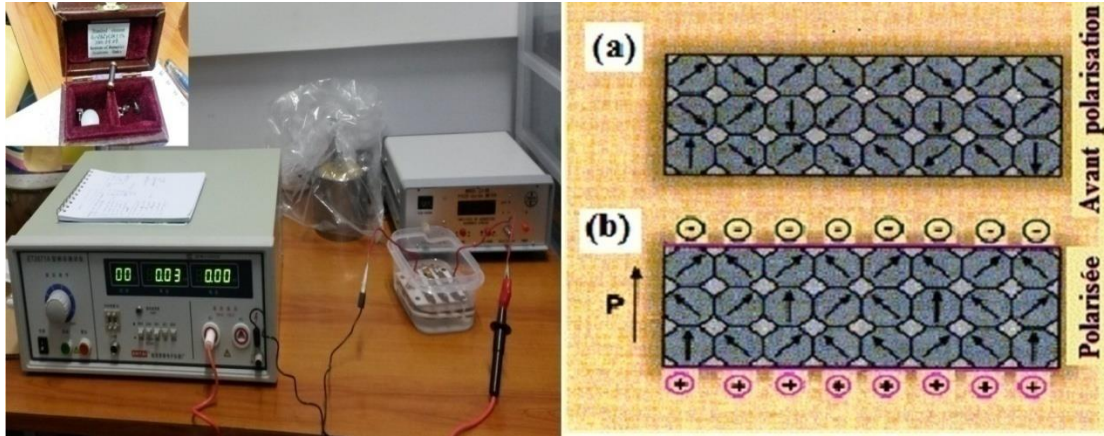
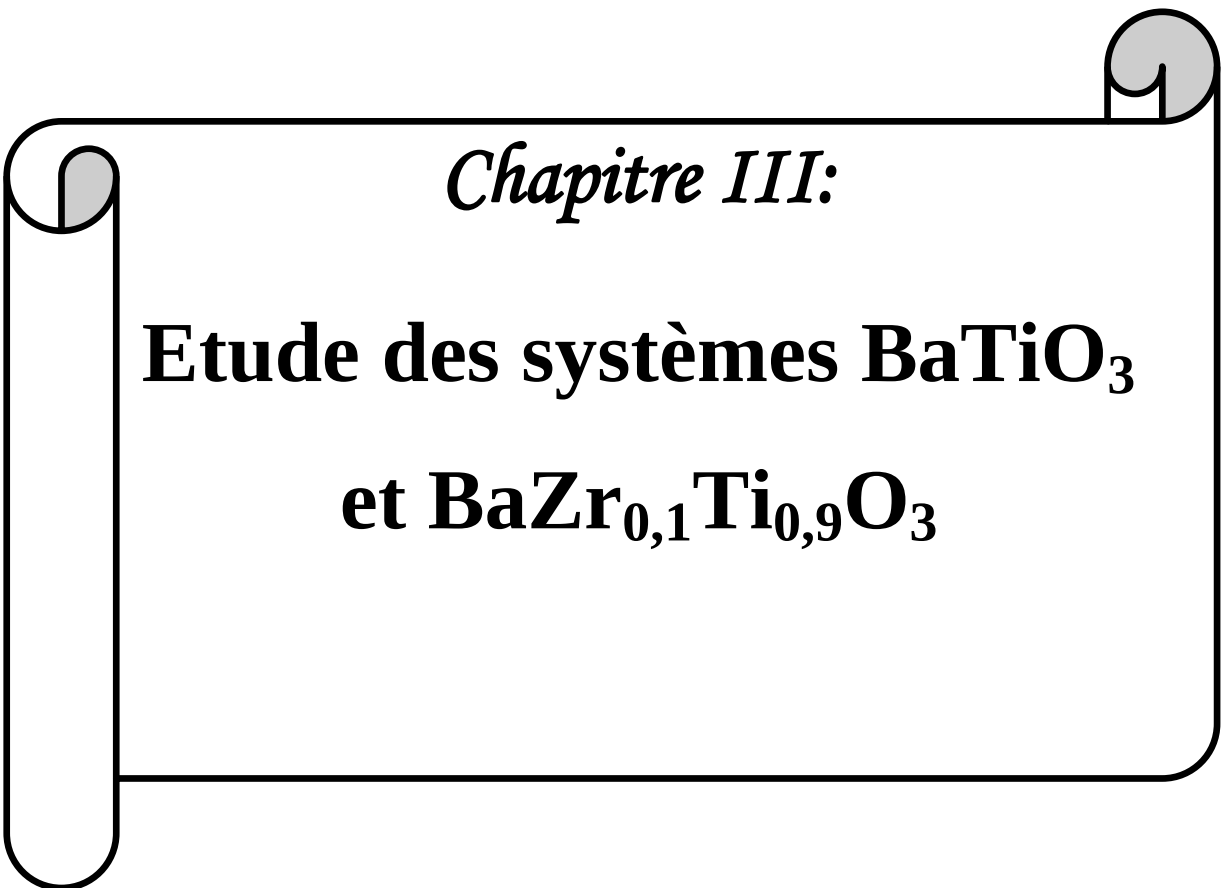


Figure II.17 : Schéma de l'appareil de mesure de d_{33} (à gauche) et le processus de polarisation d'une céramique: a) avant polarisation b) polarisée (à droite).

Références bibliographiques

- [1] J. Rodriguez Carvajal, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, 127. Toulouse, France, 1990.
- [2] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
- [3] Sawyer C. B. and Tower C. H., Phys. Rev. 35 (1930) 269.
- [4]. Y. Gagou, Thèse, Univ. De Toulon et du Var (2002).
- [5] P.J. Caspers, G.W. Luccassen, R. Wolthuis, H.A. Bruining and G.J. Puppels, “In vitro and in Vivo Raman spectroscopy of human skins” Biospectroscopy 4 (1998) S31.
- [6] A. Cvetkovic, A.J.J. Straathof, D.N. Hanlon, S. Van Der Zwaag, R. Krishna and L.A.M. Van Der Wielen, “Quantifying anisotropic solute transport in protein crystals using 3-D laser scanning confocale microscopy 69isualization” Biotechn. Bioeng. 86 (2004) 389.
- [7] J.P. Pawley, Edt., “Handbook of biological confocal microscopy” ISBN: 0306448262, 2nd Edition, Springer (1995)
- [8] E. Da Silva, “Dilor confocal laser Raman – User Manual” Dilor-Lille (France) (1991)
- [9] A. Anderson, “The Raman effect – Volume 1: Principles” ISBN: 0-8247-1014-2, Mercel Dekker, Inc. – New York (1971).



Chapitre III:

**Etude des systèmes BaTiO_3
et $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$**

I. Introduction

Ce chapitre expose les différentes propriétés structurales, morphologiques, électriques, ferroélectriques, pyroélectriques, calorimétriques et électrocalorique de deux composés BaTiO₃ (BT) et Ba(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O₃ (BZT) après un résumé sur les travaux antérieurs reportés sur ces deux phases et ses dérivées.

En raison de leurs propriétés piézoélectriques souvent supérieures par rapport à des matériaux plus traditionnels comme le quartz, les ferroélectriques, comme par exemple, les systèmes PZT, BaTiO₃ (BT) et Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT) ont été beaucoup étudiés pour leur potentiel d'applications dans le domaine des systèmes de la micro-électromécanique (MEMS) comme les micromachines, les capteurs de pression et l'imagerie médicale.

Particulièrement, les matériaux ferroélectriques à base de BaTiO₃ ont reçu plus d'attention, non seulement de la communauté scientifique, mais aussi de la part d'acteurs industriels. Ces composés exempts de plomb permettront de faire levier vers la conception de matériaux répondant aux réglementations internationales vis-à-vis le respect de l'environnement aussi bien qu'aux attentes industrielles. En effet, comme BT est déjà industrialisé, les matériaux à base de ce composé sont propices à un transfert technologique facile, rapide et engendrant pas ou peu d'investissement pour leurs productions. Parmi les systèmes à base de BaTiO₃, la solution solide BaZr_xTi_{1-x}O₃ (BZT) qui a attirée une attention considérable en raison de ses propriétés physiques compatibles avec diverses applications telles que les transducteurs piézoélectriques, DRAM et les dispositifs accordable aux micro-ondes comme des antennes, etc.

La solution solide BaZr_{1-x}Ti_xO₃ (BZT), est déjà utilisée comme un matériau diélectrique pour les condensateurs de découplage [1-3] en raison de sa large dépendance de la permittivité diélectrique en fonction du champ électrique et ses faibles pertes diélectriques.

L'examen bibliographique montre que dans le diagramme de phase de BT/BZ reportée par Maiti *et al.* [1], la substitution de Ti⁴⁺ par Zr⁴⁺ dans BaTiO₃ présente des comportements diélectriques intéressants. C'est ainsi il a été signalé que l'incorporation de Zr⁴⁺ fait augmenté les températures des transitions rhomboédrique-orthorhombique (T₁) et orthorhombique-tétragonale (T₂) en comparaison aux températures des transitions de BaTiO₃ pure. En revanche, la température de transition de la phase quadratique à la phase cubique (T_C) diminue. Pour $x < 10\%$, les mesures diélectriques ont montré un comportement ferroélectrique classique. Ainsi, lorsque la concentration du Zr augmente jusqu'à 15%, le système BaZr_{1-x}Ti_xO₃ présente une transition de phase aigu, à savoir, tous les trois

températures de transition de phase au-dessus (T_1 , T_2 , et T_C) correspondent à BaTiO_3 pure sont fusionnés en une simple transition de phase diffuse. Avec une nouvelle augmentation de la teneur en Zr au-delà de 15%, une anomalie diélectrique diffuse est observée avec la diminution de la température de transition. Cependant, au-dessus de 25% en Zr, le système $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ a montré un comportement typiquement relaxeur comme le montre la **Figure III. 1**.

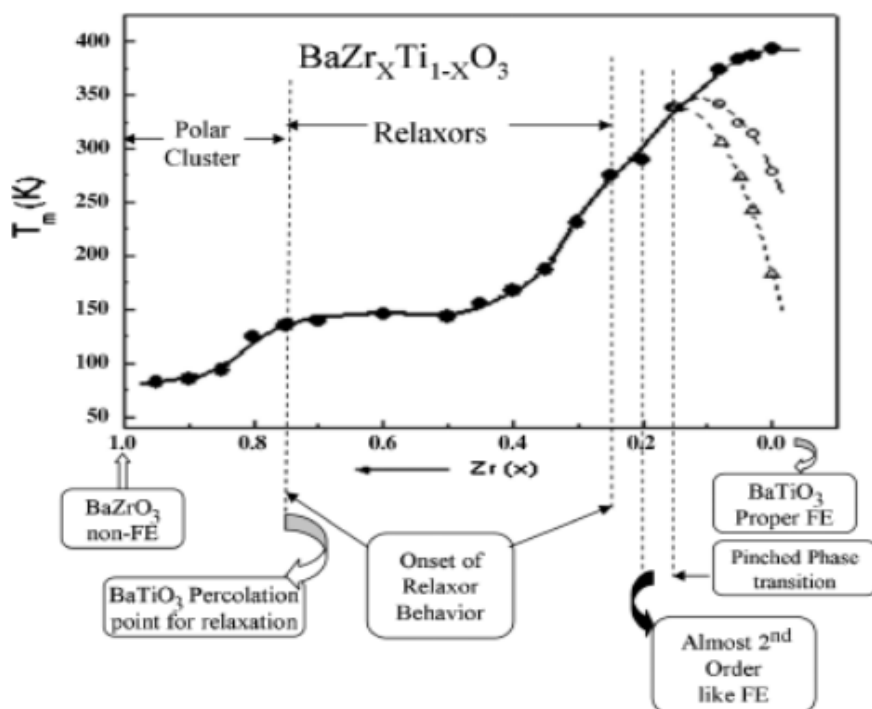


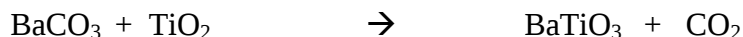
Figure III. 1: Diagramme de phase de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) obtenu à partir de mesures diélectriques [1].

La plupart des études ont été axées sur la dépendance en température de la permittivité diélectrique, de la nature des transitions de phase et du comportement de ces matériaux ferroélectriques à faible concentration de Zr ($x < 0,40$) [4-8]. Dans le système $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, l'existence des trois transitions de phases, le maximum de la permittivité diélectrique et la forte polarisation de BZT dans la région $0 < x < 0,15$ sont des paramètres favorables pour avoir un effet électrocalorique important.

Dans ce chapitre, nous se limiterons aux seuls composés BaTiO_3 et $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (proche du point morphotropique). Des études détaillées des propriétés structurales, diélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques et électrocaloriques de ces deux composés sont reportées.

II. Etude de la céramique BaTiO₃

La céramique de BaTiO₃ a été préparée selon la réaction chimique suivante:



Ce matériau est élaboré par la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide qui est décrite dans le *chapitre II*. Le mélange stœchiométrique des produits de départ préalablement séchés est broyé dans un mortier d'agate pendant une heure. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 1150°C pendant 12 heures puis frittée à 1420°C pendant 2 heures.

II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure de la céramique de BT frittée à 1420°C, pendant deux heures, a été observée par microscopie électronique à balayage de type *Philips XL30* du laboratoire LRCS à Amiens. Le principe de fonctionnement ainsi que l'appareillage utilisé pour cette expérience ont été décrits dans le chapitre précédent. La **Figure III. 2** présente la micrographie MEB de la céramique du BT.

La micrographie de la céramique BT ne montre aucune porosité inter-granulaire. Une bonne distribution et une homogénéité dans la taille des grains est observée attestant la bonne densité de la céramique.

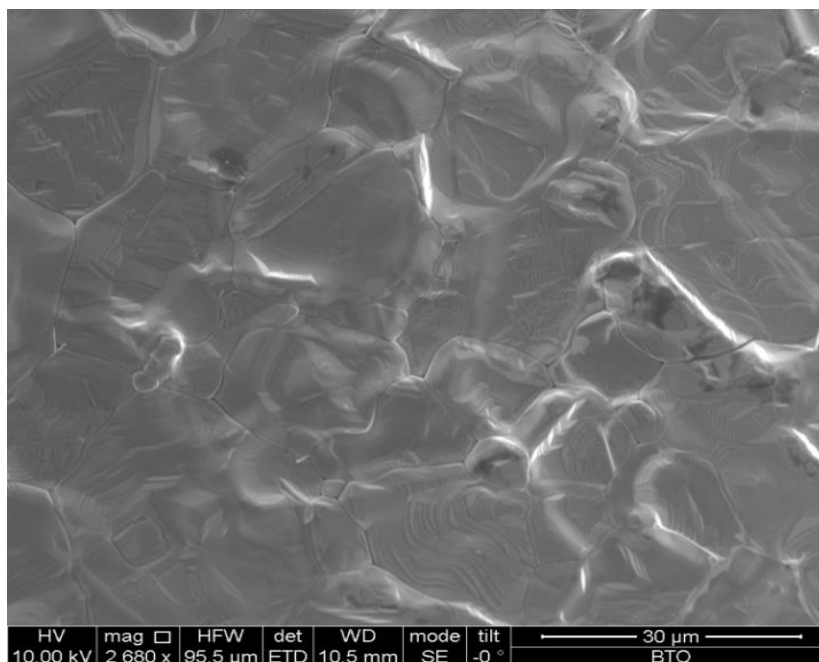


Figure III. 2: Micrographie de la surface de la céramique de BT.

II.2 Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse radio-cristallographique a été effectuée sur un appareil de type Bruker D8 entre 20 et 80 degrés avec un pas de 0,02°. L'analyse par diffraction de rayons X de la céramique BT à la température ambiante a montré l'existence d'une phase unique. La **Figure III. 3** présente le diffractogramme de la phase BaTiO₃.

L'affinement des paramètres cristallins de la phase préparée a été réalisé par le programme Fullprof [9]. La phase BT obtenue est de symétrie quadratique avec le groupe d'espace *P4mm* [10]. La **Figure III. 3** regroupe les résultats relatifs à l'affinement de l'ensemble des paramètres cristallins qui sont proche que ceux trouvés dans la littérature.

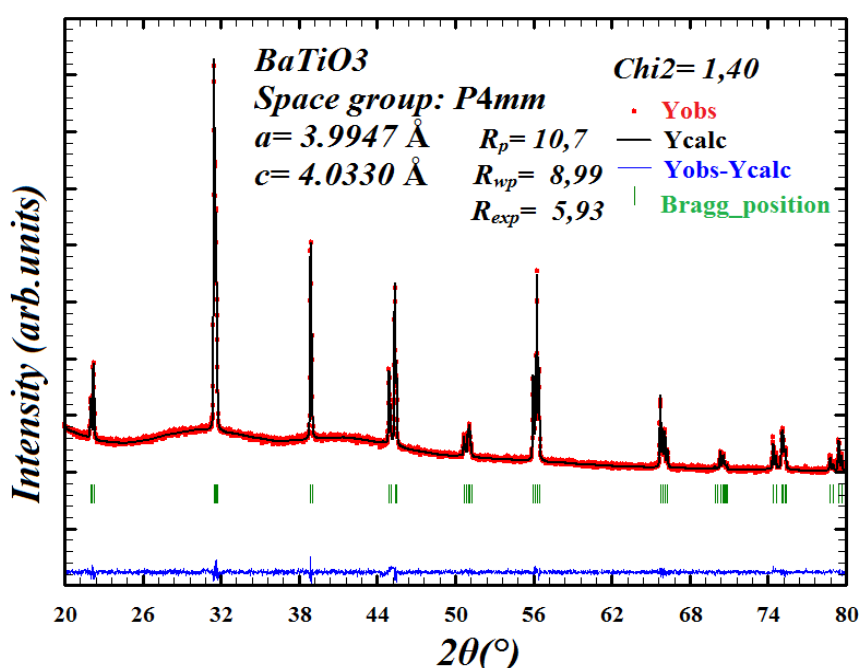


Figure III. 3: Diffractogramme de rayons X de la céramique BaTiO₃ à la température ambiante. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles en rouge) et le modèle calculé (trait plein en noir). Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure en bleu représente le schéma de différence.

II.3 Propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques sont réalisées en fonction de la température de 120 à 550 K dans une gamme de fréquence de 10³ à 10⁶ Hz. Le principe et le montage utilisé ont été décrits dans le chapitre II. Dans la littérature, les transitions de phases dans le système BT sont de premier ordre car il y a une discontinuité de l'évolution des paramètres de la maille, de la polarisation et de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

La **Figure III. 4** montre les variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ'_r) et les pertes diélectriques ($\tan\delta$), en fonction de la fréquence pour la céramique BT frittée à 1400°C. La permittivité de cette céramique augmente avec la température puis elle passe par un maximum à chaque température de transition et enfin elle diminue. Cette figure comporte trois anomalies:

- Un maximum de permittivité est observé vers 420 K ($\epsilon'_r = 5700$).
- Une deuxième anomalie se trouve vers 306 K ($\epsilon'_r = 2700$).
- Une troisième anomalie mais faible observée vers 220 K ($\epsilon'_r = 2200$).

Ces trois anomalies correspondent aux trois transitions de phases connues pour le système BT: cubique- quadratique (C-T), quadratique-orthorhombique (T-O) et orthorhombique-rhomboédrique (O-R). Le maximum de la permittivité est de l'ordre de 5700, observé à la température de transition ferro- paraélectrique ($T_C = 420$ K) pour la fréquence $f = 1$ kHz.

La température de transition de phase ferroélectrique - paraélectrique déterminée au cours de ce travail pour le système BT est en bon accord avec la valeur reportée dans la littérature [11,12]. Ces résultats montrent que ϵ'_m diminue lorsque la fréquence augmente, alors que T_m reste pratiquement constante. Ce comportement confirme le caractère non relaxeur du ferroélectrique BT et que la transition est du premier ordre.

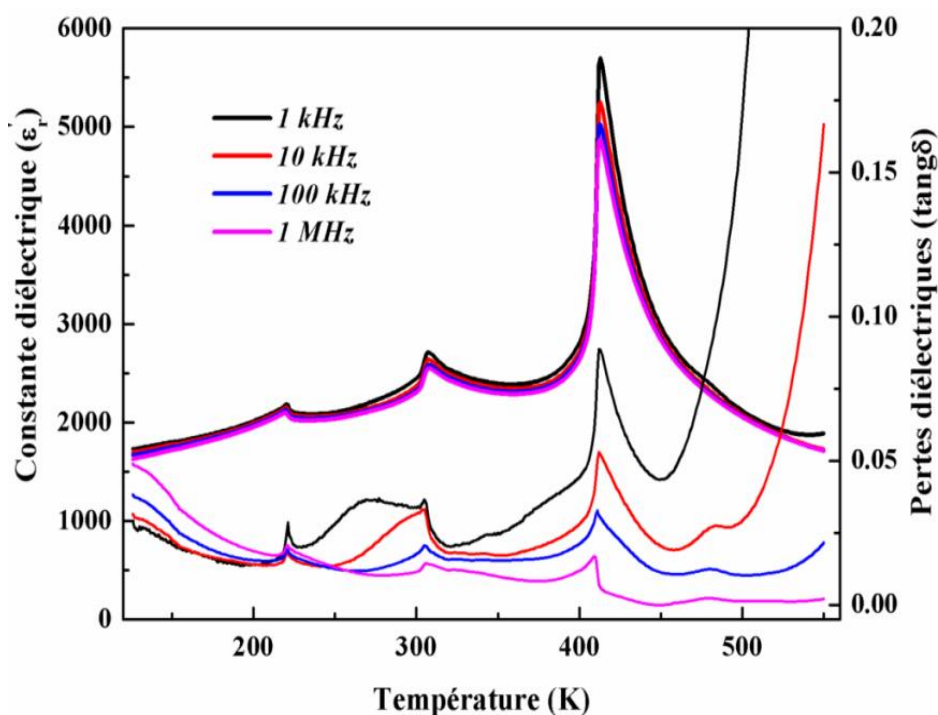


Figure III. 4: Variation thermique de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ'_r et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour la céramique BaTiO₃.

II.4 Propriétés ferroélectrique et calorimétrique

Afin d'étudier le comportement ferroélectrique de la céramique BT, nous avons suivie l'évolution de la polarisation de cette composition en fonction de la température pour un champ électrique appliqué $E=8$ kV/cm. La **Figure III. 5(a)** ci dessous montre le caractère ferroélectrique de ce système à partir de l'existence et de l'évolution de cycles d'hystérésis P-E en fonction de la température. Les valeurs de la polarisation rémanente, de la polarisation spontanée ainsi que le champ coercitif de la céramique BT à basse température ferroélectrique sont ($P_r = 7,19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ($P_s = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et ($E_c = 3,27$ kV/cm) respectivement. On remarque qu'au fur et à mesure que la température augmente, un rétrécissement du cycle d'hystérésis P-E est observé, ainsi qu'une diminution à la fois de la polarisation rémanente et de la polarisation à saturation. Il faut noter aussi que les cycles d'hystérésis obtenus ne sont pas totalement saturés à cause de la limitation de la gamme du champ électrique de l'appareil de mesure utilisé.

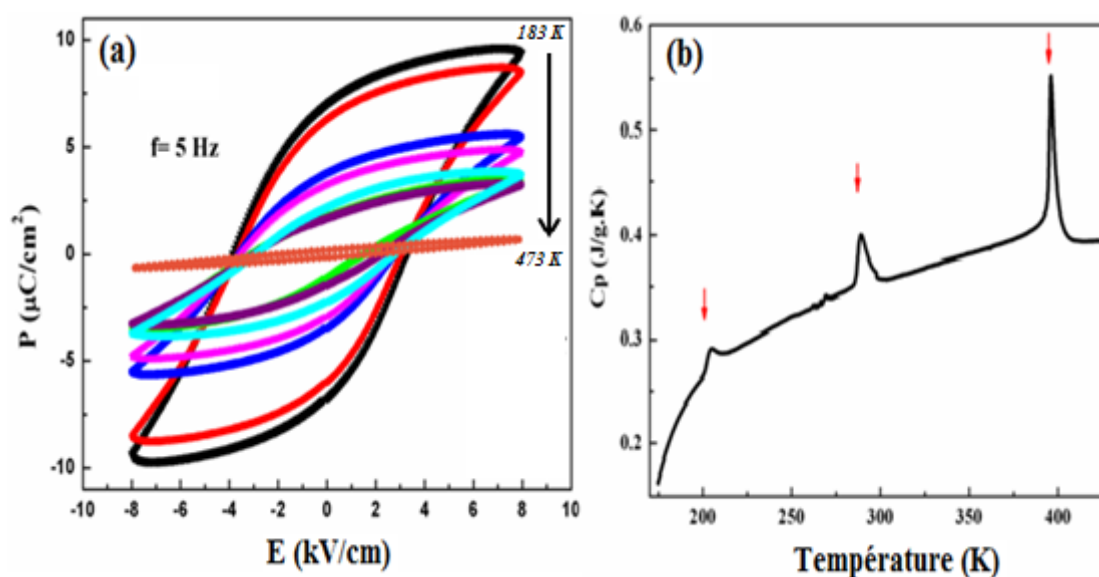


Figure III. 5: (a) Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température et (b) variation thermique de la capacité calorifique de la céramique BaTiO₃.

Nous présentons sur la **Figure III. 5(b)** la courbe de la chaleur spécifique mesurée dans la gamme de température de 150 à 450 K par la méthode de saphir pour la céramique BT. Trois pics distincts sont observés respectivement aux températures 204 K, 290 K et 396 K. Ces anomalies correspondent aux trois transitions de phase R-O, O-T et T-C mise en évidence précédemment par les mesures diélectriques. L'allure de la chaleur spécifique montre que la transition de phase est du premier ordre. Le maximum de la chaleur spécifique est obtenu à la

température FE-PE est de l'ordre de 0,55 (J/g.K). Les valeurs obtenues de la polarisation en fonction de la température et de la chaleur spécifique sont essentiellement utilisés pour évaluer le changement de la température électrocalorique pour le système BT par la méthode indirecte basée sur les cycles d'hystérésis.

II.5 Propriétés électrocaloriques

L'effet EC peut être déterminé indirectement par la méthode classique basée sur la mesure de la dépendance en fonction de la température de la polarisation à champ électrique constant en utilisant cette équation [13]:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad (\text{Eq.1})$$

où ρ est la densité de la céramique; de l'ordre de 5,80 g/cm³. E_1 et E_2 sont les champs initial et final appliqués (la valeur de E_1 est égale à zéro) et C_p la chaleur spécifique thermique du matériau à étudier. La procédure expérimentale pour la détermination indirecte de l'effet EC se fait par des mesures du cycle d'hystérésis P-E à différentes températures. A partir de ces mesures, les valeurs de la polarisation dans la gamme de champ électrique spécifique ($E_2 - E_1$) sont extraites et tracées en fonction de la température.

La **Figure III. 6(a)** montre la variation thermique de la polarisation pour trois champs électriques appliqués $\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm. Nous observons trois régions de la polarisation aux trois températures de transitions 200 K, 270 K et 400 K correspondant aux trois transitions de phases R-O, O-T et T-C. A chaque température de transition phase, on observe une discontinuité sur la courbe $P = f(T)$ qui montre un changement de symétrie et/ou une autre orientation de la polarisation dans la nouvelle symétrie accompagné d'une variation brutale des paramètres de la maille cristalline. Ces anomalies ont été observées au préalable par les autres techniques. Les valeurs de la polarisation à saturation sont utilisées pour déterminer les coefficients pyroélectriques ($\partial P / \partial T$) dans le calcul de la réponse électrocalorique. Le fait que la polarisation diminue avec la température, implique que le signe de $\partial P / \partial T$ est négatif.

La **Figure III. 6(b)** présente le coefficient pyroélectrique en fonction de la température. Ce coefficient pyroélectrique est obtenu par extraction de la polarisation à partir des branches supérieures des cycles d'hystérésis en fonction de la température pour différentes valeurs du champ appliqué et en différenciant numériquement la courbe de polarisation et en ajustant par un polynôme d'ordre 4 pour les différentes amplitudes de

champs électriques choisis $\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm . Un maximum en valeur absolue de l'ordre de $0,19 \mu\text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ et $0,15 \mu\text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ est obtenu aux températures de transitions de phase R-O et T-C. Ce résultat sert ensuite pour le calcul du coefficient électrocalorique en se basant sur l'éq.1. Le calcul du coefficient pyroélectrique à partir des cycles d'hystérésis $P(E)$ montre souvent des fluctuations, comme on peut le remarquer dans la littérature [14,15], mais restent très peu expliquées. Pour notre part, pensons que ces fluctuations sont dues :

- à l'insuffisance de champ appliqué pour saturer totalement le matériau dans les domaines de températures concernés pour atteindre une polarisation maximale.
- la dynamique de rotation des dipôles (mouvement de parois de domaines ou encrage des parois de domaines)
- à la présence de la conductivité électrique due aux charges d'espace et aux défauts cristallins ou encore au déficit d'oxygène dans le matériau à haute température.

Comme nous pourrions le remarquer sur la **Figure III. 6(b)** le coefficient pyroélectrique est positif pour quelques domaines de températures, en raison des points évoqués ci-dessus.

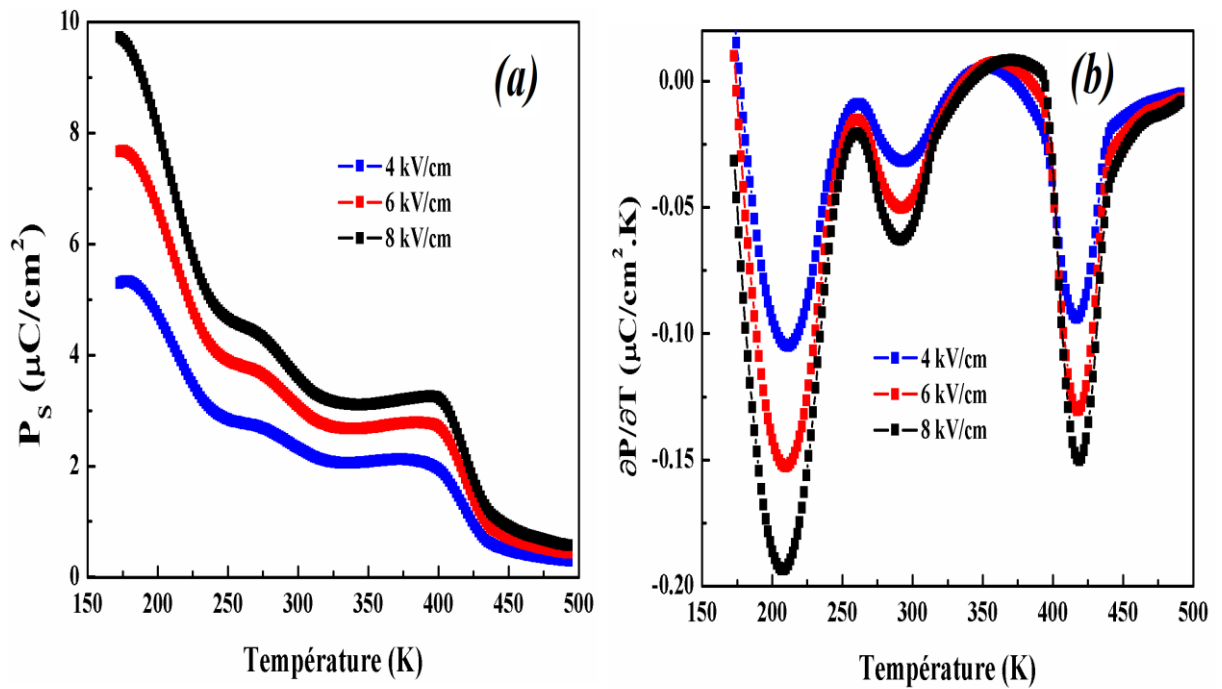


Figure III. 6: Variation thermique de la polarisation et du coefficient pyroélectrique $\partial P / \partial T$ à différents champs électriques appliqués pour la céramique BaTiO₃.

La **Figure III. 7** montre la variation adiabatique de la température ΔT en fonction de la température pour la céramique BT à différents champs électriques appliqués ($\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm) obtenue à l'aide de l'Eq.(1). Trois anomalies sur la courbe ΔT ont été observées près des températures des transitions de phases R-O, O-T et T-C. Ces anomalies détectées sont en bon accord avec celles observées par les mesures diélectriques et les mesures de la chaleur spécifiques. La variation de la température ΔT augmente avec l'augmentation du champ électrique appliqué et atteint un maximum de l'ordre de $\Delta T = 0,24$ K avec un coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E = 0,30$ K.mm/kV à la température $T_C = 417$ K. Cette valeur est plus élevée par rapport à celle trouvée par Upadhyay *et al.* [16] pour la même composition où ils ont trouvé un $\Delta T/\Delta E = 0,1$ K.mm/kV.

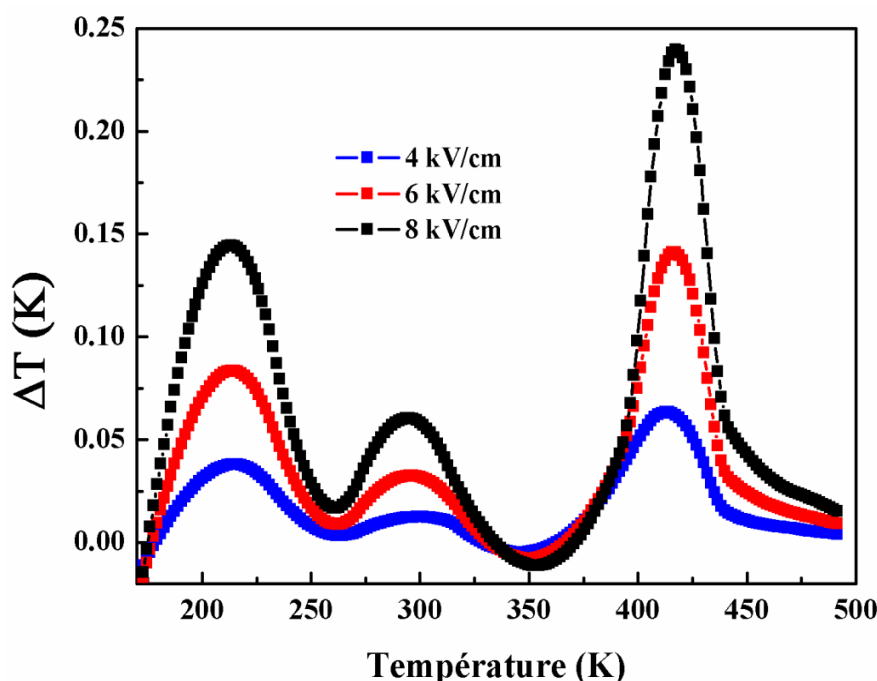


Figure III. 7: Variation de la température électrocalorique ΔT à différents champs électriques appliqués pour la céramique BaTiO₃.

La température de transition de phase, le maximum de la variation adiabatique de la température (ΔT) et le maximum de coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T/\Delta E$) sont regroupées dans le *tableau III.1*.

Tableau III.1 : Température de transition de phase, ΔT (K) et $\Delta T/\Delta E$ (K.mm/kV) pour la céramique BT.

Céramique	<i>E</i> = 8 kV/cm		
	Temp.tran.phase	ΔT (K)	$\Delta T/\Delta E$ (K.mm/kV)
BaTiO ₃	T_{R-O}	0,14	0,175
	T_{O-T}	0,06	0,075
	T_{T-C}	0,24	0,30
	<i>E</i> = 4 kV/cm		
	Temp.tran.phase	ΔT (K)	$\Delta T/\Delta E$ (K.mm/kV)
	T_{R-O}	0,037	0 ,09
	T_{O-T}	0,012	0,03
	T_{T-C}	0,063	0,157

II.6 Propriétés pyroélectriques

La céramique BaTiO₃ est préalablement polarisée sous un champ électrique continu de l'ordre de 4 kV/cm entre 130 et 500 K avec différentes vitesses $r = 5$ K/min, 10 K/min, 15 K/min et 20 K/min. Après polarisation, les deux électrodes sont court-circuitées afin d'éliminer les charges d'espace. Le courant pyroélectrique est ensuite mesuré à champ nul en chauffant la céramique jusqu'à $T = 490$ K. Les variations thermiques du coefficient pyroélectrique $\partial P/\partial T$ et de la polarisation calculée P_s à différentes vitesses sont présentées sur la **Figure III. 8**.

L'évolution thermique du coefficient pyroélectrique ($\partial P/\partial T$) suit la relation $\partial P/\partial T = i/A.r$ ou A est la surface de l'électrode, i le courant pyroélectrique et $r = \partial T/\partial t$ la vitesse de chauffe. Pour la céramique BaTiO₃, le coefficient pyroélectrique présente trois pics, situés aux températures $T_{R-O} = 200$ K, $T_{O-T} = 300$ K, $T_{T-C} = 410$ K pour $r = 5$ K/min. Ces anomalies correspondent aux trois transitions de phases structurales R-O, O-T et T-C; au-dessus de la transition T-C, le coefficient pyroélectrique décroît lentement pour s'annuler aux alentours de la température de Curie.

En augmentant la vitesse de chauffe, le coefficient pyroélectrique, au niveau de la transition O-T, est le plus dominant par rapport aux autres transitions. Différentes vitesses de chauffe ont été utilisées pour savoir l'effet de la cinétique sur ce type de propriétés. La valeur

maximale du coefficient pyroélectrique correspondant à la transition O-T est de l'ordre de 133, 98 nC/cm².K et 82 nC/cm².K pour $r = 5, 10$ et 15 K/min respectivement. La polarisation calculée présente une chute à chaque température de transition puis un évanouissement total dans la phase paraélectrique. Alors que pour $r = 20$ K/min, la transition T-C est la plus dominante avec un coefficient d'ordre 82 nC/cm².K. Les transitions détectées pour cette vitesse de chauffe est en cohérence avec les résultats trouvés par mesures diélectrique et chaleur spécifique.

Il faut noter aussi que la polarisation ne pouvait pas être atteinte, en raison du champ électrique appliqué limité à cause du dispositif expérimental. Cependant, la polarisation calculée était comparable à la polarisation rémanente des cycles d'hystérésis pour le même champ électrique appliqué ($E = 4$ kV/cm).

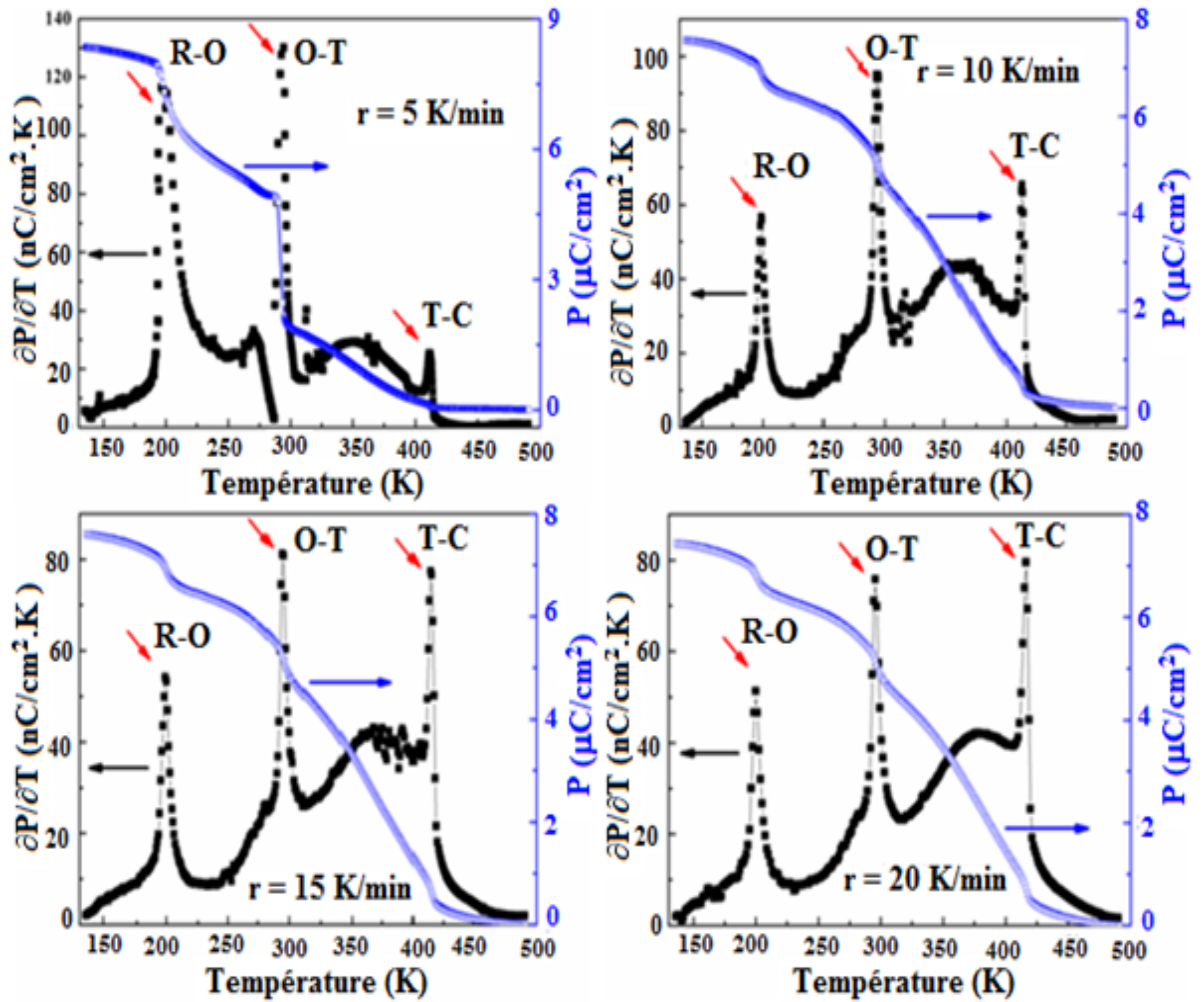


Figure III. 8: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation pour différentes vitesses de chauffe ($r = 5$ K/min, 10 K/min, 15 K/min et 20 K/min) pour la céramique BaTiO₃.

La **Figure III. 9** montre l'évolution du coefficient pyroélectrique à différentes vitesses de chauffe pour les deux transitions O-T et T-C où il y a compétition entre ces deux phases :

- Pour la transition O-T, il y a un décalage de la température de transition vers les hautes températures accompagné par la diminution du coefficient pyroélectrique lorsque la vitesse augmente.
- Pour la transition T-C, il y a un décalage de température vers les hautes températures accompagné de l'augmentation du coefficient pyroélectrique quand la vitesse augmente.

Ces coefficients pyroélectrique font l'objet de mettre en évidence les transitions de phase et surtout pour calculer l'effet électrocalorique par la nouvelle simple méthode pyroélectrique développée au sein du LPMC [17].

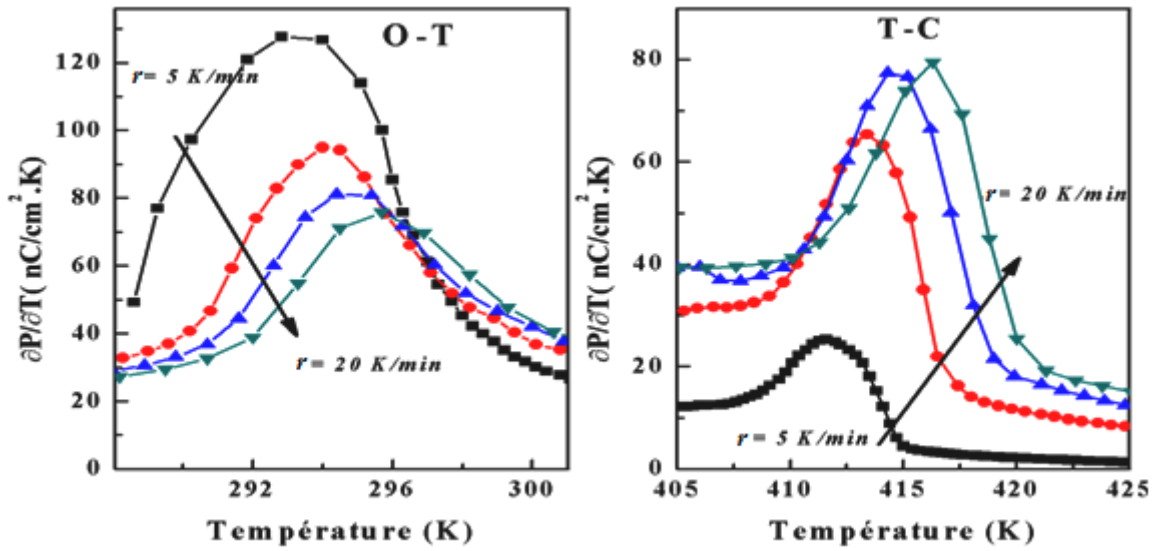


Figure III. 9: Variation thermique du coefficient pyroélectrique à différentes vitesses de chauffe pour les deux transitions O-T et T-C pour la céramique BaTiO₃.

II. 7 Calcul de l'effet EC par mesure du courant pyroélectrique

la variation adiabatique de la température ΔT peut être aussi calculée par la nouvelle méthode pyroélectrique en mesurant le courant pyroélectrique à différentes température. La relation entre le courant pyroélectrique i et le coefficient pyroélectrique $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0}$ est:

$$i = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} r \quad (\text{Eq.3})$$

où $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0}$ est le coefficient pyroélectrique, $r = \frac{\partial T}{\partial t}$ est la vitesse de chauffe et A la surface des électrodes.

Le coefficient pyroélectrique et la polarisation sont déterminés à partir de ces équations :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0} = \frac{i}{A \cdot r} \quad \text{et} \quad P = \frac{1}{rA} \int_{T_i}^{T_f} i dT \quad (\text{Eq. 4})$$

Nous avons ensuite déterminé le changement de température adiabatique ΔT expérimentalement à partir de mesures pyroélectriques en utilisant l'expression suivante [18]:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho r A} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_p(T)} \cdot i(T) dE \quad \text{ou} \quad \Delta T = -\frac{T}{r \rho A c_p} i(T) \Delta E \quad (\text{Eq.5})$$

où $E_1 = 0$ et E_2 est le champ utilisé pour polariser l'échantillon.

Notant que, dans les travaux de Asbani *et al.* [17], le coefficient pyroélectrique $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ ne change pas avec le champ électrique appliqué E . Nous avons pris en considération cette approximation $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E \neq 0} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E=0}$. Le coefficient électrocalorique s'écrit comme suit :

$$\frac{(\Delta T)}{(\Delta E)} = -\frac{T i(T)}{r \rho A c_p}$$

Nous présentons sur la **Figure III. 10** la variation adiabatique de la température ΔT en fonction de la température pour la céramique BaTiO₃ à différentes vitesses de chauffe. Les anomalies décrites sont en bon accord avec les transitions de phase structurales déjà mises en évidence auparavant par d'autres techniques de mesures.

Les transitions de phase dans cette céramique et les vitesses de chauffe sont dépendantes. En effet, lorsque r augmente, on peut observer l'augmentation de ΔT dans la transition de phase T-C et sa diminution au niveau de la transition O-T. Nous notons alors une variation sensible de ΔT en fonction de la vitesse de chauffe. De plus, la valeur élevée de ΔT a été soulignée au niveau des transitions O-T et T-C; alors que la détermination de ΔT par mesure P-E montre un maximum seulement à la transition de phase T-C. Néanmoins, les valeurs maximales obtenues pour ΔT par mesure pyroélectrique sont comprise entre 0,072 K et 0,085 K, au niveau de la transition O-T ou T-C, et sont en accord avec celles obtenues par mesures P-E pour le même champ appliqué.

Pour la mesure de l'effet électrocalorique par la méthode P-E, la variation de la température électrocalorique pour la céramique BT est de $\Delta T = 0,071$ K, alors que la valeur trouvée par la méthode pyroélectrique est de l'ordre de $\Delta T = 0,072$ K (à la température FE-PE pour les deux vitesses de chauffe $r = 15$ K/min et $r = 20$ K/min); d'où la corrélation et le bon accord entre les deux méthodes. Contrairement à la méthode indirecte classique basée sur les mesures de cycles d'hystérésis, l'analyse des données par la nouvelle méthode indirecte basée sur les mesures de courant pyroélectrique est beaucoup plus simple et fiable pour calculer l'effet électrocalorique.

