

Republique Algerienne Democratique Et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Frères Mentouri Constantine 1



Université Frères Mentouri  
Constantine 1

## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

En : Chimie Inorganique

Spécialité : Chimie Inorganique

Par : Benzebeiri Doreir

Sujet

### ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES FERROELECTRIQUES AVEC ET SANS PLOMB

Soutenue publiquement, le 11 / 02 / 2020 , devant le jury composé de :

|                                  |            |                     |                              |
|----------------------------------|------------|---------------------|------------------------------|
| M <sup>r</sup> H.Merazig         | Professeur | Président           | Université de Constantine    |
| M <sup>elle</sup> C.Benhamideche | Professeur | Directrice de thèse | Université de SKIKDA         |
| M <sup>r</sup> C.Boudaren        | Professeur | Examineur           | Université de Constantine    |
| M <sup>r</sup> Y.Belhocine       | MCA        | Examineur           | Université de SKIKDA         |
| M <sup>elle</sup> N.Boussouf     | MCA        | Examinatrice        | Centre Universitaire de MILA |

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail : À mes parents  
qui ont toujours à mes côtés À mes frères  
et mes sœurs À mon fils abelali ma fille  
nour el houda À mes amis

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS), à l'Université de Mentouri Constantine-Algérie, dirigé par le Professeur Mr. S.E.BOUAOUD, qui je remercie pour m'avoir accueilli.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à ma directrice de thèse M<sup>elle</sup> CHAHRAZED BENHAMIDECHE, professeur à l'université de SKIKDA, pour avoir encadré ce travail, et de m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences scientifiques, et qui, au travers de ses commentaires et ses critiques constructives, m'a permis d'achever ce travail de façon très instructive et enrichissante pour ses nombreux conseils.

Je tiens également à remercier Mr Hocine Merazig Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mr Chaouki Boudaren, Professeur à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas de remercier énormément Mr Yoghorta Belhocine MCA à l'université de Skikda pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

Je tiens également à remercier M<sup>elle</sup> Noura Boussouf MCA au Centre Universitaire de Mila, pour sa participation à ce jury.

Je tiens également à remercier Mr salah eddine boulfefel chercheur à l'institut de technologie de Georgia et Mr Abdelghani May maître assistant à l'université Mentouri, pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail.

Je remercie infiniment tous ceux que je connais de près ou de loin et que j'ai involontairement oubliés.

A travers ce travail, s'adressent toutes mes reconnaissances à mes parents, à mes frères, à mes sœurs et à mes enfants abdelali et nour el houda pour leurs encouragements et leur affection et leur soutien moral.

## Liste de Figures

|   |    |
|---|----|
| Figure I. 1: Structure pérovskite. ....   | 8  |
| Figure I. 2: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédriques.....   | 9  |
| Figure I. 3: Différentes classes cristallines. ....   | 11 |
| Figure I. 4: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique. ....  | 11 |
| Figure I. 5: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique. ....  | 12 |
| Figure I. 6: Maille pérovskite cubique du PZT.....  | 16 |
| Figure I. 7: Diagramme de phase du $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ . ....   | 17 |
| Figure I. 8: Diagramme de phases en fonction de la température du composé $BiFeO_3$ .....   | 19 |
| Figure I. 9: Représentations de la structure cristallographique de $BiFeO_3$ , selon une maille rhomboédrique $R3c$ (a) et selon une maille hexagonale $R3c$ (b)..... | 21 |
| Figure II. 1: Procédure d'élaboration.....  | 27 |
| Figure II. 2: Schéma de cycle de calcination. ....  | 28 |
| Figure II. 4: Le broyeur.....   | 29 |
| Figure II. 5: Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage. ....  | 30 |
| Figure II. 6: Schéma de cycle de frittage. ....   | 31 |
| Figure II. 7: Réflexions par 2 plans consécutifs .....  | 34 |
| Figure II. 8: Diffractomètre à poudre.....  | 35 |
| Figure II. 9: Microscopie Électronique à Balayage .....   | 37 |
| Figure II. 10: Pont d'impédance Agilent (LCR meter 4284).....   | 39 |
| Figure II.9: Spectromètre Raman .....   | 39 |
| Figure III. 1: Les diagrammes des rayons X de céramique PZT-PFNSb frittée à $1050^{\circ}C-1200^{\circ}C$ pendant 2 heures.....                                       | 46 |
| Figure III. 2: Le diagramme de rayons X de céramique PZT-PFNSb frittée à $1250^{\circ}C$ pendant 2 heures. ....   | 47 |
| Figure III. 3: Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic.....   | 48 |
| Figure III. 4: Décalage d'un pic de DRX a une température $1100-1150^{\circ}C$ .....  | 51 |
| Figure III. 5: Décalage d'un pic de DRX a une température $1150-1200^{\circ}C$ .....  | 51 |
| Figure III. 6: Décalage d'un pic de DRX a une température $1200-1250^{\circ}C$ .....  | 52 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure III. 7: L'évolution de la densité et porosité en fonction des températures des frittages. ....   | 52  |
| Figure III. 8: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température du système $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}20\text{Pb(FNSb)}$ pour différentes fréquences. .... | 563 |
| Figure III.9: Evolution de la perte diélectrique en fonction de la température du système $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}20\text{Pb(FNSb)O}_3$ pour différentes fréquences. ....      | 56  |
| Figure IV. 1: Diagrammes de diffraction XRD des céramiques $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ .   | 61  |
| Figure IV. 2: Microscopie issue des échantillons après frittage. ....   | 64  |
| Figure IV. 3: Microscopie issue des échantillons après frittage. ....   | 65  |
| Figure IV. 4: Spectres Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 1$ et $2\%$ frittés à $900^\circ\text{C}$ .....                                     | 67  |
| Figure IV. 5: Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différentes pourcentage de Sb à 1 KHz .....   | 70  |
| Figure IV. 6: Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différentes pourcentage de Sb à 10 KHz. ....  | 71  |
| Figure IV. 7: Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différentes pourcentage de Sb à 100 KHz. ....                                       | 72  |
| Figure IV. 8: La constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) dépendant de la fréquence (a) et dépendance de la composition (b).....                              | 74  |

## Liste de Tableaux

|   |    |
|---|----|
| Tableau I. 1: Paramètres de maille et positions atomiques au sein de BiFeO <sub>3</sub> R3c, selon les représentations rhomboédrique et hexagonale [29] .....   | 20 |
| Tableau III. 1: Evolution du taux de densification en fonction de la température de frittage pour les pastilles PZT-PFNSb .....                                 | 44 |
| Tableau III. 2: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1050 °C) .....   | 48 |
| Tableau III. 3: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1100 °C) .....   | 49 |
| Tableau III. 4: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1150 °C) .....   | 49 |
| Tableau III. 5: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1200 °C) .....   | 49 |
| Tableau III.6: La taille moyenne des cristallites à partir des différents pics de diffraction à différentes température.....                                    | 50 |
| Tableau IV. 1: Les paramètres du réseau pour BBFO, BBFSO1 et BBFSO2 à 900 °C .....  | 63 |
| Tableau IV. 2: Modes Raman de Bi <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> Fe <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> avec x = 0, 1 et 2% frittés à 900 ° C. ....  | 68 |
| Tableau IV. 3: Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à Tc permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et angle de perte ( $\tan\delta$ ) ..... | 73 |

# Table des Matières

|  |    |
|--|----|
| Introduction Générale .....                              | 1  |
| Références.....  | 5  |
| Chapitre I Définitions et Notions Fondamentales.....     | 7  |
| I. Structure pérovskite.....                             | 8  |
| I. 1 Description de la structure pérovskite .....        | 8  |
| I. 2 Condition de stabilité de la phase pérovskite ..... | 9  |
| II. La ferroélectricité .....                            | 10 |
| III. Domaine ferroélectrique .....                       | 12 |
| IV. La diélectricité .....                               | 13 |
| IV. 1 Propriétés diélectriques.....                      | 13 |
| IV. 2 Rigidité diélectrique.....                         | 13 |
| IV. 3 Résistivité .....                                  | 13 |
| IV. 4 Permittivité diélectrique $\epsilon_r$ .....       | 14 |
| IV. 5 L'angle de perte ( $\text{tg}\theta$ ) .....       | 14 |
| V. Température de curie .....                            | 15 |
| VI. Le composé piézoélectrique PZT .....                 | 15 |
| VI. 1 Structure Cristallographie.....                    | 16 |
| VII. Le composé multiferroïque $\text{BiFeO}_3$ .....    | 18 |
| VII. 1 Structure cristallographique .....                | 18 |
| Bibliographie du chapitre I.....                         | 22 |
| Chapitre II Techniques Expérimentales.....               | 25 |
| I. Élaboration des échantillons.....                     | 26 |
| I. 1 Mélange .....                                       | 27 |
| I. 2 Calcination.....                                    | 28 |
| I. 3 Broyage et mise en forme.....                       | 29 |
| I. 4 Frittage.....                                       | 29 |

|   |    |
|---|----|
| II. Méthodes de caractérisations .....  | 31 |
| II. 1 La densité ( $\rho$ ).....  | 31 |
| II. 2 Définition de taux de densification .....   | 32 |
| II. 3 Porosité (P).....   | 32 |
| II. 4 Analyse par Diffraction de Rayons-X.....  | 33 |
| II. 5 La Taille des grains .....  | 35 |
| II. 6 Microscopie électronique à balayage .....   | 36 |
| II. 7 Spectroscopie de diffusion Raman.....   | 37 |
| III. Caractérisations physiques.....  | 38 |
| III. 1 Argentage.....   | 38 |
| III. 2 Mesures diélectriques.....   | 38 |
| Bibliographie du chapitre II.....   | 40 |
| Chapitre III étude structuraux et propriétés diélectriques de solution solide PZT-20Pb(FNSb) .....  | 41 |
| I. Etat de l'art .....  | 42 |
| II. Rappels sur la frontière morfo tropique de phase (FMP) dans les céramiques de type PZT.....   | 43 |
| III. Résultats et discussions.....  | 44 |
| III. 1 Détermination de la température de frittage .....  | 44 |
| III. 2 Caractérisation par diffraction des rayons-X .....   | 45 |
| III. 3 Taille des grains .....  | 47 |
| III. 4 Densité porosité .....   | 50 |
| III. 5 Caractérisation diélectriques .....  | 53 |
| III.5. 2 Evolution de la perte diélectrique en fonction de la température .....   | 55 |
| Bibliographie du chapitre III.....  | 57 |
| Chapitre IV Étude structuraux et propriétés diélectriques de solution solide $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ..... | 58 |
| I. Analyse par la diffraction des rayons-X.....   | 60 |

|   |    |
|---|----|
| II. Observation par Microscope électronique à balayage..... | 63 |
| III. Spectroscopie de vibration Raman.....                  | 65 |
| IV. Propriétés diélectriques.....                           | 69 |
| Bibliographie du chapitre IV .....                          | 77 |
| Conclusion Générale.....                                    | 80 |
| Annexe 1 .....  | 85 |

## *Introduction Générale*

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Sri Lanka avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que le minéralogiste français Abbé René Just Haüy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins.

Les études théoriques et expérimentales de ce phénomène seront plus tard les frères Pierre et Jacques Curie, à qui on attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique direct » et ses rapports avec les symétries cristallines. « L'effet piézoélectrique inverse » sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année [1].

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1914-1918) qu'apparaîtront les applications industrielles : les générateurs d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady. A partir de 1943, les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de Titanate de Baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solution solide de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) de formule de base  $(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  furent mises au point.

Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [2].

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morpho-tropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique.

Les fluctuations de la composition de la frontière morpho-tropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage [3] et du temps de maintien de frittage. Des substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques.

L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode de « mélange des poudres d'oxydes » par voie solide.

Cependant, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été progressivement mises en place au plusieurs pays du monde dans le but de limiter l'usage des substances toxiques. Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer.

Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites à base de  $\text{BiFeO}_3$  lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique.

Ces matériaux ont également fait l'objet de plusieurs études théoriques récentes [3-5].

À la température ambiante, BFO adopte une structure pérovskite rhomboédrique appartenant au groupe  $R3c$ space [6].

Les atomes de Fe sont couplés ferromagnétiquement dans le même plan pseudo-cubique (111) et antiferromagnétiquement aux autres atomes de Fe des plans adjacents (111).

En dessous de la température de Néel ( $T_N \sim 643\text{K}$ ), BFO montre un ordre antiferromagnétique de type G, c'est-à-dire que les couplages intra et inter-plans sont antiferromagnétiques [7]. L'ordre ferroélectrique à la température de Curie ( $T_c \sim 1103\text{K}$ ) a été attribué à l'activité stéréochimique de la paire d'électrons isolés  $\text{Bi}^{3+}$  [6].

Malgré les propriétés physiques prometteuses des céramiques BFO, l'expansion de leurs applications technologiques et industrielles est freinée par une densité de courant de fuite élevée [8], une faible polarisation spontanée ferroélectrique [9], un magnétisme faible et un couplage magnétoélectrique faible.

Étant donné que la distorsion rhomboédrique du BFO pérovskite est principalement due à la présence de  $\text{Bi}^{3+}$ , une paire isolée de  $6s^2$ , l'introduction d'autres éléments

chimiques sur le site bi-site peut affecter le comportement ferroélectrique du BFO et aider à résoudre ces problèmes.

En utilisant du  $\text{Ba}^{2+}$  comme dopant, l'aimantation spontanée maximale et l'aimantation restante ont été considérablement améliorées. En particulier, une meilleure résistance à la fatigue a été observée pour  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  pour la composition  $x = 0,2$  [10-15].

Il a également été rapporté que le courant de fuite des échantillons de BFO dopé au Sb était considérablement réduit par rapport à la forme pure [16].

Le dopage (ou co-dopage) simultané des sites A ( $\text{Bi}^{3+}$ ) et B ( $\text{Fe}^{3+}$ ) par  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$ , respectivement, a contribué à augmenter la polarisation spontanée et à diminuer les pertes diélectriques et la densité de courant de fuite en même temps [17]. L'amélioration de la magnétisation dans le BFO par co-dopage de  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  a également été observée [18].

Ces observations expérimentales indiquent une nette amélioration des propriétés électriques et magnétiques du BFO, en particulier lorsque le co-dopage est utilisé.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des notions fondamentales de la structure pérovskite, la ferroélectricité suivies d'une synthèse de la littérature relative aux composés  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$ .

Les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation des propriétés diélectriques des échantillons céramiques des systèmes étudiés font du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre décrit les résultats structuraux de la solution solide PZT-20Pb (FNSb). Nous avons ainsi étudié l'évolution de la permittivité et des pertes diélectrique en fonction de la température et de la fréquence.

Dans le dernier chapitre s'intègre dans, les céramiques multiferroïquesco-dopées  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$  ont été préparées avec succès en utilisant le procédé de réaction à l'état solide. Les propriétés structurales, ferroélectriques et diélectriques ont été étudiées.

## Références

- [1] D. Kobor, 'Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux =Synthesis, doping and characterization of ferroelectric single crystals type PZN-PT by the flux method', Thèse doctorat, LGEF - Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Lyon, INSA, France, 2005.
- [2] E. Boucher, 'Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique', thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [3] M. K. Yaakob, M. F. M. Taib, M. S. M. Deni, A. Chandra, L. Lu, and M. Z. A. Yahya, 'First principle study on structural, elastic and electronic properties of cubic BiFeO<sub>3</sub>', *Ceramics International*, vol. 39, pp. S283–S286, May 2013.
- [4] F. Wang, S. Lv, C. Fu, and C. Zhang, 'The first-principles calculations on trigonal and hexagonal structures of BiFeO<sub>3</sub>', *Ferroelectrics*, vol. 520, no. 1, pp. 177–183, Nov. 2017.
- [5] M. Čebelaet *al.* 'BiFeO<sub>3</sub>perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics', *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 1256–1264, Jan. 2017.
- [6] F. Kubel and H. Schmid, 'Structure of a ferroelectric and ferro elastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>', *Acta Crystallogr B StructSci*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, Dec. 1990.
- [7] D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong, 'Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 21, p. 212907, May 2006.
- [8] X. Y. Zhang, C. W. Lai, X. Zhao, D. Y. Wang, and J. Y. Dai, 'Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotube arrays', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 14, p. 143102, Oct. 2005.
- [9] M. Mahesh Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, and S. V. Suryanarayana, 'Spontaneous magnetic moment in BiFeO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> solid solutions at low

temperatures', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 188, no. 1–2, pp. 203–212, Sep. 1998.

[10] V. B. Naik and R. Mahendiran, 'Magnetic and magnetoelectric studies in pure and cation doped', *Solid State Communications*, vol. 149, no. 19–20, pp. 754–758, May 2009.

[11] B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, G. Lawes, and M. S. RamachandraRao, 'Weak ferromagnetic ordering in Ca doped polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>', *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 2, p. 023910, Jan. 2012.

[12] B. Bhushan, D. Das, A. Priyam, N. Y. Vasanthacharya, and S. Kumar, 'Enhancing the magnetic characteristics of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by Ca, Ba co-doping', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 135, no. 1, pp. 144–149, Jul. 2012.

[13] V. A. Khomchenko *et al.*, 'Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO<sub>3</sub> perovskite', *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 2, p. 024105, Jan. 2008.

[14] C. Yang, J.-S. Jiang, F.-Z. Qian, D.-M. Jiang, C.-M. Wang, and W.-G. Zhang, 'Effect of Ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> at room temperature', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, no. 1, pp. 29–32, Sep. 2010.

[15] R. Das and K. Mandal, 'Effect of Barium Substitution on Ferroelectric and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 10, pp. 4054–4057, Oct. 2011.

[16] B. He, J. Xing, Z. Y. Zhang, J. Cao, Y. T. Duan, and J. F. Gu, 'Effect of Sb Substitution on the Crystal Structure and Multiferroic Properties of BiFeO<sub>3</sub>', *AMR*, vol. 683, pp. 504–508, Apr. 2013.

[17] B. Yu, M. Li, J. Wang, L. Pei, D. Guo, and X. Zhao, 'Enhanced electrical properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics co-doped by La<sup>3+</sup> and V<sup>5+</sup>', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 18, p. 185401, Sep. 2008.

[18] V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, and S. K. Malik, 'Effect of Mn substitution on magnetoelectric properties of bismuth ferrite system', *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, pp. 4337–4339, Apr. 2003.

## *Chapitre I*

### *Définitions et Notions Fondamentales*

Les solutions solides de structure pérovskite sont généralement obtenues à partir des systèmes binaires ou ternaires formant des diagrammes de phase à partir de deux ou trois composés dont la symétrie de l'état ferroélectrique est différente.

## I. Structure pérovskite

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral **CaTiO<sub>3</sub>** qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose** qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, **Lev Aleksevich von Perovski**.

### I.1 Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite **ABO<sub>3</sub>** cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique. La phase prototype peut être décrite comme une simple maille cubique Centro symétrique avec un groupe spatial Pm3m (O<sub>h</sub>). La structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres BO<sub>6</sub> liés par leurs sommets. Le cation **A<sup>n+</sup>** de grand rayon ionique généralement mono ou bivalent, se place au sommet du cube tandis que le cation **B<sup>m+</sup>**, de faible rayon ionique et qui est généralement tétra ou pentavalent est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des faces du cube (Figure I. 1).

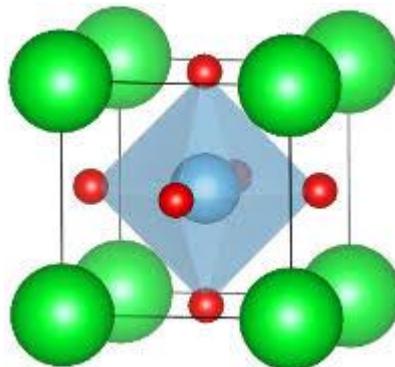


Figure I. 1: Structure pérovskite.

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO<sub>6</sub>. Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO<sub>6</sub> (Figure I. 2) [1].

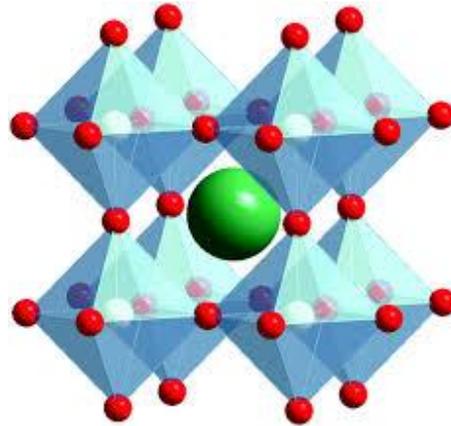
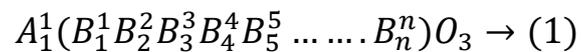


Figure I. 2: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédrique

## I.2 Condition de stabilité de la phase pérovskite

Toute solution possédant la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

A-condition d'électroneutralité :



Soit le composé de structure pérovskite suivant :

Ou k et i indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k x_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^1 x_{Bj} n_{Bj} = 6 \rightarrow (2)$$

Avec :

$x_{Ai}$  : la fraction de moles du cation  $A_i$

$x_{Bj}$ : la fraction de moles du cation  $B_j$

$n_{Ai}$ : nombre de valence de cation  $A_i$

$n_{Bj}$ : nombre de valence de cation  $B_j$

B : condition géométrique

Les rayons des actions doivent obéir à la relation :

$$t = \frac{R_{Ai} + R_O}{\sqrt{2}R_{Bj} + R_O} \rightarrow (3)$$

$R_{Ai} = \sum_{i=1}^k x_{Ai} R_{Ai}$ : moyenne des rayons des atomes  $A_i$

$R_{Bi} = \sum_{j=1}^k x_{Bj} R_{Bj}$ : moyenne des rayons des atomes  $B_j$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{2-}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [2].

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0,6-0,7 semble être une condition favorable pour produire la ferroélectrique, la maille pérovskite peut donc subir différentes distorsions accompagnées souvent par une rotation des octaèdres d'oxygènes :

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

La distorsion quadratique peut avoir lieu selon 3 directions [100] équivalentes en développant une polarisation spontanée selon +/- [1,0,0], +/- [0,1,0] et +/- [0,0,1].

Par analogie, on a 12 orientations possible de la polarisation dans la phase orthorhombique, 8 dans la phase rhomboédrique, 24 dans la phase monoclinique et 48 dans la phase triclinique.

## II. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels

l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et sous l'influence d'un champ électrique extérieur [3].

De manière générale, on classe les cristaux suivant leurs symétries en 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines, il existe 21 classes non centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont donc pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains seulement sont ferroélectriques (Figure I. 3).

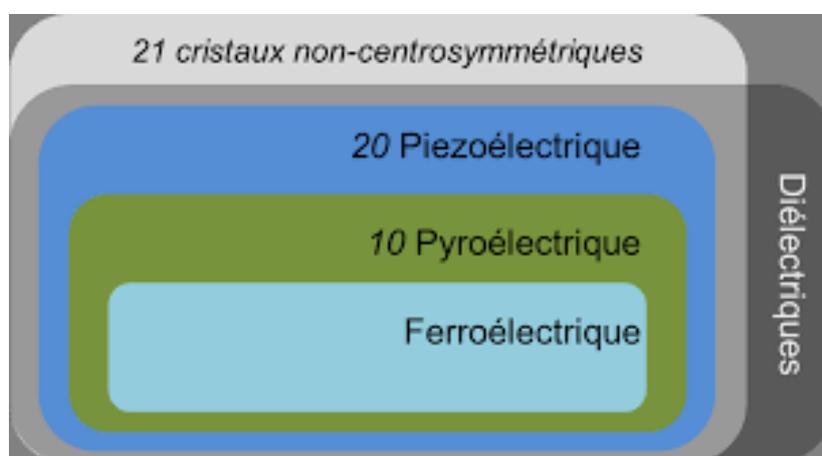


Figure I. 3: Différentes classes cristallines.

L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis (Figure I. 4).

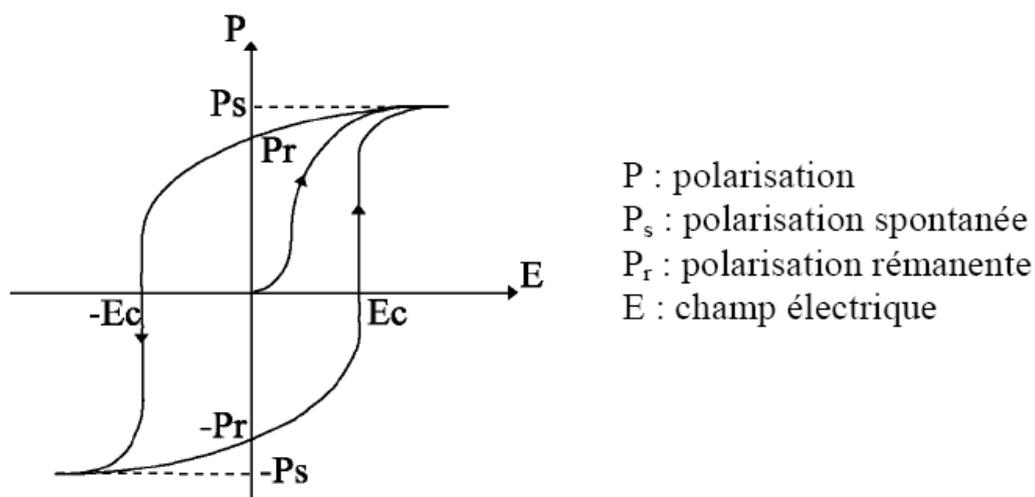


Figure I. 4: Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique.

Le champ coercitif noté  $E_c$  est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à  $P_s$ .

Le cycle d'hystérésis  $P=f(E)$  est ainsi considéré comme la signature de la ferroélectricité.

### III. Domaine ferroélectrique

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques, chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelées murs de domaines (Figure I. 5) [4].

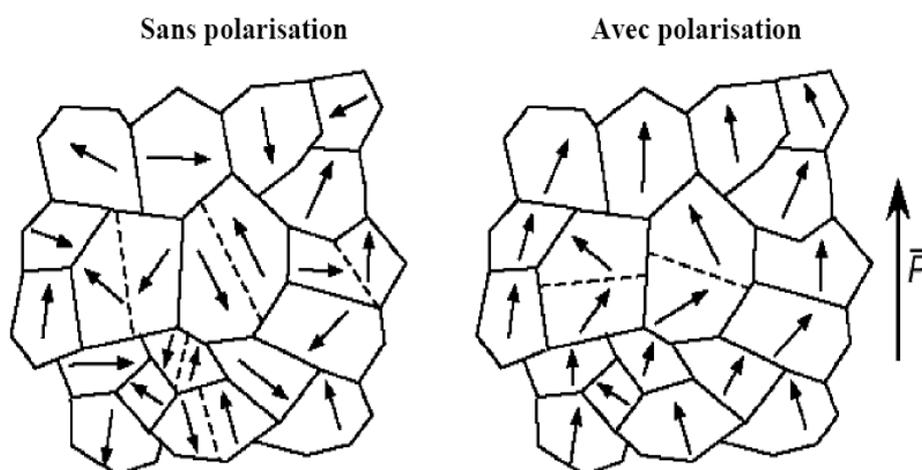


Figure I. 5: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche.

Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [5].

En revanche, les domaines à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  (structure rhomboédrique) et  $90^\circ$  (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [6-7] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines.

## IV. La diélectricité

Un matériau est diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé sous un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte d'une collection de dipôle élémentaire qui s'oriente suivant le sens du champ électrique [8].

A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique.

### IV.1 Propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [9-11].

### IV.2 Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage, appelée rigidité diélectrique et exprimée comme une tension par unité de longueur [12]. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant).

Quand la température augmente la tension de claquage diminue, la rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

### IV.3 Résistivité

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, .....etc [13].

