

Thomas FOURGASSIE

Caractérisation et élaboration de matériaux ferroélectriques alternatifs sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique à haute température

Résumé en français :

Les condensateurs diélectriques sont largement utilisés en électronique de puissance grâce à leur rapidité de charge et de décharge. Leur principal défaut reste toutefois une capacité de stockage limitée par rapport à d'autres dispositifs. Face à la croissance des besoins énergétiques, il est essentiel de concevoir de nouveaux condensateurs capables de stocker plus d'énergie, y compris dans des conditions extrêmes. Cette thèse vise à développer des matériaux diélectriques pour la fabrication de condensateurs céramiques de type pérovskite oxydes, capables de stocker une grande quantité d'énergie et stables en température. Différents procédés de synthèse ont été explorés, notamment la voie citrate modifiée, encore peu étudiée. De plus, l'optimisation de ces procédés constitue un axe majeur du travail.

L'étude porte principalement sur le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), reconnu pour ses propriétés relaxeurs ferroélectriques jusqu'à 320 °C, mais dont la structure et le comportement restent un sujet de controverse. Nous abordons cette question en combinant des caractérisations structurales (diffraction X, Raman, diffraction électronique) et diélectriques (polarisation, impédance) sur une large gamme de températures, afin d'identifier précisément les transitions structurales et électriques. Pour améliorer les performances du BNT, deux systèmes de solutions solides ont été étudiés : $(1-x)\text{BNT}-x\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$, qui accroît la permittivité et donc la densité d'énergie stockée, et $(1-x)\text{BNT}-x\text{NaNbO}_3$ (NN), qui stabilise les propriétés en température. Le NaNbO_3 , connu pour son comportement antiferroélectrique, a également été analysé par diverses techniques pour mieux comprendre ses transitions.

Cette recherche apporte ainsi une contribution expérimentale à la compréhension des phénomènes de relaxeur ferroélectriques et d'antiferroélectricité, en croisant différentes méthodes de caractérisation pour clarifier des mécanismes encore mal définis.

Mots clés : structure, microstructure, propriétés électriques, polarisation

Summary :

Dielectric capacitors are widely used in power electronics due to their fast charge and discharge capabilities. However, their main drawback remains a limited storage capacity compared to other devices. In response to the growing energy demands, it is essential to design new capacitors capable of storing more energy, even under extreme conditions. This thesis aims to develop dielectric materials for the fabrication of ceramic capacitors based on perovskite oxides, capable of storing large amounts of energy while maintaining thermal stability. Various synthesis processes have been explored, including the modified citrate route, which remains relatively understudied. Furthermore, optimizing these processes is a major focus of this work.

The study mainly focuses on the compound $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), known for its relaxor ferroelectric properties up to 320 °C, although its structure and behavior remain subjects of controversy. This issue is addressed by combining structural (X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electron diffraction) and dielectric (polarization, impedance) characterizations over a wide temperature range, in order to precisely identify structural and electrical transitions. To enhance BNT performance, two solid solution systems were investigated: $(1-x)\text{BNT}-x\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$, which increases permittivity and thus the energy storage density, and $(1-x)\text{BNT}-x\text{NaNbO}_3$ (NN), which stabilizes the temperature-dependent properties. NaNbO_3 , known for its antiferroelectric behavior, was also analyzed using different methods to gain deeper insight into its structural transitions.

This research thus provides an experimental contribution to the understanding of relaxor ferroelectric and antiferroelectric phenomena by combining various characterization techniques to clarify mechanisms that remain poorly understood.

Keywords : structure, microstructure, electric properties, polarization