

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Et de la Recherche Scientifique

**Université Frères Mentouri Constantine 1**

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

N° d'ordre : 144/Ds/2017

Série : 18/Phy/2017

**Thèse**

**Pour obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences**

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Céramique**

**THEME**

**Etude des céramiques diélectriques du type  $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$**

**Influence de différentes additions**

**Par :**

Mr BEZZI Tarek

Soutenu le: 3/07/2017

**Devant le jury :**

**Présidente : Z.OUILI Prof. Université frères Mentouri Constantine 1**

**Rapporteur : S.E.BARAMA Prof. Université frères Mentouri Constantine 1**

**Examineurs :**

**M. T. SOULTANI Prof. Université BISKRA**

**F. BOUZERARA M.C.A Université JIJEL**

# « Remerciements »

*Je remercie tout d'abord le tout puissant qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire de céramiques de l'université Frères Mentouri Constantine 1. Je voudrais remercier tous ceux qui, par leurs conseils, par leurs compétences ou tout simplement par leurs valeurs humaines, ont contribué à son bon déroulement.*

*Mes remerciements, tout d'abord, à mon directeur de thèse, Mr. **S. E. BARAMA**, professeur au département de Physique, Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 pour m'avoir accueilli, conseillé et encouragé tout au long de ce travail.*

*Mes plus vifs remerciement également à Monsieur **Z.OUILI**, professeur au département de Physique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*Je remercie également Messieurs **M. T. SOULTANI** professeur au département de physique à l'université de Biskra et **F. BOUZERARA** maître de conférence classe A au département de physique, Université de Jijel, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire de céramiques qui m'ont accueilli au sein de leur groupe et particulièrement S. Nadjah et L. Chtibi, pour les discussions et les idées que nous avons partagées sur le thème de notre travail.*

*L'occasion m'est enfin offerte pour exprimer mes plus sincères remerciements à toute ma famille, surtout ; ma femme, mes filles, mes frères et mes amis B. Boudaira, T. Adel et B. Hamza pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leur soutien sans conditions et dans toutes les circonstances et les moments les plus difficiles. Merci enfin, à tous mes collègues et amis présents ou absents.*

# Sommaire

Introduction générale..... 1

## **Chapitre I: Généralités sur les céramiques diélectriques**

Introduction..... 3

I-1 Définitions..... 3

I.1.1 diélectrique..... 3

I.1.2 isolant..... 3

I.1.3 céramique..... 4

I-2 Classification des matériaux diélectriques..... 4

I-2-1 Les matériaux paraélectriques..... 4

I-2-2 Matériaux piézoélectriques:..... 5

I-2-3 matériaux pyroélectriques..... 5

I-2-4 Matériaux ferroélectriques..... 5

1-3 Propriétés physiques associées aux diélectriques..... 6

I-3.1 Mécanisme fondamentaux de polarisation..... 6

a) La polarisation électronique..... 7

b) La polarisation ionique..... 7

c) La polarisation par orientation..... 8

d) La polarisation par charges d'espace..... 8

1-3-2 Polarisation..... 9

I-3-3 Susceptibilité diélectrique .....	9
I-3-4 Constants diélectriques.....	9
I-3-5 Perte diélectrique.....	9
I-3-6 Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique.....	12
I-3-7 Coefficient de perte diélectrique.....	13
I-3-8 Permittivité complexe.....	13
I-3-9 Conductivité électrique.....	14
I-3-10 Relaxations, résonances.....	14
I-4 Mesure expérimentale de la permittivité et de l'angle de perte.....	15
A- Mesure en courant continue.....	15
B- Mesure en courant alternatif.....	16
I-5 Variation de la permittivité relative en fonction du temps (Vieillessement diélectrique) .....	17
I-6 La ferroélectricité et le cycle d'hystérésis.....	18
I-7 Domaine ferroélectriques.....	21
I-8 La structure pérovskite.....	21
I-8-1 Méthodes de préparation des pérovskites.....	24
I-8-1-A- Synthèse par réaction à l'état solide.....	24
I-8-1-B- Synthèse par voie humide (solution).....	26
I-9 Le titanate de baryum : BaTiO <sub>3</sub> .....	28
I-10 Changements de phases dans un cristal BaTiO <sub>3</sub> .....	31
I-11 Influence des additions sur les températures de transformation.....	32
I-12 Le matériau pérovskite CaTiO <sub>3</sub> .....	33

## **Chapitre II: L'effet des additions sur les céramiques BaTiO<sub>3</sub>**

Introduction.....	38
II-1 Le diagramme d'équilibre BaTiO <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub> .....	39
II-2 Effet de différentes additions sur les propriétés de la céramique BT.....	40
II-1-2 Effet de CaO et ZrO <sub>2</sub> sur les propriétés de la céramique BCT.....	40
II-2-2 Effets d'une addition simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la céramique BaTiO <sub>3</sub> .....	44
II-2-3 Effet de MgO sur les propriétés de la céramique BaTiO <sub>3</sub> +x% mole Sb.....	45
II-2-4 Effet de CT sur les propriétés de la céramique BT.....	46
II-3 Effet de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur les propriétés de la céramique BCT.....	47
II-4 Effet de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur les Nanotubes de titanate de BT.....	48
II-5. Synthèse hydrothermale de BaTiO <sub>3</sub> .....	49

## **Chapitre III: Méthodes expérimentales**

Introduction.....	51
III-1 La méthode par réaction à l'état solide.....	52
III-1-1- Les caractéristiques physiques des matières premières.....	52
III-1-1-2-Poudres utilisée.....	52
III-1-1-2-Principales caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> ).....	52
III-1-1-3 Oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	54
III-1-1-4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
III-1-2- Préparation de la céramique CaTiO <sub>3</sub> .....	55

III-1-2-1 Calcination.....	56
III-1-3- Procédé d'élaboration des échantillons.....	57
III-1-3-1- Préparation de la céramique $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3$ .....	57
III-1-3-2- Préparation des mélanges $(1-y) [(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3] + y \text{B}_2\text{O}_3$ .....	57
III-1-4 Appareillage utilisé.....	57
III-1-5 Mesure de la densité relative.....	62
III-1-6 Préparation des échantillons pour les observations microscopiques.....	62
III-1-7 Mesures diélectriques.....	63
III-2 Synthèse par voie humide (La méthode hydrothermale).....	64
III-2-1 Les matières premières utilisées.....	65
III-2-1-1 La matière première Ti.....	65
III-2-1-2 l'hydroxyde de baryum.....	66
III-2-1-3 Triple chlorure de fer.....	66
III-2-1-4 Chlorure de Magnésium.....	66
III-2-2 Procédé d'élaboration des échantillons.....	67

**Chapitre IV: Résultats et discussions**

IV- 1 Préparation des échantillons par la méthode de réaction solide.....	70
IV- 1-1 Préparation de la poudre $\text{CaTiO}_3$ .....	70
IV-2 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) .....	70
IV-2-1 Influence des additions en $\text{B}_2\text{O}_3$ sur la microstructure des échantillons frittés à	

1200°C et 1250°C durant 03 h.....	72
IV-2-1-1 les comprimés (1-y) (0.7 BaTiO <sub>3</sub> +0.3 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
IV-2-1-2 les comprimés (1-y)(0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
IV-2-2 Influence des additions en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur les phases formées dans les échantillons à 1300°C et 1350°C durant 03h.....	85
IV-2-2-1 les comprimés (1-y) (0.7 BaTiO <sub>3</sub> +0.3 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
IV-2-2-2 les comprimés (1-y) (0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
Conclusion sur l'étude par diffraction des rayons X.....	91
IV-3 Analyses par Infrarouge.....	92
IV-3-1 les comprimés (1-y)(0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> frittés durant 3 heure.	92
IV-3 Etude de la densité des comprimés ((1-x)BaTiO <sub>3</sub> -xCaTiO <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) frittés durant 3 heures.....	97
IV-3.1 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés (1-y) (0.7 BaTiO <sub>3</sub> +0.3 CaTiO <sub>3</sub> )+ yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	98
IV-3.2 Influence des additions en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur la densité des comprimés (1-y) (0.7 BaTiO <sub>3</sub> +0.3 CaTiO <sub>3</sub> ) +yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	99
IV-3.3 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) +yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	100
IV-3.4 Influence des additions en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur la densité des comprimés (1-y) (0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) +y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	101
IV-4 Analyses par MEB des comprimés (1-y) (0.3 BaTiO <sub>3</sub> +0.7 CaTiO <sub>3</sub> ) + yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> frittés durant 3 heures.....	102
IV-5 Analyses par EDS des comprimés 0.3BCT frittés durant 3 heures.....	104

IV-6 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT+y % B2O3.....	106
IV-6-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3CT+y % B2O3 frittés à 1200°C .....	106
IV-6-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B2O3 frittés à 1250°C.....	110
IV-6-3 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B2O3 frittés à 1300 et à 1350°C respectivement.....	113
IV-7 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.3BT+0.7CT+y % B2O3.....	117
IV-7-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B2O3 frittés à 1200°C et 1250°C.....	117
IV-7-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B2O3 frittés à 1300°C et 1350°C.....	123
IV-8 Synthèse par voie humide (La méthode hydrothermale).....	127
IV-8-1 Caractérisation structurale de Ti métallique.....	127
IV-8-2 Préparation de BaTiO <sub>3</sub> par synthèse hydrothermale.....	127
IV-8-2-1 Analyse par DRX.....	127
IV-8-2-2 Analyse par Raman.....	128
IV-9 Préparation de BaTiO <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub> par synthèse hydrothermale.....	128
IV-9-1 Analyse par Raman.....	128
IV-9-2 Analyse XPS.....	129
IV-10 Préparation de Fe- BCT par synthèse hydrothermale.....	131
IV-10-1 Analyse par Raman de Fe-BCT.....	131

Conclusion générale.....	134
Références bibliographiques.....	136

# Introduction générale

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ , sont utilisés dans plusieurs domaines de la technologie et notamment dans l'industrie de la microélectronique. Leur permittivité diélectrique très élevée a en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs.

La course à la miniaturisation des composants électroniques a naturellement conduit à un essor des techniques de synthèse des matériaux ferroélectriques avec différentes additions. Cet essor s'est nettement accéléré depuis quelques années,

Des substitutions ioniques appropriées permettent de moduler aussi bien les propriétés structurales et mécaniques que les propriétés diélectriques des matériaux élaborés.

Des études précédentes ont montré que le dopage de titanate de baryum avec différents oxydes modifie d'une façon notable ses propriétés diélectriques. Des variations très importantes du constant diélectrique par rapport à celle du  $\text{BaTiO}_3$  non-dopé ont été ainsi obtenues. Par ailleurs, différentes études ont montré que la céramique  $\text{CaTiO}_3$  est un dépresseur efficace des céramiques  $\text{BaTiO}_3$ , qui fait diminuer de façon significative les pertes diélectriques ainsi que la dépendance en température de la constante diélectrique mais possède un effet assez faible sur le point de curie d'où la nécessité des additions pour moduler ces caractéristiques.

Dans ce travail, nous avons essayé de préparer des matériaux diélectriques non linéaires à base de  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  à partir des poudres  $\text{BaTiO}_3$  (du type commercial) et  $\text{CaTiO}_3$  (préparée au laboratoire) et d'étudier leurs propriétés structurales et diélectriques. De plus, nous nous sommes proposés d'étudier les effets de la température de frittage et d'additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur les propriétés structurales et diélectriques de ces matériaux.

D'un autre côté nous avons préparé le composé  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  par la synthèse hydrothermale et étudié sa structure avec et sans addition de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Cette thèse est divisée en **quatre chapitres** ;

- Dans *le premier chapitre*, nous faisons un rappel théorique sur les propriétés diélectriques des céramiques.
- Dans *le deuxième Chapitre*, nous présentons une étude bibliographique sur les céramiques  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  et sur l'influence de différents éléments d'addition sur les propriétés de ces matériaux.

- Dans *le troisième chapitre*, nous exposons les matériaux utilisés, la méthode de préparation ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette investigation.
- Enfin, dans *le quatrième chapitre*, nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.
- Cette thèse sera terminée par *une conclusion générale*.

# *Généralités sur les céramiques diélectriques*

## **INTRODUCTION :**

Malgré que les caractéristique diélectrique des matériaux soient déjà connu depuis longtemps, la recherche dans ce domaine n'a cessé de développer et d'innover des applications dans différents secteurs techniques tels que les télécommunications et l'informatique (résonateurs, condensateurs, mémoires), ou dans des applications diverses comme les capteurs, les actuateurs ou les émetteurs à ultrasons. Outre leurs applications dans le domaine de l'électronique (condensateur haute performance, isolant). Leurs propriétés piézoélectriques ont permit leur utilisations dans la conception de détecteur de choc et d'accélération, de sonar, ou bien de haut-parleur. De plus, leurs propriétés pyroélectriques a été employé dans la fabrication de détecteur d'incendie ainsi que dans l'imagerie infrarouge. Enfin leur applications en optique a permit de faire grandement progressé cette dernière citant : la fabrication de fibre optique, l'utilisation de matériaux biréfringents ;...etc.

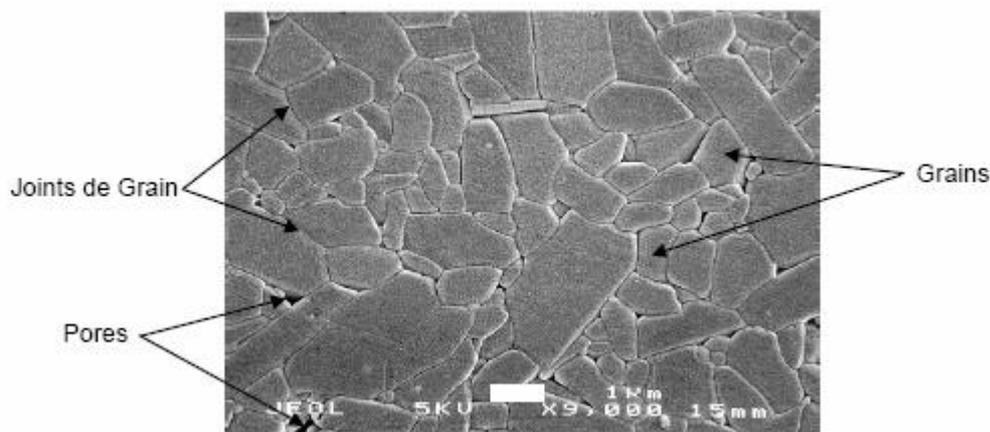
Ce chapitre sera dédié aux propriétés diélectriques de base des céramiques diélectrique, ainsi qu'aux définitions des grandeurs physiques qui caractérisent ces propriétés.

## **I-1 Définitions.**

**-I.1.1 diélectrique** : Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolant électrique) [1].

**-I.1.2 isolant** : substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

-I.1.3 **céramique** : Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) 1 comme illustré en figure. I. 1.



**Figure.I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.**

## **I-2 Classification des matériaux diélectriques:**

Les diélectriques son classées généralement en trois classes [2]:

### ➤ **I-2-1 Les matériaux paraélectriques :**

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques. D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie

particulière. En effet l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectriques, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux  
Tableau. I.1 [3].

Propriétés optiques	Système cristallin	Classe de symétrie				
		centro-symétrique		Non centrosymétrique		
		non piézoélectrique		piézoélectrique		
				non polaire	polaire/pyroélectrique	
biaxe	triclinique	-1				1
	monoclinique	2/m				2 m
	orthorhombique	mmm			222	mm2
uniaxe	quadratique	4/m	4/mmm		-4 422 - 42m	4 4mm
	trigonal	-3	-3/m		32	3 3m
	hexagonal	6/m	6/mmm		-6 -6m2 622	6 6mm
isotrope	cubique	m3	m3m	432	23 -43m	

Tableau I.1 propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle

➤ **I-2-2 Matériaux piézoélectriques:**

Ce sont des matériaux qui ne possèdent pas un centre de symétrie, il est possible d'induire au sein de ses matériaux une polarisation sous l'effet d'une contrainte et inversement. Parmi les 32 groupes de symétrie ponctuelle, il y a 20 groupes piézoélectriques.

➤ **I-2-3 matériaux pyroélectriques :**

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroelectriques.

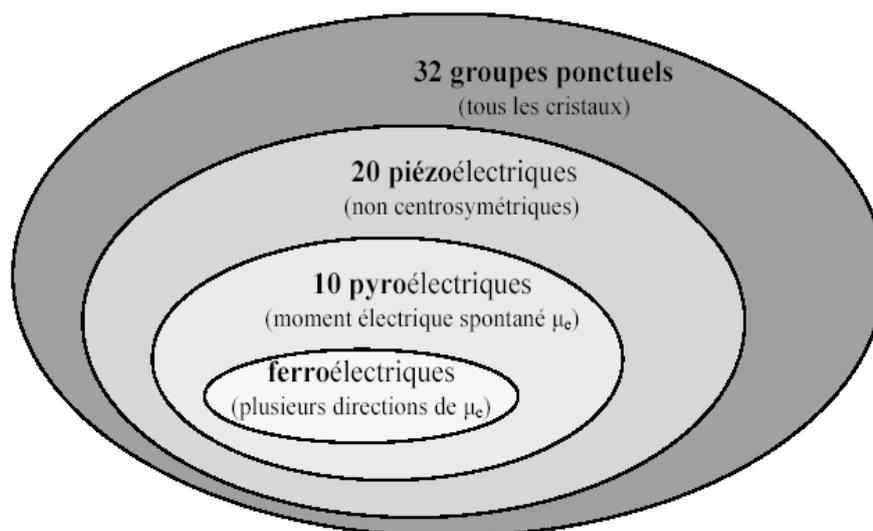


Figure I-2: classes des matériaux cristallins [2]

➤ **I-2-4 Matériaux ferroélectriques:**

Ces matériaux possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique, ces matériaux constituent un sous groupe des matériaux pyroélectriques (Fig. I.2).

### I-3-Propriétés physiques associées aux diélectriques

➤ **I-3.1 Mécanisme fondamentaux de polarisation:**

A l'échelle macroscopique, tout volume de matière est électriquement neutre: il y a compensation exacte entre charges positives (noyaux) et charges négatives (électrons). A l'échelle microscopique, il peut exister des molécules ou des groupements d'atomes dans les solides pour lesquels les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Globalement cette entité porte une charge électrique nulle, mais elle présente un moment dipolaire appelé moment permanent.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires,

de par leur nature réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique extérieur de fréquence variable. De manière générale, La polarisation totale d'un diélectrique résulte de la contribution de divers mécanismes: polarisation électronique ( $P_e$ ), polarisation ionique ( $P_i$ ), polarisation dipolaire ( $P_d$ ), polarisation surfacique ( $P_s$ ),..., etc.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_d + \mathbf{P}_s + \dots$$

**a) La polarisation électronique.**

La polarisation électronique est due à la déformation des nuages électroniques des atomes sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Sous l'action du champ appliqué le noyau des atomes et le centre de gravité des électrons se déplacent en sens inverse, permettant d'assimiler chaque atome à un petit dipôle. La polarisation correspondante est cependant très faible; les déplacements restant très faible. Ce mécanisme s'établit en un temps très court et devient assez important dans le domaine des fréquences optiques ( $\approx 10^{15}$  Hz). Raison pour la quelle elle est appelée polarisation optique.

**b) La polarisation ionique.**

La polarisation ionique correspond au même phénomène intéressant cette fois ci des ions. Les ions étant plus gros et donc moins mobiles dans le solide que les électrons, cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses ( $\approx 10^{13}$  Hz). En ce qui concerne les contributions électroniques et ioniques, les charges se comportent comme des oscillateurs harmoniques. En effet, après suppression du champ, les charges rejoignent leurs positions d'équilibre en effectuant des oscillations dont l'amplitude est fonction des forces d'amortissement du milieu. La dispersion diélectrique qui résulte de ces deux mécanismes de polarisation est alors une courbe de résonance.

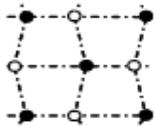
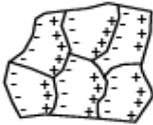
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
$10^{-10}$ à $10^{-13}$ s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
$10^{-9}$ à $10^{-3}$ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
$10^{-5}$ à $10^{+3}$ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Tableau I. 3: Les différents types de polarisation [1].

**c) La polarisation par orientation.**

En l'absence d'un champ électrique, les dipôles du milieu sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement au champ. Il en résulte un moment dipolaire global non nul. Ce type de mécanisme de polarisation se manifeste à basses fréquences  $\leq 10^8$  Hz.

**d) La polarisation par charges d'espace.**

La polarisation par charges d'espace n'est pas intrinsèque à tout matériau. Elle n'intervient que lorsqu'une contamination ou des irrégularités de la céramique (polycristalline

par définition) engendrent des charges d'espace partiellement mobiles sous l'effet d'un champ électrique. Ce type de polarisation apparaît comme pour la polarisation d'orientation à des fréquences inférieures à  $10^9$  Hz. [3,4]

**I-3-2 Polarisation:**

La polarisation  $\vec{P}$  est par définition, le moment dipolaire par unité de volume, elle est donnée par la relation :

$$\vec{P} = 1/V \sum q_n \vec{r}_n \dots\dots\dots (I-1)$$

Avec:

- $V$ : volume de la maille
- $q_n$  : la n<sup>me</sup> charge de la maille cristalline
- $r_n$ : position de la n<sup>ime</sup> charge

**I-3-3 Susceptibilité diélectrique :**

La susceptibilité diélectrique  $\chi$  d'un matériau traduit la facilité avec laquelle on peut polariser ce matériau. Elle relie le champ électrique macroscopique à l'intérieur d'un matériau à la polarisation par la relation:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \dots\dots\dots (I-2)$$

$\epsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide

$\chi$  : susceptibilité diélectrique.

Dans le cas général, pour un matériau diélectrique anisotrope, la susceptibilité diélectrique est un tenseur  $\chi_{ij}$  de rang 2

**I-3-4 Constants diélectriques :**

Le constant diélectrique ( $\epsilon$ ) d'un matériau traduit la capacité de stockage des charges électriques à l'intérieur de ce matériau.

La capacité d'un condensateur plan vide est donnée par la relation :

$$C_0 = \epsilon_0 S/e \dots\dots\dots (I-3)$$

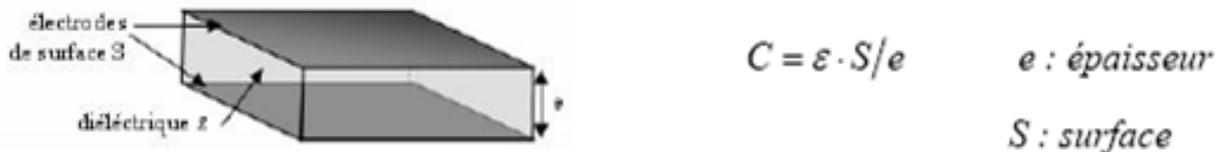
$\epsilon_0$ : constante diélectrique du vide

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur (**Fig. 1.2**) sa capacité devient :

$$C = \epsilon S/e \dots\dots\dots (I-4)$$

$\epsilon$  : constante diélectrique du matériau.

D'après cette expression, on remarque que le pouvoir de stockage des charges d'un condensateur plan dépend de deux facteurs. D'abord, un facteur géométrique (S/e) qui influe directement sur le champs électrique entre les deux armatures et un facteur physique ( $\epsilon$ ) qui est lié à la nature du milieu.



**Figure I-4 : Schéma d'un condensateur plan contenant un diélectrique [5]**

La permittivité diélectrique relative du milieu diélectrique est définie par :

$$\epsilon_r = c/c_0 = \epsilon/\epsilon_0 \dots\dots\dots (I-5)$$

**I-3-5 Perte diélectrique:**

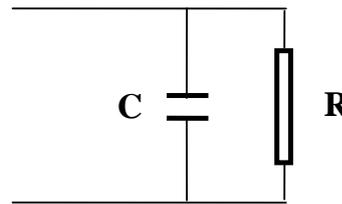
Dans un condensateur rempli d'un diélectrique parfait, le courant alternatif est en quadrature avance par rapport à la tension alternative appliquée entre les deux armatures, étant donné que le courant dans ce cas ne traverse pas, en réalité, le condensateur mais s'établit à l'extérieur du condensateur, suite à un phénomène de charge et de décharge. Dans le cas d'un condensateur rempli d'un diélectrique réel, il y'a une partie du courant qui

traverse le condensateur. Cette partie du courant dépend bien sûr de la résistivité du diélectrique, c'est la raison pour laquelle on l'appelle le courant résistif. Le courant total qui s'établit à l'extérieur du condensateur sera donc la somme de deux courants ; un courant qui ne traverse jamais le condensateur ; c'est le courant capacitif et le courant qui traverse le condensateur c'est le courant résistif. On peut, donc, représenter (du moins en première approximation) un condensateur réel par une capacité pure en parallèle avec une résistance égale à la résistance du condensateur (**Fig. I-5**). L'impédance équivalente du circuit est donnée dans ces conditions par :

$$1/Z = 1/R + jC\omega$$

Le courant qui s'établit dans le circuit sera, donc, en avance de phase par rapport à la tension appliquée d'un angle  $\varphi < \pi/2$  donné par :

$$\text{tg } \varphi = RC\omega$$



**Figure I-5 : circuit équivalent  
D'un condensateur réel**

Néanmoins, on a pris, pour des raisons de commodité, l'habitude d'introduire dans les calculs l'angle complémentaire de  $\varphi$  qu'on appelle angle de perte ( $\delta = \pi/2 - \varphi$ ) et dont la tangente est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant (**Fig. I-6**).

$$\text{tg } \delta = I_r/I_c \dots\dots\dots (\text{I-6})$$

$$\text{tg } \delta = 1/RC\omega$$

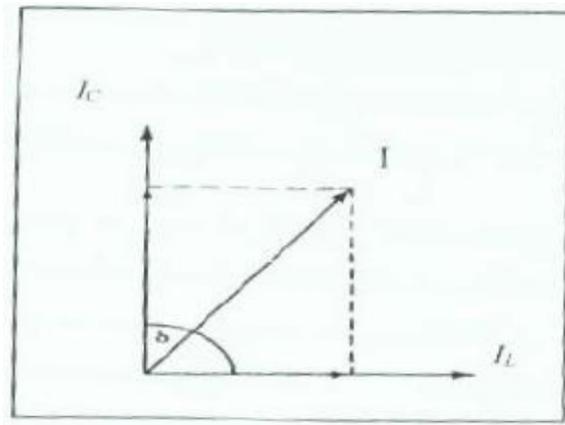


Figure I-6: Angle de perte correspondant à un condensateur réel

Par ailleurs, pour un condensateur plan, nous avons  $R = \rho e/S$  ( où  $\rho$  représente la résistivité du milieu diélectrique) et  $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / e$ , donc on trouve :

$$I/\rho = \sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \operatorname{tg} \delta \quad (\text{I-7})$$

Cette relation montre que l'angle  $\delta$  est lié à la conductivité du diélectrique, donc, plus il est important plus les pertes seront importantes.

### I-3-6 Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique:

La puissance dissipée par effet joule et par unité de volume dans un diélectrique est donnée par :

$$P = U \cdot I / V$$

**U**: Tension maximale appliquée aux bornes du diélectrique

**I**: le courant résistif qui traverse le condensateur. V le volume du diélectrique

$$P = U \cdot I / S \cdot e = (U/e) \cdot (I/S)$$

( $E = U/e$ ) représente le champs électrique à l'intérieur du diélectrique et ( $j = I/S$ ) la densité du courant, donc on trouve que :

$$P = jE = \sigma E^2$$

Soit en remplaçant  $\sigma$  par son expression (1.7) :

$$P = E^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r \operatorname{tg}(\delta) \dots\dots\dots \text{(I-8)}$$

**I-3-7 Coefficient de perte diélectrique :**

Le coefficient de perte diélectrique est défini comme étant le produit de la permittivité relative par le facteur de perte  $\operatorname{tg}(\delta)$ .

$$K = \epsilon_r \operatorname{tg}(\delta)$$

**I-3-8 Permittivité complexe:**

Dans la notation complexe, la permittivité d'un diélectrique est donnée par la relation:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \dots\dots\dots \text{(I-9)}$$

$\epsilon'$  : partie réel de la permittivité

$\epsilon''$  : partie imaginaire de la permittivité

Lorsqu'on applique une tension complexe  $U^* = U_0 e^{i\omega t}$  au borne d'un diélectrique, le courant qui le traverse est donnée par :

$$I^* = C^* dU / dt = i \omega U_0 e^{i\omega t} C^* = i \omega U^* C^*$$

en substituant  $C^* = \epsilon^* C$  dans l'expression de  $I^*$  on obtient :

$$I^* = \epsilon'' \omega U^* C_0 + i \epsilon' \omega U^* C_0 \dots\dots\dots \text{(I-10)}$$

On remarque, à partir de cette expression, que le courant à deux composantes :

- une composante en phase avec la tension; c'est la composante résistive du courant

$$I_r = U^* \epsilon'' \omega C_0 \dots\dots\dots \text{(I-11)}$$

- une composante en quadrature avance par rapport à la tension; c'est la composante capacitive du courant:

$$I_c = U^* \epsilon' \omega C_0 \dots\dots\dots \text{(I-12)}$$

L'angle de perte diélectrique est donné alors par :

$$\operatorname{tg}(\delta) = I_r / I_c = \epsilon'' / \epsilon' \dots\dots\dots \text{(I-13)}$$

D'où l'on tire que :

$$\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg}(\delta)$$

qui représente en fait le coefficient de perte

**I-3-9 Conductivité électrique:**

En utilisant l'expression (1-7) on trouve donc :

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon' \operatorname{tg}(\delta) = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (\text{I-17})$$

**I-3-10 Relaxations, résonances :**

Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. En particulier les variations de la permittivité complexe avec la fréquence (Figure. I.4)

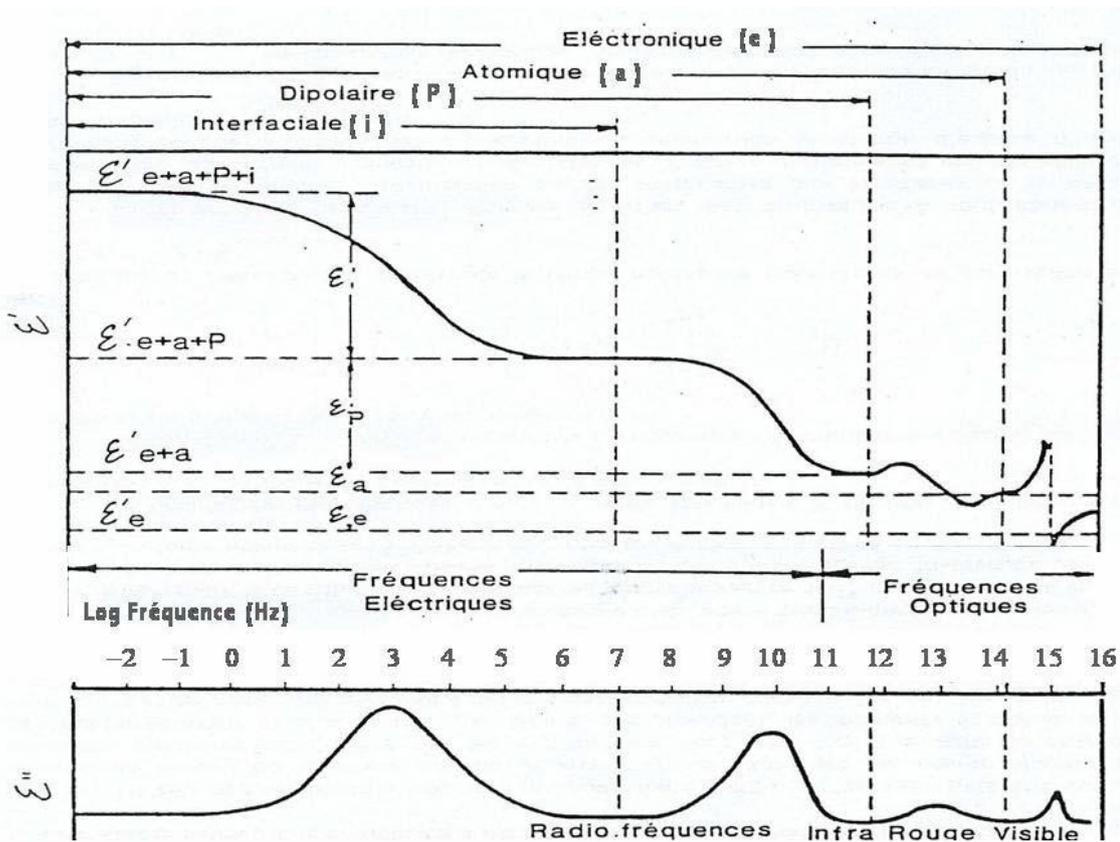


Figure. I.7: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de Polarisation d'après [3], [12]. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une Dissipation d'énergie (celle qui permet aux particules de s'orienter).

Dans le cas des  $P_e$  et  $P_i$ , les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances.

Par contre dans les deux processus de polarisation  $P_d$  et  $P_s$ , les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux.

Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

**I-4 Mesure expérimentale de la permittivité et de l'angle de perte [6] :**

Les méthodes de mesures de la permittivité sont diverses et dépendent de la gamme de fréquence utilisée. En général, la mesure de la permittivité relative s'effectue par la mesure de la variation de la capacité d'un condensateur lorsque on introduit un diélectrique entre ces armatures.

**A- Mesure en courant continu:**

On mesure la constante de temps de décharge d'un condensateur à travers une résistance connue, avec et sans diélectrique.

Soit  $C_0$  la capacité d'un condensateur à air chargé sous la tension  $V_0$ , on le connecte à l'instant  $t_0$  à une résistance élevée  $R$ , à l'instant  $t_1$  la tension résiduelle  $V_1$  est mesurée à l'aide d'un voltmètre de très haute impédance.

On en déduit une valeur expérimentale de la constante de temps  $\tau_0$  soit:

$$\tau = (t_1 - t_0) / \ln(V_0 / V_1) \dots\dots\dots (I-18)$$

Puis on mesure la nouvelle constante de temps  $\tau$  lorsqu'on introduit le diélectrique, Sachant que  $\tau_0 = R C_0$  et que  $\tau = R C$ , Le rapport  $\tau / \tau_0$  est égale à la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) :

$$\epsilon_r = \tau / \tau_0 = R C / R C_0 = \epsilon / \epsilon_0$$

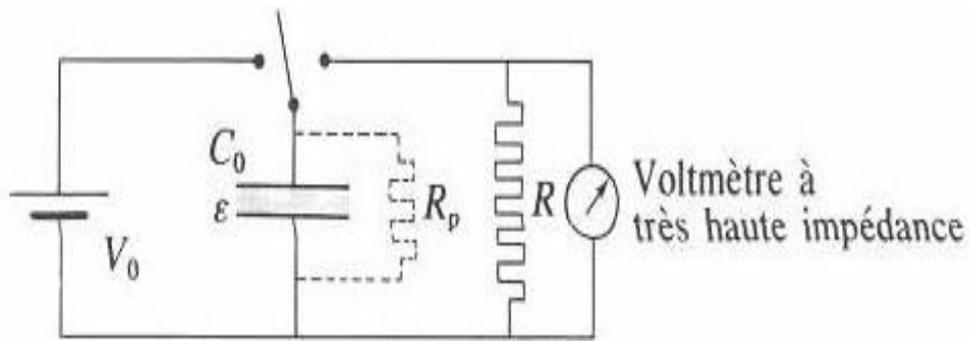


Figure I-8 : Mesure de la permittivité relative en courant continu [6]

En réalité le diélectrique n'est pas parfait, il possède une résistance finie, qu' on peut schématiser ces fuites par une résistance Rp connectée en parallèle avec le condensateur de capacité C, dans ce cas la constante de temps s'exprime par :

$$\tau = C \cdot R R_p / (R + R_p) \dots\dots\dots (I-19)$$

Pour déterminer Rp, on connecte en parallèle, avec le condensateur étudié, un condensateur étalon à air de capacité C' connue, la constante de temps sera donnée dans ce cas par:

$$\tau' = (C' + C) R R_p / R + R_p \dots\dots\dots (I-20)$$

On mesure expérimentalement τ' puis on en déduit Rp.

**B- Mesure en courant alternatif :**

Dans le domaine des les fréquences comprises entre 10<sup>2</sup> et 10<sup>7</sup> Hz, on utilise le pont de Schering (Fig.I-6). Le condensateur de capacité C inconnue possède des pertes dynamiques que l'on peut schématiser par une petite résistance r placé en série. On réalise l'équilibre du pont avec puis sans diélectrique, sachant que R<sub>1</sub>= R<sub>2</sub> à l'équilibre du pont on à : C = C<sub>3</sub> et r = R<sub>1</sub> C<sub>2</sub>/ C<sub>3</sub>. On déduit ε' et ε'', de plus le condensateur de capacité C<sub>2</sub> peut être graduée directement en : tg (δ) = ε' / ε''.

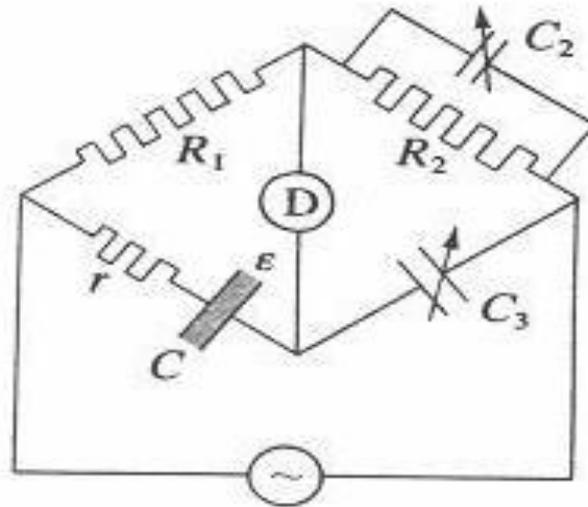


Figure I-9: Pont de Schering utilisé en courant alternatif [6]

**I-5 Variation de la permittivité relative en fonction du temps (Vieillessement Diélectrique) :**

Il y a plusieurs facteurs qui influent sur le vieillissement d'un diélectrique tels que: la taille des grains, les pores, les joints de grains, les phases secondaires, les domaines ferroélectriques et leurs orientation, si bien que, la permittivité relative varie, généralement, en fonction du temps suivant la loi empirique [7]:

$$\epsilon_r(t) = \epsilon_r(t_0) - m \log(t) \dots\dots\dots (I-21)$$

Avec:

$\epsilon_r(t)$ : permittivité relative à l'instant t.  $\epsilon_r(t_0)$ : Permittivité relative à l'instant  $t_0$

m : constante qui caractérise le matériau diélectrique.

D'après la relation (I-21), on remarque que la permittivité relative diminue généralement en fonction du temps suivant une loi logarithmique [8].

### I-6 La ferroélectricité et le cycle d'hystérésis:

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique moyen non nul même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un cristal est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives (**Fig. I.9 a**). La courbe de polarisation du matériau (variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué) présente alors un cycle d'hystérésis, signature de l'état ferroélectrique (**Fig. I.10. a**). La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée point de curie, par analogie au ferromagnétisme. Au dessus de cette température, le matériau ne possède plus de polarisation spontanée, il est dans l'état paraélectrique. L'évolution de la polarisation est alors linéaire avec le champ électrique appliqué (**Fig. I.10.b**). Le constant diélectrique au dessus de la température de de curie ( $T_0$ ) obéit à la loi de Curie-Weiss:

$$\varepsilon(T) = c(T) / ( T - T_0 ) \dots\dots\dots (I-28)$$

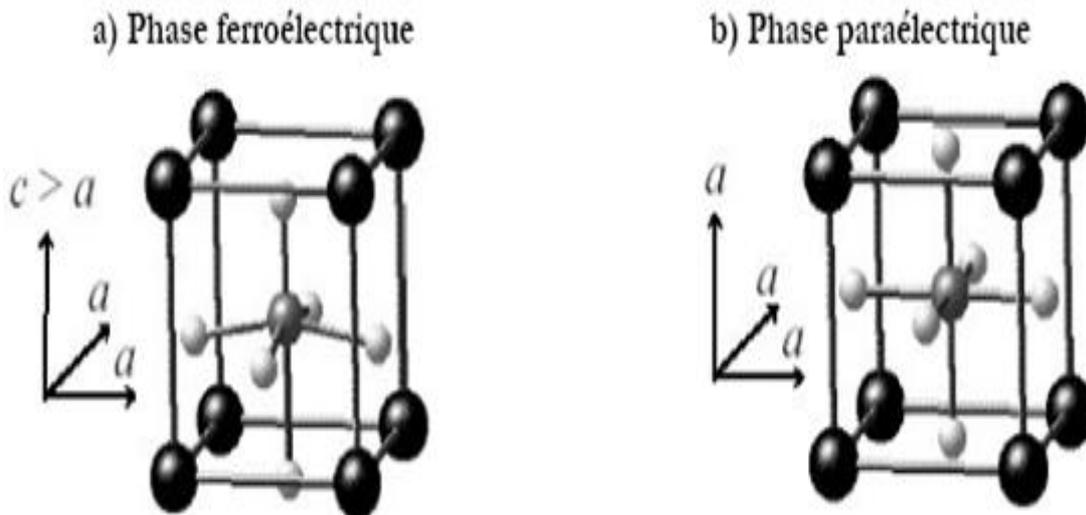
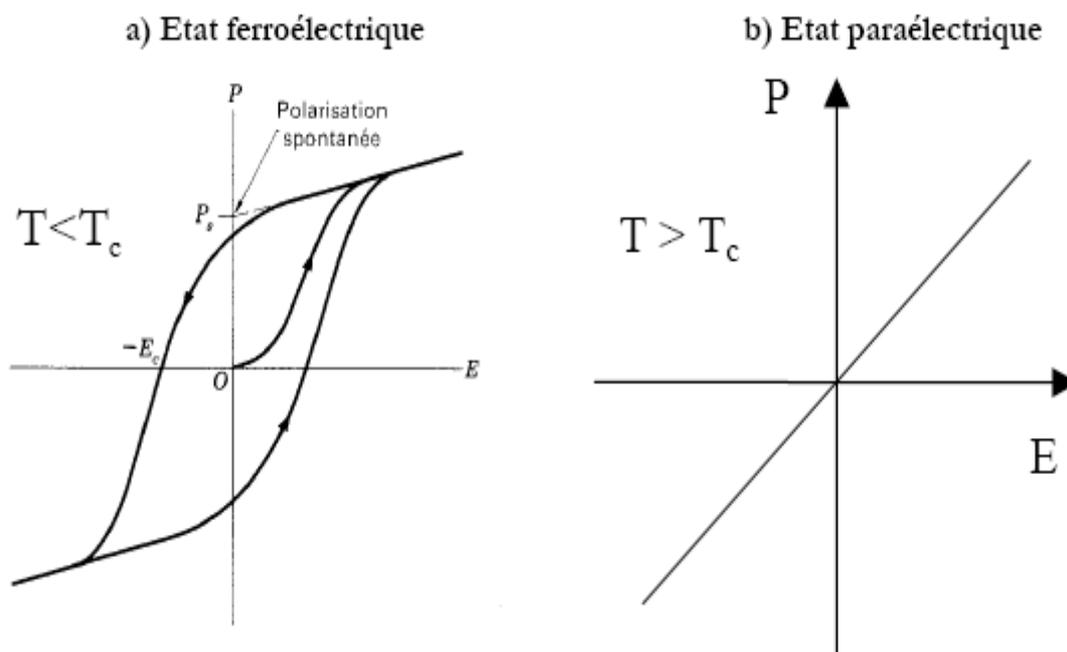


Figure I-9: Maille pérovskite: a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique.



**Figure I. 10: Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un Matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état paraélectrique [2].**

L'origine du comportement ferroélectrique n'est pas encore totalement élucidée. Par exemple, le fait que des matériaux de même structure mais chimiquement différents, tels que  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , présentent des comportements ferroélectriques très différents n'est pas complètement compris. La grande sensibilité des matériaux ferroélectriques à la composition chimique, aux défauts, aux conditions électriques aux joints de grains et à la pression provient de la compétition entre les forces coulombiennes à longue distance (qui favorisent l'état ferroélectrique) et les forces répulsives à courte distance (qui favorisent la structure cubique non polaire). Par exemple, pour les deux pérovskites ferroélectriques  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ , il a été démontré que l'hybridation entre l'état électronique 3d du titane et l'état 2p de l'oxygène est essentielle pour la ferroélectricité [9]. Ces deux matériaux ont néanmoins des comportements ferroélectriques différents : dans le cas du  $\text{PbTiO}_3$ , les états du plomb et de l'oxygène s'hybrident, ce qui crée une forte contrainte qui stabilise la phase quadratique (orthorhombique) alors que dans le cas du titanate de baryum, la liaison baryum-oxygène est complètement ionique, favorisant une structure tétragonale. La ferroélectricité est généralement définie dans un intervalle de températures dont la borne supérieure correspond au point de curie ( $T_C$ ). En fonction des matériaux choisis, on peut trouver des points de curie

variant de quelques centaines de degrés. Les températures de curie des composés ferroélectriques les plus courants sont répertoriées dans le tableau I-3.

La figure I.9 représente la variation de la constante diélectrique dans le cas du BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique [10]. Il est importants de noter que dans les ferroélectriques classiques, l'évolution de la permittivité relative avec la température ne dépend pas généralement de la fréquence du champ électrique appliqué du moins dans la gamme [10<sup>2</sup>-10<sup>6</sup>Hz].