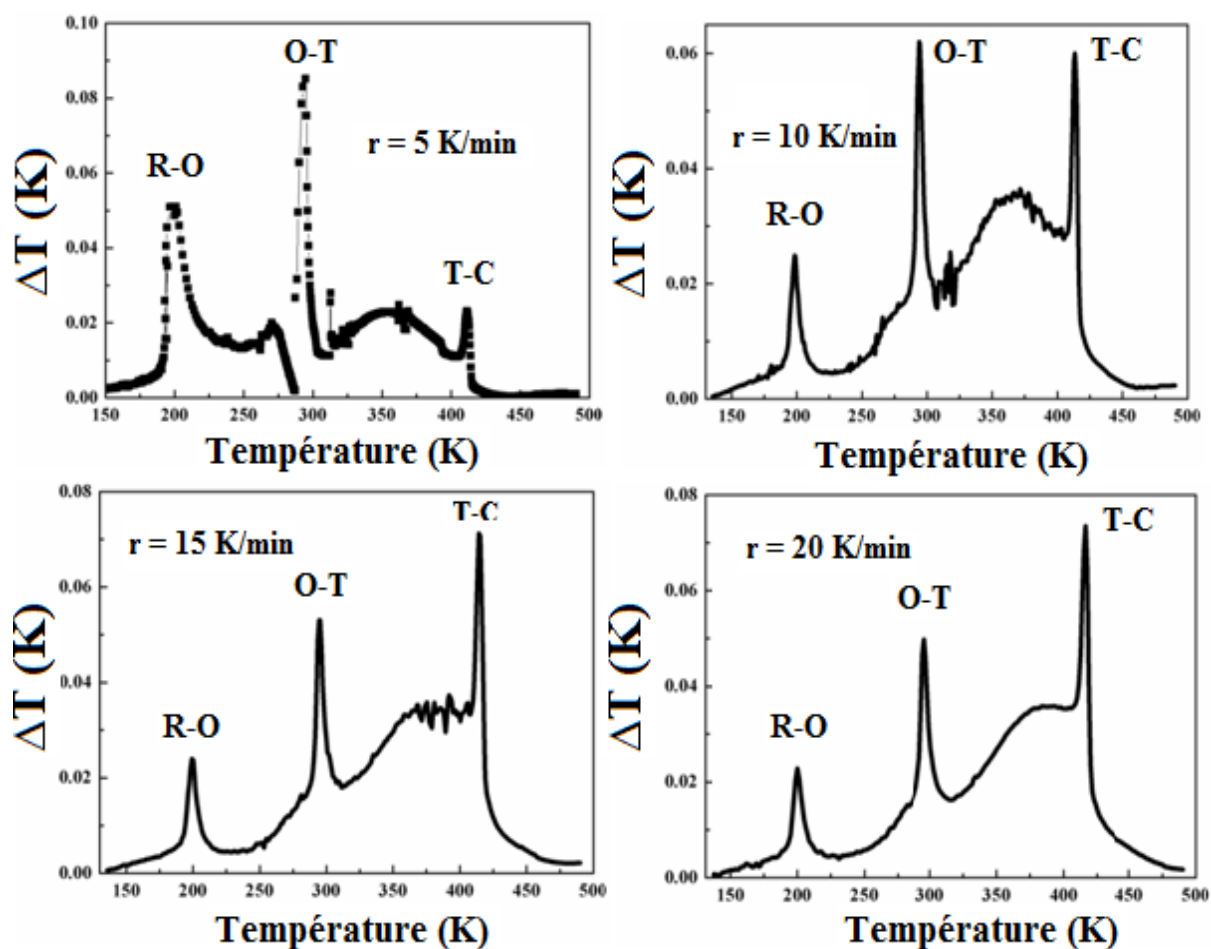


Figure III. 10: Variation de la température électrocalorique ΔT à différentes vitesses ($r = 5$ K/min et $r = 10$ K/min, $r = 15$ K/min et $r = 20$ K/min) pour la céramique BaTiO₃.

La variation adiabatique de la température (ΔT) et le maximum du coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T / \Delta E$) pour $E = 4$ kV/cm sont regroupés dans le *tableau III.2*.

Tableau III.2: ΔT et $\Delta T / \Delta E$ à différentes vitesses de chauffe pour la céramique BaTiO₃

Céramique	$E = 4$ kV/cm						
	Vitesse	ΔT (K)			$\Delta T / \Delta E$ (K.mm/kV)		
		R-O	O-T	T-C	R-O	O-T	T-C
BaTiO ₃	$r = 5$ K/min	0,052	0,085	0,024	0,130	0,212	0,060
	$r = 10$ K/min	0,025	0,062	0,060	0,062	0,155	0,150
	$r = 15$ K/min	0,025	0,053	0,072	0,062	0,132	0,180
	$r = 20$ K/min	0,023	0,050	0,073	0,057	0,125	0,182

III. Etude de la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃

La céramique de BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ a été préparée par voie solide selon la réaction chimique suivante:



Le mélange stœchiométrique des produits de départ est préalablement séchés est broyé dans un mortier en agate pendant une heure. La poudre obtenue est calcinée à 1150°C pendant 12 heures puis frittée durant 2 heures à 1420°C.

III.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

On peut voir clairement à partir d'image MEB représenté sur la **Figure III. 11** que la céramique BZT présente une très haute densité, une très bonne dispersion ainsi qu'une homogénéité de taille de grains avec une faible porosité. Elle montre aussi des joints de grains distincts.

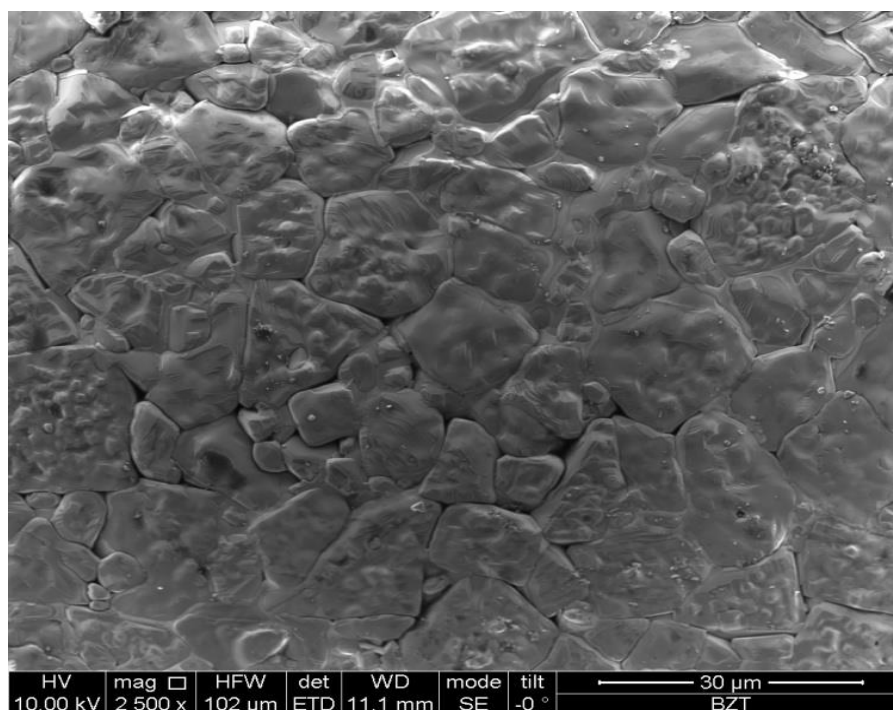


Figure III. 11: Micrographie de la surface de la céramique de BZT.

III.2 Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse radiocristallographique de la phase polycristalline BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ (BZT) est effectuée par diffraction de rayons X à la température ambiante. L'enregistrement des intensités est réalisé avec un pas de 0,02° en 2θ à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D8) utilisant le rayonnement Kα₁ et Kα₂ d'une anticathode de cuivre.

La **Figure III. 12** montre le diffractogramme X du composé BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃. Ce diagramme est caractéristique d'une phase unique de type pérovskite. Les paramètres de la maille sont affinés par la méthode globale d'analyse de profil de WinplotR intégré dans le logiciel fullprof [9]. Ce composé cristallise dans le système rhomboédrique (*R3m*) [19] avec le paramètre de la maille $a = 4,0263 \text{ \AA}$ et d'angle $\alpha = 89,9989^\circ$.

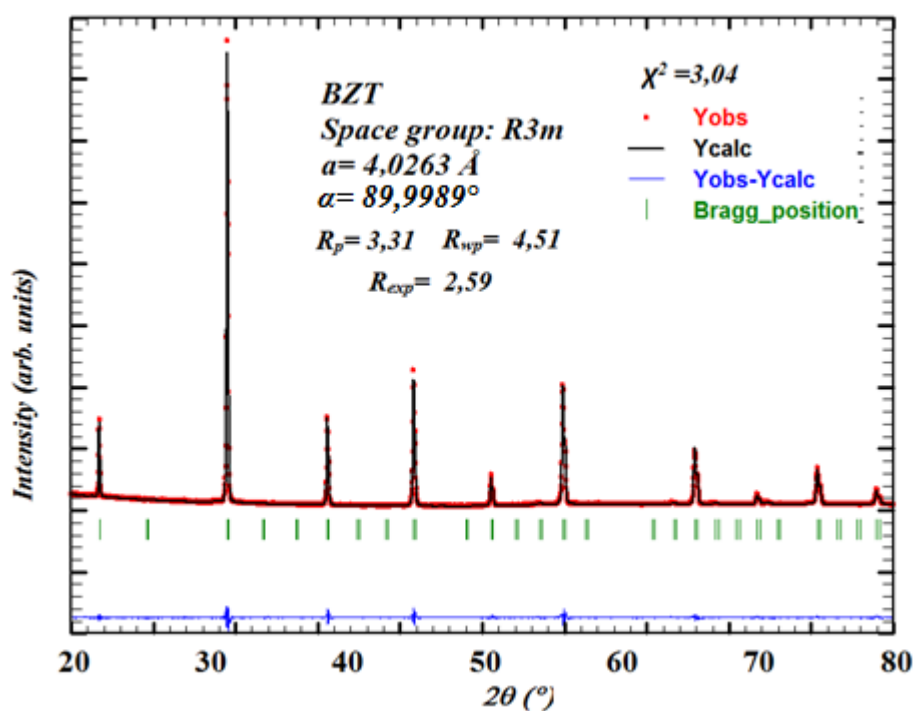


Figure III. 12: Diffractogramme de rayons X de la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ à la température ambiante. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles en rouge) et le modèle calculé (trait plein en noir). Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure en bleu représente le schéma de la différence.

III.3 Propriétés diélectriques

Nous présentons sur la **Figure III. 13** l'évolution de la permittivité réelle et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences pour la céramique BZT. Ces mesures ont été effectuées au cours d'une montée de température de 450 à 250 K sous une excitation électrique d'amplitude $V = 1V$. Cette évolution montre la présence d'une anomalie diélectrique au voisinage de 363 K. Le pic de la permittivité diélectrique atteint une valeur de 8300 à la fréquence de mesure 10 Hz, et présente un caractère diffus.

Notons que cette anomalie diélectrique correspond à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE) similaire à celle observée dans BT.

L'incorporation d'une faible quantité de Zr dans la matrice BT diminue la température EF-PE de 412 K à 363 K tout en augmentant la valeur de la permittivité diélectrique, d'où l'intérêt éventuel pour les applications du dopage par cet élément Zr comme élément dopant. Par contre, la valeur de la température de transition de phase, T_C , de BZT ne subit aucune variation en fonction de la fréquence, ce qui exclut le caractère relaxeur dans ce matériau.

Cependant, les deux autres transitions T-O et O-R observées dans le système BT se sont presque évanouies lors de l'incorporation de Zr. La différentielle de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température nous a permis de vérifier leur présence. L'encart de la **Figure III. 13** montre clairement la présence des trois anomalies attribuées à des transitions de phases structurales. Ces résultats nous ont permis de conclure que le dopage avec une faible quantité de Zr garde les mêmes transitions de phase que la phase mère BT, mais diminue la température de transition FE-PE vers les basses températures tout en décalant vers les hautes températures les deux autres transitions. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [20, 21].

Par ailleurs, nous notons que au cours de ce travail, la valeur réelle de la permittivité diélectrique maximale atteint environ ~ 9000 à 363 K et à une fréquence $f = 10$ Hz. Cette valeur est supérieure à celle rapportée par Ciomaga *et al.* [22] à une fréquence de 1,2 kHz (5000) et à la température de 363 K. Elle est également légèrement supérieure à celle obtenue par Deluca *et al.* [19], dont la valeur de la permittivité réelle maximale est environ 7000 à 355 K. Nous optons à attribuer cette différence de la valeur de la permittivité diélectrique réelle à la méthode de préparation ainsi qu'à la qualité de la céramique BZT étudiée.

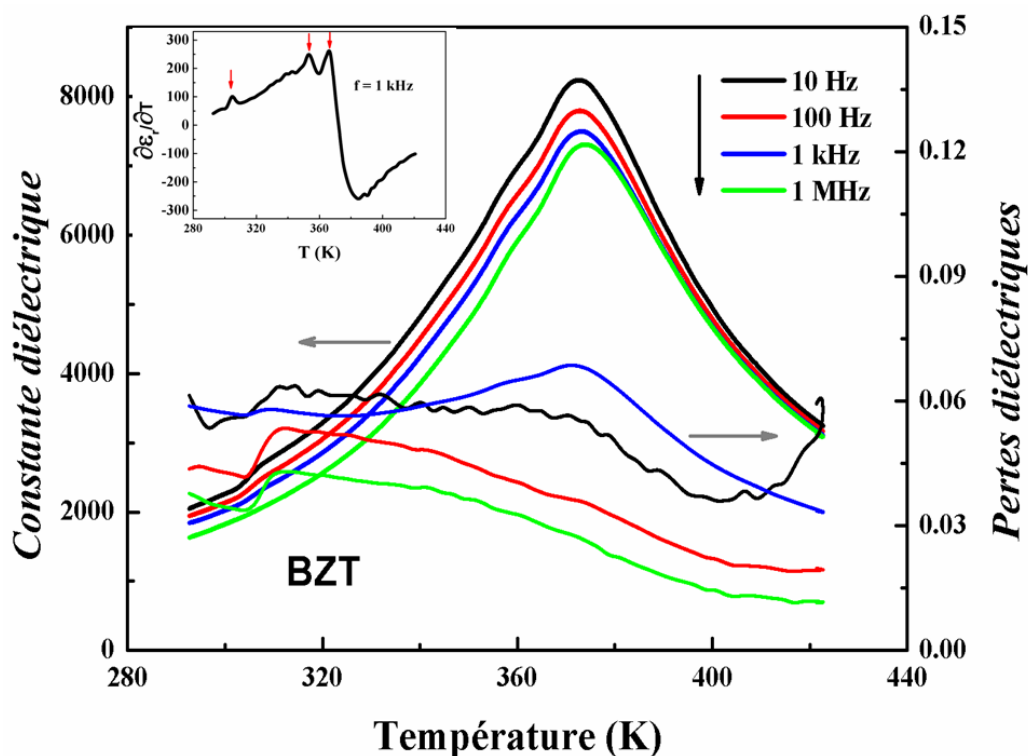


Figure III. 13: Variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ'_r et des pertes diélectriques à différentes fréquences pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ (L'encart présente le différentiel de la permittivité diélectrique en fonction de la température).

III.4 Propriétés ferroélectriques et calorimétriques

Les mesures du cycles d'hystérésis P-E à différentes températures ont été effectuées sur le matériau BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ en utilisant la méthode de SAWYER et TOWER [23].

La **Figure III. 14(a)** présente le cycle d'hystérésis P-E à différentes températures pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃. L'existence des cycles dans la phase basse température confirme le caractère ferroélectrique de la céramique. Les variations thermiques de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_C) déduites des mesures des cycles d'hystérésis sont représentées sur la **Figure III. 14(b)**. Le champ coercitif et la polarisation rémanente décroissent continuellement avec l'augmentation de la température. A la température 213K, de la phase ferroélectrique, la polarisation rémanente P_r est de l'ordre de 5,10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec un champ coercitif $E_C = 2,54 \text{ kV}/\text{cm}$ [24].

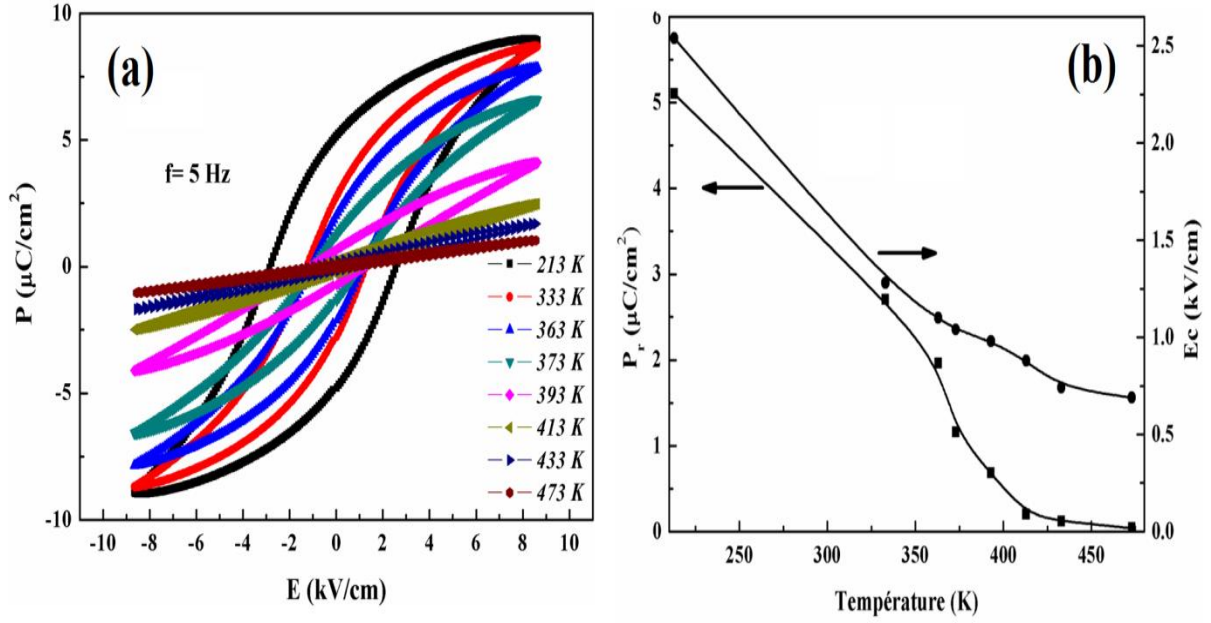


Figure III. 14: (a) Evolution du cycle d'hystérésis en fonction de la température (b) Variations de la polarisation rémanente P_r et du champ coercitif E_c en fonction de la température pour la céramique $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

Nous présentons sur la **Figure III. 15** la courbe de la capacité calorifique de la céramique BZT enregistrée dans la gamme de température de 300 à 400 K. Une anomalie est observée à la température 370 K qui correspond à la température de transition de phase T-C. Les valeurs obtenues de la chaleur spécifique sont essentiellement utilisées pour évaluer le changement de la température électrocalorique dans la céramique BZT. Ces résultats sont en accord avec la littérature [25]. L'absence des deux autres anomalies peut être liée à la vitesse de mesure utilisée ainsi au caractère diffus de ces des transitions (transition de second ordre). Notons, que dans les travaux de Nagasawa *et al.* [25], aucune anomalie n'a été détectée dans la courbe de la capacité calorifique, tandis qu'un grand et large pic était observé dans la courbe de la permittivité diélectrique pour le relaxeur $\text{BaZr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$.

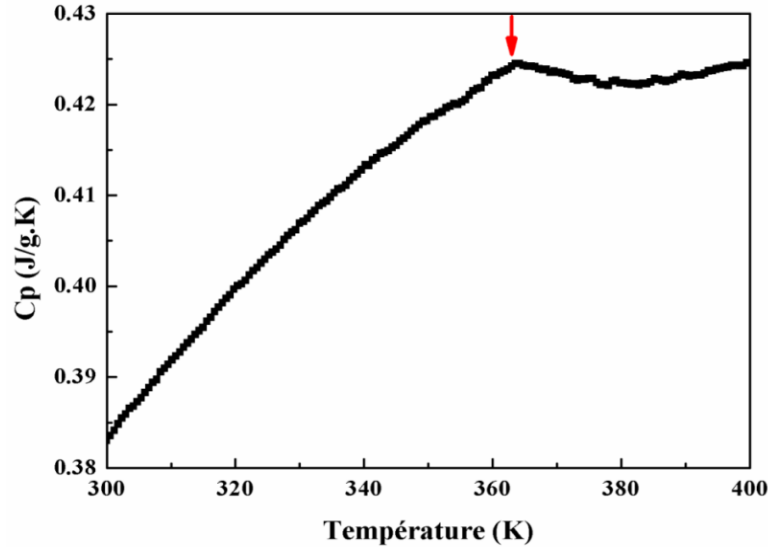


Figure III. 15: Variation thermique de la capacité calorifique pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃.

III.5 Propriétés électrocaloriques

Comme déjà mentionnée dans la première partie de ce chapitre, nous avons ajusté les courbes par un polynôme d'ordre quatre pour calculer l'effet EC. La **Figure III. 16** montre la variation thermique de la polarisation et du coefficient pyroélectrique à différents champs électrique appliqués de la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ pour $\Delta E = 2 ; 4 ; 6$ et $8,7$ kV/cm ou on observe un saut de valeur de la polarisation à la température de transition T-C (364 K). Le fait que la polarisation diminue avec la température, cela implique que le signe de $\partial P / \partial T$ est négatif. La valeur absolue de ce coefficient pyroélectrique est : $0,14 \mu\text{C}/\text{cm}^2.\text{K}$ à la température de Curie pour $E = 8,7$ kV/cm.

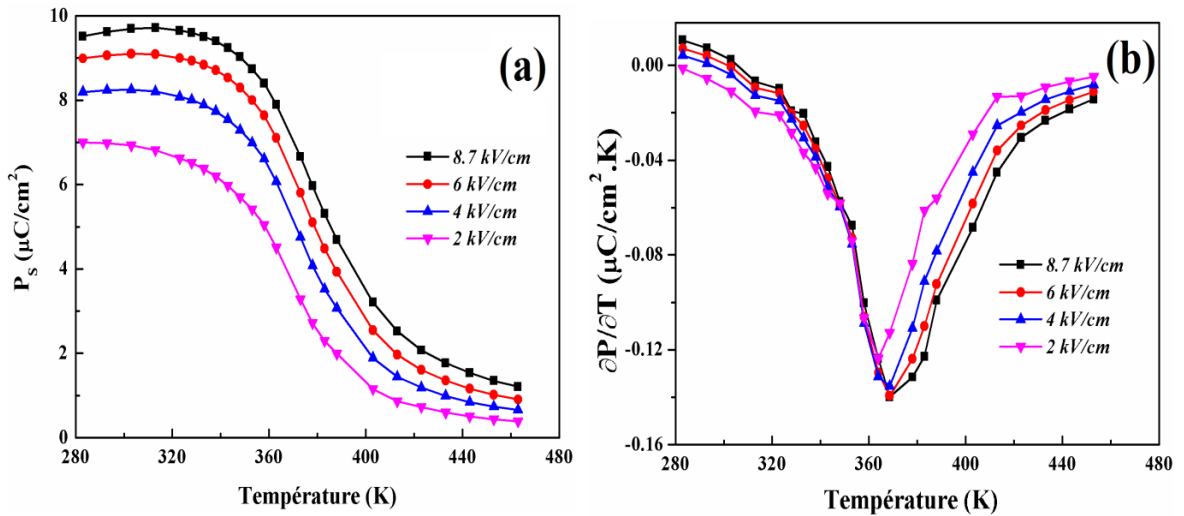


Figure III. 16: Variation thermique de la polarisation spontanée et du coefficient pyroélectrique à différents champs électriques appliqués pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃.

La variation de la température électrocalorique ΔT de cet échantillon de densité 5,8 g/cm³ est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE$$

Cette température est tracée en fonction de la température à différents champs électriques comme le montre la **Figure III. 17**. Dans cette composition (BZT), la variation de la température électrocalorique ΔT augmente progressivement en fonction du champ électrique puis atteint un maximum de l'ordre de 0,2 K pour un champ électrique appliqué de 8,7 kV/cm. Le coefficient électrocalorique calculé est de l'ordre de 0,23 K.mm/kV. Cette valeur obtenue est similaire à celle du système BST (0,23 K.mm/kV) [26] et aussi plus élevée par rapport à celles obtenues dans d'autres travaux tels que BTSn et BCT [16,27], où le coefficient électrocalorique est de l'ordre de 0,19 K.mm/kV et 0,15 K.mm/kV respectivement.

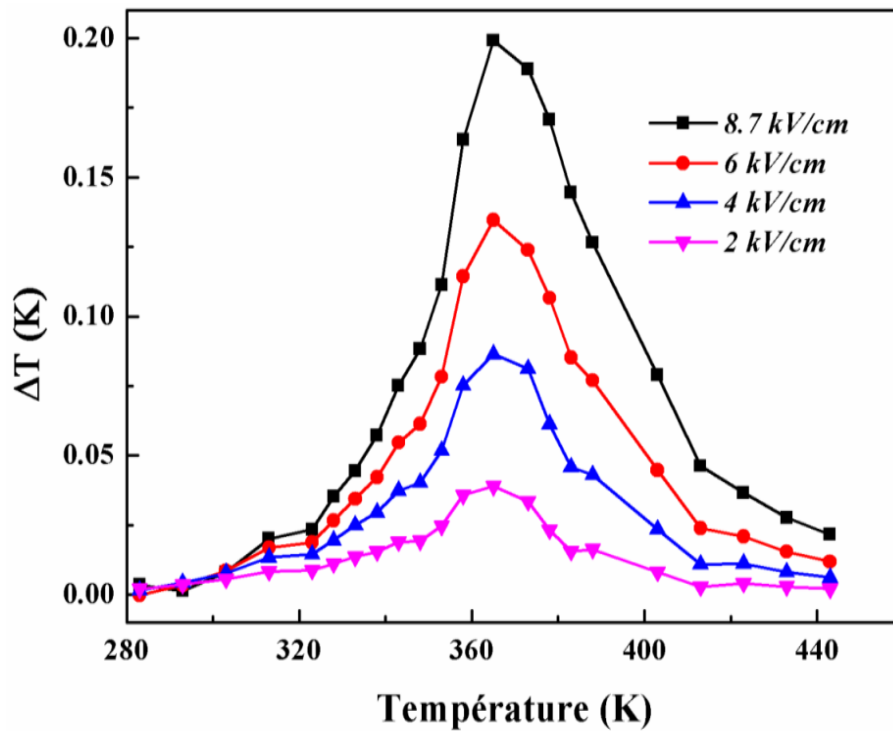


Figure III. 17: Variation thermique de la température électrocalorique ΔT à différents champs électriques appliqués pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃.

III.6 Propriétés pyroélectriques

Rappelant ici que les mesures pyroélectriques sont effectuées dans les mêmes conditions que celles appliquées pour le système BT. La céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ est préalablement polarisée sous un champ électrique continu de 4 kV/cm entre 170 et 430 K avec différentes vitesses de chauffe $r = 5$ K/min, 10 K/min, 15 K/min et 20 K/min. Après polarisation, les deux électrodes ont été court-circuitées afin d'éliminer les charges d'espace.

Les variations thermiques du coefficient pyroélectrique $\partial P/\partial T$ et de la polarisation spontanée P_s sont présentées sur la **Figure III. 18**. Le coefficient pyroélectrique présente trois pics, situés aux températures $T_{R-O} = 333$ K, $T_{O-T} = 345$ K et à $T_{T-C} = 360$ K, qui correspondent aux trois transitions de phases structurales R-O, O-T et T-C respectivement.

Il faut noter aussi qu'il existe un décalage au niveau des positions des températures de transitions observées lors des mesures de permittivité diélectrique et pyroélectriques, dû au fait que nous n'avons pas utilisé les mêmes dispositifs pour les mesures diélectriques et pyroélectriques. Cependant, ces températures coïncident avec les températures de transition de phase trouvées sur le diagramme de phase présenté sur la **Figure III.1** pour 10%BZT rapporté par Maiti *et al.* [1].

L'incorporation d'une faible quantité de zirconium (Zr) dans la matrice BT garde les trois transitions structurales tout en diminuant la température T-C de 400 K vers 363 K, et en décalant les deux autres transitions vers les hautes températures en fonction de la vitesse de chauffe.

Les valeurs maximums du coefficient pyroélectrique sont 75 nC/cm².K et 50 nC/cm².K pour $r = 5$ K/min et $r = 20$ K/min respectivement. En augmentant la vitesse de chauffe, l'intensité du coefficient pyroélectrique au niveau de la transition T-C augmente par rapport aux autres transitions d'où la sensibilité de ces mesures pyroélectriques à la vitesse de chauffe. Il est intéressant de noter que le courant pyroélectrique n'est pas nul dans la phase paraélectrique ceci peut être expliqué par l'existence de la conductivité électrique dans ces matériaux et qui sont mis en évidence par l'augmentation des pertes diélectriques à haute température.

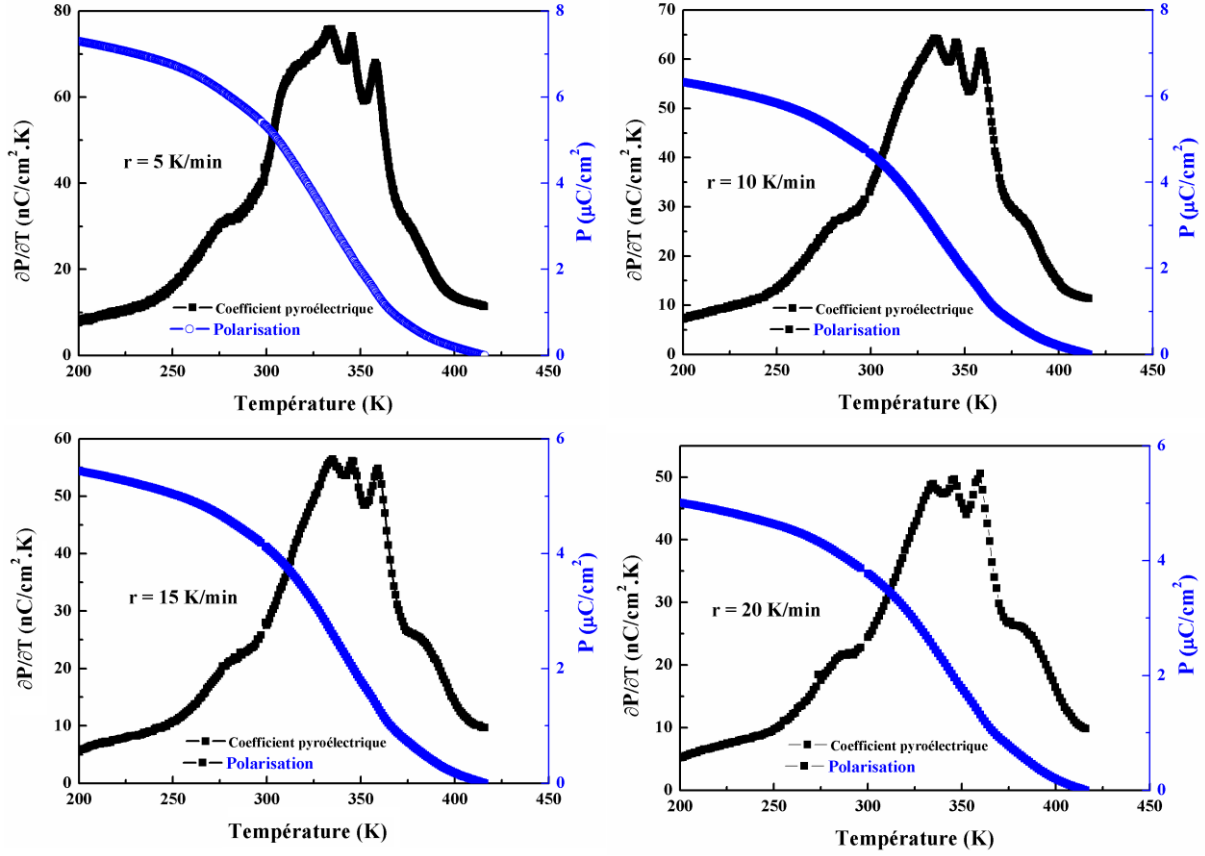


Figure III. 18: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation calculées pour différentes vitesses de chauffe ($r = 5, 10, 15$ et 20 K/min) pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃.

III.7 Calcul de l'EEC par mesure du courant pyroélectrique

Dans le but de déterminer l'EEC par mesure pyroélectrique, nous avons calculé la variation adiabatique de la température ΔT à partir de la relation de Maxwell :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE$$

Le formalisme de mesure pyroélectrique pour calculer l'effet EC est bien détaillé dans la première partie de ce chapitre (partie concernant BT).

La **Figure III. 19** présente la variation thermique de la température électrocalorique ΔT de la céramique BZT à différentes vitesses de chauffe. Le maximum de ΔT au niveau de la transition T-C, est de l'ordre de $0,085$ K et $0,065$ K pour $r = 5$ K/min et $r = 20$ K/min respectivement.

Les valeurs de la variation de la température électrocalorique ΔT de céramique BZT trouvées par mesure du courant pyroélectrique sont en bon accord avec celles déterminées à partir des cycles d'hystérésis P-E. Cela traduit l'équivalence des principes des deux techniques utilisées ainsi que le degré de l'aspect quantitative de ce paramètre.

Nous signalons ici que le choix du champ 4 kV/cm n'est pas arbitraire mais c'est la limite maximale que notre appareil peut délivrer.

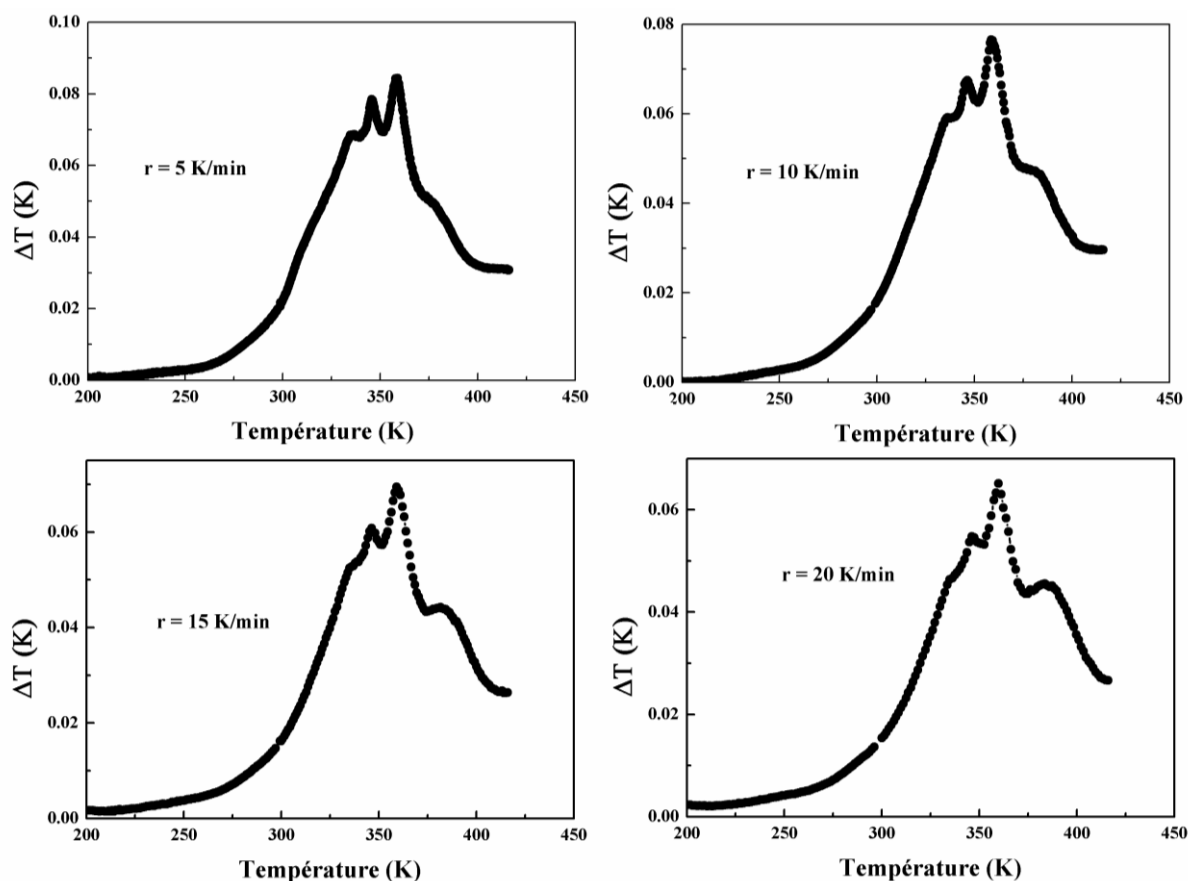


Figure III. 19: Variation thermique de l'effet EC à différentes vitesses ($r = 5, 10, 15$ et 20 K/min) pour la céramique BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃.

La variation adiabatique de la température électrocalorique (ΔT) et le maximum du coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T/\Delta E$) pour $E = 4$ kV/cm à différentes vitesses de chauffe sont regroupées dans le *tableau III.3*.

Tableau III.3: ΔT , $\Delta T/\Delta E$ à différentes vitesses de chauffe r pour BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃

Mat .	$E = 4 \text{ kV/cm}$						
	Vitesse	$\Delta T \text{ (K)}$			$\Delta T/\Delta E \text{ (K.mm/kV)}$		
		R-O	O-T	T-C	R-O	O-T	T-C
BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃	$r = 5 \text{ K/min}$	0,069	0,079	0,085	0,172	0,197	0,212
	$r = 10 \text{ K/min}$	0,060	0,068	0,077	0,15	0,17	0,192
	$r = 15 \text{ K/min}$	0,053	0,061	0,07	0,132	0,152	0,175
	$r = 20 \text{ K/min}$	0,045	0,055	0,065	0,112	0,137	0,162

Le *tableau III.4* regroupe les résultats obtenus de l'étude indirecte des propriétés électrocaloriques pour BT et BZT. Ces résultats sont déterminés par deux approches différentes, en utilisant les mesures P-E et par mesure directe du courant pyroélectrique ($r = 20 \text{ K/min}$). L'analyse de ce tableau nous a permis de conclure que l'introduction de Zr comme deuxième élément dans les sites de Ti, à hauteur de 10 mol %, semble en faveur de l'amélioration des propriétés physiques, particulièrement électrocalorique.

Tableau III.4: Comparaison du coefficient électrocalorique entre les céramiques BT et BZT obtenus par mesure P-E et par mesure directe du courant pyroélectrique:

Méthode	$E = 4 \text{ kV/cm}$					
	BT			BZT		
	$T_{T-C} \text{ (K)}$	$\Delta T \text{ (K)}$	$\Delta T/\Delta E \text{ (K.mm/kV)}$	$T_{T-C} \text{ (K)}$	$\Delta T \text{ (K)}$	$\Delta T/\Delta E \text{ (K.mm/kV)}$
Cycle d'hystérésis P-E	400	0,072	0,180	364	0,086	0,215
Courant pyroélectrique	416	0,073	0,182	359	0,085	0,212

Conclusion

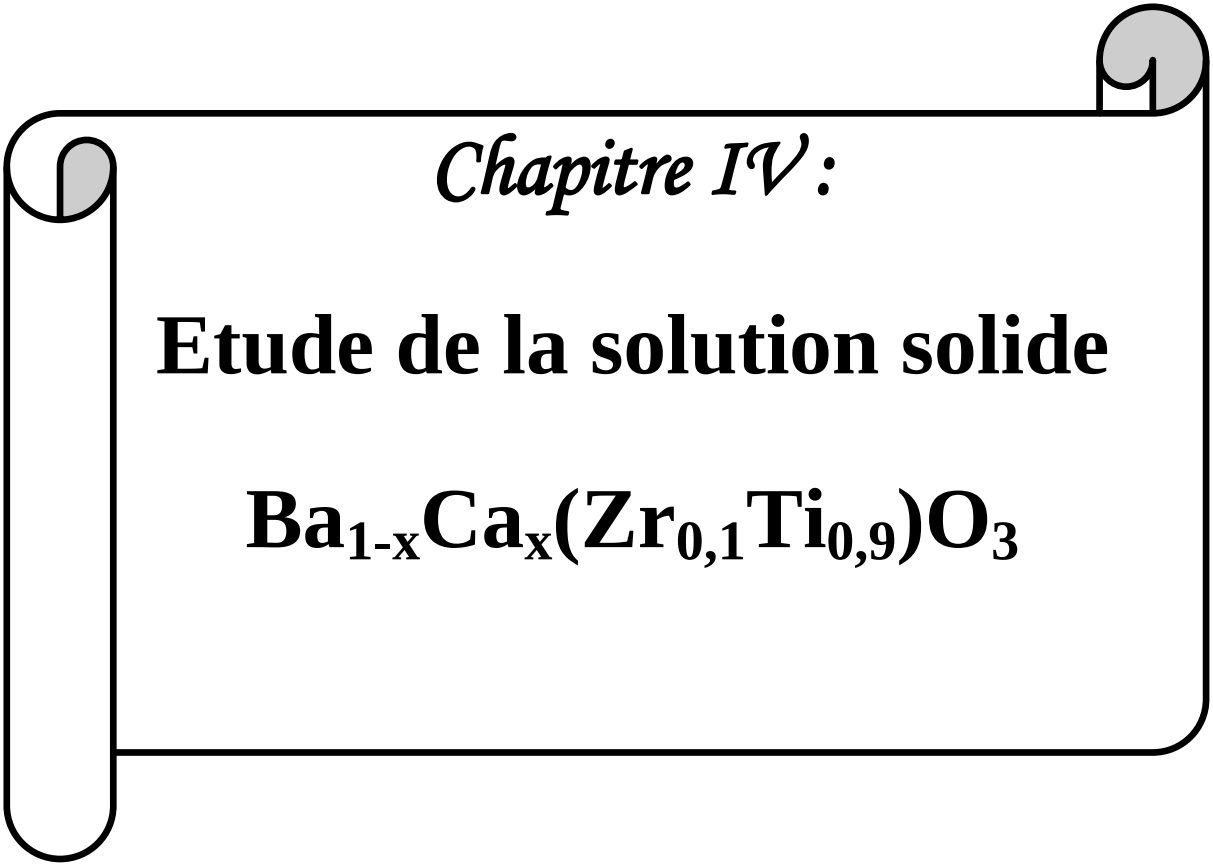
Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à une étude comparative des propriétés physiques des céramiques BT et BZT. Le but essentiel était de voir l'influence de la présence de l'élément Zr sur les propriétés structurales et physiques, notamment électrocalorique, de BaTiO₃. Nos conclusions peuvent être résumées dans les points suivants :

- De point de vue propriétés diélectriques, le BT présente un maximum de permittivité de l'ordre de 5700 à la température de transition ferro-paraélectrique $T_{F-P} = 416$ K, alors que le BZT présente un maximum de permittivité de l'ordre de 8300 à $T_{F-P} = 363$ K.
- De point de vue propriétés électrocaloriques, BZT présente un coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E = 0,21$ K.mm/kV) plus important que celui de BT ($\Delta T/\Delta E = 0,18$ K.mm/kV) à $E = 4$ kV/cm obtenue que ce soit par mesure de P-E ou par mesure de $i = f(T)$.
- Les valeurs de la variation de la température électrocalorique ΔT de la céramique BZT déterminées à partir du courant pyroélectrique sont en bon accord avec celles déterminées à partir des cycles d'hystérésis P-E. Cela traduit l'équivalence des principes des deux techniques utilisées ainsi que le degré de l'aspect quantitative de ce paramètre.

Il ressort de cette étude que la matrice BZT est la plus appropriée pour continuer ce travail dans le but primordial est de concevoir un matériau exempt de Pb avec une réponse électrocalorique importante et cela au voisinage de la température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] Tanmoy Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1769–1780.
- [2] T. Maiti, R Guo, and A. S. Bhalla, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 122909.
- [3] J. Ravez and A. Simon, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 34 (1997) 1199–1209.
- [4] D. Hennings, A. Schnell, and G. Simon, J. Am.Ceram. Soc., 65 (1982) 539–44.
- [5] Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys., 92 (2002) 1489–93.
- [6] R. C. Kell and N. J. Hellicar, Acustica., 6 (1956) 235–8.
- [7] R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, and J. Ravez, Eur. Phys. J. B, 9 (1999) 599–604.
- [8] A. Simon, J. Ravez, and M.Maglione, J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004) 963–70.
- [9] Roisnel, T. Rodriguez-Carvajal, J. Mater. Sci. Forum, 378-381 (2001) 118-123.
- [10] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals Pergamon, New York, 1962.
- [11] C. J. Johnson, Appl. Phys. Lett., 7 (1965) 221.
- [12] C. M.Yagnik, J. P Canner, R.Gerson, W. J. James, J. Appl. Phys., 40 (1969) 4713.
- [13] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur, Science 311, (2006) 1270.
- [14] G. Singh, V.S. Tiwari and P.K. Gupta, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 202903.
- [15] Xijie Jianga, Laihui Luo, Baoyin Wang, Weiping Li, Hongbing Chen, Ceramics International 40 (2014) 2627-2634
- [16] Kumar Upadhyay et al, App.Phy.Lett. 105 (2014) 112907.
- [17] B. Asbani, J-L. Dellis, Y. Gagou, H. Kaddoussi, A. Lahmar, M. Amjoud, D. Mezzane, Z. Kutnjak, M. El Marssi, EPL. 111 (2015) 57008.
- [18] M.E. Lines and A.M. Glass (*Principles and applications of ferroelectrics and related materials*), Oxford 1977).
- [19] Marco Deluca et al. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 3551–3566.
- [20] P. S. Dobal and R. S. Katiyar, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 405–423.
- [21] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo et al, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8085.
- [22] C.E. Ciomaga and R. Calderone, 8 (2006) 944.
- [23] Sawyer C. B. and Tower C. H., Phys. Rev. 35 (1930) 269.
- [24] Cristina Elena Ciomaga Maria T. Buscaglia, Massimo Viviani, Vincenzo Buscaglia, Liliana Mitoseriu, Paolo Nanni and Carmen Galassi. Processing and Application of Ceramics 3 (2009) 51–57.
- [25] Motoi Nagasawa, Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, and Tooru Atake. Physical Review B 74, (2006)132101.
- [26] H. Chen, T.-L. Ren, X.-M. Wu, Y. Yang, L.-T. Liu, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 182902.
- [27] B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 042902.



Chapitre IV :

Etude de la solution solide



I. Introduction

Nous avons rapporté dans le chapitre précédent que le système $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ présente un grand intérêt pour ses propriétés spécifiques: une température de Curie modulable par la variation du taux de Zr^{4+} incorporé, une dépendance au champ électrique de la permittivité diélectrique, ainsi qu'un changement de comportement ferroélectrique le long de la solution solide. C'est ainsi que de nombreux auteurs avaient envisagé d'étudier l'influence de divers types de substitutions sur les propriétés physiques de ce système telles que les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et plus particulièrement l'effet électrocalorique [1].

Le remplacement progressif du barium par le calcium s'est avéré très efficace pour l'amélioration des effets piézoélectrique et électrocalorique dans ce système. L'analyse fine des travaux antérieurs a révélé une grande corrélation entre la structure cristalline et la réponse électrocalorique. En effet, l'existence des transitions de phase multiples est susceptible d'amplifier l'EEC, car une telle complexité structurale peut engendrer une grande variation d'entropie [2,3]. Liu *et al.* (**Figure IV. 1(a)**) [4] furent les premiers à avoir étudié le diagramme de phase du système $x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)-(1-x)\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$. Deux transitions de phases ont été mises en évidence pour la composition $x = 5\%$, avec la présence d'un point triple où les trois phases rhomboédrique, quadratique et cubique coexistent.

Quatre ans plus tard, Keeble *et al.* [5] ont réexaminé le diagramme de phase du même système et ils ont mis en évidence une nouvelle phase orthorhombique intermédiaire au-delà de la composition $x = 5\%$, comme on peut le constater dans le diagramme représenté sur la **Figure IV. 1(b)**.

