

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Céramique

THEME

*Etude des propriétés diélectriques et
structurales des céramiques du type
 $BaTiO_3-CaTiO_3$*

Par :

Sahraoui Khedidja

Soutenu le : / / 2008

Devant le jury :

Président :	S. ACHOUR	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	S. E. BARAMA	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	A. HARABI	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	A. BOUABELLOU	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	R. AMICHI	M. C.	Université Mentouri-Constantine

« Remerciements »

Ce travail a été réalisé au laboratoire de céramiques de l'université Mentouri de Constantine sous la direction de Mr. S. E. BARAMA, Professeur au département de physique. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son aide et pour la formation qu'il m'a permise d'acquérir.

J'exprime mes plus sincères gratitudee à Monsieur S. Achour, Professeur au département de Physique et Directeur du laboratoire des céramiques de l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Messieurs A. Harabi et A. Bouabellou Professeurs au département de physique, Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen.

Je remercie Mme R. Amichi, Maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepter d'être membre du jury de soutenance et de l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail.

Je remercie profondément, tous les membres du laboratoire de céramique, A. mecif, H. Bensmira, F. Séridi, R bounouioua, meriem, asma pour leur collaboration, leur aide et leur amitié. Je ne terminerai pas sans exprimer ma gratitude à l'égard de Mrs. S. zerkout et R. Bouzrara pour leur aide et leur sympathie.

L'occasion m'est enfin offerte pour exprimer mes plus sincères remerciements à toute ma famille, surtout ; ma mère, ma sœur, mon frère, mon marie et mon petit fils « Saber Ayoub », pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leur soutien sans conditions et dans tous les instants et les moments les plus difficiles. Merci enfin, à tous mes collègues et amis présents ou absents.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : propriétés diélectriques des matériaux céramiques

Introduction.....	1
I-1- La structure pérovskite	2
I-2- La ferroélectricité.....	4
I -2-1 Aspects cristallographiques de la ferroélectricité.....	4
I-2-2 Propriétés physiques associées à la ferroélectricité.....	5
I-2-3 La ferroélectricité et le cycle d'hystérésis.....	11
I-2-4 Domaine ferroélectriques.....	14
I-3- Mécanisme fondamentaux de polarisation.....	15
I-4- Le titanate de baryum : BaTiO ₃	16
I-5- Changements de phases dans un cristal ferroélectrique : BaTiO ₃	19
1-6- Influence des additions sur les températures de transformation.....	21
I-7-Le matériau pérovskite CaTiO ₃	22

Chapitre II : L'effet des additions sur les céramiques BaTiO₃ et CaTiO₃

Introduction.....	28
II-1- Le diagramme d'équilibre de BaTiO ₃ -CaTiO ₃	29
II-2- Effet des additions sur les propriétés diélectriques des composites.....	31

Chapitre III : Méthodes expérimentales

Introduction.....	38
III-1 Les caractéristiques physiques de matières premières.....	39
III-1-1-Les poudres utilisés.....	39
III-1-2-Principales caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO ₃)	39
III-1-3- Oxyde de Titane (TiO ₂).....	40

III-1-4-B ₂ O ₃	42
III-2- Préparation de la céramique CaTiO ₃	42
III-2-1-1 Calcination	42
III-3- Procédé d'élaboration des échantillons	43
III-3-1 Préparation de la céramique (1-x) BaTiO ₃ +x CaTiO ₃	43
III-3-2 Préparation de la céramique (1-y) [(1-x) BaTiO ₃ +xCaTiO ₃] + y B ₂ O ₃	43
III-4- Appareillage utilisé.....	44
III-5 Mesure de la densité relative.....	45
III-6 Préparation des échantillons pour les observations microscopiques.....	46
III-7 Mesures diélectriques.....	46

Chapitre IV: Résultats et discussions

Introduction.....	49
IV-1- Préparation des poudres et des échantillons:.....	50
IV- 1-1 Préparation de CaTiO ₃	50
a) Analyse thermique différentiel (ATD).....	50
b) Analyses à l'aide de la DRX.....	52
IV-2 Etudes des comprimés (BT-CT) frittés à 1h.....	54
IV-2.1 Etude des échantillons frittés à 1300°C durant 1 heure.....	55
IV-2.2 Etude des échantillons frittés à 1350°C durant 1 heure.....	58
IV-2.3 Etude des échantillons frittés à 1400°C durant 1 heure.....	62
IV-3 Etudes des comprimés (BT-CT) frittés à 3h.....	64
IV-3.1 Etude des échantillons frittés à 1300°C durant 3 heure.....	64
IV-3.2 Etude des échantillons frittés à 1350°C durant 3 heure.....	69
IV-3-1 Etude des échantillons frittés à 1350°C durant 3 heure.....	73
IV-4 Etude des propriétés diélectrique	77
IV-4-1 Permittivité relative.....	77
IV-4-2 Perte diélectrique	79
IV-5 Effet des additions en B ₂ O ₃ sur la densification des différents frittés.....	82
IV-6 Effet des additions en B ₂ O ₃ sur les propriétés diélectriques.....	87
Conclusion	

Introduction générale

Les propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques non- linéaires ont attiré, ces dernières années, une attention scientifique et commerciale accrue en raison de leurs applications importantes dans les dispositifs à micro-ondes, tels que les régulateurs de tension, les filtres modulables et les transformateurs de phase ainsi que dans la fabrication des condensateurs et des détecteurs. Dans ces applications les facteurs suivants sont généralement exigés: une grande diminution de la permittivité en fonction de la tension appliquée, un facteur de perte diélectrique faible, et une faible dépendance de la température.

Depuis la découverte du phénomène de la ferroélectricité, Le titanate de baryum a été un composant essentiel dans la fabrication des condensateurs à cause de sa constante diélectrique très élevée et son coefficient de température positif tout deux liés à son caractère ferroélectrique.

Jusqu'à présent, les investigations dans ce domaine ont été principalement concentrées sur les systèmes (Ba, Sr)TiO₃, les problèmes majeurs de ces composés sont des pertes diélectriques relativement élevées et une variation relativement élevée de la constante diélectrique en fonction de la température. Afin de pallier ce problème les chercheurs se sont tournés vers les systèmes (Ba, Ca)TiO₃,

Différentes études ont montré que la céramique CaTiO₃ est un dépresseur efficace des céramiques BaTiO₃, qui fait diminuer de façon significative les pertes diélectriques ainsi que le coefficient de température de la constante diélectrique mais possède un effet assez faible sur le point de curie d'où la nécessité des additions pour moduler ces caractéristiques.

Il faut remarquer par ailleurs, que dans la plupart des travaux les matériaux composites du type BaTiO₃-CaTiO₃ sont élaborés à partir d'un mélange des poudres BaO, CaO et TiO₂.

Dans ce travail, nous avons essayé de préparer des matériaux diélectriques non linéaires à base de BaTiO₃-CaTiO₃ à partir des poudres BaTiO₃ (du type commerciale) et CaTiO₃ (préparée au laboratoire) et d'étudier leurs propriétés structurales et diélectriques. Enfin, Nous nous sommes proposés d'investiguer les effets d'additions en B₂O₃ sur la densité et la permittivité diélectrique relative ainsi que sur l'angle de perte de ces matériaux.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres ;

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel théorique sur les propriétés diélectriques des céramiques.

Dans le deuxième Chapitre est présentée une analyse bibliographique de différentes études faites sur les céramiques CaTiO_3 - BaTiO_3 ainsi que sur l'influence de différents éléments d'addition sur les propriétés de ces matériaux.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les différentes techniques expérimentales et le matériel correspondant utilisés dans cette investigation.

Enfin et dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Ce mémoire est terminé par une conclusion générale.

Propriétés diélectriques des céramiques

INTRODUCTION :

En dépit du fait que certaines propriétés diélectriques des matériaux soient connues depuis l'antiquité, la recherche dans le domaine des matériaux diélectriques et ferroélectriques ne cesse de progresser d'année en année. Les résultats obtenus, dans ce domaine, ont permis de très importants développements notamment dans l'électronique. Grâce à ces études, des progrès et des innovations sont apparus dans divers domaines techniques tels que les télécommunications et l'informatique (résonateurs, condensateurs, mémoires), ou dans des applications diverses comme les capteurs, les actuateurs ou les émetteurs à ultrasons. Outre leurs applications dans le domaine de l'électronique (condensateur haute performance, isolant), ces matériaux sont utilisés également pour leurs propriétés piézoélectriques (détecteur de choc et d'accélération, sonar, haut-parleur...), pour leurs propriétés pyroélectriques (détecteur incendie, imagerie infrarouge), ou pour leurs applications en optique (fibre optique, matériaux biréfringents ;...etc.).

Dans ce chapitre nous rappellerons les propriétés diélectriques de base des céramiques diélectrique, ainsi que les définitions des grandeurs physiques qui caractérisent ces propriétés.

I-1 La structure pérovskite:

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe **L.A. Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité.

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

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

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

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

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Fig. I. 1)

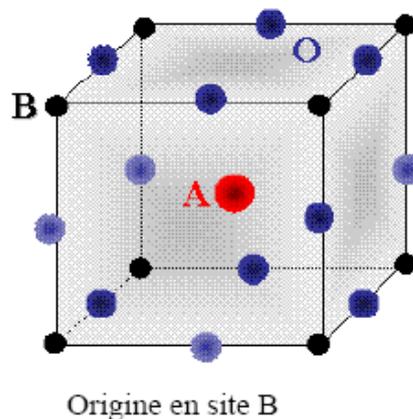


Figure I. 1: Une des représentations de la structure pérovskite [1].

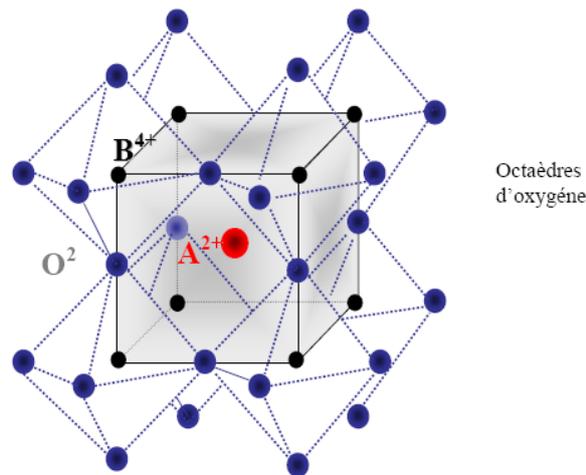


Figure I. 2: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [1].

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

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites **A** ou **B** est /ou sont occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...)

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

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion **B**) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la figure I.3:

- les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique

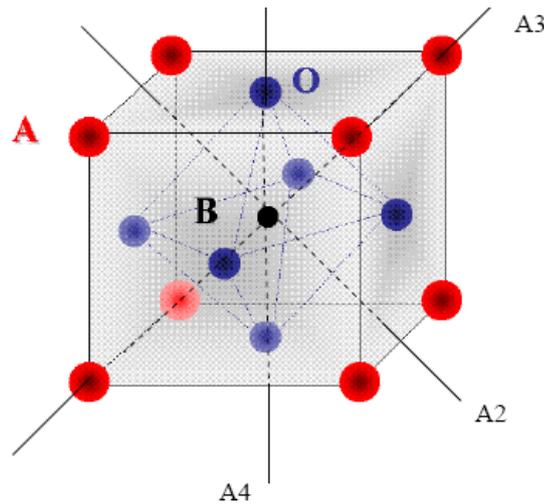


Figure I. 3: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes[1].

Les déplacements des ions B selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison B-O dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion A le baryum on obtient avec le titane, comme ion B, le titanate de baryum (BaTiO_3) dont la structure est tétragonale à température ambiante parce que l'ion Ti^{+4} est assez petit pour pouvoir « bouger » à l'intérieur de l'octaèdre et prend une position décalée par rapport au centre, de ce fait, le matériau est ferroélectrique. A l'opposé, BaSnO_3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn^{+4} plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut, cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques mais paraélectriques comme c'est le cas dans le CaTiO_3 , CaSnO_3 ,... etc.) [2-3].

I-2 Ferroélectricité:

Le phénomène appelé ferroélectricité, par analogie au ferromagnétisme, a été observé pour la première fois dans le sel de Rochelle en 1920 [4]. Les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation électrique spontanée, et un cycle d'hystérésis relie la polarisation et le champ électrique. Ce comportement apparaît en dessous d'une certaine température appelée point de Curie. Au dessus de cette température, le matériau perd son caractère ferroélectrique et montre un comportement paraélectrique.

I.2.1 Aspects cristallographiques de la ferroélectricité:

Pour rendre compte des propriétés macroscopiques des cristaux, ceux-ci peuvent être classés, en supprimant les translations fractionnaires, en 32 groupes de symétrie ponctuels. La

figure I.4 représente la classification des ferroélectriques parmi les 32 groupes ponctuels. Dans cette classification, 11 groupes ponctuels possèdent un centre de symétrie et sont par conséquent non polaires. En effet, lors de l'application d'une contrainte sur le cristal, le déplacement induit est distribué symétriquement autour du centre de symétrie, si bien qu'il en résulte une compensation totale des déplacements relatifs des différents ions. L'application d'un champ électrique sur ce type de matériau induit une déformation qui demeure inchangée si on inverse le sens de ce champ électrique. Cet effet est appelé l'électrostriction et concerne tous les matériaux qu'ils soient cristallins ou amorphes. Parmi les 21 groupes ponctuels ne possédant pas de centre de symétrie, 20 sont piézoélectriques, c'est à dire qu'il est possible d'induire une polarisation au sein de ces matériaux sous l'effet d'une contrainte, et inversement. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe privilégié. Cette polarisation spontanée est généralement dépendante de la température et ces matériaux sont appelés matériaux pyroélectriques. Enfin, parmi les matériaux pyroélectriques, un sous- groupe possède la particularité de présenter une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique. Ce sont les matériaux ferroélectriques [5, 6].

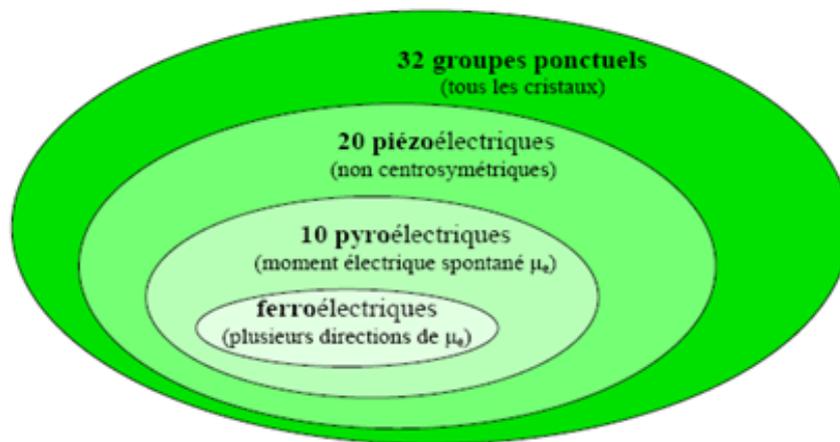


Figure I. 4: Les matériaux ferroélectriques parmi les matériaux cristallins [7].

I-2-2 Propriétés physiques associées à la ferroélectricité :

❖ Polarisation :

La polarisation \vec{P} est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{q}_n \vec{r}_n \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille cristalline et } \vec{r}_n \text{ est le vecteur position de la } n^{\text{ième}}$$

charge \mathbf{q}_n dans la maille cristalline.

Par définition, un dipôle électrique est la séparation spatiale de deux charges électriques de signes opposés. Lorsqu'on applique une tension aux bornes d'un condensateur, des chaînes de dipôles électriques se forment dans le diélectrique: le milieu se polarise. Les charges aux bouts des chaînes sont compensées par l'accumulation de charges opposées, dites charges liées (Fig. I.5) [8].

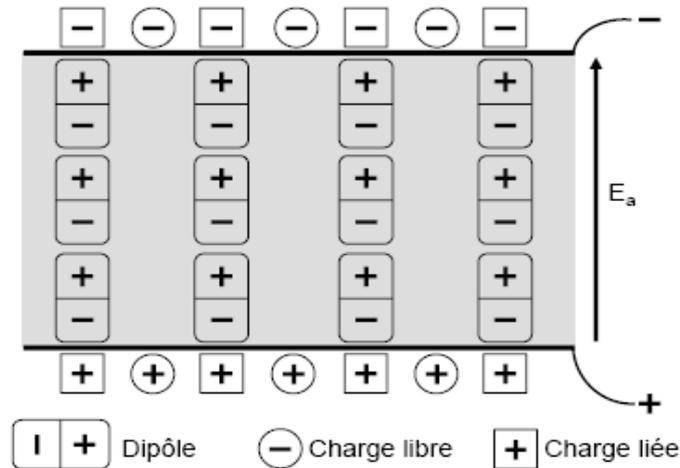


Figure I. 5: Représentation schématique de la polarisation d'un milieu diélectrique, E_a désigne le champ électrique appliqué aux bornes du condensateur [9].

❖ Susceptibilité diélectrique:

La susceptibilité diélectrique χ du matériau relie le champ macroscopique \vec{E} à l'intérieur du matériau et la polarisation \vec{P} , par : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$.

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide.

χ : Susceptibilité diélectrique.

❖ Constante diélectriques:

La constante diélectrique d'un matériau représente l'aptitude de ce matériau à stocker des charges. Plus la constante diélectrique d'un matériau est élevée, plus son pouvoir de stocker les charges est grand. Mais la capacité de stocker les charges électriques dépend également des paramètres géométriques du matériau.

Ainsi, la capacité d'un condensateur plan vide avec des électrodes de surface S , séparées d'une distance e est égale à :

$$C_0 = \epsilon_0 S / e \quad \dots \text{(I-1)}$$

ϵ_0 : permittivité du vide ($(1/36\pi).10^{-9}$ F.m⁻¹ soit $8.854.10^{-12}$ F.m⁻¹)

Lorsqu'on introduit un diélectrique entre les armatures, la capacité du condensateur change et devient égale à C.

$$C = \epsilon s/e$$

ϵ est définie comme étant la constante diélectrique du matériau et $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ est sa permittivité relative qui dépend de la nature du matériau [8]. Dans le tableau I.1 sont reportés les valeurs de la permittivité relative de certains matériaux [10].



Figure I.6: Schéma d'un condensateur plan.

Matériau	Permittivité Relative (ϵ_r)
NaCl	~ 5.9
KBr	~ 4.9
MgO	~ 9.6
BaO	~ 34
TiO ₂	15-170
BaTiO ₃	~ 1600
BaTiO ₃ + 10%CaZrO ₃ + 1%MgZrO ₃	~ 5000
BaTiO ₃ + 10%CaZrO ₃ + 10%SrTiO ₃	~ 9500

Tableau I-1: Permittivité relative de certains matériaux à la température ambiante [10].

❖ Perte diélectrique:

Chaque matériau diélectrique présente, en réalité, des pertes diélectriques ces pertes réduisant le pouvoir du condensateur à emmagasiner les charges électriques.

Lorsqu'on considère un condensateur parfait connecté à un circuit à basses fréquences sous une tension alternative, le courant alternatif qui s'établit dans le circuit s'écrit sous la forme:

$$I = C \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{dQ}{dt} \quad \dots (I-2).$$

D'après la relation:

$$Q = C.V \quad \dots (I-3).$$

On à :

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{\int Idt}{C} \quad \dots (I.4).$$

Donc, pour une tension alternative donnée par :

$$V = V_0 \exp(i\omega t) \quad \dots(I.5).$$

Le courant résultant est donné par:

$$I = i\omega C.V = i\omega \epsilon_r C_0 .V \quad \dots (I.6).$$

Avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence.

Relation qu'on peut écrire sous la forme :

$$I = \omega \epsilon_r C_0 V_0 \exp i(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

On remarque, donc, à partir de cette relation, que le courant, dans le cas d'un condensateur parfait, est en quadrature avance sur la tension.

Dans le cas d'un diélectrique réel, la résistance ohmique du condensateur a une valeur finie. Il s'ensuit qu'un courant aussi faible qu'il soit peut traverser le condensateur lui même d'une armature à l'autre. Le phénomène induit par effet joule une perte d'énergie qui est d'autant plus importante que le courant parasite qui traverse le condensateur est grand.

Pour tenir compte de ce phénomène on introduit une composante imaginaire dans l'expression de ϵ_r ; c'est à dire qu'on écrit :

$$\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \dots(I-7).$$

Selon cette convention le courant traversant le circuit devient :

$$I = i\omega (\epsilon' - i\epsilon'') C_0 V \quad \dots (I-8).$$

Ou encore:

$$I = \omega \epsilon'' C_0 V + i\omega \epsilon' C_0 V \quad \dots (I-9).$$

On remarque, d'après cette expression, que le courant a deux composantes :

- Une composante en phase avec la tension, appelée courant de perte qu'on note I_p :

$$I_p = \omega \epsilon'' C_0 V \quad \dots (I-10).$$

- Une composante en quadrature avance sur V appelée courant de charge et qu'on note I_c :

$$I_c = i\omega \epsilon' C_0 V \quad \dots (I-11).$$

Le courant total sera donc en avance, par rapport à V, d'un angle δ (Fig. I.7) donné par :

$$\text{tg } \delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\omega \epsilon'' C_0 v}{\omega \epsilon' C_0 v} = \epsilon'' / \epsilon' \quad \dots (I-12).$$

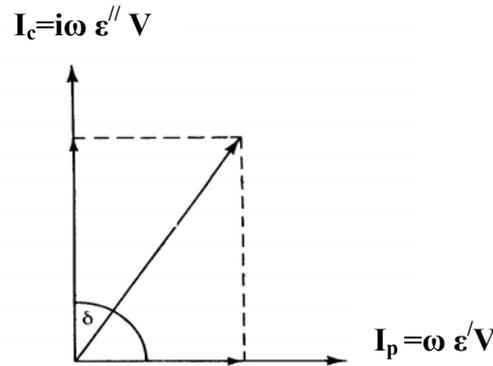


Figure I. 7: Les composantes du courant total dans un diélectrique réel (I_p) densité de courant de perte, (I_c) densité de courant de charge.

On peut remarquer à partir de cette relation que, pour un ϵ' donné, ϵ'' est d'autant plus grand que $\text{tg}\delta$ est grand, il en résulte un courant parasite plus important. Raison pour laquelle, δ est appelé angle de perte.

Par ailleurs, on définit la conductivité complexe du diélectrique par le rapport entre la densité du courant ($\frac{I}{S}$) et le champ électrique ($\frac{V}{d}$) à l'intérieur du condensateur :

$$\sigma = \frac{I}{S} / \frac{V}{d} = \frac{i\omega \epsilon_r C_0 V}{S} \cdot \frac{d}{V} \quad \dots (I-13).$$

Soit en remplaçant C_0 par son expression (1.1)

$$\sigma = i\omega \epsilon_r \epsilon_0 = \omega \epsilon_0 \epsilon'' + i\omega \epsilon_0 \epsilon' \quad \dots (I-14).$$

La conductivité réelle du diélectrique est donc donnée par

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \text{tg}\delta \quad \dots (I-15).$$

On remarque, donc, que la conductivité dépend non seulement du milieu diélectrique mais également de la fréquence utilisée.

Par ailleurs, on peut calculer l'énergie perdue par effet joule au sein du diélectrique au cours d'un cycle:

$$W = \int_0^T I_p \cdot V \cdot dT \quad \dots(I-16).$$

$$W = 2 \pi \varepsilon'' \frac{C_0 V_0^2}{2} \quad \dots (I-17).$$

La puissance dissipée par effet joule est donc égale à:

$$p = \omega \varepsilon'' \frac{C_0 V_0^2}{2} \quad \dots(I-18).$$

Soit en utilisant la relation (1. 9)

$$p = \omega \frac{C_0 V_0^2}{2} \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad \dots(I-19).$$

La puissance dissipée est par conséquent une fonction croissante du facteur $\varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ appelé coefficient de perte ou facteur de perte.

Le facteur de perte est le premier critère de qualité quant à l'utilisation d'un diélectrique comme matériau isolant. Dans ce concept, il faut choisir des matériaux possédant des constantes diélectriques élevées mais surtout des angles de perte les plus faibles possible. Dans le cas des applications où il est nécessaire d'avoir des grandes valeurs de la capacité pour un espace physique réduit, il faut choisir donc des matériaux possédant des constantes diélectriques élevées mais des angles de perte assez faibles.

❖ La résistivité d'un diélectrique:

Dans le cas d'un condensateur plan à deux armatures parallèles et contenant un diélectrique, la résistance R s'écrit sous la forme :

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad \dots (I.20).$$

Où ρ est la résistivité du diélectrique.

Le condensateur chargé se décharge grâce à sa propre résistance selon la relation :

$$Q(t) = Q_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad \dots(I.21).$$

Où $Q(t)$ représente la charge du condensateur à un instant t , Q_0 la charge initiale aux bornes du condensateur, τ la constante du temps (temps de relaxation) du condensateur définie par la relation:

$$\tau = R.C \quad \dots (I.22).$$

En remplaçant (I.20) et (I.22) dans (I.21) on obtient:

$$R.C = \frac{d}{S} \cdot \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \rho \quad \dots (I.23).$$

D'où l'on tire que :

$$\rho = \frac{RC}{\epsilon} \quad \dots (I-24).$$

❖ Force diélectrique :

Une autre caractéristique très importante des diélectriques est la force diélectrique qu'on peut définir comme étant le champ électrique maximal que peut supporter un matériau diélectrique sans que le courant qui le traverse atteigne des valeurs incontrôlables. La force diélectrique est définie en tension par unité d'épaisseur (V/mm) [10].

Le tableau (I-2) représente les valeurs de la force diélectrique de certains matériaux.

Matériaux	Force diélectrique (V/mm)
Verres	
Silice fondue	400 (à 50 °C)
Céramiques	
Alumine	40-400
Titane rutile	50-300
Porcelaine Electrique	100-400
Titanates	100-300
Organiques	
Rubber	400-1200

Tableau (I-2): Valeurs de la force diélectrique de certains matériaux diélectriques communs [10].

I-2-3 La ferroélectricité et le cycle d'hystérésis:

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives (Fig. I.8 a). La courbe de polarisation du matériau présente alors un cycle d'hystérésis, signature de l'état ferroélectrique (Fig. I.9 a). La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée point de curie, par analogie au ferromagnétisme. Au dessus de cette température, le matériau ne possède plus de polarisation spontanée, il est dans l'état paraélectrique. L'évolution de la polarisation est alors linéaire avec le champ électrique appliqué (Fig. I.9.b). La constante diélectrique au dessus du point de curie obéit à la loi de Curie-Weiss: $\epsilon(T) = \frac{\epsilon}{T - T_c}$ (pour $T > T_0$).

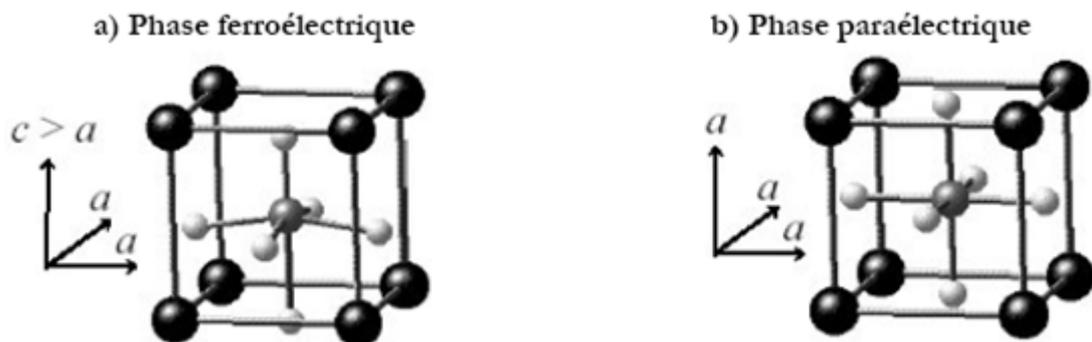


Figure I. 8: Maille pérovskite: a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique.

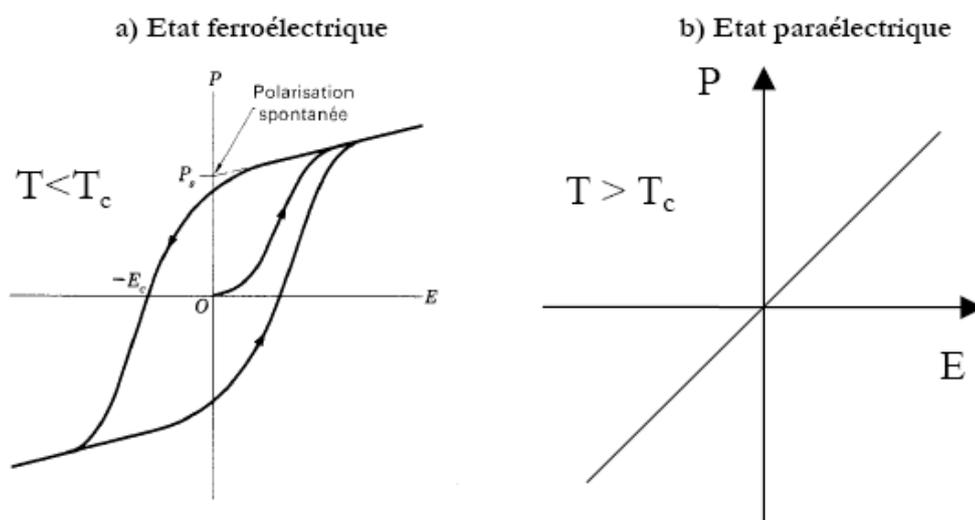


Figure I. 9: Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état paraélectrique [7].

L'origine du comportement ferroélectrique n'est pas encore totalement élucidée. Par exemple, le fait que des matériaux de même structure mais chimiquement différents, tels que BaTiO_3 et SrTiO_3 , présentent des comportements ferroélectriques très différents n'est pas complètement compris.