Composés	Température de Curie (K)
K Ta O <sub>3</sub>	3
Sr Ti O <sub>3</sub>	110
Ba Ti O <sub>3</sub>	403
K Nb O <sub>3</sub>	708
Li Ta O <sub>3</sub>	938
Li Nb O <sub>3</sub>	1480

Tableau I. 3. Températures correspondant au point de Curie dans différents composés ferroélectriques [11].

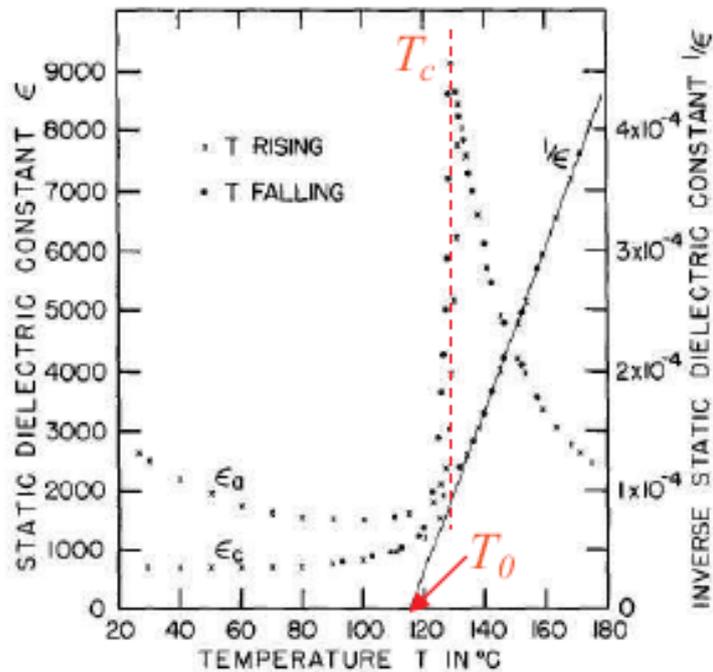


Figure I- 11: Evolution en fonction de la température de la

permittivité relative, dans un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  [12].

### I-7 Domaine ferroélectriques:

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou polycristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (**Fig. I-12**). La forme et le nombre de ces domaines dépendent des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques.

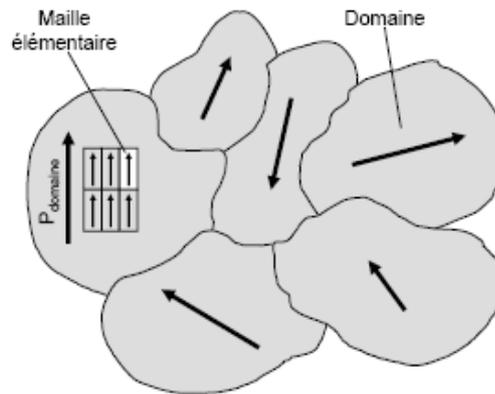


Figure I. 12: Illustration de la notion de domaines ferroélectriques [13].

Par exemple, Matthias [13] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans  $\text{BaTiO}_3$  dépend fortement du champ électrique appliqué.

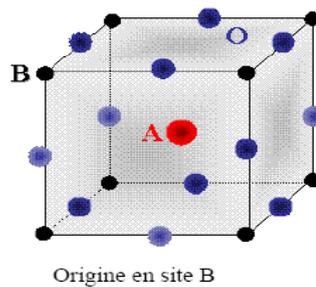
### I-8 La structure pérovskite:

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L.A. Perovski. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entouré par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

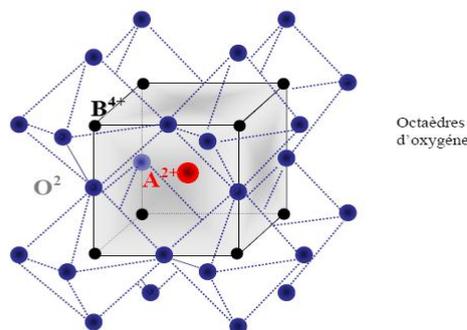
La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie **Pm3m** où:

- les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes.



**Figure I. 13:** Une des représentations de la structure pérovskite [14].

On peut, cependant, obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Fig. I. 13**).



**Figure I. 14:** Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$  [14].

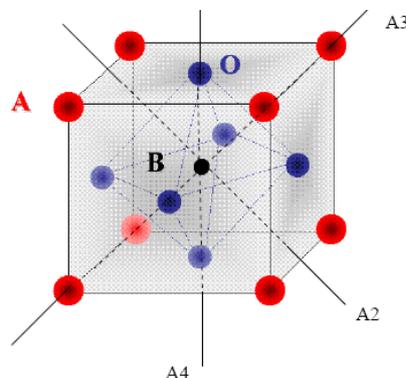
On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites **A** ou **B** est /ou sont occupés par différents types de cations ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , ...)

Dans la symétrie **Pm3m** les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (Dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex.:  $\text{CaSnO}_3$ ).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la figure I.13:

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



**Figure I. 15: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes [14].**

Les déplacements des ions B selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison B-O dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion A le baryum on obtient avec le titane, comme ion B, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) dont la structure est tétragonale à température ambiante parce que l'ion  $\text{Ti}^{+4}$  est assez petit pour pouvoir « bouger » à l'intérieur de l'octaèdre et prend une position décalée par rapport au centre, de ce fait, le matériau est ferroélectrique. A l'opposé,  $\text{BaSnO}_3$  est cubique et paraélectrique parce que l'ion  $\text{Sn}^{+4}$  plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut, cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques mais paraélectriques (comme c'est le cas dans le  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ,... etc.) [13-15].

### **I-8-1 Méthodes de préparation des pérovskites :**

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes à structure Pérovskite comme la réaction à l'état solide, la mécanosynthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc...

Nous nous intéressons aux plus courantes, en donnant quelques exemples de techniques utilisées pour former des solides (pérovskites) dont les propriétés sont particulièrement intéressantes, on peut les classer en deux types:

-Synthèse par voie sèche (méthode céramique).

-Synthèse par voie humide.

#### **I-8-1-A- Synthèse par réaction à l'état solide :**

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont intimement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stoechiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la **cinétique** de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maîtriser en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires. [2]

**a) Matières premières:**

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 µm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

**b) Mélange, Broyage :**

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction.

**c) Calcination:**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de **diffusion** en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

### **I-8-1-B- Synthèse par voie humide (solution) :**

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec, autre avantages, l'accentuation de :

-l'homogénéité.

-l'uniformité de la forme des particules.

La méthode humide inclut : Co-décomposition, processus sol-gel, co-précipitation, vaporisation de la glace, pulvérisation et pyrolyse.

**Procédé sol-gel :** Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

- La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de

séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.

**Co-précipitation :** La Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition).

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stoechiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

La méthode de Co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeur que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

### **Hydrothermales :**

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode.

## I-9 Le titanate de baryum : BaTiO<sub>3</sub>

Le titanate de baryum (BT) est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs, BaTiO<sub>3</sub> est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [16]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ces différentes caractéristiques ont fait de lui « l'équivalent du fer » des matériaux ferroélectrique et jusqu'à présent le nombre de travaux qui s'effectuent dans le monde sur l'influence de différents paramètres sur les propriétés du titanate de baryum est impressionnant. BaTiO<sub>3</sub> fait partie de la famille des pérovskites ABO<sub>3</sub>. Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie (T<sub>C</sub>), voisine de 134°C dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline. Le point de curie d'un polycristal du BaTiO<sub>3</sub> est d'environ 120°C [12]. Au-dessus de cette température le BaTiO<sub>3</sub> devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ( $a = 4,009 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace **Pm3m** centrosymétrique, non polaire et non-piézoélectrique. En dessous du point de curie le BaTiO<sub>3</sub> est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale ( $a = 3,992 \text{ \AA}$  et  $c = 4,032 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace **P4mm**, stable jusqu'aux environs de 5°C. L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique c de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction <100> du cube de départ. Comme il existe six axes <100> équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c, les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation Ti<sup>4+</sup> par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygènes qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique. En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace **Pmm**. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire (**a**) et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique (**b**). Cette phase est également

ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions  $\langle 110 \rangle$  équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique. Enfin à  $-90^\circ\text{C}$ , une troisième transition de phase a lieu et le BT présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace  $P3m$  en dessous de  $-90^\circ\text{C}$ . L'axe polaire est alors situé le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$  du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une élévation du cube le long d'une diagonale principale. La maille cubique présentant quatre axes  $\langle 111 \rangle$  équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique. La Figure I-16 représente les quatre phases du  $\text{BaTiO}_3$  ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

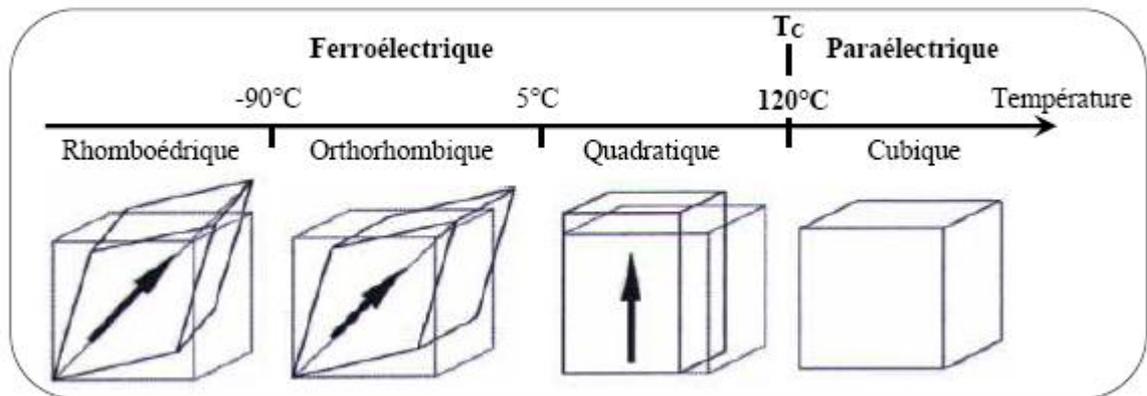
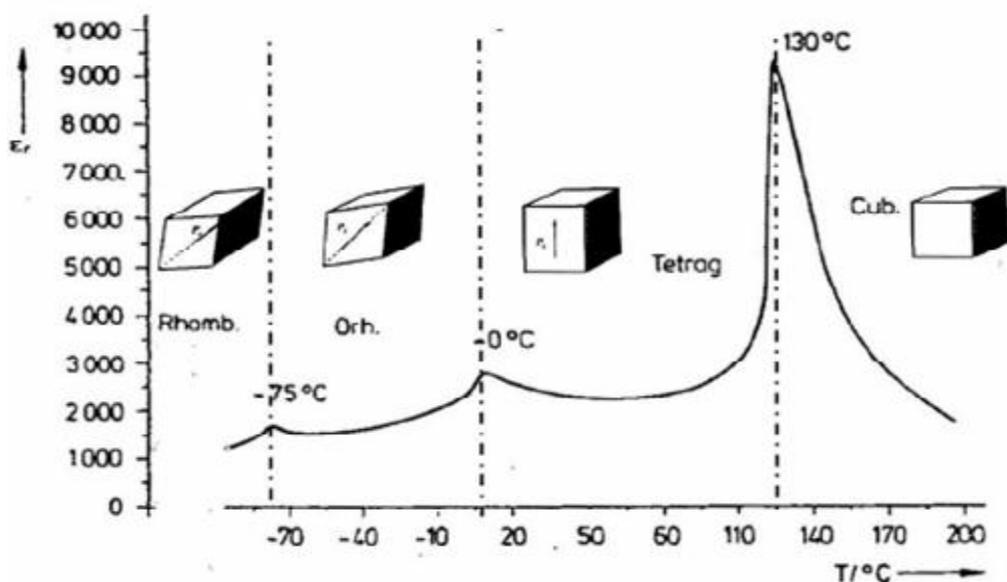


Figure I. 16: Différentes phases de  $\text{BaTiO}_3$  [12].

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Fig. I.17).



**Figure I. 17: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO<sub>3</sub> [14].**

L'analyse théorique et l'interprétation des propriétés diélectriques particulières du BaTiO<sub>3</sub> revient à essayer de donner une réponse à la question suivante: pourquoi et dans quelles conditions doit-on s'attendre à des phénomènes ferroélectriques dans ce type de matériaux ? Parmi les innombrables théories avancées pour répondre à cette question, il

convient de retenir tout d'abord celle de **Megaw** [17] qui a émis l'hypothèse selon laquelle dans BaTiO<sub>3</sub> les octaèdres **O6** sont suffisamment larges pour l'ion central Ti<sup>4+</sup>. Il en résulte une grande mobilité de ce dernier et par suite une importante polarisabilité du réseau. A l'opposé, d'autres théories [18] supposent que ce sont les ions d'oxygène qui effectuent les plus grands

Déplacements. L'apparition de la ferroélectricité dans une grande quantité de composés dont la maille contient des octaèdres **O6** a permis très tôt de reconnaître l'importance particulière que revêt ce groupement. **Masson et Mathias** [19] supposaient que l'ion titane possède six positions d'équilibre autour du centre de l'octaèdre O6 ; ces six positions symétriques sont équivalentes en phase paraélectrique. Au dessous de la température de Curie, à l'intérieur de chaque domaine, les ions Ti<sup>4+</sup> se déplacent selon une seule des six orientations possibles de sorte qu'il apparaît dans cette direction un moment dipolaire. Simultanément le cristal s'allonge selon cette direction par rapport aux deux autres et devient tétragonal. Cette

polarisation ajoutée à la polarisation électronique, permet de calculer le champ local qui détermine les polarisations électroniques et atomiques. En poursuivant les calculs ces auteurs ont pu déterminer la polarisation spontanée, mais ce modèle simple s'est heurté à de nombreuses objections d'ordre thermodynamique.

**Devonshire [20]** a tenté une approche purement thermodynamique. Son idée fondamentale a été de déduire le comportement de  $\text{BaTiO}_3$  au dessous de  $T_C$  en introduisant une fonction d'énergie libre du cristal.

### **I-10 Changements de phases dans un cristal $\text{BaTiO}_3$ :**

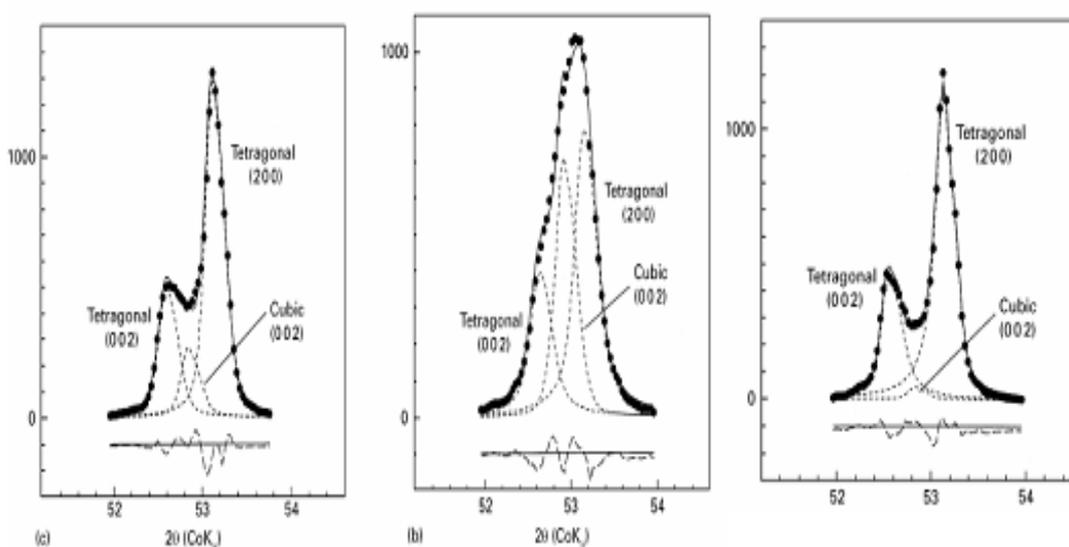
**Comès [21]** a reporté que l'effet d'un accroissement de température sur le modèle simplifié ( $\text{ABO}_3$ ) peut se schématiser de deux manières fondamentalement différentes.

-Les vibrations thermiques des ions B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) peuvent, à partir de la température  $T_c$ , être assez importantes pour qu'ils sautent d'un site à l'autre détruisant ainsi l'ordre de la structure cristalline. Autrement dit, l'élévation de la température ne modifie pas la forme générale du potentiel entre deux ions consécutifs. Une telle modification de structure s'apparente à une transition de type ordre - désordre telles qu'on peut en rencontrer dans les alliages; l'ordre ou le désordre concernant ici la position des ions alors que dans un alliage il s'agit de la nature des atomes. Cette modification de structure entraîne l'apparition d'un nouvel état appelé "état paraélectrique" dans lequel la polarisation spontanée est globalement nulle, mais où celle-ci subsiste à l'échelle monocristalline.

- L'élévation de la température peut aussi provoquer une modification du potentiel qui existe entre deux ions A ( $\text{Ba}^{2+}$ ) consécutifs. L'ion B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) qui avait deux positions d'équilibre entre deux ions A ( $\text{Ba}^{2+}$ ) consécutifs dans l'état ferroélectrique n'a plus, à partir d'une certaine température, qu'une seule position d'équilibre à mi-chemin entre deux ions A ( $\text{Ba}^{2+}$ ). Dans cet autre état paraélectrique l'annulation de la polarisation se fait à l'échelle de la maille cristalline et non pas de façon globale comme dans le cas précédent. Une telle transition est dite displassive. Dans tous les cristaux ferroélectriques découverts à ce jour on observe de telles transitions de phase. Reste à noter que la polarisation du matériau  $\text{BaTiO}_3$  est en grande partie ionique. Elle est due à la somme des polarisations internes des dipôles contenus dans chacune de ses mailles. L'étude menée sur les différentes transitions de phases

des matériaux ferroélectriques, en particulier, sur le titanate de baryum évoqué ici, permet de mieux comprendre l'étroite relation liant l'évolution de ces matériaux à la température.

**Takuchi** [22], a étudié la transformation de phase Ferro  $\rightarrow$  para de la céramique BT à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Il a effectué des études sur le doublet diffracté sous l'angle  $2\theta = 53^\circ$  (**Fig. I-16**). Ce pic composé est en fait constitué de deux pics (002) et (200) correspondant à la phase tétragonale (phase ferroélectrique) et un pic (002) qui correspond à la phase cubique (phase paraélectrique). Il a montré que le pic est asymétrique dans le cas de la phase tétragonale et symétrique dans le cas de phase cubique.

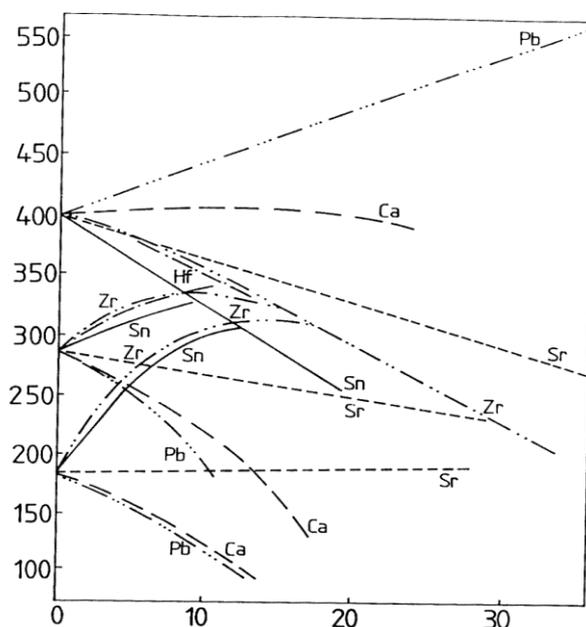


**Figure I-18: Evolution du pic de diffraction à  $2\theta = 53^\circ$  en fonction de la structure de la phase  $\text{BaTiO}_3$  [22].**

### I-11 Influence des additions sur les températures de transformation :

L'incorporation d'ions isovalents comme,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans les sites Ba et d'ions tétravalents comme  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Hf}^{4+}$  qui peuvent substituer les cations  $\text{Ti}^{4+}$  influence énormément sur les propriétés du  $\text{BaTiO}_3$  ainsi que sur les températures correspondant aux différentes transformations de phases. La figure (I-17) [23, 24] montre l'effet de ces ions sur le point de curie du  $\text{BaTiO}_3$ . On remarque que, Pb augmente le point de curie, alors que Ca a apparemment un effet minime sur le point  $T_c$ . Cependant, l'effet de ces mêmes cations sur les autres transitions de phase est différent. On remarque, ainsi que le plomb aussi bien que le Ca

font décroître la température correspondante à la transformation rhomboédrique - orthorhombique.



**Figure I. 19:** L'effet des additions sur les températures des transitions de phases dans le BaTiO<sub>3</sub> [23, 24].

La substitution des cations Ba<sup>++</sup> et Ti<sup>4+</sup> par d'autres cations affectent donc énormément aussi bien les propriétés que les transformations de phases du BaTiO<sub>3</sub>.

### I-13 Le matériau pérovskite CaTiO<sub>3</sub> :

Les matériaux à base de CaTiO<sub>3</sub> sont très utilisés dans les dispositifs et les émetteurs micro-ondes. Ils sont également utilisés pour moduler les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites comme PbTiO<sub>3</sub> ou BaTiO<sub>3</sub> afin de les adapter à différentes applications.

CaTiO<sub>3</sub> est un matériau du type pérovskite de structure orthorhombique avec  $a = 5.3789\text{Å}$ ,  $b=5.4361\text{ Å}$  et  $c =7.6388\text{Å}$ , de groupe d'espace *Pbma*. Sa permittivité relative est d'environ 183 à la température ambiante et 20 à 77 K [25, 26]. Les principales caractéristiques de ce matériau sont :

- sa constante diélectrique à température ambiante relativement élevée, bien que beaucoup plus faible par rapport à celle du BaTiO<sub>3</sub>.
- Son point de curie (correspondant à la transformation ferro- para) assez élevé, d'où une stabilité remarquable dans les propriétés diélectriques dans un large domaine de température.
- des pertes diélectriques relativement élevées mais qui pourraient être diminuées par des substitutions du cation Ca<sup>++</sup> (dans le site A) avec des ions trivalents.

En 1943, Naray-Szabo a observé à l'aide de la diffraction des rayons X des distorsions de la phase orthorhombique au cours des traitements thermiques. Depuis, les transitions de phase de la pérovskite CaTiO<sub>3</sub> ont été assez étudiées. Plusieurs travaux ont rapporté un changement de la structure orthorhombique (*Pbnm*) à la structure cubique  $Pm\bar{3}m$  à haute température. **Vogt et Schmahl** [27] ont ainsi rapporté une transition directe de la phase orthorhombique *Pbnm* à la phase cubique  $Pm\bar{3}m$  aux environs de 1290°C ils n'ont observé aucune phase intermédiaire entre ces deux phases. Au contraire, d'autres chercheurs ont rapporté l'existence d'une ou plusieurs phases intermédiaires entre ces deux phases. Ainsi, **Guyot** [28] d'une part, **Kennedy** [29] ont rapporté la présence de deux phases intermédiaires entre la phase *Pbnm* et la phase  $Pm\bar{3}m$ . La première, est d'après **Guyot** du type orthorhombique (*cmcm*) stable entre 1110°C et 1250°C. La deuxième phase du type tétragonal est d'après **Guyot** stable à partir de 1250°C. D'après Kennedy, la phase orthorhombique (*cmcm*) serait stable entre 1125 et 1220°C. La deuxième phase de structure tétragonale (*14/mcm*) serait stable jusqu'à 1500°C. Pour sa part, **Redfern** [30] à l'aide d'une étude à l'aide de la diffraction des rayons X, réalisée in-situ, n'a trouvé qu'une seule phase intermédiaire entre les deux phases *Pbnm* et  $Pm\bar{3}m$  respectivement. Il s'agissait en fait de la phase tétragonale (*14/mcm*) qui serait stable entre 1250 et 1350°C. Auparavant, **Wang** et

**Liebermann [31]** dans une étude réalisée à l'aide de la microscopie électronique à transmission ont également mis en évidence la présence de la phase orthorhombique (*cmcm*) entre 1223 et 1315°C. Dans une étude plus récente, **Ali et Yashime [32]** ont confirmé, à l'aide de la diffraction des rayons X et la diffraction des Neutrons, la présence de la seule phase intermédiaire tétragonale (*I4/mcm*) entre les phases orthorhombiques et cubiques. Cette phase serait d'après ces mêmes auteurs stables entre 1250 et 1350°C. Ces différentes études montrent, en conséquence, que le nombre de transformations phases que subit la céramique CaTiO<sub>3</sub> entre la température ambiante et 1400°C diffère de 2 à 4 phases selon la littérature. (**Tab. I.5**). Ce contre verse est probablement lié à plusieurs facteurs et notamment le domaine de stabilité des phases intermédiaires qui ne dépasse pas dans plusieurs cas 100°C. De plus, la composition chimique (et notamment la présence des impuretés) dans la céramique du départ peut éventuellement avoir un effet important sur la stabilité des différentes phases.

Reference and method	Space groups and temperature range of existing phases			
Kay and Bailey (1957) In situ XRPD* [6]	Orthorhombic ( <i>Pcmm</i> ) $T \leq 1173\text{K}$	Not measured $T > 1173$		
Liu and Liebermann (1993) In situ XRPD* [7]	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T \leq 1373\text{K}$	Not measured $T > 1373\text{K}$		
Guyot et al. (1993) Drop calorimetry [11]	<i>Pbmm</i> $T < 1384\text{K}$	Orthorhombic ( <i>Cmcm</i> )** $1384\text{K} < T < 1520\text{K}$	Tetragonal or Cubic** $1520\text{K} < T < ?$	Cubic** $? < T$
Wang and Liebermann (1993) Ex situ TEM [10]	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T < 1496\text{K}$	Tetragonal ( <i>P4/mbm</i> ) $1496\text{K} < T < 1585\text{K}$	Cubic $T > 1673\text{K}$	
Vogt and Schmahl (1993) In situ NPD* [12]	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T \leq 1550\text{K}$		Cubic ( <i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> ) $T \geq 1600\text{K}$	
Redfern (1996) In situ XRPD* [8]	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T \leq 1373\text{K}$	Tetragonal ( <i>I4/mcm</i> ) $1423 \leq T \leq 1523\text{K}$	Cubic ( <i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> ) $T > 1523\text{K}$	
Kennedy et al. (1999) In situ NPD* [13]	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T \leq 1373\text{K}$	Orthorhombic ( <i>Cmcm</i> ) $1398\text{K} \leq T \leq 1493\text{K}$	Tetragonal ( <i>I4/mcm</i> ) $1513\text{K} \leq T \leq 1573\text{K}$	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> $1593\text{K} \leq T \leq 1633\text{K}$
Ali and Yashima, This work In situ NPD and XRPD*	Orthorhombic ( <i>Pbmm</i> ) $T \leq 1486\text{K}$		Tetragonal ( <i>I4/mcm</i> ) $1523\text{K} \leq T \leq 1622\text{K}$	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> $T \geq 1647\text{K}$

**Tableau I. 3 : Transformation de phases dans la céramique CaTiO<sub>3</sub> d'après différents auteurs [32].**

Le titanate du calcium est pour la plupart du temps préparé par une réaction à l'état solide entre CaCO<sub>3</sub> (ou CaO) et TiO<sub>2</sub> à 1350°C [33, 34]. Mais, il est également préparé par d'autres procédés tels que la méthode sol gel, la méthodes hydro thermique (par décomposition thermique des péroxo-sels), la mécano-synthèse à partir de différents précurseurs, tels que CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaO, avec TiO<sub>2</sub>. [35, 36]. Il est, cependant,

relativement plus facile d'obtenir du  $\text{CaTiO}_3$  pur par la mécano-synthèse à partir du précurseur  $\text{CaO}$  et du  $\text{TiO}_2$  qu'à partir des autres précurseurs.

**Branković [37]**, a utilisé le procédé de la mécano-synthèse pour préparer le  $\text{CaTiO}_3$  à partir de différents précurseurs:  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CaO}$  et  $\text{TiO}_2$ . Dans le cas des précurseurs  $\text{CaO}$  et  $\text{TiO}_2$  la réaction de synthèse était complète après 4h de broyage des précurseurs, alors que dans le cas du mélange des poudres  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  et après le même temps de broyage la quantité de  $\text{CaTiO}_3$  formé était minime. Le problème de la synthèse de  $\text{CaTiO}_3$  à partir du  $\text{CaCO}_3$  est lié à la pression partielle du  $\text{CO}_2$  formé pendant la décomposition de  $\text{CaCO}_3$ . Il a été constaté que seul un changement de l'atmosphère à l'intérieur du broyeur, par exemple par l'établissement d'une ouverture dans le broyeur au cours du broyage ou par l'établissement d'une circulation d'air, pourrait mener à la réduction de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et par conséquent à la synthèse de  $\text{CaTiO}_3$  pur par cette méthode. Après la vérification de ces conditions les auteurs ont pu préparer du  $\text{CaTiO}_3$  pur à partir des précurseurs  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  par broyage intensif durant 4 h.

Généralement, les propriétés diélectriques du  $\text{CaTiO}_3$  sont améliorées par des substitutions appropriées des cations  $\text{Ca}^{++}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$  dans le réseau pérovskite par d'autres types de cations [38, 39]. Il y a trois types de substitutions dans les réseaux pérovskites du type  $(\text{ABO}_3)$  :

- Des substitutions des cations dans le site A.
- Des substitutions des cations dans le site B.
- Des substitutions simultanées des cations dans les deux types de sites.

Récemment, des études étendues ont été réalisées sur l'influence de différentes additions en oxydes sur les propriétés des matériaux du type  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{M}'\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $\text{M}' = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ). Cette classe de matériaux est devenue très importante et a trouvé d'innombrables applications dans la fabrication de plusieurs composants électroniques [40, 41].

Le remplacement des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions de haute valence crée des charges positives additionnelles qui sont compensées par les charges négatives créées par le remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  par des ions de plus faible valence ce qui conduit à la neutralité en charge électrique du matériau. L'addition simultanée d'un élément accepteur (comme La qui

substitue Ca dans les sites A) et d'un élément donneur (comme Cr qui substitue Ti dans les sites B) a des effets importants sur le point de curie [40, 41].

**Chao-Yu Chung** [42] a préparé des matériaux du type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3$  et  $0.5$ , respectivement par réaction à l'état solide entre  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{BiCrO}_3$ . Cet auteur a trouvé que la microstructure des matériaux obtenus change avec la composition chimique. Ainsi pour les compositions correspondant à  $x \leq 0.1$  la structure des matériaux obtenus reste identique à celle correspondant au  $\text{CaTiO}_3$  pur ; c'est-à-dire une structure orthorhombique de symétrie Puma (ou Pbnm). Pour des valeurs de  $x$  comprises entre  $0.1$  et  $0.3$ , les échantillons obtenus contenait deux phases ; la phase orthorhombique Puma et une phase rhomboédrique de symétrie  $R\bar{3}c$  identique à celle du  $\text{BiCrO}_3$ . Enfin, pour des valeurs de  $x \geq 0.5$  les échantillons deviennent monophasés avec une structure rhomboédrique (groupe de l'espace  $R\bar{3}c$ ).

La constante diélectrique et le facteur de dissipation de ces matériaux ont été mesurés aux fréquences comprises entre  $100$  à  $1$  mégahertz. L'auteur a trouvé que la permittivité relative des matériaux obtenus augmente avec les additions en  $\text{BiCrO}_3$ . Pour  $x = 0.3$ , la permittivité relative à  $1$  kilohertz était supérieure à  $600\,000$  dans le cas d'un échantillon fritté à  $1300^\circ\text{C}$  durant  $5$  h. Ces valeurs extrêmement élevées de la permittivité relative ont été attribuées aux mécanismes de polarisation par orientation des dipôles et de polarisation par charges spatiales. Par ailleurs, les mesures faites par le même auteur ont montré que la constante diélectrique ne varie pas en fonction de la température jusqu'à une température  $T_a$  ( $\sim 400\text{ K}$ ) à partir de laquelle on remarque une forte croissance de la permittivité de ces matériaux. Cette température correspondait à la transition de phase du premier ordre observée par la diffraction des rayons X. Dans des échantillons frittés à  $1280^\circ\text{C}$  durant  $5$  h, le constant diélectrique mesuré à  $1\text{ kHz}$  augmentait avec la concentration en addition. Alors, que dans le cas des échantillons frittés à  $1300^\circ\text{C}$  pendant  $5$  h, les valeurs du constant diélectrique correspondant à  $x = 0.3$  sont plus grandes que celles correspondant à  $x = 0.5$ . Ce phénomène a été attribué par l'auteur à une plus grande déformation des sites octaédriques dans le cas des fortes additions et des températures de frittage élevées.

# L'effet des additions sur les propriétés des céramiques BaTiO<sub>3</sub> et CaTiO<sub>3</sub>

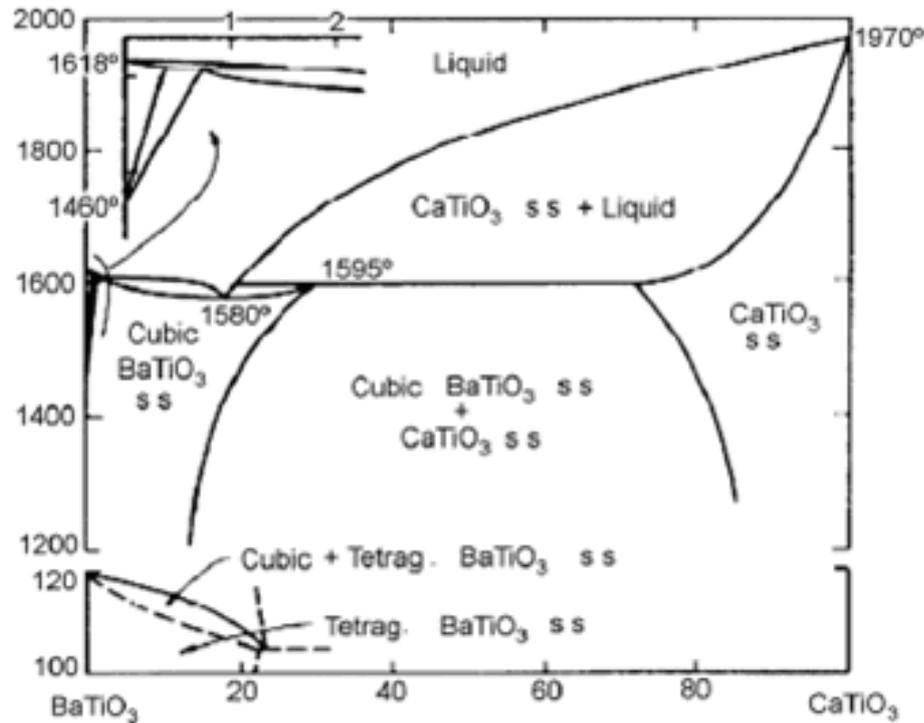
Dans ce chapitre nous passerons en revue différents facteurs qui peuvent influencer sur les propriétés diélectriques des matériaux composites du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>

## II-1 Le diagramme d'équilibre BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> :

Le diagramme d'équilibre des phases dans le système binaire BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> (Fig. II-1) a été établi par **Devries** et **Roy** [43, 44]. Dans le domaine des températures qui nous intéressent; c'est-à-dire en dessous de 1400°C, le diagramme montre qu'il y a une limite de solubilité mutuelle des deux composés aux concentrations critiques définies par :

$$[\text{Ba}] + [\text{Ca}] / [\text{Ti}] < 1.$$

La différence entre les rayons ioniques de Ca<sup>2+</sup> (1.35 Å) et Ba<sup>2+</sup> (1.60 Å) (dans le cas d'un nombre de coordinance égal à 12) [45] est en, effet, assez importante pour que la solubilité des deux phases, en toutes proportions, soit possible. On remarque, qu'entre 1300 et 1400 °C, les limites de solubilités mutuelles des deux phases sont inférieures à 20 % mol. Ainsi, dans le cas des mélanges contenant entre 20 et 80 % mol. En CT on obtient des matériaux composites du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>. Les solutions solides BT formées à hautes températures ont une structure cubique, elles se décomposent, d'après le diagramme d'équilibre, en solutions solides tétraogonales (ferroélectriques) et en solutions solides cubiques (para électriques) à partir de 120°C. D'après ce diagramme d'équilibre, la température de transformation à la quelle a lieu cette transformation diminue légèrement en fonction des ajouts en CT dans le cas des teneurs inférieures à 20 % mol. Ce résultat est, jusqu'à présent, très contre versé. Des études postérieures à celles de **Devries** ont essayé d'établir les effets des additions en CT sur les propriétés diélectriques et structurales des matériaux BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>. **Berlincourte** et **Kulesar** [46] ont trouvé que l'introduction du cation Ca<sup>++</sup> dans le réseau pérovskite BaTiO<sub>3</sub> a un effet négligeable sur le point de curie, alors que **Mcquarrie** et **Behnke** [47] rapportèrent, auparavant, une diminution de la température correspondant au point du curie dans les matériaux BaTiO<sub>3</sub> dopés en Ca. **Mitsui** et **Westpal** [48], dans une étude réalisée un peu plus tard à l'aide de la diffraction des rayons X avait montré que le point de curie des matériaux du type (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> augmente de 130.7 °C dans le BaTiO<sub>3</sub> pur jusqu'à 136.1 °C pour  $x = 0.08$  pour ensuite décroître avec les additions en Ca inférieures ou égales à 25 mol%.



**Figure II.1** : Diagramme de phases BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> [44].

## II-2 Effet de différentes additions sur les propriétés de la céramique BT

### II-1-2 Effet de CaO et ZrO<sub>2</sub> sur les propriétés de la céramique BCT

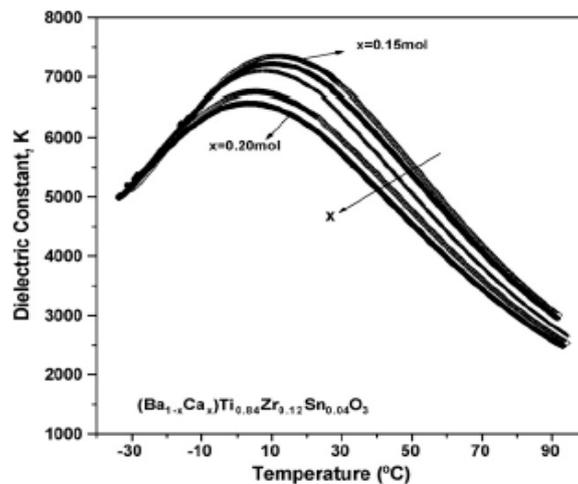
L'influence d'une addition simultanée en CaO et ZrO<sub>2</sub> sur les propriétés diélectriques des composites BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> dopés à l'antimoine, **Yoon et Ur [49]** ont montré que les deux cations Ca<sup>++</sup> et Zr<sup>3+</sup> occupent des sites différents dans le réseau cristallin du BaTiO<sub>3</sub> en raison de leurs tailles respectives ; Ca<sup>++</sup> substitue le cation du baryum dans les sites A et Zr<sup>3+</sup> substitue le cation du titane dans les sites B. De ce fait, il a été possible d'obtenir des échantillons de composition chimique nominale (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.96-y</sub>Zr<sub>y</sub>Sn<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> avec (0.15 ≤ x ≤ 0.20, 0.09 ≤ y ≤ 0.14) par réaction à l'état solide, entre les poudres de départ, à 1320 °C. Les résultats obtenus par les auteurs montrent la formation de la phase secondaire CT pour les tous pourcentages molaires considérés. Cette phase n'a pas pu être mise en évidence par la diffraction des rayons X en raison de sa structure identique (ce qui laisse entendre qu'il s'agit de la phas

Cubique du type Pm $\bar{3}$ m) à celle de la phase BT, mais elle apparaît clairement en microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont trouvé que les additions en CaO induisent une diminution dans la permittivité relative en raison de la formation de la phase CaTiO<sub>3</sub> ainsi qu'un faible shift du point de curie à raison de 1.7 °C / % mol. Vers les basse

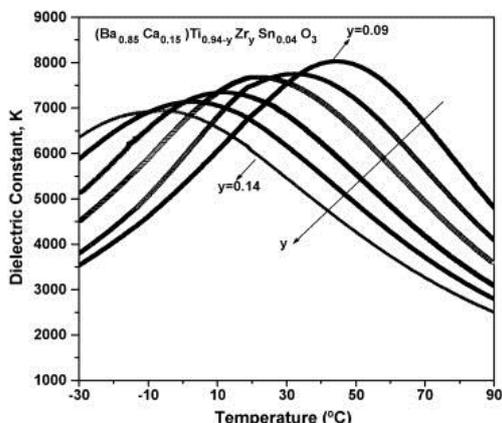
température (Fig. II.2). Ces résultats vont dans le même sens que ceux trouvés par **Lin et Wu [50]** qui ont trouvé que le cation  $Ca^{++}$  n'influe pas de façon remarquable sur le point de curie lorsqu'il substitue le cation  $Ba^{++}$  dans les sites A.

A l'opposé, des études faites séparément par **Park [51]** et **Yun [52]** avaient montré une grande influence du cation  $Ca^{++}$  sur le point de curie. Ces auteurs ont trouvé un shift du point de curie d'environ  $20\text{ }^\circ\text{C/mol}\%$  vers les basses températures. D'après ces auteurs ce phénomène serait lié à la substitution du cation  $Ti^{4+}$  dans les sites B. La taille du cation  $Ca^{++}$  étant beaucoup plus importante que celle du cation  $Ti^{4+}$ , cette substitution est concomitante avec l'apparition de contrainte de compression sur les mailles adjacentes faisant diminuer, ainsi, le point de curie.

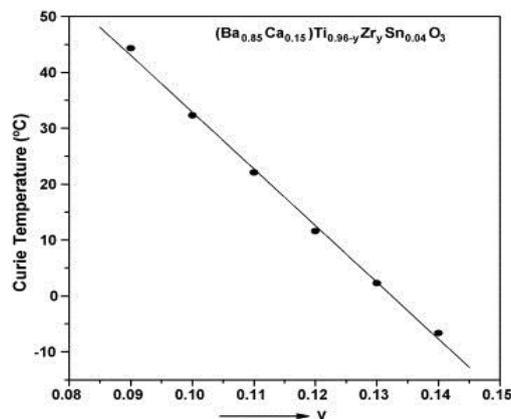
L'effet d'une addition en  $ZrO_2$  (9-14% mol.) dans le système  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(TiO_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$  sur la variation des constants diélectriques en fonction de la température est présenté sur les figures II-3 et II-4 [49]. A l'opposé des résultats obtenus dans le cas des additions en  $CaO$ , les auteurs ont trouvé, dans ce cas une influence importante sur le point de curie. Un shift de  $10\text{ }^\circ\text{C/mol}\%$  vers les basses températures a été obtenu dans ces conditions. Cet effet est attribué, par les auteurs, à la substitution du cation  $Ti^{4+}$  par  $Zr^{2+}$  dans les sites B, ce qui induit en raison de la taille relativement plus importante de  $Zr^{2+}$  une expansion des octaèdres des anions d'oxygènes. La pression exercée par ces octaèdres sur le réseau voisin induit une diminution dans le point de curie. Les résultats obtenus par les mêmes auteurs ont montré, par ailleurs, que le maximum de permittivité diminue également en fonction des ajouts en  $ZrO_2$  probablement en raison de la formation d'une phase à transition diffuse (PTD) ce qui semble être confirmé par l'élargissement du pic de la permittivité ( Fig. II-2).



**Figure II-2:** Influence des additions en  $CaO$  sur la constante diélectrique (à 1 kHz) des céramiques du type  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$  [49].

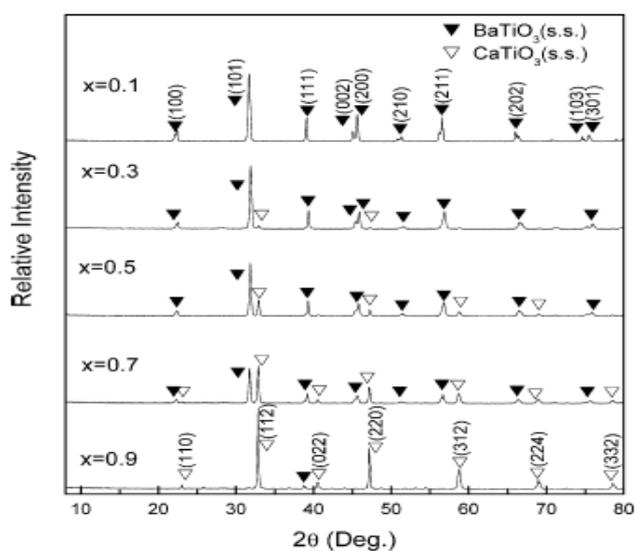


**Figure II-3:** la variation de la permittivité dans les matériaux du type  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$  en fonction de la température.



**Figure II-4 :** la variation du point de curie dans les matériaux du type  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$  en fonction de la concentration.

