

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

N° d'ordre:138 / DS / 2019

Série:16/ phy / 2019

Thèse

Pour obtention du diplôme de doctorat en sciences

Spécialité: sciences des matériaux

Option: Céramique

THEME

Les effets des phases du dioxyde de Titane sur
les propriétés structurales et diélectriques des
céramiques du type $\text{BaTiO}_3 + x \% \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$

Par Mr. BOUNOUIOUA Rabah

Soutenu le : 15/07/2019

Devant le jury :

Président:	S. E. BERAMA	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur:	M.T. BENLAHRACHE	Prof	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs:	B. BOUDINE	Prof	Université Frères Mentouri Constantine1
	F. ZEHANI	Prof	Université Jijel
	M. ZAABAT	Prof	Université Oum EL- Bouaghi
	F. BOUZRARA	Prof	Université Jijel

الإهداء

اهدي هذا العمل الذي توج سنوات
العمر إلى:

❖ روح و الدي و أدعو الله أن يتغمدهما بواسع
رحمته ويسكنهما فسيح جنانه.

❖ إهداء خاص إلى زوجتي التي وقفت بجاني
وشجعتني على إكمال هذا العمل.

❖ إلى أبنائي: تقي الدين، نهى، عبير و رائد تاج
الدين .

❖ إلى كل أساتذتي الذين واكبوا مسيرتي الدراسية
من المرحلة الابتدائية حتى المرحلة الجامعية، و
أدعو الله أن يتغمد برحمته الواسعة المتوفي منهم
و أن يطيل عمر الحي منهم في طاعته.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de céramique à l'unité de recherche de physique des matériaux et application université Mentouri de Constantine1, sous la direction de Mr M.T. Benlahrache, professeur à l'université Mentouri de Constantine1. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour la confiance qu'il a eue à ma personne.

Je remercie vivement Mr S. Achour, professeur à l'université Mentouri de Constantine1, directeur du laboratoire de Céramique, pour sa grande disponibilité à mon égard, ces précieux conseils et aides.

Je remercie chaleureusement Mr.S.Berama, professeur à l'université Mentouri de Constantine1, pour sa grande disponibilité à mon égard, ces précieux conseils et aides. ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Mr. A. Harabi, professeur à l'université Mentouri de Constantine1, pour ces précieux conseils et aides.

Je remercie Mr. B. Boudine, professeur à l'université Mentouri de Constantine1 pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie M^{eme} F. Zehani, professeur à l'université de Jijel pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie Mr. M. Zaabat, professeur à l'université d'oum el-bouaghi pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie également Mr. F. Bouzrara, professeur à l'université de Jijel d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie profondément tous les membres du laboratoire du céramiques, et notamment T. Bezzi pour leur collaboration, leur amitié.

Je remercie en fin toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Pages

- Introduction générale.....	
Chapitre I : Généralité sur les propriétés diélectriques des céramiques.	
I-Céramiques diélectriques.	01
I-1 Définitions des matériaux diélectriques.....	01
I-2 classification des matériaux diélectriques.....	01
I-2-1 matériaux piézoélectriques.....	01
I-2-2 matériaux pyroélectriques.....	02
I-2-3 matériaux ferroélectriques.....	02
I-3 Propriétés physiques associées aux diélectriques.....	02
I-3-1 Polarisation diélectrique.....	02
I-3-1-1 Définition de la polarisation diélectrique	02
I-3-1-2 Différents types de polarisation diélectrique	02
- Polarisation électrique.....	03
- Polarisation ionique.....	03
- Polarisation par orientation	03
- Polarisation par charge d'espace.....	03
I-3-2 Susceptibilité diélectriques.....	05
I-3-3 constante diélectriques.....	05
I-3-4 pertes diélectriques.....	06
I-3-5 Puissance moyenne dissipée dans un diélectriques- Coefficient de perte diélectrique.....	07
I-3-6 Conductivité électriques.....	08
I-3-7 Permittivité complexes	08
I-3-8 Conductivité électrique.....	08
I-3-9 variations de la permittivité complexe en fonction de la fréquence.....	09
I-3-10 variation de la permittivité relative en fonction de la température.....	09
- Loi de Curie Weisse	09
- Loi de Curie Weisse modifié	10
II- Phénomène de la ferroélectricité	10
II- 1 Aspect cristallographique du phénomène ferroélectrique	10
II- 2 structure Perovskite ABO_3 et ses caractéristiques.....	10
II-2-1- définition de la structure perovskite ABO_3	10
II-2- 2 phénomène de la ferroélectricité dans les céramiques de structures perovskites ABO_3	11
II-2- 3- transformation de phase allotropique dans la structure perovskite ABO_3	12
II- 2 -4 Mécanismes des transitions de phases dans la structure perovskite ABO_3	13
II-2 - 5 Domaines ferroélectriques.....	13
II- 2- 6 Classifications des matériaux céramiques ferroélectriques	14
a- ferroélectriques classiques.....	14
b- ferroélectriques relaxeurs.....	14
II - 2 - 7 Application technologique des céramiques ferroélectriques.....	15

III- titanate de baryum BaTiO₃	15
III-1-structure Perovskite de la céramique BaTiO ₃	15
III-2- phénomène de la ferroélectricité dans la céramique BaTiO ₃	16
III-3- différents phases de la céramique BaTiO ₃	16
III- 4 Sites interstitielles dans la structure perovskite de la céramique BaTiO ₃	17
III- 5- effets sur la permittivité relative (ϵ_r)	18
III-6 effet sur la polarisation spontanée de BaTiO ₃	19
III-7 effets sur les paramètres de la maille perovskite.....	20
III- 8 Calcul de la taille moyenne des cristallites	20
III-9 Illustration de transitions de phases par diffraction du rayon X (XRD).....	21
IV- diagrammes d'équilibres	23
IV- 1 diagramme d'équilibre du système binaire BaO -TiO ₂	23
IV-2 diagramme d'équilibre du système ternaire BaO- TiO ₂ - Fe ₂ O ₃	24
V - dioxydes du titane	26
V-1 dioxyde du titane phase anatase.....	26
V 2 dioxydes du titane phase rutile.....	26
V 3 dioxydes du titane phase brookite.....	26
V- 4 transitions de phase anatase-rutile.....	27
VI- gap d'énergie pour la structure tétragonale de titanate de baryum.....	28

Chapitre II – Améliorations des Propriétés Diélectriques du Céramique BaTiO₃.

I- Introduction	30
I- 1 Méthodes d'élaborations de titanate de baryum.....	30
I-2 Rôle du substituants.....	30
I- 3 Facteur de tétragonalité.....	31
I- 4 Choix du substituant.....	31
II- Influences des ions dopants sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO ₃	32
II- 1 ion du fer Fe ³⁺	32
II-2 ion du lithium Li ⁺	34
II- 3 ion d'erbium Er ³⁺	35
II – 4 ion d'yttrium Y ³⁺	36
II- 5 ion du niobium Nb ⁵⁺	37
II- 6 ion du phosphore P ⁵⁺	39
II- 7 ion du calcium Ca ²⁺	39
II- 8 ion du lanthane La ³⁺	40
II-8 Effets l'ion de vanadiumV ⁵⁺ sur les propriétés structurales et diélectriques de BaTiO ₃	42

Chapitre III – Protocoles expérimentaux.

III-1 Matières premières.....	46
III – 1 – 1 caractéristique physiques des matières premières utilisées.....	46
III-1 – 2 préparations de TiO ₂ phase rutile.....	46
III – 2 Préparation de la céramique BaTiO ₃	47
III – 2 – 1 Préparation de la céramique BaTiO ₃ du type anatase BT(A).....	47
III – 2 – 2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	47
III – 2 – 3 Calcination.....	47
III -2 - 4 Préparation de la céramique BaTiO ₃ du type rutile BT(R).....	49
III – 3 Préparation des mélanges BaTiO ₃ + x % mol Fe ₂ O ₃	50
III – 4 Préparation des Pastilles.....	51
III – 5 Frittage.....	51
III - 6 Mesure de la densité relative.....	51
III – 7 Préparation des pastilles pour l'étude structurale.....	51
III – 8 Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques.....	52
III – 9 Mesure des grandeurs diélectriques.....	52
III -9 – 1 Mesure de la permittivité relative et de l'angle de perte.....	52
III -9 - 2 Mesure de la résistivité électrique.....	52
III- 10 Caractérisation par diffraction du rayon X(XRD).....	55

Chapitre IV – Résultats et Discussions des Résultats.

IV- 1 Introduction.....	56
IV – 2 – 1 Préparation de la céramique BaTiO ₃	57
IV- 3 Caractérisation structurales.....	58
IV – 3-1 Effets des phases de TiO ₂ sur la densité relatives des frittées.....	58
IV -3 -2 Effets des additions en oxydes de fer sur la densité relative des frittées.....	61
IV – 4 Caractérisation structurale à l'aide la DRX.....	62
IV- 5 Caractérisation diélectrique.....	69
IV-5-1 Effet de la température de frittage sur la permittivité relative	69
IV-5-2 Effet de teneur de fer sur la permittivité relative	70
IV-5-3 Effet du teneur de fer sur la perte diélectrique.....	72
IV-5-4 Effet sur le type du diélectrique	74
IV-5-5 ordre de transition ferro- paraélectrique.....	78
IV-5-6 phénomène de relaxation.....	79
IV-5-7 Effet sur la résistivité	81
IV-5-8 Calcul de l'énergie du gap (E_g).....	83
V- Conclusion générale	86
VI- Références	88

Liste des Figures

Figure I- 1 : classes des matériaux diélectriques.....	01
.Figure I- 2 : variation de la polarisation et la permittivité relative en fonction de la fréquence...	04
Figure I- 3 : condensateur avec diélectrique.....	05
Figure I- 4: angle de perte diélectrique dans un diélectrique réel.....	07
Figure I-5 : maille pérovskite ABO_3	11
Figure I-6: courbe de polarisation d'un matériau céramique diélectrique.....	12
Figure I- 7: transformations de phases de la structure perovskite	13
Figure I-8 : Evolution de l'inverse de la permittivité relative ϵ_r en fonction de la température T d'un ferroélectrique.....	13
a : cas d'une transition ferro – paraélectrique du premier ordre. b : cas d'une transition du second ordre.	
Figure I-9: domaines dans un matériau ferroélectrique	14
Figure I-10: variation de $\frac{1}{\epsilon_r}$ en fonction de la température pour du ferroélectrique relaxeurs.....	14
Figure I-11: pics de permittivité relative pour différentes fréquences pour du ferroélectrique Relaxeurs.....	15
Figure I-12: structure perovskite de la céramique $BaTiO_3$	15
Figure I-13: structure perovskite a) phase cubique b) phase quadratique.....	16
Figure I - 14 : transformations de phases successives de la céramique $BaTiO_3$	17
Figure I – 15 : Sites interstitiels dans la structure perovskite $BaTiO_3$	18
Figure I-16 : variation du constant diélectrique relatif en fonction de la température.	19
Figure I-17: variation de la polarisation spontanée en fonction de la température.....	19
Figure I-18 : Effets des transitions de phases quadratique-cubique de la céramiques $BaTiO_3$ sur les paramètres de mailles perovskite.....	20
Figure I. 19: Schéma représente une raie de diffraction.....	20
Figure I-20: évolution du pic de diffraction à $2\theta(CoK_\alpha)$ en fonction de la structure de la phase $BaTiO_3$	21
Figure I-21 identifications des différentes phases de la structure pérovskite à l'aide la diffraction du rayon X (XRD)	22
(a) cubique (b) tétragonale (c) orthorhombique	
Figure I-22: diagramme de phase binaire du système $BaO - TiO_2$	23
Figure I-23: diagramme de phase ternaire du système $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$	24
Figure I-24: structure cristalline de l'oxyde de titane phase rutile	26
Figure I-25: structure cristalline de l'oxyde de titane phase anatase.....	26
Figure. II-1 : l'inverse de $\frac{1}{\epsilon_r}$ en fonction de $(T - T_c)$ a 1KHz pour $BaTiO_3$ et $Ba_{0.99}Ti_{0.01}O_{3-\delta}$	32
Figure. II-2 : l'inverse de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz pour et $Ba_{0.99}Ti_{0.01}O_{3-\delta}$.	33
Figure. II-3 : Partie du spectre DRX de la céramique $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ diffracté entre 31 et 33° pour différentes valeurs de x.....	34
Figure. II-4 : Partie du spectre DRX de la céramique $BaTiO_3 + 25\% \text{ mol } Y_2O_3$ diffracté entre 38 et	

46° pour différentes températures de frittages.....	36
Figure. II. 5. La microstructure des échantillons frittés à différentes températures:.....	37
a) $BaTiO_3$ non dopé fritté à 1150 ° C. (b) $BaTiO_3 + 25\% Y_2O_3$ fritté à 1150 ° C;	
c) $BaTiO_3$ non dopé fritté à 1350 °C. d) $BaTiO_3 + 25\% Y_2O_3$ fritté à 1350 ° C	
Figure. II.6 : spectre de diffraction du rayon X (XRD) de la céramique $BaTiO_3$ dopé en Nb.....	38
(a)- 0.5% mol Nb (b) – 1.0% mol Nb	
Figure. II.7 : variation de la constante diélectrique en fonction de la température de la céramique $BaTiO_3 + x\% mol Nb_2O_5$	38
Fig. II.8 : variation de la partie real de la constante diélectrique en fonction de la température pour la céramique $BaTiO_3 + x\% mol La_2O_3$	41
Fig. II.9 : variation de l'inverse de la partie real de la constante diélectrique en fonction de la température à 1KHz pour la céramique $BaTiO_3 + X\% mol La_2O_3$, avec :	41
(a) $x = 0$, (b) $x = 0,001$, (c) $x = 0,003$.	
Fig. II.10 : Spectre de diffraction du rayons X de la céramique $BaTi_{1-x}V_xO_3$ pour $x = 0,05$ préparé par la méthode mécano-chimique.....	42
Fig. II.11 : Micrographies MEB d'échantillons de céramique obtenus par la méthode à haute température: $BaTiO_3$ pur (BT), (b) $BaTi_{0,95}V_{0,05}O_3$ (BTV5 / T) et les échantillons obtenus par méthode mécano-chimique: (c) (BTV5 / Zr), (d) (BTV5 / Fe).....	43
Fig. II.12 : plot de l'inverse de la partie réelle de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de température à 1Kz pour BTV5 / T, BTV5 / Fe, BTV5 / Zr et des échantillons BT...	43
Fig. II-13 : variation de l'inverse de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ à 1KHz pour $BaTiO_3$ et $BaTi_{0,95}V_{0,05}O_3$ pour les différentes méthodes d'élaboration.....	44
Fig. II-14 : variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $10^{3+}/T$ à 1KHz pour $BaTiO_3$ et $BaTi_{0,95}V_{0,05}O_3$ pour les différentes méthodes d'élaboration.....	45
Figure. III-1 : Procédure de préparation du TiO_2 phase rutile.....	46
Figure. III-2 : Procédure de préparation du $BaTiO_3 (A)$	48
Figure. III-3 : Procédure de préparation du $BaTiO_3 (R)$	49
Figure. III-4 : Procédure de préparation des mélanges $(1-x)\% BaTiO_3 (A ou R) + x\% mol Fe_2O_3$...	50
Figure. III-5 : Montage de mesure de la permittivité relative et l'angle perte diélectrique	53
Figure III-6 : schéma du montage des mesures de la permittivité relative et l'angle perte diélectrique	54
Figure III-7 : schéma du montage des mesures de la résistivité électrique.....	54
Figure. IV-1 : spectre de diffraction du rayon X (DRX) réalisé à partir de la poudre de l'oxyde de titane utilisé (phase anatase).....	56
Figure. IV-2 : spectre de diffraction du rayon X (DRX) réalisé à partir de la poudre de l'oxyde de titane phase rutile.....	57
Figure. IV-3 : Variation de la densité relative de la céramique BT+ x% mol Fe_2O_3 en fonction de la température de frittage.....	59
a – BT (A) + x % mol Fe_2O_3 b – BT (R) + x % mol Fe_2O_3	
Figure. IV- 4 : Variation de la densité relative de la céramique BT+ x% mol Fe_2O_3 en fonction du	

teneur en fer (%) pour différentes températures de frittages.	60
$a - BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$	$b - BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$
Figure. IV-5 a : spectre de diffraction des rayons X (XRD) enregistrées à partir des frittées $BTA + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	62
Figure. IV-5 b : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées $BTA + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	62
Figure. IV-5 c : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées BTA frittées à 1400°C.	63
Figure. IV-5 d : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 30° et 33° enregistré à partir des frittées $BTA + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	63
Figure. IV-6 a : spectre de diffraction des rayons X (XRD) enregistrées à partir des frittées $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	65
Figure. IV-6 b : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	65
Figure. IV-6 c : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées BTR frittée à 1400°C.	66
Figure. IV-6 d : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 30° et 33° enregistré à partir des frittées $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.	66
Figure IV-7-a, b : variation de la permittivité relative en fonction de la température Pour les trois températures de frittages considérées.	69
$(a) - BaTiO_3 (A) + 7 \% mol . Fe_2O_3$	$(b) - BaTiO_3 (R) + 7 \% mol . Fe_2O_3$
Figure IV-8-a, b : variation de la permittivité relative en fonction de la température Pour des comprimées frittées à 1400 °C pendant 2 heures.	71
$(a) - BaTiO_3 (A) + x \% mol . Fe_2O_3$	$(b) - BaTiO_3 (R) + x \% mol . Fe_2O_3$
Figure IV-9 a, b : variation de la perte diélectrique en fonction de la température Pour des comprimées frittées à 1400 °C pendant 2 heures.	73
$(a) - BaTiO_3 (A) + x \% mol . Fe_2O_3$	$(b) - BaTiO_3 (R) + x \% mol . Fe_2O_3$
Figure IV-10 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées $BT (A) + 7 \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1300, 1350 et 1400 °C pendant 2 heures.	75
Figure IV-11 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées $BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.	76

Figure IV-12 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées $BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	77
Figure IV-13 : variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz Pour des comprimées $BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	79
Figure IV-14 : variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz Pour des comprimées $BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	80
Figure IV-15 : variation de la résistivité électrique en fonction de la température Pour des comprimées frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	82
$a - BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ $b - BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$	
Figure IV-16 : variation $\ln(\rho)$ en fonction de $10^4 \times \frac{1}{T} (K^{-1})$ Pour des comprimées $BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	83
Figure IV-17 : variation $\ln(\rho)$ en fonction de $10^4 \times \frac{1}{T} (K^{-1})$ Pour des comprimées $BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.....	84

Liste des Tableaux

Tableau (I-1): les différents types de polarisation.....	04
Tableau (I-2) : constantes diélectriques de quelques matériaux diélectriques à 20°C.....	06
Tableau (I-3) : paramètre de maille des différents phases de la céramique BaTiO ₃	17
Tableau (I-4): nouvelles phases obtenus dans le système BaO- TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	25
Tableau (I-5): propriétés physiques et chimiques des deux phases de l'oxyde de titane.....	27
Tableau (IV- 1): Paramètres du réseau et tétragonalité de la céramique <i>BTR + x % mol Fe₂O₃</i> pour des pastilles frittées à 1400 ° C.....	68
Tableau (IV-2) : valeurs de ΔT pour des comprimées <i>BT (A) +x % mol Fe₂O₃</i> et <i>BT (R) +x % mol Fe₂O₃</i>	78
Tableau (IV-2): valeurs des gaps d'énergies.....	85

Introduction générale

Les céramiques diélectriques ont pris ces dernières années une importance considérable dans la fabrication des condensateurs destinés à divers applications électriques et électroniques.

Les matériaux ferroélectriques constituent une famille de matériaux très performants pour les divers types d'applications diélectriques; condensateurs, convertisseurs électromécaniques, détecteurs infrarouge, mémoires, micro-onde, ... etc.

Depuis la découverte du phénomène de la ferroélectricité, le titanate de baryum a été une composante essentielle dans la fabrication des condensateurs à cause de sa constante diélectriques très élevés et son coefficient de température positif tout deux liés à son caractères ferroélectriques.

La préparation et la densification, à basse température, des frittés de titanate de baryum BaTiO_3 peut conduire à l'obtention des propriétés idéales.

Des substitutions cationiques appropriées permettent la modulation de la température de Curie, la fréquence de relaxation, la morphologie des grains (domaine des nano céramiques) et les propriétés diélectriques.

Des études récentes ont montré que le dopage de titanate de baryum avec différents oxydes modifie d'une façon notable, ses propriétés diélectriques. des variations très importantes de la constante diélectrique par rapport à celle du titanate de baryum non-dopé ont été ainsi obtenues.

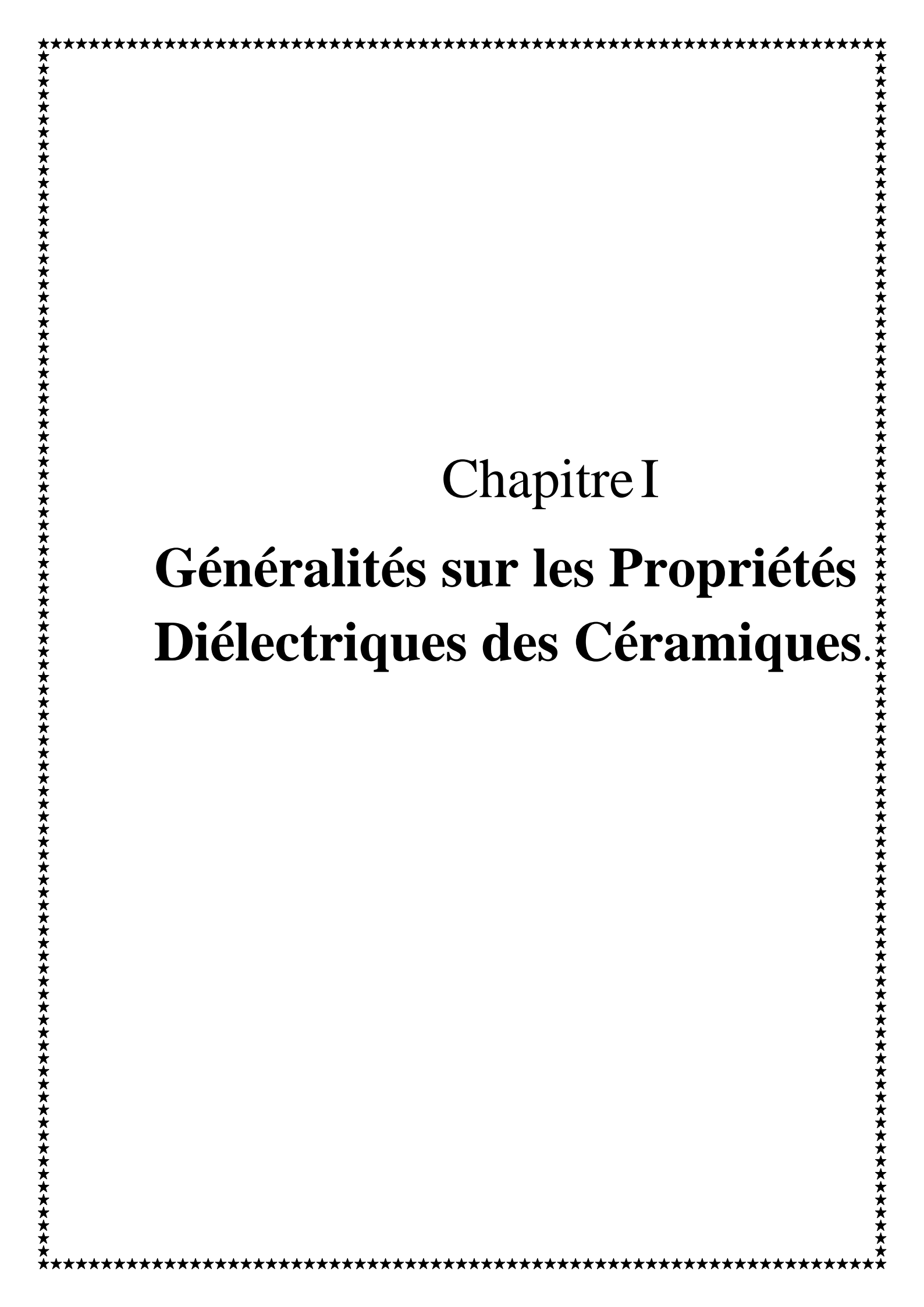
Dans notre étude nous investigueront Les effets des phases de dioxydes de Titane (Rutile, Anatase) sur les phases formés dans les mélanges $\text{BaTiO}_3 + x \%$ mole Fe_2O_3 , et sur les propriétés diélectriques des céramiques du type $\text{BaTiO}_3 + x \%$ mole Fe_2O_3 .

Ce thèse est articulé en quatre chapitres; dans le premier, nous présenterons une étude bibliographique concernant des généralités sur les matériaux céramiques diélectriques (définitions, et grandeurs physiques qui caractérisent cette classe des matériaux céramiques).

Dans le deuxième chapitre nous présenterons l'amélioration des propriétés diélectriques des céramiques par différents facteurs, notamment les substitutions des cations par des cations accepteurs et (ou) des cations donneurs.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les différentes techniques expérimentales et les manipulations correspondantes utilisées dans cette investigation.

En fin dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus ainsi que leurs analyses et interprétations. Et nous terminerons cette thèse par une conclusion générale.



Chapitre I

**Généralités sur les Propriétés
Diélectriques des Céramiques.**

Généralité sur les Propriétés Diélectriques des Céramiques

I- Céramiques Diélectriques:

I-1 Définitions des matériaux diélectriques:

Contrairement aux métaux qui possède des charges libres (électrons ou ions), les céramiques diélectriques sont assimilés aux matériaux isolants dont la résistivité et extrairement élevées, ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (environ 4eV), l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est insuffisante. Les céramiques diélectriques sont essentiellement à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés. qui ne sont susceptibles d'effectuer que des faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibres.

Le champ électrique pénètre au cœur du céramiques diélectrique et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport à celle des charges négatives, macroscopiquement cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique: c'est le **phénomène de polarisation**.

I - 2 classifications des matériaux diélectriques:

les matériaux diélectriques sont généralement classés en trois sous groupes selon leur susceptibilité à la polarisation sous l'effet d'une contrainte extérieur[1].

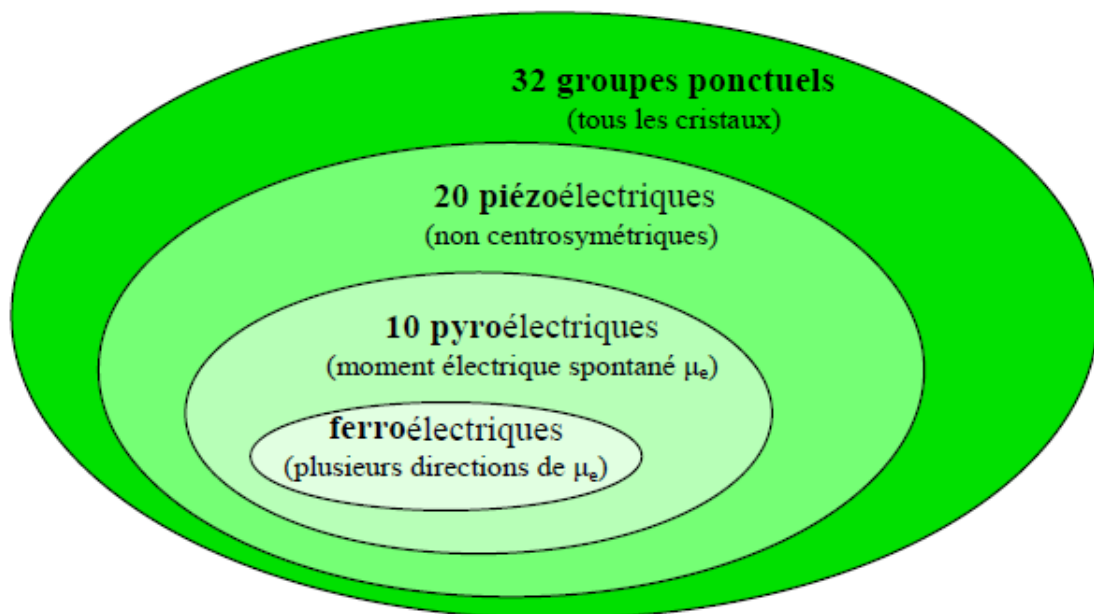


Figure I- 1 : classes des matériaux diélectriques

I -2 - 1 Matériaux piézoélectriques:

ce sont des matériaux qui ne possèdent pas un centre de symétrie, polarisable sous l'effet d'une contrainte mécaniques extérieur et inversement .parmi les 32 classes de symétries ponctuelles, il ya 20 groupes piézoélectriques. Le plus célèbre d'entre eux est le PZT(PbZrTiO_3).

I-2-2 Matériaux pyroélectriques:

ces matériaux possèdent un axe polaire unique, polarisable spontanément selon cet axe, cette polarisation dépend généralement de la température. sous le flux d'une chaleur sont capable d'émettre un courant. Les plus couramment utilisés sont BaTiO₃ et LiTaO₃.il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques.

I-2-3 Matériaux ferroélectriques :

c'est un sous groupe des matériaux pyroélectriques, possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée ou renversée par l'application d'un champ électrique. Le célèbre matériau ferroélectrique c'est le BaTiO₃.

I-3 Propriétés physiques associées aux matériaux diélectriques:

I-3-1 Polarisation diélectrique:

I-3-1-1 Définition de la polarisation diélectrique:

le phénomène de la polarisation diélectrique a été découvert par Michael Faraday en 1837, la polarisation \vec{P} est par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tous matériaux diélectriques possèdent un telle polarisation lorsqu'elle est placée dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges électriques accumulés sur les armatures d'un condensateur[2].

La polarisation donnée par la relation :
$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i \quad (I-1)$$

Avec V : volume de la maille

q_i : $i^{\text{ème}}$ charge de maille cristalline.

\vec{r}_i : Vecteur position de la $i^{\text{ème}}$ charge q_i de la maille cristalline.

I-3-1-2 Différents types de polarisation diélectriques:

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles électriques. à des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale est égale à P_t . La connaissance de l'origine de 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 du champ électrique extérieur. de manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes:

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (I-2)$$

avec: P_e polarisation électronique.

P_i Polarisation ionique.

P_o Polarisation par orientation.

P_c Polarisation par charge d'espace.

Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences, car elles ont pour origines différents phénomènes[3].

- polarisation électrique :

Elle est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Apparaît quand le centre de masse de noyau et celle des nuages électroniques des atomes ne sont plus les mêmes (déformation des nuages électroniques des atomes). Elle s'établit en un temps extrêmement court (10^{-15} s), et est donc indépendante de la fréquence jusqu'au domaine de l'ultra violet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur, mais est intégralement restitué une fois le champ électrique est annulé. La polarisation électronique élastique ainsi que le dipôle induits disparaissent donc lorsque le champ est supprimé.

- polarisation ionique :

La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre, lorsqu'un matériau diélectrique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverses, de sorte que les ions tendent à s'écartier les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du matériau. Ce phénomène est décrit par le modèle classique de l'oscillateur harmonique.

- polarisation par orientation :

La polarisation par orientation (polarisation de Debye) consiste en l'orientation, sous l'action d'un champ électrique appliqué des molécules polaires, c'est-à-dire qui possède un moment dipolaire permanent. La structure de la molécule est asymétrique : le centre de gravité résultante de toutes les charges négatives ne coïncide pas avec celui résultante de toutes les charges positives, la molécule est un dipôle électrique. Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons chimiques ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique. Ce phénomène de polarisation décrit le comportement du condensateur électrochimique.

-polarisation par charge d'espace :

La polarisation par charge d'espace se traduit par le mouvement des charges électriques libres à l'intérieur des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains, chaque grain joue le rôle d'un dipôle électrique ou les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

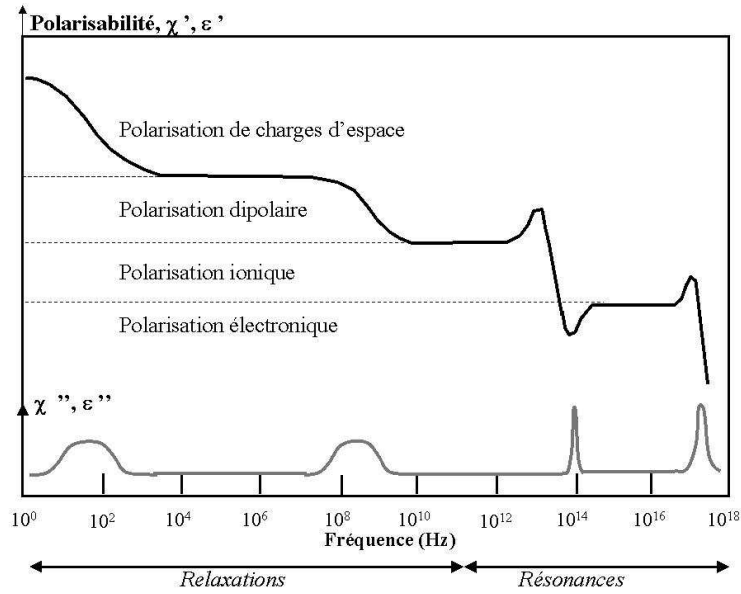


Figure I- 2 : variation de la polarisation et la permittivité relative en fonction de la fréquence

Les différents types de polarisations et leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau (I-1) si dessous.

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^{-16} 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-1): les différents types de polarisation

-3-2 Susceptibilité diélectriques:

La susceptibilité diélectrique χ d'un matériau diélectrique représente la facilité avec laquelle le matériau diélectrique peut libérer une charge sous l'influence d'un champ électrique, elle traduit aussi la facilité avec laquelle on peut polariser ce matériau. Elle relie le champ électrique macroscopique à l'intérieur d'un matériau anisotrope à la polarisation par la relation[4] :

$$P_{ij} = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (I-3)$$

ε_0 : Permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} F m^{-1}$).

χ_{ij} : Tenseur de susceptibilité diélectrique de rang 2.

Pour un matériau diélectrique isotrope et homogène, le tenseur de susceptibilité diélectrique χ_{ij} se réduit à un scalaire χ , est l'équation (I-3) devient :

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (I-4)$$

I-3-3 constante diélectriques:

La constante diélectrique appelée aussi permittivité diélectrique ε d'un matériau diélectrique 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[5] :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (I-5)$$

Avec ε_0 : constante diélectrique du vide.

S : Surface de l'armature plane (m^2).

e : Épaisseur du vide entre les armatures (m).

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur plan(Fig1.3), sa capacité devient :

$$C = \varepsilon \frac{S}{e} \quad (I-6)$$

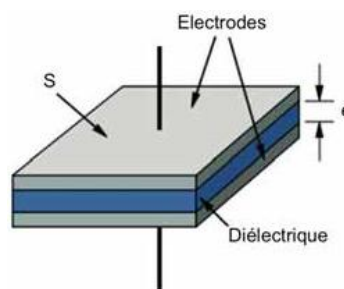


Figure I- 3 : condensateur avec diélectrique

La permittivité diélectrique relative (constante diélectrique relative) est définie par :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (I-7)$$

La permittivité diélectrique dépend de la température, de la tension appliquée, et de la fréquence. par convention les valeurs de la permittivité diélectrique sont donnée à température ambiante, à une fréquence de $1kHz$, sous une tension de polarisation nulle, et une tension de l'oscillateur de quelque volt.

Quelque valeurs de la permittivité sont données dans le tableau si dessous[6]

Matériau diélectrique	ϵ_r
vide	1
air	1,00059
téflon	2,1
polyéthylène	2,25
polystyrène	2,4
paraffine	2,1 à 2,5
papier	3,1
verre	4 à 19
porcelaine	6 à 8
alumine	9
SiO ₂	3 à 9
Si ₃ N ₄	9
MgO	9
eau	80
Céramique type I	15 0 400
Céramique type II	1000 à25000
Céramique type III	20000 à 100000

Tableau (I-2) : constantes diélectriques de quelques matériaux diélectriques à 20°C

I-3-4 perte diélectrique:

Dans un diélectrique parfait, le courant est en quadrature avance par rapport à la tension, alors que dans un diélectrique réel le courant est en avance d'un angle φ $\left(\varphi < \frac{\pi}{2}\right)$ par rapport à la tension.

La tangente de l'angle de perte diélectrique δ $\left(\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi\right)$ est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant [7] (figure I-4).

$$tg(\delta) = \frac{I_r}{I_c} \quad (I-8)$$

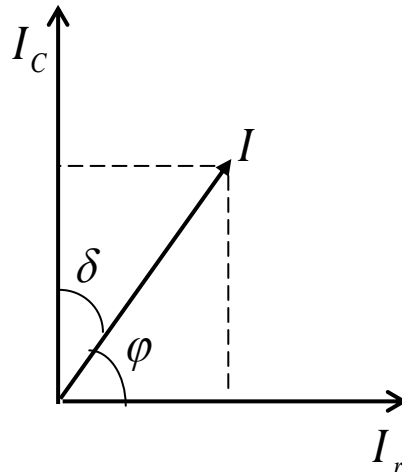


Figure I- 4: angle de perte diélectrique dans un diélectrique réel

I-3-5 Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique - Coefficient de perte diélectrique:

La puissance moyenne dissipée dans un diélectrique pendant une période est donnée par la relation[8] :

$$P = \frac{1}{2} U_0 I_0 \sin(\delta) \quad (I - 9)$$

Avec U_0 : tension maximale appliquée au borne du diélectrique.

I_0 : Intensité maximale du courant.