La grande sensibilité des matériaux ferroélectriques à la composition chimique, aux défauts, aux conditions électriques aux joints de grains et à la pression provient de la compétition entre les forces coulombiennes à longue distance (qui favorisent l'état ferroélectrique) et les forces répulsives à courte distance (qui favorisent la structure cubique non polaire). Par exemple, pour les deux pérovskites ferroélectriques BaTiO_3 et PbTiO_3 , il a été démontré que l'hybridation entre l'état électronique 3d du titane et l'état 2p de l'oxygène est essentielle pour la ferroélectricité [11]. Ces deux matériaux ont néanmoins des comportements ferroélectriques différents : dans le cas du PbTiO_3 , les états du plomb et de l'oxygène s'hybrident, ce qui crée une forte contrainte qui stabilise la phase quadratique (orthorhombique) alors que dans le cas du titanate de baryum, la liaison baryum-oxygène est complètement ionique, favorisant une structure tétragonale. La ferroélectricité est généralement définie dans un certain intervalle de températures dont la borne supérieure correspond au point de Curie (T_C). En fonction des matériaux choisis, on peut trouver des températures de Curie variant de quelques centaines de Kelvins. Les températures de Curie des composés ferroélectriques les plus utilisées sont répertoriées dans le tableau I-3.

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

Tableau I. 3. Températures correspondant au point de Curie dans différents composés ferroélectriques [12].

La figure I.10 représente la variation de la constante diélectrique dans le cas du BaTiO_3 ferroélectrique [14]. Il est importants de noter que dans les ferroélectriques classiques, l'évolution de la susceptibilité avec la température ne dépend pas généralement de la fréquence f du champ de mesure dans la gamme [10^2 - 10^6 Hz]. Dans la littérature, les auteurs donnent en

général l'évolution du tenseur de la permittivité du matériau en fonction de la température, plutôt que celle de $[\chi]$. Ces deux grandeurs se déduisent l'une de l'autre par la relation $[\varepsilon]=\varepsilon_0 (I+ [\chi])$, où I représente la matrice unité [13].

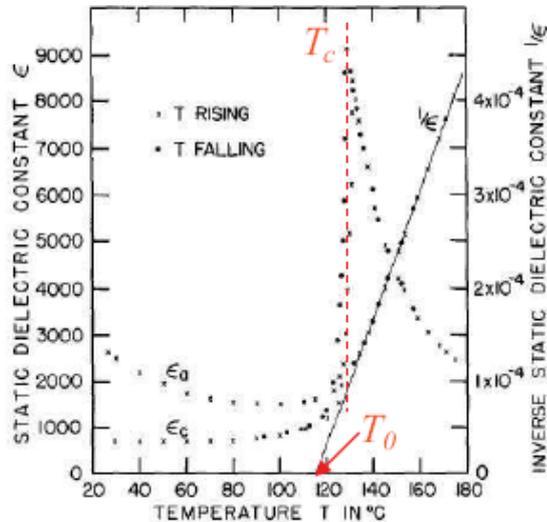


Figure I. 10: Evolution en fonction de la température des éléments du tenseur de permittivité relative, dans un cristal de BaTiO₃ [14].

I-2-4 Domaine ferroélectriques:

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou polycristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (Fig.I.11). La forme et le nombre de ces domaines dépendent des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Par exemple, Matthias [15] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO₃ dépend fortement du champ électrique appliqué.

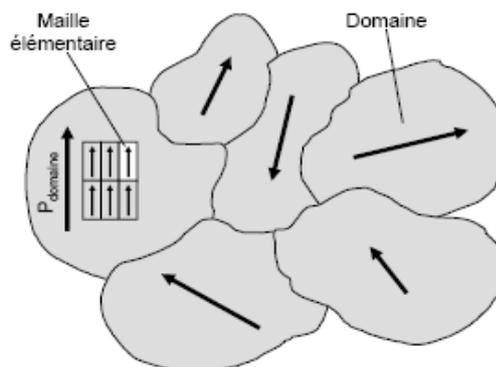


Figure I. 11: Illustration de la notion de domaines ferroélectriques [15].

I.3 Mécanisme fondamentaux de polarisation :

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

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique extérieur de fréquence variable. De manière générale, La polarisation totale d'un diélectrique résulte de la contribution de divers mécanismes:

$$P = P_e + P_i + P_d + P$$

⚡ La polarisation électronique: P_e

La polarisation électronique est due à la déformation des nuages électroniques dans un champ électrique appliqué. Sous l'action d'un champ appliqué le noyau des atomes et le centre de gravité des électrons se déplacent en sens inverse, permettant d'assimiler chaque atome à un petit dipôle. La polarisation correspondante est cependant faible, les déplacements restant très faible, ce mécanisme s'établit en un temps très court et reste actif jusqu'aux fréquences optiques ($\approx 10^{15}$ Hz).

⚡ La polarisation ionique : P_i

La polarisation ionique correspond au même phénomène intéressant cette fois des ions. Les ions étant plus gros et donc moins mobiles dans le solide que les électrons, cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses ($\approx 10^{11}$ Hz).

En ce qui concerne les contributions électroniques et ioniques, les charges se comportent comme des oscillateurs harmoniques. En effet, après suppression du champ, les charges rejoignent leurs positions d'équilibre en effectuant des oscillations dont l'amplitude est fonction des forces d'amortissement du milieu. La dispersion diélectrique qui résulte de ces deux mécanismes de polarisation est alors une courbe de résonance.

⚡ La polarisation par orientation: P_d

En l'absence d'un champ électrique, les dipôles du milieu sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement au champ. Il en résulte un moment dipolaire

global non nul. Ce type de mécanisme de polarisation se manifeste à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

✚ La polarisation par charges d'espace: P_c

La polarisation par charges d'espace n'est pas intrinsèque à tout matériau. Elle n'intervient que lorsqu'une contamination ou des irrégularités de la céramique (polycristalline par définition) engendrent des charges d'espace partiellement mobiles sous l'effet d'un champ électrique. Ce type de polarisation apparaît comme pour la polarisation d'orientation à des fréquences inférieures à 10^{10} Hz. [16,17]

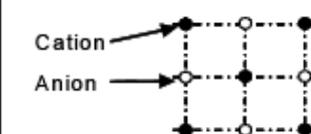
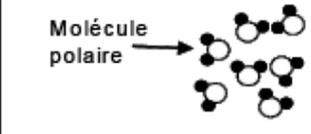
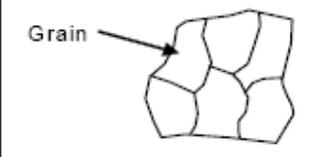
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à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

Tableau I. 4: Les différents types de polarisation [18].

I-3 Le titanate de baryum : $BaTiO_3$

Le titanate de baryum est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs, $BaTiO_3$ est un composé chimiquement

et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [19]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ces différentes caractéristiques ont fait de lui « l'équivalent du fer » des matériaux ferroélectrique et jusqu'à présent le nombre de travaux qui s'effectuent dans le monde sur l'influence de différents paramètres sur les propriétés du titanate de baryum est impressionnant.

BaTiO₃ fait partie de la famille des pérovskites ABO₃. Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie (T_C), voisine de 134°C dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline.

Le point de curie d'un polycristal du BaTiO₃ est d'environ 120°C [14]. Au-dessus de cette température le BaTiO₃ devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique (a = 4,009 Å) de groupe d'espace **Pm3m** centro-symétrique, non polaire et non-piézoélectrique.

En dessous du point de curie le BaTiO₃ est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale (a = 3,992 Å et c = 4,032 Å) de groupe d'espace **P4mm**, stable jusqu'aux environs de 5°C. L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique c de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction <100> du cube de départ. Comme il existe six axes <100> équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c, les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation Ti⁴⁺ par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygènes qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique.

En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace **Pmm**. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire a et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique b. Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction <110> du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions <110> équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique.

Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BTO présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace **P3m** en dessous de -90°C. L'axe polaire est alors situé le long de l'axe <111> du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une

élongation du cube le long d'une diagonale principale. La maille cubique présentant quatre axes $\langle 111 \rangle$ équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique.

La Figure I-12 représente les quatre phases du BaTiO_3 ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

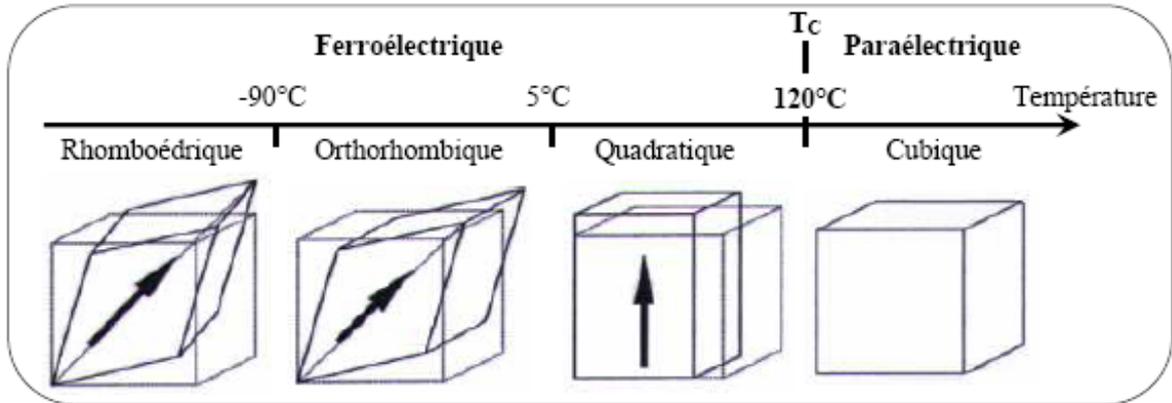


Figure I. 12: Différentes phases de BaTiO_3 [14].

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Fig. I.13).

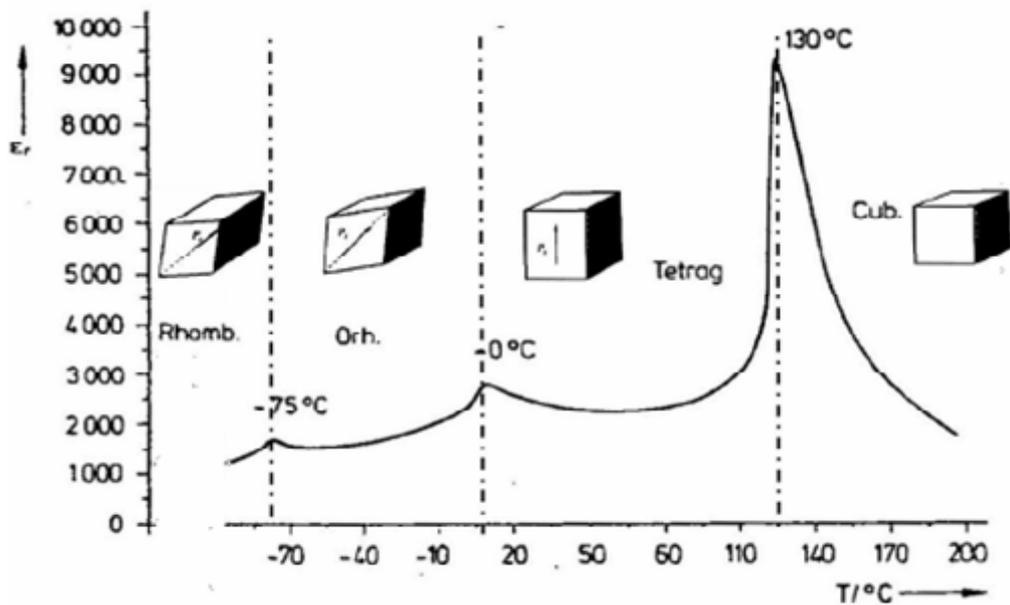


Figure I. 13: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO_3 [1].

L'analyse théorique et l'interprétation des propriétés diélectriques particulières du BaTiO₃ revient à essayer de donner une réponse à la question suivante: pourquoi et dans quelles conditions doit-on s'attendre à des phénomènes ferroélectriques dans ce type de matériaux ?

Parmi les innombrables théories avancées pour répondre à cette question, il convient de retenir tout d'abord celle de **Megaw [20]** qui a émis l'hypothèse selon laquelle dans BaTiO₃ les octaèdres O₆ sont suffisamment larges pour l'ion central Ti⁴⁺. Il en résulte une grande mobilité de ce dernier et par suite une importante polarisabilité du réseau. A l'opposé, d'autres théories **[21]** supposent que ce sont les ions d'oxygène qui effectuent les plus grands déplacements.

L'apparition de la ferroélectricité dans une grande quantité de composés dont la maille contient des octaèdres O₆ a permis très tôt de reconnaître l'importance particulière que revêt ce groupement.

Mason et Matihis [22] supposaient que l'ion titane possède six positions d'équilibre autour du centre de l'octaèdre O₆ ; ces six positions symétriques sont équivalentes en phase paraélectrique. Au dessous de la température de Curie, à l'intérieur de chaque domaine, les ions Ti⁴⁺ se déplacent selon une seule des six orientations possibles de sorte qu'il apparaît dans cette direction un moment dipolaire. Simultanément le cristal s'allonge selon cette direction par rapport aux deux autres et devient tétragonal. Cette polarisation ajoutée à la polarisation électronique, permet de calculer le champ local qui détermine les polarisations électroniques et atomiques. En poursuivant les calculs ces auteurs ont pu déterminer la polarisation spontanée, mais ce modèle simple s'est heurté à de nombreuses objections d'ordre thermodynamique.

Devonshire [23] a tenté une approche purement thermodynamique. Son idée fondamentale a été de déduire le comportement de BaTiO₃ au dessous de T_C en introduisant une fonction d'énergie libre du cristal.

I-5 Changements de phases dans un cristal BaTiO₃:

Comès [24] a reporté que l'effet d'un accroissement de température sur le modèle simplifié (ABO₃) peut se schématiser de deux manières fondamentalement différentes. Le titanate de baryum est de forme pérovskite (ABO₃).

* Les vibrations thermiques des ions B (Ti⁴⁺) peuvent, à partir de la température T_c, être assez importants pour qu'ils sautent d'un site à l'autre détruisant ainsi l'ordre de la structure cristalline. Autrement dit, l'élévation de la température ne modifie pas la forme générale du potentiel entre deux ions consécutifs. Une telle modification de structure s'apparente à une transition de type ordre - désordre telles qu'on peut en rencontrer dans les alliages; l'ordre ou le

désordre concernant ici la position des ions alors que dans un alliage il s'agit de la nature des atomes. Cette modification de structure entraîne l'apparition d'un nouvel état appelé "état paraélectrique" dans lequel la polarisation spontanée est globalement nulle, mais où celle-ci subsiste à l'échelle monocristalline.

* L'élévation de la température peut aussi provoquer une modification du potentiel qui existe entre deux ions A (Ba^{2+}) consécutifs. L'ion B (Ti^{4+}) qui avait deux positions d'équilibre entre deux ions A (Ba^{2+}) consécutifs dans l'état ferroélectrique n'a plus, à partir d'une certaine température, qu'une seule position d'équilibre à mi-chemin entre deux ions A (Ba^{2+}). Dans cet autre état paraélectrique l'annulation de la polarisation se fait à l'échelle de la maille cristalline et non pas de façon globale comme dans le cas précédent. Une telle transition est dite displassive. Dans tous les cristaux ferroélectriques découverts à ce jour on observe de telles transitions de phase. Reste à noter que la polarisation du matériau BaTiO_3 est en grande partie ionique. Elle est due à la somme des polarisations internes des dipôles contenus dans chacune de ses mailles. L'étude menée sur les différentes transitions de phases des matériaux ferroélectriques, en particulier, sur le titanate de baryum évoqué ici, permet de mieux comprendre l'étroite relation liant l'évolution de ces matériaux à la température.

Takeuchi [25], a étudié la transformation de phase ferro \rightarrow para de la céramique BT à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Il a effectué des études sur le doublet diffracté sous l'angle $2\theta = 53^\circ$ (Fig. I-14). Ce pic composé est en fait constitué de deux pics (002) et (200) correspondant à la phase tétragonale (phase ferroélectrique) et un pic (002) qui correspond à la phase cubique (phase paraélectrique). Il a montré que le pic est asymétrique dans le cas de la phase tétragonale et symétrique dans le cas de phase cubique.

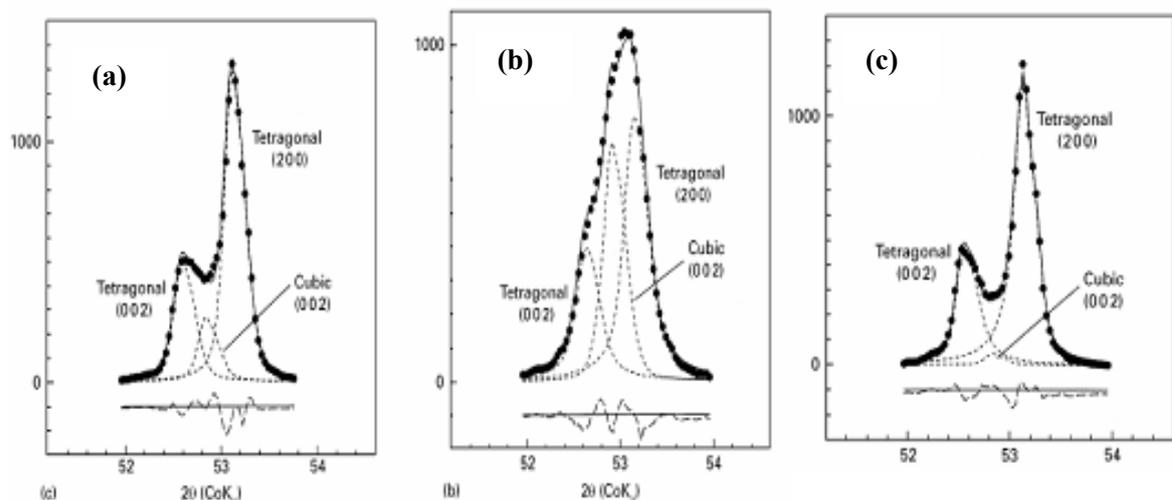


Figure I-14: Evolution du pic de diffraction à $2\theta = 53^\circ$ en fonction de la structure de la phase BaTiO_3 [25].

En conclusion ce pic doublé illustre bien la transition tétragonale – cubique et donc la transition ferroélectrique – paraélectrique.

I-6 Influence des additions sur les températures de transformation :

L'incorporation d'ions isovalents comme, Ca^{2+} , Sr^{2+} et Pb^{2+} dans les sites Ba et d'ions tétravalents comme Zr^{4+} , Sn^{4+} et Hf^{4+} qui peuvent substituer le cations Ti^{4+} influe énormément sur les propriétés du BaTiO_3 ainsi que sur les températures correspondant aux différentes transformations de phases. La figure (II-12) [26, 27] montre l'effet de ces ions sur point de curie du BaTiO_3 . On remarque que, Pb augmente la température de curie, alors que le Sr a l'effet inverse. Cependant, l'effet de ces mêmes cations sur les autres transitions de phase est différent. On remarque, ainsi que le plomb fait décroître la température correspondante à la transformation rhomboédrique -orthorhombique.

La combinaison entre le BaTiO_3 et plusieurs des solutions solides très importantes influe à la fois sur la température et sur les propriétés du BaTiO_3 .

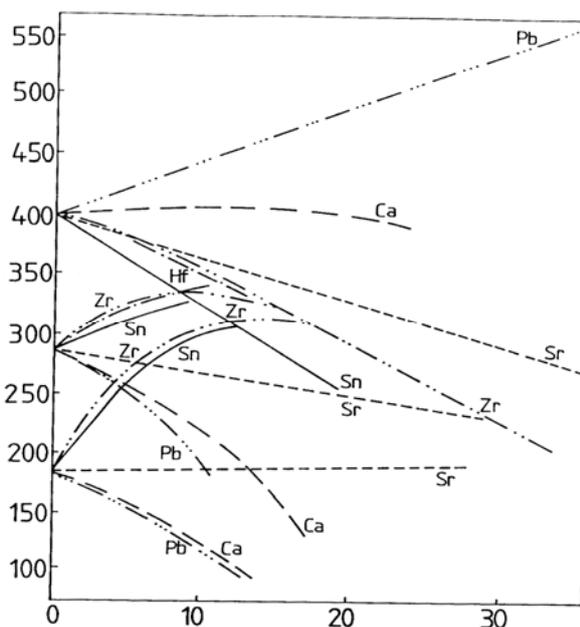


Figure I. 15: L'effet des additions sur les températures des transitions de phases dans le BaTiO_3 [26, 27].

La substitution des cations Ba^{++} et Ti^{4+} par d'autres cations affectent donc énormément aussi bien les propriétés que les transformations de phases du BaTiO_3 .

I-7 Le matériau pérovskite CaTiO_3 :

Les matériaux à base de CaTiO_3 sont très utilisés dans les dispositifs et les émetteurs micro-ondes. Ils sont également utilisés pour moduler les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites comme PbTiO_3 ou BaTiO_3 afin de les adapter à différentes applications.

CaTiO_3 est un matériau du type pérovskite de structure orthorhombique avec $a = 5.3789\text{Å}$, $b = 5.4361\text{Å}$ et $c = 7.6388\text{Å}$, de groupe d'espace ***Pbma***. Sa permittivité relative est d'environ 183 à la température ambiante et 20 à 77 K [28, 29]. Les principales caractéristiques de ce matériau sont :

- sa constante diélectrique à température ambiante relativement élevée, bien que beaucoup plus faible par rapport à celle du BaTiO_3 .
- Son point de curie (correspondant à la transformation ferro- para) assez élevé, d'où une stabilité remarquable dans les propriétés diélectriques dans un large domaine de température.
- des pertes diélectriques relativement élevées mais qui pourraient être diminuées par des substitutions du cation Ca^{++} (dans le site A) avec des ions trivalents.

Déjà, en 1943, Naray-Szabo a observé à l'aide de la diffraction des rayons des distorsions de la phase orthorhombique au cours des traitements thermiques. Depuis, les transitions de phase de la pérovskite CaTiO_3 ont été assez étudiées. Plusieurs travaux ont rapporté un changement de la structure orthorhombique (***Pbnm***) à la structure cubique ***Pm $\bar{3}m$*** à haute température. **Vogt et Schmahl [30]** ont ainsi rapporté une transition directe de la phase orthorhombique ***Pbnm*** à la phase cubique ***Pm $\bar{3}m$*** aux environs de 1290°C ils n'ont observé aucune phase intermédiaire entre ces deux phases. Au contraire, d'autres chercheurs ont rapporté l'existence d'une ou plusieurs phases intermédiaires entre ces deux phases. Ainsi, **Guyot [31]** d'une part, **Kennedy [32]** ont rapporté la présence de deux phases intermédiaires entre la phase ***Pbnm*** et la phase ***Pm $\bar{3}m$*** . La première, est d'après **Guyot** du type orthorhombique (***cmcm***) stable entre 1110°C et 1250°C. La deuxième phase du type tétragonal est d'après **Guyot** stable à partir de 1250°C. D'après **Kennedy**, la phase orthorhombique (***cmcm***) serait stable entre 1125 et 1220°C. La deuxième phase de structure tétragonale (***14/mcm***) serait stable jusqu'à 1500°C. Pour sa part, **Redfern [33]** à l'aide d'une étude à l'aide de la diffraction des rayons X, réalisée in-situ, n'a trouvé qu'une seule phase intermédiaire entre les deux phases ***Pbnm*** et ***Pm $\bar{3}m$*** respectivement. Il s'agissait en fait de la phase tétragonale (***14/mcm***) qui serait stable entre 1250 et 1350°C. Auparavant, **Wang et Liebermann [34]** dans une étude réalisée à l'aide de la microscopie électronique à transmission

ont également mis en évidence la présence de la phase orthorhombique (*cmcm*) entre 1223 et 1315°C. Dans une étude plus récente, **Ali et Yashime [35]** ont confirmé, à l'aide de la diffraction des rayons X et la diffraction des Neutrons, la présence de la seule phase intermédiaire tétragonale (*I4/mcm*) entre les phase orthorhombique et cubique. Cette phase serait d'après ces mêmes auteurs stable entre 1250 et 1350°C. Ces différentes études montrent, en conséquence, que le nombre de transformations phases que subit la céramique CaTiO₃ entre la température ambiante et 1400°C diffère de 2 à 4 phases selon la littérature. (**Tab. I.5**). Ce contre verse est probablement lié à plusieurs facteurs et notamment le domaine de stabilité des phases intermédiaires qui ne dépasse pas dans plusieurs cas 100°C. De plus, la composition chimique (et notamment la présence des impuretés) dans la céramique du départ peut éventuellement avoir un effet important sur la stabilité des différentes phases.

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

Tableau I. 5 : Transformation de phases dans la céramique CaTiO₃ d'après différents auteurs [35].

Le titanate du calcium est pour la plupart du temps préparé par une réaction à l'état solide entre CaCO₃ (ou CaO) et TiO₂ à 1350°C [36, 37]. Mais, il est également préparé par d'autres procédés tels que la méthode sol-gel, la méthodes hydrothermique (par décomposition thermique des péroxo-sels), la mécano-synthèse à partir de différents précurseurs, tels que CaCO₃, Ca(OH)₂ ou CaO, avec TiO₂. [38, 39]. Il est, cependant, relativement plus facile d'obtenir du CaTiO₃ pur par la mécano-synthèse à partir du précurseur CaO et du TiO₂ qu'à partir des autres précurseurs.

Branković [40], a utilisé le procédé de la mécano-synthèse pour préparer le CaTiO_3 à partir de différents précurseurs: CaCO_3 et TiO_2 ou CaO et TiO_2 . Dans le cas des précurseurs CaO et TiO_2 la réaction de synthèse était complète après 4h de broyage des précurseurs, alors que dans le cas du mélange des poudres CaCO_3 et TiO_2 et après le même temps de broyage la quantité de CaTiO_3 formé était minime. Le problème de la synthèse de CaTiO_3 à partir du CaCO_3 est lié à la pression partielle du CO_2 formé pendant la décomposition de CaCO_3 . Il a été constaté que seul un changement de l'atmosphère à l'intérieur du broyeur, par exemple par l'établissement d'une ouverture dans le broyeur au cours du broyage ou par l'établissement d'une circulation d'air, pourrait mener à la réduction de la pression partielle de CO_2 et par conséquent à la synthèse de CaTiO_3 pur par cette méthode. Après la vérification de ces conditions les auteurs ont pu préparer du CaTiO_3 pur à partir des précurseurs CaCO_3 et TiO_2 par broyage intensif durant 4 h.

Généralement, les propriétés diélectriques du CaTiO_3 sont améliorées par des substitutions appropriées des cations Ca^{++} ou Ti^{4+} dans le réseau pérovskite par d'autres types de cations [41, 42]. Il y a trois types de substitutions dans les réseaux pérovskites du type (ABO_3) :

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

Récemment, des études étendues ont été réalisées sur l'influence de différentes additions en oxydes sur les propriétés des matériaux du type $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{M}'\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$). Cette classe de matériaux est devenue très importante et a trouvé d'innombrables applications dans la fabrication de plusieurs composants électroniques [43, 44].

Le remplacement des cations Ca^{2+} par des ions de haute valence crée des charges positives additionnelles qui sont compensées par les charges négatives créées par le remplacement de Ti^{4+} par des ions de plus faible valence ce qui conduit à la neutralité en charge électrique du matériau. L'addition simultanée d'un élément accepteur (comme La qui substitue Ca dans les sites A) et d'un élément donneur (comme Cr qui substitue Ti dans les sites B) a des effets importants sur le point de curie [43, 44].

Chao-Yu Chung [45] a préparé des matériaux du type $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3$ et 0.5 , respectivement par réaction à l'état solide entre CaTiO_3 et BiCrO_3 . Cet auteur a trouvé que la microstructure des matériaux obtenus change avec la composition chimique. Ainsi pour les compositions correspondant à $x \leq 0.1$ la structure des matériaux obtenus reste identique à celle correspondant au CaTiO_3 pur ; c'est-à-dire une structure orthorhombique de symétrie $Pnma$ (ou $Pbnm$). Pour des valeurs de x comprises entre 0.1 et 0.3 ,

les échantillons obtenus contenait deux phases ; la phase orthorhombique $Pnma$ et une phase rhomboédrique de symétrie $R\bar{3}c$ identique à celle du $BiCrO_3$. Enfin, pour des valeurs de $x \geq 0.5$ les échantillons deviennent monophasés avec une structure rhomboédrique (groupe de l'espace $R\bar{3}c$).

La constante diélectrique et le facteur de dissipation de ces matériaux ont été mesurés aux fréquences comprises entre 100 à 1 mégahertz. L'auteur a trouvé que la constante diélectrique des matériaux obtenus augmente avec les additions en $BiCrO_3$. Pour $x = 0.3$, la constante diélectrique à 1 kilohertz était supérieure à 600 000 dans le cas d'un échantillon fritté à $1300^\circ C$ durant 5 h. Ces valeurs extrêmement élevées de la permittivité relative ont été attribuées aux mécanismes de polarisation par orientation des dipôles et de polarisation par charges spatiales. Par ailleurs, les mesures faites par le même auteur ont montré que la constante diélectrique ne varie pas en fonction de la température jusqu'à une température T_a ($\sim 400 K$) à partir de laquelle on remarque une forte croissance de la permittivité de ces matériaux. Cette température correspondait à la transition de phase du premier ordre observée par la diffraction des rayons X.

Dans le cas des échantillons frittés à $1280^\circ C$ durant 5 h, la constante diélectrique mesurée à 1 kHz augmentait avec la concentration en addition. Alors, que dans le cas des échantillons frittés à $1300^\circ C$ pendant 5 h, les valeurs de la constante diélectrique correspondant à $x = 0.3$ sont plus grandes que celles correspondant à $x = 0.5$. Ce phénomène a été attribué par l'auteur à une plus grande déformation des sites octaédriques dans des fortes additions et des températures de frittage élevées.