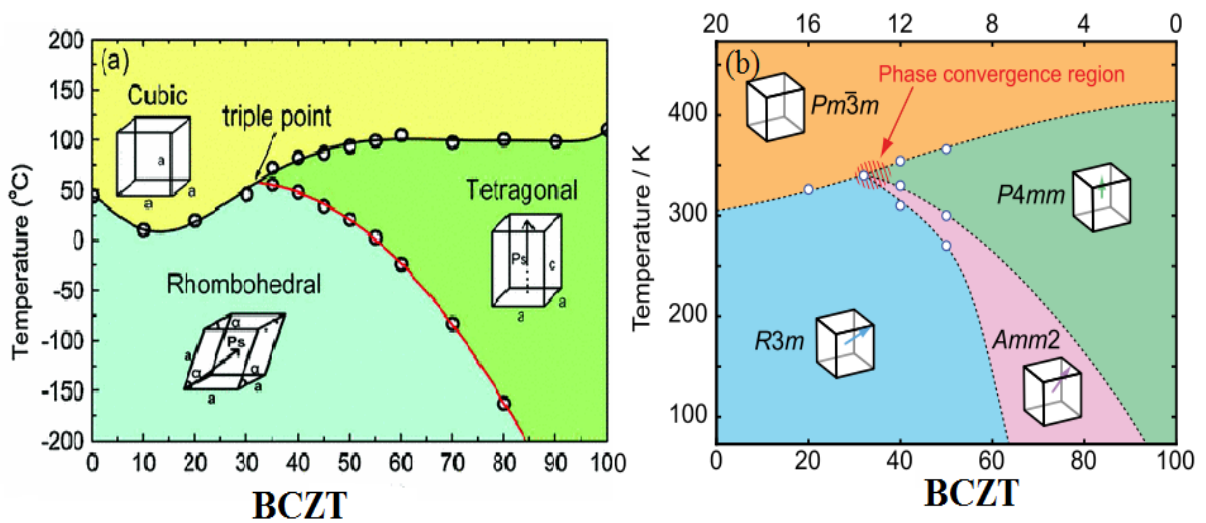


Figure IV. 1: Diagramme de phase de BCZT rapporté par: (a) Liu et al. [4]; (b) Keeble et al. [5].

Pour le système $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,05}Ti_{0,95})O_3$, Singh *et al.* [6] ont établi le diagramme de phase à partir des positions des températures de transition lors des mesures diélectriques. Comme le montre la **Figure IV. 2**, une légère augmentation de la température de transition cubique-tétraгонаle (C-T) avec l'augmentation de la quantité de calcium. Ceci a été attribué à l'augmentation de la polarisabilité atomique de l'ion calcium qui stabilise l'octaèdre d'oxygène déformé à haute température. En revanche, les températures de transition tétraгонаle-orthorhombique (T_{T-O}) et orthorhombique- rhomboédrique (T_{O-R}) diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation du taux de calcium.

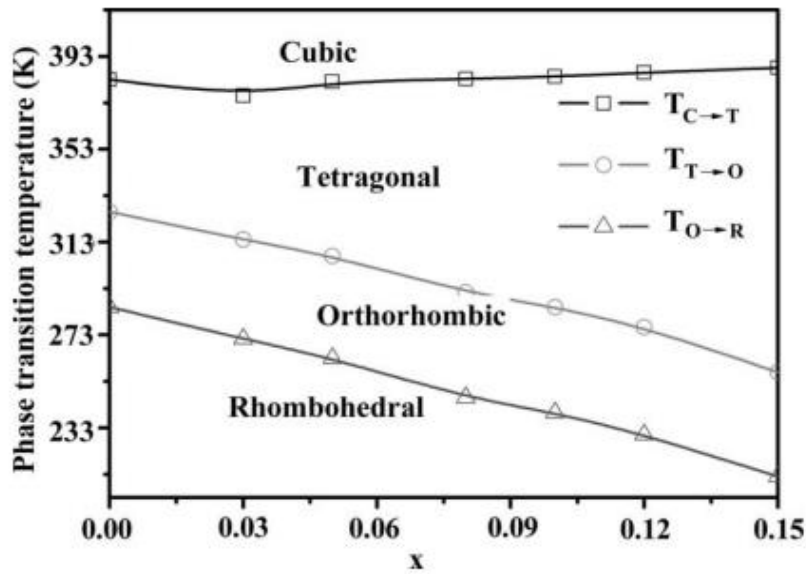
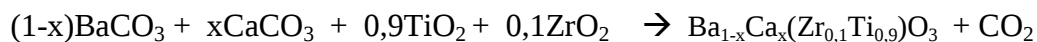


Figure IV. 2: Diagramme de phase du système $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,05}Ti_{0,95})O_3$ (BCZT) rapporté par Singh *et al.* [6].

Dans le cas de la solution solide $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ (BCZT) faisant l'objet du présent travail, Fu *et al.* [7] ont essayé de déterminer le diagramme de phase associée en se basant seulement sur les mesures diélectriques. A notre connaissance aucune étude structurale en fonction de la température n'a été reportée pour ce système. C'est ainsi qu'il nous apparut plus judicieux de compléter notre étude par l'affinement de la structure sur poudres afin de disposer des données structurales fiables nous permettant d'évaluer l'effet de l'insertion du Calcium sur le changement structural en l'occurrence les propriétés physiques et plus particulièrement l'EEC.

II. Caractérisation de la solution solide de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (xBCZT)

Toutes les compositions étudiées dans ce chapitre sont préparées par la réaction à l'état solide, décrite dans le *chapitre II* selon l'équation de la réaction suivante :



Un mélange stœchiométrique de précurseurs a subi un broyage puis un traitement thermique à 1150°C pendant 12h. La poudre calcinée est ensuite broyée et mise sous forme de pastilles. Les pastilles ainsi préparées ont subi un deuxième traitement thermique à 1420°C pendant 2 heures.

II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur les céramiques de composition 5, 10, 15 et 20% de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (xBCZT) à des grossissements compris entre x1200 et x3000. L'analyse des micrographies représentées sur la **Figure IV. 3** a permis de comparer les différentes microstructures obtenues. Comme le montre les images, pour une substitution faible en calcium, inférieure ou égale à 10%, les céramiques semblent bien denses et les grains bien soudés entre eux. Cependant, un clair détachement des grains est observé en examinant la microstructure de la composition 15BCZT, signature du début de changement microstructurale. Sur le cliché de microscopie électronique de la composition 20BCZT, riche en calcium, des grains tridimensionnels sont observés avec des formes géométriques différentes, interposés les uns sur les autres en laissant apparaître une porosité intergranulaire. La microstructure a totalement changée. Cette évolution dans la microstructure de la céramique peut nous renseigner sur la limite de substitution que nous pourrions introduire dans ce système.

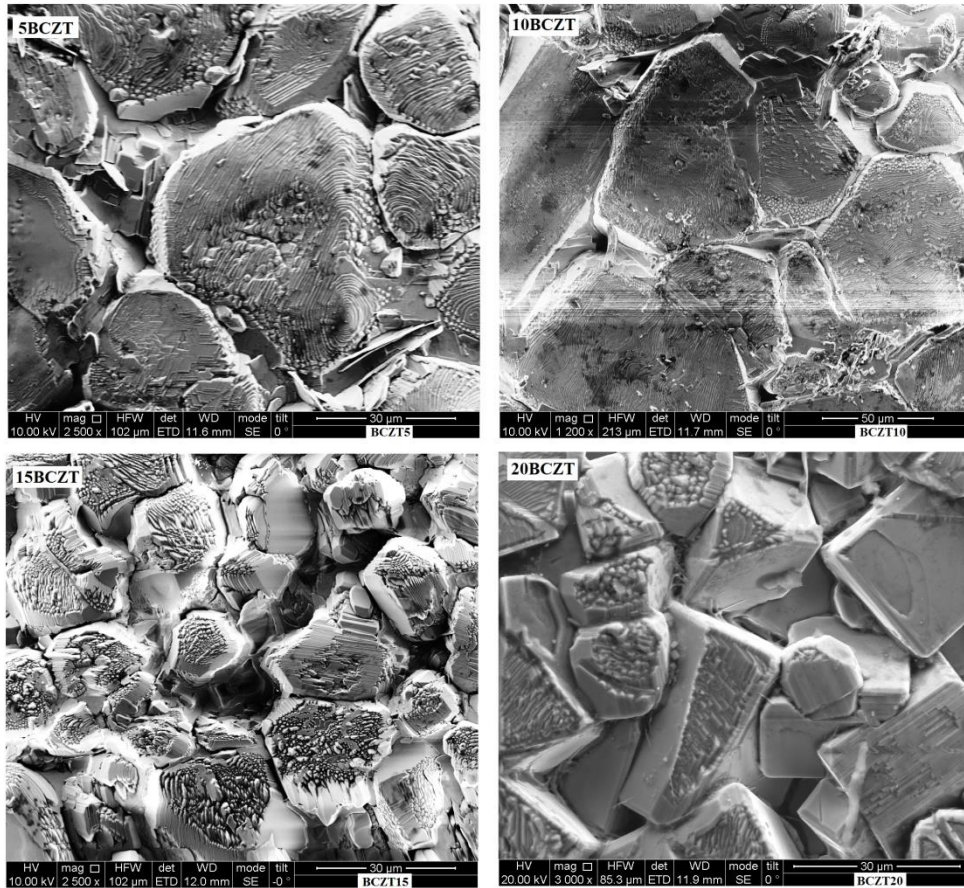


Figure IV. 3: Micrographies de la surface des céramiques de $x\text{BCZT}$ ($x=5, 10, 15$ et 20%).

II.2 Analyse par diffraction de rayons X

II.2 .1 Analyse à la température ambiante

La **Figure IV. 6** représente les diffractogrammes X de la solution solide $x\text{BCZT}$ à la température ambiante. Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre $\theta/2\theta$ (Bruker D8) à anticathode de cuivre (doublet $K\alpha$ du cuivre: $\lambda K\alpha_1=1,540360 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2=1,544399 \text{ \AA}$) et avec un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . Les réflexions obtenues ont été indexées par isotopie à la phase mère.

L'analyse des diffractogrammes X, obtenus a permis de mettre en évidence une solution solide continue sur l'étendue de composition $0 \leq x \leq 20\%$. Cela est clairement visible par le déplacement de la position de la réflexion (211) comme le montre la **Figure IV. 6(b)**.

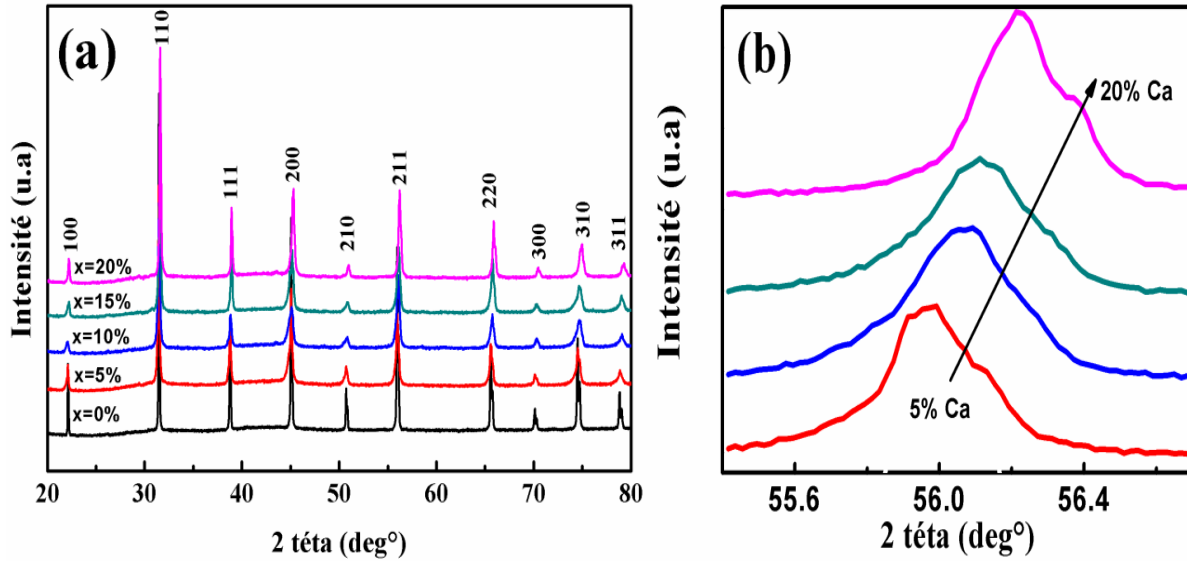


Figure IV. 6: Diffractogrammes X des composés de la solution solide $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ à la température ambiante.

La substitution de l'élément Ba^{2+} par l'élément Ca^{2+} ayant un rayon ionique plus petit (1,61 Å et 1,34 Å respectivement [9]) conduit à une diminution des paramètres cristallins de la maille, par conséquent le déplacement des positions des réflexions vers les hauts angles (2θ) avec l'augmentation du taux de calcium. En outre, cette substitution a conduit à l'élargissement asymétrique des raies, probablement à cause du désordre cationique créé par l'incorporation du Calcium. La contribution de la raie $K\alpha_2$ peut également expliquer cet élargissement [6]. Pour avoir une idée sur l'évolution des paramètres cristallins, nous avons entrepris un ajustement de profil en utilisant le programme Full prof [10]. La **Figure IV. 7** montre les diffractogrammes X affinés pour les phases 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT. Notons que dans la littérature la phase BZT est de symétrie rhomboédrique avec un groupe d'espace $R3m$ à la température ambiante [11], sur cette base nous avons entrepris notre affinement des paramètres cristallins des phases préparées. Nous avons pu obtenir un facteur d'accord satisfaisant pour l'affinement des phases 5BCZT, 10BCZT et 15BCZT dans le groupe d'espace $R3m$. En revanche pour la phase 20BCZT, le bon accord est trouvé dans le groupe d'espace $Pmm2$. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux antérieurs de Fu *et al.* [7] sur le même système. Les auteurs ont reporté que la limite de la solution solide est inférieure à 20% et au voisinage de celle ci une structure orthorhombique isotype de $CaTiO_3$ peut exister.

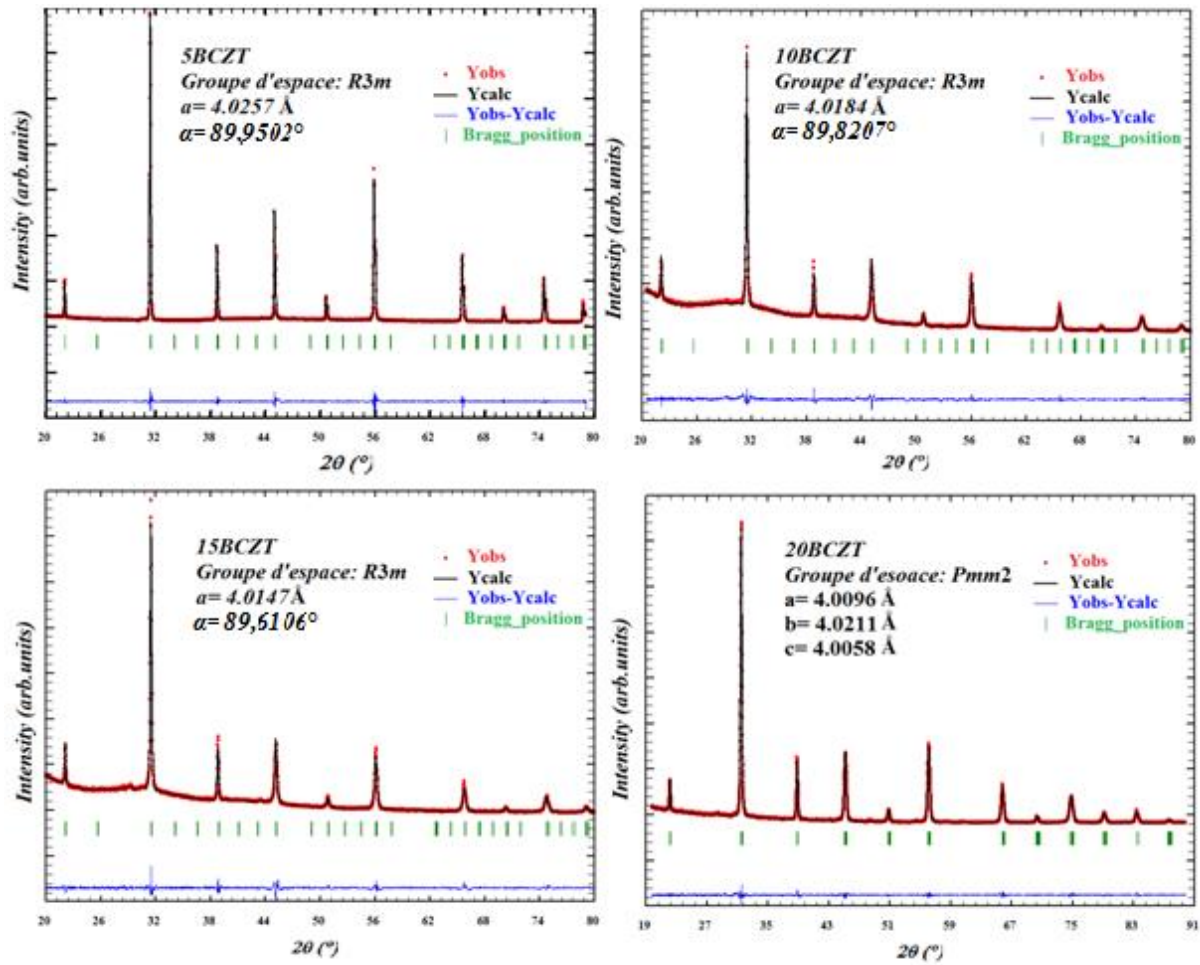


Figure IV. 7: Diffractogrammes X des compositions : 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT enregistrés à la température ambiante.

Comme on peut le déduire des paramètres cristallins obtenues après affinement à la température ambiante (**Figure IV. 7**) l'augmentation du taux de substitution de l'élément Ca dans la matrice BZT conduit à une diminution monotone du volume de la maille allant de $65,241 \text{ \AA}^3$ pour la composition 5BCZT à $64,585 \text{ \AA}^3$ pour la composition 20BCZT comme le montre la **Figure IV. 8**. Ce résultat corrobore le déplacement des positions des raies de diffractions vers les hauts angles (2θ) avec l'augmentation du taux de calcium.

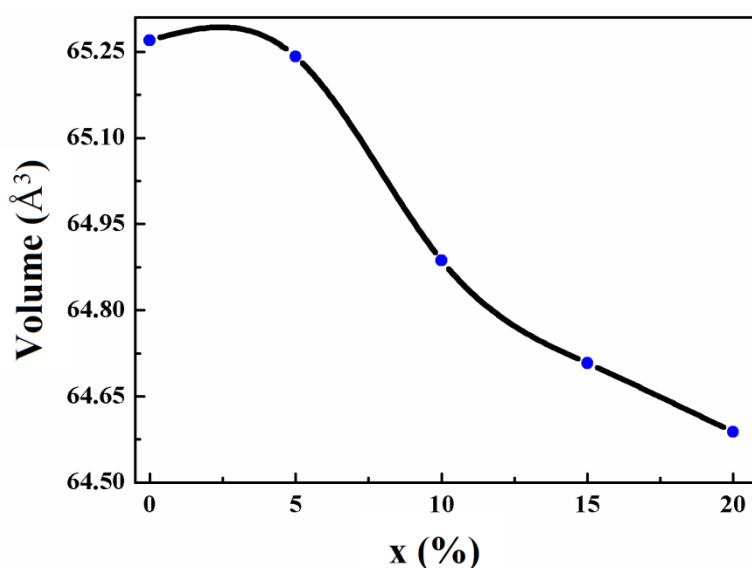


Figure IV. 8: Variation du volume en fonction de la composition à la température ambiante.

II.2.2 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante

Afin de compléter l'étude structurale sur ce système, nous l'avons analysé par spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman constitue un outil non destructif ainsi un moyen fiable pour suivre l'évolution de la symétrie. C'est une technique très sensible à n'importe quel changement dans la structure. Pour cette solution solide, l'étude de l'évolution des spectres Raman a été réalisée en utilisant la longueur d'onde 514,5 nm de l'argon en utilisant deux spectromètres *HORIBA JOBIN YVON* de types *T64000* et *HR 800*.

Les spectres Raman mesurés à la température ambiante en fonction de la composition présentés sur la **Figure IV. 8** montre quelques évolutions remarquables en fonction du taux de substitution par rapport à la phase mère 10%BZT [12]. Toutes les bandes à basse fréquence s'élargissent et se décalent (shift) vers les basses fréquences avec l'introduction de Ca^{2+} dans la matrice de BZT traduisant le désordre créé par cette substitution. Ce décalage continu de ces bandes vers les basses fréquences peut être expliqué par le déplacement de Ba (Ca) et/ou à la distorsion des octaèdres d'oxygène. Le changement le plus marquant dans cette étude est la diminution progressive de l'intensité de la troisième bande A_1 vers 260 cm^{-1} pour disparaître totalement à partir de $x = 20\%$. La disparition de cette bande à partir de cette composition confirme sans aucun doute le changement de la symétrie. Rappelons que nous avons trouvés à partir de diffraction de rayons X que les compositions 5BCZT, 10BCZT et 15BCZT cristallisent dans une symétrie rhomboédrique alors que la composition 20BCZT cristallise dans une symétrie orthorhombique. D'où un bon accord entre les techniques de

caractérisation. Le *tableau IV.1* regroupe les différentes positions des modes de la solution solide BCZT.

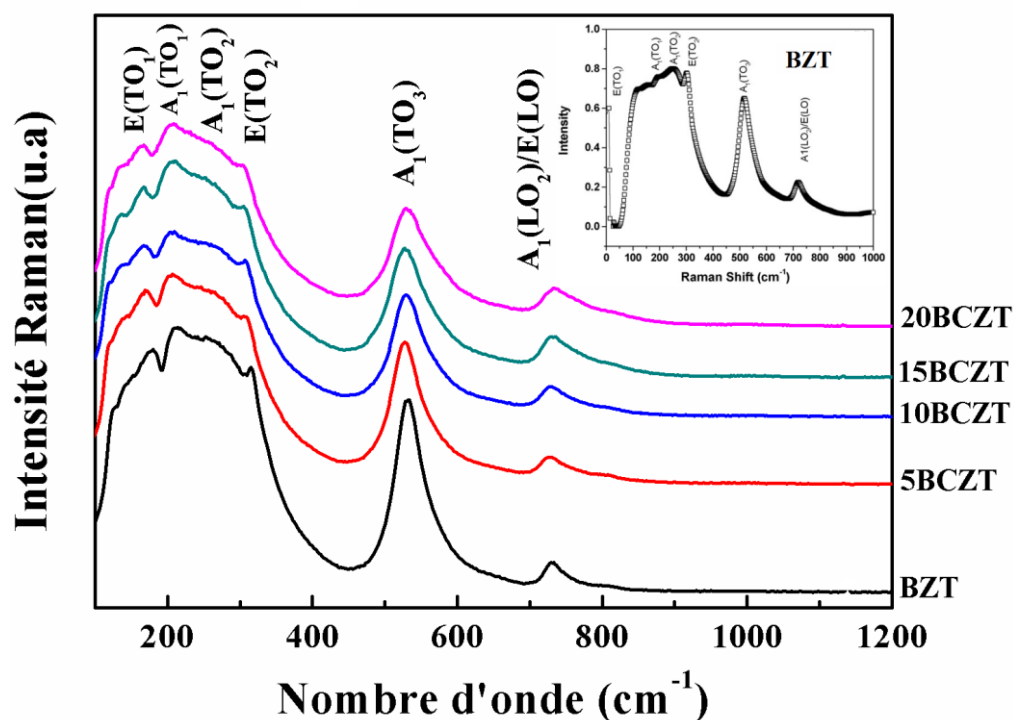


Figure IV. 8: Evolution de spectre Raman de la solution solide BCZT à la température ambiante en fonction de la composition (l'encart présente le spectre Raman déduit des travaux de Moura et al. [12]).

Tableau IV.1 : les positions des différents modes du système BCZT.

Matériau	Position des modes (cm^{-1})					
	E(TO ₁)	A ₁ (TO ₁)	A ₁ (TO ₂)	E(TO ₂)	A ₁ (TO ₃)	A ₁ (LO ₂)/E(LO)
BZT [12]	160*	200*	260*	303*	520*	720*
BZT	178	211	263	315	533	730
5BCZT	171	209	261	309	528	730
10BCZT	168	203	259	308	528	729
15BCZT	166	203	255	307	527	729
15BCZT [13]	150*	210*		315*	520*	720*
20BCZT	165	202		305	527	728

* : les modes avec Astérix sont reportés dans les références 12 (pour BZT) et 13 (pour 15BCZT).

II.2.3 Analyse radiocristallographique en fonction de la température

Dans cette partie nous nous sommes limités à l'investigation sur les deux phases 5BCZT et 20BCZT. Ce choix est justifié par le fait que la première phase à un taux faible en Calcium alors que la deuxième en est riche. En plus, les deux phases cristallisent dans des symétries différentes. Il faudrait donc s'attendre à des changements structuraux plus au moins différents. Notre objectif est de suivre ces transformations structurales en fonction de la température pour pouvoir conclure ou non sur leur effet électrocalorique.

a) Cas de la phase 5BCZT

La **Figure IV. 9** représente le diffractogramme X en fonction de la température de la phase polycristalline 5BCZT. L'indexation des raies de diffraction a été effectuée au moyen du logiciel Dicvol [14]. Les positions des 10 premières raies ont été utilisées comme données d'entrée, avec une erreur absolue maximale de $0,01^\circ$ (2θ). Les résultats ont été ensuite affinés par la méthode Rietveld.

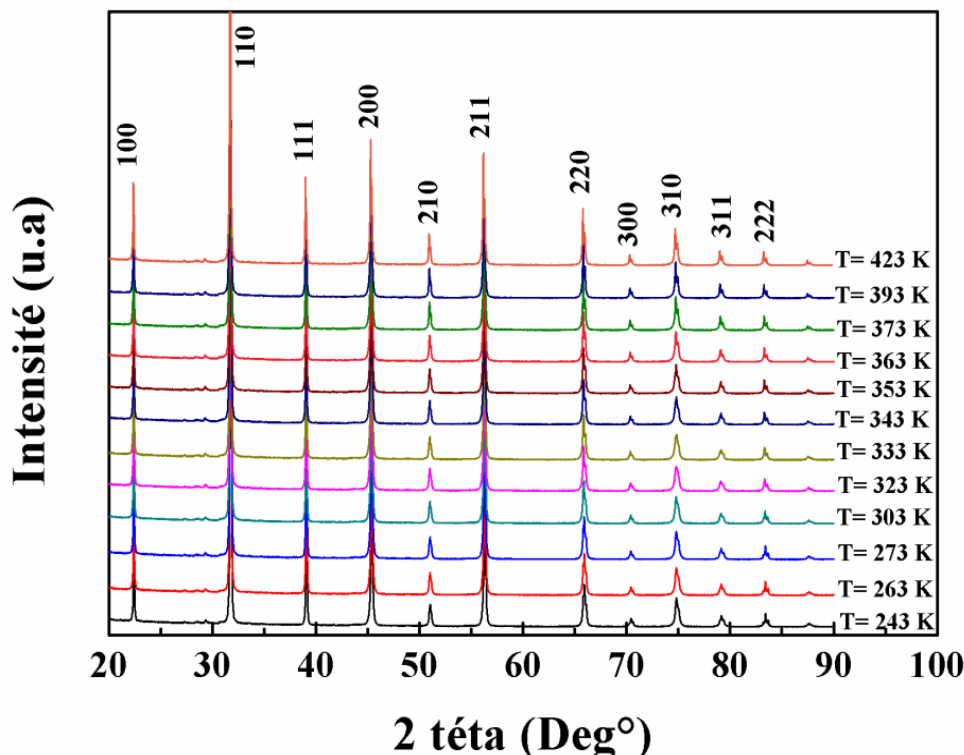


Figure IV. 9: Diffractogrammes X du composé $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ enregistrés à différentes températures.

Les diffractogrammes X ont été affinés successivement dans une symétrie cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ pour les températures supérieures à 360 K et à une symétrie quadratique de groupe d'espace $P4mm$ dans l'intervalle de températures ($360 \leq T \leq 340$ K). Ainsi, dans la

plage de température de [340-320 K] le calcul a été effectué dans la symétrie orthorhombique de groupe d'espace $Pmm2$, avec satisfaction. Le calcul des paramètres de maille a montré un changement de pente vers 303 K, ce qui pourrait indiquer un changement de phase de la symétrie orthorhombique vers la symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $R3m$, ce qui serait en bon accord avec nos mesures diélectrique et pyroélectrique où une transition de phase est observée à basse température.

La **Figure IV. 10** représente un exemple d'affinement structural de la composition 5BCZT à trois températures différentes et dans les trois types de structures différentes: cubique, quadratique et orthorhombique. Les profils ont été décrits par la fonction de type pseudo-Voigt. Ainsi, les affinements des taux d'occupation de tous les atomes ne montrent aucun écart significatif par rapport à leurs valeurs stœchiométriques. Les diagrammes de rayons X calculés sont quasi identiques à ceux enregistrés avec un très faible résidu.

Le *tableau IV.2* résume les différentes conditions d'affinement pour la composition 5BCZT à trois différentes températures. Dans le *tableau IV.3*, nous regroupons les positions des atomes obtenues après l'acquisition de toutes les étapes de la résolution structurale dans les symétries cubique, quadratique et orthorhombique affinées à 373, 348 et 333 K.

Nous notons ici que l'affinement structural a été entreprise en prenant comme model celui reporté par Singh *et al.* [6]. Dans ce model, les atomes $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ sont placés dans les sites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(0, 0, 0)$ respectivement et les atomes d'oxygène occupent les positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

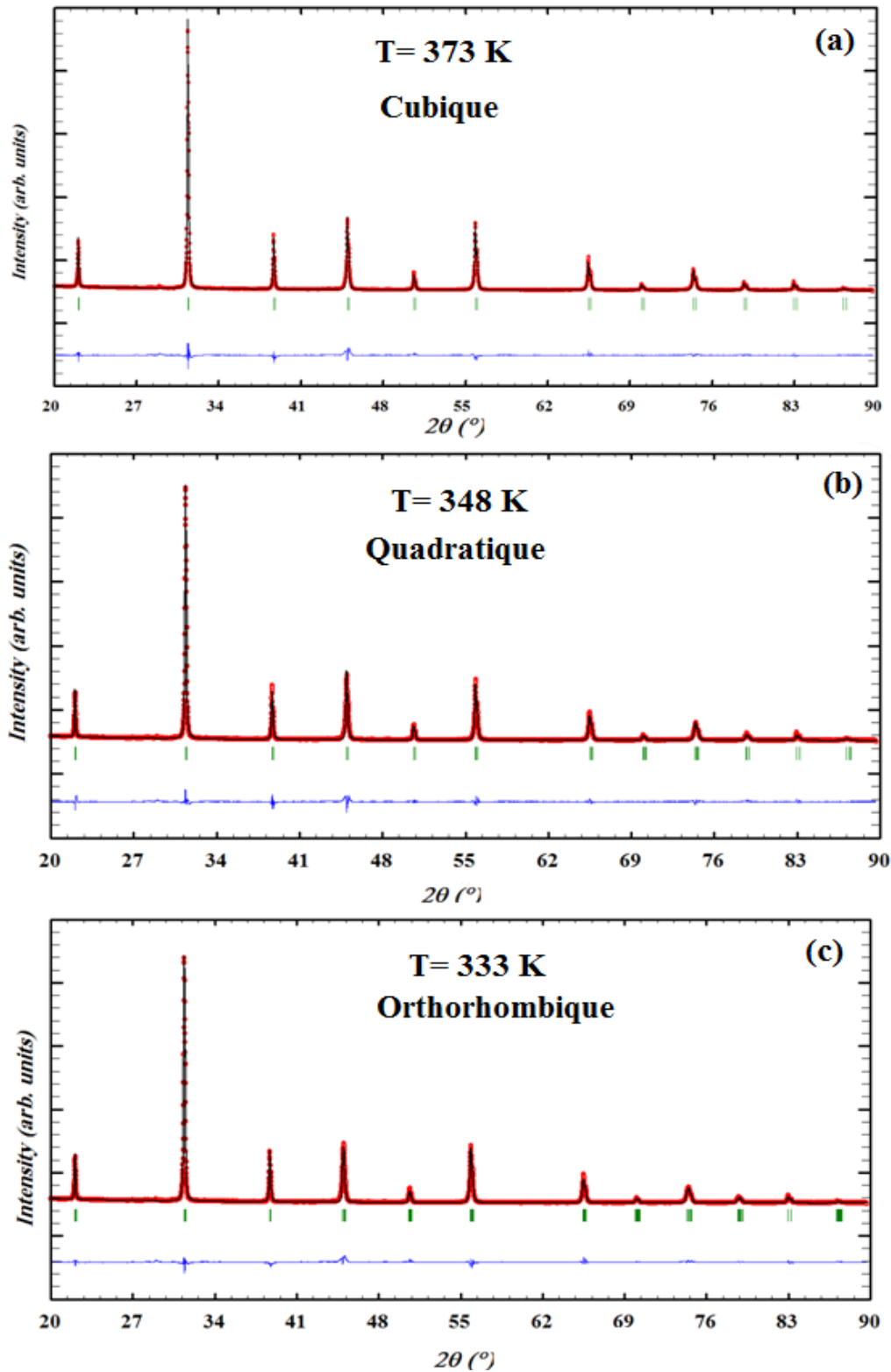


Figure IV. 10: Diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour la composition 5BCZT à trois différentes températures. Les symboles représentés par des cercles rouges illustrent les données observées et le trait plein en noir le modèle calculé. Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions des réflexions de Bragg calculées. Le résidu entre les deux diffractogrammes est représenté en bleu (courbe inférieure).

Chapitre IV : Etude de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$

Tableau IV.2: Conditions d'affinement par Rietveld de la composition 5BCZT dans les symétries cubique, quadratique et orthorhombique à 373, 348 et 333K.

Composition	T=373K	T=348K	T=333K
Longueur d'onde (Å)	$\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406$	$\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406$	$\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406$
Step scan increment ($^{\circ}2\theta$)	0,010526	0,010526	0,010526
2θ range ($^{\circ}$)	20-90	20-90	20-90
Programme	FULLPROF	FULLPROF	FULLPROF
Zero point ($^{\circ}2\theta$)	-0,0284(11)	0,0123 (16)	-0,0291(10)
Function Pseudo-Voigt $\text{PV} = \eta L + (1 - \eta) G$	$\eta = 0,7915(89)$	$\eta = 0,8646(86)$	$\eta = 0,9515(76)$
	$U = 0,0496(42)$	$U = 0,1081 (69)$	$U = 0,0623 (48)$
Caglioti parameters	$V = -0,0082(35)$	$V = -0,0274(54)$	$V = -0,0083(32)$
	$W = 0,0049(7)$	$W = 0,0083(9)$	$W = 0,0045(4)$
Nbre. de reflections	28	60	100
Nbre. de parameters affinés	20	24	26
Groupe d'espace	Pm-3m	P4mm	Pmm2
a (Å)	4,03037(11)	4,027(10)	4,03243(10)
b(Å)			4,02217(12)
c(Å)		4,0301(11)	4,02677(11)
V (Å ³)	65,468(8)	65.358(4)	65.310(7)
RF	3,72	2,25	4,25
RB	5,41	3,51	6,44
Rp	6,9	6,8	6,47
Rwp	9,46	9,43	8,75
cRp	10,9	11,1	10,02
cRwp	12,7	13	11,8

Tableau IV.3 : Coordonnées des positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes et facteurs d'occupation obtenus après affinement structurale de la composition 5BCZT.

T= 373 K (Phase cubique)

Atomes	X	Y	Z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Facteur d'occupation
Ba	0	0	0	0,652	0,95
Ca	0	0	0	0,652	0,05
Ti	0,5	0,5	0,5	0,773	0,9
Zr	0,5	0,5	0,5	0,773	0,1
O	0,5	0,5	0	1,344	3

T= 348 K (Phase Quadratique)

Atomes	X	Y	Z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Facteur d'occupation
Ba	0	0	0,1290	0,631	0,95
Ca	0	0	0,1290	0,652	0,05
Ti	0,5	0,5	0,6374	0,822	0,9
Zr	0,5	0,5	0,6374	0,822	0,1
O	0,5	0	0,7374	0,724	2
O	0,5	0,5	0,0385	0,724	1

T= 333 K (Phase orthorhombique)

Atomes	X	Y	Z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Facteur d'occupation
Ba	0	0	-0,0020	0,511	0,95
Ca	0	0	-0,0020	0,511	0,05
Ti	0,5	0,5	0,4790	0,672	0,9
Zr	0,5	0,5	0,4790	0,672	0,1
O	0,5	0	0,5310	0,494	1
O	0,5	0,5	0,0149	0,494	1
O	0	0,5	0,4700	0,494	1

La variation des paramètres cristallins de la composition 5BCZT issus de l'affinement structurale basé sur la méthode de Rietveld, dans la gamme de température étudiée, est représentée sur la **Figure IV. 11(a)**. Une diminution progressive des paramètres cristallins avec la diminution de la température est observée. Cette diminution des paramètres est vraisemblablement liée à la séquence de transition structurale: cubique- quadratique- orthorhombique - rhomboédrique. Il faut noter que dans la phase prototype BaTiO_3 , cette séquence de transition est gouvernée par le nombre de cation Ti^{4+} déplacés le long de direction pseudocubique $(111)_{\text{pc}}$ [15]. La **Figure IV. 11(b)** présente l'évolution de volume de la maille en fonction de la température et montre la discontinuité de volume dans chaque température de transition de phase.

Dans notre présent travail, l'incorporation de Zr et Ca à faible concentration ne semble pas affecter la nature de Ti^{4+} en termes d'occupation des sites et le déplacement le long de la direction $(111)_{\text{pc}}$.

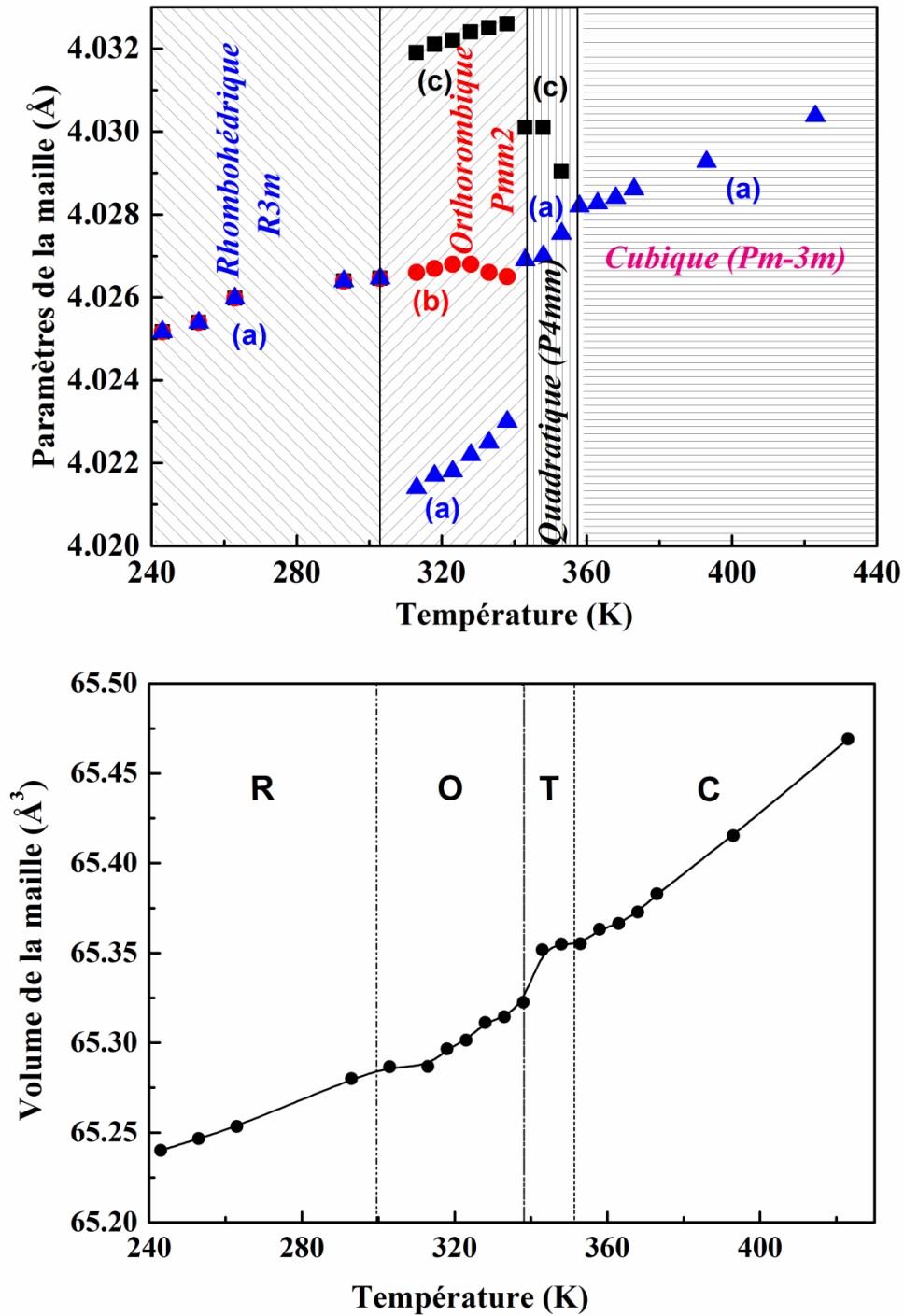


Figure IV. 11: (a) Evolution des paramètres cristallins et (b) le volume de la maille en fonction de la température pour la composition 5BCZT.

L'analyse des différentes distances interatomiques regroupées dans le *tableau IV.4*, obtenues après l'affinement de la structure de la phase $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ à 373, 348 et 333 K, montre que $(\text{Ti}/\text{Zr})^{4+}$ forme avec O^{2-} un octaèdre $(\text{Ti}/\text{Zr})\text{O}_6$ alternativement connectées dans les trois directions, alors que $(\text{Ba}/\text{Ca})^{2+}$ forme avec l'oxygène un polyèdre $\text{Ba}/\text{CaO}_{12}$.

Tableau IV.4: Distances interatomiques de la céramique 5BCZT à 373 K, 348 K et 333 K.

Symétrie	Ti/Zr-O1	Ti/Zr-O2	Ti/Zr-O3	Ba/Ca-O1	Ba/Ca-O2	Ba/Ca-O3
Cubique	6*2,015			12*2,8499		
Quadratique	4*2,001	2*2,093		4*2,601	4*2,903	4*3,002
Orthorhombique	2*2,0218	1,7143 1,8564	2*2,0165	2*2,708 2*2,998	4*2,851	2*2,817 2*2,874

a) Cas de la phase 20BCZT

Les mesures de diffraction de rayons X sur la phase polycristalline 20BCZT ont été entreprises dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la composition 5BCZT dans le but de suivre le changement structural dans cette phase riche en calcium. La **Figure IV. 12** présente le diffractogramme X en fonction de la température.

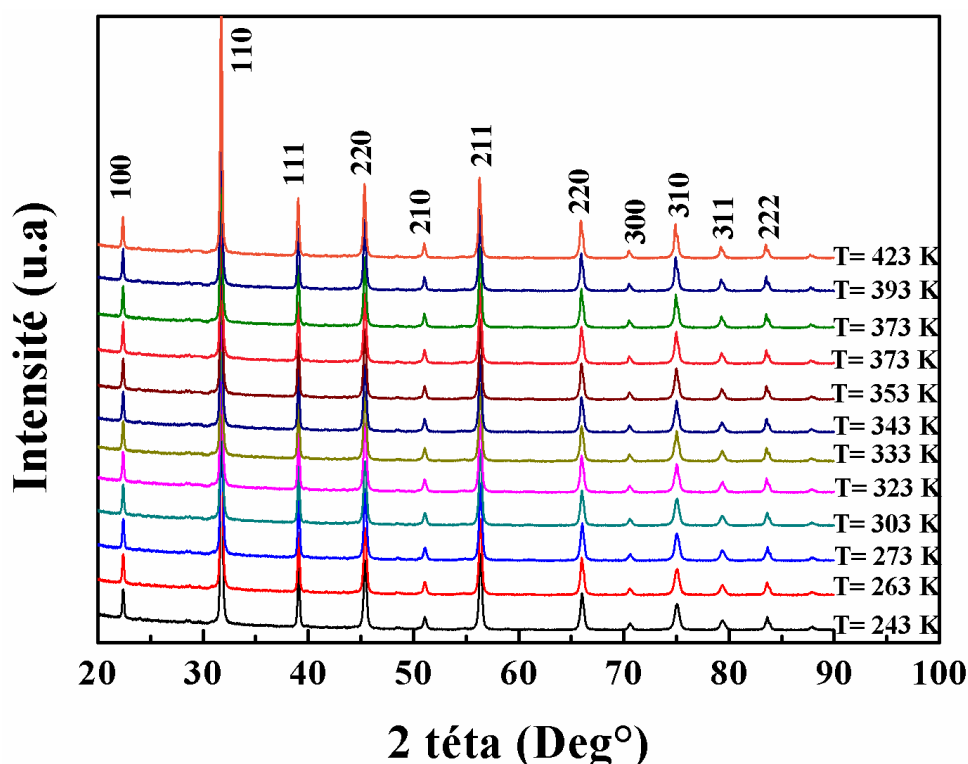


Figure IV. 12: Diffractogrammes X du composé $Ba_{0,80}Ca_{0,20}(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ enregistrés à différentes températures.

Avec une démarche similaire que celle entreprise sur la phase 5BCZT, nous avons effectué l'affinement structurale par Rietveld et nous avons pu extraire les paramètres cristallins à chaque température. La **Figure IV. 13(a) et (b)** présente l'évolution des paramètres de la maille et le volume en fonction de la température. Comme on peut le

remarquer, l'évolution des paramètres de maille montre des discontinuités laissant apparaître trois zones de symétrie structurale: orthorhombique, quadratique et cubique.

Il est intéressant de noter que cette composition ne présente pas la symétrie rhomboédrique à basse température. La corrélation à longue distance entre les atomes de titane dans les trois directions (111) est donc impossible. L'absence de cette symétrie semblerait dépendre du taux de présence du calcium dans la matrice BZT, vu qu'à une concentration de 5% en Calcium la symétrie rhomboédrique existe.

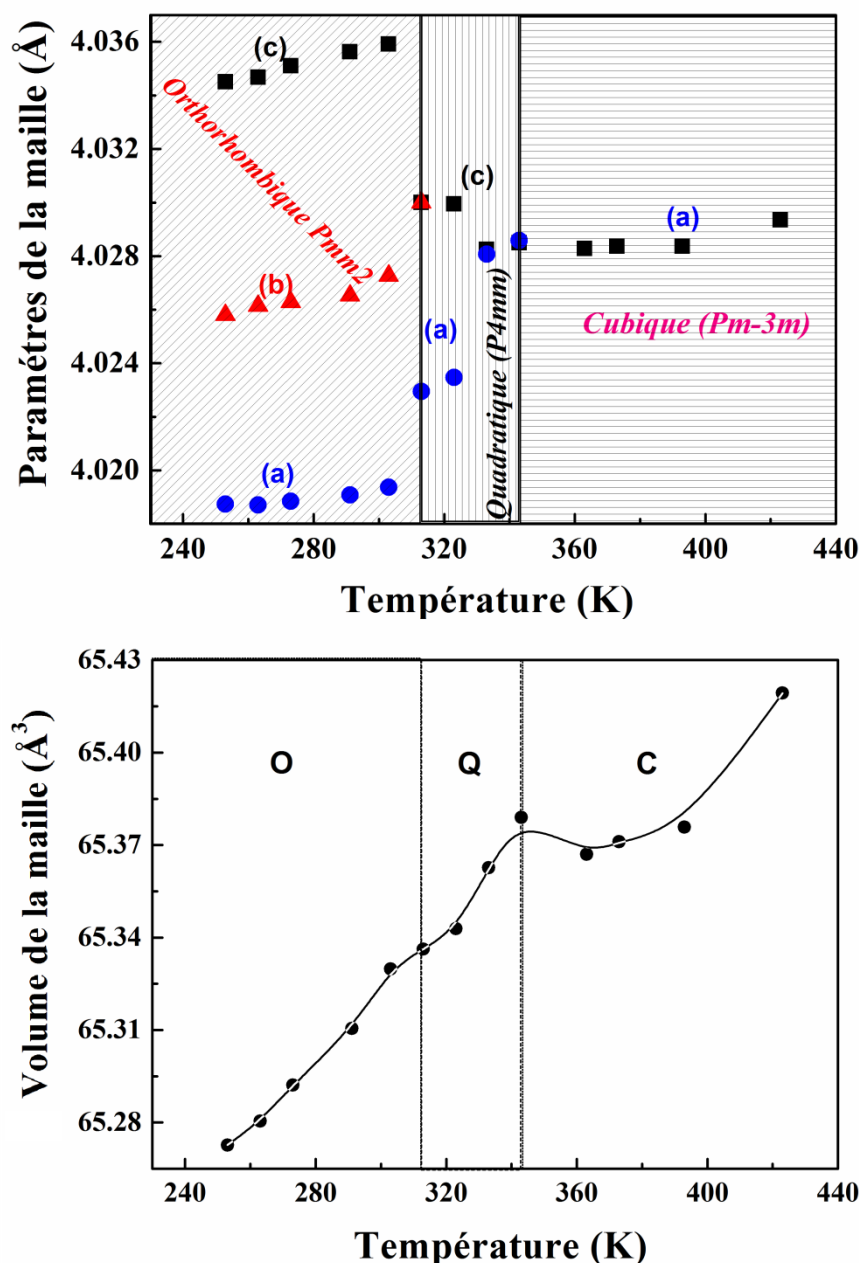


Figure IV. 13: (a) Evolution des paramètres cristallins et (b) le volume de la maille en fonction de la température pour la composition 20BCZT.