Chen [27], de son côté, a étudié les caractéristiques diélectriques des céramiques du type Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> dans le but d'une application dans le domaine des micro-ondes et ce en raison de leurs propriétés ferroélectriques non linéaires. Les échantillons ont été préparés par frittage à l'état solide de comprimés réalisés à partir des mélanges des poudres BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus par cet auteur à l'aide de la diffraction de rayon X (Fig.II.5) ont montré que pour x = 0.1, on a la formation d'une solution solide de Ca dans le BaTiO<sub>3</sub> tétragonale, quand on fait augmentés x on a une transition de la phase tétragonale



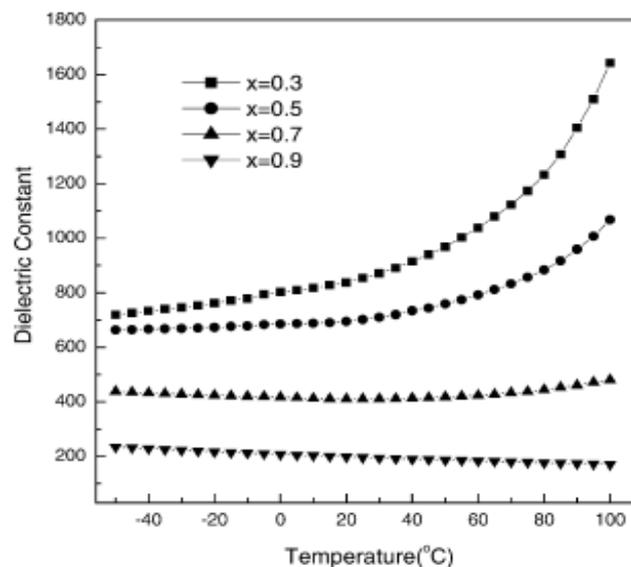
**Figure II-5:** Diagrammes de diffraction des R.X réalisés à partir De comprimés Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [53].

vers la phase cubique. Dans le cas des valeurs de  $x \geq 0.3$  il y a apparition d'une solution solide du Ba dans le  $CaTiO_3$  cubique, cette phase devient majoritaire pour  $x \geq 0.7$ .

L'étude microstructurale des comprimés à l'aide du SEM a montré, par ailleurs, que pour  $0.1 \leq x \leq 0.7$  les grains sont fins et homogènes, alors que pour  $x = 0.9$  les grains deviennent grossiers et hétérogènes. Les mesures effectuées par cet auteur montrent que la permittivité relative de la céramique  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  décroît en fonction de  $x$  pour les différentes fréquences utilisées. De plus, pour  $x < 0.7$  mol.,  $\epsilon_r$  varie en fonction de la fréquence alors que pour  $x \geq 0.7$ ,  $\epsilon_r$  ne dépend plus de la fréquence ce phénomène reflète la transition Ferro- para électrique au voisinage de cette composition.

Les résultats obtenus par cet auteur montrent, par ailleurs, que la permittivité relative décroît en fonction de  $x$  (Fig.II.6) dans le domaine de température considéré (-40, 120 °C).

Ainsi, pour  $x = 0.3$  ou  $0.5$  le pic qui caractérise le point de curie est apparent, à l'opposé, ce pic disparaît pour  $x \geq 0.7$ . La diminution de la permittivité relative en fonction de  $x$  est liée aux changements de phase qui ont lieu au sein de ces comprimés. Pour  $x \geq 0.7$ , la solution solide possède une structure cubique ce qui conduit à des faibles valeurs de la permittivité relative. En fin, les résultats obtenus montrent que l'angle de perte diélectrique des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  décroît lui aussi en fonction de  $x$  et ce pour les différentes fréquences considérées. Ce résultat semble contredire des données établies sur l'effet de la phase CT sur les pertes diélectriques.



**Figure II-6 :** Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différents composés du type  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  [53].

L'effet de l'écart à la stoechiométrie caractérisé par le rapport [Ba]/[Ti], dans des composés du type Ba<sub>k</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3-x+k</sub> où la cation Ca<sup>++</sup> substitue Ti<sup>4+</sup> dans les sites octaédriques ainsi que l'effet d'une addition en Mg<sup>++</sup> ont été étudiés par **Yanxia li [54]**. Cet auteur a trouvé que l'écart à la stoechiométrie influe de façon importante aussi bien sur la microstructure des comprimés que sur leurs propriétés électriques et diélectriques. Ainsi pour le même taux d'addition en Ca, la densité des échantillons frittés augmente en fonction du rapport [Ba]/ [Ti], parallèlement, la taille des grains et des pores diminue. Pour le même rapport [Ba]/ [Ti], la densité des comprimés diminue en fonction des additions en Ca et la taille des pores devient plus importante. A l'opposé, la densité des comprimés diminue en fonction du même rapport dans le cas d'une addition simultanée en Ca et Mg.

Le rapport de stoechiométrie et les additions en Ca influent également sur les propriétés diélectriques de ces composés; les résultats trouvés par l'auteur montrent que pour le même rapport, la permittivité relative (notamment au voisinage du point de curie) diminue en fonction des ajouts en Ca. De plus, l'auteur remarque un déplacement du point de curie d'environ 50 °C/ % at. en Ca vers les basses températures. Dans le cas des additions en Mg, l'effet sur la permittivité relative est encore plus important; 1 % at. en additions font disparaître presque totalement le pic correspondant à la transformation de curie. Dans le cas d'une substitution simultanée en Ca et en Mg dans les sites B, les propriétés diélectriques évoluent comme dans le cas des additions en Ca seul lorsque celui-ci est majoritaire et comme dans le cas des additions en Mg seul lorsque cet élément est majoritaire. Enfin, les mesures des pertes diélectriques montrent que les pertes diélectriques dans les comprimés contenant une additions simultanée en Ca et en Mg augmente de façon importante à partir de 100 °C en raison de la croissance d'une conduction par les lacunes d'oxygène qui apparaissent par suite de la substitution des cations Ti<sup>4+</sup> dans les sites B.

### II-2-2 Effets d'une addition simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la céramique BaTiO<sub>3</sub> :

**Fuyang et al [55]**, ont étudié l'effet du mélange CuO-BaO sur la croissance des grains de la céramique BaTiO<sub>3</sub>. Ils ont préparé la céramique BaTiO<sub>3</sub> selon la méthode conventionnelle.

L'analyse par DRX des frittés a montré que seule la phase BaTiO<sub>3</sub> quadratique est formée au cours du frittage.

La taille des grains des comprimés BaTiO<sub>3</sub> +x % mole (CuO-BaO) avec x= 0.5, 1.0, 1.5, et 2.0

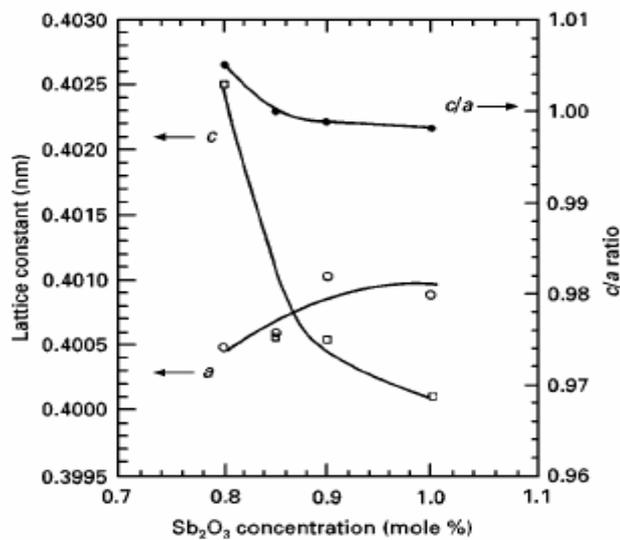
Et frittés à 1150°C croit rapidement en fonction des additions et atteint un maximum pour  $x = 1.5$  mole. Elle décroît pour des taux d'addition supérieurs en raison de l'apparition de la phase liquide au dessus du point eutectique du système binaire  $CuO - BaO$ .

### II-2-3 Effet de MgO sur les propriétés de la céramique $BaTiO_3 + x\%$ mole Sb:

**Chiou et al [56]**, ont étudié les effets de MgO sur les propriétés de la céramique  $BaTiO_3 + x\%$  mol. Sb. Ces auteurs ont préparé la céramique selon le processus conventionnel par réaction à l'état solide des composés:  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ , MgO et  $MnO_2$ .

Les paramètres de la maille pérovskite  $a$  et  $c$  ont été calculés respectivement à l'aide de la DRX, les résultats obtenus par ces auteurs montrent que " $a$ " augmente en fonction de la teneur en  $Sb_2O_3$ , alors que " $c$ " diminue figure (II -6).

Les valeurs de  $a$  et  $c$  mesurés à température ambiante dans le cas du  $BaTiO_3$  pur étaient respectivement de 3,992° A et 4,035°A



**Figure II-6: variation des paramètres de maille du  $BaTiO_3$  dopé en fonction de la Concentration en  $Sb_2O_3$  [56]**

Les auteurs ont trouvé par ailleurs que les additions en  $Sb_2O_3$  inhibe la croissance de grains de la céramique  $BaTiO_3$  lors du frittage. La taille moyenne des grains obtenue dans le cas des comprimés contenant 0.8, 0.9, et 1.0 mol.  $Sb_2O_3$  respectivement était de 9.2, 7.0, et 5.0  $\mu m$ .

De plus,  $Sb_2O_3$  a également un effet positif sur la densification de la céramique étant donné que 1 % mole  $Sb_2O_3$  permet d'obtenir une densité relative d'environ 97.5%.

L'étude de la variation de la permittivité relative de la céramique  $BaTiO_3 + 1\%$  mole MgO+0.05

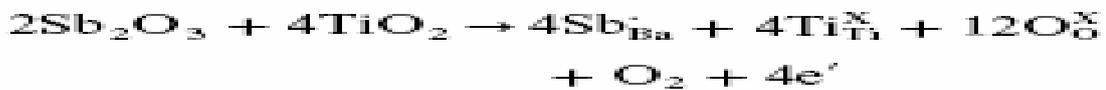
% mole MnO<sub>2</sub> et dopée avec différents pourcentages en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ces mêmes auteurs a montré que le point de curie est déplacé vers les basses températures en fonction de la concentration en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi pour une teneur de 0.85% mole Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TC =64°C, alors que pour une addition en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1.0 % mole TC =55°C.

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température a été également étudiée par les mêmes auteurs. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la résistivité électrique diminue, au début, puis augmente en fonction de la concentration de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A température ambiante, la valeur minimale de la résistivité d'environ 240 Ω cm est obtenue pour x =0.9% mole

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les effets de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de MgO sur les différentes propriétés de la céramique sont liés à leurs rayons ioniques respectifs :

cations	Ba <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
r <sub>i</sub> (nm)	0.135	0.065	0.076	0.069

D'après ces valeurs le cation trivalent Sb<sup>3+</sup> peut remplacer de préférence le cation bivalent Ba<sup>2+</sup>. Cette réaction a lieu selon le schéma suivant:



On remarque que le Sb<sup>+3</sup> joue le rôle d'un donneur. Le cation bivalent Mg<sup>2+</sup> remplace le cation tétravalent Ti<sup>4+</sup> selon le schéma :  $2MgO + 2BaO + O_2 \rightarrow 2Mg_{Ti}'' + 2Ba_{Ba}^{\times} + 6O_O^{\times} + 2h^{\cdot}$

Le Mg<sup>+2</sup> joue le rôle d'un accepteur.

### II-2-4 Effet de CT sur les propriétés de la céramique BT

les propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> préparées directement à partir des poudres BaTiO<sub>3</sub> et CaTiO<sub>3</sub> ont été étudiées par Sahraoui [57]. Les résultats obtenus par cet auteur ont montré que les propriétés structurales de ces céramiques sont liées à plusieurs paramètres tels que la température et le temps de frittage et les concentrations. La densité des frittés est plus affectée par la composition chimique des mélanges initiaux que par les conditions de frittage. Néanmoins, une légère amélioration de la densité en fonction de la température de frittage ainsi qu'en fonction du temps de maintien a été observée. Cependant, l'auteur a observé une chute importante de la densité relative dans

les échantillons proche de la composition équimolaire qu'elle attribue à la formation de phases secondaires qui inhibent le frittage.

Par ailleurs, l'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation des deux solutions solides BT et CT, de la phase BaCaTiO<sub>4</sub> ainsi que d'une phase (dénommée) X non identifiée. Cette phase se forme probablement aux dépens de la phase BaCaTiO<sub>4</sub> lorsque on augmente le temps de maintien ou la température de frittage.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques a montré que la permittivité relative des comprimés frittés à 1300°C durant 3h diminue en fonction des ajouts en CT. L'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans le cas des comprimés contenant 30% en CT est similaire à celle observé dans les matériaux BT classiques avec déplacement du point de curie vers les basses températures en fonction des ajouts. Dans le cas des comprimés contenant 70% en CT la permittivité relative diminue de façon conséquente, les résultats obtenus montrent en contrepartie une grande stabilité de permittivité relative jusqu'à 130°C. Les résultats obtenus dans les comprimés frittés à 1350°C montrent une nette amélioration de la permittivité relative néanmoins, l'évolution de cette grandeur en fonction de température reste similaire à celle obtenus dans le cas précédant. La perte diélectrique diminue en fonction des additions en CT dans le cas des comprimés frittés à 1300°C (figureII-4-a) mais à l'opposé elle augmente dans le cas des comprimés frittés à 1350°C.

### **II-3 Effet de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les propriétés de la céramique BCT**

Sahraoui [57], a étudié à l'aide de la diffraction des rayons X, les additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorisent la formation des phases secondaires aux dépens des solutions solides CT. Dans le cas des comprimés 0.7BT+0.3CT une addition de 1% mol en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise la formation de la phase BaCaTiO<sub>4</sub> quelque soit la température de frittage considéré, alors qu'une addition de 3% mol. De B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise la formation de la phase non identifiée. Dans le cas des comprimés 0.3BT+0.7CT, les résultats obtenus révèlent la formation de la phase non identifiée pour toutes les additions et les températures de frittage considérées.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques a montré que la permittivité relative des comprimés frittés à 1300°C durant 3h diminue en fonction des ajouts en CT. L'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans le cas des comprimés contenant 30% en CT est similaire à celle observé dans les matériaux BT classiques avec déplacement du point de curie vers les basses températures en fonction des ajouts. Dans le cas des comprimés contenant 70% en CT la permittivité relative diminue de façon conséquente, les résultats obtenus montrent en contrepartie une grande stabilité de permittivité relative jusqu'à

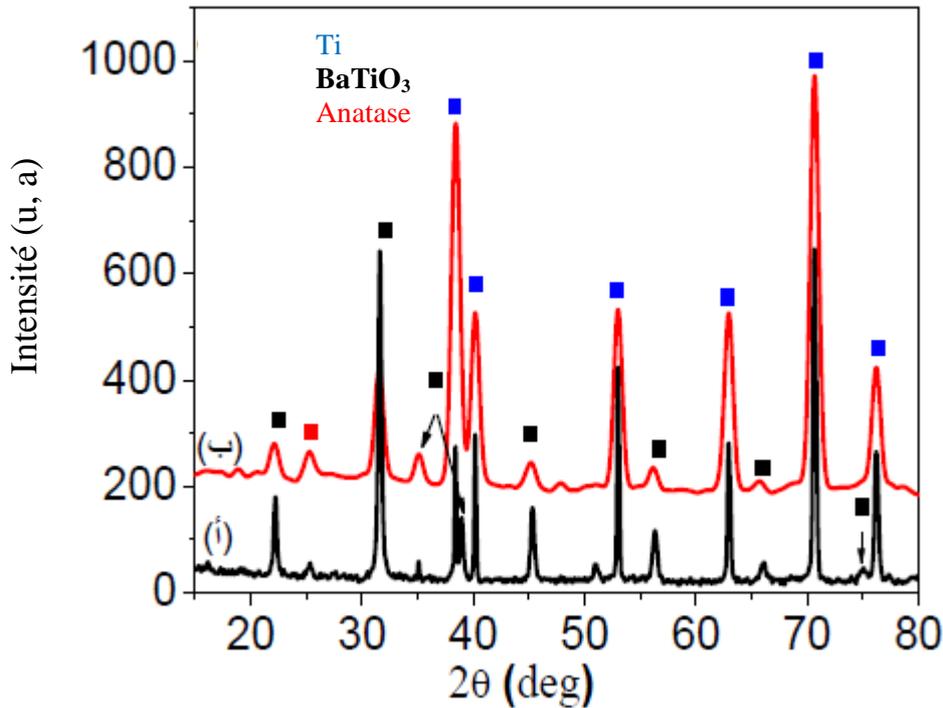
130°C. Les résultats obtenus dans les comprimés frittés à 1350°C montrent une nette amélioration de la permittivité relative néanmoins, l'évolution de cette grandeur en fonction de la température reste similaire à celle obtenus dans le cas précédent. La perte diélectrique diminue en fonction des additions en CT dans le cas des comprimés frittés à 1300°C mais à l'opposé elle augmente dans le cas des comprimés frittés à 1350°C.

Les mesures diélectriques effectuées à partir des comprimés contenant 3% mol. en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et frittés à 1300 et 1350°C respectivement ont montré que la permittivité relative devient plus importante que dans le cas des comprimés sans addition les résultats obtenus mettent également en évidence une influence manifeste des addition en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le point de curie qui passe de 83°C dans les comprimés contenant BT+0.3CT sans addition à 117°C dans les comprimés contenant 3% mol. en additions. Les additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont également un effet positif sur les pertes diélectriques puisqu'elles les font diminuer de façon conséquente aussi bien dans les comprimés frittés à 1300 que dans ceux frittés à 1350°C. De plus, les additions élargissent de façons importantes le domaine de stabilité des pertes diélectriques en température.

Ces différents résultats ouvrent de larges perspectives quant à des applications de ces matériaux dans le domaine de la fabrication des composantes électroniques exigeant une grande stabilité des propriétés électriques en fonction de la température.

#### **II-4 Effet de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les Nanotubes de titanate de baryum**

S. Najah [63], a étudié à l'aide de la méthode hydrothermale les nanostructures de TiO<sub>2</sub> sur substrat de Ti. Certains de ces nanostructures, en particulier les nanotubes et les nanofibres ont été décorées avec succès avec des nanoparticules titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>), et titanate de calcium (CaTiO<sub>3</sub>), La morphologie de ces nanostructures change considérablement avec la température et le temps de traitement hydrothermal. Ce travail nous a permis de découvrir une nouvelle technique de préparation de composite de titanate de baryum et de titanate de calcium. Cette technique a l'originalité d'être différente des autres technique classique de préparation tout en étant simple et peu onéreuse.



**Figure II-7:** Spectre de rayons X des tubes nanométrique Fe-BaTiO Préparé par la méthode hydrothermal (a)  $100^\circ C$  (b)  $200^\circ C$  [63].

Figure II- 7- représente un spectre de diffraction des rayons X du spectre de titanate de baryum dopée par  $Fe_2O_3$  et a été préparé par la technique hydrothermal, en utilisant un four normal, donc un titanate de baryum a été obtenu dans les deux cas ( $100^\circ C$ ,  $200^\circ C$ )

En Comparant les deux spectres on observe deux pics supplémentaires a  $38.9$  et  $50.93^\circ$  qui caractérisent la structure tétragonale a  $100^\circ C$  et la structure cubique a  $200^\circ C$ .

### II-5. Synthèse hydrothermale de $BaTiO_3$ :

La synthèse hydrothermale est un procédé en solution. Les précurseurs inorganiques permettent de préparer des particules ultra-fines (taille des grains  $< 1 \mu m$ ). Des phases pures sont obtenues à basse température (environ  $200^\circ C$ ). De plus, il est facile de contrôler les conditions de la réaction comme la concentration des réactifs, le milieu de la réaction et la température de la réaction.

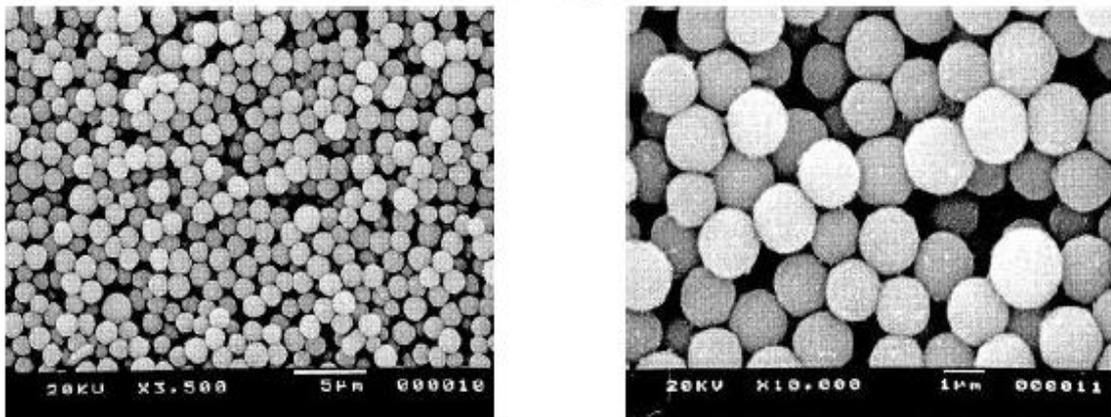
La méthode hydrothermale, très importante dans le processus industriel, a été développée pour synthétiser le titanate de baryum sous forme de poudres très fines et pour fabriquer des couches minces (technologie MLC - Manufacture of Multilayer Ceramic Capacitors)...

Dans les études récentes, les auteurs utilisent souvent les réactifs:

- $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (99%) et  $Ti(OPri)_4$  – tétra-isopropyl titane (très pur, 97%) dans une solution aqueuse/ iso-propanol [64,66],
- $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  et  $TiCl_4$  (99,6%) dans une solution aqueuse/iso-propanol [67],
- $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  et  $TiO_2$  dans un milieu très basique [68,69],

ou bien  $Ba(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$  et  $KOH$  (pureté : 99,9%) [70],...

La réaction est effectuée dans des conditions favorisées sous pression autogène et la température de la réaction varie entre 60 et 400°C. Selon la température de la réaction et/ou la nature des réactifs, la durée de la réaction est différente: 0,5h ; 1h ; 2h ; 5h ; ou plus... La synthèse de différentes poudres de titanate de baryum a été étudié en faisant varier le rapport  $Ba/Ti = (1, 1/2, 1/3, \dots)$ . Les concentrations initiales varient entre 0.01M et 1M. On ajoute aussi de l'iso-propanol dans la solution de la réaction pour éviter l'agglomération des grains dans les produits finaux. Dans les études de Michael et al. [67], une poudre très fine de titanate de baryum a été préparée à partir de  $TiCl_4$  pur 99,8% et  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (98%) en même concentration soit 0,05M ; 0,1M ; 0,2M. La réaction a été réalisée dans les conditions suivantes : solutions eau / iso-propanol ( $E / I = 1 / 2$ ), température : 100°C, pression atmosphérique,  $pH = 10 - 12$ . Le MEB a été utilisé pour observer la morphologie et la taille des grains de poudre dans les spécimens obtenus : quand la concentration augmente, la taille des grains augmente aussi (de quelques dixièmes de  $\mu m$  de à  $\approx 1\mu m$ ). La morphologie est uniforme. Pour les échantillons ayant un rapport  $Ba / Ti = 1/2$ , les analyses ATD, ATG, XRD et IR montrent qu'il existe toujours une petite quantité de carbonate de baryum (2%) dans la phase formée (voir Figure II-8)



**Figure II-8:** Micrographies MEB de  $BaTiO_3$  préparée par synthèse hydrothermale [20]

# Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, seront exposées les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de cette étude. Nous donnerons, également, les principales caractéristiques des matières premières utilisées pour l'élaboration de la céramique  $\text{BaTiO}_3$   $\text{CaTiO}_3$  et les différentes étapes suivies dans l'étude des propriétés diélectriques avant et après dopage.

### III-1 La méthode par réaction à l'état solide :

L'organigramme général de fabrication d'une telle céramique peut être décrit en termes identiques à celui définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle.

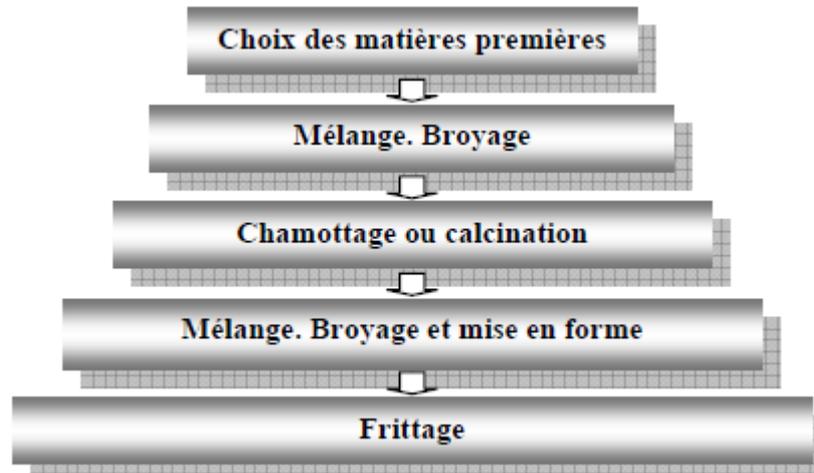


Figure. III.1 Principales étapes de fabrication d'une céramique

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du processus utilisé au cours de notre travail en essayant en quelques mots, pour chacune d'entre elle, de les commenter.

#### III-1-1 Les caractéristiques physiques des matières premières:

##### III-1-1-1-Poudres utilisées:

La poudre  $\text{BaTiO}_3$  utilisée dans cette étude est du type industriel de pureté  $\geq 98.0\%$ , elle est fabriquée et commercialisée par la société FLUKA. La taille moyenne des granules est  $\leq 3\mu\text{m}$ .

La poudre  $\text{CaTiO}_3$  a été élaborée au laboratoire par réaction, à l'état solide, entre la poudre  $\text{TiO}_2$  du type anatase (fabriquée également par la société (FLUKA) et de la poudre  $\text{CaCO}_3$  locale extrait du gisement du Khroub (Algérie).

##### III-1-1-2 Principales caractéristiques du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) :

Le  $\text{CaCO}_3$  anhydride pur se trouve à l'état naturel sous trois formes cristallines; la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite de structure rhomboédrique (Fig. III.1) est thermodynamiquement la forme la plus stable à la température ambiante et sous pression normale, suivie de l'aragonite et puis de la vaterite qui est la phase la plus instable. La masse

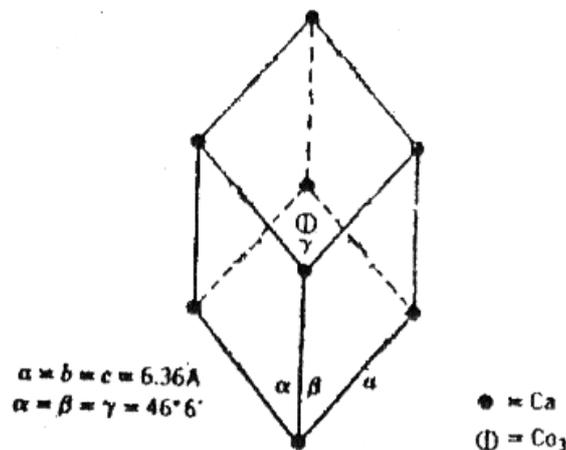
moléculaire du carbonate de calcium est égale à 100,088 (g/mole), sa densité théorique est égale à 2.71 g/cm.

La calcite rentre dans plusieurs applications industrielles comme son utilisation en peintures et en colorants. Elle est également utilisée comme matériau de renforcement dans la fabrication des rubans en caoutchouc, dans les matériaux d'abrasion, ou encore comme matériel de couverture dans certains articles. La calcite est utilisée, par ailleurs, dans la purification des eaux acides ou à faible pH. Elle rentre également, comme composant naturel, dans divers systèmes biologiques.

La calcite est un isolant à bon prix revient, la largeur de sa bande d'énergie interdite « the gape » varie typiquement entre  $6.0 \pm 0.35$  eV [58].

La calcite a également des propriétés diélectriques importantes qui l'ont destiné à certaines applications dans les radars fixés au sol. Par ailleurs, les poudres de calcite (en raison de leur constante diélectrique relativement élevée) ont été exploitées expérimentalement avec d'autres poudres diélectriques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) pour la fabrication d'appareils générateurs d'impulsions [59].

Enfin, et en raison de ses bonnes propriétés en tant que matériau isolant, la calcite est intensivement utilisée comme matériau de remplissage sous forme de microparticules (en même temps que le  $\text{SiO}_2$  et la dolomite) dans les matériaux de charge à base de résine époxyde utilisés dans les transformateurs de moyenne -tension (20 kilovolts).



**Figure III-2:** Structure cristalline de la calcite [60].

### III-1-1-3 Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ):

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques ; le rutile, l'anatase, la brookite ainsi qu'un grand nombre de phases pouvant être obtenues sous hautes pressions (Fig.III.2 [61]).

- **$\text{TiO}_2$  Anatase:**

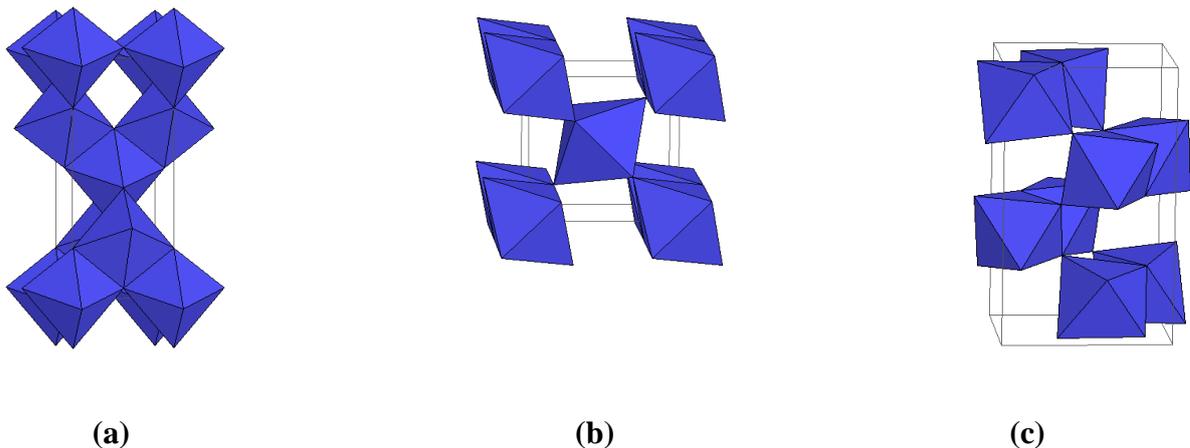
L'anatase a une structure tétragonale (Fig.III-2-a) allongée, avec des octaèdres d'oxygène, mais les distances Ti-O ( $1.917 \text{ \AA}$  de moyenne) sont sensiblement égales à la distance correspondant à la même liaison dans le rutile.

- **Rutile:**

Le rutile a un réseau tétragonal (Fig.III-2-b) dont les nœuds sont occupées par des octaèdres d'oxygène entourant les cations  $\text{Ti}^{4+}$ . La distance inter-atomique moyenne correspondant à la liaison Ti-O dans le rutile est de  $1.959 \text{ \AA}$ . Celles correspondant aux liaisons Ti-Ti (paramètres a et c) sont de  $2.96 \text{ \AA}$  et  $3.57 \text{ \AA}$  respectivement.

- **Brookite:**

La brookite est orthorhombique (Fig.III-2-c) avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles correspondant autres structures.



**Figure III-3: Structures cristallographiques des différents types de  $\text{TiO}_2$  [61]**

(a)- anatase

(b)- rutile

(c)- brookite

Le tableau suivant résume les caractéristiques de l'oxyde de titane:

<i>Caractéristiques physiques</i>	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4.05
Porosité apparente (%)	0
<i>Caractéristiques Thermiques</i>	
Conductivité thermique à 20°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2.5-5.0
Expansivité thermique à 20-1000°C (x10 <sup>6</sup> K <sup>-1</sup> )	8-10
Point de fusion	1850°C
<i>Caractéristiques électriques</i>	
Constante diélectrique	80-100
Résistivité volumique à 25°C (Ω.cm)	10 <sup>13</sup> -10 <sup>18</sup>

**Tableau III-1 : Caractéristiques de l'oxyde de Titane. [61]**

L'oxyde de titane utilisé pour l'élaboration de la céramique CaTiO<sub>3</sub> est du type anatase ayant les caractéristiques suivantes:

- Masse molaire: 79.90 g / mol
- Puretés : 99%
- Perte de masse à la calcination : 0.5%

#### III-1-1-4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

La poudre anhydride du bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée est de pureté ≥ à 97 %. Elle est fabriquée par la société Fluka. Elle contient du Na comme impureté principale mais avec un pourcentage ≤ 0.2 %. La masse molaire de la poudre est de 69.62 g.

#### III-1-2 Préparation de la céramique CaTiO<sub>3</sub> :

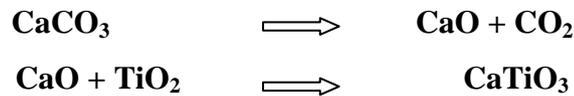
La céramique CaTiO<sub>3</sub> a été préparée par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) à partir des poudres CaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> respectivement.

La préparation de cette poudre a été effectuée en plusieurs étapes qui sont schématisées sur la figure (III-3) :

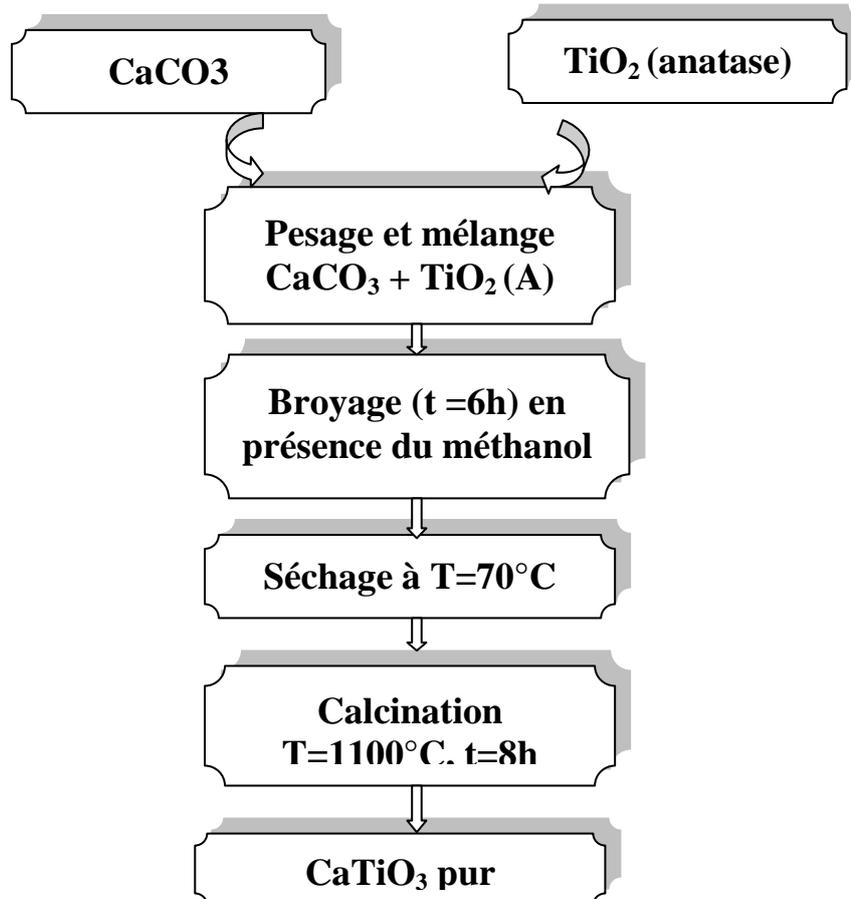
Nous avons préparé tout d'abord un mélange équimolaire de carbonate de Calcium et d'oxyde de titane type anatase ; le mélange a été ensuite broyé pendant 6 heures en milieu humide (méthanol) dans un broyeur à billes afin d'obtenir un mélange homogène de taille de grain assez réduite. La finesse des grains influe directement sur le frittage des poudres et permet d'obtenir des céramiques assez densifiées [62]. Le mélange a été, enfin, séché à 70°C afin de faire évaporer le méthanol.

### III-1-2-1 Calcination :

L'obtention du  $\text{CaTiO}_3$  a lieu par calcination du mélange équimolaire des deux poudres  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  à 1100°C durant différents temps de maintien. La calcination du mélange et la formation du  $\text{CaTiO}_3$  a lieu en deux étapes selon les deux réactions :



Le procédé de la préparation de la poudre  $\text{CaTiO}_3$  est résumé dans le schéma suivant :



**Figure III-4: Procédé de préparation de la poudre  $\text{CaTiO}_3$ .**

### III-1-3 Procédé d'élaboration des échantillons:

#### III-1-3-1 Préparation de la céramique $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ :

La préparation des mélanges du type  $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) à été effectué selon le procédé indiqué dans la figure III-3. L'élaboration des échantillons céramiques comprend trois étapes : a) la préparation des mélanges initiaux, b) la mise en forme des comprimés par pressage à froid sous une pression de 75 MPa et enfin c) densification des comprimés par frittage à une température à 1300°C durant 1 ou 3 heures respectivement.

#### III-1-3-2 Préparation des mélanges $(1-y) [(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3] + y \text{B}_2\text{O}_3$ :

Les échantillons du type  $(1-y) [(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3] + y \text{B}_2\text{O}_3$  ont été préparés par dopage de la céramique  $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) avec différentes concentrations en  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $y=1\%, 2\%, 3\%$ ) selon la même procédure.

### III-1-4- Appareillage utilisé:

- **Balance électronique :**

C'est une balance électronique **KERN** d'une précision de  $10^{-4}$ g et d'une portée maximale de 200 g.

- **Broyeur:**

Le broyage des poudres est fait dans un broyeur à billes (billes d'alumine de différentes taille) qui se présente sous forme d'un cylindre horizontale dont l'axe de rotation est mené par un moteur électrique de vitesse réglable. Au cours du broyage les poudres sont introduites à l'intérieur du cylindre dans des petits flacons hermétiques en présence de l'éthanol et des billes en alumine.

- **Four:**

Nous avons utilisé deux types de four

- Un four du type **FIMANFREDI**, a vitesse de chauffe programmable et de température maximale 1100°C. Ce four a été utilisé pour la calcination des poudres.
- Un four du type **KANTHALAPM**, également programmable et peut atteindre 1400°C, il a été utilisé pour la calcination, le frittage et les attaques thermiques.

- **Presse:**

Le compactage des poudres a été effectué à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique (Fig. 4) dans une matrice cylindrique de diamètre  $\Phi=13$  mm. La pression maximale de l'appareil vaut 25 tonnes.



**Figure III-5:** La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

- **Diffraction des rayons X (DRX):**

Les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X ont été effectuées dans un diffractomètre (*D8 ADVANCED*) de la société *BRUKER-SIEMENS* (*figure III-5*), monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire  $2\theta$  qu'il permet de mesurer s'étend de  $10$  à  $120^\circ$ . Le Balayage de cet intervalle se fait par pas de  $0.02^\circ$  toujours sur l'échelle  $2\theta$ . L'anticathode utilisée est en cuivre, le filtre est une pastille en nickel (Ni) permettant de filtrer le doublet  $K\alpha_1, K\alpha_2$  caractérisé par une longueur d'onde moyenne  $\lambda_{k\alpha}=1.542$  Å. La tension d'accélération en continue utilisée est égale à  $40$  kV, le courant de chauffage est de  $30$  mA. L'appareil est piloté par un ordinateur qui donne accès à toutes ces fonctions. Le logiciel de pilotage permet également de faire toutes les analyses sur les diagrammes enregistrés.

Pour identifier les phases formées aux termes des différents traitements thermique, nous avons comparé les spectres DRX enregistrés avec ceux répertoriés dans un CD PCPDFWIN 92.



**Figure III -6: Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance relié à un microordinateur.**

- **Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier**

Nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Figure 2.5) (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) de type SHIMADZU FTIR 8201 piloté par un micro-ordinateur, disponible au Département de Physique de l'université Mentouri. sa gamme de travail est de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.



**Figure III -7: Spectromètre FTIR**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

- **Spectroscopie Raman**

Cette technique d'analyse non destructive est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman quel que soit l'état sous lequel ils se présentent et sans préparation préalable particulière. Ce que va nous concerner par la suite c'est la détermination de la nature chimique d'une espèce. Principe Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence, est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée : - une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique), -une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique), elle représente environ 1 photon Raman pour 10<sup>8</sup> photons incidents. La diffusion Raman

correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) on parle de raie Stokes. En diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intense et pas les raies anti Stokes ayant une fréquence  $\nu_0 - \nu$ ,  $\nu_0$

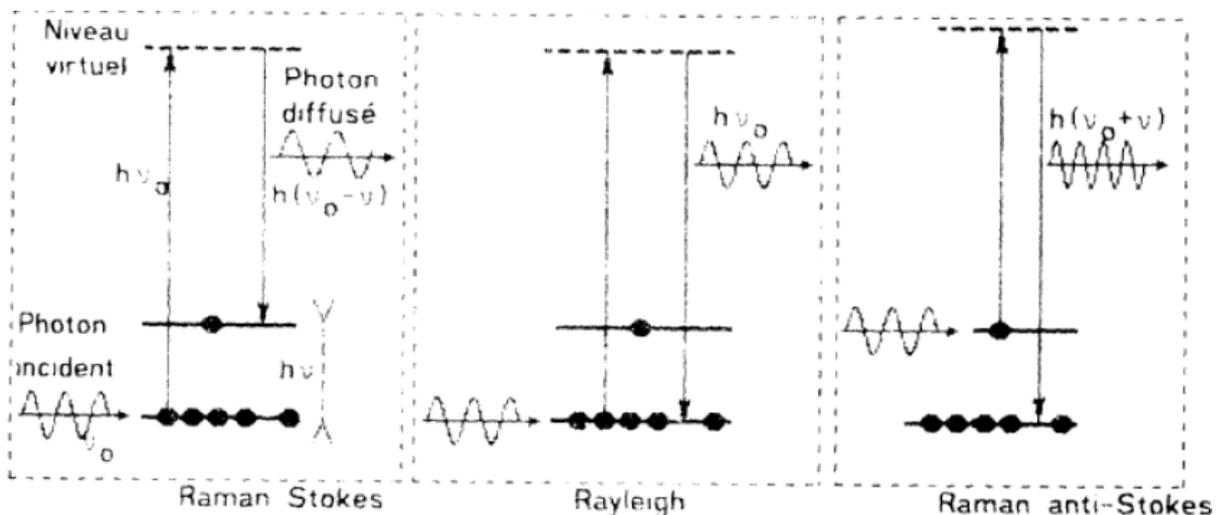


Figure III -8: Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

- La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X, ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique qui est basée sur la photoémission. Lorsqu'un solide est irradié par des photons X, les différents atomes le constituant émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe de cette technique, consiste à analyser, en énergie cinétique, les électrons photoémis lors de l'irradiation par un faisceau monochromatique de photons X. L'énergie de liaison EL caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la relation d'Einstein, de conservation de l'énergie :

$$EL = h\nu - E_c \quad (2.7)$$

Où :

- h est la constante de Planck  $\approx 6,6260755 \cdot 10^{-34}$
- $\nu$  fréquence de radiation
- $E_c$  énergie cinétique électronique

L'XPS est une méthode non ou très peu destructive, notamment grâce à la très faible profondeur de pénétration des photons X ( $3\lambda \sin\theta \approx 5 \text{ nm}$ ). Tous les électrons des couches

électroniques, de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peuvent être extraits. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui permet son identification. Tous les atomes (en dehors l'hydrogène) possédant des niveaux de cœur sont détectables.

Cette technique permet également de remonter aux degrés d'oxydation des éléments en présence, car les positions en énergie d'un même atome mais avec des degrés d'oxydation différents ne sont pas identiques. Il est même possible dans le cas de mélange, de connaître le taux de chaque degré d'oxydation en modélisant ses raies. Afin de les modéliser correctement, il est important de connaître préalablement, les positions, les largeurs à mi-hauteur ainsi que les intensités de chacun des multiplets permettant cette modélisation.

### III-1-5 Mesure de la densité relative :

Nous avons calculé la densité relative des différents frittés par la relation  $\rho_r = \rho_{éch} / \rho_{th}$  où :  $\rho_{éch}$  : représente la densité réelle des fritté

$$\rho_{éch} = \frac{m}{V} (\text{Kg.m}^{-3}) \quad \text{avec : } V = \pi r^2 e$$

$m$  : la masse des échantillons

$r$  : est le rayon de la pastille et  $e$  son épaisseur.

Les mesures des dimensions ont été faites à l'aide d'un palmer.

$\rho_{th}$  : a été approché par une moyenne pondérale des différents constituants du mélange initial avec comme densité théorique du titanate de baryum pur  $\rho_{th} = 6.03 \text{ g/cm}^3$ , celle du titanate de calcium  $\rho_{th} = 4.10 \text{ g/cm}^3$  et celle de l'anhydride du bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )  $\rho_{th} = 2.46 \text{ g/cm}^3$ .

### III-1-6 Préparation des échantillons pour les observations microscopiques:

Les échantillons frittés destinés aux observation métallographiques ont été polis à l'aide du papier abrasif de grade (500 à 1000), suivi par un polissage de finition à l'aide de la pâte diamantée de finesse  $1/3\mu$ . L'attaque thermique des différents échantillons a été réalisée par maintien thermique à une température inférieure de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  à la température de frittage correspondante, pendant un temps de maintien de 30 minutes. La vitesse de chauffe a été choisie égale à  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

### III-1-7 Mesures diélectriques:

Pour les mesures diélectriques, les échantillons ont été polis à l'aide du papier abrasif sur les deux faces parallèles. Ces deux faces ont été enduites à l'aide de la laque d'argent pour constituer les deux armatures d'un condensateur plan. Les échantillons ainsi obtenus ont été, ensuite, traité dans un four à 500 °C pendant 30 minutes afin d'obtenir un contact ohmique entre le métal et la céramique.