Pendant le frittage des échantillons à haute température, une quantité d'oxygène est perdue selon la réaction :



En dessous de $550^\circ C$, les lacunes d'oxygène existent en tant que défauts de valence simple V_O^\bullet , alors qu'au-dessus de $550^\circ C$, les lacunes d'oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ se trouvent dans un état de valence double selon la réaction [46, 47]:



Ces lacunes d'oxygène agissent en tant que donneurs intrinsèques. Les électrons produits par la réaction (1) pendant le processus de frittage induisent les ions trivalents Bi^{3+} ion à remplacer les ions Ca^{2+} agissant en tant que donneurs extrinsèques. De la même façon, les ions trivalents Cr^{3+} remplacent Ti^{4+} agissant en tant qu'accepteur extrinsèque. La neutralité globale de la charge exige que la somme des charges positives et négatives sur les défauts devrait être

l'égalité [48]. Par conséquent, les lacunes du type V_O^\bullet et $V_O^{\bullet\bullet}$ s'associe au défauts du type Cr_{Ti}' pour former des « dimères » du type $(Cr_{Ti}'-V_O')$ ou $(2Cr_{Ti}'-V_O'')$ en raison de l'attraction Coulombien. Un autre processus, qui peut intervenir dans ces conditions et le saut des trous dans les défauts V_O' et V_O'' ce qui mènera encore à un changement de l'orientation des dipôles [49]. En plus, lorsque du $CaTiO_3$ est dopé en $BiCrO_3$ ceci conduit à une déformation des sites octaédriques dans la structure. Il en résulte un couplage des octaèdres conduisant ainsi à une polarisation spontanée très grande au voisinage de la température de transition. Cette polarisation spontanée élevée associée à la polarisation par orientation des dipôles donne lieu à des grandes valeurs de la constante diélectrique. A de basses fréquences (entre 100 hertz et 1 kilohertz), les valeurs de la constante diélectrique aux environs de 400 K sont plus grandes que 600 000. Ce comportement est dû au fait qu'à basse fréquence les dipôles peuvent suivre la variation du champ appliqué tandis qu'à une fréquence plus élevée ils ne peuvent plus le faire.

L'Effet des additions sur les propriétés des céramiques $BaTiO_3$ et $CaTiO_3$

INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous passerons en revue différents facteurs qui peuvent influencer sur les propriétés diélectriques des matériaux composites du type $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$

II-1 Le diagramme d'équilibre $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$:

Le diagramme d'équilibre des phases dans le système binaire $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ (Fig. II-1) a été établi par **Devries** et **Roy** [50, 51]. Dans le domaine des températures qui nous intéressent; c'est-à-dire en dessous de $1400^\circ C$, le diagramme montre qu'il y a une limite de solubilité mutuelle des deux composés aux concentrations critiques définies par :

$$[Ba] + [Ca] / [Ti] < 1.$$

La différence entre les rayons ioniques de Ca^{2+} (1.35 \AA) et Ba^{2+} (1.60 \AA) (dans le cas d'un nombre de coordinance égal à 12) [52] est en, effet, assez importante pour que la solubilité des deux phases, en toutes proportions, soit possible. On remarque, qu'entre 1300 et $1400^\circ C$, les limites de solubilités mutuelles des deux phases sont inférieures à 20% mol. Ainsi, dans le cas des mélanges contenant entre 20 et 80% mol. en CT on obtient des matériaux composites du type $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$. Les solutions solides BT formées à hautes températures ont une structure cubique, elles se décomposent, d'après le diagramme d'équilibre, en solutions solides tétraogonales (ferroélectriques) et en solutions solides cubiques (paraélectriques) à partir de $120^\circ C$. D'après ce diagramme d'équilibre, la température de transformation à la quelle a lieu cette transformation diminue légèrement en fonction des ajouts en CT dans le cas des teneurs inférieures à 20% mol. Ce résultat est, jusqu'à présent, très contre versé. Des études postérieures à celles de **Devries** ont essayé d'établir les effets des additions en CT sur les propriétés diélectriques et structurales des matériaux $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$. **Berlincourte** et **Kulesar** [53] ont trouvé que l'introduction du cation Ca^{++} dans le réseau pérovskite $BaTiO_3$ a un effet négligeable sur le point de curie, alors que **Mcquarrie** et **Behnke** [54] rapportèrent, auparavant, une diminution de la température correspondant au point du curie dans les matériaux $BaTiO_3$ dopés en Ca. **Mitsui** et **Westpal** [55], dans une étude réalisée un peu plus tard à l'aide de la diffraction des rayons X avait montré que le point de curie des matériaux du type $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ augmente de $130.7^\circ C$ dans le $BaTiO_3$ pur jusqu'à $136.1^\circ C$ pour $x = 0.08$ pour ensuite décroître avec les additions en Ca inférieures ou égales à 25% mol.

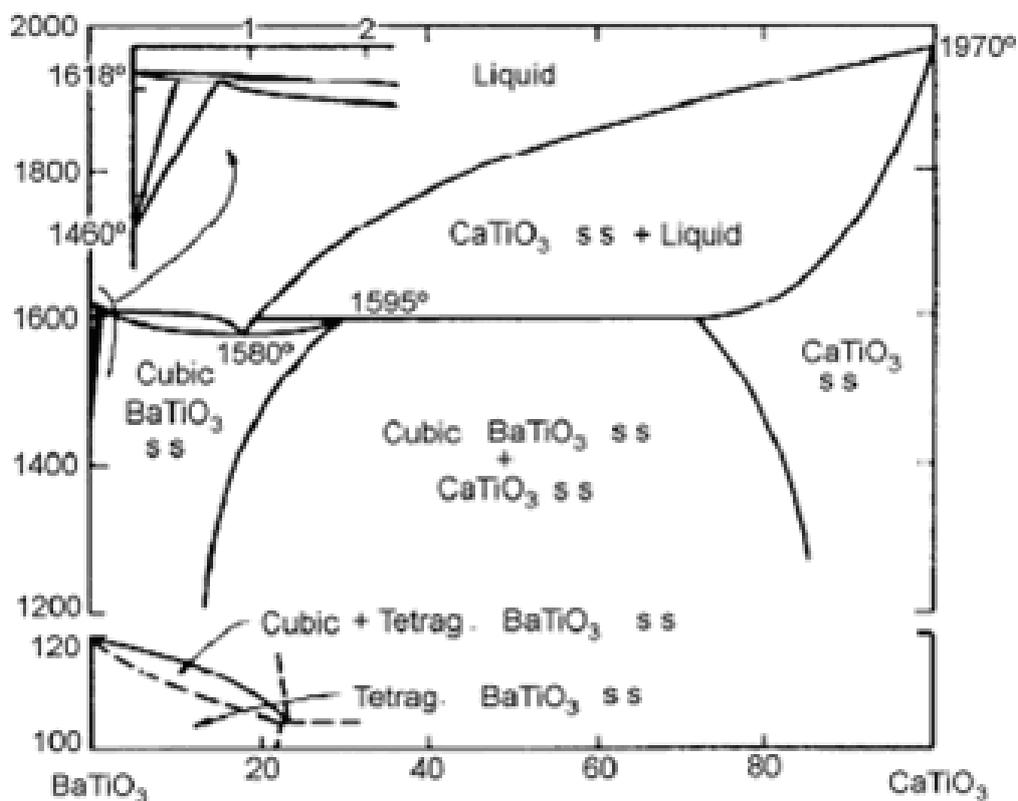


Figure II.1 : Diagramme de phases $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ [51].

Par ailleurs, **Zhuang [56]** a obtenu un pic de ϵ_r élargi et « shifté » vers la température ambiante dans le cas d'une addition de 11 % mol. alors que **Jaff [57]** n'avait observé aucune influence des additions en $CaTiO_3$ sur le point de curie jusqu'à des valeurs de 25 mol %.

Il faut signaler, par ailleurs que **Zhuang [56]** avait été le premier à avoir supposé une substitution du cation Ti^{4+} dans les sites B par le cation Ca^{2+} dans les matériaux BT dopés en CT. Depuis, plusieurs auteurs ont essayé par différentes techniques d'analyse de mettre en évidence le lieu de substitution des cations Ca^{2+} dans le réseau pérovskite BT et son influence sur les propriétés diélectriques.

II-2 Effets des additions sur les propriétés diélectriques des composites $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$:

Les propriétés diélectriques des matériaux composites du type $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ dépendent de plusieurs paramètres : la méthode de préparation, les poudres utilisées, les additions, la microstructure ainsi que le champs électrique et la fréquence. Il est souvent difficile

de maîtriser ces différents facteurs et dans chaque étude sur ces matériaux plusieurs facteurs interviennent simultanément rendant l'interprétation des résultats obtenus souvent très compliquée. Le nombre de paramètres impressionnant qui influent sur les propriétés des matériaux composites BT-CT peut expliquer la diversité des résultats obtenus par les différents auteurs et qui peuvent apparaître, de prime abord, assez contradictoires, mais, qui sont en réalité influencés par des facteurs différents.

Ainsi, dans leur étude sur l'influence d'une addition simultanée en CaO et ZrO₂ sur les propriétés diélectriques des composites BaTiO₃-CaTiO₃ dopés à l'antimoine, **Yoon et Ur [58]** ont montré que les deux cations Ca⁺⁺ et Zr³⁺ occupent des sites différents dans le réseau cristallin du BaTiO₃ en raison de leurs tailles respectives ; Ca⁺⁺ substitue le cation du baryum dans les sites A et Zr³⁺ substitue le cation du titane dans les sites B. De ce fait, il a été possible d'obtenir des échantillons de composition chimique nominale $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.96-y}Zr_ySn_{0.04})O_3$ avec $(0.15 \leq x \leq 0.20, 0.09 \leq y \leq 0.14)$ par réaction à l'état solide, entre les poudres de départ, à 1320 °C. Les résultats obtenus par les auteurs montrent la formation de la phase secondaire CT pour les tous pourcentages molaires considérés. Cette phase n'a pas pu être mise en évidence par la diffraction des rayons X en raison de sa structure identique (ce qui laisse entendre qu'il s'agit de la phase cubique du type $Pm\bar{3}m$) à celle de la phase BT, mais elle apparaît clairement en microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont trouvé que les additions en CaO induisent une diminution dans la permittivité relative en raison de la formation de la phase CaTiO₃ ainsi qu'un faible shift du point de curie a raison de 1.7 °C / % mol. vers les basse température (Fig. II.2). Ces résultats vont dans le même sens que ceux trouvés par **Lin et Wu [59]** qui ont trouvé que le cation Ca⁺⁺ n'influe pas de façon remarquable sur le point de curie lorsqu'il substitue le cation Ba⁺⁺ dans les sites A.

A l'opposé, des études faite séparément par **Park [60]** et **Yun [61]** avaient montré une grande influence du cation Ca⁺⁺ sur le point de curie. Ces auteurs ont trouvé un shift du point de curie d'environ 20 °C/ mol %. vers les basses températures. D'après ces auteurs ce phénomène serait lié à la substitution du cation Ti⁴⁺ dans les sites B. La taille du cation Ca⁺⁺ étant beaucoup plus importante que celle du cation Ti⁴⁺, cette substitution est concomitante avec l'apparition de contrainte de compression sur les mailles adjacentes faisant diminuer, ainsi, le point de curie.

L'effet d'une addition en ZrO₂ (9-14% mol.) dans le système $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ sur la variation de la constant diélectriques en fonction de la température est présenté sur les figures II-3 et II-4 **[58]**. A l'opposé des résultats obtenus dans le cas des additions en CaO, les auteurs ont trouvé, dans ce cas une influence importante sur le

point de curie. Un shift de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{mol } \%$ vers les basses températures a été obtenu dans ces conditions. Cet effet est attribué, par les auteurs, à la substitution du cation Ti^{4+} par Zr^{2+} dans les sites B, ce qui induit en raison de la taille relativement plus importante de Zr^{2+} une expansion des octaèdres des anions d'oxygènes. La pression exercée par ces octaèdres sur le réseau voisin induit une diminution dans le point de curie. Les résultats obtenus par les mêmes auteurs ont montré, par ailleurs, que le maximum de permittivité diminue également en fonction des ajouts en ZrO_2 probablement en raison de la formation d'une phase à transition diffuse (PTD) ce qui semble être confirmé par l'élargissement du pic de la permittivité (Fig. II-2).

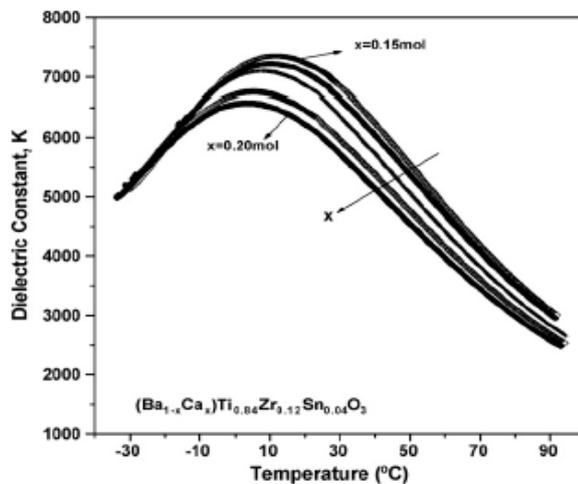


Figure II-2: Influence des additions en CaO sur la constante diélectrique (à 1 kHz) des céramiques du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ [58].

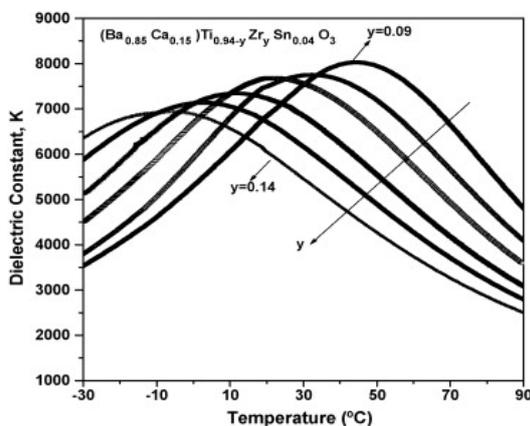


Figure II-3: la variation de la permittivité dans les matériaux du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ en fonction de la température.

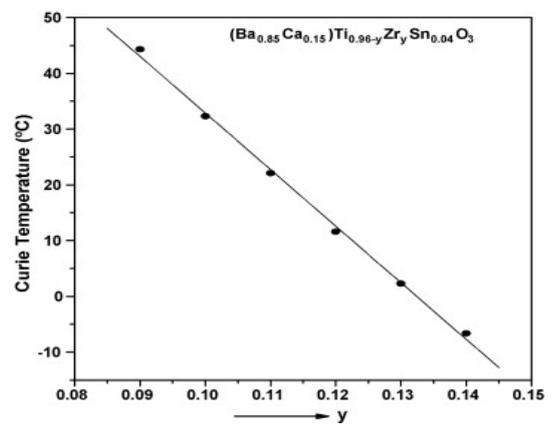


Figure II-4 : la variation du point de curie dans les matériaux du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ en fonction de la concentration.

Chen [62], de son côté, a étudié les caractéristiques diélectriques des céramiques du type $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ dans le but d'une application dans le domaine des micro-ondes et ce en raison de leurs propriétés ferroélectriques non linéaires. Les échantillons ont été préparés par frittage à l'état solide de comprimés réalisés à partir des mélanges des poudres $BaCO_3$, $CaCO_3$ et TiO_2 . Les résultats obtenus par cet auteur à l'aide de la diffraction de rayon X (Fig.II.5) ont montré que pour $x = 0.1$, on a la formation d'une solution solide de Ca dans le $BaTiO_3$ tétragonale, quand on fait augmenter x on a une transition de la phase tétragonale vers la phase cubique. Dans le cas des valeurs de $x \geq 0.3$ il y a apparition d'une solution solide du Ba dans le $CaTiO_3$ cubique, cette phase devient majoritaire pour $x \geq 0.7$.

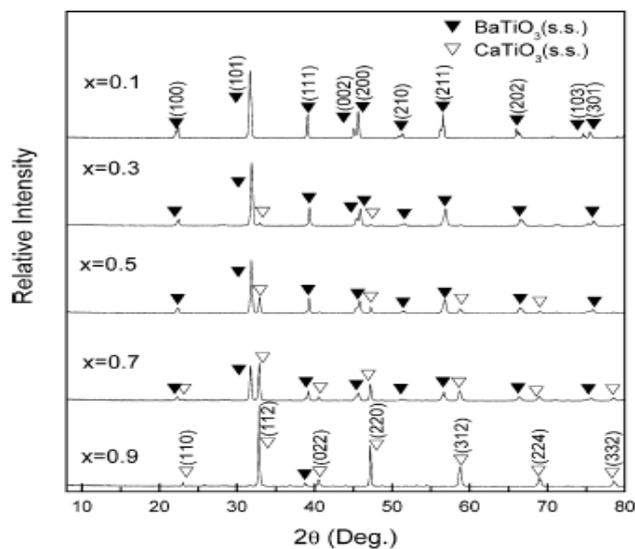


Figure II-5: Diagrammes de diffraction des R.X réalisés à partir de comprimés $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ [62].

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

Les résultats obtenus par cet auteur montrent, par ailleurs, que la permittivité relative décroît en fonction de x (Fig.II.6) dans le domaine de température considéré ($-40, 120$ °C). Ainsi, pour $x = 0.3$ ou 0.5 le pic qui caractérise le point de curie est apparent, à l'opposé,

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

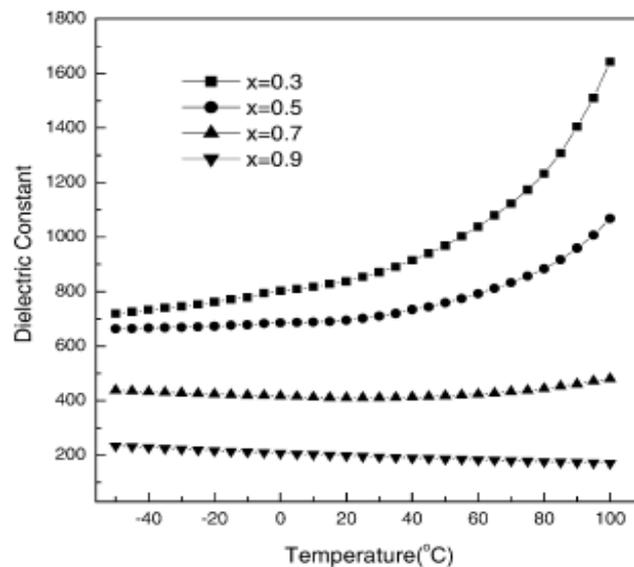


Figure II-6 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différents composés du type $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ [62].

L'effet de l'écart à la stoechiométrie caractérisé par le rapport $[Ba]/[Ti]$, dans des composés du type $Ba_kCa_xTi_{1-x}O_{3-x+k}$ où la cation Ca^{++} substitue Ti^{4+} dans les sites octaédriques ainsi que l'effet d'une addition en Mg^{++} ont été étudiés par Yanxia li [63]. Cet auteur a trouvé que l'écart à la stoechiométrie influe de façon importante aussi bien sur la microstructure des comprimés que sur leurs propriétés électriques et diélectriques. Ainsi pour le même taux d'addition en Ca, la densité des échantillons frittés augmente en fonction du rapport $[Ba]/[Ti]$, parallèlement, la taille des grains et des pores diminue. Pour le même rapport $[Ba]/[Ti]$, la densité des comprimés diminue en fonction des additions en Ca et la taille des pores devient plus importante. A l'opposé, la densité des comprimés diminue en fonction du même rapport dans le cas d'une addition simultanée en Ca et Mg.

Le rapport de stoechiométrie et les additions en Ca influent également sur les propriétés diélectriques de ces composés; les résultats trouvés par l'auteur montrent que pour le même rapport, la permittivité relative (notamment au voisinage du point de curie) diminue en fonction des ajouts en Ca. De plus, l'auteur remarque un déplacement du point de curie d'environ 50 °C/ % at. en Ca vers les basses températures. Dans le cas des additions en Mg, l'effet sur la permittivité relative est encore plus important; 1 % at en additions font disparaître presque totalement le pic correspondant à la transformation de curie. Dans le cas d'une substitution simultanée en Ca et en Mg dans les sites B, les propriétés diélectriques évoluent comme dans le cas des additions en Ca seul lorsque celui-ci est majoritaire et comme dans le cas des additions en Mg seul lorsque cet élément est majoritaire. Enfin, les mesures des pertes diélectriques montrent que les pertes diélectriques dans les comprimés contenant une additions simultanée en Ca et en Mg augmente de façon importante à partir de 100 °C en raison de la croissance d'une conduction par les lacunes d'oxygène qui apparaissent par suite de la substitution des cations Ti⁴⁺ dans les sites B.

Méthodes expérimentales

Introduction :

Dans ce chapitre, seront exposés les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de cette étude. Nous donnerons, également, les principales caractéristiques des matières premières utilisées pour l'élaboration de la céramique CaTiO_3 et les différentes étapes suivies dans l'étude des propriétés diélectriques avant et après dopage en B_2O_3 .

III-1 Les caractéristiques physiques des matières premières:

III-1-1-Poudres utilisées:

La poudre BaTiO₃ utilisée dans cette étude est du type industriel de pureté $\geq 98.0\%$, elle est fabriquée et commercialisée par la société FLUKA. La taille moyenne des granules est $\leq 3\mu\text{m}$.

La poudre CaTiO₃ a été élaborée au laboratoire par réaction, à l'état solide, entre la poudre TiO₂ du type anatase (fabriquée également par la société (FLUKA) et de la poudre CaCO₃ locale extrait du gisement du Khroub (Algérie).

III-1-2-Principales caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO₃):

Le CaCO₃ anhydride pur se trouve à l'état naturel sous trois formes cristallines; la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite de structure rhomboédrique (Fig. III.1) est thermodynamiquement la forme la plus stable à la température ambiante et sous pression normale, suivie de l'aragonite et puis de la vaterite qui est la phase la plus instable. La masse molaire du carbonate de calcium est égale à 100,088 (g/mole), sa densité théorique est égale à 2.71 g/cm.

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

La calcite est un isolant à bon prix revient, la largeur de sa bande d'énergie interdite « the gape » varie typiquement entre 6.0 ± 0.35 eV [64].

La calcite a également des propriétés diélectriques importantes qui l'ont destiné à certaines applications dans les radars fixés au sol. Par ailleurs, les poudres de calcite (en raison de leur constante diélectrique relativement élevée) ont été exploitées expérimentalement avec d'autres poudres diélectriques (Al₂O₃ et TiO₂) pour la fabrication d'appareils générateurs d'impulsions [65].

Enfin, et en raison de ses bonnes propriétés en tant que matériau isolant, la calcite est intensivement utilisée comme matériau de remplissage sous forme de microparticules (en même temps que le SiO₂ et la dolomite) dans les matériaux de charge à base de résine époxyde utilisés dans les transformateurs de moyenne -tension (20 kilovolts).

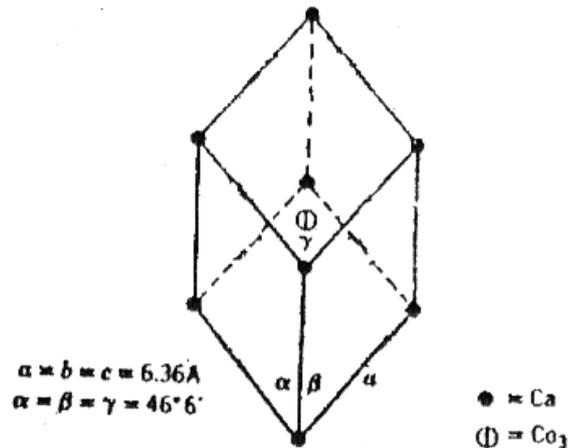


Figure III-1: Structure cristalline de la calcite [66].

III-1-3- Oxyde de titane (TiO_2):

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques ; le rutile, l'anatase, la brookite ainsi qu'un grand nombre de phases pouvant être obtenues sous hautes pressions (Fig.III.2) [10].

✚ TiO_2 Anatase:

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

✚ Rutile:

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

✚ Brookite:

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

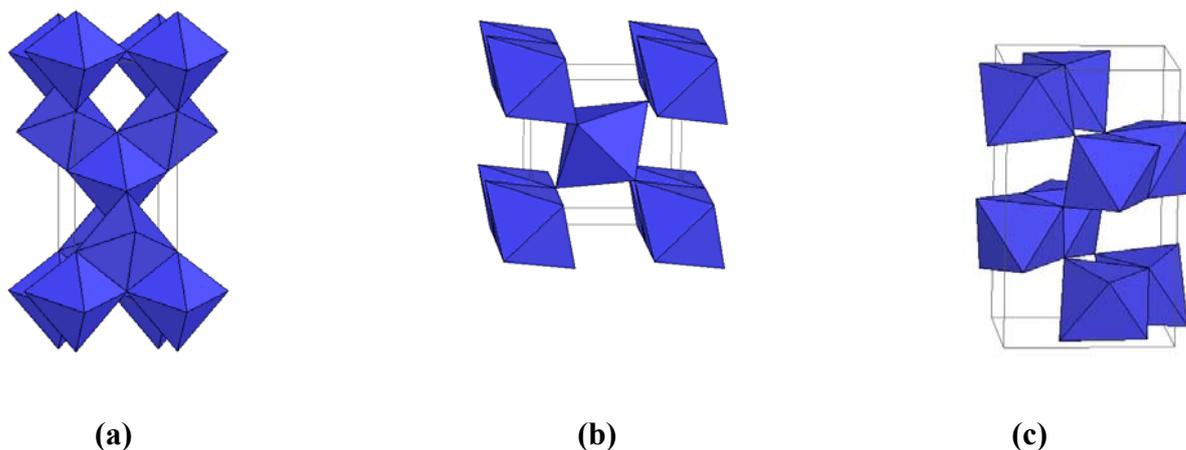


Figure III-2: Structures cristallographiques des différents types de TiO₂ [10]

(a)- anatase (b)- rutile (c)- brookite

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

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

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'oxyde de Titane. [10]

L'oxyde de titane utilisé pour l'élaboration de la céramique CaTiO₃ est du type anatase ayant les caractéristiques suivantes:

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

III-1-4-B₂O₃ :

La poudre anhydride du bore B₂O₃ utilisée est de pureté \geq à 97 %. Elle est fabriquée par la société Fluka. Elle contient du Na comme impureté principale mais avec un pourcentage \leq 0.2 %. La masse molaire de la poudre est de 69.62 g.

III-2 Préparation de la céramique CaTiO₃ :

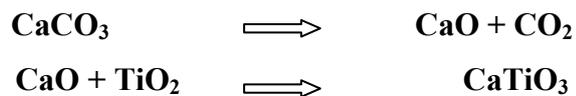
La céramique CaTiO₃ a été préparée par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) à partir des poudres CaCO₃ et TiO₂ respectivement.

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

Nous avons préparé tout d'abord un mélange équimolaire de carbonate de Calcium et d'oxyde de titane type anatase ; le mélange a été ensuite broyé pendant 6 heures en milieu humide (méthanol) dans un broyeur à billes afin d'obtenir un mélange homogène de taille de grain assez réduite. La finesse des grains influe directement sur le frittage des poudres et permet d'obtenir des céramiques assez densifiées [67]. Le mélange a été, enfin, séché à 70C° afin de faire évaporer le méthanol.

III-2-1-Calcination :

L'obtention du CaTiO₃ a lieu par calcination du mélange équimolaire des deux poudres TiO₂ et CaCO₃ à 1100°C durant différents temps de maintien. La calcination du mélange et la formation du CaTiO₃ a lieu en deux étapes selon les deux réactions :



Le procédé de la préparation de la poudre CaTiO₃ est résumé dans le schéma suivant :

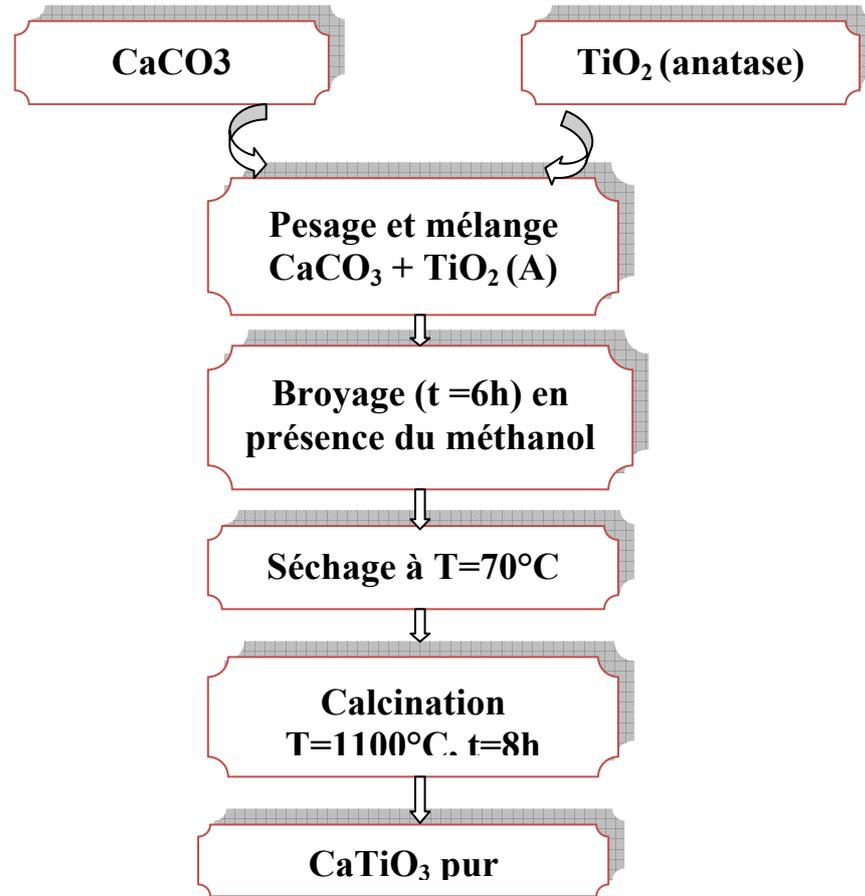


Figure III-3: Procédé de préparation de la poudre CaTiO_3 .

III-3 Procédé d'élaboration des échantillons:

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

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

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

Les échantillons du type $(1-y) [(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3] + y \text{B}_2\text{O}_3$ ont été préparés par dopage de la céramique $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x = 0.3, 0.7$) avec différentes concentrations en B_2O_3 ($y=1\%, 2\%, 3\%$) selon la même procédure.

III-4- Appareillage utilisé:

+ Balance électronique :

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

+ Broyeur:

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

+ Four:

Nous avons utilisé deux types de four

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

+ Presse:

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



Figure III-4: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

✚ Diffraction des rayons X (DRX):

Les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X ont été effectuées dans un diffractomètre (**D8 ADVANCED**) de la société **BRUKER-SIEMENS**, monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire 2θ qu'il permet de mesurer s'étend de 10 à 120°. Le balayage de cet intervalle se fait par pas de 0.02° toujours sur l'échelle 2θ . L'anticathode utilisée est en cuivre, le filtre est une pastille en nickel (Ni) permettant de filtrer le doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$ caractérisé par une longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. La tension d'accélération en continue utilisée est égale à 40 kV, le courant de chauffage est de 30 mA. L'appareil est piloté par un ordinateur qui donne accès à toutes ces fonctions. Le logiciel de pilotage permet également de faire toutes les analyses sur les diagrammes enregistrés.

