

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

Influence des additions en B_2O_3 sur les propriétés structurales et diélectriques des composites $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$

Par :

Bezzi tarek

Soutenu le : 19/ 10 / 2010

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

M.T. BENLAHRACHE

Prof. Université Mentouri-Constantine

2009/2010

« Remerciements »

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

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

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

*Mes plus vifs remerciement également à Monsieur **S. ACHOUR**, professeur au département de Physique et directeur du laboratoire de céramique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*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 Mr **M.T. BENLAHRACHE**, professeur au département d'électronique de l'université Mentouri de Constantine, de l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury d'examen.*

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

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

Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I: Propriétés diélectriques des céramiques</i>	
Introduction.....	3
I-1 Définition des matériaux diélectriques.....	4
I-2 Classification des matériaux diélectriques.....	4
I-2-1 Matériaux piézoélectriques.....	4
I-2-2 matériaux pyroélectriques.....	4
I-2-3 Matériaux ferroélectriques.....	4
I-3 Propriétés physiques associées aux diélectriques.....	5
I-3.1 Mécanisme fondamentaux de polarisation.....	5
a) La polarisation électronique.....	6
b) La polarisation ionique.....	6
c) La polarisation par orientation.....	6
d) La polarisation par charges d'espace.....	7
I-3-2 Polarisation.....	7
I-3-3 Susceptibilité diélectrique	8
I-3-4 Constante diélectrique.....	8
I-3-5Perte diélectrique.....	9
I-3-6 Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique.....	11
I-3-7 Coefficient de perte diélectrique.....	11

I-3-8 Permittivité complexe.....	11
I-3-9 Conductivité électrique.....	12
I-4 Mesure expérimentale de la permittivité et de l'angle de perte.....	13
A- Mesure en courant continue.....	13
B- Mesure en courant alternatif.....	14
I-5 Variation de la permittivité relative en fonction du temps (Vieillessement diélectrique)	15
I-6 La ferroélectricité et le cycle d'hystérésis.....	16
I-7 Domaine ferroélectriques.....	19
I-9 La structure pérovskite.....	19
I-10 Le titanate de baryum : BaTiO ₃	22
I-11 Changements de phases dans un cristal BaTiO ₃	25
I-12 Influence des additions sur les températures de transformation.....	27
I-13 Le matériau pérovskite CaTiO ₃	28

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

Introduction.....	33
II-1 Le diagramme d'équilibre BaTiO ₃ -CaTiO ₃	34
II-2 Effet de différentes additions sur les propriétés de la céramique BT.....	35
II-1-2 Effet de CaO et ZrO ₂ sur les propriétés de la céramique BCT.....	35
II-2-2 Effets d'une addition simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la céramique BaTiO ₃	39
II-2-3 Effet de MgO sur les propriétés de la céramique BaTiO ₃ +x% mole Sb.....	40
II-2-4 Effet de CT sur les propriétés de la céramique BT.....	41

II-3 Effet de B_2O_3 sur les propriétés de la céramique BCT.....	42
--	----

Chapitre III: Méthodes expérimentales

Introduction.....	44
III-1 Les caractéristiques physiques des matières premières.....	45
III-1-1-Poudres utilisées.....	45
III-1-2-Principales caractéristiques du carbonate de calcium ($CaCO_3$).....	45
III-1-3 Oxyde de titane (TiO_2).....	46
III-1-4 B_2O_3	48
III-2 Préparation de la céramique $CaTiO_3$	48
III-2-1 Calcination.....	48
III-3 Procédé d'élaboration des échantillons.....	49
III-3-1 Préparation de la céramique $(1-x) BaTiO_3 + xCaTiO_3$	49
III-3-2 Préparation des mélanges $(1-y) [(1-x) BaTiO_3 + xCaTiO_3] + y B_2O_3$	49
III-4 Appareillage utilisé.....	50
III-5 Mesure de la densité relative.....	52
III-6 Préparation des échantillons pour les observations microscopiques.....	52
III-7 Mesures diélectriques.....	52

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV- 1 Préparation des poudres et des échantillons.....	54
IV- 1-1 Préparation de la poudre $CaTiO_3$	54
a) Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX).....	54
IV-2 Etude de la densité des comprimés (BT-CT- B_2O_3) frittés durant 3 heures.....	56

IV-2.1 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés (1-y) (0.7 BaTiO ₃ + BaTiO ₃ +0.3 CaTiO ₃)+yB ₂ O ₃	56
IV-2.2 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur la densité des comprimés (1-y)(0.7 BaTiO ₃ +0.3 CaTiO ₃)+yB ₂ O ₃	57
IV-2.3 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO ₃ + 0.7 CaTiO ₃)+yB ₂ O ₃	58
IV-2.4 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur la densité des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃)+y B ₂ O ₃	59
IV-3 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) des comprimés (1-y)(0.7 BaTiO ₃ +0.3 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés durant 3 heure.....	60
IV-3-1 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur la microstructure des échantillons frittés à 1200°C durant 03h.....	60
IV-3-2 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1250°C durant 03h.....	64
IV-3-3 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1300°C durant 03h.....	67
IV-3-4 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1350°C durant 03h.....	69
IV-4 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés durant 3 heures.....	71
IV-4-1 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les comprimés (1-y)(0.3	

BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés à 1200°C durant 03h.....	71
IV-4-2 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les comprimés (1-y)(0.3	
BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés à 1250°C durant 03h.....	75
IV-4-3 Influence des additions en B ₂ O ₃ sur les phases formées dans les comprimés (1-y)(0.3	
BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés à 1300 et 1350°C respectivement durant 03.....	75
Conclusion sur l'étude par diffraction des rayons X.....	80
IV-5 Analyses par Infrarouge des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO ₃ +0.7 CaTiO ₃) + yB ₂ O ₃ frittés	
durant 3 heure.....	81
IV-6 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT+y % B ₂ O ₃	85
IV-6-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT+y%B ₂ O ₃ frittés à1200°..	85
IV-6-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT +y%B ₂ O ₃ frittés à 1250°C	88
IV-6-3 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B ₂ O ₃ frittés à 1300 et à	
1350°C respectivement.....	90
IV-7 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.3BT+0.7CT+y% B ₂ O ₃	93
IV-7-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B ₂ O ₃ frittés à 1200°C	
et 1250°C.....	93
IV-7-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B ₂ O ₃ frittés à 1300°C	
et 1350°C.....	98
Conclusion générale.....	103
Références bibliographiques.....	105

Introduction générale

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum BaTiO_3 , sont utilisés dans plusieurs domaines de la technologie et notamment dans l'industrie de la microélectronique. Leur permittivité diélectrique très élevée a en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs.

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

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

Des études précédentes ont montré que le dopage de titanate de baryum avec différents oxydes modifie d'une façon notable ses propriétés diélectriques. Des variations très importantes du constant diélectrique par rapport à celle du BaTiO_3 non- dopé ont été ainsi obtenues. Par ailleurs, différentes études ont montré que la céramique CaTiO_3 est un dépresseur efficace des céramiques BaTiO_3 , qui fait diminuer de façons significative les pertes diélectriques ainsi que la dépendance en température de la constante diélectrique mais possède un effet assez faible sur le point de curie d'où la nécessité des additions pour moduler ces caractéristique.

Dans ce travail, nous avons essayé de préparer des matériaux diélectriques non linéaires à base de $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ à partir des poudres BaTiO_3 (du type commercial) et CaTiO_3 (préparée au laboratoire) et d'étudier leurs propriétés structurales et diélectriques. De plus, Nous nous sommes proposés d'étudier les effets de la température de frittage et d'additions en B_2O_3 sur les propriétés structurales et diélectriques de ces matériaux.

Ce mémoire est divisé en **quatre chapitres** ;

- Dans *le premier chapitre*, nous faisons un rappel théorique sur les propriétés diélectriques des céramiques.
- Dans *le deuxième Chapitre*, nous présentons une étude bibliographique sur les céramiques $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ et sur l'influence de différents éléments d'addition sur les propriétés de ces matériaux.
- Dans *le troisième chapitre*, nous exposons les matériaux utilisés, la méthode de préparation ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette investigation.

- Enfin, dans *le quatrième chapitre*, nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.
- Ce mémoire sera 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 actionneurs 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 diélectriques, ainsi que les définitions des grandeurs physiques qui caractérisent ces propriétés.

I-1 Définition des matériaux diélectriques:

Un matériau diélectrique est un matériau isolant, qui ne possède pas de charges libres (électrons ou ions) capable de se mouvoir librement à l'intérieur du matériau [1].

I-2 Classification des matériaux diélectriques:

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

➤ I-2-1 Matériaux piézoélectriques:

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

➤ I-2-2 matériaux pyroélectriques :

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

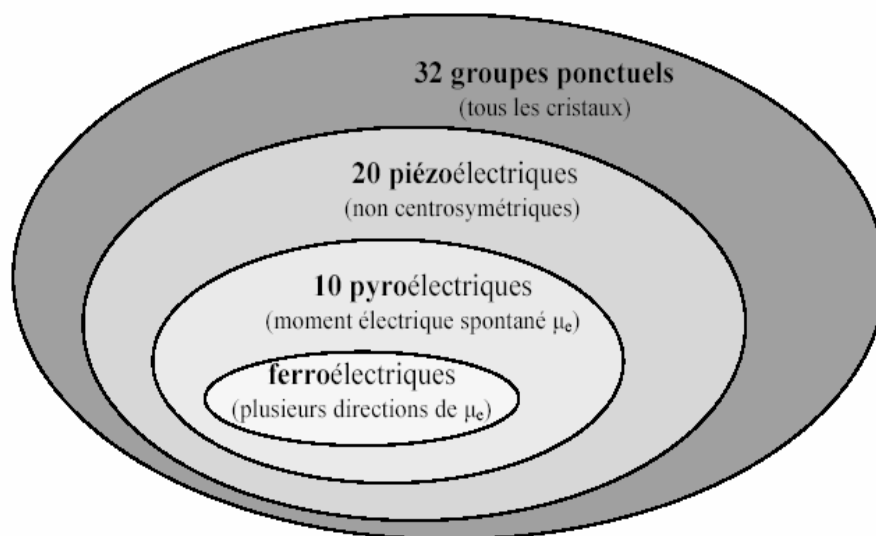


Figure I-1: classes des matériaux cristallins [2]

➤ **I-2-3 Matériaux ferroélectriques:**

Ces matériaux possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique, ces matériaux constituent un sous groupe des matériaux pyroélectriques (Fig. I.1).

I-3-Propriétés physiques associées aux diélectriques

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

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

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

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

a) La polarisation électronique.

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

b) La polarisation ionique.

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



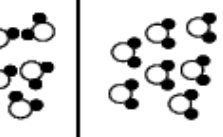
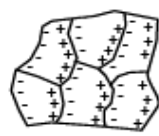
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique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

Tableau I. 2: Les différents types de polarisation [1].

c) La polarisation par orientation.

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

d) La polarisation par charges d'espace.

La polarisation par charges d'espace n'est pas intrinsèque à tout matériau. Elle n'intervient que lorsqu'une contamination ou des irrégularités de la céramique (polycristalline par définition) engendrent des charges d'espace partiellement mobiles sous l'effet d'un champ électrique. Ce type de polarisation apparaît comme pour la polarisation d'orientation à des fréquences inférieures à 10^9 Hz. [3,4]

I-3-2 Polarisation:

→
La polarisation P est par définition, le moment dipolaire par unité de volume, elle est donnée par la relation :

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

Avec:

V : volume de la maille

q_n : la n^{me} charge de la maille cristalline

r_n : position de la $n^{\text{ième}}$ charge

→
I-3-3 Susceptibilité diélectrique :

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

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

→ →

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

χ : susceptibilité diélectrique.

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

I-3-4 Constante diélectrique :

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

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

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

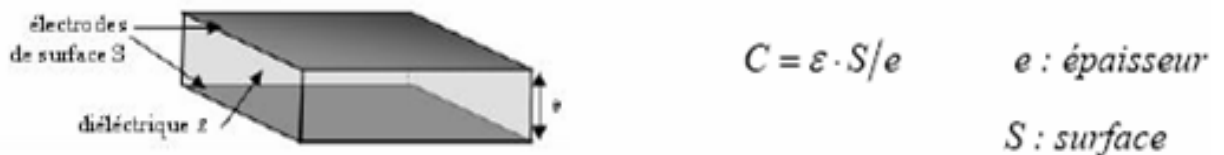
ϵ_0 : constante diélectrique du vide

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

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

ϵ : constante diélectrique du matériau.

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



!

Figure I-2 : Schéma d'un condensateur plan contenant un diélectrique [5]

La permittivité diélectrique relative du milieu diélectrique est définie par :

$$\varepsilon_r = c/c_0 = \varepsilon/\varepsilon_0 \dots \dots \dots (I-5)$$

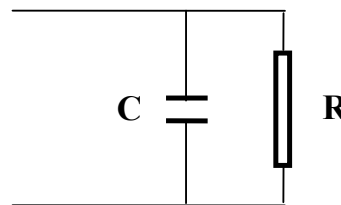
I-3-5 Perte diélectrique:

Dans un condensateur rempli d'un diélectrique parfait, le courant alternatif est en quadrature avance par rapport à la tension alternative appliquée entre les deux armatures, étant donné que le courant dans ce cas ne traverse pas, en réalité, le condensateur mais s'établit à l'extérieur du condensateur, suite à un phénomène de charge et de décharge. Dans le cas d'un condensateur rempli d'un diélectrique réel, il y'a une partie du courant qui traverse le condensateur. Cette partie du courant dépens bien sur de la résistivité du diélectrique, c'est la raison pour la quelle on l'appelle le courant résistive. Le courant total qui s'établit à l'extérieur du condensateur sera donc la somme de deux courants ; un courant qui ne traverse jamais le condensateur ; c'est le courant capacitif et le courant qui traverse le condensateur c'est le courant résistif. On peut, donc, représenter (du moins en première approximation) un condensateur réel par une capacité pure en parallèle avec une résistance égale à la résistance du condensateur (**Fig. I-3**). L'impédance équivalente du circuit est donnée dans ces condition par :

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

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

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



**Figure I-3 : circuit équivalent
D'un condensateur réel**

Néanmoins, on a pris, pour des raison de commodité, l'habitude d'introduire dans les calcul l'angle complémentaire de φ qu'on appelle angle de perte ($\delta = \pi/2 - \varphi$) et dont la tangente

est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant (Fig. I-4).