- **Mesures de la permittivité relative:**

Les mesures diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un RLC mètre relié à un four programmable qui lors du chauffage affichera les valeurs de la capacité ( $C_p$ ) des frittés. (Figure III-7).

La permittivité relative a été calculée à l'aide des deux relations suivantes :

$$C_p = \epsilon \frac{A}{d} \quad (\text{III-6})$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{III-7})$$

où :

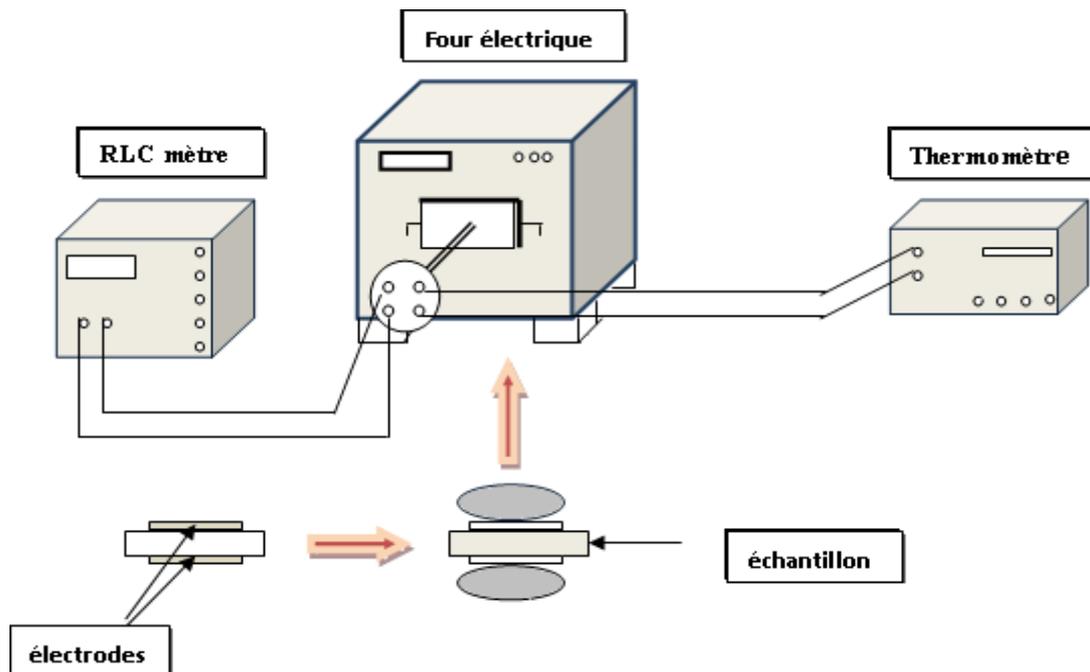
$C_p$  : est la capacité mesurée par le RLC mètre.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide =  $8.85 \cdot 10^{-12}$  (F/ m).

$d$  : distance entre les deux électrodes(m).

$A$  : la surface des électrodes ( $m^2$ ).

Les valeurs de la perte diélectrique sont données directement par le RLC mètre.



**Figure III-9:** Schéma des mesures de la permittivité relative et de l'angle de perte

### III-2 Synthèse par voie humide (La méthode hydrothermale) :

Le traitement thermique de l'eau est une technique importante dans la préparation des matériaux à l'échelle du micro et du nanométrique, il est devenu la technique de traitement Hydrothermique des matériaux les plus importants. notamment en raison de l'importance de cette méthode pour définir les matériaux nanostructures ainsi que pour ses diverses applications telles que: les céramique, l'électronique IC, l'électronique optique, biomédical,... etc.

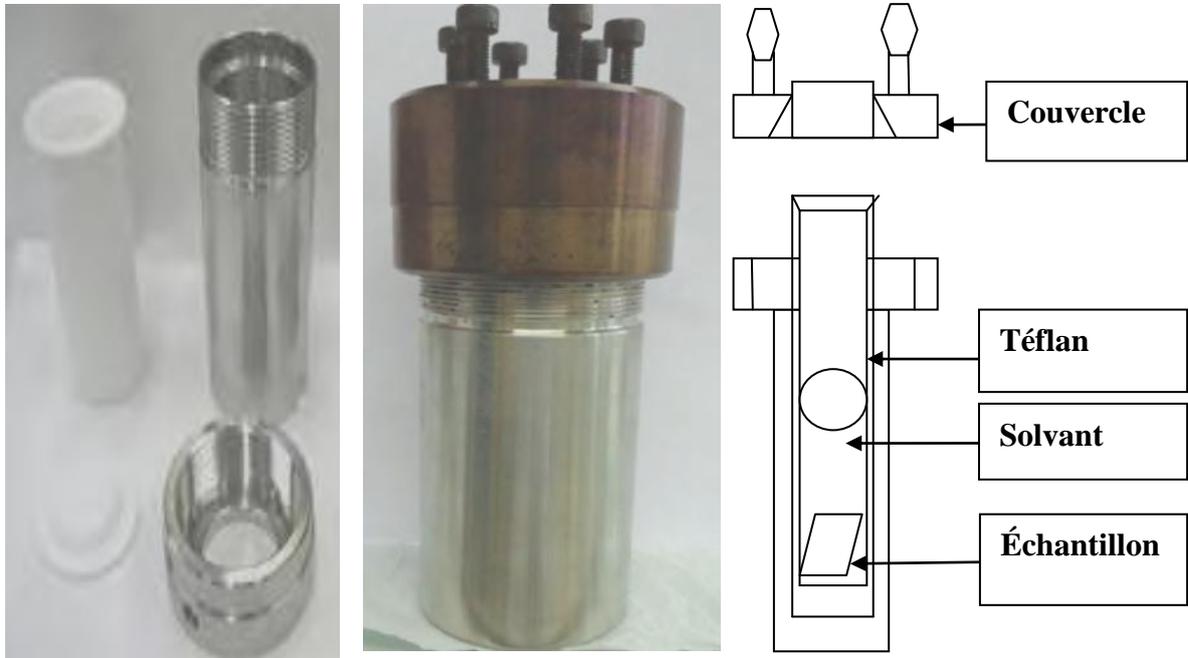
l'origine de la technique de traitement thermique de l'eau a été conduite en Géologie [44] par le géologue britannique M. Roderick Murchison 1871-1792 qui a utilisé l'eau, la température et la pression comme facteur qui sous conditions particulières conduisent à la formation de composés différents. La technique de traitement thermique peut-être défini comme une réaction non homogène en présence d' une solution minéralisée ou minéralisatrice sous haute pression et à des conditions de températures en plongeant l'échantillon simultanément pour enfin obtenir un matériau cristallisé.

Venthsal et Yashimura ont défini le traitement hydrothermique comme une réaction chimique non homogène en présence d'un solvant soit aqueux ou non aqueux au-dessus de la Température ambiante et supérieure à 1 atm de pression dans un système fermé [40].

La méthode de traitement hydrothermique est un processus simple et puissant pour obtenir des films qui poussent sur l'échantillon de titane afin d'aller à des centaines nanométrique [47. 49].

Ce procédé est caractérisé par certains des avantages :

- . Il a une température relativement basse
- . La croissance des films multi-cristallisation sans autre procédé de recuit
- . La bonne cohésion des films

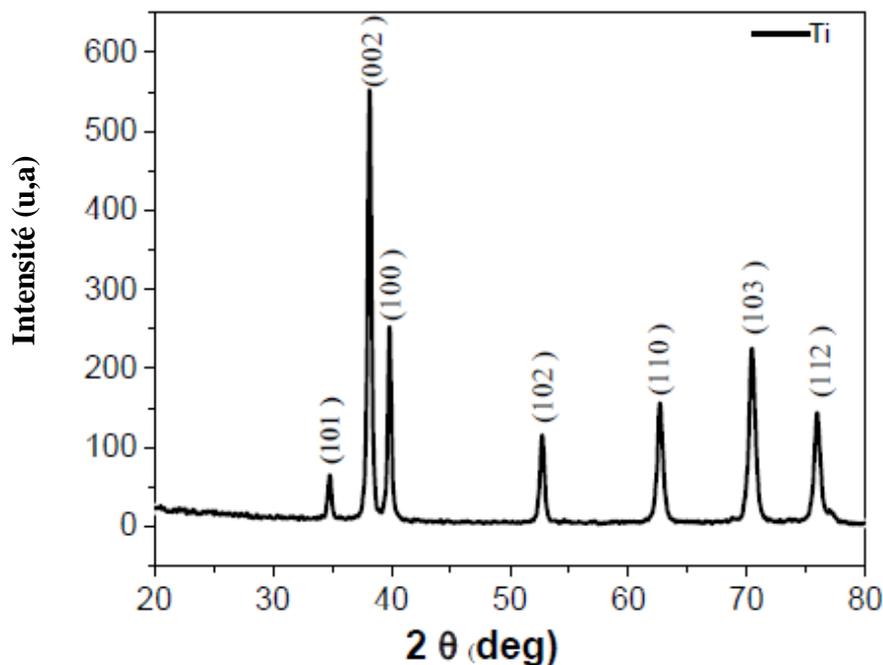


**Figure III-10:** schéma de l'autoclave (La méthode Hydrothermale) utilisée dans l'expérimentation.

### III-2-1 Les matières premières utilisées :

#### III-2-1-1 La matière première Ti :

Une plaque métallique de 99% de pureté, Spectre de rayons X de Ti métallique sur la figure Figure III-9



**Figure III-11** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir Ti métallique[63].

### III-2-1-2 l'hydroxyde de baryum :

(Emerck pro analysi 98 %) est un corps minéral ionique, composé de cations baryum et du double d'anions hydroxydes de formule chimique  $Ba(OH)_2$ . C'est un solide blanc poudreux, anhydre, hygroscopique et alcalin.

Dans la pratique, il existe deux corps chimiques hydroxydes de baryum hydratés, le monohydrate  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$  (sa forme commerciale) et l'octahydrate  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ .

### III-2-1-3 Chlorure de fer (III) : (Bioghem Chemopharama Chemicals) le Tri

chlorure de fer composé chimique a la formule  $FeCl_3$ , et dans la forme de cristaux jaune (hydrate hexagonal).

### III-2-1-4 Chlorure de Magnésium: (Bioghem Chemopharama Chemicals) est

un composé chimique de formule  $MgCl_2$  (un cation magnésium  $Mg^{2+}$  et deux anions chlorure  $Cl^-$ ). C'est un composé ionique très soluble dans l'eau. C'est un acide de Lewis faible, ce qui explique qu'il s'hydrolyse facilement sous l'action de la chaleur pour donner du chlorure de magnésium hexahydraté.

**III-2-2 Procédé d'élaboration des échantillons:**

Le procédé hydrothermal ne nécessite ni l'utilisation de solvants organiques ni aucun traitement supplémentaire du produit, comme le broyage ou la calcination, ce qui en fait une technique simple. La synthèse a lieu dans une autoclave, où le mélange de réactifs est chauffé progressivement jusqu'à une température comprise 200 °C et laissé pendant 2h. A la suite du chauffage et du refroidissement, des germes cristallins se forment et croissent par la suite. Le tableau suivant présente un résumé des méthodes de préparation de tous les échantillons.

La température	Précurseur	Poids volume	Les réactifs	N°
200°C 2h	Ti (métallique)	6.31g 20ml	Ba(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O(distillée)	1
200°C 2h	Ti (métallique)	4.42g 0.22g 0.54g 20ml	0.7Ba(OH) <sub>2</sub> 0.2Ca(OH) <sub>2</sub> 0.1FeCl <sub>3</sub> +6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O(distillée)	2
200°C 2h	Ti (métallique)	4.42g 0.22g 0.44g 20ml	0.7Ba(OH) <sub>2</sub> 0.2Ca(OH) <sub>2</sub> 0.1MgCl <sub>2</sub> +xH <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O(distillée)	3

**Tableau III-2** Le tableau suivant présente un résumé de tous les échantillons et les méthodes de préparation



**Figure III-12** représente un procédé de traitement hydrothermal normal dans un four

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus dans cette étude.

Dans un premier temps, nous parlerons de la méthode de préparation des comprimés composites BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>

Dans un second temps, nous parlerons de l'influence de la composition chimique et de la température de frittage sur la densité des comprimés.

Nous présenterons également les résultats des analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, Analyse par microscope électronique à balayage, analyse par EDS et La Spectroscopie photoélectronique par rayons X des différents comprimés.

En troisième lieu, nous présenterons les résultats concernant les propriétés diélectriques de différents comprimés ainsi que l'effet des additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la température de frittage sur ces propriétés.

En fin, nous parlerons de la méthode hydrothermale de préparation des composites BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> avec addition.

Nous présenterons aussi les résultats des analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X, analyse par spectroscopie Raman, analyse par EDS et La Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) des différents échantillons.

## IV- 1 Préparation des échantillons par la méthode de réaction solide:

### IV- 1-1 Préparation de CaTiO<sub>3</sub> :

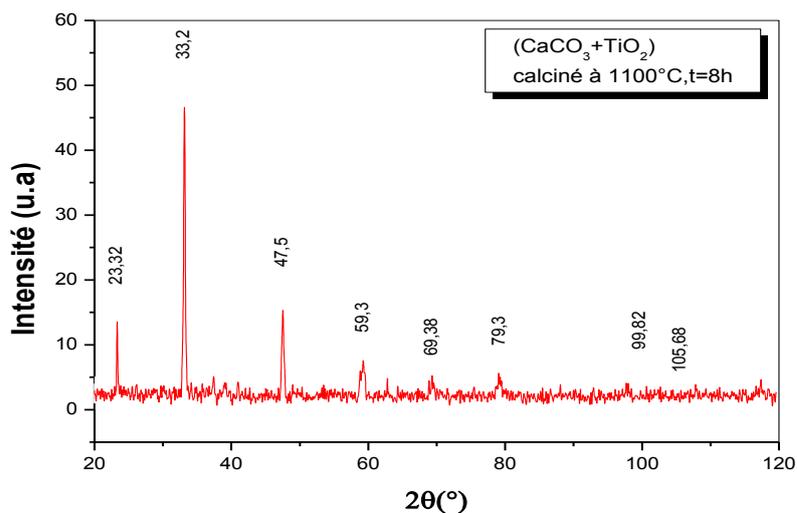
La poudre CaTiO<sub>3</sub> a été préparée à partir d'une poudre TiO<sub>2</sub> du type anatase et de la poudre CaCO<sub>3</sub> extraite du gisement du Khroub par le même procédé suivi par Sahraoui [57]. L'obtention du CaTiO<sub>3</sub> a lieu par calcination d'un mélange équimolaire de ces deux poudres à 1100°C durant 08h. La calcination du mélange et la formation du CaTiO<sub>3</sub> a lieu en deux étapes selon les deux réactions :



#### a) Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX):

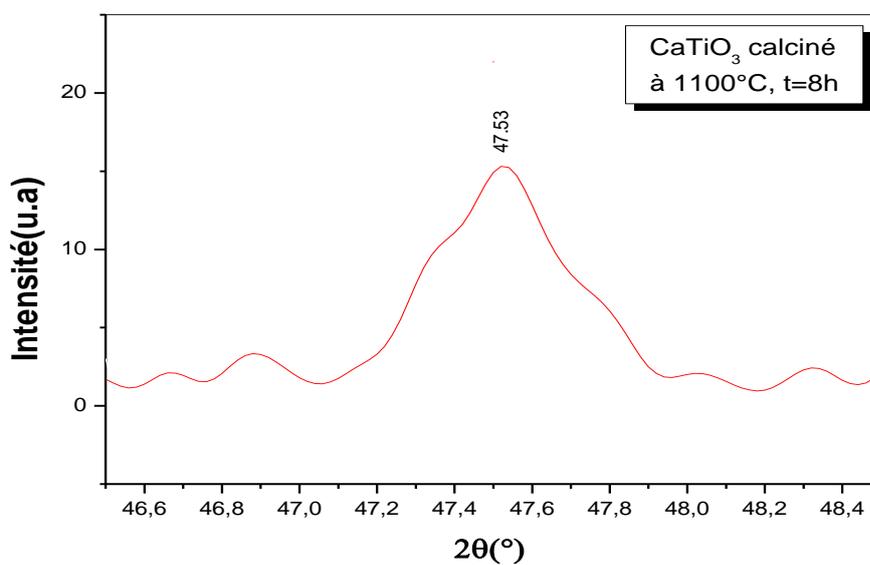
Le spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir de mélanges de poudres CaCO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> calcinés à 1100°C durant 8 h (Fig.IV-1) ne montre que des raies de diffraction qui correspondent à la phase CaTiO<sub>3</sub> du type orthorhombique. Il existe, en fait, deux fiches JCPDS dont les raies de diffraction des phases répertoriées correspondent à ceux d'une phase orthorhombique; les fiches **22-0153** et **042-0423**. La différence entre les deux fiche réside dans la raie diffractée sous l'angle  $2\theta=47.5^\circ$ , elle apparaît comme un simplet dans le premier cas et un doublet dans le deuxième cas.

Dans notre cas la partie de diagramme de diffraction enregistrée entre les angles  $2\theta=46^\circ$  et  $2\theta=48^\circ$  (**Fig. IV-2**) montre un pic asymétrique. Cette asymétrie est probablement le résultats d'une convolution de deux pics ce qui confirment, donc, qu'un temps de maintien supérieur ou égal à 8 h permet une réaction totale entre les deux poudres en présence et la formation de la phase CaTiO<sub>3</sub> orthorhombique du type **Pnma (62)**.



**Figure IV-1:** Spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'un comprimé

**CaCO<sub>3</sub>+ TiO<sub>2</sub> calciné à 1100°C durant 08 h.**



**Figure IV-2:** Partie de spectre de diffraction des rayons X enregistrée entre 2θ=46° et

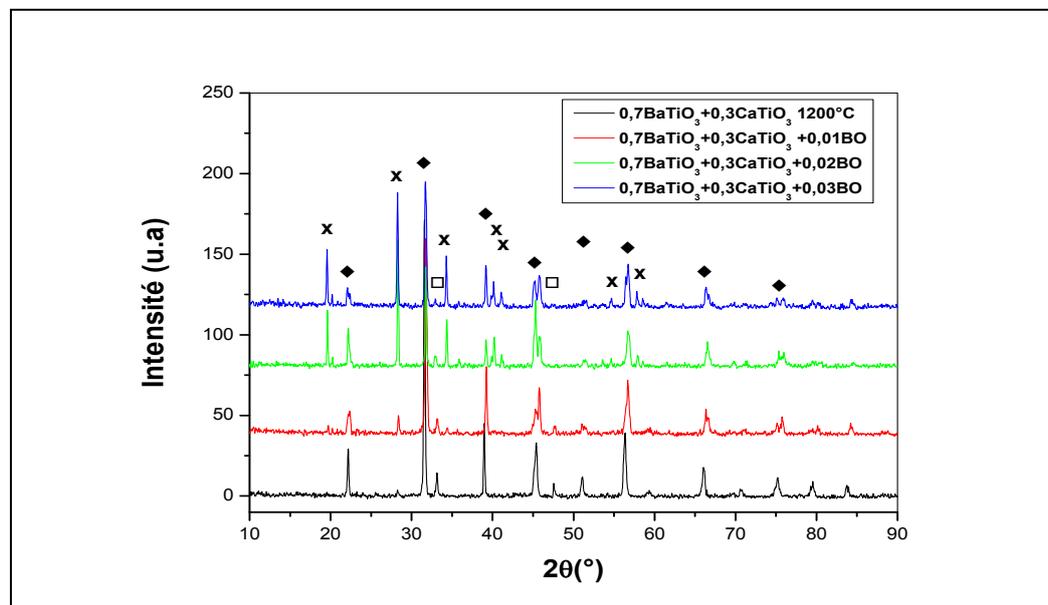
**2θ=48° à partir d'un mélange CaCO<sub>3</sub>+ TiO<sub>2</sub> calciné à 1100°C durant 8h.**

## IV-2 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) :

➤ IV-2-1 Influence des additions en  $B_2O_3$  sur la microstructure des échantillons frittés à  $1200^\circ C$  et  $1250^\circ C$  durant 03h.

➤ IV-2-1-1 les comprimés  $(1-y) (0.7 BaTiO_3 + 0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$ .

Sur la figure IV-3, nous avons reporté les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.7 BaTiO_3 + 0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 3h. Ces différents spectres mettent en évidence des raies correspondant à la solution solide BT, des raies correspondant à la solution solide CT et des raies correspondant à une phase secondaire que nous n'avons pas pu identifier. Cette nouvelle phase est caractérisée par son pic le plus intense à  $2\theta = 28.3^\circ$  ainsi que des pics à  $2\theta = 19.6$  et  $2\theta = 34.4^\circ$  respectivement. Ces spectres montrent, également, une nette diminution de l'intensité des raies correspondant aussi bien aux solutions solides BT que celles correspondant aux solutions solides CT en fonction des additions en  $B_2O_3$ . Parallèlement, on remarque une nette augmentation de l'intensité des raies correspondant à la phase non identifiée. Nous pouvons, donc, conclure que cette phase se forme probablement par réaction entre les phases BT, CT et la phase  $B_2O_3$ .

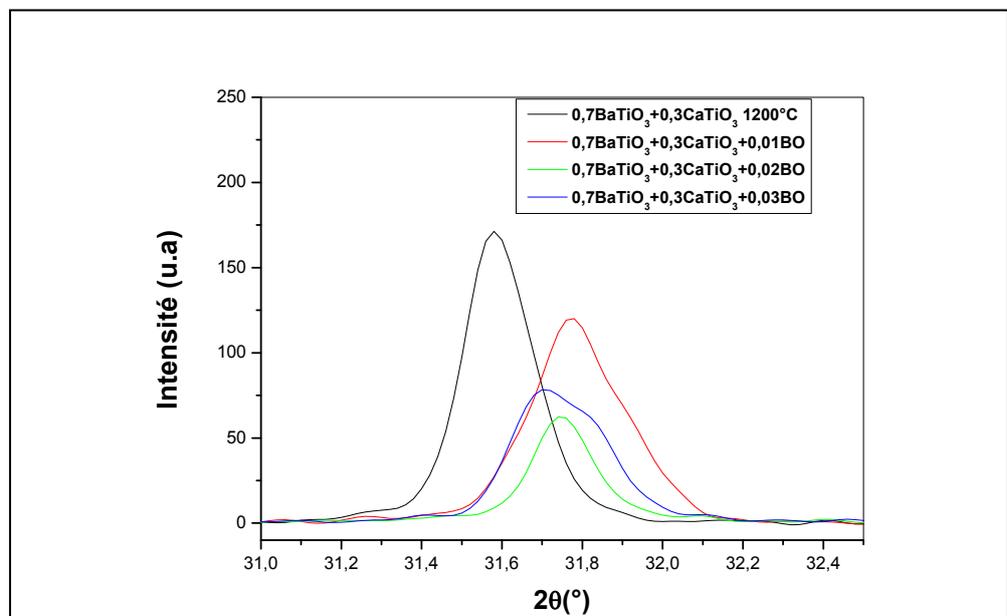


**Figure IV-3:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

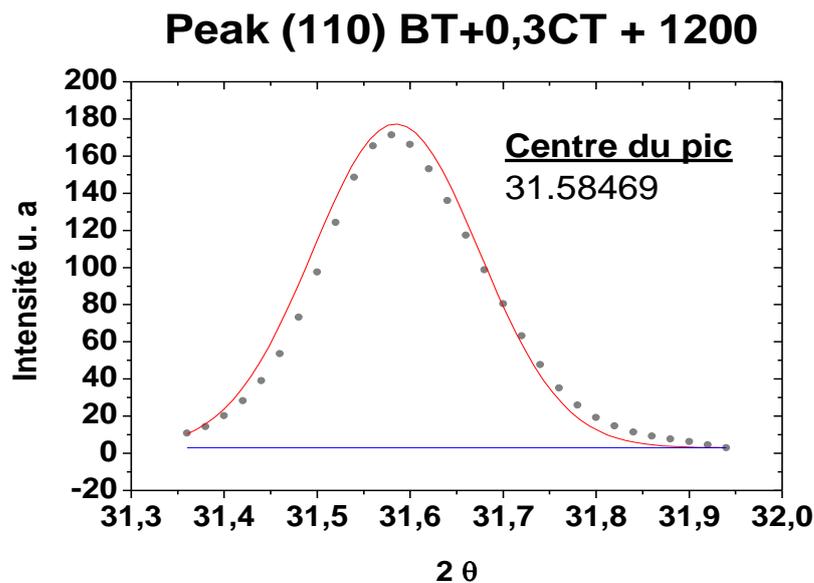
$((1-y)(0.7 BaTiO_3 + 0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3)$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 3 heures

◆ BT ( $BaTiO_3$ ), □ CT ( $CaTiO_3$ ), X non identifié.

Par ailleurs, les parties de spectres enregistrés entre  $2\theta = 31$  et  $2\theta = 33^\circ$  montrent que la raie de diffraction situé à  $2\theta = 31.58$  est parfaitement symétrique (Fig.IV-4). La déconvolution de la raie montre un seul pic (Fig. IV-5) correspondant probablement à la famille de plans de diffraction (110) de la phase BT cubique. Ce résultat contredit ceux obtenus par différents travaux réalisés sur le système BT-CT qui ont conclu, plutôt, à la formation de solutions solides BT du type téragonale lorsque la limite de solubilité de CT dans BT qui est d'environ 0.21 mol. Est dépassée [63, 64, 65]. Il est, cependant, en accord avec les résultats obtenus par Rout [66] dans son étude sur l'effet du Ca sur le système BTZ. est faut remarquer que l'angle de diffraction correspondant à ce pic ( $2\theta = 31.58$ ) est plus grand que celui relatif au pic (110) de la phase BT cubique pure ( $2\theta = 31.38$ ) probablement en raison de la présence du cation  $\text{Ca}^{2+}$  en solution dans le réseau du BT.

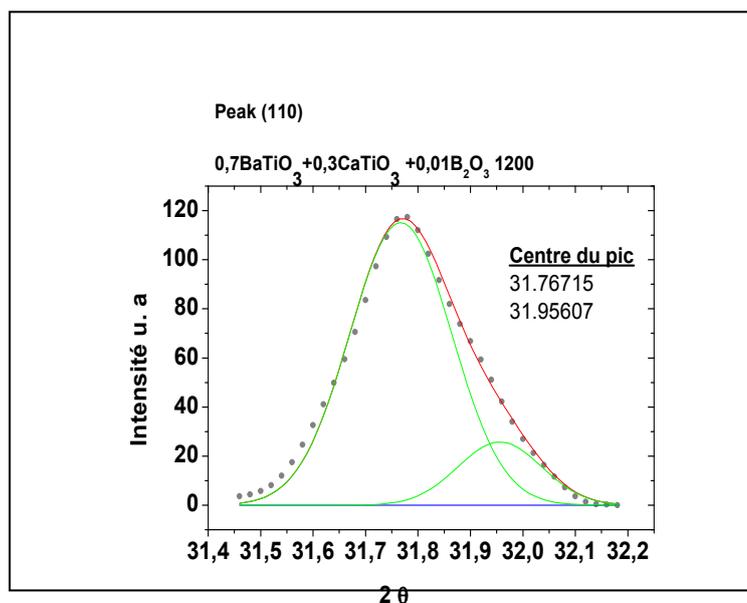


**Figure IV-4:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y \text{ B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3 heures



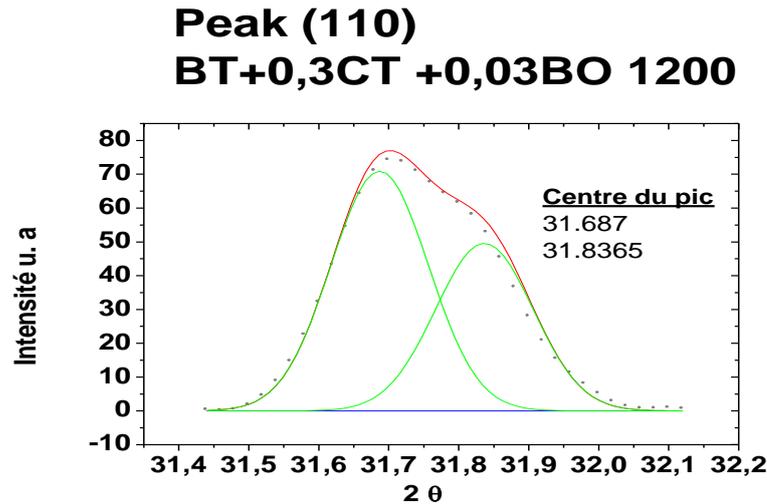
**Figure IV-5:** Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimés 0.7 BaTiO<sub>3</sub>+0.3 CaTiO<sub>3</sub> frittés à 1200°C durant 3 heure

La partie du spectre de diffraction correspondant au comprimé contenant 1% en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre que le raie de diffraction correspondant aux plans (110) se trouve à un angle de diffraction ( $2\theta = 31.75$ ) notablement plus grand que celui obtenu à partir du comprimé sans addition en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce brusque changement dans l'angle de diffraction ne peut être expliqué que par la formation de solutions solides BT du type tétragonale dans le cas de ce comprimé. La stabilité de la phase tétragonale dans ce comprimé peut être liée à la diminution du taux du cation Ca<sup>++</sup> en solution dans le réseau BT (en raison de la réaction entre CT et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et qui se traduit par la formation de la phase non identifiée). La présence de la phase BT tétragonale dans ces comprimés est confirmée d'ailleurs, par la déconvolution de la raie (110) qui montre la présence de deux pics de diffraction aux angles  $2\theta = 31.76$  et  $2\theta = 31.96$  respectivement et correspondant aux plans de diffraction (110) et (101) (Fig.IV-6).



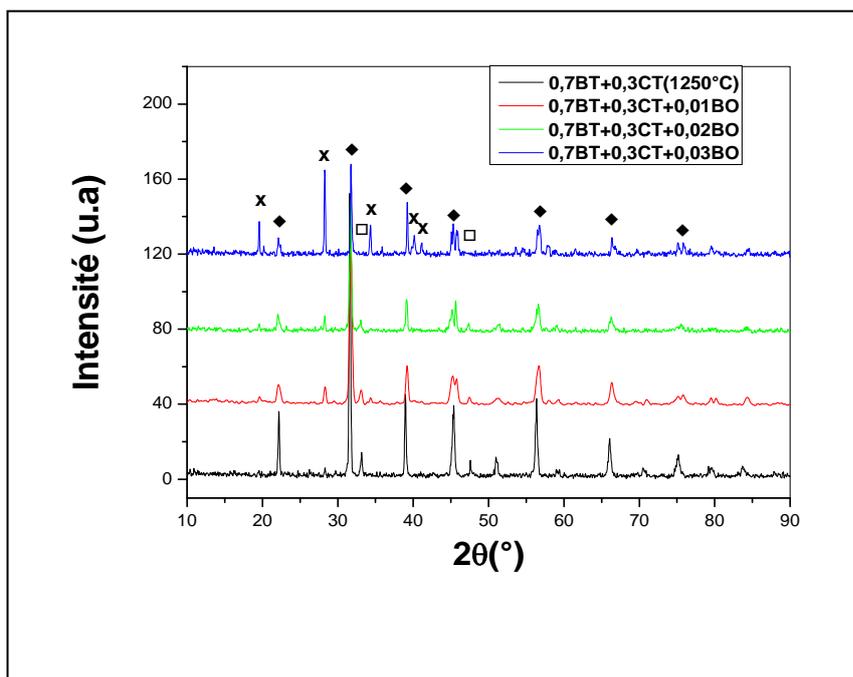
**Figure IV-6:** Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimé  $0.7 \text{BaTiO}_3 + 0.3 \text{CaTiO}_3 + 0.01 \text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3 heures

Dans le cas des comprimés plus chargés en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la déconvolution de la raie (110) met également en évidence la présence de deux pics. Remarquons que les positions des deux pics de déconvolution évoluent dans le même sens en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ainsi, dans le cas d'un comprimé BT+0.3CT +0.03 BO fritté à  $1200^\circ\text{C}$  (**Fig. IV-7**) les deux pics correspondant à la raie de diffraction (110) se trouvent respectivement à  $2\theta = 31.68$  et  $2\theta = 31.83$ . On remarque que l'écart angulaire entre les deux pics reste le même ( $\sim 0.15$ ), il est d'ailleurs très voisin de celui calculé à partir de la fiche JCPDS N° 05-0626 correspondant à la phase BT tétragonale et qui est égal à  $0.149$ . Nous pouvons donc conclure que les solutions solides BT formées dans ces comprimés sont du type tétragonale mais de paramètre de maille plus faible en raison de leur appauvrissement en cation  $\text{Ca}^{++}$  dont la taille ionique est plus faible que celle du  $\text{Ba}^{++}$  ( )



**Figure IV-7:** Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3 heures

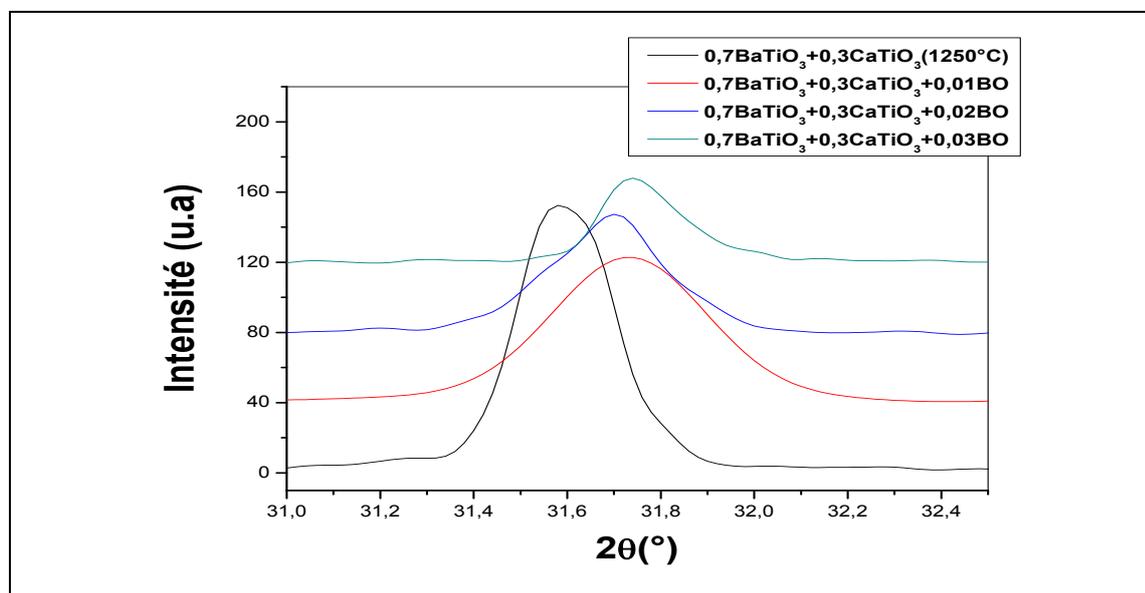
Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à partir de différents comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1250^\circ\text{C}$  durant 03 heures confirment les résultats obtenus à partir des échantillons frittés à  $1200^\circ\text{C}$ . Ces spectres montrent, en effet, (**Fig. IV-8**) une diminution de l'intensité des raies correspondant aux phases BT et CT en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Parallèlement, on note une nette augmentation de l'intensité des raies correspondant à la phase X non identifiée. L'évolution de la raie de diffraction (110) BT (**Fig. IV-9**) est, par ailleurs, assez similaire à celle observée dans les comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ . On remarque, ainsi, que la raie (110) enregistrée à partir du comprimé BT+0.3CT est symétrique, sa déconvolution révèle un seul pic à  $2\theta = 31.59$  (**Fig. IV-10**) (pratiquement au même angle de diffraction que dans le comprimé fritté à  $1200^\circ\text{C}$ ) ce qui montre que les solutions solides formées.



**Figure IV-8:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

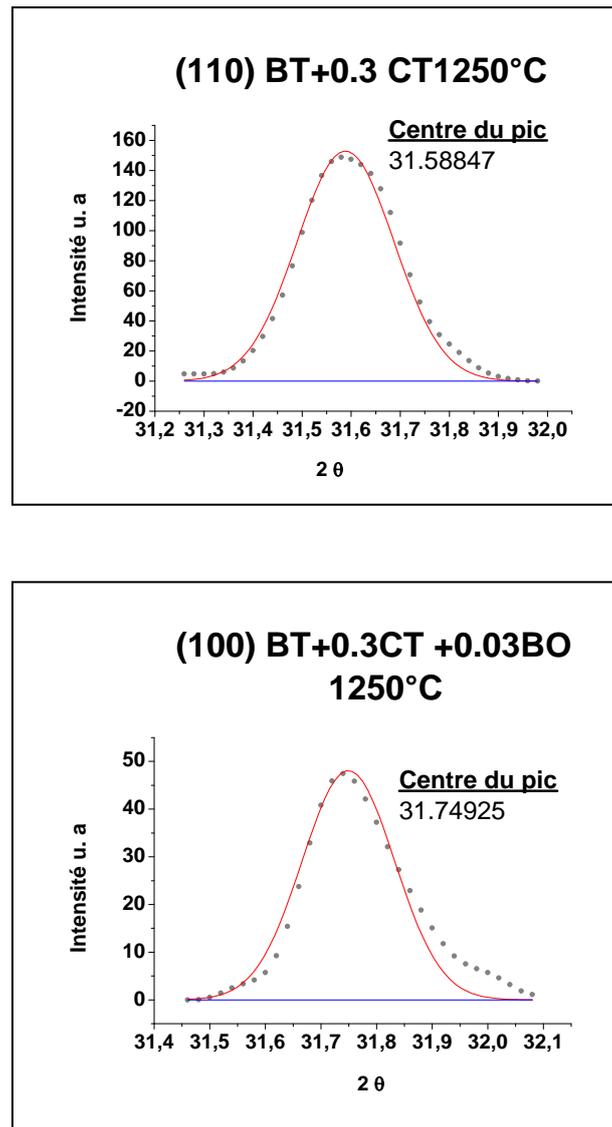
$((1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1250°C durant 3 heure

◆ BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), □ CT ( $\text{CaTiO}_3$ ), X non identifié.



**Figure IV-9:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

$(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y \text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1250°C durant 3 heure



**Figure IV-10:** Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de :

(a)  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3$  et (b)  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1250^\circ\text{C}$  durant 3 h

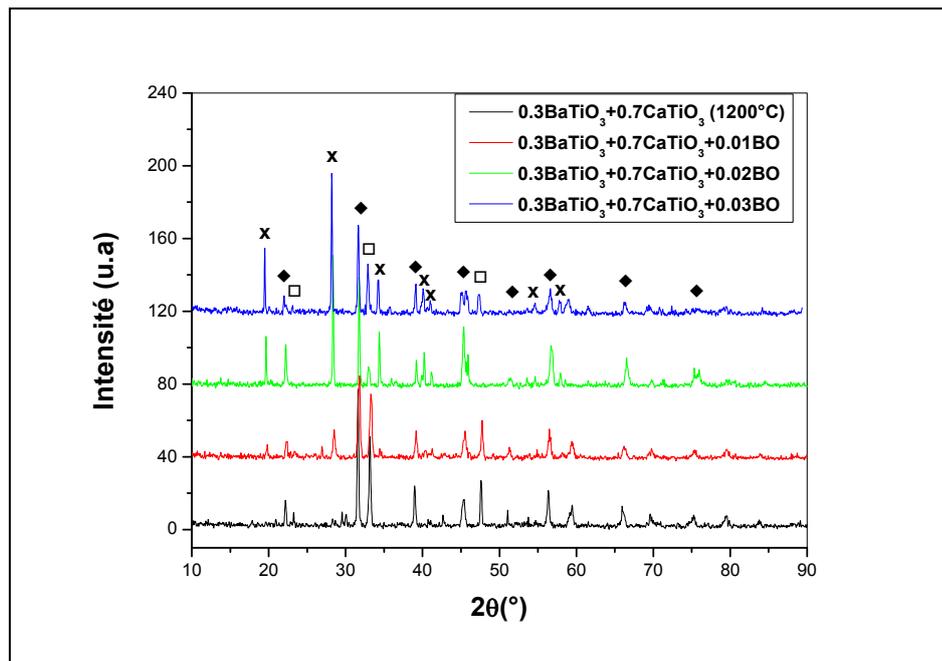
Dans ce comprimés ont également une structure cubique et assez proche de point de vue de leur composition chimique de celles formés dans les comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ . Dans le cas du comprimé contenant une addition de 1%  $\text{B}_2\text{O}_3$  on observe un shift assez important de la raie vers les grands angles traduisant la formation de solution solide BT tétragonale. Mais contrairement au cas des comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ , la déconvolution de cette raie ne met en évidence qu'un seul pic à  $2\theta = 31.73^\circ$  dans le cas du comprimé contenant 1 % en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et à  $2\theta = 31.75^\circ$  dans le cas du comprimé contenant 3% en  $\text{B}_2\text{O}_3$  (**Fig. IV-10**).

➤ IV-2-1-2 les comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3 + 0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ .

Les faits remarquables qu'on peut conclure de l'analyse de ces comprimés à l'aide de la diffraction des rayons X (Fig .IV-11) sont les suivants :

-on forme les mêmes phases que celles formées dans les comprimés à forte teneur en BT ;

-La proportion des solutions solides BT dans les comprimés frittés reste importante en dépit du fait que le pourcentage molaire initial de BT dans le mélange soit relativement faible. Ce phénomène a été déjà observé par Sahraoui [57] dans le cas des comprimés BT-CT frittés à plus hautes températures. Il traduit, d'une part, le fait que la limite de solubilité de  $\text{BaTiO}_3$  dans le  $\text{CaTiO}_3$  est dépassée dans le cas de ces comprimés et d'autre part que la diffusion du  $\text{Ca}^{++}$  dans le réseau BT est relativement plus importante que celle  $\text{Ba}^{++}$  dans le réseau du CT.



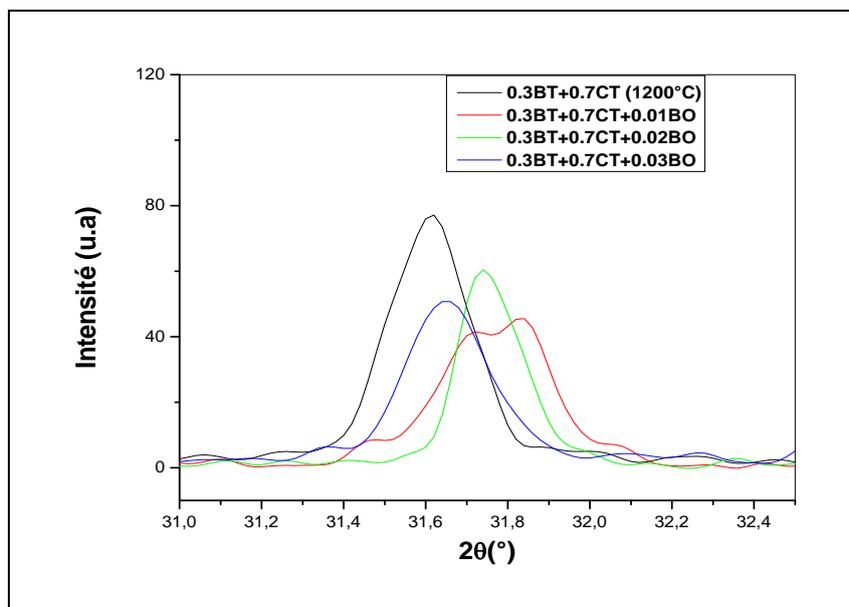
**Figure IV-11:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3 + 0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3h.

◆ BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), □ CT ( $\text{CaTiO}_3$ ), X non identifier.

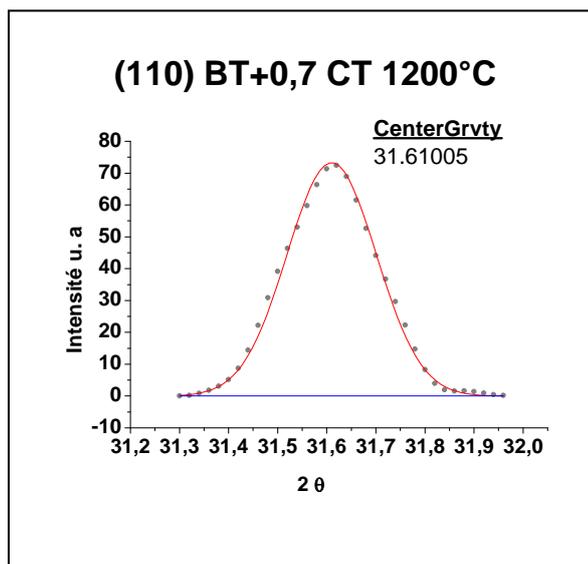
- La proportion de la phase non identifiée dans ces comprimés est assez importante, elle augmente en fonction des ajouts en  $B_2O_3$  et devient, apparemment, majoritaire dans le cas des comprimés contenant 3% en  $B_2O_3$ .