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

✚ Analyse thermique différentielle (ATD):

Nous avons utilisé un analyseur thermique du type **SETARAM 92** piloté par un micro ordinateur. Il est équipé d'un four doté d'un dispositif régulateur constitué de deux thermocouples montés en différentiel ; l'un pour mesurer la différence de température correspondant, respectivement, à l'échantillon et au témoin et l'autre pour mesurer la température du four. Un amplificateur permet de mesurer le signal **ATD**.

III-5 Mesure de la densité relative :

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

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

m : la masse des échantillons

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

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

ρ_{th} : a été approché par une moyenne pondérale des différents constituants du mélange initial avec comme densité théorique du titanate de baryum pur $\rho_{th} = 6.03 \text{ g/cm}^3$, celle du titanate de calcium $\rho_{th} = 4.10 \text{ g/cm}^3$ et celle de l'anhydride du bore (B_2O_3) $\rho_{th} = 2.46 \text{ g/cm}^3$.

III-6 Préparation des échantillons pour les observations microscopiques:

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

III-7 Mesures diélectriques:

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

- **Mesures de la permittivité relative:**

Les mesures diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un RLC mètre relié à un four programmable qui lors du chauffage affichera les valeurs de la capacité (C_p) des frittés. (Figure III-6).

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

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

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{III-7})$$

où :

C_p : est la capacité mesurée par le RLC mètre.

ε_0 : la permittivité du vide = $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/ m).

d : distance entre les deux électrodes(m).

A : la surface des électrodes (m^2).

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

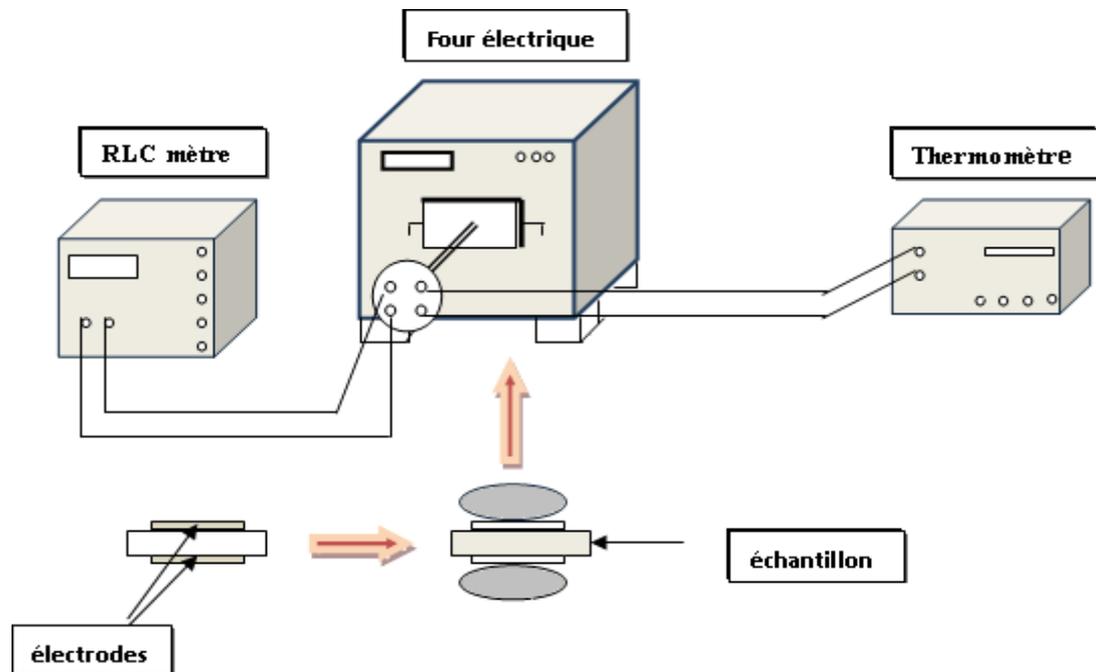


Figure III-6: Schéma des mesures de la permittivité relative et de l'angle de perte diélectrique.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

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

Dans un premier temps, nous parlerons de la méthode de préparation de la poudre CaTiO_3 et des comprimés composites BaTiO_3 - CaTiO_3 .

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

Nous présenterons également les résultats des analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X à partir des différents comprimés.

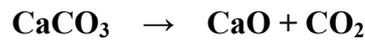
En troisième lieu, nous présenterons les résultats concernant les propriétés diélectriques de différents comprimés ainsi que l'effets des paramètres de frittage sur ces propriétés.

Enfin, nous exposerons l'influence des additions en B_2O_3 aussi bien sur les propriétés structurales que sur les propriétés diélectriques des matériaux composites.

IV- 1 Préparation des poudres et des échantillons:

IV- 1-1 Préparation de la poudre CaTiO₃:

La poudre CaTiO₃ a été élaborée à partir de la poudre TiO₂ du type anatase et de la poudre CaCO₃. L'obtention du CaTiO₃ a lieu par calcination d'un mélange équimolaire de ces deux poudres à 1100°C durant différents temps de maintien. La calcination du mélange et la formation du CaTiO₃ a lieu en deux étapes selon les deux réactions :



a) Analyse thermique différentielle (ATD):

➤ Calcination à 1100°C durant 3h:

L'analyse thermique différentielle réalisée au cours d'un cycle thermique, comportant un chauffage de l'ambiante à 1200°C avec une vitesse de 10°C/min, à partir d'un mélange de poudres (CaCO₃+TiO₂) préalablement calciné durant 3 heures à 1100°C (Fig.IV-1) montre deux pics endothermiques. Le premier aux environs de 430°C correspondant probablement au dégagement de l'eau liée ce qui démontre une hydratation très rapide des échantillons après la calcination. Le deuxième pic apparaît aux environs de 738°C ; il correspond à la calcination de la poudre CaCO₃ résiduelle.

➤ Calcination à 1100°C durant 6h:

La courbe enregistrée, au cours du même cycle thermique, à partir d'un mélange de poudres CaCO₃+TiO₂ calciné à 1100°C durant 6 h (Fig.IV-2) révèle deux pics endothermiques correspondant aux deux phénomènes précédemment cités. Nous pouvons remarquer toutefois que les deux pics apparaissent à des températures légèrement différentes de celles correspondant au mélange calciné durant 03h. L'amplitude du pic correspondant à la calcination est, par ailleurs, moins importante que dans le cas des échantillons calcinés durant 3 h ce qui démontre une réaction plus conséquente entre les deux poudres en présence.

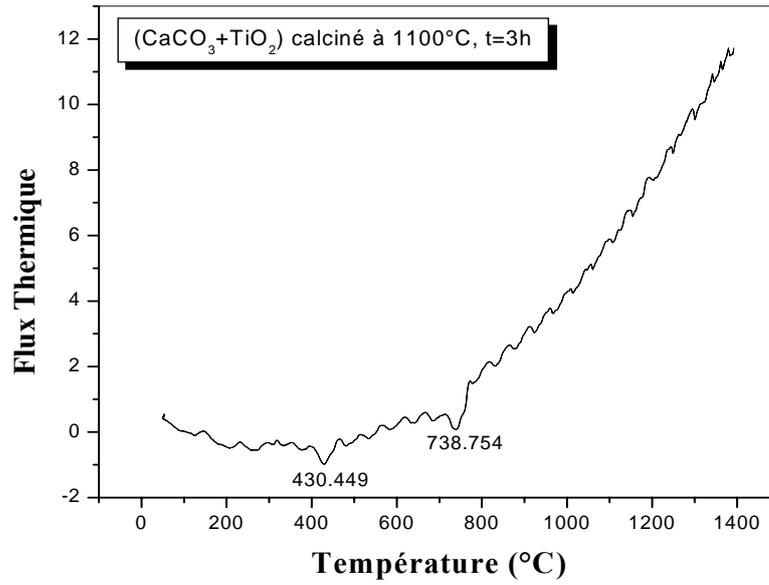


Figure IV-1 : Courbe ATD enregistrée à partir d'un mélange CaCO₃+TiO₂ calciné à 1100°C durant 3h.

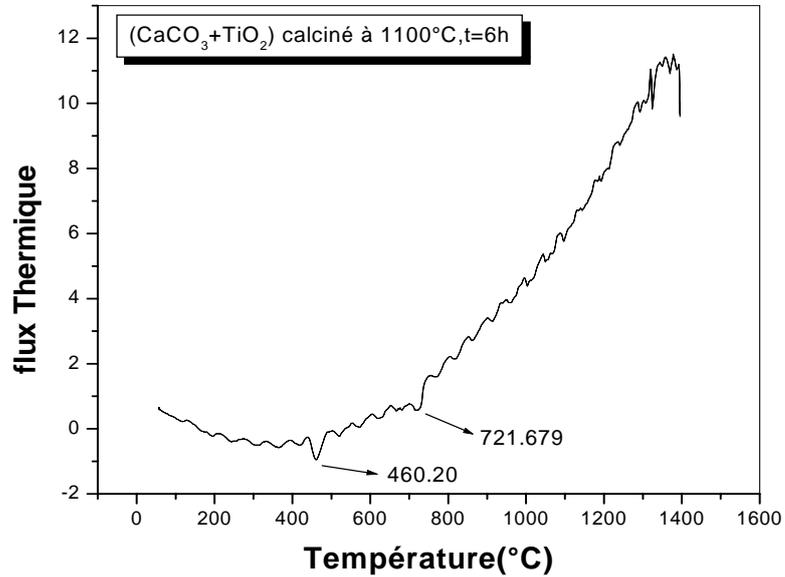


Figure IV-2 : Courbe ATD enregistrée à partir d'un mélange CaCO₃+TiO₂ calciné à 1100°C durant 6h.

➤ Calcination à 1100°C durant 8h:

La courbe enregistrée à partir d'un mélange calciné durant 08 h (Fig.IV-3) ne révèle aucun pic ce qui démontre que la réaction entre les deux poudres est, dans ce cas, complète. Nous avons opté en conséquence pour un temps de maintien de 8 h pour toute la suite de cette étude.

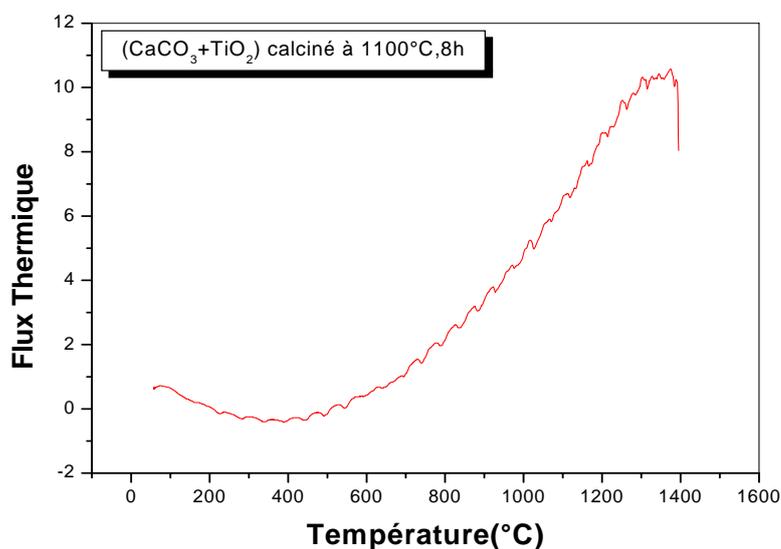


Figure IV-3 : Courbe ATD enregistrée à partir d'un mélange CaCO₃+TiO₂ calciné à 1100°C durant 8h.

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

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des mélanges de poudres CaCO₃+TiO₂ calciné à 1100 °C durant 6 h et 8 h respectivement (Fig.IV-4 et Fig.IV-5) montrent dans les deux cas des raies de la phase CaTiO₃ orthorhombique. Il existe en fait deux fiches JCPDS dont les raies de diffraction des phases répertoriées correspondent à ceux d'une phase orthorhombique; les fiches **22-0153** et **042-0423**. La différence entre les deux fiche réside dans le pic diffracté sous l'angle $2\theta = 47.5^\circ$, il apparaît comme un simplet dans le premier cas et un doublet dans le deuxième cas.

Dans notre cas les parties des diagrammes de diffractions enregistrés entre les angles $2\theta=46^\circ$ et $2\theta=48^\circ$ (Fig. IV-6) montrent un pic asymétrique aussi bien dans le cas des comprimés frittés à 1100 °C durant 6 h que dans le cas de ceux frittés durant 8 h. L'asymétrie observée est

certainement le produit de convolution de deux pics. Ces résultats confirment, donc, qu'un temps de maintien supérieur à 6 h permet une réaction totale entre les deux poudres en présence et la formation de la phase CaTiO_3 orthorhombique du type Pnma (62).

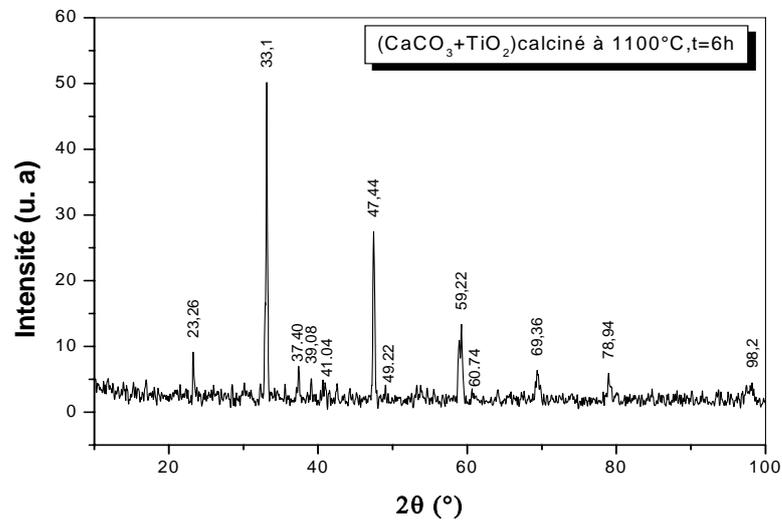


Figure IV-4: Spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'un comprimé $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ calciné à 1100°C durant 06 h.

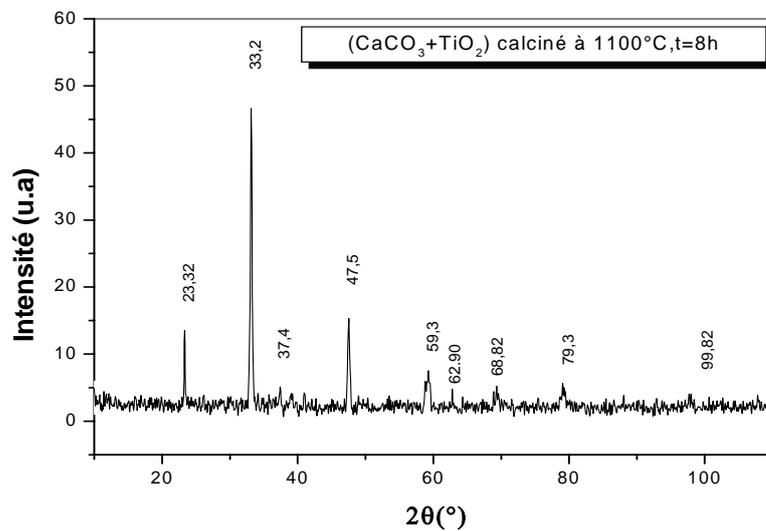


Figure IV-5: Spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'un comprimé $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ calciné à 1100°C durant 08 h.

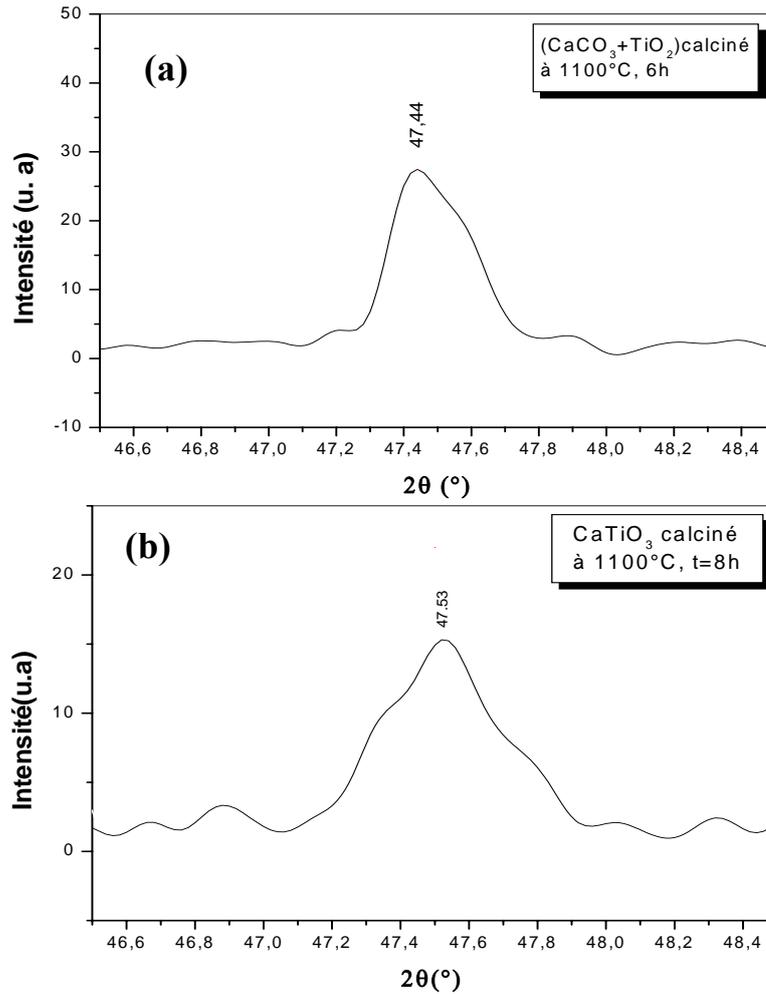


Figure IV-6: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrées entre $2\theta=46^\circ$ et $2\theta=48^\circ$ à partir d'un mélange $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ calciné à 1100°C durant : (a) 6h et (b) 8h respectivement.

IV-2 Etude des comprimés (BT-CT) frittés durant 1 heure :

Nous avons préparé des mélanges du type $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ (avec $0 \leq x \leq 1$). Les différents mélanges des poudres BaTiO_3 et CaTiO_3 ont été broyés en présence du méthanol dans un broyeur à billes. La mise en forme des échantillons a été faite par compression à froid sous une pression de 75MPa. Le frittage des échantillons a été effectué à des températures comprises entre 1300°C et 1400°C pendant 1h et 3h respectivement. La densité relative des échantillons ainsi obtenus a été calculée par mesure directe de la masse et du volume.

➤ IV-2-.1 Etude des échantillons frittés à 1300 °C durant 1 heure:

Les résultats obtenus (Fig.IV-7) montrent une diminution sensible de la densité en fonction des additions en CaTiO_3 , dans le cas de $x < 0.7$. Ainsi et pour la température de frittage 1300°C , la densité diminue de 79.4 dans les mélanges à 0.1 CaTiO_3 jusqu'à 51.2 dans les mélanges à 0.7 CaTiO_3

Dans le cas des valeurs de x supérieures à 0.7, la densité relative des comprimés frittés à 1300°C augmente, au contraire en fonction des ajouts en CaTiO_3 . Elle augmente de 51.2 pour $x = 0.7$ jusqu'à 69.7 dans le cas du comprimé CaTiO_3 pur. Sur la même figure, nous avons représenté la droite correspondant à des comprimés hypothétiques ayant la même composition chimique globale mais dont les deux types de poudres seront séparés (sous forme d'un couple de diffusion, par exemple). Les densités relatives théoriques correspondant à cette droite sont données par $\rho = (1 - x) \cdot \rho_{BT} + x\rho_{CT}$. Nous remarquons que les densités relatives des comprimés réels sont inférieures aux densités données par cette droite. L'écart entre les deux courbes est maximum pour les valeurs de x comprises entre 0.4 et 0.6, ce qui correspond, d'après le schéma simple de granules sphériques de même taille (Fig. IV-8) au nombre de contacts minimum entre les granules du même type. Ces résultats traduisent, donc, une réactivité très limitée entre les poudres de BaTiO_3 et CaTiO_3 à 1300°C . Ces résultats montrent, par ailleurs, que la réactivité entre les granules de la poudre BT est plus importante que celle entre les granules de la poudre CT (probablement en raison de la morphologie et de la taille de la poudre elle-même).

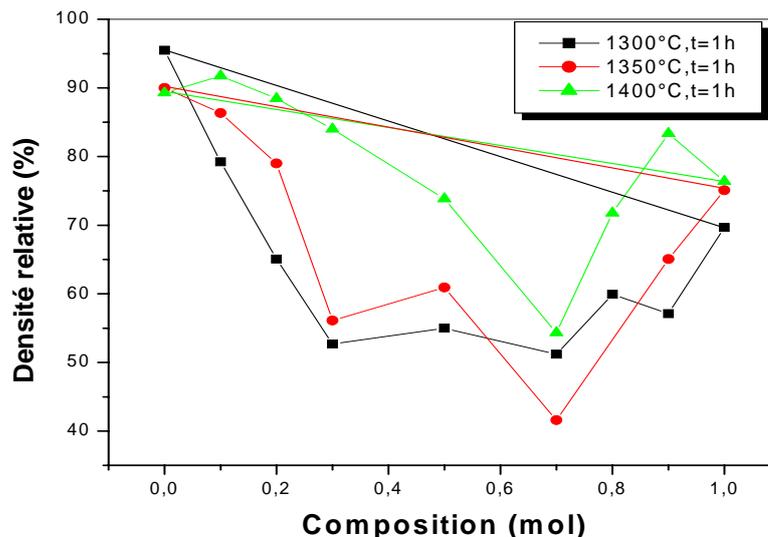


Figure IV- 7 : Variation de la densité relative des comprimés $(1-x) \text{BaTiO}_3+x \text{CaTiO}_3$, frittés à différentes températures durant 1 heure, en fonction de x .

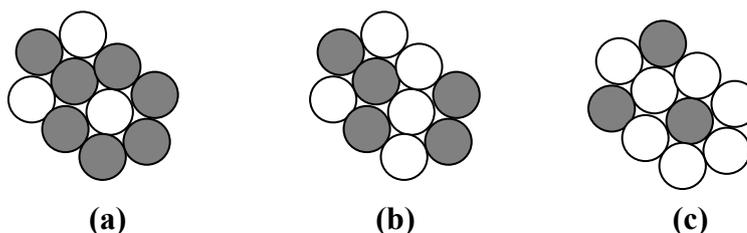


Figure IV-8 : Les sphères grises représentent les granules BT, les sphères blanches représentent les granules CT.

a) comprimé 0.7 BT- 0.3 CT ; b) comprimé 0.5 BT- 0.5 CT ; c) comprimé 0.3BT- 0.7CT

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

Sur la figure IV-9, nous avons reporté les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à partir de différents comprimés frittés à 1300°C durant 1h. Les spectres enregistrés mettent en évidence, dans le cas du comprimé contenant 10 % mol. en CT des raies correspondant à la seule solution solide BT. Dans le cas du comprimé contenant 30% en CT, nous remarquons l'apparition de raies correspondant à la solution solide CT. Enfin, et dans le cas des comprimés les plus chargés les spectres correspondant mettent également en évidence des raies correspondant à la phase BaCaTiO_4 . Notons, par ailleurs, que l'intensité correspondant à la solution solide BT diminue en fonction des ajouts en CT alors que celle correspondant à la solution solide CT augmente en fonction du même paramètre.

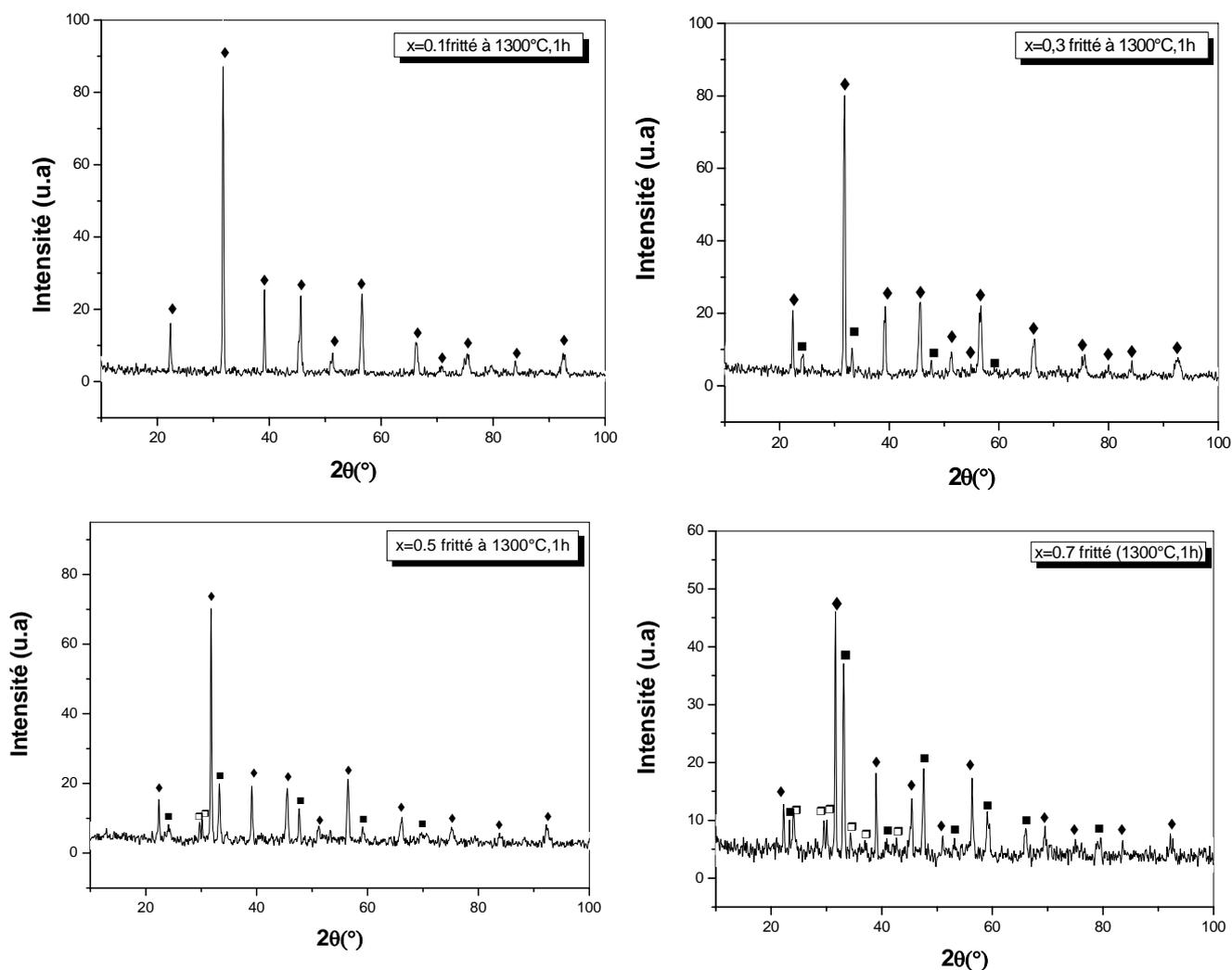


Figure IV-9: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

(1-x) $\text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ frittés à 1300°C durant 1h, \blacklozenge BT, \blacksquare CT, \square BaCaTiO_4 .

D'autre part les parties de spectres enregistrées entre 44.5 et 46.0 montrent dans le cas des additions en CT $\leq 70\%$ (Fig.IV-10) un pic asymétrique correspondant à la convolution des deux raies (200) et (002) ce qui démontre que les solutions solides formées dans ces conditions sont toujours du type tétraédriques en raison de l'interdiffusion assez limitée entre les cations Ba^{++} et Ca^{++} dans le domaine de ces températures. Dans le cas du comprimé contenant 70% en CT, nous remarquons un pic plus symétrique traduisant la formation d'une solution solide BT cubique. Ce résultat est confirmé, d'ailleurs, par le très faible déplacement aussi bien des pics de la solution solide BT que ceux de la solution solide CT par rapport à ceux enregistrés à partir de comprimés

purs frittés dans les mêmes conditions. Il est par conséquent, étonnant de former, dans ces conditions, des phases secondaires du type BaCaTiO_4 par réaction entre les poudres BT et CT sauf s'il s'agit d'une interdiffusion à très courte distance de l'un ou des deux cations.

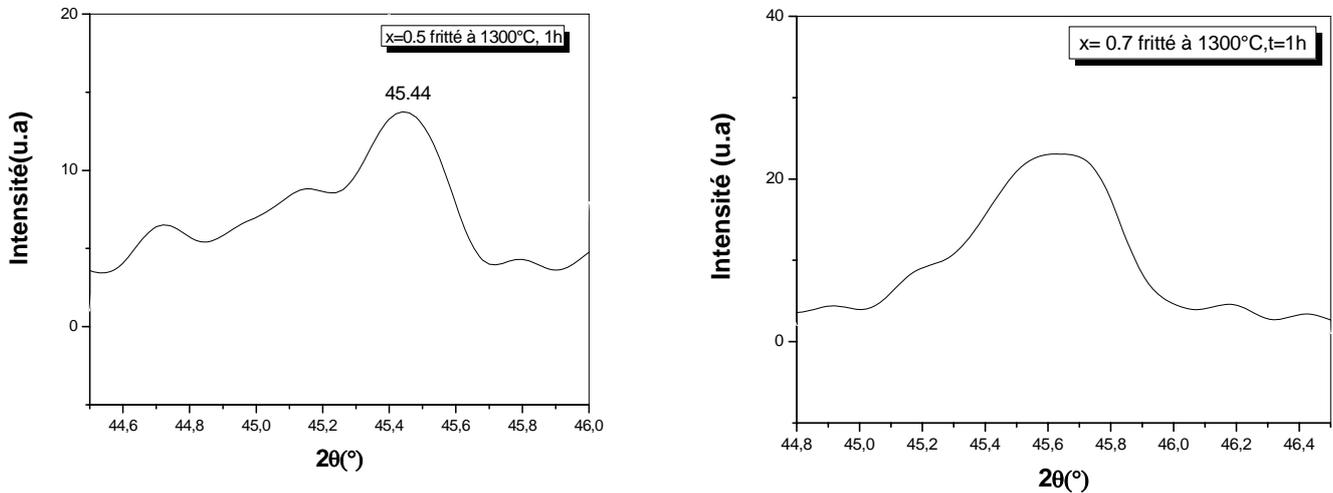


Figure IV-10: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ frittés à 1300°C durant 1h.