La puissance moyenne dissipée par unité de volume, est donnée par la relation :

$$p = \frac{P}{V} = \frac{\frac{1}{2} U_0 I_0 \sin(\delta)}{s d}$$

D'où
$$p = \frac{1}{2} E_0^2 \epsilon_r \epsilon_0 \omega \operatorname{tg}(\delta) \quad (I - 10)$$

Avec ω : pulsation du champ électrique appliquée.

E_0 : Intensité maximale du champ électrique.

- coefficient de perte diélectrique:

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

- **facteur de qualité:** le facteur de qualité Q est donné par la relation:

$$Q = \frac{1}{\operatorname{tg}(\delta)} \quad (I - 11)$$

I-3-6 Conductivité électriques:

La puissance électrique dissipée dans un diélectrique à chaque instant est donnée par la relation :

$$P(t) = UI .$$

La puissance électrique moyenne dissipée dans un diélectrique par unité de volume est donnée

par la relation : $\frac{P}{V} = \frac{UI}{se} = E j = E \sigma E = \sigma E^2$

Par identification de cette relation avec l'équation (I -10) on obtient:

$$\sigma = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_r \varepsilon_0 \operatorname{tg}(\delta) \quad (I -12)$$

I-3-7 Permittivité complexes :

Dans la notation complexe, la permittivité d'un diélectrique est donnée par la relation[9] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon''$$

Avec ε' : partie réel de la permittivité.

ε'' : Partie imaginaire de la permittivité.

La tension appliqué au borne d'un matériau diélectrique, est donnée en notation complexe par :

$U^* = U_0 e^{i \omega t}$, le courant qui le traverse est donné par :

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

En substituant $C^* = \varepsilon^* C_0$ dans l'expression de I^* on obtient:

$$I^* = \varepsilon'' \omega U^* C_0 + i \varepsilon' \omega U^* C_0$$

En remarque que le courant à deux composantes :

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

$$I_r = U^* \varepsilon'' \omega C_0 \quad (I -13)$$

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

$$I_c = U^* \varepsilon' \omega C_0 \quad (I -14)$$

L'angle de perte diélectrique est donné alors par :

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{I_r}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (I -15)$$

I-3-8 Conductivité électrique :

La densité du courant est donnée en notation complexe par :

$$j = \frac{I_r}{s} = \frac{U^* \varepsilon'' \omega C_0}{s} = \cancel{E}^* \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega = \sigma \cancel{E}^*$$

avec σ : conductivité électrique du matériau diélectrique

d'où: $\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 = \omega \varepsilon' \varepsilon_0 \operatorname{tg}(\delta)$ sachant que $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta)$

$$\sigma = \omega \varepsilon' \varepsilon_0 \operatorname{tg}(\delta) \quad (I-16)$$

I- 3-9 variation de la permittivité complexe en fonction de la fréquence:

Le système des charges du matériau diélectrique est assimilé à un oscillateur harmonique, décrit selon l'axe du mouvement OX par l'équation différentielle suivante[10] :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} - kx - qE_0 e^{i\omega t}$$

la solution générale de cette équation, conduit à :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \left(\frac{\gamma}{m}\omega\right)^2} + 1 \quad (I-17)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\frac{\gamma}{m}\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \left(\frac{\gamma}{m}\omega\right)^2} \quad (I-18)$$

I-3-10 variation de la permittivité relative en fonction de la température:

Dans un matériau diélectrique, la permittivité relative (ε_r) dépend de la température en raison de la variation du paramètre de la maille du diélectrique en fonction de ce paramètre. de plus si le matériau diélectrique est ferroélectrique, la permittivité relative augmente en fonction de la température (phase ferroélectrique), atteint un maximum à une température T_C appelé point de Curie. Au dessus de cette température (phase paraélectrique) la permittivité relative obéit à la loi de Curie - Veisse[11]:

$$\varepsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (I-19)$$

Avec C : constante de Curie - Veisse.

T_C : Température absolu de Curie ($^{\circ}K$).

T : Température absolu (K).

La représentation graphique de l'inverse de la permittivité relative en fonction de la température

$\left(\frac{1}{\varepsilon(T)} = f(T)\right)$ montre une dépendance linéaire au dessus de la température de Curie pour les

ferroélectriques conventionnels.

Selon cette loi, les céramiques ferroélectriques son classé en deux types ; ferroélectriques linéaire ou dite classique (conventionnels) qui obéit à cette loi au dessus de la température de Curie, caractérisé par une transition ferro-paraélectrique du 1^{er} ordre ($\Delta T > 0$), ferroélectriques

relaxeurs n'obéit pas a cette loi, caractérisé par une transition ferro-paraélectrique du 2^{eme} ordre ($\Delta T = 0$) .

Loi de Curie-Weiss modifié [14]:
$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_c)^\gamma}{C'} \quad (I - 20)$$

Avec : ϵ_r : permittivité relative du diélectrique.

ϵ_m : La valeur maximale de la permittivité relative qui correspond a la température de curie T_c .

C' : Constante de Curie-Like.

γ : Degré de diffusion.

γ Varie dans l'intervalle de 1 à 2, $\gamma = 1$ pour un ferroélectrique linéaire idéal, 2 pour un relaxeur idéal, et $0 < \gamma < 1$ phénomène de relaxation partielle.

La valeur de γ est calculé a l'aide d'un logiciel spécialisé (Origin Lab).

Pour étudier le comportement ferroélectrique d'une céramique diélectrique, en représente graphiquement le logarithme népérien de la loi de Curie –Weiss modifié, $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ en

fonction du $\ln(T - T_m)$ qui représente une dépendance linéaire au dessus de la température de Curie, la pente de la droite obtenu représente la valeur calculé de γ .

II - Phénomène de la ferroélectricité:

II-1- aspect cristallographique du phénomène ferroélectrique:

Le phénomène de la ferroélectricité apparait dans un groupe des matériaux céramiques qui ne possèdent pas de centre de symétrie. Le centre de gravité des cations ne coïncident pas avec le centre de gravité des anions dans la maille élémentaire du matériau ce qui donne naissance à des dipôles élémentaires. Ce groupe des matériaux possèdent une structure cristalline "perovskite"[12].

II-2 Structure Perovskite ABO₃ et ses caractéristiques :

II-2-1- définition de la structure Perovskite ABO₃ :

Les perovskites constituent une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste L.A.Perovski. La phase Perovskite 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 perovskite, un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule générale ABO₃.

La maille prototype contient une seule molécule ABO₃ avec:

- ❖ A, un cation de grand rayon ionique (ex: Ca, Ba, Pb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygènes comme proche voisin (coordination égal à 12), la valence de A est comprise entre +1 et +3.
- ❖ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex: Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...)de valence comprises entre +3 et +6 de telle sorte que la somme de leur charges électriques neutralise la charges des trois anions d'oxygènes , entourée par six anions d'oxygènes comme proche voisin (coordination 6).
- ❖ O est l'ion d'oxygène, possède dans cette structure six proches voisins (4 cations du types A, et 2 du types B).
les combinaisons possibles sont: A^{1+} et B^{5+} , A^{2+} et B^{4+} , A^{3+} et B^{3+} . Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B. [13]

Dans le cas idéal, la structure Perovskite présente une maille cubique, dont le groupe de symétrie $pm3m$ ou les cations A occupent les sommets du cube et les anions d'oxygènes occupent les centres des faces, le cation B occupe le site octaédrique constitué par les six anions d'oxygènes (fig. I-5)

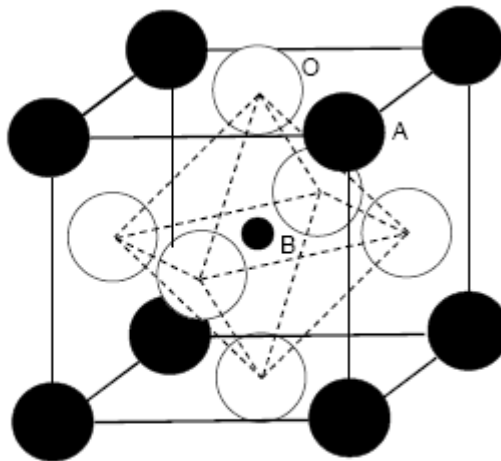


Figure I-5 : maille perovskite ABO₃ [14]

Plusieurs matériaux céramiques cristallisent dans la structure perovskite simple c'est le cas du: CaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, BaTiO₃, ...etc.

Les perovskites de structures complexes dont l'un /ou les deux sites A ou B est/ou sont occupés par différents types de cations c'est le cas du : $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$,

II-2-2- phénomène de la ferroélectricité dans les céramiques de structures perovskites[15]:

Le phénomène "ferroélectricité" (par analogie avec "ferromagnétisme") a été observé pour la première fois dans le sel de ROCHELLE en 1920 par les frères Curie. Un matériau ferroélectrique, possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur.

Lorsque un matériau céramique de structure perovskite dans l'état ferroélectrique est polarisé, le centre de gravité des cations (charges positives) ne coïncide plus avec le centre de gravité des anions (charges négatives), ce qui donne naissance à une polarisation intrinsèque et spontanée du matériau céramique.

La courbe de polarisation du matériau céramique présente un cycle d'hystérésis (fig. I- 6). Au dessus d'une certaine température T_C , la ferroélectricité disparaît et le matériau se trouve dans l'état paraélectrique caractérisé par une évolution linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

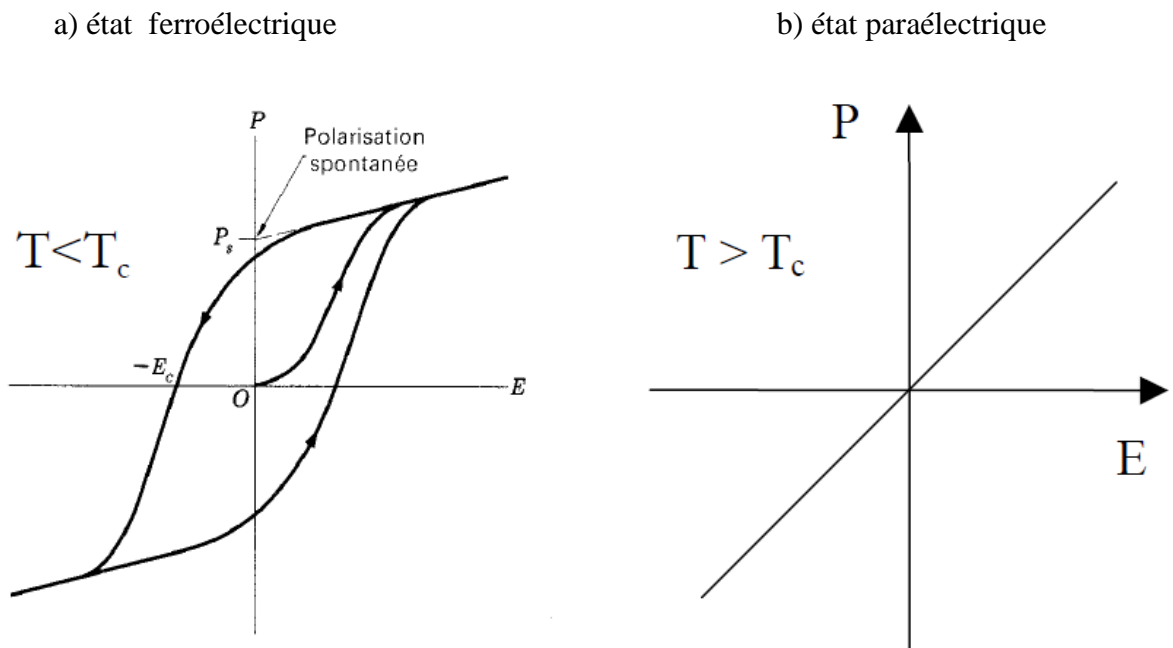


Figure I-6: courbe de polarisation d'un matériau céramique diélectrique

II-2- 3- transformation de phase allotropique dans la structure perovskite ABO_3 [16]:

La transformation de phase allotropique par définition c'est un changement de structure cristalline. Notamment les matériaux céramiques de structures perovskites possèdent plusieurs transformations de phases allotropiques qui dépendent de la température, le plus intéressant c'est celle qui correspond au changement de la phase quadratique à la phase cubique (fig. I-7). D'une façon générale le cation B est caractérisé par un rayon ionique légèrement plus petit que le rayon du site octaédrique, par conséquent le cation B peut se mouvoir à l'intérieur de ce site. A basse température le cation B est légèrement décalé par rapport au centre du cube, ce qui induit une distorsion de structure qui devient quadratique ($c > a$), est le matériau dans la phase ferroélectrique, possède une forte polarisation d'orientation en l'absence du champ électrique extérieur, au dessus d'une température T_c (température de Curie) les vibrations des ions font que B occupent en moyenne le centre du sites octaédriques, le phénomène de polarisation disparaît, le matériau est dans la phase paraélectrique possède une structure cubique.



a) Phase quadratique

b) phase cubique

Figure I- 7: transformations de phases de la structure perovskite

II - 2 -4 Mécanismes des transitions de phases dans la structure perovskite ABO_3 :

- ❖ **Mécanisme displacif**: lorsqu'un matériau ferroélectrique est refroidi à une température inférieure à T_C , on assiste à un déplacement des ions dans la maille en dehors de leurs positions d'équilibre occupées dans la phase haute température, induisant ainsi des dipôles dirigés suivant l'axe de déplacement. C'est le cas des matériaux de structure perovskite.
- ❖ **Mécanisme ordre-désordre**: les dipôles permanents existent même dans la phase haute température, mais leur orientation relative est parfaitement aléatoire et par suite la polarisation macroscopique est nulle. C'est l'orientation de ces dipôles selon des axes préférentiels de la structure basse température qui provoque l'apparition d'une polarisation spontanée.

Expérimentalement, il est possible de distinguer les ferroélectriques de type displacifs de ceux de type ordre – désordre [17]en reportant l'inverse de la permittivité relative ϵ_r du matériau en fonction de la température T Figure (I-8).

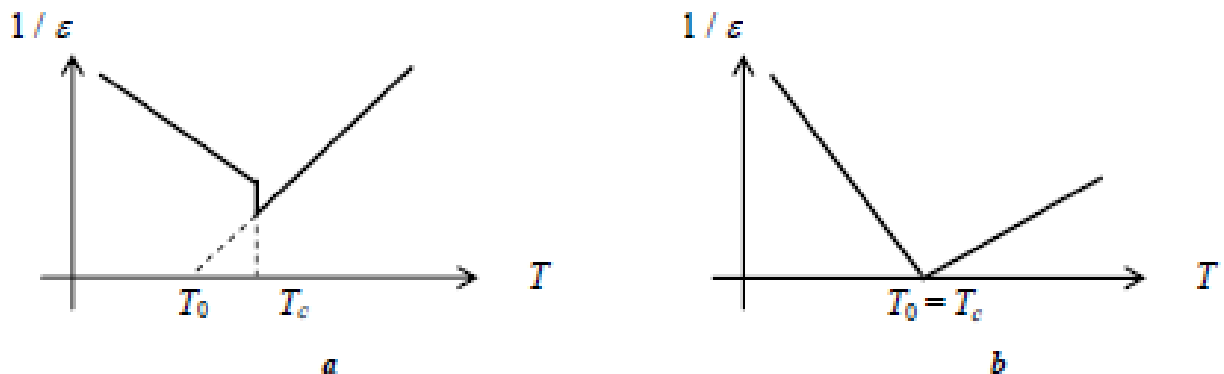


Figure I-8 : Evolution de l'inverse de la permittivité relative ϵ_r en fonction de la température T d'un ferroélectrique
 a : cas d'une transition ferro – paraélectrique du premier ordre. b : cas d'une transition du second ordre.

II-2 - 5 Domaines ferroélectriques:

Un matériau ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées "domaines" séparées par des parois (fig. I- 9) dans chaque domaine le vecteur polarisation à une orientation bien définie différente de celle du domaine voisin.

La polarisation résultante du matériau représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines

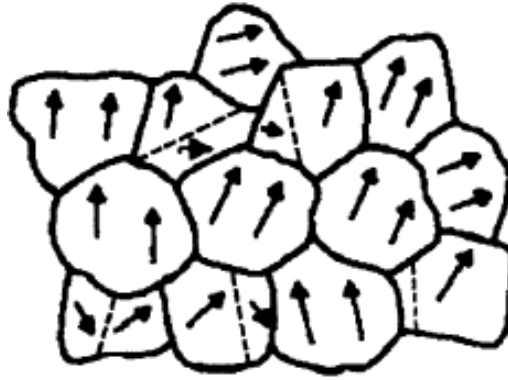


Figure I-9: domaines dans un matériau ferroélectrique [18]

II-2-6 classifications des matériaux céramiques ferroélectriques[19]:

a- matériaux céramiques ferroélectriques classiques:

Se son des matériaux céramiques de structure perovskite de maille simple, obéit à la loi de Curie-Weiss au dessus de la température de Curie, caractérisé par un pic de permittivité relativement aiguë en fonction de la température, dont la position et l'amplitude ne dépend pas de la fréquence du champ de mesure.

b- matériaux céramiques ferroélectriques relaxeurs:

Se son des matériaux céramiques de structure perovskite de maille complexe, n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss (fig. I-10), caractérisé par un pic de permittivité relativement large en fonction de la température, dont la position et l'amplitude dépend de la fréquence du champ de mesure. Lorsque la fréquence croit, l'amplitude du pic de permittivité diminue, et sa position se trouve décalée vers les hautes températures (fig. I-11). Cette propriété a été observé pour la première fois en 1958 dans des céramiques de structure perovskite de maille complexe par Smolenski et al[20].

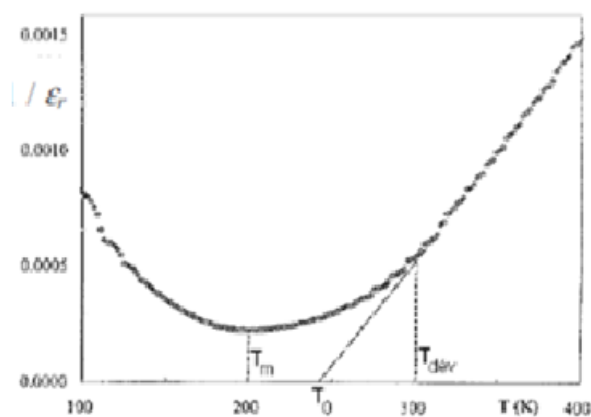


Figure I-10: variation de $\frac{1}{\epsilon_r}$ en fonction de la température pour du ferroélectrique relaxeurs.

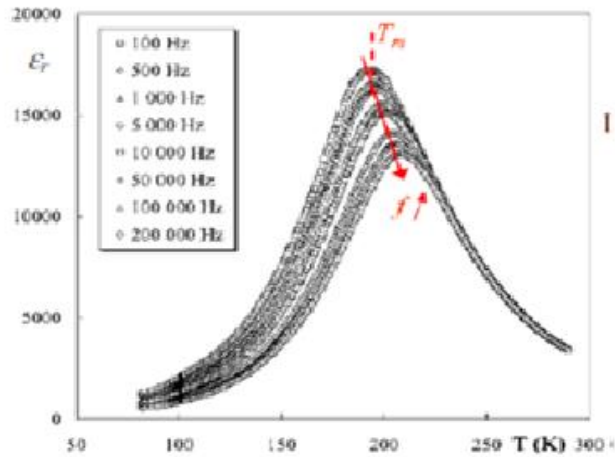


Figure I-11: pics de permittivité relative pour différentes fréquences pour du ferroélectrique Relaxeurs

II - 2 - 7 Application technologique des céramiques ferroélectriques:

Les céramiques ferroélectriques possèdent en générale une forte permittivité relative (ϵ_r) qui peut être utilisée pour stocker l'information sous forme de charges, ces matériaux sont utilisées comme matière première pour l'élaboration des condensateurs (MLCCs) [21] de haute qualité caractérisée par du faible dimension géométrique et du très grande capacité.

De nombreux travaux sont actuellement en cours dont le but d'intégrer des matériaux céramiques ferroélectriques dans l'élaboration des condensateurs DRM (dynamic random- access memoirys)

III - titanate de baryum BaTiO_3 :

III - 1 structure perovskite de la céramique BaTiO_3 :

Le titanate de baryum (BT) possède une structure cristalline perovskite ABO_3 , Que l'on peut assimiler à une structure cubique a face centrée (CFC) (fig. I-12), dont les nœuds de la maille sont occupés par les cations de baryums Ba^{2+} , les centres de faces sont occupées par les anions d'oxygènes (O^{2-}), est le cation de titane (Ti^{4+}) occupe le site octaédrique créée par les six anions d'oxygènes.

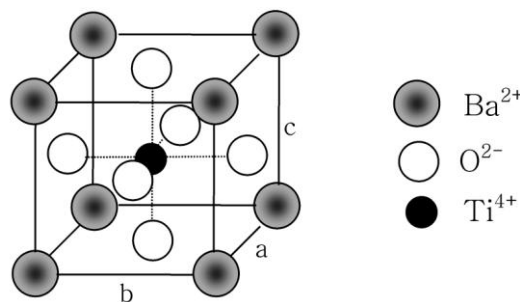


Figure I-12: structure perovskite de la céramique BaTiO_3 [22]

III -2 phénomène de la ferroélectricité dans la céramique BaTiO₃:

Le rayon ionique du cation de titane Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} = 0,54 \text{ \AA}$) est légèrement inférieur que le rayon ionique du site octaédrique ($r_i = 0,58 \text{ \AA}$), par conséquent le cation Ti^{4+} peut se mouvoir à l'intérieur de ce site. A basse température, l'effet de force électrostatique apparait, cela entraîne des distorsions de la maille perovskite, ce sont ses distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau céramique BT, est par conséquent le cation Ti^{4+} est légèrement décalé par rapport au centre du cube, ce décalage fait que la structure est quadratique ($c > a$) (fig. I-13) [23].le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus dans cette structure avec le centre de gravité des charges négatives. Ilya, en conséquence, apparition d'un dipôle électrique, la maille devient polarisée même en l'absence d'un champ électrique extérieur, cette phénomène est appelé phénomène de la ferroélectricité apparait dans plusieurs phases de la céramique BaTiO₃ appelé phases ferroélectriques.

A haute température, les vibrations de la chaîne atomique constituée par les ions de titane Ti^{4+} font que l'ion Ti^{4+} occupe en moyenne le centre du site octaédrique, la structure devient cubique, le centre de gravité des anions d'oxygènes coïncide alors avec le centre de gravité des cations, la maille devient non polarisé, le matériau devient paraélectrique, la température à la quelle a lieu la transformation ferro-paraélectrique est appelé point de Curie.

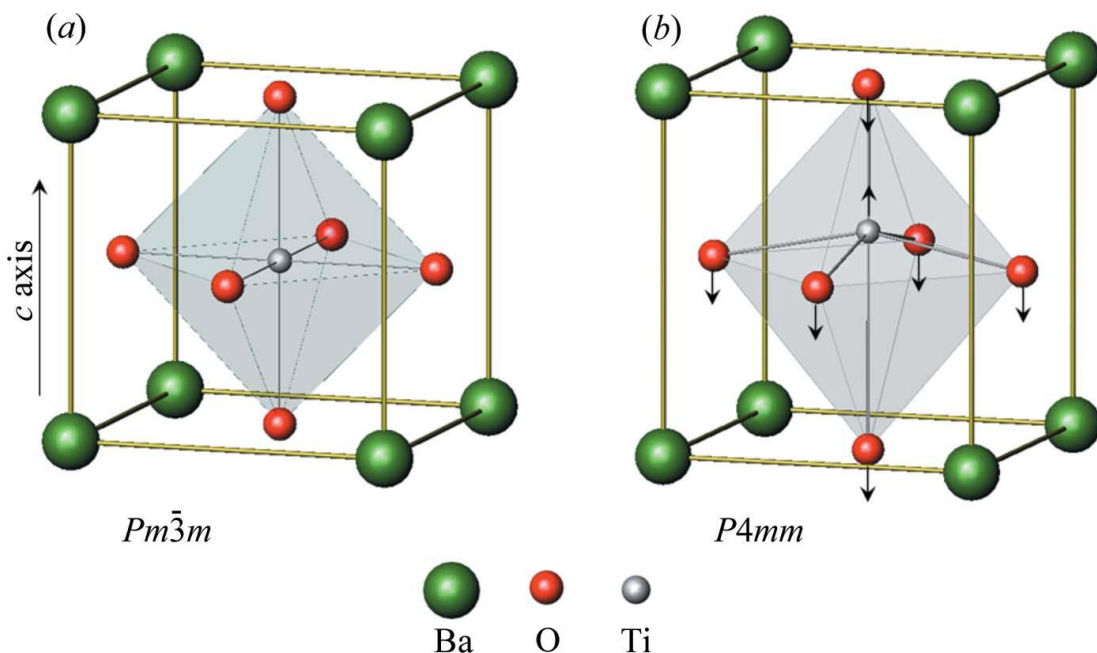


Figure I-13: structure perovskite a) phase cubique b) phase quadratique

III -3 différents phases de la céramique BaTiO₃:

Le paramètre de maille de titanate de baryum BaTiO₃ varie en fonction de la température [24] en raison de la distorsion de l'octaèdre TiO₆, donc il possède plusieurs phases dépendent de la température, a haute température l'ion de titane Ti^{4+} occupe le milieu de la site octaédrique, la structure de la perovskite est donc cubique, lorsque la température diminue, les octaèdres

distordus et l'ion de titane n'occupe plus le milieu de ces sites,(fig. I-14) leurs paramètres de mailles subissent un changement notable, ce qui donne naissance à plusieurs phases, on est en présence d'une polarisation d'orientation spontanée importante, ce qui donne de grandes valeurs de la constante diélectrique.

Les transitions de phases de la céramique BaTiO₃ sont de type displacif [25], l'ion de titane passe d'un niveau énergétique favorable à un autre dans un puits de potentiel [26].

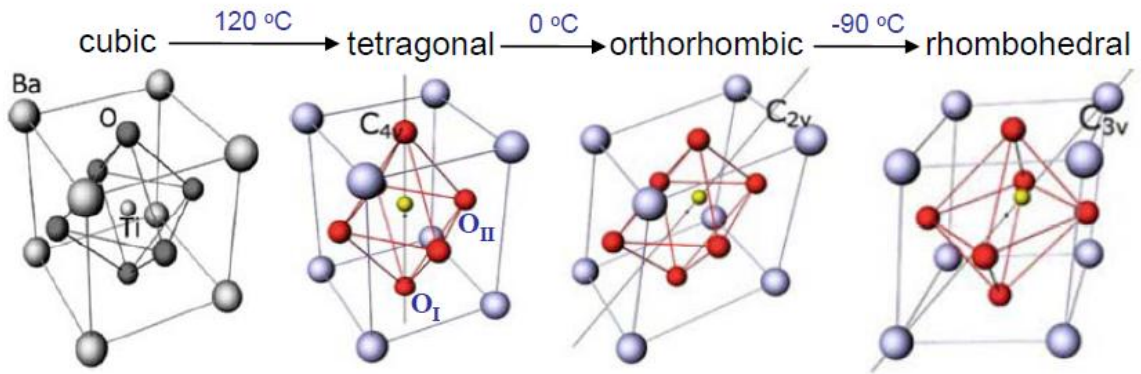


Figure I - 14 : transformations de phases successives de la céramique BaTiO₃.

Quelques valeurs des paramètres de la maille perovskite en fonction de la température sont données dans le tableau ci dessous.

phases	Paramètres de maille
cubique	$T = 403K \quad a = b = c = 4,000 \text{ \AA}$
quadratique	$T = 278K \quad \begin{cases} a = b = 4,003 \text{ \AA} \\ c = 4,022 \text{ \AA} \end{cases}$
orthorhombique	$T = 183K \quad \begin{cases} a = c = 4,013 \text{ \AA} \\ b = 3,976 \text{ \AA} \\ \beta = 89^\circ 51' \end{cases}$
rhomboédrique	$T = 183K \quad \begin{cases} a = b = c = 3,998 \text{ \AA} \\ \alpha = 89^\circ 52,5' \end{cases}$

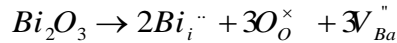
Tableau (I-3) : paramètre de maille des différents phases de la céramique BaTiO₃ [27]

III-4- sites interstitielles dans la structure perovskite de la céramique BaTiO₃ :

La maille perovskite de titanate de baryum BaTiO₃ possède deux sites interstitiels, le premier site interstitiel coïncide avec le centre du tétraèdre formé par trois anions adjacents d'oxygènes O²⁻ et le cation du baryum Ba²⁺ dans le sommet. Le deuxième site interstitiel coïncide avec le milieu de la distance séparant le cation du titane Ti⁴⁺ et le cation d'oxygène situé dans le

sommet de l'octaèdre formé par les six anions d'oxygènes. Ces deux sites caractérisé par un rayon appelé rayon ionique du site interstitiel $\left(r_i = 0,2 \overset{0}{\text{Å}} \right)$.

Kapghan et al. Et Aggarwal et al [28], ont étudiés l'insertion de l'ion d'hydrogène H^+ dans la maille perovskite, a cause de leur faible rayon ionique, ils ont proposé deux préférables sites interstitielles comme indiqué dans la Figure I – 15. Jian Quan Qi et al[29].ont étudié les propriétés diélectriques de la céramique $BaTiO_3$ dopé par la vapeur de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , ils ont montré que la constante diélectrique, la tétragonalité (c/a) et le point de Curie croiss par rapport à celui obtenus l'aide du dopage avec l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 liquide. Pour discuter ces résultats, ils ont basé sur le faite que l'ion de bismuth Bi^{3+} avec un rayon ionique de $r_{Bi} = 0,23 \overset{0}{\text{Å}}$ comparable a celui du site interstitiel, donc Bi^{3+} occupe préféralement le site interstitiel 2 a couse des interactions colombiennes avec les trois anions d'oxygènes proche voisin qui forme la base du tétraèdre el le cation de Ba^{2+} au sommet. Ce comportement peut être illustré par l'équation suivante (dans la notation de Kröger-Vink) :



, cette équation montre que l'ion de bismuth Bi^{3+} se comporte comme un ion donneur.

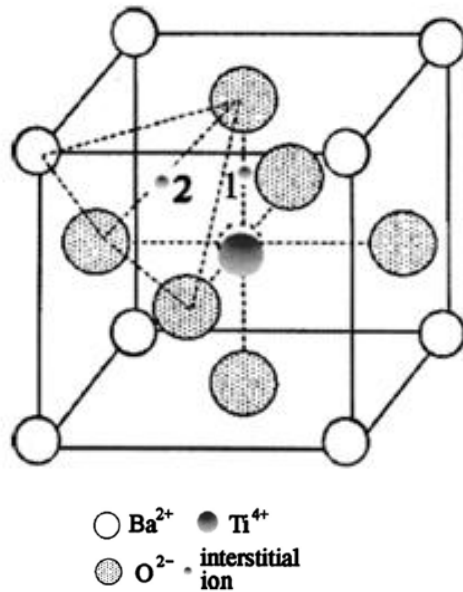


Figure I – 15 : Sites interstitiels dans la structure perovskite $BaTiO_3$

III- 5- effets sur la permittivité relative (ϵ_r) :

Les transitions de phases de la céramique $BaTiO_3$ influent sur la permittivité relative ϵ_r , la variation de la permittivité relative en fonction de la température est. Représentée sur la figure (I-16) [30]. Sur cette courbe On distingue trois pics qui correspondent aux trois transitions de phases, la transformation de phase tétragonale - cubique a lieu aux environs $120C^\circ$ et se manifeste par une augmentation très importante du constant diélectrique relatif. La transformation de phase tétragonale - orthorhombique a lieu aux environs $0C^\circ$ et se manifeste par une augmentation de la permittivité relative inférieure à celle de la transformation quadratique - cubique.

La transformation de phase orthorhombique - rhomboédrique a lieu aux environ -100°C et se manifeste par un pic moins intense que les deux autres pics.

On remarque également que la permittivité relative dépend de l'axe de polarisation, ainsi, a l'ambiante, la constante diélectrique relative selon l'axe a est de l'ordre de 5000 alors que selon l'axe c, elle est de l'ordre de 150.

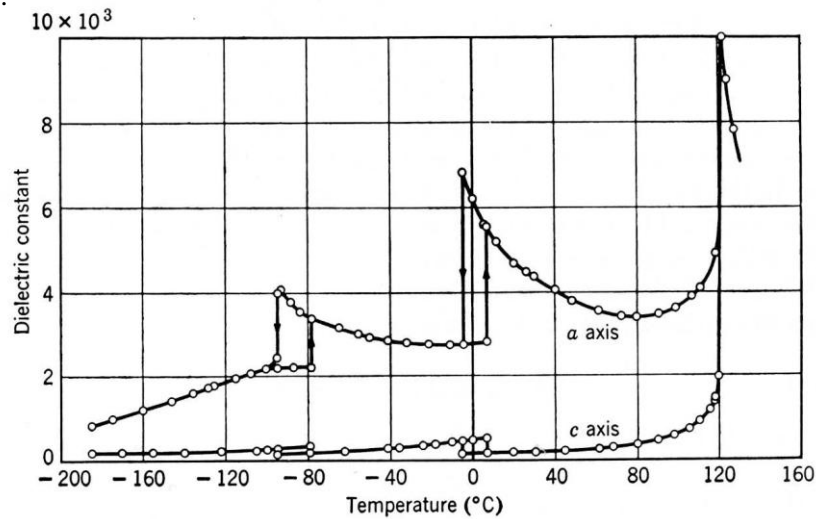


Figure I-16 : variation du constant diélectrique relatif en fonction de la température.

III-6 effet sur la polarisation spontanée de BaTiO_3 :

Les transitions de phases de la céramique BaTiO_3 influent sur la polarisation spontanée, la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température est représentée sur la figure (I-17)[31].

Sur cette courbe On distingue trois discontinuités respectivement, la première a lieu à 120°C , la deuxième a lieu a 0°C et la troisième a lieu a -80°C qui correspondent aux trois transitions de phases polaires, la transformation de phase tétragonale - cubique a lieu aux environs 120°C et se manifeste par une disparition de la polarisation. La transformation de phase tétragonale - orthorhombique a lieu aux environs 0°C et se manifeste par une discontinuité entre $3 \times 10^{-5} \text{ c / cm}^2$ et $2,1 \times 10^{-5} \text{ c / cm}^2$.

La transformation de phase orthorhombique - rhomboédrique a lieu aux environ -80°C et se manifeste par une discontinuité entre $1,6 \times 10^{-5} \text{ c / cm}^2$ et $2,1 \times 10^{-5} \text{ c / cm}^2$.

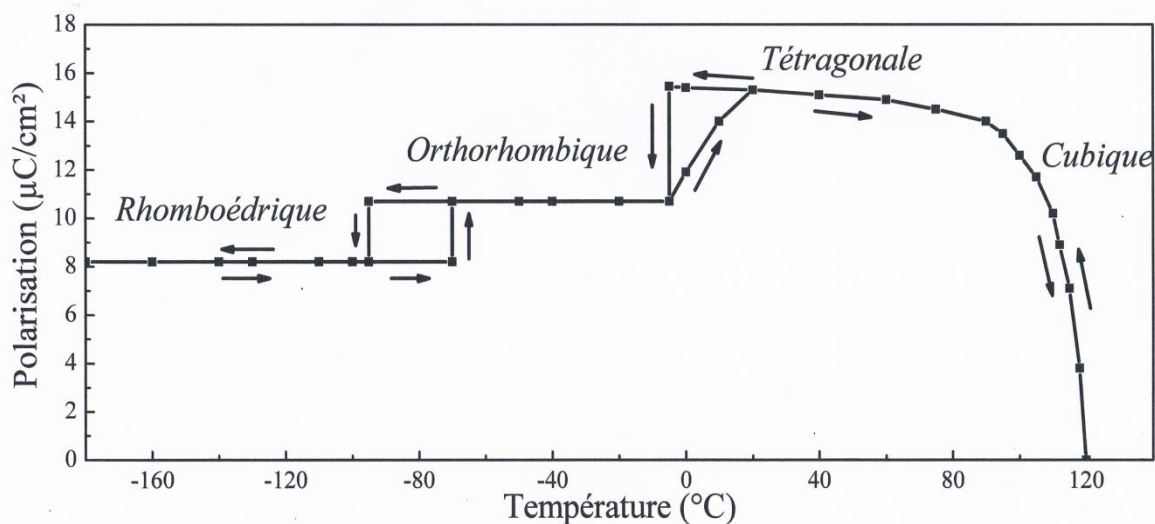


Figure I-17: variation de la polarisation spontanée en fonction de la température.

III-7- effets sur les paramètres de la maille perovskite:

Les transitions de phases de la céramique BaTiO₃ influent sur les paramètres de maille perovskite, (fig. I -18) [32] en diminuant la température à partir d'une valeur haute ($T > T_C$), en dessous de T_C la maille cubique se déforme.