Par ailleurs, l'étude du système $x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)-(1-x)\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ reporté par Keeble *et al.* [5] montre l'existence des trois transitions pour la composition $x = 0,5$; phase qui coïncide bien avec notre composition 15BCZT, confirmant ainsi notre résultat obtenu. Cependant, la composition $x = 0,2$ de formule $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}(\text{Zr}_{0,16}\text{Ti}_{0,84})\text{O}_3$ ne montre qu'une seule transition malgré la faible concentration en Calcium. En conséquence, la présence ou l'absence des transitions dans notre système BCZT ne peut être imputé à la seule concentration de calcium. Une compétition entre l'instabilité polaire des sites A- et B- est susceptible d'influencer la réduction de nombre de Ti^{4+} déplacés le long de la direction $(111)_{\text{pc}}$ selon les travaux antérieurs de Ravel *et al.* [15].

II.3 Propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées pour différentes compositions à l'aide d'un impédancemètre SOLARTRON SI-1260 et une platine chauffante LINKAM TS600. Ces mesures ont été réalisées entre 150 et 450 K et dans une gamme de fréquence allant de 10 Hz à 1 MHz. Les faces parallèles des échantillons ont été recouvertes d'électrodes conductrices d'argent afin de former une configuration équivalente à celle d'un condensateur plan. Les valeurs des permittivités réelles (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) des céramiques étaient déduites des mesures de la capacité de l'échantillon qui s'expriment sous la forme :

$$\epsilon_r = C/C_0 \text{ avec } C_0 = \epsilon_0 S/e, \quad \text{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

La **Figure IV. 14** montre les variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la fréquence. Toutes les céramiques faisant l'objet de cette étude étaient frittées à 1420°C pour assurer une meilleure densification conduisant à une compacité maximale. Nous avons relevé des faibles pertes diélectriques et une nette diminution de la permittivité diélectrique (ϵ_r) pour toutes les compositions étudiées mais sans influence sur la température de transition. Ce comportement est celui d'un matériau ferroélectrique classique. Notons que les pertes diélectriques augmentent après la température de transition FE-PE surtout à faible fréquence, signe de présence de la conductivité électrique dans ce matériau.

L'examen des graphes obtenues nous a permis de remarquer que pour les trois compositions 5BCZT, 10BCZT et 15BCZT trois anomalies ont lieu, semblable à ce qu'on observe dans la phase BaTiO_3 [16]; alors que la composition 20BCZT ne présente que deux anomalies. Les encarts de ces figures présentent la dérivée de la permittivité diélectrique à 100 Hz en fonction de la température pour marquer bien le nombre d'anomalies et leurs

positions exactes. En se basant sur notre investigation structurale et sur les travaux antérieurs sur des systèmes équivalents, nous pouvons conclure ce qui suit:

- Le maximum de permittivité à haute température peut être attribué à une transition structurale du système cubique vers le système quadratique ($T_{\text{C-T}}$). Ce changement de symétrie est accompagné par une autre transition allant de l'état FE vers un état PE.
- La deuxième anomalie située au milieu correspond à une transition structurale de la symétrie quadratique vers la symétrie orthorhombique ($T_{\text{T-O}}$).
- La troisième anomalie d'intensité relativement faible, observée vers les basses températures, est attribuée à une transition orthorhombique –rhomboédrique ($T_{\text{O-R}}$).

Nous notons que pour la phase 20BCZT seulement les deux premières transitions ont été observées en bon accord avec notre investigation structurale et avec les travaux antérieurs [4-6].

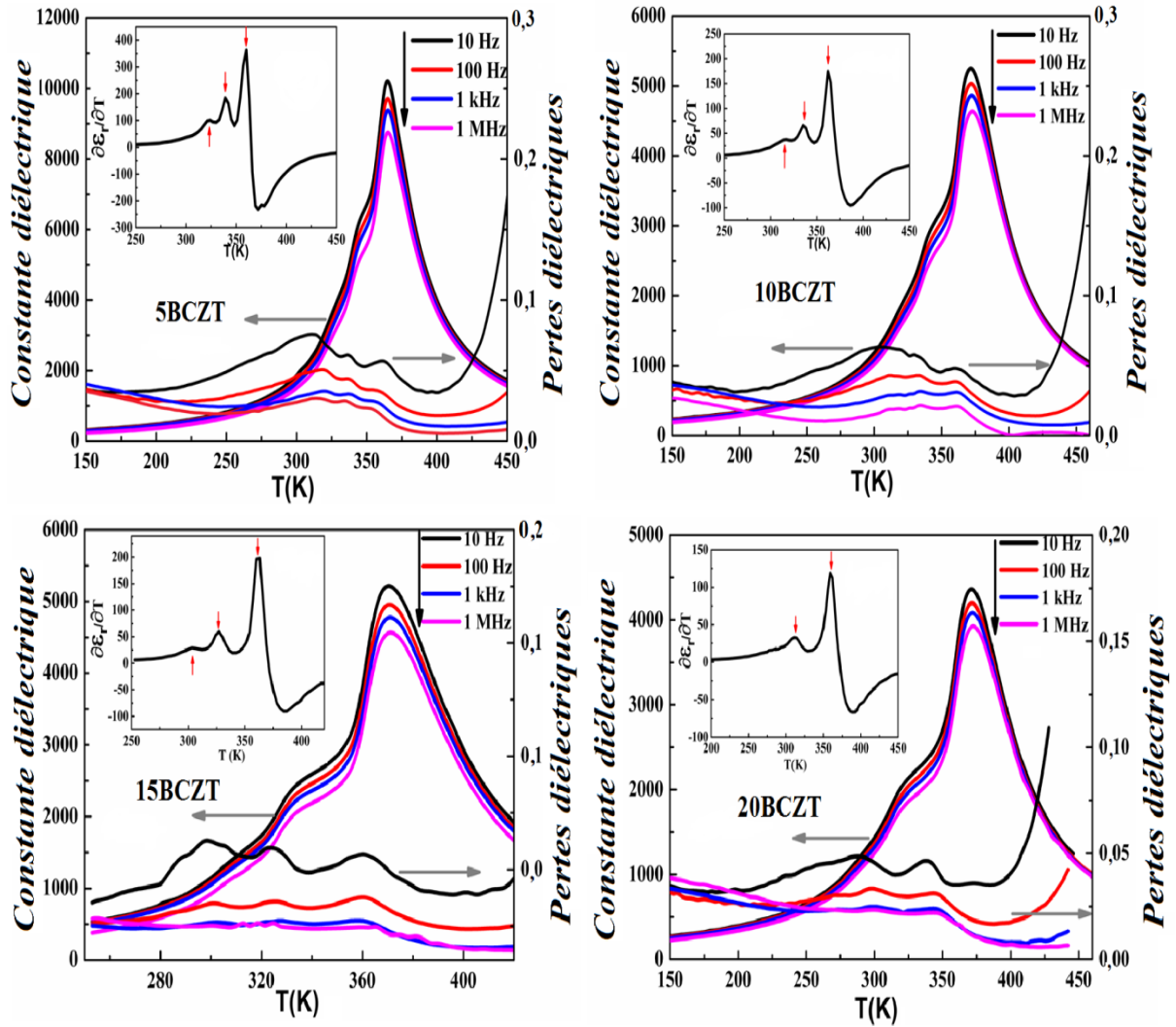


Figure IV. 14: Variations thermiques de la constante diélectrique et les pertes à différentes fréquences pour les céramiques 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT frittées à 1420°C (Les encarts présentent la dérivée de la constante diélectrique en fonction de la température).

L'examen de la **Figure IV. 15(a)** nous montre d'abord que les anomalies diélectriques associées aux trois transitions de phases: quadratique - orthorhombique - rhomboédrique ($T_{\text{T-O-R}}$) sont moins intenses que celle observées à la température de transition de phase cubique – quadratique ($T_{\text{C-T}}$). En plus, un léger déplacement de $T_{\text{C-T}}$ vers les températures les plus élevées en fonction de la composition a été relevé. C'est ainsi que la température passe de 381 K pour $x = 5\%$ à la température 388 K pour la composition $x = 15\%$. Ce faible déplacement de $T_{\text{C-T}}$ est attribué à l'augmentation de la polarisabilité atomique de l'ion Calcium [6].

Sur la **Figure IV. 15(b)** nous présentons le diagramme de phase que nous avons établi à partir des positions des anomalies de la permittivité diélectrique. Comme on peut le constater à partir de ce diagramme de phase, $T_{\text{C-T}}$ reste presque constante, alors que les deux autres températures de transitions ($T_{\text{T-O}}$) et ($T_{\text{O-R}}$) diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation du taux en calcium. Cette forte dépendance de ces deux transitions a été observé également dans le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [17].

En somme, les résultats obtenus dans cette partie des mesures diélectrique corroborent bien notre investigation structurale.

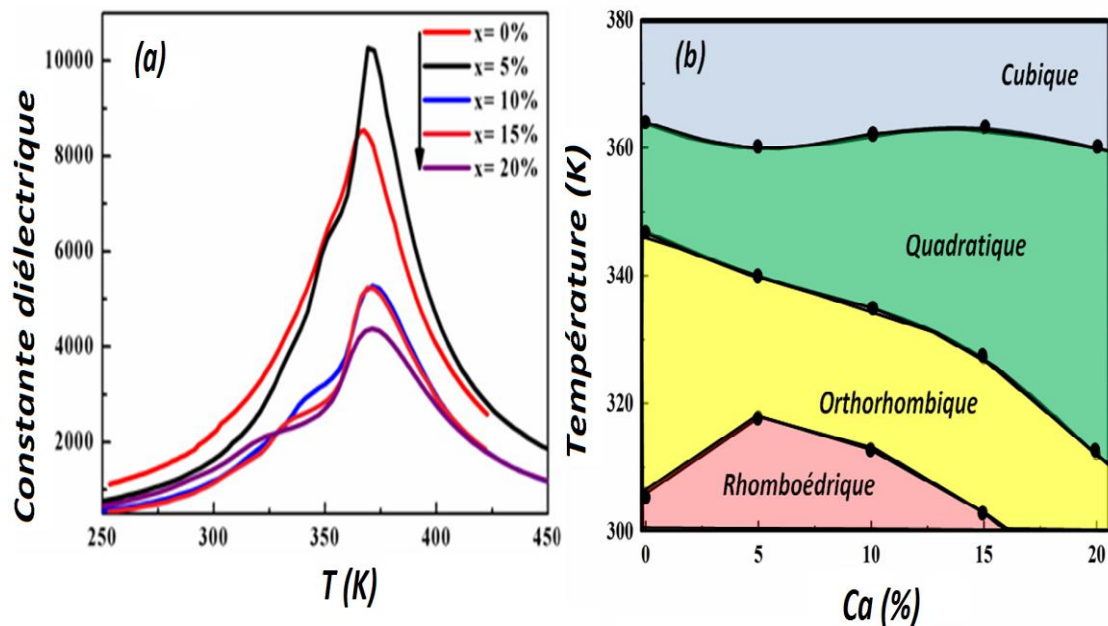


Figure IV. 15: (a) Variations thermiques de la permittivité diélectriques à 100 Hz pour les céramiques $x\text{BCZT}$ frittées à 1420°C ($x = 0, 10\%, 15\%$ et 20%), (b) Diagramme de phase du système $x\text{BCZT}$ déduit à partir des mesures diélectriques.

II.4 Propriétés ferroélectriques

La **Figure IV. 16** représente la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour les céramiques xBCZT ($x = 5, 10, 15$ et 20%). Les mesures ont été effectuées à différentes températures et à une fréquence fixe de 1Hz. Toutes les compositions présentent des cycles hystérésis P-E saturés à 273K, attestant leurs caractères ferroélectriques. Les valeurs de polarisation à saturation (P_s) relevées à cette température sont environ $9,08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; $7,26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; $6,53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $4,60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les compositions 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT, respectivement. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, les boucles d'hystérésis se rétrécissent jusqu'à obtention d'un comportement linéaire. Ce comportement est une caractéristique typique des transitions de phase ferroélectriques-paraélectriques.

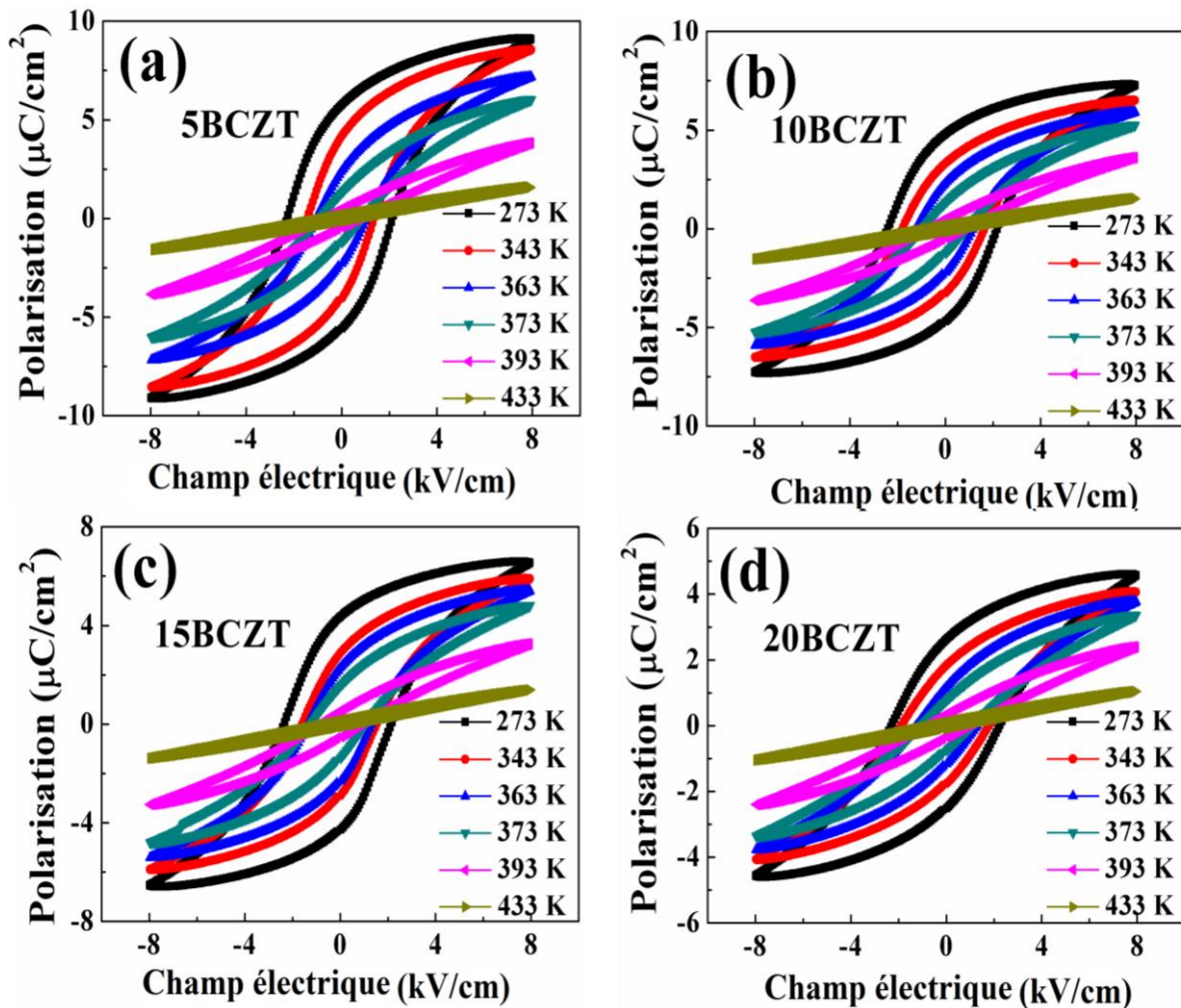


Figure IV. 16: Evolution du cycle d'hystérésis en fonction de la température pour les céramiques 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT à une fréquence $f = 1$ Hz.

La comparaison des cycles d'hystérésis à la température ambiante des céramiques faisant l'objet de cette étude est représenté sur la **Figure IV. 17**. Les caractéristiques ferroélectriques telle que la polarisation rémanente (P_r); à saturation (P_s), ainsi que le champ électrique coercitif (E_c) sont regroupés sur le *tableau IV.5*.

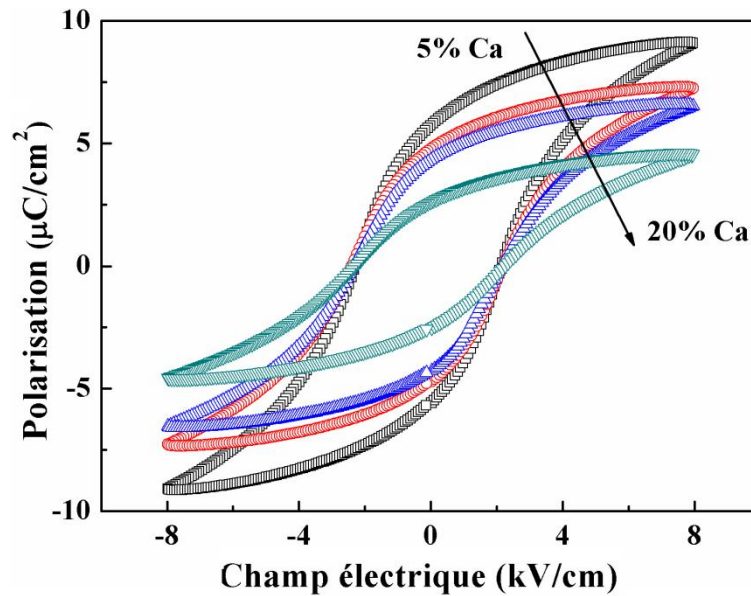


Figure IV. 17: Evolution du cycle d'hystérésis des céramiques en fonction de la composition à la température ambiante.

Tableau IV.5: Evolution des propriétés ferroélectriques de la solution solide $x\text{BCZT}$ à la température ambiante.

Composition (x)	$P_s (\mu\text{C}.\text{cm}^{-2})$	$P_r (\mu\text{C}.\text{cm}^{-2})$	$E_c (\text{kV}.\text{cm}^{-1})$
5BCZT	9,08	5,80	2,17
10BCZT	7,26	4,81	2,18
15BCZT	6,53	4,36	2,18
20BCZT	4,60	2,65	2,24

Il est très intéressant de souligner que ces résultats ne sont pas conformes à l'effet habituel attendu par la substitution d'un gros cation par un autre de taille petite. Cette différence de taille engendre souvent la rotation des octaèdres (tilting octahedra) dans les pérovskites [18]. Le maintien de la polarisation avec la substitution progressive de Ba^{2+} par

Ca^{2+} laisse supposer l'existence d'une polarisation supplémentaire de compensation. Fu *et al.* [17] en examinant le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, émettaient l'hypothèse où la polarisation de compensation est originaire du déplacement des petits ions Ca^{2+} dans les sites de Barium (Ca off-center effect). Ainsi, le déplacement des ions Ca^{2+} de leur positions initiales engendre un moment dipolaire électrique effective qui va s'associer aux dipôles créés par le déplacement de Ti^{4+} comme on peut le voir sur la **Figure IV. 18**. Des études théoriques ont été également consacrées à cette effet, elles ont montré que le déplacement de Ca^{2+} de sa position initiale stabilise l'énergie totale de la maille élémentaire dans le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [19-21].

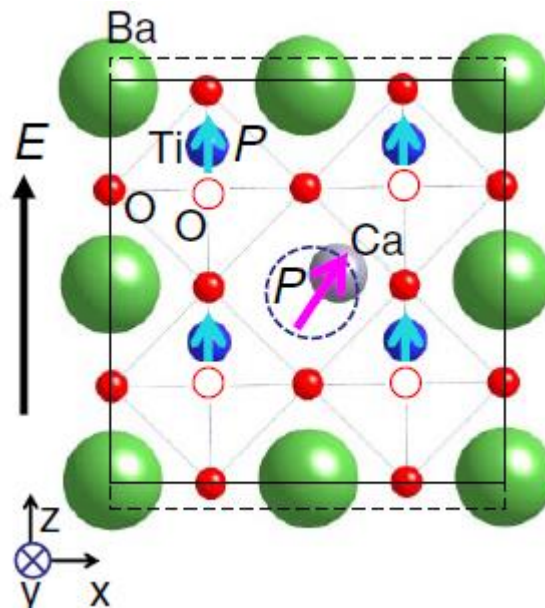


Figure IV. 18 : Schéma représentative du déplacement de Ca^{2+} de sa position initiale simultanément que le déplacement de Ti^{4+} (selon la Ref. 17). Les sphères vertes représentent les atomes du baryum, bleues le titane, grises le calcium et rouges les atomes d'oxygènes. Les cercles rouges représentent les atomes d'oxygènes situés dans un autre plan différent.

II.5 Propriétés piézoélectriques

La **Figure IV. 20** présente le coefficient piézoélectrique d_{33} mesuré à la température ambiante pour les différentes compositions. Les valeurs du coefficient piézoélectrique des compositions $x=0, 5\%, 10\%, 15\%$ et 20% sont 36, 160, 150, 139 et 85 pC/N, respectivement. Ces valeurs indiquent que le calcium a amélioré les propriétés piézoélectriques. Le coefficient piézoélectrique d_{33} du composé mère BZT est 36 pC/N, une faible incorporation de Ca ($x=0,05$), augmente considérablement d_{33} pour atteindre une valeur de l'ordre de 160 pC/N sous un champ électrique $E = 8 \text{ kV/cm}$ puis diminue avec l'augmentation de la concentration

de Ca dans BZT. Ce qui montre une très grande déformation élastique sous l'application d'un champ électrique pour cette composition. Dans d'autres travaux sur le système $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, la réponse piézoélectrique peut être liée aux grands effets de couplage électromécaniques dus à l'existence d'une phase morphotropique [7,22]. A cause de l'instabilité de l'état de polarisation, la direction de polarisation peut être facilement mise en rotation par un champ électrique externe, ce qui entraîne une forte piézoélectricité. Pisitpipathsin *et al.* [23] ont trouvés un coefficient piézoélectrique d_{33} dans le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96})\text{O}_3$ pour $x=0,03$ de l'ordre de 392 pC/N pour un champ électrique $E= 60$ kV/cm. Wei *et al.* [24] aussi sont arrivées à une valeur $d_{33}= 375$ pC/N pour $E= 40$ kV/cm pour le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ ($x=0,01$).

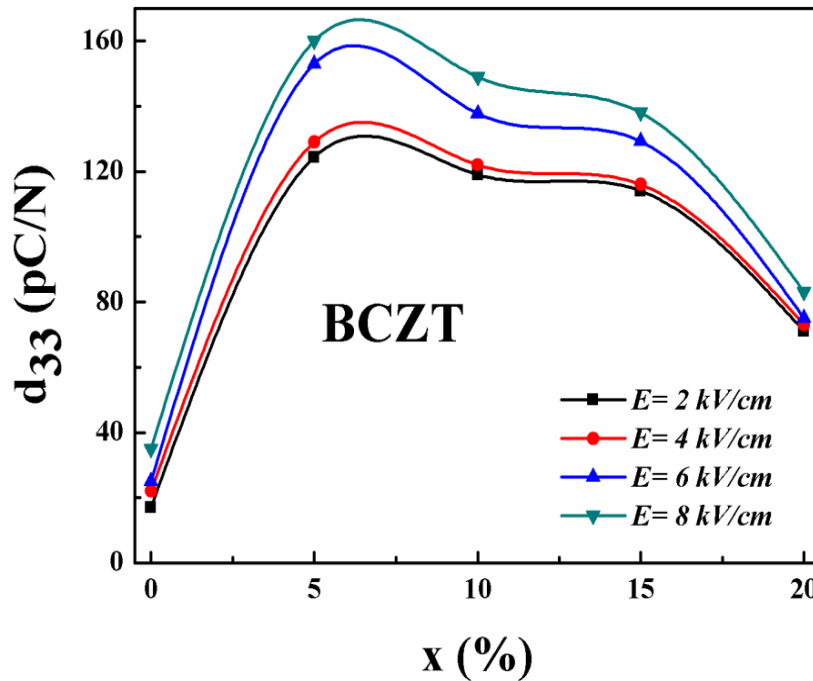


Figure IV. 20 : Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition du système BCZT mesuré après polarisation à la température ambiante.

Le coefficient piézoélectrique d_{33} le plus élevé de la céramique 5BCZT (160 pC/N) devrait être attribué à la plus haute polarisation rémanente P_r ($5,72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et au plus faible champ coercitif (214 V/mm). Pour cela, nous avons essayé de corrélérer l'effet piézoélectrique par la polarisation et le champ coercitif basé sur les mesures de cycles d'hystérésis [24,25] comme le montre la **Figure IV. 21**.

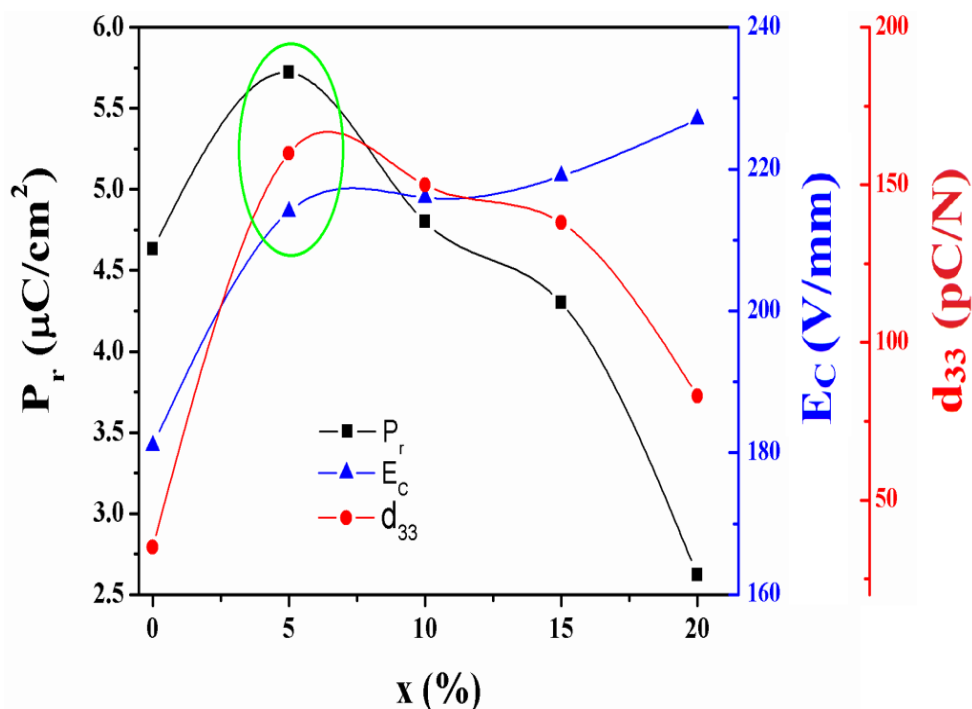


Figure IV.21 : Polarisation rémanente P_r , champ coercitif E_C et coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition du système BCZT à la température ambiante.

II.6 Propriétés calorimétriques

L'un des objectifs de ce travail est la détermination des valeurs de la chaleur spécifique nécessaires pour évaluer le changement de la température électrocalorique dans notre système BCZT. Néanmoins, elle servira aussi comme un atout supplémentaire pour confirmer les transitions de phases observées au paravent.

La **Figure IV. 22** représente la variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour le système xBCZT dans le domaine de température 315-400 K. Trois anomalies distinctes ont été observées pour 5BCZT, 10BCZT et 15BCZT (**Figure IV. 22(a)-(c)**), alors que pour la phase 20BCZT on observe que deux (**Figure IV. 22(d)**). Ces résultats calorimétriques sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction de rayons X et par mesures diélectriques.

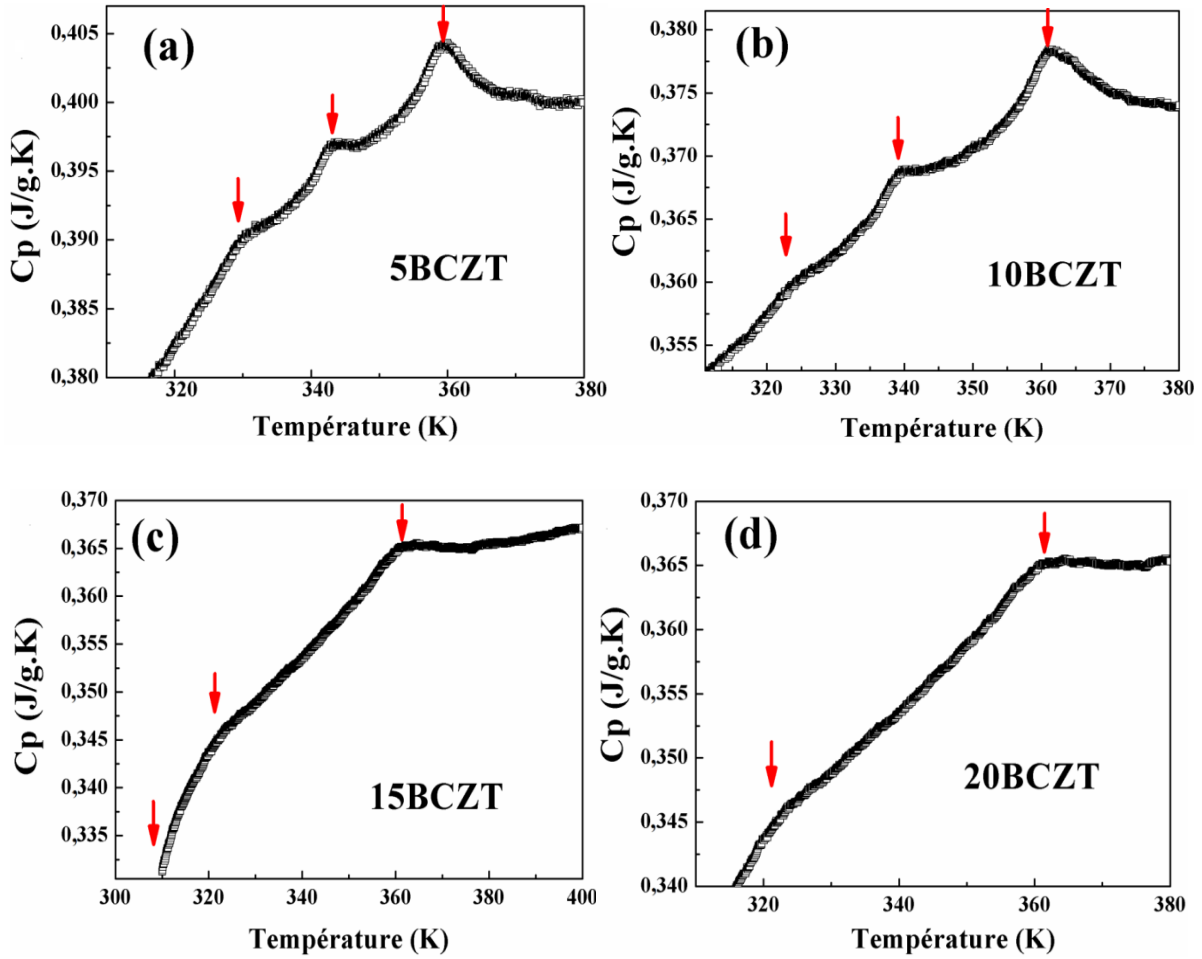


Figure IV. 22 : Variation thermique de la capacité calorifique pour les céramiques (a)5BCZT, (b)10BCZT, (c)15BCZT et (d)20BCZT.

II.7 Propriétés pyroélectrique

Les céramiques BCZT sont préalablement polarisées sous un champ électrique continu de 4 kV/cm entre 130 et 500 K avec des vitesses différentes : $r = 5$ K/min, 10 K/min, 15 K/min et 20 K/min. Après polarisation, les deux électrodes de chaque céramique ont été court-circuitées afin d'éliminer les charges d'espace.

La **Figure IV. 23** présente les variations thermiques du coefficient pyroélectrique et de la polarisation calculée (le formalisme de calcul est décrit dans le chapitre III) pour la céramique 5BCZT pour différentes vitesses de chauffe. Nous notons que toutes les courbes montrent la présence de trois anomalies, situées à $T_{R-O} = 330$ K, $T_{O-T} = 345$ K, $T_{T-C} = 370$ K correspondent aux trois températures de transitions de phases structurales R-O, O-T et T-C, mis en évidence par diffraction de rayons X, par mesures diélectriques et par mesures calorimétriques.

La valeur maximale du coefficient pyroélectrique est celle qui correspond à la température de transition R-O, elle est de l'ordre de 123 nC/cm².K. La polarisation calculée présente un palier dans chaque zone de transition de phase puis diminue progressivement jusqu'à s'annuler. Sa valeur est comprise entre 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $r = 5 \text{ K/min}$ et 8,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $r = 20 \text{ K/min}$ à $T = 300 \text{ K}$.

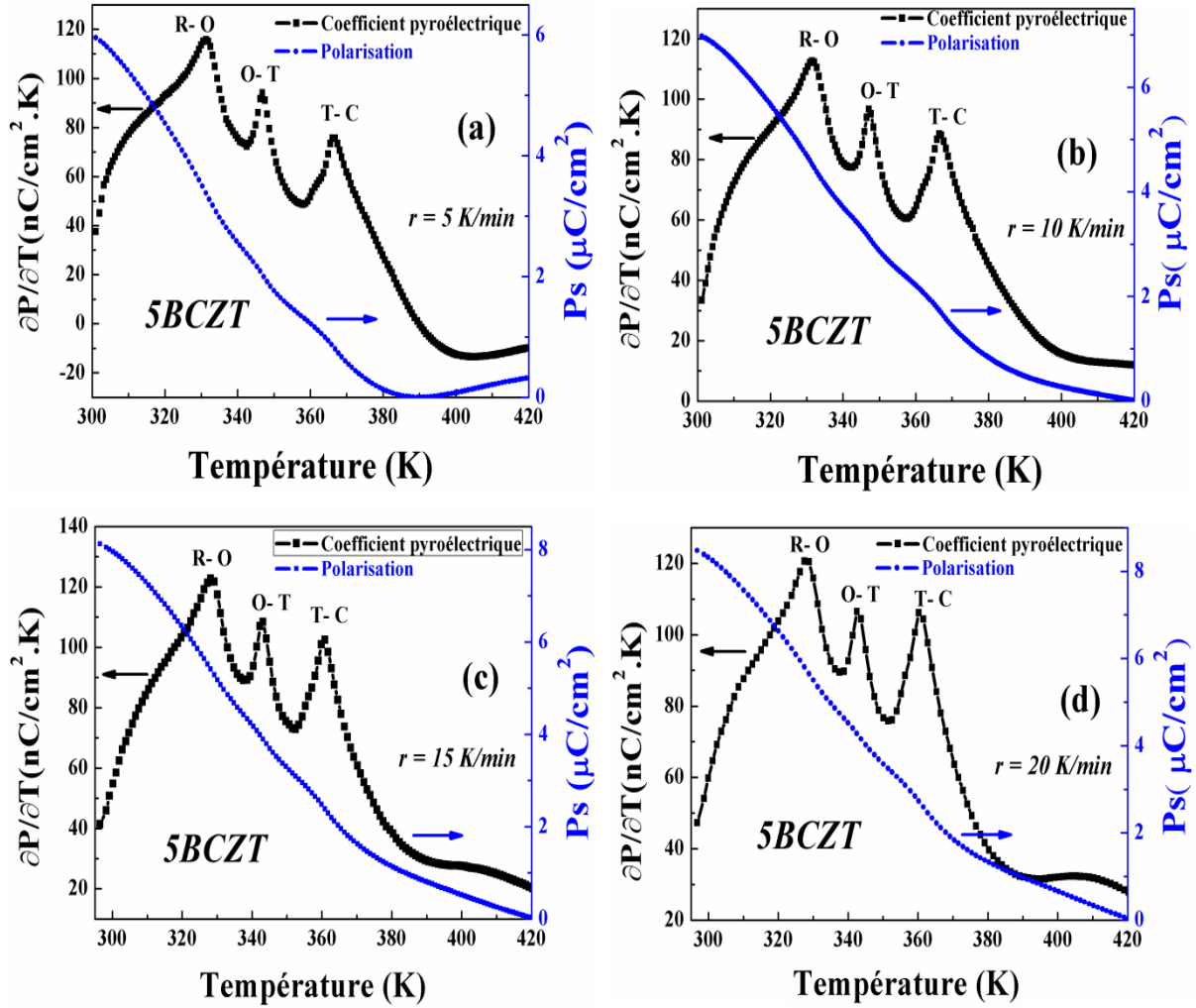


Figure IV. 23: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation calculée pour la céramique 5BCZT à différentes vitesses de chauffe : (a) $r = 5 \text{ K/min}$, (b) $r = 10 \text{ K/min}$, (c) $r = 15 \text{ K/min}$ et (d) $r = 20 \text{ K/min}$.

En augmentant la vitesse de chauffe « r » le coefficient pyroélectrique augmente lentement au niveau de la transition R-O alors qu'une augmentation remarquable au niveau de la transition O-T et T-C est notée (**Figure IV. 23(c) et (d)**). Cette augmentation du coefficient pyroélectrique est accompagnée aussi par l'augmentation de la polarisation. Les valeurs de la polarisation calculées sont en bon accord avec celles déduites des mesures ferroélectriques pour le même champ électrique appliqué.

Notons que pour cette composition, faible en teneur de calcium, la transition R-O reste prédominante avec une compétition nette entre les deux autres transitions quand la vitesse de chauffe augmente.

La **Figure IV. 24** représente la variation thermique du coefficient pyroélectrique de la composition 10BCZT à des vitesses de chauffe différentes. Hormis la confirmation des transitions structurales, l'analyse de ces courbes nous a permis de conclure que pour 10BCZT, un comportement et une cinétique similaires de ce qu'on a observé dans les phases apparentes BT et BZT (*chapitre III*), avec une prédominance de la transition O-T à des vitesses de chauffe petites avant d'être dominée pour les grandes vitesses, quoique une compétition avec R-O est observée. Étonnamment, ce comportement est différent de celui de 5BCZT malgré la similitude cristallographique où la seule différence qui existe concerne le taux de Ca^{2+} dans chaque phase.

Nous pensons que à faible taux de calcium (5%) l'environnement structural local n'est pas affecté (Ca^{2+} inactif) avec une symétrie rhomboédrique distordue autour du site des ions métallique. En augmentant la température et la vitesse de chauffe, seule la corrélation à long distance entre ces distorsions locales changes induisant la séquence de transition, en accords avec le model de 8 sites distordues de titane [15]. Cependant, à 10% de concentration, le calcium devient actif et se déplace de sa position initiale. Fu *et al.* [17] ont reporté que la direction de déplacement de Ca^{2+} dans le système BCT est selon [113] engendrant ainsi des interactions dipôle-dipôle avec le Ti^{4+} , par conséquent la compétition entre les phases.

Nous pensons que la présence du Zr comme un élément supplémentaire dans la matrice, peut influencer d'avantage la direction du déplacement de Ca^{2+} (gène stérique). Des études piézoélectriques récentes menées sur la même solution solide que la notre [7] ont montré qu'un effet large de couplage électromécanique prend place entre les deux transitions R-O et O-T quand le taux de calcium est entre 10 et 18%. Ces résultats confirment le comportement observé dans nos échantillons et expliquent bien la compétition entre les transition R-O et O-T observée dans notre present travail.

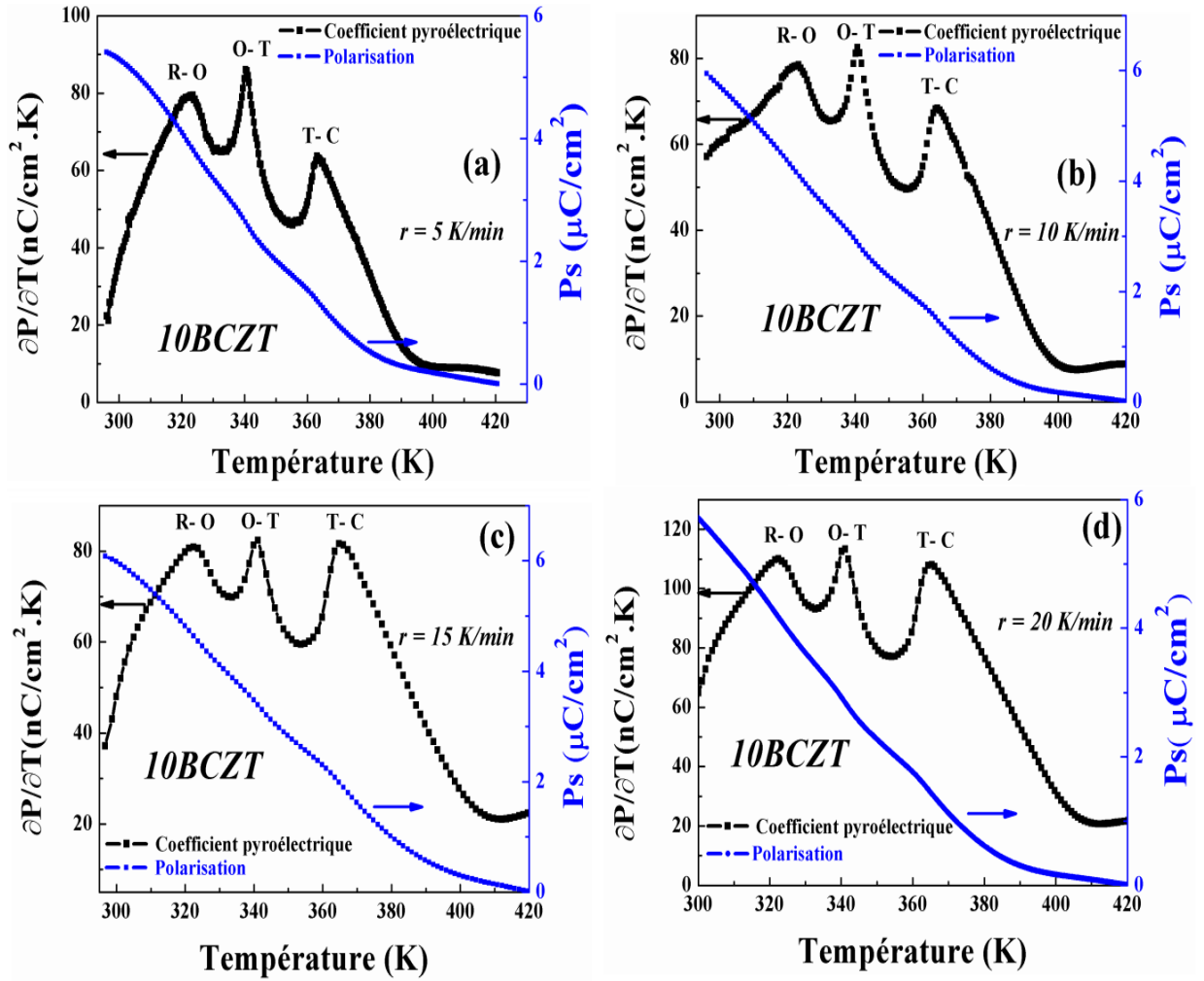


Figure IV. 24: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation calculée pour la céramique 10BCZT à différentes vitesses de chauffe: (a) $r = 5 \text{ K/min}$, (b) $r = 10 \text{ K/min}$, (c) $r = 15 \text{ K/min}$ et (d) $r = 20 \text{ K/min}$.

En augmentant le taux d'insertion de Ca^{2+} dans BZT à 15 et 20 % (**Figure IV. 25(a) et (b)**), la compétition entre les phases n'est plus maintenue. Il faut noter aussi que la différence entre R-O et O-T est de l'ordre de 20 K, donc une différence d'énergie très faible. L'incorporation d'avantage de Ca^{2+} conduit à une transition de phase progressive manifestée par l'évanouissement de la phase rhomboédrique. A 20% on observe la disparition complète de la phase rhomboédrique. En bon accord avec la dégradation des propriétés piézoélectrique dans ce système [7].

Il est intéressant de noter que le courant pyroélectrique n'est pas nul dans la phase paraélectrique ceci peut être expliqué par l'existence de la conductivité électrique dans ces matériaux et qui sont mis en évidence par l'augmentation des pertes diélectriques à haute température.

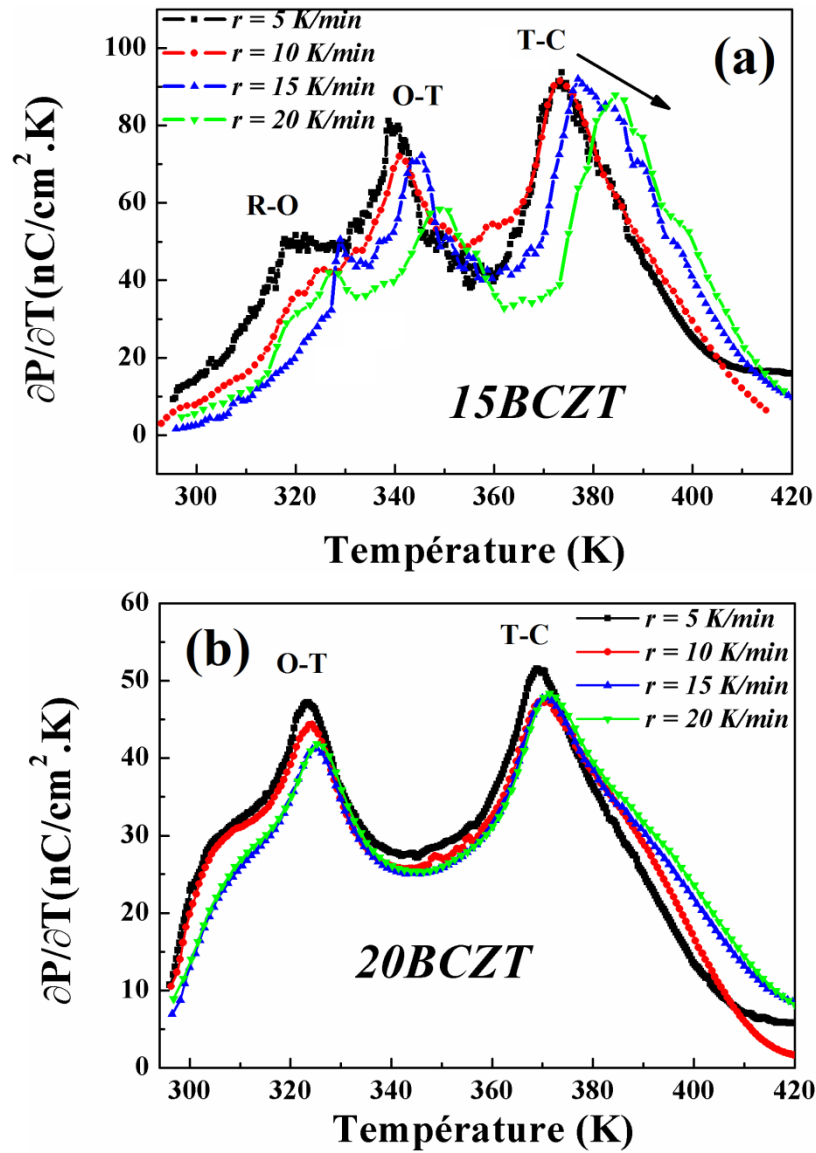


Figure IV. 25: Variation thermique du coefficient pyroélectrique à différentes vitesses de chauffage pour les céramiques: (a) 15BCZT et (b) 20BCZT.