➤ IV-2.2 Etude des échantillons frittés à 1350°C durant 01 heure:

Les résultats obtenus dans le cas des comprimés frittés à 1350°C ne montrent aucune évolution sensible de la densité. Les densités des comprimés réels restent en deçà des densités des comprimés hypothétiques ayant la même composition chimique. Nous remarquons, toutefois, que dans le cas des comprimés contenant moins de 0.3 CT, l'écart entre les deux densités devient nettement moins important. Il faudra conclure en conséquence que la diffusion du cation Ca^{++} dans le réseau du BaTiO_3 devient assez conséquente à 1350°C , alors que celle du cation Ba^{++} dans le réseau du BaTiO_3 semble rester assez limitée. Ce résultat est probablement lié aussi bien à la taille du cation Ca^{++} plus petite que celle du cation Ba^{++} qu'à la masse du premier cation beaucoup plus faible que celle du dernier cation. Notons également une plus grande réactivité entre les granules de la poudre CT, elle-même, qui se traduit par une augmentation sensible de la densité relative des comprimés CT purs qui passe de 70% (à 1300°C) à 75% (à 1350°C).

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

Sur la figure IV-11, nous avons reporté les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir d'échantillons frittés à 1350°C durant 1h. Les spectres obtenus montrent la présence de deux phases majoritaires dans tous les comprimés contenant plus de 30 % mol. en CaTiO_3 ; il s'agit, en fait, des deux solutions solides du type $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$. et $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$. Par ailleurs, ces mêmes spectres mettent en évidence, dans le cas du comprimé contenant 30% en CT, un net déplacement des raies de la phase $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ vers les grands angles (ce qui traduit une diminution des paramètres de la maille pérovskite). Ce déplacement est probablement lié à la substitution du cation Ba^{++} par Ca^{++} dans le réseau du BaTiO_3 .

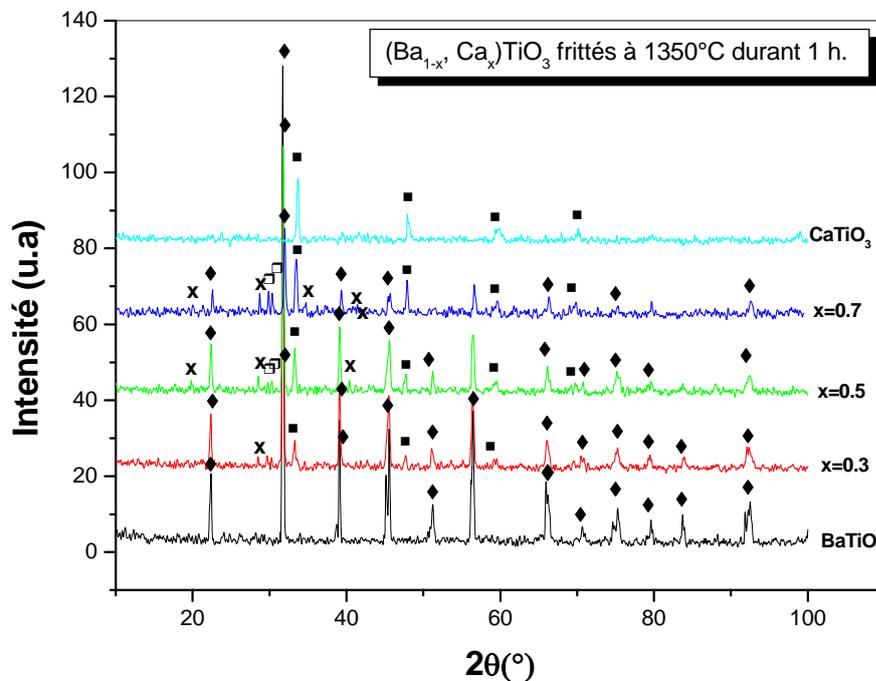


Figure IV-11: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

$(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ frittés à 1350°C durant 1h.

◆ BT, ■ CT, □ BaCaTiO_4 , X non identifiée.

Nous remarquons, par ailleurs, que le déplacement des raies vers les grands angles se poursuit même dans le cas des grandes valeurs de x . Il faudra conclure, en conséquence, que les solutions solides formées dans le cas des comprimés frittés à 1350°C durant 1h ne sont pas

saturées en Ca bien que la teneur de CaTiO_3 dans le mélange initial soit supérieure à sa limite de solubilité dans le réseau du BaTiO_3 (telle que prévue par le diagramme d'équilibre). Cette substitution conduit, d'une part à une diminution des paramètres de la maille en fonction des ajouts en CT et d'autre part à une transformation de la phase BT tétragonale à la phase BT cubique comme le montre l'évolution de l'allure du pic **(200)** des solutions solides BT (Fig.IV-12). Il faut remarquer que le dédoublement du pic qui apparaît dans le comprimé correspondant à $x=0.7$ est en fait lié à la formation d'une nouvelle phase dont la proportion augmente avec x . En plus des pics de diffractions correspondant aux deux solutions solides citées plus haut les diagrammes de diffractions des rayons X enregistrés à partir des différents comprimés frittés à 1350°C durant 1h permettent de mettre en évidence d'autres pics secondaires traduisant la formation d'au moins deux phases secondaires. Les deux raies de diffraction à $2\theta = 29.7^\circ$ et $2\theta = 30.3^\circ$, correspondent soit à la phase BaCaTiO_4 (PCPDF n° **13-323**) soit à la phase $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ (PCPDF n° **42-0535**). Cependant, le pic le plus intense correspondant à cette dernière phase se situe à l'angle de diffraction $2\theta = 31.26^\circ$, donc très voisin du pic (110) de la solution solide BT. Les parties du diagramme des rayons X enregistrés à partir des précédents comprimés entre les angles $2\theta=30.0^\circ$ et $2\theta = 32.5^\circ$ ne montrent qu'un seul pic (Fig.IV-13), d'ailleurs parfaitement symétrique. Nous pouvons donc conclure que la phase formée dans le cas de ces comprimés est probablement la phase BaCaTiO_4 . Il faut ajouter, par ailleurs, que la structure chimique de cette phase peut correspondre aussi bien à la formule chimique $\text{BaO} \cdot (\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2)$ qu'à la formule $(\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot \text{CaO}$. La formation d'une telle phase pourrait donc être la conséquence d'une liaison « direct » entre les plans (100) de la phase BT avec le réseau de la phase CT ou vice-versa. Mais, une telle liaison nécessite des relations d'épitaxie qui sont difficile à concevoir avec les paramètres de maille de la phase BT tétragonale ($a = b = 3.994 \text{ \AA}$) et de la phase CT orthorhombique ($a = 5.380$ et $b = 5.440 \text{ \AA}$).

La formation d'une telle phase nécessite, en conséquence une diffusion même à courte distance de l'un des deux cations dans le réseau de l'autre phase. Comme l'interdiffusion du cation Ca^{++} dans le réseau BT est relativement plus importante que celle correspondant au cation Ba^{++} dans le réseau CT dans le domaine de ces températures, nous pensons en conséquence qu'il s'agirait de la phase $\text{CaO} \cdot (\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2)$.

Les spectres de diffraction enregistrés mettent également en évidence la formation d'une autre phase, que nous appellerons la phase **X** et qui semble se former au dépens de la phase $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ (puisque elle n'apparaît pas dans les comprimés frittés à 1300°C durant 1h).

Cette phase est caractérisée par les angles de diffraction $2\theta=19.8, 28.7, 34.7, 40.3,$ et 45.4° . Malheureusement, il nous a été impossible d'identifier cette phase en se basant sur les données des fichiers PCPDF.

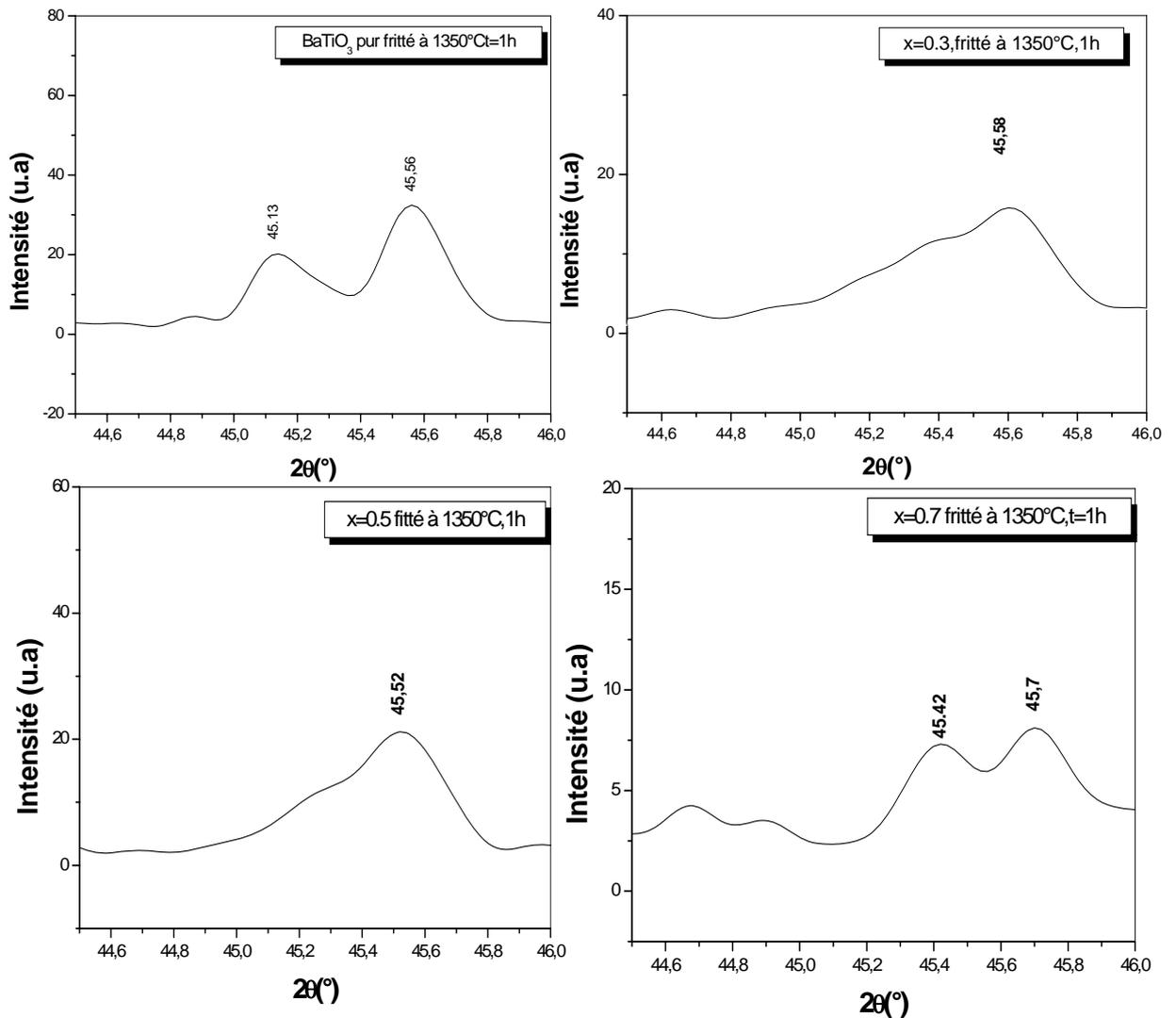


Figure IV-12: Evolution du pic (200) dans différents échantillons $(1-x)\text{BT}+x\text{CT}$ frittés à 1350°C durant 1h.

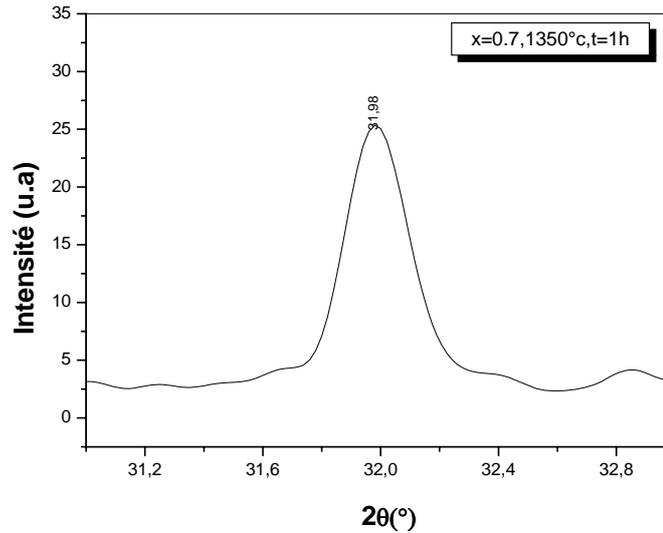


Figure IV-13: Partie de spectre de diffraction des rayons X enregistré entre $2\theta=31$ et $2\theta=33^\circ$ à partir d'un comprimés $\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3$ frittés à 1350°C durant 1h.

➤ [IV-2.3 Etude des échantillons frittés à \$1400^\circ\text{C}\$ durant 01 heure:](#)

Les résultats obtenus, dans le cas des échantillons frittés à 1400°C , montrent une augmentation sensible de la densité relative notamment dans le cas des échantillons correspondant à des valeurs de x inférieures à 0.4 (où la densité relative dépasse 85%) et ceux correspondant à des valeurs de x supérieures à 0.8 (où la densité relative des comprimés dépassent 75%). Le deuxième fait remarquable dans le cas de ces comprimés est que la densité relative des échantillons contenant moins de 40% mol en CT et ceux contenant 90% mol en CT devient supérieure à celle des échantillons hypothétiques ayant la même composition chimique globale. Cette augmentation manifeste de la densité est probablement la conséquence de plusieurs phénomènes ayant lieu simultanément; l'augmentation des coefficients d'interdiffusion des deux cations en présence dans les réseaux BT et CT respectivement, l'effet des additions sur la croissance des grains et probablement la formation de phases secondaire notamment les solutions solides BT et CT ayant un effet positif sur la densification des frittés. A l'opposé, et comme dans le cas des températures de frittage inférieures, la variation du nombre de contacts BT-BT et CT-CT respectivement en fonction de x a un effet opposé sur la densité des comprimés. Comme le nombre de contacts entre les particules de même espèce est minimal pour des valeurs de x comprises entre 0.5 et 0.7, il en résulte une densité relative minimale des

comprimés correspondant à ces valeurs. Cet effet semble devenir prépondérant dans le cas des échantillons contenant plus de 40% en CT et on remarque une diminution sensible de la densité relative jusqu'à la valeur de x correspondant à 0.7.

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

Comme dans le cas des échantillons frittés à 1350°C durant 01 h, nous avons essayé de suivre l'évolution des phases au sein des comprimés frittés à 1400°C à l'aide de la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus (Fig. IV-14) montrent qu'on ne forme pas de solution solide du type $(Ca_{1-y}, Ba_y)TiO_3$ dans le cas des comprimés contenant moins de 30% CT en raison de la croissance sensible du coefficient de diffusion du cation Ca^{++} dans le réseau BT. Cette diffusion se traduit sur les spectres de diffraction par un déplacement des pics de diffractions correspondant à la solution solide vers les grands angles. A l'opposé, le diagramme des R.X correspondant met en évidence la formation de la phase $BaCaTiO_4$ ainsi que la phase non identifiée correspondant au pic de diffraction situé à $2\theta=28.3$ en plus de la phase majoritaire $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$. Dans le cas des comprimés contenant plus de 30% mol CT les diagrammes R.X enregistrés mettent en évidence la formation des deux solutions solides BT et CT ainsi que de la phase non identifiée et curieusement, on note la disparition des pics de diffraction correspondant à la phase $BaCaTiO_4$. Sur le spectre de diffraction enregistré à partir d'un comprimé contenant 70% mol CT on remarque la présence des pics correspondant aux quatre phases précédemment citées. Cependant, nous remarquons que le rapport entre les intensités des pics correspondant à la phase $BaCaTiO_4$ est différent de celui obtenu dans les comprimés contenant 30% mol. en CT. S'agit il alors, dans le premier cas, de la phase $CaO.BaO.TiO_2$. en raison de la proportion important de la phase BT dans le mélange initial et dans le deuxième cas de la phase $BaO.CaO.TiO_2$ en raison de la proportion de la phase CT ?.

Remarquons, par ailleurs, que l'intensité du pic (110) correspondant à la phase $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ est plus intense que le pic (110) correspondant à la phase $(Ca_{1-y}, Ba_y)TiO_3$ en dépit du fait que la phase CT soit majoritaire dans le mélange initial. Ce résultat peut traduire, d'une part, une plus grande diffusion du cation Ca^{++} dans le réseau du $BaTiO_3$ par rapport à celle Ba^{++} dans le réseau $CaTiO_3$ même dans le domaine de ces température et d'autre part la proportion important du cation Ca^{++} dans les phases secondaires formées.

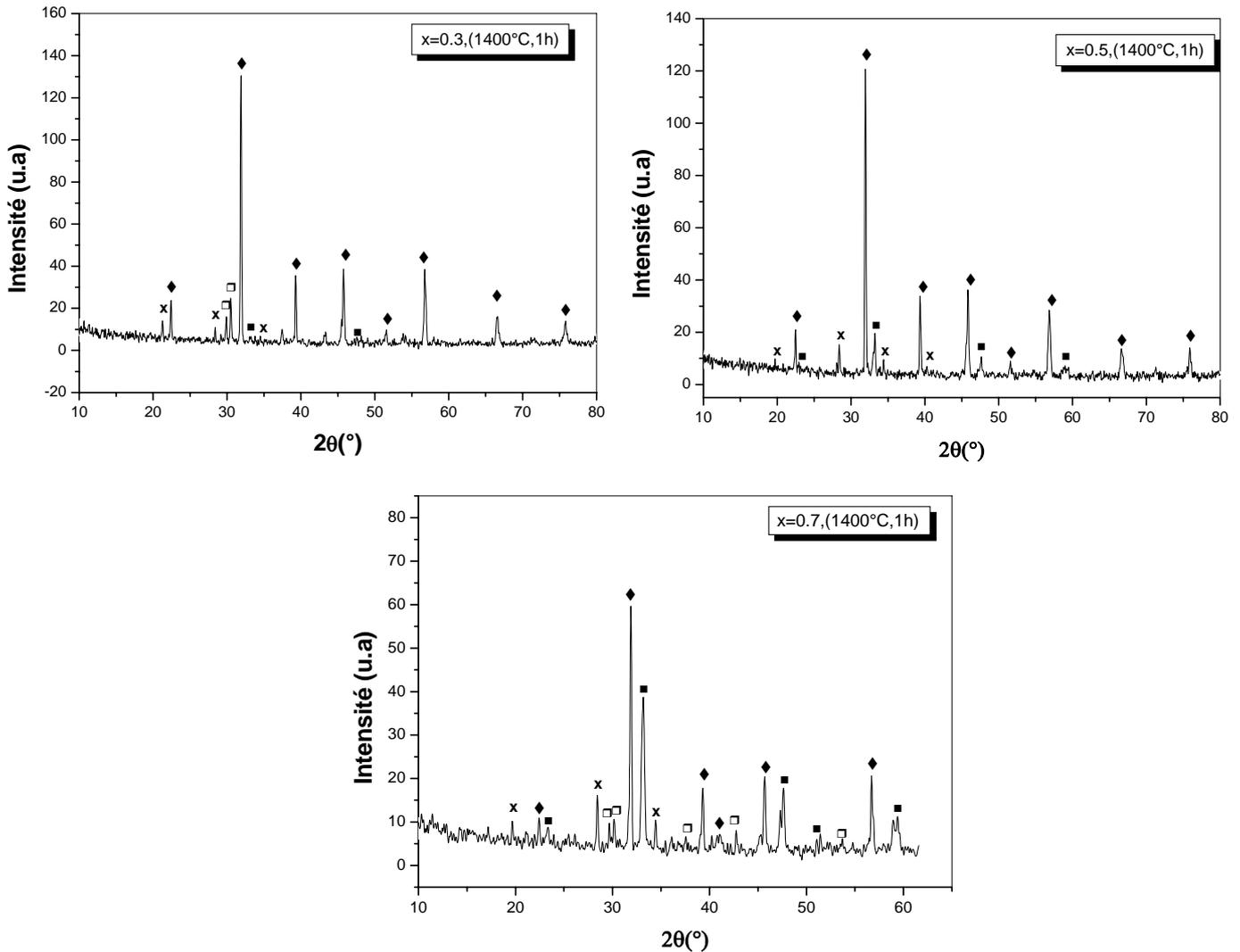


Figure IV-14: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés (1-x) BT+x CT frittés à 1400°C durant 1h: \blacklozenge BT, \blacksquare CT, \square BaCaTiO₄, X phase non identifiée.

IV-3 Etude des échantillons (BT-CT) frittés durant 3 heures

➤ IV-3.1 Etude des échantillons frittés à 1300°C durant 03 heures:

Dans le but d'améliorer la densité des comprimés, nous avons prolongé, jusqu'à 3h, le temps de maintien aux différentes températures de frittage tout en utilisant un liant organique dans les mélanges initiaux (blanc d'œuf). Sur la (Fig. IV-15), nous avons reporté la densité relative des comprimés ainsi obtenus en fonction des additions en CT.

Dans le cas des comprimés frittés à 1300°C, les résultats obtenus montrent une nette amélioration de la densité relative des comprimés correspondant à $x \leq 0.5$. Les densités relatives des comprimés contenant moins de 20% en CT deviennent supérieures à celles correspondant à des couples de diffusions hypothétiques ayant la même composition chimique globale. Il faudra faire, toutefois, une remarque à ce niveau ; les solutions solides du type $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ devraient être, du fait, moins denses que la phase BT pur en raison de la masse du cation Ca^{++} beaucoup plus faible que celle du cation Ba^{++} . Pour la même raison, les solution solide du type $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$ devraient être plus denses que la phase CT pur. L'augmentation de la densité relative observée (dans le cas des comprimés contenant moins de 30%) ne peut pas être lié, dans ces conditions, à la seule augmentation probable du coefficient d'interdiffusion du Ca^{++} dans le réseau BT qui devient plus importante que le coefficient d'autodiffusion du Ba^{++} . D'autre facteurs comme l'évolution de la porosité ou/ et à la formation de phases secondaires plus denses que les phases de départ ont un effet important sur la densité. Dans le cas des autres comprimés, l'utilisation du liant et la prolongation du temps de frittage semble avoir un effet plutôt négatif sur la densité relative.

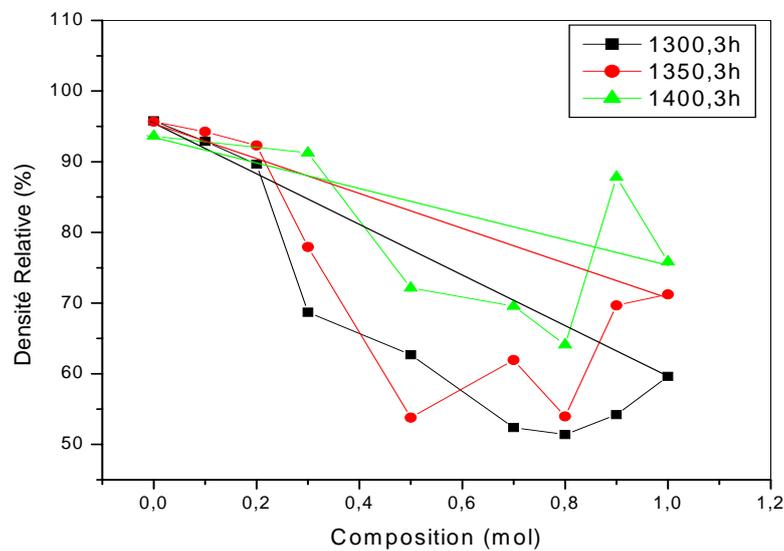


Figure IV-15: Variation de la densité relative des comprimés $(1-x) \text{BaTiO}_3+x \text{CaTiO}_3$ frittés à différentes températures durant 3h.

➤ Etude micrographique des échantillons frittés à 1300°C durant 03 heures:

La figure (IV-16) représente des micrographies correspondant à différents comprimés frittés à 1300°C durant 03 heures. La micrographie correspondant à l'échantillon BT pur (FigIV-16 a) révèle une structure monophasée avec des grains extrêmement fins ainsi qu'une forte porosité résiduelle répartie presque de façon uniforme. Certains pores formés par coalescence de pores plus petits ont des tailles assez importantes. Sur la micrographie correspondant aux comprimés contenant 30% mol CT (figIV-16 b), nous remarquons une nette évolution de la morphologie de la porosité résiduelle; les pores certes moins nombreux ont cependant des tailles plus importantes ce qui fait que le volume totale de la porosité résiduelle est probablement plus important que dans le cas du comprimé pur. Il s'en suit une diminution sensible de la densité relative. La microstructure est constituée d'une matrice monophasée au sein de la quelle on peut remarquer la présence de petits grains d'apparence claire pouvant appartenir à une phase secondaire.

Dans le cas du comprimé contenant 50 % mol. en CT, la microstructure telle que révélée par la micrographie (Fig. IV-16 c) est constituée, apparemment de trois phases ; une phase d'apparence claire de grains très fins uniformément répartis à l'intérieur de la matrice et des îlots d'apparence brune de taille plus importante constituant probablement une nouvelle phase. La porosité dans le cas de ce comprimé est constituée de gros pores, elle est plus importante que dans les comprimés les moins chargés. Ce fait va dans le sens de l'évolution de la densité relative qui diminue de façon notable dans le cas de ces comprimés.

La microstructure du comprimé BT+0.7CT (Fig.IV-16 d) est assez similaire à celle de l'échantillon contenant 0.5CT, la proportion de phases secondaires d'apparence brune devient cependant plus importante alors que la proportion des grains clairs diminue. On remarque, également, une porosité plus importante principalement constituée de gros pores. Dans le cas du comprimé contenant 0.9 CT (Fig.IV-16 e) la structure devient biphasée avec une phase majoritaire de couleur brune et quelques îlots d'une phase claire. On note également une diminution remarquable de la porosité résiduelle ce qui explique l'augmentation de la densité relative de ce comprimé par rapport aux précédents comprimés.

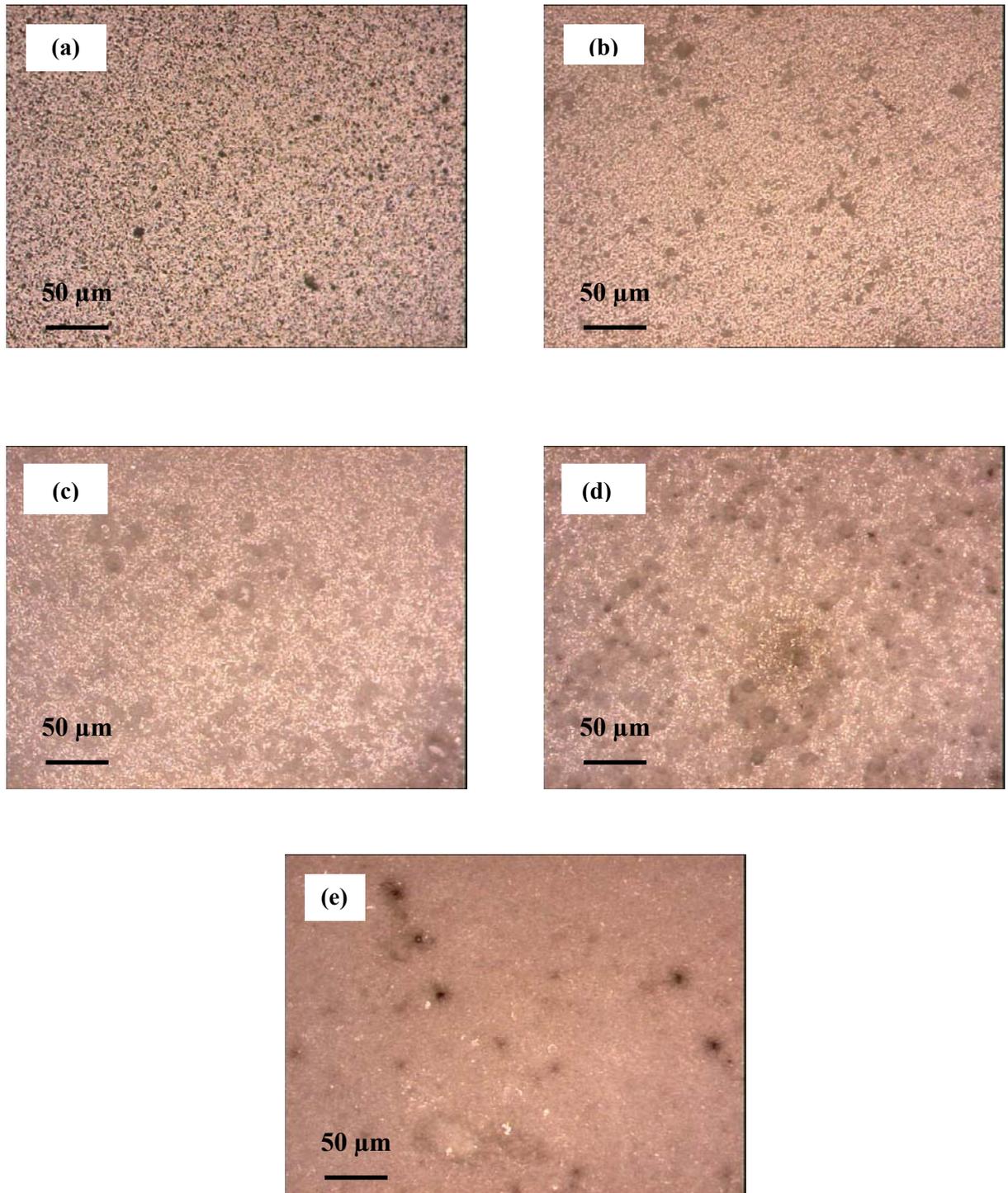


Figure IV-16 : Microstructure des céramique $(1-x)BT + xCT$ frittés à $1300^{\circ}C$ durant 3h :
(a) BT pure, (b) $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$, (c) $Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$, (d) $Ba_{0.3}Ca_{0.7}TiO_3$, (e) $Ba_{0.1}Ca_{0.9}TiO_3$

- Analyses à l'aide de la DRX:

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de différents comprimés frittés à 1300°C durant 03 h (Fig. IV-17) mettent en évidence la présence de toutes les phases déjà observées dans les comprimés frittés durant 01h, avec, cependant, des proportions différentes. Nous remarquons, ainsi, dans le cas du comprimé contenant 30% CT, en plus des deux solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$, la présence de la phase X non identifiée et de la phase BaCaTiO_4 mais avec de très faibles proportions. Lorsque on augmente la proportion de la phase CT, dans le mélange initial, jusqu'à des valeurs d'environ 70 % mol. la proportion de la phase $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ dans le comprimé fritté diminue alors que celles correspondant aux autres phases augmentent. Ce qui démontre qu'une grande proportion de CaTiO_3 initialement ajoutée rentre dans la composition des phases secondaires. Curieusement, dans le cas du comprimé contenant 80% mol. en CT on note l'absence de la phase BaCaTiO_4 , mais la proportion de la phase X devient dans ce cas assez importante. En fin, sur le spectre correspondant à l'échantillon BT+ 0.9 CT on ne remarque aucun pic correspondant à la phase $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, mais le déplacement des raies correspondant à la solution solide $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$ vers des angles plus faibles montrent que le cation Ba^{++} substitue le cation Ca^{++} dans le réseau du CT. Cette substitution devait normalement conduire, à une augmentation de la densité par rapport à celle d'un comprimé CT pur fritté dans les mêmes conditions. Mais, dans notre cas nous avons obtenu une densité relative du comprimé contenant 90% CT inférieure à celle du comprimé pur en dépit d'une diminution remarquable de la porosité résiduelle comme l'a montré la micrographie (IV- 16.e). Nous pouvons donc conclure que cette diminution de la densité est probablement liée à la formation de la phase secondaire BaCaTiO_4 .