!

$$\tan \delta = I_r / I_c \dots \dots \dots (I-6)$$

$$\tan \delta = 2\pi R C \omega$$

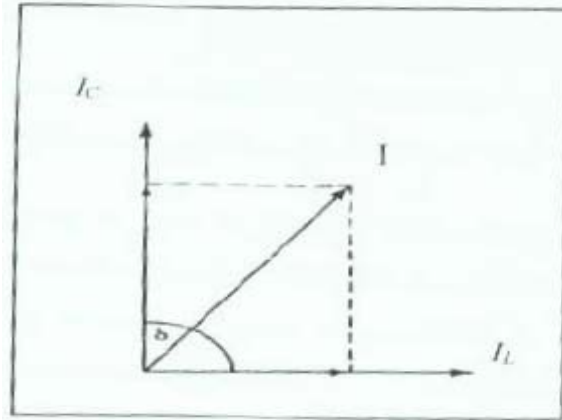


Figure I-4: Angle de perte correspondant à un condensateur réel

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

$$I / \rho = \sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad (I-7)$$

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

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

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

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

U: Tension maximale appliquée aux bornes du diélectrique

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

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

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

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

Soit en remplaçant σ par son expression (1.7) :

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

I-3-7 Coefficient de perte diélectrique :

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

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

I-3-8 Permittivité complexe:

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

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

ϵ' : partie réel de la permittivité

ϵ'' : partie imaginaire de la permittivité

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

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

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

$$I^* = \omega'' \omega U^* C_0 + i \omega' \omega U^* C_0 \dots\dots\dots (I-10)!$$

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

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

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

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

$$I_c = U^* \varepsilon' \omega C_0 \dots \dots \dots (I-12)$$

L'angle de perte diélectrique est donné alors par :

$$\operatorname{tg}(\delta) = I_r / I_c = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (I-13)$$

d'où l'on tire que :

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

qui représente en fait le coefficient de perte

I-3-9 Conductivité électrique:

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

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (I-17)$$

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

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

A- Mesure en courant continu:

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

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

On en déduit une valeur expérimentale de la constante de temps τ_0 soit:

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

Puis on mesure la nouvelle constante de temps τ lorsqu'on introduit le diélectrique, Sachant que $\tau_0 = R C_0$ et que $\tau = R C$, Le rapport τ / τ_0 est égale à la permittivité relative (ε_r) :

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

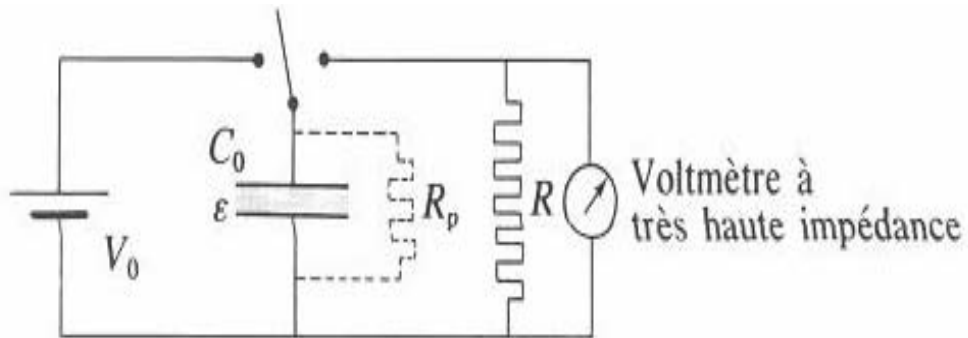


Figure I-5 : Mesure de la permittivité relative en courant continu [6]

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

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

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

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

On mesure expérimentalement τ' ! puis on en déduit Rp.

B- Mesure en courant alternatif :

Dans le domaine des les fréquences comprises entre 10² et 10⁷ Hz, on utilise le pont de Schering (Fig.I-6). Le condensateur de capacité C inconnue possède des pertes dynamiques que l'on peut schématiser par une petite résistance r placé en série. On réalise l'équilibre du pont avec puis sans diélectrique, sachant que R₁= R₂ à l'équilibre du pont on à : C = C₃ et r = R₁ C₂/ C₃. On déduit ε' et ε'', de plus le condensateur de capacité C₂ peut être graduée directement en : tg (δ) = ε' / ε''.

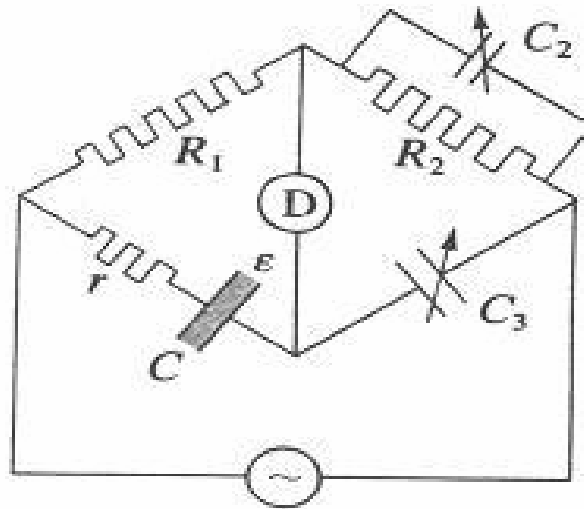


Figure I-6: Pont de Schering utilisé en courant alternatif [6]

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

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

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

Avec:

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

m : constante qui caractérise le matériau diélectrique.

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

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

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique moyen non nul même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un cristal est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives (**Fig. I.7 a**). La courbe de polarisation du matériau (variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué) présente alors un cycle d'hystérésis, signature de l'état ferroélectrique (**Fig. I.8 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.8.b**). Le constant diélectrique au dessus de la température de de curie (T_0) obéit à la loi de Curie-Weiss:

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

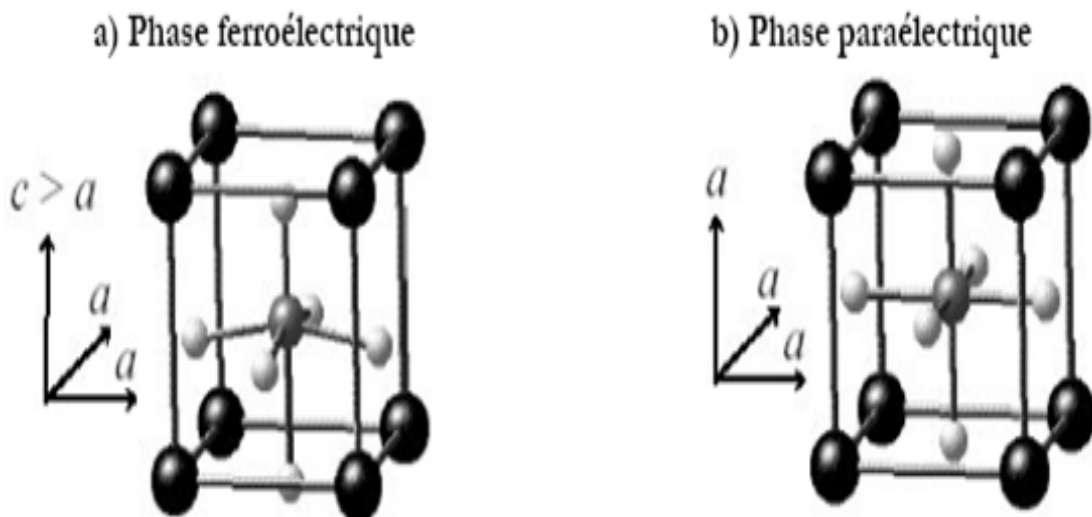


Figure I-7: Maille pérovskite: a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique.

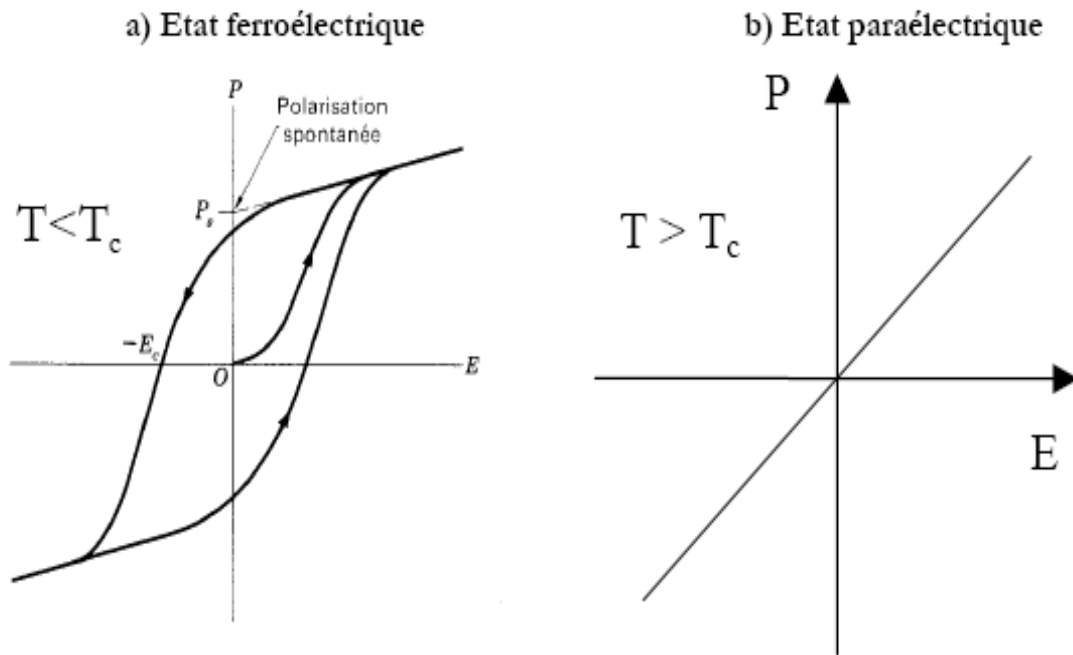


Figure I. 8: Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un Matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état para électrique [2].

L'origine du comportement ferroélectrique n'est pas encore totalement élucidée. Par exemple, le fait que des matériaux de même structure mais chimiquement différents, tels que 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 [9]. 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 une intervalle de températures dont la borne supérieure correspond au point de curie (T_c). En fonction des matériaux choisis, on peut trouver des points de curie

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

La figure I.9 représente la variation de la constante diélectrique dans le cas du BaTiO₃ ferroélectrique [10]. Il est importants de noter que dans les ferroélectriques classiques, l'évolution de la permittivité relative avec la température ne dépend pas généralement de la fréquence du champ électrique appliqué du moins dans la gamme [10²-10⁶Hz].

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 [11].

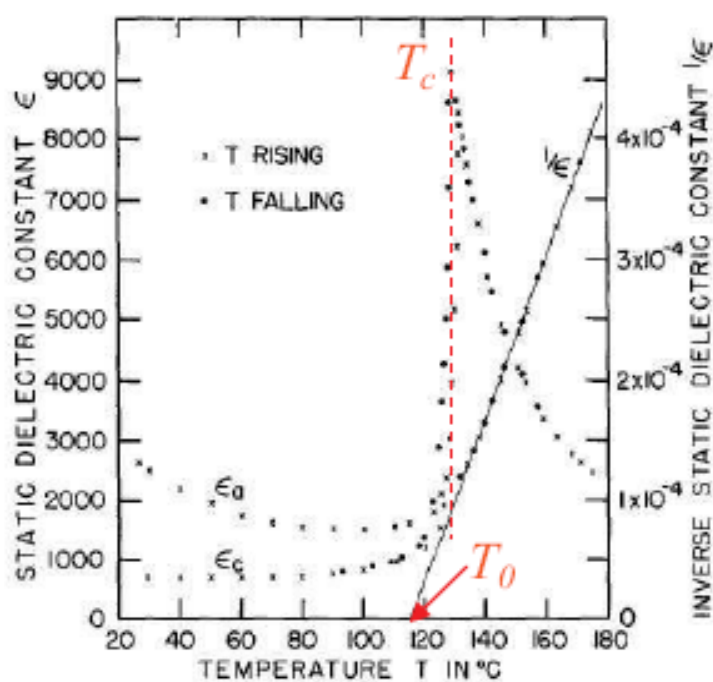


Figure I- 9: Evolution en fonction de la température de la permittivité relative, dans un cristal de BaTiO₃ [12].

I-7 Domaine ferroélectriques:

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou polycristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (**Fig. I-10**). La forme et le nombre de ces domaines dépendent des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques.

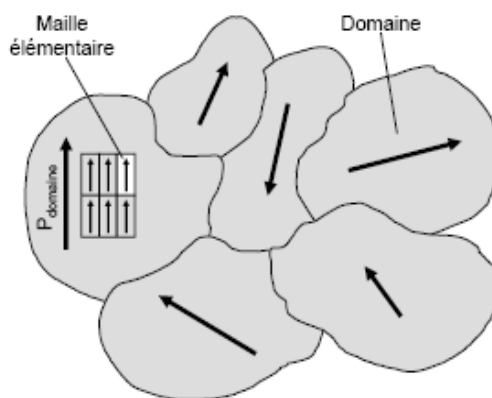


Figure I. 10: Illustration de la notion de domaines ferroélectriques [13].

Par exemple, Matthias [13] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO_3 dépend fortement du champ électrique appliqué.

I-9 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 entouré par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

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

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

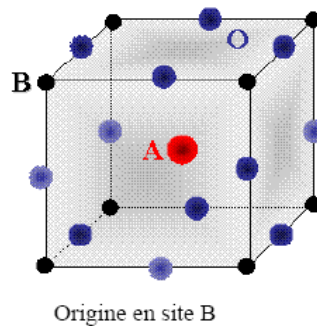


Figure I. 11: Une des représentations de la structure pérovskite [14].

On peut, cependant, obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Fig. I. 11**).

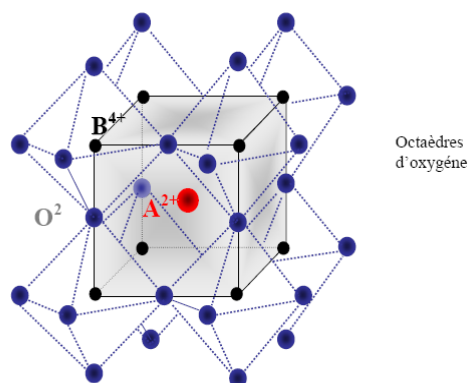


Figure I. 12: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [14].

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

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation (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 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...)