A partir du *tableau IV.6*, on remarque que le coefficient pyroélectriques dans chaque température de transition de phase et quelque soit la vitesse de chauffe diminue avec l'augmentation de taux d'insertion de Ca dans BZT.

Tableau IV.6: Coefficients pyroélectriques et température de transition à chaque vitesse de chauffe pour différentes compositions trouvés par mesure du courant pyroélectrique.

Composition	Tran. phase	$r = 5 \text{ K/min}$		$r = 10 \text{ K/min}$		$r = 15 \text{ K/min}$		$r = 20 \text{ K/min}$	
		$\partial P/\partial T$ (nC.cm ⁻² .K ⁻¹)	T_m (K)	$\partial P/\partial T$ (nC.cm ⁻² .K ⁻¹)	T_m (K)	$\partial P/\partial T$ (nC.cm ⁻² .K ⁻¹)	T_m (K)	$\partial P/\partial T$ (nC.cm ⁻² .K ⁻¹)	T_m (K)
5BCZT	R-O	116	366	113	331	122	328	120	328
	O-T	94	346	97	347	108	343	106	343
	T-C	76	366	89	366	102	360	106	360
10BCZT	R-O	79	322	78	323	81	322	110	322
	O-T	87	340	83	340	83	340	114	341
	T-C	63	363	68	363	82	365	109	365
15BCZT	R-O	51	318	42	324	47	329	41	327
	O-T	81	339	72	341	72	345	59	349
	T-C	93	373	91	373	92	377	88	384
20BCZT	O-T	47	323	44	323	41	325	42	325
	T-C	51	369	47	370	48	371	48	371

II.8 Détermination de l'effet électrocalorique

II.8.1 Méthode indirecte

a) Par cycle d'hystérésis P-E

La **Figure IV. 26** montre la variation thermique de la polarisation pour trois champs électriques appliqués sélectionnés $\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm pour les compositions 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT. L'analyse de ces courbes montre un saut de valeur de la polarisation au voisinage de 363 K qui correspond bien à la zone de transition de phase de la symétrie quadratique (T) vers la symétrie cubique (C).

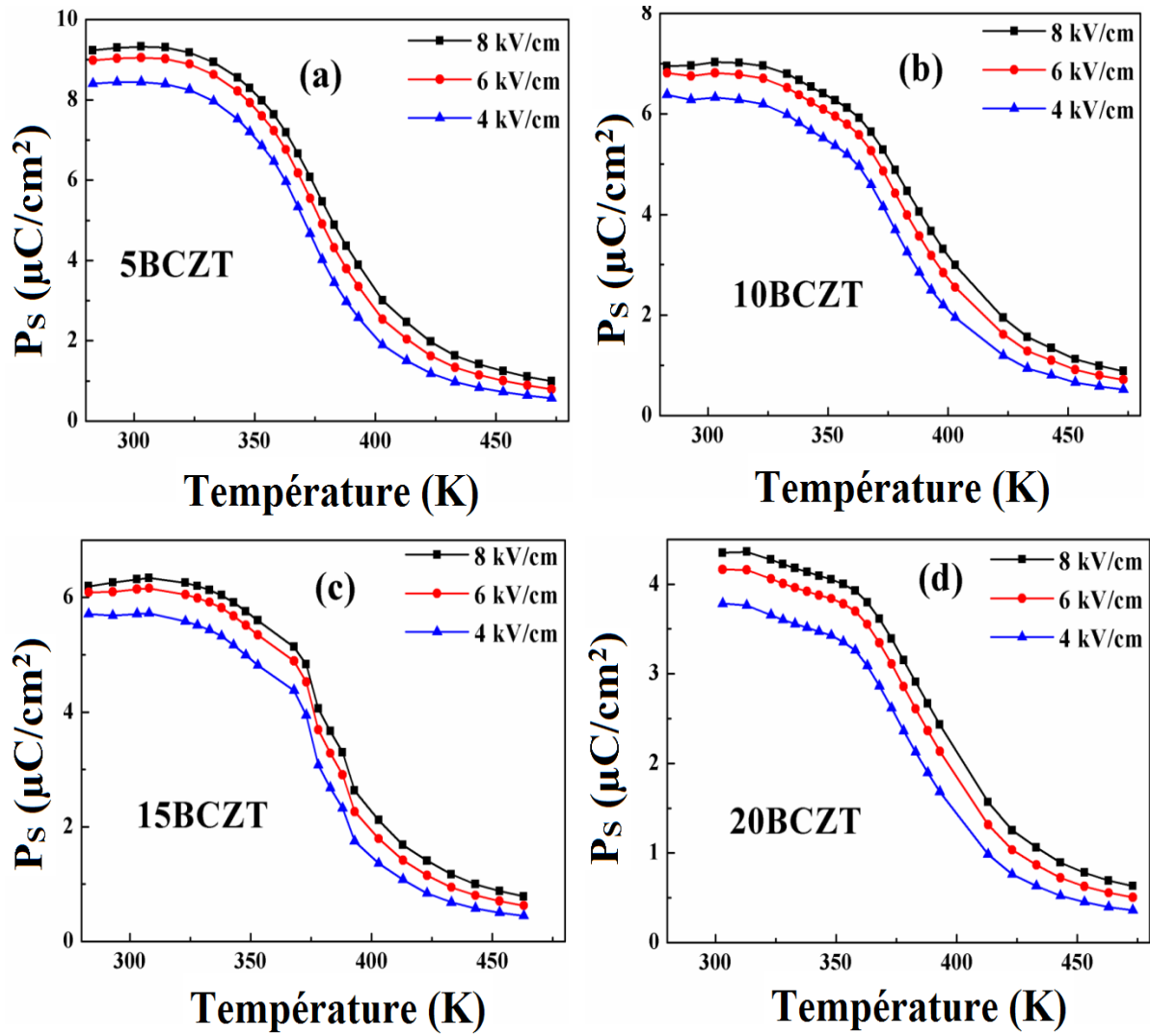


Figure IV. 26: Variation thermique de la polarisation à différents champs électriques pour la céramique (a) 5BCZT, (b) 10BCZT, (c) 15BCZT et (d) 20BCZT.

La **Figure IV. 27** présente la réponse pyroélectrique sous champ de polarisation $(\partial P/\partial T)_E$ en fonction de la température en ajustant un polynôme d'ordre quatre à différents champs électriques $\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm . Le signe négatif de $\partial P/\partial T$ est dû à la diminution de la polarisation avec la température.

En examinant ces figures, nous observons qu'au voisinage de la température de Curie, la valeur de $|\partial P/\partial T|$ diminue avec l'augmentation du taux de calcium. En effet, la valeur maximale est observée pour la composition 5BCZT ($x = 5\%$) alors qu'elle est minimale pour $x = 20\%$. La valeur élevée du $\partial P/\partial T$ pour $x = 0,05$ peut être attribuée à la grande valeur de la polarisation dans cette composition.

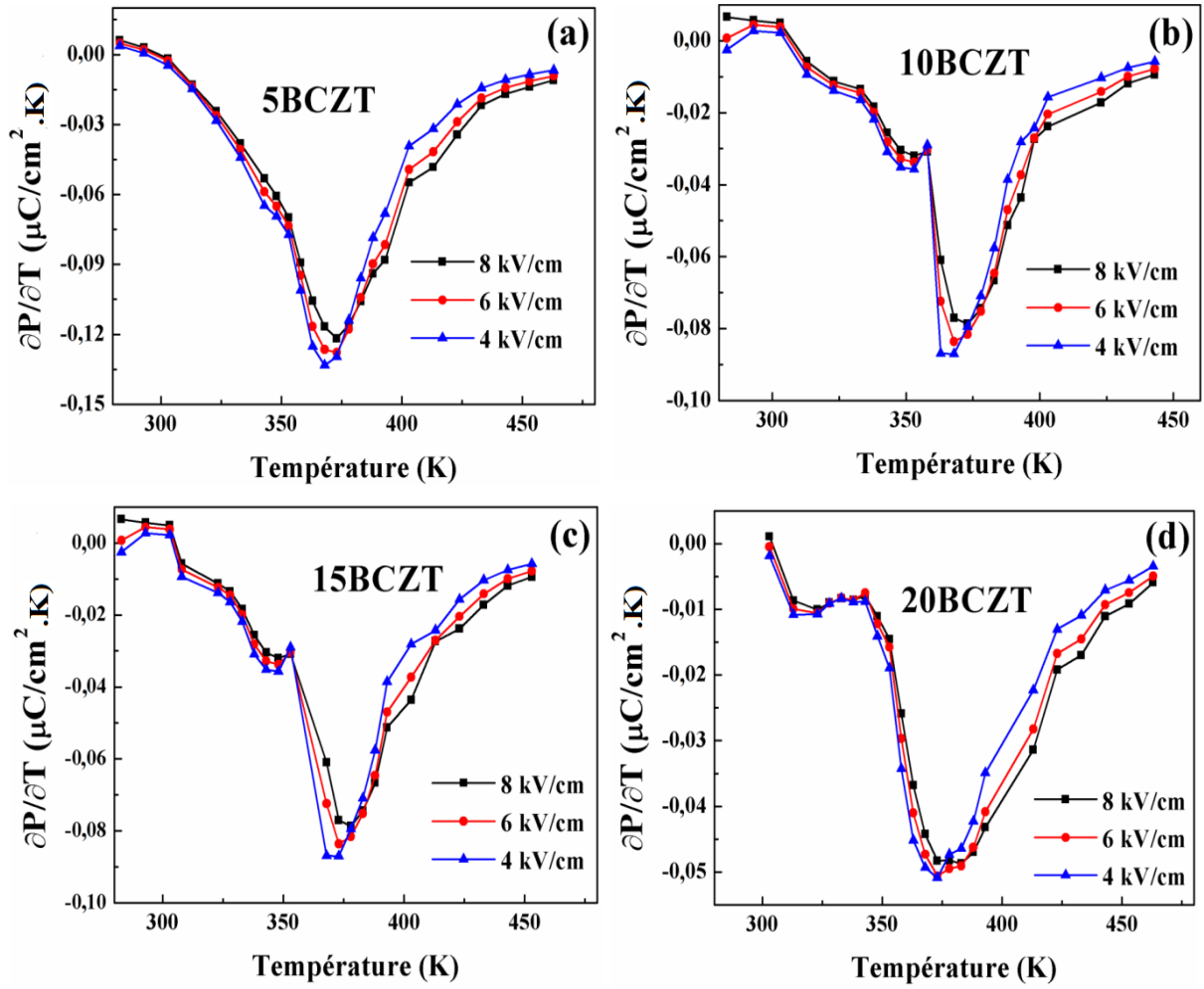


Figure IV. 27: Variation thermique de $\partial P/\partial T$ à différents champ électriques pour la céramique (a) 5BCZT, (b) 10BCZT, (c) 15BCZT et (d) 20BCZT.

En se basant sur la dépendance de la polarisation en température $P(T)$, la variation adiabatique de la température ΔT à un champ électrique appliqué E est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE$$

où ρ est la densité de la céramique, sa valeur a été trouvée entre 5,6 et 5,8 g/cm³. E_1 et E_2 sont les champs initial et final appliqués, respectivement. La valeur de E_1 peut prendre la valeur zéro, et C_p est la capacité thermique spécifique de chaque échantillon. La polarisation à différents champs électriques appliqués a été calculée en utilisant les branches supérieures de cycles d'hystérésis.

La **Figure IV. 28** montre l'évolution de la température adiabatique ΔT en fonction de la température pour les trois champs électrique appliqué; 4, 6 et 8 kV/cm. Comme on peut l'observer de ces courbes, les maxima absolus de ΔT coïncident avec la température de

transition de phase cubique-quadratique. Nous notons également que cette valeur maximale diminue avec le taux de présence de calcium. Une valeur de 0,20 K est relevée pour la composition 5BCZT qui chute à 0,09 K pour la composition 20BCZT.

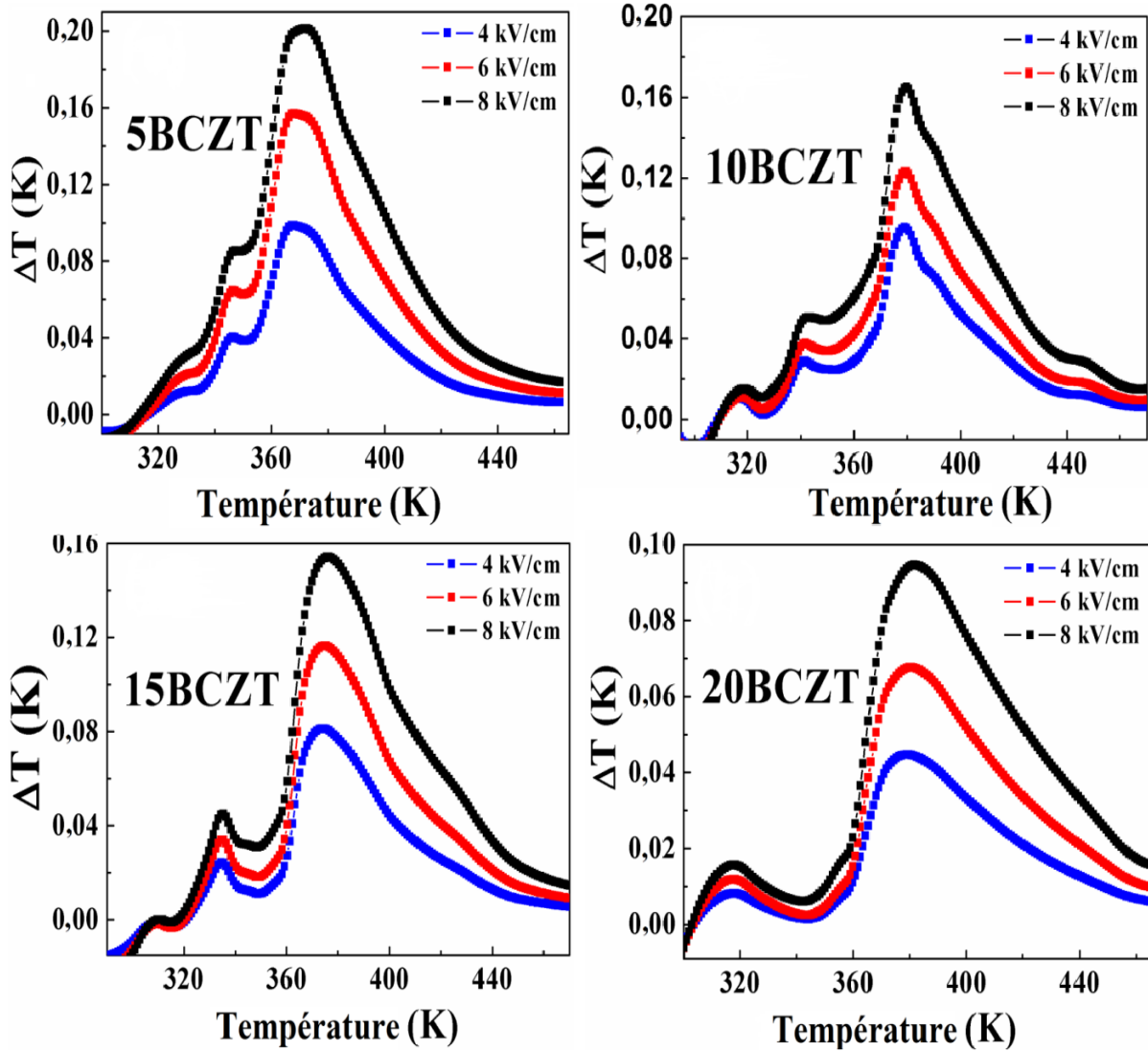


Figure IV. 28: Variation thermique de ΔT à différents champs électrique appliqués pour les céramiques 5BCZT, 10BCZT, 15BCZT et 20BCZT.

Sur la **Figure IV. 29** nous traçons la variation de coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T / \Delta E$) et de la polarisation spontanée P_s en fonction de la composition. Comme on peut le remarquer, la variation du coefficient électrocalorique ainsi que la polarisation en fonction de la composition sont similaires. Il est intéressant de signaler que c'est la composition faible en teneur de calcium (5BCZT) qui présente la réponse électrocalorique maximale. L'incorporation d'une petite quantité de Ca dans la matrice BZT s'est avérée alors bénéfique pour l'amélioration de l'EEC. En effet, la valeur de coefficient électrocalorique a augmenté de

$\xi = 0,23 \text{ K.mm/kV}$ pour BZT à $\xi = 0,26 \text{ K.mm/kV}$ pour 5BCZT. Pour les phases riche en Ca, la valeur de ξ diminue d'une façon monotone jusqu'à $\xi = 0,11 \text{ K.mm/kV}$ pour la composition 20BCZT.

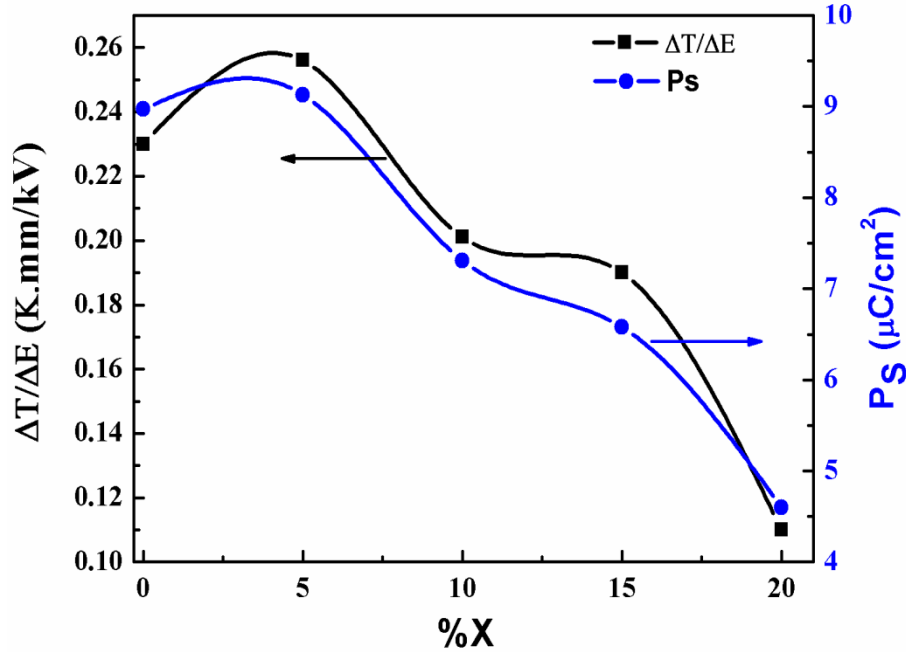


Figure IV. 29: Variation de coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E$ et la polarisation spontanée en fonction de la composition.

Le maximum de la température électrocalorique (T_{MEC}) et le coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T/\Delta E$) sont rassemblés dans le *tableau IV.5* puis comparés avec d'autre matériaux à base de Ca rapportés dans la littérature. Le coefficient électrocalorique pour 5BCZT ($\xi = \Delta T/\Delta E$) est de l'ordre de $0,26 \text{ K.mm/kV}$, à la température de transition $T_{\text{C-T}}$ (367 K) sous un champ électrique appliqué de 8 kV/cm . Cette valeur est nettement supérieure à celle trouvée dans BZT (*chapitre III*) et celles observées dans divers matériaux ferroélectriques sans plomb décrits dans la littérature [26,27], néanmoins, elle reste comparable avec les valeurs trouvées dans les systèmes équivalents (*tableau IV.7*).

Tableau IV.7: Comparaison des paramètres de l'EEC des céramiques xBCZT de ce travail avec des valeurs obtenues pour diverses compositions de BCZT rapportés dans la littérature.

Matériaux	T_{MEC} (K)	ΔT_{max} (K)	E (kV/cm)	$\xi = \Delta T / \Delta E$ (K.mm/kV)	Références
$(\text{Ba}_{0,835}\text{Ca}_{0,165})(\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_3$	404	0.46	12	0.38	[28]
$(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96})\text{O}_3$	386	0.27	7.95	0.34	[29]
$(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92})\text{O}_3$	377	0.22	7.95	0.27	[29]
$(\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	368	0.20	8	0.26	Ce travail
$(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,06}\text{Ti}_{0,94})\text{O}_3$	383	0.21	7.95	0.26	[29]
$(\text{Ba}_{0,92}\text{Ca}_{0,08})(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$	400	0.38	15	0.25	[30]
$(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,02}\text{Ti}_{0,98})\text{O}_3$	393	0.19	7.95	0.24	[29]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	363	0.2	8.7	0.23	[1]
$(\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$	400	0.31	15	0.20	[30]
$(\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,1})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	373	0.16	8	0.20	Ce travail
$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	373	0.15	8	0.19	Ce travail
$(\text{Ba}_{0,91}\text{Ca}_{0,09})(\text{Zr}_{0,14}\text{Ti}_{0,86})\text{O}_3$	373	0.33	20	0.17	[31]
$(\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$	400	0.23	15	0.15	[30]
$(\text{Ba}_{0,91}\text{Ca}_{0,09})(\text{Zr}_{0,14}\text{Ti}_{0,86})\text{O}_3$	328	0.3	20	0.15	[31]
$(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$	398	0.12	8	0.15	[29]
$(\text{Ba}_{0,895}\text{Ca}_{0,105})(\text{Zr}_{0,13}\text{Ti}_{0,87})\text{O}_3$	348	0.28	20	0.14	[31]
$(\text{Ba}_{0,925}\text{Ca}_{0,075})(\text{Zr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85})\text{O}_3$	325	0.25	20	0.12	[31]
$(\text{Ba}_{0,97}\text{Ca}_{0,03})(\text{Zr}_{0,18}\text{Ti}_{0,82})\text{O}_3$	323	0.22	20	0.11	[31]
$(\text{Ba}_{0,80}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	373	0.08	8	0.11	Ce travail

L'analyse de nos résultats et les résultats regroupés dans le *tableau IV.7* nous n'ont pas permis de conclure sur l'effet de la concentration du calcium sur la réponse électrocalorique et non plus son influence par déplacement "Ca-off centering". Si dans notre cas, l'existence de trois transitions avec une faible concentration de Ca nous ont permis d'avoir une réponse électrocalorique maximale, il n'est pas vrai pour d'autres compositions comme la phase $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})(\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96})\text{O}_3$. Cette dernière est riche en Calcium, avec une seule transition et pourtant elle montre une bonne réponse électrocalorique. Par ailleurs, la phase $(\text{Ba}_{0,835}\text{Ca}_{0,165})(\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_3$ proche de notre composition 15BCZT, mais elle présente un coefficient EC très élevée.

Nous pensons que d'autres paramètres intrinsèques comme le désordre des domaines, la réponse de Ca sous l'application d'un champ électrique, ou encore l'environnement cristallographique de ions Ca^{2+} peuvent jouer un rôle déterminant dans l'effet EC. Toutefois, en l'absence de renseignements bibliographiques et des études théoriques dans ce sens, il est difficile de fournir ou confirmer une interprétation.

b) Par mesure du courant pyroélectrique

Comme nous l'avons déjà signalé, cette méthode a la suprématie de déterminer l'EEC sans avoir recours aux mesures ferroélectriques, directement par la mesure du courant pyroélectrique, qui sera ensuite utilisé pour le calcul de la variation adiabatique de la température ΔT à partir de la relation suivante [32]:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho q C_p A} \int_{E_1}^{E_2} T \cdot i \, dE$$

Le formalisme physique de mesure pyroélectrique ainsi que le calcul de l'effet EC a été bien détaillé dans le *chapitre III* et dans les Réfs. [33,34].

La **Figure IV. 30** montre la variation thermique du coefficient pyroélectrique et la polarisation pour les différentes compositions afin de calculer la température adiabatique ΔT à une vitesse de chauffe $r = 20 \text{ K/min}$. On remarque que le coefficient pyroélectrique diminue avec le taux de Calcium suivi d'une diminution du coefficient électrocalorique. Les valeurs trouvées par cette méthode sont cohérentes avec celles calculées par la méthode basée sur les cycles d'hystérésis. D'où le bon accord entre les deux méthodes.

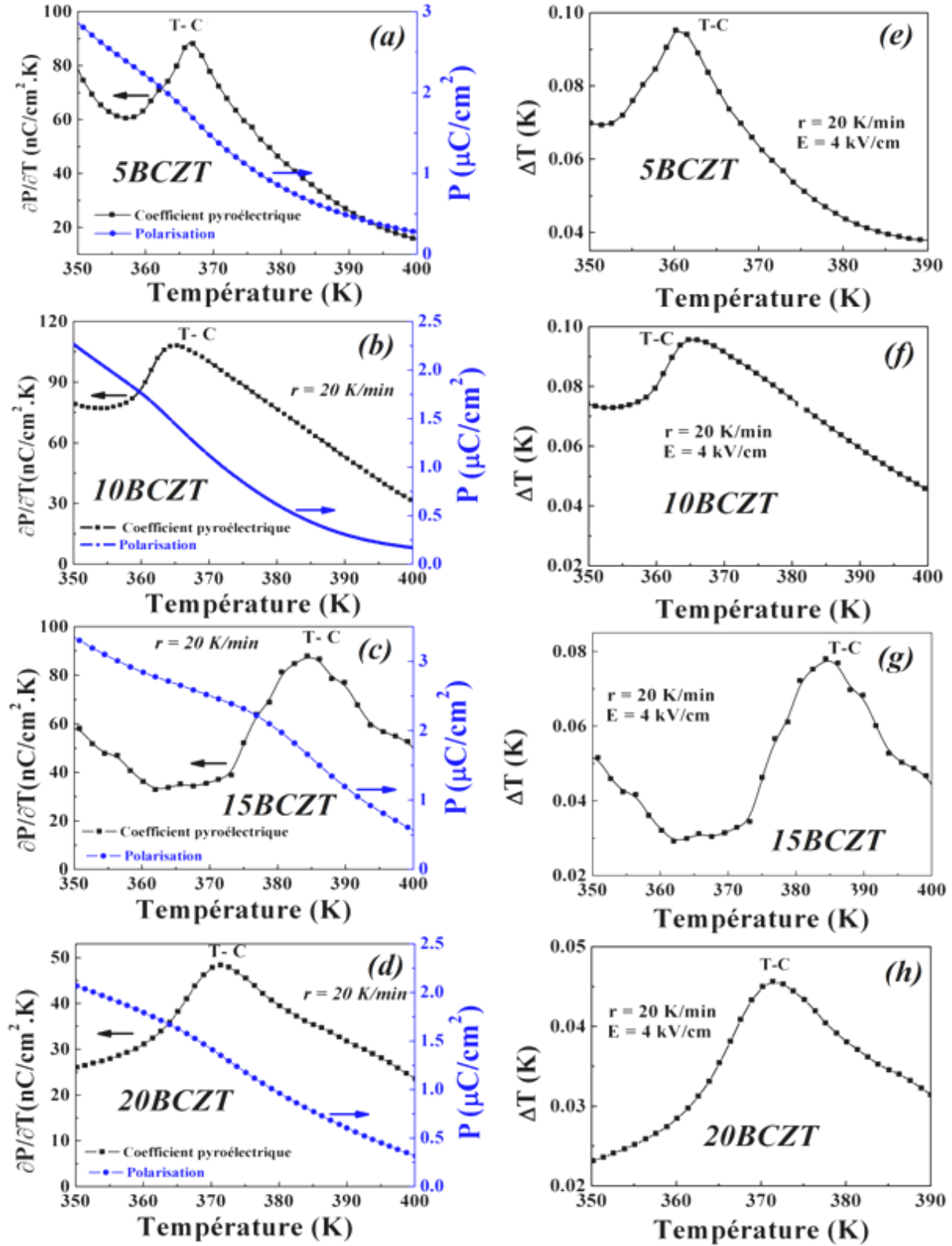


Figure IV. 30: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation calculée à la vitesse de chauffe $r = 20 \text{ K/min}$ pour les céramiques: (a) 5BCZT, (b) 10BCZT (c) 15BCZT et (d) 20BCZT ; (e)-(h) variation thermique de l'EEC de chaque composition.

Le tableau IV.8 suivant résume les différents paramètres de l'EEC trouvés par la méthode du courant pyroélectrique.

Tableau IV.8: les paramètres de l'effet électrocalorique pour différentes compositions trouvés par la méthode du courant pyroélectrique.

Composition	E = 4 kV/cm, r = 20 K/min				
	T_{C-T} (K)	P ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$\partial P/\partial T$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2.\text{K}$)	ΔT (K)	$\Delta T/\Delta E$ (K.mm/kV)
5BCZT	360	8,46	108	0,095	0,23
10BCZT	365	5,70	107	0,095	0,23
15BCZT	383	4,86	88	0,077	0,19
20BCZT	371	3,56	49	0,048	0,12

II.8.2 Méthode directe

Dans cette partie, nous présentons les résultats des mesures directes de l'effet électrocalorique réalisées par calorimétrie à haute résolution [35-37]. Ces mesures ont été effectuées au sein de l'Institut Jozef Stefan en Slovénie, en collaboration avec le Professeur Kutnjak.

Nous nous limiterons dans cette étude à la phase 5BCZT qui est une composition critique avec une réponse EC optimale trouvée par la méthode directe. Notre objectif est de comparer et de vérifier les résultats obtenus par les méthodes indirectes et la méthode directe. L'appareil utilisé pour ces mesures est montré sur la **Figure IV. 31**. Un schéma simplifié résume le processus de mesure directe ou un échantillon est connecté à un bain de température contrôlé par une résistance thermique R, typiquement de puissance comprise entre 100 et 500 KW^{-1} . La température de l'échantillon est détectée par une thermistance qui est fixée sur le côté opposé de l'échantillon par rapport à l'élément chauffant.

Le dispositif de calorimètre à haute résolution se compose d'un générateur haute tension, un générateur de signaux arbitraires, un multimètre numérique, des régulateurs de température et un ordinateur. Le générateur haute tension est entraîné et le multimètre numérique est déclenché par le générateur de signaux arbitraires. Les données sont ensuite recueillies à partir de multimètre numérique par un ordinateur, qui par l'intermédiaire d'un régulateur de

température contrôle également la température du bain environnant. La température du bain est mesurée par une thermistance qui est montée dans le bloc de cuivre. L'échantillon est placé dans l'enceinte fermée par un couvercle par l'intermédiaire du procédé de soudage à froid. Après avoir fermé la cellule, le dispositif de chauffage et la petite thermistance sont fixées à la cellule sur les côtés opposés.

Un tel modèle appelé modèle zéro-dimensionnel de l'analyse thermique peut être utilisé dans le cas où le temps de diffusion thermique interne τ de l'échantillon qui est suffisamment faible et les gradients de température dans l'échantillon peuvent être négligés. La température de l'échantillon $T(t)$ est détectée par une thermistance fixée sur le côté opposé de l'échantillon à l'élément chauffant. du champ électrique externe est appliquée à l'échantillon par un générateur de haute tension. Le signal est ensuite recueilli par un ordinateur, qui par l'intermédiaire d'un régulateur de température, contrôle également la température du bain.

Pour mesurer la variation adiabatique de la température (ΔT) de l'échantillon, un champ électrique extérieur a été appliqué par un générateur de haute tension. Le signal de l'échantillon est ensuite recueilli par un ordinateur, qui par l'intermédiaire d'un régulateur de température contrôle également la température du bain. Dans un tel matériau, un transfert très rapide de la chaleur à travers l'échantillon est réalisé dans un temps de l'ordre de quelques millisecondes à quelques dizaines de millisecondes. Un tel système en équilibre thermique libère lentement la chaleur dans un temps beaucoup plus large dans le bain. D'où ΔT en fonction du temps peut être écrite comme suit:

$$\Delta T(t) = T_{bath} + \Delta T \exp(-t/\tau).$$

Et la variation adiabatique de la température de l'échantillon déduite est:

$$\Delta T_{EC} = \Delta T \frac{\sum_i C_{p,i}}{C_{p,EC}}.$$

où $C_{p,i}$ représente les capacités de chaleur de l'échantillon sans électrode et $C_{p,EC}$ la capacité calorifique de l'échantillon avec électrodes.

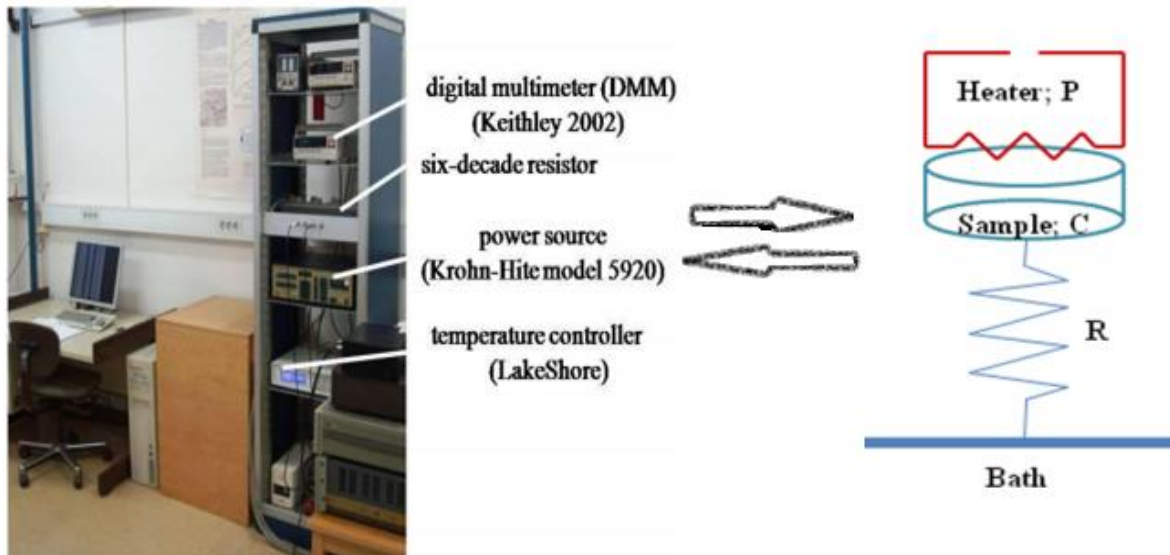


Figure IV. 31 : Calorimétrie à haute résolution (à gauche) et schéma simplifié (à droite) de mesure directe de l'EEC à l'institut de Jozef Stefan en Slovénie [35].

La **Figure IV. 32** représente la variation adiabatique de la température électrocalorique (ΔT) pour deux champs électriques appliqués $\Delta E = 4$ et 8 kV/cm pour la composition 5BCZT. Trois anomalies observées sur cette courbe correspondent aux transitions de phases R-, O-, T- et C-. Ces anomalies sont aussi détectées par le calcul de ΔT à partir de mesure de cycles d'hystérésis P E, mesures diélectriques, calorimétriques, pyroélectrique ainsi que la résolution structurale. On obtient un bon accord entre les diverses techniques de caractérisations. Le maximum de ΔT trouvé est de l'ordre de $0,24 \text{ K}$ à la température de transition T-C pour un champ électrique appliqué $E = 8 \text{ kV/cm}$ et $0,09 \text{ K}$ pour $E = 4 \text{ kV/cm}$, ou le maximum du coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E$ à $E = 8 \text{ kV/cm}$ est de l'ordre de $0,30 \text{ K.mm/kV}$. Cette valeur est plus élevée par rapport à d'autre valeurs reportées dans des travaux antérieurs [30,31, 38-40].

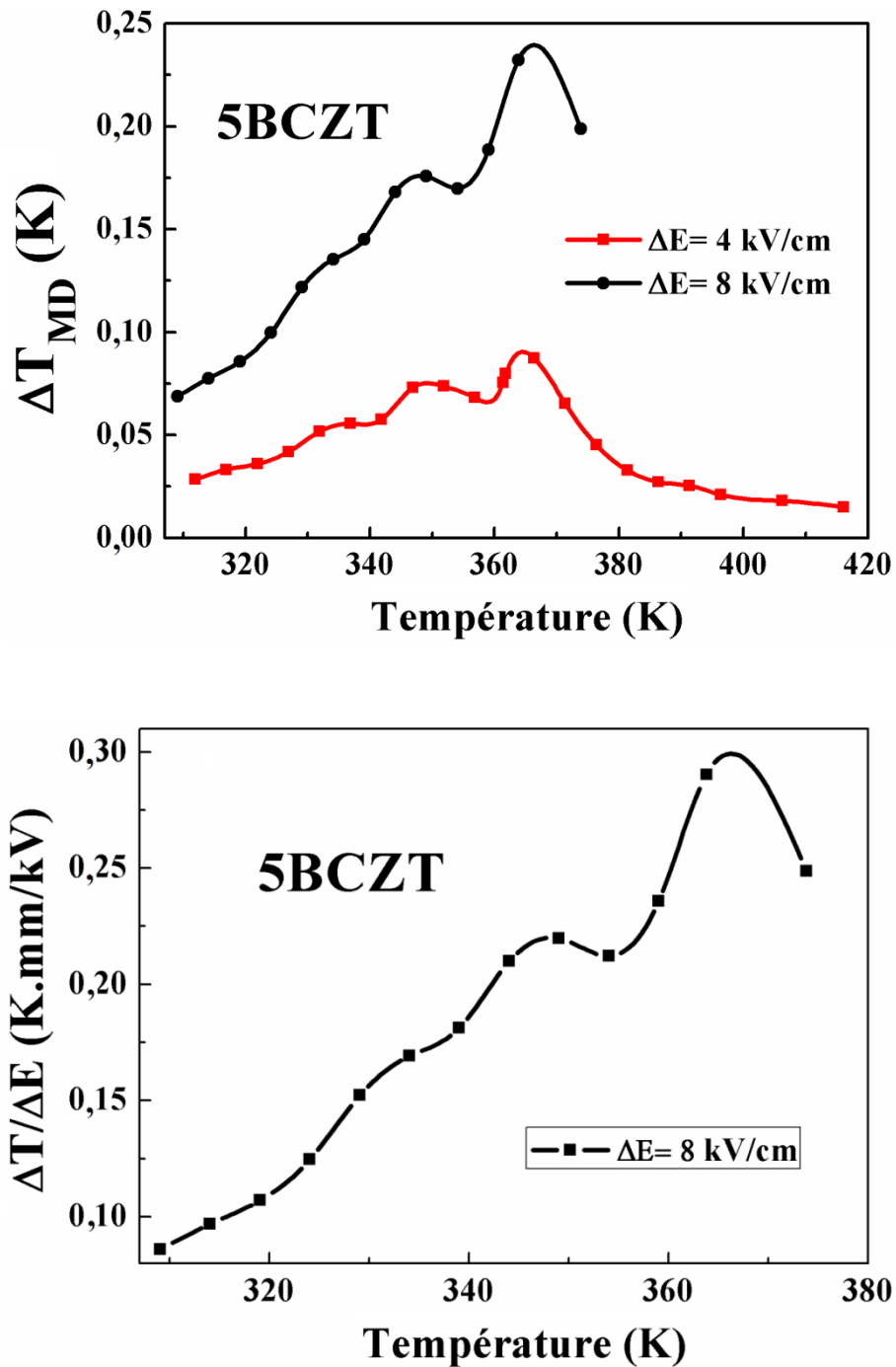


Figure IV. 32: Variation thermique de ΔT et du coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E$ pour la céramique 5BCZT.

Nous comparons sur la **Figure IV. 33** les résultats obtenus par les méthodes indirectes et la méthode directe. La variation adiabatique de la température pour 5BCZT montre des valeurs comparables entre les diverses méthodes à la température de Curie avec une marge d'incertitude pour la méthode basée sur les cycles d'hystérésis ferroélectrique. Néanmoins, un bon accord entre la méthode indirecte utilisant le courant pyroélectrique et la méthode directe a pu être obtenu.

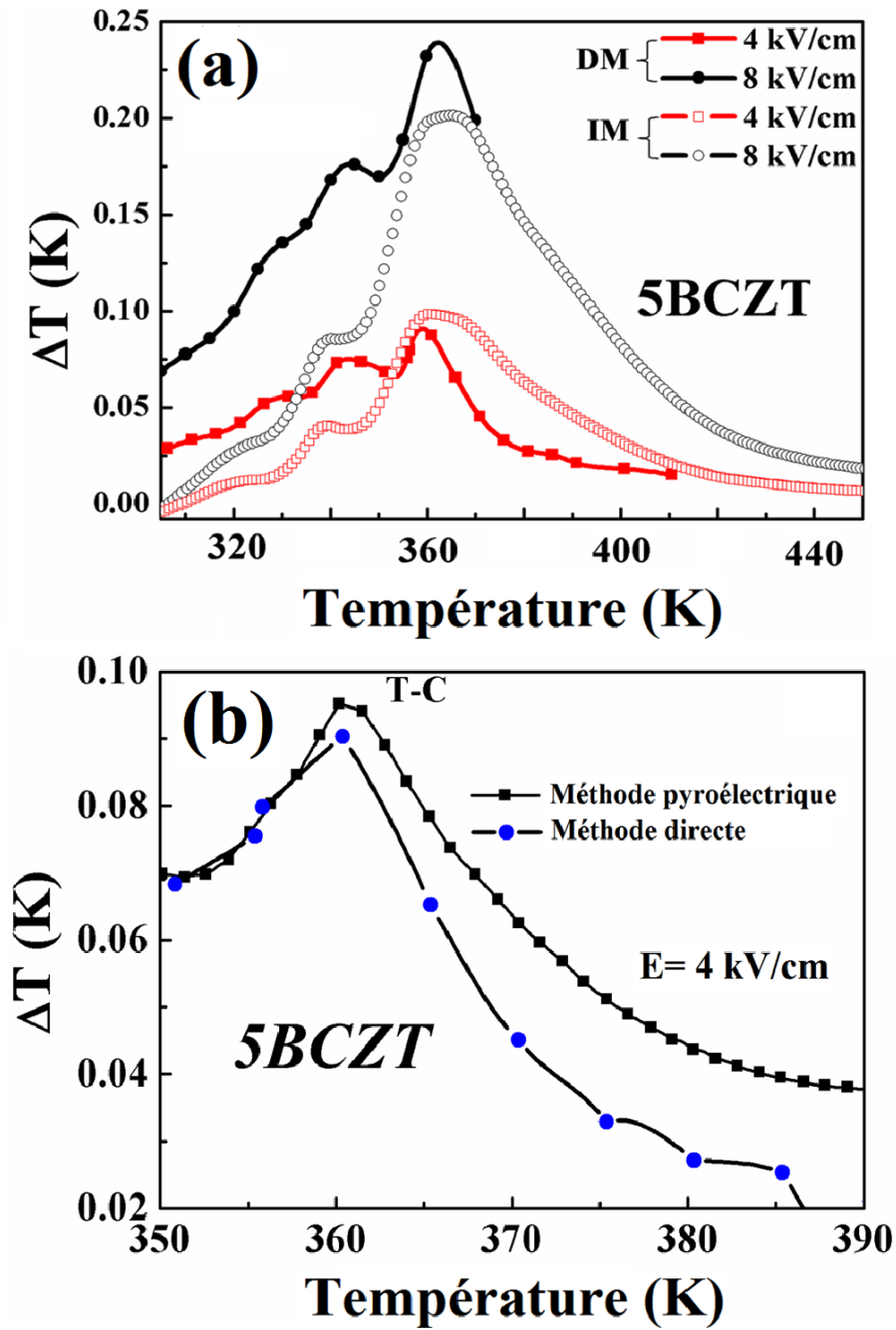


Figure IV. 33: Variation thermique de ΔT obtenus par méthode directe et indirecte pour la céramique 5BCZT.

Enfin, on peut conclure que contrairement à la méthode indirecte classique (P-E), l'analyse des données par la nouvelle méthode indirecte basée sur la mesure de courant pyroélectrique est beaucoup plus simple et elle permet d'obtenir des résultats plus fiables et comparable avec la méthode directe dans le calculer de l'EEC.

Le tableau IV.9 suivant résume les valeurs trouvés par ces différentes méthodes et montre le bon accord entre eux à la température de transition de phase T-C.

Tableau IV.9: les paramètres de l'effet électrocalorique pour 5BCZT trouvés par différentes méthodes.

Méthode	Temp. Curie	5BCZT			
		$\Delta E = 4 \text{ kV/cm}$		$\Delta E = 8 \text{ kV/cm}$	
		ΔT (10^{-2} K)	$\Delta T/\Delta E$ (10^{-2} K.mm/kV)	ΔT (10^{-2} K)	$\Delta T/\Delta E$ (10^{-2} K.mm/kV)
Cycle d'hystérésis $P-E$	T_{C-T}	9,8	24,5	20	25
Méthode directe	T_{C-T}	9	22,5	24	30
Courant pyroélectrique	T_{C-T}	9,5	24		

Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'investigation de l'influence de la substitution du barium par le calcium dans le système $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ (BCZT). Les résultats de nos études par microscopie électronique ont montré que la microstructure change complètement à la composition 20BCZT. Au cours de ce chapitre nous avons suivi le changement structural en fonction de la composition en Ca^{2+} à la température ambiante. Nous avons trouvé que la structure change de la symétrie rhomboédrique vers une symétrie orthorhombique pour la concentration de 20% en calcium. En outre, nous avons également pu suivre le changement structural en fonction de la température par affinement structurale de deux compositions 5BCZT et 20BCZT. Nos résultats montrent l'existence de deux types de séquences de transition: la première est de Rhomboédrique- orthorhombique-quadratique - cubique pour 5BCZT alors que pour 20BCZT la séquence trouvée est de orthorhombique-quadratique -cubique.

L'étude des mesures diélectriques a conduit à la mise en évidence des transitions de phases et a confirmé notre étude structurale. A partir des anomalies diélectriques observées, nous avons pu tracer le diagramme de phase de la solution solide xBCZT.

Le caractère ferroélectrique des céramiques xBCZT a été confirmé par la mesure de cycle d'hystérésis P-E. Jusqu'à 20% de substitution de gros cation Ba^{2+} avec Ca^{2+} de petit taille, aucune rotation d'octaèdre n'a été observée et le caractère ferroélectrique est bien

maintenu. Nous avons attribué ce comportement, non habituel dans les pérovskites, à l'effet de déplacement de Ca^{2+} dans le site du barium "Ca off centering effect".

Les mesures piézoélectrique entreprises à la température ambiante sur les céramiques étudiées xBCZT, montre bien une forte corrélation avec les propriétés ferroélectriques. C'est ainsi nous avons obtenue le maximum du coefficient piézoélectrique d_{33} pour la céramique 5BCZT (160 pC/N) qui manifeste aussi la plus haute polarisation rémanente P_r (5,72 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement dans ce chapitre au calcul de l'effet électrocalorique dans le système BCZT. C'est ainsi que nous avons évalué cet effet par deux méthodes ; indirecte et directe. Dans la méthode indirecte, nous avons suivie deux approches différentes de calcul de l'EEC en utilisant la relation de Maxwell: *i)* à partir des mesures de cycles d'hystérésis P-E en fonction de la température, *ii)* par mesure directe du courant pyroélectrique. La méthode par calorimétrie à haute résolution que nous avons utilisée ici dans ce chapitre était pour but de confirmer et d'évaluer les approches indirectes. Cette méthode nous a permis d'obtenir un coefficient électrocalorique de l'ordre de 0,30 K.mm/kV avec seulement un champ électrique appliqué de 8 kV/cm, à la température de Curie (362 K) pour 5BCZT. De cette étude, nous avons conclu que la méthode indirecte basée sur le calcul du courant pyroélectrique est plus simple et permis d'obtenir des résultats en bon accord avec la méthode directe.

Par ailleurs, le rôle du taux du calcium dans l'effet électrocalorique n'a pas pu être déterminé avec précision même s'il semblait que dans notre cas un faible taux conduit à une large réponse EC, là ou un effet large de couplage électromécanique prend place.

Néanmoins, nous pensons que dans les systèmes BCZT, autre que le notre, d'autres paramètres intrinsèques tel que la direction de déplacement de Ca^{2+} ; interaction dipôle (Ca^{2+})-dipôle (Ti^{4+}) ou encore l'influence du champ local peuvent jouer aussi un rôle majeur dans l'amélioration de la réponse EC.