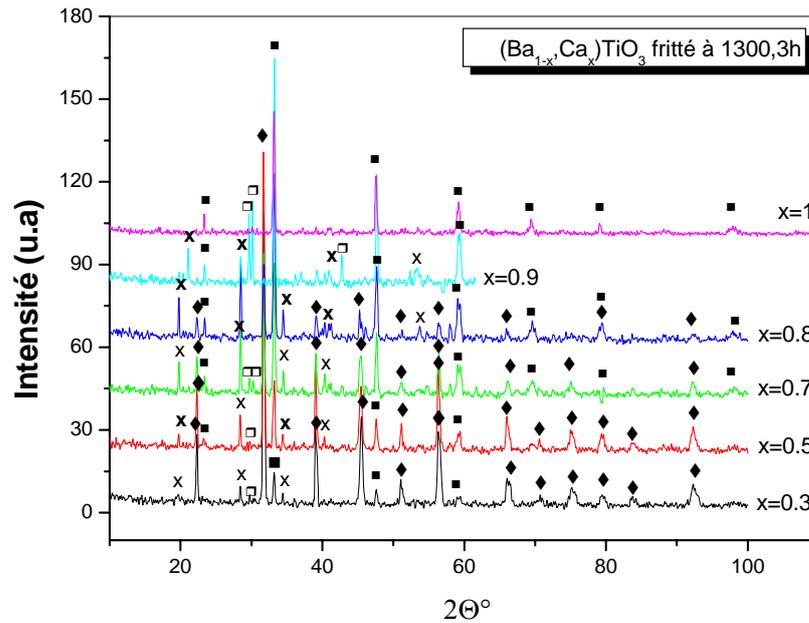


Figure IV-17: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

$(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ frittés à 1300°C durant 3h :

◆ BT, ■ CT, □ BaCaTiO₄, X phase non identifiée.

➤ IV-3.2 Etude des échantillons frittés à 1350°C durant 03 heure:

Les mesures de la densité de ces comprimés montrent une légère amélioration de la densité relative par rapport à celle des comprimés frittés à 1300°C durant 3 h. Cette amélioration devient plus remarquable dans le cas des comprimés contenant plus de 70% CT. Cependant, l'évolution globale de la densité relative en fonction de la composition chimique est assez similaire à celle observée dans le cas des comprimés frittés à 1300°C durant 03h. On remarque, ainsi que la densité relative des comprimés contenant moins de 30% mol. en CT est supérieure à celle correspondant à des couples de diffusion hypothétique ayant la même composition chimique globale. Dans les autres cas la densité relative des comprimés frittés reste inférieure à celle des échantillons hypothétiques sauf dans le cas des échantillons contenant plus de 90 % CT. La formation des phases secondaires et en particulier celle de la phase BaCaTiO₄ peut être comme dans le cas des comprimés frittés à 1300°C à l'origine de la diminution sensible de la densité relative.

➤ Etude micrographique des échantillons frittés à 1350°C durant 03 heures:

Sur la figure (IV-17) nous avons reporté des micrographies prises sur différents comprimés frittés à 1350°C durant 03h. La figure (IV-17 a) correspondant à un échantillon BT pur révèle une structure monophasée avec une porosité résiduelle assez importante mais constituée principalement de pores de taille très réduite. On remarque, par ailleurs, la disparition de la structure constituée de grains très fins telle que observée dans le cas de l'échantillon fritté à 1300°C ce qui démontre un grossissement de grains bien que les joints de grains ne sont pas apparent en raison probablement de l'insuffisance de l'attaque thermique.

La micrographie correspondant au comprimé BT+0.3 CT (Fig. IV-17 b) fritté à 1350°C durant 3 h. révèle une évolution assez nette de la microstructure qui devient apparemment biphasée avec une phase d'apparence claire et une phase d'apparence sombre. La répartition des deux phases est très homogène. Nous remarquons, également, une coalescence des pores dont la taille devient plus importante que dans le cas du comprimé pur ce qui explique la diminution de la densité relative.

Dans le cas du comprimé BT+0.7CT, (Fig. IV-17 c), nous remarquons une structure très homogène (qui ressemble beaucoup à celle du précédent comprimés) constituée d'un enchevêtrement très régulier de deux phases dont la taille des grains est très faible ainsi que des îlots clairs de taille dispersés au sein de la matrice. Parallèlement on note une diminution assez remarquable de la porosité résiduelle. Cette diminution de la porosité ne s'est pas traduite par une augmentation de la densité. Il faudra, donc, conclure que la diminution de la densité de ce comprimé est certainement liée à la formation de phases secondaires.

La structure du comprimé BT+0.9 CT (fig IV-17 d) est assez différente de celle des échantillons précédents. Nous remarquons, dans le cas de ce comprimé des grains assez grossiers d'une phase d'apparence brunâtre entourée par une autre phase intergranulaire d'apparence claire qui est probablement la même phase que celle déjà observée dans le cas des comprimés les moins chargés. Des îlots d'une troisième phase (ou des pores) plus foncée sont répartis de façon plus ou moins régulière au sein de la matrice. Nous remarquons également une forte diminution de la porosité ce qui explique l'augmentation très sensible de la densité relative de ces comprimés par rapport à celle des autres comprimés.

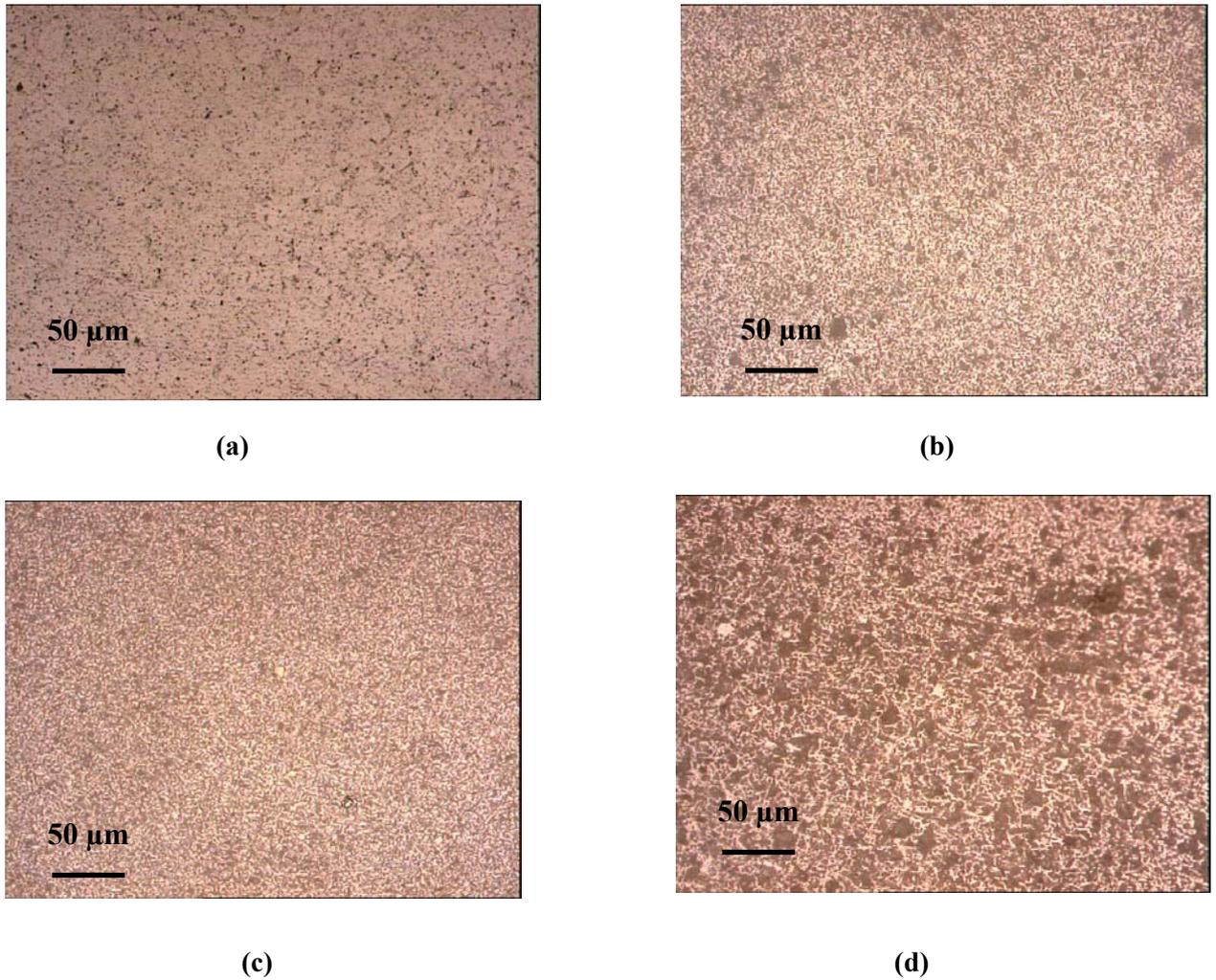


Figure IV- 17: Microstructure des céramiques (BT-CT) frittées à 1350°C durant 3h :

(a) BaTiO_3 , (b) $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$.

- Analyses à l'aide de la DRX:

Sur la figure IV-18 nous avons représenté les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux comprimés (BT+0.3CT) et (BT+0.7CT) respectivement frittés à 1350°C durant 3h. Les spectres enregistrés montrent dans les deux cas la formation des solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$ ainsi que de la phase X non identifiée avec absence totale des raies correspondant à la phase BaCaTiO_4 . Nous remarquons, par ailleurs, que la proportion de la solution solide CT et de la phase non identifiée augmente en fonction des additions en CT dans le mélange initiale. Par ailleurs, et en comparant ces spectres avec ceux enregistrés à partir

des comprimés frittés à 1300°C durant 03h et ceux frittés à 1350°C durant 1 heure, nous pouvons conclure qu'un traitement prolongé conduit à la transformation de la phase BaCaTiO₄ à la phase non identifiée. Ces résultats démontrent, donc, que la diminution de la densité relative de ces comprimés est liée à la formation de la phase secondaire non identifiée.

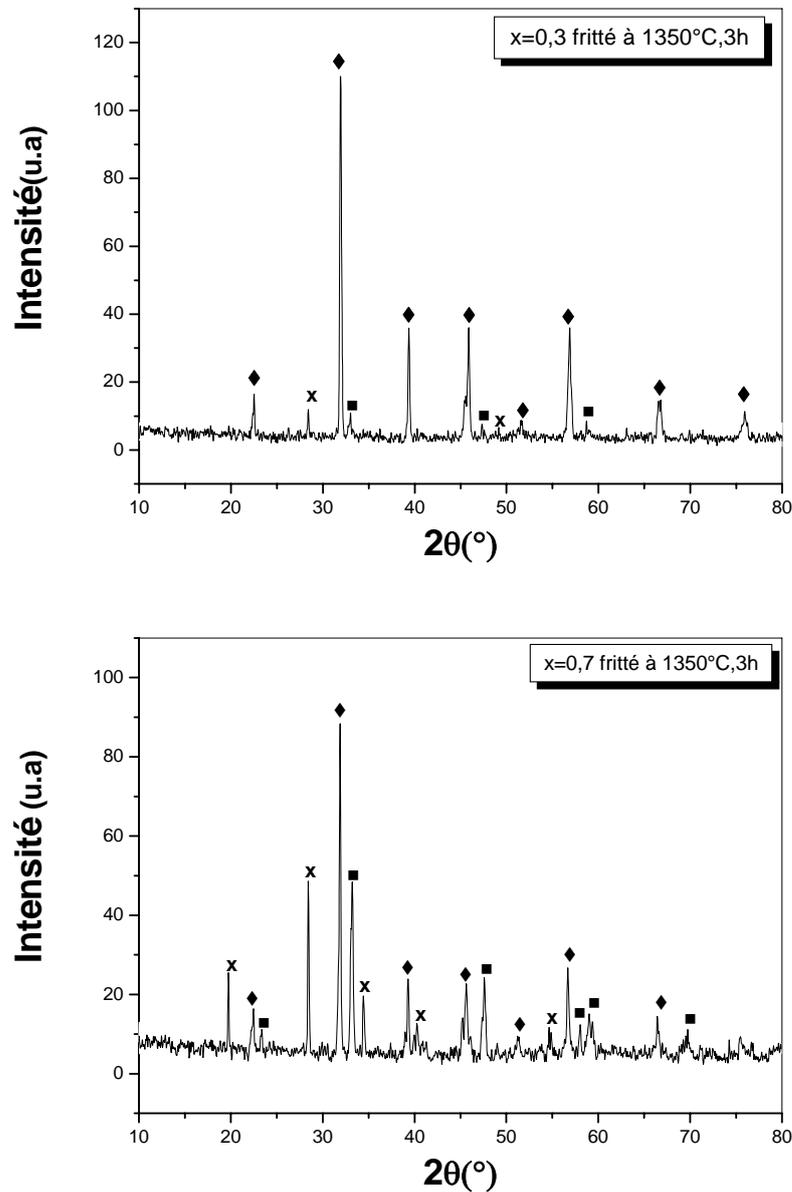


Figure IV-18: Spectres de diffraction des rayons X enregistés à partir des céramiques du types $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3$ frittés à 1350°C durant 3h. ♦ BT, ■ CT, X non identifiée.

D'autre part, et en comparant les deux spectres de la figure IV-19, nous remarquons d'une part que le déplacement des raies correspondant aux solutions solides BT vers les grands angles est beaucoup plus important dans le comprimé contenant 0.3 CT que dans le comprimé contenant 0.7 CT et parallèlement le déplacement des raies correspondant aux solutions solides CT vers les petits angles est également plus important dans le premier échantillon que dans le second. Ces résultats traduisent, donc, la formation des phases secondaires à partir des solutions solides saturées.

➤ IV-3.3 Etudes des échantillons frittés à 1400°C durant 03 heure:

Les résultats obtenus à partir de différents comprimés frittés à 1400°C montrent que la densité relative des frittés augmente par rapport à celle des comprimés frittés à 1350°C durant 3 h, en raison probablement d'une croissance des coefficients d'interdiffusion des deux cation Ca^{++} et Ba^{++} . La densité relative suit, cependant, la même allure que celles correspondant aux comprimés frittés à 1300 et 1350°C respectivement. Ainsi, la densité relative devient supérieure à celle correspondant à des couples de diffusion hypothétiques ayant la même composition chimique globale dans le cas des comprimés contenant moins de 30% mol. en CT ainsi que dans le cas des comprimés contenant 90 % mol. CT. Dans le cas des comprimés contenant entre 40 et 80% mol. CT, les résultats obtenus montrent que la densité relative des frittés diminue en fonction des additions en CT. Cette évolution est liée comme dans le cas des échantillons frittés à 1300 et 1350°C à la formation de phases secondaires ainsi qu'à l'évolution du nombre de contacts BT-BT et CT-CT en fonction des additions dans les mélanges initiaux.

➤ Etude micrographique :

Les micrographies de la figure (IV-19) montrent l'évolution de la microstructure de comprimés frittés à 1400°C durant 3h en fonction des additions. La micrographie correspondant au comprimé contenant 0.3 CT montre bizarrement (Fig. IV-19 b) une structure apparemment monophasée avec une augmentation très sensible de la porosité résiduelle constituée de pores de forme irrégulière et de taille est assez importante. Ce fait explique la diminution de la densité relative de ce comprimé par rapport au comprimé pur fritté dans les mêmes conditions, mais, il va dans le sens opposé de l'évolution de la densité relative par rapport à des comprimés de même composition chimique frittés à 1300 ou 1350°C respectivement. L'augmentation de la densité relative observée est elle liée dans ces conditions à la dissolutions des phases secondaires formées lors du frittage à plus basse température ?.

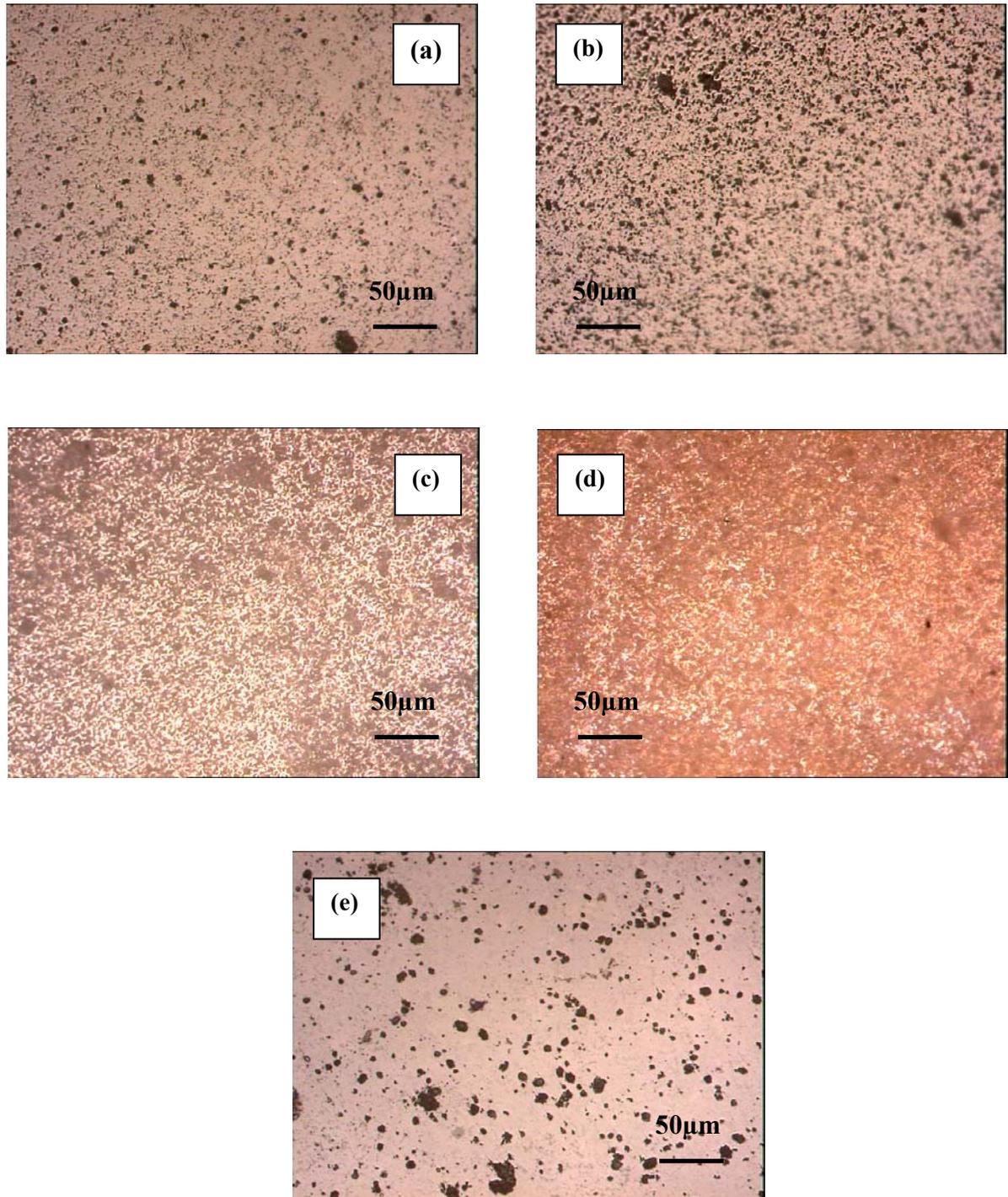


Figure IV-19 : Microstructure des céramiques (BT-CT) fritté à 1400°C durant 3h :(a) BaTiO_3 pur, (b) $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$.

Dans le cas du comprimé contenant 50% mol. en CT, la structure telle que révélée par la micrographie 15.c est biphasée. Elle est principalement constituée d'une phase sous forme de

grains de taille très réduite d'apparence claire dispersés d'une façon homogène au sein de la matrice. La porosité résiduelle est constituée, dans le cas de ce comprimé de pores très grossiers.

La microstructure du comprimé BT+0.7 CT (Fig. IV-19 d) est assez différente de celle du comprimé précédent. Nous remarquons une diminution notable de la proportion de la phase claire dont la taille des grains devient plus importante. La porosité résiduelle telle que révélée par la micrographie est moins importante que dans le cas précédent, ce qui va dans le sens opposé des mesures de la densité qui ont montré que la densité de ce comprimé est plus faible que celles des comprimés précédemment cités.

La microstructure du comprimé BT+0.9 CT est également très différente de celle des précédents comprimés frittés dans les mêmes conditions. La micrographie correspondante (Fig. IV-19 e) met en évidence la présence de deux phases. Nous remarquons, ainsi la présence d'une phase d'apparence grise dispersée au sein de la matrice. La porosité résiduelle n'est pas très importante mais elle est constituée de pores de taille assez importante.

- Analyses à l'aide de la DRX:

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des comprimés BT+0.5 CT et BT +0.7CT sont représentés sur la figure IV-20. Les deux spectres mettent en évidence des raies correspondant aux deux solutions solides BT et CT respectivement. Parallèlement, nous remarquons un déplacement conséquent des raies correspondant à la solution solide CT vers les faibles angles ce qui traduit le passage du cation Ba^{++} dans le réseau de la phase $CaTiO_3$. Pareillement, le déplacement assez important des pics correspondant à la solution solide BT vers les grands angle pourrait être attribué au passage du cation Ca^{++} dans le réseau pérovskite $BaTiO_3$. Par ailleurs, les deux spectres de la figure IV-20 montrent que le déplacement des raies correspondant aux solutions solides BT vers les grands angles ne dépend pas de la teneur en CT dans le mélange initial (bien sûr dans le cas des teneurs considérées) ce qui implique une saturation des solutions solides BT en soluté. A l'opposé; le déplacement des raies correspondant à la solution solide CT vers les faibles angles est d'autant plus grand que le comprimé est chargé en BT. Il faudra donc conclure que même dans le cas de ces comprimés la limite de solubilité de BT dans le réseau $CaTiO_3$ n'est pas atteinte. Notons, enfin, la disparition sur ces spectres des raies correspondant aux phases secondaires observée dans le cas des autres températures de frittage. Ce résultat laisse présager que ces phases sont des phases hors équilibre, raison pour la quelle la diagramme d'équilibre des phases BT-CT n'en fait aucune référence.

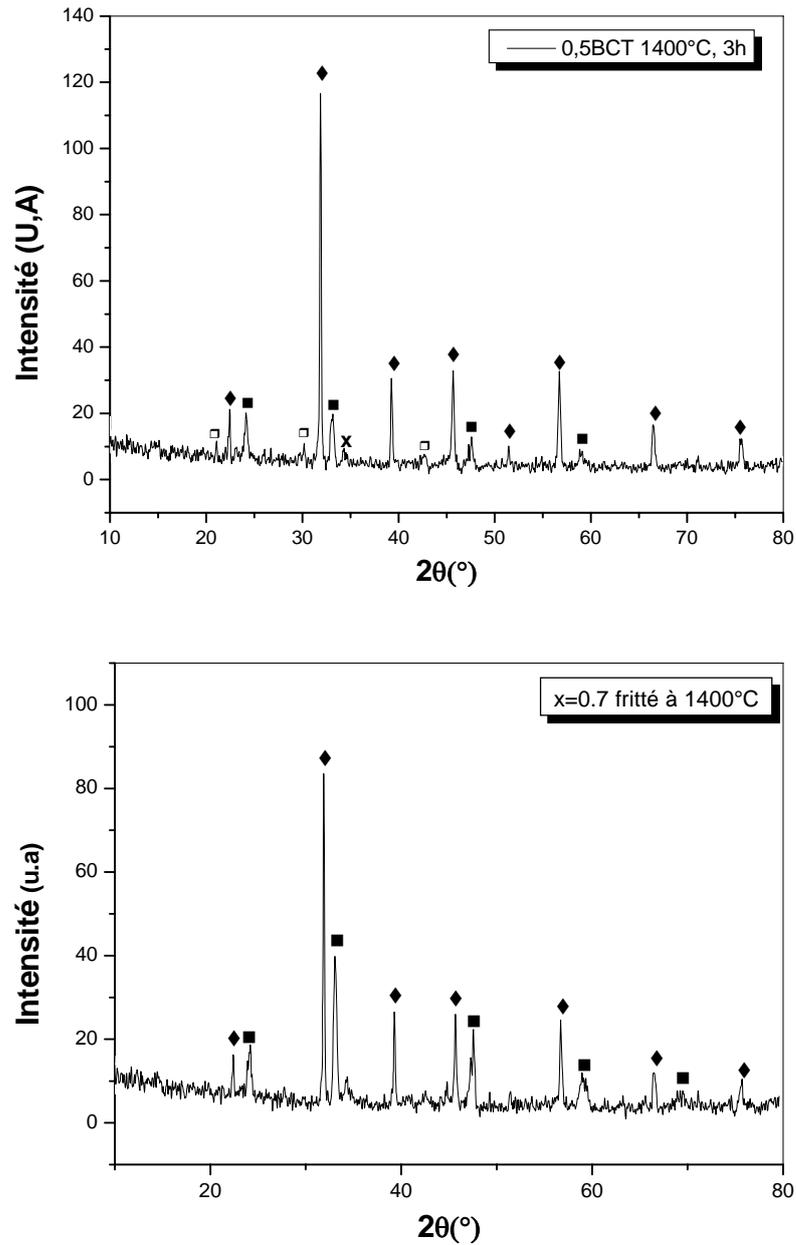


Figure IV-20: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des céramiques du types $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{CaTiO}_3$ frittés à 1400°C durant 3h.

◆ BT, ■ CT, □ BaCaTiO₄, X non identifiée.

IV-4 Etude des propriétés diélectriques :

IV-4-1 Permittivité relative:

Sur la figure (IV-21) nous avons reporté les courbes montrant l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans différents comprimés frittés à 1300°C durant 03 heures. Les résultats obtenus à partir du comprimé BT+0.3CT montre que la permittivité relative augmente de façon notable de la température ambiante jusqu'à la température correspondant au point de curie. Après cette température la permittivité décroît comme dans le cas des échantillons BT pur. La présence d'un maximum correspondant à la transformation Ferro –Paraélectrique confirme la présence de solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ tétraogonales dans ces comprimés. Remarquons par ailleurs que les résultats obtenus dans ce cas mettent en évidence un déplacement assez net du point de curie vers les basses températures (le maximum se trouve à 82 au lieu de 120°C). Ce résultat confirme ceux obtenus par **Park [60]** et **Yun [61]** qui avaient mis en évidence une grande influence du cation Ca^{++} sur le point de curie. Ces auteurs avaient trouvé un shift du point de curie d'environ 20°C/ mol. % vers les basses températures. Dans notre cas le déplacement du point de curie vers les basses températures est d'environ 35°C pour 0.3 moles ajoutés dans le mélange initiale. L'influence du cation Ca^{++} sur le point de curie avait été attribuée par ces auteurs à la substitution de Ti^{4+} par Ca^{++} dans les sites B ce qui induit une expansion des octaèdres d'oxygène en regard de la taille de Ca^{++} beaucoup plus grande que celle de Ti^{4+} .

Dans le cas des comprimés contenant plus de 70% mol. en CT, les résultats obtenus montrent, d'une part, une forte diminution de la permittivité relative par rapport à celle correspondant à l'échantillon précédent (en raison de la proportion importante de la phase CT dans le comprimé). D'autre part, nous remarquons une grande stabilité de la permittivité relative de la température ambiante jusqu'aux environs de 120°C, ce qui rend ce type d'échantillons très convoités pour des utilisations exigeant une grande stabilité de la capacité en fonction de la température. Précisons encore que la permittivité dans ce domaine de température ne semble pas être affecté par la proportion de la phase BT dans le mélange initial. Enfin, nous remarquons sur les courbes correspondant à ces comprimés l'absence du point de curie en raison de la formation de solutions solides $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ cubiques (paraélectriques) ce qui confirme les résultats obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X. Les mêmes courbes mettent, cependant, en évidence une nette croissance de la permittivité au dessus de 120°C, de plus, la permittivité relative du comprimé BT+0.9CT devient bizarrement supérieure à celle du comprimé

BT+0.7CT. Cette croissance de la permittivité est probablement liée à la formation de la phase secondaire BaCaTiO₄ dans le comprimé BT+0.9CT comme l'ont montré les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X.