## IV.4 Permittivité diélectrique $\epsilon_r$

Le constant diélectrique représente le potentiel du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique, en opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [14].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon_r (s/d) \rightarrow (4)$$

S : la surface des armatures

D : la distance entre celle-ci

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ ) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0 (s/d) \rightarrow (5)$$

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur du constant diélectrique relatif du matériau.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \rightarrow (6)$$

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique, plus son constant diélectrique est élevé.

Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs, alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \epsilon_r''$$

$\epsilon_r'$  représente la partie réelle de la permittivité relative alors que  $\epsilon_r''$  est liée aux pertes du système.

## IV.5 L'angle de perte ( $\text{tg}\theta$ )

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes, due au courant

momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques.

## V. Température de curie

La polarisation rémanente d'une céramique piézoélectrique décroît avec la température et s'annule au-dessus d'une température  $T_c$  appelée température de Curie.

Au-delà de cette température, le matériau piézoélectrique se trouve dans un état paraélectrique non polaire le passage polaire - non polaire correspond à une transition de phase.

La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. La permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ) atteint une valeur maximale à la température de Curie. Au-dessus de cette température, la permittivité relative  $\epsilon_r$ , mesurée sous champ faible le long de l'axe de polarisation, suit une loi de Curie Weiss:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \rightarrow (7)$$

Où  $T_0$  est la température de Curie Weiss (K) qui traduit les interactions entre moments dipolaires dans le matériau,  $T$  la température absolue (K) et  $C$  la constante de Curie.

## VI. Le composé piézoélectrique PZT

Les excellentes propriétés piézoélectriques des céramiques de zirconate titanate de plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ou PZT) ont été mises en évidence pour la première fois en 1954 par Jaffe, Roth et Marzullo [15]. Les coefficients piézoélectriques du PZT peuvent être 10 fois supérieurs à ceux de matériaux non ferroélectriques comme  $\text{ZnO}$ , que ce soit en couches minces ou bien massif [16]. Les PZT présentent d'autre part des propriétés pyroélectriques importantes permettant d'envisager des applications comme capteurs de température ou infrarouges. Cela peut être également un inconvénient car cette sensibilité à la température entraîne une variation des propriétés piézoélectriques du PZT. La dernière grande différence avec les autres

piézoélectriques est le très grand constant diélectrique relatif des PZT, pouvant atteindre 4000 et une température de curie (180-400°C) pour le matériau massif [17].

## VI.1 Structure Cristallographie

Il fait partie des oxydes du type pérovskite, du nom de la pérovskite naturelle  $\text{CaTiO}_3$ . Cette structure est de la forme  $\text{ABO}_3$ . A est un cation de grand rayon (Pb pour le PZT), bivalent et de coordinance 12. B est un cation de rayon plus faible (Zr et Ti pour le PZT), tétravalent et de coordinance 6. Dans un arrangement cubique, A occupé les sommets, B le centre et l'oxygène le centre des 6 faces. L'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène.

La Figure I. 6 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le Pb à l'origine.

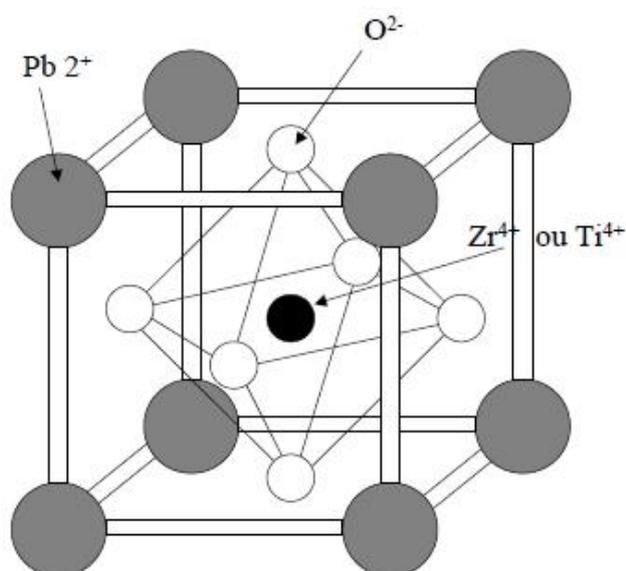


Figure I. 6: Maille pérovskite cubique du PZT

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est para électrique.

Au-dessus de la température de curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise.

En dessous de cette température  $T_c$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté  $x$  dans la formule générique  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

- ✚ Pour  $x = 0,55$  nous sommes dans le domaine riche en titane et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.
- ✚ Pour  $x = 0,45$  nous sommes dans le domaine riche en zirconium et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- ✚ Pour une valeur de  $x$  entre  $0,45$  et  $0,55$  nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique, c'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure I. 7 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb [18], les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique.

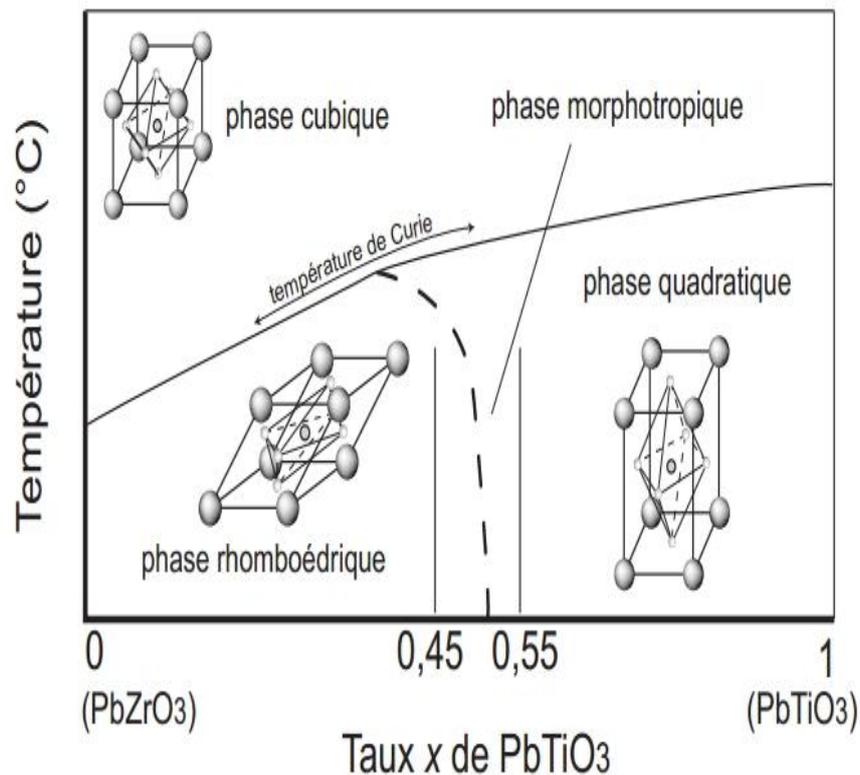


Figure I. 7: Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

## VII. Le composé multiferroïque $\text{BiFeO}_3$

La ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  est un des rares multiferroïques magnétoélectriques dont la ferroélectricité et le ferromagnétisme se développent simultanément dans les conditions ambiantes de température et de pression.

En effet, ses températures de Curie et de Néel, respectivement de 1103 K [19] et 643 K [20] laissent entrevoir un large champ d'applications à différentes températures [21], d'autant plus qu'un couplage magnétoélectrique est possible à température ambiante.

### VII.1 Structure cristallographique

$\text{BiFeO}_3$  est synthétisé à partir de quantités stoechiométriques d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et peut dans certaines conditions (température, pression,...) se décomposer à nouveau selon la réaction suivante:



Le diagramme de phases établi d'après les données de la référence [22] (Figure I. 8) met en évidence la succession de trois phases – notées respectivement  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  au fur et à mesure que la température augmente. De la température ambiante jusque  $825^\circ\text{C}$ , la phase  $\alpha$  est rhomboédrique.

La phase  $\beta$  se développe pour des températures comprises entre  $825^\circ\text{C}$  et  $925^\circ\text{C}$ , toutefois sa symétrie interne n'est pas encore formellement définie. Au-delà de  $925^\circ\text{C}$ , la phase  $\gamma$  présente une structure cubique qui correspondrait à la phase de plus haute symétrie du composé  $\text{BiFeO}_3$  et ce jusqu'à  $933^\circ\text{C}$ .

Au-delà de cette température le matériau est très instable et se décompose en phases parasites [23]. Nous détaillerons plus amplement les structures des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans la partie suivante. Notons que le composé suit la même évolution de structure

$\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$  lorsqu'on fait varier la pression à température constante.

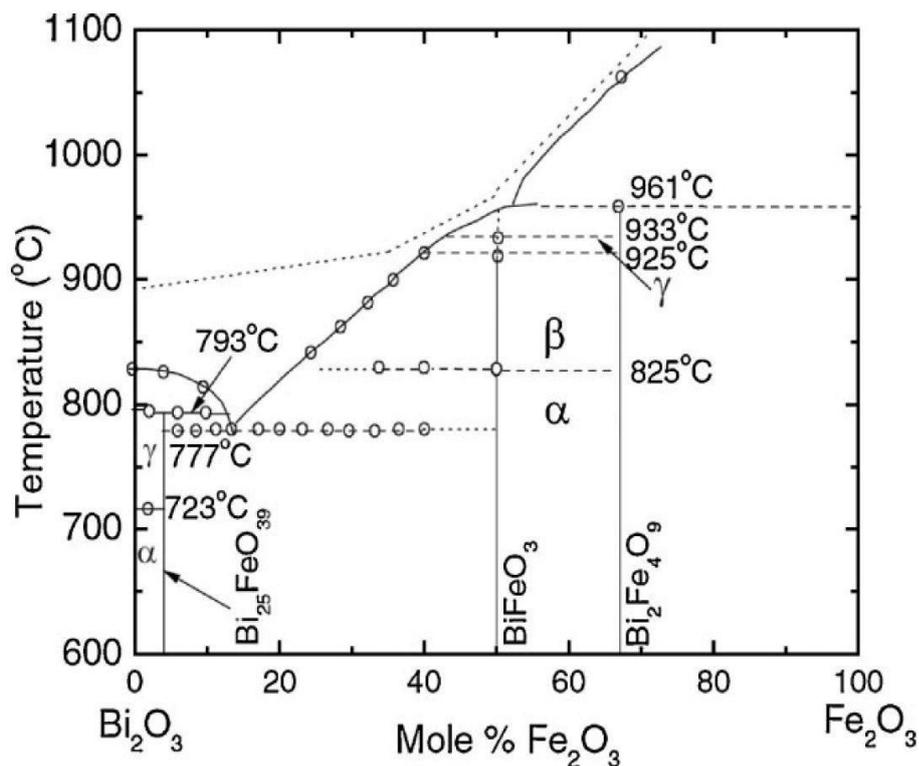


Figure I. 8: Diagramme de phases en fonction de la température du composé BiFeO<sub>3</sub>.

A température ambiante, BiFeO<sub>3</sub> cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Cette phase, notée phase  $\alpha$  a été décrite pour la première fois en 1971 par Moreau et al. [24] et a pour paramètres de maille  $a_{rh} = 5,5638 \text{ \AA}$  et  $\alpha_{rh} = 59,42^\circ$  (Figure I. 9.a). Cela dit, il est souvent plus commode de décrire la structure comme une pérovskite déformée en l'occurrence une maille pseudocubique de paramètres  $a_{ps} = 3,9684 \text{ \AA}$  et d'angles  $\alpha_{ps} = 89,495^\circ$  et  $\beta_{ps} = \gamma_{ps} = 90,505^\circ$  (Figure I. 9. c).

La polarisation ferroélectrique se développe le long de la direction  $[111]_{ps}$  en raison du déplacement et de la rotation, en sens contraire, des octaèdres FeO<sub>6</sub> autour de cet axe [26].

Enfin, la structure de BiFeO<sub>3</sub> peut également être représentée dans une maille hexagonale (figure I-12.b), où la direction  $[001]_{hexa}$  est parallèle à l'axe  $[111]_{ps}$  (diagonales du cube de l'unité pérovskite). Dans ce réseau, les paramètres de maille sont  $a_{hex} = 5,5879 \text{ \AA}$  et  $c_{hex} = 13,8670 \text{ \AA}$  [24-27].

Les correspondances entre les deux systèmes unitaires sont reportées dans le tableau I-1 et représentées dans la figure I. 9. d.

**Tableau I. 1: Paramètres de maille et positions atomiques au sein de BiFeO<sub>3</sub> R3c, selon les représentations rhomboédrique et hexagonale**

|                                 | Rhomboédrique   | Hexagonale   |
|---------------------------------|---|--|
| Paramètres de maille            | $a_{rh} = b_{rh} = c_{rh} = 5.5638 \text{ \AA}$<br>$\alpha_{rh} = \beta_{rh} = \gamma_{rh} = 59.42^\circ$   | $a_{hex} = b_{hex} = 5.5879 \text{ \AA}$ ;<br>$c_{hex} = 13.8670 \text{ \AA}$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$                   |
| Nombre d'unités formulaires (Z) | 2   | 6  |
| Correspondance axes             | [111]rh   | [001]hex   |
| Positions atomiques             | $\text{Bi}^{3+} 2a (0.0000 \ 0.0000 \ 0.0000)$<br>$\text{Fe}^{3+} 2a (0.2212 \ 0.2212 \ 0.2212)$<br>$\text{O}^{2-} 6b (0.5233 \ 0.9423 \ 0.3973)$ | $\text{Bi}^{3+} 6a (0.0000 \ 0.0000 \ 0.0000)$<br>$\text{Fe}^{3+} 6a (0.0000 \ 0.0000 \ 0.2212)$<br>$\text{O}^{2-} 18b (0.4430 \ 0.0120 \ 0.9543)$ |

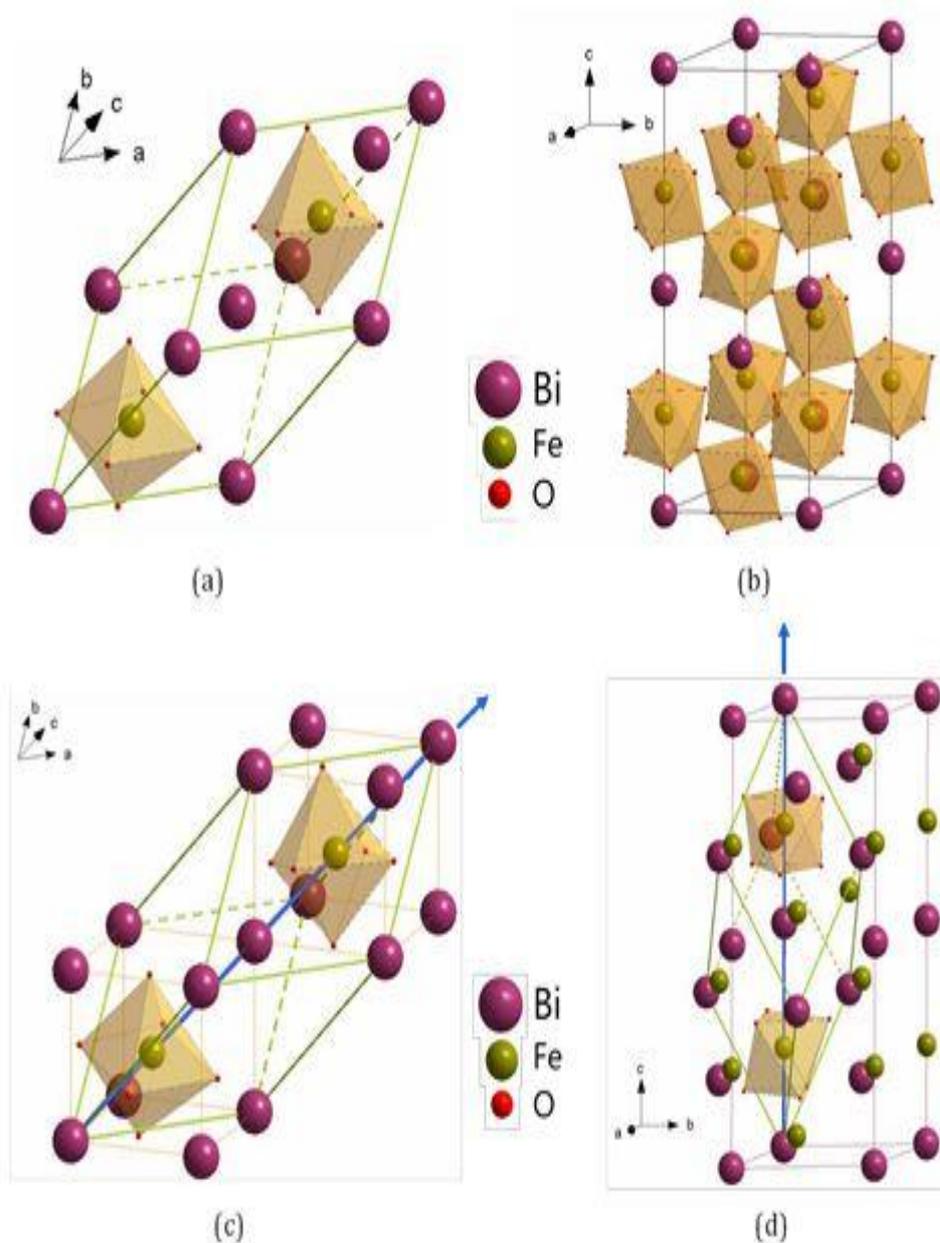


Figure I. 9: Représentations de la structure cristallographique de  $\text{BiFeO}_3$  selon une maille rhomboédrique  $R3c$  (a) et selon une maille hexagonale  $R3c$  (b).

(c) et (d) : Correspondances entre les mailles rhomboédrique, pseudocubique et hexagonale (par souci de clarté, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés). L'axe bleu indique la direction de la polarisation spontanée au sein du cristal.

## Bibliographie du chapitre I

[1] S. Liebus, 'Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence', thèses, Limoges, 2003.

[2] Agence Rhone-Alpes Pour La Maitrise Des Matériaux, les céramiques techniques en Rhône-Alpes l'offre des laboratoires la demande industrielles. p 5, (2002).

[3] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, and A. Safari, 'Effect of Composition on the Electromechanical Properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-XPbTiO}_3$  Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 4, pp. 957–964, Jan. 2005.

[4] V.A. Isupov, *sov, phys, solide state*, vol. 12, pp. 1084; 1997.

[5] M. R. Soares, A. M. R. Senos, and P. Q. Mantas, 'Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 3, pp. 321–334, Mar. 2000.

[6] A. P. Singh, S. K. Mishra, D. Pandey, Ch. D. Prasad, and R. Lal, 'Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method', *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 28, no. 18, pp. 5050–5055, 1993.

[7] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, 'MANUFACTURE OF PIEZOELECTRIC CERAMICS', in *Piezoelectric Ceramics*, Elsevier, 1971, pp. 253–269.

[8] A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser, and S. E. Bouaoud, 'Study of phase transition line of PZT ceramics by X-ray diffraction', *Ceramics International*, vol. 21, no. 6, pp. 391–394, Jan. 1995.

[9] A. Boutarfaia and S. E. Bouaoud, 'Tetragonal and rhombohedral phase coexistence in the system:  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{O})\text{O}_3$ ', *Ceramics International*, vol. 22, no. 4, pp. 281–286, Jan. 1996.

[10] J. Curie and P. Curie, 'Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées', *bulmi*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 1880.

- [11] M. Cyril, 'Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques', p. 215.
- [12] G. H. Haertling, 'Ferroelectric Ceramics: History and Technology', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, Apr. 1999.
- [13] A. Benayad, 'Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application =Single crystals material with a high piezoelectric activities : synthesis, characterization and application', Thèse doctorat, LGEF - Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Lyon, INSA, France, 2005.
- [14] D. Kobor, 'Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux =Synthesis, doping and characterization of ferroelectric single crystals type PZN-PT by the flux method', Thèse doctorat, LGEF - Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Lyon, INSA, France, 2005.
- [15] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Mazullo, *J. Appl. Phys.*, 25, p 809-810, 1971.
- [16] T. Mitsui, *Singerverlag*, 3, p 308, 1969.
- [17] D. Royer, *E. Dieulesaitedmasson*, tome1, p 328.
- [18] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. London: Acad. Pr., 1971.
- [19] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, 'Dielectric hysteresis in single crystal  $\text{BiFeO}_3$ ', *solidstatecommunications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [20] D. A. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, '*Detection of magnetic order in ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  by neutron diffraction*' *Sovietphysics-Doklady*, 7, pp 742-744, 1963.
- [21] M. Fiebig, 'Revival of the magnetoelectric effect' *Journal of physics D: Appliedphysics*, vol 38 n°8, p. R123, 2005.
- [22] R. Palai, et al ' $\beta$  phase and  $\beta$ - $\gamma$  metal-insulator transition in multiferritic  $\text{BiFeO}_3$ ', *physicalreview B*, 77 (014110), 2008.
- [23] G. Catalan, and J. F. Scott, 'physics and applications of Bismuth ferrite', *Advanced materials*, 21 (24), pp 2463-2485, 2009.

[24] J. M. Moreau et al 'ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> x-ray and neutron diffraction study', Journal of physics and chemistry of solids, 32, p 1315-1320, 1971.

[25] F. Kubel and H. schmid, 'Structure of a ferroelectric and ferroelastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>', Actacystallographica section B, 46 (6), p 698-702, 1990.

[26] J. R. Chen et al, ' x-ray diffraction analysis and specific capacity of (Bi<sub>1-x</sub>Lax)FeO<sub>3</sub>perovskites', Journal of alloys and compounds, 459(1-2), p 66-70, 2008. 1996.

[27] A. Palewiz, et al ' Atomic displacements in BiFeO<sub>3</sub> as function of temperature neutron diffraction study', Actacystallographica section B, 63(4), p 537-544, 2007.

## *Chapitre II*

# *Techniques Expérimentales*

## I. Élaboration des échantillons

La méthode la plus communément utilisée pour préparer les céramiques est le procédé conventionnel de la réaction à l'état solide [1], même si dernièrement d'autres techniques ont été largement développées.

La première étape consiste à rassembler les produits de départ nécessaires à l'élaboration de la céramique. Généralement, ils se présentent sous la forme de poudres et sont soit constitués d'oxydes ou de carbonates. Ces poudres sont mélangées afin de disperser les agglomérats de grains qui s'y trouvent.

Ensuite nous procédons à la calcination opération qui consiste à faire subir au mélange, un cycle thermique au cours duquel les différents produits vont réagir pour former la phase recherchée. Après une nouvelle opération de mélange et de broyage, nous terminons par la mise en forme des pastilles au moyen d'un moule et d'une presse. Le disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variant selon le moule utilisé.

Enfin, la dernière étape consiste à fritter les échantillons obtenus. La figure II.1 ci-dessous résume le procédé d'élaboration de la céramique.

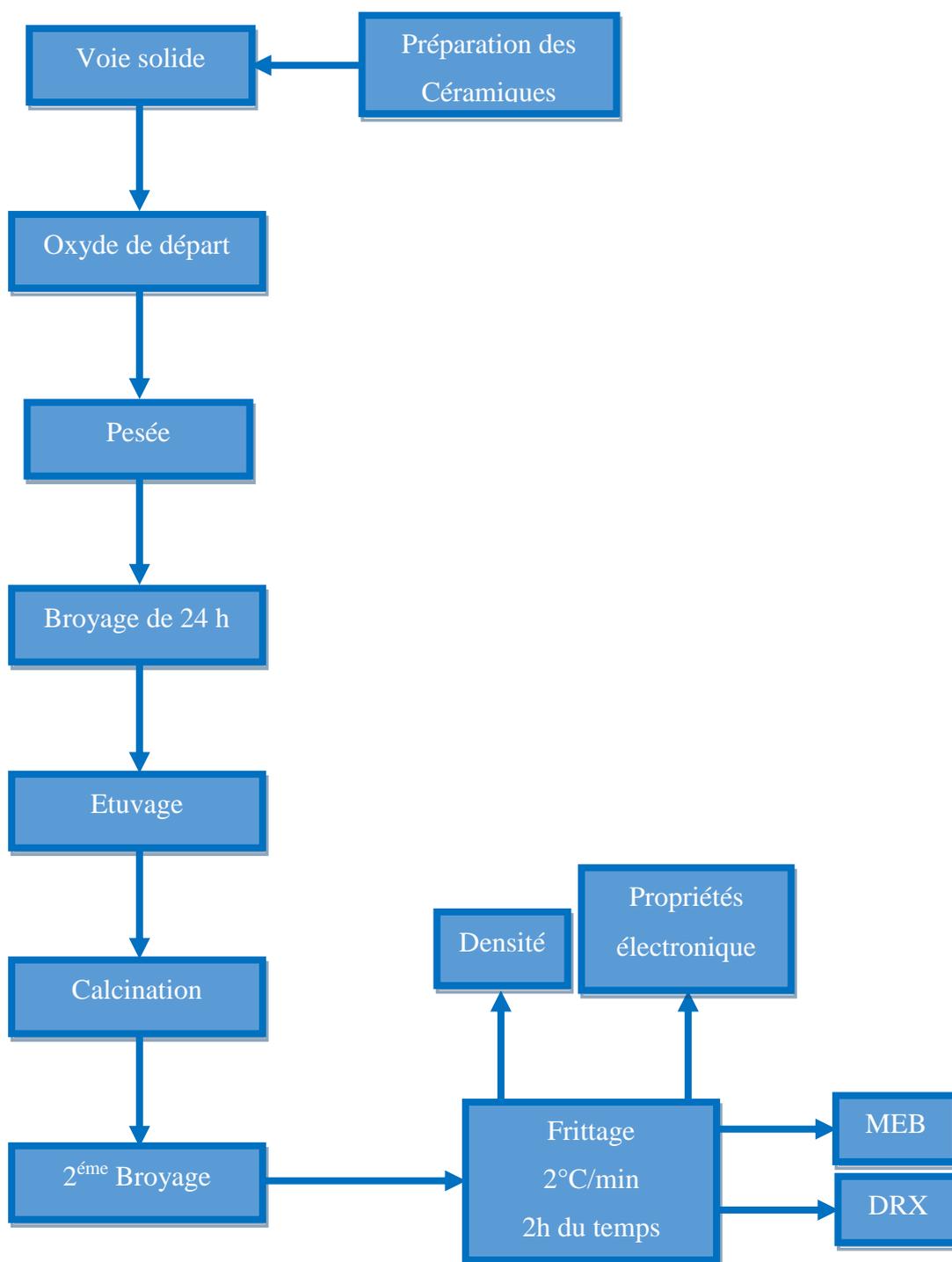


Figure II. 1: Procédure d'élaboration

### I.1 Mélange

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction et mélangées dans un milieu d'acétone en utilisant un agitateur magnétique pendant 6 heures et la pâte résultante a été séché après avoir été chauffée à 80°C au four pendant 2 heures.