Références bibliographiques

- [1] H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J-L. Dellis, M.Courty, H. Khemakhem and M. El Marssi, Solid state communications. 201 (2015) 64-67.
- [2] Tuttle, B. A. and Payne, D.A, Ferroelectrics. 37 (1981) 603-606.
- [3] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur, Science, 311(2006) 1270.
- [4] Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren, PRL. 103 (2009) 257602.
- [5] Dean S. Keeble, Feres Benabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.
- [6] Gurvinderjit Singh, V. S. Tiwari and P. K. Gupta, J. Appl. Cryst. (2013). 46, 324–331.
- [7] Desheng Fu, Yuto Kamai, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki and Mitsuru Itoh. J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 425901.
- [8] Xinhua Zhu, Junyi Wang, Zhenghai Zhang, Jianmin Zhu, Shunhua Zhou, Zhiguo Liu, and Naiben Ming, J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008) 2683–2689.
- [9] R. D. Shannon, Acta. Cryst. A 32 (1976) 75117.
- [10] Roisnel, T. Rodriguez-Carvajal, J. Mater. Sci. Forum, 378-381, 118-123 (2001).
- [11] Deluca et al, J.Eu ;Ceram. Society 32 (2012) 3551-3566.
- [12] F. Moura, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghet, E. Longo, J.A. Varela, Journal of Alloys and Compounds 462 (2008) 129–134.
- [13] Dragan Damjanovic, Alberto Biancoli, Leili Batooli, Amirhossein Vahabzadeh, and Joe Trodahl, Applied Physics Letters 100 (2012) 192907.
- [14] Boultif. A and Louër. D. J. A ppl . Crystal l ogr. 24 (1991) 987.
- [15] Ravel et al, ferroelectrics 206-207 (1998) pp407-430.
- [16] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao and X. Ren, J. Phys. D Appl. Phys. 43 (2010) 465401.
- [17] Fu el al. Phys Rev Lett 100, (2008) 227601.
- [18] Abdelilah Lahmar, Nicole Pfeiffer, Salah Habouti and Mohammed Es-Souni, ceramic internationale 41 (2015) 443–449.
- [19] J.P. Perdew, K. Bueke, and M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892.
- [21] J. Yamauchi et al., Phys. Rev. B. 54 (1996) 5586.
- [22] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, and X. Ren, J. Appl. Phys. 109 (2011) 054110
- [23] Nuttapon Pisitpipathsin , Puripat Kantha , Kamonpan Pengpat , Gobwute Rujijanagul, Ceramics International 39 (2013) S35–S39.
- [24] Wei Li, Zhijun Xu , Ruiqing Chu, Peng Fu, Guozhong Zang, Materials Letters 64 (2010) 2325–2327.
- [25] F. Benabdallah, A. Simon, H. Khemakhem, C. Elissalde, and M. Maglione, Journal of Applied Physics 109 (2011) 124116.
- [26] Y. Bai, X. Han, L. Qiao, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 252904.
- [27] H. Chen, T.-L. Ren, X.-M. Wu, Y. Yang, L.-T. Liu, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 182902.
- [28] Gurvinderjit Singh, Indranil Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, A. K. Karnal, V. S. Tiwari and P. K. Gupta, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 082902.
- [29] B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 042902.
- [30] G. Singh, V.S. Tiwari and P.K. Gupta, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 202903.
- [31] Yang Bai, Xi Han and Lijie Qiao, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 252904.
- [32] M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [33] B. Asbani, J.-L. Dellis, Y. Gagou, H. Kaddoussi, A. Lahmar, M. Amjoud, D. Mezzane, Z. Kutnjak, M. El Marssi, EPL. 111 (2015) 57008.

- [34] H. Kaddoussi, A. Lahmar, Y. Gagou, B. Asbani, J-L. Dellis, G. Cordoyiannis, B. Allouche, H. Khemakhem, Z. Kutnjak, M. El Marssi, *Journl of Alloys and Compounds* (2016) pp. 198-203.
- [35] B. Rožič, B. Malič, H. Uršič, J. Holc, M. Kosec, B. Neese, Q. M. Zhang, and Z. Kutnjak, *Ferroelectrics* 405 (2010) 26.
- [36] Z. Kutnjak, J. Petzelt and R. Blin, *Nature*. 441 (2006) 956.
- [37] *Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications*, edited by Zdravko Kutnjak, Brigita Rožič, and Raša Pirc (Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, 2015).
- [38] Jin Tang, Feifei Wang, Xiangyong. Zhao, Haosu Luo, Laihui Luo, Wangzhou Shi, *Ceramics International* 41 (2015) 5888–5893.
- [39] Yang Bai, Xi Han, Kai Ding, Li-Jie Qiao, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 162902.
- [40] S. K. Upadhyay, V. R. Reddy, P. Bag, R. Rawat, S. M. Gupta, A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 112907.

Chapitre V:

Etude des solutions solides

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

I. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le système BCZT présente un coefficient électrocalorique important à la température de transition T_C , en utilisant des méthodes indirecte et directe. Cet effet électrocalorique est accompagné aussi par un changement structural en fonction de la composition et de la température. De même des études diélectrique, pyroélectrique et calorimétrique ont mis en évidence les transitions de phases détectées. Nous avons identifié également le déplacement de Ca^{2+} dans le site de barium.

Dans le présent chapitre, nous nous sommes intéressés essentiellement sur le déplacement de la température de transition de l'EEC au voisinage de la température ambiante, pour les systèmes optimisés auparavant. Notre sélection s'est portée sur Sn comme un élément de choix pour accomplir cette tâche. En effet l'examen de la littérature montre que l'incorporation de Sn dans la matrice BT ou PZT induit une chute de la température de la transition vers la température ambiante [1-7]

Yao *et al.* [1] ont montré un diagramme de phase de BaTiO_3 - $x\text{BaSnO}_3$ déterminé à partir des mesures de la permittivité diélectrique et de rayons X à différentes températures et présenté sur la **Figure V. 1**. Dans ce diagramme de phase, la température de Curie (T_C) diminue presque linéairement avec l'augmentation du l'élément Sn^{4+} . Les phases T-O et O-R fusionnent progressivement avec les lignes de T_C qui conduisent à la coexistence de quatre phases C-, T-, O-, R- formant un point quadruple pour la composition de 11% de Sn comme le montre ce diagramme de phase.

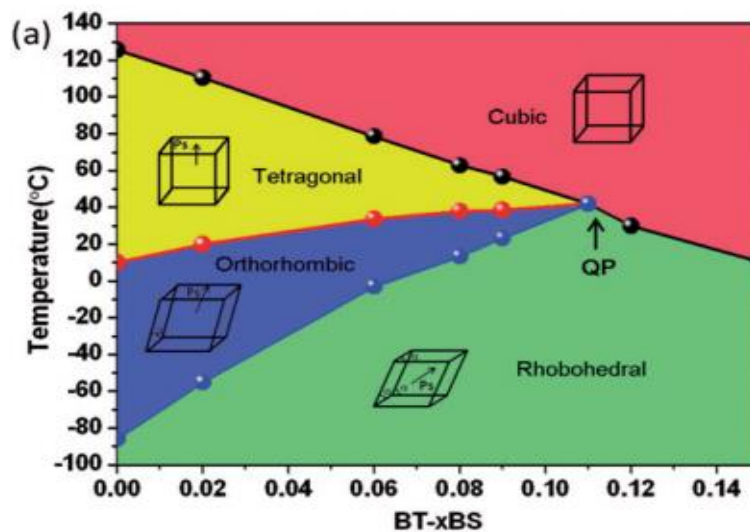


Figure V. 1: Diagramme de phase de BTSn rapporté par Yao et al. [1].

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Luo *et al.* [2] ont trouvé un coefficient électrocalorique dans $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0,105$) de l'ordre de 0,31 K.mm/kV proche de la température ambiante pour un champ électrique $E=20$ kV/cm **Figure V. 2(a)**. Cette valeur importante est attribuée à la coexistence de plusieurs phases (quatre phases). Contrairement aux travaux de Upadhyay *et al.* [3] qui ont trouvé un coefficient électrocalorique maximal de 0,19 K.mm/kV pour le même système avec $x=0,05$ (**Figure V. 2(b)**).

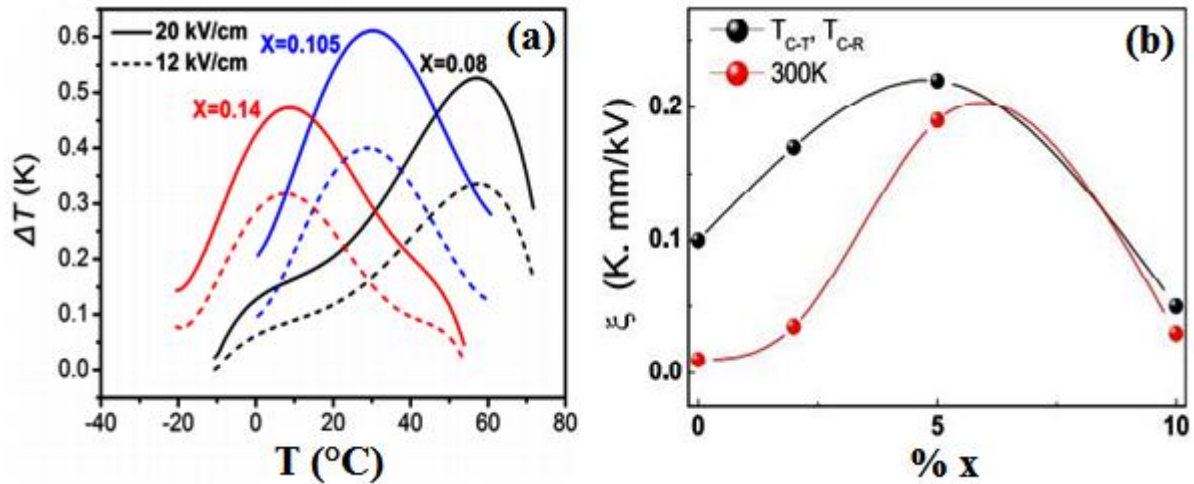
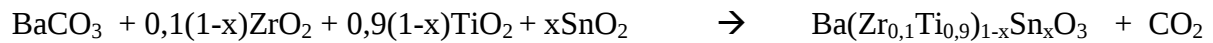


Figure V. 2: Effet électrocalorique de BTSn rapporté par (a) Luo *et al.* [2] et (b) Upadhyay *et al.* [3].

Il ressort de l'examen de ces travaux antérieurs sur le système $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [2,3], une multitude de résultats électrocaloriques allant des faibles jusqu'aux grandes valeurs du coefficient EC. Ces résultats semblaient dépendre fortement de la méthode de préparation des échantillons ce qui a mis en cause la reproductibilité des résultats obtenus et l'instabilité du système BTSn [2,3]. Cependant, nous avons évalué la stabilité de BT et nous avons trouvé que l'addition de Zr seul ou Zr/Ca combiné, conduit à des systèmes plus stables avec des propriétés pertinentes. Ainsi, il nous est apparu plus judicieux d'incorporer le Sn dans ces systèmes déjà optimisés au cours des chapitres précédents. Nous proposons dans ce chapitre deux étapes complémentaires : (i) La première consistait à l'étude de l'incorporation de Sn dans la matrice BZT. Le meilleur composé avec une température de transition proche de l'ambiante et avec une bonne réponse électrocalorique sera retenu pour l'étape suivante. (ii) La deuxième étape consistera en l'incorporation de Ca pour améliorer l'effet EC. L'ultime but de ce chapitre est de garder les mêmes propriétés EC mais au voisinage de la température ambiante, souhaitable pour toute application technologique.

II. Caractérisation de céramiques de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (xBZTSn)

La méthode utilisée pour la préparation de cette solution solide est la voie solide classique. Les précurseurs, sous forme d'oxydes et de carbonates (BaCO_3 , ZrO_2 , TiO_2 et SnO_2), sont pesés au moyen de la balance électronique puis finement mélangés et broyés en milieu sec à l'aide d'un mortier en agate durant une heure afin d'obtenir un mélange homogène en composition pour faciliter la réactivité des espèces. L'équation de la réaction est la suivante:



II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude par microscopie électronique à balayage a été entreprise sur les céramiques frittées en utilisant l'appareil *Philips XL30*. L'évolution de la granulométrie des échantillons est représentée sur la **Figure V. 3**. Les images prises pour ces trois compositions BZT, 5BZTSn et 7,5BZTSn confirment la bonne densité des ces céramiques. Par contre l'introduction de Sn^{4+} dans BZT fait diminuer remarquablement la taille moyenne des grains pour atteindre une valeur de l'ordre de 2 μm pour la composition $x = 0,075$. Les grains montrent aussi une bonne dispersion et une homogénéité dans la taille des grains. Il semblait que la présence de Sn joue un rôle d'inhibiteur dans le grossissement des grains [8].

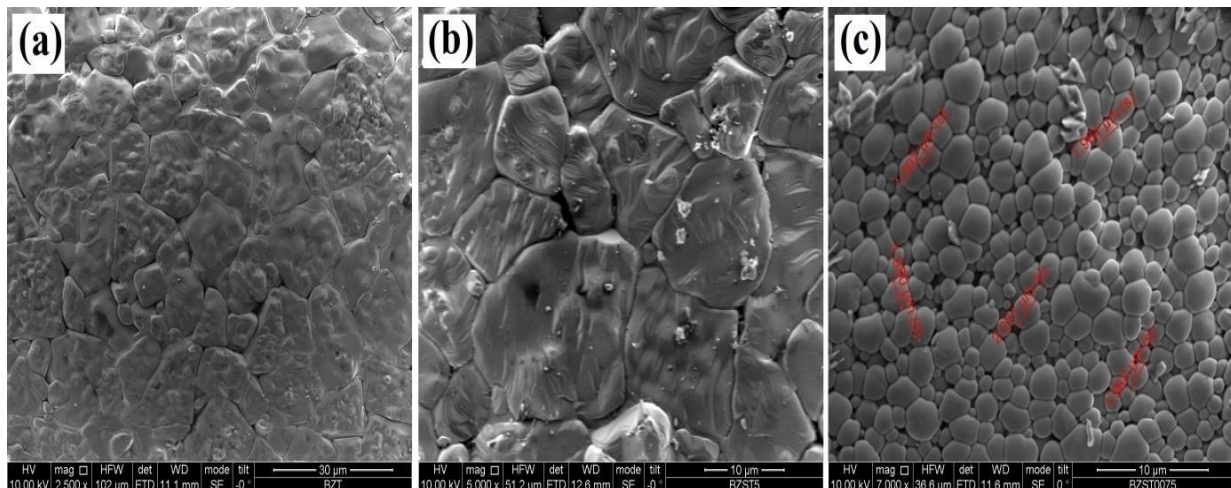


Figure V. 3: Micrographie de la surface des céramiques de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ((a) $x = 0$; (b) $x=0,05$ et (c) $x = 0,075$).

II.2 Analyse par diffraction de rayons X à la température ambiante

Pour étudier l'évolution de la symétrie cristalline des céramiques préparées et frittées à 1400°C pendant 2h, nous avons réalisé la diffraction de rayons X à la température ambiante. Les diffractogrammes de système xBZTSn représentés sur la **Figure V. 4** montrent que toutes les compositions révèlent une phase pérovskite pure et aucune phase secondaire n'a été observée. Cette observation montre aussi que l'élément incorporé (Sn) est totalement intégré dans la matrice de BZT.

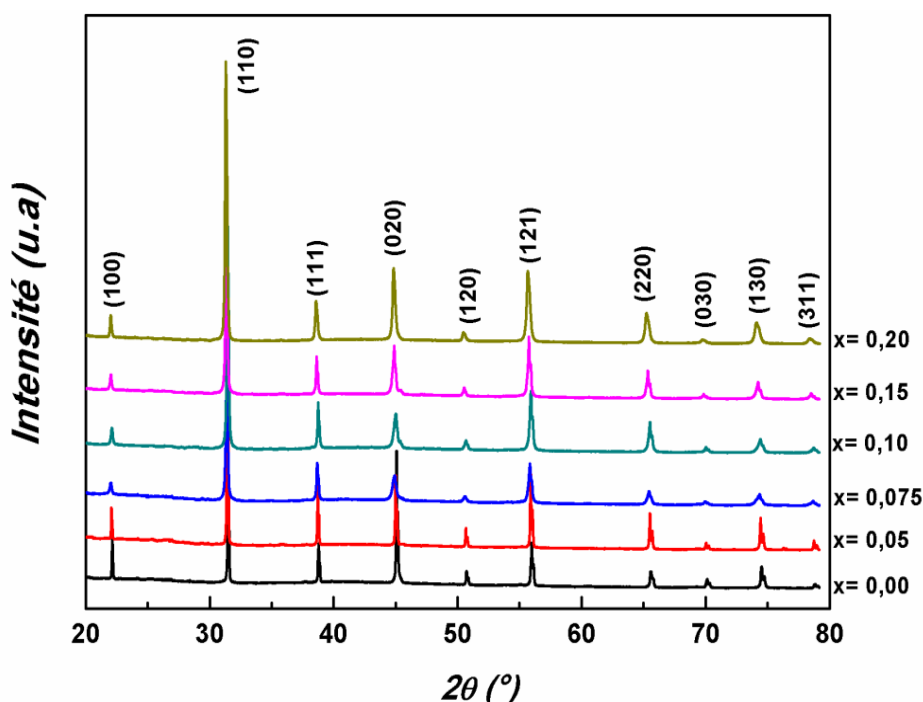


Figure V. 4: Diagrammes de diffraction de rayons X des composés de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ à la température ambiante.

La **Figure V. 5** montre les diffractogrammes expérimentaux et calculés ainsi que leurs différences pour la solution solide BZTSn pour différentes compositions. Les paramètres cristallins de la maille sont affinés à l'aide du logiciel Fullprof [9]. Les résultats d'affinement indiqués ci-dessous montrent que les composés $x = 0,05$ et $x = 0,075$ cristallisent dans le système quadratique de groupe d'espace $P4mm$ alors qu'une symétrie cubique est obtenue pour $x = 0,10; 0,15$ et $0,2$ de groupe d'espace $Pm/3m$.

Pour mieux interpréter le changement de symétrie dans notre système xBZTSn, nous référons aux travaux antérieurs sur le système $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Horchidan *et al.* [4] ont reporté une symétrie quadratique de groupe d'espace $P4mm$ à la température ambiante pour des

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

faibles concentrations en étain ($x = 0; 0,05$ et $0,10$). L'augmentation de la concentration d'étain ($x = 0,15; 0,20$), conduit à une transition de phase vers une structure cubique. D'autre part, Wei *et al.* [6] ont reporté un diagramme de phase de BTSn à partir des anomalies observées par mesures diélectriques. Pour les faibles taux de substitution d'étain il ya une succession de transition de phase cubique, quadratique- orthorhombique- et rhomboédrique. Lorsque le taux de Sn est supérieur à 10%, il n'y a qu'une seule transition de phase vers cubique. L'analyse fine de ces travaux antérieurs sur le BTSn nous a permis de conclure sur le comportement du nouveau système étudié au cours du présent travail. Comme nous pouvons le constater d'ailleurs de l'analyse radiocristallographique réalisée sur cinq compositions $x = 0,05; 0,075; 0,1; 0,15$ et $0,2$.

La **Figure V. 5(f)** représente l'évolution de volume de la maille en fonction de la composition. D'après cette figure, on observe une discontinuité de volume au niveau la composition 7,5BZTSn. Nous constatons que la solution solide xBZTSn cristallise dans le système quadratique pour $x < 0,1$ et cubique pour $0,1 < x < 0,2$. L'augmentation du taux de substitution x dans cette solution entraine l'augmentation de volume de la maille. Ce comportement est liée à l'augmentation de rayon ionique moyen dans le site B, dû probablement à la substitution conjointe de Ti ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0,72 \text{ \AA}$) et le Zr ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0,60 \text{ \AA}$) par l'étain ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0,69 \text{ \AA}$) [10].

Les paramètres cristallins, le volume de la maille de toutes les compositions ainsi que leurs facteurs de reliabilité sont regroupés dans le *tableau V.1*.

Tableau V.1 : Paramètres de la maille et les facteurs de reliabilité affinés en utilisant le logiciel Fullprof pour la solution solide xBZTSn.

x	0,05	0,075	x	0,10	0,15	0,20
Paramètres dans P4mm (Å)	a=4,0291 c=4,0298	a=4,0295 c=4,0301	Paramètres dans Pm3m (Å)	a=4,0353	a=4,0399	a=4,0438
c/a	1,0001	1,0001	c/a	1	1	1
V (Å³)	65,4183	65,4362	V (Å³)	65,7093	65,9343	66,1255
R-Facteurs	3,68	9,76	R-Facteurs	8,07	9,05	7,23
χ^2	3,70	2,87	χ^2	2,23	2,31	1,88

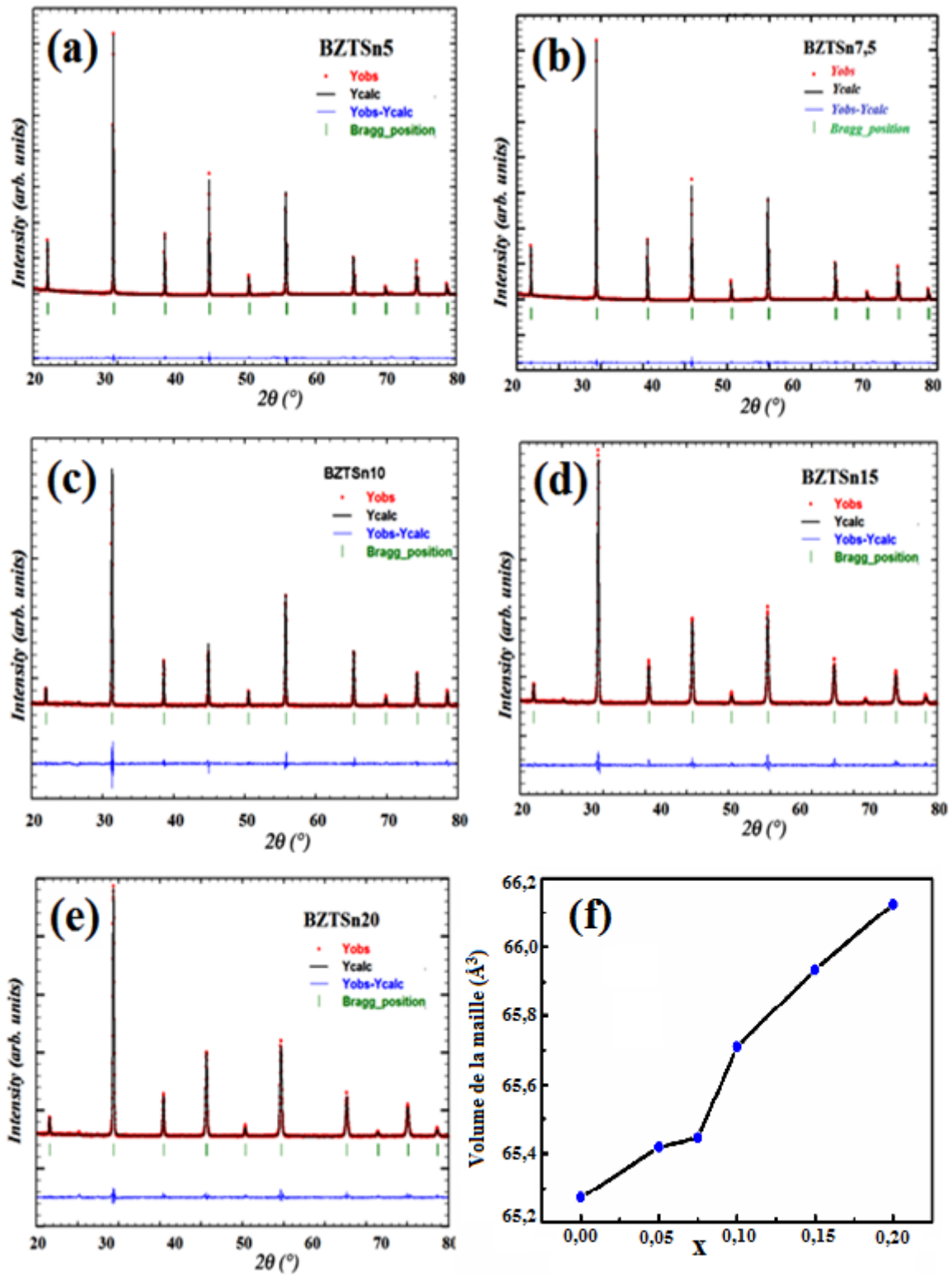


Figure V. 5 : (a)-(e) Diagrammes de rayons X enregistrés et calculés pour les compositions de la solution solide BZTSn. (f) Variation de paramètre de maille en fonction de la composition pour le système $x\text{BZTSn}$.

II. 3 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante

Afin d'étudier l'état vibrationnel du xBZTSn sous forme de céramiques, nous avons effectué des mesures par spectroscopie Raman à la température ambiante. Le résultat est présenté sur **Figure V. 6**. L'identification des modes se fait par analogie à l'attribution des modes spectraux réalisée par Moura *et al.* [11]. Les spectres Raman à la température ambiante de la céramique $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ présente des bandes à 160 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 301 cm^{-1} , 530 cm^{-1} et 730 cm^{-1} , attribuées respectivement à $\text{E}(\text{TO}_1)$, $\text{A}_1(\text{TO}_1)$, $\text{A}_1(\text{TO}_2)$, $\text{E}(\text{TO}_2)$, $\text{A}_1(\text{TO}_3)$ et $\text{A}_1(\text{LO}_2)/\text{E}(\text{LO})$. L'incorporation d'une faible quantité de Sn dans $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ ne provoque pas de modifications spectrales dramatiques puisque tous les modes sont similaires à ceux obtenus pour la phase mère BZT. Néanmoins, les modes Raman observés sont plus larges par rapport à ceux observés sur l'échantillon de BZT. Ceci est attribué à une augmentation du désordre structural dû à l'introduction d'un troisième élément dans le site B de la pérovskite (Ti+Zr+Sn). En outre, nous avons observés un décalage de toutes les positions des pics par rapport à BZT vers les basses fréquences comme le montre le *tableau V.2*.

Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de Sn dans la matrice BZT, le mode situé à 260 cm^{-1} s'élargit puis disparaît à partir de la composition 7,5BZTSn. Les autres modes Raman deviennent larges et moins intenses. Le mode situé à 183 cm^{-1} plus intense pour la composition 5BZTSn, s'évanouit progressivement avec l'augmentation du taux de Sn. Simultanément, le pic à 292 cm^{-1} devient plus intense. En plus, à partir de la composition 10BZTSn, nous observons la disparition du mode $\text{A}_1(\text{TO}_2)$. Ce comportement peut être expliqué par le début d'un changement de symétrie et surtout au désordre induit par la substitution de Sn dans BZT. D'où les deux compositions 5BZTSn et 7,5BZTSn cristallisent dans une symétrie et le reste des compositions cristallisent dans une autre symétrie.

L'encart de la **Figure V. 6** présente le rapport entre l'intensité totale et l'intensité du mode $\text{A}_1(\text{TO}_1)$. On observe une anomalie sur cette courbe au niveau de la composition $x = 0,075$, signe de changement de symétrie. Comme on a pu le montrer par notre étude de diffraction de rayons X.

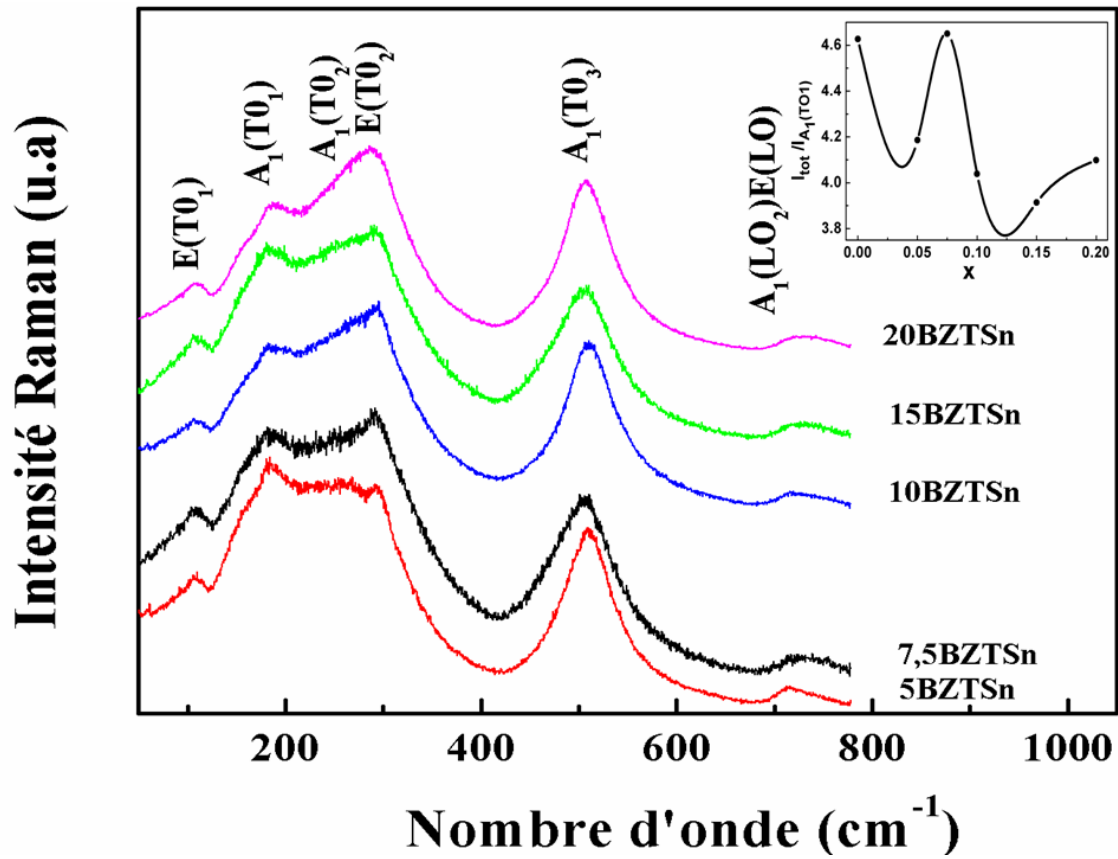


Figure V. 6: Evolution de spectre Raman de la solution solide BZTSn à la température ambiante.

Tableau V.2 : Différentes positions de modes Raman et rapport d'intensité du système BZTSn.

Composition	Position des modes (cm^{-1})						Mode $A_1(\text{TO}_1)$		
	E(TO1)	$A_1(\text{TO}_1)$	$A_1(\text{TO}_2)$	E(TO2)	$A_1(\text{TO}_3)$	$A_1(\text{LO}_2)/\text{E}(\text{LO})$	I(u.a)	$I_{\text{tot}}(\text{u.a})$	I/I_{tot}
BZT	178	211	263	315	533	730	23706	109684	0,216
5BZTSn	107	184	257	293	510	727	2384	9979	0,239
7,5BZTSn	107	181	248	292	507	729	626	2911	0,215
10BZTSn	107	181		292	509	724	1360	5492	0,247
15BZTSn	107	179		292	506	724	1204	4712	0,255
20BZTSn	107	179		289	506	724	3883	15913	0,244

II.4 Propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques sont effectuées sur des pastilles frittées sur lesquelles nous avons déposé des électrodes d'argent sur les deux surfaces afin de les mettre sous forme des condensateurs plan. Nous traçons sur la **Figure V. 7** les courbes de la dépendance en température de la permittivité réelle et imaginaire pour toutes les compositions en fonction de la fréquence. Comme on peut le voir sur ces courbes, la valeur réelle de la permittivité diélectrique augmente avec la quantité de Sn incorporée pour atteindre son maximum pour $x=0,075$, puis diminue pour le reste des compositions.

La permittivité diélectrique ϵ'_r augmente avec la température pour toutes les compositions, passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la phase paraélectrique. La présence de ce pic à T_c est la signature d'une transition de phase structurale de la phase de symétrie quadratique vers la phase cubique.

En outre, on observe un élargissement du pic de permittivité diélectrique à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique en augmentant le taux de Sn. Ce comportement peut être associé au désordre structural et à la fluctuation compositionnelle liée à l'insertion de Sn dans BZT [12].

Lei [13] et Horchidan [4] ont observé ces trois anomalies pour la composition $x = 0,05$ dans le système BTSn. L'absence des ces transitions dans notre cas pourrait être attribuée probablement au changement des microdomaines ferroélectriques ainsi que leur distributions qui influence la réponse diélectrique à faible champ appliqué.

La **Figure V. 7(f)** présente les pertes diélectriques du système xBZTSn en fonction de la température à une fréquence $f = 10$ kHz. Les trois anomalies clairement observées sur les courbes de pertes diélectriques pour la composition $x = 0$, sont à peine détectés pour $x = 0,05$. Cependant, pour le reste de compositions, seulement une anomalie est observable, en bon accord avec le changement structural mis en évidence par radiocristallographie.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

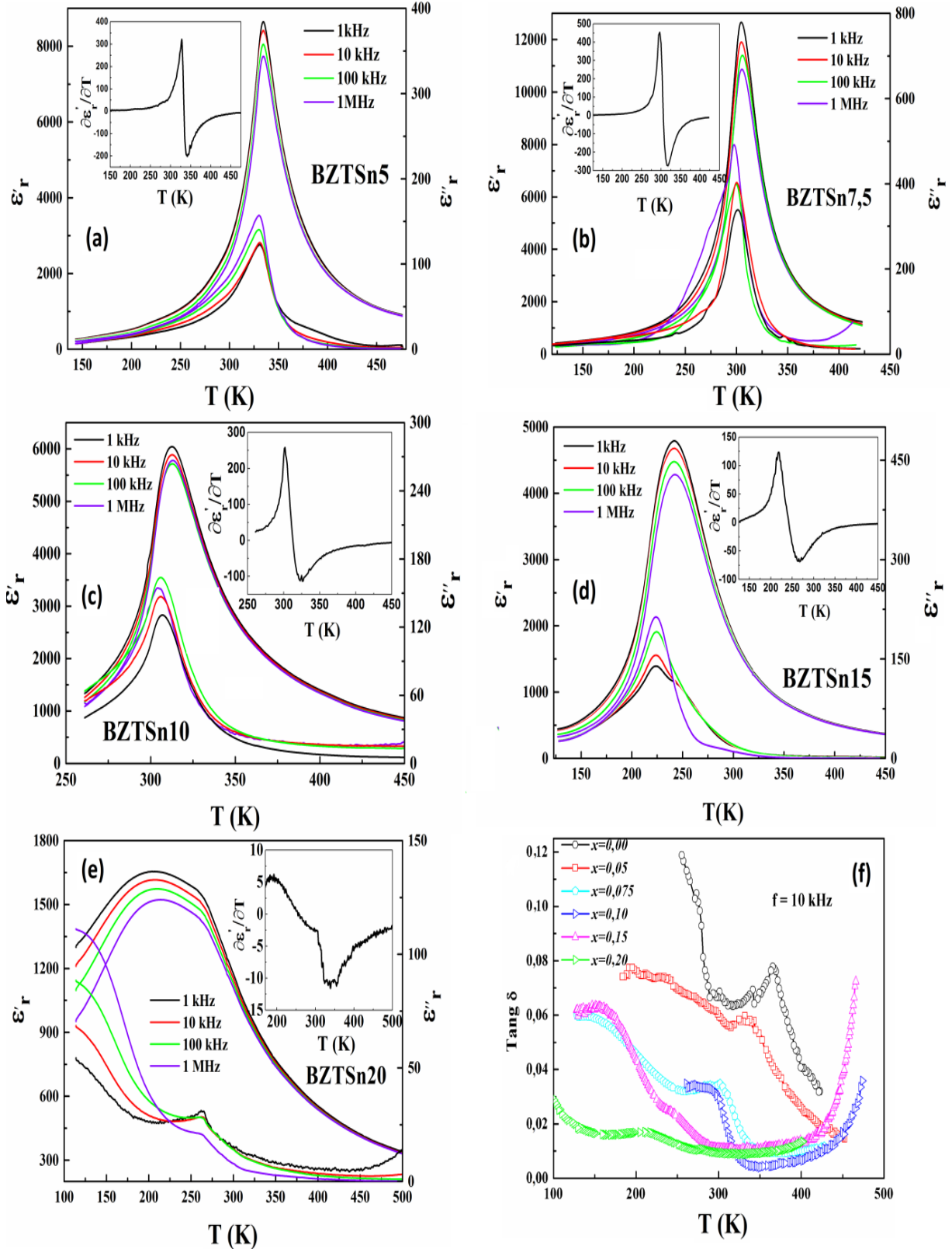


Figure V. 7: (a)-(e) Variation thermique de la constante diélectriques (réelle et imaginaire) à différentes fréquences et (f) les pertes diélectriques à une fréquence $f= 10$ kHz pour les céramiques de la solution solide BZTSn.

II.5 Propriétés pyroélectriques

Nous avons effectué des mesures de courant pyroélectriques pour toutes les céramiques de la solution solide BZTSn. Les échantillons ont été refroidis sous un champ électrique appliqué $E = 4 \text{ kV/cm}$ de la phase haute température vers la basse température. Après cette étape, le champ a été supprimé et le courant pyroélectrique a été ensuite mesuré sous une vitesse de chauffage $r = 15 \text{ K/min}$. Chaque mesure a été réalisée deux fois pour confirmer la reproductibilité du signal pyroélectrique dans les échantillons à cause de la très faible valeur des courants mesurés qui peuvent être influencés par des contraintes externes du dispositif de mesure.

La relation entre le courant pyroélectrique i et la polarisation P , est donnée par la relation suivante:

$$i = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} r$$

Nous traçons sur la **Figure V. 8**, les coefficients pyroélectriques et les polarisations calculées, déduits des mesures de courants pyroélectriques, en fonction de la température pour toutes les compositions. Ces courbes montrent trois anomalies pour les céramiques de composition $x = 0$ et $x = 0,05$. Ces anomalies observées correspondent aux transitions de phase, rhomboédriques vers orthorhombique (R-O), orthorhombique vers quadratique (O-T) et quadratique vers cubique (T-C). Alors, pour $x > 0,075$, nous avons observé la disparition des deux premières anomalies dans ce système. Cependant, nous avons noté aussi une diminution drastique de la température de transition pour $x = 0,075$.

Ces résultats corroborent nos investigations structurales et diélectriques et confirment d'avantage la similitude avec le système BTSn.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

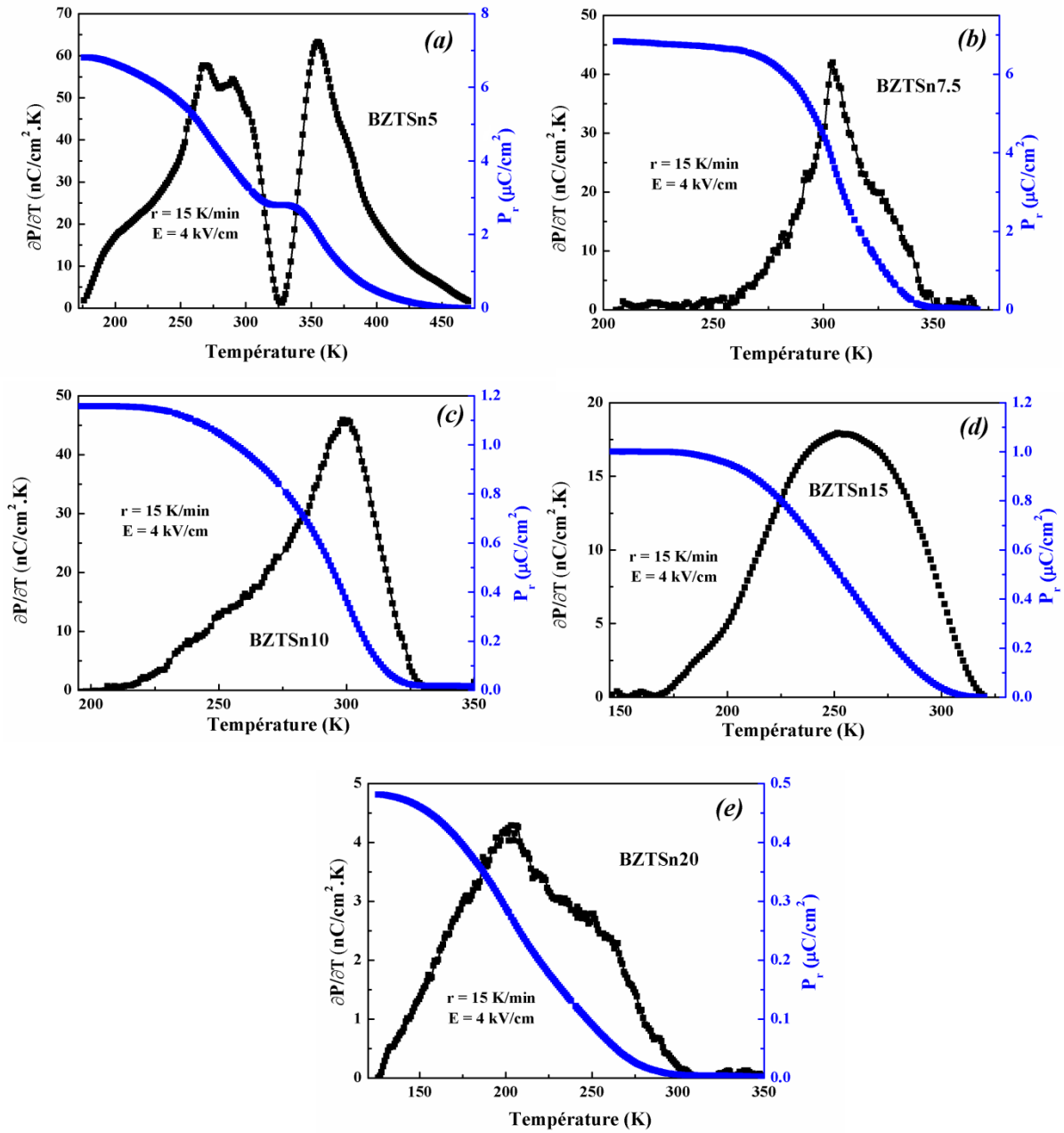


Figure V. 8: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation à une vitesse de chauffe $r = 15 \text{ K/min}$ pour les céramiques BZTSn.

La **Figure V. 9** présente le diagramme de phase de système BZTSn tracé à partir des résultats des mesures du courants pyroélectriques en comparaison avec ceux rapportés pour le système BTSn par Horchidan [4] et Wei [6]. Dans ce travail, et comme le montre la **Figure V. 9**, le système BZTSn présente un seul point quadruple où les quatre transitions de phase (R-, O-, T- et C-) coexistent au voisinage de la composition $x = 0,075$. Pour la compositions 7.5% l'ajustement de profil a révélé que la phase quadratique est majoritaire. Cependant, les autres

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

phases peuvent exister minoritairement mais il faudra des techniques expérimentales plus poussées (diffraction de neutron, synchrotron) pour mettre en évidence leur influence.

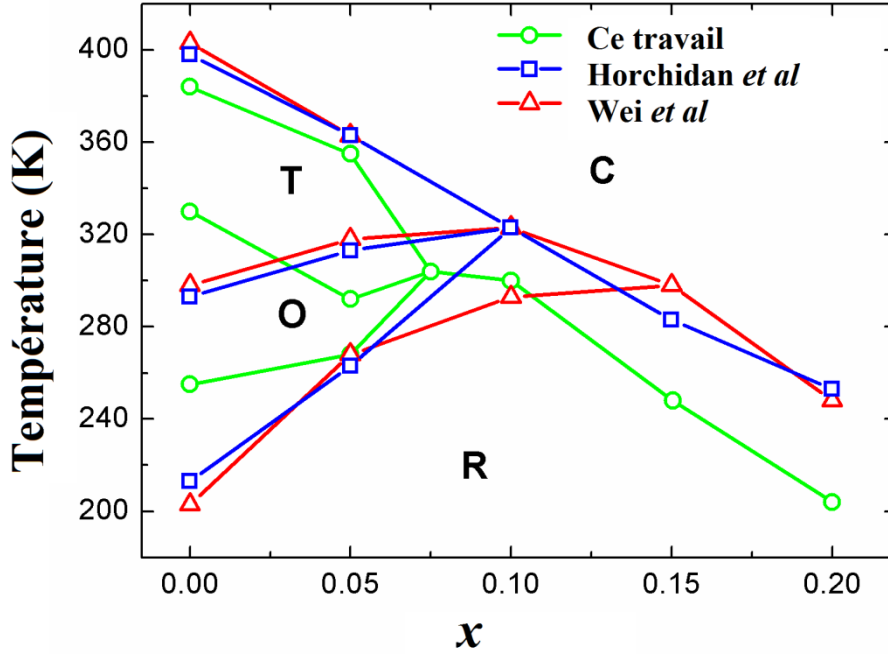


Figure V. 9: Diagramme de phase déduit des mesures du courant pyroélectrique pour la solution solide BZTSn (en vert) et celles rapporté par Horchidan et al. [4] (en bleu) et Wei et al. [6] (en rouge) pour le système BTSn.

Pour mettre en évidence l'influence simultanée de Sn et Zr sur les propriétés structurale de BT et leurs effets sur la stabilisation de la structure pérovskite, nous avons calculé le facteur de tolérance pour différentes compositions, en utilisant la formule de Goldschmidt pour une pérovskite ABO_3 , défini comme suit:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_O + r_B)}$$

où r_O est le rayon ionique de l'oxygène (1,40 Å), r_A et r_B sont les rayons ioniques des atomes de sites A et B. Rappelons que la structure pérovskite la plus stable est caractérisée par $0,88 < t < 1,06$. Pour BaTiO_3 , $t = 1,061$ et $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$, $t = 1,055$.

Le tableau V.3 regroupe les facteurs de tolérance pour les deux systèmes BTSn et BZTSn . L'incorporation de Sn dans BZT induit une diminution linéaire du facteur de tolérance de $t = 1,053$ pour $x = 0,05$ à $t = 1,045$ pour $x = 0,20$; ce qui confirme la stabilisation de la structure de pérovskite de BZTSn. A partir de cette analyse, nous pouvons déduire que la valeur de facteur de tolérance de la composition $x = 0,05$ de système $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

est proche de celle obtenue pour la composition $x = 0,15$ de système BTSn. Ces deux compositions cristallisent dans une symétrie quadratique. En outre, le facteur de tolérance de la composition $x = 0,10$ de BZTSn est comparable à celui de $x = 0,20$ dans BTSn avec une symétrie cubique. D'où la cohérence entre les résultats produits par les deux travaux. L'analyse fine de nos résultats obtenus nous permet de conclure que la composition critique $x = 0,075$ semble être dans une région morphotropique comme dans le système BZT-BCT [14]. Le calcul du facteur de tolérance est en accord avec les résultats obtenus à partir des diagrammes de diffraction de rayons X pour toutes les compositions étudiées.

Tableau V.3 : Comparaison de facteur de tolérance (t) entre BTSn et BZTSn.

x	0	0,05	0,075	0,10	0,15	0,20
t_{BTSn}	1,061	1,058	1,057	1,056	1,054	1,050
t_{BZTSn}	1,055	1,053	1,051	1,050	1,048	1,045

II.6 Propriétés ferroélectriques et calorimétriques

Afin d'évaluer l'effet électrocalorique des céramiques du système $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, nous avons effectué des mesures de cycles d'hystérésis $P = (E)$ en fonction de la température à une fréquence fixe de $f = 5$ Hz entre -8,7 et 8,7 kV/cm. La **Figure V. 10** montre que les céramiques BZTSn présentent un comportement ferroélectrique mis en évidence par la présence de cycles d'hystérésis P-E. Nous observons une polarisation à saturation maximale de l'ordre de $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, obtenue pour $x = 0,075$. La valeur de la polarisation rémanente augmente avec la quantité de Sn incorporée pour atteindre une valeur maximale de $6,66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $x = 0,075$, puis diminue rapidement jusqu'à une valeur faible pour $x = 0,20$ ($0,17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Comme le montre la **Figure V.10**, la valeur de champ coercitif pour $x = 0,075$ (2,83 kV/cm) diminue pour $x = 0,20$ (1,40 kV/cm) et conduit à une hystérésis plus mince.