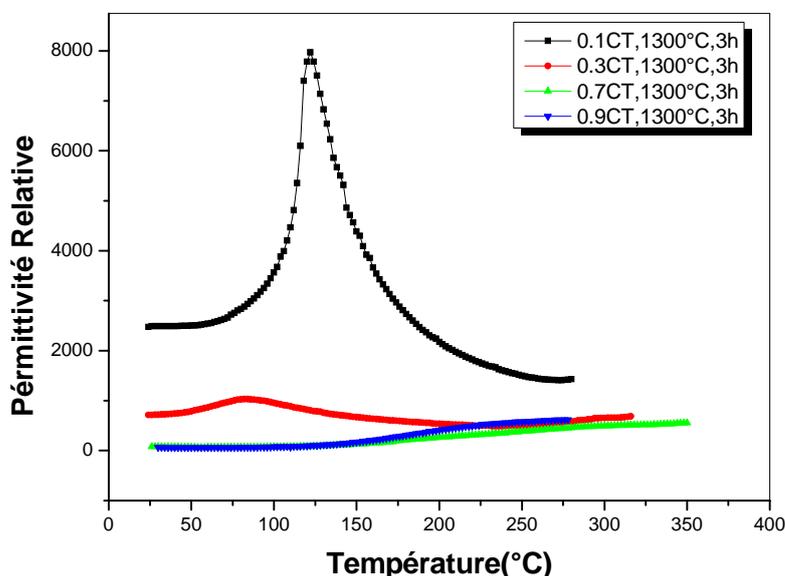


Figure IV-21 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés (Ba_{1-x}, Ca_x)TiO₃ frittés à 1300°C durant 3h.

Les mesures de la permittivité relative effectuées sur des comprimés similaires mais frittés à 1350°C durant 03 heures (Fig.IV-22) confirment les résultats précédents. Nous remarquons ainsi la même évolution de la permittivité en fonction de la température dans le comprimé BT+0.3 CT avec toutefois des valeurs de ϵ_r relativement plus élevées (~1000 à 25°C et un maximum de 2300 à 77°C) au lieu de (700 à 25°C et un maximum de ~1030 à 83°C dans le cas du comprimé fritté à 1300°C). La croissance de la permittivité ainsi obtenue est probablement liée aussi bien à la densification relativement plus importante des échantillons frittés à 1350°C comme l'ont montré les mesures de la densité qu'à la formation dans ces comprimés de la phase X non identifiée. Une augmentation de la permittivité relative est également observée dans le cas des comprimés contenant plus de 70% en CT et frittés à 1350°C. La stabilité de ϵ_r s'étale, cependant, vers des températures plus hautes (150°C).

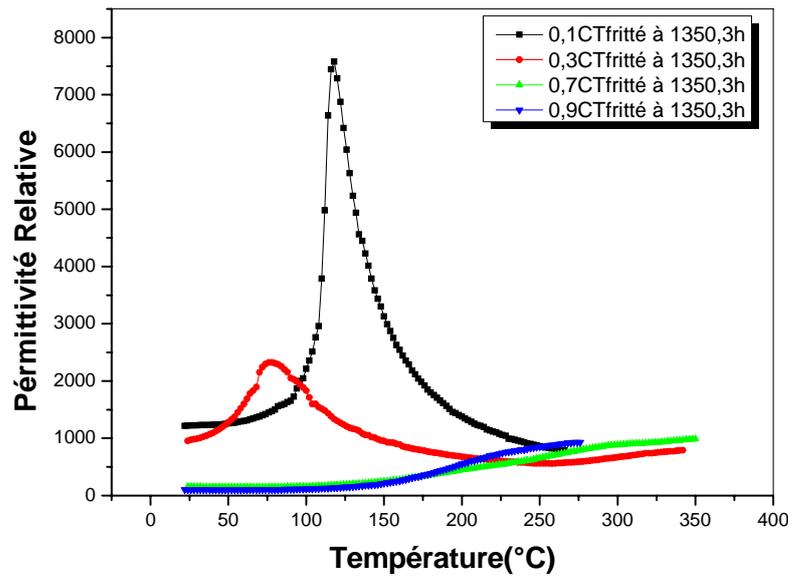


Figure IV-22 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température pour les $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ avec $(x=0.1, 0.3, 0.7, 0.9)$ fritté à 1350°C , 3h.

IV-4.2 Perte diélectrique:

Les mesures effectuées à partir des comprimés frittés à 1300°C (Fig.IV-23 a) montrent que les pertes diélectriques dans ces comprimés restent très faibles ($\sim 0.5\%$) en dessous de 100°C . Nous remarquons, en plus, que les additions en CT font diminuer légèrement les pertes dans ce domaine de température probablement en raison de la formation des solutions solides du type $(\text{Ca}_{1-y}, \text{Ba}_y)\text{TiO}_3$. A l'opposé, nous remarquons une augmentation des pertes en fonction de la température à partir de 100°C (Fig.IV-23 b). Cette augmentation devient particulièrement importante à partir de 200°C température à laquelle la conductivité des solutions solides CT devient importante.

Les mesures effectuées à partir des comprimés frittés à 1350°C durant 03 heures (Fig.IV-24 a) montrent une évolution assez similaire des pertes diélectriques en fonction de la température. Nous remarquons, toutefois que les pertes mesurées en dessous de 100°C augmentent, dans ce dernier cas, en fonction des ajouts en CT dans les mélanges initiaux. Ce phénomène est probablement lié à la formation de phases secondaires plus conductrices que les

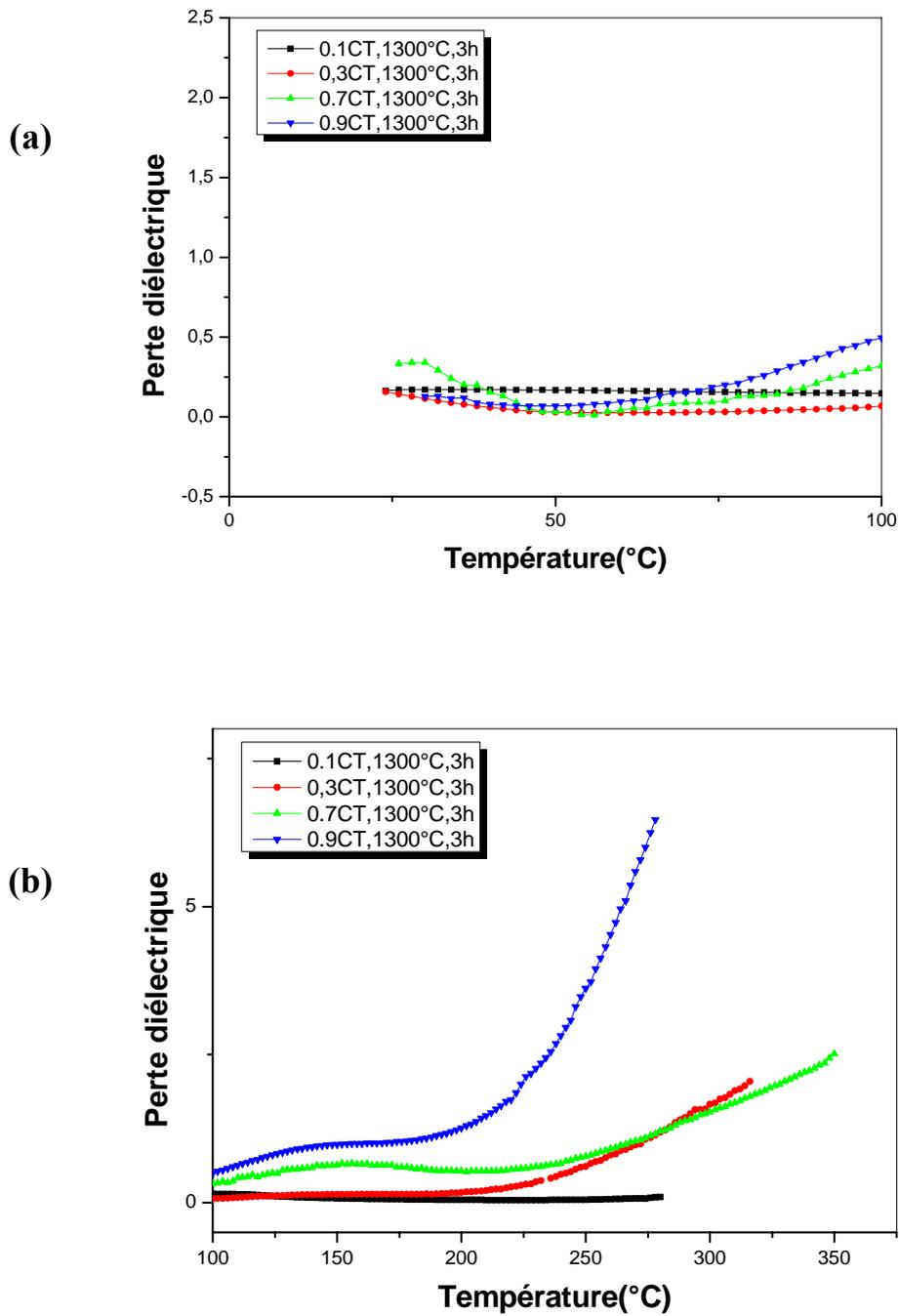


Figure IV-23: Variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans les comprimés $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ frittés à 1300°C , 3h.

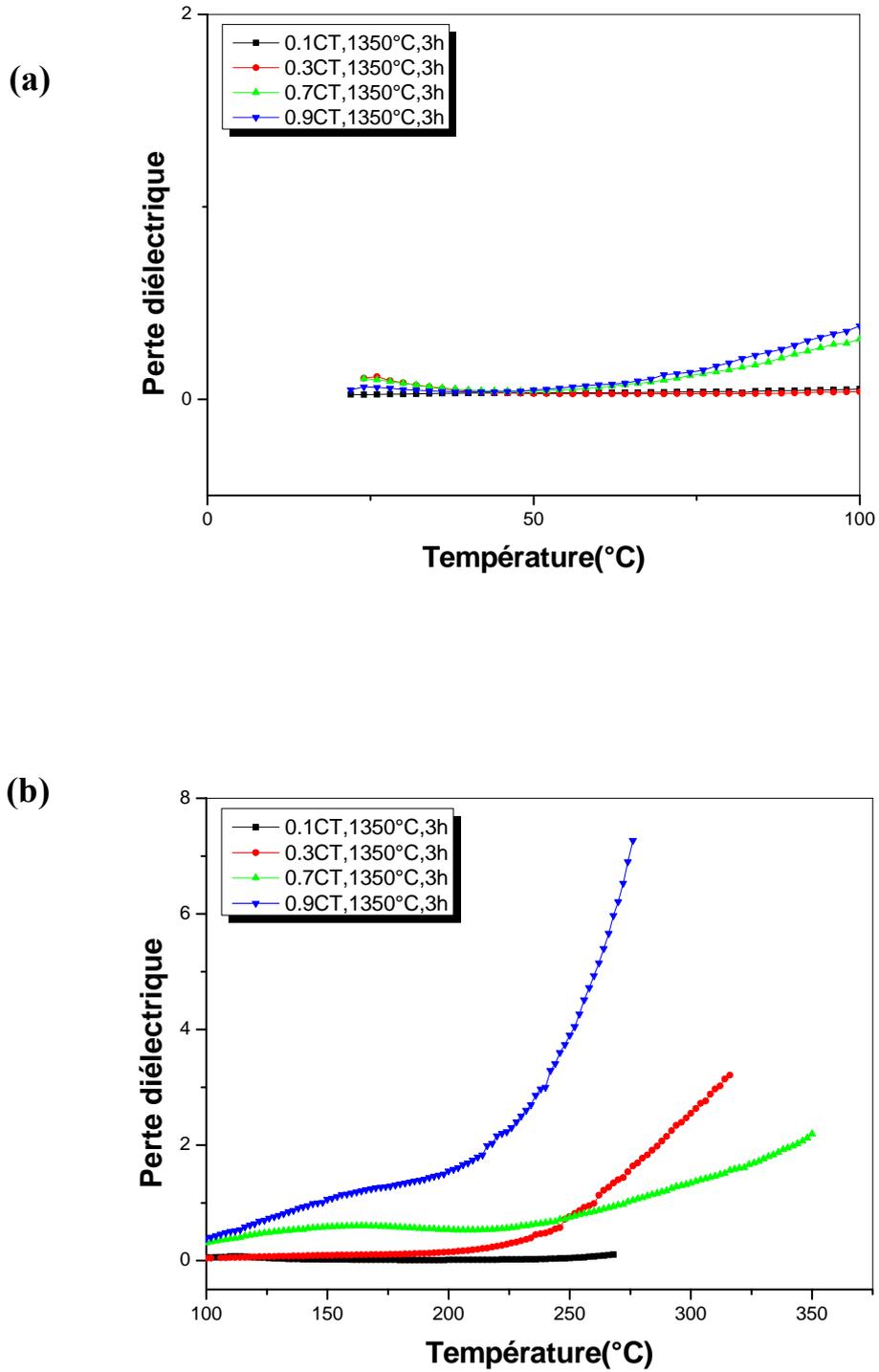


Figure IV-24 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans les comprimés $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ frittés à $1350^\circ C$, 3h.

IV-5 Effet des additions en B_2O_3 sur la densification des différents frittés:

Les mesures de densité ont montré que la densité relative des frittés contenant entre 30 et 70 % mol. en CT reste dans tous les cas inférieure à 80% sauf dans le cas des échantillons frittés à 1400°C. Cette température reste relativement élevée pour une fabrication à l'échelle industrielle de ces matériaux. Nous avons essayé, donc, d'étudier l'influence d'additions permettant de former, à priori, des phases liquides au cours du cycle thermique imposé afin d'améliorer les mécanismes de frittage et d'augmenter en conséquence la densité des comprimés. Notre choix s'est porté sur l'anhydride du bore (B_2O_3), car il est bien établi que ce composé permet, dans le cas général, de former avec les oxydes du calcium des phases vitreuses à basse température de fusion. Nous avons considéré, dans cette étude, l'effet de trois additions respectives en B_2O_3 à savoir 1, 2 et 3% mol. sur les comprimés contenant 30 et 70% mol. en CT respectivement. Les valeurs des densités relatives mesurées à partir des comprimés contenant 30 % en CT et frittés à 1300 et 1350°C respectivement sont reportées sur la figure (IV-25). Les résultats obtenus montrent que la densité des comprimés augmente de façon très remarquable lorsque on ajoute 1% mol. en B_2O_3 ; elle passe de 65 à 92% dans le cas des comprimés frittés à 1300°C et de 78 à 95% dans le cas des comprimés frittés à 1350°C. Cet effet très remarquable de l'oxyde du bore sur la densification est fort probablement lié à la formation de phases liquides qui permettent le développement des mécanismes de frittage en phase liquide. Au delà de 1 % mol. L'oxyde du bore semble avoir plutôt un effet négatif sur la densité des comprimés frittés notamment ceux frittés à 1300°C durant 03 heures. Les courbes de la même figure montrent, en effet, que la densité relative du comprimé contenant 3% en B_2O_3 et fritté à 1300°C chute à 72 % alors que celle correspondant au comprimé contenant 3% en B_2O_3 et fritté à 1350°C avoisine 90%. Pour interpréter ce résultat, il faut remarquer que la formation des phases liquides peut induire la formation d'une porosité secondaire par suite de la diffusion du liquide dans les grains de la phase solide. Lorsque la proportion des phases liquides formées est assez importante, ce phénomène devient prépondérant et peut conduire à une diminution de la densité des comprimés. C'est probablement ce qui se passe lorsque on augmente le taux des additions en B_2O_3 comme le confirme la micrographie représentée sur la figure (IV-26) correspondant à l'échantillon contenant 3% B_2O_3 et fritté à 1350°C qui montre une forte porosité secondaire caractérisée par une forme assez sphérique des pores.

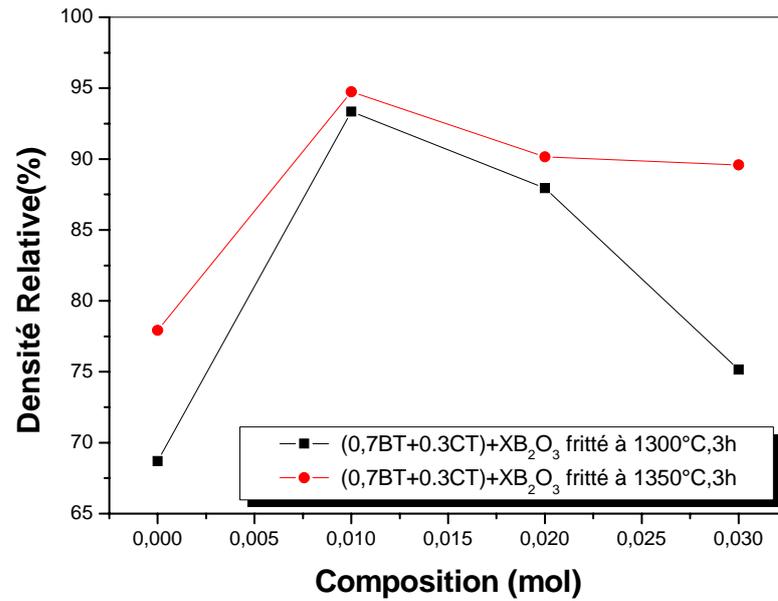


Figure IV-25 : La densité relative des comprimés $(0,7\text{BT}+0,3\text{CT})+X\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1300 et 1350°C respectivement

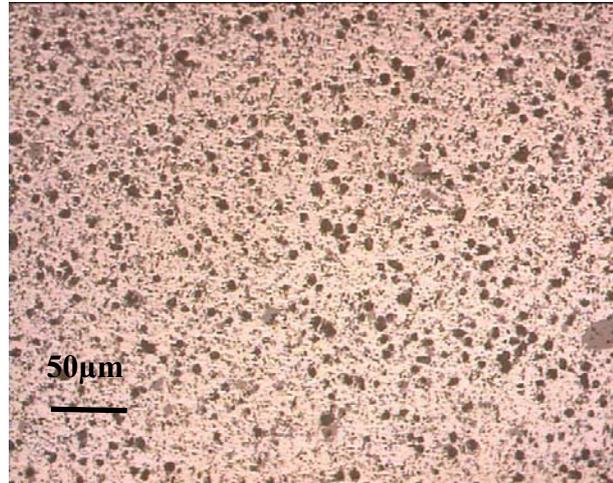


Figure IV-26: Micrographie d'un échantillon $(0,7\text{BT}+0,3\text{CT}) +0,03\text{B}_2\text{O}_3$ fritté à 1350°C.

L'effet des additions en B_2O_3 sur la densité des comprimés contenant 70% en CT et frittés à 1300 et 1350°C respectivement sont représentés graphiquement sur la figure (IV-27). Les résultats obtenus montrent que dans ce cas également une addition de 1% en B_2O_3 a un effet très positif sur la densité des comprimés. Nous remarquons ainsi que la densité des comprimés passe

de 52 à 90 % dans le cas des échantillons frittés à 1300°C et de 62 à 88 % dans le cas des échantillons frittés à 1350°C. Pour des additions supérieures à 1% B_2O_3 , les résultats obtenus montrent une stabilité remarquable de la densité relative qui reste dans tous les cas proche de 90% aussi bien dans les comprimés frittés à 1300 que dans ceux frittés à 1350°C. Nous pouvons donc conclure à partir de cette étude qu'une addition de 1% est largement suffisante pour obtenir des comprimés très densifiés même à une température d'environ 1300°C. Ce résultat est extrêmement important étant donné que les densités obtenues dans des comprimés à 1400°C durant 03 heures contenant 70% en CT ne dépassaient guère 70%.

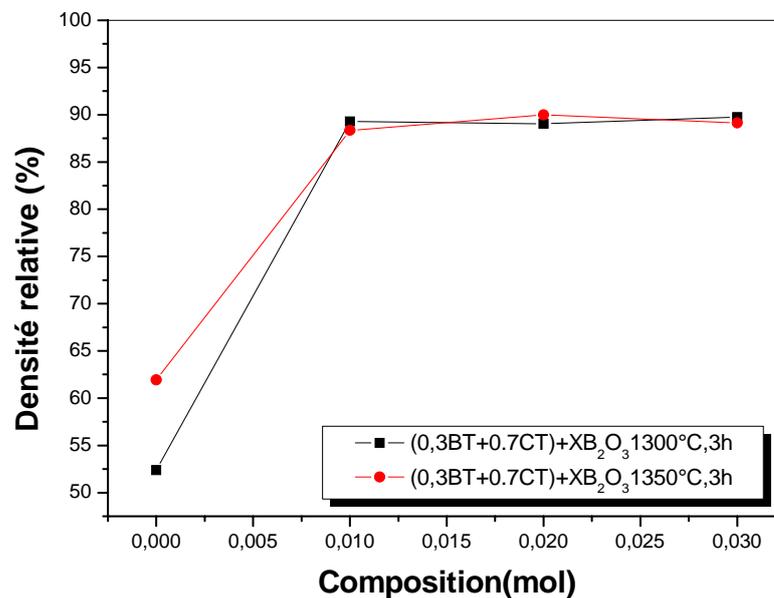


Figure IV-27 : Densité relative des échantillons $(0.3BT+0.7CT)+X B_2O_3$ frittés à 1300 et 1350°C respectivement

- Analyse à l'aide de la diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à partir de comprimés $BT+0.3CT$, contenant 1% B_2O_3 et fritté à 1300°C (Fig.IV-28) montrent la formation des solution solide BT, de la phase $BaCaTiO_4$ et de la phase X non identifiée mais en très faible proportion. Lorsque nous augmentons les additions en B_2O_3 , nous remarquons la disparition de la phase $BaCaTiO_4$ mais une augmentation sensible de la proportion de la phase X non identifiée (Fig.IV-29). Nous remarquons sur les deux spectres l'absence des raies correspondant aux solutions solide CT. Ces résultats confirment ceux déjà obtenus dans le cas des frittés sans additions et qui ont montré que la phase non identifiée se forme probablement au dépend de la phase $BaCaTiO_4$.

Dans le cas des comprimés BT+0.7CT frittés à 1300°C l'effet d'une addition de 1% en B_2O_3 (Fig. IV-30) conduit à la formation de la phase non identifiée qui devient majoritaire, de la solution solide BT et de la solution solide CT mais en très faible proportion. Dans le cas d'une addition de 3% en B_2O_3 le spectre enregistré (Fig.IV-31) montre uniquement la formation de la phase non identifiée et de la solution solide BT. Nous remarquons également, à partir de ces spectres, que la proportion de la phase non identifié diminue de façon remarquable et que la solution solide CT disparaît complètement.

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés ayant la mêmes composition chimique mais frittés à 1350°C respectivement montrent la même évolution des phases et de leurs proportions.

Nous pouvons donc conclure ; à partir de ces résultats, que des additions en B_2O_3 permettent de stabiliser les solutions solides BT et la phase non identifié, les proportions relatives de ces deux phases dans les frittés dépendent énormément des taux des additions. Par ailleurs, les résultats obtenus montrent clairement que l'oxyde de bore réagit avec la majeure partie du calcium pour former la phase X il en résulte la disparition de la solution solide CT. Nous nous attendons de ce fait à un effet conséquent des additions en B_2O_3 sur les propriétés diélectriques des comprimés.

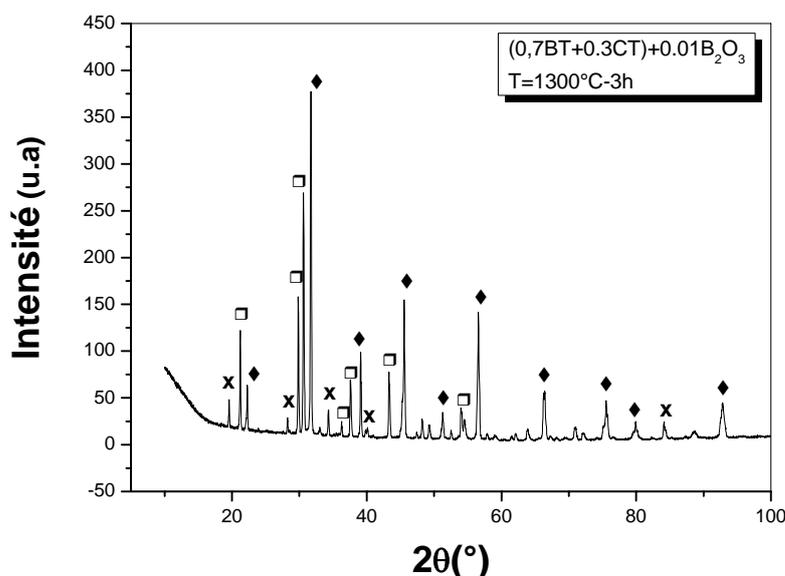


Figure IV-28 : Spectre DRX réalisé à partir d'un comprimé $(0.7BT+0.3CT)+0.01B_2O_3$ et fritté à 1300°C durant 3h.◆ BT, ■ CT, □ $BaCaTiO_4$, X non identifiée.

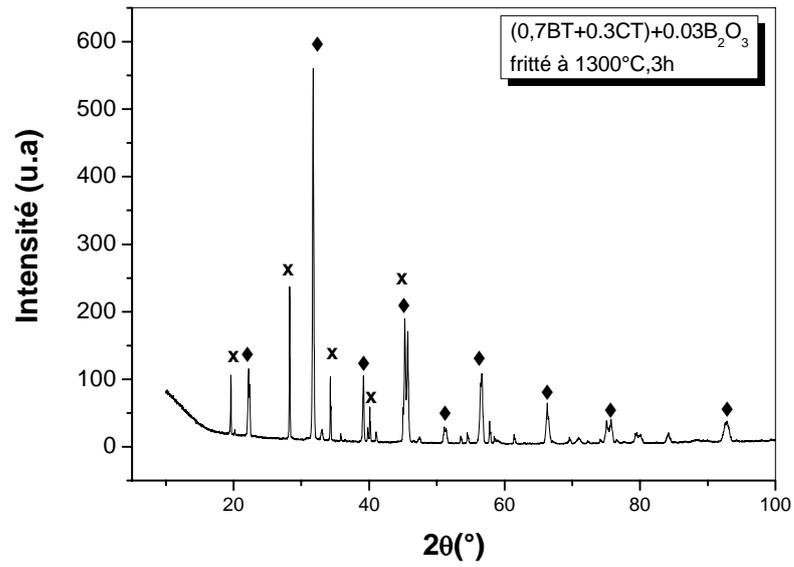


Figure IV-29 : Spectre DRX réalisé à partir d'un comprimé $(0.7\text{BT}+0.3\text{CT})+0.03\text{B}_2\text{O}_3$ et fritté à 1300°C durant 3h. \blacklozenge BT, \blacksquare CT, X non identifiée.

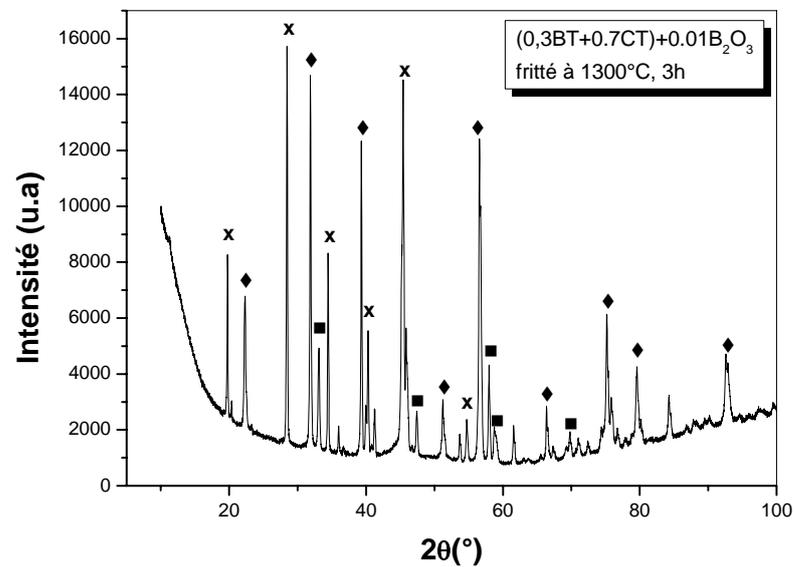


Figure IV-30 : Spectre DRX réalisé à partir d'un comprimé $(0.3\text{BT}+0.7\text{CT})+0.01\text{B}_2\text{O}_3$ et fritté à 1300°C durant 3h. \blacklozenge BT, \blacksquare CT, X non identifiée.

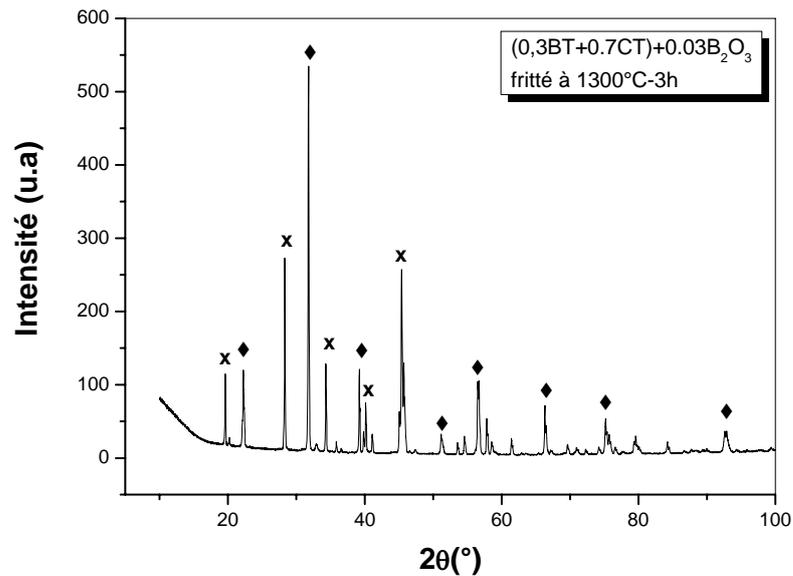


Figure IV-31 : Spectre DRX réalisé à partir d'un comprimé

(0.3BT+0.7CT)+0.03B₂O₃ et fritté à 1300°C durant 3h. ♦BT, X non identifiée.

IV-6 Effet des additions en B₂O₃ sur les propriétés diélectriques:

Afin d'approcher l'effet des additions en B₂O₃ sur les propriétés diélectriques des échantillons BT+XCT, nous avons rapporté sur les figures IV-32 et IV-33 l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans les comprimés BT+0.3 CT+0.03 B₂O₃ et BT+0.7CT +0.03 B₂O₃ frittés à 1300°C et 1350°C durant 3 h respectivement. Les résultats obtenus montrent que la permittivité relative devient plus importante que dans le cas des comprimés sans additions. A température ambiante, elle passe de 700 dans le comprimé BT+30%CT sans addition à 2300 dans un comprimé contenant 3% en B₂O₃ et frittés tous les deux à 1300°C. Cependant, les résultats obtenus montrent une faible influence de la température de frittage sur la permittivité des comprimés contenant 3% en B₂O₃.