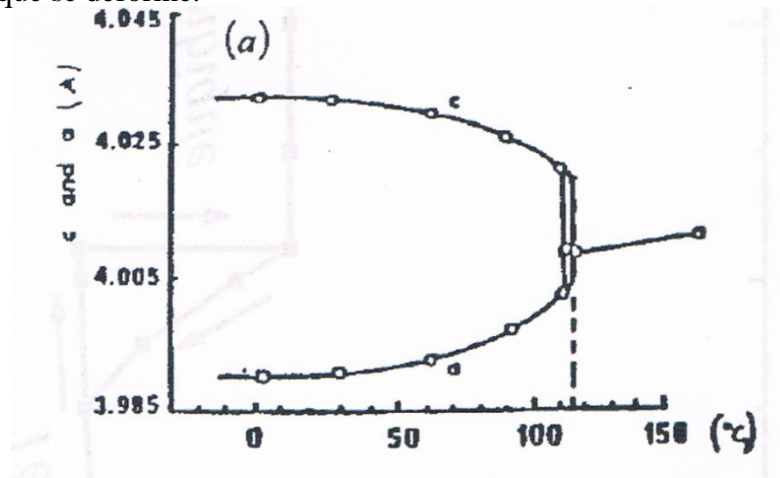


Figure I-18 : Effets des transitions de phases quadratique-cubique de la céramiques BaTiO₃ sur les paramètres de mailles perovskite

La maille s'allonge dans des trois directions quaternaires du cube [100], [010], [001] et avec deux sens possibles, soit selon l'une des six directions équivalentes. Les cations Ba²⁺ et Ti⁴⁺ se déplacent selon [001] de 0,09Å et 0,15Å respectivement, tandis que les anions O²⁻ se déplacent en sens inverse de 0,03Å. Le degré de symétrie est alors abaissé, une phase quadratique de groupe ponctuel $P4mm$ non Centro-symétrique apparaît. Le barycentre des charges positives ne coïncide plus avec celui des charges négatives, une polarisation spontanée s'établit selon la direction d'élongation (axe polaire). La phase quadratique de BaTiO₃ est donc ferroélectrique.

III-8 Calcul de la taille moyenne des cristallites :

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

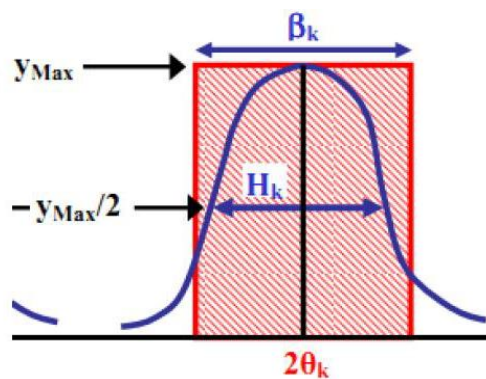


Figure I. 19: Schéma représente une raie de diffraction

La formule de Scherrer s'écrit [33]:
$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{H_k \cos \theta}$$

D_{hkl} : Taille des cristallites en (nm).

H_k : Largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å (1.54 Å)

θ : Angle de Bragg en ($^\circ$).

III-9 Illustration de transitions de phases par diffraction du rayon X (XRD):

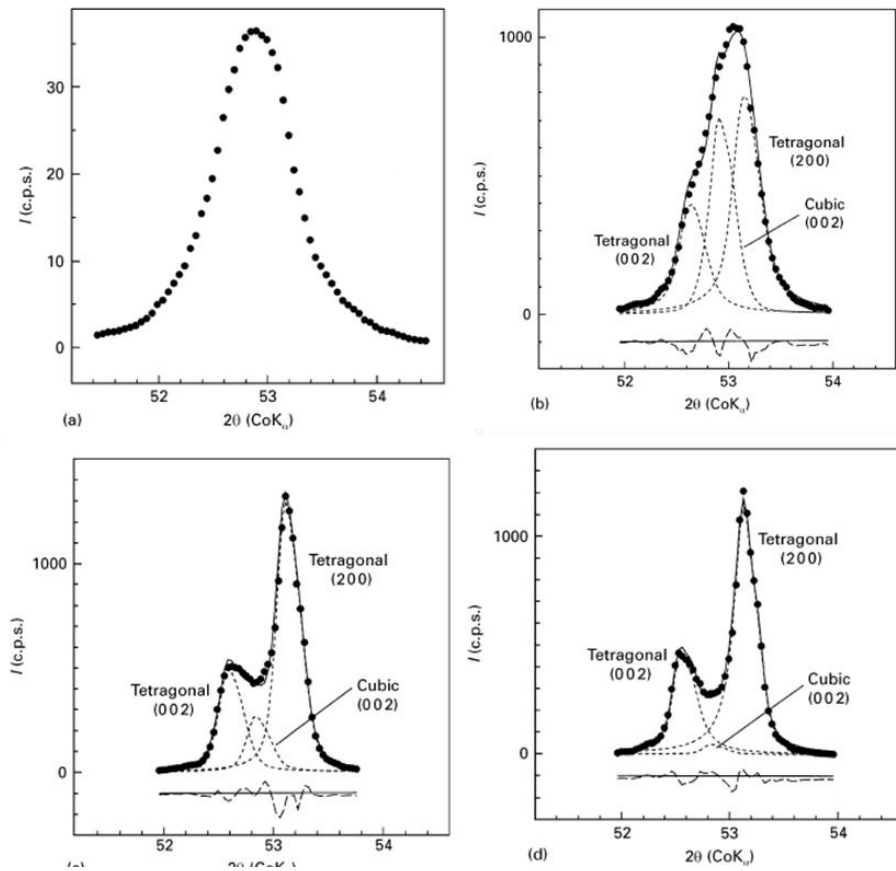


Figure I-20: évolution du pic de diffraction à $2\theta(\text{CoK}_\alpha)$
en fonction de la structure de la phase BaTiO_3

Takeuchi et al [34], ont étudié l'illustration de la transformation de phase Ferro \rightarrow Paraélectrique de la céramique BT à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Ils ont déconvolués le pic diffracté sous l'angle $2\theta = 45^\circ (\text{CoK}_\alpha)$ (fig. I-20). Ce pic composé est en fait constitué de deux pics : (002) et (200) correspondant à la phase tétragonale (phase ferroélectrique) est un pic (002) qui correspond à la phase cubique (phase paraélectrique).

Ils ont montré que ce pic est asymétrique dans le cas de la phase tétragonale, et symétrique dans le cas de la phase cubique.

En conclusion, ce pic doublé illustre bien la transition de phase tétragonale - cubique et donc la transition ferro → paraélectrique.

QIU Shen et al[36], ont étudiés l'illustration de la phase BT hexagonale par le dédoublement du pic diffracté sous l'angle $2\theta = 31^\circ$ ($CuK\alpha$) Ce pic composé est en fait constitué de deux pics : (101) correspondant à la phase tétragonale et (104) correspondant à la phase hexagonale.

La transition de la phase ortho → rhomboédrique est aussi illustrée par la déconvolution du pic diffracté sous l'angle $2\theta = 53^\circ$ ($CuK\alpha$) en trois pics (022) ,(202) et (-220) .

La figure I-21 montre les principaux pics correspondants aux différentes phases de la maille perovskite, leurs évolutions illustrent bien les différentes transitions de phases.

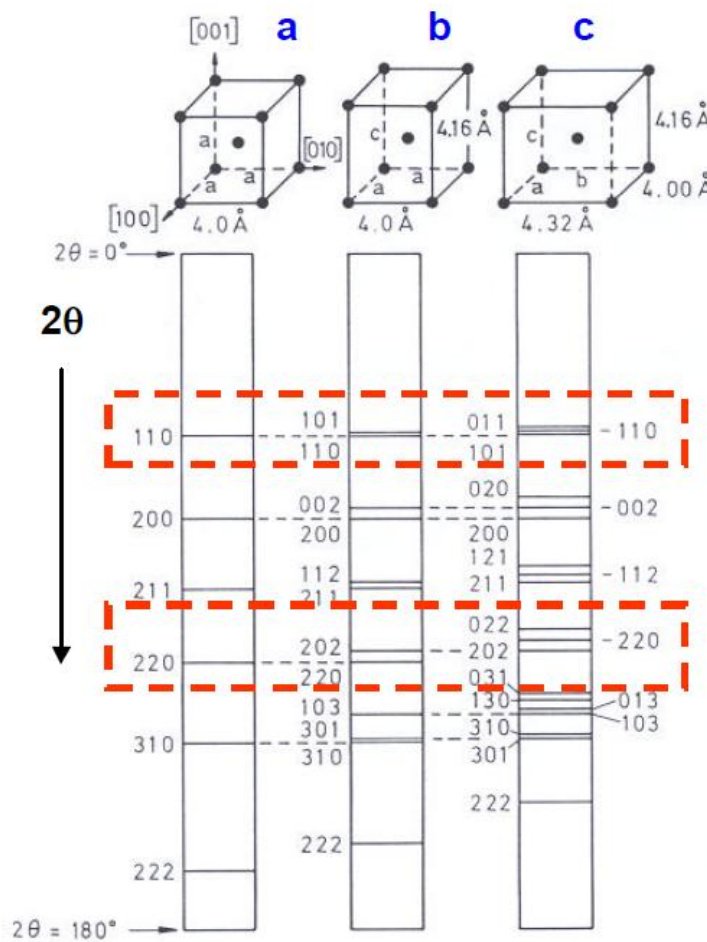


Figure I-21 identifications des différentes phases de la structure perovskite à l'aide la diffraction du rayon X (XRD) [35] .

(a) cubique (b) tétragonale (c) orthorhombique

IV- diagrammes de phases :

IV- 1 diagramme de phase binaire du système $BaO -TiO_2$ [36]:

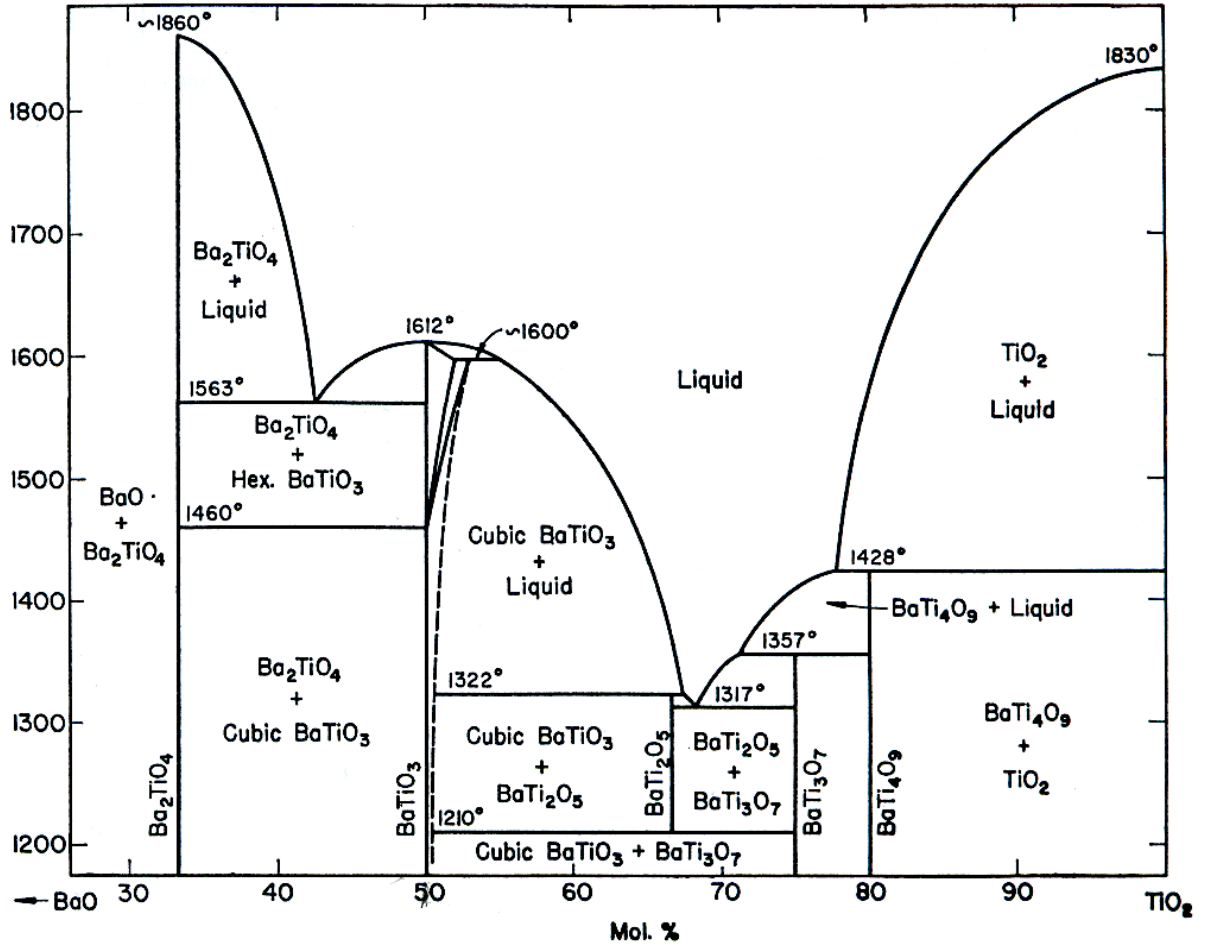
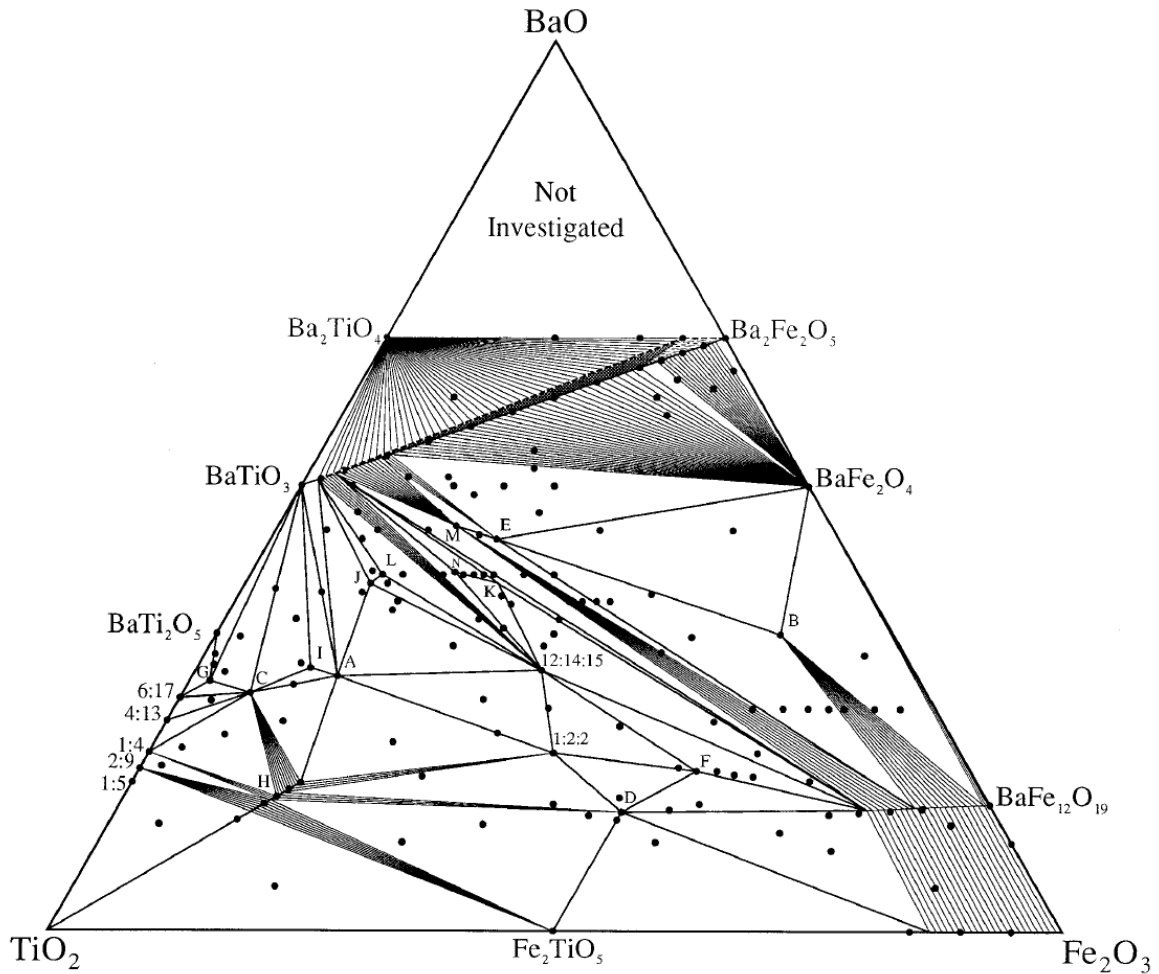


Figure I-22:diagramme de phase binaire du système $BaO -TiO_2$

Le diagramme de phase du système binaire BaO- TiO₂ représenté sur la figure (I-22), ce diagramme montre l'équilibre des différentes phases du type titanate de baryum qui évoluent en fonction de la température, et en fonction du rapport BaO/TiO₂.

- ❖ La phase BaTiO₃ de structure cubique se forme lorsqu'on mélange 50% mol. BaO avec 50% TiO₂, cette phase est stable entre 1200°C et 1460°C. elle admet de très faible fluctuation de stœchiométrie notamment du coté de TiO₂, la solubilité du TiO₂ dans cette phase augmente, cependant, avec la température.
- ❖ La phase BT de structure hexagonale est stable à partir de 1460°C jusqu'à 1563°C. la solubilité du TiO₂ dans cette phase est plus importante que dans la phase cubique.

La préparation de titanate de baryum selon la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide nécessite le diagramme de phase binaire BaO- TiO₂ pour les proportions stœchiométriques, mais ce diagramme ne précise pas le type de dioxyde de titane utilisé dans la préparation et les différentes phases formées dans ce système à partir de la température de l'ambiante.

IV- 2 diagramme de phase ternaire du système $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$:Figure I-23:diagramme de phase ternaire du système $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$

Vanderah et al [37] et Theo Siegrist et al [38], ont étudié le diagramme de phase ternaire $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$, (fig. I-23). Les résultats obtenus par ces auteurs montrent qu'il ya plusieurs phases qui se forment dans ce système ou la maille principale est constituée par des empilements compact de plans d'oxygènes et de plans de BaO en alternance ou le titane occupe les sites octaédriques alors que le fer peut occuper soit les sites octaédriques soit les sites tétraédriques. Les résultats obtenus par ces auteurs mettent donc en évidence la complexité du système $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$. De plus les phases obtenues dans leurs cas étaient formées dans des conditions d'équilibre thermique. Il serait donc difficile de prévoir les phases formé lors d'un traitement hors d'équilibre comme c'est le cas du frittage. Dans ce système, les auteurs ont groupé les phases ayant des propriétés similaires dans des zones caractérisées chacune par un couleur. Ils ont obtenus plusieurs phases nouvelles, qui sont illustré dans le tableau ci-dessous.

Compound	Composition	Space group	Unit cell	#	
	1:2:2	BaFe ₄ Ti ₂ O ₁₁	<i>P6₃/mmc</i>	$a = 5.843(1), c = 13.608(2) \text{ \AA}$	
	12:14:15	Ba ₁₂ Fe ₂₈ Ti ₁₅ O ₈₄	<i>C2/m</i>	$a = 9.988(7), b = 17.298(9), c = 19.17(2) \text{ \AA}$ $\beta = 99.33(6)^\circ$	
H	1:1:5 hollandite	Ba _x Fe _{2x} Ti _{8-2x} O ₁₆ $x = 1.143$	<i>I2/m</i>	$a = 10.129(4), b = 2.967(1), c = 10.031(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.40(2)^\circ$	
H	1:1:4 hollandite	Ba _x Fe _{2x} Ti _{8-2x} O ₁₆ $x = 1.333$	<i>I2/m</i>	$a = 10.235(5), b = 2.979(1), c = 9.909(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90.99(2)^\circ$	
A	2:1:4	Ba ₂ Fe ₂ Ti ₄ O ₁₃	<i>C2/m</i>	$a = 15.216(1), b = 3.8979(3), c = 9.1350(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98.460(7)^\circ$	
B	3:5:1	Ba ₃ Fe ₁₀ TiO ₂₀	<i>I2/m</i>	$a = 15.379(1), b = 11.837(1), c = 5.1845(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.237(6)^\circ$	
C	4:1:10	Ba ₄ Fe ₂ Ti ₁₀ O ₂₇	<i>C2/m</i>	$a = 19.830(2), b = 11.449(1), c = 9.909(1) \text{ \AA}$ $\beta = 109.19(1)^\circ$	
D	“3:12:7”	≈Ba ₃ Fe ₂₄ Ti ₇ O ₅₃	<i>C2/m</i>	$a = 19.400(2), b = 20.269(1), c = 10.084(1) \text{ \AA}$ $\beta = 105.30(1)^\circ$	
E	“4:2:3”	≈Ba ₄ Fe ₄ Ti ₃ O ₁₆	Hexagonal ^b	$a = 5.7618(3), c = 23.738(1) \text{ \AA}$	
F	“1:6:3”	≈Ba ₂ Fe ₁₂ Ti ₃ O ₂₆	<i>C2/m</i> ^b	$a = 10.024(1), b = 17.378(1), c = 35.373(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90.762(8)^\circ$	
G	“14:1:35”	≈Ba ₁₄ Fe ₂ Ti ₃₅ O ₈₇	<i>Pncm</i> or <i>Pnc2</i> ^b	$a = 9.8556(8), b = 11.3887(7), c = 23.322(2) \text{ \AA}$	
I	“8:3:16”	≈Ba ₈ Fe ₆ Ti ₁₆ O ₄₉	<i>P6₃/mcm</i> ^b	$a = 9.9917(4), c = 42.252(2) \text{ \AA}$	
J	“3:1:4”	≈Ba ₃ Fe ₂ Ti ₄ O ₁₄	<i>C2/m</i> ^b	$a = 9.947(1), b = 5.7456(7), c = 42.364(6) \text{ \AA}$ $\beta = 94.70(1)^\circ$	
K	“8:5:8”	≈Ba ₈ Fe ₁₀ Ti ₈ O ₃₉	Pseudotrigonal ^b	$a = 9.977, c = 61.41 \text{ \AA}$	
L	“6:2:7”	≈Ba ₆ Fe ₄ Ti ₇ O ₂₆	Pseudotrigonal ^b	$a = 5.736, c = 98.84 \text{ \AA}$	
M	“8:3:6”	≈Ba ₈ Fe ₆ Ti ₆ O ₂₉	Trigonal ^c	$a = 5.7538(3), c = 61.482(4) \text{ \AA}$	
N	“2:1:2”	≈Ba ₂ Fe ₂ Ti ₂ O ₉	?	?	

Tableau I-4: nouvelles phases obtenus dans le système $BaO - TiO_2 - Fe_2O_3$

V- dioxyde de titane :

L'oxyde de titane est un semi conducteur qui existe sous différentes phases ; le rutile, l'anatase, la brookite, ainsi qu'un grand nombre de phases obtenus sous hautes pressions.

V-1 phase rutile :

L'oxyde de titane phase rutile à une structure quadratique stable de cations (fig. I-24), des octaèdres d'oxygènes entourent les cations, les distances inter atomiques moyennes dans la phase rutile sont de $1,959\text{Å}$ pour les liaisons $Ti-O$, et $2,96\text{Å}$ pour la liaison $Ti-Ti$.

Les paramètres de maille sont : $a = b = 4,5933\text{Å}$ $c = 2,9592\text{Å}$ [39]

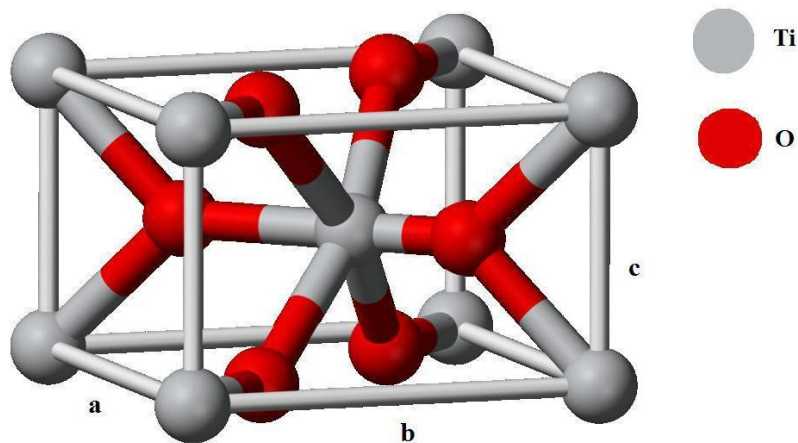


Figure I-24: structure cristalline de l'oxyde de titane phase rutile [39]

V-2 phase anatase:

L'oxyde de titane phase anatase à une structure quadratique métastable (fig. I-25), avec des octaèdres d'oxygènes irrégulières entourent les cations, les distances inter atomiques moyennes dans la phase anatase sont de $1,917\text{Å}$ pour les liaisons $Ti-O$.

Les paramètres de maille sont : $a = b = 3,7710\text{Å}$ $c = 9,430\text{Å}$ [39]

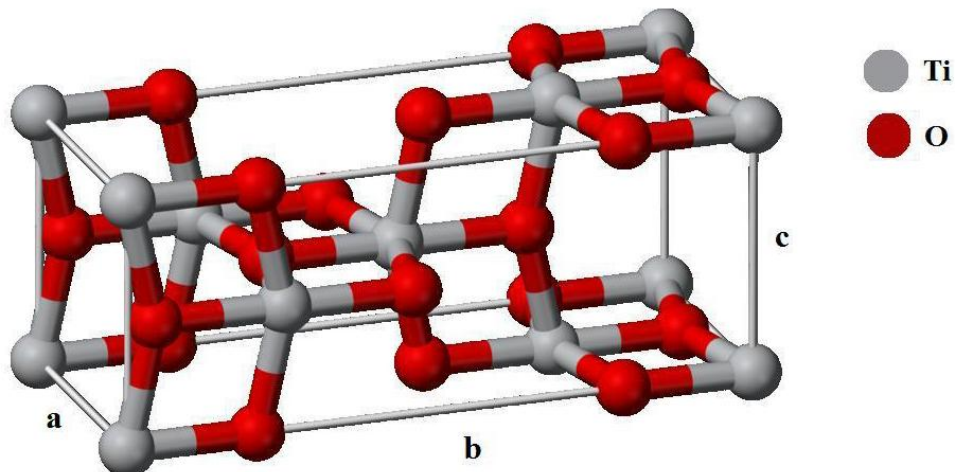


Figure I-25: structure cristalline de l'oxyde de titane phase anatase [39]

Les propriétés physiques et chimiques des deux principales phases de l'oxyde de titane sont résumées dans le tableau ci dessous[40].

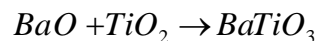
Propriétés	Rutile	Anatase
Molecular formula	TiO ₂	===
Molar mass g/mol	79.866	
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal
Energy gap eV	3.06	3.29
Color	White solid	===
Density g/cm ³	4.27	3.90
Melting point °C	1855	Transformed into rutile
Boiling point	2972	
Refractive index (n _D)	2.609	2.488
Dielectric constant ε	110~117	48
Hardness (Mohs scale)	7.0~7.5	5.5~5.6

Tableau I-5: propriétés physiques et chimiques des deux phases de l'oxyde de titane.

V-3 transition de phase anatase-rutile:

La phase anatase du dioxyde de titane, est une phase métastable qui se transforme en phase rutile stable par calcination à une température de 800°C (pour d'autres auteurs 500°C).

La préparation du titanate de baryum $BaTiO_3$ selon la méthode conventionnelle, a lieu par réaction à l'état solide entre le BaO et le dioxyde de titane TiO_2 selon l'équation suivante:



Lors de cette réaction, l'oxyde de titane joue le rôle d'un catalyseur qui facilite la décomposition de $BaCO_3$ en BaO , alors que TiO_2 ne se décompose pas, donc les cations de baryum Ba^{2+} et les anions d'oxygène O^{2-} diffusent dans la maille de l'oxyde de titane pour formé le titanate de baryum $BaTiO_3$ [41], raison pour laquelle la phase de l'oxyde de titane à une influence importante sur la densification du céramique $BaTiO_3$ ainsi que leurs propriétés structurales et diélectriques. Tous ce la constituée le thème de notre investigation.

Dang-Hyok Yoon et al [42] ont utilisés $BaCO_3$ et TiO_2 phase anatase avec des grains de tailles nanométriques comme matière première pour l'élaboration de $BaTiO_3$ selon la méthode de l'activation mécano-chimique.

Les fines particules de la phase anatase de TiO_2 agissent comme un catalyseur pour la décomposition de $BaCO_3$ en BaO , car le TiO_2 en phase anatase a une activité plus élevée et est plus efficace pour abaisser la température de réaction que la phase rutile en raison de sa faible densité (densité de la phase anatase $\rho = 3,90 \text{ g / cm}^3$, tandis que celle de la phase rutile $\rho = 4,27 \text{ g / cm}^3$).

L'analyse thermo-gravimétrique montre que l'utilisation de la phase anatase est efficace pour diminuer la température de décomposition de BaCO_3 , de près de $200\text{ }^\circ\text{C}$ par rapport à sa décomposition par réaction conventionnelle à l'état solide et/ou l'utilisation de la phase rutile.

VI- Band d'énergie pour la structure tétragonale de titanate de baryum :

Depuis la découverte de BaTiO_3 en 1940, leur utilisation dans le domaine d'électronique s'est élargie à cause de leurs propriétés ferroélectriques et piézo-électriques.

Nurul Athirah et al [43] ont étudié l'énergie de la bande interdite (énergie de gap) de la structure tétragonale de titanate de baryum, ils ont calculé la valeur de cette énergie par différentes méthodes d'assimilations, tel que la méthode GGA, la méthode hybride HSE03, les résultats obtenus par ces méthodes donnent la valeur de $E_g = 3,412\text{ eV}$, cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui donnent $3,40\text{ eV}$.

Chapitre II

Améliorations des propriétés
diélectriques du céramique BaTiO₃

Introduction:

Plusieurs facteurs influent sur les propriétés physiques (structurales et diélectriques) des céramiques du type $BaTiO_3 + x \%mol.Fe_2O_3$ telle que; les matières premières utilisées, la méthode de préparation, la température de frittage, la taille moyenne des grains, les substituants, ...

Les investigations récentes sont tous orientées vers l'amélioration des propriétés physiques des matériaux céramiques en générale, plusieurs articles sont publiés dans ce domaine.

I-1 Méthodes d'élaboration de titanate de baryum:

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ commercial utilisé par les chercheurs est préparé selon différents méthodes ; réaction à l'état solide, hydrothermal, Dang-Hyok Yoon et al [44]ont étudiés les effets des méthodes de préparations sur les propriétés structurales et diélectriques du céramique BT, ils ont conclus que BT préparé par réaction à l'état solide caractérisé par des grains hétérogènes, présence des pores, et formation des phases secondaires non désirables tel que Ba_2TiO_4 , $BaTi_2O_5$, alors que BT prépare par des méthodes chimiques, basé sur des réactions en phase liquide, caractérisé par des grains sphériques extrêmement fines avec une cristallinité élevée, haute pureté.

Xuezheng Wei et al [45] ont étudiés la structure cristalline des céramique BaTiO₃ préparé par la méthode hydrothermale, ils ont conclus que la poudre élaboré selon cette méthode est caractérisé par des grains homogènes, de forme sphériques, de tailles nanométriques et de structures tétragonale.

I-2 Rôle du substituants :

Les propriétés des matériaux céramique BT peuvent être modifiées par des substitutions sur le site A en remplacement du baryum Ba, sur le site B à la place du titane Ti, ou sur site anionique (oxygène au sommet de l'octaèdre). Ces substitutions font appel à différentes affinités liées surtout à la différence de taille entre deux ions (rayon ionique) ou à leur différence d'électronégativité, paramètres jouant sur la stabilité de la structure de type perovskite. Cette stabilité peut s'évaluer à partir de deux critères: le facteur de Goldschmidt et l'ionicité des liaisons[46] .

Le facteur de Goldschmidt est donné par :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \dots\dots\dots (II - 1)$$

Ou r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A , B et O .la structure de type perovskite n'est stable que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$, par ailleurs, elle sera d'autant plus stable que t est proche de 1 .

Pour $t = 1$ tous les ions en contact, on aura un empilement compact parfait.

Pour $t > 1$ l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$ l'ion A peut être mobile dans le réseau.

Le second critère de stabilité est le caractère ionique de la liaison. Celui-ci est proportionnel à la différence d'électronégativité entre cation et anion. Elle est déterminée par l'électronégativité

moyenne :

$$\chi = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2} \dots\dots\dots (II - 2)$$

Ou χ_{A-O} , χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure de type perovskite idéale a un caractère ionique prononcé.

Ces substitutions peuvent se classer en plusieurs catégories;

- substitution par un dopant isovalent: elle diminue généralement la température de curie T_c , augmente la permittivité relative ϵ_r et le caractère ionique de la maille et stabilise la structure.
- substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du cation qu'il remplace; elle provoque la création des lacunes d'oxygènes, induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité Q , le champ correctif E_c et diminue les pertes diélectriques $\tan(\delta)$, la permittivité relative ϵ_r . ce sont des matériaux dits durs. ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines.

I-3 Facteur de tétragonalité :

On appelle facteur de tétragonalité le rapport c/a . avec a et c paramètres de la maille perovskite. Lorsque $c/a \sim 1$ la structure est cubique.

Lorsque $c/a > 1$ la structure est tétragonale.

Donc ce rapport renseigne sur la tétragonalité de la structure pérovskite.

La tétragonalité de la structure perovskite est calculé directement selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad \dots\dots (II-3), \text{ avec } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots\dots (II-4)$$

On utilisant les pics (200) et (002) diffractés sous l'angle de diffraction $2\theta \sim 45^\circ$ [47].

La tétragonalité dépend de plusieurs facteurs, tel que la taille du grain, les substituants, ... ,

Delphin Levasseur et al[48], ont investigué l'effet de la tétragonalité de la poudre de titanate de baryum sur ces propriétés structurales et diélectriques, pour cela, ils ont préparé la poudre de titanate de baryum par réaction à l'état solide entre BaCO₃ et l'oxyde de titane TiO₂ phase anatase sous activation mécano-chimique pour obtenir des grains fines de taille nanométrique, la phase TiO₂ agit dans la réaction comme un catalyseur de décomposition de BaCO₃ en BaO, puis Ba²⁺ et O²⁻ diffusent dans la maille de TiO₂ pour former le titanate de baryum BaTiO₃ avec des grains fins. Les résultats obtenus par ces auteurs, montre une compétition entre la tétragonalité de la maille perovskite et la taille des grains, l'affinement du tailles de grains entraîne une croissance de la tétragonalité jusqu'à une taille critique, puis disparaît.

I-4 Choix du substituant :

Les substituants sont utilisés pour améliorer les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO₃, selon R.D. Shannon et al [49], leurs choix doit obéir aux critères suivantes:

- ❖ Rayon ionique : le choix de l'ion substituant basé sur leur rayon [48] qui doit être ~ au rayon du site.
- ❖ La charge électrique de l'ion substituant doit être ~ à la charge électrique de l'ion substitué pour neutraliser la charge totale de la maille, si cette condition n'est pas vérifiée nous avons création des lacunes d'oxygènes, ou libérations des électrons pour maintenir la neutralité totale de la maille.

II- influence des ions dopants sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO₃ :

II-1 ion du fer Fe³⁺ :

Han-Li Lian et al[50] ont étudié l'effet de la faible teneur en fer (1% fraction molaire) sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de la céramique $BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$ ils ont préparés cette céramique selon la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide entre les poudres de $BaCO_3$ de haute pureté (>99%), TiO_2 (>99%) et Fe_2O_3 (>99%). Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que les céramiques élaborées possèdent des structures perovskites pures avec absence des phases secondaires, caractérisées par une diminution de la tétragonalité en fonction de la teneur en fer, ces auteurs ont attribué leurs résultats à l'incorporation des ions de fer Fe^{3+} dans la maille perovskite dans les sites B en substituant les ions de titane Ti^{4+} , cette substitution conduit à la création des lacunes d'oxygènes selon l'équation suivante dans la notation de Kröger -Vink :



Sachant que la création de la lacune d'oxygène et la substitution de l'ion de titane Ti^{4+} par l'ion de fer Fe^{3+} sont deux effets agissant réciproquement, donc l'effet prédominant est responsable des caractéristiques observées. L'étude des propriétés diélectriques par application de la loi de Curie-Weiss, montre une dépendance linéaire entre $1/\epsilon_r$ et $(T-T_c)$ ou au-dessus de T_c suggère des propriétés diélectriques pour un ferroélectrique linéaire avec une transition de phase du 1^{er} ordre ($\Delta T > 0$) figure. II-1.