Notons que la variation de la polarisation à saturation (P_s) en fonction de la température représentée sur la **Figure V. 10(f)** peut nous informer également sur la transition de phase et de sa nature. L'analyse des courbes montre que l'addition de Sn dans ce système entraîne une réduction de la polarisation macroscopique à partir de $x > 0,075$ c'est-à-dire une diminution

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

brutale presque linéaire au voisinage de T_c . Un comportement similaire a été rapporté par d'autres travaux [15, 16] pour le système BCZT.

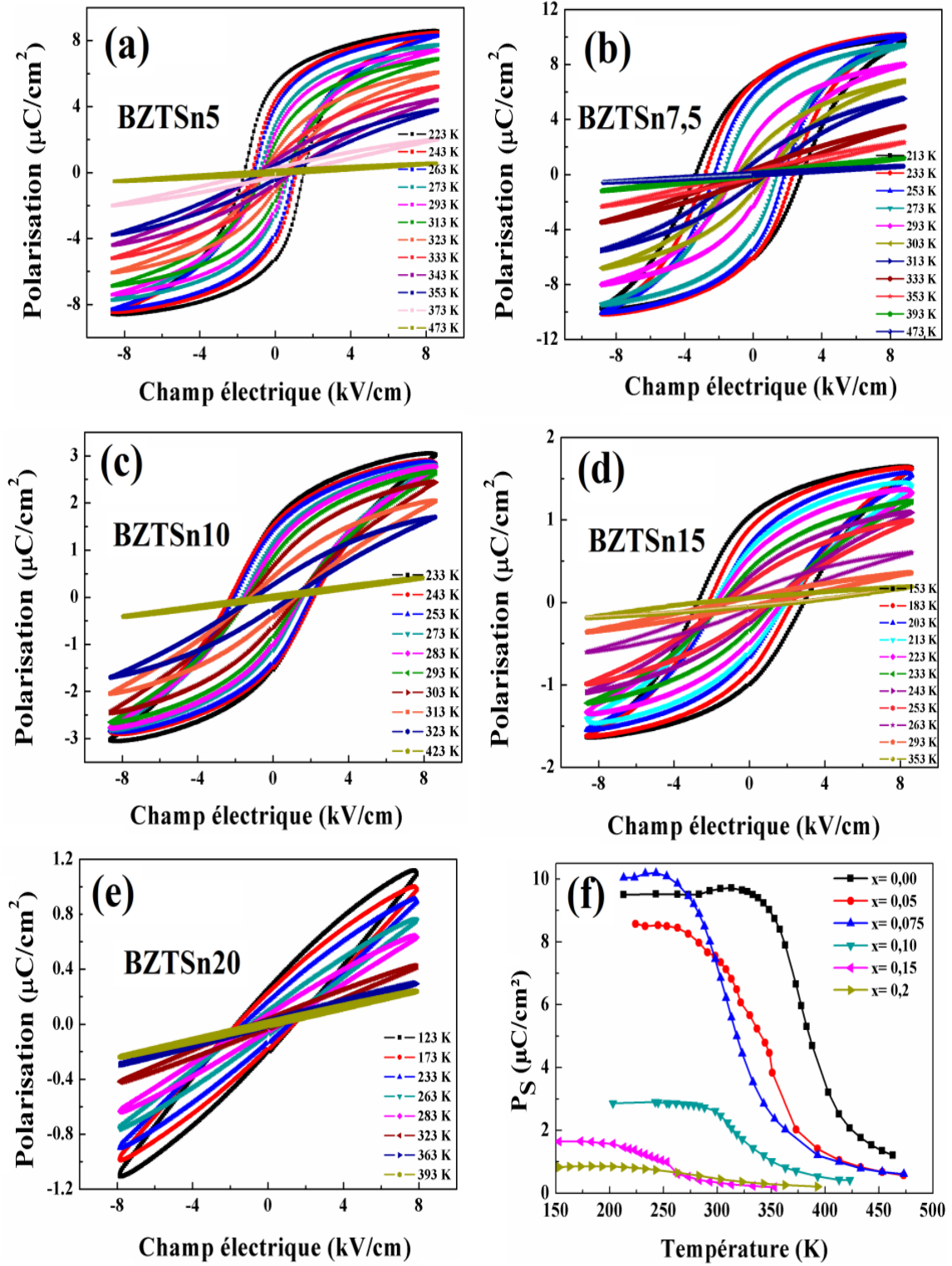


Figure V. 10: (a) à (e) Evolution du cycle d'hystérésis en fonction de la température, (f) variation thermique de la polarisation des céramiques BZTSn.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

La **Figure V. 11** présente la chaleur spécifique en fonction de la température pour quatre compositions $x = 0,05 ; 0,075 ; 0,1$ et $0,15$.

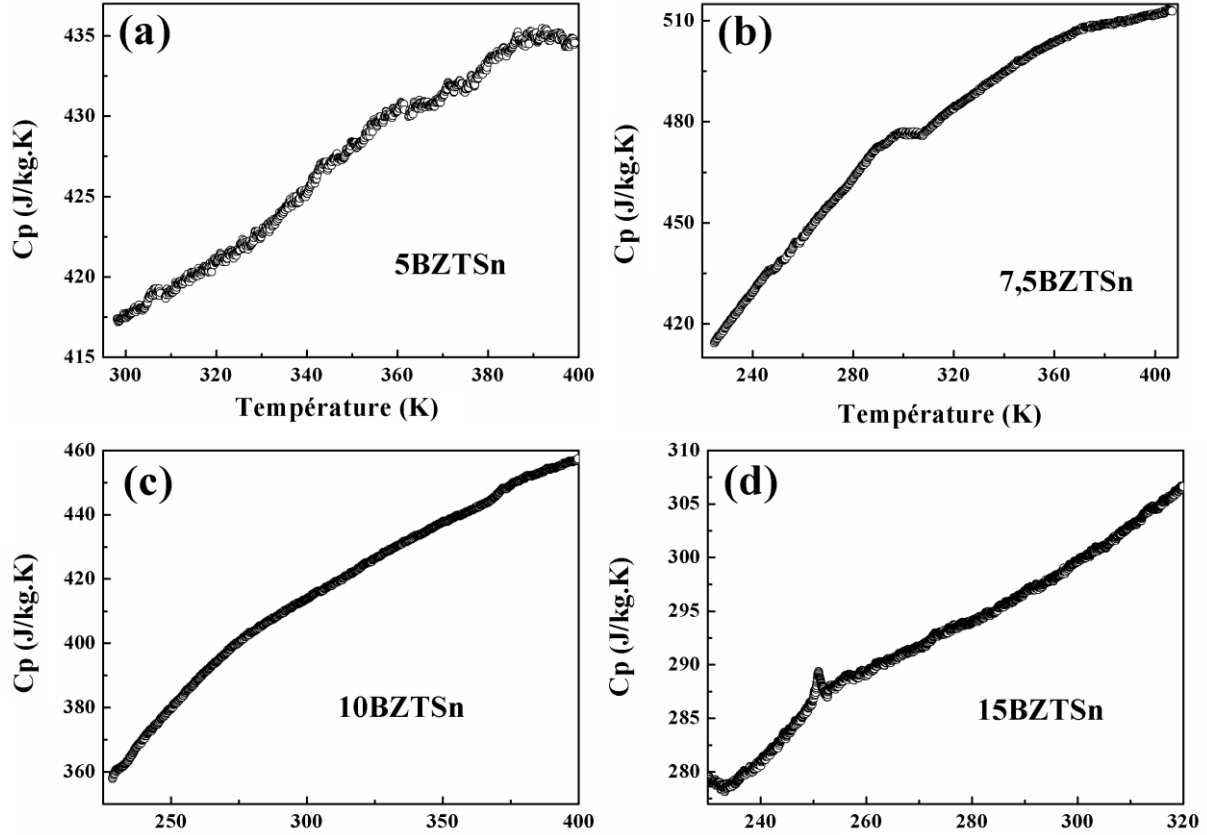


Figure V. 11: Variation thermique de la capacité calorifique pour la céramique (a) 5BZTSn et (b) 7,5BZTSn, (c) 10BZTSn et (d) 15BZTSn.

II.7 Propriétés électrocaloriques

Les mesures de cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique et à différentes températures, ont servi par la suite, au calcul de l'effet électrocalorique en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE$$

Toutes les céramiques ont une densité entre $5,2 \text{ g/cm}^3$ et $5,6 \text{ g/cm}^3$. Il est clair qu'à partir de cette équation le principal facteur de variation de la température électrocalorique est la réponse pyroélectrique sous champ de polarisation ($\partial P / \partial T$). Ce coefficient pyroélectrique $\partial P / \partial T$ a été calculé en différenciant les courbes de polarisation en fonction de la température

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

pour chaque champ électrique appliqué. La **Figure V. 12** présente la variation thermique de $\partial P/\partial T$ à différents champs $\Delta E = 2 \text{ kV/cm}$, 4 kV/cm , 6 kV/cm et 8 kV/cm . A partir des courbes $|\partial P/\partial T|$, le maximum est atteint à la température FE-PE pour $x = 0,075$ et le minimum est pour $x = 0,15$. La valeur élevée du $\partial P/\partial T$ pour $x = 0,075$ est attribuée à la variation rapide de la polarisation dans cette composition.

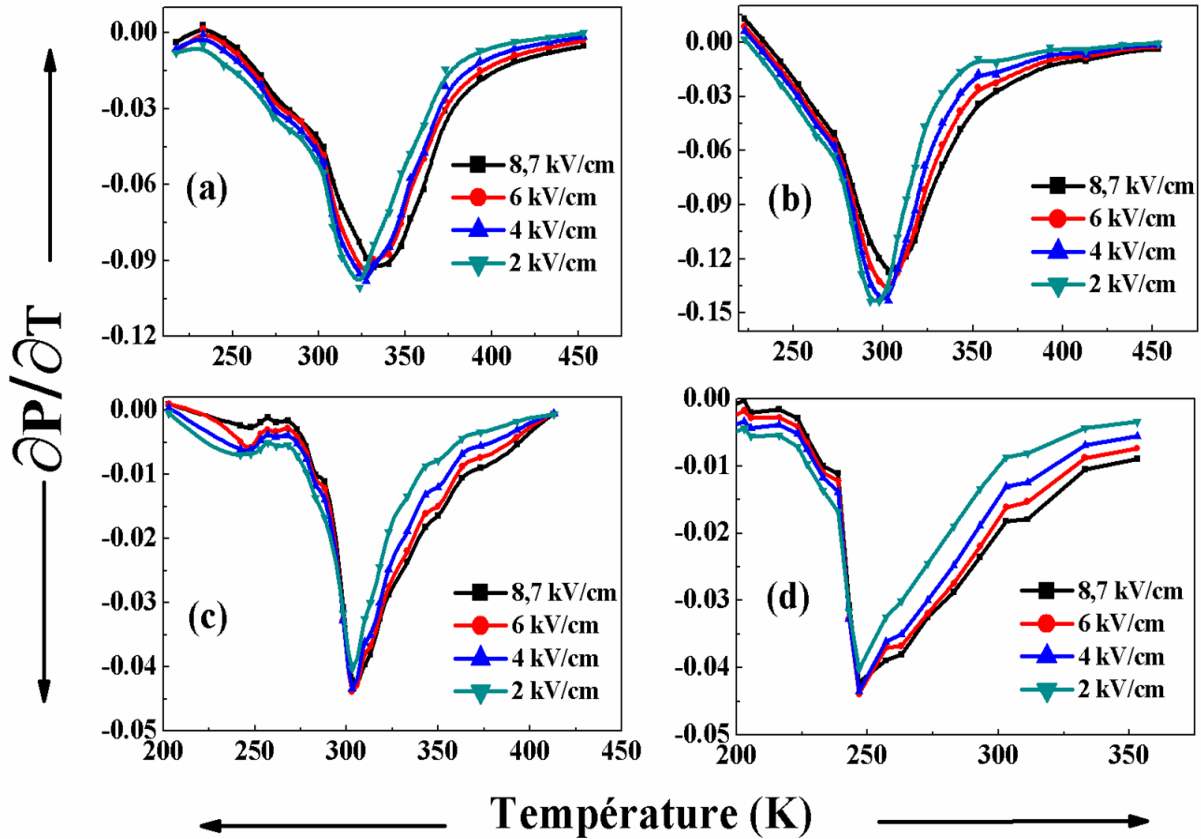


Figure V. 12: Variation thermique de coefficient pyroélectrique $\partial P/\partial T$ à différents champs électriques appliqués pour (a) 5BZTSn (b) 7,5BZTSn, (c) 10BZTSn et (d) 15BZTSn.

La **Figure V. 13** présente la variation adiabatique de la température électrocalorique à différents champs électriques appliqués pour $x = 0,05$ et $x = 0,075$. L'incorporation d'une faible quantité de Sn dans la matrice BZT laisse inchangé la valeur du coefficient électrocalorique. En outre, nous avons observé une diminution de la température de transition vers la température ambiante jusqu'à la composition $x = 0,075$ (**Figure V. 13(b)**). En augmentant le taux de Sn ($x \geq 0,1$) dans le site B (avec le Zr et Ti), l'effet électrocalorique diminue d'une façon importante accompagné d'une chute de température de transition.

Ce résultat est illustré sur la **Figure V. 13(d)** qui présente le maximum du coefficient électrocalorique en fonction de la température à un champ électrique appliqué $E = 8,7 \text{ kV/cm}$

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

et pour toutes les compositions. L'incorporation de Sn dans la matrice BZT, semble stabiliser le maximum de la réponse EC sur un large domaine de température modulable par le choix de la composition.

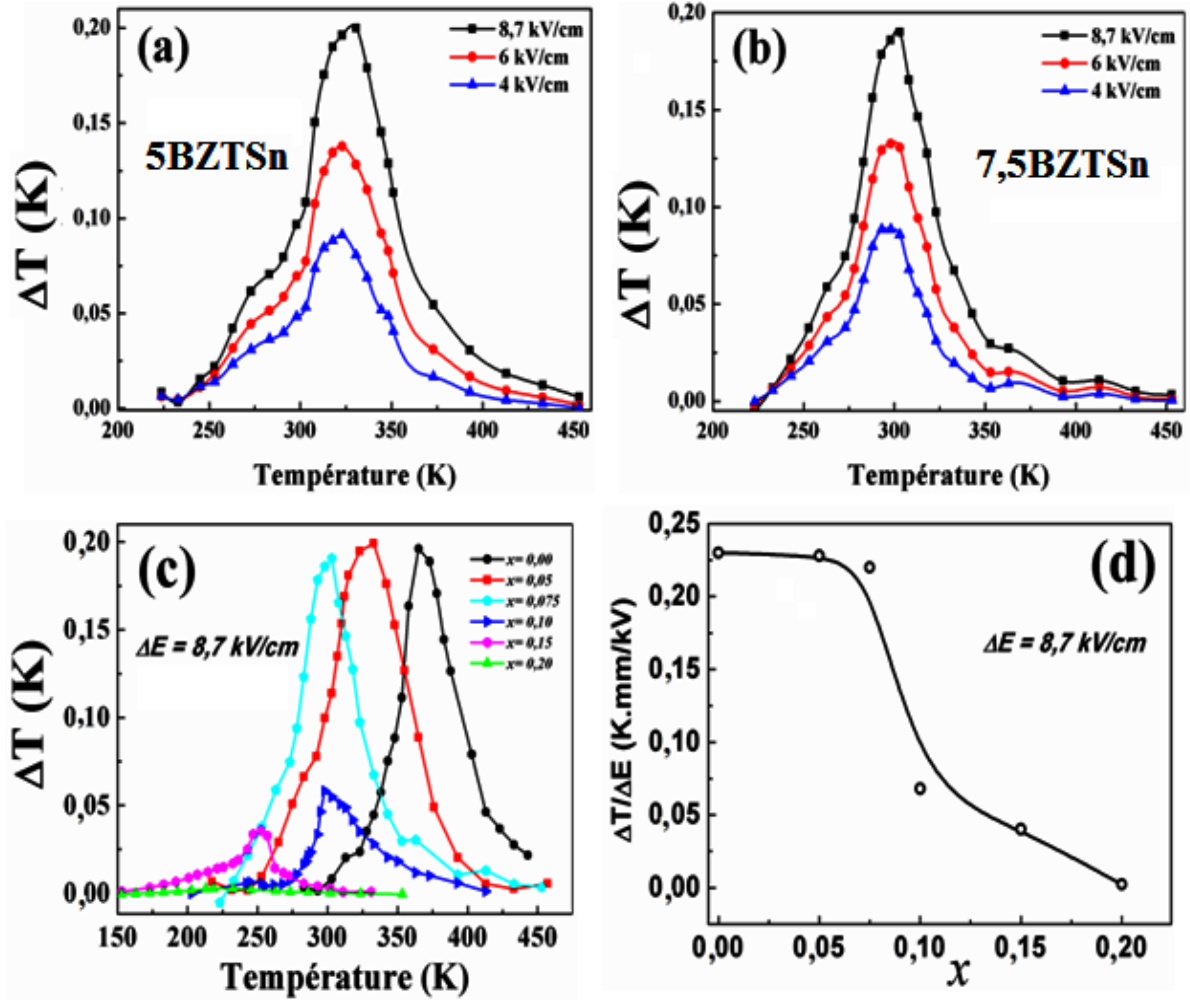


Figure V. 13: Variation adiabatique de la température (ΔT) en fonction de la température (a) pour 5BZTSn, (b) pour 7,5BZTSn (c) pour toutes les compositions et (d) maximum du coefficient électrocalorique ξ pour différentes compositions.

Les maxima des courbes de variation de température électrocalorique (ΔT_{max}) et le coefficient électrocalorique (ξ) obtenus à la température de Curie pour toutes les compositions sont regroupés dans le *tableau V.4*. Le maximum du coefficient électrocalorique (ξ_{max}) à T_C est compris entre 0,23 et 0,03 K.mm/kV. Les valeurs obtenus pour les faibles quantités de Sn sont plus élevées en comparaison à quelques résultats rapportés dans la littérature tels que 0.7BZT-0.3BCT ($\xi_{\text{max}} = 0,15$ K.mm/kV) [6]. Dans notre cas, les valeurs faibles sont obtenues que pour les composés $x > 0,075$.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Afin de vérifier la nouvelle méthode pyroélectrique de calcul de l'effet électrocalorique [17], nous avons calculé la variation de la température électrocalorique pour la composition 7,5BZTSn.

La **Figure V. 14** montre les courbes comparatives de la variation de la température électrocalorique ΔT en fonction de la température à un champ électrique appliqué $E = 4 \text{ kV cm}^{-1}$, calculées à partir de cycles d'hystérésis P-E et de mesures pyroélectriques. Un comportement électrocalorique comparable est observé avec une légère augmentation du coefficient électrocalorique dans le cas d'utilisation de la première méthode ($\Delta T = 0,09 \text{ K}$ trouvé par méthode P-E et $\Delta T = 0,06 \text{ K}$ par méthode de courant pyroélectrique).

Cette différence des valeurs de l'EEC était rapportée également dans les références [17-19] et a été attribué par les auteurs à l'erreur de l'estimation expérimentale.

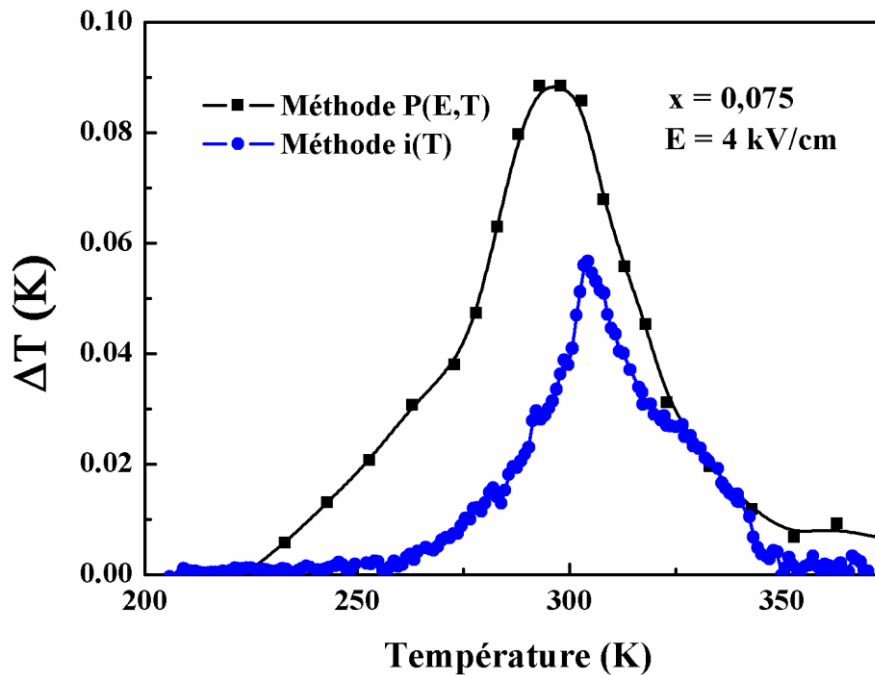


Figure V.14 : Variation de la température électrocalorique ΔT calculée par deux méthodes à un champ électrique $E = 4 \text{ kV/cm}$ pour la composition 7,5BZTSn.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

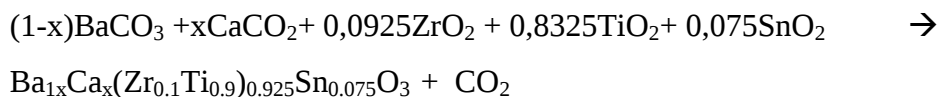
Tableau V.4 : Température de Curie, maximum de variation adiabatique de la température électrocalorique $\Delta T_{\max}$ et coefficient électrocalorique ξ pour différentes compositions du système BZTSn pour $E = 8,7 \text{ kV/cm}$.

x	$T_C \text{ (K)}$	$\Delta T_{\max} \text{ (K)}$	$\xi = \Delta T / \Delta E \text{ (K.mm/kV)}$
0,00	363	0,20	0,23
0,05	333	0,20	0,23
0,075	303	0,20	0,23
0,10	297	0,06	0,07
0,15	249	0,036	0,04
0,20	218	0,026	0,029

III. Caractérisation de céramiques de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$ (xBCZTSn)

Le choix de cette solution solide n'est pas arbitraire. En effet, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, la phase mère de cette solution solide n'est autre que la composition $x = 0,075$ en Sn qui semble être dans une région morphotropique et avec une réponse électrocalorique intéressante à la température ambiante. D'autre part, nous avons démontré au cours du *chapitre IV*, que l'inclusion de Ca dans la matrice BZT, entraîne une amélioration nette de la réponse électrocalorique. C'est ainsi, il nous apparut perspicace la co substitution de Ca^{2+} en site A et le Sn^{4+} en site de B pour espérer une réponse électrocalorique importante à la température ambiante ce qui intéressant pour les applications des matériaux a base de réfrigération.

La méthode utilisée pour la préparation de cette solution solide est la même que celle utilisée pour les autres solutions. L'équation de la réaction est la suivante:



III.1 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un exemple d'images MEB de la microstructure de surface de deux céramiques de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$ (xBCZTSn) est présenté sur la **Figure V. 15**. Les micrographes montrent que le système BZTSn intégrant le calcium présente des tailles de grain grandes avec une morphologie irrégulière. Toutes les céramiques présentent une microstructure dense et pratiquement moins de porosité avec des grains ne sont pas uniformément distribués.

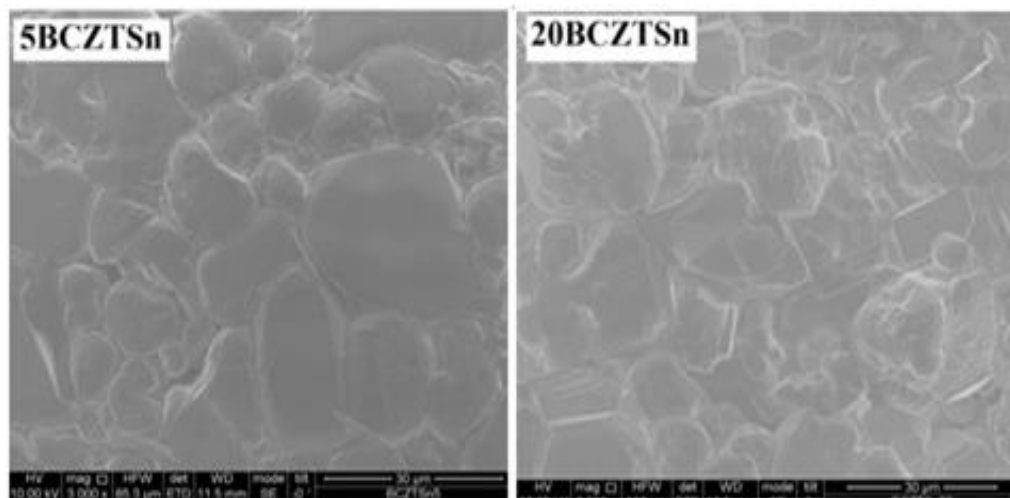


Figure V. 15: Evolution de la microstructure des céramiques en fonction du taux de Calcium pour 5BCZTSn et 20BCZTSn.

III.2 Analyse par diffraction de rayons X à la température ambiante

Les diagrammes de rayons X obtenus pour les différentes compositions du système notée xBCZTSn sont représentés sur la **Figure V. 16**. Ces mesures sont réalisées dans le but de déterminer les propriétés cristallographiques des céramiques élaborées ainsi pour suivre l'évolution de la symétrie pour cette solution solide. Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre $\theta/2\theta$ (Bruker D8). Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . Ces diagrammes montrent une phase pure sans aucune phase cristalline secondaire ou impuretés.

La **Figure V. 16(b)** montre un déplacement continu du pic (111) en fonction de l'augmentation de la concentration du Calcium vers les hauts angles ce qui confirme que la substitution de Ca ait lieu dans BZTSn. Ce résultat confirme la continuité de la solution solide et la diminution des paramètres de la maille puisque l'introduction du calcium ($\text{Ca}^{2+} = 1,34 \text{ \AA}$)

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

dont le rayon ionique est inférieur de celui de barium ($\text{Ba}^{2+} = 1,40 \text{ \AA}$) entraîne un rétrécissement de la maille cristalline.

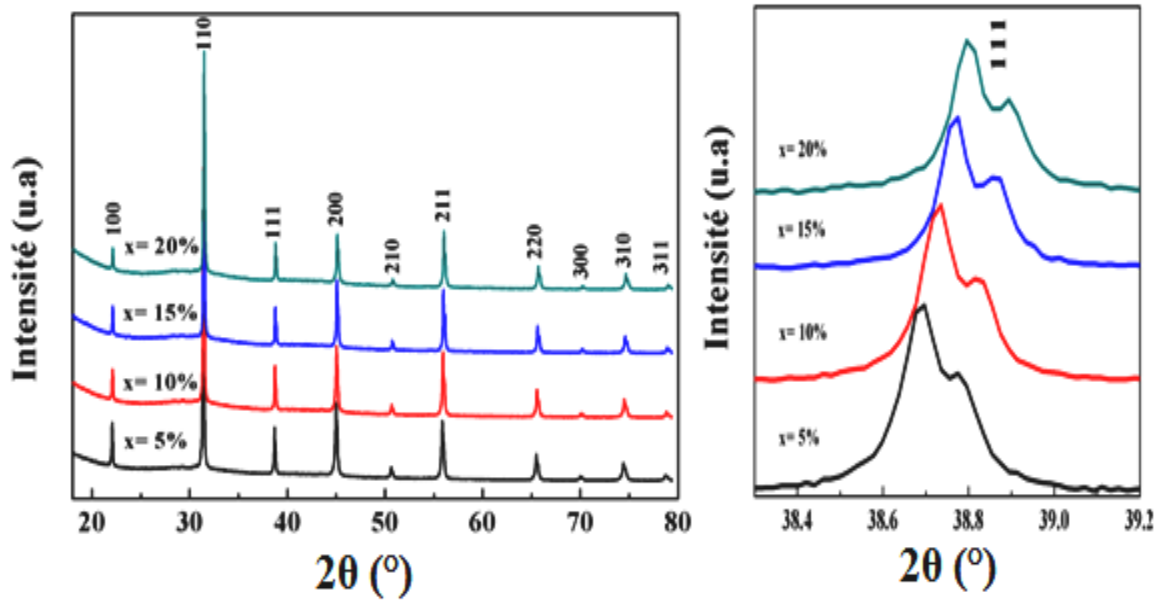


Figure V. 16: (a) Diagrammes de diffraction de rayons X des composés de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$ à la température ambiante et (b) déplacement du pic (111) en fonction de taux de substitution de système XBCZTSn.

L'affinement de profil a été effectué en utilisant le programme fullprof [9]. La **Figure V. 17** montre les diffractogrammes affinés pour toutes les compositions de la solution solide BCZTSn. Comme déjà annoncé dans la première partie de ce chapitre, la phase mère 0,075BZTSn de symétrie quadratique de groupe d'espace $P4mm$ [20], est utilisé comme base de départ pour l'affinement des autres compositions, un facteur d'accord satisfaisant a été obtenu dans la symétrie quadratique de groupe d'espace $P4mm$ pour 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn à la température ambiante.

Les paramètres cristallins, le volume de la maille et le facteur de fiabilité de toutes les compositions ont été regroupés dans le *tableau V.5*. Comme on peut le déduire de ce tableau, le volume est à peu près le même pour les compositions 5BCZTSn, 10BCZTSn et 15BCZTSn, avec une légère diminution détectée pour la composition riche en calcium 20BCZTSn.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

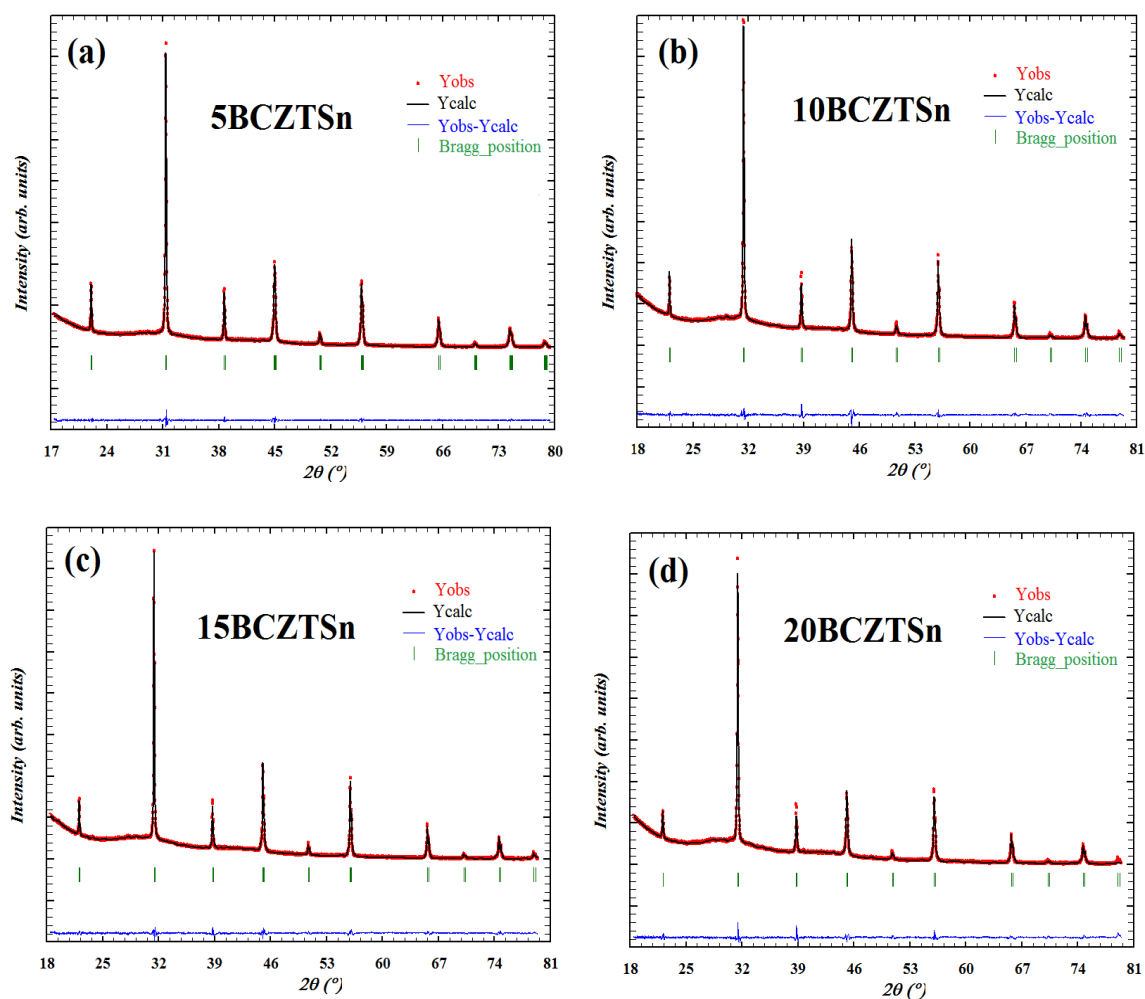


Figure V.17: Diffractogrammes de rayons X de la céramique 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn à la température ambiante. L'affinement est fait dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P4mm$ (N°99).

Tableau V.5: Paramètres cristallins de la solution solide $x\text{BCZTSn}$ en utilisant le logiciel Fullprof.

x	5%	10%	15%	20%
Paramètres de la maille dans $P4mm$ (Å)	a= 4,0281 c= 4,0318	a=4,0255 c=4,0293	a=4,0218 c=4,0272	a=4,0173 c=4,0242
$V(\text{Å}^3)$	65,418	65,293	65,139	64,945
χ^2	1,60	2,23	2,75	1,98

III.3 Analyse par spectroscopie Raman à la température ambiante

L'analyse par spectroscopie Raman a été entreprise dans le but d'avoir plus d'information structurale sur le système BCZTSn, notamment l'influence de la co-présence de Sn^{4+} et Ca^{2+} sur les modes de vibration du réseau BZT. La **Figure V.18** montre l'évolution en fonction de la composition du spectre Raman à la température ambiante.

Comme on peut le constater de la **Figure V.18**, un élargissement des modes de vibrations avec une diminution de leurs intensités prennent place en augmentant le taux de calcium dans la matrice. Nous attribuons cet élargissement de bandes à l'augmentation du désordre au sein de la matrice. En revanche, aucun changement marquant des spectres Raman n'a été détecté en fonction de la composition, ce qui confirme le non changement de symétrie à la température ambiante, en parfait accord avec notre investigation par diffraction de rayons X qui a montré que toutes les compositions sont de symétrie quadratique de groupe d'espace $P4mm$ à la température ambiante.

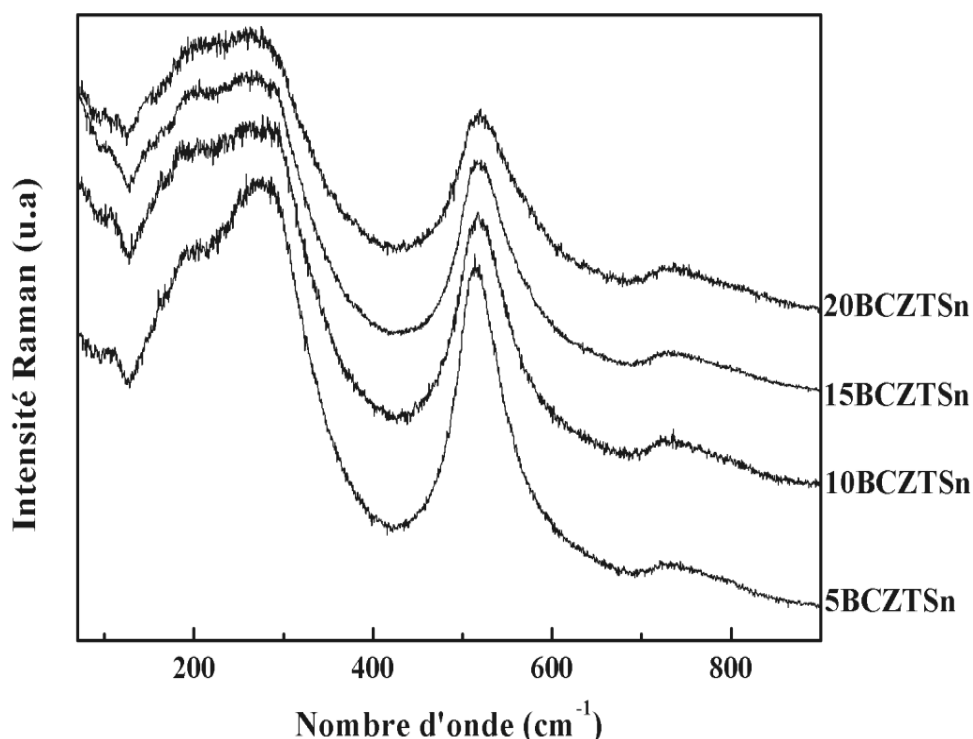


Figure V.18 : Evolution des spectres Raman en fonction de la composition du système $x\text{BCZTSn}$ à la température ambiante.

III.4 Propriétés diélectriques

La variation de la constante diélectrique (ϵ_r) et l'inverse de la permittivité ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température à différentes fréquences des céramiques $x\text{BCZTSn}$ sont présentées sur la **Figure V. 19**. Une seule anomalie diélectrique a été détectée pour toutes les compositions et qui sont en bon accord à celle observée pour la phase mère 7,5BZTSn [20].

Notons aussi que la permittivité diélectrique présente un maximum à la température de Curie puis diminue dans la phase paraélectrique en fonction de la température. Ce pic est une signature de changement de symétrie quadratique vers une symétrie cubique.

La température de la transition de phase cubique vers tétragonale reste constante pour toutes les compositions. D'où le calcium ne présente aucun effet sur la température de transition pour ce système.

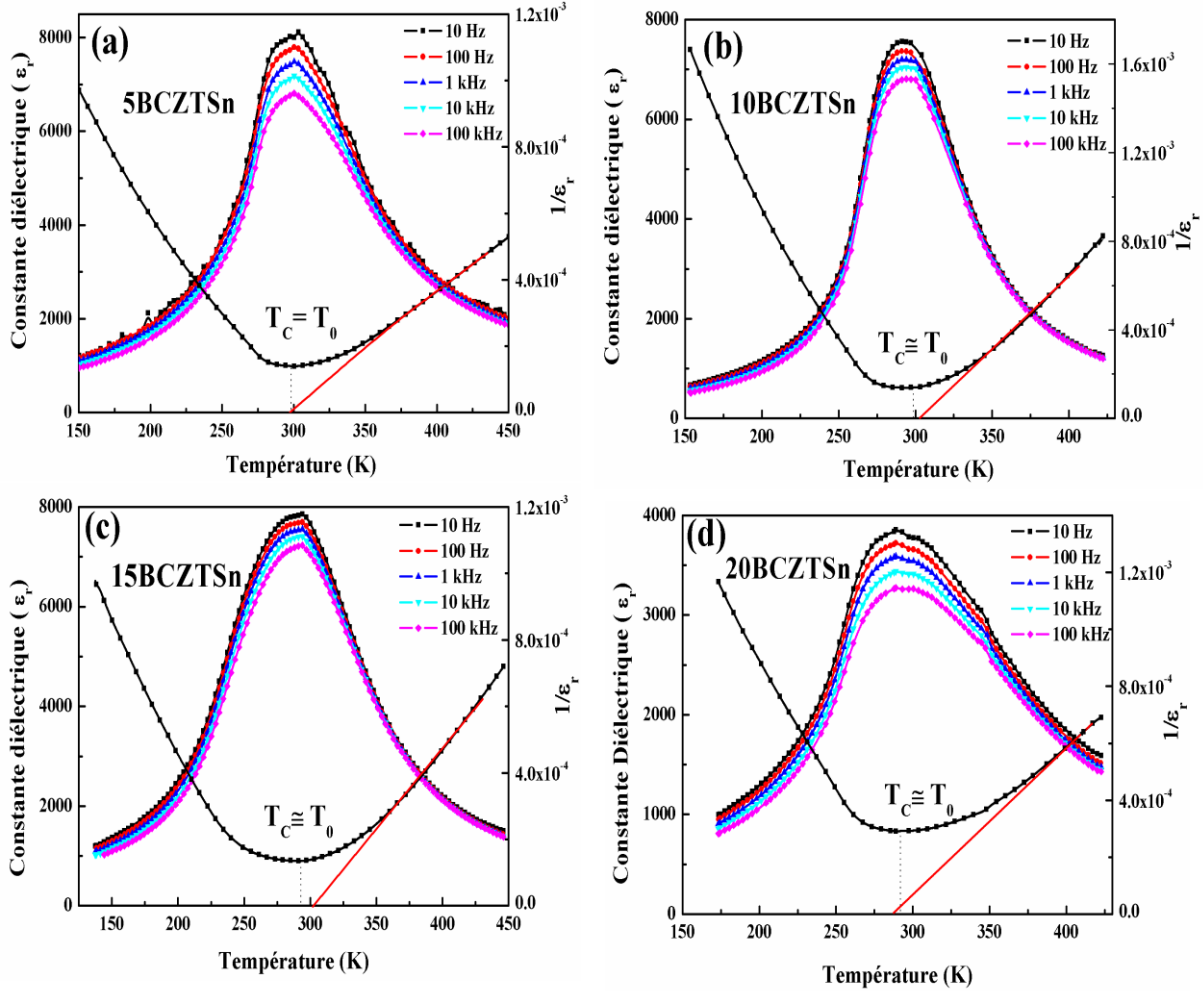


Figure V. 19: Variation thermique de la constante diélectrique et l'inverse de la permittivité pour les céramiques $x\text{BCZTSn}$ à différentes fréquences (a) $x = 5\text{BCZTSn}$, (b) $x = 10\text{BCZTSn}$, (c) $x = 15\text{BCZTSn}$ et (d) $x = 20\text{BCZTSn}$.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Cependant, un l'élargissement au niveau de la transition avec l'augmentation de concentration de Ca dans BZTSn. La valeur maximale de la constante diélectrique (à T_C) a été trouvée d'environ 8000 qui reste constante jusqu'à 15% en mole de Ca, puis elle est réduite de moitié (3900 pour 20BCZTSn). En outre, la variation en fréquence affecte seulement la permittivité mais pas la température de transition FE-PE. Aucun comportement relaxeur n'a été observé pour ces mesures.

Les variations thermiques de l'inverse de la permittivité $1/\epsilon_r$ permettent de calculer la constante de Curie (C), la température de Curie-Weiss (T_0), et la pente au-dessous et au-dessus de la température de Curie T_C . Les valeurs des constantes de Curie obtenues dans le *tableau V.6* sont compatibles avec la valeur trouvée par *Lines* et *Glass* pour les ferroélectriques displacifs comme BaTiO_3 ($C = 1,80 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$) ou LiTaO_3 ($C = 1,60 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$) [12].

Seule la composition 5BCZTSn suit la loi de Curie-Weiss, mais au-delà de cette composition, la température (T_0) devient proche à la température de Curie(T_C). Ce comportement a été déjà rapporté sur le composé $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ et a été attribuée à la transition de phase ferroélectrique diffuse [21]. Tang *et al.* [22] ont rapporté que la grande valeur de la constante diélectrique observée dans les céramiques $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ est fortement liée à la distribution des ions non homogène dans le site de Ti. L'élargissement de la transition de phase observé dans notre étude peut être attribué à un désordre structural et à la fluctuation de composition dans la solution solide [12].

Le calcul du rapport (ρ) entre la pente au-dessous et au-dessus de T_C a été trouvé de l'ordre de -2 pour toutes les compositions. Notant que pour BaTiO_3 , qui subit une transition de phase de premier ordre, le rapport a été trouvé -5,3; alors que pour un matériau ferroélectrique avec une transition du second ordre comme LiTaO_3 , le rapport est proche de -2,1. Par conséquent, les valeurs trouvées dans notre système sont plus comparables à LiTaO_3 que BaTiO_3 qui constitue la phase mère.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Tableau V.6: Température de Curie (T_C), constante de Curie (C), la température de Curie-Weiss (T_0) et la pente au dessous et au dessus de T_C .

Comp.	$T_C(\text{K})$	$T_0(\text{K})$	Constante de Curie ($^\circ\text{C}$)	Pente avant T_C	Pente après T_C	ρ
5BCZTSn	302	297	$4,0510^4$	-16,81	31,275	-1,850
10BCZTSn	297	308	$1,13 \cdot 10^5$	-8,29	15,912	-1,919
15BCZTSn	293	314	$1,7210^5$	-13,02	23,437	-1,790
20BCZTSn	296	275	$6,9410^4$	-11,10	24,494	-2,205

Toutes les compositions de BCZTSn montrent un comportement classique d'un ferroélectrique non relaxeur avec un maximum de permittivité indépendant de la fréquence jusqu'à $x = 0,15$. Cependant la transition de phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique présente un pic assez large, accompagné d'une dispersion en fréquence au dessus de T_m .

Ce comportement est souvent observé dans les céramiques ferroélectriques et dont l'explication est liée au mouvement des parois de domaines dans les matériaux ferroélectriques [23].

La nature diffuse de la transition de phase ferroélectrique peut être décrite par le paramètre ΔT_{dif} , défini par la relation empirique [24, 25]:

$$\Delta T_{\text{dif}} = T_{0,9\varepsilon'_{\text{max}}}(100\text{Hz}) - T_{\varepsilon'_{\text{max}}}(100\text{Hz}) \quad (1)$$

où $T_{0,9\varepsilon'_{\text{max}}}(100\text{Hz})$ est la température correspondant à 90% de la valeur maximale de ε'_r ($\varepsilon'_{\text{max}}$) à 100 Hz dans la région paraélectrique et $T_{\varepsilon'_{\text{max}}}(100\text{Hz})$ celle de $\varepsilon'_{\text{max}}$ à la même fréquence.

Dans le but d'étudier les caractéristiques de la transition de phase ferroélectrique paraélectrique et de décrire le caractère diffus, nous avons ajusté la variation thermique de la partie réelle de la permittivité par la loi de Santos-Eiras [26] à différentes fréquences :

$$\varepsilon'_r = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\gamma} \quad (2)$$

ε'_m est le maximum de la permittivité diélectrique, T_m est la température du maximum du pic et Δ est un paramètre qui définit le degré de diffusion de la transition de phase ferroélectrique.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

L'exposant critique γ est un coefficient empirique qui décrit le caractère diffus de la transition.

- ✓ $\gamma=1$, l'équation (2) décrit une transition de phase ferroélectrique conventionnelle, décrite dans la théorie de Landau–Devonshire pour les transitions de phase ferroélectrique.
- ✓ $\gamma=2$, représente une transition de phase diffuse (TPD) complète, vérifiant les conditions limites de l'approximation de Kirilov et Isupov [27].
- ✓ $1<\gamma<2$, l'équation décrit une transition de phase diffuse (TPD) “incomplète”, où les interactions entre les régions dipolaires sont prises en compte.

L'équation de Santos-Eiras a été utilisée pour ajuster les courbes expérimentales $\epsilon'_r(T)$ avec comme paramètres ajustables ϵ'_m , T_m , Δ et γ . Les valeurs des paramètres ϵ'_m , T_m , Δ , et γ ainsi, obtenus de l'ajustement de ϵ'_r à l'aide de cette loi, sont regroupées dans les *tableaux V. 7-10*.

Les résultats, obtenus de l'ajustement, montrent que ϵ'_m diminue lorsque la fréquence augmente, cependant, T_m reste pratiquement constante ce qui confirme le caractère non relaxeur du ferroélectrique.

Les valeurs du paramètre γ trouvées sont comprises entre 1,4 et 1,8. Elle est similaire à celles trouvées par A. Santos *et al.* ($1,55<\gamma<1,68$), en étudiant la famille $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [26]. Ce résultat indique le caractère diffus de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique induit par le désordre cationique dans le système [28]. Les valeurs de Δ sont comparables à celles des autres composés ferroélectriques présentant des transitions incomplètes [26].

Tableau V.7: Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Santos–Eiras (BCZTSn5%).

Fréquence	ϵ'_m	T_m (°C)	Δ (°C)	γ
10 Hz	8163,13796	303,81454	65,0388	1,46163
100 Hz	7806,87845	304,12895	67,50279	1,46956
1 kHz	7477,99436	303,86761	68,76816	1,48675
10 kHz	7165,24834	304,11885	70,63681	1,50257
100 kHz	6793,28028	304,18454	73,44869	1,51436
1 MHz	5704,53663	307,4692	88,49251	1,52787

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Tableau V.8: Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Santos–Eiras (BCZTSn10%).