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

## I.2 Calcination

La calcination préliminaire a été effectuée à  $750^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , pour avoir un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'oxygène et s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase  $\text{ABO}_3$ . Les principaux paramètres de calcination sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement (Figure II. 2). Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

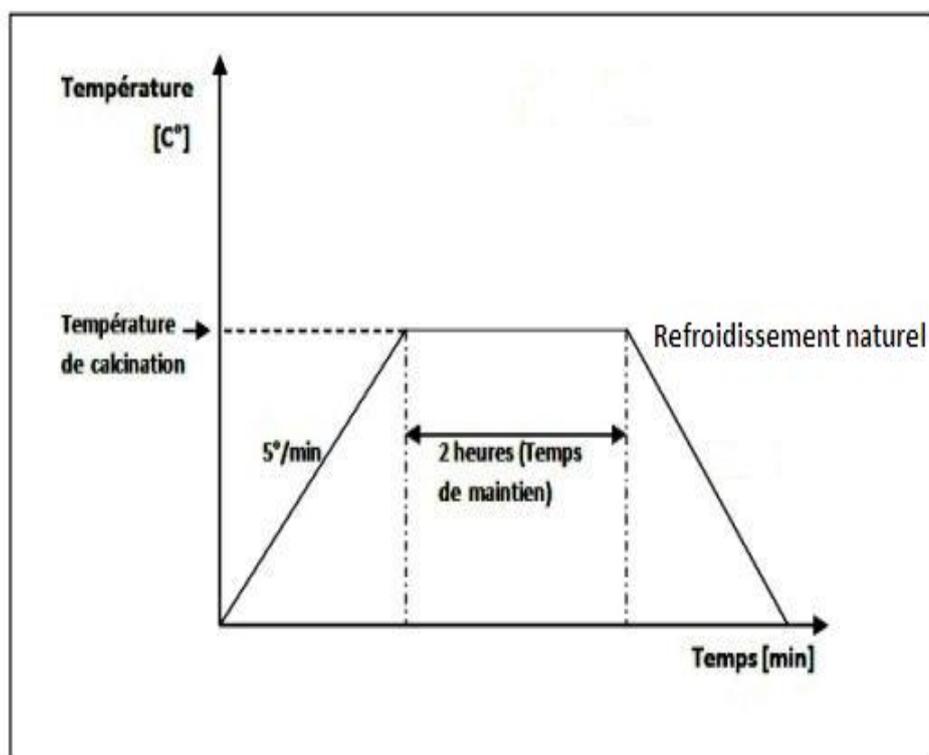


Figure II. 2: Schéma de cycle de calcination.

### I.3 Broyage et mise en forme

La chamotte formée à haute température est constituée d'agglomérats donc elle est broyée à l'aide d'un broyeur planétaire dans une solution de liant PVA pendant 12 heures, pour diminuer la taille des grains (Figure II. 3).

Après avoir séché la chamotte (mise à l'étuve pendant 24h à 100°C), des pastilles de forme cylindrique de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur sont faites à l'aide d'une pastilleuse par pressage uniaxial à 2 tonnes pour faciliter le compactage de la poudre et avoir une bonne distribution des grains.



Figure II.3: le broyeur

### I.4 Frittage

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

Ce traitement thermique est considéré comme un processus thermodynamiquement irréversible et s'accompagne par une diminution de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés).

Dans le frittage, on distingue trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage (figure II.4). Dans un premier temps, il se forme des zones de raccordement entre les grains ('bridge or neck of matter') : ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique, etc... et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement devient proche de 50% du rayon de grain.

Ensuite il y a densification suite à l'élimination des pores ouverts. Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées [2].

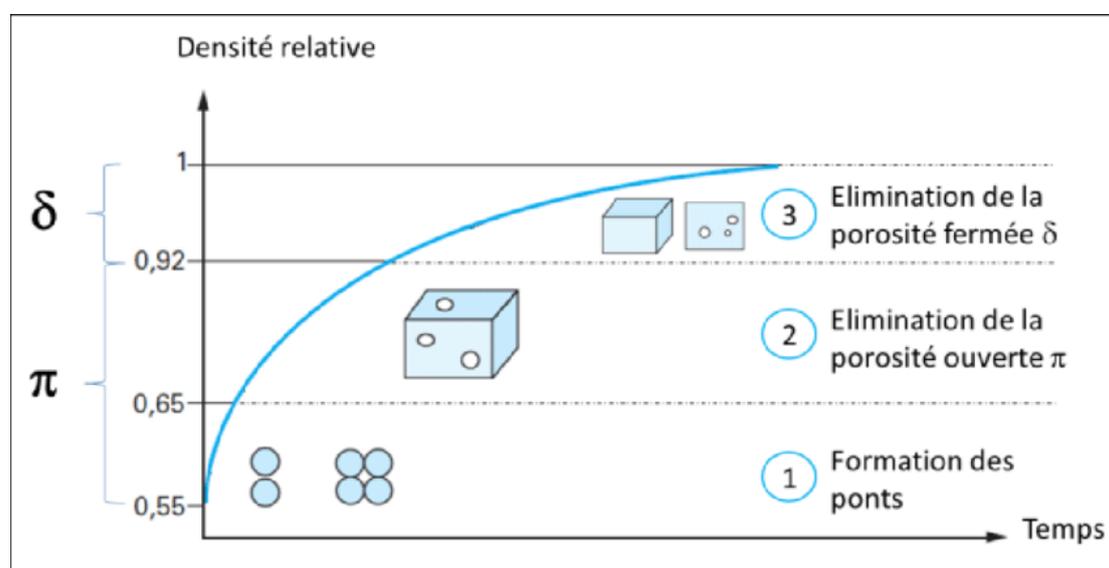


Figure II. 4: Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage.

Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [3]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau (Figure II. 5).

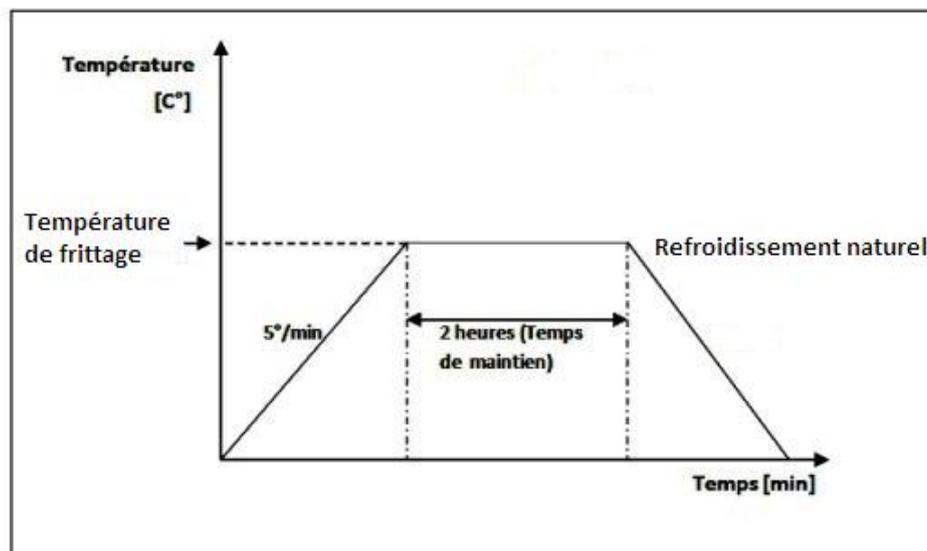


Figure II. 5: Schéma de cycle de frittage.

## II. Méthodes de caractérisations

### II.1 La densité ( $\rho$ )

La mesure géométrique de la densité manque souvent de précision en raison de la forme complexe de la pièce céramique. La détermination de la densité par la méthode d'Archimède est effectuée.

Calcul de la densité relative (méthode Archimède)

- ✚ Numérotter les échantillons à l'aide d'un feutre (résistant à l'eau) et procéder aux pesées des échantillons secs ( $M_1$ )
- ✚ Prendre les échantillons et les placer dans le bécher contenant de l'eau déminéralisée le déposer dans l'enceinte à vide (dessiccateur). Enclencher la trompe à eau et laisser pomper au minimum 30 minutes.
- ✚ Installer le système de pesée. Ne pas sortir les échantillons de l'eau pour éviter la dés-imbibition des pastilles.
- ✚ Peser la nacelle vide dans l'eau puis placer une pastille sur la nacelle et peser la nacelle avec l'échantillon dans l'eau ( $M_2$ )
  - Répéter trois fois la pesée par échantillon

- ✚ Lorsque toutes les pesées dans l'eau ont été réalisées, peser une à une les pastilles humides dans l'air sur le plateau de la balance ( $M_3$ ). Pour cette opération, il faut juste éliminer le film d'eau de surface en évitant d'aspirer l'eau contenue dans les pores. C'est pourquoi l'usage du papier absorbant sec doit être évité.

Une méthode simple consiste à essuyer les pastilles avec les mains. Un papier humide convient également. Dans tous les cas, la méthode choisie doit être fidèlement reproduite pour tous les échantillons.

- ❖ Puis calculer la densité d'après la formule :

$$\rho_{rel} = \frac{M_1}{M_2 - M_3} \times \rho_{eau}(T) \longrightarrow (9)$$

$\rho_{rel}$ : Densité relative.

$\rho_{eau}(T)$  : densité de l'eau à la température des pesées.

## II.2 Définition de taux de densification

Le taux de densification appelé aussi la densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après frittage, elle est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{theo}} \longrightarrow (10)$$

## II.3 Porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramique encore moins poreux, parce que leurs propriétés diélectriques et mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT.

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_{the}} \rightarrow (11)$$

$\rho$ : la masse volumique calculée (g/cm<sup>3</sup>).

$\rho_{the}$ : la masse volumique théorique (g/cm<sup>3</sup>).

## II.4 Analyse par Diffraction de Rayons-X

La diffraction élastique d'un rayonnement électromagnétique par la matière est associée principalement à une interaction de celui-ci avec un atome dans son ensemble. L'énergie de l'atome n'est pas modifiée en première approximation, mais l'échange de quantité de mouvement est important.

La conservation de la cohérence par le rayonnement donne lieu à des phénomènes d'interférence. En particulier, si la matière est cristallisée et la longueur d'onde du rayonnement incident est inférieure aux paramètres du réseau. Il existerait une diffusion intense dans des directions discrètes, c'est le phénomène de diffraction.

En 1912, **BRAGG** considérait les plans atomiques comme éléments de diffraction des rayons-X, il assimilait chaque plan à un miroir qui réfléchit le rayonnement incident sous un angle égal à l'angle d'incidence et le phénomène d'interférence ne peut avoir lieu que si les rayonnements diffractés par les différents plans arrivent en phase au point de détection. Ainsi il a pu établir une formule qui constitue la loi de diffraction des rayons-X (Figure II. 6).

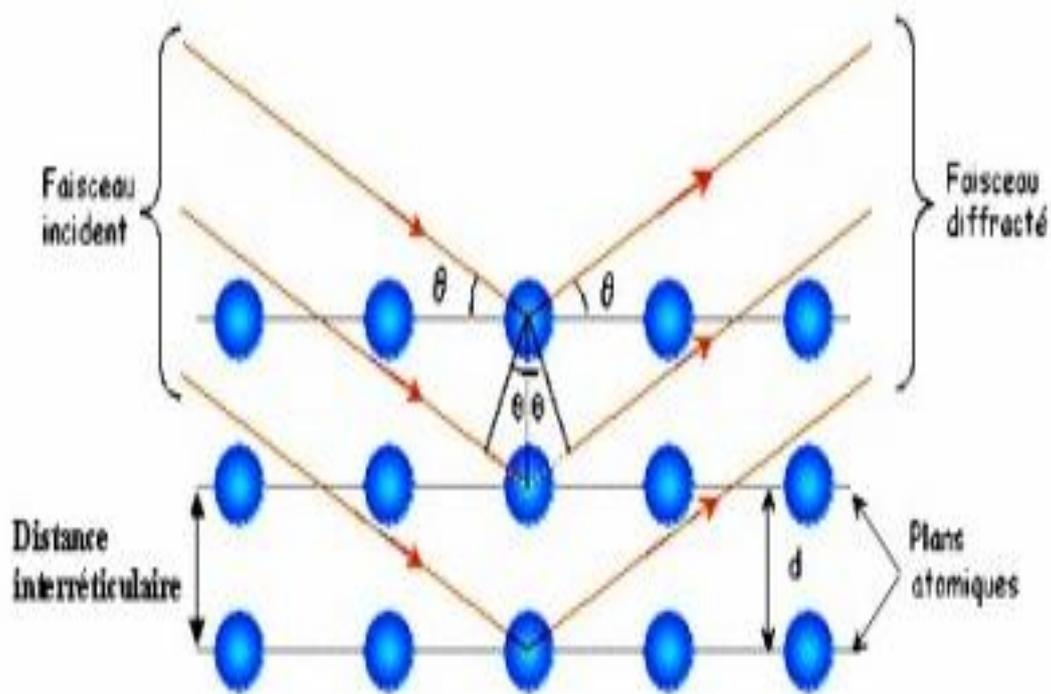


Figure II. 6: Réflexions par 2 plans consécutifs

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \longrightarrow (12)$$

avec :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire

$\theta$  : angle d'incidence du rayonnement

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident

$n$  : ordre de diffraction "entier naturel"

Si on fait varier l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau de rayon-X, il y aurait toujours un certain nombre de plans réticulaires qui vont diffracter. L'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle d'incidence  $I = f(2\theta)$  est possible au moyen d'un compteur (Figure II. 7).



Figure II. 7: Diffractomètre à poudre.

## II.5 La Taille des grains

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites (poudre), le réseau ne peut plus être supposé infini et les taches de diffraction s'élargissent uniformément.

L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [4-5]. Qui lie la largeur intégrale  $\beta$  à la taille  $D$  des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion. Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale  $\beta$  au lieu de la largeur à mi-hauteur pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de E. F. BERTAUT et al. [6-8].

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \longrightarrow (13)$$

$\beta$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction (hkl) en Å.

K : Constante.

D : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

$\theta$  : Angle de Bragg.

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

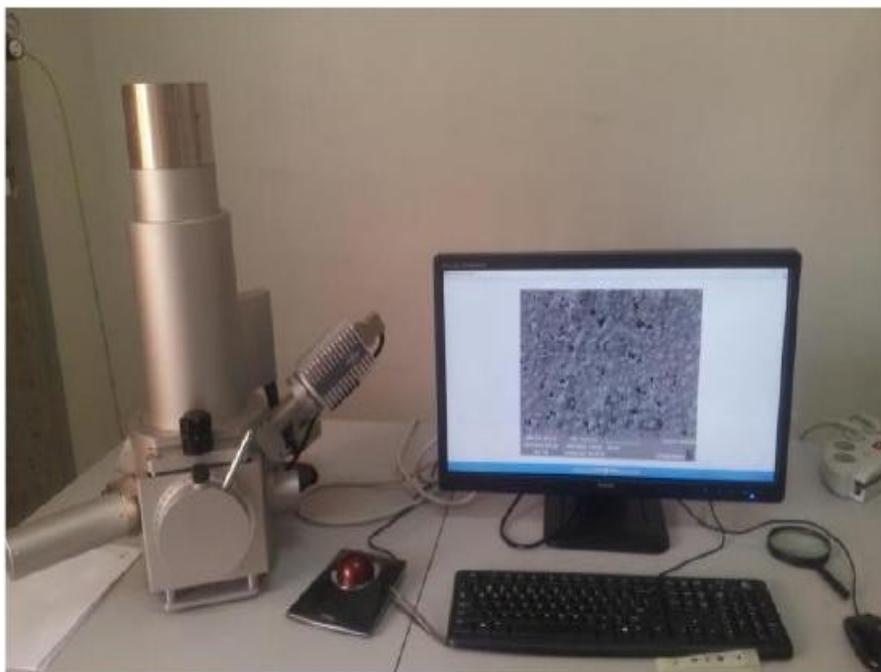
## II.6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer la distribution granulométrique et la taille moyenne des grains après frittage, ainsi que pour évaluer qualitativement la présence de porosité.

Les avantages de cette technique sont :

- ✚ C'est une méthode non destructive elle conserve l'échantillon - on peut même faire des analyses in situ ; elle ne nécessite a priori aucune préparation avant d'analyse (polissage pastillage, montage, etc..), elle est donc idéale pour l'étude de tout objet de valeur ou pour les objets archéologiques.
- ✚ Elle ne nécessite qu'une infime quantité de matière (contrairement à la méthode de diffraction (DRX) ou à la spectrométrie Infra rouge (IR) qui demandent quelques dizaines de milligrammes, la Micro-spectrométrie RAMAN ne nécessite que quelques microgrammes ou même un cristal).
- ✚ Elle permet l'étude de milieux non cristallisés tels que le verre, les liquides, les gaz ou tout autre matière organique (ex : charbon de bois) - contrairement à la DRX.

Les micrographies ont été enregistrées à l'aide du microscope (Figure II. 8).



**Figure II. 8: Microscopie Électronique à Balayage**

## II.7 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres Raman ont été obtenus grâce à un spectromètre micro Raman XY Dilor dont le schéma de principe est représenté sur la figure II. 9.

Dans ce montage, le faisceau d'un laser argon continu Spectra-Physics 2016 ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) est focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif de microscope qui collecte également le faisceau rétrodiffusé, la puissance du faisceau incident étant fixée aux environ 100 mW.

Le faisceau rétrodiffusé entre ensuite dans un monochromateur couplé à un spectromètre, tous deux munis de réseaux holographiques de 1800 traits/mm. La détection du signal est assurée par une barrette CCD (Charged Coupled Device) refroidie à l'azote liquide. L'enregistrement est réalisé dans le domaine des nombres d'onde compris entre 300 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure II. 9: Spectromètre Raman

### III. Caractérisations physiques

#### III.1 Argentage

Avant qu'on effectue les mesures électrique, les pastilles sont métallisée par une couche mince d'une pâte d'Argent sur les deux faces, afin d'assurer un bon contact avec les électrodes de mesure électrique. Après séchage, les pastilles ont subis une augmentation de la température à une vitesse de 1°C/min jusqu'à 300°C dans un four programmable pendant 20 à 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte.

#### III.2 Mesures diélectriques

Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leur combinaisons [9-10]:

- ✚ Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).
- ✚ Facteur de pertes ( $\tan\delta$ ).

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) des échantillons ont été mesurées en fonction de température, de fréquence et de composition à l'aide d'un analyseur d'impédance commandé par ordinateur (Agilent 4294A) (figure II. 10)



Figure II. 10: Pont d'impédance Agilent (LCR meter 4284).

Les mesures sous champ électrique sont réalisées à une fréquence de 1 kHz à 1MHz. Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittés à différentes températures de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 250 à 300 K avec une vitesse de chauffage 2°C/min.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] S. Venkataramani, J. Biggers, *ceram. Bulletin*, vol 59, n°4, 1980.
- [2] D. Bernache-Assollant, *Chimie physique du frittage*. Paris: Hermès, 1993.
- [3] S.-E. Park, K. Markowski, S. Yoshikawa, and L. E. Cross, 'Effect on Electrical Properties of Barium and Strontium Additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate System', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 2, pp. 407–412, Jan. 2005.
- [4] J. Pannetier, *Theory Instruments and method*, Ed. Phys, vol 1, springer-verlag, 1994.
- [5] J. Pannetier, *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons-x et de neutrons par poudres*, formation permanente du CNRS, Nantes 1995.
- [6] A. Guinier, Editions Dunod, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Paris 1956.
- [7] F.E. Bertaut, *Raies de debyescherrer et répartitions des dimensions des domaines de Bragg dans les polycristallines*, *Acta. Cryst*, 3, p 14, 1950.
- [8] F.E., Bertaut, *Thèse Université de Grenoble*, 1949.
- [9] D. Dumara, *Technique de l'ingénieur.D*, p274, 1982.
- [10] F. J.M. Haussonne, *Techniques de l'ingénieur traité électrique. E*, p1820, 1996.

## *Chapitre III*

*étude structurale et propriétés  
diélectriques de la solution solide  
PZT-20Pb(FNSb)*

## I. Etat de l'art

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr à Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phases tétragonal-rhomboédrale sur une large rangée de compositions autour de la frontière morphotropique de phase (FMP) [1-2].

Plusieurs d'auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Bien que de nombreux travaux aient été effectués à ce jour sur ce sujet, un grand nombre de questions restent posées quant à l'utilisation optimale et aux diverses modifications mises en jeu lors de synthèse.

L'étude du système  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  a montré l'existence de la frontière morphotropique de phase à  $x = 0,52-0,53$ , qui sépare la phase rhomboédrale de la phase tétragonale. À l'aide de la méthode de diffraction de RX, la coexistence des phases tétragonale-rhomboédrale a été observée sur une rangée de compositions autour de la frontière morphotropique de phase (FMP).

Plusieurs auteurs ont suggéré l'existence d'une rangée de compositions où les deux phases tétragonale-rhomboédrale coexistent et qui sont thermodynamiquement stables [3-4].

Nous limitons notre étude expérimentale à une section de la frontière morphotropique de phase qui a été choisie sur la base des résultats obtenus [5-6], le tableau III. 1 présente les différentes compositions de formule générale :

$x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-20\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  où  $x+y+z=100$ ,  $38 < x < 34$ ,  $42 < y < 46$ ,  $z=20$ .

Tableau III-1: Compositions choisies pour l'étude

| N°Echantillon | PbZrO <sub>3</sub> | PbTiO <sub>3</sub> | Pb(Fe <sub>1/5</sub> , Ni <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> )O <sub>3</sub> | phase |
|---------------|--------------------|--------------------|--|-------|
| 1             | 38                 | 42                 | 20   | T+R   |
| 2             | 37                 | 43                 | 20   | T+R   |
| 3             | 36                 | 44                 | 20   | T+R   |
| 4             | 34                 | 46                 | 20   | T+R   |

Tout d'abord, nous avons essayé de déterminer : la température optimale, l'étude de diffraction pour les différentes températures de frittage, taille des grains, densité, porosité pour une composition de T+R. Suivis par une étude complète aux caractéristiques diélectriques des compositions de T+R.

## II. Rappels sur la frontière morpho tropique de phase (FMP) dans les céramiques de type PZT

Pour expliquer la particularité que présentent les solutions solides de Zirconate Titanate de Plomb dans la zone de coexistence, le modelé théorique bien connu de L. Landau et E. Lifchitz établi sur un monocristal de titanate de plomb a été appliqué sur cristal unique PZT.

Il a été généralement conclu qu'à la transition de phase morpho tropique, la susceptibilité diélectrique tend vers l'infini. Tous les travaux trouvent un seul point de transition c'est-à-dire une seule composition  $x_0$  dans les solutions solides  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  sous laquelle le système présente les deux phases ferroélectriques en coexistence. Contrairement à l'analyse thermodynamique moyennant le modelé de Landau et Lifchitz, la thermodynamique des solutions qui prévoit une zone de composition avec un mélange de deux phases invariables où seule la quantité de chaque phase change conformément à la loi de Levier :

$$W_T/W_R = \frac{x'_R - x}{x'_T - x} = I_T/I_R \longrightarrow (14)$$

Où  $W_R$  et  $W_T$  sont respectivement les quantités coexistant de la phase rhomboédrique et la phase tétragonale,  $x'$  la concentration à l'intérieur de la zone de coexistence,  $x_T$  et  $x_R$  les limites de la zone ( $x_R < x_T$ ).

Cependant, la thermodynamique des solutions solides est valable pour des échantillons poly cristallins et ne s'intéresse qu'à la composition globale qui n'est autre que la moyenne des compositions locales des cristallites qui forment la solution.

Diverses méthodes sont employées pour caractériser la frontière morpho tropique de phase (FMP) des céramique piézoélectriques de type PZT :

- ✚ Mesures des propriétés piézoélectriques (facteur de couplage, facteur de qualité mécanique, élasticité ainsi que la constante diélectrique).
- ✚ Analyse théorique thermodynamique (Landau-Devenchire).
- ✚ Analyse par diffraction des RX (addition géométrique).

### III. Résultats et discussions

#### III.1 Détermination de la température de frittage

Les pastilles de PZT-PFNSb ont été frittées à des températures comprises entre 1050°C et 1250°C.

Les densités expérimentales et les taux de densification obtenus à ces températures de frittage sont portés dans le tableau III-2.

**Tableau III. 2: Evolution du taux de densification en fonction de la température de frittage pour les pastilles PZT-PFNSb**

| Température de frittage (°C) | Densité expérimentale $\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Taux densification ( $\rho$ %) |
|------------------------------|---|--------------------------------|
| 1050                         | 6,608   | 82,60                          |
| 1100                         | 7,001   | 87,51                          |
| 1150                         | 7,641   | 95,51                          |
| 1200                         | 7,718   | 96,47                          |
| 1250                         | 6,985   | 87,32                          |

Dans ce tableau, on remarque que la valeur de taux de densification le plus élevée obtenu correspond à la température 1200°C.

D'après ces résultat, on constate que la présence de Fe, Ni, Sb contribue à la densification de la céramique à des températures relativement haut.

### III.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les digrammes de difractions des rayons X des différentes températures de frittage de la céramique PZT-PFNSb présentent des pics caractéristiques de structure pérovskite PZT. On remarque aussi la présence des phases secondaires (pics peu intense) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

L'ajout de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  s'accompagne d'un décalage des pics, qui contribuent à une variation des paramètres de maille. Ceci peut être expliqué aussi par une substitution des atomes de la structure de PZT.

L'intensité des pics augmente avec la température de frittage, ce qui veut dire que la composition est mieux cristallisée.

On remarque la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboèdre pour toutes les températures de frittage 1050, 1100, 1150 et 1200°C (sur les diffractogrammes, on remarque que les deux phases sont caractérisées par un triple) figure III. 1. La composition frittée à 1250°C montre une seul phase tétragonale caractérisée par un doublé de pic (figure III. 2).

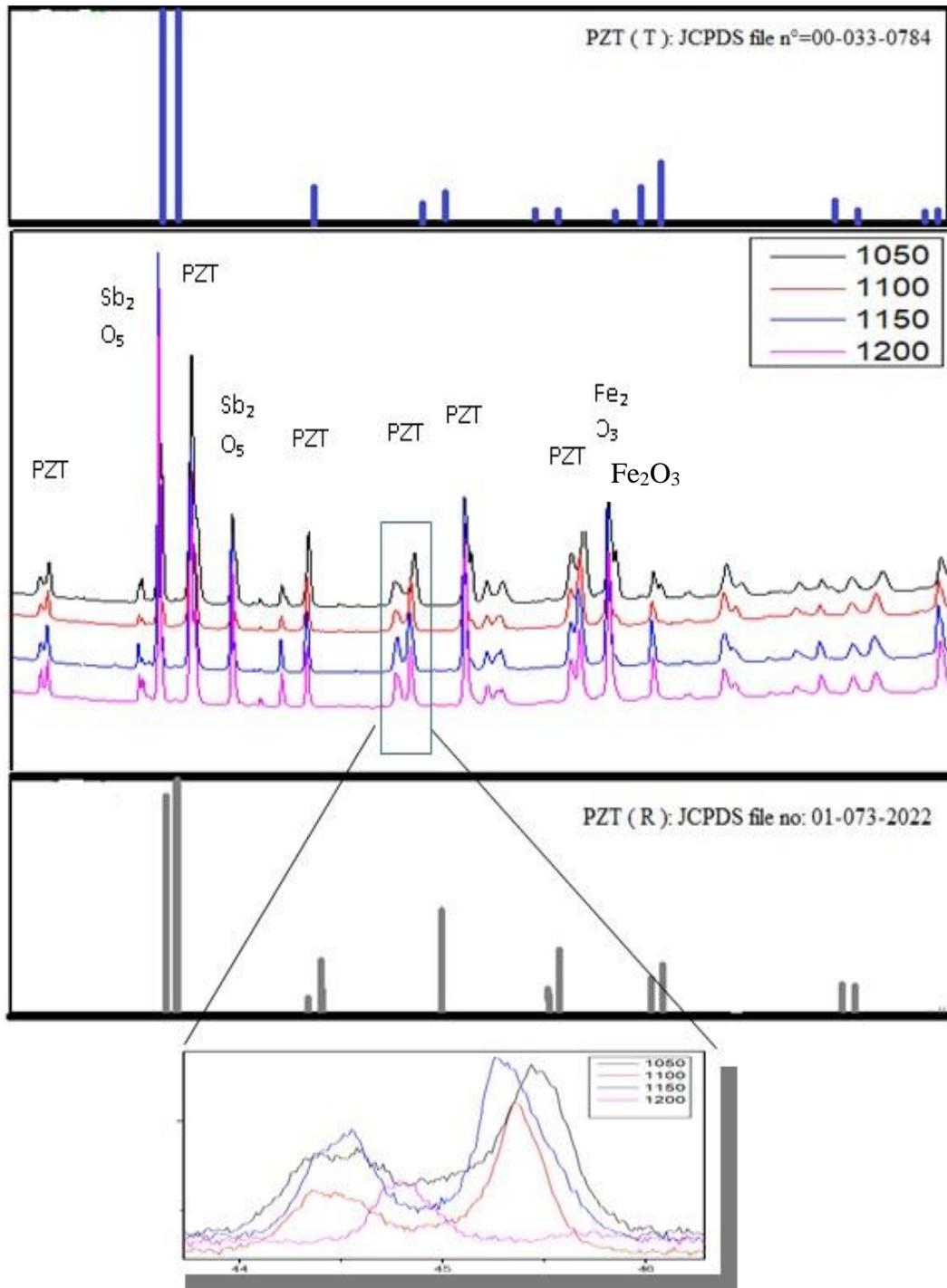


Figure III. 1: Les diagrammes des rayons X de céramique PZT-PFNSb frittée à 1050°C-1200°C pendant 2 heures.