Dans la symétrie **Pm3m** les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique 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.13:

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

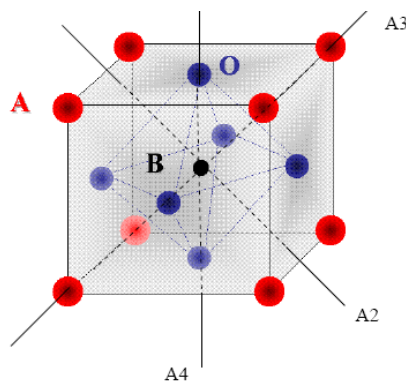


Figure I. 13: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes [14].

Les déplacements des ions B selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison B-O dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion A le baryum on obtient avec le titane, comme ion B, le titanate de baryum (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.) [13-15].

I-10 Le titanate de baryum : BaTiO_3

Le titanate de baryum (BT) est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs, BaTiO_3 est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [16]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ces différentes caractéristiques ont fait de lui « l'équivalent du fer » des matériaux ferroélectriques et jusqu'à présent le nombre de travaux qui s'effectuent dans le monde sur l'influence de différents paramètres sur les propriétés du titanate de baryum est impressionnant. BaTiO_3 fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 . 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 de BaTiO_3 est d'environ 120°C [12]. Au-dessus de cette température le BaTiO_3 devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ($a = 4,009 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ centrosymétrique, non polaire et non-piézoélectrique. En dessous du point de Curie le BaTiO_3 est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale ($a = 3,992 \text{ \AA}$ et $c = 4,032 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $\text{P}4\text{mm}$, 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 $\langle 100 \rangle$ du cube de départ. Comme il existe six axes $\langle 100 \rangle$ équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un

axe du cube de départ pour devenir l'axe c , les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation Ti^{4+} 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 $5^{\circ}C$, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace **Pmm**. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire (**a**) et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique (**b**). Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction $\langle 110 \rangle$ du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions $\langle 110 \rangle$ équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique. Enfin à $-90^{\circ}C$, une troisième transition de phase a lieu et le BT présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace **P3m** en dessous de $-90^{\circ}C$. L'axe polaire est alors situé le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une 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-14 représente les quatre phases du $BaTiO_3$ ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

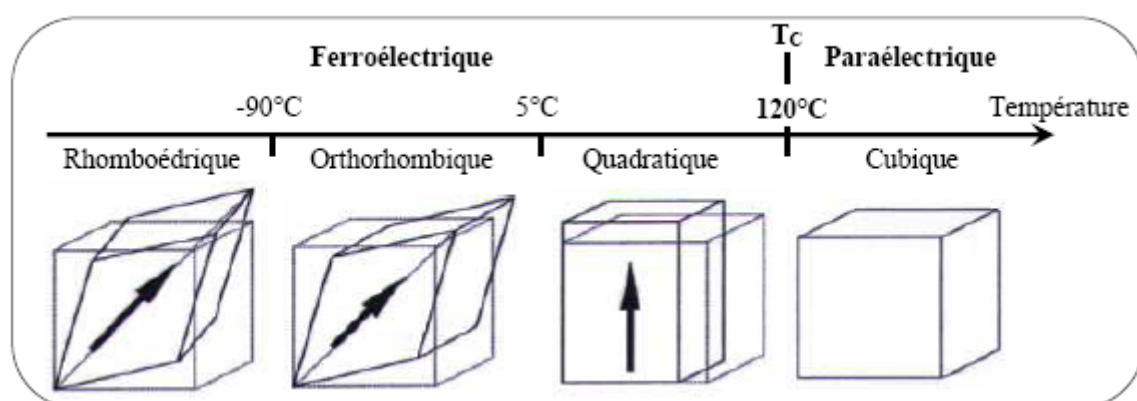


Figure I. 14: Différentes phases de $BaTiO_3$ [12].

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Fig. I.15).

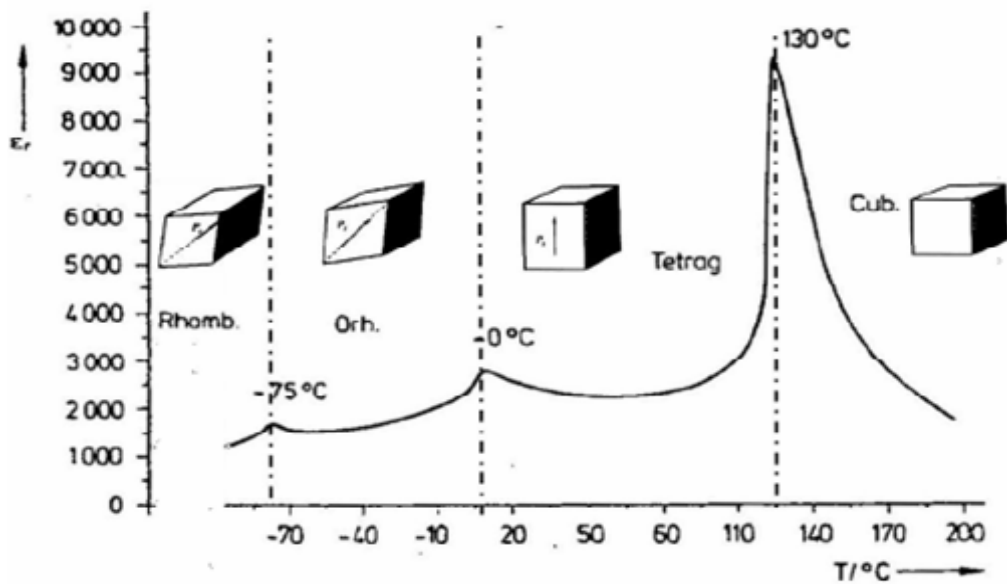


Figure I. 15: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO_3 [14].

L'analyse théorique et l'interprétation des propriétés diélectriques particulières du BaTiO_3 revient à essayer de donner une réponse à la question suivante: pourquoi et dans quelles conditions doit-on s'attendre à des phénomènes ferroélectriques dans ce type de matériaux ? Parmi les innombrables théories avancées pour répondre à cette question, il

convient de retenir tout d'abord celle de **Megaw** [17] qui a émis l'hypothèse selon laquelle dans BaTiO_3 les octaédres **O6** sont suffisamment larges pour l'ion central Ti^{4+} . Il en résulte une grande mobilité de ce dernier et par suite une importante polarisabilité du réseau. A l'opposé, d'autres théories [18] supposent que ce sont les ions d'oxygène qui effectuent les plus grands

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

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

Devonshire [20] a tenté une approche purement thermodynamique. Son idée fondamentale a été de déduire le comportement de BaTiO_3 au dessous de T_C en introduisant une fonction d'énergie libre du cristal.

I-11 Changements de phases dans un cristal BaTiO_3 :

Comès [21] a reporté que l'effet d'un accroissement de température sur le modèle simplifié (ABO_3) peut se schématiser de deux manières fondamentalement différentes.

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

- L'élévation de la température peut aussi provoquer une modification du potentiel qui existe entre deux ions A (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.

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

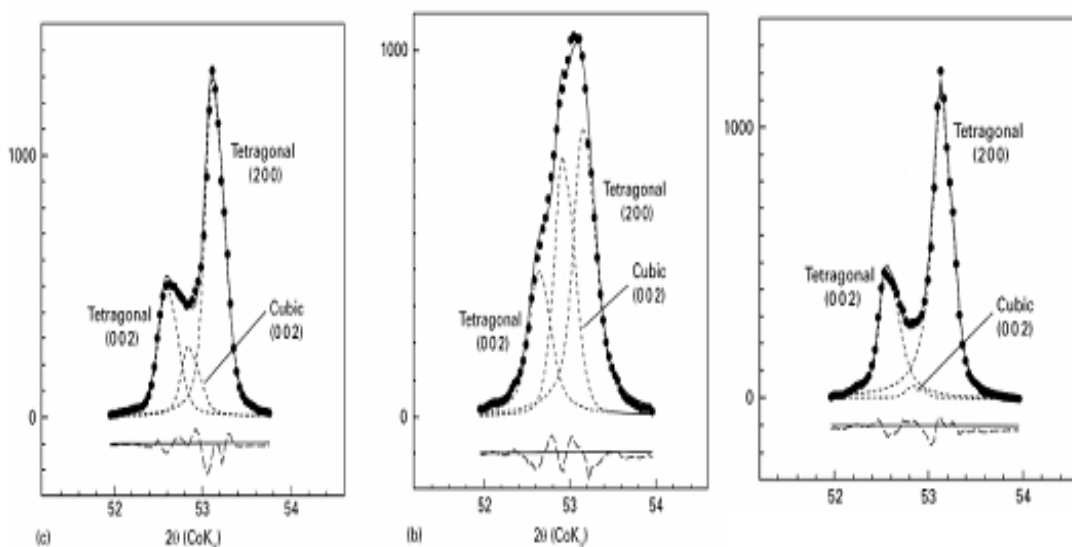


Figure I-16: Evolution du pic de diffraction à $2\theta = 53^\circ$ en fonction de la structure de la phase BaTiO_3 [22].

I-12 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 les cations Ti^{4+} influence énormément sur les propriétés du BaTiO_3 ainsi que sur les températures correspondant aux différentes transformations de phases. La figure (I-17) [23, 24] montre l'effet de ces ions sur le point de curie du BaTiO_3 . On remarque que, Pb augmente le point de curie, alors que Ca a apparemment un effet minime sur le point T_c . Cependant, l'effet de ces mêmes cations sur les autres transitions de phase est différent. On remarque, ainsi que le plomb aussi bien que le Ca font décroître la température correspondante à la transformation rhomboédrique - orthorhombique.

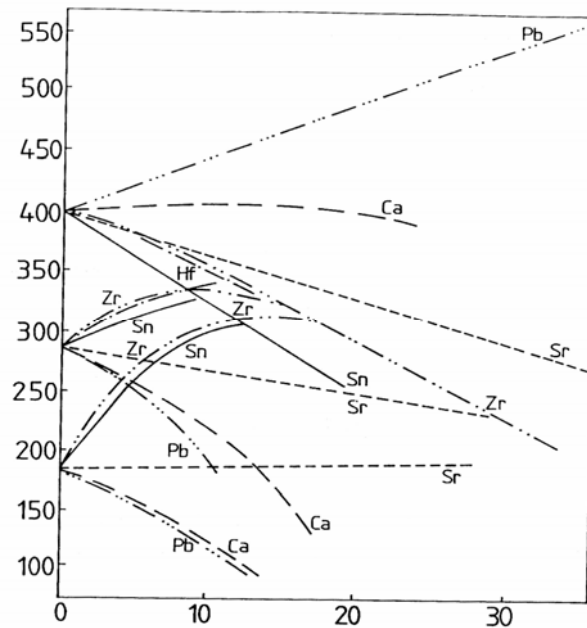


Figure I. 17: L'effet des additions sur les températures des transitions de phases dans le BaTiO₃ [23, 24].

La substitution des cations Ba⁺⁺ et Ti⁴⁺ par d'autres cations affectent donc énormément aussi bien les propriétés que les transformations de phases du BaTiO₃.

I-13 Le matériau pérovskite CaTiO₃ :

Les matériaux à base de CaTiO₃ 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 PbTiO₃ ou BaTiO₃ afin de les adapter à différentes applications.

CaTiO₃ est un matériau du type pérovskite de structure orthorhombique avec $a = 5.3789\text{Å}$, $b = 5.4361\text{Å}$ et $c = 7.6388\text{Å}$, de groupe d'espace *Pbma*. Sa permittivité relative est d'environ 183 à la température ambiante et 20 à 77 K [25, 26]. Les principales caractéristiques de ce matériau sont :

- sa constante diélectrique à température ambiante relativement élevée, bien que beaucoup plus faible par rapport à celle du BaTiO₃.

- 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.

En 1943, Naray-Szabo a observé à l'aide de la diffraction des rayons X des distorsions de la phase orthorhombique au cours des traitements thermiques. Depuis, les transitions de phase de la pérovskite CaTiO_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 [27]** ont ainsi rapporté une transition directe de la phase orthorhombique $Pbnm$ à la phase cubique $Pm\bar{3}m$ aux environs de 1290°C ils n'ont observé aucune phase intermédiaire entre ces deux phases. Au contraire, d'autres chercheurs ont rapporté l'existence d'une ou plusieurs phases intermédiaires entre ces deux phases. Ainsi, **Guyot [28]** d'une part, **Kennedy [29]** ont rapporté la présence de deux phases intermédiaires entre la phase $Pbnm$ et la phase $Pm\bar{3}m$. La première, est d'après **Guyot** du type orthorhombique ($cmcm$) stable entre 1110°C et 1250°C . La deuxième phase du type tétragonal est d'après **Guyot** stable à partir de 1250°C . D'après **Kennedy**, la phase orthorhombique ($cmcm$) serait stable entre 1125 et 1220°C . La deuxième phase de structure tétragonale ($14/mcm$) serait stable jusqu'à 1500°C . Pour sa part, **Redfern [30]** à l'aide d'une étude à l'aide de la diffraction des rayons X, réalisée in-situ, n'a trouvé qu'une seule phase intermédiaire entre les deux phases $Pbnm$ et $Pm\bar{3}m$ respectivement. Il s'agissait en fait de la phase tétragonale ($14/mcm$) qui serait stable entre 1250 et 1350°C . Auparavant, **Wang et Liebermann [31]** dans une étude réalisée à l'aide de la microscopie électronique à transmission ont également mis en évidence la présence de la phase orthorhombique ($cmcm$) entre 1223 et 1315°C . Dans une étude plus récente, **Ali et Yashime [32]** ont confirmé, à l'aide de la diffraction des rayons X et la diffraction des Neutrons, la présence de la seule phase intermédiaire tétragonale ($14/mcm$) entre la 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 CaTiO_3 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. 3 : Transformation de phases dans la céramique CaTiO₃ d’après différents auteurs [32].