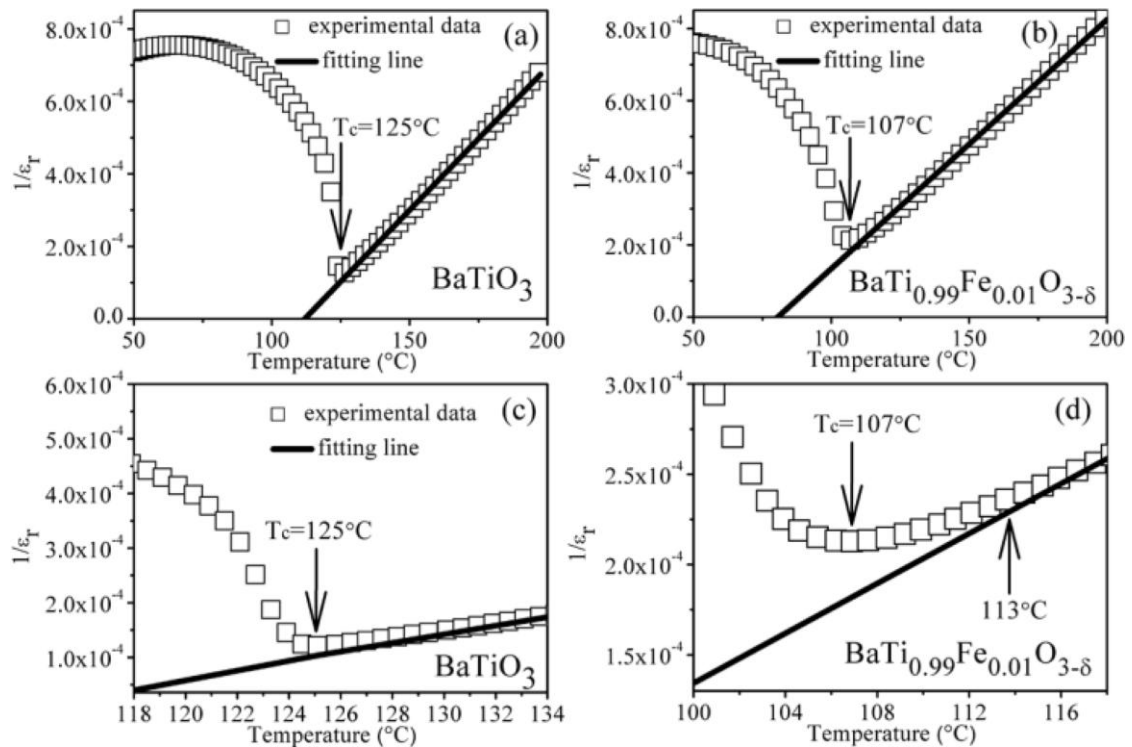


Figure. II-1 : l'inverse de $\frac{1}{\epsilon_r}$ en fonction de $(T - T_c)$ à 1KHz pour $BaTiO_3$ et $Ba_{0.99}Ti_{0.01}O_{3-\delta}$.

La loi de Curie-Weisse modifiée, montre le caractère d'un relaxeur ferroélectrique partiel caractérisé par la valeur de γ qui augmente avec l'augmentation du teneur en fer, Figure. II-2.

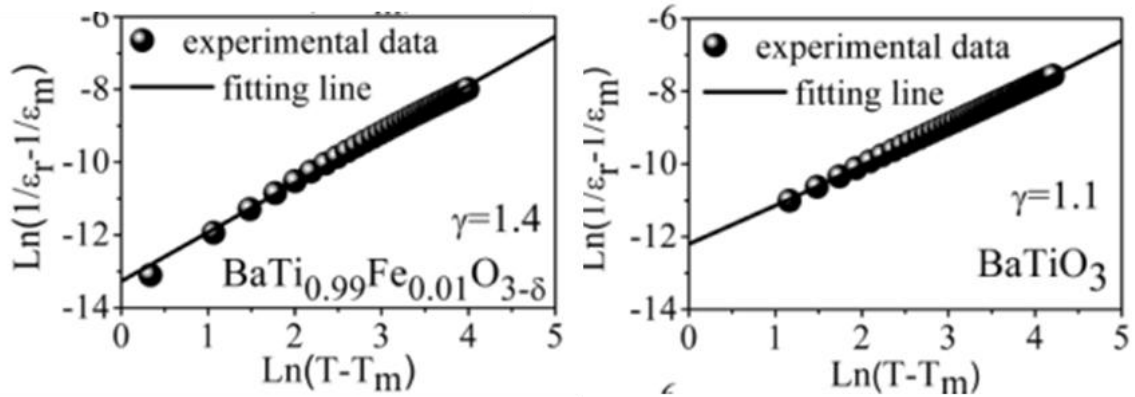


Figure. II-2 : l'inverse de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz pour et $Ba_{0.99}Ti_{0.01}O_{3-\delta}$.

Qiu Shen-yu et al[51]. Ont étudiés l'évolution des phases ferroélectriques et magnétiques de la céramique $BaTiO_3$ dopée en fer a température ambiante, ils ont préparés la céramique de formule générale $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$, avec x varie dans l'intervalle de 1% à 10% (fraction molaire) à partir des matières de haute pureté (> 99.99%) par réaction à l'état solide. dont le but d'étudier l'effet des conditions d'élaboration sur les phases formés, ils ont ciblé trois facteurs : la température de frittage, le temps de frittages et le teneurs de fer. Les résultats obtenus par ces auteurs mettent en évidence la coexistence de deux phases simultanément: la phase tétragonale et la phase hexagonale dans la céramique BT dopé en fer, a l'exception de $x = 0.01$ ou la phase tétragonale existe seulement.

Pour illustré la coexistence des deux phases, ils ont utilisé le plus intense pic de la structure perovskite diffracté à $\sim 31^\circ$ qui constitué par un seul plan (101) pour la phase tétragonale, alors que se déconvolués en deux plans (101) et (104) pour les phases tétragonale et hexagonale respectivement.

La partie du spectre DRX (Fig. II-3) montre que l'intensité arbitraire du pic (104) croit avec la croissance du teneur de fer (x), alors que celle du pic (101) qui caractérise la phase tétragonale décroît, et par conséquent la phase tétragonale décroît et la phase hexagonale croît avec la croissance du teneur du fer.

Ils ont conclus que pour obtenir la phase hexagonale,

Il faut : - haute température de frittage.

- Un large temps de maintien de frittage.

- Un grand teneur du dopant.

La phase hexagonale fait disparaître les propriétés ferroélectriques de la céramique, et apparaitre des propriétés magnétiques.

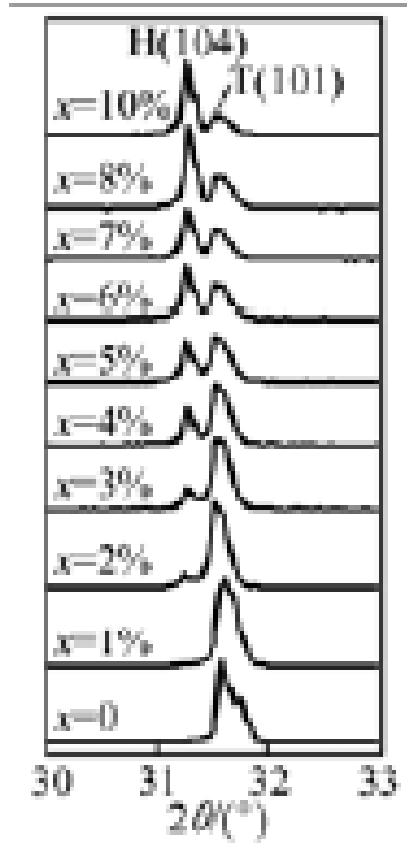


Figure. II-3 : Partie du spectre DRX de la céramique $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ diffracté entre 31 et 33° pour différentes valeurs de x .

W. Bak et al[52], ont étudié l'effet d'addition des ions de valence variable sur Les propriétés diélectriques des céramiques à base de $BaTiO_3$, les résultats obtenus par ces auteurs montrent que Les propriétés diélectriques de la céramique $BaTiO_3$, $BaTiO_3 + 0,1\% \text{ mol } Fe_2O_3$ et $BaTiO_3 + 1\% \text{ mol } Fe_2O_3$ ont été étudiées. Les mesures diélectriques ont été effectuées dans un intervalle de température entre 130 K et 500 K, et de la fréquence entre 0,1 Hz à 10 MHz. Les transitions de phase ont été également déterminées par une analyse thermique dans une large gamme de températures. Les techniques d'analyse thermique et de caractérisation électrique montrent que la température de transition de phase décroît avec l'accroissement du teneur en Fe_2O_3 . Les décroissances des températures de transition de phase observées sont attribuées à la substitution des ions multivalence dans la maille perovskite.

II-2 : ion du lithium Li^+ :

Qiwei Lou et al[53]. Ont étudiées les propriétés ferroélectriques des céramiques $BaTiO_3$ dopées au Li , ils ont préparé 3 types de céramiques $BaTiO_3$ dopées au Li^+ par la méthode de réaction à l'état solide: (i) $(Ba_{1-x}Li_x)TiO_{3-x/2}$, (ii) $Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x/2}$, et (iii) un mélange de

$x/2 Li_2CO_3 + BaTiO_3$, pour lequel ils ont étudié le site stable occupé par le Li^+ . La densité de toutes les céramiques préparées est supérieure à 95%. Les résultats obtenus par ces autours montrent que la structure du réseau, la taille des grains et les propriétés électriques des céramiques $BaTiO_3$ dopées au Li^+ dépendent du site occupé par le Li^+ . Selon l'augmentation de la teneur en Li , le volume cellulaire de $Ba_{1-x}Li_xTiO_{3-x/2}$ diminue, mais celui de $BaTi_{1-x}Li_xO_{3-3x/2}$ augmente. Celui de $x/2 Li_2CO_3 + BaTiO_3$ diminue pour le faible teneur de Li , mais augmente avec la forte teneur de Li . Toutes les céramiques dopées au Li^+ présentent des doubles boucles d'hystérésis anti-ferroélectriques. La forme des boucles et les propriétés diélectriques dépendent également du site occupé par le Li . Ils suggèrent que le rôle du lacune d'oxygène accompagnée le dopage au Li est important. En comparaison avec les résultats de la céramiques du type 3, ils ont conclu que pour les céramiques $x/2 Li_2CO_3 + BaTiO_3$, le Li^+ préfère de substituer favorablement Ba^{2+} au site A par les faibles teneurs de Li , mais son emplacement change en site Ti^{4+} pour les grands teneurs de Li .

J. M. Haussonne et al[54].ont étudié la structure perovskite de titanate de baryum fritté avec du fluorure de lithium, les résultats obtenus par ces autours montrent que Le frittage du titanate de baryum avec respectivement 1 et 2% mol LiF pour deux stœchiométries, $Ti / Ba = 1$ et 0,975, a été étudié en utilisant deux poudres calcinées. L'un était du titanate de baryum pur, l'autre contenait $BaTiO_3$ plus $BaCO_3$ et TiO_2 qui ne réagissaient pas lors du frittage. Le temps de frittage, phases intermédiaires, apparition d'une phase liquide puis disparu, dépend directement de la poudre calcinée utilisée, de la quantité de LiF et du temps de frittage. De la même manière, la structure perovskite obtenue varie pendant le frittage de la phase quadratique à la phase cubique, puis à une phase quadratique, alors que la plupart des Li et F disparaissent de la céramique avec deux mécanismes différents.

II-3: ion d'erbium Er^{3+} :

Maria Teresa Buscaglia et al[55].ont investigué l'incorporation de Er^{3+} dans $BaTiO_3$, ils ont préparé des mélanges du céramique $BaTiO_3 + x\%mol Er^{3+}$ avec $x = 0,25, 0,5, 1, 2, 8$ et 10% mol de dopant, après frittage à 1350-1550 ° C dans l'air. Pour les concentrations $Er^{3+} \leq 1 mol\%$, les céramiques obtenus son denses et à gros grains ayant une résistivité de $(102 - 103 \Omega.cm)$ à température ambiante. Les propriétés observées sont indépendantes du rapport stœchiométrique. Pour discuter leurs résultats, ils ont proposée La substitution simultanée de Er^{3+} aux deux sites cationiques, avec une préférence du site Ba^{2+} . par contre, les propriétés des céramiques contenant un grand teneur en Er^{3+} dépend de la stœchiométrie. Lorsque $Ba / Ti < 1$, les propriétés électriques changent légèrement de semi-conducteur à isolant lorsque la concentration en Er augmente de 2 à 8% mol. Les céramiques ont une structure pérovskite tétragonale, avec phase secondaire de pyrochlore $Er_2Ti_2O_7$. Lorsque $Ba / Ti > 1$, les céramiques sont isolantes, à grain

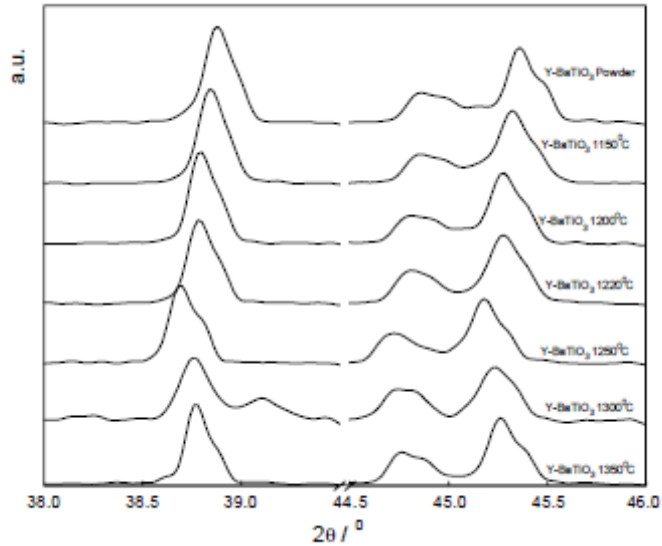


Figure. II-4 : Partie du spectre DRX de la céramique BaTiO₃+25% mol Y₂O₃ diffracté entre 38 et 46° pour différents températures de frittages.

fin et monophasées. Dans ce cas, l'ion Er^{3+} se substitue au site Ti , avec une compensation des lacunes d'oxygène. L'incorporation s'accompagne d'une réduction significative de la tétragonalité et de l'expansion de la cellule unitaire. Les résultats obtenus montrent que la substitution de Er^{3+} au site Ba pour les faibles teneurs en Er ($<1\%$ mol) est préférée. Tandis que pour les grands teneurs en Er ($<10\%$ mol) préfère la substitution au site Ti . Cependant, l'incorporation de Er^{3+} et les propriétés résultantes sont également dépendent des conditions de frittage.

II-4: ion d'yttrium Y^{3+} :

Jianquan Qi et al [56], ont étudié le comportement de la céramique $BaTiO_3$ dopé par l'yttrium à différentes températures de frittage, pour cela ils ont préparé des mélanges à partir de $BaTiO_3$ commercial ($>99.99\%$) et Y_2O_3 ($>99.99\%$) selon la formule $BaTiO_3 + 0.25Y_2O_3$, après broyage et séchage, les mélanges ont été calcinés à $1150^\circ C$ pendant 2 heures, puis ils ont préparé des pastilles de 10mm de diamètre et 2mm d'épaisseur et les frittées dans le range de température de $1150^\circ C$ à $1300^\circ C$ pendant 1 heure. Ils ont obtenus des céramiques denses frittées à des températures supérieures à $1250^\circ C$, qui deviennent semi-conducteurs lorsque la température de frittage est proche de $1250^\circ C$. Les échantillons frittés à basse température possèdent des rétrécissements dans le volume de la maille. Les paramètres de réseau prennent des valeurs maximales à $1250^\circ C$. L'analyse structurale à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD) (Fig. II.4) montre que : pour les échantillons frittés à basse température, les pics de diffraction se déplacent vers les petits angles de diffraction, ce qui met en évidence que l'ion d'yttrium Y^{3+} avec un rayon ionique $r_{Y^{3+}} = 1.34\text{\AA}$ [49] a tendance de substituer l'ion Ti^{4+} et de favoriser la croissance des grains (Fig. II.5.a. b). Alors que pour les échantillons frittés à des températures relativement élevées, on remarque que les

pics de diffractions se déplace vers les grandes angles de diffractions, ce qui montre que l'ion d'yttrium Y^{3+} préfère de substituer l'ion Ba^{2+} , en remarque aussi que l'échantillon devient semi-conducteur et Y^{3+} agit comme un ion donneur.

La croissance des grains peut être baissée par l'incorporation des ions donneurs Y^{3+} dans la maille perovskite (Fig. II.5.c. d).

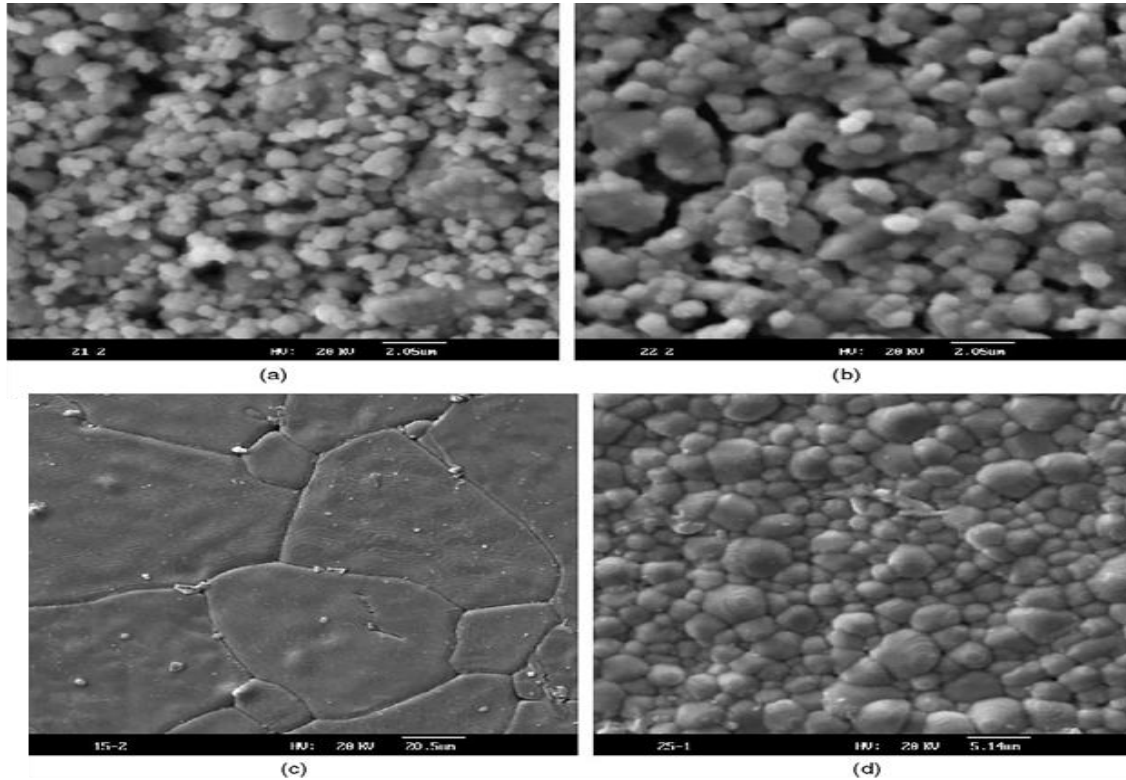


Figure. II. 5. La microstructure des échantillons frittés à différentes températures:

- a) BaTiO₃ non dopé fritté à 1150 ° C.
- (b) BaTiO₃ +25% Y₂O₃ fritté à 1150 ° C;
- c) BaTiO₃ non dopé fritté à 1350 °C.
- d) BaTiO₃ +25% Y₂O₃ fritté à 1350 ° C

III-4: ion du niobium Nb^{5+} :

Yeon Jung Kima et al [57], ont étudié les effets de l'addition de Nb^{5+} sur la microstructure et les propriétés diélectriques de la céramique $BaTiO_3$, ils ont préparé la céramique $BTNb$ à partir du poudre de BaO , TiO_2 et Nb_2O_5 avec un teneur molaire de niobium de 0.5% et 1.0% mol respectivement.

Les résultats obtenus par analyse structurale à l'aide la diffraction du rayon X (XRD) (Fig. II.6), met en évidence la formation de la structure perovskite pour les deux teneurs de Nb, l'élargissement de la partie du spectre diffractant entre 43° et 48° pour les deux additions du Nb montre respectivement la présence de la seule phase tétragonale pour l'addition de 0.5% mole de Nb_2O_5 , et la phase cubique pour 1.0% mole de Nb_2O_5 .

Les résultats de l'analyse diélectrique obtenus par ces auteurs montrent une dépendance entre la constante diélectrique et l'angle de perte respectivement avec la fréquence qui illustre une décroissance monotone des deux grandeurs mesurés en fonction de la fréquence. De l'autre coté, l'étude de l'évolution de la Constante diélectrique en fonction de la température de l'ambiante à 200°C(Fig. II.7), par ces auteurs montrent que la constante diélectrique croit avec l'augmentation du teneur de niobium, il varie de ~ 2500 pour x = 0.5% 0 à

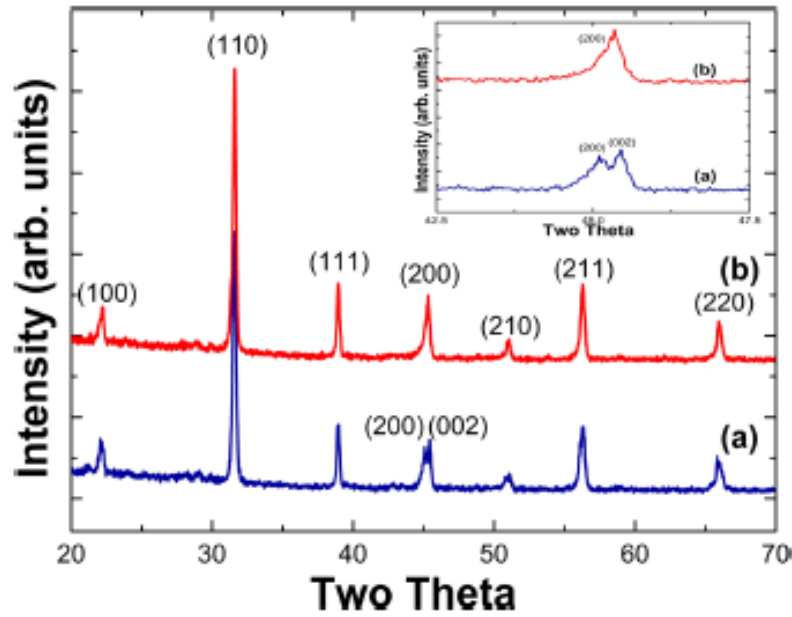


Figure. II.6 : spectre de diffraction du rayon X (XRD) de la céramique BaTiO₃ dopé en Nb. (a)- 0.5% mol Nb (b) – 1.0% mol Nb

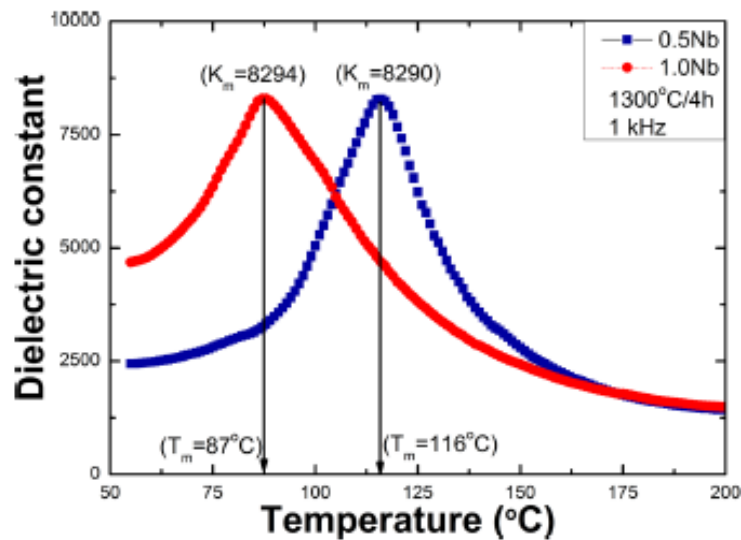
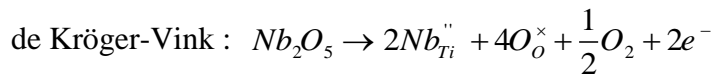


Figure. II.7 : variation de la constante diélectrique en fonction de la température de la céramique BaTiO₃ + x % mol Nb₂O₅

température ambiante à ~ 5000 pour x = 1% mol Nb₂O₅, en même temps les pics de Curie correspondent à la transition de phase ferro-paraélectrique déplacent vers les basses températures par rapport à celle de BT pure.

Les courbes obtenus par application des lois de Curie-Weiss et Curie –Weiss modifié respectivement, montre un ferroélectrique linéaire au dessus du point de Curie avec une transition de phase ferro-paraélectrique du 1^{er} ordre pour les deux teneurs de Nb, alors que la loi modifié illustre un phénomène de relaxation partielle au dessus du point de curie pour les deux teneurs de niobium. Les auteurs ont attribuées les résultats obtenus à la substitution de l'ion de Ti⁴⁺ par l'ion du Nb⁵⁺ avec un rayon ionique $r_{Nb^{5+}} = 0,69 \text{ \AA}$ [49] dans la maille perovskite, ce comportement est illustré par l'équation suivante dans la notation



avec l'ion Nb⁵⁺ acte comme un ion donneur.

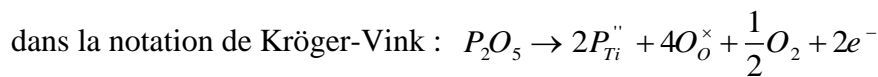
II-5: ion du phosphore P⁵⁺ :

A.C. Caballero et al[58], ont étudiés les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO₃ dopé au phosphore, pour cela ils ont préparé titanate de baryum BaTiO₃ par réaction à l'état solide à partir de TiO₂ et BaCO₃ de hautes puretés en présence d'une faible teneur de P₂O₅.

Les résultats obtenus par ces autours, montre que

Le cation du phosphore P⁵⁺ retarde la formation de BaTiO₃ au cours de la première étape de la réaction et favorise la formation de la phase intermédiaire Ba₂TiO₄. En conséquence, la réaction n'est accomplie qu'au bout de 1150 °C.

Ils ont mettent en évidence, l'existence de deux mécanismes de frittage; frittage à basse température ~ 1100°C qui conduit à la formation de la phase secondaire, frittage à haute température comprise entre 1325 et 1350°C, qui conduit à la substitution d'ion de titane Ti⁴⁺ par l'ion du phosphore P⁵⁺. par conséquent, ils ont obtenus des très hautes valeurs de la permittivité relative, augmentation de la résistivité totale de la céramique. Les autours ont attribués ces résultats à la présence de l'ion du phosphore qui acte comme un ion donneur, ce comportement est illustré par l'équation suivante



II-6: ion du calcium Ca²⁺ :

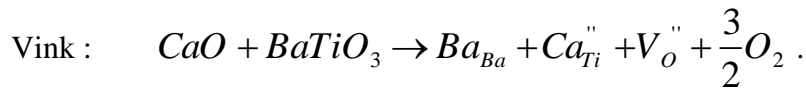
Soniaa et al[59], ont étudiés les propriétés structurelles, diélectriques des céramiques BaTiO₃ dopées au calcium frittés par les microonde, pour cela ils ont préparé une séries des céramique complexes de structure perovskite de formule général Ba_(1-x)Ca_xTiO₃ avec x prend les valeurs 0.02, 0.04, 0.06 et 0.08 à partir de BaCO₃, TiO₂, et CaCO₃ de hautes puretés. L'analyse par DRX montre la formation de la structure perovskite avec la phase tétragonale pour toutes les valeurs de x, alors que les pics se déplacent vert les grandes angles de diffraction ce qui mettent en évidence la

substitution des ions de baryum Ba²⁺ par les ions de calcium Ca²⁺ avec un rayon ionique plus grand, aussi ils ont obtenus un décroissance dans la tétragonalité c/a accompagne un croissance dans le teneurs du substituant.

Les résultats obtenus par ces auteurs montre que le frittage par microondes diminué le temps de frittage et la température de curie avec l'augmentation du teneur du calcium, mais elle garde des grands valeurs de la permittivité relative.

L'application de la loi de Curie-Weiss modifie montre que les matériaux diélectrique obtenus sont des diélectriques linéaire avec une relaxation partielle crois avec l'augmentation de x, atteint son maximum pour x = 0.04 puis diminue, les auteurs ont attribut cette variation à la substitution du Ca²⁺ dans le site B Ti⁴⁺.

Young Ho et al[60], ont étudiés Le calcium en tant qu'impureté accepteur dans le BaTiO₃ sur une range de pression partielle d'oxygène de 10⁻¹³ à 105 Pa et une range de température de 800 à 1000 ° C, les résultats obtenus par ces auteurs montrent que la conductivité électrique à l'équilibre de BaTiO₃ dopé au calcium dépend du teneur substituant de CaO, la conductivité à l'équilibre montre le comportement d'un dopage par un accepteur. Ceci est en accord avec le remplacement d'une petite quantité de Ti par Ca²⁺ sur les B-sites octaédriques de BaTiO₃, où il agit en tant que centre accepteur Ca_{Ti}. ce comportement est traduit par l'équation suivante dans la notation de Kröger-



II-7: ion du Lanthane La³⁺ :

B. Wodecha-Dus et al[61], ont étudiés les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO₃ + X % mol La₂O₃, avec X prend les valeurs 0,1 et 0,3% respectivement, pour cela ils ont préparé un mélange Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ avec x prend les valeurs 0,001 et 0,003 respectivement par réaction à l'état solide entre BaCO₃, TiO₂ et l'oxyde du lanthane La₂O₃ de hautes puretés, les pastille préparé sous une pression de 300MPa sont frittés sous air à 1250,1300 et 1350°C respectivement avec un vitesse de chauffage de 5°C/min.

Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que les céramiques obtenus possèdent une structure perovskite de phase tétragonale, l'augmentation du teneur de lanthane provoque un déplacement des pics de diffractions vers les petites angles ce qui met en évidence la substitution du l'ion du lanthane La³⁺ au site B Ti⁴⁺ accompagné par une augmentation du volume de la cellule élémentaire. Concernant les propriétés diélectriques, les résultats obtenus (fig. II .8) illustre un décroissement pour x = 0,001 puis un croisement pour x = 0,003 par rapport à celle de la céramique BaTiO₃ pur, avec un déplacement des pics de curie vers les basse températures.

Les auteurs ont attribut le déplacement des pics de Curie vers les basses températures à la substitution du titane dans le site B par l'ion du lanthane La³⁺.

L'application de la loi de Curie-Weiss (représentation de 1 / ε_r en fonction de la température), (Figure II.9) montre une dépendance linéaire au dessus de la température de Curie ce qui correspond a un diélectrique linéaire avec une transition de phase ferro-para du 1^{er} ordre.

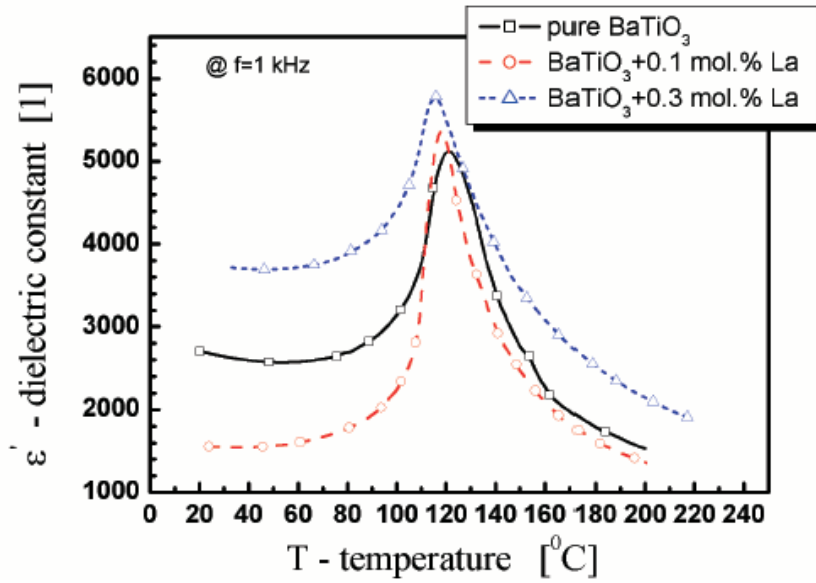


Fig. II.8 : variation du partie real de la constante diélectrique en fonction de la température pour la céramique $BaTiO_3 + x \text{ \% mol } La_2O_3$.

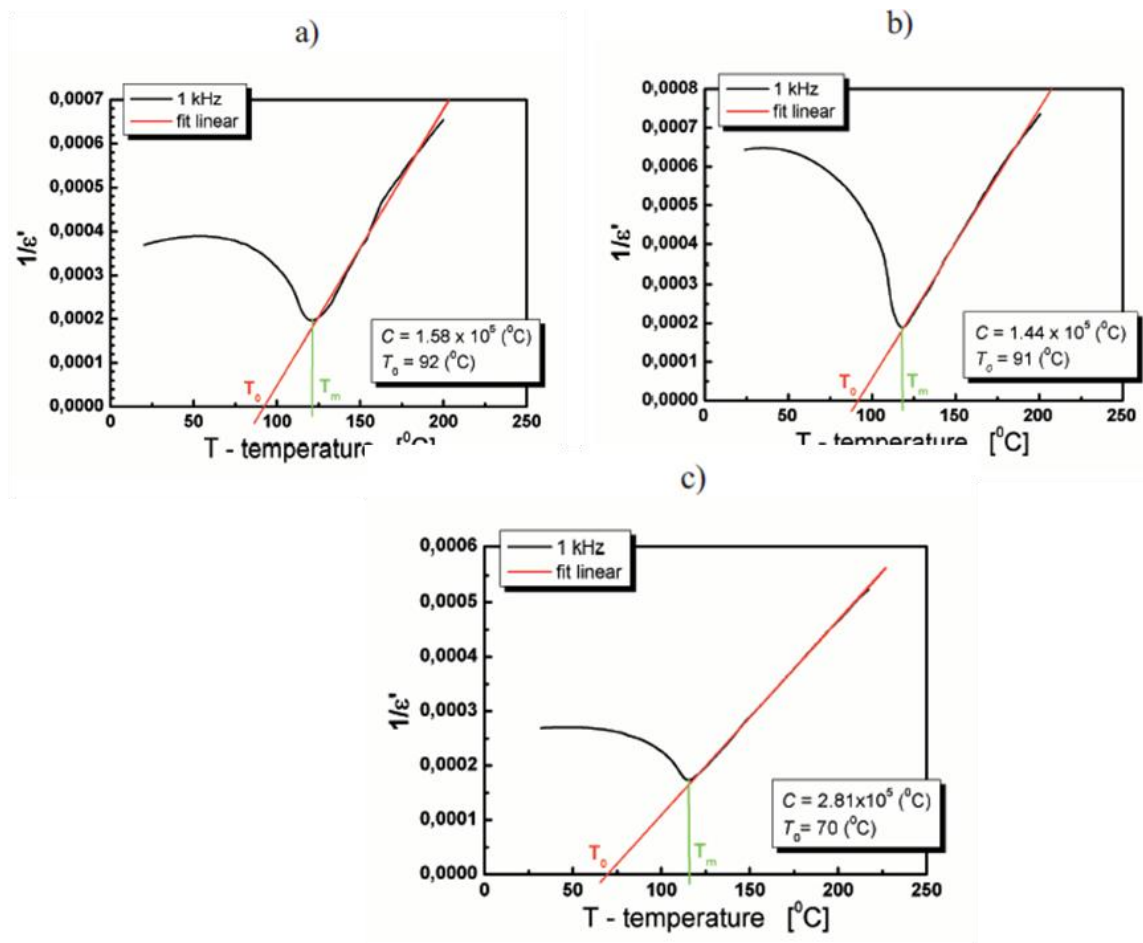
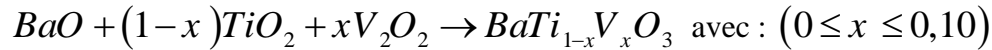


Fig. II.9 : variation de l'inverse de la partie real de la constante diélectrique en fonction de la température à 1KHz pour la céramique $BaTiO_3 + X \text{ \% mol } La_2O_3$, avec :

(a) $x = 0$, (b) $x = 0,001$, (c) $x = 0,003$.

II-8 Effets l'ion de vanadium V^{5+} sur les propriétés structurales et diélectriques de $BaTiO_3$:

Piotr Dulian et al [62] ont étudiés l'effet de l'ion de vanadium V^{5+} sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique $BaTiO_3$, pour cela, ils ont utilisés les oxydes BaO , TiO_2 et V_2O_5 de hautes puretés, puis ils ont préparés des mélanges selon les conditions stœchiométriques donnés par l'équation suivantes :



Les mélanges ont été broyées avec des méthodes mécano-chimiques de haute énergie, en parallèle ils ont préparé un échantillon témoin de $BaTiO_3$ selon la méthode classique de réaction à l'état solide à haute température.

Les résultats obtenus par ces autours, montrent que la limite de solubilité du vanadium dans le titanate de baryum dépend de la méthode de préparation de la solution solide $BaTi_{1-x}V_xO_3$, pour la méthode mécano-chimique la limite du solubilité est obtenus pour $x = 0,05 mol$.

La caractérisation structurale à l'aide la diffraction du rayon X (DRX) Figure. II.10, révèle la formation de la solution solide $BaTi_{1-x}V_xO_3$ pour $x < 0,05$, pour $x = 0,05$, la DRX révèle la formation de la phase secondaire $Ba_3(VO_4)_2$ en plus du $BaTi_{1-x}V_xO_3$. Ils ont comparés les résultats obtenus à celle de l'échantillon témoin, les résultats montrent que les intensités arbitraires des pics sont moins intenses et plus larges, cela montre que la tailles des grains sont fines.