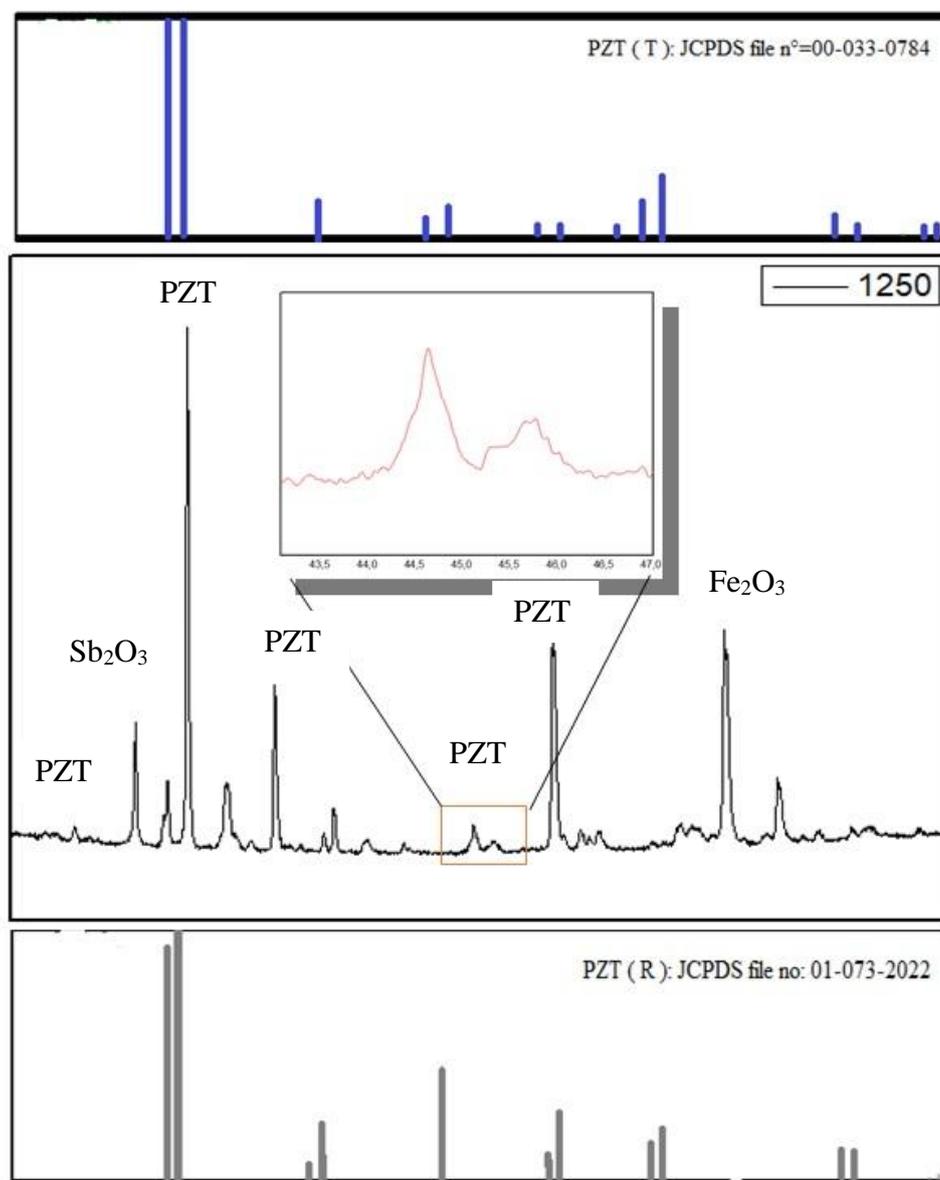


Figure III. 2: Le diagramme de rayons X de céramique PZT-PFNSb frittée à 1250°C pendant 2 heures.

### III.3 Taille des grains

La taille des grains de la céramique PZT-PFNSb a été calculé en utilisant l'équation de Scherrer. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimés en utilisant le logiciel "win-fit" du logiciel WINPLOTER'. Comme il est mentionné dans la figure III. 3.

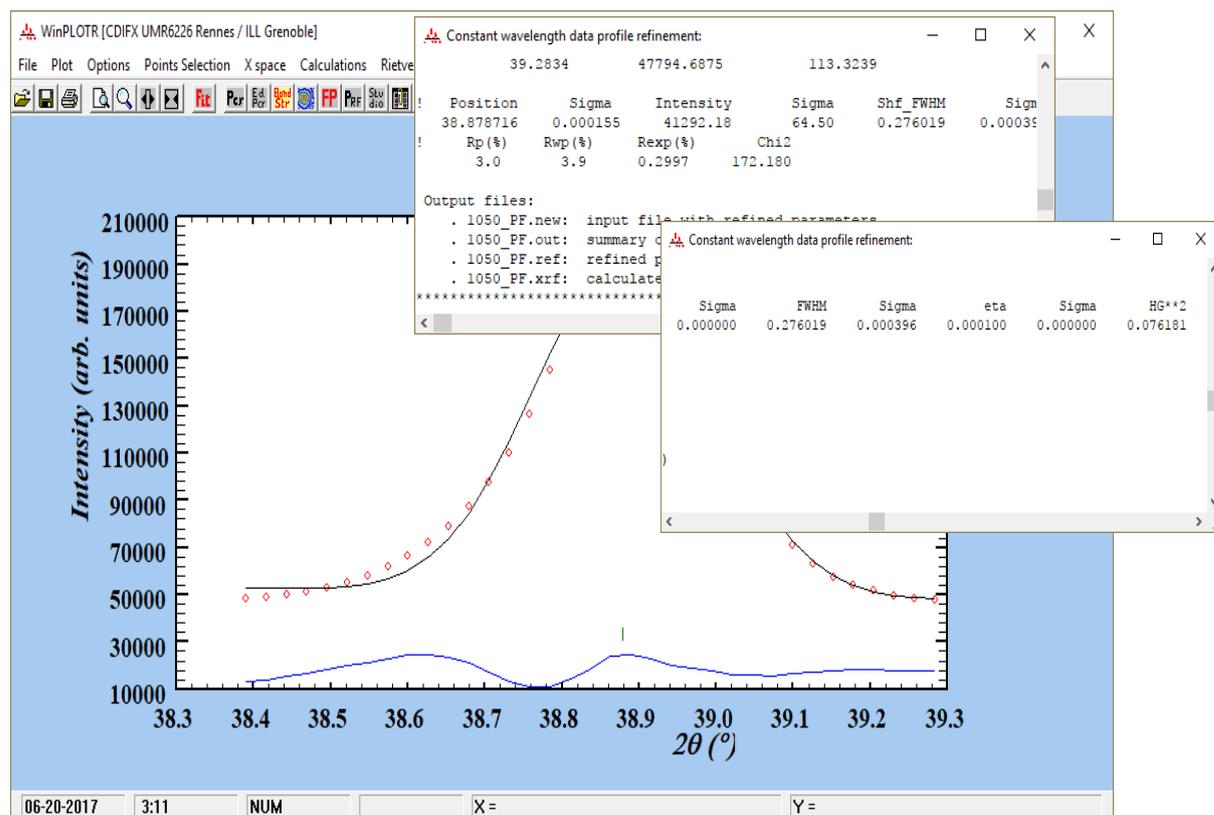


Figure III. 3: Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic

D'après la figure III. 3 et les tableaux III-3 à 6 regroupe les valeurs numériques des paramétré de profils de la taille des grains pour les différentes pics de diffraction pour les températures de frittage 1100, 1150 et 1200°C :

Tableau III. 3: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons-X (1050 °C)

| $2\theta$ | FWHM     | Taille de graine $\beta$ (nm) |
|-----------|----------|-------------------------------|
| 21,824934 | 0,243759 | 332,3624                      |
| 22,340563 | 0,243759 | 332,071                       |
| 31,426855 | 0,278185 | 296,801                       |
| 31,793957 | 0,278185 | 297,07                        |
| 44,090513 | 0,385900 | 222,4571                      |
| 44,420303 | 0,385900 | 222,1972                      |
| 44,590469 | 0,385900 | 222,5921                      |

**Tableau III. 4: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons-X (1100 °C)**

| 2 $\Theta$ | F <sub>WHM</sub> | Taille de graine $\beta$ (nm) |
|------------|------------------|-------------------------------|
| 21,8451    | 0,169764         | 476,8269                      |
| 22,28898   | 0,169764         | 477,1868                      |
| 31,38925   | 0,260406         | 317,0356                      |
| 31,68706   | 0,260406         | 317,2681                      |
| 38,78753   | 0,210931         | 399,4636                      |
| 44,41538   | 0,27326          | 314,1502                      |
| 44,66951   | 0,27326          | 314,4353                      |
| 45,38488   | 0,27326          | 315,2491                      |

**Tableau III. 5: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons-X (1150 °C)**

| 2 $\Theta$ | F <sub>WHM</sub> | Taille de graine $\beta$ (nm) |
|------------|------------------|-------------------------------|
| 21,83234   | 0,179845         | 450,0882                      |
| 22,04659   | 0,179845         | 450,2522                      |
| 22,24659   | 0,179845         | 450,4059                      |
| 31,37631   | 0,249071         | 331,4531                      |
| 31,64315   | 0,249071         | 331,6707                      |
| 44,45542   | 0,274384         | 312,9079                      |
| 44,60816   | 0,274384         | 313,0785                      |
| 45,32643   | 0,274384         | 313,8909                      |

**Tableau III. 6: Paramètres des profils des pics de diffraction des rayons-X (1200 °C)**

| 2 $\Theta$ | F <sub>WHM</sub> | Taille de graine $\beta$ (nm) |
|------------|------------------|-------------------------------|
| 21,851435  | 0,164099         | 493,2931                      |
| 22,270151  | 0,164099         | 493,6442                      |
| 31,379591  | 0,170465         | 484,299                       |
| 31,638821  | 0,170465         | 484,6078                      |
| 38,782398  | 0,198805         | 423,822                       |
| 44,452847  | 0,242627         | 353,8606                      |
| 44,672195  | 0,242627         | 354,1379                      |
| 45,378450  | 0,242627         | 355,0428                      |

Les valeurs obtenues pour la taille moyenne de grains étudiées pour différentes température sont reportées dans le tableau III-7

**Tableau III. 7: la taille moyenne des cristallites à partir des différents pics de diffraction à différentes température**

| N° | Température de frittage | Moyen de taille de graine $\beta$ (nm) |
|----|-------------------------|--|
| 1  | 1050                    | 275,0787                               |
| 2  | 1100                    | 366.452                                |
| 3  | 1150                    | 369.2184                               |
| 4  | 1200                    | 430.3384                               |

Comme on peut le remarquer, l'ajout des différents oxydes à la céramique de type PZT conduit à une densification. Le processus implique une diminution du nombre et de la dimension des pores mais une augmentation des dimensions des grains.

#### III.4 Densité porosité

La figure III. 4 à 6 montres l'évolution des pics de spectre DRX. Le décalage de pics de diffraction vers les hauts angles correspond à une diminution du volume de la maille cristalline pour les températures 1100, 1150 et 1200 °C.

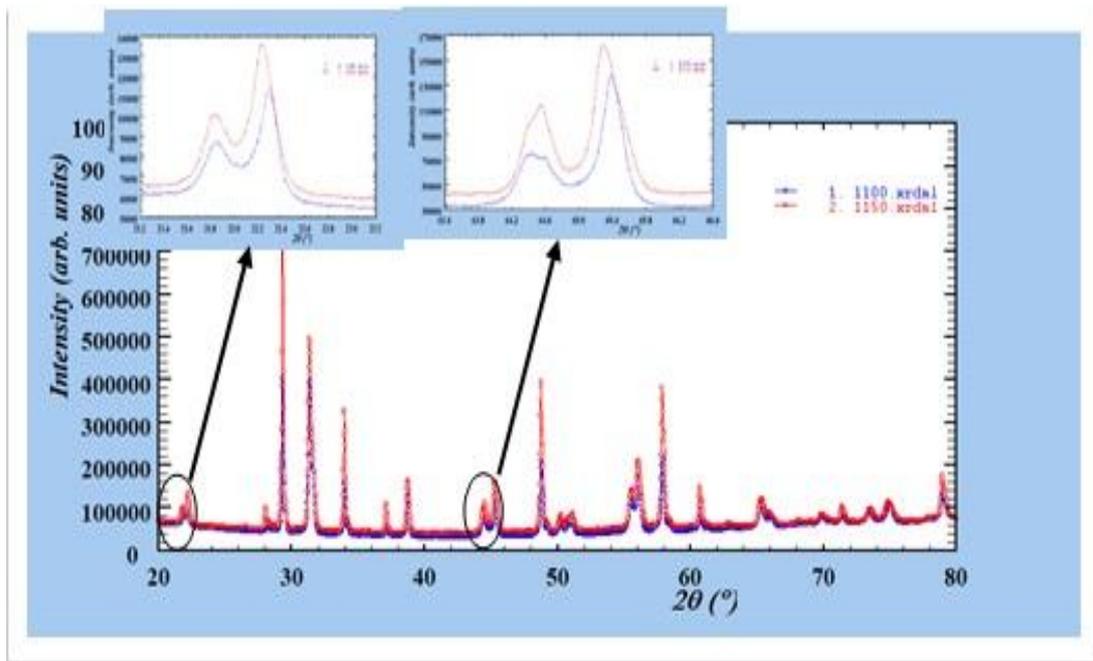


Figure III. 4: décalage d'un pic de DRX a une température 1100-1150°C

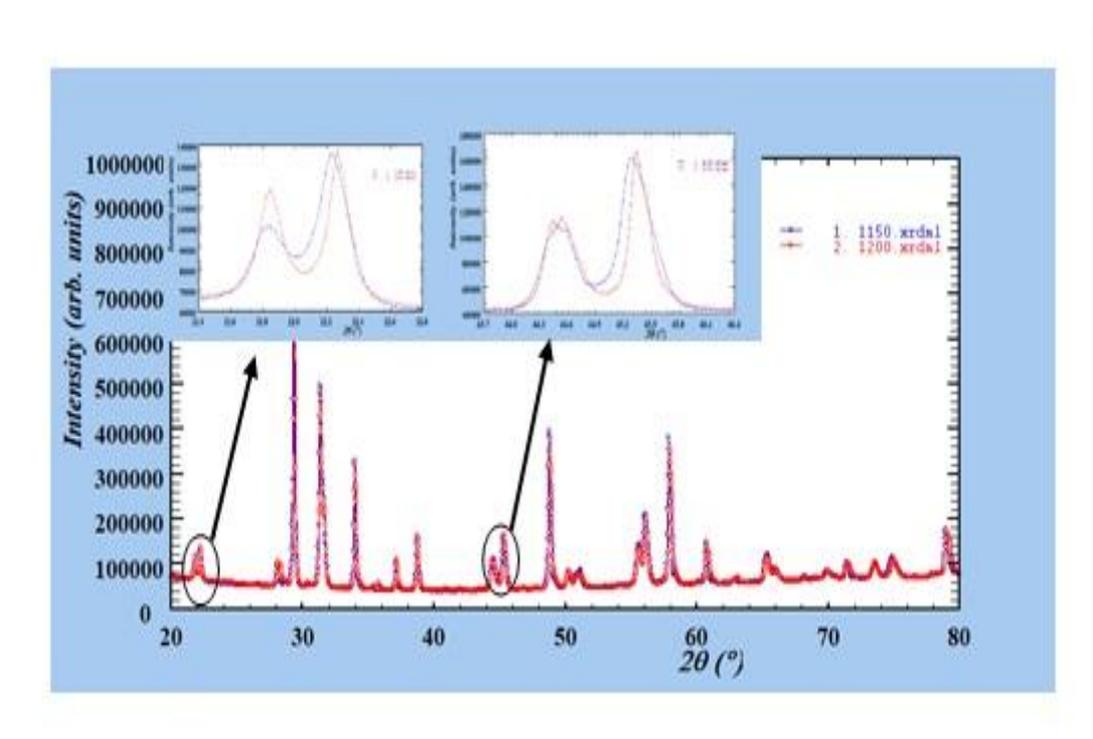


Figure III. 5: décalage d'un pic de DRX a une température 1150-1200°C

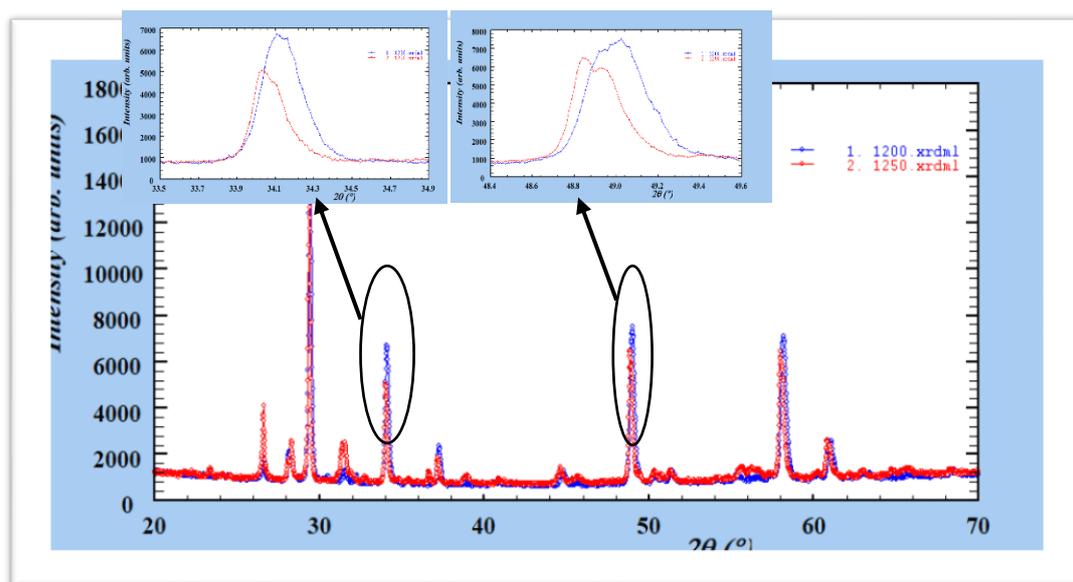


Figure III. 6: décalage d'un pic de DRX a une température 1200-1250 °C

Ainsi que leur décalage vers les bas angles pour la température 1250°C, ce qui implique l'augmentation de densité et la diminution de la porosité. Ce qui confirme nos résultats obtenus expérimental (Figure III. 7).

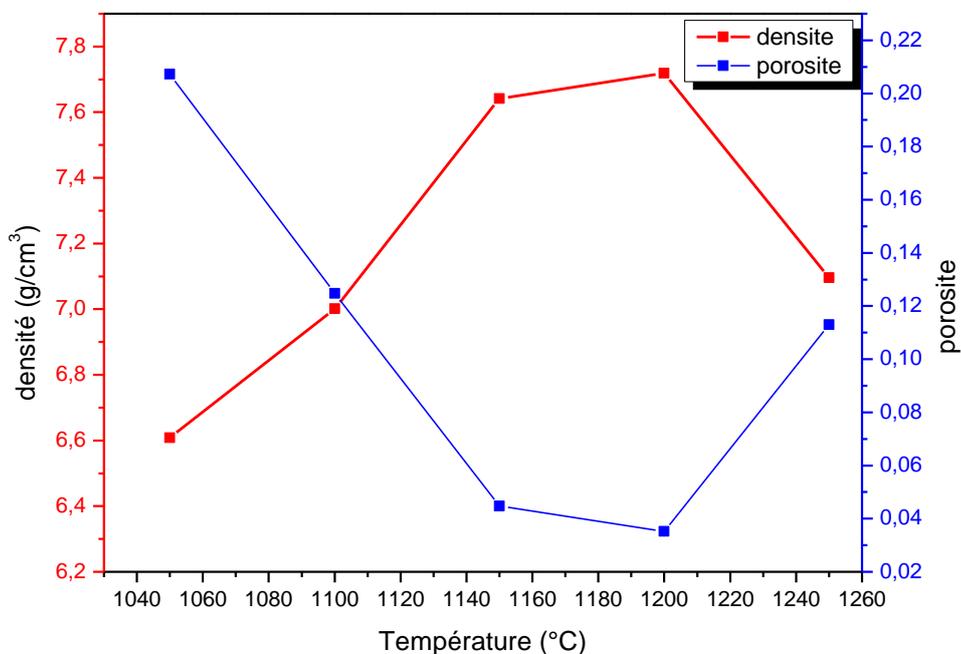


Figure III. 7: L'évolution de la densité et porosité en fonction des températures des frittages.

## III.5 Caractérisation diélectriques

### III.5.1 Evolution de la permittivité en fonction de la température

Cette caractérisation est essentielle dans l'étude d'un matériau. En effet, elle permet d'une part de connaître le caractère relaxeur ou non d'un composé ferroélectrique. De plus, elle détermine les transitions de phase et donc les propriétés du matériau aux températures étudiées. Cette connaissance est essentielle pour l'intégration du matériau dans un microsystème qui pourrait être utilisé à des températures différentes de l'ambiante.

La figure III. 8 montre l'évolution de permittivité des compositions céramiques estimées comme étant les compositions de zone de la transformation morphotrope en fonction de température à différentes fréquences de mesure, pour l'ensemble des échantillons frittés à 1200°C.

Une anomalie (rupture de pente) observée sur les courbes est caractérisée de changements de phase cristallographie, c'est-à-dire augmentation avec la température

En passant par un maximum puis diminuent. Bien évidemment ces courbes diffèrent selon la position et l'intensité de leur sommet. Ce dernier, dont la température correspond à celle de température de Curie  $T_c$  est relié à la transition ferroélectrique-paraélectrique. Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie), ceci explique la décroissance de la constante diélectrique.

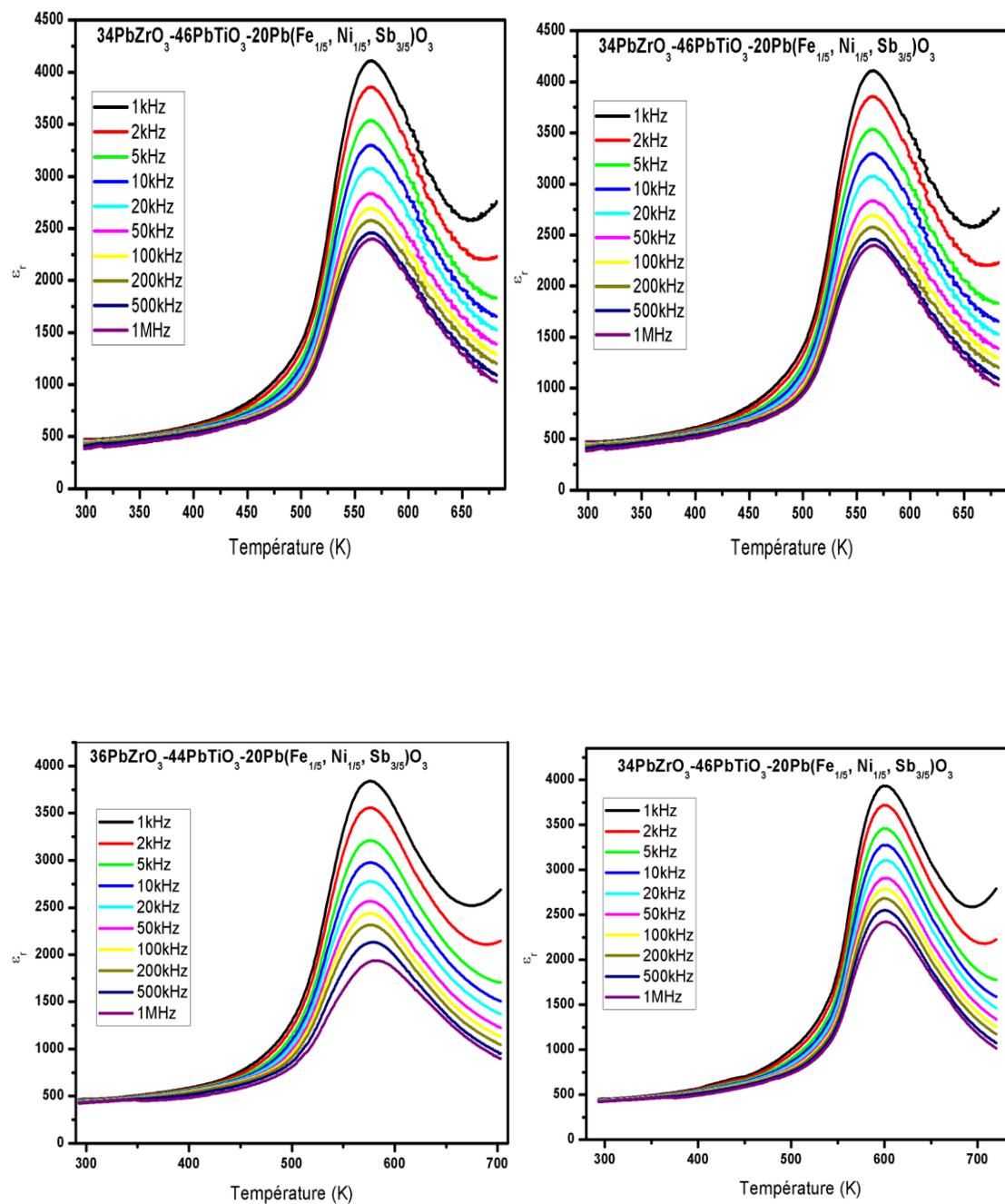
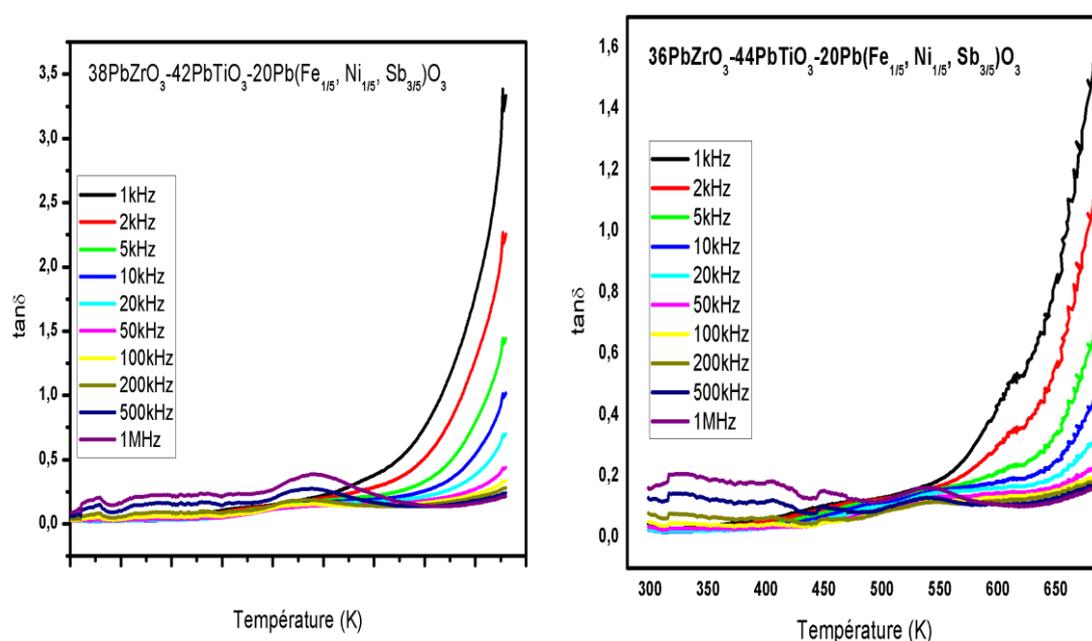


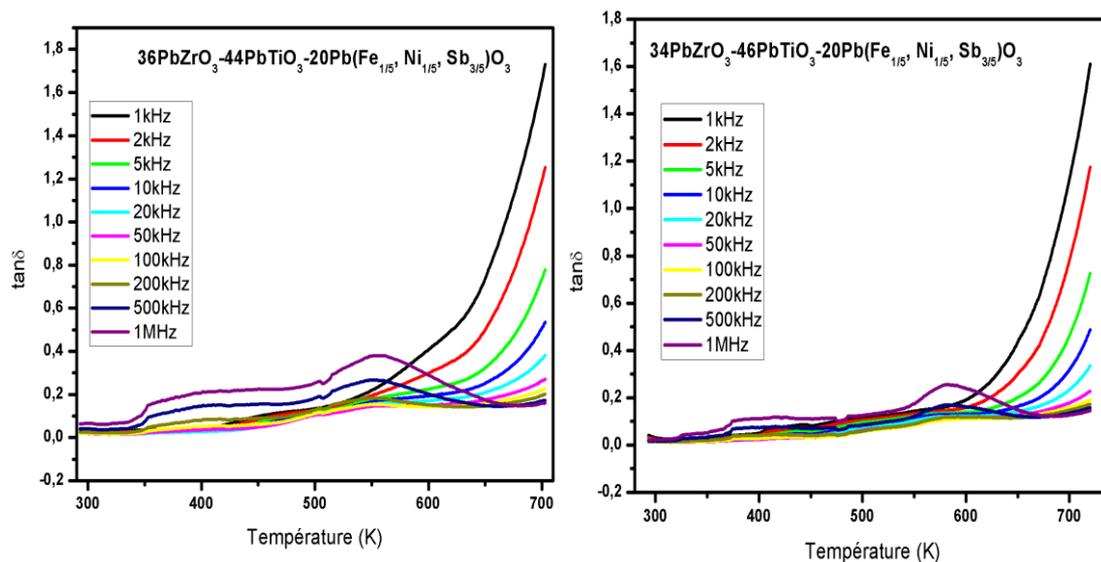
Figure III. 8 : variation de permittivité en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à 1200°C.