-La proportion de la solution solide CT dans les frittés diminue en fonction des ajouts en  $B_2O_3$ , mais la raie la plus intense correspondant à cette phase reste assez importante même dans les comprimés les plus chargés en BO. Ce résultat montre que la proportion de CT dans le mélange initial (qui est dans ce cas égale à 70% mol.) est apparemment plus grande que celle nécessaire à formation de la phase non identifiée.

D'autre part les parties de spectres prises entre  $2\theta=31.0^\circ$  et  $2\theta=32.5^\circ$  montrent (**Fig. IV-12**) une évolution de la raie (110) correspondant aux solutions solides BT assez proche de celle observée dans les comprimés contenant 30% CT et frittés à  $1200^\circ C$ . Ainsi, la raie est parfaitement symétrique dans le cas du comprimé 0.3BT+0.7CT. La déconvolution de cette raie montre (**Fig. IV-13**) un seul pic à  $2\theta=31.61^\circ$  correspondant à des solutions solides BT de structure cubique. Remarquons que l'angle de diffraction correspondant à ce pic est légèrement plus grand que celui obtenu dans le cas des comprimés contenant 0.3 en CT et frittés à  $1200^\circ C$  ( $2\theta=31.58^\circ$ ), ce qui démontre que les solutions solides BT formées dans ces comprimés sont plus riches en cation  $Ca^{2+}$ . Le spectre correspondant au comprimé contenant 1% de  $B_2O_3$  montre un dédoublement de la raie qui correspond probablement à formation dans ces comprimés de solutions solides BT tétraogonales. La déconvolution de la raie (**Fig. IV-13**) montre deux pics aux angles de diffraction ( $2\theta =31.70^\circ$  et  $2\theta =31.84^\circ$ ). On remarque, toutefois, que l'intensité du 2ème pic est relativement plus importante que celle du premier pic, chose qu'on n'a pas observé dans les comprimés à 30% CT.

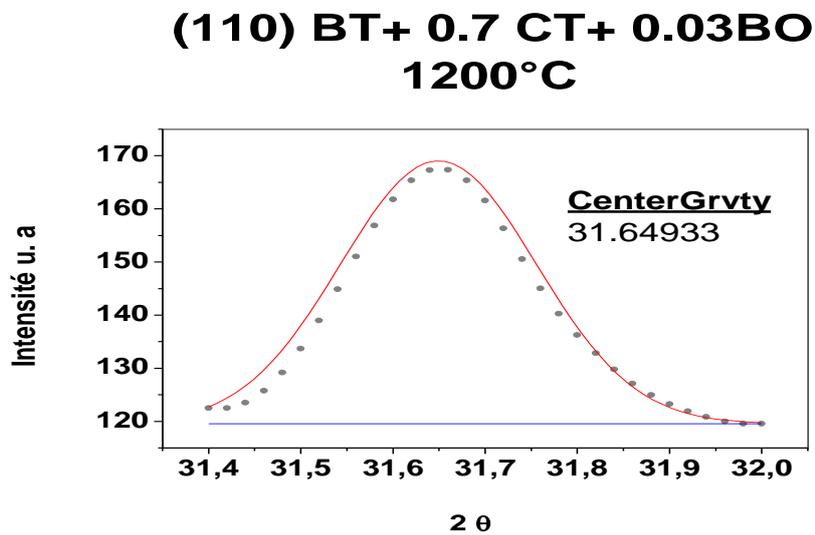
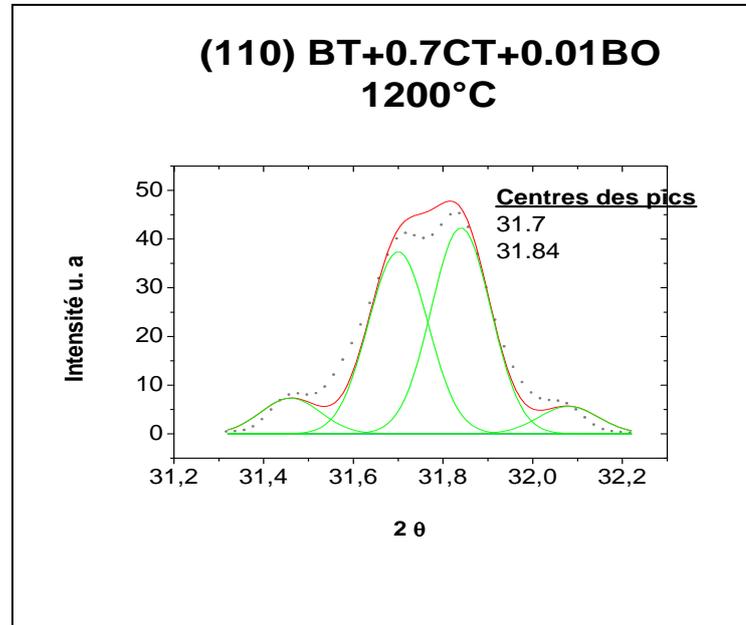


**Figure IV-12:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3BaTiO_3+0.7CaTiO_3) + yB_2O_3$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 3h.



**Figure IV-13:** Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé  $0.3BaTiO_3+0.7CaTiO_3$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 3 heure

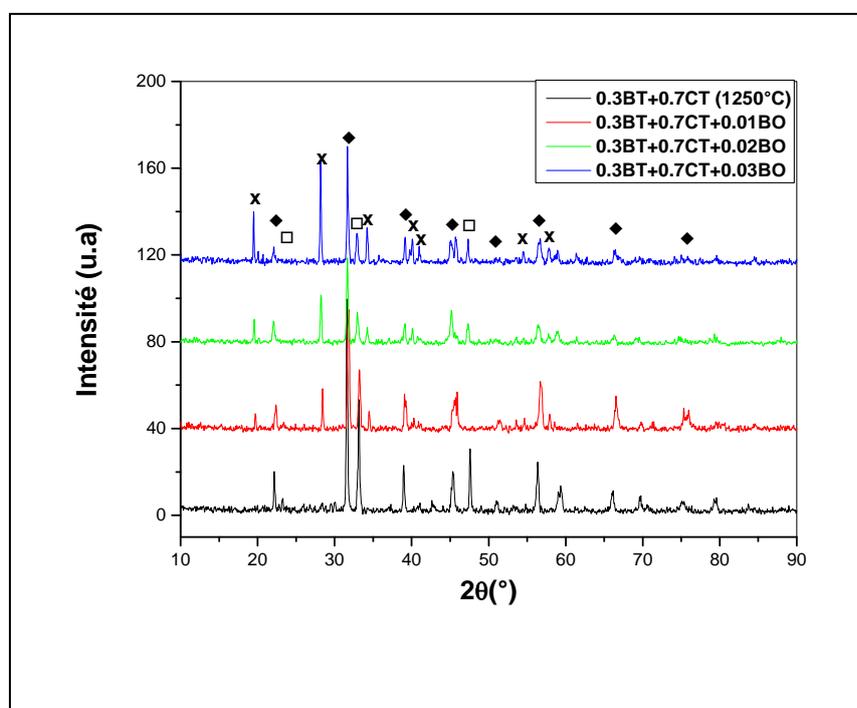
Dans le cas des additions plus élevées en  $B_2O_3$ , Les spectres de diffractions révèlent un seul pic symétrique dont le shift vers les faibles angles augmente avec les additions en  $B_2O_3$  (Fig.IV-14).



**Figure IV-14: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de comprimés  $0.3BaTiO_3+0.7CaTiO_3 + y BO$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 3 heure**

Ce fait montre que les solutions solides BT formés dans ce cas sans moins riches en  $\text{Ca}^{2+}$  par suite de la réaction entre CT et  $\text{B}_2\text{O}_3$  et conduit principalement à la formation de la phase non identifiée.

Les diagrammes de diffractions des rayons X réalisés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1250^\circ\text{C}$  durant 03h confirment les résultats obtenus dans le cas des comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$  (**Fig.IV-15 et 16**). On remarque ainsi la présence dans ces comprimés des trois phases ; la solution solide BT, la solutions solide CT et la phase non identifiée X. La proportion de la phase non identifiée croît avec la teneur des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  alors que celles correspondant aux solutions solides BT et CT diminuent.

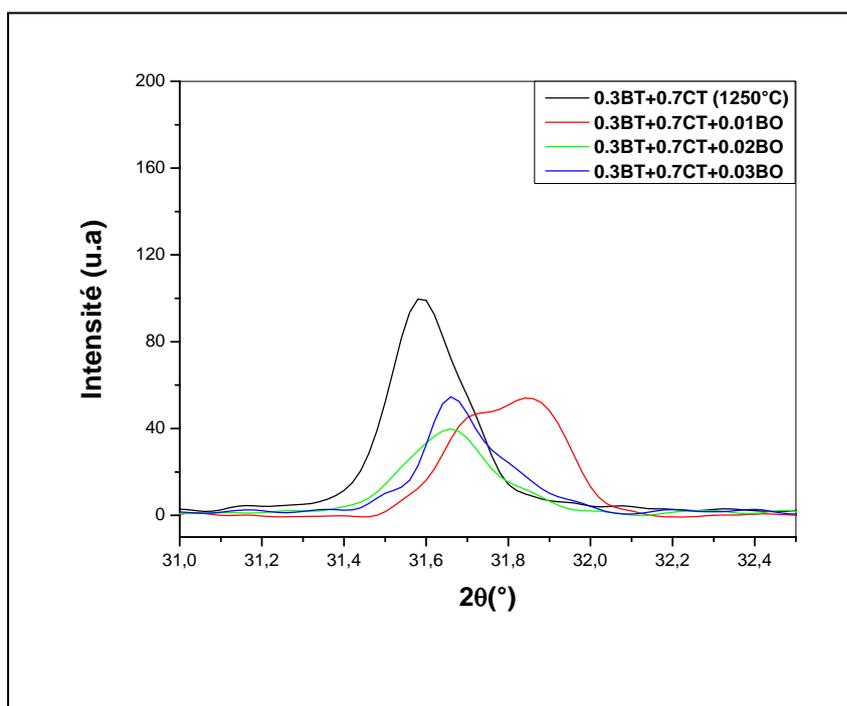


**Figure IV-15:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1250^\circ\text{C}$  durant 3h.

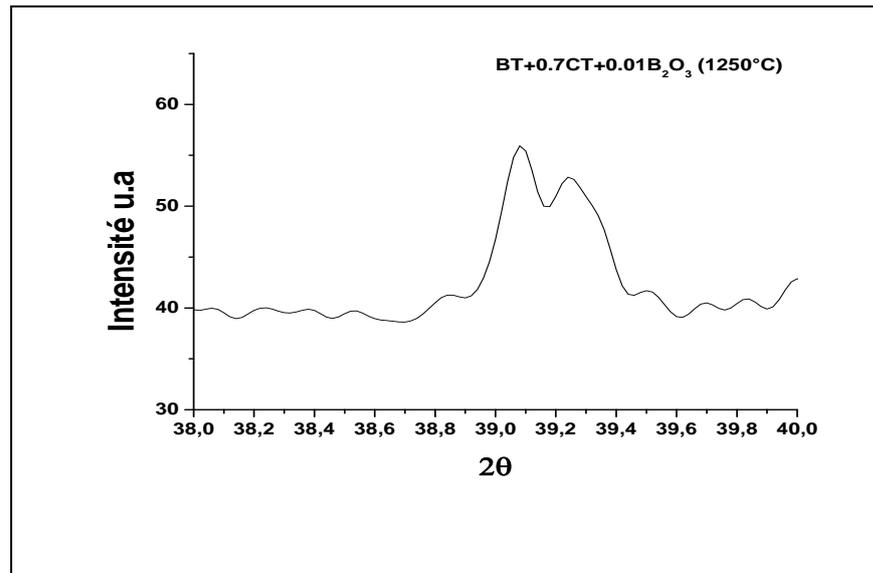
◆ BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), □ CT ( $\text{CaTiO}_3$ ), X non identifié.

D'un autre côté, les parties de spectres enregistrés entre les angles  $2\theta=31.0^\circ$  et  $2\theta=32.5^\circ$  (**Fig. IV-16**) montrent la même évolution de la raie (110) BT en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$  que dans les comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ . Ainsi, la diffusion du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau

pérovskite BT conduit dans le cas des comprimés sans additions à la formation de solutions solides BT cubiques. Lorsque on ajoute 1% en  $B_2O_3$  celui-ci réagit avec le CT limitant ainsi la réaction entre le BT et le CT ce qui conduit dans un premier temps à la formation de solutions solides BT de types tréragonales mais qui contiennent une certaine proportion de cations  $Ca^{2+}$  en solution. Pour des additions plus importante en  $B_2O_3$ , une plus grande partie du CT réagit avec  $B_2O_3$ , les solutions solides BT formées sont alors plus pauvres en  $Ca^{2+}$  et sont du type tétragonales de paramètres de maille plus grands. Nous pouvons, donc, conclure que ces comprimés ne se distinguent de ceux frittés à  $1200^\circ C$  que par les proportions relatives des phases formées et non pas par la composition chimique de ces phases. Notons, finalement que la raie (110) correspondant aux solutions solides BT dans le comprimé contenant 1% de  $B_2O_3$  comprend (comme dans le cas du comprimé fritté à  $1200^\circ C$ ) deux pics, le 2<sup>ème</sup> pic étant relativement plus intense que le premier. Ce dédoublement de la raie n'est pas lié, en fait, à la formation de solutions solides BT du type quadratique mais à la présence dans ces comprimés de deux types



**Figure IV-17:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3BaTiO_3+0.7CaTiO_3) + yB_2O_3$  frittés à  $1250^\circ C$  durant 3h.



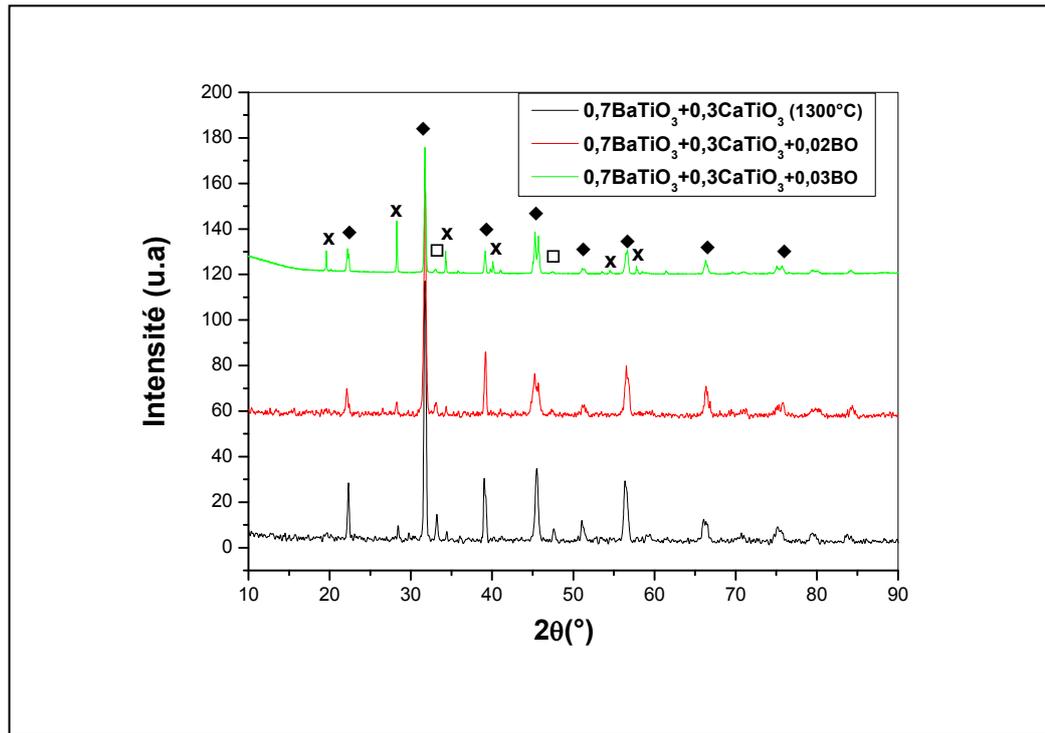
**Figure IV-18:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1250°C durant 3h.

de solutions solides BT comme le confirme le dédoublement de la raie (111) (**Fig. IV-28**) qui ne présente pour un type de solution solide donné ( cubique ou tétragonale d'ailleurs) qu'un seul pic. Ce phénomène a été déjà observé sur les diagrammes de diffraction R. X obtenus par Yun [67] dans son étude sur l'effet des additions en bismuth sur des comprimés du type  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  mais qui n'en fait aucune référence dans son étude.

➤ **IV-2-2 Influence des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1300°C et 1350°C durant 03h.**

➤ **IV-2-2-1 les comprimés (1-y)  $(0.7 \text{BaTiO}_3+0.3 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ .**

L'analyse réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X des différent comprimés (1-y)  $(0.7 \text{BaTiO}_3+0.3 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1300°C durant 03 heures révèlent également (**Fig.IV-19**) la formation des solutions solides BT et CT. Comme dans les cas précédents, ces spectres montrent que la proportion des phases CT et BT diminue en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En plus des raies de diffractions correspondant aux deux solutions solides, on remarque la formation de la phase non identifiée dont la proportion augmente en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .



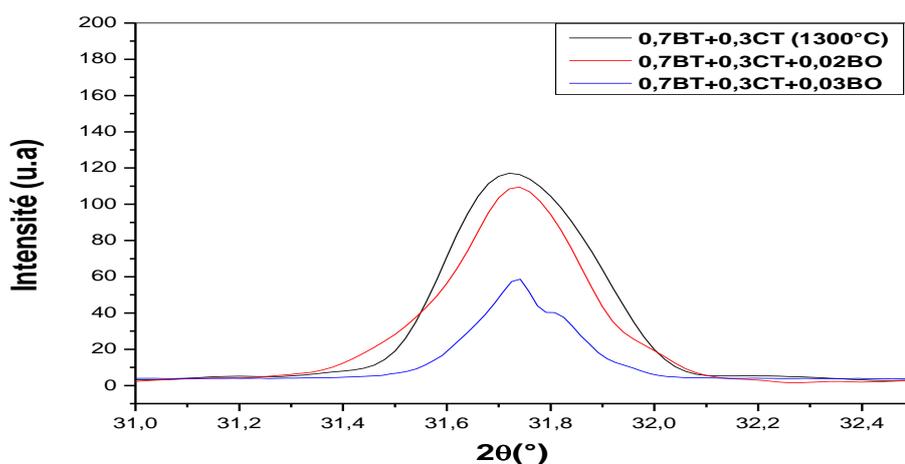
**Figure IV-19:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

(1-y)(0.7 BaTiO<sub>3</sub>+0.3 CaTiO<sub>3</sub>) + yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300°C durant 3 heure

♦ BT (BaTiO<sub>3</sub>), □ CT (CaTiO<sub>3</sub>), X non identifier.

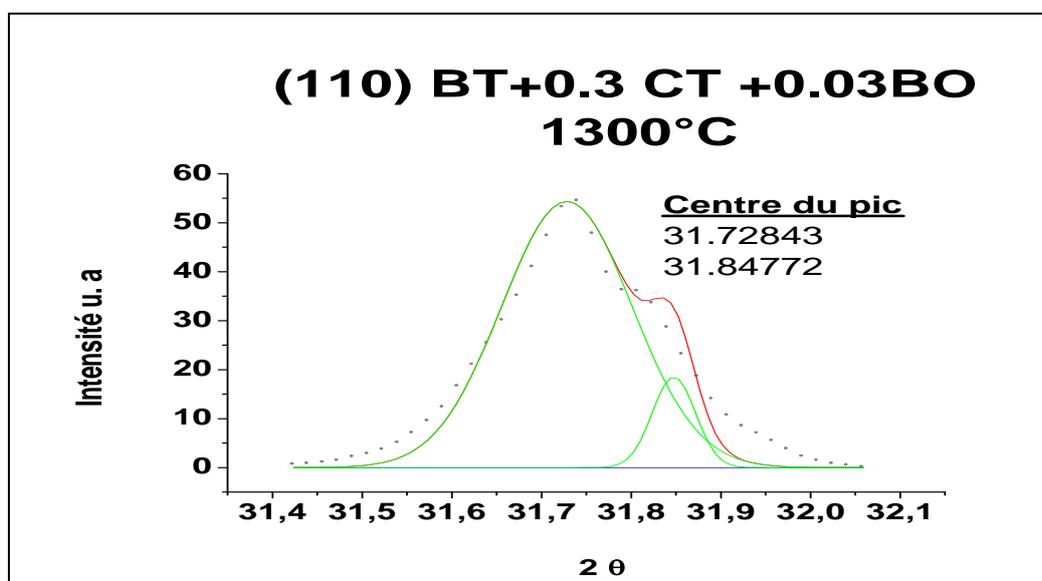
L'évolution de la raie de diffraction aux alentours de  $2\theta = 31.5$  dans le cas de ces comprimés est cependant assez différente de celle observée dans les deux cas précédents (**Fig.IV-20**) puisque on remarque, dans ce cas, que l'angle de diffraction correspondant à la raie (110) ne dépend pas des additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de plus, sa valeur ( $2\theta = 31.73$ ) est très voisine de celle obtenue dans le cas des comprimés chargés frittés à 1250°C. Ce résultat

Montre que les solutions solides BT formées dans ces comprimés sont du type tétragonale et que leur composition chimique ne varie pas en fonction des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



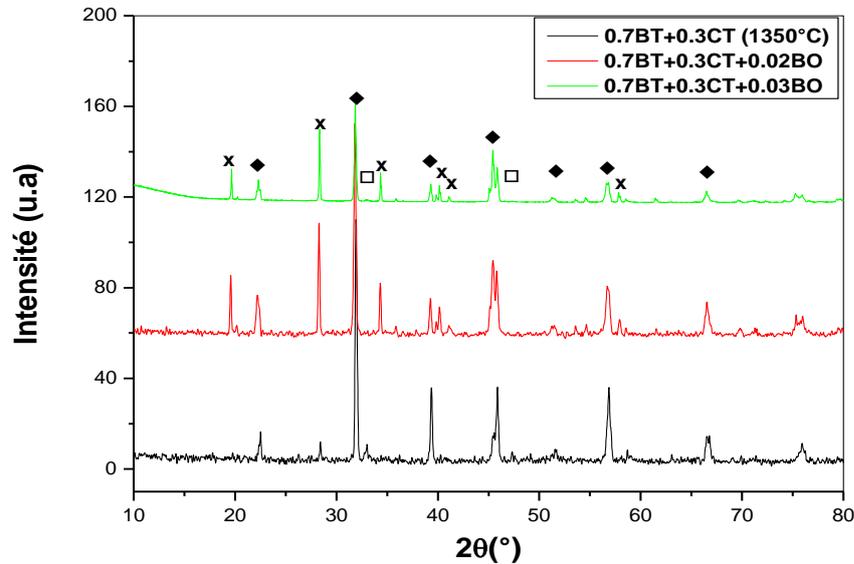
**Figure IV-20:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1300^\circ\text{C}$  durant 3 heures

Remarquons, enfin, que la déconvolution de la raie (110) enregistrée à partir du comprimé BT+0.3 CT+ 0.03 BO révèle deux pics à  $2\theta = 31.73$  et  $2\theta = 31.84$  (Fig. IV-21). L'écart angulaire entre les deux pics ( $0.11^\circ$ ) est donc assez proche de celui correspondant au doublet de la phase BT tétragonale. Ce fait démontre donc que les additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  favorise la formation des solutions solides tétragonales.



**Figure IV-21:** Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé  $0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1300^\circ\text{C}$  durant 3 heures

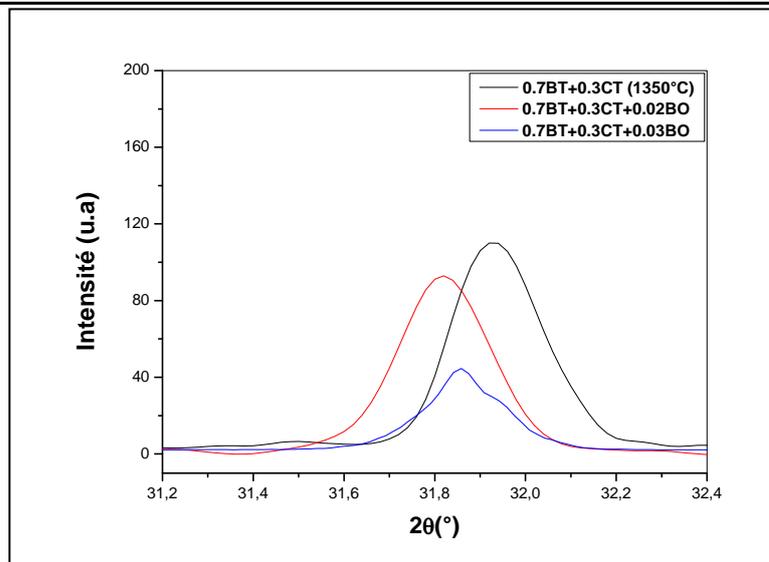
Les diagrammes réalisés à l'aide de la diffraction des rayons X à partir des comprimés frittés à 1350°C (**Fig.IV-22**) confirment les résultats obtenus sur les comprimés frittés à 1300°C. On remarque ainsi une augmentation importante de la proportion de la phase non identifiée avec les additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, parallèlement, la proportion de la phase CT diminue de façon conséquente et disparaît pratiquement pour un taux en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supérieur à 1% mol.



**Figure IV-22:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

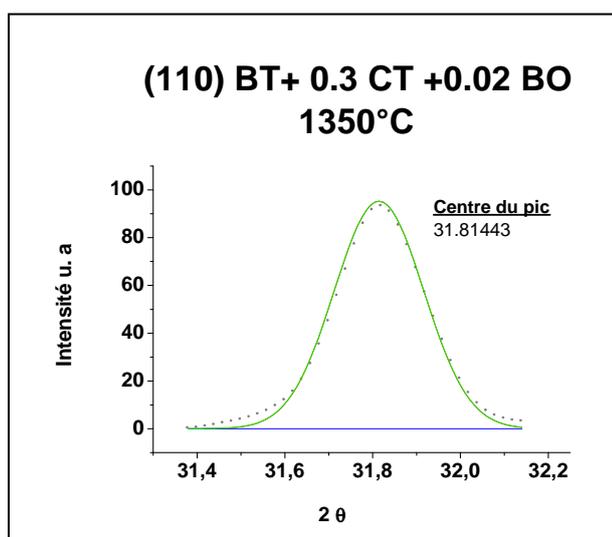
$(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1350°C durant 3 heures

◆ BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), □ CT ( $\text{CaTiO}_3$ ), X non identifié



**Figure IV-23:** Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1350^\circ\text{C}$  durant 3 heures

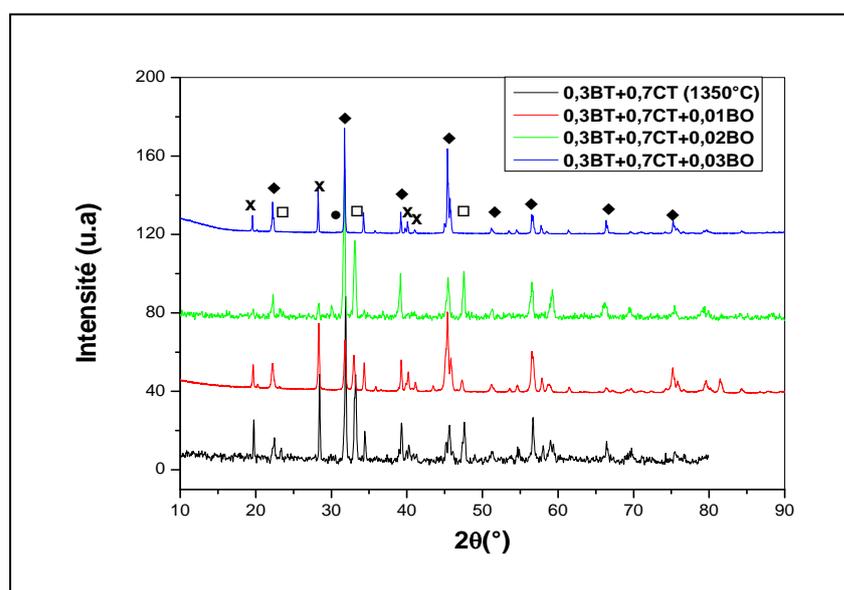
Il faut remarquer, toutefois, que les angles de diffraction correspondant à la raie (110) de la solution solide BT sont relativement plus grand que ceux obtenus dans le cas des comprimés frittés à  $1300^\circ\text{C}$ . Mais, on remarque un déplacement du pic vers les faibles angles lorsque le pourcentage de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans les mélanges initiaux augmente. La déconvolution de la raie (110) montre un seul pic correspondant à la phase BT tétragonale (**Fig. IV-24**) sauf dans le cas du comprimé contenant 0.03 BO où l'on obtient deux pics ce qui traduit la formation de solutions solides du type quadratique.



**Figure IV-24:** Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé  $0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.02 \text{ B}_2\text{O}_3$  frittés à  $1350^\circ\text{C}$  durant 3 heures

➤ IV-2-2-2 les comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ .

Les analyses réalisées sur les comprimés frittés à 1300 et 1350°C respectivement ont révélés la présence des mêmes phases dans les deux types de comprimés (**Fig. IV-25**). Il s'agit, en fait, des phases déjà obtenues dans les comprimés frittés à plus basses températures; c'est-à-dire la solution solide BT, la solution solide CT et la phase non identifiée X. Nous pouvons, cependant, remarquer dans le cas de ces comprimés que la proportion de la phase non identifiée est assez importante même dans les comprimés sans additions, mais, qu'à l'inverse des comprimés frittés à plus basses températures sa proportion semble diminuer en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ces résultats confirment ceux déjà obtenus par Sahraoui [57] qui ont montré la présence de la phase non identifié dans les comprimés BT-CT frittés en dessus de 1300°C.



**Figure IV-25:** Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

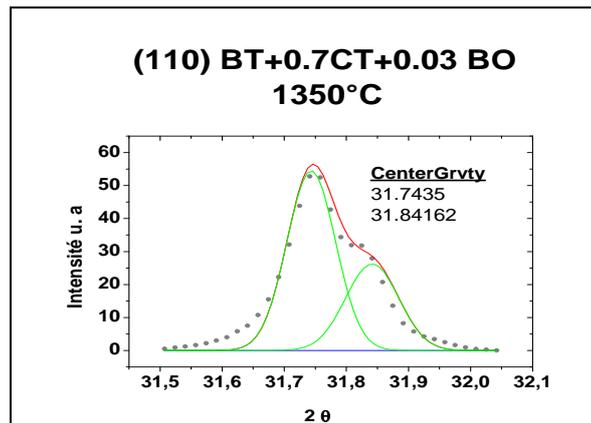
$(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1350°C durant 3h.

◆ BT( $\text{BaTiO}_3$ ), □ CT ( $\text{BaTiO}_3$ ), X non identifier.

Nous pouvons donc conclure que la présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  semble favoriser la formation de la phase non identifiée entre 1200 et 1250°C, mais qu'à partir de 1300°C elle favorise, à l'opposé, sa dissolution. Rappelons que dans le cas des comprimés sans addition la phase non identifiée ne disparaît qu'à partir de 1400°C. Par ailleurs, la déconvolution de la raie (110)

enregistrée à partir des différents comprimés frittés à 1350°C montre (**Fig.IV-26**) deux pics dans le cas de l'échantillon sans addition BO. Ces deux pics sont situés respectivement à  $2\theta=31.68$  et  $2\theta=31.90^\circ$  respectivement. On remarque que le deuxième pic est beaucoup plus

intense que le premier pic, de plus l'écart angulaire qui est de l'ordre de 0.22 est très grand par rapport à celui correspondant au doublet de la phase BT. Nous pouvons donc conclure que ces deux pics correspondent à deux phases différentes comme dans le cas des comprimés contenant 1% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1200 ou 1250°C. A l'opposé, la déconvolution de la raie (110) enregistrée à partir du comprimé contenant 0.01 BO montrent un seul pic à  $2\theta=31.80$ . Enfin, dans le cas du comprimé contenant 3% BO, la déconvolution de la raie (110) donne deux pics à  $2\theta=31.74$  et  $2\theta=31.84^\circ$  respectivement (dont l'écart angulaire est  $\sim 0.12^\circ$ ) et qui traduisent la formation de solution solide BT du type tétragonale.



**Figure IV-26:** Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de différents comprimés  $0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3 + y\% \text{B}_2\text{O}_3$  frittés à 1350°C durant 3 heures

### Conclusion sur l'étude par diffraction des rayons X

Les analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons ont révélées qualitativement les mêmes phases dans les deux types d'échantillonnages considérés. Ainsi, la structure des frittés  $(1-y)(0.7 \text{BaTiO}_3+0.3 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  est constituée principalement de solution solide BT, de solution solide CT et d'une phase non identifiée dénommée X. Ces analyses ont montrés, par ailleurs, que la proportion de la solution solide CT dans ces comprimés diminue en fonction des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que celle de la phase X augmente en fonction du même paramètre, ce qui montre que la phase non identifiée se forme principalement au dépens de la phase CT. De plus ces analyse ont montré que la phase CT disparaît pratiquement pour une addition de 3% en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrant ainsi que cette proportion est suffisante pour consommer les 30% en CT. D'un autre côté la réaction entre CT et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation de solution solide BT pauvre en Ca<sup>2+</sup> de structure tétragonale.

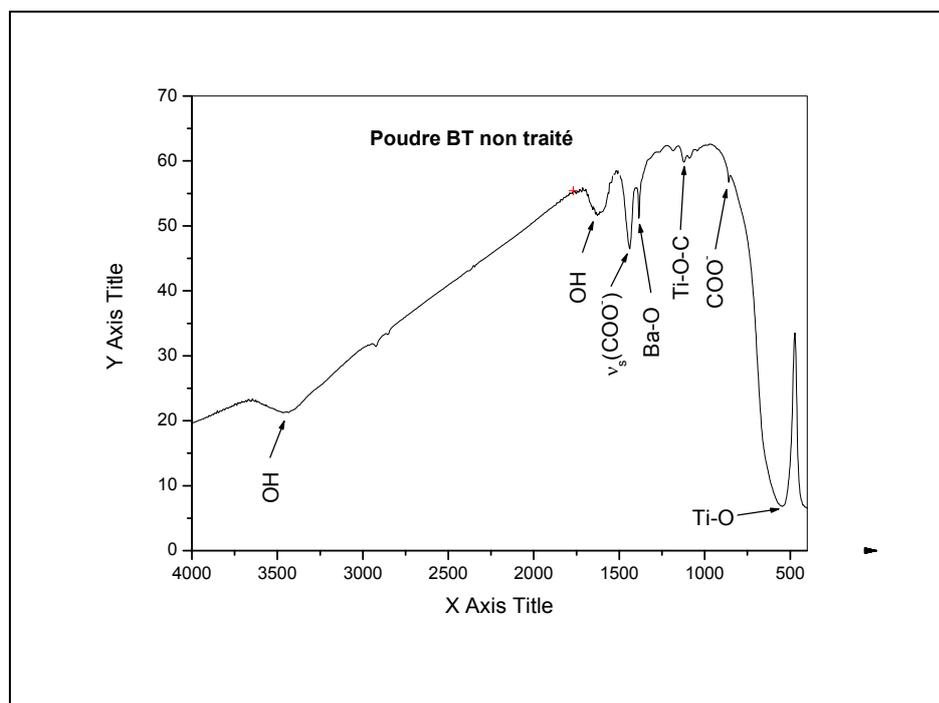
Dans le cas des comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3 + 0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  les mêmes phénomènes sont observés. Nous remarquons, cependant, qu'il existe au sein de ces comprimés une certaine proportion de solution solide CT même pour des ajouts de 3% en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ce ci démontre que la proportion en CT dans ces comprimés est plus importante que la proportion nécessaire à la formation de la phase non identifiée. Par ailleurs l'intensité des raies correspondant aux solutions solides BT reste, dans ce cas, assez importante même pour des additions de 3% en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ce résultat confirme que la formation de la phase non identifiée a principalement lieu suite à la réaction entre CT et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Signalons, enfin, que  $\text{B}_2\text{O}_3$  favorise la formation de la phase non identifiée à des température de frittages comprises entre 1200 et 1250°C alors qu'il favorise sa dissolution entre 1300 et 1350°C. Remarquons, enfin que dans le cas des comprimés contenant 1% en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et frittés à 1200 et 1250°C respectivement, les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X mettent en évidence la formation de deux types de solutions solides. A des températures de frittage de 1300 et 1350°C respectivement, ce phénomène apparaît dans les comprimés sans additions.

### IV-3 Analyses par Infrarouge :

#### IV-3-1 les comprimés $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3 + 0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés durant 3 heure

Sur la figure **IV-27**, nous avons reproduit un spectre infrarouge obtenu à partir d'une poudre BT pure non traitée. Ce spectre met en évidence un pic d'absorption aux environs de  $543 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement symétrique de la liaison  $\text{Ti-O}_{\text{II}}$  [68]

Deux pics correspondant aux étirements symétrique et antisymétrique de la liaison Ba-O sont observée respectivement à  $860$  et  $1388 \text{ cm}^{-1}$  respectivement [69]. Néanmoins, le fait manifeste qui ressort de ce spectre est l'existence dans la poudre initiale BT utilisée de la phase  $\text{BaCO}_3$ .

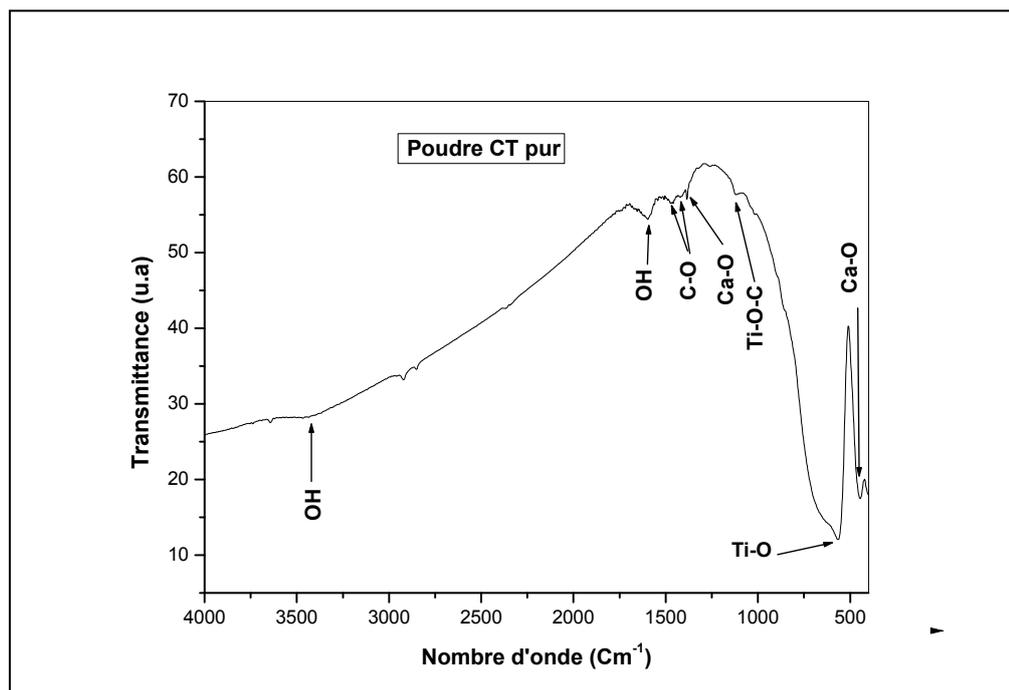


**Figure IV-27:** Spectre Infrarouge réalisé sur la poudre BT pure utilisée dans les différents comprimés.

Cette phase est mise en évidence par l'apparition de plusieurs bandes d'absorption notamment celle correspondant à l'étirement symétrique de la liaison C-O à  $1440\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'étirement symétrique de la liaison Ti-O-C à  $1120\text{ cm}^{-1}$  [68], de même que les raies d'absorption à 860 et 1080 [69]. On remarque finalement la présence sur ce spectre de raies d'absorption correspondant à des liaisons OH à 1619 et 3419  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, de même que des raies d'absorption à 1020, 2373 et 2930 qui sont introduites par le KBr utilisé dans la préparation des pastilles destinées à l'analyse par infrarouge [ 70 ]

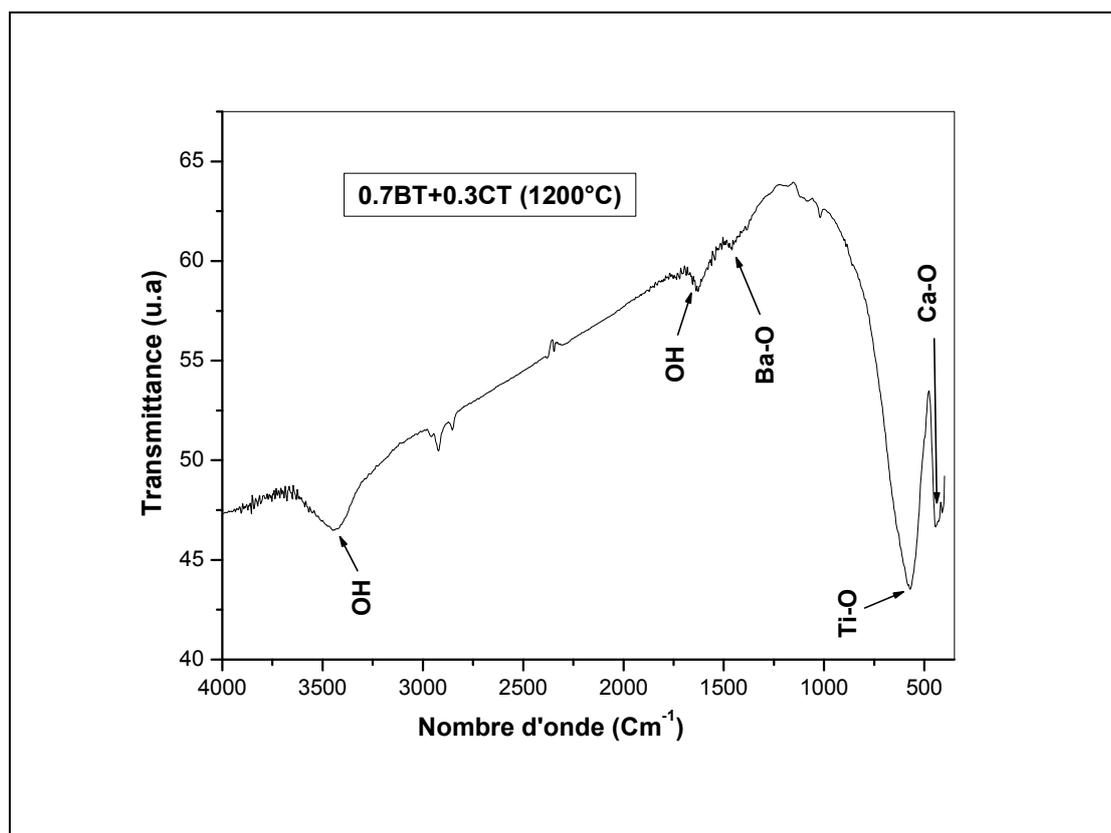
Sur la figure IV-28, nous avons reproduit un spectre infrarouge obtenu à partir de la poudre CT préparée par calcination. Ce spectre ressemble assez au spectre obtenu à partir de la poudre BT. Il confirme, néanmoins, la formation de la phase  $\text{CaTiO}_3$  et ce par la présence des bandes d'absorption aux environs de  $442\text{ cm}^{-1}$  (correspondant à l'étirement de la liaison Ca-O-Ti) et celle à  $567\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement symétrique de la liaison Ti-O<sub>II</sub>. On peut remarquer que cette liaison est plus énergétique que celle correspondante dans BT du fait de la taille plus petite du cation  $\text{Ca}^{++}$  qui réduit la longueur de la liaison. Ce spectre met, cependant, en évidence une proportion résiduelle de  $\text{CaCO}_3$  par la présence des bandes d'absorption

correspondant à la liaison Ti-O-C aux environs de  $1120\text{ cm}^{-1}$  et aux bandes d'absorption aux environs de  $1420$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-O.



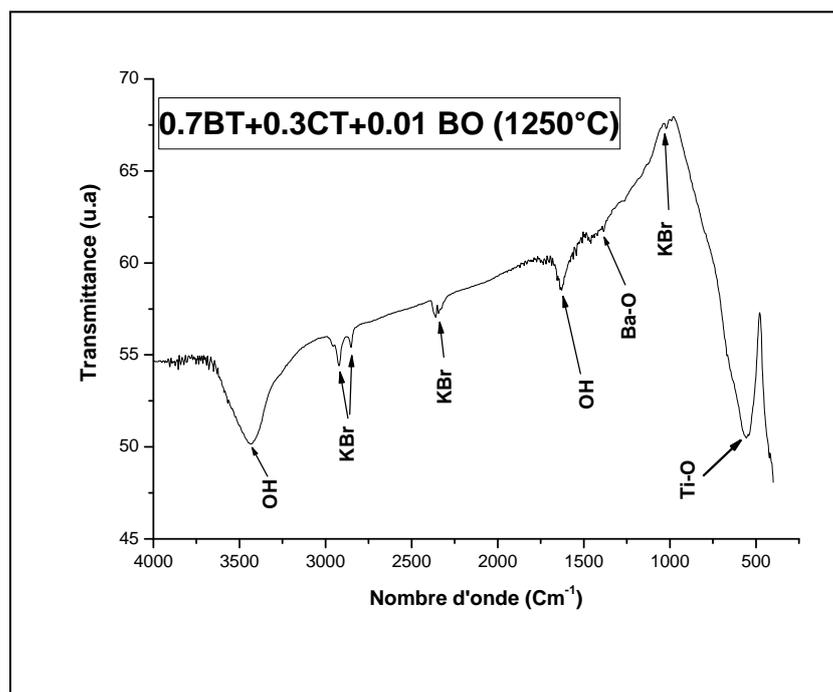
**Figure IV-28:** Spectre Infrarouge réalisé sur la poudre CT pure utilisée dans les différents comprimés.