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 [33, 34]. Mais, il est également préparé par d’autres procédés tels que la méthode sol gel, la méthodes hydro thermique (par décomposition thermique des péroxo-sels), la mécano-synthèse à partir de différents précurseurs, tels que CaCO₃, Ca(OH)₂ ou CaO, avec TiO₂. [35, 36]. 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 [37], a utilisé le procédé de la mécano-synthèse pour préparer le CaTiO₃ à partir de différents précurseurs: CaCO₃ et TiO₂ ou CaO et TiO₂. Dans le cas des précurseurs CaO et TiO₂ la réaction de synthèse était complète après 4h de broyage des précurseurs, alors que dans le cas du mélange des poudres CaCO₃ et TiO₂ et après le même temps de broyage la quantité de CaTiO₃ formé était minime. Le problème de la synthèse de CaTiO₃ à partir du CaCO₃ est lié à la pression partielle du CO₂ formé pendant la décomposition de CaCO₃. 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 CO₂ et par conséquent à la synthèse de CaTiO₃ pur par cette méthode. Après la vérification de ces conditions les auteurs ont pu préparer du CaTiO₃ pur à partir des précurseurs CaCO₃ et TiO₂ par broyage intensif durant 4 h.

Généralement, les propriétés diélectriques du CaTiO₃ sont améliorées par des substitutions appropriées des cations Ca⁺⁺ ou Ti⁴⁺ dans le réseau pérovskite par d'autres types de cations [38, 39]. Il y a trois types de substitutions dans les réseaux pérovskites du type (ABO₃) :

- 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 Ca_{1-x}M_xTi_{1-x}M'O₃ (M = Y, Sr, Ba, Pb; M' = Co, Al, Fe, Cr). Cette classe de matériaux est devenue très importante et a trouvé d'innombrables applications dans la fabrication de plusieurs composants électroniques [40, 41].

Le remplacement des cations Ca²⁺ par des ions de haute valence crée des charges positives additionnelles qui sont compensées par les charges négatives créées par le remplacement de Ti⁴⁺ par des ions de plus faible valence ce qui conduit à la neutralité en charge électrique du matériau. L'addition simultanée d'un élément accepteur (comme La qui substitue Ca dans les sites A) et d'un élément donneur (comme Cr qui substitue Ti dans les sites B) a des effets importants sur le point de curie [40, 41].

Chao-Yu Chung [42] a préparé des matériaux du type Ca_{1-x}Bi_xTi_{1-x}Cr_xO₃ avec x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3 et 0.5, respectivement par réaction à l'état solide entre CaTiO₃ et BiCrO₃. Cet auteur a trouvé que la microstructure des matériaux obtenus change avec la composition chimique. Ainsi pour les compositions correspondant à x ≤ 0.1 la structure des matériaux obtenus reste identique à celle correspondant au CaTiO₃ pur ; c'est-à-dire une structure orthorhombique de symétrie Puma (ou Pbnm). Pour des valeurs de x comprises entre 0.1 et 0.3, les échantillons obtenus contenaient deux phases ; la phase orthorhombique Puma 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 permittivité relative des matériaux obtenus augmente avec les additions en BiCrO_3 . Pour $x = 0.3$, la permittivité relative à 1 kilohertz était supérieure à 600 000 dans le cas d'un échantillon fritté à 1300°C durant 5 h. Ces valeurs extrêmement élevées de la permittivité relative ont été attribuées aux mécanismes de polarisation par orientation des dipôles et de polarisation par charges spatiales. Par ailleurs, les mesures faites par le même auteur ont montré que la constante diélectrique ne varie pas en fonction de la température jusqu'à une température T_a ($\sim 400\text{ K}$) à partir de laquelle on remarque une forte croissance de la permittivité de ces matériaux. Cette température correspondait à la transition de phase du premier ordre observée par la diffraction des rayons X. Dans des échantillons frittés à 1280°C durant 5 h, le constant diélectrique mesuré à 1 kHz augmentait avec la concentration en addition. Alors, que dans le cas des échantillons frittés à 1300°C pendant 5 h, les valeurs du constant diélectrique correspondant à $x = 0.3$ sont plus grandes que celles correspondant à $x = 0.5$. Ce phénomène a été attribué par l'auteur à une plus grande déformation des sites octaédriques dans le cas des fortes additions et des températures de frittage élevées.

L'effet des additions sur les propriétés des céramiques BaTiO₃ et CaTiO₃

Dans ce chapitre nous passerons en revue différents facteurs qui peuvent influencer sur les propriétés diélectriques des matériaux composites du type BaTiO₃-CaTiO₃

II-1 Le diagramme d'équilibre BaTiO₃-CaTiO₃ :

Le diagramme d'équilibre des phases dans le système binaire BaTiO₃-CaTiO₃ (Fig. II-1) a été établi par **Devries** et **Roy** [43, 44]. Dans le domaine des températures qui nous intéressent; c'est-à-dire en dessous de 1400°C, le diagramme montre qu'il y a une limite de solubilité mutuelle des deux composés aux concentrations critiques définies par :

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

La différence entre les rayons ioniques de Ca²⁺ (1.35 Å) et Ba²⁺ (1.60 Å) (dans le cas d'un nombre de coordinance égal à 12) [45] est en, effet, assez importante pour que la solubilité des deux phases, en toutes proportions, soit possible. On remarque, qu'entre 1300 et 1400 °C, les limites de solubilités mutuelles des deux phases sont inférieures à 20 % mol. Ainsi, dans le cas des mélanges contenant entre 20 et 80 % mol. En CT on obtient des matériaux composites du type BaTiO₃-CaTiO₃. Les solutions solides BT formées à hautes températures ont une structure cubique, elles se décomposent, d'après le diagramme d'équilibre, en solutions solides tétraogonales (ferroélectriques) et en solutions solides cubiques (para électriques) à partir de 120°C. D'après ce diagramme d'équilibre, la température de transformation à la quelle a lieu cette transformation diminue légèrement en fonction des ajouts en CT dans le cas des teneurs inférieures à 20 % mol. Ce résultat est, jusqu'à présent, très contre versé. Des études postérieures à celles de **Devries** ont essayé d'établir les effets des additions en CT sur les propriétés diélectriques et structurales des matériaux BaTiO₃-CaTiO₃. **Berlincourte** et **Kulesar** [46] ont trouvé que l'introduction du cation Ca⁺⁺ dans le réseau pérovskite BaTiO₃ a un effet négligeable sur le point de curie, alors que **Mcquarrie** et **Behnke** [47] rapportèrent, auparavant, une diminution de la température correspondant au point du curie dans les matériaux BaTiO₃ dopés en Ca. **Mitsui** et **Westpal** [48], dans une étude réalisée un peu plus tard à l'aide de la diffraction des rayons X avait montré que le point de curie des matériaux du type (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ augmente de 130.7 °C dans le BaTiO₃ pur jusqu'à 136.1 °C pour $x = 0.08$ pour ensuite décroître avec les additions en Ca inférieures ou égales à 25 mol%.

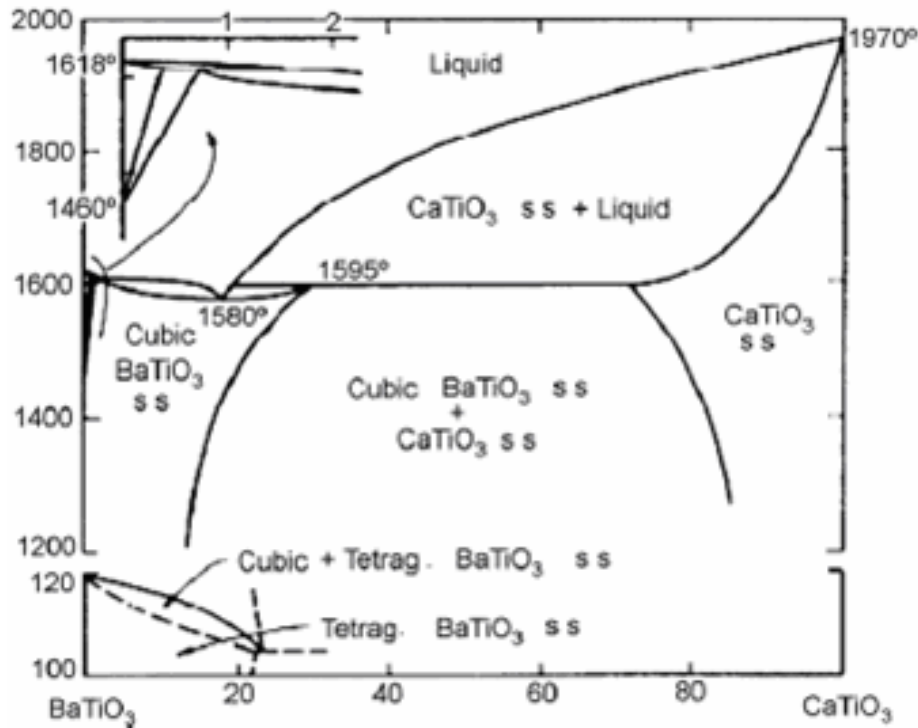


Figure II.1 : Diagramme de phases $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ [44].

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

II-1-2 Effet de CaO et ZrO_2 sur les propriétés de la céramique BCT

L'influence d'une addition simultanée en CaO et ZrO_2 sur les propriétés diélectriques des composites $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ dopés à l'antimoine, **Yoon et Ur [49]** ont montré que les deux cations Ca^{++} et Zr^{3+} occupent des sites différents dans le réseau cristallin du $BaTiO_3$ en raison de leurs tailles respectives ; Ca^{++} substitue le cation du baryum dans les sites A et Zr^{3+} 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 phas

Cubique du type $Pm\bar{3}m$) à celle de la phase BT, mais elle apparaît clairement en microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont trouvé que les additions en CaO induisent une diminution dans la permittivité relative en raison de la formation de la phase $CaTiO_3$ ainsi qu'un faible shift du point de curie à raison de 1.7 °C / % mol. Vers les basse

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

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

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

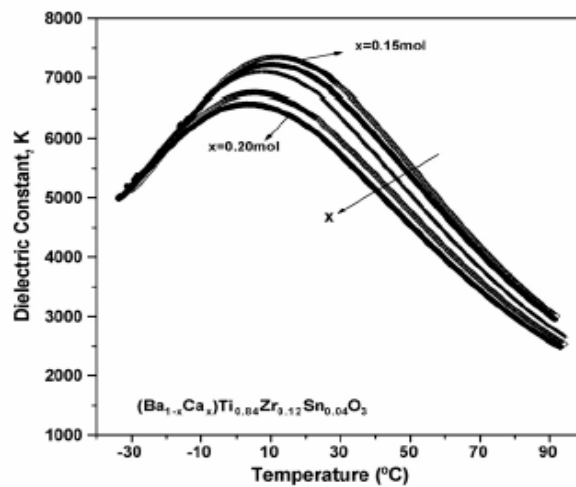


Figure II-2: Influence des additions en CaO sur la constante diélectrique (à 1 kHz) des céramiques du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ [49].

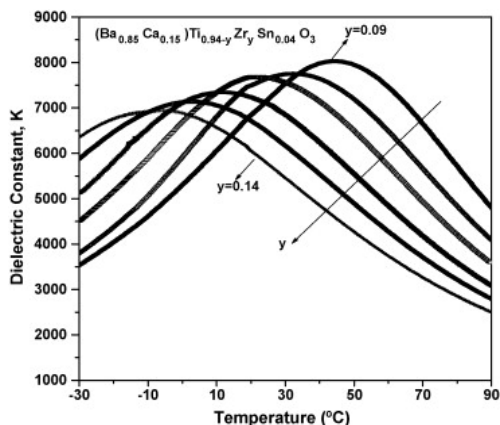


Figure II-3: la variation de la permittivité dans les matériaux du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ en fonction de la température.

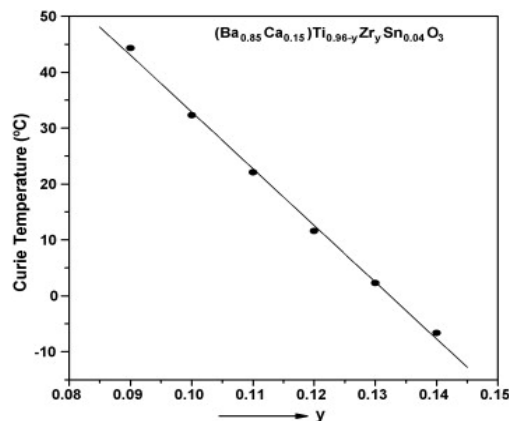


Figure II-4 : la variation du point de curie dans les matériaux du type $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ en fonction de la concentration.

Chen [27], de son côté, a étudié les caractéristiques diélectriques des céramiques du type $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 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

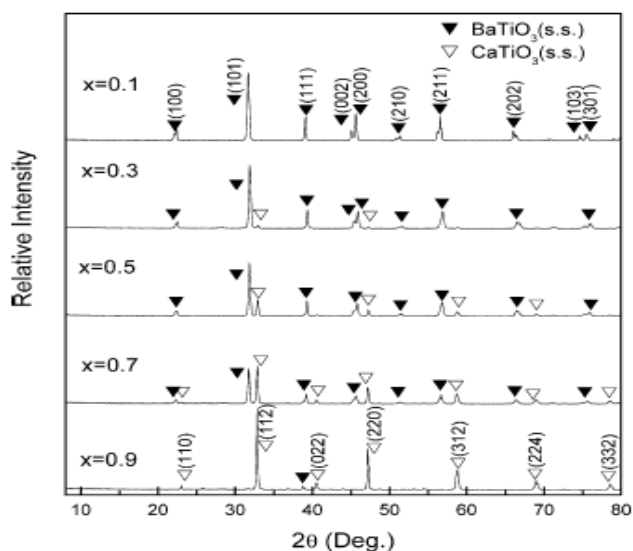


Figure II-5: Diagrammes de diffraction des R.X réalisés à partir de comprimés $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ [53].

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

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

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

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

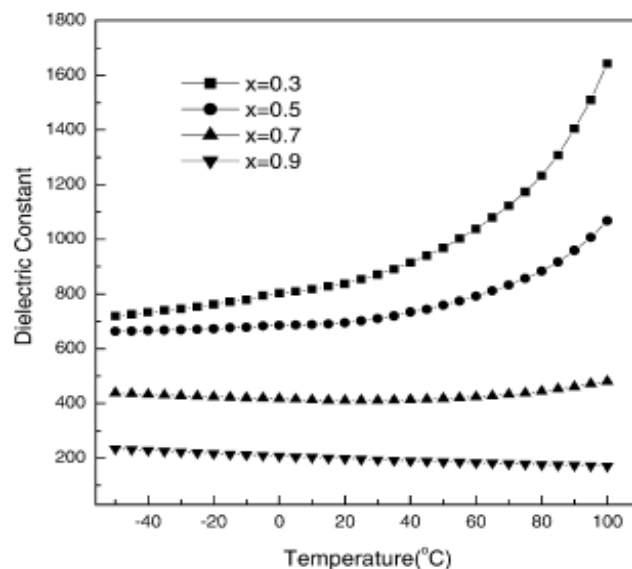


Figure II-6 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différents composés du type $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ [53].