### III.5.2 Evolution de la perte diélectrique en fonction de la température

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est sollicité électriquement ou mécaniquement il apparaît au cours de conversion de l'énergie des pertes diélectriques et mécaniques.

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de figure III. 9 présentes la variation de perte diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1200°C et différents fréquences de mesure. On observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification et moins de porosité. Au-dessus de 600K, on observe une augmentation est remarquable ceci relie à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique coïncide avec le maximum dans la permittivité. L'augmentation de la perte diélectrique peut également être due à la polarisation de charge d'espace due aux lacunes d'ions d'oxygène [6].





**Figure III. 9 :** variation de perte diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à 1200°C.

Les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur dans tous échantillons. Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et / ou B de la structure pérovskite.

Les résultats de mesure des propriétés physique sont résumés dans le tableau ci-dessous

**Tableau III. 8 :** Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à Tc permittivité relative ( $\epsilon_{max}$ ) et la perte diélectrique ( $\tan\delta$ )

| Composition<br>Zr/Ti | Constante<br>diélectrique $\epsilon_{max}$<br>à 1MHz | Pertes diélectriques<br>$\tan\delta$ à 1MHz | Température de<br>curie Tc |
|----------------------|--|---|----------------------------|
| 38/42                | 3829   | 0,26  | 565                        |
| 37/43                | 3842   | 0,31  | 575                        |
| 36/44                | 4107   | 0,23  | 566                        |
| 34/46                | 3933   | 0,194                                       | 601                        |

## Bibliographie du chapitre III

- [1] B. Jaffe, W. R. Cuit & H. Jaffe, Piezoelectric Céramiques, Presse Académique, Londres/New York, 1971.
- [2] K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura & S. Shirasaki, *stat. Solid. Commun*, vol 24, p 769, 1977.
- [2] R. B. Arkin, & R. M. Fultrath, *J. Am. Ceram. Soc*, vol 54, n°5, p 265, 1974.
- [3] P. Ari-Gur & L. Benguigui, *stat. Solid. Commun*, vol 15, p 1077, 1974.
- [4] L. Benguigui, *stat. Solid. Commun*, vol 1, p 825, 1972.
- [5] C. Benamideche, Magister Université de Constantine 1, 1999.
- [6] C. Benamideche, A. Boutarfaia & S. E. Bouaoud, 'Coexistence des Phases Tétraгонаle-Rhomboédrique dans le système ternaire :  $x\text{PbZrO}_3$ -  $y\text{PbTiO}_3$ -  $z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ ', *Silicate Industriels*, vol 72, n° (5-6), p 83, 2007.
- [7] H. Khelifi, M. Zamen, N. Abdelmoula, A. Maalej, H. Khemakhem, M. Es-Soum, Dielectric and Magnetic properties of  $(1-x)\text{BiFeO}_3$   $x\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}$  ceramics, *Ceram. Inter*, vol 38, p 5993-5997, 2012.

## *Chapitre IV*

### *Étude structurale et propriétés diélectriques de la solution solide*



Afin de déterminer la stoechiométrie correcte de nos céramiques, il est nécessaire d'identifier les sites de dopage réels des ions Ba et Sb.

Das et Mandal [1] ont rapporté que les atomes de Ba substituent partiellement les cations de Bi<sup>2+</sup> au site A, ce qui entraîne céramiques Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Pour les atomes de Sb, He et al. [2] ont suggéré que le dopage ait lieu au site A pour leurs composés Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. Cependant, Lu et Qi [3-5] ont récemment montré que le site B est plus susceptible d'être substitué lors de la synthèse de BiFe<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Dans ce travail, un scénario de dopage sur le site B plutôt que sur le site A est corroboré par nos observations expérimentales qui peuvent être résumées en trois points : stabilité structurale de la structure pérovskite, type de distorsion induite par le dopage et effet du dopage Sb sur les paramètres et le volume des cellules unitaires.

Premièrement, la stabilité structurale des pérovskites peut être estimée à l'aide du facteur de tolérance de Goldschmidt défini comme [6-7] :

$$t = (\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_O) / \sqrt{2}(\mathbf{r}_B + \mathbf{r}_O) \rightarrow (15)$$

Les rayons ioniques de Fe<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> et Bi<sup>3+</sup> sont respectivement de 0,645, 0,760 et 1,170 Å [8]. Le facteur t est égal à 0,89, 0,83 et 0,75 pour BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> et Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> respectivement. Par conséquent, les céramiques ont une stabilité inférieure quand ils sont dopés au site A avec des atomes de Sb et le facteur t correspondant est en dehors de la plage de stabilité de la structure de pérovskite, c'est-à-dire 0,78 ≤ t ≤ 1,0. [9-11].

Deuxièmement, des études antérieures avaient montré que la distorsion rhomboédrique de la pérovskite ABO<sub>3</sub> cubique était associée au basculement hors du plan des unités octaédriques BO<sub>6</sub> avec des déplacements atomiques le long du pseudo-axe cubique [111] [12-13].

Troisièmement, la modification des paramètres et du volume de la cellule est corrélée au rayon ionique du dopant. Si le cation du site A ou du site B est remplacé par un atome plus grand (plus petit), une augmentation (diminution) de a, b et c et une expansion en volume (contraction) sont attendues.

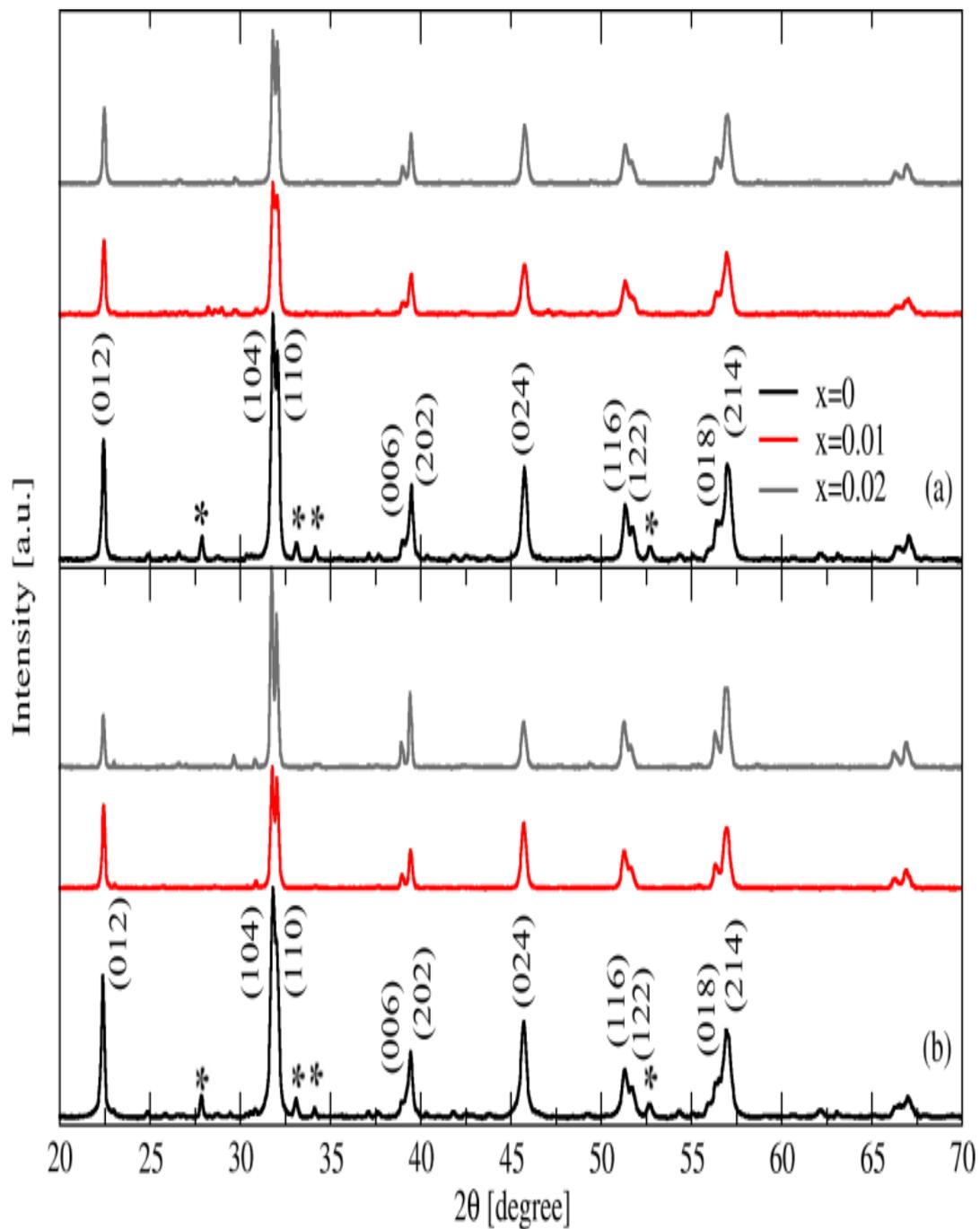
## I. Analyse par la diffraction des rayons x

La figure IV.1 représente les diagrammes de DRX obtenus pour les compositions dopées avec de l'antimoine fritté 850 et 900°C. Les pics indexés appartiennent à la phase  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  de symétrie rhomboédrique R3c, Ceci suggère que les atomes de Sb sont plus susceptibles de se substituer aux cations Fe sur le site B. Cette phase majoritaire est accompagnée des pics supplémentaires de faible intensité marqués d'un astérisque (\*), on a opté pour des impuretés possibles provenant de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et / ou de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [1-2]. Avec un taux de 1% et 2%, les pics des phases parasites a disparu, le rôle du dopant Sb est de transformer les composantes de basse réactivité (comme  $\text{Bi}^{2+}$ ) afin d'obtenir la phase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et / ou de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  de réactivité élevée, qui peut réagir avec d'autres éléments du système BBFO pour produire le composé dérivé. L'antimoine augmente ainsi la stabilité thermodynamique et la cinétiques de la formation de la phase  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ .

Le chevauchement des pics (104) et (110) est généralement dû à une distorsion monoclinique ou tétragonale de la structure rhomboédrique de pérovskite induite par la présence de  $\text{Ba}^{2+}$  qui a un rayon ionique plus grand que  $\text{Bi}^{3+}$  [1].

De plus, le pic à  $2\theta \approx 40^\circ$  est clairement divisé en deux pics distincts (006) et (202) lorsque  $\text{Sb}^{3+}$  est introduit dans la matrice dopée en Ba.

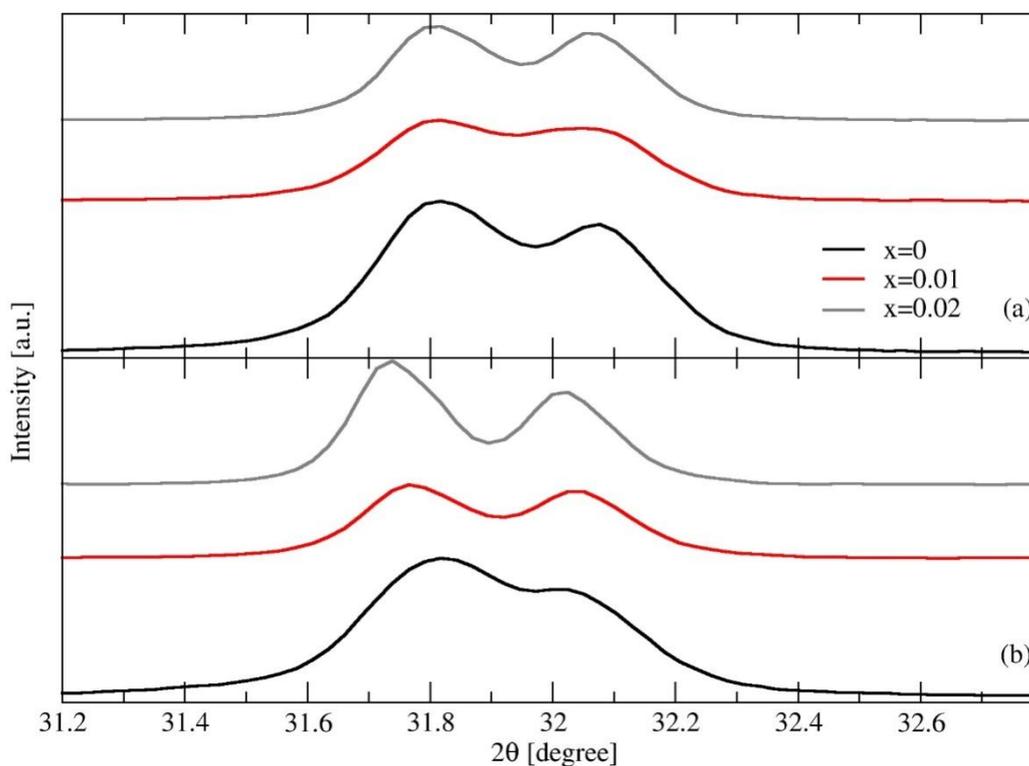
Combinées à la diminution de l'intensité du pic (012), ces observations expérimentales peuvent être associées à la transition d'un système rhomboédrique une distorsion tétragonale à une phase rhomboédrique.



**Figure IV. 1: Diagrammes de diffraction XRD des céramiques  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$**

Avec  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$  pour  $2\theta$  compris entre  $20$  et  $70^\circ$  à (a)  $850$  et (b)  $900^\circ \text{C}$ .

Afin de mettre en évidence l'effet subtil du dopage Sb sur les propriétés structurales de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ , des diagrammes de diffraction XRD proches de  $2\theta=32^\circ$  sont analysés. La figure IV. 2 montre le diagramme entre " $31,2^\circ \leq 2\theta \leq 32,8^\circ$ " à deux températures de frittage pour deux images principales associées à des réflexions de (104) et (110).



**Figure IV. 2 : Diagrammes de diffraction XRD des céramiques  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$  pour  $2\theta$  compris entre  $31.2$  et  $32.8^\circ$  à (a)  $850^\circ\text{C}$  et (b)  $900^\circ\text{C}$ .**

Un décalage vers un angle de diffraction plus la position des deux images à  $900^\circ\text{C}$ , ce chevauchement est réduit lorsque la concentration en Sb augmente jusqu'à  $x = 0,2$  à  $900^\circ\text{C}$  et que les pics (104) et (110) sont mieux distingués. L'intensité des deux pics caractéristiques (104) et (110) est sensiblement réduite pour  $x = 0,1$  par rapport à  $x = 0$  et  $0,2$ . Cependant, le décalage des positions de point pour les échantillons frittés à  $850^\circ\text{C}$  était minime par rapport à  $900^\circ\text{C}$ , cela peut s'expliquer par une augmentation du volume de la cellule pérovskite et une augmentation du paramètre de réseau correspondant tableau IV-1.

Avec variation de paramètres cellulaires en fonction de la concentration de Sb à  $900^\circ\text{C}$ , ceci peut s'expliquer en partie par l'effet de dopage du site  $\text{Fe}^{3+}$  avec un plus grand  $\text{Sb}^{3+}$ . Étant donné que le rayon ionique de  $\text{Sb}^{3+}$  est supérieur à  $\text{Fe}^{3+}$  et inférieur à  $\text{Bi}^{3+}$ , ce changement est cohérent avec la substitution au site B.

Tableau IV. 1: Les paramètres du réseau pour BBFO, BBFSO1 et BBFSO2 à 900 °C

|                | les parameters du réseau |        |        |        |        |         |
|----------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                | a (Å)                    | b (Å)  | c(Å)   | a (Å)  | b (Å)  | c(Å)    |
| Type de maille | R3c                      | R3c    | R3c    | P4mm   | P4mm   | P4mm    |
| BBFO           | 3.9665                   | 3.9965 | 3.9665 | 5.5721 | 5.5721 | 13.8710 |
| BBFSO1         | 3.9715                   | 4.0040 | 3.9715 | 5.5801 | 5.5801 | 13.8760 |
| BBFSO2         | 3.9785                   | 4.0070 | 3.9785 | 5.5827 | 5.5827 | 13.8830 |

Ce changement structurel induit par le dopant est important pour les propriétés ferroélectriques de ces céramiques.

## II. Observation par Microscope électronique à balayage

Lors de l'augmentation de la concentration en Sb, les céramiques dopées développent progressivement différentes morphologies d'agrégats (figure IV. 3-4).

La présence de trous à la surface de certains échantillons avant et après le dopage avec  $\text{Sb}^{3+}$  a été attribuée à la volatilité de l'élément Bi [2]. La présence d'impuretés pourrait avoir une influence sur les habitudes de cristallisation et la croissance morphologique, comme indiqué dans des études antérieures [14].

La densité des grains semble diminuer avec la concentration de Sb à 850°C, comme le montrent la figure IV. 3. He et al. [2] ont suggéré que cette diminution est due à la ségrégation des ions  $\text{Sb}^{3+}$  à la limite des grains.

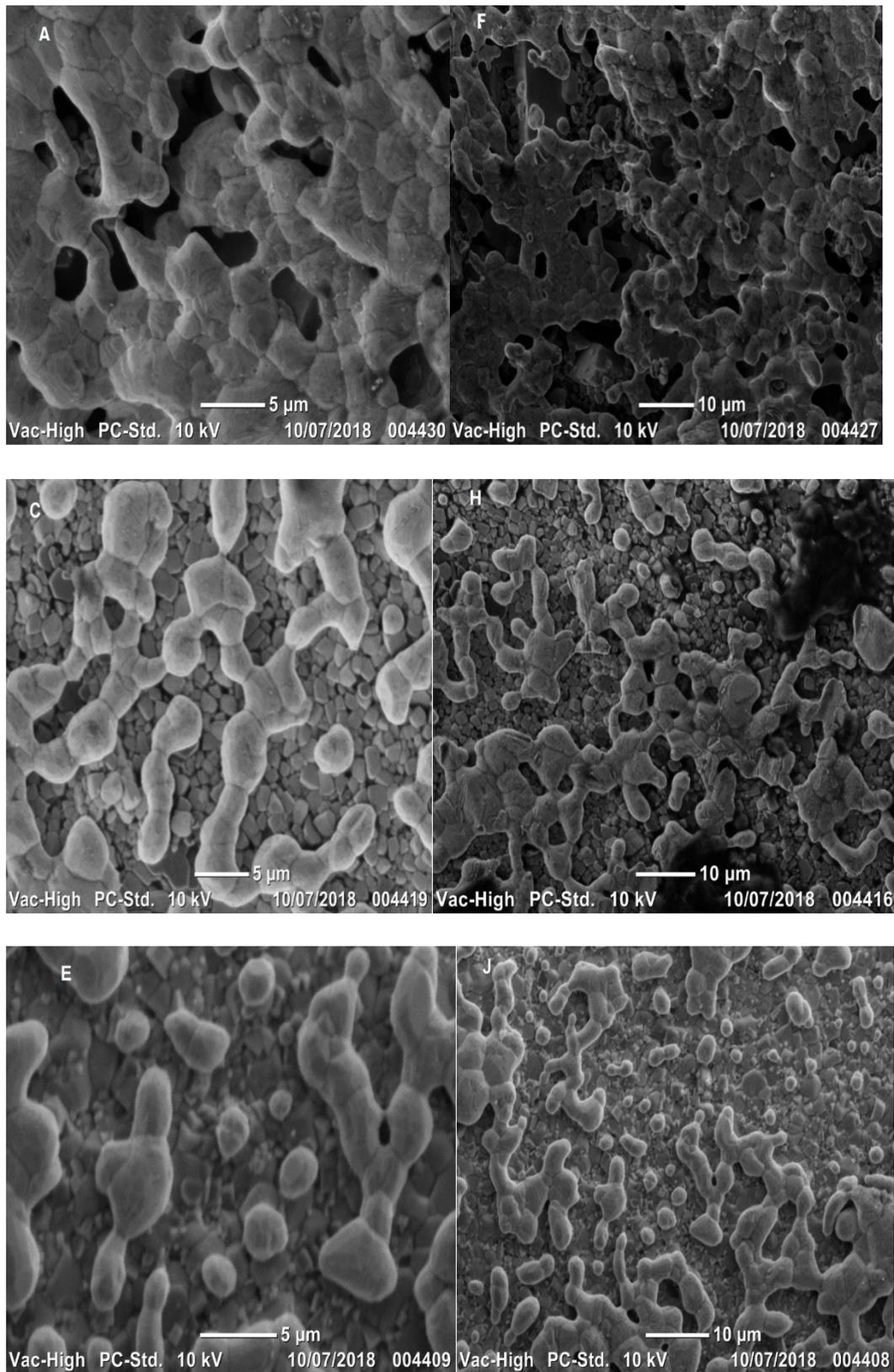


Figure IV. 2 : Microscopie issue des échantillons après frittage.

Cependant, l'augmentation de la température de frittage jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  a contribué à la formation d'une microstructure plus dense comme l'illustre la figure IV. 4. La granulométrie de ces composites varie de 2 à 5  $\mu\text{m}$ .

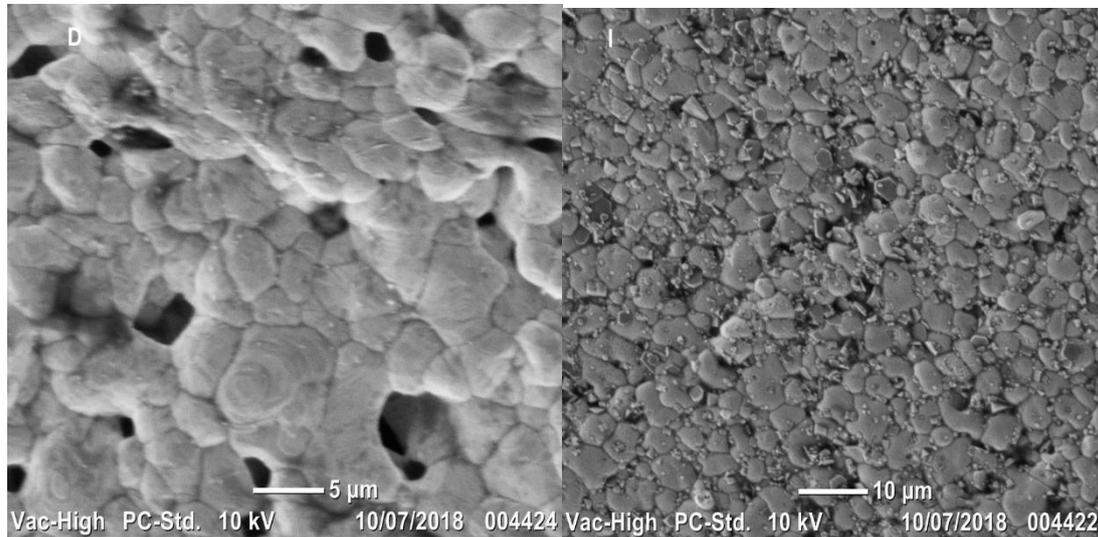


Figure IV. 3 : Microscopie issue des échantillons après frittage.

Le diamètre de ces grains semble diminuer à une très faible concentration du dopant, soit  $x = 0,01$ , puis augmente à nouveau lorsque davantage de Sb est substitué dans la céramique (figure IV. 3). Une rationalisation complète de la corrélation entre la concentration du dopant et la croissance des grains.

### III. Spectroscopie de vibration Raman

La structure parente  $\text{BiFeO}_3$  aurait 18 modes de phonons dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R3c$  [15-18] Seulement 13 de ces modes sont actifs en mode Raman et peuvent être exprimés à l'aide de la représentation irréductible suivante:

$$\Gamma_{Raman} = 4A_1 + 9E \rightarrow (16)$$

Les modes  $A_1$  sont polarisés suivant l'axe z tandis que les modes E à double dégénérescence sont polarisés dans le plan x-y.

À l'aide de calculs fondés sur les principes, Hermet et ses collaborateurs [18] ont montré que les modes basses fréquence jusqu'à  $167 \text{ cm}^{-1}$ , sont principalement attribuées aux vibrations des ions  $\text{Bi}^{3+}$ .

L'intervalle entre 152–261 cm<sup>-1</sup> est principalement dominé par les ions Fe<sup>3+</sup>. Les modes hauts fréquence supérieurs à 262 cm<sup>-1</sup> sont principalement attribués aux ions O<sup>2-</sup> avec quelques contributions de Fe<sup>3+</sup>.

Les calculs théoriques ont indiqué que la division LO – TO n'est pas négligeable pour tous les modes de BiFeO<sub>3</sub> et peut aller jusqu'à 100 cm<sup>-1</sup> [18]. Par conséquent, le nombre total de modes polaires est égal à 26 et peut être exprimé par :

$$4A_1(\text{TO}) + 4A_1(\text{LO}) + 9E(\text{TO}) + 9E(\text{LO}) \rightarrow (17)$$

Expérimentalement, Hlinka et al [15] ont mesuré les modes phonon de BiFeO<sub>3</sub> à partir d'un échantillon de céramique à grains grossiers à l'aide de la diffusion micro-Raman. Ils ont effectué leurs mesures dans différentes positions car il est difficile de comparer les spectres dans différentes positions (céramique et polycristaux) ou dans des orientations (monocristaux) [31].

Étonnamment, l'accord entre les prédictions et les expériences de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) n'est que qualitatif. Ceci peut probablement être attribué à différentes implémentations de DFT ou à la forte anharmonicité des modes de phonon et à leur dépendance en température [15-18].