Fréquence	ϵ'_m	T_m (°C)	Δ (°C)	γ
10 Hz	7617,9999	297,95649	44,61517	1,64298
100 Hz	7410,42226	297,68452	45,47218	1,65374
1 kHz	7229,87487	297,39952	46,44487	1,66894
10 kHz	7076,75643	297,41472	47,01383	1,66724
100 kHz	6845,13247	297,25648	48,20347	1,66722
1 MHz	6186,84313	295,40146	47,45644	1,42785

Tableau V.9: Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Santos–Eiras (BCZTSn15%).

Fréquence	ϵ'_m	T_m (°C)	Δ (°C)	γ
10 Hz	7856,72526	294,2561	60,56191	1,65479
100 Hz	7686,31989	293,67063	61,63829	1,69084
1 kHz	7540,39746	293,2394	62,71835	1,71757
10 kHz	7396,61701	293,34383	63,48693	1,7234
100 kHz	7211,29484	293,54493	64,57282	1,73072
1 MHz	6798,90403	293,46659	67,3673	1,73996

Tableau V.10: Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Santos–Eiras (BCZTSn20%).

fréquence	ϵ'_m	T_m (°C)	Δ (°C)	γ
10 Hz	3807,05495	297,22365	99,74845	1,72384
100 Hz	3680,17619	296,43657	100,39416	1,76743
1 kHz	3554,37377	296,39931	101,58382	1,79399
10 kHz	3417,30458	297,58228	102,74945	1,79318
100 kHz	3262,10353	298,78781	105,10709	1,81283
1 MHz	3298,15661	299,18838	105,34674	1,8166

La **Figure V. 20** présente le degré de la diffusion (Δ) de la transition de phase ferroélectrique et l'exposant critique (γ) en fonction de la composition. Le paramètre de degré de diffusion diminue en passant de 5% à 10% Ca puis il augmente, alors que le coefficient critique augmente avec la composition γ ce qui explique bien le caractère diffus de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique pour le système BCZTSn.

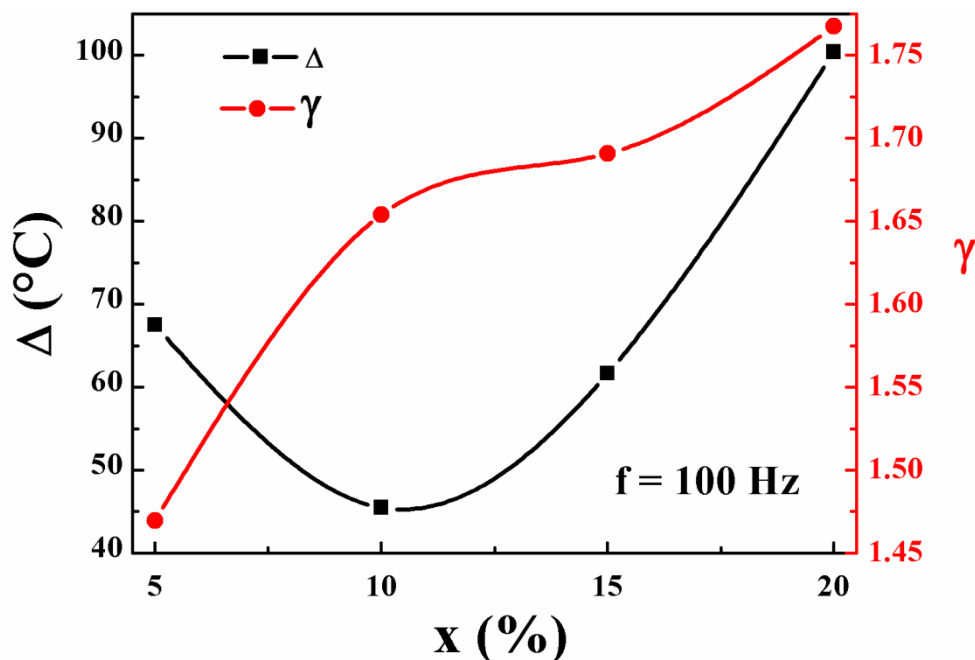


Figure V. 20: Degré de la diffusion Δ de la transition de phase et exposant critique γ en fonction de la composition pour le système BCZTSn.

III.5 Propriétés ferroélectriques

Afin d'évaluer l'effet électrocalorique, des cycles d'hystérésis P-E ont été enregistrés à différentes températures et à une fréquence $f = 1$ Hz pour les céramiques $x\text{BCZTSn}$. Les boucles d'hystérésis présentées sur la **Figure V. 21** ont montré un caractère ferroélectrique d'un comportement linéaire à non linéaire. Les encarts de la **Figure V. 21** montrent l'évolution thermique de la polarisation en fonction de trois champs électriques appliqués ($\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm). Cette polarisation est calculée en utilisant les branches supérieures des boucles d'hystérésis.

Nous observons clairement que l'augmentation de la concentration de Ca induit un changement dans la pente de la variation de la polarisation. Cependant, pour 5BCZTSn un plateau courbe est clairement visible en dessous de la température ambiante, suivie d'une diminution linéaire de la polarisation, ce comportement est similaire à celui de BaTiO_3 [29].

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Dès que la concentration de Ca augmente, la courbe linéaire disparaît et la forme parabolique apparaisse, signature d'un changement de transition de phase du premier vers le second ordre [30].

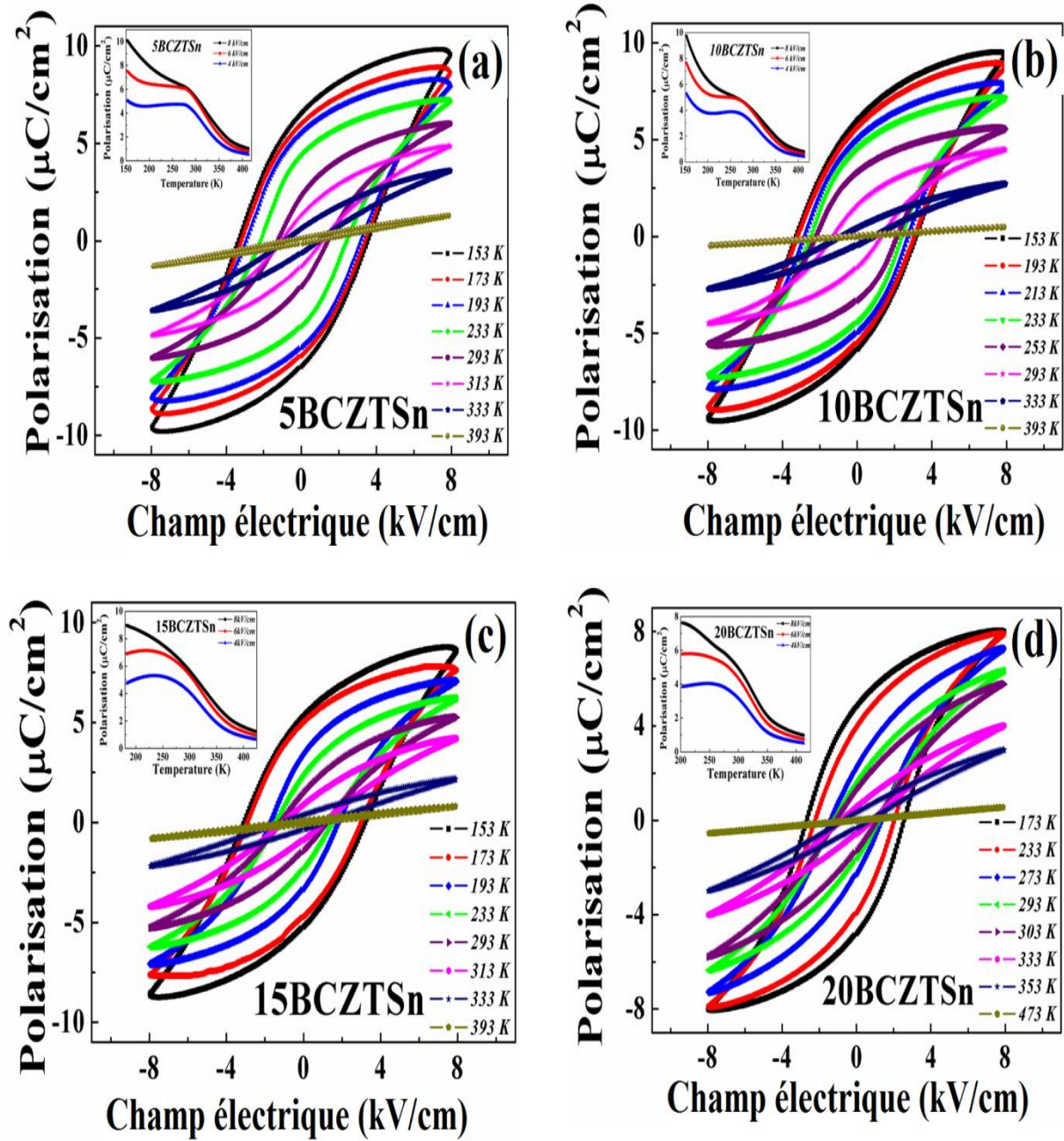


Figure V. 21: Boucles d'hystérésis P-E des céramiques 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn enregistrés à différentes températures; l'encart de la figure présente la polarisation en fonction de la température à différents champs électriques appliqués.

III.6 Propriétés piézoélectriques

Les céramiques $x\text{BCZTSn}$ sont préalablement polarisées sous différents champs électriques 2, 4 et 8 kV/cm à la température ambiante durant quelques minutes. Le processus de mesure du coefficient piézoélectrique est décrit dans le *chapitre IV*. La **Figure V.22** présente la variation du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition. Les valeurs du coefficient piézoélectrique trouvées à la température ambiante pour les compositions BZTSn, 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn sont 20 pC/N, 54 pC/N, 77 pC/N, 50 pC/N et 36 pC/N respectivement pour $E = 8$ kV/cm. Nous remarquons que d_{33} augmente avec la composition puis il chute au delà de la composition 10BCZTSn. La valeur la plus élevée obtenue (77 pC/N) de la céramique 10BCZTSn est bien corrélée avec la valeur importante de la polarisation spontanée P_s ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) dans ce système, ce qui indique l'amélioration des processus de la polarisation. Cependant, nous notons une diminution du coefficient d_{33} par rapport au système BCZT. Néanmoins, en comparant ces valeurs obtenues par rapport à celle la phase mère BZTSn, on conclut que l'incorporation de Ca améliore les propriétés piézoélectriques.

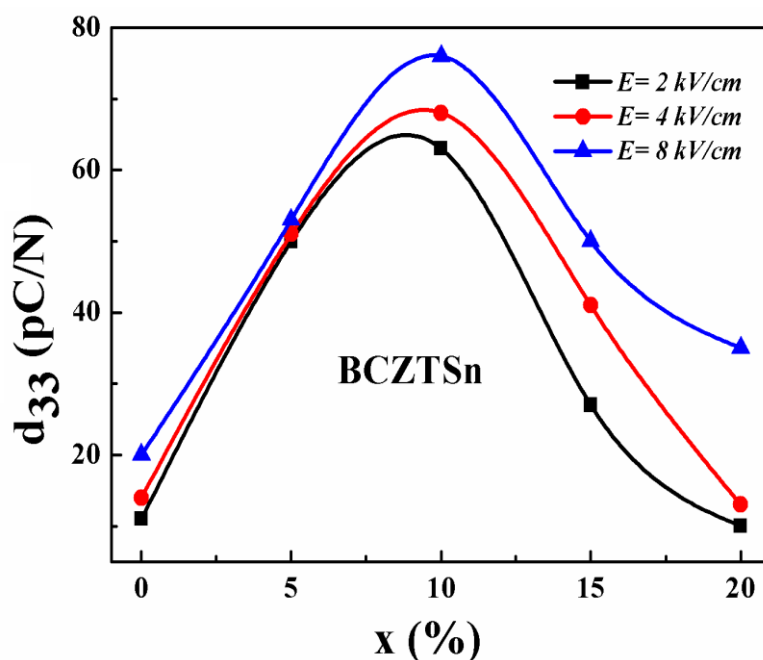


Figure V.22 : Variation du coefficient piézoélectrique en fonction de la composition pour le système $x\text{BCZTSn}$ à la température ambiante.

III.7 Propriétés calorimétriques

La **Figure V. 23** présente la courbe de la capacité calorifique du système xBCZTSn dans la gamme de température 230-450 K. Seule la composition 5BCZTSn présente un pic clair qui disparaît lorsque la quantité de Ca augmente. Rappelons que lorsque la polarisation varie d'une façon discontinue, la transition est une transition du premier-ordre comme le cas de BaTiO_3 , où l'entropie et la chaleur latente changent à une température constante ($T=T_C$) [31]. Tel est le cas observé pour notre composition 5BCZTSn. Par ailleurs, si le changement de la polarisation est continu, la transition est du second ordre, dans ce cas, aucune modification de l'entropie ni de la chaleur latente, à la température de transition, ne se produit ($T \neq T_C$) [12,31].

L'absence d'un pic à la température de transition dans la variation thermique de C_p pour le reste des compositions du système xBCZTSn confirme que la transition de phase est de second ordre comme nous l'avons démontré au cours des mesures diélectriques et par le changement de la pente de la variation de la polarisation en fonction de la température. Nagasawa *et al.* [32] n'ont observé aucune anomalie dans la mesure de la capacité de chaleur spécifique par calorimétrie adiabatique pour le système $\text{BaTi}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_3$. Les auteurs ont attribué la disparition du pic au comportement de type displacif dans ce composé. Dans notre cas, nous pensons que l'augmentation de la quantité de Ca comme élément supplémentaire dans la matrice BZTSn favorise la distribution inhomogène et l'augmentation du désordre au sein du système [22].

Nous considérons alors pour la suite que la valeur maximale de la chaleur spécifique reste à peu près constante avec l'augmentation de taux de Ca. Ces mesures serviront par la suite à évaluer la variation de la température électrocalorique pour le système BCZTSn.

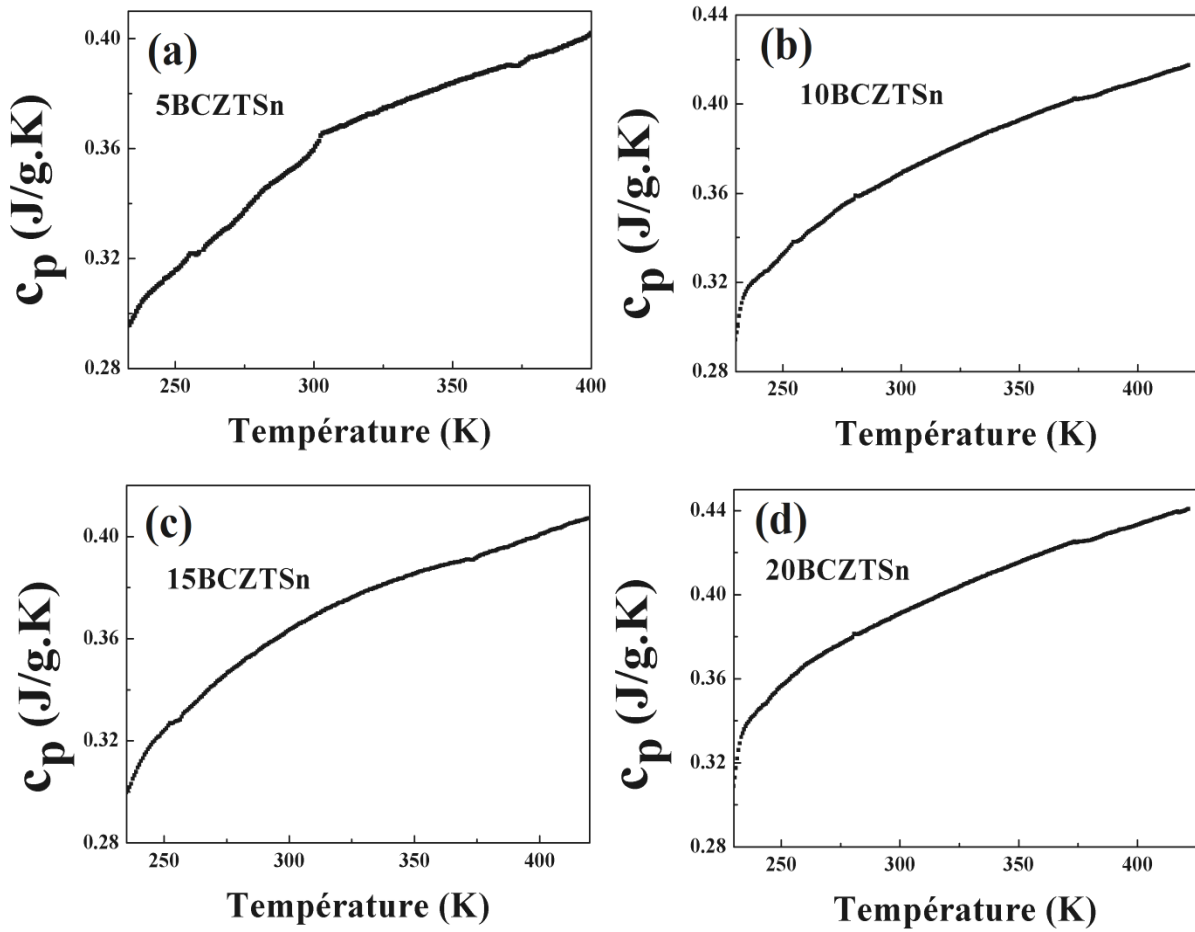


Figure V. 23: Variation thermique de la chaleur spécifique pour la céramique 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn.

III.8 Propriétés pyroélectriques

Le formalisme de mesure du courant pyroélectrique pour ce système est le même que celle utilisé dans les autres chapitres. Rappelons que la relation entre le courant pyroélectrique i et la polarisation P est donnée par:

$$i = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} r$$

La polarisation a été déterminée selon l'équation suivante:

$$P = \frac{1}{rA} \int_{T_i}^{T_f} i dT$$

La **Figure V. 24** présente la variation thermique du coefficient pyroélectrique et la polarisation correspondante calculée pour tous les échantillons. L'anomalie représentée sur

ces courbes corrobore les transitions de phase structurales déjà mises en évidence par les mesures diélectriques. Il faut noter aussi que la polarisation calculée est déterminée à $E = 4$ kV/cm, qui est le champ électrique appliqué maximal qui peut fournir notre dispositif expérimental. Néanmoins, la polarisation calculée a été trouvée comparable à la polarisation rémanente trouvée à partir de cycles d'hystérésis pour le même champ électrique appliqué.

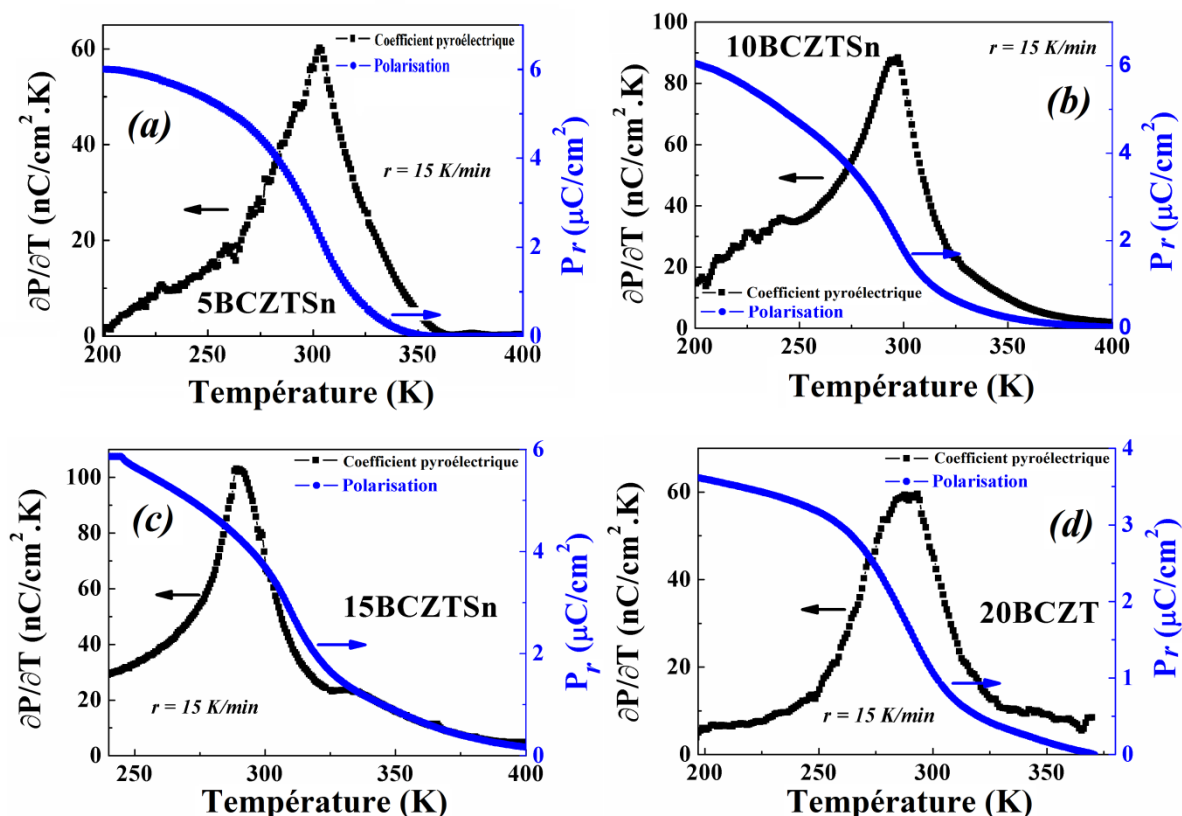


Figure V. 24: Coefficient pyroélectrique et la polarisation calculée correspondante en fonction de la température des céramiques $x\text{BCZTSn}$ mesurées à une vitesse de chauffe $r=15$ K/min pour $E=4$ kV/cm.

III.9 Propriétés électrocaloriques

La variation adiabatique de la température (ΔT) en fonction de la température pour trois champs électriques appliqués sélectionnés ($\Delta E = 4, 6$ et 8 kV/cm) pour les quatre compositions est représentée sur la **Figure V. 25**. Les maxima absolus observés sur ces courbes de ΔT , avaient eu lieu à des températures de transition de phase FE-PE. La valeur maximale de ΔT trouvée augmente avec la teneur en Ca et atteint un maximum d'environ $0,27$ K.mm/kV pour la composition 15BCZTSn puis diminue à $0,18$ K.mm/kV pour 20BCZTSn. La valeur calculée de coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) pour toutes les compositions sont regroupées

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

dans le *tableau V. 12* et comparées avec d'autres matériaux ferroélectriques sans plomb. Il est très intéressant de noter que parmi les critères les plus recherchés pour les applications industrielles, et qui doivent être prises en considération lors du développement des matériaux EC, il y a le coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) qui doit être le plus élevé que possible et qu'il s'étend sur grand intervalle de domaine de température au voisinage de la température ambiante.

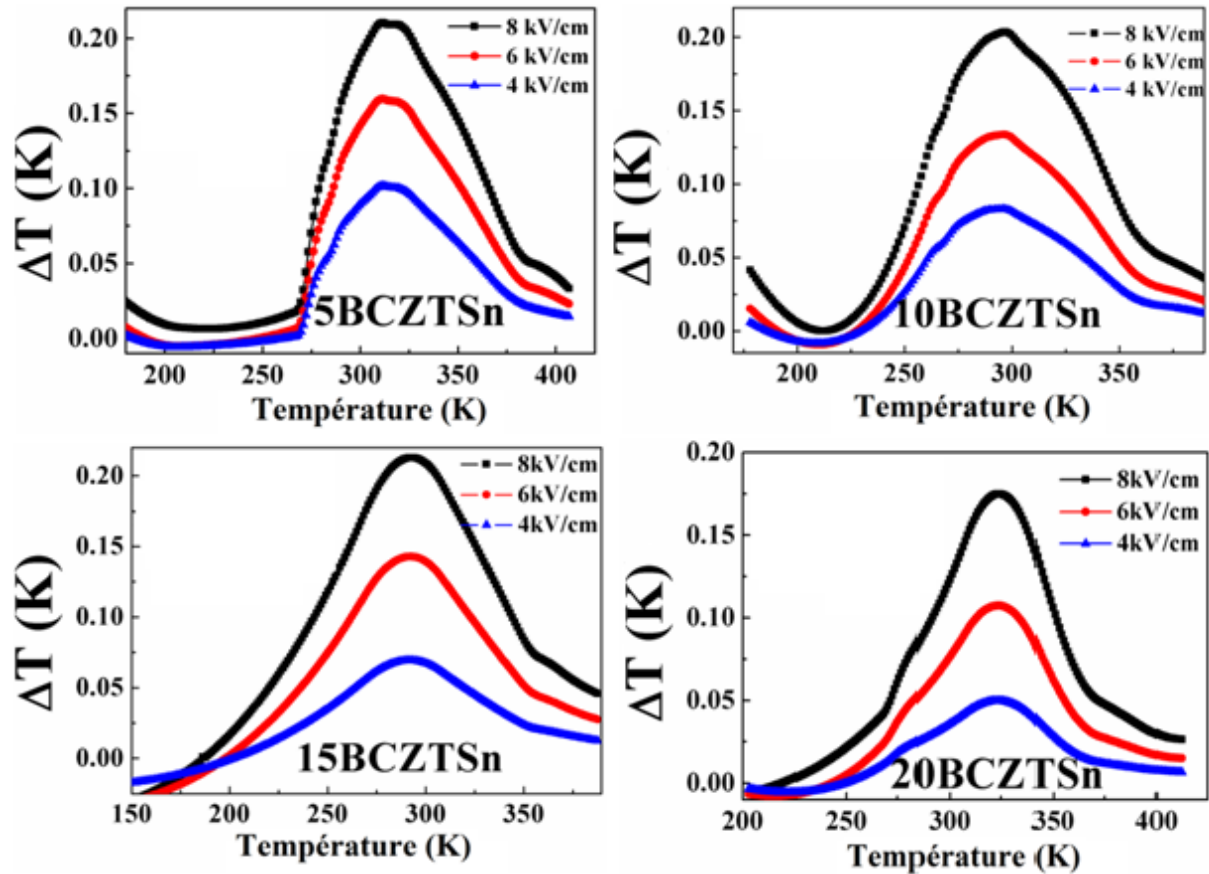


Figure V. 25: Variation thermique de ΔT à différents champ électrique appliqué pour les céramiques 5BCZTSn, 10BCZTSn, 15BCZTSn et 20BCZTSn.

Plusieurs éléments dopants ont été testés dans la matrice BaTiO_3 pour améliorer l'effet électrocalorique. Seul le Ca a été retenu par plusieurs groupes de recherches comme l'élément adéquat pour accomplir cette tâche. L'incorporation de 20% Ca a été trouvée intéressante pour améliorer les propriétés diélectriques, malheureusement seulement un coefficient électrocalorique de l'ordre de 0,15 K.mm/kV a été trouvé [16]. Par ailleurs, Bai *et al.* [33] ont rapporté en étudiant la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, que la combinaison d'une transition de phase diffuse avec la croissance des grains, est en faveur d'une variation non monotone de l'effet électrocalorique. Les auteurs ont trouvé que la composition

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

$\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ présente une transition diffuse avec un coefficient électrocalorique de l'ordre de 0,23 K.mm/kV à la température ambiante. En dépit de ce résultat assez intéressant, une légère augmentation de la réponse EC a été notée en faveur de notre système étudié (*tableau V.11*). Dans un autre travail, Upadhyay *et al.* [3] Ont montré que la substitution de Ti par Sn réduit la température de transition de phase de BTO avec un coefficient électrocalorique $\Delta T/\Delta E = 0,19$ K.mm/kV. En outre, la co-substitution de Ca dans le site de Ba et Zr dans Ti a été trouvée appropriée pour améliorer la valeur du coefficient électrocalorique de l'ordre de 0,34 K.mm/kV pour la composition $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}\text{O}_3$ [16]. Notons que dans la première partie de ce chapitre, nous avons confirmé l'effet bénéfique de Sn pour diminuer la température de transition de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. La transition à la température ambiante est atteinte avec une concentration critique de Sn ($x = 0,075$) [18]. Nous avons alors combiné à la fois les effets bénéfiques de Ca et de Sn pour améliorer la réponse électrocalorique à la température ambiante. C'est ainsi le résultat obtenu est fructueux avec une valeur de coefficient électrocalorique améliorée par rapport à celle obtenue juste en présence de Ca seul (chapitre IV), en plus cette valeur maximale s'étend sur un large intervalle de température centré autour de la température ambiante, comme on peut le déduire de la **Figure V. 26**.

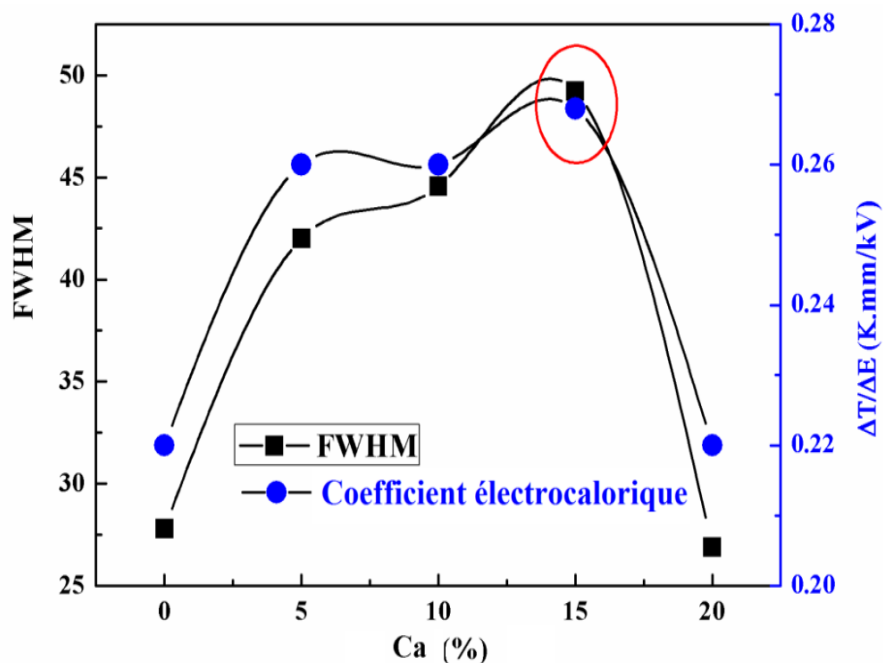


Figure V. 26: Coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la permittivité diélectrique en fonction de la composition pour le système $x\text{BCZTSn}$.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

Tableau V.11: Comparaison de la température de Curie (T_C), $\Delta T_{\max}$, le champ électrique appliqué (E), et de coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E$) pour les céramiques rapportés ici avec d'autres céramiques sans Pb.

Céramique	T_C (K)	$\Delta T_{\max}$ (K)	E (kV/cm)	$\Delta T/\Delta E$ (Kmm/kV)	Refs .
5BCZTSn	312	0,211	8	0,26	[34]
10BCZTSn	297	0,205	8	0,26	[34]
15BCZTSn	294	0,214	8	0,27	[34]
20BCZTSn	323	0,176	8	0,22	[34]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	363	0,2	8,7	0,23	[20]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$	303	0,19	8,7	0,22	[20]
$\text{B}_{0,8}\text{C}_{0,2}\text{TiO}_3$	398	0,12	8	0,15	[16]
$\text{B}_{0,8}\text{C}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$	386	0,27	8	0,34	[16]
$\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$	289	0,23	10	0,23	[33]
$\text{BaTi}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_3$	358	0,08	36	0,19	[3]
$\text{RE}^{3+}\text{-NBT}$	340-420	0,8- 1,8	90	0,08- 0,2	[35]
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ (CS-BST)	313	0,67	40	0,16	[36]
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ (SPS-BST)	313	1,85	90	0,20	[36]
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ti}_{0,997}\text{Mn}_{0,003}\text{O}_3$ (SPDS-BSTM)	303	2,53	120	0,21	[36]
$0,915\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ $0,065\text{BaTiO}_3$ - $0,02\text{SrTiO}_3$	399	1,07	40	0,27	[37]
$\text{B}_{0,98}\text{C}_{0,02}\text{Zr}_{0,085}\text{Ti}_{0,915}\text{O}_3$	358	0,6	40	0,15	[38]
$0,94\text{NBT}$ - $0,06\text{BaTiO}_3$	373	1,5	50	0,3	[39]
$0,94\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $0,06\text{KNbO}_3$	349	1,73	70	0,25	[40]
$\text{B}_{0,85}\text{C}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ + $0,004\text{CuO}$	383	0,09	15,3	0,06	[41]
$0,92\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $0,08\text{BaTiO}_3$	413	0,33	50	0,06	[42]

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons mis en évidence l'importance de l'insertion de Sn dans la matrice BZT et son effet sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et électrocaloriques surtout pour avoir un coefficient électrocalorique important à la température ambiante. Nous avons trouvé qu'une faible quantité de Sn (à hauteur de 0,075) est capable de diminuer la température de transition vers la température ambiante tout en gardant la même réponse électrocalorique.

Dans l'espoir d'augmenter d'avantage la réponse électrocalorique au voisinage de la température ambiante, nous avons incorporé le Ca dans la matrice BZTSn (meilleure composition sélectionnée). L'incorporation de Ca dans BZTSn a induit non seulement l'amélioration du coefficient électrocalorique, mais aussi une transition diffuse au voisinage de la température ambiante qui permet de maintenir une réponse électrocalorique importante dans un intervalle étendue de température avec une composition optimale 15BCZTSn.

Par ailleurs, si l'effet piézoélectrique est susceptible d'engendrer plus de déformation, en l'occurrence augmenter le désordre favorable pour une réponse électrocalorique importante, [43] nos résultats ont révélés par contre de grandes difficultés à corréler les propriétés électrocalorique et celle piézoélectrique comme il est normal de s'y attendre.

Cependant, si c'était vrai pour le système BCZT où la phase 5BCZT présente simultanément des réponses électrocalorique et piézoélectrique importantes, le cas est différent pour le système BCZTSn. En effet, la phase 15BCZTSn est celle qui montre une réponse électrocalorique majeur au détriment de la phase 10BCZTSn qui possède un effet piézoélectrique important.

Pour l'instant, la détermination de l'effet électrocalorique à partir de cycles d'hystérésis a été pointé au doigt comme insuffisante pour une approche parfaite de l'effet électrocalorique. Y.P. Shi et A.K. Soh [44] ont déjà proposé d'autre formalisme qui prend en compte d'autres paramètres comme l'effet de la dépolarisation, la dispersion de la permittivité diélectrique, le courant de polarisation. Dans notre cas, et comme d'ailleurs nous l'avons déjà soulevé au cours du chapitre précédent, la considération d'autres paramètres intrinsèques influençant l'EEC au niveau microscopique sont susceptibles de fournir une explication macroscopique claire des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Yonggang Yao, Chao Zhou, Duchao Lv, Dong Wang, Haijun Wu, Yaodong Yang and Xiaobing Ren, EPL, 98 (2012) 27008.
- [2] Zhengdong Luo, Dawei Zhang, Yang Liu, Di Zhou, Yonggang Yao, Chenqi Liu, Brahim Dkhil, Xiaobing Ren, and Xiaojie Lou, Applied Physics Letters, 105 (2014) 102904.
- [3] Sanjay Kumar Upadhyay, V. Raghavendra Reddy, Pallab Bag, R. Rawat, S. M. Gupta, and Ajay Gupta, Applied Physics Letters 105 (2014) 112907.
- [4] N. Horchidan, A.C. Ianculescu, L.P. Curecheriu, F. Tudorache, V. Musteata, S. Stoleriu, N. Dragan, D. Crisan, S. Tascu, L. Mitoseriu, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4731–4737.
- [5] X. Wei and X. Yao, Mater. Sci. Eng. B 137 (2007) 184.
- [6] X. Wei, Y.J. Feng, X. Yao, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2031–2033.
- [7] Y.J. Feng, Z. Xu, X. Yao, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) 499–501
- [8] Laura C Stearns and Martin P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc, 79 (1996) 3013.
- [9] C. Frontera, J. Rodríguez-Carvajal, Phys. B Condens. Matter. 335 (2003) 219–222.
- [10] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta. Cryst. A 32 (1976) 751.
- [11] F. Moura, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghet, E. Longo, J.A. Varela, Journal of Alloys and Compounds 462 (2008) 129–134.
- [12] Lines ME, Glass AM (2001) Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : New York.
- [13] C. Lei, A.A. Bokov, and Z.-G. Ye, J. Appl. Phys. 101(2007) 084105.
- [14] Ehmke MC, Ehrlich SN, Blendell JE, Bowman KJ, J Appl Phys, 111(2012) 124110.
- [15] Bai Y, Han X, Qiao L Appl Phys Lett, 102 (2013) 252904.
- [16]. B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi, Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 042902.
- [17] B. Asbani, J.-L. Dellis, Y. Gagou, H. Kaddoussi, A. Lahmar, M. Amjoud, D. Mezzane, Z. Kutnjak, M. El Marssi, EPL. 111 (2015) 57008.
- [35] H. Kaddoussi, A. Lahmar, Y. Gagou, B. Asbani, J.-L. Dellis, G. Cordoyiannis, B. Allouche, H. Khemakhem, Z. Kutnjak, M. El Marssi, Journl of Alloys and Compounds (2016) pp. 198-203.
- [19] H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, B. Allouche, J.L. Dellis, M. Courty, H. Khemakhem, M. Elmarssi, Journal of Materials Science, 51(7) (2015) 3454-3462.
- [20] Kaddoussi H, Gagou Y, Lahmar A, et al. Solid State Commun, 201(2015) 64–67.
- [21] J. Ravez, A. Simon, European journal of solid state and inorganic chemistry 34 (1997) 1199.
- [22] X.G. Tang, K.-H. Chew, H.L.W. Chan, Acta Materialia, 52 (2004) 5177-5183.
- [23] El Marssi M., Farhi R., Dellis J.L., Glinchuk M.D., Seguin L. et Viehland D., J. Appl. Phys, 83 (1998) 5371.
- [24] Chen Ang, Zhi Jing, Zhi Yu, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 8901.
- [25] Yu Zhi, Ang Chen, Guo Ruyan, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2655.
- [26] Santos I. A., Garcia D. et Eiras J. A., J. Appl. Phys., 93 (2003) 1701–1706.
- [27] Kirilov V.V., Isupov V.A., Ferroelectrics 5 (1973) 3–9.
- [28] Clarke R., Burfoot J.C., Ferroelectrics 8 (1974) 505–506.
- [29] Yang Bai, Xi Han, Lijie Qiao, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 252904.
- [30] R. Clarke, and J. C. Burfoot, Ferroelectrics 8:1 (1974) 505-506.
- [31] Soon IL Lee, Ph.D thesis (2006), the Pennsylvania State University.
- [32] M. Nagasawa, H. Kawaji, T. Tojo, T. Atake, Phys. Rev. B74 (2006) 132101.
- [33] Yang Bai, Xi Han, Kai Ding, Li-Jie Qiao, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 162902.
- [34] Kaddoussi H, Lahmar A, Gagou Y, et al. ceramics. Ceram Int, 41(2015) 15103–15110.

Chapitre V : Etude de la solution solide $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,925}\text{Sn}_{0,075}\text{O}_3$

- [35] M. Zannen, A. Lahmar, B. Asbani, H. Khemakhem, M. El Marssi, Z. Kutnjak, M. Es Souni, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 032905.
- [36] Xiao Qiang Liu, Ting Ting Chen, Mao Sen Fu, Yong Jun Wu, Xiang Ming Chen, Ceramics International 40 (2014) 11269–11276.
- [37] Jin Tang, Feifei Wang, Xiangyong Zhao, Haosu Luo, Laihui Luo, Wangzhou Shi, Ceramics International 41 (2015) 5888–5893.
- [38] J.F. Wang, T.Q. Yang, S.C. Chen, G. Li, Q.F. Zhang, X. Yao, J. Alloy. Compd. 550 (2013) 561–563.
- [39] W.P. Cao, W.L. Li, D. Xu, Y.F. Hou, W. Wang, W.D. Fei, Ceramics International 40 (2014) 9273–9278.
- [40] Xijie Jiang, Laihui Luo, Baoyin Wang, Weiping Li, Hongbing Chen, Ceramics International 40 (2014) 2627–2634.
- [41] You Seok Kim, Juhyun Yoo, Journal of Electronic Materials, (2015) 2555–2558.
- [42] Yang Bai, Guang-Ping Zheng, San-Qiang Shi, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1866–1869.
- [43] Matjaz Valant, Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies, Progress in Materials Science, 57 (2012) 980–1009.
- [44] Y.P. Shi and A.K. Soh, Acta Materialia 59 (2011) 5574–5583.

CONCLUSION
GENERALE
&
PERSPECTIVES

*D*ans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par voie solide, des céramiques exempts de Plomb (Pb) à base du ferroélectrique BaTiO₃ (BT) et à leurs caractérisations structurale, électrique, ferroélectrique et surtout, électrocalorique. L'objectif principal de cette thèse est de comprendre l'effet électrocalorique et sa corrélation avec les autres paramètres physiques.

Dans le premier chapitre, nous avons essayé de faire un rappel sur l'effet électrocalorique et la ferroélectricité. Nous avons fait une étude bibliographique sur les matériaux à base de BT dopés « Sn » et « Ca » rapportés dans la littérature.

Nous avons montré dans la première partie des résultats de cette thèse que le système BaZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ présente un grand intérêt et des propriétés intéressantes par rapport à BaTiO₃ tels que: une constante diélectrique assez élevée par rapport au BT, un comportement ferroélectrique assez marqué, une importante polarisation et plus particulièrement un effet électrocalorique raisonnable : BZT présente un coefficient électrocalorique ($\Delta T/\Delta E = 0,21$ K.mm/kV) plus important que dans BT ($\Delta T/\Delta E = 0,18$ K.mm/kV) pour $E = 4$ kV/cm obtenu soit par mesure de cycle d'hystérésis P-E, soit par mesure de courant pyroélectrique $i = f(T)$.

Dans la deuxième partie, le remplacement progressif de Barium par le Calcium s'est avéré très efficace pour l'amélioration de l'effet électrocalorique dans ce système. C'est ainsi, nous nous sommes intéressés à la famille BCZT qui possède une structure compatible avec une large variété de symétrie et un grand potentiel de désordre cationique, qui rendaient possible l'établissement d'une relation entre structure et propriétés électrocaloriques. A partir d'une analyse radio-cristallographique fine, nous avons pu remonter à la symétrie des structures cristallines correspondant aux différentes compositions étudiées. Les paramètres de la maille, les positions atomiques correspondantes et les distances interatomiques ont été déterminées. Des mesures diélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques et calorimétriques ont été entreprises pour déterminer les températures de transition de phase et calculer l'effet électrocalorique. Cependant, nous avons évalué cet effet (EEC) pour la solution solide BCZT par deux méthodes: la méthode indirecte et la méthode directe. Dans la méthode indirecte, nous avons suivi deux approches différentes de calcul de l'EEC en utilisant la relation de Maxwell: La première est basée sur des mesures de cycles d'hystérésis P-E en fonction de la température, et la deuxième est basée sur la mesure directe du courant pyroélectrique. La méthode par calorimétrie à haute résolution utilisée avait pour but de confirmer et d'évaluer les approches indirectes. Cette méthode nous a permis d'obtenir un

Conclusion générale et perspectives

coefficient électrocalorique de l'ordre de 0,30 K.mm/kV avec seulement un champ électrique appliqué de l'ordre de 8 kV/cm, à la température de Curie pour la phase 5BCZT.

Dans la troisième partie de ce travail notre objectif était le déplacement de la température de transition au voisinage de la température ambiante, notre démarche était scindée en deux étapes complémentaires : (i) abaisser la température au voisinage de l'ambiante dans la matrice mère BZT par incorporation de Sn; (ii) inclusion de Ca pour améliorer la réponse EC.

La coexistence simultanée du Ca et Sn dans la matrice BZT a conduit à une réponse électrocalorique intéressante étendue sur un large domaine de température avec un résultat optimale pour la composition 15BCZTSn ($\Delta T/\Delta E = 0,27$ K.mm/kV à 300 K).

Au cours du présent travail, et sur le plan technologique, nous avons réussi à isoler une phase qui présenterait des propriétés EC intéressantes et qui s'étend sur un intervalle large de température centré sur la température ambiante. Ces résultats sont très encourageants et constituent une base solide permettant de faire un levier sur le développement technologique d'une véritable unité de réfrigération pour les composants électroniques.

Par ailleurs, sur le plan fondamental, nous avons pu mesurer toute la difficulté à concrétiser objectivement l'EEC afin d'en déduire les paramètres susceptibles d'influencer le rendement EC mises en évidence par les méthodes directe et indirecte dans le système BCZT. Des questions restent sans réponses comme l'influence du déplacement de Ca^{2+} sur l'EEC? l'influence des champs appliqués sur le sens de ce déplacement ? l'influence des paramètres stériques sur les positions de Ca^{2+} et Ti^{4+} ? et aussi l'interaction dipôle (Ca^{2+})- dipôle (Ti^{4+}) sur l'EEC ? La réponse à ces questions, et d'autres, nécessite l'utilisation des techniques de pointe comme l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) pour suivre localement le déplacement de Ca^{2+} et sa direction. Nous espérons également que nos résultats servent d'une base solide pour le développement d'un propre formalisme qui tienne en compte des paramètres intrinsèques soulevés au cours de ce travail de thèse pour bien comprendre l'effet électrocalorique. Aussi, sur le plan technologique, nous continuerons ce travail sur l'étude des mêmes propriétés dans matériaux sous forme de couches minces et superréseaux pour améliorer et adapter leur intégration dans les dispositifs basés sur le refroidissement électrocalorique.

Résumé

Trois solutions solides à base de BZT sous forme de céramiques, ont été étudiées. Leurs propriétés pyroélectrique et ferroélectrique ont été déterminées dans le but de caractériser leurs performances électrocaloriques. Deux approches différentes ont été effectuées pour le calcul de l'effet électrocalorique : l'enregistrement des cycles d'hystérésis P-E en fonction de la température et la mesure du courant pyroélectrique. Ces deux méthodes d'investigations aboutissent à des résultats équivalents.

Nous avons mis en évidence le caractère ferroélectrique dans tous les composés étudiés et montré que les meilleurs coefficients électrocaloriques sont obtenus à la température de transition FE-PE et dépendent des taux substitution. La symétrie cristalline de toutes les compositions a été confirmée et une étude de résolution structurale a été menée sur deux compositions ($x=0,05$ et $x=0,20$) de la phase contenant du Ca^{2+} . Par la méthode directe, un coefficient EC de l'ordre de $0,30 \text{ K.mm/kV}$ sous un champ électrique appliqué de 8 kV/cm , a été obtenu pour 5BCZT.

Par ailleurs, nous avons montré qu'une faible quantité d'insertion de Sn dans BZT entraîne une diminution de la température de transition vers l'ambiante, tout en gardant la même réponse EC. Cependant, la combinaison des deux éléments (Sn et Ca) dans BZT entraîne l'amélioration du coefficient EC, avec un étalement de la transition ce qui permet de maintenir une réponse EC importante, dans un intervalle étendu de température souhaitable pour les applications.

Mots clés : céramique, ferroélectrique, effet électrocalorique, coefficient pyroélectrique, transition de phase.

Abstract

Three solid solutions as ceramics based on BZT matrix, were investigated. Pyroelectric and ferroelectric properties were determined in order to characterize their electrocaloric performance. Two different approaches have been made to calculate the electrocaloric effect: recording P-E hysteresis loops as a function of temperature and measuring the pyroelectric current. These two investigative methods lead to equivalent results.

We have highlighted the ferroelectric behavior in all the studied compounds and shown that the higher electrocaloric coefficients are obtained at the FE-PE phase transition temperature and depend on the substitution content. The crystalline symmetry of all compositions was confirmed and a structural resolution study was conducted for two compositions ($x = 0.05$ and $x = 0.20$) of Ca^{2+} containing compound. By the direct method, EC responsivity is of about 0.30 K.mm/kV under 8 kV/cm applied electric field obtained from 5BCZT.

Furthermore, we showed that a small amount insertion of Sn in BZT causes a decrease of the transition temperature towards room temperature, with remaining constant the EC responsivity. However, the combination of the two elements (Sn and Ca) in BZT improved EC coefficient and the broadening of the transition which allows maintaining a significant EC response over a wide range of temperature, desirable for applications.

Keywords: ceramics, ferroelectric, electrocaloric effect, pyroelectric coefficient, phase transition.