L'effet de l'écart à la stoechiométrie caractérisé par le rapport [Ba]/[Ti], dans des composés du type Ba_kCa_xTi_{1-x}O_{3-x+k} où la cation Ca⁺⁺ substitue Ti⁴⁺ dans les sites octaédriques ainsi que l'effet d'une addition en Mg⁺⁺ ont été étudiés par **Yanxia li [54]**. Cet auteur a trouvé que l'écart à la stoechiométrie influe de façon importante aussi bien sur la microstructure des comprimés que sur leurs propriétés électriques et diélectriques. Ainsi pour le même taux d'addition en Ca, la densité des échantillons frittés augmente en fonction du rapport [Ba]/ [Ti], parallèlement, la taille des grains et des pores diminue. Pour le même rapport [Ba]/ [Ti], la densité des comprimés diminue en fonction des additions en Ca et la taille des pores devient plus importante. A l'opposé, la densité des comprimés diminue en fonction du même rapport dans le cas d'une addition simultanée en Ca et Mg.

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

II-2-2 Effets d'une addition simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la céramique BaTiO₃ :

Fuyang et al [55], ont étudié l'effet du mélange CuO-BaO sur la croissance des grains de la céramique BaTiO₃. Ils ont préparé la céramique BaTiO₃ selon la méthode conventionnelle.

L'analyse par DRX des frittés a montré que seule la phase BaTiO₃ quadratique est formée au cours du frittage.

La taille des grains des comprimés BaTiO₃ +x % mole (CuO-BaO) avec x= 0.5, 1.0, 1.5, et 2.0

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

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

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

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

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

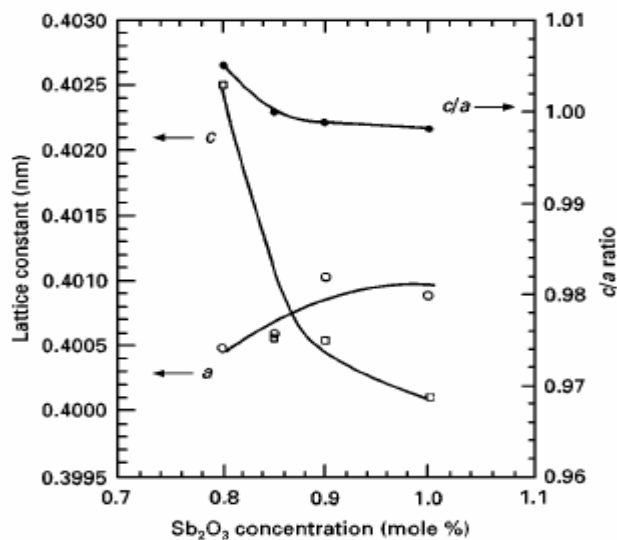


Figure II-6: variation des paramètres de maille du $BaTiO_3$ dopé en fonction de la Concentration en Sb_2O_3 [56]

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

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

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

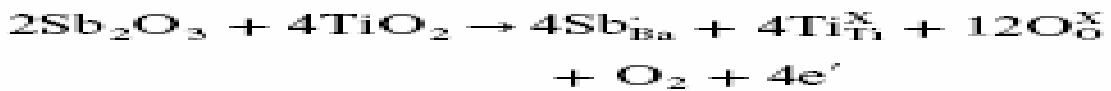
% mole MnO₂ et dopée avec différents pourcentages en Sb₂O₃ par ces mêmes auteurs a montré que le point de curie est déplacé vers les basses températures en fonction de la concentration en Sb₂O₃, ainsi pour une teneur de 0.85% mole Sb₂O₃, TC =64°C, alors que pour une addition en Sb₂O₃ de 1.0 % mole TC =55°C.

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température a été également étudiée par les mêmes auteurs. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la résistivité électrique diminue, au début, puis augmente en fonction de la concentration de Sb₂O₃. A température ambiante, la valeur minimale de la résistivité d'environ 240 Ω cm est obtenue pour x =0.9% mole

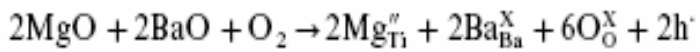
Sb₂O₃. Les effets de Sb₂O₃ et de MgO sur les différentes propriétés de la céramique sont liés à leurs rayons ioniques respectifs :

cations	Ba ²⁺	Ti ⁴⁺	Sb ³⁺	Mg ²⁺
r _i (nm)	0.135	0.065	0.076	0.069

D'après ces valeurs le cation trivalent Sb³⁺ peut remplacer de préférence le cation bivalent Ba²⁺. Cette réaction a lieu selon le schéma suivant:



On remarque que le Sb⁺³ joue le rôle d'un donneur. Le cation bivalent Mg²⁺ remplace le cation tétravalent Ti⁴⁺ selon le schéma :



Le Mg⁺² joue le rôle d'un accepteur.

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

les propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃ préparées directement à partir des poudres BaTiO₃ et CaTiO₃ ont été étudiées par Sahraoui [57]. Les résultats obtenus par cet auteur ont montré que les propriétés structurales de ces céramiques sont liées à plusieurs paramètres tels que la température et le temps de frittage et les concentrations. La densité des frittés est plus affectée par la composition chimique des mélanges initiaux que par les conditions de frittage. Néanmoins, une légère amélioration de la densité en fonction de la température de frittage ainsi qu'en fonction du temps de maintien a été observée. Cependant, l'auteur a observé une chute importante de la densité relative dans

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

Par ailleurs, l'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation des deux solutions solides BT et CT, de la phase BaCaTiO₄ ainsi que d'une phase (dénommée) X non identifiée. Cette phase se forme probablement aux dépens de la phase BaCaTiO₄ lorsque on augmente le temps de maintien ou la température de frittage.

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

II-3 Effet de B₂O₃ sur les propriétés de la céramique BCT

Sahraoui [57], a étudié à l'aide de la diffraction des rayons X, les additions en B₂O₃ favorisent la formation des phases secondaires aux dépens des solutions solides CT. Dans le cas des comprimés 0.7BT+0.3CT une addition de 1% mol en B₂O₃ favorise la formation de la phase BaCaTiO₄ quelque soit la température de frittage considéré, alors qu'une addition de 3% mol. De B₂O₃ favorise la formation de la phase non identifiée. Dans le cas des comprimés 0.3BT+0.7CT, les résultats obtenus révèlent la formation de la phase non identifiée pour toutes les additions et les températures de frittage considérées.

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

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

Les mesures diélectriques effectuée à partir des comprimés contenant 3% mol. en B₂O₃ 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 B₂O₃ 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 B₂O₃ 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.

Méthodes expérimentales

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 [58].

La calcite a également des propriétés diélectriques importantes qui l'ont destiné à certaines applications dans les radars fixés au sol. Par ailleurs, les poudres de calcite (en raison de leur constante diélectrique relativement élevée) ont été exploitées expérimentalement avec d'autres poudres diélectriques (Al₂O₃ et TiO₂) pour la fabrication d'appareils générateurs d'impulsions [59].

Enfin, et en raison de ses bonnes propriétés en tant que matériau isolant, la calcite est intensivement utilisée comme matériau de remplissage sous forme de microparticules (en

même temps que le SiO_2 et la dolomite) dans les matériaux de charge à base de résine époxyde utilisés dans les transformateurs de moyenne -tension (20 kilovolts).

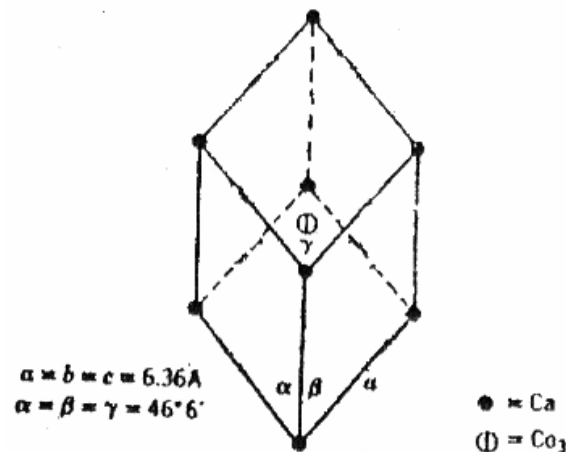


Figure III-1: Structure cristalline de la calcite [60].

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 [61]).

- **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.

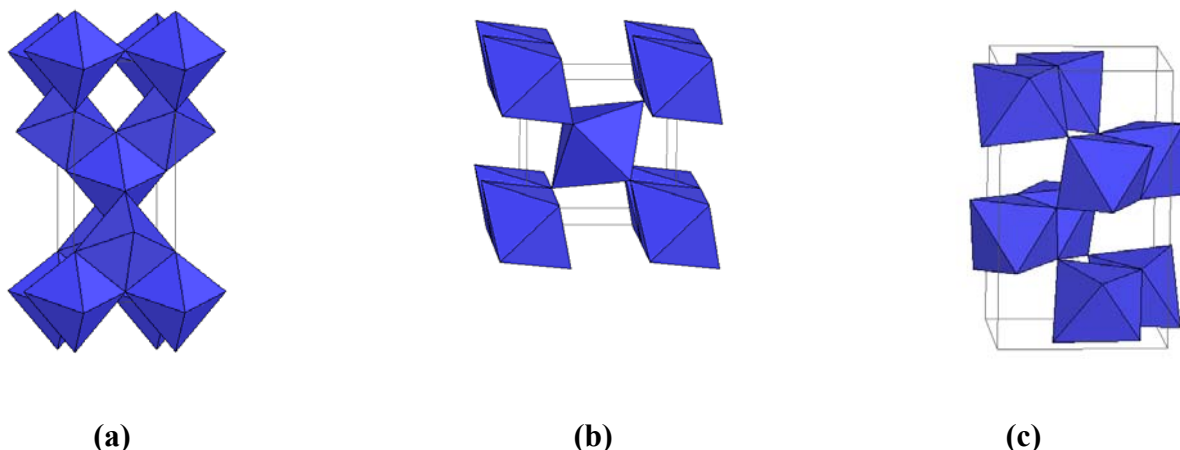


Figure III-2: Structures cristallographiques des différents types de TiO₂ [61]

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

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

<i>Caractéristiques physiques</i>	
Densité (g.cm ⁻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. [61]

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 :

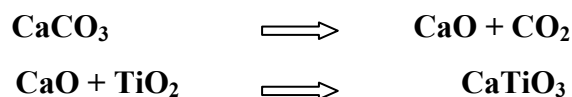
La céramique CaTiO₃ a été préparée par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) à partir des poudres CaCO₃ et TiO₂ respectivement.

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 [62]. 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 :

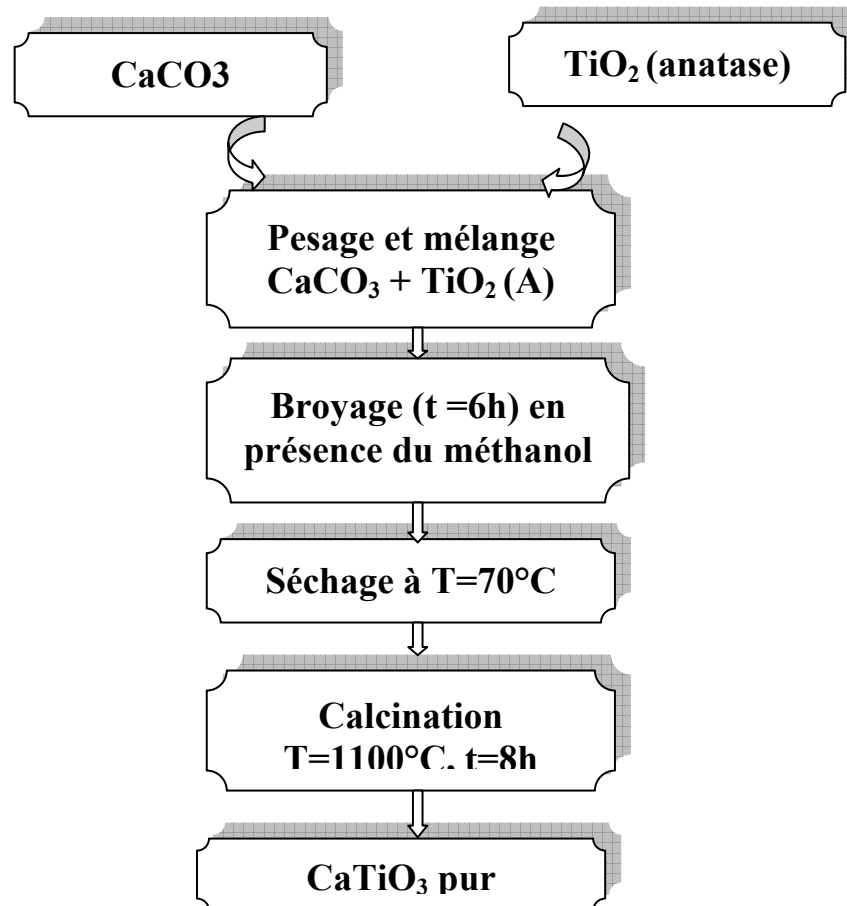


Figure III-3: Procédé de préparation de la poudre CaTiO₃.

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) BaTiO₃ + xCaTiO₃] + y B₂O₃ :

Les échantillons du type (1-y) [(1-x) BaTiO₃ + x CaTiO₃] + y B₂O₃ ont été préparés par dopage de la céramique (Ba_{1-x}, Ca_x)TiO₃ (x = 0.3, 0.7) avec différentes concentrations en B₂O₃ (y=1%, 2%, 3%) selon la même procédure.

III-4- Appareillage utilisé:

- **Balance électronique :**

C'est une balance électronique **KERN** d'une précision de 10⁻⁴g 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*(*figureIII-5*), 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 $\lambda_{k\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$. 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.



Figure III -5: Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance relié à un microordinateur.

- **Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier**

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

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



Figure III -5: Spectromètre FTIR

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

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 fritté

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

m : la masse des échantillons

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

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

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 :

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

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

où :

C_p : est la capacité mesurée par le RLC mètre.

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

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.