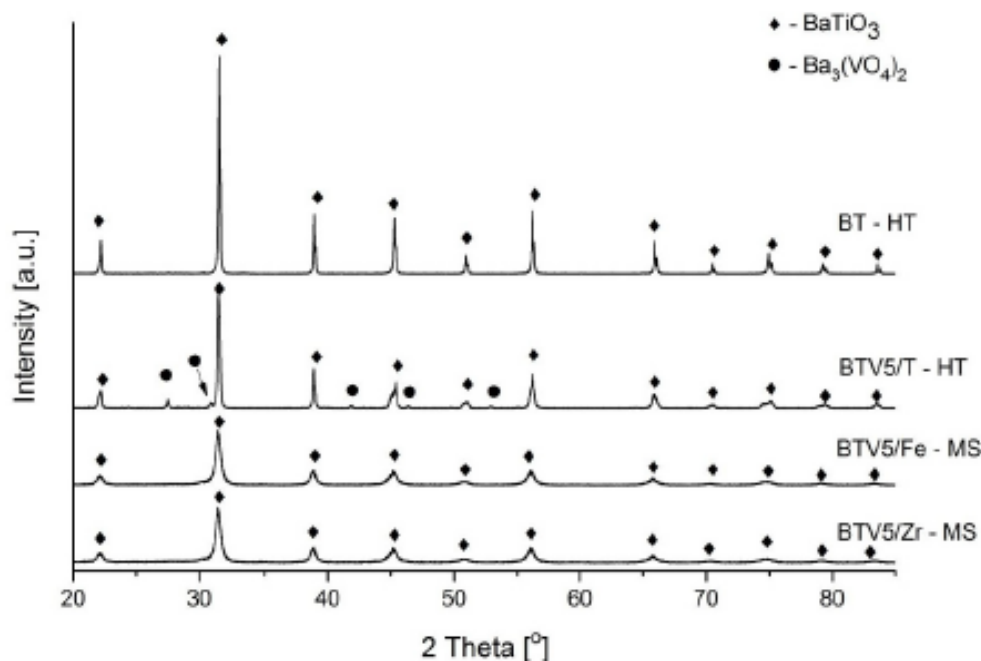


Fig. II.10 : Spectre de diffraction du rayons X de la céramique $BaTi_{1-x}V_xO_3$ pour $x = 0,05$ préparé par la méthode mécano-chimique.

L'observation à l'aide du microscope électronique *MEB* montre que la taille du grain pour les céramiques préparées selon la méthode mécano-chimique est plus petite que celles préparés par la méthode classique Figure. II.11.

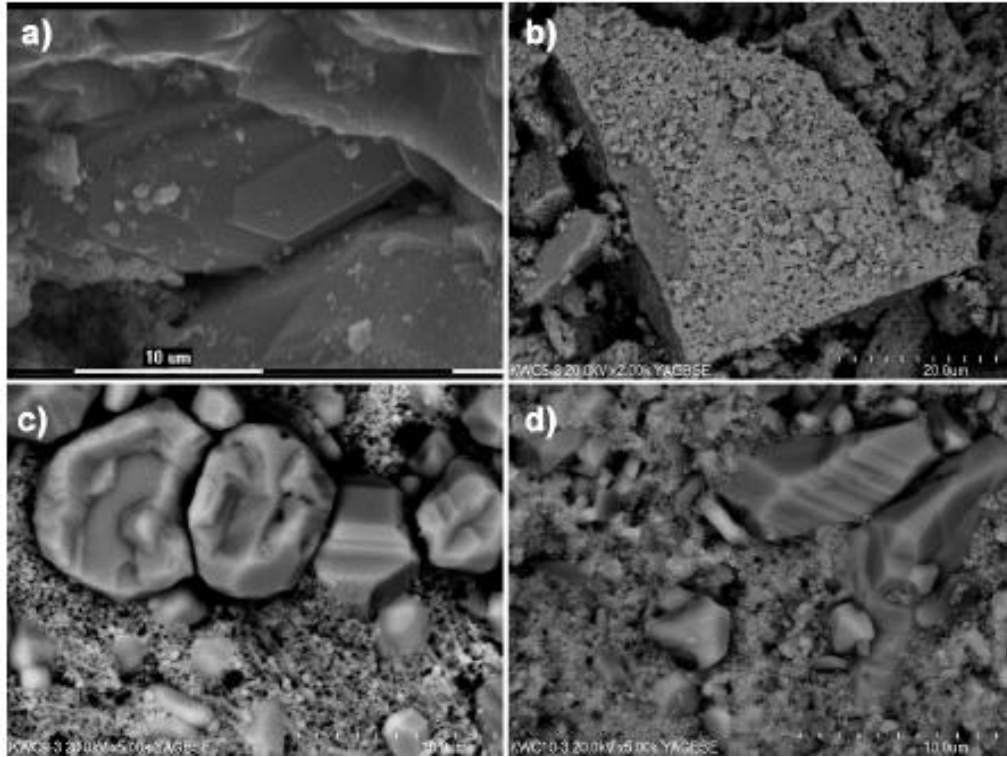


Fig. II.11 : Micrographies MEB d'échantillons de céramique obtenus par la méthode à haute température: $BaTiO_3$ pur (BT), (b) $BaTi_{0.95}V_{0.05}O_3$ (BTV5 / T) et les échantillons obtenus par méthode mécano-chimique: (c) (BTV5 / Zr), (d) (BTV5 / Fe).

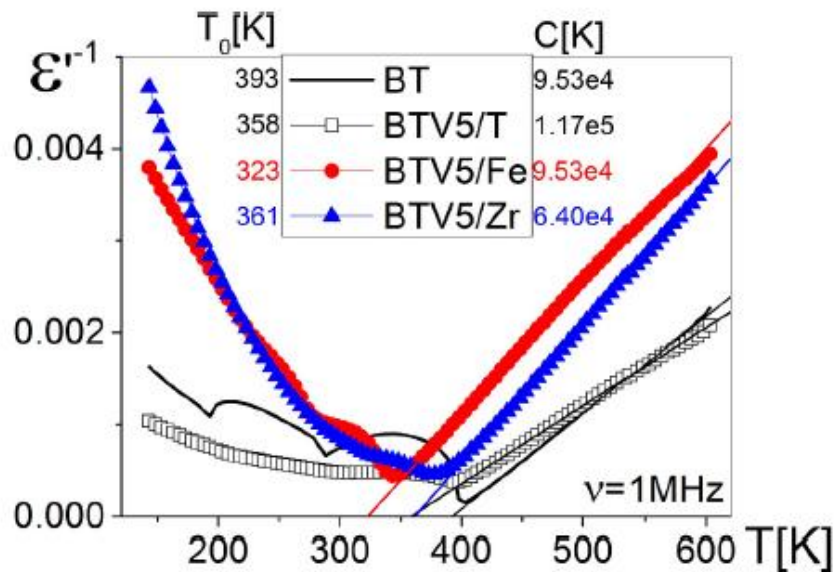


Fig. II.12 : plot de l'inverse de la partie réelle de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de température à 1Kz pour BTV5 / T, BTV5 / Fe, BTV5 / Zr et des échantillons BT.

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques élaborées par la méthode mécano-chimique à l'aide la loi de Curie-Weiss, le plot de l'inverse de la partie réel de la permittivité relative révèle le caractère ferroélectrique classique possède une transition ferro-paraélectrique du 1^{er} ordre. Alors que la loi de Curie- Weiss modifié représente la variation de $(\ln(1/\epsilon_r) - \ln(1/\epsilon_m))$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ montre une dépendance linéaire, la pente du droit donne la valeur de γ qui varie en fonction du teneur de vanadium ainsi qu'en fonction de la méthode d'élaboration, passe par son maximum pour $x = 0,05$ et pour l'élaboration par la méthode mécano-chimique. Ce résultat révèle que la céramique possède une relaxation partielle qui dépend du teneur de vanadium.

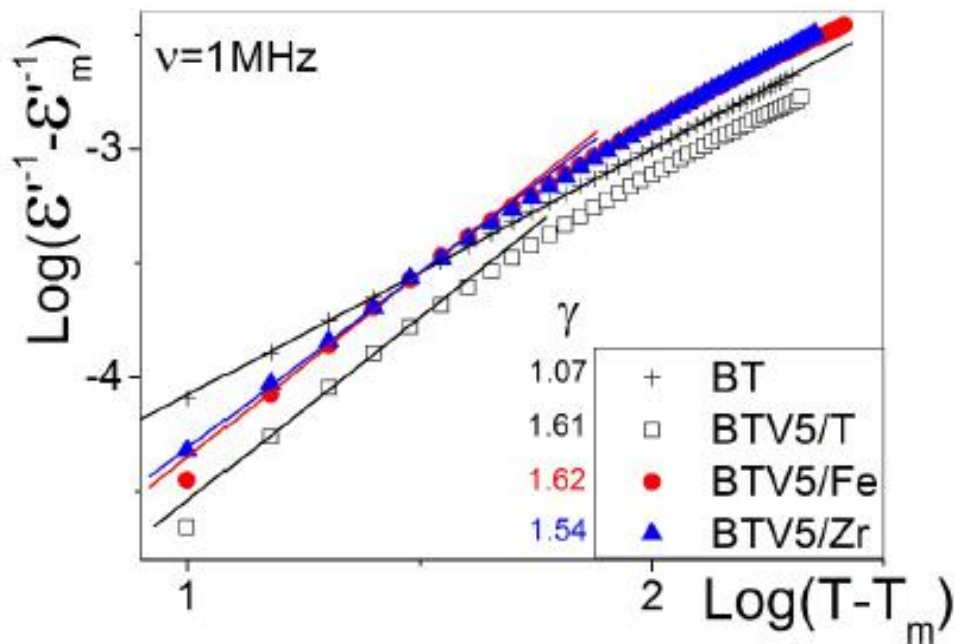
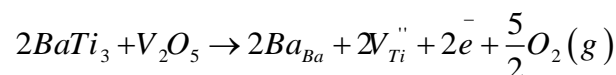


Fig. II-13 : variation de l'inverse de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz pour $BaTiO_3$ et $BaTi_{0,95}V_{0,05}O_3$ pour les différentes méthodes d'élaboration.

Les auteurs ont attribué ces résultats à la substitution du Ti^{4+} par l'ion du V^{5+} avec un rayon ionique $R(V^{5+}) = 0,059nm$, selon l'équation suivant dans la notation de Kröger – Vink :



L'étude de la variation de $\ln(\sigma)$ en fonction $\frac{10^3}{T}(K^{-1})$ (figure II. 14) montre le caractère semi conducteur de la céramique $BaTi_{0,95}V_{0,05}O_3$ ou l'ion du vanadium V^{5+} agit comme ion donneur, avec une énergie d'activation (gap d'énergie) $E_g = 1eV$.

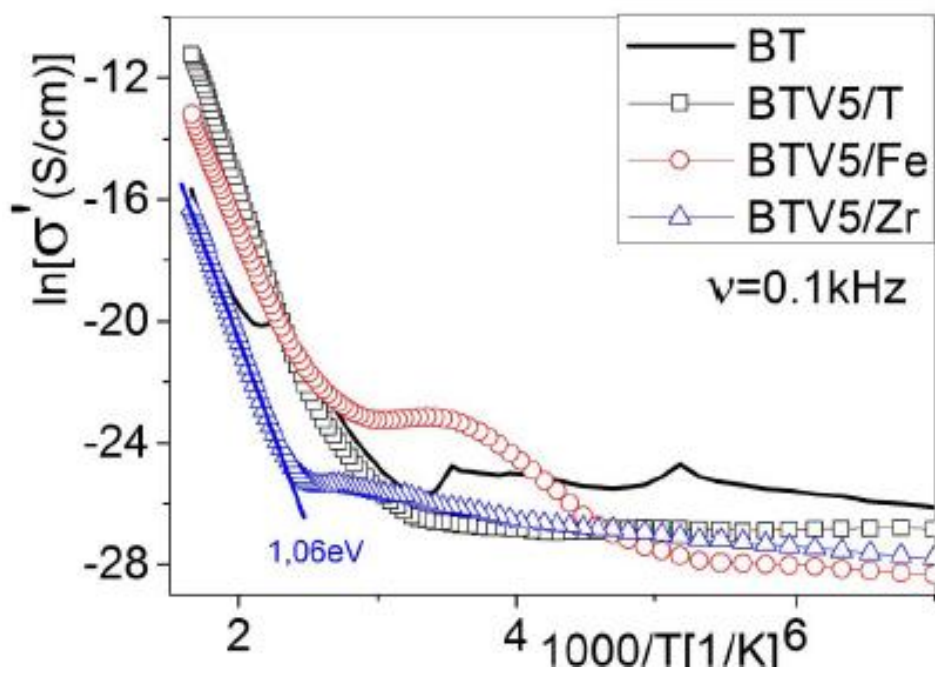


Fig. II-14 : variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $10^{3+}/T$ a 1 KHz pour BaTiO_3 et $\text{BaTi}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ pour les différentes méthodes d'élaboration



Chapitre III

Protocoles expérimentaux

Méthodes expérimentaux

III-1 Matières premières :

III-1-1 Caractéristiques physiques de matières premières utilisées :

Les matières premières utilisées dans notre investigation pour la préparation de la céramique BaTiO_3 par la méthode de réaction à l'état solide sont : le carbonate de baryum (BaCO_3) et l'oxyde de titane (TiO_2) phase anatase, ces matières premières ont les caractéristiques résumées dans le tableau ci-dessous :

Matières premières	BaCO_3	TiO_2 (anatase)
Masse molaire (g/mol)	197,35	79,90
Masse volumique (g/cm^3)	4,43	4,05
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1923	1850
pureté	> 99%	> 99%

III-1-2 préparation de TiO_2 phase rutile :

L'oxyde de titane (TiO_2) phase rutile est préparé localement dans notre laboratoire par chauffage du TiO_2 phase anatase dans un creuset en alumine à 1050°C pendant 4 heures (Fig.III-1)

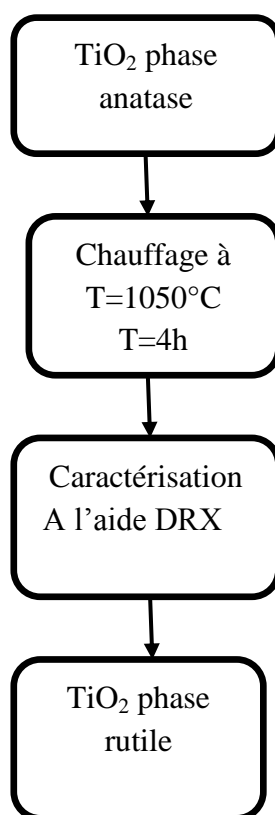


Figure.III-1 : Porcidé de préparation du TiO_2 phase rutile

III-1-3 Additions :

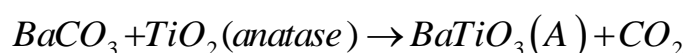
Dans le but d'améliorer les propriétés diélectriques de la céramique BaTiO₃ (BT), on utilise l'oxyde de fer dont les caractéristiques suivants :

Masse molaire (g/mol)	159,86
Masse volumique (g/cm ³)	5,24
Température de fusion (°C)	1650
pureté	≥ 98%

III-2 préparation de la céramique BaTiO₃ :

III-2-1 préparation de la céramique BaTiO₃ du type anatase (BT(A)) :

La céramique BaTiO₃ du type BT(A) est préparée par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) selon la réaction chimique suivante :



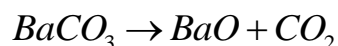
D'après cette équation, pour préparer une mole de BT(A), il faut partir d'un mélange d'une mole de BaCO₃ et une mole de TiO₂ phase anatase.

Le pesage a été fait à l'aide d'une balance électronique du type KERN, de sensibilité 10⁻⁴ g .

Le broyage du mélange a été effectué en milieu aqueux (méthanol) dans un mélangeur en agate pendant 20 heures.

III-2-2 Analyse thermique différentielle (ATD) :

L'analyse thermique différentielle réalisée pour le mélange $BaCO_3 + TiO_2(A)$ montre un pic endothermique à $T = 850^\circ C$ qui correspond probablement à la décomposition du $BaCO_3$ selon la réaction schématisée par l'équation suivante :



Ce pic nous aide dans le procédé de la calcination du mélange.

III-2-3 Calcination :

En se basant sur les résultats obtenus par analyse thermique différentielle qui ont montré un pic de décomposition de $BaCO_3$ à $850^\circ C$, nous avons procédé à une première calcination à $950^\circ C$ pour former le BaO .

La deuxième calcination a été effectuée à 1100°C pour former la phase BaTiO_3 . Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD) ont mis, ce pendant en évidence la formation de la phase minoritaire Ba_2TiO_4 en plus de la phase majoritaire BaTiO_3 . Afin d'éviter la formation de la phase minoritaire Ba_2TiO_4 , nous avons procédé à un deuxième broyage des mélanges en milieu humide (avec le méthanol) puis une troisième calcination.

Après ces différents traitements, l'analyse par (DRX) montre la formation de la seule phase BaTiO_3 . Le choix des conditions de travail pour l'élaboration de la phase BaTiO_3 s'établit donc selon le schéma suivant :

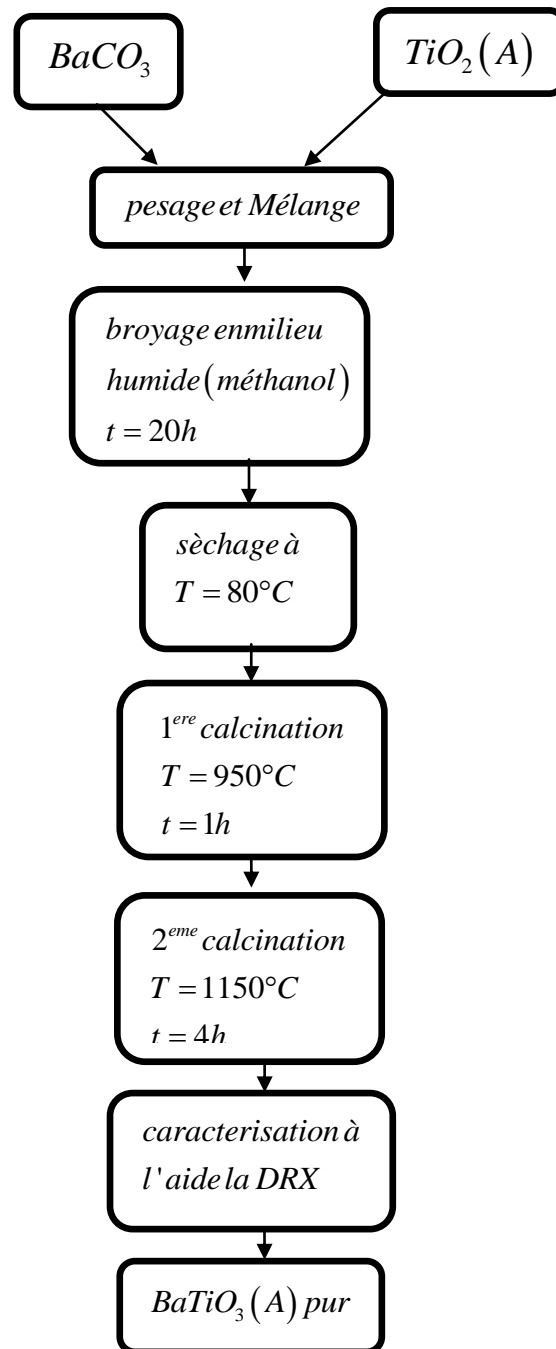


Figure. III-2: Procédé de préparation du $\text{BaTiO}_3(\text{A})$

III-2-4 préparation de la céramique $BaTiO_3$ phase rutile :

La céramique $BaTiO_3$ phase rutile $BT(R)$ est préparé selon le même procédé à partir de la poudre $TiO_2(R)$ phase rutile (Fig.III-4).

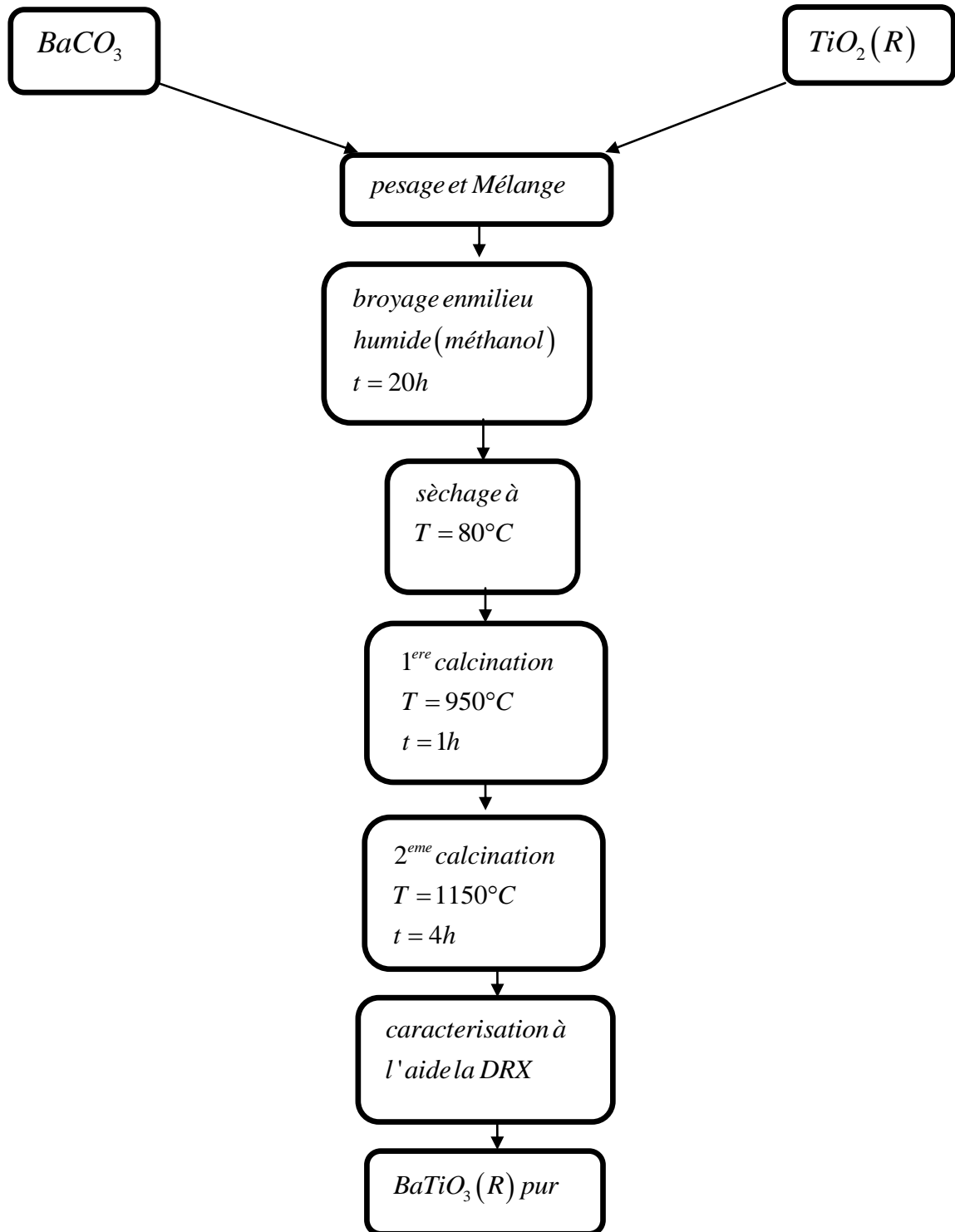


Figure. III-3 : Procédé de préparation du $BaTiO_3(R)$

III-3 préparation des mélanges $BaTiO_3 + X$ % mol Fe_2O_3 :

La préparation des mélanges $(1-x)$ % $BT(A ou R) + x$ % mol Fe_2O_3 (Fig.III-4) avec $x = 1, 2, 5$ et 7 a été effectué après pesage et mélange des poudres $BaTiO_3$ et Fe_2O_3 dans le mélangeur en agate après ajout au mélange du méthanol pendant 6 heures, la barbotine a été séché pendant un temps suffisant à $70^\circ C$.

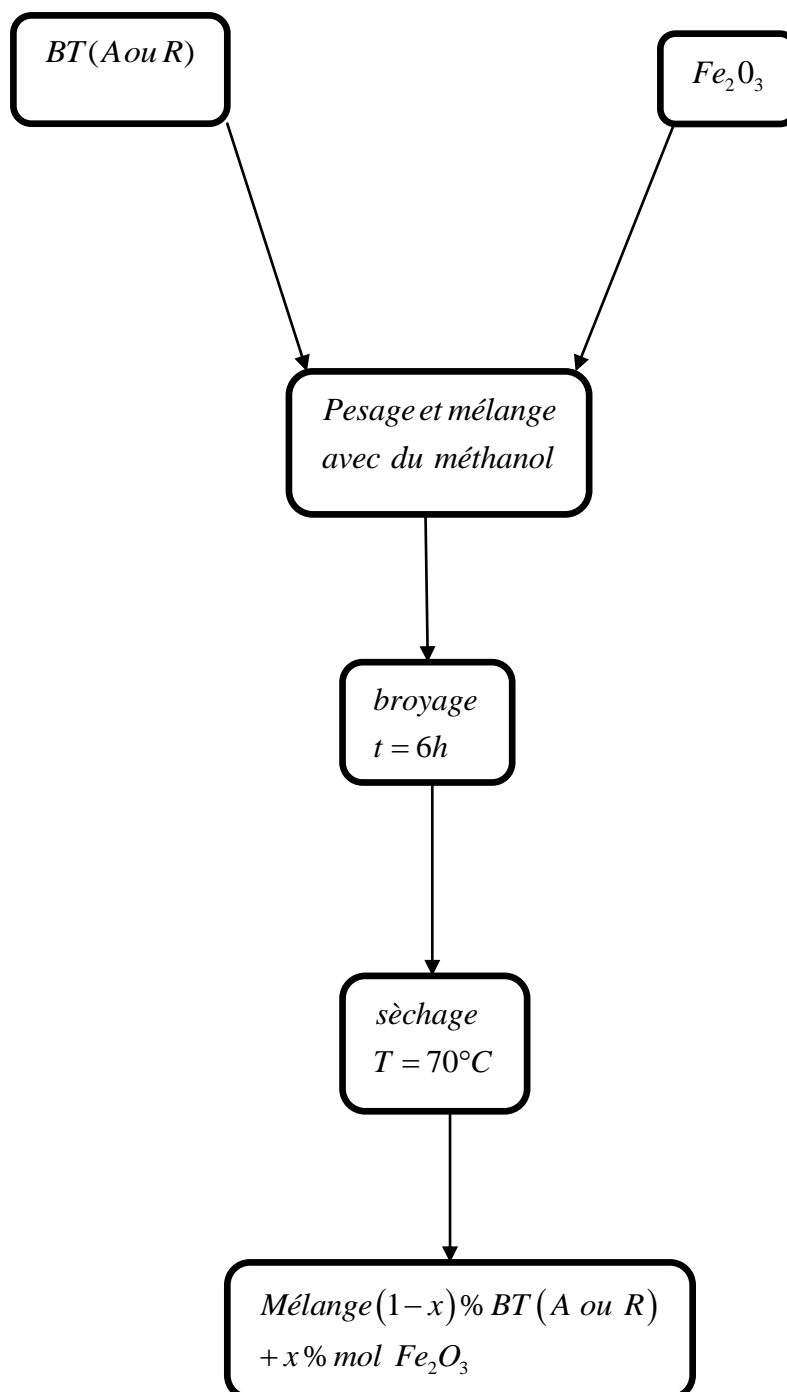


Figure.III-4 : Procédé de préparation des mélanges $(1-x)$ % $BaTiO_3(A ou R) + x$ % mol Fe_2O_3

III-4 préparation des pastilles :

Les pastilles sont préparées à l'aide d'une pastilleuse hydrostatique uniaxial sous forme cylindrique de diamètre de 13mm et d'épaisseur d'environ 2 mm.

Pendant la préparation des pastilles nous avons trouvé des difficultés à cause de l'apparition des fissures sur les pastilles, pour éviter ce problème nous avons utilisé un liant organique (blanc d'œuf).

III-5 le frittage :

Le frittage des pastilles a été effectué dans un four programmable du type Nabertherm en utilisant des supports en platine et en couvrant les pastilles avec des creusets en alumine.

Selon les méthodes expérimentaux publiées dans différents articles, différentes températures de frittage : 1300°C , 1350°C et 1400°C ont été choisis.

III-6 Mesure de la densité :

Pour mesurer la densité des frittés, nous avons mesuré la masse des frittés à l'aide de la balance du type KERN, puis on mesure le diamètre et l'épaisseur de la pastille à l'aide d'un Palmer, puis on calcul son volume par l'application de la relation : $V = \pi r^2 e$

Avec : r : rayon de la pastille

e : épaisseur du pastille.

Puis on calcul sa densité volumique : $\rho = \frac{m}{V} (g / cm^3)$

La densité relative : $d_r = \frac{\rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{theorique}}} \quad (III - 1)$

Sachant que : $\rho_{th}(BT_{pur}) = 6,03 (g / cm^3)$

$$\rho_{th}(\text{mélange}) = (1-x) \% \rho_{th}(BT_{pur}) + x \% \rho_{th}(\text{addition})$$

III-7 Préparation des pastilles pour l'étude structurale :

Les pastilles destinés à l'étude structurale (DRX , MEB) ont été polies sur deux faces à l'aide du papier abrasif de différents grades (500,800,1000) , puis ont subis une attaque thermique pendant 30 minutes a une température inférieure de 50°C à celle du frittage pour faire apparaitre les joints de grains.

III-8 Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques:

La préparation des pastilles pour les mesures diélectriques (la permittivité relative, angle de perte diélectrique, résistivité) a été réalisée après polissage et métallisation des deux faces à l'aide de la laque d'argent. Après métallisation les pastilles ont été séchées dans le four à 700°C pendant 30minutes.

III-9 Mesures des grandeurs diélectriques :

III-9-1 Mesure de la permittivité relative (ϵ_r) et de l'angle de perte ($tg(\delta)$) :

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un *RLC* mètre en fonction de la température en mesurant la capacité C du condensateur correspondant à la pastille.

Le constant diélectrique a été déterminé à l'aide de la relation :

$$C = \frac{\epsilon e}{s} \quad (III - 2)$$

S : air de l'armature du condensateur correspondant à la pastille.

e : épaisseur de la pastille.

La permittivité relative est calculée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (III - 3)$$

Avec : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} (F.m)$.

L'angle de perte diélectrique $tg(\delta)$ est donné directement par le *RLC* mètre.

III-9-2 Mesure de la résistivité électrique :

Pour mesurer la résistivité, on a utilisé le même dispositif précédent (Fig.III-6) .en appliquant une tension V de 100V généré par un générateur de tension, on mesure le courant I qui traverse la pastille, les valeurs de la résistance de la pastille est obtenus à partir de la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I} \quad (III - 4)$$

On calcule la résistivité à partir de la relation :

$$\rho = \frac{sR}{e} \quad (III - 5)$$

Avec :

S : surface de l'électrode (m^2) .

e : épaisseur du pastille (m) .

R : résistance (Ω) .



Figure. III-5 : Montage de mesure de la permittivité relative et l'angle perte diélectrique

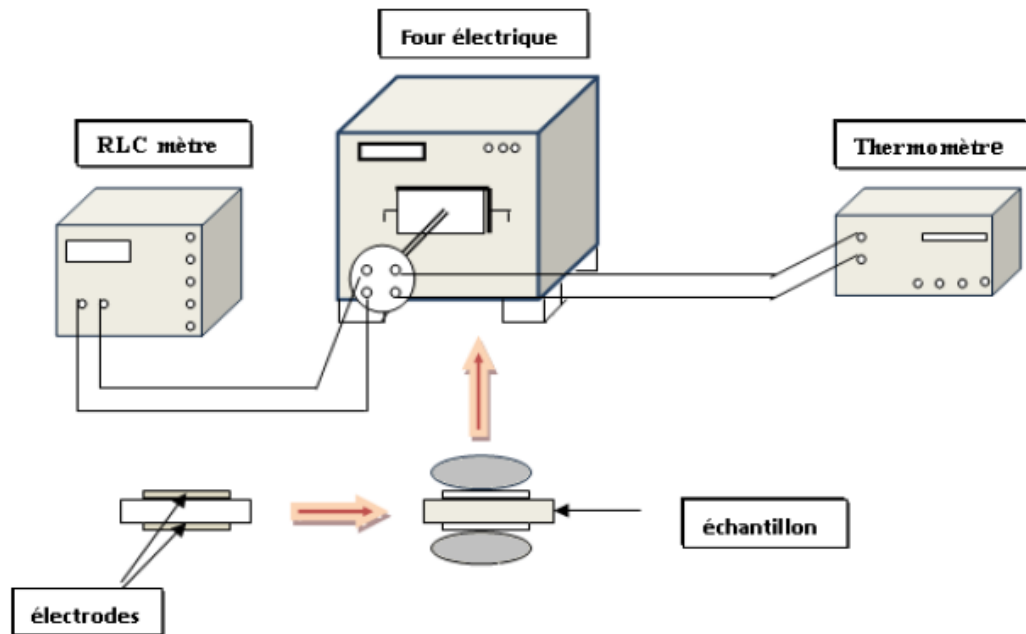


Figure III-6 : schéma du montage des mesures de la permittivité relative et l'angle perte diélectrique

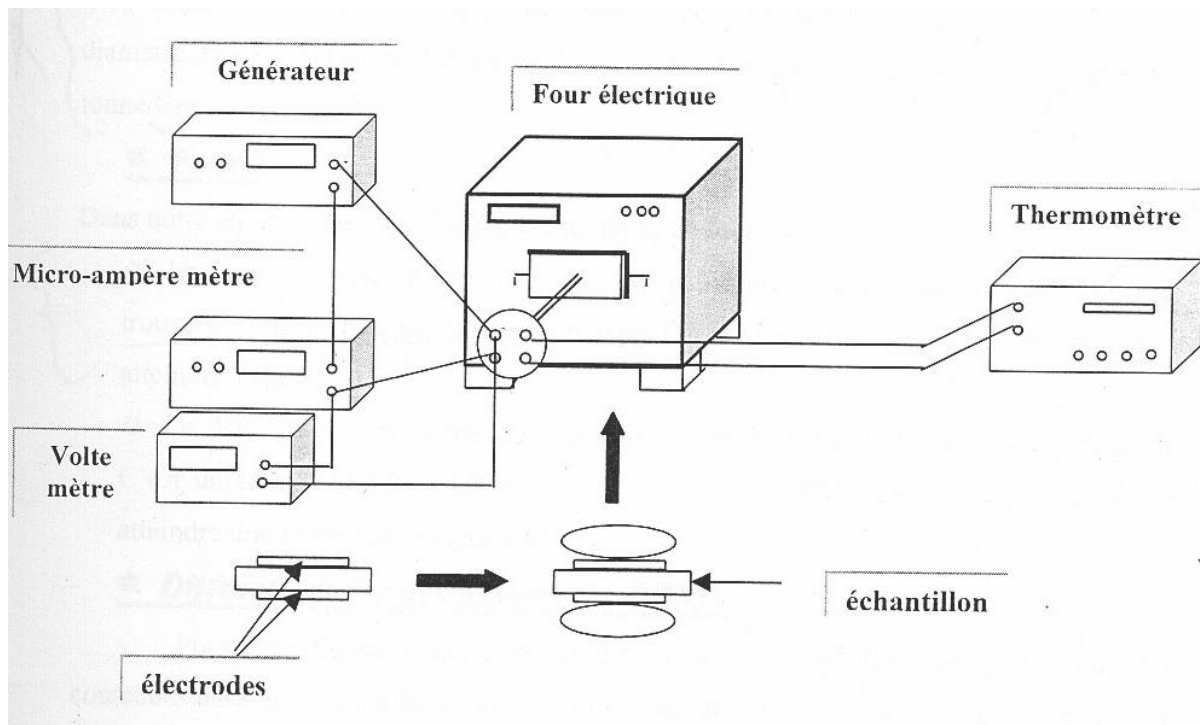


Figure III-7 : schéma du montage des mesures de la résistivité électrique.

III-10 Caractérisation par diffraction du rayon X (DRX) :

Pour identifier les différents phases formées dans les différents mélanges après frittage, nous avons utilisé un diffractomètre du type BERKER-SIEMENS on utilisant une anticathode en cuivre caractérisé par une longueur d'onde $\lambda_{k\alpha}(Cu) = 1,5418 \text{ \AA}$ sous une tension continue de $40kV$ et un courant de chauffage de $30mA$.

L'identification des phases a été faite par comparaison entre les spectres de diffractions obtenus à partir des différents échantillons et des spectres répertoriés en fichiers *ASTM* .

L'évolution de certaines phases a nécessité une amplification en angles et en intensités de certaine partie du spectre.



Chapitre IV

Résultats et Discussions des résultats

IV-1 Introduction :

L'oxyde de titane de base utilisé dans notre investigation est une poudre de laboratoire « FLUKA » caractérisé par une surface spécifique $s = 300\text{m}^2 / \text{g}$ et une perte pendant la calcination $\leq 10\%$.

La caractérisation à l'aide de la *DRX* confirme que la poudre utilisé est l'oxyde de titane de phase anatase figure (IV-1), les pics correspondant son assez larges ce qui signifie que les grains son très fins. Ce résultat est confirmé par le calcul de la taille moyenne des grains à l'aide de la relation Scherrer qui donne une taille moyenne de 150nm .

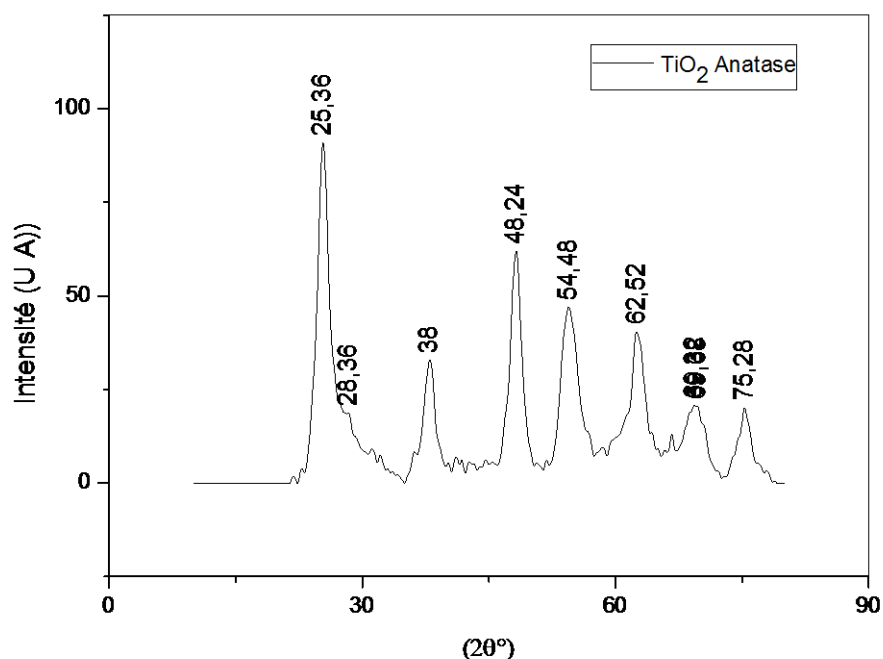


Figure. IV-1 : spectre de diffraction du rayon X (*DRX*) réalisé à partir de la poudre de l'oxyde de titane utilisé (phase anatase)

Alors que l'oxyde de titane phase rutile utilisé dans notre travail a été préparé localement par calcination de l'oxyde de titane phase anatase dans un four de type NABERTHERM à 1050°C durant 4 heures.