Par conséquent dans ce travail, nous avons utilisé les fréquences de Hlinka et al [15] comme directives pour identifier différents modes dans nos céramiques Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

La figure IV. 5 montres les spectres Raman de Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec x = 0, 1 et 2% frittés à 900 °C. On s'attend à un large élargissement des pics pour les échantillons de poudre polycristalline en raison de la diffusion de phonons aux limites des grains.

Les mesures effectuées à une température finie (ambiante) peuvent également contribuer à l'élargissement du spectre Raman, car on sait que la durée de vie des phonons diminue lorsque la température augmente. De plus, des modes avec des caractères mélangés A<sub>1</sub>-E ou LO-TO sont attendus en raison de l'orientation aléatoire des différents grains. Tous ces effets sont communs pour les échantillons de poudre polycristalline et les films minces de céramique [18-19].

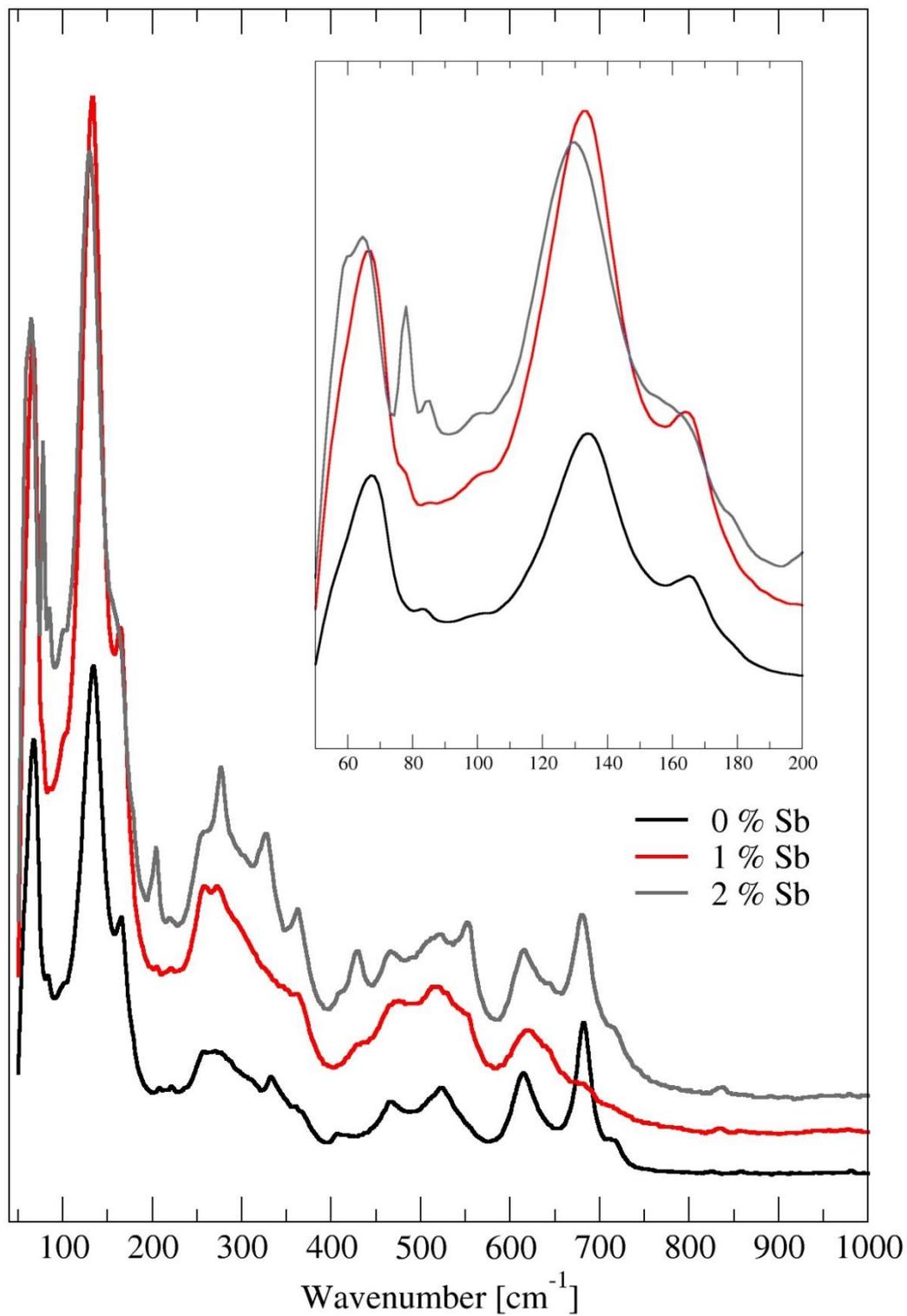


Figure IV. 4 : Spectres Raman de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$   
avec  $x = 0, 1$  et  $2\%$  frittés à  $900^\circ\text{C}$

Nous avons donc utilisé sur la figure IV. 5, les pics inférieurs à  $167\text{ cm}^{-1}$  dans tous les échantillons sont décalés vers des fréquences plus basses lorsqu'ils correspondent à ceux de  $\text{BiFeO}_3$  pur (voir tableau IV-2). Ceci est principalement associé à la substitution de  $\text{Bi}^{3+}$  sur le site A par des ions  $\text{Ba}^{2+}$  plus lourds. La comparaison entre les spectres Raman de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  (Figure.IV. 5 courbe noire) et  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 2\%$  (Fig. IV. 5, courbe grise) confirme que  $\text{Sb}^{3+}$  remplace  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site B.

Le spectre large à  $x = 0\%$  devient plus structuré à  $x = 2\%$  dans la gamme de fréquences  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  associée aux modes de vibration  $\text{BO}_6$ .

**Tableau IV. 2 : Modes Raman de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 1$  et  $2\%$  frittés à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .**

| Mode    | Hlinka et al.[15] | x=0% | x=1% | x=2% |
|---------|-------------------|------|------|------|
| E(TO1)  | 74                | 67   | 67   | 64   |
| E(LO1)  | 81                | 80   | 78   | 78   |
| E(TO2)  | 132               | 132  | 132  | 130  |
| A1(TO1) | 149               | 165  | 164  | 156  |
| E(LO2)  | 175               | —    | —    | —    |
| A1(LO1) | 178               | —    | —    | —    |
| A1(TO2) | 223               | 207  | 205  | 204  |
| A1(LO2) | 229               | 220  | 221  | 218  |
| E(TO3)  | 240               | —    | —    | —    |
| E(LO3)  | 242               | —    | —    | —    |
| E(TO4)  | 265               | —    | —    | 257  |
| E(LO4)  | 276               | 258  | 258  | 277  |
| E(TO5)  | 278               | 271  | 272  | —    |
| A1(TO3) | 310               | 333  | —    | 327  |
| E(LO5)  | 346               | —    | 346  | —    |
| E(TO6)  | 351               | —    | —    | —    |
| E(LO6)  | 368               | 360  | 363  | 362  |
| E(TO7)  | 374               | —    | —    | 408  |
| E(LO7)  | 430               | 405  | 432  | 430  |
| E(TO8)  | 441               | —    | —    | —    |
| E(LO8)  | 468               | 466  | 467  | 465  |
| A1(LO3) | 502               | —    | —    | —    |
| E(TO9)  | 523               | 522  | 513  | 522  |
| A1(TO4) | 557               | —    | —    | —    |
| A1(LO4) | 591               | 615  | 553  | 552  |
| E(LO9)  | 616               | 681  | 617  | 615  |

La différence entre les constantes de force Fe-O et Sb-O et les distances de liaison entraîne différents modes de vibration des déplacements des ions Fe<sup>3+</sup> ou Sb<sup>3+</sup> dans les octaèdres FeO<sub>6</sub> et SbO<sub>6</sub> respectivement.

La région haute fréquence comprise entre 300 et 700 cm<sup>-1</sup> se caractérise par l'apparition de nouveaux modes autour de 430 et 550 cm<sup>-1</sup>. Comme cette partie du spectre est principalement dominée par les modes de vibration des atomes d'oxygène, nous pouvons les attribuer à des ions O<sup>2-</sup> liés à des ions Fe<sup>3+</sup> ou Sb<sup>3+</sup>.

Cela pourrait également être dû à l'oxydation de Sb<sup>3+</sup> en Sb<sup>5+</sup> lorsque l'échantillon est fritté à haute température (900°C), créant ainsi d'autres types de liaisons Sb-O et d'octaèdres SbO<sub>6</sub>, comme l'indiquent Lu et Qi [6].

L'intensité maximale et l'augmentation du grossissement de presque tout le spectre Raman à x = 1% sont cohérentes avec la diminution de la taille et de la densité des grains observée dans les expériences MEB (figure IV. 3).

Le décalage des positions des pics et le changement d'élargissement du spectre entre x = 0 et 2 % affectant principalement les moyennes et hautes fréquences confortent un scénario de transition de second ordre (tétragonal à rhomboèdre / rhomboèdre) impliquant des modes de vibration des unités BO<sub>6</sub> (FeO<sub>6</sub> et SbO<sub>6</sub>). Aux basses fréquences avec substitution de site A. Il a confirmé le dopage Sb sur le site B plutôt que sur le site A.

L'élargissement du spectre et l'apparition de nouveaux pics dans la région des hautes fréquences ont été attribués aux différences entre les liaisons Fe-O et Sb-O distances et constantes de force d'un côté et création de différents types de liaisons M-O causées par le frittage à haute température. La présence d'une transition de phase a également été confirmée par des changements d'intensité et d'élargissement des pics.

## IV. Propriétés diélectriques

Les figures IV.5, IV.6 et IV.7 montre la dépendance en température et en fréquence et en composition de la constante diélectrique et de la perte diélectrique pour les céramiques Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 1 et 2 %) ont montré globalement que les propriétés diélectriques à une fréquence particulière de la céramique étudiée varient de manière significative en fonction de la température.

À des températures plus élevées (supérieures à 500 K), la constante diélectrique augmente rapidement avec l'augmentation de la température en raison de la

polarisation de la charge d'espace [21-24]. La perte diélectrique augmente nettement au-dessus de 600 K à 100 KHz.

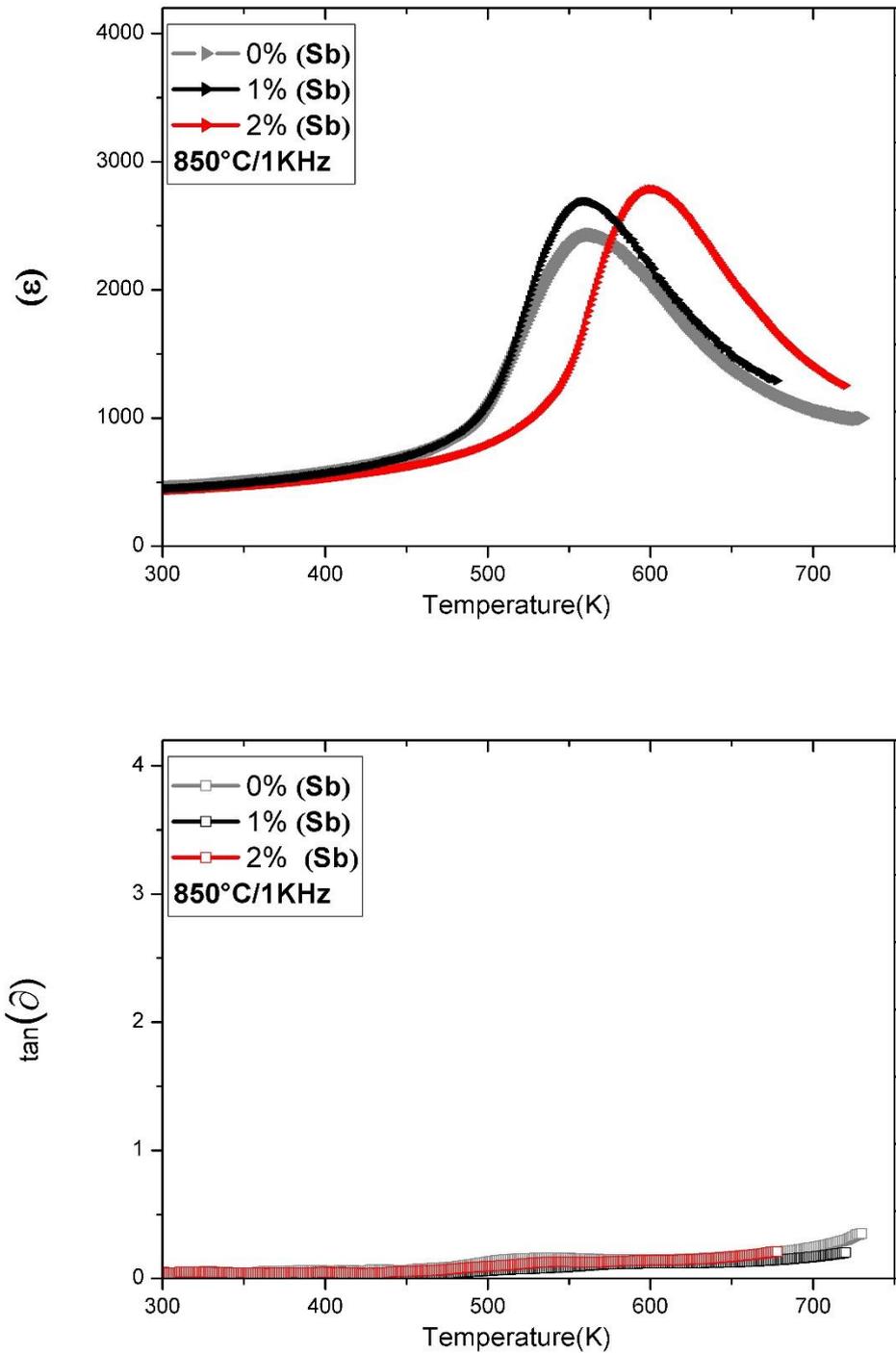


Figure IV. 5: Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différents pourcentage de Sb à 1 KHz

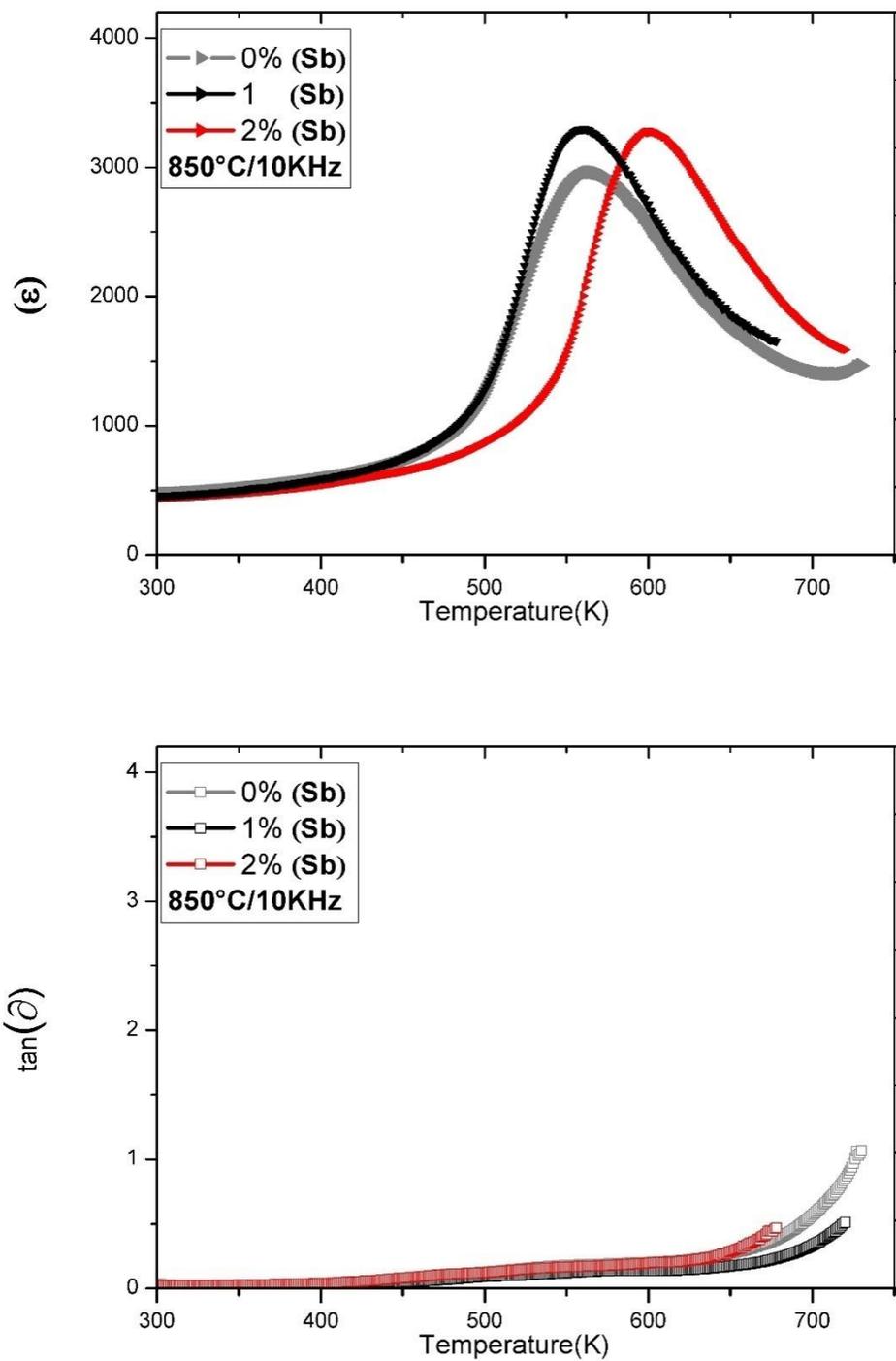


Figure IV. 6 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différents pourcentage de Sb à 10 KHz.

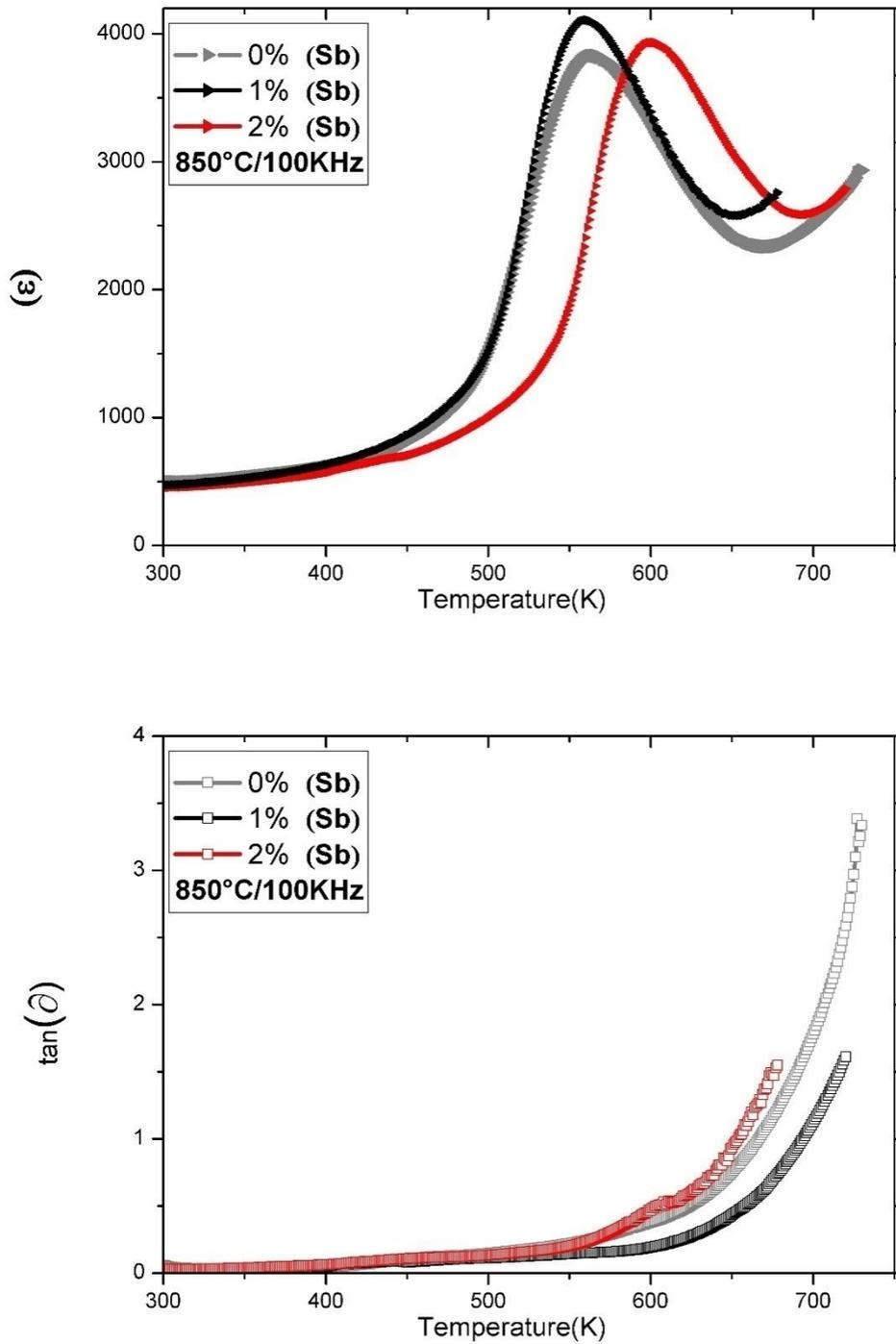


Figure IV. 7 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température pour différentes pourcentage de Sb à 100 KHz.

Les valeurs maximales de la constante diélectrique et de la perte diélectrique pour tous les échantillons augmentent avec la fréquence (Tableau IV-3), la valeur maximale du constant diélectrique est observée pour la composition avec  $x = 1\%$ .

**Tableau IV. 3 : Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à  $T_c$  permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et angle de perte ( $\tan\delta$ )**

| Caractéristiques diélectriques à $T_c$ |                   |       |        |         |
|--|-------------------|-------|--------|---------|
| Comp.                                  | 1 kHz             |       | 10 kHz | 100 kHz |
| 0%                                     | $\epsilon_{\max}$ | 2454  | 2998.6 | 3856.3  |
|  | $T_c$             | 560   | 561    | 561     |
|  | $\tan\delta$      | 0.152 | 0.193  | 0.258   |
| 1%                                     | $\epsilon_{\max}$ | 2705  | 3312   | 4139    |
|  | $T_c$             | 558   | 558    | 560     |
|  | $\tan\delta$      | 0.150 | 0.190  | 0.160   |
| 2%                                     | $\epsilon_{\max}$ | 2814  | 3312   | 3966    |
|  | $T_c$             | 598   | 600    | 598     |
|  | $\tan\delta$      | 0.094 | 0.181  | 0.498   |

La figure IV. 8 montres les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de composition mesurée à la température ambiante.

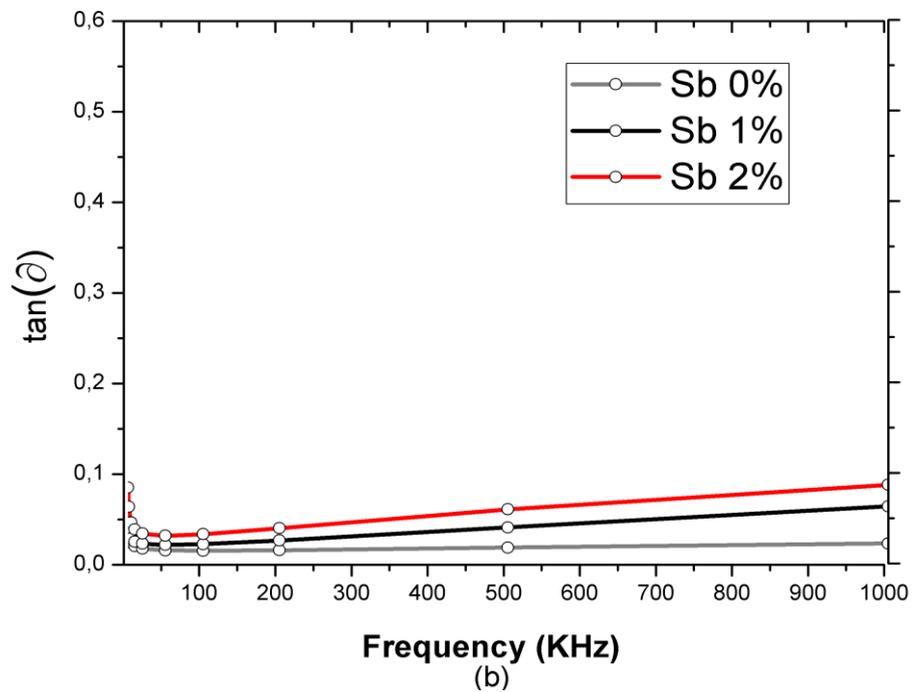
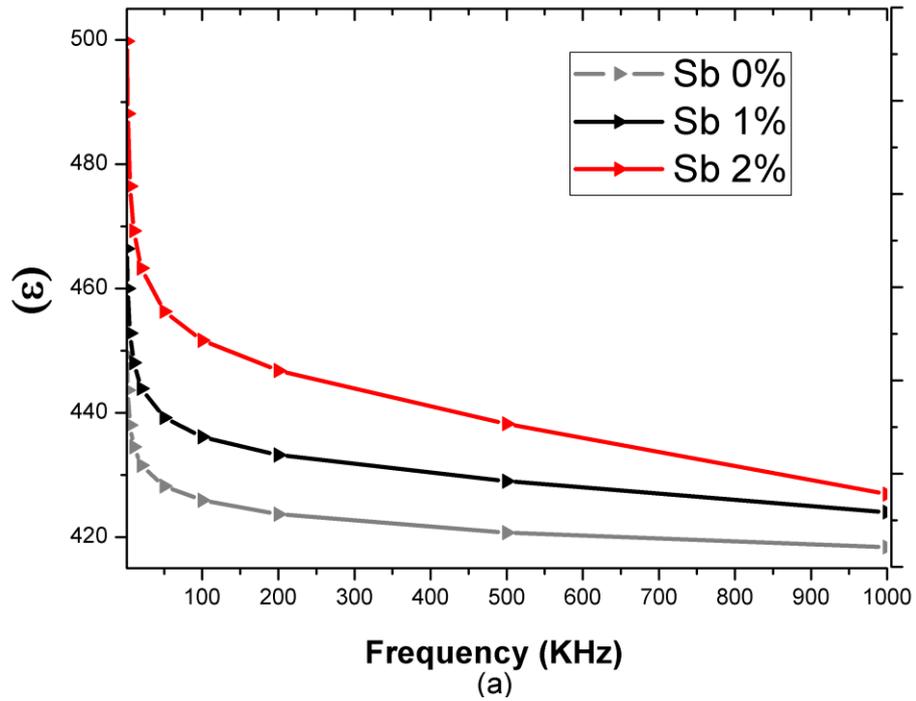


Figure IV. 8: la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) dépendant de la fréquence (a) et dépendance de la composition (b)

Le dopage Sb a augmenté à la fois la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) avec un maximum à  $x= 2 \%$ , la valeur maximale (500) est trouvée pour la composition avec  $x= 2 \%$  à 1 KHz.

Aux hautes fréquences, la perte diélectrique augmente de façon continue avec la fréquence mais ne dépasse pas 0,1 pour tous les échantillons. De plus, le constant diélectrique change légèrement aux fréquences les plus élevées.

Les propriétés diélectriques des céramiques en fonction de leur composition mesurée à la température ambiante et à 1 KHz sont Comme indiqué sur la figure IV.10, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation  $x$  des échantillons, la constante diélectrique la plus élevée de 500 ( $\tan \delta \approx 0,52$ ) est observée pour la composition avec  $x = 2\%$ .