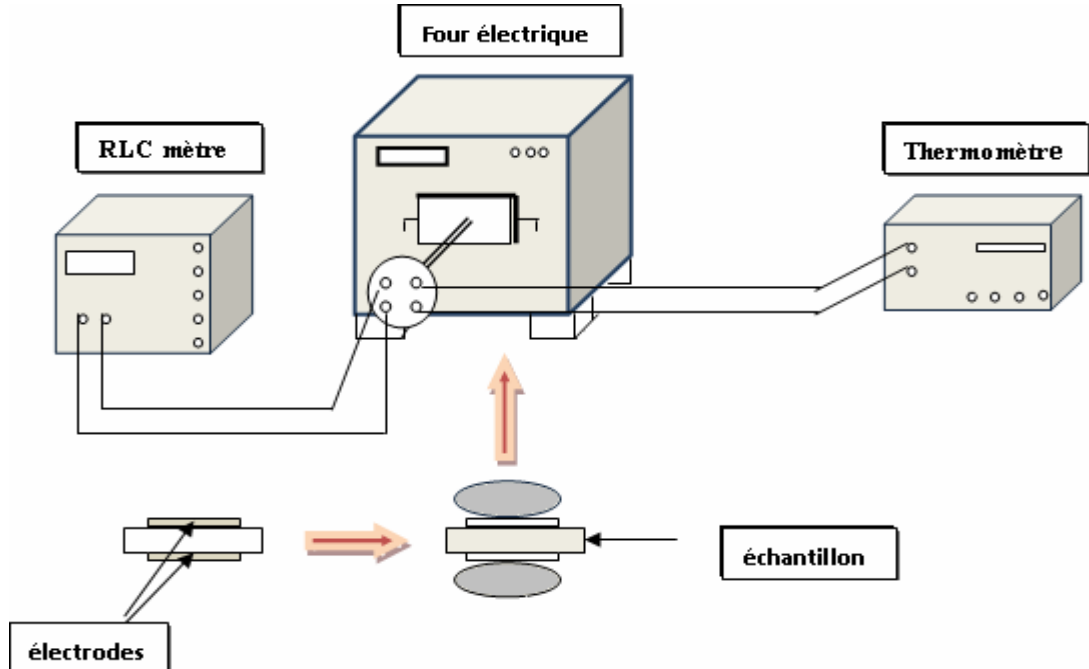


Figure III-6: Schéma des mesures de la permittivité relative et de l'angle de perte

RESULTATS ET DISCUSSIONS

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

Dans un premier temps, nous parlerons de la méthode de préparation des comprimés composites $x\text{BaTiO}_3 - (1-x)\text{CaTiO}_3 - y\text{B}_2\text{O}_3$

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

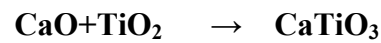
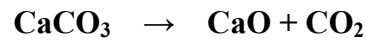
Nous présenterons également les résultats des analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge des différents comprimés.

En troisième lieu, nous présenterons les résultats concernant les propriétés diélectriques de différents comprimés ainsi que l'effets des additions en B_2O_3 et de la température de frittage sur ces propriétés.

IV- 1 Préparation des poudres et des échantillons:

IV- 1-1 Préparation de la poudre CaTiO₃ :

La poudre CaTiO₃ a été préparée à partir d'une poudre TiO₂ du type anatase et de la poudre CaCO₃ extraite du gisement du Khroub par le même procédé suivi par Sahraoui [57]. L'obtention du CaTiO₃ a lieu par calcination d'un mélange équimolaire de ces deux poudres à 1100°C durant 08h. La calcination du mélange et la formation du CaTiO₃ a lieu en deux étapes selon les deux réactions :



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

Le spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir de mélanges de poudres CaCO₃+TiO₂ calcinés à 1100°C durant 8 h (Fig.IV-1) ne montre que des raies de diffraction qui correspondent à la phase CaTiO₃ du type orthorhombique. Il existe, en fait, deux fiches JCPDS dont les raies de diffraction des phases répertoriées correspondent à ceux d'une phase orthorhombique; les fiches **22-0153** et **042-0423**. La différence entre les deux fiche réside dans la raie diffractée sous l'angle $2\theta=47.5^\circ$, elle apparaît comme un simplet dans le premier cas et un doublet dans le deuxième cas.

Dans notre cas la partie de diagramme de diffraction enregistrée entre les angles $2\theta=46^\circ$ et $2\theta=48^\circ$ (Fig. IV-2) montre un pic asymétrique. Cette asymétrie est probablement le résultats d'une convolution de deux pics ce qui confirment, donc, qu'un temps de maintien supérieur ou égal à 8 h permet une réaction totale entre les deux poudres en présence et la formation de la phase CaTiO₃ orthorhombique du type **Pnma (62)**.

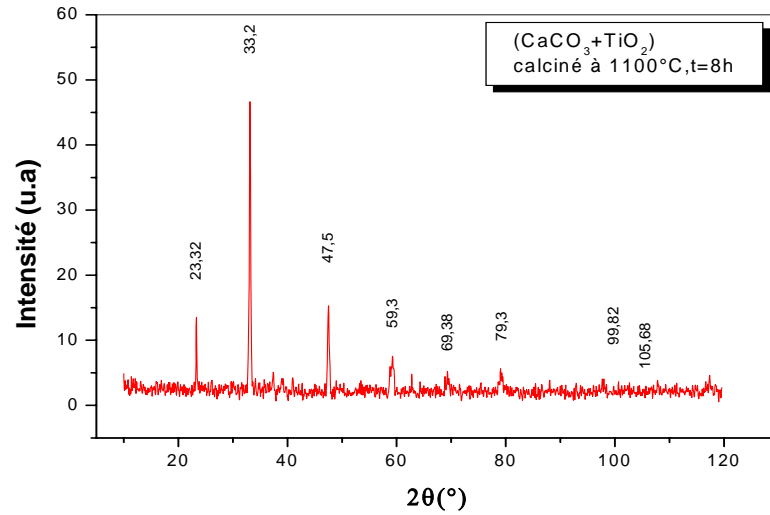


Figure IV-1: Spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'un comprimé

CaCO₃+ TiO₂ calciné à 1100°C durant 08 h.

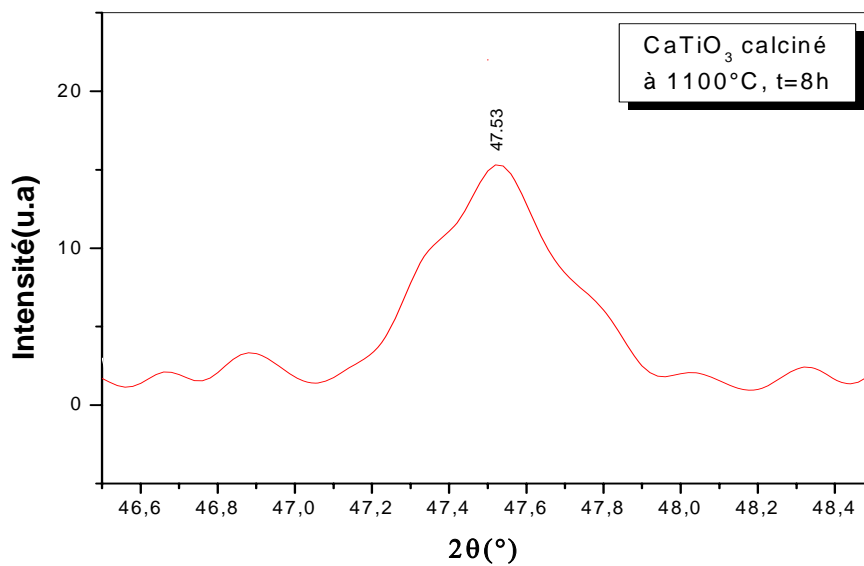


Figure IV-2: Partie de spectre de diffraction des rayons X enregistrée entre 2θ=46° et

2θ=48° à partir d'un mélange CaCO₃+ TiO₂ calciné à 1100°C durant 8h.

IV-2 Etude de la densité des comprimés (BT-CT-B₂O₃) frittés durant 3 heure

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

Les différents mélanges des poudres BaTiO₃, CaTiO₃ et B₂O₃ ont été broyés en présence du méthanol dans un broyeur à billes. La mise en forme des échantillons a été faite par compression à froid sous une pression de 75 MPa. Le frittage des échantillons a été effectué à des températures comprises entre 1200°C et 1350°C pendant 3h. La densité des échantillons, ainsi obtenus, a été calculée par mesure directe de la masse et du volume des comprimés.

➤ IV-2.1 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y \text{ B}_2\text{O}_3$

Les résultats obtenus (**Fig.IV-3**) montrent que la densité relative des différents comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y \text{ B}_2\text{O}_3$ augmente en fonction de la température. Dans le cas des comprimés sans additions en B₂O₃, la densité relative passe de 55.1 % à 1200°C jusqu'à 72.5% à 1350°C. Ce qui correspond à une augmentation de 12 % pour 100°C en densité relative. Dans le cas des comprimés contenant 0.01 en B₂O₃, on remarque, une forte augmentation de la densité relative, bien que l'évolution en fonction de la température reste proche de celle observée dans le cas des comprimés sans additions. Ainsi, la densité relative passe de 75.4 à 1200°C à 94.8 à 1350°C, correspondant ainsi à une augmentation de 13 % pour 100°C. Il faut donc conclure que l'effet de B₂O₃ intervient principalement en dessous de 1200°C. Dans le cas des comprimés contenant 0.02 en B₂O₃ la densité relative passe de 82.0 % à 1200°C jusqu'à 90.1 % à 1350°C. ce qui correspond à une augmentation de 5.5 % pour 100°C en densité relative. Cette augmentation modérée de la densité relative est liée à la densification assez importante déjà obtenue à 1200°C. Enfin, dans le cas des comprimés contenant 0.03 en B₂O₃ la densité relative passe de 63 % à 1200°C jusqu'à 89.5 % à 1350°C ce qui traduit une augmentation de 18% pour 100°C..

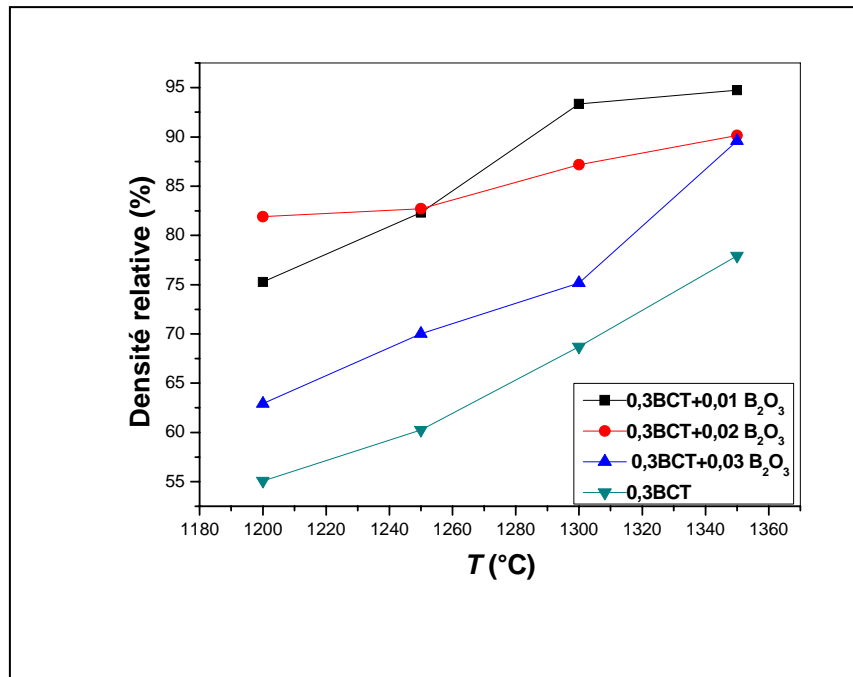


Figure IV- 3 : Variation, en fonction de la température du frittage, de la densité relative des comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$.

➤ IV-2.2 Influence des additions en B_2O_3 sur la densité des comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$

Sur la figure IV.4 nous avons reporté les valeurs de la densité relative mesurées sur les échantillons précédents, mais, en fonction des additions en B_2O_3 . Les résultats obtenus montrent que la densité relative des comprimés frittés augmente au début en fonction des ajouts en B_2O_3 pour toutes les températures de frittage considérées. Cette augmentation se poursuit jusqu'à des additions d'environ 2 % dans le cas des comprimés frittés à 1200°C . Dans le cas des autres températures la densité relative diminue pour des pourcentages en B_2O_3 supérieure à 1%. Cette évolution traduit probablement la formation de phases liquides à basse température qui favorisent la densification lorsque leur proportion est modérée. Pour des teneurs en B_2O_3 plus importantes, la proportion des phases liquides devient également importante ce qui conduit à l'apparition d'une porosité secondaire qui fait diminuer la densité des comprimés. Par ailleurs, on peut également remarquer, à partir de ces courbes, que l'introduction de 1% en B_2O_3 induit une augmentation de 20% en densité relative sauf dans le cas des comprimés frittés à 1350°C où la croissance de la densité devient un peu plus faible.