La caractérisation de la poudre obtenus à l'aide de la *DRX* confirme la formation de l'oxyde de titane phase rutile (Fig. IV-2).

La taille moyenne des grains calculés à l'aide de la relation de Scherrer est d'environ 430nm .

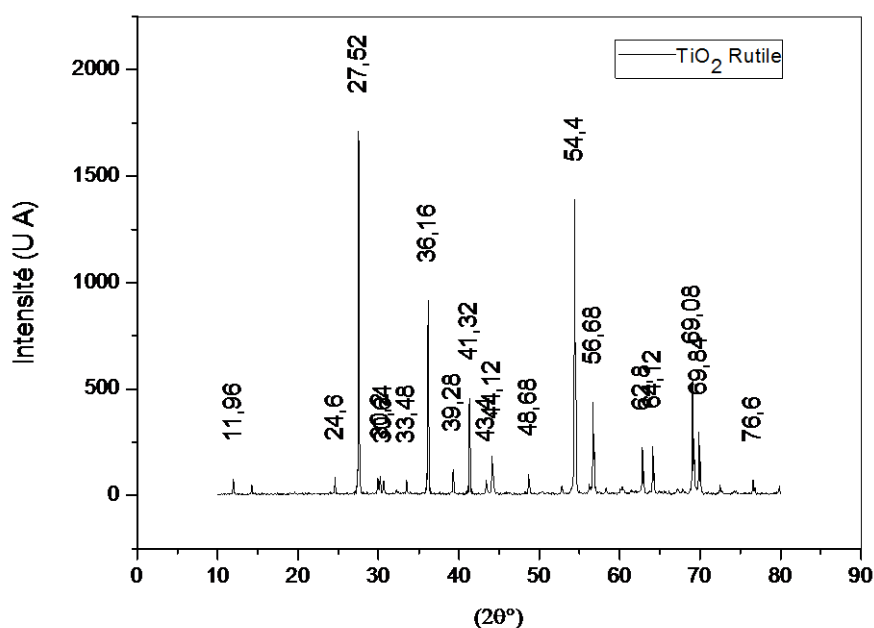


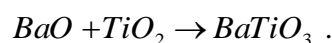
Figure. IV-2 : spectre de diffraction du rayon X (DRX) réalisé à partir de la poudre de l'oxyde de titane phase rutile

IV-2-1 Préparation de la céramique BaTiO₃ :

La céramique BT est préparé selon la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide du $BaCO_3$ et TiO_2 selon l'équation : $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$, conformément à cette équation une mole de $BaCO_3$ et une mole de TiO_2 ont été pesé et broyée pendant 24h dans un broyeur à bille d'alumines , la barbotine fut en suite séchée dans un four électrique à 80°C pendant un temps suffisant.

Pour étudier le processus de formation de BT, nous avons réalisé des cycles d'analyse thermique différentielle (ATD) , les mélanges ont été chauffé de l'ambiante jusqu'à 1200°C avec une vitesse de chauffage de 5°C / min .

Les courbes ATD enregistrés à partir des précédent mélanges montrent deux pics endothermiques, le premier pic apparait à ~820°C est correspond probablement à la calcination du $BaCO_3$ selon la réaction : $BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2$, le deuxième pic apparait à ~ 1000°C est correspond probablement à la formation du BT selon la réaction :



Sachant que BT se forme par diffusion des ions Ba^{2+} et O^{2-} dans la maille du TiO_2 , alors la phase de TiO_2 influe sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BT élaboré . Cela constitués le thème de notre investigation.

IV-2-2 Calcination :

La calcination s'est effectuée dans un four du type NABERTHERM, d'après les résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle, est après plusieurs essais, nous avons fixé les conditions expérimentales de calcination suivantes :

- le mélange $BaCO_3 + TiO_2$ (*A ou R*) est chauffé dans un creuset couvert d'alumine de l'ambiante jusqu'à $950^\circ C$ avec une vitesse de $3^\circ C / \text{min}$, puis un maintien à $950^\circ C$ pendant 1 heure, puis un autre palier de $950^\circ C$ à $1100^\circ C$ avec la même vitesse, puis un maintien à cette température pendant 4 heures. Puis un cycle de refroidissement sous air.

IV-3 Caractérisations structurales :

IV-3-1 Effets des phases de TiO_2 sur la densité relative des frittées :

La variation de la densité relative en fonction de la température de frittage pendant 2h sous air pour la céramique BT (*A ou R*) + x % mol Fe_2O_3 sont représentés sur la fig. IV-3 a et b. sur la Fig. IV-3-a nous avons reporté les valeurs de la densité relative mesurées pour les échantillons $BTA + x$ % mol Fe_2O_3 pour les différentes valeurs de x en fonction de la température de frittage, les résultats obtenus montrent que la densité relative des frittées augmente généralement d'une façon monotone en fonction de la température de frittage, mais elle diminue pour faibles teneurs de fer ($x = 1$ et 2 %) et augmente pour les fortes teneurs de fer ($x = 5$ et 7 %) par rapport à celle de BTA pur. la plus grande densification obtenue pour une température de frittage de $1400^\circ C$.

Sur la Fig. IV-3 b nous avons reporté les valeurs de la densité relative mesurées pour les échantillons $BTR + x$ % mol Fe_2O_3 pour les différentes valeurs de x en fonction de la température de frittage, les résultats obtenus montrent que la densité de BTR pur diminue en premier lieu pour les basses températures de frittage jusqu'à $1350^\circ C$, puis augmente pour les hautes températures. Pour les différentes valeurs de x on remarque la même évolution que celle pour $BTA + x$ % mol Fe_2O_3 , mais avec une meilleure densification par rapport à celle correspond au BTA dans les mêmes conditions. La plus grande valeur des densifications est obtenue pour des frittées $BTR + x$ % mol Fe_2O_3 (la phase rutile).

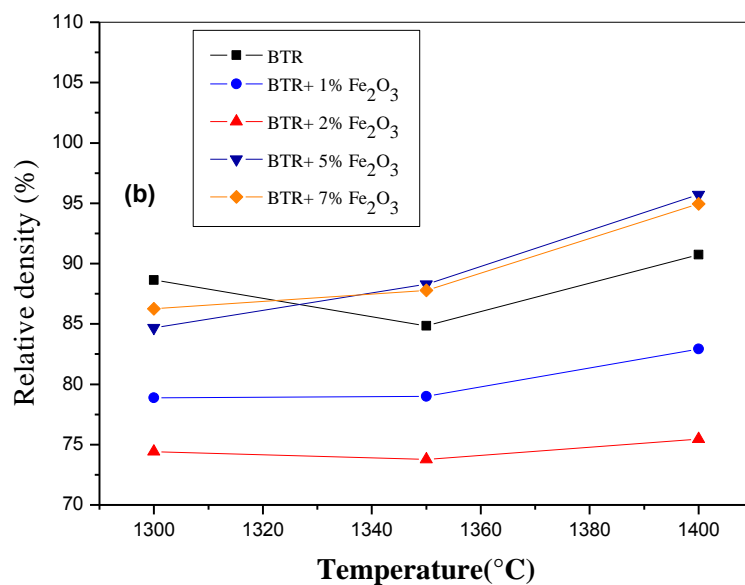
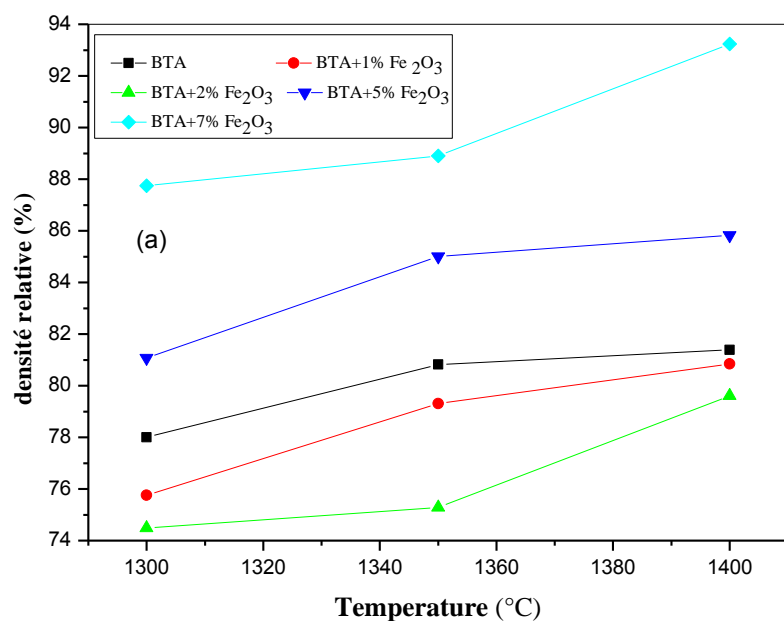


Figure. IV-3 : Variation de la densité relative de la céramique BT+ x% mol Fe₂O₃ en fonction de la température de frittage.

a – BT (A) + x % mol Fe₂O₃

b – BT (R) + x % mol Fe₂O₃

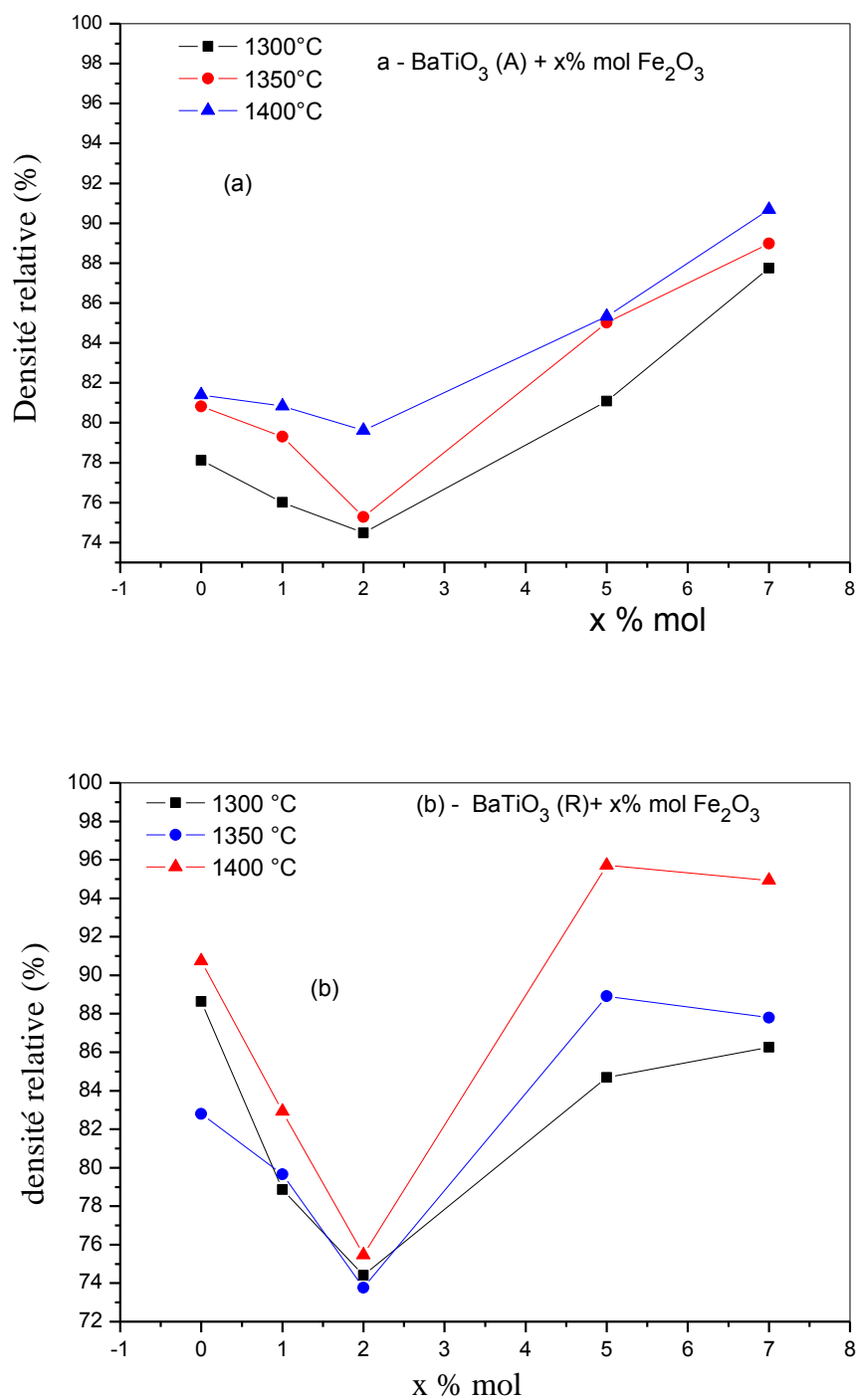


Figure. IV- 4 : Variation de la densité relative de la céramique BT+ x% mol Fe₂O₃ en fonction du teneur en fer (%) pour différentes températures de frittages.

a – BT (A) + x % mol Fe₂O₃

b – BT (R) + x % mol Fe₂O₃

IV-3-2 Effet des additions en oxydes de fer sur la densité relative des frittés :

Sur la Figure (IV-4) nous avons reportés les valeurs de la densités relatives des frittés en fonction du teneurs en oxydes de fer pour les trois températures de frittages.

La Figure (IV-4 a) révèle deux domaines d'évolutions ; la 1^{ère} domaine pour x compris entre 0 et 2 %, la densité relative diminue en fonction de x pour tout les températures de frittages, puis passe par un minimum pour x=2 % mol, qui correspond probablement à la limite de solubilité du fer dans le BTA, la 2^{ème} domaine pour x compris entre 2 et 7% la densité relative des frittées augmente remarquablement pour les trois températures de frittages, on obtient de haute densification pour la haute température de frittage (T=1400°C). la Figure (IV-4b) révèle trois domaines d'évolutions, les deux premières domaines pour x compris entre 0 et 5% son similaire à celles observés dans la Figure (IV-4a) avec une pente plus élevée , la troisième domaine pour x compris entre 5 et 7% la densité relatives des frittées variés lentement , on peut considérer constante.

La plus haute densification est obtenus pour les frittées préparés à partir de la phase rutile et pour la plus haute température de frittage (1400°C).

IV-4 Caractérisation à l'aide la DRX :

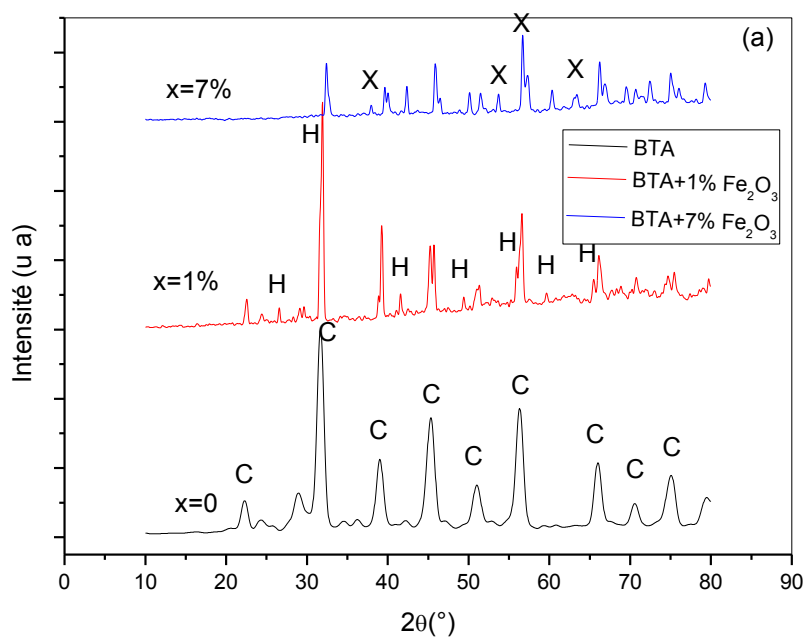


Figure. IV-5 a : spectre de diffraction des rayons X (XRD) enregistrées à partir des frittées $BTA + x \text{ \% mol } Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.

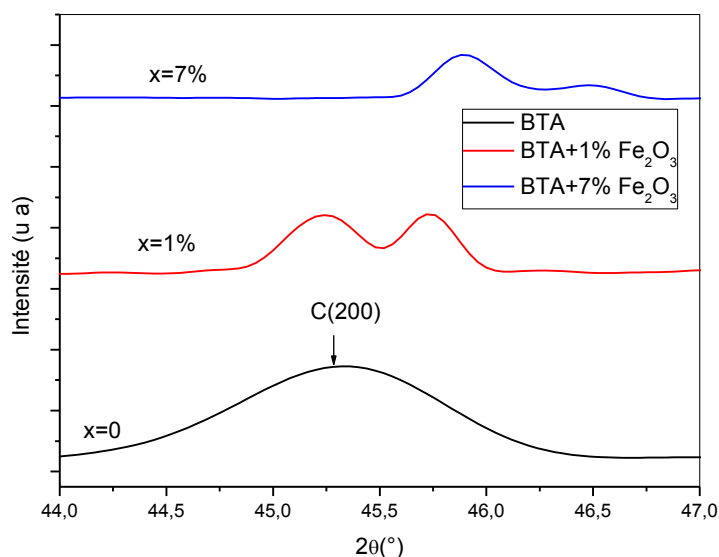


Figure. IV-5 b : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées $BTA + x \text{ \% mol } Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.

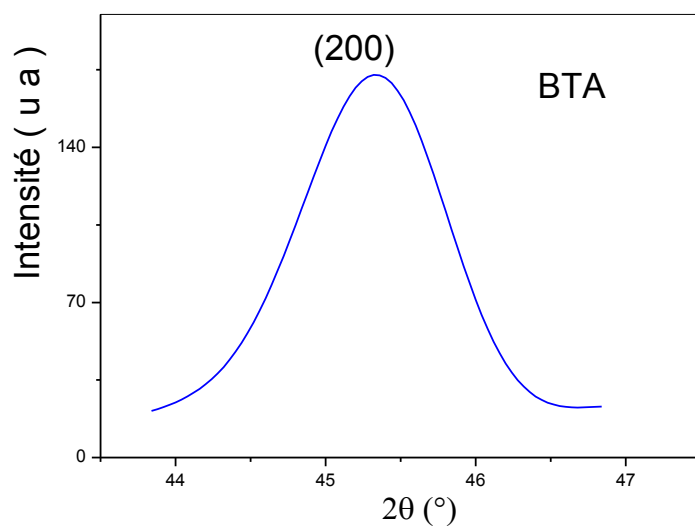


Figure. IV-5 c : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (*XRD*) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées *BTA* frittées à 1400°C .

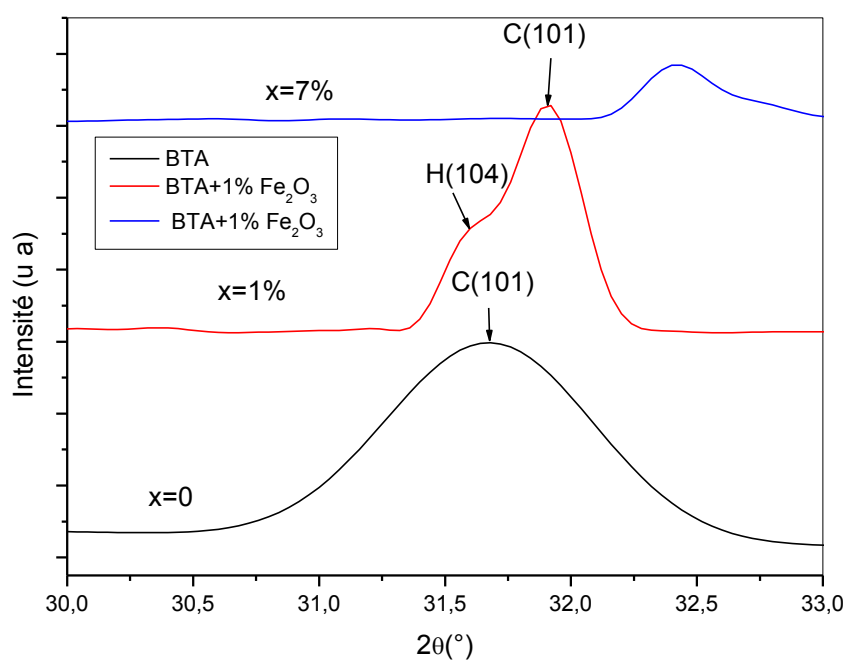


Figure. IV-5 d : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (*XRD*) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 30° et 33° enregistré à partir des frittées *BTA* + x % *mol Fe₂O₃* frittées à 1400°C .

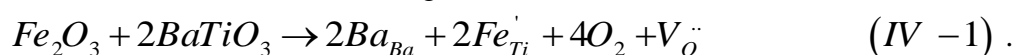
Pour identifier les phases formées dans les mélanges $(1-x)BT(A) + x \% molFe_2O_3$ et frittés à $1400^\circ C$, nous avons procédé à des analyses à l'aide la diffraction du rayon X (*XRD*).

Les spectres enregistrés dans la Figure (IV-5a) montre pour $x = 0$ la formation de la structure perovskite $BaTiO_3$ avec des traces de la phase Ba_2TiO_4 , pour identifier la phase formé nous avons élargie la partie du spectre diffracté entre 44° et 47° Fig. IV-5b en angle de diffraction et en intensité, la partie du spectre élargie est constitués d'un simple pic symétrique correspond au plan de diffraction (002) qui caractérise la phase cubique, et pour confirmer ce résultat nous avons élargie aussi la partie du spectre diffracté entre 30° et 33° Fig. IV-5c en angle de diffraction et en intensité, cette partie est constitué d'un simple pic plus intense et symétrique qui correspond au plan de diffraction (101) de la phase cubique.

Pour $x = 1\%$ le spectre enregistré Fig. IV-5a montre la coexistence de deux phases ; la phase cubique et la phase $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ de structure hexagonale [63] caractérisé par le pic de diffraction à $\sim 26^\circ$, pour confirmé ce résultat, nous avons élargie comme précédemment la partie du spectre diffracté entre 30° et 33° Fig. IV-5c, le spectre obtenue est asymétrique constitués de deux pics ; le pi (101) qui appartient à la phase cubique, et le pic (104) qui caractérise la phase hexagonale, alors que l'élargissement du partie du spectre diffracté entre 44° et 47° montre un chevauchement entre le pic (200) et celle qui correspond de la phase hexagonale.

Pour $x = 7\%$ le spectre enregistré Fig. IV-5a montre la coexistence de trois phases, les deux phases identifiées précédemment qui devient minoritaires, et l'apparition d'une nouvelle phase non identifiée à l'aide des fichiers *ASTM* caractérisé par un pic plus intense diffracté à $\sim 56^\circ$. Les parties élargies des spectres montrent que les pics de diffractions se déplacent vers les grands angles par rapport à celle de *BTA* pur, et par conséquent une diminution du paramètre de la maille d_{hkl} selon la loi de Bragg, ce qui met en évidence la substitution d'ion de fer Fe^{3+} dans le site A ou B de la maille perovskite.

Selon les règles de Shannon, l'ion de fer Fe^{3+} avec un nombre de coordination égale à six possède un rayon ionique de $0,0645nm$, alors que ce de l'ion du titane Ti^{4+} avec le même nombre de coordination égal à $0,0605nm$, aussi la charge électrique du Fe^{3+} est différent de celle du Ti^{4+} , donc Fe^{3+} peut substitué Ti^{4+} ce qui conduit à une augmentation du rayon ionique du site B et par conséquent une augmentation du paramètre de la maille, est par conséquent les pics de diffractions se déplacent vers les petits angles. Ce résultat n'est pas d'accord avec notre résultat. De l'autre côté, pour conservé la neutralité électrique, il ya création des lacunes d'oxygènes dans la solution solide $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ illustré par l'équation suivante dans la notation du Kröger-Vink :



D'après la chimie des cristaux, la création des lacunes d'oxygènes contribue à la diminution du paramètre de la maille, cet effet peut être prédominant est responsable sur le déplacement des pics du spectre de diffraction vers les grands angles.

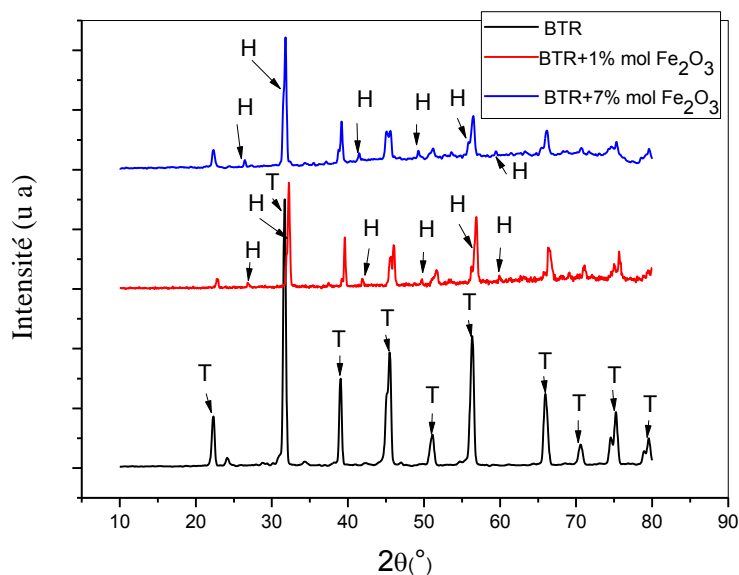


Figure. IV-6 a : spectre de diffraction des rayons X (XRD) enregistrées à partir des frittées $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.

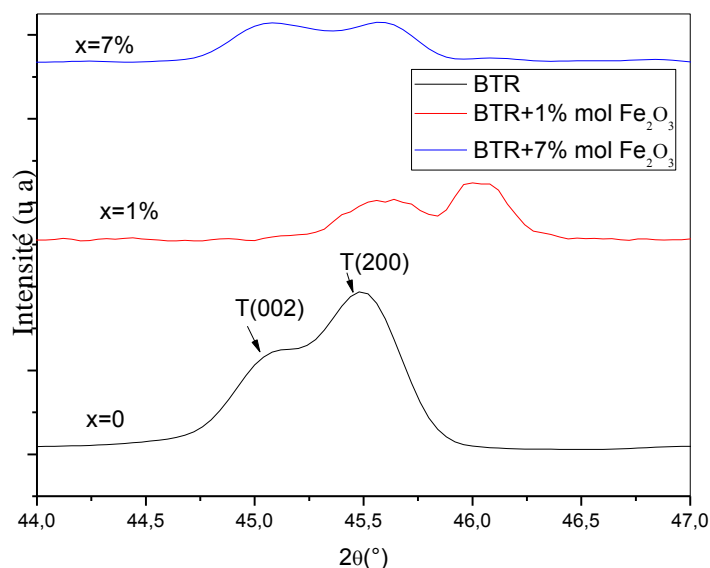


Figure. IV-6 b : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (XRD) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400°C.

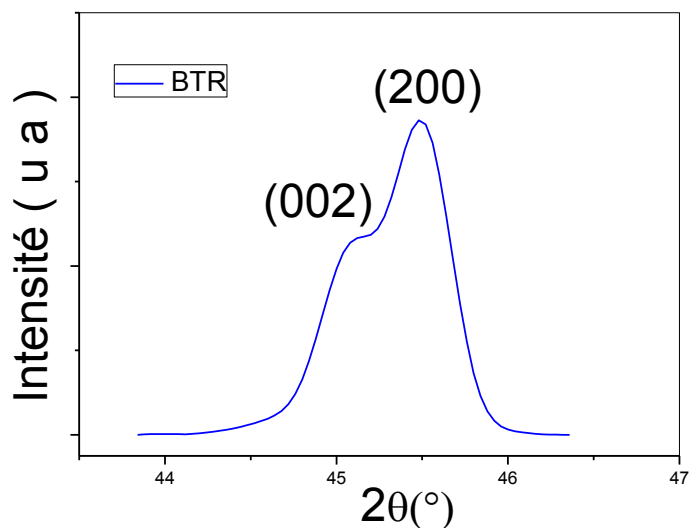


Figure. IV-6 c : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (*XRD*) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 44° et 47° enregistré à partir des frittées *BTR* frittée à 1400°C .

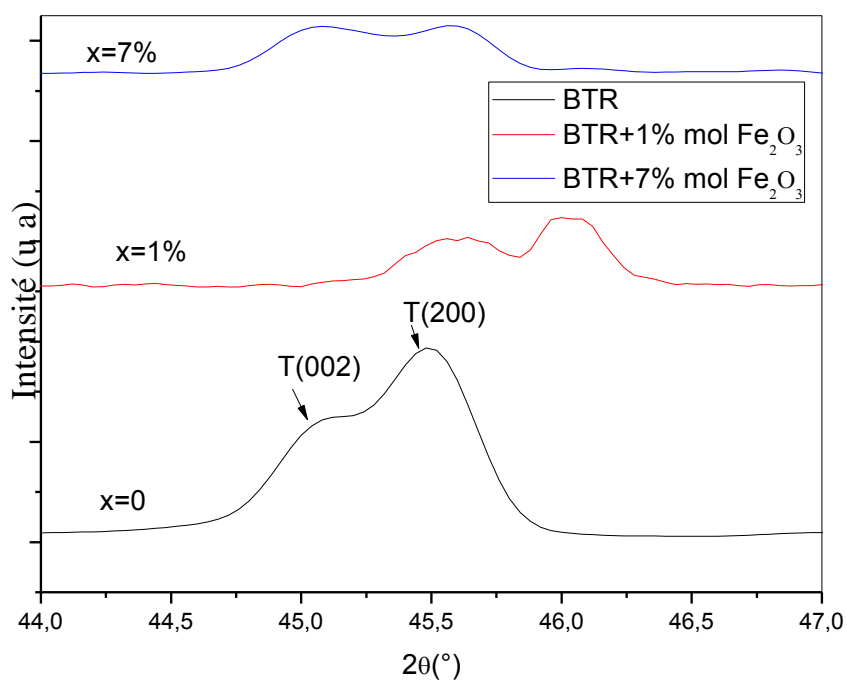


Figure. IV-6 d : partie élargie du spectre de diffraction du rayons X (*XRD*) pour ($2\theta^\circ$) compris entre 30° et 33° enregistré à partir des frittées *BTR* + x % mol Fe_2O_3 frittées à 1400°C .

Pour identifier les phases formées dans les mélanges $(1-x)BT(R) + x \% molFe_2O_3$ et frittés à $1400^\circ C$, nous avons procédé à des analyses à l'aide la diffraction du rayon X (*XRD*).

Les spectres enregistrés dans la Figure (IV-6a) montre pour $x = 0$ la formation de la seule structure perovskite $BaTiO_3$, pour identifier cette phase, nous avons élargi la partie du spectre diffracté entre 44° et 47° Fig. IV-6b en angle de diffraction et en intensité, cette partie est asymétrique correspond au plans de diffraction (002) et (200) qui caractérise la phase tétragonale, pour confirmer ce résultat nous avons élargi aussi la partie du spectre diffracté entre 30° et 33° Fig. IV-6c en angle de diffraction et en intensité, cette partie est constituée d'un simple pic plus intense et symétrique qui correspond au plan de diffraction (101) de la phase tétragonale.

Pour $x = 1\%$ le spectre enregistré Fig. IV-6a montre la coexistence de deux phases ; la phase tétragonale et la phase $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ de structure hexagonale caractérisé par le pic de diffraction à $\sim 26^\circ$, pour confirmer ce résultat, nous avons élargi comme précédemment la partie du spectre diffracté entre 30° et 33° Fig. IV-6c, le spectre obtenu est asymétrique constitués de deux pics ; le pi (101) qui appartient à la phase tétragonale, et le pic (104) qui caractérise la phase hexagonale, alors que l'élargissement de la partie du spectre diffracté entre 44° et 47° montre un chevauchement entre les pics (200), (002) et celles qui correspondent de la phase hexagonale.

Pour $x = 7\%$ le spectre enregistré Fig. IV-6a montre aussi la coexistence des deux phases identifiées précédemment, avec augmentation des intensités arbitraires des pics de la phase hexagonale.

Les parties élargies des spectres pour $x = 1\%$ montrent que les pics de diffractions se déplacent vers les grands angles par rapport à celle de *BTR* pur, et par conséquent une diminution du paramètre de la maille d_{hkl} selon la loi de Bragg, alors que, pour $x=7\%$ les pics de diffractions se déplacent vers les petits angles par rapport à celle de *BTR* pur, ce déplacement met en évidence la substitution d'ion de fer Fe^{3+} dans le site B de la maille perovskite.

Selon l'équation (IV -1), il y a compétition entre deux effets opposés ; effet de substitution des ions de fer (Fe^{3+}) dans les sites B de la maille perovskite et l'effet de création des lacunes d'oxygènes. Donc pour les faibles teneurs de fer ($x = 1\%$) l'effet de création des lacunes d'oxygènes est prédominant est par conséquent les pics se déplacent vers les grands angles, alors que pour les grands teneurs de fer l'effet de substitution des ions de fer (Fe^{3+}) dans le site B de la maille perovskite est prédominant est par conséquent les pics se déplacent vers les petits angles.

Pour étudier l'effet d'ion de fer Fe^{3+} sur la tétragonalité de la structure perovskite, nous avons calculé de rapport c/a en utilisant les pics (200) et (002) respectivement et on

appliquant la loi de Bragg ($II - 4$), les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Teneur de fer X%	Paramètre de maille		tétragonalité c/a
	a (Å)	c (Å)	
0	3.9892	4.0198	1.0077
1	3.9453	3.9797	1.0087
7	3.9811	4.02264	1.0102

Tableau 1: Paramètres du réseau et tétragonalité de la céramique $BTR + x \% mol Fe_2O_3$ pour des pastilles frittées à 1400 °C.

D'après ce tableau, on remarque que la tétragonalité de la maille perovskite augmente avec l'augmentation du teneur de fer. Ce résultat peut nous aider dans la caractérisation diélectrique.

IV-5 Caractérisation diélectrique :

IV-5-1 Effet de la température de frittage sur la permittivité relative :

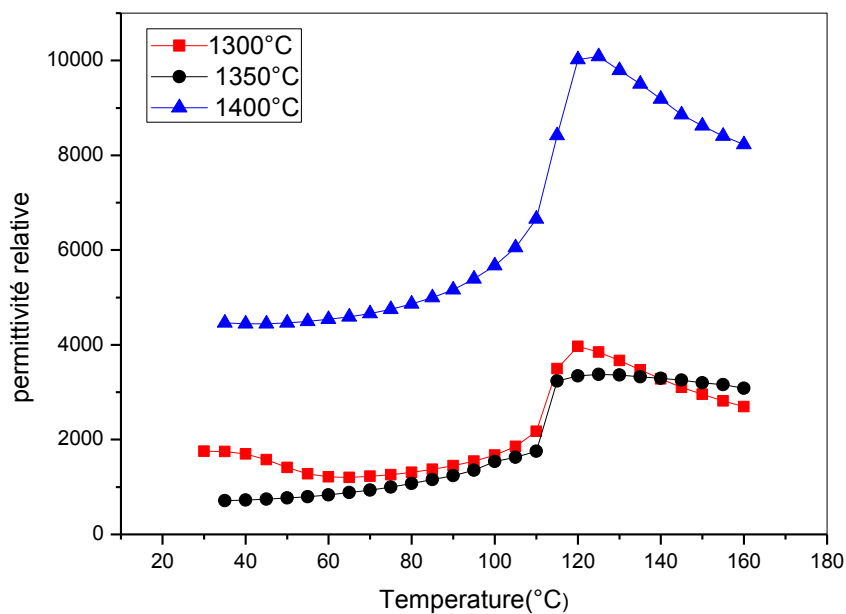
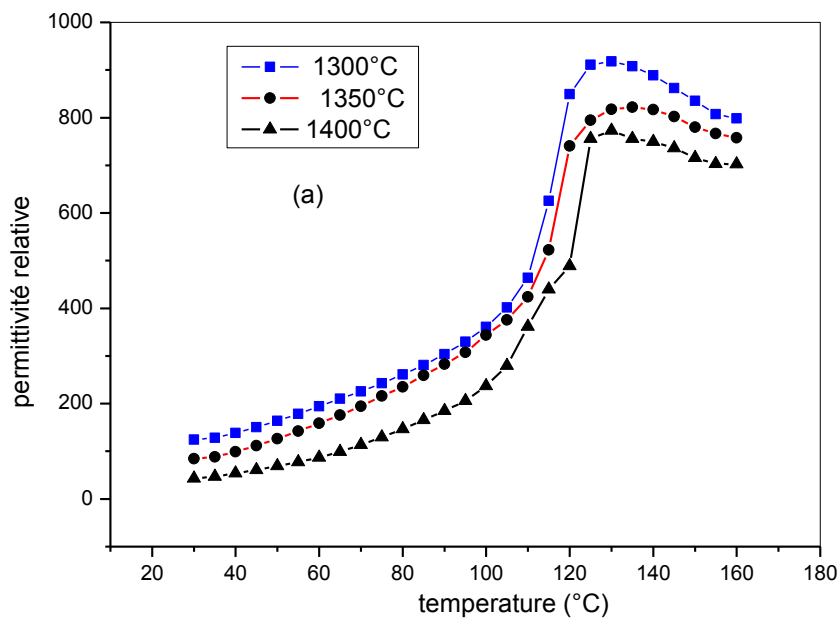


Figure IV-7-a, b : variation de la permittivité relative en fonction de la température

Pour les trois températures de frittages considérées

(a) – $BaTiO_3(A) + 7\% \text{ mol. } Fe_2O_3$ (b) – $BaTiO_3(R) + 7\% \text{ mol. } Fe_2O_3$

Sur la figure (IV-7 a, b) nous avons reporté respectivement l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour des comprimés BT(A) + 7 % mol. Fe_2O_3 et BT(R) + 7 % mol. Fe_2O_3 pour les trois températures de frittages considérés, dans un intervalle de température de 20°C à 200°C.