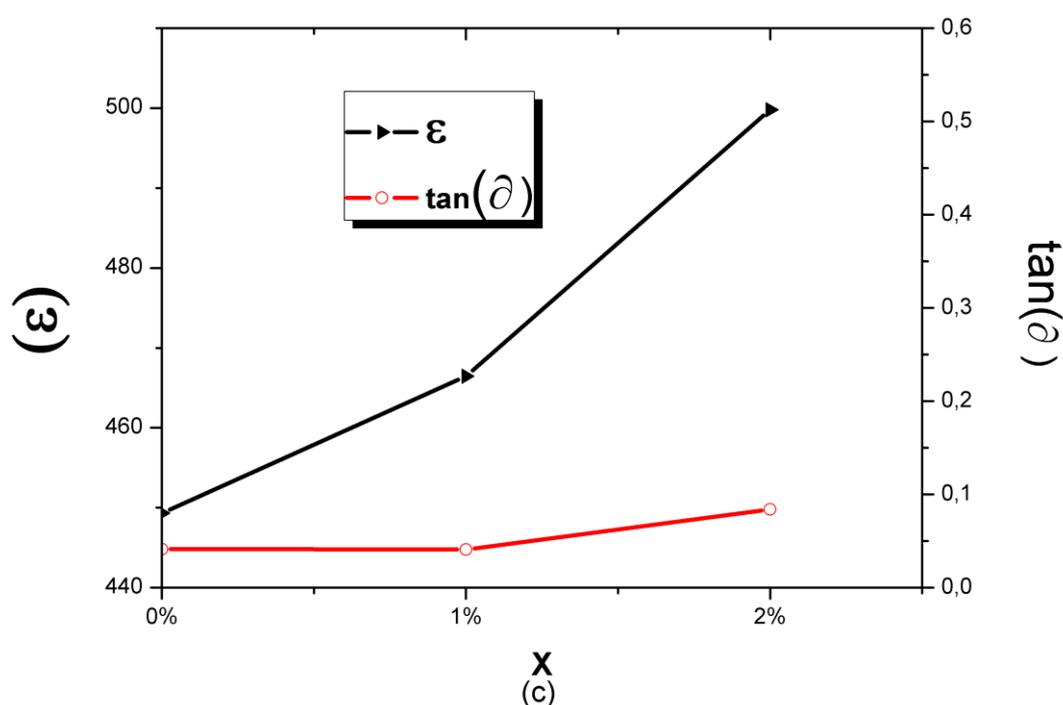


Figure IV. 9: la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) dépendant du pourcentage

L'augmentation de la constante diélectrique lors du dopage avec Sb est liée au changement structurel observé induit par le dopage. L'incorporation de Sb provoque la transition d'une structure rhomboédrique à distorsion tétragonale à une phase

rhomboédrique pure, créant une contrainte de désadaptation. Cela augmente l'espacement entre les métaux du site B et l'oxygène, ce qui permet un déplacement décentré plus important et partant une polarisation plus grande et une augmentation des constantes diélectriques, comme le montrent Shi et al. pour le BaTiO<sub>3</sub> dopé au Sn [25].

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] R. Das and K. Mandal, 'Effect of Barium Substitution on Ferroelectric and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 10, pp. 4054–4057, Oct. 2011.
- [2] B. He, J. Xing, Z. Y. Zhang, J. Cao, Y. T. Duan, and J. F. Gu, 'Effect of Sb Substitution on the Crystal Structure and Multiferroic Properties of  $\text{BiFeO}_3$ ', *AMR*, vol. 683, pp. 504–508, Apr. 2013.
- [3] B. Yu, M. Li, J. Wang, L. Pei, D. Guo, and X. Zhao, 'Enhanced electrical properties in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics co-doped by  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{V}^{5+}$ ', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 18, p. 185401, Sep. 2008.
- [4] V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, and S. K. Malik, 'Effect of Mn substitution on magnetoelectric properties of bismuth ferrite system', *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, pp. 4337–4339, Apr. 2003.
- [5] H. Deng, M. Zhang, Q. Zhong, J. Wei, and H. Yan, 'Effect of Mn doping on multiferroic properties in  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  ceramics', *Ceramics International*, vol. 40, no. 4, pp. 5869–5872, May 2014.
- [6] Y.-W. Lu and X. Qi, 'Hydrothermal synthesis of pure and Sb-doped  $\text{BiFeO}_3$  with the typical hysteresis loops of ideal ferroelectrics', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 774, pp. 386–395, Feb. 2019.
- [7] V. M. Goldschmidt, 'Die Gesetze der Krystallochemie', *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926.
- [8] R. D. Shannon, 'Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides', *Acta Cryst A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [9] R. D. Shannon, 'Synthesis of some new perovskites containing indium and thallium', *Inorg. Chem.*, vol. 6, no. 8, pp. 1474–1478, Aug. 1967.

- [10] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, and L. E. Cross, ‘Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order’, *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 4, pp. 829–834, Apr. 1990.
- [11] A. M. Glazer, ‘The classification of tilted octahedra in perovskites’, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392, Nov. 1972.
- [12] P. M. Woodward, ‘Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations’, *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 53, no. 1, pp. 32–43, Feb. 1997.
- [13] P. M. Woodward, ‘Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces’, *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 53, no. 1, pp. 44–66, Feb. 1997.
- [14] K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, and P. Jarupoom, ‘Dielectric properties of modified  $\text{BiFeO}_3$  ceramics’, in *2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*, Prague 4, Czech Republic, 2013, pp. 201–204.
- [15] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, and I. M. Reaney, ‘Angular dispersion of oblique phonon modes in  $\text{BiFeO}_3$  from micro-Raman scattering’, *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 2, p. 020101, Jan. 2011.
- [16] A. A. Porporati, K. Tsuji, M. Valant, A.-K. Axelsson, and G. Pezzotti, ‘Raman tensor elements for multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  with rhombohedral  $R3c$  symmetry’, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 1, pp. 84–87, Jan. 2010.
- [17] D. Varshney, P. Sharma, S. Satapathy, and P. K. Gupta, ‘Structural, electrical and magnetic properties of  $\text{Bi}_{0.825}\text{Pb}_{0.175}\text{FeO}_3$ , and  $\text{Bi}_{0.725}\text{La}_{0.1}\text{Pb}_{0.175}\text{FeO}_3$  multiferroics’, *Materials Research Bulletin*, vol. 49, pp. 345–351, Jan. 2014.
- [18] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, and Ph. Ghosez, ‘Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles’, *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 22, p. 220102, Jun. 2007.

- [19] K. K. Mishra, V. Sivasubramanian, R. M. Sarguna, T. R. Ravindran, and A. K. Arora, 'Raman scattering from La-substituted BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 9, pp. 2381–2386, Sep. 2011.
- [20] D. S. Fu, H. Iwazaki, H. Suzuki, and K. Ishikawa, 'Phonon mode behaviours of PbTiO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt/Si substrates', *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, no. 4, pp. 399–414, Jan. 2000.
- [21] X. Wang, H. L.-W. Chan, and C. Choy, 'Piezoelectric and dielectric properties of CeO<sub>2</sub>-added (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics', *Solid State Communications*, vol. 125, no. 7–8, pp. 395–399, Feb. 2003.
- [22] S. Unruan, M. Unruan, and R. Yimnirun, 'Temperature dependence of dielectric properties for BFO-BTO-BZT ceramics', *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 28, no. 2, Jan. 2019.
- [23] H. Zhang, W. Jo, K. Wang, and K. G. Webber, 'Compositional dependence of dielectric and ferroelectric properties in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solutions', *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4759–4765, Apr. 2014.
- [24] N. Thongmee, R. Sumang, S. Pojprapai, and T. Klaytae, 'Influence of BLT content on phase structure and electrical properties of (1-x)BT-xBLT ceramic', *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 28, no. 1, Jun. 2018.
- [25] T. Shi, L. Xie, L. Gu, and J. Zhu, 'Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>', *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 8606, Aug. 2015.
- [26] Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub>  
Rajasree Das n,K.Mandal Department of Materials Science, S.N.Bose National Centre for Basic Sciences, BlockJD,SectorIII,SaltLake,Kolkata700098,India)

## Conclusion Générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux ferroélectriques avec et sans plomb, cette étude traite deux parties principales :

la première partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et la caractérisation physique (propriétés diélectriques) de système ternaire de formule générale :  $(1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  ou  $x=20\%$  et  $38 \leq y \leq 34$ . L'objectif essentiel est déterminer le taux de densification et la taille des grains de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur dans tous échantillons. Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et / ou B de la structure pérovskite.

La deuxième partie, il s'agit d'élaborer des matériaux céramiques  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$ . Les échantillons ont été frittés à deux températures différentes 850 et 900 °C.

L'effet de la concentration en  $\text{Sb}^{3+}$  sur la taille des grains et la formation de céramiques BBFSO a été révélé par microscopie électronique à balayage. Une très faible concentration de Sb semble inhiber la formation et la croissance des grains lors du frittage à 850 °C.

L'augmentation à la fois de la concentration en Sb et de la température de frittage a contribué à l'obtention de grains bien formés avec une plus grande taille. Afin de mieux comprendre l'effet du dopage Sb sur la structure cristalline et les propriétés ferroélectriques des céramiques BBFSO, nous avons utilisé une combinaison de mesures de diffraction XRD, de spectroscopie Raman et de mesures diélectriques. Ces méthodes ont permis de confirmer le site de dopage correct des ions  $\text{Sb}^{3+}$  sur le site B plutôt que le co-dopage simultané du site A, comme proposé dans la littérature.

Il est clair que la constante diélectrique a été améliorée lors de la substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Sb}^{3+}$  sans affecter beaucoup la perte diélectrique de la céramique BBFSO.

La distorsion tétragonale de la symétrie rhomboédrique de  $\text{BiFeO}_3$  provoquée par le dopage Ba au site  $\text{Bi}^{3+}$  a été levée par le dopage Sb au site  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ce changement structural est une indication claire d'une transition de phase induite par le dopage Sb, telle que supportée à la fois par les mesures DRX et Raman. La valeur la plus élevée de la constante diélectrique de 4100 a été atteinte pour la composition avec  $x = 0,01$  à 100 kHz et 560 K.

## Résumé

L'objectif principale de ce travail sur la synthèse, la caractérisation structural et physique d'un nouveau céramique avec et sans plomb de structure pérovskite  $ABO_3$ .

Une substitution a été réalisée afin d'améliorer ses propriété physique et déterminer le taux de densification et la taille des grains de la frontière morpho tropique de phase(FMP) ou coexistent en deux phases tetragonale et rhomboédrique de la synthèse  $(1-x) Pb(Zr_y, Ti_{1-y})O_3-xPb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$  ou  $x=20\%$  et  $38 \leq y \leq 34$ .

Les céramiques multiferroïques  $Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{1-x}Sb_xO_3$  avec  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$  ont été synthétisées en utilisant la technique de réaction en phase solide. Les échantillons ont été frittés à deux températures différentes,  $850$  et  $900$  °C. La microscopie électronique à balayage a révélé l'effet de la concentration d'antimoine sur la taille et la formation des grains.

L'effet du dopage Sb sur la structure cristalline et les propriétés ferroélectriques de ces céramiques a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et les mesures diélectriques.

La constante diélectrique a été augmentée lors de la substitution de  $Fe^{3+}$  par  $Sb^{3+}$  sans affecter la perte diélectrique des céramiques. La distorsion tétragonale de la symétrie rhomboédrique de  $BiFeO_3$  provoquée par le dopage Ba au site  $Fe^{3+}$  a été levée par le dopage Sb au site  $Fe^{3+}$ .

## *Abstract*

The main objective of this work on the synthesis, the structural and physical characterization of a new lead-free and lead-free ceramic with  $ABO_3$  perovskite structure.

A substitution was carried out in order to improve its physical property and to determine the densification rate and the grain size of the phase morpho tropic border (FMP) or coexist in two tetragonal and rhombohedral phases of the synthesis  $(1-x) Pb(1-x) Pb(Zr_y, Ti_{1-y})O_3-xPb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$  ou  $x= 20\%$  et  $38 \leq y \leq 34$

The multiferroic ceramics  $Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{1-x}Sb_xO_3$  with  $x= 0, 0.01, \text{ and } 0.02$  were synthesized using the solid phase reaction technique. The samples were sintered at two different temperatures, 850 and 900 °C. Scanning electron microscopy revealed the effect of antimony concentration on grain size and formation.

The effect of Sb-doping on the crystal structure and ferroelectric properties of these ceramics was investigated using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and dielectric measurements.

The dielectric constant was enhanced upon  $Fe^{3+}$  substitution by  $Sb^{3+}$  without affecting the dielectric loss of the ceramics. The tetragonal distortion of the rhombohedral symmetry of  $BiFeO_3$  caused by Ba-doping at  $Bi^{3+}$  site was lifted by Sb-doping at  $Fe^{3+}$  site.

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد وتوصيف محلول صلب مع وبدون رصاص بالقرب من الحدود المورفولوجية المدارية لمرحلة بنية البيروفسكيت المصنعة في العملية الجافة ، تتناول هذه الدراسة جزأين رئيسيين:

تخليق المحلول الصلب  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  ، من أجل تحديد الحركية الأولى لتشكيل المحلول الصلب PZT ، درجة حرارة التكوين ويميز المراحل الحالية باستخدام طريقة الأشعة السينية وتحديد حدود مدار المرحلة (FMP).

الهدف من هذا العمل هو تصنيع سيراميك متعدد البايروسات  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  مع  $x = 0$  ،  $0.01$  ، و  $0.02$  باستخدام تقنية تفاعل الطور الصلب, عند درجتي حرارة مختلفتين ،  $850$  و  $900$  درجة مئوية. تتمحور هذه الدراسة حول سلاسل التفاعلات لتكوين المحلول الصلب والخصائص الفيزيائية و الكيميائية لتقييم فعاليته الكهروضغطية

تمهيدا لهذه الدراسة ذكرنا ببعض المفاهيم الأساسية حول الكهرباء الصغطية و الفيروكهرباء لهذه المواد. جزء حول السيراميك الكهروضغطيالزيركونوتيتانت الرصاص يرمز له (PZT) ذو بنية البيروفسكيت على وجه الخصوص، و لمحة خصائص السلوك العازل، الكهروضغطي و الميكانيكي لهذه المواد.

تم بحث تأثير المنشطات Sb على التركيب البلوري والخصائص الكهروضوئية لهذه السيراميك باستخدام حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي رامان ، والقياسات العازلة.

تم تعزيز ثابت العزل الكهربائي عند استبدال  $\text{Fe}^{3+}$  بواسطة  $\text{Sb}^{3+}$  دون التأثير على فقدان السيراميك للعزل الكهربائي. تم رفع تشويبه رباعي التكافؤ في تناظر رومبوهدرال ( $\text{BiFeO}_3$ (rhombohedral) الناتج عن Ba في موقع  $\text{Bi}^{3+}$  بواسطة Sb في موقع  $\text{Fe}^{3+}$

## *Annexe 1*

## Synthesis, microstructure and dielectric properties of Sb-doped multiferroic $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ceramics

Doreir Benzebeiri<sup>\*,†</sup>, Chahrazed Benhamideche<sup>\*,†</sup>, Youghourta Belhocine<sup>‡</sup>,  
Abdelghani May<sup>\*</sup>, Salah-Eddine Bouaoud<sup>\*</sup> and Cherif Benachour<sup>§</sup>

<sup>\*</sup>Unit of Environmental Chemistry and Molecular Structural Research (URCHEMS)

University of Constantine 1

P. O. Box 325, Ain El Bey Road

Constantine 25017, Algeria

<sup>†</sup>Matter Science Department

Faculty of Sciences

20 August 1955 University of Skikda

P. O. Box 26, El Hadaik Road, 21000 Skikda, Algeria

<sup>‡</sup>Department of Petrochemical and Process Engineering

20 August 1955 University of Skikda

P. O. Box 26, El Hadaik Road, 21000 Skikda, Algeria

<sup>§</sup>Research Center in Industrial Technologies (CRTI)

P. O. Box 64, Cheraga 16014, Algiers, Algeria

<sup>\*</sup>dbenzebeiri@gmail.com

Received 25 March 2019; Revised 30 July 2019; Accepted 6 August 2019; Published 28 August 2019

The multiferroic ceramics  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  with  $x = 0, 0.01, \text{ and } 0.02$  were synthesized using the solid-phase reaction technique. The samples were sintered at two different temperatures, 850°C and 900°C. Scanning electron microscopy revealed the effect of antimony concentration on grain size and formation. The effect of Sb-doping on the crystal structure and ferroelectric properties of these ceramics was investigated using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and dielectric measurements. The dielectric constant was enhanced upon  $\text{Fe}^{3+}$  substitution by  $\text{Sb}^{3+}$  without affecting the dielectric loss of the ceramics. The tetragonal distortion of the rhombohedral symmetry of  $\text{BiFeO}_3$  caused by Ba-doping at  $\text{Bi}^{3+}$  site was lifted by Sb-doping at  $\text{Fe}^{3+}$  site.

**Keywords:** Multiferroic ceramics; solid phase reaction; X-ray diffraction; scanning electron microscopy; dielectric properties.

### 1. Introduction

Bismuth ferrite  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) is a multiferroic material that exhibits simultaneous magnetic and charge ordering with mutual coupling at room temperature. This material has recently attracted much attention because of its interesting physical properties and large technological potential in the field of spintronic devices, data storage microelectronics, and photovoltaics.<sup>1–3</sup> These materials have also been subject of recent theoretical studies.<sup>4,5</sup>

At room temperature, BFO adopts a rhombohedral perovskite structure that belongs to the  $R3c$  space group.<sup>6</sup> The Fe atoms are coupled ferromagnetically in the same pseudocubic (111) plane and antiferromagnetically to the other Fe atoms in the adjacent (111) planes. Below Néel temperature ( $T_N \sim 643$  K), BFO shows a G-type antiferromagnetic order, i.e., both intra- and inter-plane couplings are antiferromagnetic.<sup>7</sup> The ferroelectric order at Curie temperature ( $T_C \sim 1103$  K) was attributed to the stereochemical activity of the  $\text{Bi}^{3+}$  lone electron pair.<sup>6</sup>

Despite the promising physical properties of BFO ceramics, the expansions of their technological and industrial applications are hindered by high leakage current density,<sup>8</sup> small ferroelectric spontaneous polarization,<sup>9</sup> weak magnetism, and low magnetoelectric coupling. Because the rhombohedral distortion in perovskite BFO is mainly due to the presence of  $6s^2$  lone pair of  $\text{Bi}^{3+}$ , introducing other chemical elements at the Bi-site may affect the ferroelectric behavior in BFO and help solving these issues.

Using  $\text{Ba}^{2+}$  as dopant, the maximal spontaneous magnetization and remnant magnetization were significantly improved. Especially, a better fatigue resistance was observed for  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  for the composition  $x = 0.2$ .<sup>10–15</sup>

It was also reported that the leakage current of samples of Sb-doped BFO was considerably reduced in comparison to the pure form.<sup>16</sup> Simultaneous doping (or co-doping) of A ( $\text{Bi}^{3+}$ ) and B ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sites by  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{V}^{5+}$ , respectively, helped increase spontaneous polarization and decrease dielectric loss and leakage current density at the same time.<sup>17</sup>

This is an Open Access article published by World Scientific Publishing Company. It is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY) License which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Enhancement of magnetization in BFO using co-doping by  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  was also observed.<sup>15</sup> These experimental observations indicate a clear improvement of both electric and magnetic properties of BFO especially when co-doping is employed.

In this work, co-doped multiferroic ceramics  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  (BBFSO $_x$ ) with  $x = 0, 0.01, \text{ and } 0.02$  were successfully prepared using the solid-state reaction method. The focus of this study is set on the effect of doping on the structural and dielectric properties of ceramics BBFSO $_x$ .

## 2. Experimental Procedure

Multiferroic ceramics BBFSO $_x$  with  $x = 0, 0.01, \text{ and } 0.02$  were synthesized via conventional solid-state reaction method. The purity and origin of the raw materials were as follows:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%), and  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (99%). The starting chemicals ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$  doped with  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) were mixed in a medium of acetone using a magnetic stirrer for 6 h. The resulting paste was dried after being heated at  $80^\circ\text{C}$  in oven for 2 h. Preliminary calcination was carried out at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h with a heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The resulting mixture was ground and mixed using a magnetic stirrer in a PVA binder solution for 12 h. Then, it was pressed into pellets under pressure equal to 200 MPa. These pellets were clustered at two different sintering temperatures,  $850^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ , for 2 h.

The sintered compounds were ground and analyzed by X-ray diffraction (XRD) for structural identification (SIEMENS D500 diffractometer). The XRD patterns were adjusted using the Debye-Scherrer formula, where  $D$  is the grain size,  $\beta$  is the total width of the diffraction line at half the maximum intensity measured in radians,  $\lambda$  is the X-ray wavelength of  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 0.154 \text{ nm}$ ), and  $\theta$  is the Bragg angle.<sup>19</sup> The grain size of the samples increases from about 40 nm to 60 nm with increasing Sb content from 0 to 0.02.

The Raman spectra of the prepared samples were recorded in the range  $50\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  using a microconfocal Raman microscope (Renishaw InVia Reflex) with 0.6 mW power of  $\text{Ar}^+$  laser source and the excitation wavelength of 514.5 nm. Scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the size distribution and the average grain size after sintering, and also for qualitatively assessing the presence of porosity. The micrographs were recorded using microscope JMS 6400.

Dielectric constant ( $\epsilon_{33}$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of the samples were measured in function of temperature, frequency, and composition by a computer-controlled impedance analyzer (Agilent 4294A).

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Structural analysis

In order to determine the correct stoichiometry of our ceramics, the real doping sites of Ba and Sb ions need to be

identified. Das and Mandal<sup>15</sup> have reported that  $\text{Ba}^{2+}$  atoms partially substitute Bi cations at the A-site resulting into  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ceramics. For Sb atoms, He *et al.*<sup>16</sup> suggested the doping to take place at the A-site for their  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{FeO}_3$  compounds. However, Lu and Qi<sup>20</sup> have shown recently that B-site is more likely to be substituted during the synthesis of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ . In this work, a scenario of doping at B-site rather than A-site is supported by our experimental observations that can be summarized in three points: structural stability of the perovskite structure, the type of distortion induced by the doping, and the effect of Sb-doping on unit cell parameters and volume.

First, the structural stability of perovskites can be estimated using the Goldschmidt tolerance factor defined as  $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ .<sup>21</sup> The ionic radii of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , and  $\text{Bi}^{3+}$  are 0.645 Å, 0.760 Å, and 1.170 Å respectively.<sup>22</sup> The factor  $t$  is equal to 0.89, 0.83, and 0.75 for pure BFO,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{FeO}_3$ , and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ , respectively. Therefore, the ceramics have lower stability when doped at A-site with Sb atoms and the corresponding  $t$  factor is outside the stability range of the perovskite structure, i.e.,  $0.78 \leq t \leq 1.0$ .<sup>20,23,24</sup>

Second, earlier studies demonstrated that the rhombohedral distortion of cubic  $\text{ABO}_3$  perovskite is associated with the out-of-plane tilting of the  $\text{BO}_6$  octahedral units with atomic displacements along the pseudo-cubic [111] axis.<sup>24–27</sup> All XRD diffraction patterns shown in Figs. 1 and 2 correspond to a rhombohedral symmetry according to the known BFO  $R3c$  phase. This suggests that Sb atoms are more likely to substitute Fe cations at the B-site.

Third, the change in unit cell parameters and volume is correlated with the ionic radius of dopant. If cation at A- or B-site is substituted by a larger (smaller) atom, an increase (decrease) in  $a$ ,  $b$ , and  $c$ , and a volume expansion (contraction) is expected. In Table 1, the overall unit cell parameters and volume of  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  increased when Sb atoms were introduced. Because the ionic radius of  $\text{Sb}^{3+}$  is larger than

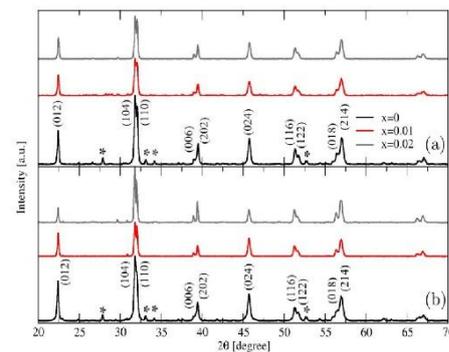


Fig. 1. XRD patterns of BBFSO $_x$  ceramics with  $x = 0, 0.01, \text{ and } 0.02$  for  $2\theta$  in the range  $20\text{--}70^\circ$  at (a)  $850^\circ\text{C}$  and (b)  $900^\circ\text{C}$ .

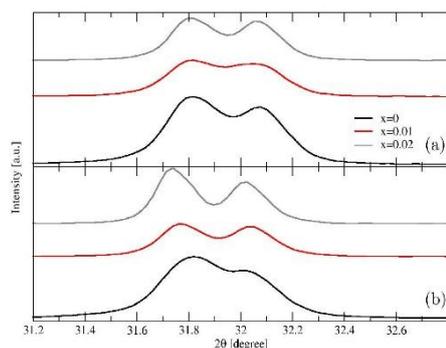


Fig. 2. XRD patterns of BBFSO<sub>x</sub> ceramics with  $x = 0, 0.01,$  and  $0.02$  for  $2\theta$  in the range  $31.2\text{--}32.8^\circ$  at (a)  $850^\circ\text{C}$  and (b)  $900^\circ\text{C}$ .

Fe<sup>3+</sup> and smaller than Bi<sup>3+</sup>, this change is consistent with substitution at B-site.

The samples of BBFSO<sub>x</sub> ceramics (with  $x = 0, 0.01,$  and  $0.02$ ) were analyzed using XRD and the corresponding patterns are shown in Fig. 1 for two different sintering temperatures,  $850^\circ\text{C}$  (Fig. 1(a)) and  $900^\circ\text{C}$  (Fig. 1(b)). All reflection lines have been indexed in the rhombohedral space group  $R3c$  with hexagonal setting in the  $2\theta$  range  $20\text{--}60^\circ$ . Additional low-intensity peaks marked by an asterisk (\*) in Fig. 1 are associated with possible impurities from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.<sup>15,16</sup> These impurities persisted even after increasing the sintering temperature from  $850^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  for all samples. However, these impurities are within the error limit (less than 5%) and do not affect either the structural or physical properties of the BBFSO<sub>x</sub> ceramics.

In order to highlight the subtle effect of Sb-doping on structural properties of Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>, XRD patterns near  $2\theta \approx 32^\circ$  are analyzed. Figure 2 shows an inset of Fig. 1 covering the range  $31.2^\circ \leq 2\theta \leq 32.8^\circ$  at two sintering temperatures for two main peaks associated with reflections from (104) and (110). A shift to lower diffraction angle in the position of both peaks at  $900^\circ\text{C}$  is observed when the dopant concentration was increased. This can be explained by an expansion of perovskite unit cell volume and an increment in the corresponding lattice parameters. It is confirmed by the results reported in Table 1 showing the variation of cell parameters  $a, b,$  and  $c$  in function of the concentration of Sb at  $900^\circ\text{C}$ . This can be in part explained by the effect of

doping Fe<sup>3+</sup> site with a larger Sb<sup>3+</sup> ion as explained above. However, the shift in peak positions for samples sintered at  $850^\circ\text{C}$  was minimal when compared to  $900^\circ\text{C}$ .