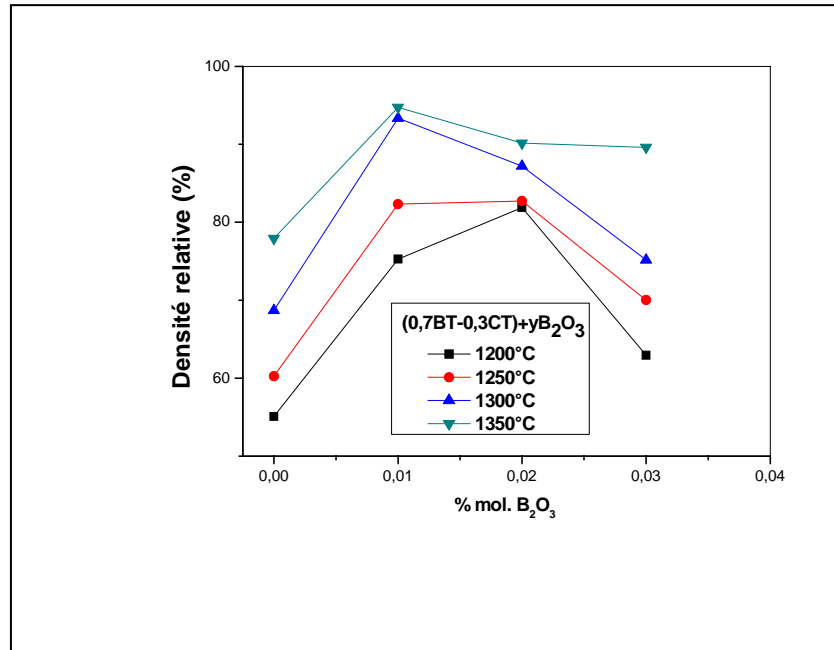


Figure IV- 4 : Variation de la densité relative des comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à différentes températures durant 3 heure

➤ IV-2.3 Influence de la température du frittage sur la densité des comprimés $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$

Les résultats obtenus (Fig.IV-5) montrent que la densité relative des différents comprimés $(1-y)(0.3 \text{ BaTiO}_3+0.7 \text{ CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$ augmente également en fonction de la température bien que la densité obtenue dans le cas de ces comprimés soit généralement plus faible que celle obtenue dans le cas des comprimés à 0.7 % en BT. On peut, par ailleurs, remarquer que l'évolution de la densité de ces comprimés est assez différente de celle observée dans les comprimés $(0.7\text{BT}+0.3\text{CT}+y\% \text{ B}_2\text{O}_3)$. Ainsi, la densité relative passe de 42.5 % à 1200°C jusqu'à 62.0 % à 1350°C dans le cas des comprimés sans additions en B₂O₃, ce qui correspond à une augmentation de 13 % pour 100°C en densité relative. Dans le cas des comprimés contenant 0.01 en B₂O₃ la densité relative passe de 67 % à 1200°C à 90.0% à 1300°C, correspondant ainsi à une augmentation de 23 % pour 100°C. On peut conclure, donc, que l'effet de B₂O₃ reste assez important même en dessus de 1200°C en raison probablement de la densification assez limitée obtenue en deçà de cette température. Dans le cas des comprimés contenant 0.02 en B₂O₃ la densité relative passe de 82.5 % à 1200°C jusqu'à 90.0 % à 1300°C. ce qui correspond à une augmentation de 7.5 % pour 100°C en

densité relative. Enfin, dans le cas des comprimés contenant 0.03 en B_2O_3 la densité relative passe de 55% à 1200°C jusqu'à 90 % à 1300°C ce qui traduit une augmentation de 35 % pour 100°C. Il faut remarquer, toutefois, que la densité de tous les comprimés contenant des additions en B_2O_3 atteint un maximum au dessus de 1300°C.

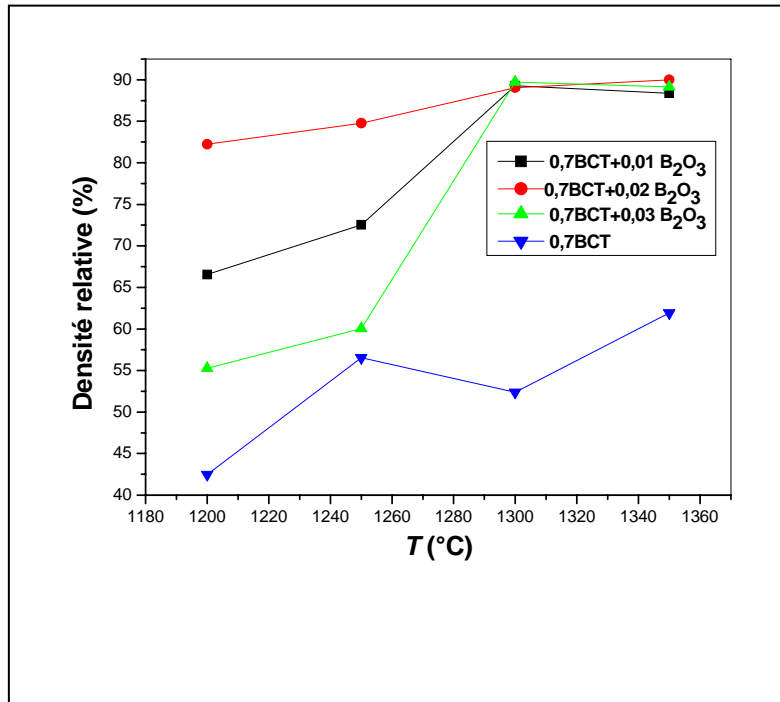


Figure IV- 5 : Variation de la densité relative des comprimés $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3)+yB_2O_3$ en fonction de la température du frittage

➤ IV-2.4 Influence des additions en B_2O_3 sur la densité des comprimés $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3)+y B_2O_3$

Nous avons reporté sur la figure IV.6 les valeurs de la densité relative mesurées sur des échantillons $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7CaTiO_3)+y B_2O_3$ frittés à différentes températures en fonction des additions en B_2O_3 . Comme dans le cas des comprimés précédents à 0.7 BT, on remarque que la densité des frittés augmente au début en fonction des ajouts en B_2O_3 . Cette augmentation se poursuit jusqu'à des additions de 2% dans le cas des échantillons frittés à 1200 et 1250°C respectivement pour diminuer pour des teneurs supérieures à 2% en B_2O_3 . Dans le cas, des échantillons frittés à 1300 et 1350°C respectivement l'augmentation de la densité relative est observée jusqu'à des teneurs de 1% en B_2O_3 , au-delà de cette teneur la densité relative devient pratiquement constante. Il faut, donc, conclure que les mécanismes du frittage développés à 1200 et 1250°C respectivement ne permettent pas un écoulement des pores secondaire vers l'extérieur des comprimés. Alors qu'à des températures supérieures à

1250°C l'écoulement des pores vers l'extérieur se poursuit et une densification limite est obtenue.

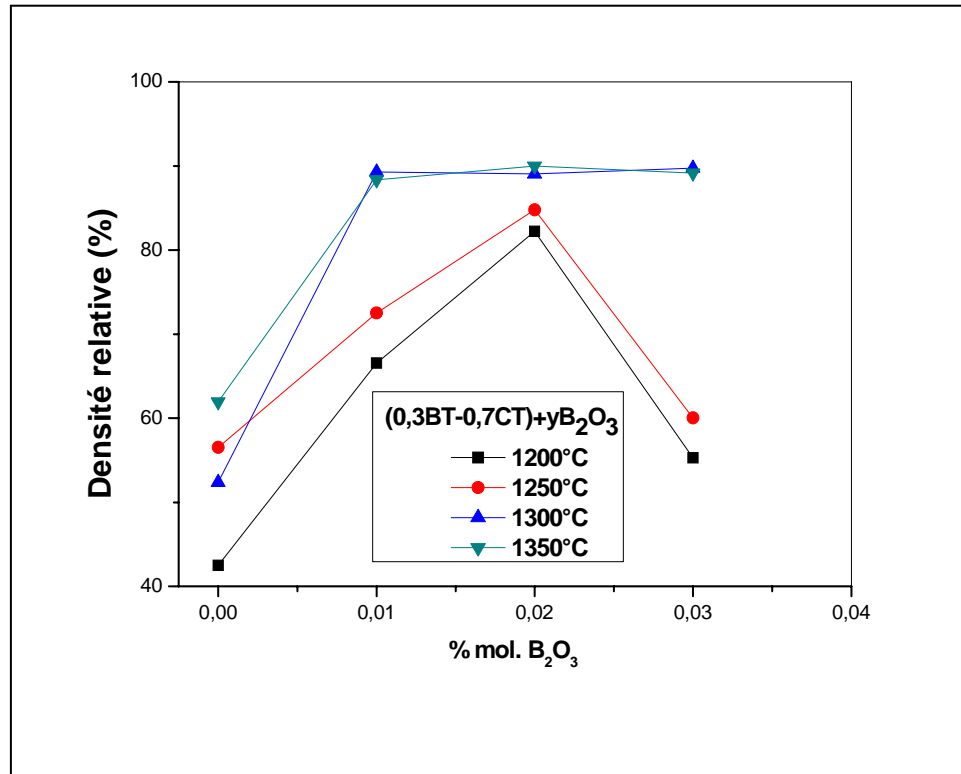


Figure IV- 6 : Variation, en fonction des additions en B₂O₃, de la densité relative des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO₃+0.7 CaTiO₃) + yB₂O₃ frittés à différentes températures durant 3 heure

IV-3 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) des comprimés (1-y)(0.7 BaTiO₃+0.3 CaTiO₃) + yB₂O₃ frittés durant 3 heure

➤ IV-3-1 Influence des additions en B₂O₃ sur la microstructure des échantillons frittés à 1200°C durant 03h.

Sur la figure IV-7, nous avons reporté les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés (1-y)(0.7 BaTiO₃+0.3 CaTiO₃) + yB₂O₃ frittés à 1200°C durant 3h. Ces différents spectres mettent en évidence des raies correspondant à la solution solide BT, des raies correspondant à la solution solide CT et des raies correspondant à une phase secondaire que nous n'avons pas pu identifier. Cette nouvelle phase est caractérisée par son pic le plus intense à $2\theta=28.3^\circ$ ainsi que des pics à $2\theta = 19.6$ et $2\theta =34.4^\circ$ respectivement.

Ces spectres montrent, également, une nette diminution de l'intensité des raies correspondant aussi bien aux solutions solides BT que celles correspondant aux solutions solides CT en fonction des additions en B_2O_3 . Parallèlement, on remarque une nette augmentation de l'intensité des raies correspondant à la phase non identifiée. Nous pouvons, donc, conclure que cette phase se forme probablement par réaction entre les phases BT, CT et la phase B_2O_3 .

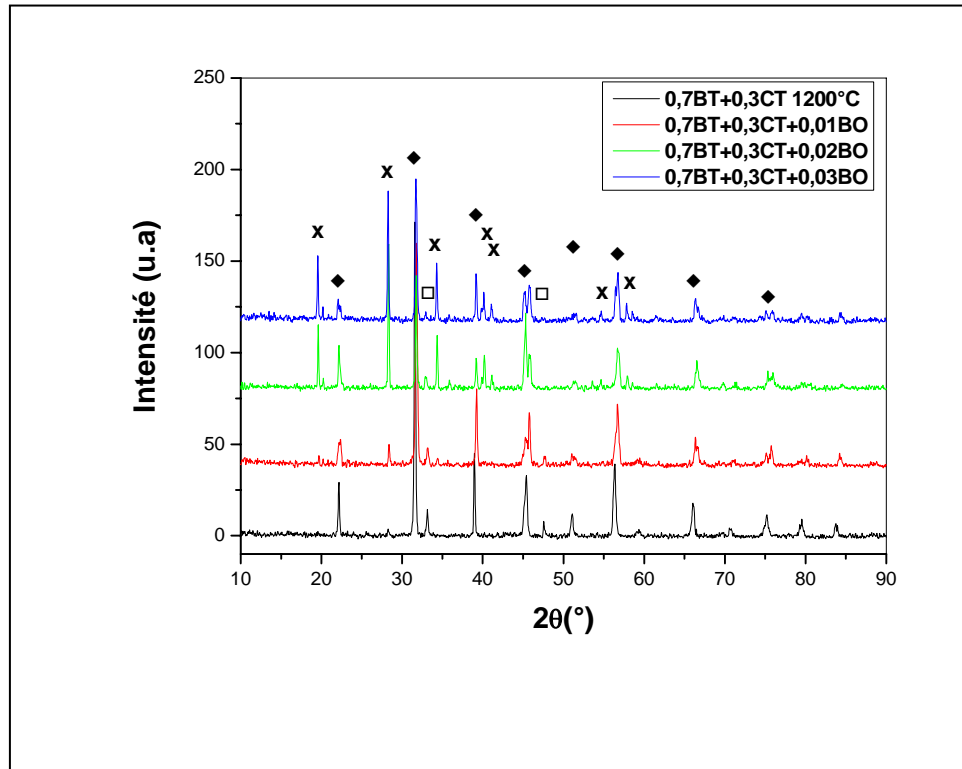


Figure IV-7: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $((1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3)$ frittés à $1200^\circ C$ durant 3 heures

◆ BT, ◻ CT, X non identifier.

Par ailleurs, les parties de spectres enregistrés entre $2\theta = 31$ et $2\theta = 33^\circ$ montrent que la raie de diffraction située à $2\theta = 31.58$ est parfaitement symétrique (Fig.IV-8). La déconvolution de la raie montre un seul pic (Fig. IV-9) correspondant probablement à la famille de plans de diffraction (110) de la phase BT cubique. Ce résultat contredit ceux obtenus par différents travaux réalisés sur le système BT-CT qui ont conclu, plutôt, à la formation de solutions solides BT du type téragonale lorsque la limite de solubilité de CT dans BT qui est d'environ 0.21 mol. Est dépassée [63, 64, 65]. Il est, cependant, en accord avec les résultats obtenus par Rout [66] dans son étude sur l'effet du Ca sur le système BTZ. est faut remarquer que l'angle de diffraction correspondant à ce pic ($2\theta = 31.58$) est plus

grand que celui relatif au pic (110) de la phase BT cubique pure ($2\theta = 31.38$) probablement en raison de la présence du cation Ca^{2+} en solution dans le réseau du BT.