Contrairement à l'augmentation de la densité relative des frittées en fonction de la température de frittage, la figure IV-7 a montre que la permittivité relative des comprimées décroît en fonction de l'augmentation de la température de frittage, cette décroissance met en évidence la substitution des ions de fer Fe^{3+} dans les sites B de la maille perovskite, et qui se traduit par les phases paraélectrique ; cubique, et hexagonal formées dans le mélange est révélée par DRX, leurs apports deviennent importants lorsque la température de frittage augmente.

Alors, que la figure IV-7 b montre une croissance de la permittivité relative pour les frittées de BT(R) + 7 % mol. Fe_2O_3 en fonction de l'augmentation de la température de frittage, surtout on remarque une croissance notable pour des frittées à 1400°C, ce comportement met en évidence la substitution des ions de fer Fe^{3+} dans les sites B de la maille perovskite, et qui peut être lié à la phase tétragonale ferroélectrique qui se forme dans le mélange, et qui devient majoritaire à 1400°C.

On observe aussi sur les deux figures a et b une diffusivité des pics de Curie ainsi que leur déplacement vers les grands angles de diffractions. Cela aussi met en évidence la substitution des ions de fer Fe^{3+} dans les sites B de la maille perovskite.

IV-5-2 Effet de teneur de fer sur la permittivité relative :

Comme nous avons dit précédemment, nous avons choisis deux valeurs de x , $x=1\%$ échantillon pauvre en fer, $x = 7\%$ échantillon riche en fer, ces deux comprimées sont frittées à 1400°C. Le choix de cette température est basé sur le fait que les comprimées possèdent une meilleure densification.

Sur la figure (IV-8-a) nous avons reporté la permittivité relative des frittées $BT(A) + x\% mol. Fe_2O_3$ avec $x=0, 1$ et 7 en fonction de la température.

Les courbes obtenues montrent les mêmes valeurs de la permittivité relative à l'ambiante ~ 500 pour les différents teneurs de fer, on remarque l'apparition d'un faible pic de Curie pour les faibles teneurs de fer, puis disparaît pour les forts teneurs (7%).

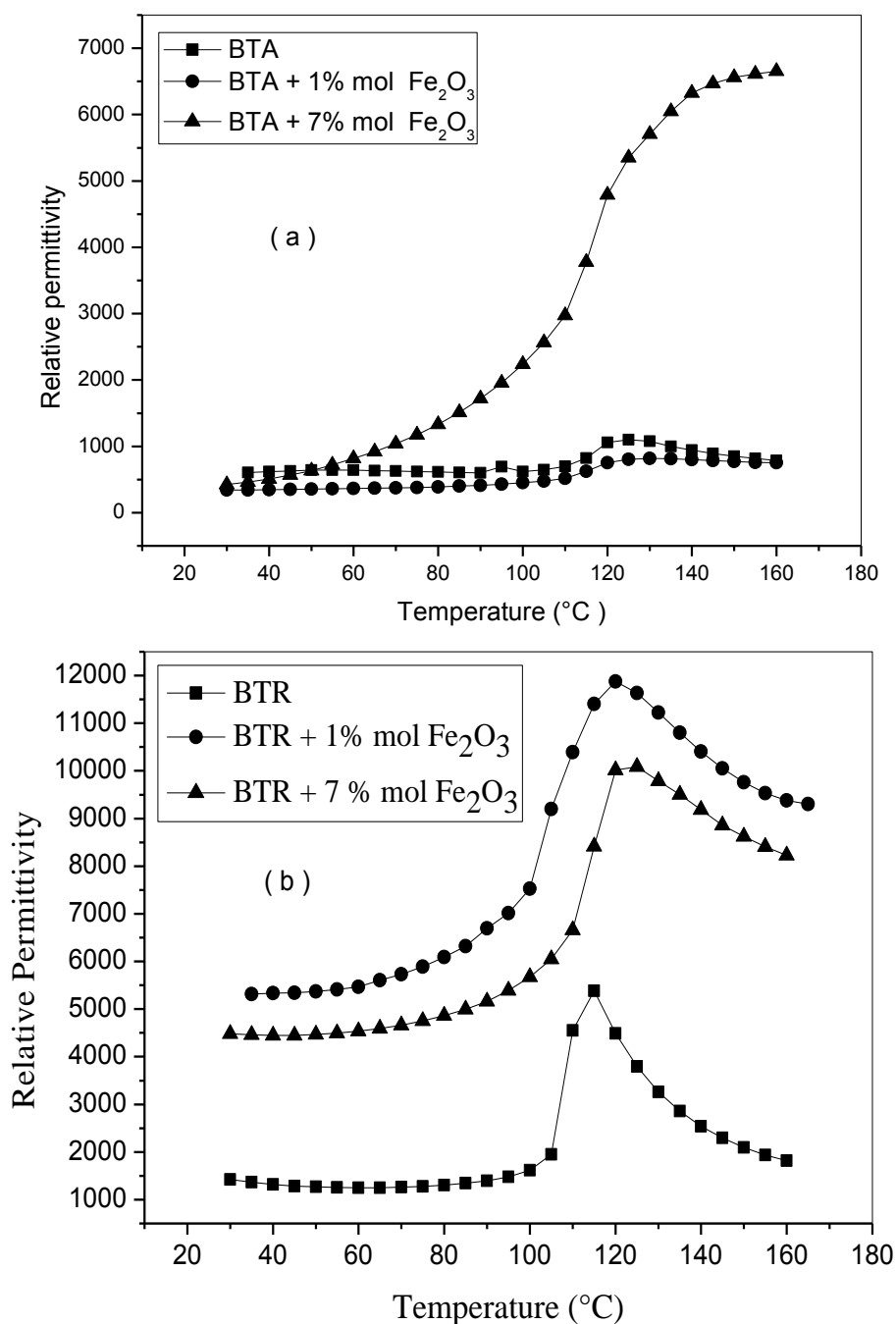


Figure IV-8-a, b : variation de la permittivité relative en fonction de la température

Pour des comprimées frittées à 1400 °C pendant 2 heures



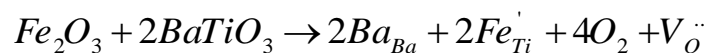
Ce résultat met en évidence la substitution des ions de fer Fe^{3+} dans les sites B de la maille perovskite et attribuées à la phase paraélectrique formés dans le mélange $BT(A) + x \% mol .Fe_2O_3$ révélée par DRX.

Sur la figure (IV-8 b) nous avons reporté l'évolution de la permittivité relative pour des comprimés $BT(R) + x \% mol .Fe_2O_3$ avec $x = 0, 1$ et 7 est frittées à $1400^\circ C$ pendant 2 heures en fonction de la température.

Les courbes obtenues montrent la même valeur de la permittivité relative à température ambiante ~ 1000 pour les deux valeurs de x (0 et 1), cette valeur est supérieure à celle obtenues pour des comprimés $BT(A) + x \% mol .Fe_2O_3$ pour les mêmes valeurs de x .

Pour les fortes valeurs de x ($x = 7$) la courbe obtenue montre un croissances de la valeur de $\varepsilon \sim 4500$ à température ambiante, de l'autre coté nous avons remarqué que le pic de Curie de transition ferro-paraélectrique ε_m croiss et déplacé en fonction de x au même temps vers les hautes températures, également la valeur de ε_m amélioré de ~ 1000 pour les faible teneur de fer (1) vers ~ 4500 pour les fortes teneurs ($x = 7$). Alors que la température de Curie varie de $115^\circ C$ pour les faibles teneurs vers $122^\circ C$ pour les forts teneurs. On peut attribuée ce résultat au deux facteurs suivants :

- (i) – les lacunes d'oxygènes créés lors de la substitution du Ti^{4+} par Fe^{3+} dans le site B selon l'équation suivant (dans la notation de Kröger –Vink) :



- (ii) – la phase tétragonale ferroélectrique révélée par la DRX et qui devient majoritaire pour les fortes teneurs de fer.

Aussi, le déplacement du pic de transition ferro-paraélectrique met en évidence la substitution du fer Fe^{3+} dans le site B Ti^{4+} de la maille perovskite.

IV-5-3 Effet du teneur de fer sur la perte diélectrique :

Sur la figure (IV-9 a et b) nous avons reportées la perte diélectrique ($\tan(\delta)$) en fonction de la température pour des comprimés frittées à $1400^\circ C$ pendant 2 hrs.

Les courbes de la figure (IV-9 a) montre l'évolution de la perte diélectrique des comprimés $BT(A) + x \% mol Fe_2O_3$ pour $x = 0, 1$ et 7 en fonction de la température. La perte diélectrique à température ambiante varié de 0,3 pour dés comprimés de BT(A) pur à 1.5 pour $x = 7$, ainsi on observe également un déplacement du pic de Curie vers les hautes températures.

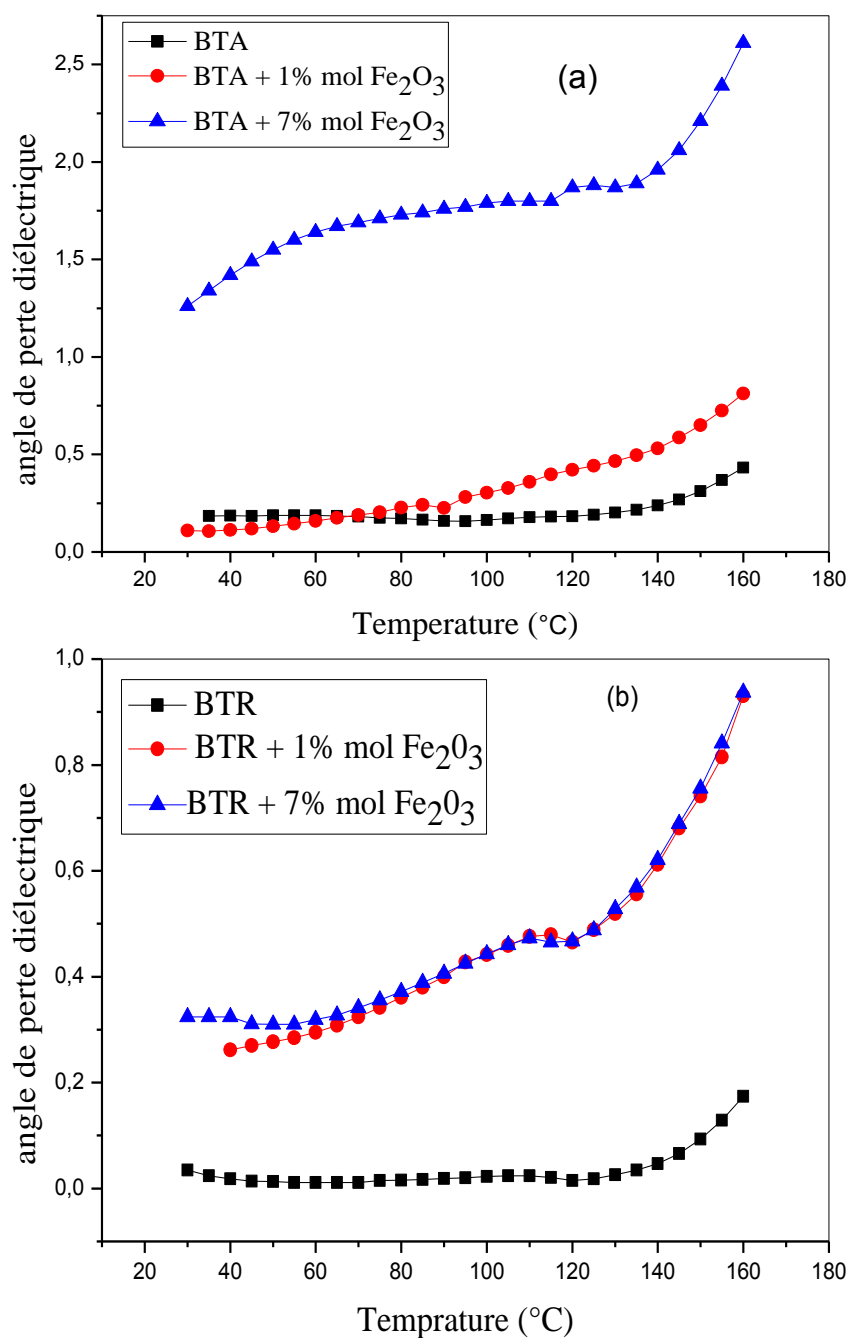


Figure IV-9 a, b : variation de la perte diélectrique en fonction de la température

Pour des comprimés frittés à 1400 °C pendant 2 heures

(a) – $BaTiO_3(A) + x \% mol . Fe_2O_3$ (b) – $BaTiO_3(R) + x \% mol . Fe_2O_3$

Alors que les courbes de la figure (IV-9 b) montre l'évolution de la perte diélectrique des comprimées BT(A)+ x % mol Fe_2O_3 avec $x = 0, 1$ et 7 en fonction de la température. La perte diélectrique à température ambiante varié de $0,2$ pour des comprimées de BT(R) pur à $0,5$ pour $x = 7$.

On peut conclure que l'addition du fer à un effet négative, car elles augmentent la perte diélectrique pour les deux types des comprimées.

Cette effet peut être attribuée à plusieurs facteurs ; les lacunes d'oxygènes formées lors de la substitution des ions de Ti^{4+} par les ions Fe^{3+} ; les différentes phases formées dans les différents comprimés ; la densification des frittées.

IV-5-4 Effet sur le type du diélectrique :

Pour étudier l'effet de l'addition du fer sur le type du diélectrique, nous avons utilisée

la loi de Curie- Weiss : $\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{(T - T_C)}{C}$, avec :

ϵ_r : La permittivité relative des frittées.

T_C : Température de Curie (point de Curie).

C : Constant de Curie – Weiss.

Sur la figure IV-10 a, b et c nous avons reportés l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température pour des comprimées BT (A) + 7% mol Fe_2O_3 frittées à $1300, 1350$ et 1400 °C pendant 2 heures. Les courbes obtenus montrent une dépendance linéaire au dessus de la température de Curie pour les trois températures de frittages, ces résultats mettent en évidence le caractère d'un ferroélectrique linéaire ou' dite classique.

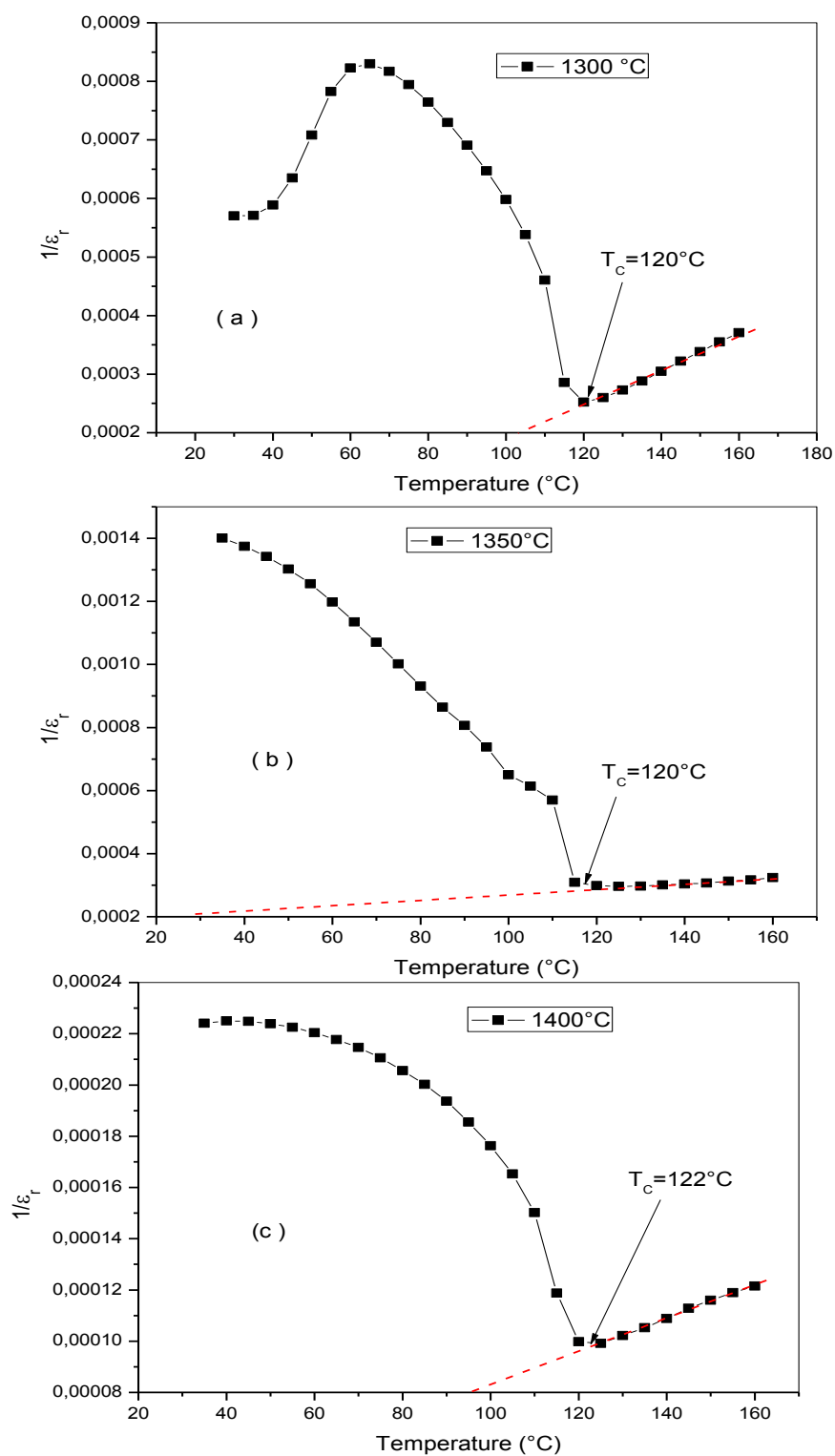


Figure IV-10 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées BT (A) + 7% mol Fe_2O_3 frittées à 1300, 1350 et 1400 °C pendant 2 heures

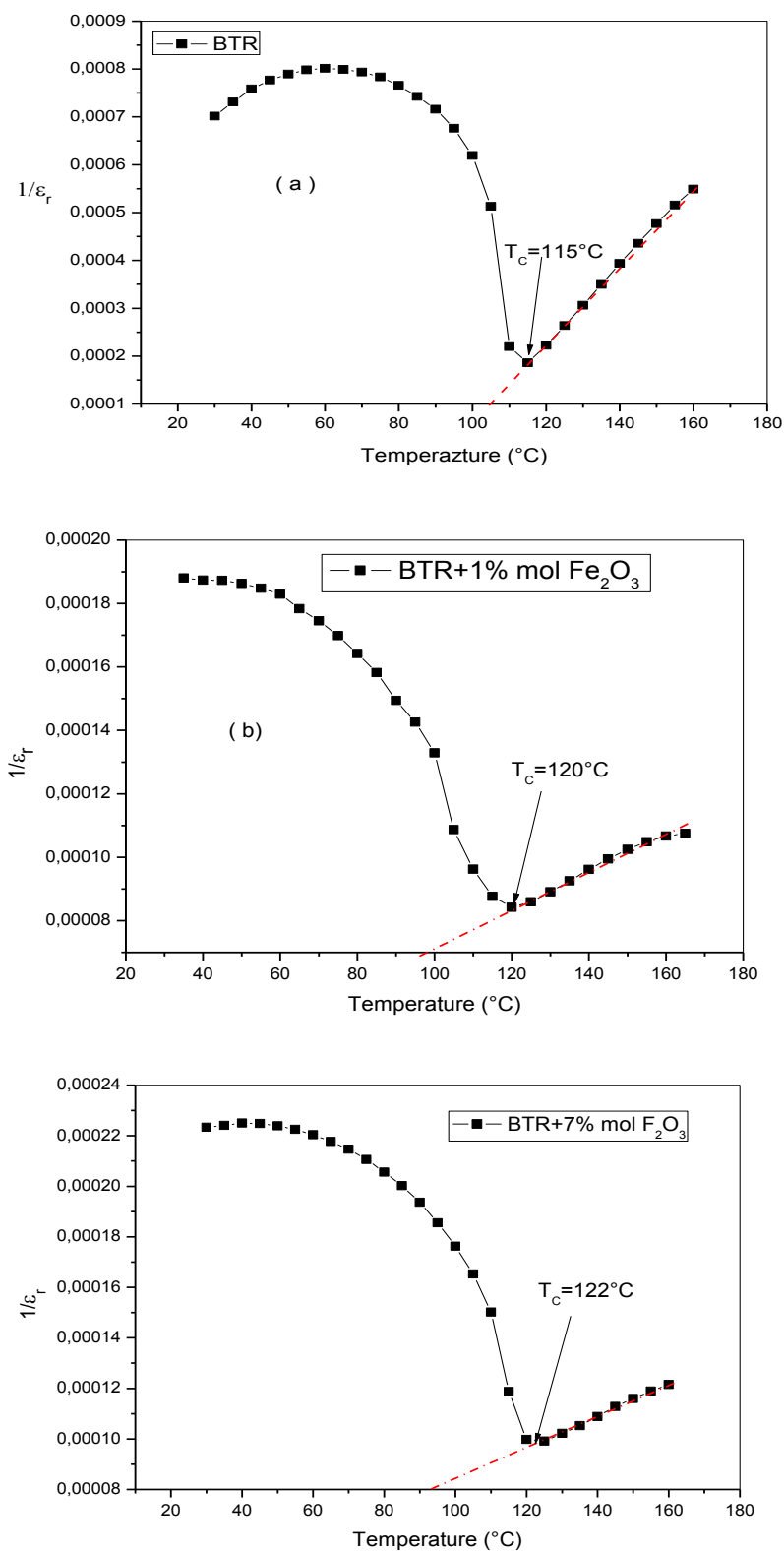


Figure IV-11 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées $BT (R) + x \% mol \text{Fe}_2\text{O}_3$ frittées à 1400°C pendant 2 heures.

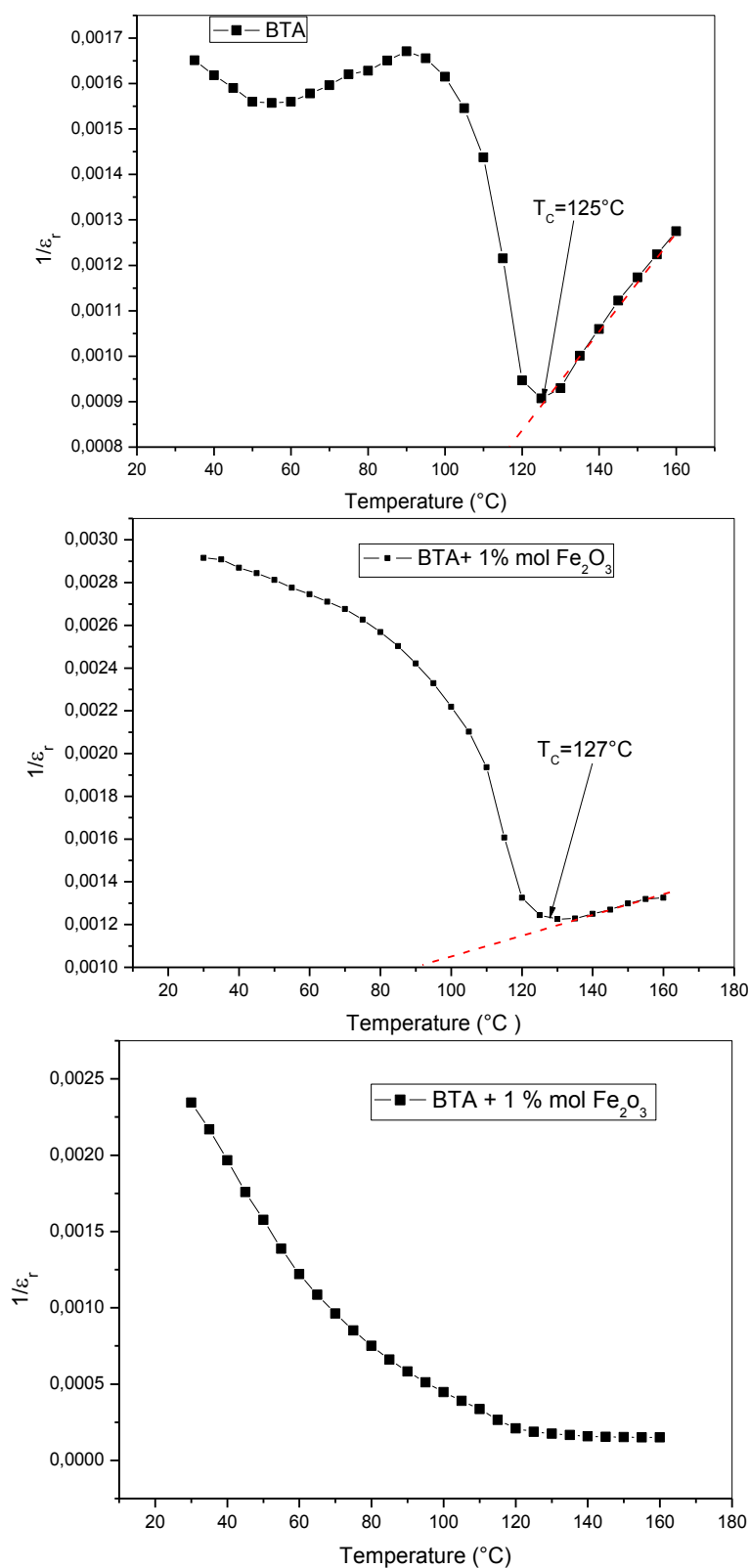


Figure IV-12 : variation de l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température Pour des comprimées BT (A) + x mol Fe_2O_3 frittées à 1400 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures.

Les figures (IV-11 a, b, et c) et (IV-12 a, b, et c) représentent respectivement l'inverse de la permittivité relative ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température pour les comprimées de $BT(R)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$ et $BT(A)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$ avec $x = 0, 1$ et 7 .

Les courbes de la figure (IV-11 a, b et c) montrent une dépendance linéaire au-dessus de la température de Curie, ce qui met en évidence le caractère ferroélectrique linéaire des comprimées $BT(R)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$, alors que les courbes de la figure (IV-12 a, b et c) montrent une dépendance linéaire au-dessus du point de Curie pour les faibles teneurs de fer, cette dépendance disparaît pour les fortes teneurs ($x = 7$). Donc pour les comprimées $BT(A)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$, le caractère ferroélectrique linéaire apparaît seulement pour $x = 0, 1$ et disparaît pour $x=7$. On observe aussi un déplacement du point de Curie vers les hautes températures.

IV-5-5 ordre de transition ferro- paraélectrique :

A partir des trois figures (IV-10 a, b, et c), (IV-11 a, b et c) et (IV-12 a, b, et c) on calcule la différence $\Delta T = T_C - T_m$

avec T_C : température de Curie,

T_m : Abscisse du point d'intersection de la droite ajustée avec l'axe de la température.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$BT(A)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$				$BT(R)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$		
x	T_C (°C)	T_m (°C)	ΔT	T_C (°C)	T_m (°C)	ΔT
0	125	116.8	8.2	115	104.6	10.4
1	127	91	36	120	98.4	11.6
7	/	/	/	122	92.9	29.1

Tableau IV-2 : valeurs de ΔT pour des comprimées $BT(A)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$ et $BT(R)+x\% \text{ mol } Fe_2O_3$.

D'après ce tableau, on remarque que $\Delta T > 0$ pour toutes les courbes, donc on conclut que la transition ferro- paraélectrique (transition de Curie) est du 1^{er} ordre.

IV-5-6 phénomène de relaxation :

Pour caractériser les propriétés diélectriques, nous avons utilisé la loi de Curie- Weiss [63]

$$\text{modifié : } \frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_c)^\gamma}{C'}$$

Avec : ε_r : permittivité relative.

ε_m : La valeur maximale de la permittivité relative.

C' : Constante de Curie- Like.

γ : Degré de diffuse, sa valeur compris entre 1 et 2.

- ❖ Lorsque $\gamma = 1$ diélectrique linéaire.
- ❖ Lorsque $\gamma = 2$ relaxeur parfait.
- ❖ Lorsque $1 < \gamma < 2$ phénomène de relaxation partielle.

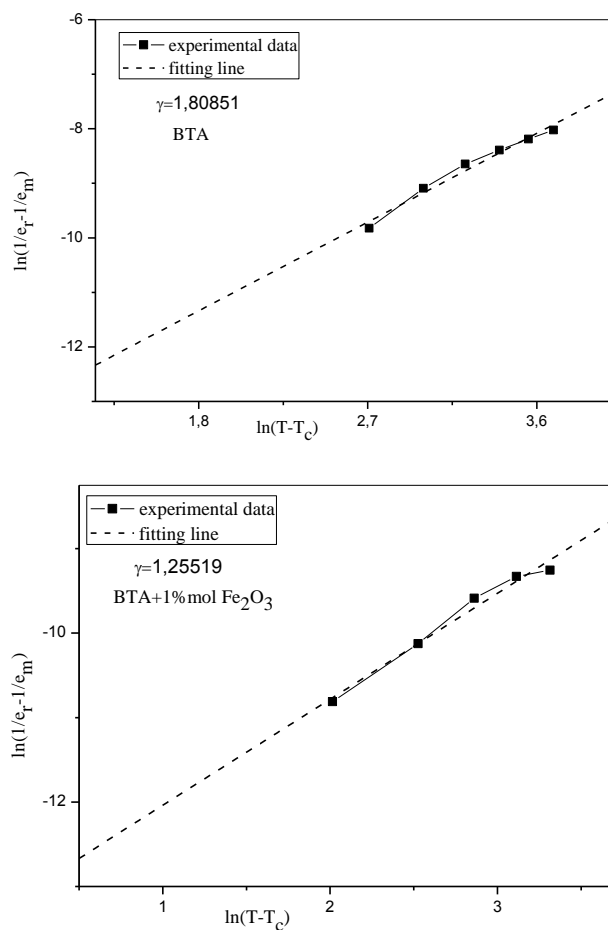


Figure IV-13 : variation de $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz
 Pour des comprimées *BT* (A) + *x* % mol Fe_2O_3 frittées à 1400 °C pendant 2 heures.

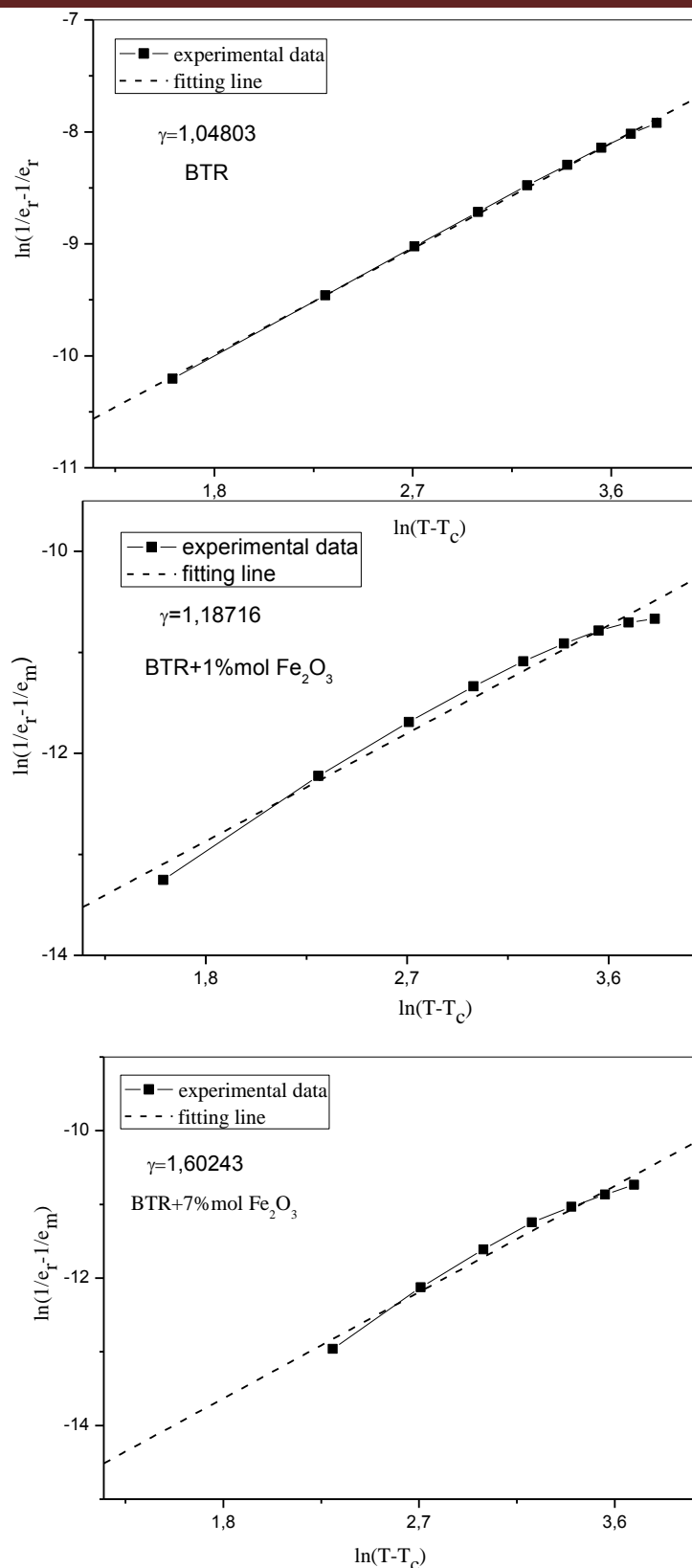


Figure IV-14 : variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ a 1KHz

Pour des comprimés $BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à $1400^\circ C$ pendant 2 heures.

Sur la figure (IV-12 a et b) nous avons reporté la variation de $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ à 1KHz. Pour des comprimées $BT(A) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.

Les courbes de cette figure montre que la valeur de γ calculé à partir de la pente de la droite fitté diminué de 1,808 pour $BT(A)$ pur à 1,255 pour $BT(A) + 1\% mol Fe_2O_3$ ce qui met en évidence un phénomène de relaxation partielle qui diminué en fonction de l'augmentation de x puis disparaît pour les fortes teneurs de fer(x=7).

Sur la figure (IV-14 a, b et c) nous avons reporté la variation de $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ à 1KHz. Pour des comprimées $BT(R) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.

Par contre, Les courbes de la figure (IV-14 a, b et c) montre que la valeur de γ est de 1,048, ce qui met en évidence le caractère linéaire des comprimées $BT(R)$ pur, qui augmente à 1,187 pour $BT(R) + 1\% mol Fe_2O_3$ et 1,602 pour $BT(R) + 7\% mol Fe_2O_3$ on remarque que la valeur de γ augmente avec l'augmentation de x, ce qui met en évidence un phénomène de relaxation partielle qui croît avec l'accroissement de x[64].

Le phénomène de relaxation partielle observée, peut être attribué à la coexistence des ions complexes Fe^{3+} et Ti^{4+} dans des sites équivalents et les lacunes d'oxygènes formés dans les différents comprimés.

IV-5-7 Effet sur la résistivité :

Dans cette étude nous nous sommes limités à étudier l'influence du teneur de fer sur la résistivité électrique des comprimés contenant 1 et 7 % mol. Fe_2O_3 respectivement et frittées à 1400°C.

Sur la figure (IV-15 a, b) nous avons reporté les valeurs mesurés de la résistivité électrique en fonction de la température dans un intervalle de température allant de 20°C à 200°C.

Figure(IV-15 a) montre que la résistivité croît en fonction du teneur du fer à température ambiante, pour x=1%, $\rho = 12,5 \times 10^{+6} \Omega cm$, alors que pour x=7%, $\rho = 20 \times 10^{+6} \Omega cm$. puis montre une décroissance monotone pour les deux valeurs de x, ce qui traduit le caractère semi-conducteur de ces échantillons[65], alors que la figure(IV-15 b) montre la même évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour des comprimés $BT(R) + x \% mol .Fe_2O_3$ frittés à 1400°C. Les valeurs de la résistivité à l'ambiante soient moins faible que celle de $BT(A) + x \% mol .Fe_2O_3$ et contenant 1 et 7 % mol Fe_2O_3 .