Le spectre infrarouge reproduit sur la figure **IV-28** correspond à un comprimé  $0.7\text{BT}+0.3\text{CT}$  fritté à  $1250^{\circ}\text{C}$  durant 3h. Le spectre met en évidence les bandes d'absorption observées dans le cas de la poudre BT non traité. On remarque, cependant, un shift de la bande correspondant à la liaison Ti-O vers les plus grandes énergie. Ce phénomène, observé déjà par d'autres chercheurs [71], est probablement lié à la substitution du cation  $\text{Ba}^{2+}$  par le cation  $\text{Ca}^{2+}$  aux site A. Ce dernier étant de taille ionique plus faible a pour conséquence de faire diminuer le paramètre de maille et de compresser la liaison Ti-O la rendant ainsi plus énergétique. Résultat qui semble être confirmé par le déplacement vers les grandes énergies de la bande d'absorption correspondant à la liaison Ba-O elle même. Nous remarquons, également, sur ces spectres la présence de la bande d'absorption correspondant à la liaison Ca-O pratiquement à la même énergie que dans le cas de la poudre CT pure, résultat qui confirme la présence d'une proportion résiduelle de CT qui n'a pas réagi avec le BT. A l'opposé on note la disparition presque totale des bandes d'absorption correspondant aux liaisons C-O, en raison de la calcination que subit le comprimé à la température du frittage considérée.



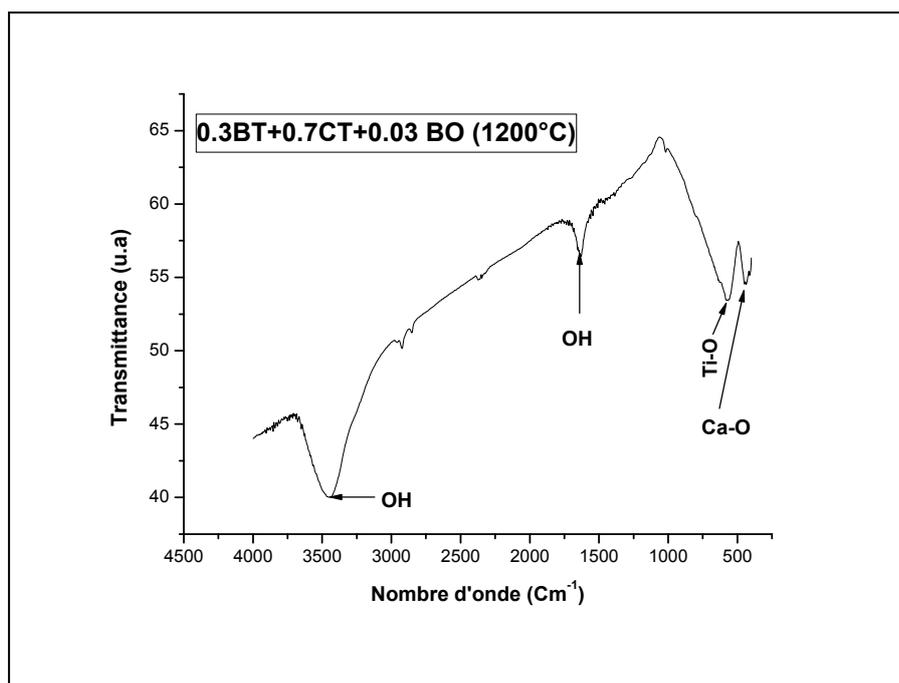
**Figure IV-29:** Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT fritté à 1200°C ( 03 h).

Le fait caractéristique que l'on peut remarquer sur le spectre IR correspondant à un comprimé 0.7 BT+0.3CT+0.01B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1250°C (**Fig. IV-30**) est l'absence totale de toute bande d'absorption correspondant aux liaisons B-O ce qui traduit une bonne réactivité entre ce composé et les composés BT et CT. Nous remarquons, également, sur ce diagramme un déplacement manifeste du pic d'absorption correspondant à la liaison Ti-O vers les faibles énergies (550 cm<sup>-1</sup> au lieu de 570 cm<sup>-1</sup> dans le comprimé 0.7 BT+0.3CT). Ce phénomène est lié à la composition chimique des solutions solides BT formées dans ces comprimés, moins riche en Ca<sup>2+</sup>, donc de plus grand paramètre de maille et donc de liaison Ti-O relativement plus longue et moins énergétique. Ce fait confirme, donc, qu'une grande partie du CaTiO<sub>3</sub> réagit avec B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour former la phase non identifiée, mais dont aucune bande d'absorption n'a été observée sur ces diagrammes.



**Figure IV-30:** Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT + 0.01 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1200°C ( 03 h).

Le spectre infra rouge correspondant à un comprimé 0.3 BT+0.7CT+0.03 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1200°C, (Fig. IV-31) présente la même allure que ceux enregistré à partir des autres comprimés. On remarque, toutefois, que la bande d'absorption correspondant à la liaison Ca-O se trouve aux environs de 438 Cm<sup>-1</sup>, donc à une énergie relativement plus faible que dans le cas de la poudre CT pure. Ce phénomène peut être lié au passage en solution du cation Ba<sup>2+</sup> (dans le réseau CT) dont le rayon ionique est plus grand que celui correspondant au Ca<sup>2+</sup> ce qui a pour conséquence d'augmenter les paramètres de maille des solutions solides CT et par conséquent la longueur de la liaison Ca-O et de la rendre moins énergétique.



**Figure IV-31:** Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT + 0.01 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1200°C (03 h).

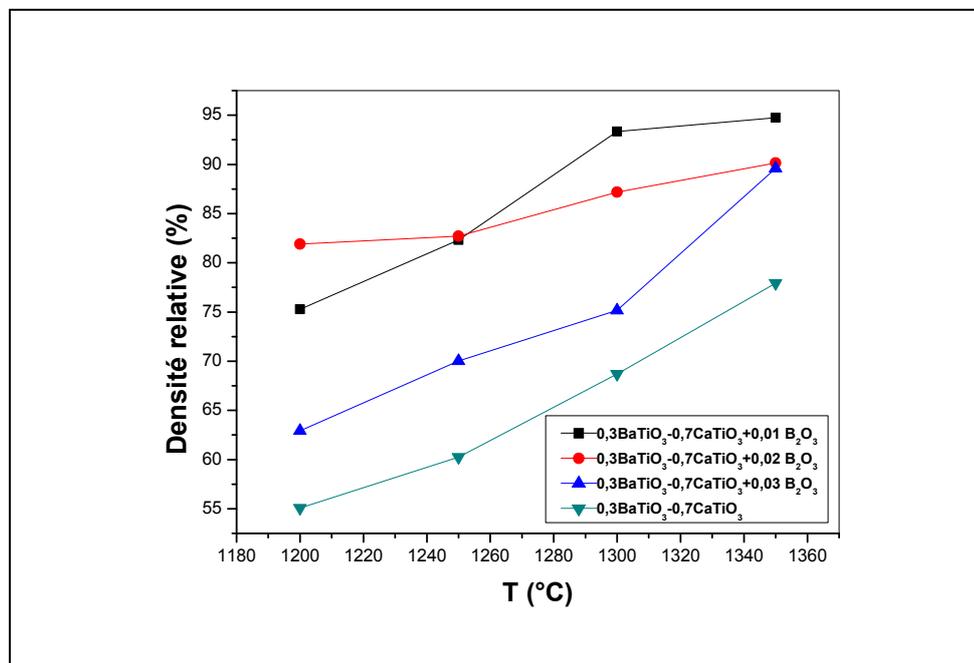
### IV-3 Etude de la densité des comprimés ((1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xCaTiO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) frittés durant 3 heures :

Nous avons préparé deux types d'échantillonnage; des mélanges du type  $(1-y)(0.7\text{BaTiO}_3+0.3\text{CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$  et des mélanges  $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$  (avec  $y=0.1, 0.2$  et  $0.3$  respectivement). Ces compositions chimiques ont été choisies sur la base des résultats obtenus par Saharaoui [57] dans son études sur les mélanges (BT-CT) qui a révélé des comportements très distincts entre les frittés contenant moins de 0.3 % mol. CT et ceux contenant plus de 0.7% mol.CT.

Les différents mélanges des poudres BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été broyés en présence du méthanol dans un broyeur à billes. La mise en forme des échantillons a été faite par compression à froid sous une pression de 75 MPa. Le frittage des échantillons a été effectué à des températures comprises entre 1200°C et 1350°C pendant 3h. La densité des échantillons, ainsi obtenus, a été calculée par mesure directe de la masse et du volume des comprimés.

➤ IV-3.1 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$

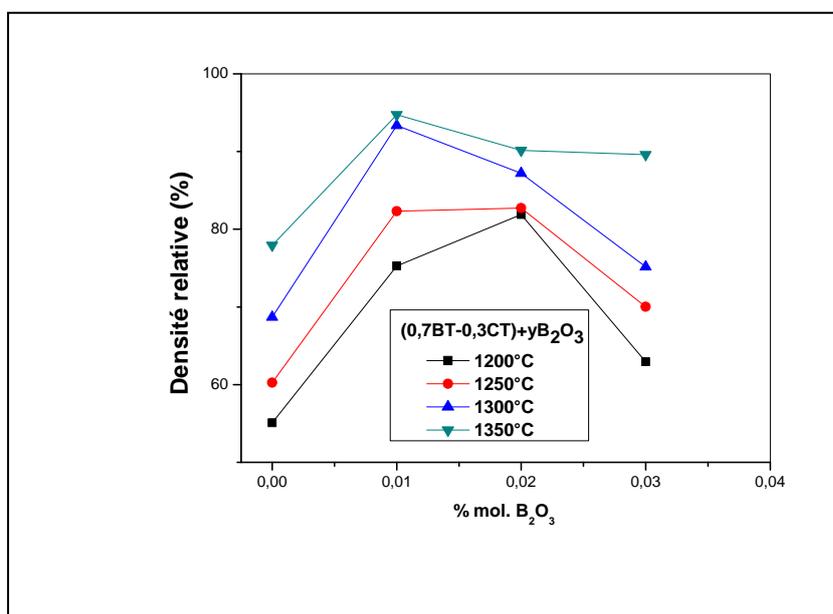
Les résultats obtenus (Fig.IV-32) montrent que la densité relative des différents comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  augmente en fonction de la température. Dans le cas des comprimés sans additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , la densité relative passe de 55.1 % à 1200°C jusqu'à 72.5 % à 1350°C. Ce qui correspond à une augmentation de 12 % pour 100°C en densité relative. Dans le cas des comprimés contenant 0.01 en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , on remarque, une forte augmentation de la densité relative, bien que l'évolution en fonction de la température reste proche de celle observée dans le cas des comprimés sans additions. Ainsi, la densité relative passe de 75.4 à 1200°C à 94.8 à 1350°C, correspondant ainsi à une augmentation de 13 % pour 100°C. Il faut donc conclure que l'effet de  $\text{B}_2\text{O}_3$  intervient principalement en dessous de 1200°C. Dans le cas des comprimés contenant 0.02 en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la densité relative passe de 82.0 % à 1200°C jusqu'à 90.1 % à 1350°C. ce qui correspond à une augmentation de 5.5 % pour 100°C en densité relative. Cette augmentation modérée de la densité relative est liée à la densification assez importante déjà obtenue à 1200°C. Enfin, dans le cas des comprimés contenant 0.03 en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la densité relative passe de 63 % à 1200°C jusqu'à 89.5 % à 1350°C ce qui traduit une augmentation de 18% pour 100°C.



**Figure IV- 32 :** Variation, en fonction de la température du frittage, de la densité relative des comprimés  $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ .

➤ IV-3.2 Influence des additions en  $B_2O_3$  sur la densité des comprimés  $(1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$

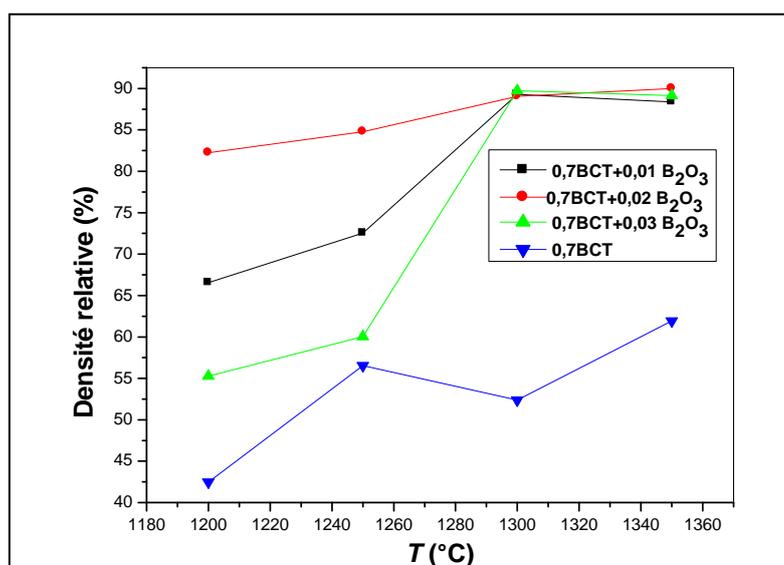
Sur la figure IV.33 nous avons reporté les valeurs de la densité relative mesurées sur les échantillons précédents, mais, en fonction des additions en  $B_2O_3$ . Les résultats obtenus montrent que la densité relative des comprimés frittés augmente au début en fonction des ajouts en  $B_2O_3$  pour toutes les températures de frittage considérées. Cette augmentation se poursuit jusqu'à des additions d'environ 2 % dans le cas des comprimés frittés à  $1200^\circ C$ . Dans le cas des autres températures la densité relative diminue pour des pourcentages en  $B_2O_3$  supérieure à 1%. Cette évolution traduit probablement la formation de phases liquides à basse température qui favorisent la densification lorsque leur proportion est modérée. Pour des teneurs en  $B_2O_3$  plus importantes, la proportion des phases liquides devient également importante ce qui conduit à l'apparition d'une porosité secondaire qui fait diminuer la densité des comprimés. Par ailleurs, on peut également remarquer, à partir de ces courbes, que l'introduction de 1% en  $B_2O_3$  induit une augmentation de 20% en densité relative sauf dans le cas des comprimés frittés à  $1350^\circ C$  où la croissance de la densité devient un peu plus faible.



**Figure IV- 33** : Variation de la densité relative des comprimés  $(1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$  frittés à différentes températures durant 3 heure

➤ IV-3.3 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$

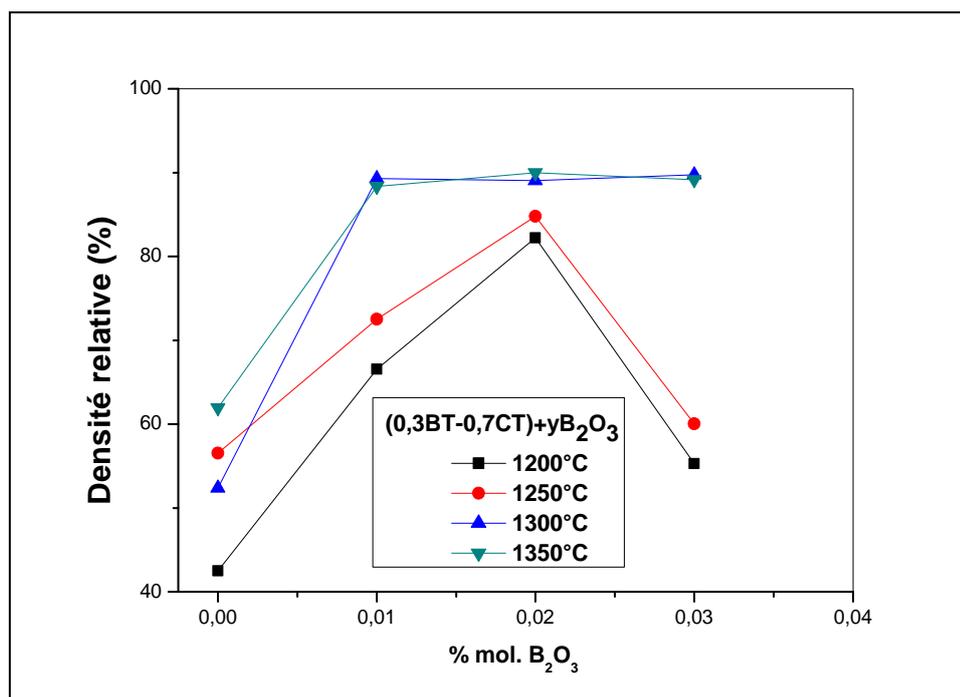
Les résultats obtenus (Fig.IV-34) montrent que la densité relative des différents comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$  augmente également en fonction de la température bien que la densité obtenue dans le cas de ces comprimés soit généralement plus faible que celle obtenue dans le cas des comprimés à 0.7 % en BT. On peut, par ailleurs, remarquer que l'évolution de la densité de ces comprimés est assez différente de celle observée dans les comprimés  $(0.7\text{BT}+0.3\text{CT}+y\% \text{ B}_2\text{O}_3)$ . Ainsi, la densité relative passe de 42.5 % à 1200°C jusqu'à 62.0 % à 1350°C dans le cas des comprimés sans additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ce qui correspond à une augmentation de 13 % pour 100°C en densité relative. Dans le cas des comprimés contenant 0.01 en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la densité relative passe de 67 % à 1200°C à 90.0% à 1300°C, correspondant ainsi à une augmentation de 23 % pour 100°C. On peut conclure, donc, que l'effet de  $\text{B}_2\text{O}_3$  reste assez important même en dessus de 1200°C en raison probablement de la densification assez limitée obtenue en deçà de cette température. Dans le cas des comprimés contenant 0.02 en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la densité relative passe de 82.5 % à 1200°C jusqu'à 90.0 % à 1300°C. ce qui correspond à une augmentation de 7.5 % pour 100°C en densité relative. Enfin, dans le cas des comprimés contenant 0.03 en  $\text{B}_2\text{O}_3$  la densité relative passe de 55% à 1200°C jusqu'à 90 % à 1300°C ce qui traduit une augmentation de 35 % pour 100°C. Il faut remarquer, toutefois, que la densité de tous les comprimés contenant des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  atteint un maximum au dessus de 1300°C.



**Figure IV-34 :** Variation de la densité relative des comprimés  $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du frittage

➤ **IV-3.4 Influence des additions en  $B_2O_3$  sur la densité des comprimés  $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3)+y B_2O_3$**

Nous avons reporté sur la figure **IV.35** les valeurs de la densité relative mesurées sur des échantillons  $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7CaTiO_3)+y B_2O_3$  frittés à différentes températures en fonction des additions en  $B_2O_3$ . Comme dans le cas des comprimés précédents à 0.7 BT, on remarque que la densité des frittés augmente au début en fonction des ajouts en  $B_2O_3$ . Cette augmentation se poursuit jusqu'à des additions de 2% dans le cas des échantillons frittés à 1200 et 1250°C respectivement pour diminuer pour des teneurs supérieures à 2% en  $B_2O_3$ . Dans le cas, des échantillons frittés à 1300 et 1350°C respectivement l'augmentation de la densité relative est observée jusqu'à des teneurs de 1% en  $B_2O_3$ , au-delà de cette teneur la densité relative devient pratiquement constante. Il faut, donc, conclure que les mécanismes du frittage développés à 1200 et 1250°C respectivement ne permettent pas un écoulement des pores secondaire vers l'extérieur des comprimés. Alors qu'à des températures supérieures à 1250°C l'écoulement des pores vers l'extérieur se poursuit et une densification limite est obtenue.



**Figure IV- 35** : Variation, en fonction des additions en  $B_2O_3$ , de la densité relative des comprimés  $(1-y) (0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3) + yB_2O_3$  frittés à différentes températures durant 3 heure

#### IV-4 Analyses par MEB des comprimés (1-y) (0.3 BaTiO<sub>3</sub>+0.7 CaTiO<sub>3</sub>) + yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés durant 3 heures :

Nous avons observé les échantillons au microscope électronique à balayage afin de voir ses microstructures. La Figure. **IV-4-36** révèle la présence de 3 phases; La phase majeure de la solution solide BT (1), une phase sombre mineure (2) correspondant à une solution solide CT et une phase vitrocéramique (3) désignée par la flèche. En outre, on peut voir que la phase de fusion enveloppe une grande surface d'un grain CT dans la zone (4) et est bordée par une porosité secondaire qui apparaît probablement comme une conséquence du retrait de la phase liquide pendant le refroidissement des pastilles. Il faut donc conclure que la formation de phase liquide secondaire améliore la densification des pastilles pour une proportion modérée de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en développant un processus de frittage liquide. A l'inverse, lorsque la teneur en phase liquide augmente, la proportion de la porosité secondaire, induite par le retrait de la phase liquide, augmente également et conduit par ce fait à une diminution de la densité des pastilles.

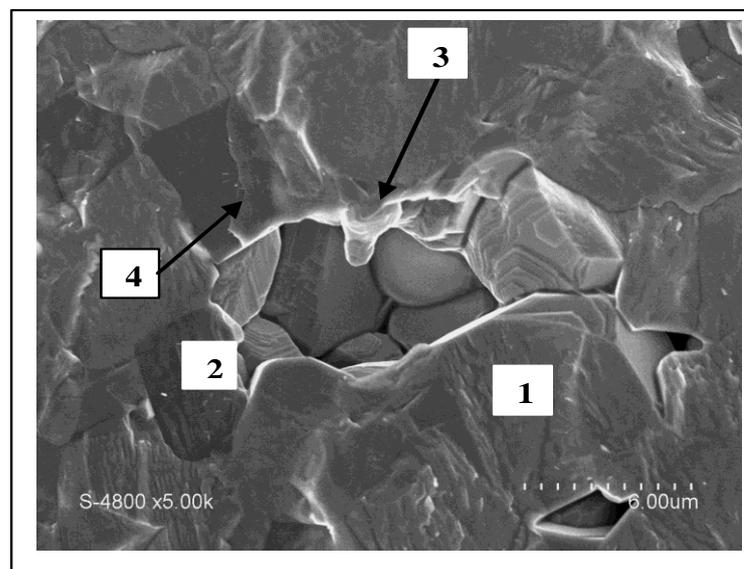


Figure IV-36: Image MEB de BT-0.3 CT+3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1250°C 3 h, (1) BT, (2) CT, (3) phase vitrocéramique, (4) la phase liquide pendant le refroidissement.

Sur la figure **IV-4-37**, on peut voir la présence d'une phase fortement densifiée sans bordure par la porosité secondaire qui apparaît probablement comme une conséquence de la

solidification de la phase liquide pendant le refroidissement des pastilles. Il faut donc conclure que la formation de phase liquide secondaire améliore la densification des pastilles pour une proportion modérée de  $B_2O_3$  en développant un processus de frittage liquide. A l'inverse, au fur et à mesure que la teneur en phase liquide augmente, la proportion de porosité secondaire augmente également en raison de la diminution de la densité des pastilles.

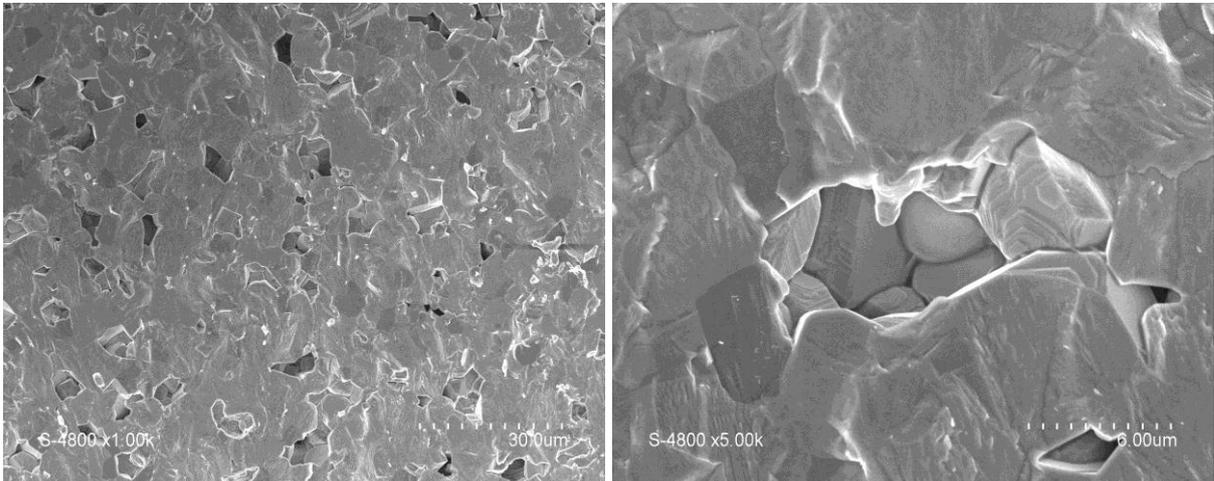


Figure IV-37: Image MEB de BT-0.3 CT+3%  $B_2O_3$  1250°C 3 h.

Cela signifie que le  $B_2O_3$  réagit principalement avec le CT et conduit à la formation de la phase non identifiée. Ce résultat est confirmé par la micrographie électronique à balayage (Fig. IV-6-38) qui révèle la formation de la phase non identifiée qui dépend du BT et du CT. On peut également remarquer que cette formation conduit à une porosité secondaire à la zone initiale de la phase CT.

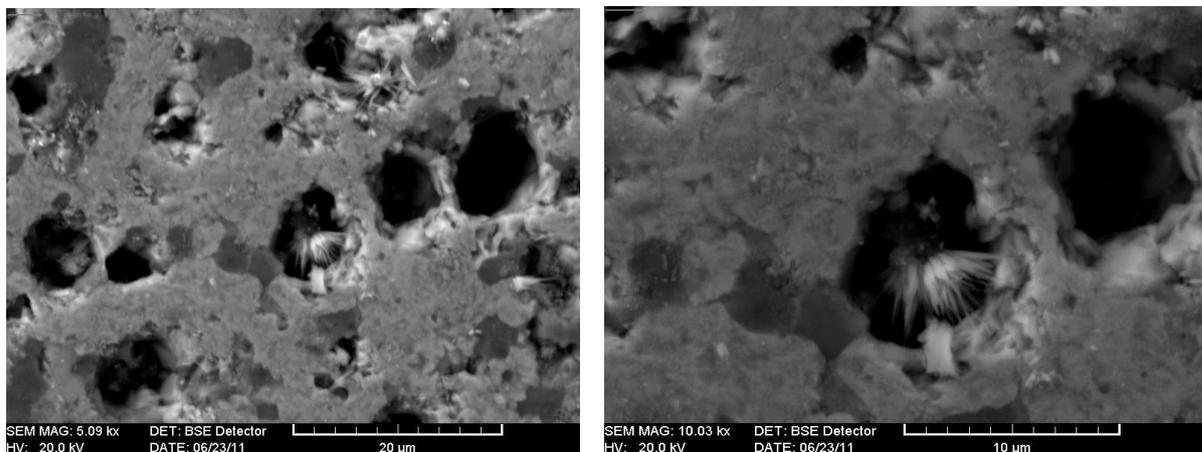


Figure IV-38: Image MEB de BT-0.3 CT+3%  $B_2O_3$  1250°C 3 h.

### IV-5 Analyses par EDS des comprimés (1-y) (0.3 BaTiO<sub>3</sub>+0.7 CaTiO<sub>3</sub>) + yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés durant 3 heures :

Cette technique nous a permis d'obtenir les résultats suivant :

L'analyse EDS au cœur des échantillons met en évidence, la présence des éléments des composés de départ tels que le titane, le baryum, le calcium, l'oxygène, ces résultats sont représentés dans les figures IV-39 et IV-40.

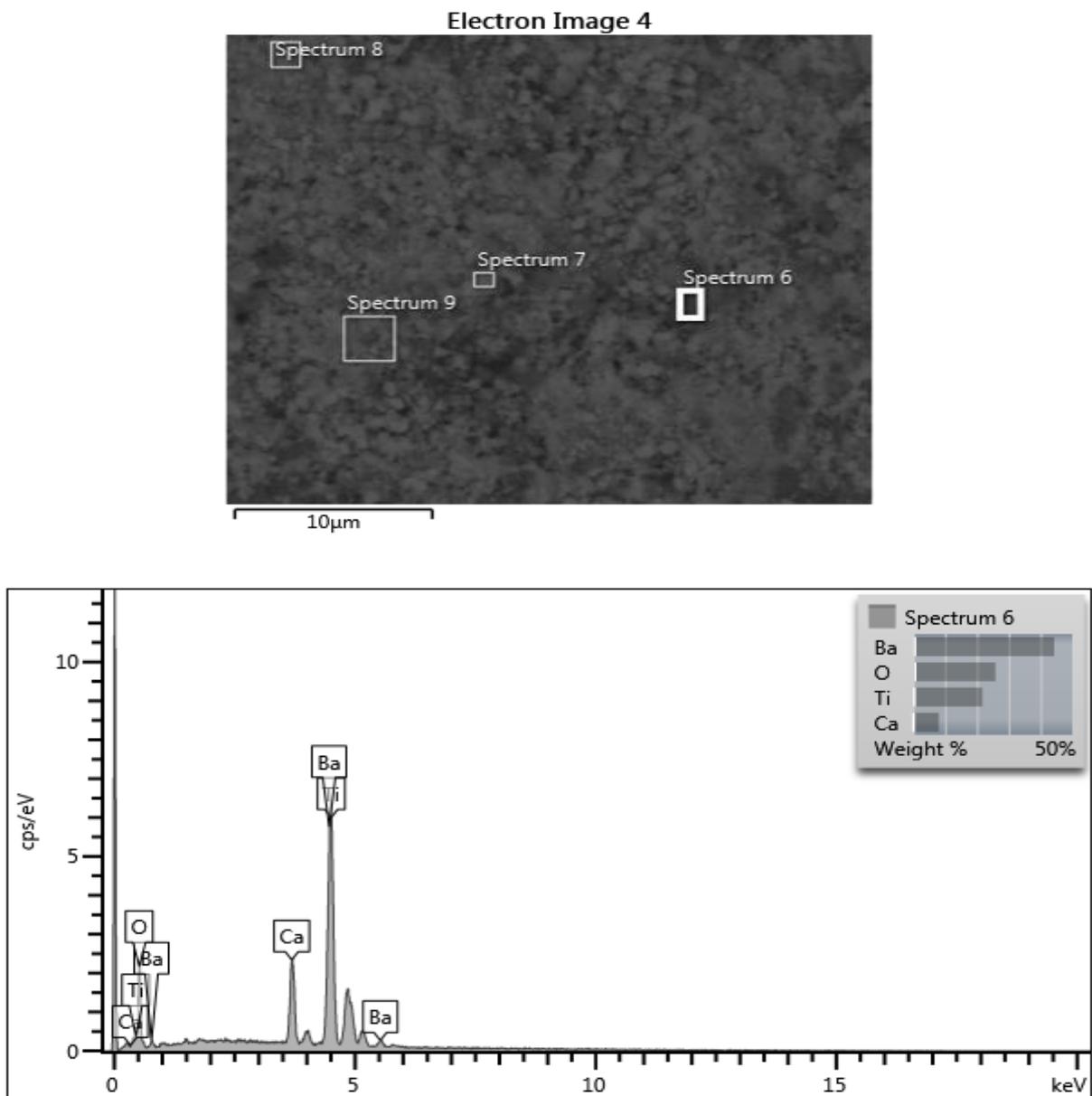


Figure IV-39: spectre EDS pour 0.3BCT+0.01B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1200°C

Element	Wt%	Atomic %
O	25.85	62.27
Ca	8.11	7.79
Ti	21.76	17.51
Ba	44.28	12.42
Total:	100.00	100.00

Electron Image 4

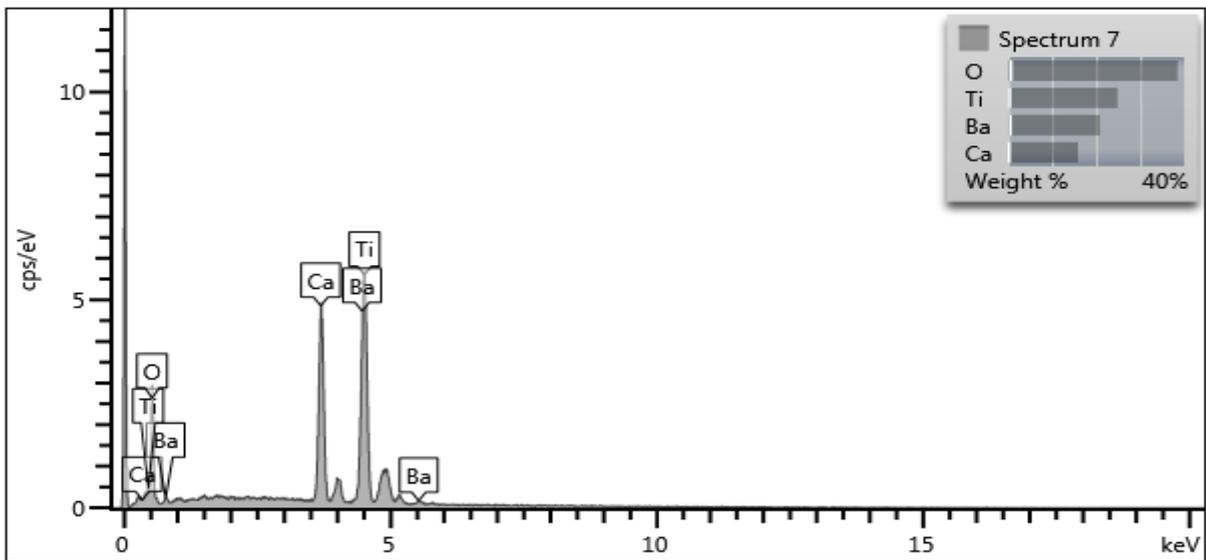
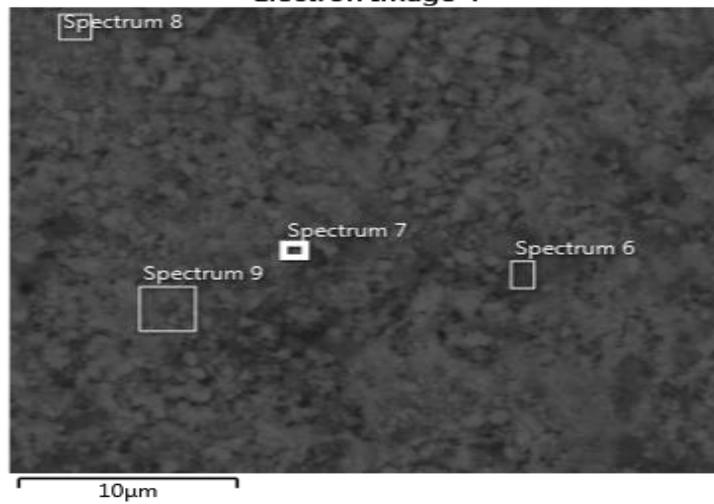


Figure IV-40: spectre EDS pour 0.7BCT+0.01B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1200°C

Element	Wt%	Atomic %
O	38.49	69.31
Ca	15.84	11.38
Ti	24.82	14.93
Ba	20.86	4.38
Total:	100.00	100.00

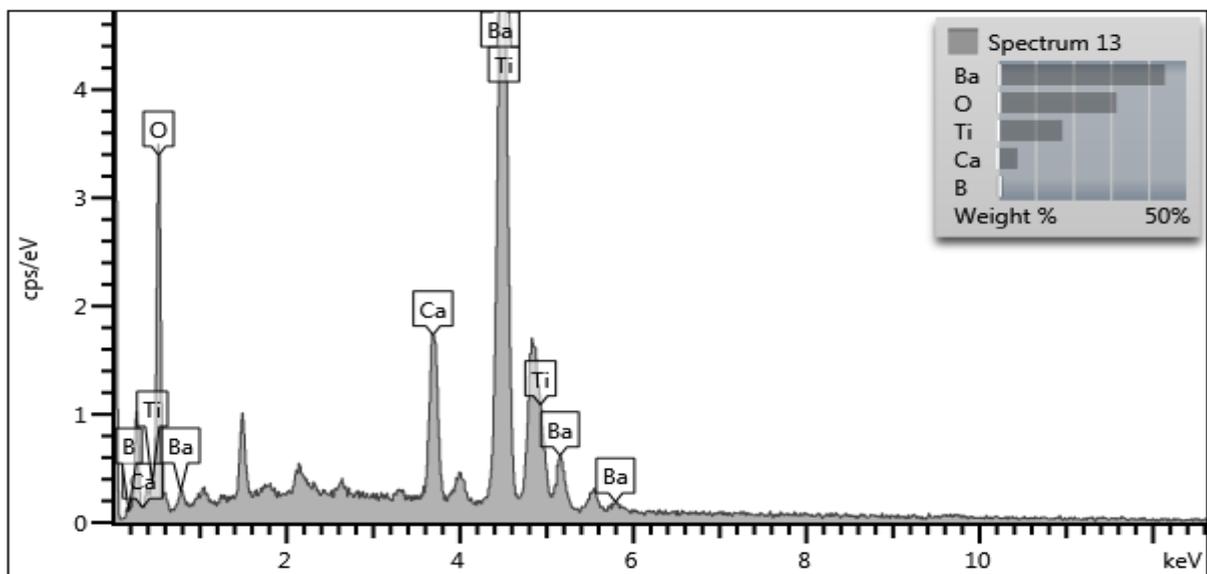


Figure IV-41: spectre EDS pour 0.3BCT+0.02B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1250°C

La figure IV-41 montre la présence de tous les éléments du composé, le baryum, le calcium, le titane, l'oxygène, avec la présence de l'élément de bore.

#### IV-6 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT+y %

##### B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

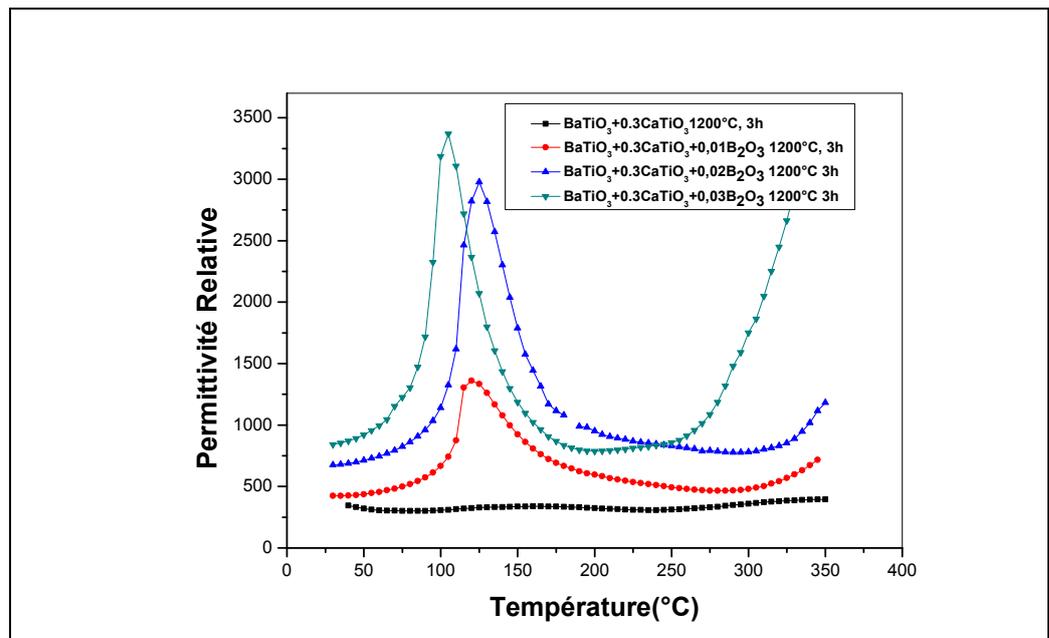
##### ➤ IV-6-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3CT+y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1200°C

Sur la figure (IV-42), nous avons reporté les courbes montrant l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans différents comprimés 0.7 BT+0.3 CT

+y %  $B_2O_3$  frittés à  $1200^\circ C$  durant 03 heures. Les résultats obtenus à partir du comprimé BT+0.3CT montre que la permittivité relative mesurées dans ce comprimé (~350) est relativement faible par rapport aux valeurs généralement obtenues dans le cas des comprimés en BT purs. De plus, on remarque que l'évolution de la permittivité en fonction de la température reste modérée; ainsi, la différence entre le maximum et le minimum de la permittivité ne dépasse guère 11%. Ce résultat est tout à fait attendu puisque nous avons vu dans l'étude réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X que les solutions solides formées dans ce comprimés sont majoritairement de type cubiques donc paraélectriques.

Dans le cas des comprimés contenant des additions en  $B_2O_3$  on remarque les faits suivants :

- la permittivité mesurée à température ambiante augmente légèrement en fonction des ajouts en  $B_2O_3$ , elle passe ainsi d'environ 350 dans le comprimé sans addition à 850 dans le comprimé contenant 3% en  $B_2O_3$ .



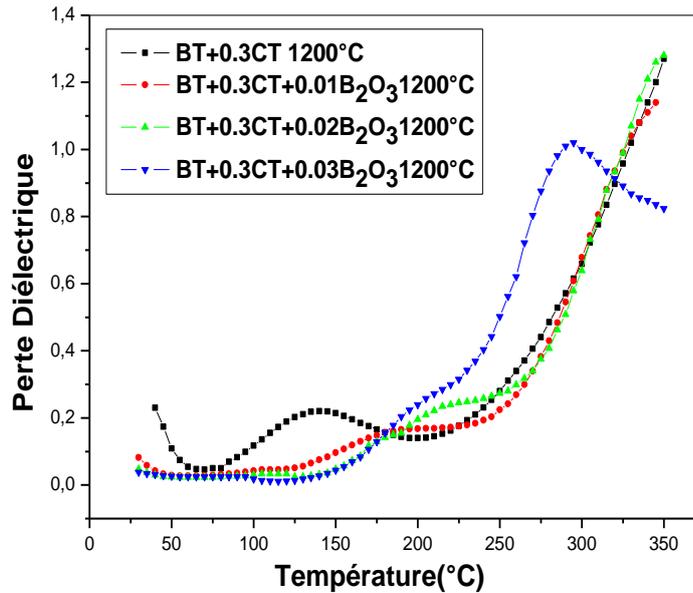
**Figure IV-42 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3 +y \% B_2O_3$  fritté à  $1200^\circ C$  durant 3h.

- Les courbes  $\epsilon_r(T)$  correspondant aux comprimés avec addition montrent toutes un comportement ferroélectrique caractérisé par la présence du pic relatif à la transformation Ferro  $\rightarrow$  paraélectrique. On remarque, par ailleurs que le maximum de la permittivité est une

fonction croissante de la teneur en addition. Cette évolution est liée, d'une part, à la formation dans ces comprimés de solution solide BT du type tétraogonales et d'autre part, à l'effet des additions en  $B_2O_3$  sur la densification des frittés.

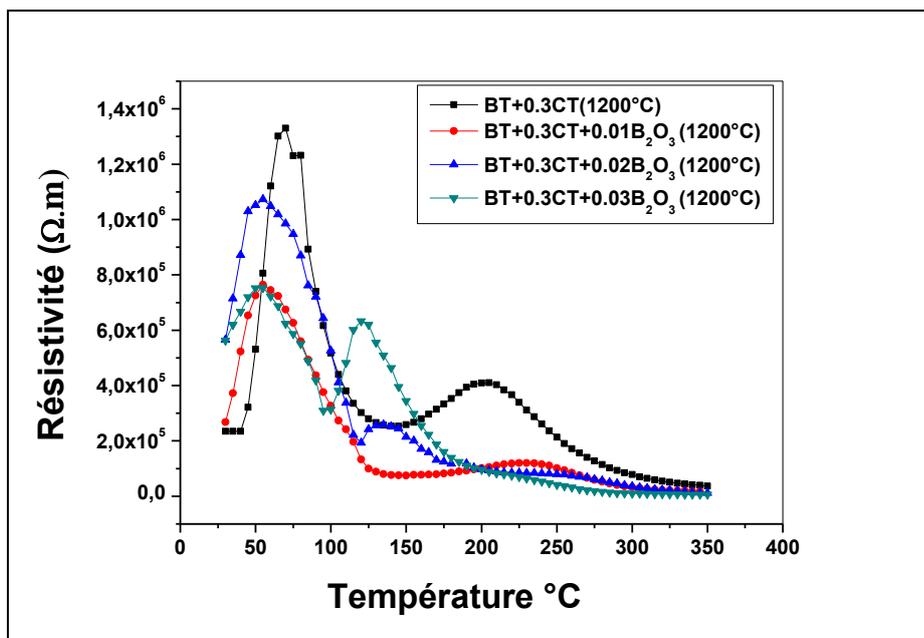
- Nous remarquons un décalage manifeste du point de curie vers les basses température ( $\sim 105^\circ C$ ) dans le cas du comprimés contenant 3 % en  $B_2O_3$ . Ce décalage ne va pas dans le sens des conclusions aux quelles nous sommes arrivées au terme de l'analyse par diffraction des rayons X qui a montré que les solutions solides BT sont d'autant moins riche en  $Ca^{2+}$  que le mélange initial de poudre est chargé  $B_2O_3$ . Cependant, on peut enlever ce paradoxe en supposant un effet de compression de la phase non identifiée sur les solutions solides BT qui rend précoce la transformation Ferro  $\rightarrow$  paraélectrique.