The XRD pattern of Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> (black curves in Figs. 1(a), 1(b), 2(a), and 2(b)) is characterized by an overlap between (104) and (110) peaks. It is usually due to a possible monoclinic or tetragonal distortion of the rhombohedral perovskite structure induced by the presence of Ba<sup>2+</sup> which has a larger ionic radius than Bi<sup>3+</sup>.<sup>15</sup> As shown in Fig. 2(b), this overlap is reduced upon increasing Sb concentration to  $x = 0.2$  at  $900^\circ\text{C}$  and (104) and (110) peaks are more distinguished. The intensity of the two characteristic peaks, (104) and (110), is notably decreased for  $x = 0.1$  when compared to  $x = 0$  and  $0.2$ . Also, the peak at  $2\theta \approx 40^\circ$  is clearly split into two distinct peaks (006) and (202) when Sb<sup>3+</sup> is introduced to the Ba-doped matrix. Combined with the decrease in the intensity of (012), these experimental observations can be associated with transition from a tetragonally distorted rhombohedral system to a rhombohedral phase. This structural change induced by dopant is important for the ferroelectric properties of these ceramics.

### 3.2. Microstructure

Figure 3 shows SEM micrographs of BBFSO<sub>x</sub> samples, scale bars are:  $5\ \mu\text{m}$  (a)–(e);  $10\ \mu\text{m}$  (f)–(j).

Upon increase in Sb concentration, the doped ceramics gradually developed different aggregate morphologies.

The presence of holes on the surface of some samples before and after doping with Sb<sup>3+</sup> was attributed to the volatility of Bi element.<sup>16</sup> The presence of impurities might have an influence on crystallization habits and morphology growth as shown in earlier studies.<sup>20,28</sup> The grain density seems to decrease with Sb concentration at  $850^\circ\text{C}$  as shown in Figs. 3(a), 3(f), 3(c), 3(h), and 3(e), and 3(j). He *et al.*<sup>16</sup> suggested that this decrease is due to Sb<sup>3+</sup> ion segregation at the grain boundary.

However, increasing the sintering temperature up to  $900^\circ\text{C}$  helped to form a denser microstructure as illustrated in Figs. 3(d) and 3(i). The grain size of these composites varies from  $2\ \mu\text{m}$  to  $5\ \mu\text{m}$ .

The diameter of these grains appears to decrease at very low concentration of the dopant, i.e.,  $x = 0.01$ , then increases again when more Sb is substituted into the ceramics (Figs. 3(a), 3(f), 3(c), 3(h), 3(d), and 3(i)). A comprehensive and detailed rationalization of the correlation between dopant concentration and grain growth and aggregate behavior is beyond the scope of this work.

### 3.3. Raman spectra analysis

The parent structure BFO has been reported to have 18 phonon modes in the rhombohedral space group  $R3c$ .<sup>29–32</sup> Only 13 of these modes are Raman active and can be

Table 1. The lattice parameters of BBFO, BBFSO<sub>1</sub> and BBFSO<sub>2</sub> at  $900^\circ\text{C}$ .

| Lattice parameters | $a$ (Å) |        | $b$ (Å) |        | $c$ (Å) |         |
|--------------------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|
|                    | $P4mm$  | $R3c$  | $P4mm$  | $R3c$  | $P4mm$  | $R3c$   |
| BBFO               | 3.9665  | 5.5721 | 3.9665  | 5.5721 | 3.9965  | 13.8710 |
| BBFSO <sub>1</sub> | 3.9715  | 5.5801 | 3.9715  | 5.5801 | 4.0040  | 13.8760 |
| BBFSO <sub>2</sub> | 3.9785  | 5.5827 | 3.9785  | 5.5827 | 4.0070  | 13.8830 |

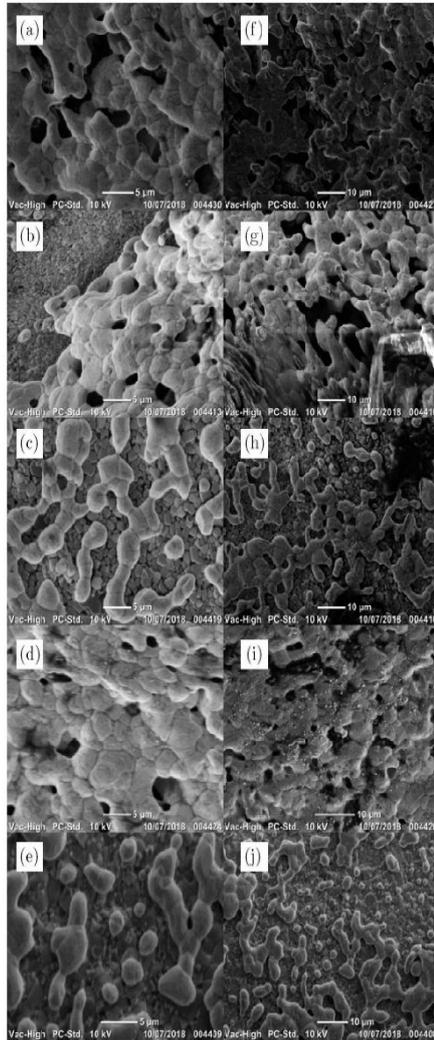


Fig. 3. SEM surface-view micrographs of BBFSO<sub>x</sub> with (a,f)  $x = 0$  at 850°C, (b,g)  $x = 0$  at 900°C, (c,h)  $x = 0.01$  at 850°C, (d,i)  $x = 0.01$  at 900°C, and (e,j)  $x = 0.02$  at 850°C.

expressed using the following irreducible representation:  $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 9E$ . The  $A_1$  modes are polarized along  $z$ -axis while the double-degenerated  $E$  modes are polarized in the  $x$ - $y$  plane.

Using first-principles calculations, Hermet *et al.*<sup>32</sup> showed that the low-frequency modes up to 167  $\text{cm}^{-1}$  are mainly attributed to  $\text{Bi}^{3+}$  ions vibrations. The interval between 152  $\text{cm}^{-1}$  and 261  $\text{cm}^{-1}$  is mainly dominated by  $\text{Fe}^{3+}$  ions. The high-frequency modes above 262  $\text{cm}^{-1}$  are mostly attributed to  $\text{O}^{2-}$  ions with some contributions from  $\text{Fe}^{3+}$  as well. Theoretical calculations indicated that the LO-TO

splitting is not negligible for all modes in BFO and can be as large as 100  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>32</sup> Hence, the total number of polar modes is equal to 26 and can be expressed as  $4A_1(\text{TO}) + 4A_1(\text{LO}) + 9E(\text{TO}) + 9E(\text{LO})$ .

Experimentally, Hlinka *et al.*<sup>29</sup> measured the phonon modes of BFO from a coarse-grain ceramic sample using micro-Raman scattering. They performed their measurements in various positions because it is difficult to compare spectra in different positions (ceramics and polycrystals) or orientations (single crystals).<sup>31</sup> Surprisingly, the agreement between density functional theory (DFT) predictions and experiments is only qualitative. This can be possibly attributed to different DFT implementations or the strong anharmonicity of the phonon modes and their temperature dependence.<sup>29,32</sup> Therefore, in this work, we used the frequencies from Hlinka *et al.*<sup>29</sup> as guidelines to identify different modes in our BBFSO<sub>x</sub> ceramics.

Figure 4 shows the Raman spectra of BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 0\%$ , 1%, and 2% sintered at 900°C. The large broadening of peaks is expected for polycrystalline powder samples because of phonon scattering at grain boundaries. Measurements done at finite (ambient) temperature can also contribute to the broadening of Raman spectrum because

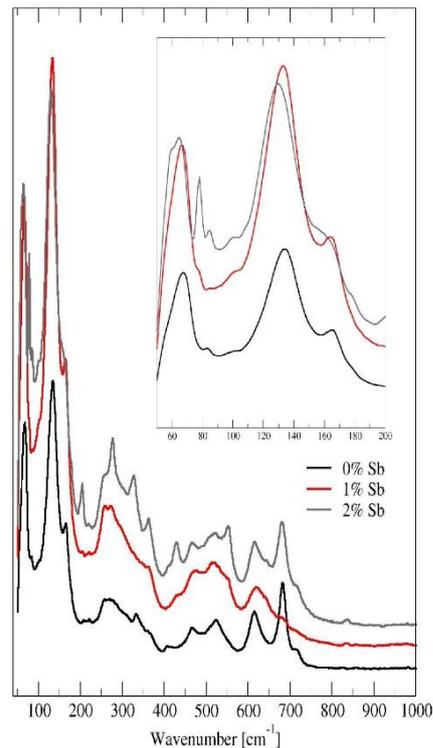


Fig. 4. Raman spectra of BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 0\%$ , 1%, and 2% sintered at 900°C.

Table 2. Raman modes of BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 0\%$ ,  $1\%$ , and  $2\%$  sintered at  $900^\circ\text{C}$ .

| Mode                 | Hlinka <i>et al.</i> <sup>29</sup> | $x = 0\%$ | $x = 1\%$ | $x = 2\%$ |
|----------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| E(TO1)               | 74                                 | 67        | 67        | 64        |
| E(LO1)               | 81                                 | 80        | 78        | 78        |
| E(TO2)               | 132                                | 132       | 132       | 130       |
| A <sub>1</sub> (TO1) | 149                                | 165       | 164       | 156       |
| E(LO2)               | 175                                | —         | —         | —         |
| A <sub>1</sub> (LO1) | 178                                | —         | —         | —         |
| A <sub>1</sub> (TO2) | 223                                | 207       | 205       | 204       |
| A <sub>1</sub> (LO2) | 229                                | 220       | 221       | 218       |
| E(TO3)               | 240                                | —         | —         | —         |
| E(LO3)               | 242                                | —         | —         | —         |
| E(TO4)               | 265                                | —         | —         | 257       |
| E(LO4)               | 276                                | 258       | 258       | 277       |
| E(TO5)               | 278                                | 271       | 272       | —         |
| A <sub>1</sub> (TO3) | 310                                | 333       | —         | 327       |
| E(LO5)               | 346                                | —         | 346       | —         |
| E(TO6)               | 351                                | —         | —         | —         |
| E(LO6)               | 368                                | 360       | 363       | 362       |
| E(TO7)               | 374                                | —         | —         | 408       |
| E(LO7)               | 430                                | 405       | 432       | 430       |
| E(TO8)               | 441                                | —         | —         | —         |
| E(LO8)               | 468                                | 466       | 467       | 465       |
| A <sub>1</sub> (LO3) | 502                                | —         | —         | —         |
| E(TO9)               | 523                                | 522       | 513       | 522       |
| A <sub>1</sub> (TO4) | 557                                | —         | —         | —         |
| A <sub>1</sub> (LO4) | 591                                | 615       | 553       | 552       |
| E(LO9)               | 616                                | 681       | 617       | 615       |

phonon lifetime is known to decrease when temperature is increased. Additionally, modes with mixed A<sub>1</sub>-E or LO-TO character is expected due to the random orientation of different grains. All these effects are common for polycrystalline powder samples and thin films of ceramics.<sup>33,34</sup>

In Fig. 4, the peaks below  $167\text{ cm}^{-1}$  in all samples are shifted to lower frequencies when matched with those of pure BFO (see Table 2). This is mainly associated with the substitution of Bi<sup>3+</sup> at A-site by heavier Ba<sup>2+</sup> ions. The comparison between Raman spectra of Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> (Fig. 4, black curve) and BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 2\%$ . (Fig. 4, blue curve) supports that Sb<sup>3+</sup> substitutes Fe<sup>3+</sup> at B-site. The broad spectrum at  $x = 0\%$  becomes more structured at  $x = 2\%$  in the frequency range  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  which is associated with BO<sub>6</sub> vibrational modes.

The difference between Fe-O and Sb-O force constants and bond distances results into different vibrational modes of Fe<sup>3+</sup> or Sb<sup>3+</sup> ions displacements inside FeO<sub>6</sub> and SbO<sub>6</sub> octahedra, respectively. The high-frequency region between  $300\text{ cm}^{-1}$  and  $700\text{ cm}^{-1}$  is characterized by the appearance of new modes around  $430\text{ cm}^{-1}$  and  $550\text{ cm}^{-1}$ . Because this part of the spectrum is mostly dominated by vibrational modes of oxygen atoms, we can attribute them to O<sup>2-</sup> ions connected to either Fe<sup>3+</sup> or Sb<sup>3+</sup> ions. This could be also due to the oxidation of Sb<sup>3+</sup> into Sb<sup>5+</sup> when the sample is

sintered at high temperature ( $900^\circ\text{C}$ ) creating additional types of Sb-O bonds and SbO<sub>6</sub> octahedra as reported by Lu and Qi.<sup>20</sup> The decrease in peak intensity and increase in broadening of almost all the Raman spectrum at  $x = 1\%$  agrees with the decrease in grain size and density observed in SEM experiments as shown in Fig. 3. The shift in peak positions and change in spectrum broadening between  $x = 0\%$  and  $2\%$  affecting mainly medium and high frequencies supports a scenario of a second-order transition (tetragonal to rhombohedral/rhombohedral) involving vibrational modes of BO<sub>6</sub> units (FeO<sub>6</sub> and SbO<sub>6</sub>). The comparison between Raman spectra of pure and undoped samples helped associate peaks shift below  $167\text{ cm}^{-1}$  to lower frequencies with A-site substitution. It confirmed Sb-doping at B-site rather than A-site. The broadening of spectrum and appearance of new peaks in the high-frequency region were traced back to differences between Fe-O and Sb-O bond distances and force constants from one side and creation of different types of M-O bonds caused by high-temperature sintering. The presence of a phase transition was also confirmed by changes in peaks intensity and broadening.

### 3.4. Dielectric properties

Figure 5 shows the temperature, frequency, and compositional dependence of dielectric constant and dielectric loss for BBFSO<sub>x</sub> ceramics ( $x = 0\%$ ,  $1\%$  and  $2\%$ ).

Results from Figs. 5(a)–5(c), show overall that the dielectric properties at a particular frequency of the studied ceramics vary significantly depending on the range of temperature measurements. At higher temperatures (above  $500\text{ K}$ ), the dielectric constant increases rapidly with increasing temperature due to the space charge polarization.<sup>35–38</sup> The dielectric loss increases notably above  $600\text{ K}$  at  $100\text{ KHz}$ . The maximum values of dielectric constant and dielectric loss for all samples increase with increasing frequency, the maximum value of dielectric constant ( $4100$ ) is observed for the composition with  $x = 0.01$  at  $100\text{ KHz}$  and  $560\text{ K}$ .

Figure 6(a) shows the dielectric properties as a function of frequency measured at room temperature.

The Sb-doping increased both dielectric constant ( $\epsilon$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) with a maximum at  $x = 0.02$ , the maximum value ( $500$ ) is found for the composition with  $x = 0.02$  at  $1\text{ KHz}$ . At high frequencies, the dielectric loss increases continuously with increasing frequency but does not exceed  $0.1$  for all samples. Also, the dielectric constant slightly changes at higher frequencies.

Dielectric properties of the ceramics as a function of their composition measured at room temperature and  $1\text{ KHz}$  are plotted in Fig. 6(b), the dielectric constant increases with increasing  $x$  of samples, the highest dielectric constant of  $500$  ( $\tan \delta \approx 0.52$ ) is observed for the composition with  $x = 0.02$ .

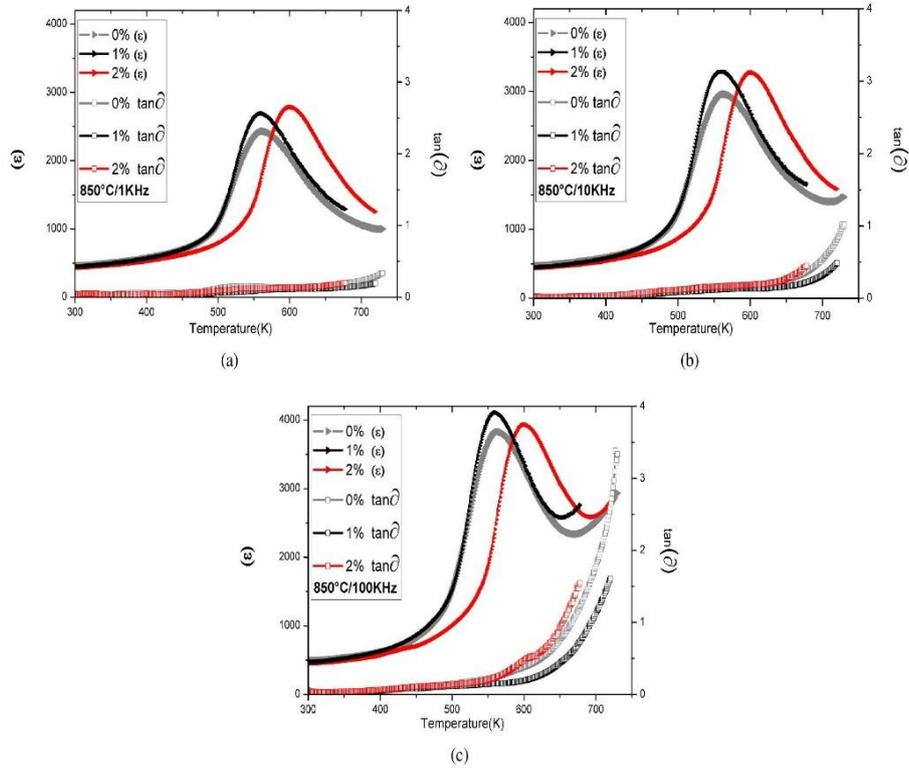


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric properties for BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 0\%$ ,  $1\%$ , and  $2\%$  at (a) 1 KHz, (b) 10 KHz and (c) 100 KHz.

The increase in dielectric constant upon doping with Sb is connected to the observed doping-induced structural change discussed in Sec. 3.1. The incorporation of Sb causes a transition from a tetragonally distorted rhombohedral structure to a pure rhombohedral phase creating a

mismatch strain. This increases the spacing between B-site metals and oxygen allowing larger off-center displacement and hence larger polarization and an increase in dielectric constants as shown by Shi *et al.* for Sn-doped BaTiO<sub>3</sub>.<sup>39</sup>

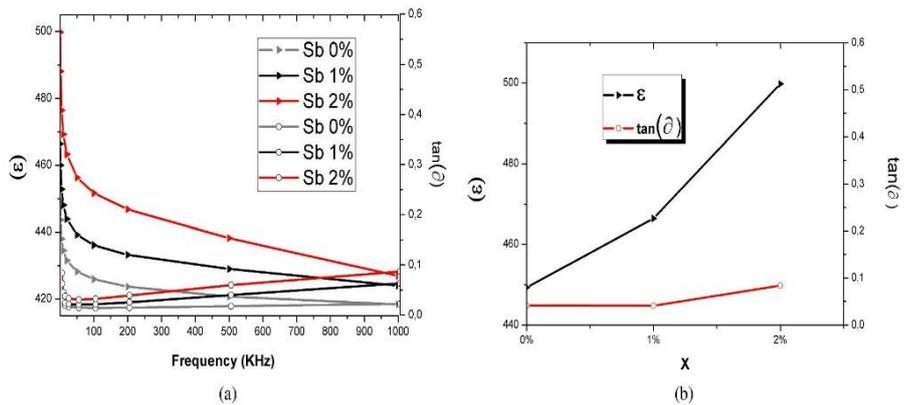


Fig. 6. Frequency-dependent dielectric properties (a) and compositional dependence (b).

J. Adv. Dielect. Downloaded from www.worldscientific.com by 105.106.161.207 on 09/14/19. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

#### 4. Conclusion

In this work, the solid-phase reaction technique was used to synthesize the multiferroic ceramics BBFSO<sub>x</sub> with  $x = 0, 0.01, \text{ and } 0.02$ . The samples were sintered at two different temperatures, 850°C and 900°C. The effect of Sb<sup>3+</sup> concentration on grain size and formation of BBFSO ceramics was revealed using SEM. Very low concentration of Sb appeared to inhibit the formation and growth grains when sintered at 850°C. Increasing both Sb concentration and sintering temperature helped in obtaining well-formed grains with larger size. In order to gain a deep insight into the effect of Sb-doping on the crystal structure and ferroelectric properties of BBFSO ceramics, we used a combination of XRD, Raman spectroscopy, and dielectric measurements. These methods helped to confirm the correct doping site of Sb<sup>3+</sup> ions at the B-site rather than simultaneous co-doping of A-site as proposed in the literature. It is clear that the dielectric constant was enhanced upon Fe<sup>3+</sup> substitution by Sb<sup>3+</sup> without much affecting the dielectric loss of BBFSO ceramics. The tetragonal distortion of the rhombohedral symmetry of BFO caused by Ba-doping at Bi<sup>3+</sup> site was lifted by Sb-doping at Fe<sup>3+</sup> site. This structural change is a clear indication of a phase transition induced by Sb-doping as supported by both XRD and Raman measurements. Highest value of dielectric constant of 4100 was achieved for the composition with  $x = 0.01$  at 100 Khz and 560 K.

#### Acknowledgment

We would like to thank the Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sfax, Sfax, Tunisia for their support.

#### References

- <sup>1</sup>L. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C. H. Yang, N. Balke and R. Ramesh, Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures, *J. Phys. Condens. Mater* **20**, 434220 (2008).
- <sup>2</sup>J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho and L. Fuentes, BiFeO<sub>3</sub>: A review on synthesis, doping and crystal structure, *Integr. Ferroelectr.* **126**, 47 (2011).
- <sup>3</sup>X. Hao, A review on the dielectric Materials for high energy-storage application, *J. Adv. Dielectr.* **3**, 1330001 (2013).
- <sup>4</sup>F. Wang, S. Lv, C. Fu and C. Zhang, The first-principles calculations on trigonal and hexagonal structures of BiFeO<sub>3</sub>, *Ferroelectrics* **520**, 177 (2017).
- <sup>5</sup>M. Čebela, D. Zagorac, K. Batalović, J. Radaković, B. Stojadinović, V. Spasojević and R. Hercigonja, BiFeO<sub>3</sub> perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics, *Ceram. Int.* **43**, 1256 (2017).
- <sup>6</sup>F. Kubel and H. Schmid, Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>, *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
- <sup>7</sup>D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning and C. K. Ong, Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties

in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212907 (2006).

- <sup>8</sup>X. Y. Zhang, C. W. Lai, X. Zhao, D. Y. Wang and J. Y. Dai, Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotube arrays, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143102 (2005).
- <sup>9</sup>M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar and S. V. Suryanarayana, Spontaneous magnetic moment in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solutions at low temperatures, *J. Magn. Magn. Mater.* **188**, 203 (1998).
- <sup>10</sup>V. B. Naik and R. Mahendiran, Magnetic and magnetoelectric studies in pure and cation doped BiFeO<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* **149**, 754 (2009).
- <sup>11</sup>B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, G. Lawes and M. S. R. Rao, Weak ferromagnetic ordering in Ca doped polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* **111**, 023910 (2012).
- <sup>12</sup>B. Bhushan, D. Das, A. Priyam, N. Y. Vasanthacharya and S. Kumar, Enhancing the magnetic characteristics of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by Ca, Ba co-doping, *Mater. Chem. Phys.* **135**, 144 (2012).
- <sup>13</sup>V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, L. Jian, A. L. Kholkin, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo and M. Maglione, Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO<sub>3</sub> perovskite, *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).
- <sup>14</sup>C. Yang, J. S. Jiang, F. Z. Qian, D. M. Jiang, C. M. Wang and W. G. Zhang, Effect of Ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> at room temperature, *J. Alloys Compd.* **507**, 29 (2010).
- <sup>15</sup>R. Das and K. Mandal, Effect of barium substitution on ferroelectric and magnetic properties of bismuth ferrite, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 4054 (2011).
- <sup>16</sup>B. He, J. Xing, Z. Y. Zhang, J. Cao, Y. T. Duan and J. F. Gu, Effect of Sb substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub>, *Adv. Mater. Res.* **683**, 504 (2013).
- <sup>17</sup>B. F. Yu, M. Y. Li, J. Wang, L. Pei, D. Y. Guo and X. Z. Zhao, Enhanced electrical properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics co-doped by La<sup>3+</sup> and V<sup>5+</sup>, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**, 185401 (2008).
- <sup>18</sup>V. R. Palkar, D. C. Kundaliya and S. K. Malik, Effect of Mn substitution on magnetoelectric properties of bismuth ferrite system, *J. Appl. Phys.* **93**, 4337 (2003).
- <sup>19</sup>H. Deng, M. Zhang, Q. Zhong, J. Wei and H. Yan, Effect of Mn doping on multiferroic properties in Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics, *Ceram. Int.* **40**, 5869 (2014).
- <sup>20</sup>Y. W. Lu and X. Qi, Hydrothermal synthesis of pure and Sb-doped BiFeO<sub>3</sub> with the typical hysteresis loops of ideal ferroelectrics, *J. Alloys Compd.* **774**, 386 (2019).
- <sup>21</sup>V. M. Goldschmidt, The laws of crystal chemistry, *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- <sup>22</sup>R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- <sup>23</sup>R. D. Shannon, Synthesis of some new perovskites containing indium and thallium, *Inorg. Chem.* **6**, 1474 (1967).
- <sup>24</sup>C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout and L. E. Cross, Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-Site Cation, *J. Mater. Res.* **5**, 829 (1990).
- <sup>25</sup>A. M. Glazer, Classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- <sup>26</sup>P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Cryst. B* **53**, 32 (1997).

- <sup>27</sup>P. M. Woodward, Octahedral tilting in perovskites. 2. Structure stabilizing forces, *Acta Cryst. B* **53**, 44 (1997).
- <sup>28</sup>K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujjanagul and P. Jarupoom, In Dielectric properties of modified BiFeO<sub>3</sub> ceramics, *Proc. Joint IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)* (IEEE, New York, 2013), pp. 201–204.
- <sup>29</sup>J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi and I. M. Reaney, Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO<sub>3</sub> from micro-Raman scattering, *Phys. Rev. B* **83**, 020101 (2011).
- <sup>30</sup>A. A. Porporati, K. Tsuji, M. Valant, A. K. Axelsson and G. Pezzotti, Raman tensor elements for multiferroic BiFeO<sub>3</sub> with rhombohedral R3c symmetry, *J. Raman Spectrosc.* **41**, 84 (2010).
- <sup>31</sup>D. Varshney, P. Sharma, S. Satapathy and P. K. Gupta, Structural, electrical and magnetic properties of Bi<sub>0.825</sub>Pb<sub>0.175</sub>FeO<sub>3</sub>, and Bi<sub>0.725</sub>La<sub>0.1</sub>Pb<sub>0.175</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroics, *Mater. Res. Bull.* **49**, 345 (2014).
- <sup>32</sup>P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel and P. Ghosez, Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles, *Phys. Rev. B* **75**, 220102 (2007).
- <sup>33</sup>K. K. Mishra, V. Sivasubramanian, R. M. Sarguna, T. R. Ravindran and A. K. Arora, Raman scattering from La-substituted BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.* **184**, 2381 (2011).
- <sup>34</sup>D. S. Fu, H. Iwazaki, H. Suzuki and K. Ishikawa, Phonon mode behaviours of PbTiO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt/Si substrates, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 399 (2000).
- <sup>35</sup>X. X. Wang, H. L. W. Chan and C. L. Choy, Piezoelectric and dielectric properties of CeO<sub>2</sub>-added (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Solid State Commun.* **125**, 395 (2003).
- <sup>36</sup>S. Unruan, M. Unruan and R. Yimnirun, Temperature dependence of dielectric properties for BFO-BTO-BZT ceramics, *J. Met. Mater. Miner.* **28**, 83 (2018).
- <sup>37</sup>H. Zhang, W. Jo, K. Wang and K. G. Webber, Compositional dependence of dielectric and ferroelectric properties in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solutions, *Ceram. Int.* **40**, 4759 (2014).
- <sup>38</sup>N. Thongmee, R. Sumang, S. Pojprapai and T. Klaytae, Influence of BLT content on phase structure and electrical properties of (1-x) BT-xBLT ceramics, *J. Met. Mater. Miner.* **28**, 109 (2018).
- <sup>39</sup>T. Shi, L. Xie, L. Gu and J. Zhu, Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>, *Sci. Rep.* **5**, 8606 (2015).