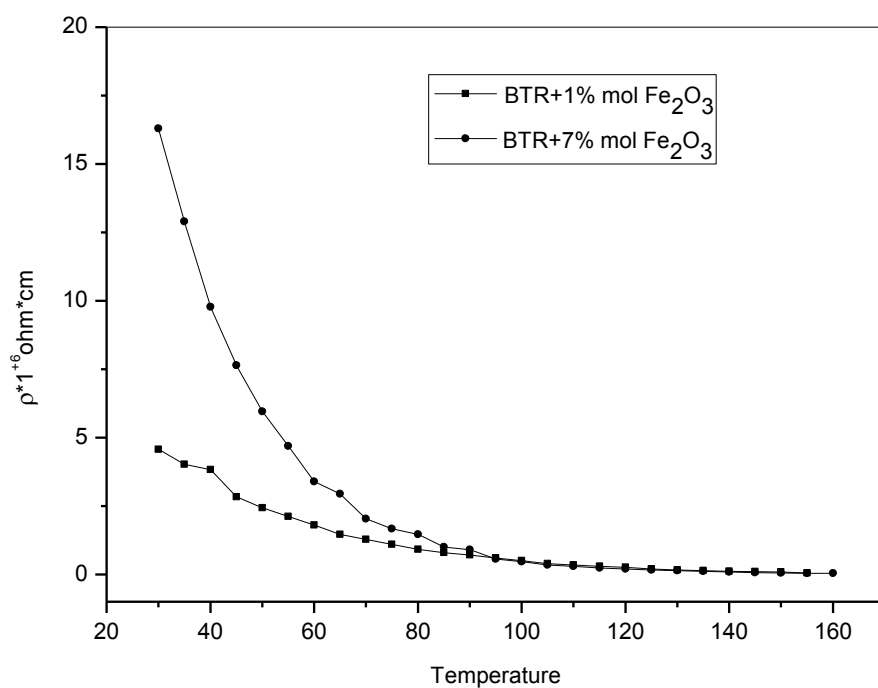
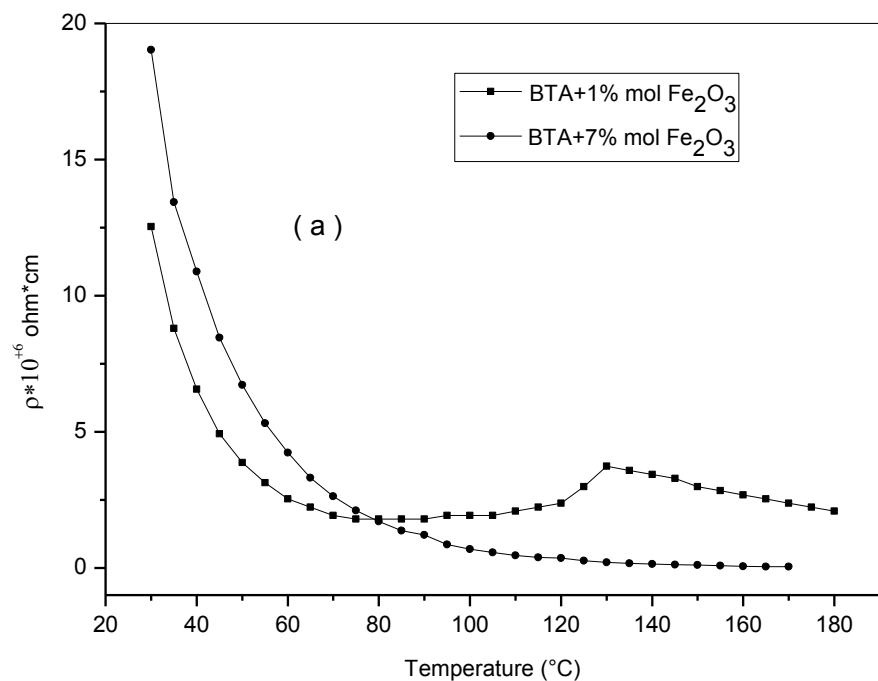
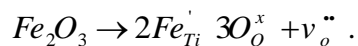


Figure IV-15 : variation de la résistivité électrique en fonction de la température Pour des comprimées frittées à 1400 °C pendant 2 heures
a – BT (A) + *x* % mol Fe₂O₃ *b* – BT (R) + *x* % mol Fe₂O₃

Le comportement semi-conducteur des pastilles se traduit par la substitution des ions de fer Fe^{3+} dans le site B en remplaçant l'ion de titane Ti^{4+} dans la maille perovskite. Cela se traduit par l'équation suivante (dans la notation de Kröger-Vink) :



Où l'ion du fer Fe^{3+} agit comme un ion accepteur.

IV-5-8 Calcul de l'énergie gap (E_g) :

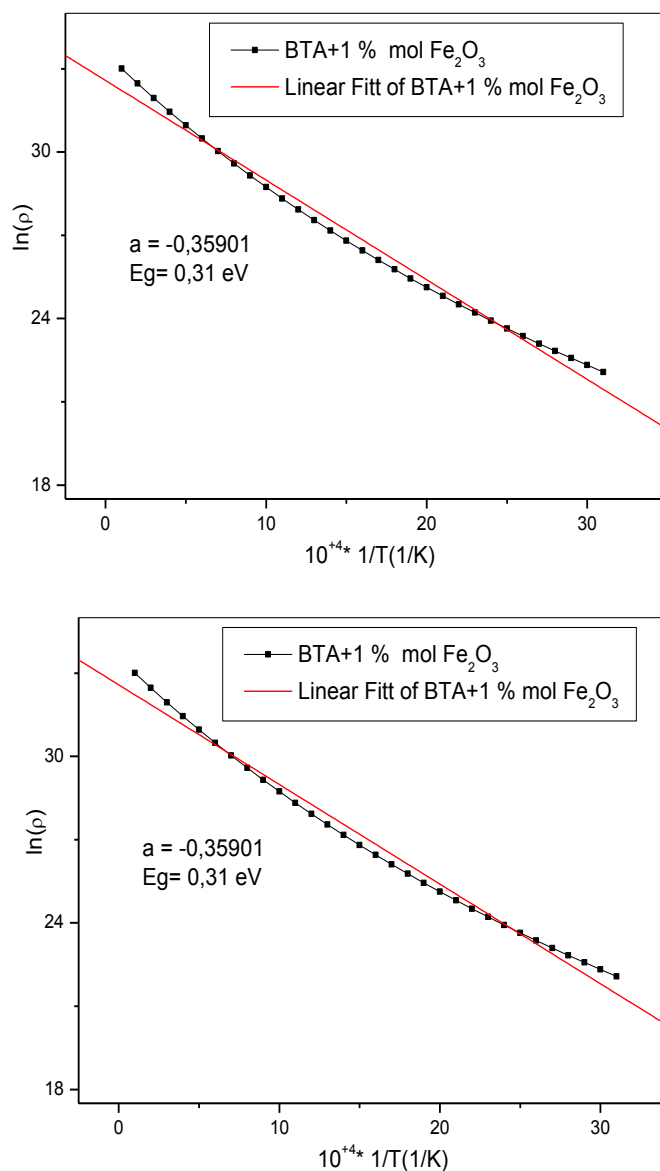


Figure IV-16 : variation $\ln(\rho)$ en fonction de $10^4 \times \frac{1}{T} (K^{-1})$ Pour des comprimées

$BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ frittées à 1400 °C pendant 2 heures.

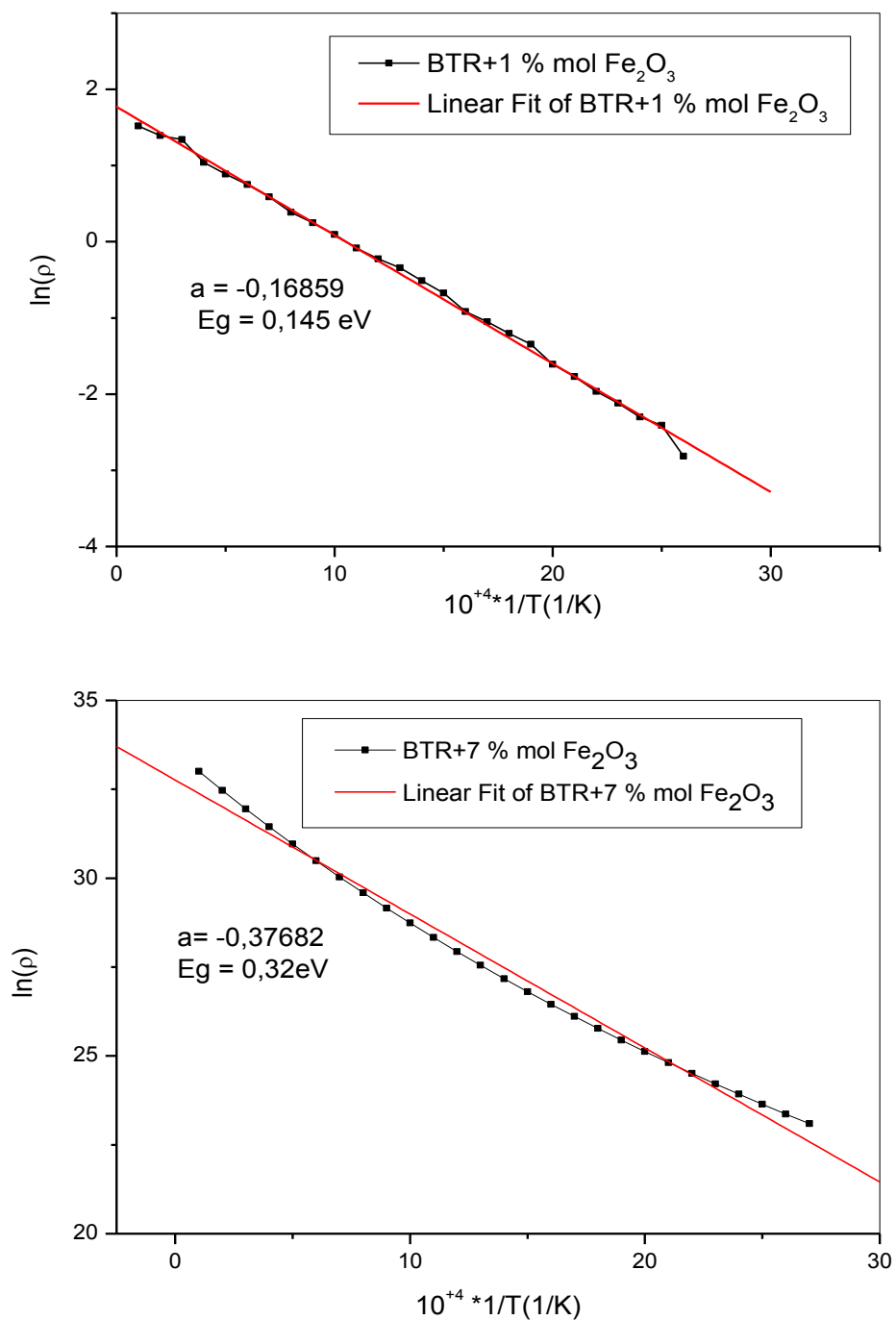


Figure IV-17 : variation $\ln(\rho)$ en fonction de $10^4 \times \frac{1}{T} (K^{-1})$ Pour des comprimées $BT (R) + x \text{ mol } Fe_2O_3$ frittées à $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

Pour confirmer le caractère semi-conducteur des comprimés dopés en fer, nous allons procéder à reporter $\ln(\rho)$ en fonction de $10^4 \times \frac{1}{T} (K^{-1})$ (\ln : logarithme népérien), la valeur de la bande interdite d'énergie (gap d'énergie) est calculé à partir de la pente (a) de la droite oblique obtenus par un fit linéaire (linear fit), et par utilisation de la relation d'Arrhenius $\rho = \rho_0 e^{-\frac{E_g}{K T}}$ avec K représente la constante de Boltzmann. Nous obtenant par identification : $E_g = K . a$.

Les valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau ci dessous.

Valeurs de x	$BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$	$BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$
1	0,31eV	0,145eV
7	0,31eV	0,32eV

Les résultats obtenus montre que l'énergie du gap pour $BT (A) + x \% mol Fe_2O_3$ ne dépende pas du teneur du fer, alors que, pour $BT (R) + x \% mol Fe_2O_3$ l'énergie du gap croit en fonction de l'augmentation du teneur du fer. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par T. A. Vanderah et al[66].



Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats qu'on obtenus dans ce travail nous ont permis de préciser l'effet de la nature de l'oxyde de titane sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique $BaTiO_3$ contenant des additions en Fe_2O_3 .

L'analyse par diffraction des rayons X, a montré que l'oxyde de titane phase rutile conduit à la formation de titanate de baryum $BaTiO_3$ pur de structure perovskite phase quadratique, alors que l'oxyde de titane phase anatase conduit à la formation de titanate de baryum de structure perovskite phase cubique avec des traces de la phase Ba_2TiO_4 , pour éviter la formation de cette phase, il fallait augmenter la température de calcination ainsi que le temps de maintien.

Les mesures de la densité ont montré que la densité relative de la céramique $BT (A)$ croît régulièrement avec la température de frittage. A l'inverse, la densité relative de la céramique $BT (R)$ décroît au début avec la température de frittage jusqu'à à $1350^\circ C$ puis elle augmente avec la température. Les résultats obtenus montrent, par ailleurs, que les frittés obtenus à partir de TiO_2 phase rutile sont plus denses que ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir de TiO_2 phase anatase.

Dans le cas des comprimés contenant des additions en Fe_2O_3 , l'analyse par diffraction des rayons X, révèle la coexistence de deux phases de structure perovskite ; la phase cubique et la phase hexagonal pour $BT (A) + 1\% mol Fe_2O_3$, alors que pour $x = 7\% mol$, la DRX révèle l'apparition d'une troisième phase non identifié et qui devient majoritaire. Ainsi que pour $BT (R) + x\% mol Fe_2O_3$ avec $x = 1$ et $x = 7$ la DRX, révèle la coexistence de deux phases de structure perovskite ; la phase quadratique et la phase hexagonal.

Concernant la caractérisation diélectrique, les mesures de la constante diélectrique relative ϵ_r , effectués à partir des comprimés de type $BT (A)$ contenant $1\% mol Fe_2O_3$, les valeurs obtenus à température ambiante varient entre 350 et 500 environ. La permittivité relative diminue légèrement en fonction de la température de frittage. Cette diminution se traduit par les deux phases paraélectriques formées dans les mélanges. Dans le cas des comprimés $BT (R)$ et contenant $1\% mol Fe_2O_3$, les résultats obtenus sont très différentes. L'effet assez néfaste d'un ajout de $1\% mol Fe_2O_3$ sur la densité relative des comprimés frittés entre 1300 et $1350^\circ C$ respectivement se traduit par les lacunes d'oxygènes formés lors de la substitution des ions de Ti^{4+} par les ions de Fe^{3+} , cette effet est prédominante dans ce cas. A l'opposé, les mesures établis à partir des comprimés frittés à $1400^\circ C$ révèlent une augmentation remarquable de permittivité relative (qui passe de 1000 à 5000 environ) en raison de l'effet prédominante des lacunes d'oxygènes.

Dans le cas des comprimés $BT (A)$ est contenant $7\% mol Fe_2O_3$, la permittivité relative, évolue en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés contenant $1\% mol Fe_2O_3$, cette évolution se traduit par la formation des phases paraélectriques dans le mélange. Dans le cas des comprimés $BT (R) + 7\% mol Fe_2O_3$, la permittivité relative, évolue, également, en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés contenant $1\% mol Fe_2O_3$ est minimale dans des comprimés frittés à $1350^\circ C$. les valeurs obtenus sont par ailleurs assez proches de celles mesurés dans le cas des

comprimés contenant $1\% \text{ mol } Fe_2O_3$. Cette évolution se traduit par la phase quadratique ferroélectrique formé dans les frittés, et qui devient majoritaire dans le cas des comprimés contenant $7\% \text{ mol } Fe_2O_3$.

Les valeurs du coefficient de perte diélectrique obtenue dans le cas des comprimés du type $BT (A)$ contenant des additions en Fe_2O_3 inférieurs à la limite de solubilité (2%), l'effet accepteur de l'ion Fe^{3+} fait diminuer les pertes diélectriques. Le coefficient de perte reste faible même dans le domaine des températures supérieurs au point de curie puisqu'il ne dépasse guère les valeurs de $0,5$ pour les trois températures de frittages considérés. Les valeurs du coefficient de pertes diélectriques mesurées dans des comprimés $BT (R)$ frittées à différentes températures révèlent une influence plus modérées des additions en Fe_2O_3 . Le coefficient de perte reste assez faible et ne dépasse guère la valeur $0,9$ même dans le cas des comprimés les plus chargés en Fe_2O_3 et fritté à $1400^\circ C$.

L'application de la loi de Curie-Weiss, dans le cas des comprimés $BT (A)$ et $BT (R)$ contenant différents teneurs en fer, met en évidence le caractère ferroélectrique linéaire ou dite classique avec une transition de phase ferro-paraélectrique du premier ordre. Le calcul de l'ordre de diffusivité γ par la loi de Curie-Weiss modifiée révèle une relaxation partielle croise avec l'augmentation du teneur de fer dans le cas de $BT (R)$, alors que dans le cas des comprimés $BT (A)$ décrois avec l'augmentation du teneur de fer et disparaît dans le cas de $BT (A) + 7\% \text{ mol } Fe_2O_3$.

Les mesures de la résistivité dans des comprimés du types $BT (A)$ et $BT (R)$ contenant 1 et $7\% \text{ mol } Fe_2O_3$ mis en évidence l'accroissement de la résistivité en fonction de l'augmentation du teneur de fer, puis montre un décroissance monotone en fonction de la température pour tous les comprimés, ce qui traduit le caractère semi-conducteur de ces échantillons, l'ion de fer Fe^{3+} agit comme un ion accepteur. Le calcul de l'énergie de gap de la structure perovskite par application de la loi d'Arrhenius, dans le cas du comprimés $BT (A) + x \% \text{ mol } Fe_2O_3$, les résultats obtenus donne la valeur $E_g = 0,31eV$ qui ne dépend pas de la valeur de x , alors que dans le cas du comprimés $BT (R) + x \% \text{ mol } Fe_2O_3$, les résultats montrent un dépendance entre la valeur de x et l'énergie de gap, pour $x = 1$, $E_g = 0,145eV$ et pour $x = 7$, $E_g = 0,32eV$.



References

References

- [1] Maud Nemoz. Thèse de Doctorat. Etude nano-structurale de superréseaux d'oxydes ferroélectriques. Université Grenoble. (2004).
- [2] Dang-Hyok Yoon. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 7, No. 4, pp. 343~354 (2006).
- [3] Román Jabir Nava Quintero, thèse doctorat, Réduction de l'épaisseur des couches diélectriques à base de titanate de baryum pour condensateurs céramiques, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2011).
- [4] Romain Costes. Thèse de doctorat. Composites Ferroélectrique- Diélectriques Commendable pour resonateurs accordable et dephaseurs RF/HF de puissance. Université de Limoges. France, (2010).
- [5] J.-M. Gay .Physique du solide II. Propriétés Diélectriques. Matière polarisée. Matériaux Esil. (2002-2003).
- [6] John Pointed, these doctorat, Elaboration et caractérisation de structures Metal – Isolant – Metal à base de TiO_2 déposé par Atomic Layer Deposition, Université de Grenoble Alpes. France (2015).
- [7] M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault, " milieu diélectrique et milieu aimanté " Dunod, Paris(1984).
- [8] Maurice Gerl, Jean-paul-Issi, Physique des Matériaux , Lausanne Suisse, (1997) .
- [9] Qing Lu, Caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquences micro-ondes, Université de Lille 1, France, (2011).
- [10] Amrani Joutei Mohammed, synthèse et Caractérisation des Céramiques pures et Dopées au Baryum et au Lanthane, thèse doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès (2016).
- [11] Roy Roukos. Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$. Matériaux. Université de Bourgogne, France (2015).
- [12] Fatima Zahra Fadil, Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines, Thèse de doctorat , Facultés des Sciences et Techniques de Fés. Maroc (2012).
- [13] Labdelli Abbes, Hamdad Noura. Perovskite oxides $MRuO_3$ (M = Sr, Ca and Ba): Structural distortion, electronic and magnetic properties with GGA and GGA-modified Becke–Johnson approaches. Results in Physics 5, 38–52(2015) .
- [14] Abba Malika, These de doctorat Synthèse, caractérisation et etude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y \left[Zr_xTi_z (Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)} \right]_{1-y/4} O_3$, Université Mohamed Khider-Biskra. Algérie (2012).
- [15] Areski Ghakem, these doctorat, Caractérisations diélectriques très large bande de films minces ferroélectriques de $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ pour des applications de reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis. (2014).

- [16] Feres Benabdallah. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3 - xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés. Matériaux. Université Sciences et Technologies – Bordeaux I, France, (2013).
- [17] Mostafa Ragheb. thèse de doctorat. Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins. Université de Nantes, France. (2013).
- [18] Claire Laulhé. Thèse doctorat .Structure Locale dans un Ferroélectrique Relaxeur $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. Ecole Doctorale de Grenoble. (2007).
- [19] Dang-Hyok Yoon and Burtrand I. Lee. $BaTiO_3$ properties and powder characteristics for ceramic capacitors. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 3, No. 2, pp. 41~47 (2002).
- [20] Dang-Hyok Yoon, Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 7, No. 4, pp. 343~354 (2006)
- [21] Sandrine Nenez. Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Matériaux. Université de Bourgogne, France, (2001).
- [22] Ling Ju, Master of Science in Chemistry, Synthesis and Investigation on Phase Transition of $BaTiO_3$ and Cr^{3+} -Doped $BaTiO_3$ Nanocrystals, Waterloo, Ontario, Canada, (2009).
- [23] Roy Roukos. thèse doctorat, Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xCaTiO_3$. Matériaux. Université de Bourgogne, France, (2015).
- [24] Caroline Borderon. These de doctorate, développement et études des matériaux ferroélectriques accordable. U. De Nantes. France (2008).
- [25] Haliouche Abdelhak, mémoire de maîtrise, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$, Université Mohamed Kheider-Biskra (2015). Algérie.
- [26] Jian Quan Qi, Wan Ping Chen, Yu Wang, and Helen Lai Wah Chan, Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B_2O_3 vapor, Journal of applied physics volume 96, number 11 (6937-6939)
- [27] Jian Quan Qi, Wan Ping Chen, Yu Wang, and Helen Lai Wah Chan. Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B_2O_3 vapor. Journal of applied physics volume 96, number 11 (2004)
- [28] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7e édition, Dunod, Paris, (1998).
- [29] J.-C. Niepce and L. Pizzagalli, Structure and Phase Transitions in Nanocrystals, nanomaterials and nanochemistry, prechignac p461 (2007)
- [30] Omar Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$. Thèse Doctorat en sciences. Université Mohamed Khider – Biskra (2015)
- [31] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O. Nakamura, H. Kageyama. Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine $BaTiO_3$ prepared by a sol-crystal method. Journal of materials science 32 4053 – 4060 (1997).

- [32] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O. Nakamura, H. Kageyama. Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol–crystal method. *Journal of Materials Science* 32 4053 – 4060 (1997) .
- [33] G.A. Martin. Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène. *Revue de Physique Appliquée*, 16 (5), pp.181-191(1981)
- [34] Romain Costes, Thèse doctorat, composites ferroélectriques /diélectriques commandables pour résonateurs accordables et déphaseurs RF/HF de puissance, université de Lioges (2010).
- [35] <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>
- [36] W. Wong-Ng, R. S. Roth, T. A. Vanderah, and H. F. McMurdie, phase equilibria and crystallography of Ceramic Oxides, *Journal of Research of the National Institute of standards and Technology*, Volume 106, Number 6, (2001).
- [37] T. A. Vanderah, J. M. Loezos, and R. S. Roth. Magnetic Dielectric Oxides: Subsolidus Phase Relations in the *BaO–Fe₂O₃–TiO₂* System. *Journal of solid state chemistry* 121, 38–50 (1996).
- [38] Theo Siegrist and Terrell A. Vanderah. Combining Magnets and Dielectrics: Crystal Chemistry in the BaO-Fe₂O₃-TiO₂ System. *Eur. J. Inorg. Chem*, 1483-1501 (2003).
- [39] Haidar H. Hamdan Al-Eqaby, Fabrication of TiO₂ Nanotubes Using Electrochemical Anodization, University of Baghdad College of Science; (2012).
- [40] Pooja Agarwala, Vijaya Agarwala, Rajnish Garg. Effect of different organic solvents and annealing temperatures on optical property of TiO₂ nanoparticles. Centre for Nanotechnology -Materials Engineering, University of Petroleum and Energy Studies, Dehradun, India .
- [41] A. Graff, S. Senz, D. Voltzke, H.P. Abicht, D. Hesse, *J. Eur. Ceram. Soc* vol. 25 p. 2201-2206. (2005)
- [42] Dang-Hyok Yoon. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 7, No. 4, pp. 343-354 (2006).
- [43] Nurul Athirah Abd Razak , Noriza Ahmad Zabidi, and Ahmad Nazrul Rosli, A First Principle Study of Band Structure of Tetragonal Barium Titanate, *Applied Physics Letters* 83, 2805 (2003)
- [44] Juyoung Kima, Jooyeon Haa, Junkwang Songb, Chester J. Van Tynec, Hyun Chod and Heesoo Leea, Powder characterization and electrical properties of BaTiO₃ produced by several powder synthesis methods, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 16, No.5, pp. 619~623 (2015).
- [45] Xuezheng Wei and Yali, Lia. The influence of lattice defects on the crystal structure of hydrothermal BaTiO₃ powders, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 6, No. 3, pp 250--254 (2005).
- [46] Jérôme Lelièvre, Thèse de Doctorat, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O₃ et (A,A')(BB')O₃, Université de Limoges, (2017).

- [47] Bour Ivan, Diffraction des rayons X par les cristaux - Indices de Miller, TP Cristallographie et minéralogie UFR Sci. Terre, Orsay.
- [48] Delphin Levasseur. Thèse doctorat. influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces. Université Bordeaux 1. (2013).
- [49] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* A32, 751, (1976).
- [50] Han-li Lian. Crystallite structure, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of a $BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-\delta}$ ceramic. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 17, No. 7, pp. 685~689 (2016).
- [51] Qiu Shen-yu, LI Wang, Liu Yu, Liu Gui-hua, Wu Yi-qiang, Chen Nan. Phase evolution and room temperature ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics. *Trans. Nonferrous Mat. Soc. China*. 20, 1911-1915, (2010).
- [52] W. Bak, P. Dulian, D. Sitko, B. Garbarz-Glos, C. Kajtoch, K. Wieczorek-Ciurowa. Effect of Variable Valence Ion Doping on the Dielectric Properties of $BaTiO_3$ -Based Materials. *Journal of Asian Ceramic Societies* Pages 35-41.
- [53] Qiwei Lou, Xue Shi, Xuezheng Ruan, Jiangtao Zeng, Zhenyong Man, Liaoying Zheng, Chul Hong Park, Guorong Li, Ferroelectric properties of Li-doped $BaTiO_3$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* Volume 101, Issue 8, p 4397-4811.
- [54] J. M. Haussonne, G. Desgardin, PH. Bajolet, B. Raveau, Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride. *Journal of the American Ceramic Society* Volume 66.
- [55] Maria Teresa Buscaglia, Massimo Viviani, Vincenzo Buscaglia, Carlo Bottino, Paolo Nanni. Incorporation of Er^{3+} into $BaTiO_3$. *Journal of the American Ceramic Society* Volume 85, Issue 6 (2004).
- [56] Jianquan Qi, Longtu Li, Yongli Wang, Yuwei Fan, Zhilun Gui. Yttrium doping behavior in $BaTiO_3$ ceramics at different sintered temperature. *Materials Chemistry and Physics* 82, 423-427, (2003).
- [57] Yeon Jung Kima and June Won Hyunb. Effects of Nb^{5+} Addition on Microstructure and Dielectric Properties of $BaTiO_3$. *Appl. Sci. Converg. Technol.* 26(5): 143-147 (2017).
- [58] A.C. Caballero, J.F. Fernandez, P. Duran, C. Moure. Phosphor-doped $BaTiO_3$: microstructure development and dielectric properties. *Journal of Materials science* 30, 3799-3804, (1995).
- [59] Soniaa, R.K. Patela, C. Prakashb and P. Kumarc, Effect of microwave processing on structural, dielectric and ferroelectric properties of calcium-doped $BaTiO_3$ ceramics, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 12, No. 6, pp. 634-639 (2011)
- [60] Young Ho Han, John B. Appleby, Donald M. Smyth. Calcium as an Acceptor Impurity in $BaTiO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*.
- [61] B. Wodecha-Dus, D. Czekaj, Fabrication and dielectric Properties of donor doped $BaTiO_3$ ceramics, *archives of metallurgy and materials*, Volume 54 Issue 4 (2009).
- [62] Piotr Dulian, Wojciech Ba, Krystyna Wieczorek-Ciurowa, Czeslaw Kajtoch, Dielectric properties of vanadium doped barium titanate synthesized via high-energy ball milling, *Materials Science-Poland*, 32(2), pp.257-263, (2014).

- [63] A. Ahada, M.A. Tahera, Mithun Kumar Dasa, M. Zahidur Rahaman, M.N.I. Khan, Effect of Y substitution on magnetic and transport properties of $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1-x}Y_xO_3$ ceramics, *Results in Physics* 12, 1925–1932, (2019) .
- [64] B.D.Stojanović, V.R.Mastelaro, C.O. Paiva Santos, J.A.Varela. Structure Study of Donor Doped Barium Titanate Prepared From Citrate Solutions. *Science of Sintering*, 36, p 179-188, (2004) .
- [65] F. Bahri, H. Khemakhem, M. Gargouri, A. Simon, R. Von der Mühl, J. Ravez, Dielectric and Raman studies on the solid solution $(1-x)BaTiO_3/xNaNbO_3$ ceramics. *Solid State Sciences* 5, 1445–1450, (2003) .
- [66] A. Feteira, G.M. Keith, M.J. Rampling, C.A. Kirk, I.M. Reaney, K. Sarma, N. Mc. Alford, D.C. Sinclair, Synthesis and characterisation of Ga-doped hexagonal $BaTiO_3$, *Crystal Engineering* 5, 439–448, (2002) .

Effects of TiO₂ Phases on the Structural and Dielectric Properties of Sintered BaTiO₃ + x % mol Fe₂O₃ Ceramics

Abstract:

The objective of this investigation is to study the influence of TiO₂ phases on the structural and dielectric properties of the BaTiO₃ ceramics containing different amounts of Fe₂O₃.

The pure BaTiO₃ ceramics was prepared by a solid state reaction between BaCO₃ and both of TiO₂ phases ; anatase (A) and rutile (R), respectively. We prepared the mixtures by stoichiometric way, which were calcined at 1100 °C during 2hours. The formations of perovskites structures ABO₃ were confirmed by X rays diffraction analysis. While the ceramics mixture with (1-x) BaTiO₃+ x % Fe₂O₃ (where x = 1, 2, 5 and 7 wt %) compositions were prepared by the wet milling. Afterwards, the different pellets were fabricated by uniaxial compression and sintered at different temperatures (1300, 1350 and 1400 °C).

The obtained results show an increase in the tetragonality due to the doping by Fe³⁺, consequencely an increase in the relative permittivity of samples prepared from TiO₂(R) with both of Fe₂O₃ addition and sintering temperature. On the other hand, for the samples prepared from TiO₂ (A) the obtained results show a decrease in both relative density and tetragonality with both of Fe₂O₃ addition and sintering temperature, as a consequence we get a decrease in the relative permittivity compared with pure BTA.

The Curie-Weiss law shows a linear ferroelectric property for Fe doped both BTA and BTR ceramics with a first order type of Curie phase transition. In other hand, the modified Curie-Weiss law shows a partially relaxor ferroelectric behavior for both Fe-doped BTA and BTR ceramics.

The electrical resistivity evolution in term of temperature shows a semiconductor behavior with independence between applied potential and activation energy, where Fe³⁺ ions act as an acceptor type.

Keywords: BaTiO₃ (A), BaTiO₃(R), TiO₂ phases, tetragonal phase, hexagonal phase, dielectrics properties.

تأثير أطوار TiO_2 على الخواص البنيوية والكهروعزلية للخزفيات ذات الأساس $BaTiO_3$ و المحتواة على مختلف النسب من Fe_2O_3

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة تأثير أطوار أوكسيد التيتان (TiO_2) على الخواص البنيوية والكهروعزلية و المتمثلة في ثابت العزل النسبي، زاوية فقدان العازلية والمقاومية الكهربائية للخزفيات ذات الأساس $BaTiO_3$ و المحتواة على مختلف النسب المولية من Fe_2O_3 . تم تحضير مسحوق تيتانات الباريوم ($BaTiO_3$) النقي من خلال تفاعل الحالة الصلبة بين فحمت الباريوم ($BaCO_3$) وكلا من طوري TiO_2 ، *anatase* (A) و *rutile* (R)، على الترتيب بواسطة السحق الرطب. المخاليط المعدة تم تكليسها عند درجة حرارة $1100^\circ C$ لمدة ساعتين. تحليل حيود الأشعة السينية أكدت تشكيل البنية البلورية ABO_3 (*perovskite*) بالنسبة للمسحوقين، ذات بنية بلورية مكعبة في حالة الطور *Anatase*، و رباعية في حالة الطور *Rutile*. بعد ذلك، تم تحضير مسحوق $(1-x)BaTiO_3 + x\%molFe_2O_3$ حيث $x = 1, 2, 5$ و 7 (نسب مولية) بواسطة السحق الرطب. بعد ذلك، تم تصنيع العينات المختلفة ذات نصف قطر $13mm$ وسمك $5mm$ بواسطة ضغط أحادي المحور، ثم تلبد عند درجات الحرارة مختلفة ($1300, 1350, 1400^\circ C$).

النتائج المتحصل عليها في حالة BT (A) تظهر تناقص في الكثافة النسبية، وثابت العزل النسبي، بدلالة كل من درجة حرارة التليد و النسبة المئوية للتطعيم بواسطة الحديد و يعود ذلك إلى الطورين الباراعزليين المتشككين في الخليط، بينما في حالة BT (R)، تظهر النتائج المتحصل عليها تبرز تزايد في الكثافة النسبية، وثابت العزل النسبي بدلالة كل من درجة حرارة التليد و النسبة المئوية للتطعيم بواسطة الحديد و يعود ذلك إلى الطور الفيروعزلي المتشكل. تم الحصول على خزفيات من نوع فيرو عزلي خطي، والتحول فيرو-بارا عزلي من الدرجة الأولى، تحتوي على استرخاء جزئي متناقص في حالة BT (A) و متزايد في حالة BT (R). دراسة المقاومة الكهربائية النوعية تبرز أن العينات المحضرة تسلك سلوك أنصاف نواقل، حيث تلعب شاردة الحديد الثلاثي Fe^{3+} دورا مستقبلا، طاقة فجوتها مستقلة عن نسبة التطعيم في حالة BT (A) و تساوي $0,31eV$ ، و مرتبطة مع نسبة التطعيم في حالة BT (R).

الكلمات المفتاحية: $BaTiO_3$ (A)، $BaTiO_3$ (R)، أطوار TiO_2 ، طور رباعي، طور سداسي، خصائص كهروعزلية.

Résumé :

L'objectif de cette investigation est d'étudier l'influence des phases de TiO_2 sur les propriétés structurales et diélectriques des céramiques BaTiO_3 contenant différentes teneurs de Fe_2O_3 .

La céramique BaTiO_3 pure a été préparée par la méthode conventionnelle selon la réaction à l'état solide entre BaCO_3 et les deux phases de dioxydes de titane TiO_2 ; anatase (A) et rutil (R), respectivement. Nous avons préparés les mélanges selon les conditions stœchiométriques de la réaction, puis ils ont été calcinés à 1100°C pendant 2 heures.

La formation de structure pérovskite ABO_3 dans les deux mélanges sont confirmés par analyse par diffraction des rayons X. les mélanges des céramiques avec des compositions $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ (où $x = 1, 2, 5$ et 7% en poids) ont été préparés par broyage humide et séchage.

Ensuite, les différentes pastilles ont été préparées par compression uniaxial et frittées à différentes températures choisies ($1300, 1350$ et 1400°C).

Les résultats obtenus montrent que la tétragonalité augmente en fonction de l'addition de Fe^{3+} , et par conséquent une augmentation de la permittivité relative des échantillons préparés à partir de TiO_2 (R) par rapport à celle du BTR pur.

Par ailleurs, pour les échantillons préparés à partir de TiO_2 (A), les résultats obtenus montrent une diminution de la densité relative et de la tétragonalité avec l'ajout de Fe_2O_3 et la température de frittage, ce qui entraîne par conséquent une diminution de la permittivité relative des frittés par rapport à celle de BTA pur.

Nous avons obtenus un ferroélectrique linéaire ou classique pour les deux séries des échantillons (BTA et BTR) dopées au Fer avec une transition de phase ferro-paraélectrique du premier ordre. D'autre part, nous avons observés, le phénomène de relaxation partielle, qui décroît avec la croissance de la teneur de fer dans le cas de la céramiques BTA et inversement croît dans le cas de la céramiques BTR.

L'évolution de la résistivité électrique des frittés en fonction de température, montre un caractère semi-conducteur avec indépendance entre le potentiel appliqué et l'énergie d'activation, les ions Fe^{3+} agissant comme un accepteur.

L'énergie du gap est indépendante du teneur de fer dans le cas de BT(A), elle est égale $\sim 0,31\text{eV}$, alors que dans le cas de BT(R) croît avec l'augmentation du teneur de fer.

Mots-clés: BaTiO_3 (A), BaTiO_3 (R), phases TiO_2 , phase tétragonale, phase hexagonale, Propriétés diélectriques.