Les courbes des pertes diélectriques relatives à ces comprimés montrent (**Fig.IV-43**) que l'angle de perte mesuré à température ambiante diminue en fonction des ajouts en  $B_2O_3$ . Sa valeur passe, ainsi, de **0.236** dans le comprimé sans addition à **0.032** dans les comprimés contenant 3% en  $B_2O_3$ . Cette diminution relativement importante de l'angle de perte peut être expliquée de la façon suivante : dans le cas des comprimés sans additions, une certaine proportion des cation  $Ca^{++}$  occupe la place du titane (site B), mais la différence entre les charges des deux ions induit la création de lacunes d'oxygène qui font augmenter la conductivité et par conséquent le courant de perte. Dans le cas des comprimés avec additions, le calcium réagit avec  $B_2O_3$ , par conséquent le taux de cation  $Ca^{++}$  dans les sites B diminue, il s'ensuit également une diminution des lacune d'oxygène et donc une diminution de la conductivité.



**Figure IV-43 :** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3h.

Par ailleurs, l'évolution de  $\text{tg}\delta$  en fonction de la température montre la présence d'un maximum de perte aux environs de  $134^\circ\text{C}$  dans le comprimé sans addition. Ce pic, bien qu'il soit de plus faible intensité apparaît, également, dans les autres comprimés mais à des températures un peu plus hautes. Enfin, nous remarquons sur toutes les courbes une augmentation très importante des pertes après ce pic sauf dans le cas du comprimé contenant 3% en  $\text{B}_2\text{O}_3$  où  $\text{tg}\delta$  décroît à partir de  $295^\circ\text{C}$ . Cette croissance des pertes, qui est généralement observée, dans les céramiques à base de BT est principalement liée à l'augmentation de la mobilité des défauts et en particulier les lacunes d'oxygène.



**Figure IV-44 :** Variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3h.

Sur la figure (IV-44) nous avons reporté les valeurs de la résistivité des comprimés  $0.7 \text{ BT} + 0.3 \text{ CT} + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$  durant 3h respectivement en fonction de la température mesuré.

On remarque sur cette figure que la résistivité diminue au début, puis augmente en fonction de la température pour des températures inférieures au point de curie, dans l'intervalle des températures comprises entre  $60$  et  $120^\circ\text{C}$ , les échantillons possèdent un caractère de résistance à coefficient positive (CTP), puis devient constante pour des températures supérieures au point de curie sauf l'échantillon son addition.

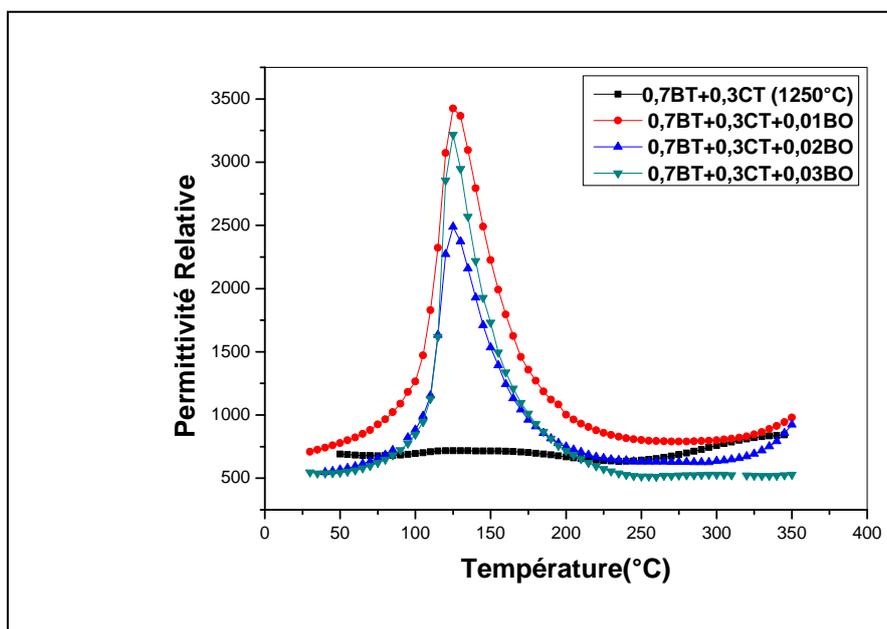
➤ [IV-6-2 Propriétés diélectriques des comprimés  \$0.7 \text{ BT} + 0.3 \text{ CT} + y \% \text{ B}\_2\text{O}\_3\$  frittés à  \$1250^\circ\text{C}\$](#)

Les courbes donnant la permittivité relative en fonction de la température dans les différents comprimés frittés à  $1250^\circ\text{C}$  durant 3 heures sont représentées sur la figure (IV-45). Ces courbes montrent globalement la même évolution de la permittivité relative des comprimés que celle observée dans le cas des comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ , aussi bien en fonction de la température qu'en fonction des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . On remarque, cependant,

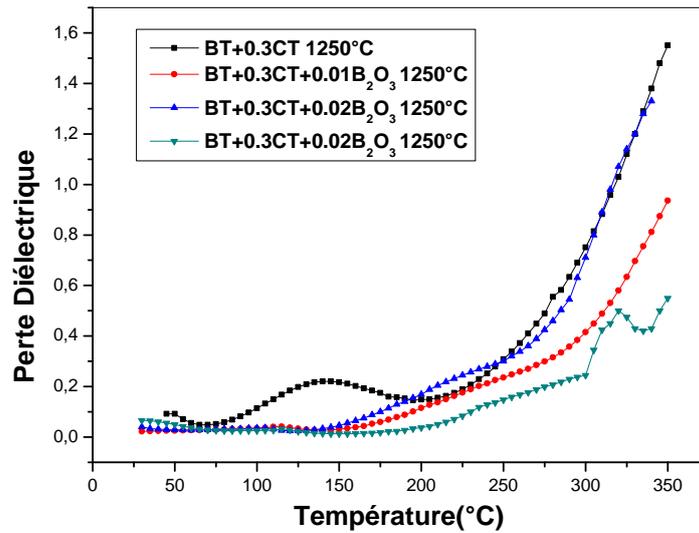
que la permittivité à température ambiante de ces comprimés évolue en fonction des ajouts dans le même sens que la densité relative des comprimés. Ainsi, elle augmente pour 1% en  $B_2O_3$ , ensuite, elle diminue pour 2 et 3% en  $B_2O_3$  respectivement. Cette évolution met clairement en évidence l'effet important de la porosité résiduelle sur les valeurs de la permittivité relative.

Il faut noter par ailleurs que l'évolution de la permittivité en fonction de la température est typiquement ferroélectrique caractérisée notamment par la transformation ferro  $\rightarrow$  para aux voisinages du point de curie qui est dans le cas de ces comprimés indépendant de la température. Ce résultat confirme, donc, que les solutions solides formées dans les comprimés contenant des additions en  $B_2O_3$  sont du type tétragonale ayant pratiquement la même composition chimique.

Les courbes des pertes diélectriques correspondant à ces comprimés (**Fig. IV-46**) montrent également une évolution assez similaire à celle observée dans les comprimés frittés à  $1200^\circ C$ , bien que les valeurs de l'angle de perte mesurées à températures ambiante soient différentes. Dans le cas du comprimé sans addition la valeur de l'angle de perte obtenue (**0.097**) est inférieure à celle mesurée à partir du comprimé fritté à  $1200^\circ C$  (**0.236**).

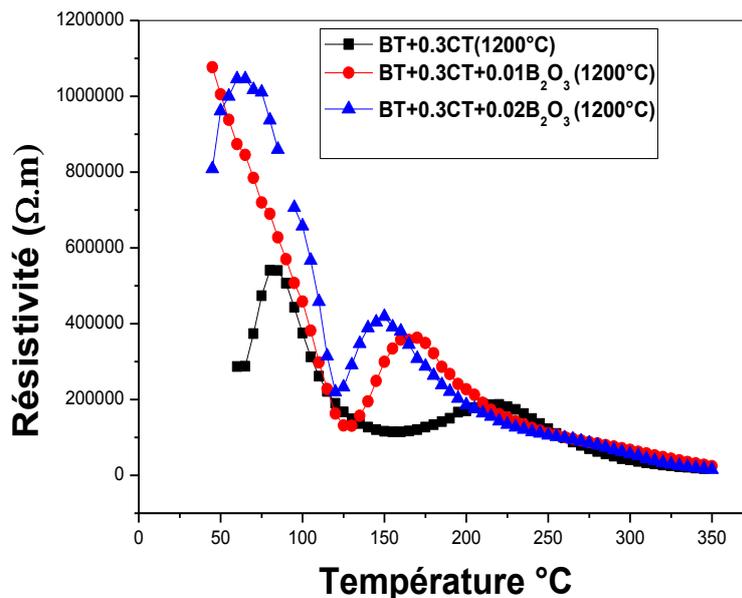


**Figure IV-45 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3 + y \% B_2O_3$  fritté à  $1250^\circ C$  durant 3h.



**Figure IV-46 :** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1250^\circ\text{C}$  durant 3h.

Dans le cas des comprimés avec additions les valeurs obtenues sont, au contraire, relativement un peu plus importantes. Remarquons que le pic correspondant au maximum de la permittivité n'apparaît dans ce cas que dans le comprimé sans addition mais à une température légèrement plus haute que dans l'échantillon fritté à  $1200^\circ\text{C}$ . Les courbes des pertes diélectriques montrent également une forte croissance de l'angle de perte dans le domaine paraélectrique.



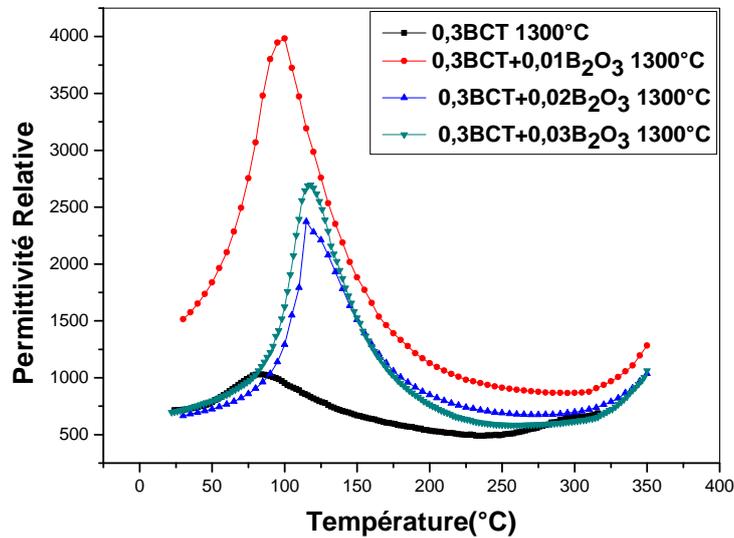
**Figure IV-47 :** Variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BaTiO<sub>3</sub>+0.3 CaTiO<sub>3</sub> +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1250°C durant 3h.

On remarque sur cette figure(IV-47) que la résistivité diminue au début, puis augmente en fonction de la température pour des températures inférieures au point de curie, dans l'intervalle des températures comprises entre 60 et 120°C, les échantillons possèdent un caractère de résistance à coefficient positive (CTP), puis devient constante pour des températures supérieures au point de curie sauf l'échantillon son addition.

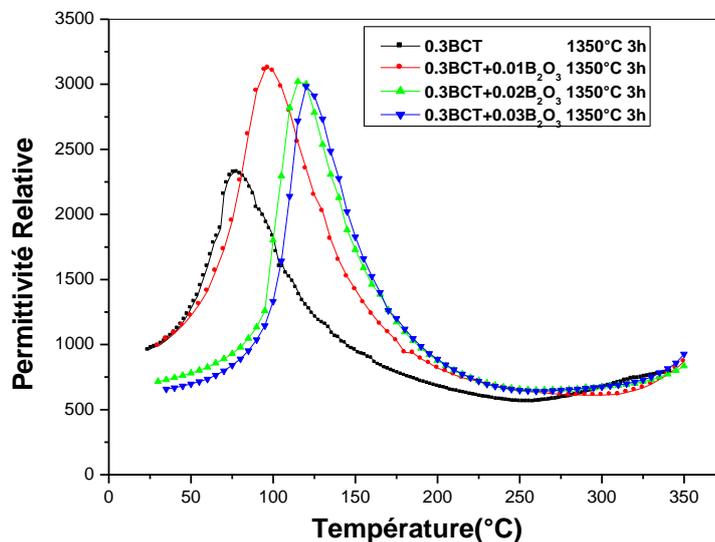
➤ *IV-6-3 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300 et à 1350°C respectivement.*

Les figures (IV-48 et IV-49) représentent l'évolution de la permittivité en fonction de la température dans les comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300 et 1350°C respectivement. Les résultats obtenus dans ce cas mettent en évidence un déplacement assez net du point de curie vers les basses températures dans le cas des comprimés sans addition (le maximum de la permittivité se trouve à 84°C dans le comprimé BT+0.3CT fritté à 1300°C et 76°C dans le comprimé fritté à 1350°C). Ces résultats confirment ceux obtenus par Park [74] et Yun [75] qui avaient mis en évidence une grande influence du cation Ca<sup>++</sup> sur le point de curie. Ce dernier auteur avait trouvé un shift du point de curie vers les basses températures

d'environ 20°C/ mol. %. De son coté Lee [76] a trouvé un déplacement de 12.5°C par mol.%. Dans notre cas le déplacement du point de curie vers les basses températures est d'environ 36°C pour 0.3 moles ajoutés dans le mélange initiale.



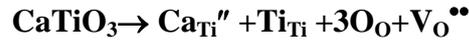
**Figure IV-48 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à 1300°C durant 3h.



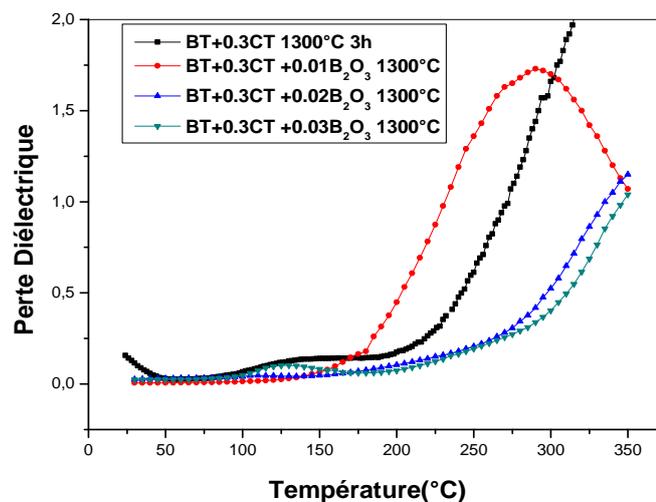
**Figure IV-49 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à 1350°C durant 3h.

Le fait que le déplacement du point de curie soit moins important dans notre cas est certainement lié au fait que le pourcentage effectif de  $\text{Ca}^{2+}$  dans les solutions solides BT

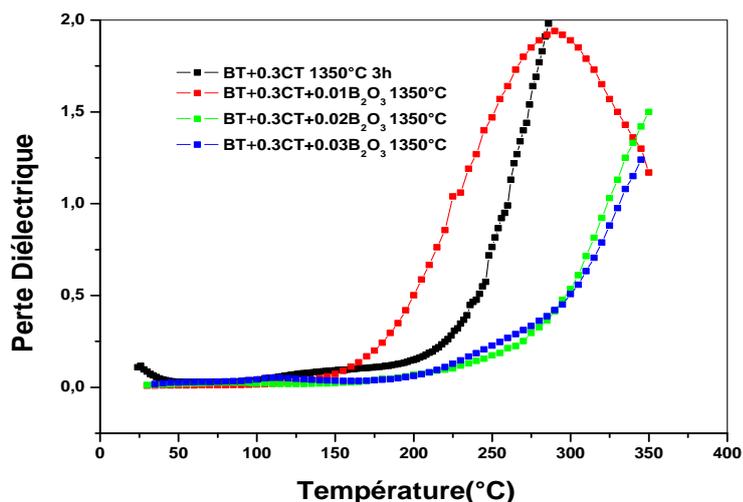
formées est inférieur aux 30 % initialement ajoutés. L'origine de l'influence du cation  $\text{Ca}^{++}$  sur le point de curie est très controversée; certains auteurs l'attribuent aux contraintes induites par la substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Ca}^{++}$  dans les sites B [77 et 78], ce qui induit une expansion des octaèdres d'oxygène en regard de la taille de  $\text{Ca}^{++}$  (1.06 Å) beaucoup plus grande que celle de  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) [77]. D'autres l'attribuent au rôle joué par les lacunes d'oxygène [78] dont l'apparition est concomitante à cette substitution selon l'équation de Kröger – Vinck :



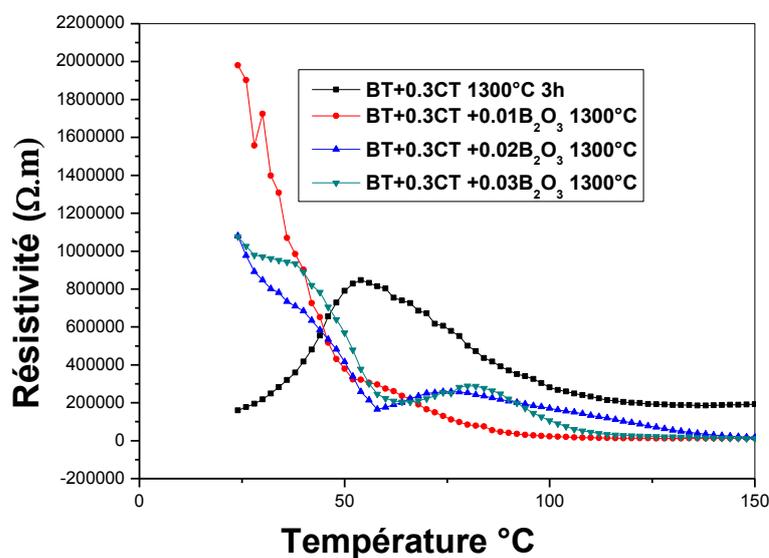
Les courbes relatives aux comprimés contenant des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  montrent une augmentation très sensible de la permittivité relative dans le cas des comprimés contenant 1% molaire en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , au delà de cette valeur le maximum de la permittivité décroît. On peut remarquer, également, un décalage du point de curie vers les hautes températures. Ces résultats confirment que les solutions solides BT formées sont de moins en moins riches en soluté  $\text{Ca}^{++}$  lorsque la proportion initialement ajoutée en  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmente. Le maximum de la permittivité obtenu dans le cas du comprimé contenant 0.01 peut être lié au fait que les solutions solides formées dans ce comprimé contiennent un pourcentage en  $\text{Ca}^{++}$  proche de la limite de solubilité de CT dans BT ( qui est environ de 23% mol.). Cette anomalie de la permittivité a été observé par plusieurs auteurs notamment par Wang [79] et par Jia [80] dans son étude sur les couches minces  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . Remarquons, enfin, que l'évolution du maximum de la permittivité dans les comprimés frittés à 1300 et 1350°C a lieu également dans le sens de l'évolution de la densité relative des comprimés ce qui n'exclue nullement l'effet de la porosité résiduelle sur les propriétés diélectriques de ces frittés.



**Figure IV-50 :** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y %  $\text{B}_2\text{O}_3$  fritté à 1300°C durant 3h.



**Figure IV-51:** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1350°C durant 3h.

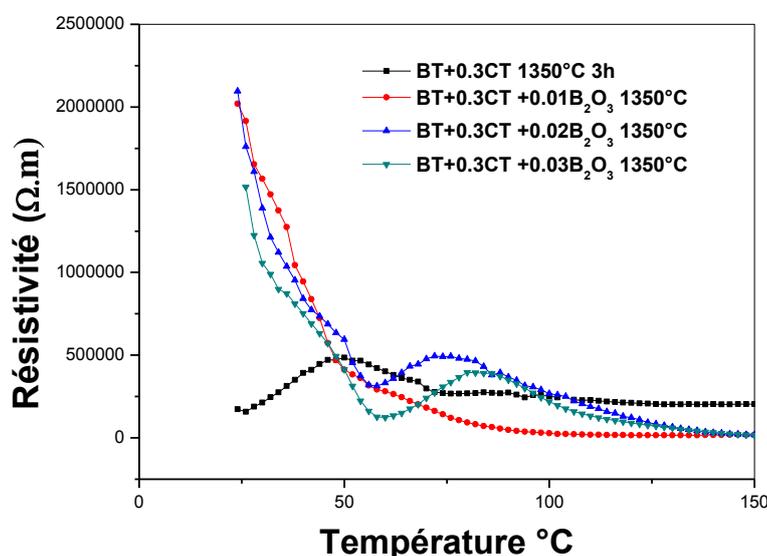


**Figure IV-52 :** Variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1300°C durant 3h.

Les courbes des pertes diélectriques correspondant aux deux séries d'échantillonnage sont représentées sur les figures IV-50 et IV-51 respectivement. Ces courbes révèlent également la même évolution globale de l'angle de perte aussi bien en fonction de la

température qu'en fonction des ajouts en  $B_2O_3$ . Les valeurs de l'angle de perte mesurées à température ambiante sont très voisines de celles mesurées sur des comprimés frittés à  $1250^\circ C$ , aussi bien sur les comprimés sans additions que sur les comprimés contenant des additions en  $B_2O_3$ .

Par ailleurs, On remarque la présence du pic (bien que de faible amplitude) correspondant au maximum des pertes dans le cas du comprimé sans additions frittés à  $1300^\circ C$ , alors que ce pic n'apparaît plus dans le comprimé fritté à  $1350^\circ C$ . Mais, et dans les deux cas, on observe un maximum des pertes sur les courbes correspondant aux comprimés contenant 1% en  $B_2O_3$  pratiquement à la même température ( $\sim 290^\circ C$ ). Ce maximum est cependant plus important dans le cas de l'échantillon fritté à  $1350^\circ C$  que dans l'échantillon fritté à  $1300^\circ C$ . Signalons, enfin, que dans les échantillons les plus chargés en  $B_2O_3$  l'angle de perte varie très peu jusqu'à des températures d'environ  $250^\circ C$  (Ce qui est une caractéristique importante de ces comprimés) alors que dans le cas des comprimés faiblement chargés, on note une croissance très sensible de l'angle de perte à partir de températures relativement plus basses ( $160^\circ C$  dans le comprimé contenant 1%  $B_2O_3$  et fritté à  $1350^\circ C$ )



**Figure IV-53 :** Variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y %  $B_2O_3$  fritté à  $1350^\circ C$  durant 3h.

Sur les figures (IV-52-53) nous avons reporté les valeurs de la résistivité des comprimés BT+0.3 CT +y %  $B_2O_3$  fritté à  $1300^\circ C$  et  $1350^\circ C$  respectivement en fonction de la

température, On remarque que la résistivité des comprimés diminue en fonction de la température ; pour des températures inférieurs au point de curie, alors que pour des températures supérieurs elle devient constants.

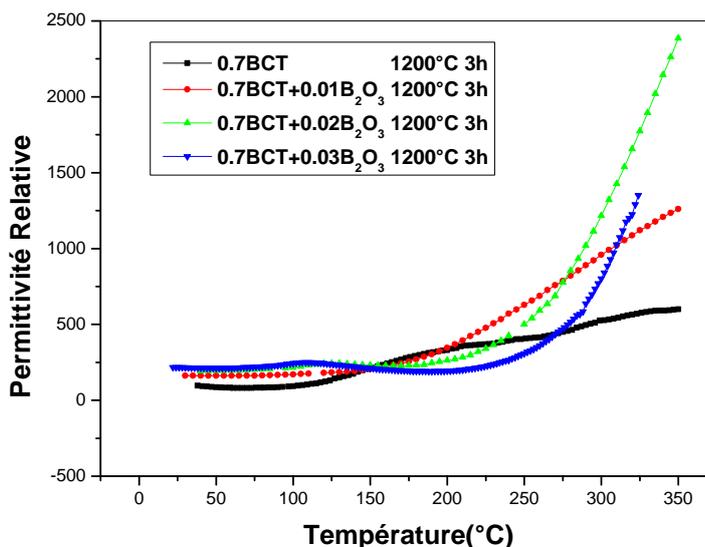
#### IV-7 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.3BT+0.7CT+y %

##### B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

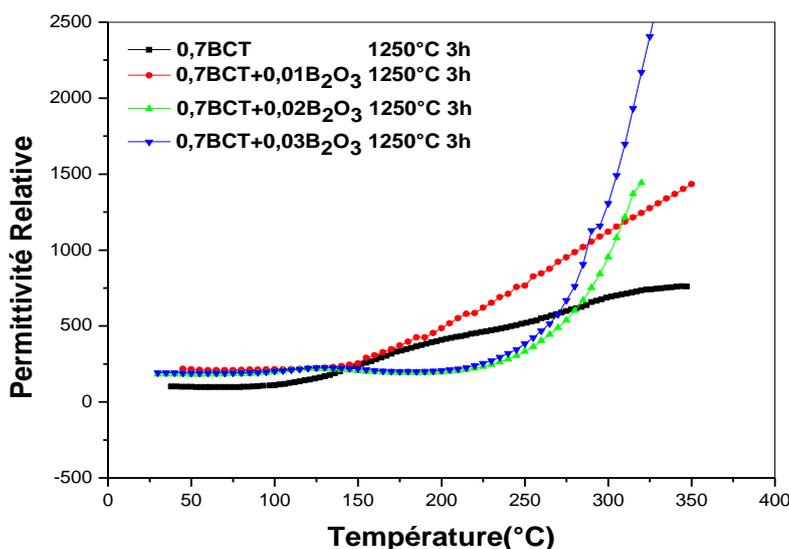
##### ➤ IV-7-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1200°C et 1250°C

Les valeurs de la permittivité relative mesurées à partir des comprimés 0.3BT+0.7CT +y% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1200 et 1250°C respectivement sont reportées sur les figures **IV-54** et **IV-55**. Ces différentes courbes mettent en évidence les faits suivants:

-La permittivité relative à température ambiante varie entre **100** et **200**. Elle augmente en fonction des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les échantillons frittés à 1200°C. Dans le cas des comprimés frittés à 1250°C, la valeur maximale de la permittivité est obtenue dans le comprimé contenant 1% en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il faut remarquer que ces valeurs sont inférieures aux valeurs nominales calculées par une moyenne pondérales des permittivités respectives des phases BT et CT. Ce résultat démontre, encore une fois, l'effet de la porosité résiduelle sur la permittivité relative des frittés. Notons, cependant, que la permittivité du comprimé contenant 3% en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est relativement plus



**Figure IV-54 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1200°C durant 3h.

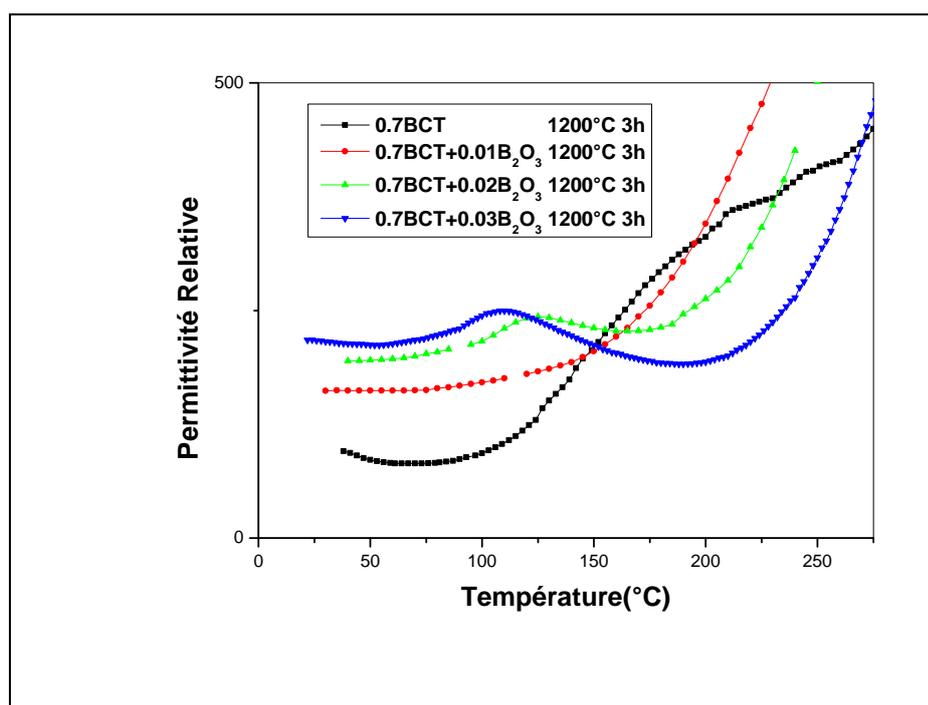


**Figure IV-55 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1250°C durant 3h.

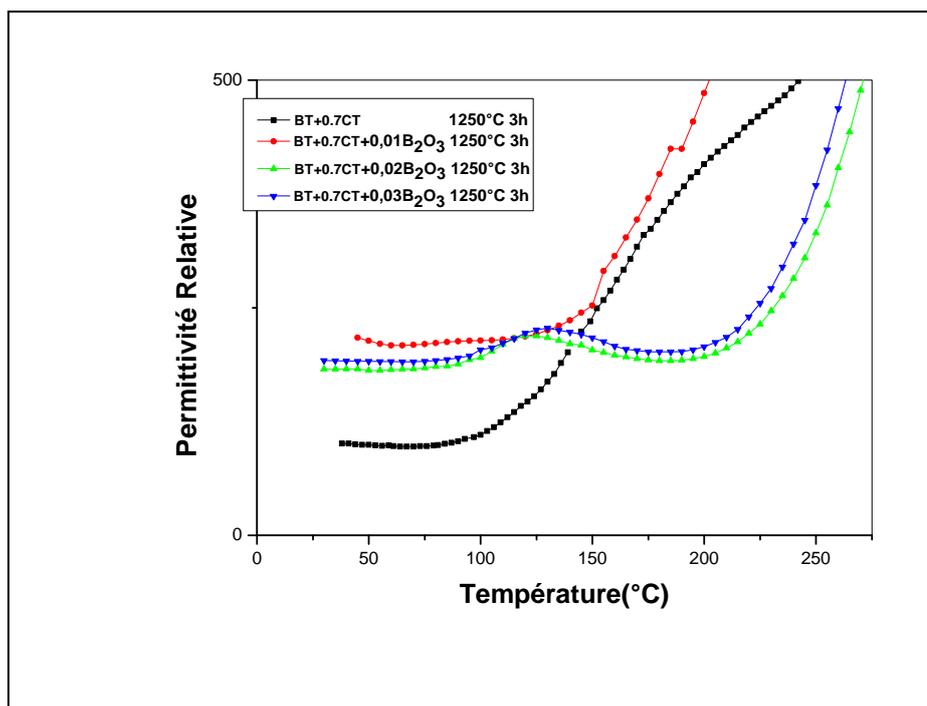
Grande que celle des autres comprimés, bien que sa densité soit plus faible, en raison probablement de l'augmentation de la proportion des solutions solides BT en fonction des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme l'ont montré les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X. Un agrandissement de la partie des courbes enregistrée entre la température ambiante et 200°C

(Figs. IV-56 et IV-57) montre, effectivement, la présence d'un pic correspondant au point de curie dans les comprimés contenant 2 et 3 %  $B_2O_3$ .

Par ailleurs, on remarque que la permittivité relative augmente de façon modérée en fonction de la température dans les comprimés sans additions. Dans le cas des comprimés contenant 1% en  $B_2O_3$ , on remarque que la permittivité augmente quasiment de façon linéaire à partir de 150°C. Dans le cas des comprimés les plus chargés la variation de la permittivité en fonction de la température reste très modérée puisqu'elle ne dépasse guère 2% de sa valeur mesurée à température ambiante jusqu'à une température seuil qui est d'autant plus élevée que l'échantillon est chargé en addition  $B_2O_3$ . Au-delà de la température seuil, la permittivité relative de ces comprimés augmente de façon très sensible. Cette augmentation est probablement le début d'un pic de relaxation (lié à la présence des lacunes d'oxygène), phénomène déjà observé par plusieurs auteurs dans les composés à base de  $BaTiO_3$  [81, 82, 83].



**Figure IV-56 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.3 BT+0.7 CT + y \% B_2O_3$  fritté à 1200°C durant 3h.



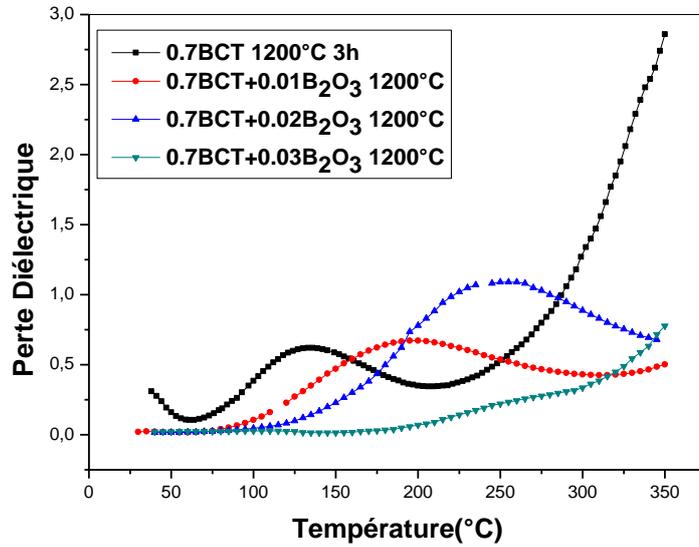
**Figure IV-57 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT + y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1250°C durant 3h.**

Cependant, on ne peut exclure l'effet de la phase non identifiée, dont la proportion dans ces comprimés est assez importante, et qui peut induire un phénomène de polarisation surfacique si sa conductivité est assez différente de celles des solutions solides CT et BT.

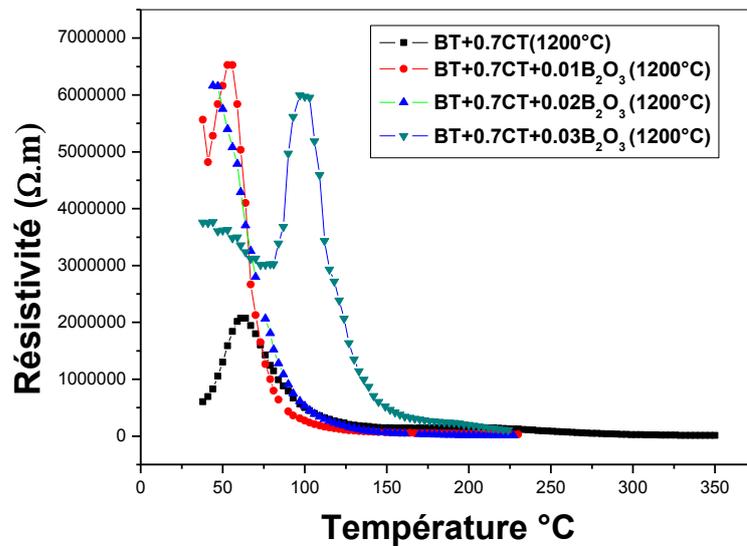
Les courbes représentant la variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans différents comprimés frittés à 1200 et 1250°C sont reportées sur les figures (IV-58 et IV-59) respectivement. Les courbes correspondant aux comprimés frittés à 1200°C montrent que l'angle de perte mesuré à température ambiante à partir du comprimé sans addition est beaucoup plus important (**0.313**) que celui mesuré dans le comprimé BT+0.3 CT et fritté à 1200°C (**0.232**). A l'opposé l'angle de perte mesuré à température ambiante dans les comprimés contenant des additions est pratiquement ou légèrement inférieure à celui mesuré dans les comprimés BT+0.3CT + y% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1200°C (**0.018**).

Ce qui caractérise l'angle de perte dans ces comprimés est, cependant, la présence d'un pic correspondant à un maximum de perte plus manifeste que celui observé dans le cas des comprimés **0.7 BT+0.3CT+ y% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Ce pic se trouve aux environs de 134°C dans le cas du comprimé sans addition et fritté à 1200°C. Dans le cas des autres comprimés, le pic se

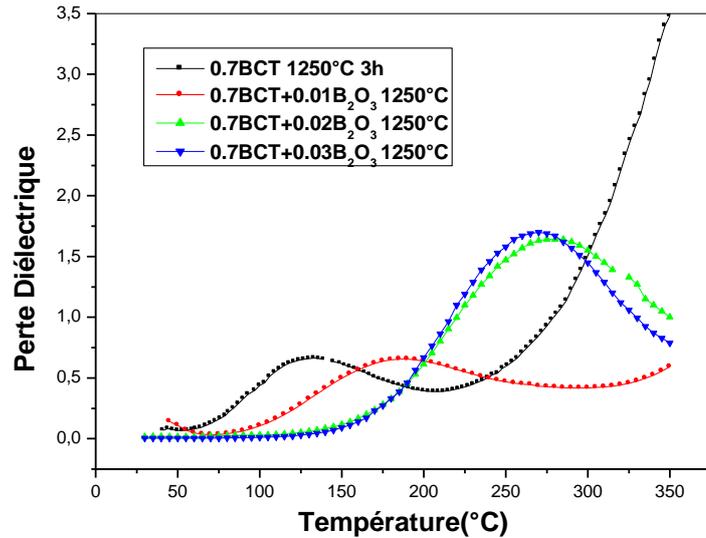
déplace vers les hautes températures en fonction des additions en  $B_2O_3$  et son amplitude devient plus



**Figure IV-58:** Variation de l’angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y %  $B_2O_3$  fritté à 1200°C durant 3h.



**Figure IV-59:** Variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y %  $B_2O_3$  fritté à 1200°C durant 3h.

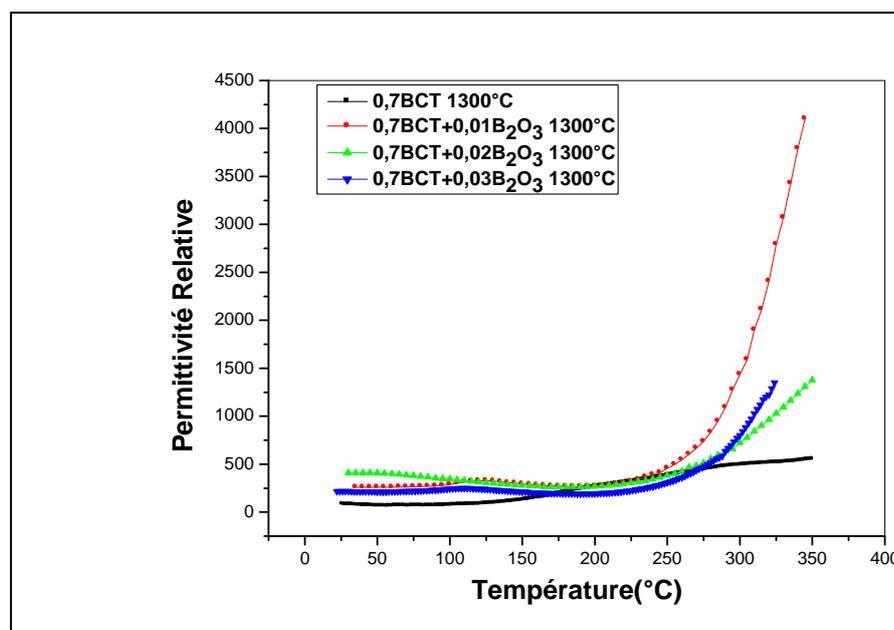


**Figure IV-60:** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1250°C durant 3h.

Importante. On remarque, toutefois, que dans tous les comprimés, l'angle de perte augmente de façon très sensible, après ce pic, en fonction de la température. La température correspondant au seuil de cette augmentation semble être fonction des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

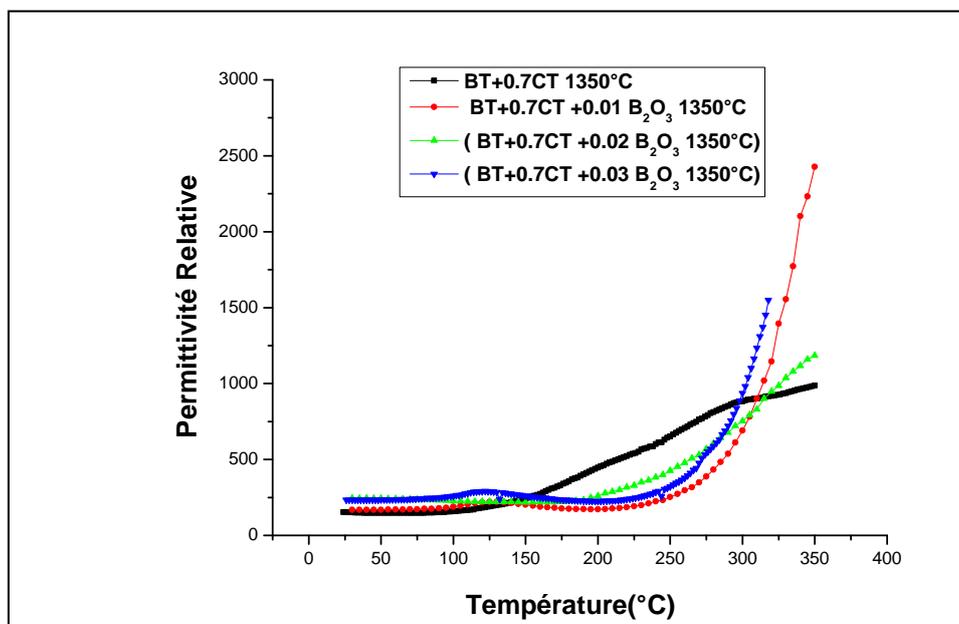
➤ *IV-7-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300°C et 1350°C*

Les mesures de la permittivité relative effectuées sur les comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300°C et 1350°C respectivement (**Figs. IV-61 et IV-62**) mettent en évidence la même évolution de la permittivité en fonction de la température que celles observée dans le cas des comprimés frittés à plus basses température.



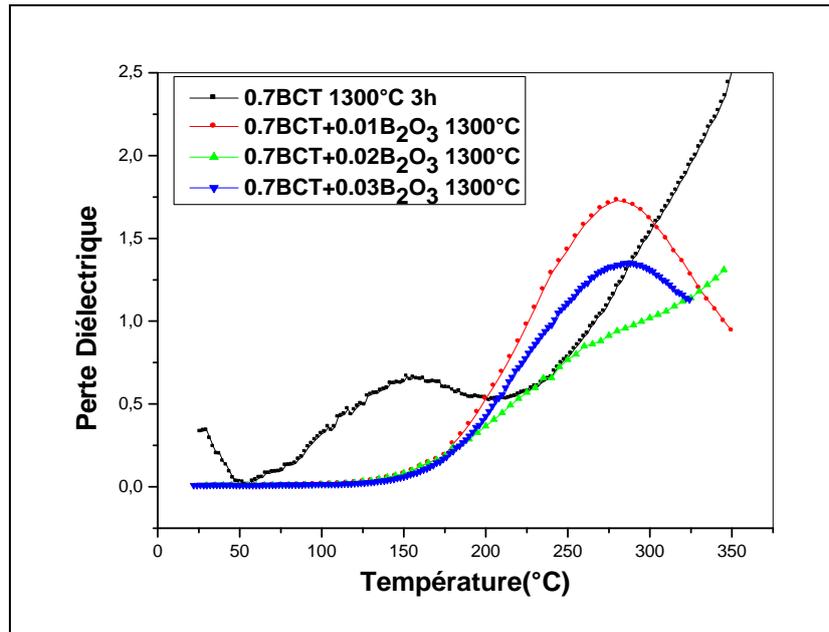
**Figure IV-61 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT + y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1300°C durant 3h.

On remarque, toutefois que les valeurs de la permittivité à température ambiante sont légèrement plus grandes notamment dans le cas du comprimé 0.3 BT+0.7 CT +2 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés à 1300°C. Par ailleurs, les courbes obtenues montrent la même stabilité de la permittivité mais qui s'étend à des températures légèrement plus élevées. Néanmoins, on peut remarquer, sur les courbes correspondant aux comprimés avec additions, un pic de la permittivité aux voisinages de la température de curie mais de très faible amplitude. Ce pic peut traduire soit une transition du type ferro → para dans les solutions solides BT tétraogonales formées dans ces comprimés et dont la proportions est très faibles, soit un pic correspondant à une transition de phase diffuse (DPT). D'autre part, on remarque que la permittivité relative augmente de façon modérée en fonction de la température dans les comprimés sans additions notamment celui fritté à 1300°C. Dans le cas des comprimés contenant des additions en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la variation de la permittivité en fonction de la température reste très stable puisqu'elle ne dépasse guère 20 % de sa valeur mesurée à température ambiante jusqu'à une température seuil d'environ 2500C. Au-delà de la température seuil, la permittivité relative de ces comprimés augmente de façon très sensible.