Les résultats obtenus mettent également en évidence une influence manifeste des additions en oxyde de bore sur le point de curie ; celui-ci passe de 83°C dans le comprimé BT+0.3CT sans addition à 117°C dans le comprimé contenant 3% en addition. Ce fait démontre que le CT ajouté rentre principalement dans la composition de la phase non identifiée.

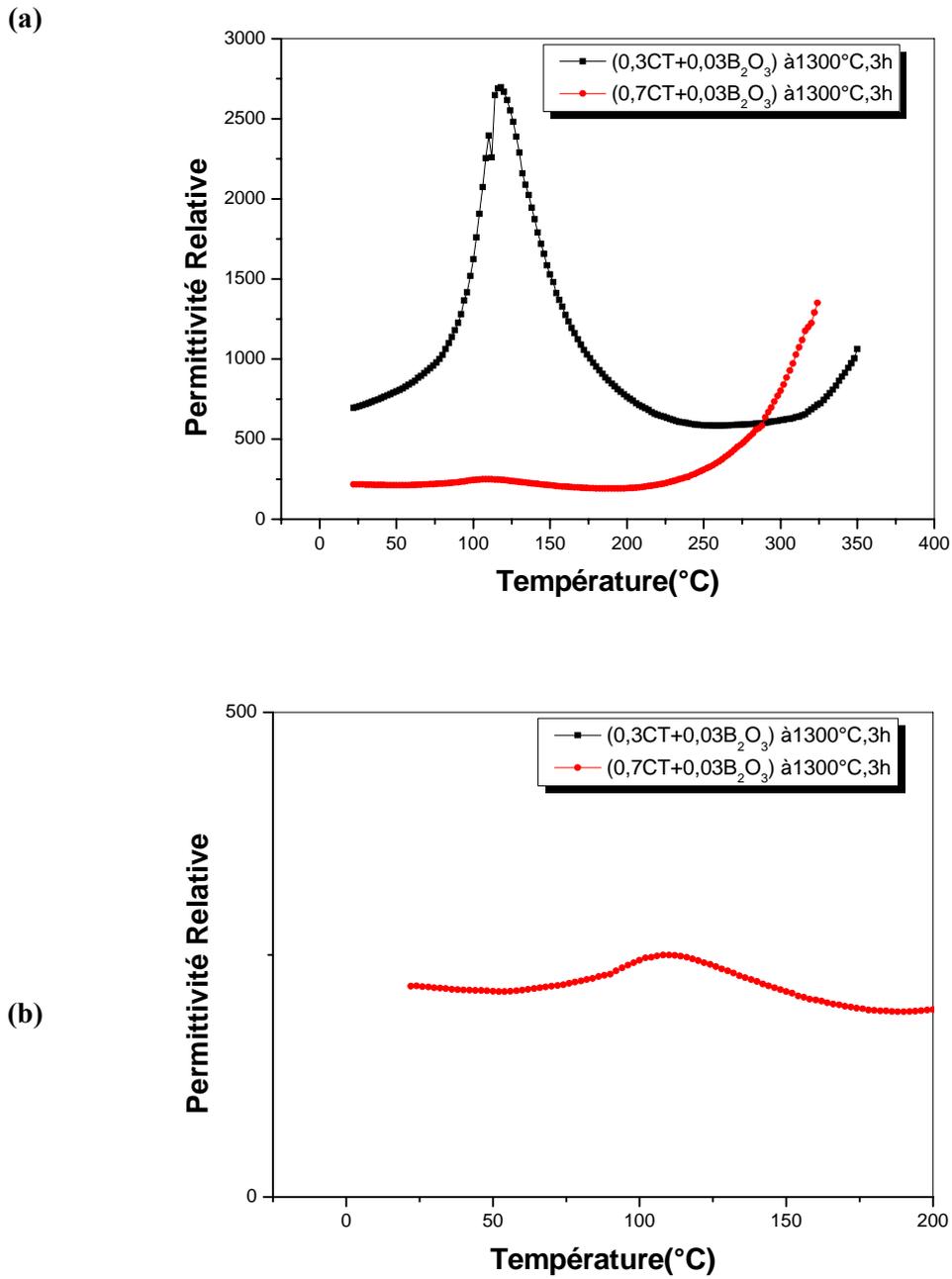


Figure IV- 32: La variation de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la température pour les échantillons $(1-x) \text{BaTiO}_3+x \text{CaTiO}_3$ contenant 3% en B_2O_3 frittés à 1300°C durant 03 heure, (a) T du 0 à 400°C (b) T du 0 à 200°C

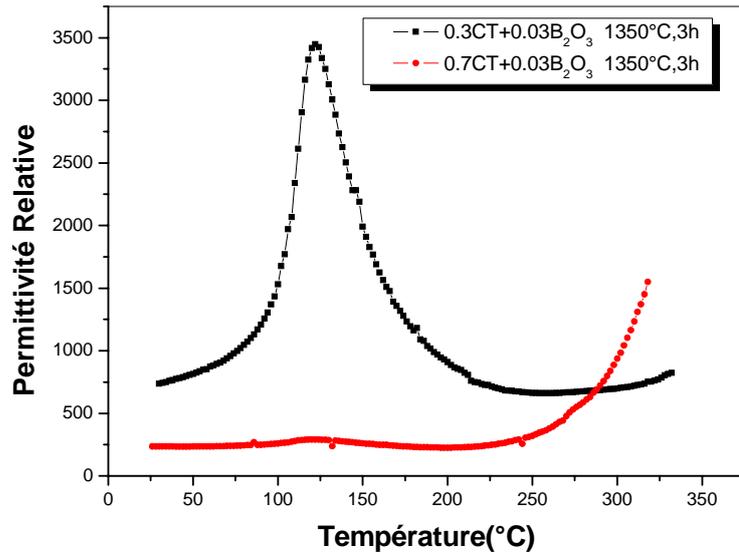


Figure IV- 33: La variation de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la température dans les échantillons $(1-x) \text{BaTiO}_3+x \text{CaTiO}_3$ contenant 3% en B_2O_3 frittés à 1350°C durant 03 heures.

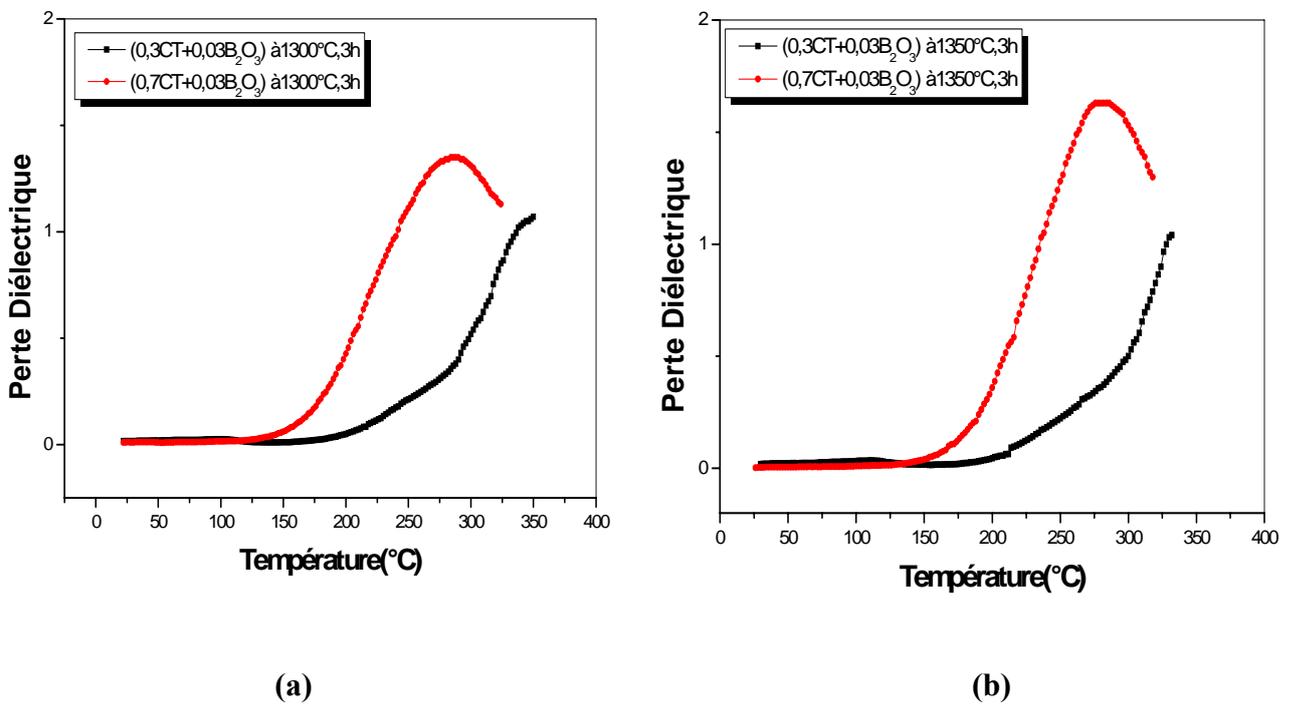


Figure IV-34 : La variation de la perte diélectrique en fonction de la température dans les échantillons $(1-x) \text{BaTiO}_3+x \text{CaTiO}_3$ contenant 3% en B_2O_3 (a) frittés à 1300°C durant 3h, (b) frittés à 1350°C durant 3h.

Dans le cas des comprimés BT+0.7 CT, le fait que le B₂O₃ stabilise la phase BT se traduit par l'apparition d'un point de curie de faible amplitude aux environs de 108°C (Fig.IV-32 b). Ce résultat confirme, donc, la formation de solutions solides BT du type tétraogonales dans ces comprimés. Néanmoins, et en dépit de l'existence de la transformation Ferro-Para ; les résultats obtenus mettent en évidence une grande stabilité de la permittivité relative jusqu'à des températures supérieures à 220°C (Fig.IV-32-b).

Par ailleurs, les mesures des pertes diélectriques réalisées respectivement à partir des comprimés précédents montrent (Fig.IV-34-a et IV-34-b) que les additions en B₂O₃ font diminuer de façon conséquente les pertes diélectriques qui passent, ainsi, de 1.7 % dans le cas du comprimé BT+0.3 CT sans addition (fritté à 1300°C) à 0.02 % dans le cas du comprimé contenant 3% en B₂O₃ et fritté dans les mêmes conditions. Les valeurs des pertes restent aussi faibles jusqu'à des températures de l'ordre de 150°C. Au dessus de 150°C, nous remarquons une croissance des pertes mais qui reste très modérée puisqu'elle ne dépasse guère 1.4 % aux environs de 290°C. Ce phénomène est probablement lié à la dissolution des solutions solides CT dans ces comprimés. Nous pensons que ces résultats sont importants et qu'ils ouvrent de larges perspectives quant aux applications de ces matériaux dans la fabrication de certains composants électroniques.

Conclusion générale

Les résultats qu'on a obtenus dans ce travail nous ont permis d'approcher les propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ préparées directement à partir des poudres BaTiO_3 et CaTiO_3 ainsi que les effets d'une addition en anhydride de bore (B_2O_3). Ces résultats sont très différents les uns des autres est leurs variations sont liées à plusieurs paramètres tels que la température et le temps de frittage et les concentrations.

Les résultats obtenus ont montré que la densité des frittés est plus affectée par la composition chimique des mélanges initiaux que par les conditions de frittage. Néanmoins, une légère amélioration de la densité en fonction de la température de frittage ainsi qu'en fonction du temps de maintien a été observée. Cependant, nous avons remarqué, une chute importante de la densité relative dans les échantillons proche de la composition équimolaire. Ce phénomène est lié à la formation des phases secondaires qui inhibent le frittage.

L'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation des deux solutions solides BT et CT, de la phase BaCaTiO_4 ainsi que d'une phase (dénommée) X non identifiée. Cette phase se forme probablement aux dépend de la phase BaCaTiO_4 lorsque on augmente le temps de maintien ou la température de frittage.

Dans le cas des comprimés contenant des additions en B_2O_3 , la densité relative augmente de façons très remarquables lorsque en ajoute 1% mol de B_2O_3 dans le cas de 30% de CT elle passe de 65 à 92% dans les cas des frittés à 1300°C et de 78 à 95% dans les cas des frittés à 1350°C . Lorsque on ajoute 1% mol. de B_2O_3 , la densité relative passe de 52 à 90% dans le cas des comprimés à 70% en CT et frittés à 1300°C et de 62 à 88% dans le cas des mêmes comprimés mais frittés à 1350°C .

L'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X montre que les additions en B_2O_3 favorisent la formation des phases secondaires aux dépens des solutions solides CT. Dans le cas des comprimés $0.7\text{BT}+0.3\text{CT}$ une addition de 1% mol. en B_2O_3 favorise la formation de la phase BaCaTiO_4 quelque soit la température de frittage considéré, alors qu'une addition de 3% mol. de B_2O_3 favorise la formation de la phase non identifiée. Dans le cas des comprimés $0.3\text{BT}+0.7\text{CT}$, les résultats obtenus révèlent la formation de la phase non identifiée pour toutes les additions et les températures de frittage considérées.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques a montré que la permittivité relative des comprimés frittés à 1300°C durant 3h diminue en fonction des ajouts en CT. L'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans le cas des comprimés contenant 30% en

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

Les mesures diélectriques effectuée à partir des comprimés contenant 3% mol. en B_2O_3 et frittés à 1300 et 1350°C respectivement ont montré que la permittivité relative devient plus importante que dans le cas des comprimés sans addition. les résultats obtenus mettent également en évidence une influence manifeste des addition en B_2O_3 sur le point de curie qui passe de 83°C dans les comprimés contenant BT+0.3CT sans addition à 117°C dans les comprimés contenant 3% mol. en additions. Les additions en B_2O_3 ont également un effet positif sur les pertes diélectriques puisqu'elles les font diminuer de façon conséquente aussi bien dans les comprimés frittés à 1300 que dans ceux frittés à 1350°C. De plus, les additions élargissent de façons importantes le domaine de stabilité des pertes diélectriques en température.

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

REFERENCES

- [1] A. Ayadi, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [2] H. F. Kay, Acta Cryst, Vol 1, (1948) 229.
- [3] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 100, (1955) 745.
- [4] J. Valasek, Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, The American Physical Society, Vol 15, (1920) 537.
- [5] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, edited by P.P. Inc, 1962.
- [6] M. E. Lines, A.M. Glass, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials, edited by O.U. Press, (1977).
- [7] M. Nemoz, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, Grenoble, (2004).
- [8] A. R. Von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, New York, (1954).
- [9] S. Bécu, Thèse de doctorat, Université de Aix en Provence, Marseille, (2006).
- [10] D.W. Richerson, "Modern Ceramics Engineering", Ed. Marcel Dekker Inc, New York, (1992).
- [11] R. E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature, Vol 358, (1992) 136-138.
- [12] Techniques de l'ingénieur- Vol E 1, N° E, 1970
- [13] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7^e édition, Dunod, Paris, (1998).
- [14] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [15] B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal, Physical Review, 73(11), (1948) 1378-1384.
- [16] J. M. Gay, « Physique du solide II », ESIL, (2002-2003) 10-11.
- [17] D. Belhache, Thèse de docteur ingénieur, Université de Lyon, (1985).
- [18] C. Kittel, "Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1983) 399-433.
- [19] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, London and New York, (1971).
- [20] H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol 189, (1947) 261.
- [21] A. F. Devonshire, Phil. Mag, Vol 40, (1949) 1040.
- [22] B. T. Matthias, Phys. Rev, Vol 75, (1949) 1771.
- [23] A.F. Devonshire, Phil. Mag, Vol 3, (1954) 85.
- [24] R. Comès, Thèse de doctorat, Université de Paris, (1969).
- [25] T. Takechi, A.Tabuchi, K. Ado K. Honjo, O .Nakamura and H. Kageyama "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol-crystal method" Journal of materials science, 32, (1997) 4053- 4060.

- [26] G. Shirane and A. Takada, *J. Phy. Soc. Jap*, 6, (1951) 11-28.
- [27] E.G. Fashenko, O.I. Prokopalo, *Sov, Phys- Cryst*, 6, (1961) 373.
- [28] R. Ranjeev, D. Phananjai, W. Schuddinck, O. Richard, P. De Meulenaere, J. Van Lamduyt and G. Van Tendeloo, *J. Solid State Chem*, 162, (2001) 20-28.
- [29] T. Fujii, A. Fujishima, T. Hirano and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett*, 62, (1993) 3204-3206.
- [30] T. Vogt and W. Schmahl, *Europhys. Lett*, 24, (4), (1993) 281-285.
- [31] F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial and Ph. Gillet, *Phys. Chem. Minerals*, 20, (1993) 141-146.
- [32] B.J. Kennedy, C.J. Howard and B.C. Chakoumakos, *J. Phys. Condens. Matter*, 11, (1999) 1479-1488.
- [33] S.A.T. Redfern, *J. Phys. Cond. Matter*. 8, (1996) 8267-8275.
- [34] Y. Wang and R.C. Liebermann, *Phys. Chem. Minerals*, 20, (1993) 147-158.
- [35] R. Ali, M. Yashima, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, (2005) 2867-2872.
- [36] W.S. Kim, Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the $\text{CaTiO}_3 \text{Li}_{(1/2)-3x} \text{Sm}_{(1/2)+x} \text{TiO}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2327-2329.
- [37] R. Ganesh, E. Goo, Dielectric and ordering behavior in $\text{Pb}_x \text{Ca}_{1-x} \text{TiO}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 653-662.
- [38] V. M. Vukotić, T. Srećković, Z.V. Marinković, G. Branković, M. Cilense and D. Arandelović, Mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$ mixture, *Mater. Sci. Forum* 453/454 (2004) 429-434.
- [39] G. Mi, F. Saito, S. Suzuki and Y. Waseda, Formation of CaTiO_3 by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)_2 with anatase or rutile at room temperature, *Powder Tech.* 97 (1998) 178-182
- [40] G. Branković, V. Vukotić, Z. Branković, J.A. Varela, « Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from different precursors », *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2-3, (2007) P 729-732.
- [41] E.R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C.C. Tang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2677-2682.
- [42] K.D. Madal, L. Behera and K. Ismail, *J. Alloys Comp.* 325 (2003) 309-314.
- [43] O. Parkash, K.D. Mandal and M.S. Sastry, *J. Alloys Comp.* 228 (1995) 177-180.
- [44] D. Li, A. Subramian, *Solide State Sci.* 2 (2000) 507-512.

- [45] C. Chao-Yu, C. Yen- Hwei, C. Yee-Shin, C. Guo-Ju hen, « High dielectric permittivity in $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ferroelectric perovskite ceramics » *Journal of Alloys and Compounds* 385 (2004) 298-303.
- [46] C. Lee, J. Destry and J. Brebnerc. *Phy. Rev*, B11, (1975) 2299.
- [47] R. Moos and K. H. Hardtl. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2549.
- [48] R. K. Dwivedi, D. Kumar and O. Papkash. *J. Mater. Sci*, 36 (2001) 3641-3648.
- [49] R. K. Dwivedi, D. Kumar and O. Papkash. *J. Mater. Sci*, 36 (2001) 3649-3655.
- [50] R.C. Devries, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 38 (1955) 142.
- [51] R.C. Devries, R. Roy, Phase equilibria in the system $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 38 (1995) 117-120
- [52] R. D. Shannon, *Acta Crysta.* A32 (1976) 751
- [53] D. A. Berlincourt, F. Kulesar, *J. Am. Acoust. Soc.* 24 (1952) 709.
- [54] M. C. Mc Quarrie, F.W. Behnke, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 539.
- [55] T. Mitsui, W. B. Westpal, *Phys. Rev*; 124 (1961) 1354.
- [56] Z.Q. Zhuang, M. P. Harmer, D.M. Smyth, R.E. Newnham, *Mater. Res. Bull.* 22 (1981) 1329.
- [57] B. Jaffe, J. Cook, W.R. and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, Acad. Press, London, 1971.
- [58] M. S. Yoon, S. C. Ur, “Effects of A-site Ca and B-site Zr substitution on dielectric properties and microstructure in tin-doped $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ composites”, *Ceram. Int.* (2007).
- [59] J.N. Lin, T.B. Wu, “Effect of isovalent substitutions on the lattice softening and transition character of BaTiO_3 solid solutions”, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 985-993.
- [60] J. S. Park, T. S. Oh, Y.H. Kim Effects of A-site Sr and B site Ca substitution on the dielectric properties of BaTiO_3 ceramics, *J. Kor. Ceram. Soc.* 38 (1991) 689-695.
- [61] S. Yun, X. Wang, Dielectric properties of bismuth doped $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ceramics, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2211-213.
- [62] X. M. Chen, T. Wang, J. Li, *Mat. Sci. Eng. B*, 113, (2004) 117-120.
- [63] Y. Li, X. Yao and L. Zhang, “Dielectric Properties and Microstructure of Magnesium-doped $\text{Ba}_{1+k}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{3-x+k}$ ”, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1283-1287.
- [64] D. R. Baer, D.L. Blanchard Jr., *Appl. Surf. Sci.* 72, (4) (1993) 295-300.
- [65] E. C. Thyrios, N. Kaklamani, N.K. Uzunoglu, *Prog. Electromagn. Res.* 48 (2004) 301-333.
- [66] R. S. Bouynton, “Chemistry and Technology of Lime and Limestone”, 1 (1966).
- [67] K. Okazaki, *Ceramic Engineering for dielectrics*, 3rd Ed, Gakukensha, Tokyo, 20, (1983).

Abstract

In this work we are concerned with the preparation and characterisation of BaTiO₃ - CaTiO₃ nonlinear dielectric materials.

Samples of (1-x)BaTiO₃ +xCaTiO₃ type (with 0≤x≤1) were elaborated by sintering at various temperatures (1300-1350 and 1400°C) and during different times (01- 03h). The obtained results showed a clear improvement of the relative density in the case of samples sintered at 1400°C compared to those sintered at lower temperatures (ρ_r = 52.7% at 1300°C and 84% at 1400°C in the sample containing 30% CT and sintered during 01h). In addition, measurements carried out on different samples showed that the relative density increases as function of holding time (ρ_r = 56.2% with 1h, 77.98 % with 3h in the case of a sample containing 30 % in CT).

Furthermore, X-rays diffraction analyses carried out with different sintered samples showed the formation of both BT and CT solid solutions, BaCaTiO₄ phase and a non identified phase.

Dielectric measurements showed that the relative permittivity (ε_r) decreases as function of CT additions for all considered sintering temperatures (1300, 1350°C during 3h). In addition, ε_r increases with the temperature of sintering for a same chemical composition. Measurements taken with sample sintered at 1300°C show feeble values of the dielectric loss factor (~0.5%) below 100°C. We noticed, moreover, that CT additions induce a slightly decrease in the dielectric loss in this temperature range. By contrast, they increase the dielectric loss in the case of sample sintered at 1350°C during 03h.

Furthermore, the obtained results reveal that B₂O₃ additions (from 1 to 3% mole) manifestly increase the relative density of sintered samples. For example, in the case of samples containing 30 % mol. in CT and sintered 1300°C, the addition of 1% mol. in B₂O₃ leads to an increasing in the relative density from 65 to 93% and from 78 to 95% with 1350°C sintering temperature). Moreover, 1% B₂O₃ addition leads to the formation of BaCaTiO₄ phase whatever the temperature of sintering in the case of compacts containing 30% in CT., whereas an addition of 3% mol. Conduces to the formation of the non identified phase. In the case of compact containing 70% CT, B₂O₃ additions lead to the formation of the non identified phase.

Finally, dielectric measurements carried out from samples containing 30 and 70 % mol. CT respectively and sintered at 1300 and 1350°C showed that 3% B₂O₃ addition, significantly, improve not only the relative permittivity but dielectric loss also.

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

ملخص

تطرقنا في هذا العمل إلى تحضير ودراسة الخصائص العزلية و المجهرية للخزفيات ذات الأساس $BaTiO_3-CaTiO_3$. تم تحضير عينات من نوع $(1-x)BaTiO_3+xCaTiO_3$ حيث $(1 \geq x \geq 0)$ في الحالة الصلبة عند درجات حرارة تتراوح بين 1300 و 1400°م وخلال أوقات مختلفة (01 – 03س). لقد أظهرت النتائج التي حصلنا عليها تحسن واضح في الكثافة النسبية في حالة العينات الملبدة عند 1400°م مقارنة مع تلك الملبدة في درجات حرارة منخفضة (53% عند 1300°م و 84% عند 1400°م في حالة العينة التي تحتوي على 30% مول من CT خلال 01س). بالإضافة إلى ذلك، أظهرت القياسات التي أجريت على عينات مختلفة أن الكثافة النسبية تزداد مع زمن التليد (56% بالنسبة ل 1سا و 78% بالنسبة ل 3سا في حالة عينة تحتوي على 30% من CT ملبدة عند 1300°م). علاوة على ذلك، أظهرت التحليلات التي أجريت بواسطة انحراف الأشعة السينية على عينات مختلفة تشكيل أطوار صلبة من $BaCaTiO_4$ و BT و CT إضافي لم يتم تحديده.

أظهرت قياسات الخصائص العزلية أن ثابت العزل النسبي (ϵ_r) يتناقص مع إضافة CT في جميع درجات حرارة التليد (1300، 1350°م خلال 3س). بالإضافة إلى ذلك، تزداد ϵ_r مع درجة حرارة التليد بالنسبة لنفس التركيب الكيميائي. أما القياسات التي أجريت على عينات ملبدة عند 1300°م خلال 3س أظهرت أن قيم زاوية فقدان العازلية ضعيفة نسبياً تحت 100°م، قد لاحظنا، أن إضافات من CT تؤدي إلى زيادة طفيفة في قيم زاوية فقدان العازلية في هذا المجال من الحرارة. من ناحية أخرى، بينت النتائج التي تم الحصول عليها بأن إضافة B_2O_3 (من 1 إلى 3% مول) تؤدي إلى زيادة هائلة في الكثافة النسبية للعينات الملبدة على سبيل المثال، في حالة العينات التي تحتوي على 30% مول من CT الملبدة عند 1300°م، فإن إضافة 1% مول من B_2O_3 يؤدي إلى زيادة في الكثافة النسبية من 65 إلى 93% ومن 78% إلى 95% عند درجة حرارة التليد 1350°م). بالإضافة إلى ذلك فإن 1% من B_2O_3 يؤدي إلى تشكيل طور $BaCaTiO_4$ مهما كانت درجة حرارة التليد في حالة العينة التي تحتوي على 30% مول من CT، في حين أن إضافة 3% مول من B_2O_3 يؤدي إلى تشكيل الطور الغير معروف. وفي حالة 70% مول من CT، فإن إضافات B_2O_3 تؤدي إلى تشكيل الطور الغير معروف في جميع الأحوال. أخيراً، بينت قياسات ثابت العزل النسبي (ϵ_r) التي أجريت على عينات تحتوي على 30 و 70% مول من CT على التوالي الملبدة في 1300 و 1350°م أن 3% مول من B_2O_3 ، تؤدي إلى تحسين في ثابت العزل النسبي و كذلك زاوية فقدان العازلية.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم، تيتانات الكالسيوم، أكسيد البور، التليد، ثابت العزل، زاوية فقدان العازلية.

Résumé

Ce travail a porté sur la préparation des matériaux diélectriques non linéaires à base de $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ainsi que sur la caractérisation de leurs propriétés structurales et diélectriques.

Des échantillons du type $(1-x)\text{BaTiO}_3+x\text{CaTiO}_3$ (avec $0 \leq x \leq 1$) ont été élaborés par frittage à différentes températures (1300-1350 et 1400°C) et à différent temps de maintien (01- 03h). Les résultats obtenus ont montré une nette amélioration de la densité relative dans les cas des comprimés frittés à 1400°C par rapport à ceux frittés à des températures inférieures ($\rho_r = 52.7\%$ à 1300°C et 84 % à 1400°C dans le cas du comprimé contenant 30 % CT et fritté durant 01h). D'autre part, les mesures faites ont montré que la densité des différents comprimés augmente avec le temps de maintien ($\rho_r = 56.2\%$ à 1h, 77.98% à 3h dans le cas d'un comprimé contenant 30% en CT).

Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des RX sur les différents échantillons frittés ont montré la formation des deux solutions solide BT et CT, de la phase BaCaTiO_4 et d'une phase non identifiée.

Les mesures diélectriques ont montré que la permittivité relative (ϵ_r) diminue en fonction des ajouts en CT pour les températures de frittage considérée (1300, 1350°C durant 3h). Parallèlement, ϵ_r augmente avec la température de frittage pour la même composition chimique. Les mesures effectuées à partir des comprimés frittés à 1300°C montrent que les pertes diélectriques dans ces comprimés restent très faibles (~0.5%) en dessous de 100°C. Nous avons remarqué, en plus, que les additions en CT font diminuer légèrement les pertes dans ce domaine de température. A l'opposé, elles font augmenter les pertes dans le cas des comprimés frittés à 1350°C durant 03 h.

Les additions en B_2O_3 (de 1 à 3% mole) augmentent de façon remarquable la densité des frittés. Dans le cas des échantillons à 30% en CT, l'addition de 1% mol. en B_2O_3 fait passer la densité relative de 65 à 93 % pour la température de frittage 1300°C et de 78 à 95% pour la température de frittage 1350°C). De plus, une addition de 1% en B_2O_3 favorise la formation de la phase BaCaTiO_4 quel que soit la température de frittage dans le cas des comprimés contenant 30% en CT., alors qu'une addition de 3% mol. favorise la formation de la phase non identifiée. Dans le cas des comprimés contenant 70% CT les additions en B_2O_3 favorisent, plutôt, la formation de la phase non identifiée.

Enfin, les mesures diélectriques effectuées à partir des échantillons contenant 30 et 70% en CT respectivement et frittés à 1300 et 1350°C ont montré qu'une addition de 3% en B_2O_3 fait améliorer de façon notable aussi bien la permittivité relative que les pertes diélectriques de ces comprimés.

Mots clés: Titanate de baryum, Titanate de calcium, Oxyde de bore, frittage, ferroélectrique permittivité relative, perte diélectrique.