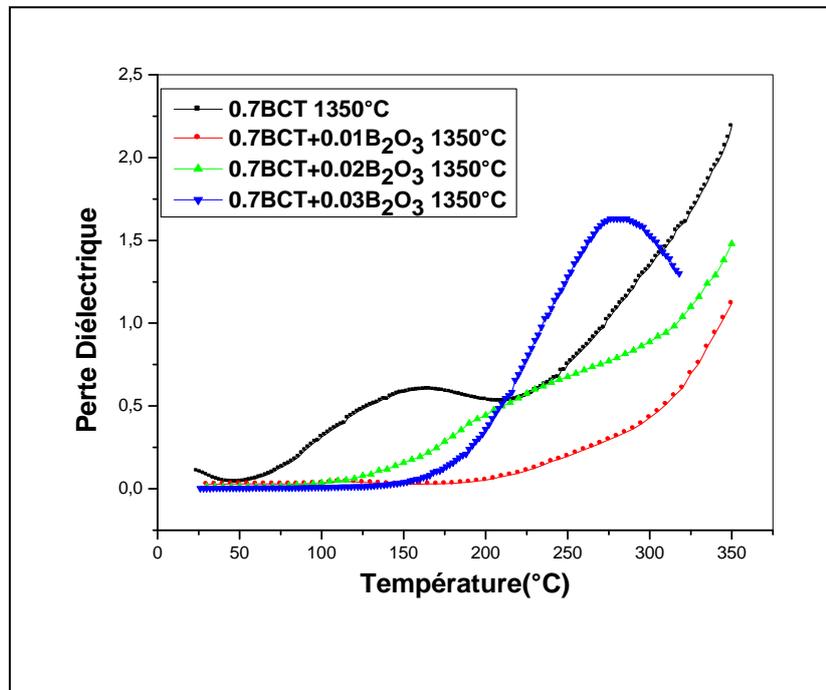


**Figure IV-62 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés  $0.3 \text{ BT}+0.7 \text{ CT} +y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1350^\circ\text{C}$  durant 3h.

L'évolution, en fonction de la température, de l'angle de perte dans les comprimés frittés à  $1300$  et  $1350^\circ\text{C}$  respectivement (Figs. IV-63 et IV-64) est également assez proche de celle observée dans les comprimés frittés à  $1200$  et  $1250^\circ\text{C}$ . On remarque, en effet, que les angles des pertes diélectriques mesurés à température ambiante dans les comprimés contenant des additions  $\text{B}_2\text{O}_3$  ont pratiquement la même valeur qui de l'ordre de **0.017** (dans les comprimés frittés à **comprimés  $0.3 \text{ BT}+0.7 \text{ CT} +y \% \text{ B}_2\text{O}_3$  fritté à  $1350^\circ\text{C}$  durant 3h.**  $1300^\circ\text{C}$ ) et **0.009** (dans les comprimés frittés à  $1350^\circ\text{C}$ ). De même que dans le cas des comprimés frittés à  $1200$  et à  $1250^\circ\text{C}$ , l'angle de perte mesuré à température ambiante dans les comprimés sans additions est relativement important (**0.314** dans le comprimé fritté à  $1300^\circ\text{C}$  et **0.114** dans les comprimés frittés à  $1350^\circ\text{C}$ ). Remarquons, enfin que les courbes correspondant à l'évolution de l'angle de perte en fonction de la température mettent également en évidence un pic de perte dans les comprimés frittés à  $1300^\circ\text{C}$ . Dans le cas des comprimés frittés à  $1350^\circ\text{C}$ , ce pic n'apparaît que dans l'échantillon sans addition et l'échantillon contenant 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Nous pouvons donc conclure que ce pic n'est pas proprement lié à la composition chimique des comprimés. Signalons que ce phénomène a été observé par différents auteurs, notamment par Abdelkafi et al.[84] dans les  $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$  et pratiquement dans le même domaine de températures. Ces auteurs n'en fait, cependant, aucune aucune référence à ce phénomène dans leur article.



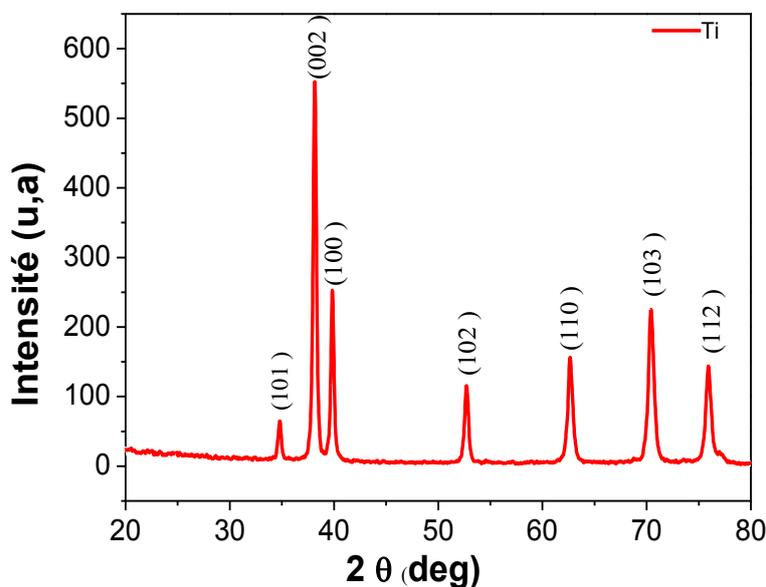
**Figure IV-63:** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1300°C durant 3h.



**Figure IV-64:** Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 1350°C durant 3h.

**IV-8 Synthèse par voie humide (La méthode hydrothermale)****IV-8-1 Caractérisation structurale de Ti métallique :**

Les spectres de rayons X de plaques métalliques de titane est porté sur la **Fig. IV-65**



**Figure IV-65** Diffractogrammes des plaques de Ti métallique

Les spectres de l'analyse DRX sur tous les échantillons montrent l'existence de titane métallique. Il n'y a évidence d'aucune impureté cristalline et aucune phase amorphe. Les diffractogrammes présentent les raies de titane métallique à  $35^\circ$  (1 0 1),  $38.4^\circ$  (0 0 2),  $40.2^\circ$  (1 0 1),  $53^\circ$  (1 0 2),  $63^\circ$  (1 1 0),  $70.6^\circ$  (1 0 3),  $76.3^\circ$  (1 1 2).

**IV-8-2 Préparation de BaTiO<sub>3</sub> par synthèse hydrothermale**

Avant de faire les analyses, nous avons d'abord lavé les échantillons par l'eau distillée, puis on a fait bouillir les échantillons à une température de  $100^\circ\text{C}$ , pour éliminer les bicarbonates

**IV-8-2-1 Analyse par DRX :**

Le diffractogramme de (**Fig. IV-66**) de l'échantillon BaTiO<sub>3</sub> indique que les pics observés sont des pics propres et caractéristiques de BaTiO<sub>3</sub>, en arrivant à la conclusion que la phase

obtenue est pure. S'appuyant sur cette observation d'une part et sur l'absence du pic (100), qui juxtapose le pic (001) il s'avère que le matériau a une phase cubique.

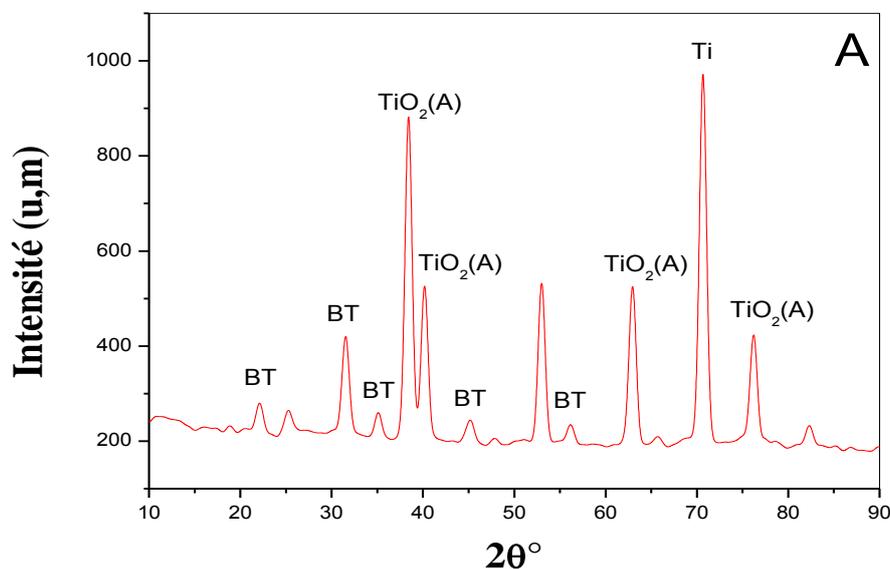


Fig. IV-66: spectre DRX pour BaTiO<sub>3</sub>

#### IV-8-2-2 Analyse par Raman

Le spectre Raman du BT préparé par la synthèse hydrothermale à 200°C pendant 2 heures est représenté respectivement dans la Fig. IV-67.

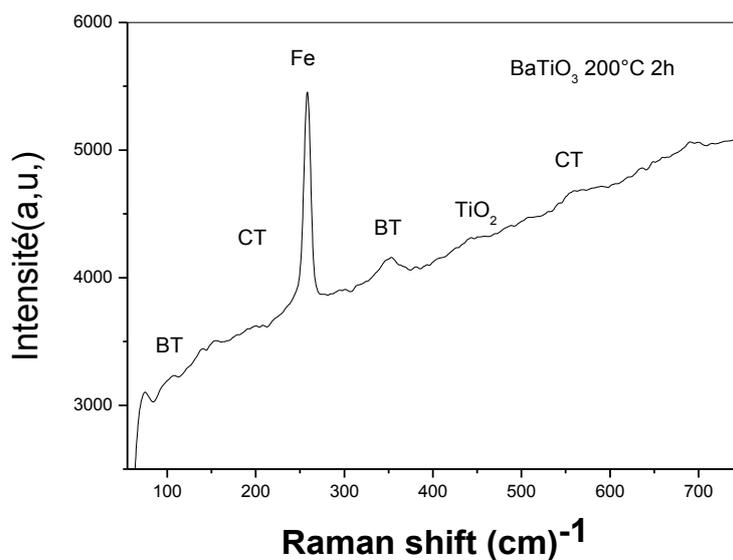


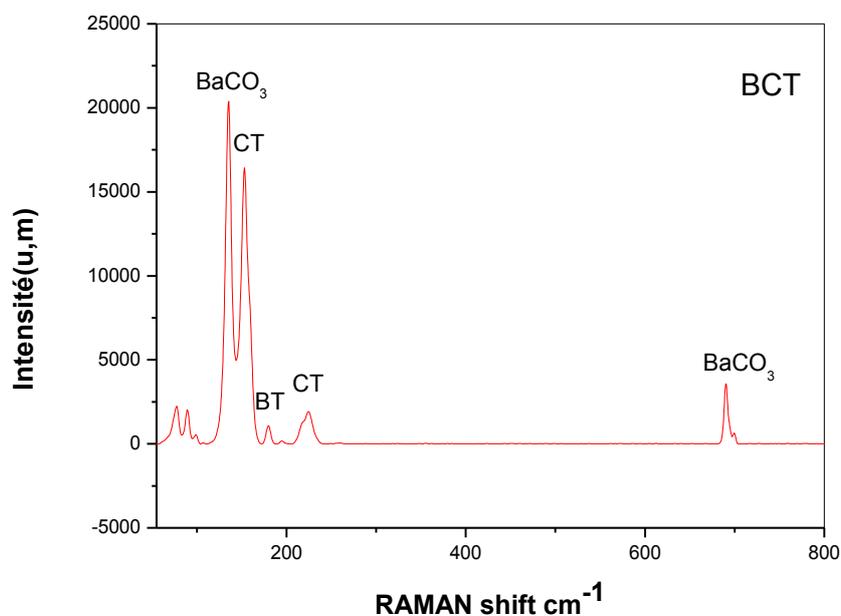
Fig. IV-67: Spectre Raman de BT

Le spectre Raman inclut 2 bandes étroites, une à environ 205 cm<sup>-1</sup>, la 2eme à environ 257 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes caractérisent la phase BaTiO<sub>3</sub> de structure cubique [71].

### IV-9 Préparation de BCT par synthèse hydrothermale

#### IV-9-1 Analyse par Raman

À ce stade, nous avons lavé l'échantillon avec de l'eau distillée, puis on l'a fait bouillir à 100°C pendant une longue période (plus de deux heures) à fin d'éliminer des BaCO<sub>3</sub> et CaTO<sub>3</sub>. L'analyser par Raman démontre la présence du BaTiO<sub>3</sub> et du CaTiO<sub>3</sub> représentés dans la **Fig. IV-68**: deux pics de CT (158 cm<sup>-1</sup>, 213 cm<sup>-1</sup>) et un pic de BT (180 cm<sup>-1</sup>)



**Fig. IV-68: Spectre Raman de BCT**

#### IV-9-2 Analyse XPS :

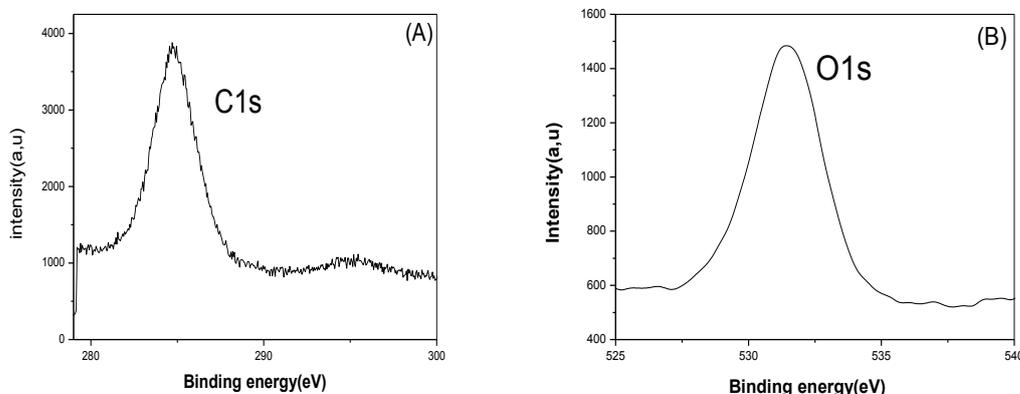
Les spectres XPS de BCT et les spectres à haute résolution d'éléments individuels, O1s, C1s Ba3d, Ti2p et Ca2p sont présentés dans la Fig. IV-68 (A), (B), (C), (D), (E).

D'après les spectres, on constate que l'intensité du pic de Ti2p est assez faible par rapport aux pics Ba3d et O1s, les O1s sont divisés en trois pics présents à environ 528,65 eV, 331.2 et 531,61 eV qui correspondent aux atomes d'oxygène sous la forme de Ba-O-Ti, Ca-O-Ti et Ti-O-Ti respectivement. Le spectre de Ca 2p3 / 2 présente le double pic caractéristique à environ 346.5 eV (2p3 / 2) et 356.5 eV (2p1 / 2). Ces résultats suggèrent l'existence de CaTiO3 (345,4 eV) et de certains CaCO3 (346,6 eV)

Le pic Ba3d peut être résolu en deux composants (Ba3d5 / 2 et Ba3d3 / 2), où ces même pics (Ba3d5 / 2 à 778.22 eV et Ba3d3 / 2 à 922.54 eV) correspondent au baryum dans BaTiO3.

Le pic Ti2p peut être résolu en deux composants (Ti2p3 / 2 et Ti2p1 / 2), qui peut être déconvolué en 4 pics en utilisant des fonctions gaussiennes, dont deux sont situées à environ 458.66 eV et 464.35 eV, compatibles avec Ti2p3 / 2 et Ti2p1 / 2 de Ti4 + dans BaTiO3, tandis que deux autres pics sont situés à environ 456,42 eV et 462.21 eV, compatibles avec les pics Ti2p3 / 2 et Ti2p1 / 2 de Ti3 + dans BaTiO3. L'énergie de liaison observée (BE) de Ti2p3 / 2 (Ti3 +) est d'environ 456,42 eV, ce qui est légèrement inférieur à la valeur rapportée de Ti2p3 / 2 (Ti4 +). Cette rétrogradation du BE de Ti2p3 / 2 indique que l'état d'oxydation de Ti dans BaTiO3 passe de Ti4 + à Ti3 +. Une partie de l'état d'oxydation de Ti4 + dans BaTiO3 est transformé en état Ti3 + afin d'équilibrer les vacances d'oxygène présentes dans le système [74, 75].

De l'analyse XPS, il est évident qu'il existe des défauts structuraux dans l'échantillon et ceux-ci sont attribuables aux lacunes d'oxygène. L'analyse XPS est une technique utile pour détecter la composition chimique de surface et la structure matérielle. Le pic C1s observé dans les spectres peut être dû au carbone du CO2 présent dans l'air.



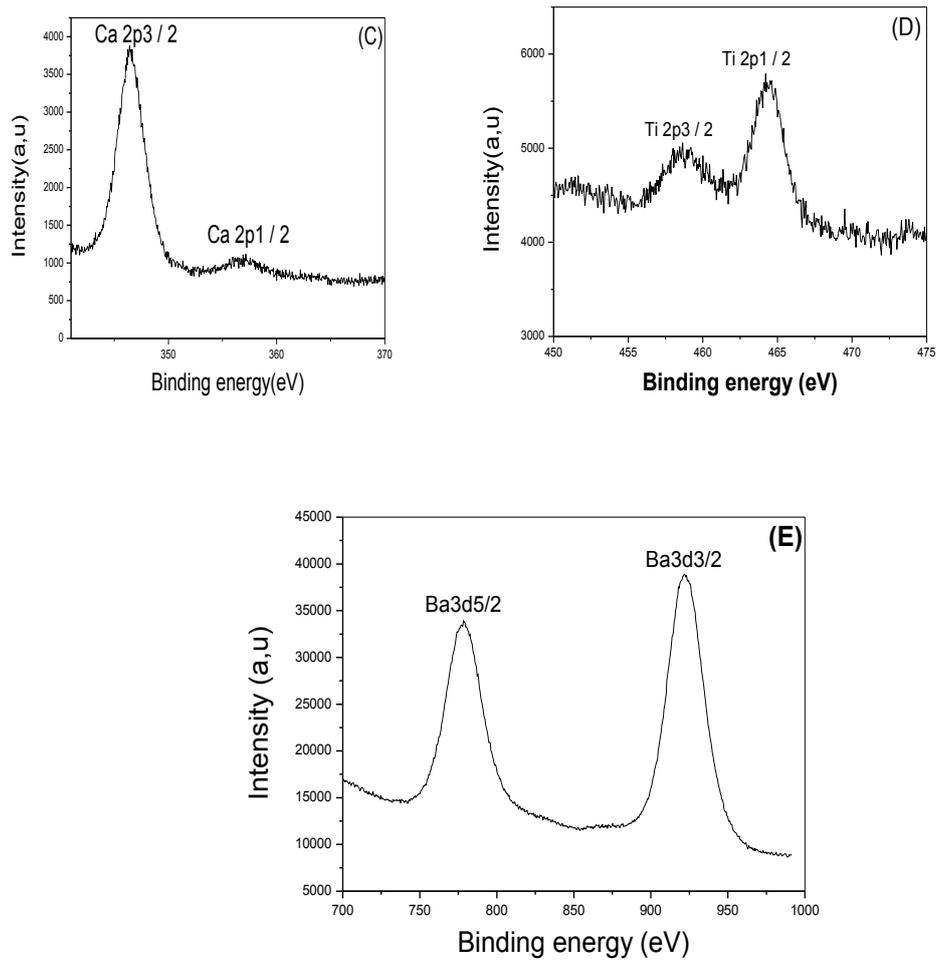
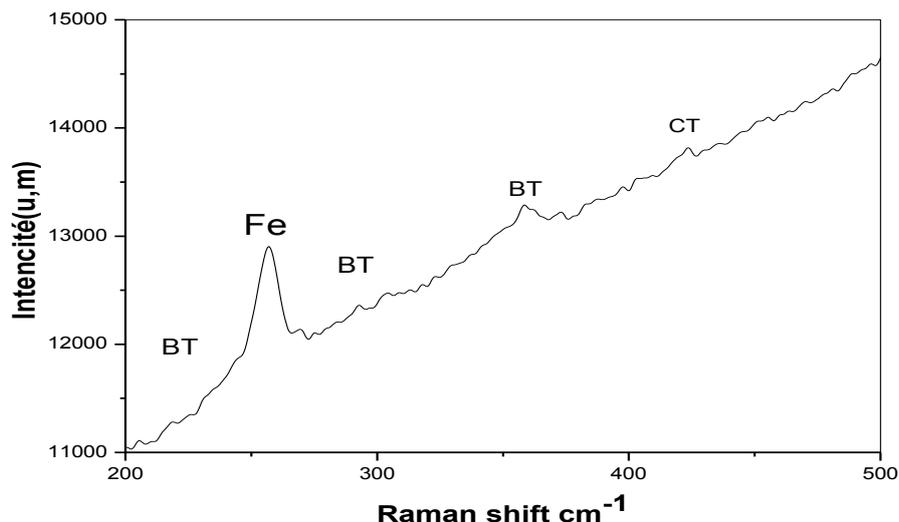


Fig. IV-69 Specters XPS de BCT, (A) C1s, (B) O1s, (C) Ca2p, (D) Ti2p,(E) Ba3d

### IV-10 Préparation de Fe- BCT par synthèse hydrothermale

#### IV-10-1 Analyse par Raman

Les spectres Raman de Fe-BCT est présenté dans la **Fig. IV-70**.

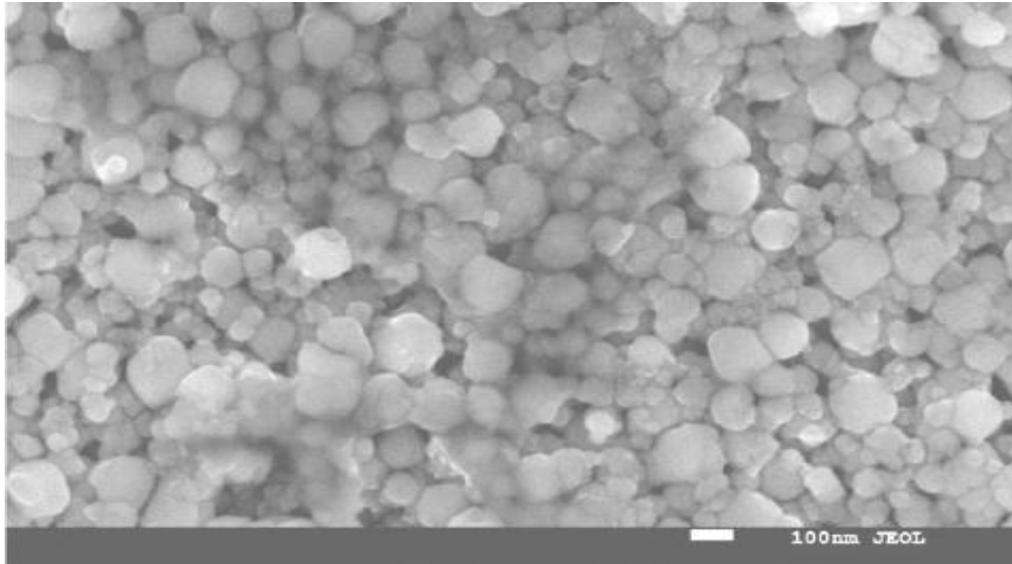


**Fig. IV-70: Spectre Raman de Fe-BCT**

L'analyser par Raman démontre la présence du BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> et du Fe représentés par les pics 255cm<sup>-1</sup> (Fe-BaTiO<sub>3</sub>), 427.22 (CaTiO<sub>3</sub>) et 180cm<sup>-1</sup> et 200 cm<sup>-1</sup> (BaTiO<sub>3</sub>), respectivement. Les pics 180cm<sup>-1</sup> et 200cm<sup>-1</sup> ont identifié la phase tétragonale de BaTiO<sub>3</sub> [72,73]. Après l'addition de fer, nous avons remarqué qu'il ya un changement de phase, où il est devenu un tétragonale.

La phase cubique de BCT et la phase tétragonale Fe-BCT, montre que deux phases présentent des pics de nature similaire. Ainsi, à partir de l'analyse des spectres pour les deux phases, on peut établir que le pic dans la gamme de basse fréquence, de 50 à 70 cm<sup>-1</sup> correspond à une vibration symétrique des atomes de Ba. Tandis que le pic dans la gamme de 330 à 370 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration Ti-O formé par TiO<sub>4</sub>. Le pic dans la gamme de 610 à 700 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration asymétrique TiO<sub>6</sub> en phase cubique et à la vibration Ti-O de déformation dans le TiO<sub>4</sub> pour la phase tétragonale. En outre, la phase tétragonale doit atteindre un pic d'environ 576 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration Ti-O de déformation dans l'anion TiO<sub>4</sub>. Cependant, la phase tétragonale présente près du pic 405 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration Ti-O qui n'a pas d'équivalence dans le spectre de la phase cubique. Cette dernière vibration a été identifiée comme un type de flexion le long de l'axe Z. D'autre part, les spectres expérimentaux pour les deux phases présentent le même comportement. Ainsi, les deux fréquences, théoriques près de 405 cm<sup>-1</sup> et expérimentales près de 307 cm<sup>-1</sup>, peuvent se ressaisir de la même nature et peuvent être associées à la formation de la phase tétragonale.

La **Fig. IV-71** représente l'image MEB de l'échantillon Fe-BCT, nous avons remarqué que la structure de l'échantillon est nanométrique, Nous avons également noté que la majorité des phases sont des phases de titanate de baryum nanométrique.



**Fig. IV-71: Image par MEB de Fe-BCT**

# Conclusion générale

Les résultats qu'on a obtenus dans ce travail nous ont permis d'approcher les propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  préparées directement à partir des poudres  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  ainsi que les effets d'une addition en anhydride de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Les résultats obtenus ont montré que la densité des frittés est affectée aussi bien par la température du frittage que par les concentrations des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dans le cas des comprimés contenant 30% en CT la densité augmente constamment avec la température du frittage. Cependant, nous avons remarqué, une augmentation importante de la densité relative dans le cas des comprimés contenant 1% en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et une diminution pour des pourcentages supérieurs à 1%. Ce phénomène est lié à la formation de phases liquides qui favorisent la densification lorsque leur proportion est modérée. Pour des teneurs en  $\text{B}_2\text{O}_3$  plus élevées la proportion de la phase liquide devient importante ce qui conduit à l'apparition d'une porosité secondaire qui fait diminuer la densité. Dans le cas des comprimés contenant 70% CT, l'effet de la température est apparent surtout pour les températures de frittage inférieures à  $1300^\circ\text{C}$ , parallèlement, l'effet néfaste des additions sur la densité est limité au température 1200 et  $1250^\circ\text{C}$  respectivement.

L'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X montre que les additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  favorisent la formation de phases secondaires et notamment celle d'une phase non identifiée aux dépens des solutions solides BT et CT. La proportion de la phase non identifiée augmente en fonction des additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour toutes les températures de frittage considérés aussi bien dans les comprimés contenant 30% que dans le cas des comprimés contenant 70% en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré que les additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  favorisent la formation de solutions solides BT tétraogonales au dépens des solutions cubiques en conséquence de l'appauvrissement de ces solutions en  $\text{Ca}^{++}$ .

Les mesures diélectriques effectuées à partir des comprimés contenant 30% en CT ont montré que l'évolution de la permittivité en fonction de la température est typiquement ferroélectrique. Dans le cas des comprimés frittés à  $1200^\circ\text{C}$ , on a remarqué que la permittivité augmente en fonction des ajouts en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , alors qu'un maximum de permittivité est obtenu dans les comprimés contenant 1% mol. en  $\text{B}_2\text{O}_3$  pour les températures de frittage supérieures.

Dans le cas des comprimés contenant 70% CT, les résultats obtenus ne révèlent qu'un très faible comportement ferroélectrique surtout dans le cas des comprimés chargés. Par ailleurs,

les mesures effectuées ont montré une grande stabilité de la permittivité jusqu'aux environs de 250°C. Au-delà de cette température on remarque une forte croissance de la permittivité. Respectivement ont montré que la permittivité relative devient augmente pour 1% en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Ces différents résultats ouvrent de larges perspectives quant à des applications de ces matériaux dans le domaine de la fabrication des composantes électroniques exigeant une grande stabilité des propriétés électriques en fonction de la température.

Les résultats obtenus dans la seconde partie présente l'effet de F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les propriétés structurales de la composite BCT préparé par la synthèse hydrothermale. En effet, l'addition de F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influe sur les caractéristiques structurales de BCT.

Les micrographies réalisées sur l'ensemble des échantillons montrent la formation de trois phases qui ont été révélée par les différentes analyses (RAMAN, XPS, DRX, MEB).

# REFERENCES

- [1] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7e édition, Dunod, Paris, 399-433 (1998).
- [2] M. Nemoz, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble France, (2004).
- [3] J. M. Gay, « Physique du solide II », ESIL, 10-11(2002-2003).
- [4] D. Belhache, Thèse de docteur ingénieur, Université de Lyon, (1985).
- [5]- J. M .Gay. Matériaux esil. (2003).
- [6] M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault, "milieu diélectrique et milieu aimanté" Dunod, Paris (1984).
- [7] W. D. Kingery, "introduction to ceramic ", A .Wiley, Intersciences publication. John weiley & sons, New York (1996).
- [8] R. Bounouioua, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).
- [9] R. E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature, Vol 358, 136-138 (1992).
- [10] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Ed. Pergamon Press, Oxford (1962).
- [11] Techniques de l'ingénieur- Vol E 1, E, (1970).
- [12] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [13] B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal, Physical Review, 73(11), 1378-1384 (1948).
- [14] A. Ayadi, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [15] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky; Phys. Rev, Vol 100, 745 (1955).
- [16] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, London and New York, (1971).
- [17] H. D. Megaw; Proc. Roy. Soc. Vol 189, 261 (1947).
- [18] A. F. Devonshire; Phil. Mag, Vol 40, 1040 (1949).
- [19] B. T. Matthias ; Phys. Rev, Vol 75, 1771 (1949).
- [20] A.F. Devonshire, Phil. Mag, Vol 3, (1954) 85.

- [21] R. Comès, Thèse de doctorat, Université de Paris, (1969).
- [22] T. Takechi, A. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O. Nakamura and H. Kageyama, "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> prepared by a sol–crystal method" *Journal of materials science*, 32, 4053- 4060 (1997).
- [23] G. Shirane and A. Takada, *J. Phy. Soc. Jap*, 6, 11-28 (1951).
- [24] E.G. Fashenko, O.I. Prokopalo, *Sov, Phys- Cryst*, 6, 373 (1961).
- [25] R. Ranjeev, D. Phananjai, W. Schuddinck, O. Richard, P. De Meulenaere, J. Van Lamduyt and G. Van Tendeloo, *J. Solid State Chem*, 162, 20-28 (2001).
- [26] T. Fujii, A. Fujishima, T. Hirano and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett*, 62, 3204-3206 (1993).
- [27] T. Vogt and W. Schmahl, *Euro. phys. Lett*, 24, (4), 281-285 (1993).
- [28] F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial and Ph. Gillet; *Phys. Chem. Minerals*, 20, 141-146 (1993).
- [29] B.J. Kennedy, C.J. Howard and B.C. Chakoumakos, *J. Phys. Cond. Matter*, 11, 1479-1488 (1999).
- [30] S.A.T. Redfern, *J. Phys. Cond. Matter*, 8, 8267-8275 (1996).
- [31] Y. Wang and R.C. Liebermann, *Phys. Chem. Minerals*, 20, 147-158 (1993).
- [32] R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem*, 178, 2867-2872 (2005).
- [33] W.S. Kim, Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the CaTiO<sub>3</sub> Li<sub>(1/2)</sub>-3xSm<sub>(1/2)</sub>+xTiO<sub>3</sub> ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2327-2329 (2000).
- [34] R. Ganesh, E. Goo, Dielectric and ordering behavior in PbxCa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 653-662 (1997).
- [35] V. M. Vukotić, T. Srećković, Z.V. Marinković, G. Branković, M. Cilense and D. Arandelović, Mechanochemical synthesis of CaTiO<sub>3</sub> from CaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixture, *Mater. Sci. Forum*, 429-434 (2004).

- [36] G. Mi, F. Saito, S. Suzuki and Y. Waseda , Formation of CaTiO<sub>3</sub> by Grinding from Mixtures of CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> with Anatase or Rutile at Aoom Temperature, Powder Tech. 97, 178–182 (1998).
- [37] G. Branković, V. Vukotić, Z. Branković, J.A. Varela; « Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO<sub>3</sub> from different precursors », J. Eur. Ceram. Soc., Volume 27, Issues 2-3 , 729-732 (2007).
- [38] E.R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C.C. Tang; J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2677-2682 (2003).
- [39] K.D. Madal, L. Behera and K. Ismail ; J. Alloys Comp. 325, 309-314 (2003).
- [40] O. Parkash, K.D. Mandal and M.S. Sastry ;J. Alloys Comp, 228, 177-180 (1995).
- [41] D. Li, A. Subramian; Solid State Sci.2, 507-512 (2000).
- [42] C. Chao-Yu, C. Yen- Hwei, C. Yee-Shin, C. Guo-Ju hen; « High dielectric permittivity in Ca<sub>1-x</sub>BixTi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric perovskite ceramics » J. Alloys and Comp. 385, 298-303 (2004).
- [43] R.C. Devries, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) 142.
- [44] R.C. Devries, R. Roy, Phase equilibria in the system BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, J. Am. Ceram. Soc. 38 117-120 (1995).
- [45] R. D. Shannon, Acta Crysta. A32 751 (1976).
- [46] D. A. Berlincourt, F. Kulesar, J. Am. Acoust. Soc. 24 709 (1952).
- [47] M. C. Mc Quarrie, F.W. Behnke, J. Am. Ceram. Soc. 37 539 (1954).
- [48] T. Mitsui, W. B. Westpal, Phys. Rev; 124 1354 (1961).
- [49] M. S. Yoon, S. C. Ur, “Effects of A-site Ca and B-site Zr substitution on dielectric properties and microstructure in tin-doped BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> composites”, Ceram. Int. (2007).
- [50] J.N. Lin, T.B. Wu, “Effect of isovalent substitutions on the lattice softening and transition character of BaTiO<sub>3</sub> solid solutions”, J. Appl. Phys. 68 985-993 (1990).

- [51] J. S. Park, T. S. Oh, Y.H. Kim Effects of A-site Sr and B site Ca substitution on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, J. Kor. Ceram. Soc. 38 689-695 (1991).
- [52] S. Yun, X. Wang, Dielectric properties of bismuth doped (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics, Mater. Lett. 60 2211-213 (2006).
- [53] X. M. Chen, T. Wang, J. Li, Mat. Sci. Eng. B, 113, 117-120 (2004).
- [54] Y. Li, X. Yao and L. Zhang, "Dielectric Properties and Microstructure of Magnesium-doped Ba<sub>1+k</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)O<sub>3-x+k</sub>", Ceram. Int. 30 1283-1287 (2004).
- [55] Cheng .Fu. Yang." effect of CuO- BaO mixture content on the grains growth of BaTiO<sub>3</sub>" journal of materials science in electronics 9 167-172 (1998).
- [56]-BI .Shiou Chiou, I. Horn Wang. "Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics" journal of materials in electronics 145-150 (1998).
- [57] K. Sahraoui , Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine (2008).
- [58] D. R. Baer, D.L. Blanchard Jr., Appl. Surf. Sci. 72, (4) 295-300 (1993).
- [59] E. C. Thyrios, N. Kaklamani, N.K. Uzunoglu, Prog. Electromagn. Res. 48 301-333 (2004).
- [60] R. S. Bouynton,"Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 1 (1966).
- [61] D.W. Richerson, "Modern Ceramics Engineering ", Ed. Marcel Dekker Inc, New York, (1992).
- [62] K. Okazaki, Ceramic Engineering for dielectrics, 3rd Ed, Gakuken- sha, Tokyo, 20, (1983).
- [63] S. Najah Etude de nanostructures de TiO<sub>2</sub> : application photoélectrochimique(2015).
- [64] T. V. Anuradha, S. Ranganathan, Scripta Materialia, Volume 44, Issues 8-9, p.2237-2241(2001)
- [65]. Ming-Sheng Zhang, Zhen Yin, Solid State Communications, Volume 119, Issue 12,p. 659-663(2001)

- [66]. Pascal Pinceloup, Christian Courtois, Journal of the European Ceramic Society, Volume 19, Issues 6-7, p. 973-977(1999)
- [67] Michael Z. -C. Hu, Vino Kurian, Powder Technology, Volume 110, Issues 1-2, p.2-14(2000)
- [68] Wu, Mingmei; Long, Junbiao, Am. Ceram. Soc.), 82(11), p.3254-3256(1999)
- [69] Araujo, F. G. S.; Mendes Filho, Scr. Mater.), 43(5), p.447-452(2000)
- [70]. Shi-Fang Liu, Isaac Robin, Materials Letters, Volume 38, Issue 5, p.344-350(1999)
- [71]. Emigdio Chávez , Sandra Fuentes , Ramón A. Zarate , Luis Padilla-Campos, Journal of Molecular Structure 984, p131–136 (2010)
- [72] U. Venkateswaran, V. Naik, R. Naik, Phys. Rev. B (58) 14256(1998).
- [73] P. Hermet, M. Veithen, P. Ghosez, J. Phys.: Condens. Matter (21) 215901(2009).
- [74] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.J. Hinder, L.F. Healy, S.C. Pillai, A systematic study of the effect of silver on the chelation of formic acid to a titanium precursor and the resulting effect on the anatase to rutile transformation of TiO<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. C 114 13026–13034(2010).
- [75] J.S.Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, K.T. Lim, O.-S.Jung, A.D.Jeong, J.S. Bae, H.G.Kim, Photocatalytic hydrogen production in water-methanol mixture over iron-doped CaTiO<sub>3</sub>, Bull. Korean Chem. Soc. (32) 95–99(2011).

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد وتوصيف المواد، العازلة الغير خطية  $BaTiO_3 - CaTiO_3$  مع وبدون إضافات، للقيام بذلك، تم استخدام أسلوب متين لإعداد عينات من نوع  $(1-x) BaTiO_3 + xCaTiO_3 + y B_2O_3$  مع  $x = 0.3$ ،  $0.7$  و  $0.01 \leq y \leq 0.03$  والتي تلبد في درجات حرارة مختلفة (1200، 1250، 1300 و 1350 درجة مئوية على التوالي) لمدة 3 ساعات.

تم الحصول على تحسين في الكثافة النسبية بعد إضافة  $1\% B_2O_3$  عند درجة حرارة التلييد 1350 درجة مئوية. على العكس، فإن الكثافة النسبية تنخفض بإضافة  $B_2O_3$  بنسب أعلى، وهذا ربما يرجع إلى ظهور الطور السائل، وعلاوة على ذلك، أظهرت النتائج زيادة في الكثافة النسبية مع درجة الحرارة لتلييد لجميع النسب المئوية  $B_2O_3$ . التحليلات التي أجريت باستخدام الأشعة السينية على عدة عينات ملبدة أظهرت تشكيل الأطوار الصلبة BT و CT و طور مجهول الهوية يزداد مع نسبة الإضافات  $B_2O_3$ .

قياسات العازل الكهربائي على عينات تحتوي على  $30\% CT$  أظهرت أن السماحية النسبية ( $\epsilon_r$ ) يزيد مع الإضافات  $B_2O_3$  وذلك في حالة العينات الملبدة في 1200 درجة مئوية لتصل إلى الحد الأقصى، التغير في ثابت العازل ( $\epsilon_r$ ) مع درجات الحرارة المختلفة يكشف عن التحول ferro para في جميع العينات.

في حالة العينات التي تحتوي على  $70\% CT$  القياسات على عينات الملبدة في درجات حرارة مختلفة تظهريتاين صغير في السماحية النسبية مع الإضافات  $B_2O_3$ . وعلاوة على ذلك فالمنحنيات  $\epsilon_r$  (T) لا تظهر أي تغيير ferro-para في حالة هذه الأقراس.

في الجزء الثاني، وقد استخدمنا طريقة بسيطة و جديدة، ساعدت في توفير الوقت والجهد في إعداد العينات. هذا الأسلوب هو الأسلوب المعالجة الحرارية المائية، تم إعداد سلسلة من عينات مع وبدون إضافة  $F_2O_3$ . كنا قد استعملنا الأوتوكلاف و لوحات معدنية Ti مع BaOH و CaO، تحت ظروف درجة حرارة 200 درجة مئوية لمدة فترات زمنية مختلفة. وهذا ما سمح لنا من الحصول على BCT. بعد إضافة كلوريد الحديد، لاحظنا تغييرا في البنية وافقا لتحليل XRD و XPS. وهذا يؤكد وجود جميع العناصر المستخدمة.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم ، تيتانات الكالسيوم ، أكسيد البور ، السماحية النسبية ، المعالجة الحرارية.

# Study of dielectric ceramics the type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> effects of different additions

## Abstract

In this work we are concerned with the preparation and characterisation of BaTiO<sub>3</sub> - CaTiO<sub>3</sub> -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nonlinear dielectric materials.

Samples of (1-x) BaTiO<sub>3</sub> +xCaTiO<sub>3</sub> +y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type (with x=0.3; 0.7 and 0.01≤y≤0.03) were elaborated by sintering at various temperatures (1200, 1250, 1300 and 1350°C respectively) during 03h. The obtained results showed an improvement in the relative density in the case of samples containing 1% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At the opposite, the relative density of the sintered samples decreases for higher B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentage probably in relation with the apparition of liquid phase. For example, in the case of samples containing 30 % mol. in CT and sintered 1300°C, the addition of 1% mol. in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leads to an increasing in the relative density from 65 to 93% and from 78 to 95% in the case 1350°C sintering temperature.

On the other hand, the obtained results reveal an increase in the relative density with sintering temperature for all B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentage.

X-rays diffraction analyses carried out with different sintered samples showed the formation of both BT and CT solid solutions, and a non identified phase. The proportion of the farmer phase increases as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

Dielectric measurements carried out with samples containing 30% CT showed that the relative permittivity ( $\epsilon_r$ ) increases as function of BO additions in the case of samples sintered at 1200°C. In the case of higher sintering temperatures, maximum of permittivity is obtained with 1% BO. In addition,  $\epsilon_r$  evolution with the temperature reveals ferro→ para transformation in all considered samples.

In the second part, a new simple method was used, saving time and effort for the preparation of the BCT. This method is the hydrothermal, a series of BCT samples were prepared without and with addition of F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. We used in autoclave Ti metal plates with BaOH, CaO powders in addition to F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chloride under temperature conditions of 200 ° C. for different periods of time. This allowed us to have the BCT compound. Following the addition of Iron Chloride, we noticed a change in the structure approved by the Raman, DRX and XPS analyzes. This latter confirms the presence of all the elements used in the synthesis of the composit.

---

**Key words:** Barium titanate, Calcium titanate, Boron oxide, sintering, ferroelectric, relative permittivity, dielectric loss, hydrothermal.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et diélectriques non linéaire de type  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  sans et avec additions. Pour ce faire, la méthode solide a été utilisée pour la préparation des échantillons de type  $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3 + y\text{B}_2\text{O}_3$  (avec  $x = 0,3, 0,7$  et  $0,01 \leq y \leq 0,03$ ) par frittage à différentes températures (1200, 1250, 1300 et 1350 ° C respectivement) pendant 03h.

Une amélioration de la densité relative a été obtenue suite à l'addition de 1%  $\text{B}_2\text{O}_3$  à une température de frittage atteignant les 1350°C. A contraire, la densité relative diminue en ajoutant des pourcentages de  $\text{B}_2\text{O}_3$  plus élevé, ceci est probablement dû à l'apparition d'une phase liquide.

Par ailleurs, les résultats obtenus révèlent une augmentation de la densité relative avec la température de frittage pour tous les pourcentages en  $\text{B}_2\text{O}_3$  considérés  $\geq 1\%$ .

Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X sur différents échantillons frittés ont montré la formation des solutions solides BT et CT et une phase non identifiée dont la proportion augmente avec les additions en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Les mesures diélectriques effectuées sur des échantillons contenant 30%CT ont montré que la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) augmente en fonction des ajouts en BO dans le cas des échantillons frittés à 1200 ° C, en atteignant son maximum avec 1% de BO. L'évolution de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) avec la température révèle une transformation ferro→para dans le cas de tous les échantillons considérés.

Dans le cas d'échantillons contenant 70% CT, les mesures effectuées sur les échantillons frittés à différentes températures montrent une variation faible de la permittivité relative avec les additions  $\text{B}_2\text{O}_3$ . De plus, les courbes  $\epsilon_r(T)$  ne révèlent aucune transformation ferro→ para dans le cas de ces comprimés.

Dans la deuxième partie, une nouvelle méthode simple a été utilisée, elle a permis un gain de temps et d'effort pour la préparation du  $(\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3)$ . Cette méthode est la méthode hydrothermal, une série d'échantillons BCT ont été préparés sans et avec addition de  $\text{F}_2\text{O}_3$ . Nous avons utilisé en autoclave, des plaques métalliques de Ti avec des poudres de BaOH, CaO en plus du Chlorure de fer (III) sous des conditions de température durant des laps de temps différents. Ceci nous a permis d'avoir le composé BCT. Suite à l'addition du Chlorure de fer, nous avons remarqué un changement dans la structure approuvée par les analyses Raman, DRX et XPS. Ce dernier confirme la présence de tous les éléments utilisés dans la constitution du composé.

**Mots clés :** le titanate de baryum, le titanate de calcium, l'oxyde de bore, le frittage, ferroélectriques, la permittivité relative, pertes diélectriques, hydrothermale.