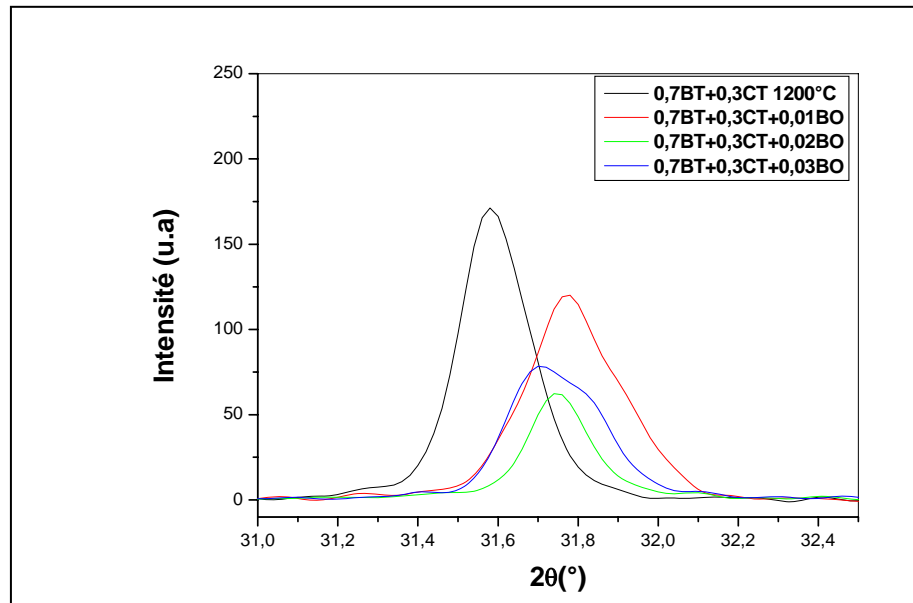


Figure IV-8: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y \text{ B}_2\text{O}_3$ frittés à 1200°C durant 3 heures

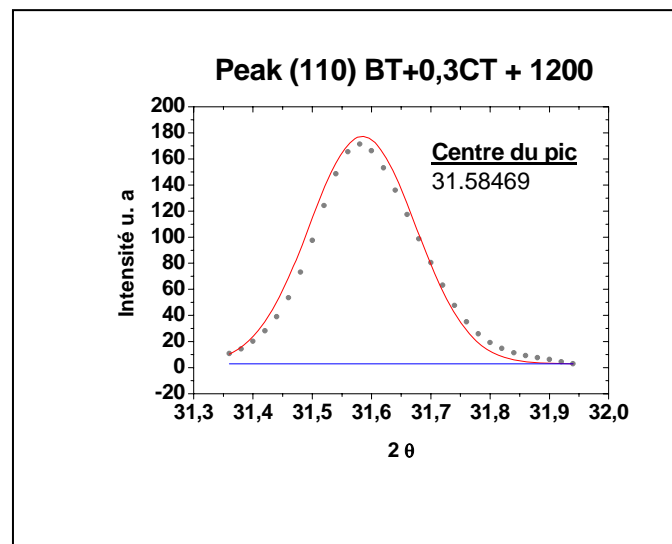


Figure IV-9: Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimés $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3$ frittés à 1200°C durant 3 heures

La partie du spectre de diffraction correspondant au comprimé contenant 1% en B_2O_3 montre que le raie de diffraction correspondant aux plans (110) se trouve à un angle de

diffraction ($2\theta = 31.75$) notablement plus grand que celui obtenu à partir du comprimé sans addition en B_2O_3 . Ce brusque changement dans l'angle de diffraction ne peut être expliqué que par la formation de solutions solides BT du type tétragonale dans le cas de ce comprimé. La stabilité de la phase tétragonale dans ce comprimé peut être liée à la diminution du taux du cation Ca^{++} en solution dans le réseau BT (en raison de la réaction entre CT et B_2O_3 et qui se traduit par la formation de la phase non identifiée). La présence de la phase BT tétragonale dans ces comprimés est confirmée d'ailleurs, par la déconvolution de la raie (110) qui montre la présence de deux pics de diffraction aux angles $2\theta = 31.76$ et $2\theta = 31.96$ respectivement et correspondant aux plans de diffraction (110) et (101) (Fig.IV-10).

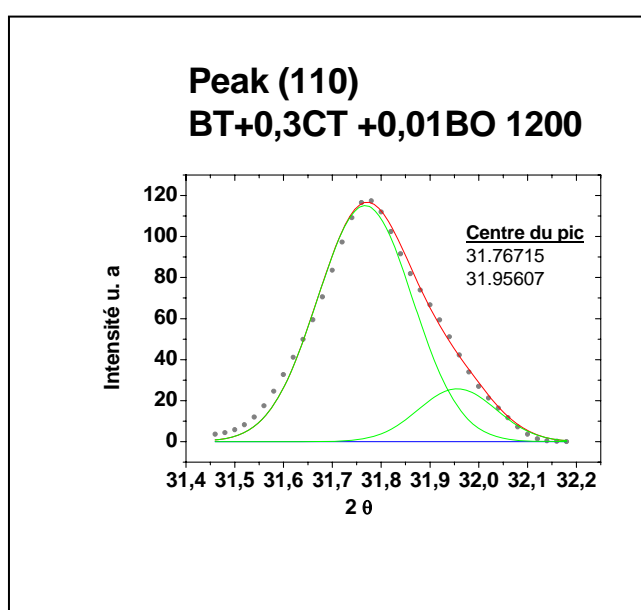


Figure IV-10: Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimés $0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3 + 0.01 B_2O_3$ frittés à $1200^\circ C$ durant 3 heures

Dans le cas des comprimés plus chargés en B_2O_3 la déconvolution de la raie (110) met également en évidence la présence de deux pics. Remarquons que les positions des deux pics de déconvolution évoluent dans le même sens en fonction des ajouts en B_2O_3 . Ainsi, dans le cas d'un comprimé BT+0.3CT +0.03 BO fritté à $1200^\circ C$ (Fig. IV-11) les deux pics correspondant à la raie de diffraction (110) se trouvent respectivement à $2\theta = 31.68$ et $2\theta = 31.83$. On remarque que l'écart angulaire entre les deux pics reste le même (~ 0.15), il est d'ailleurs très voisin de celui calculé à partir de la fiche JCPDS N° 05-0626 correspondant à la phase BT tétragonale et qui est égal à 0.149 . Nous pouvons donc conclure que les solutions

solides BT formées dans ces comprimés sont du type tétragonale mais de paramètre de maille plus faible en raison de leur appauvrissement en cation Ca^{++} dont la taille ionique est plus faible que celle du Ba^{++} ()

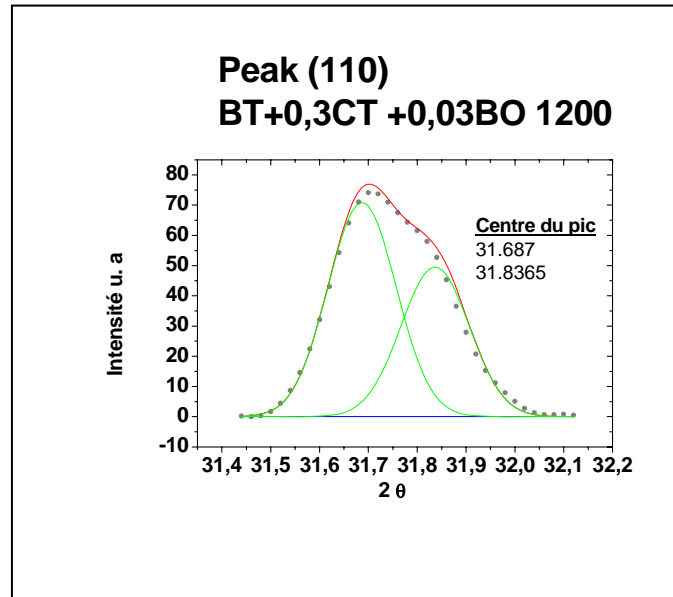


Figure IV-11: Raie de diffraction (110) correspondant aux solutions solides BT formées dans le comprimés $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$ frittés à 1200°C durant 3 heure

➤ **IV-3-2 Influence des additions en B_2O_3 sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1250°C durant 03h.**

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à partir de différents comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 03 heures confirment les résultats obtenus à partir des échantillons frittés à 1200°C . Ces spectres montrent, en effet, (**Fig. IV-12**) une diminution de l'intensité des raies correspondant aux phases BT et CT en fonction des ajouts en B_2O_3 . Parallèlement, on note une nette augmentation de l'intensité des raies correspondant à la phase X non identifiée. L'évolution de la raie de diffraction (110) BT (**Fig. IV-13**) est, par ailleurs, assez similaire à celle observée dans les comprimés frittés à 1200°C . On remarque, ainsi, que la raie (110) enregistrée à partir du comprimé BT+0.3CT est symétrique, sa déconvolution révèle un seul pic à $2\theta = 31.59$ (**Fig. IV-14**) (presque au même angle de diffraction que dans le comprimé fritté à 1200°C) ce qui montre que les solutions solides formées

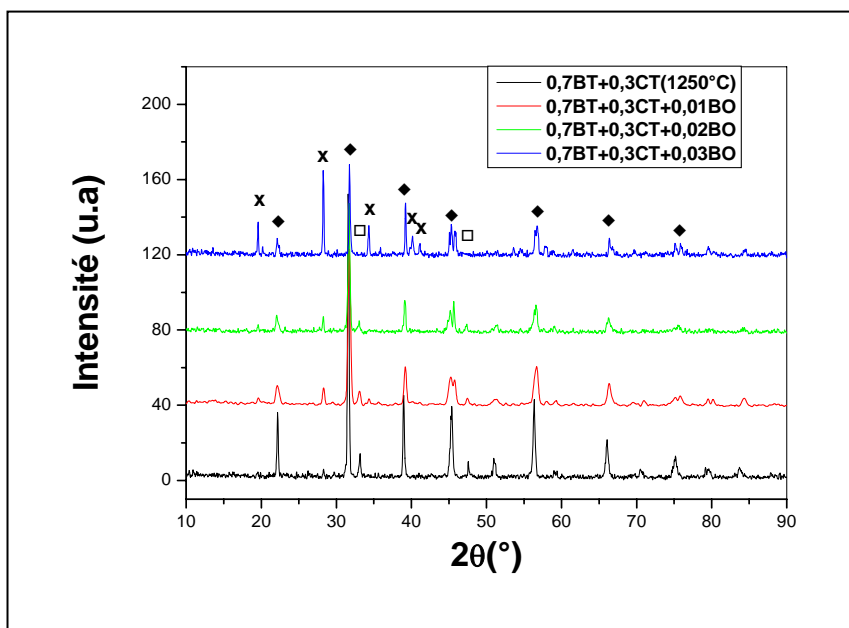


Figure IV-12: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

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

◆ BT, □ CT, X non identifier.

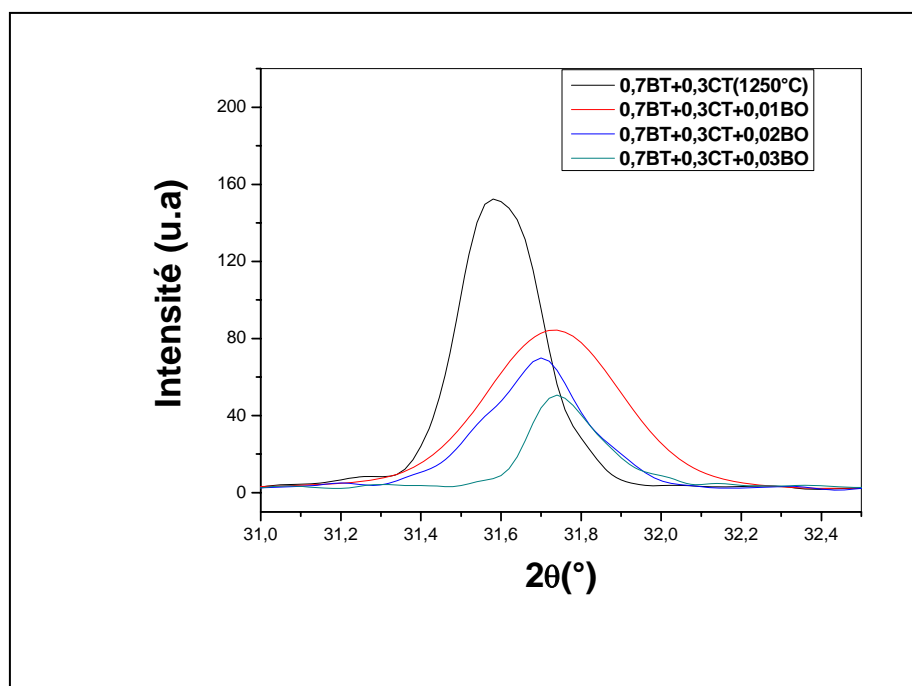


Figure IV-13: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

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

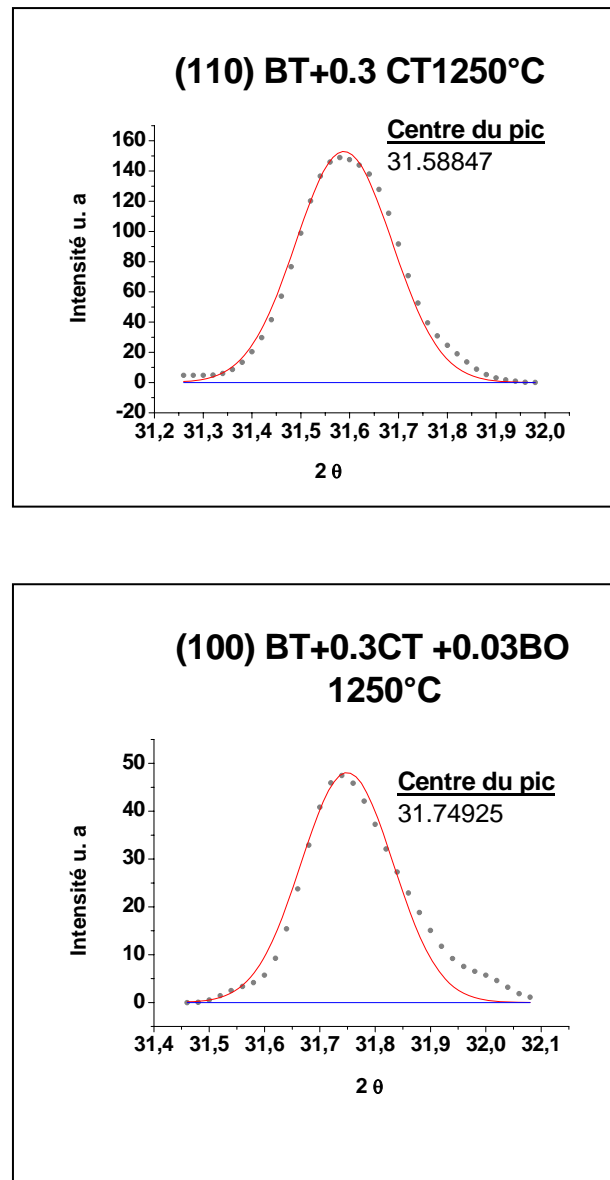


Figure IV-15: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de :

(a) $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3$ et (b) $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 3 h dans ce comprimés ont également une structure cubique et assez proche de point de vue de leur composition chimique de celles formés dans les comprimés frittés à 1200°C . Dans le cas du comprimé contenant une addition de 1% B_2O_3 on observe un shift assez important de la raie vers les grands angles traduisant la formation de solution solide BT tétragonale. Mais contrairement au cas des comprimés frittés à 1200°C , la déconvolution de cette raie ne met en évidence qu'un seul pic à $2\theta = 31.73^\circ$ dans le cas du comprimé contenant 1 % en B_2O_3 et à $2\theta = 31.75^\circ$ dans le cas du comprimé contenant 3% en B_2O_3 (**Fig. IV-15**).

➤ **IV-3-3 Influence des additions en B_2O_3 sur les phases formées dans les échantillons frittés à $1300^\circ C$ durant 03h.**

L'analyse réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X des différents comprimés $(1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés à $1300^\circ C$ durant 03 heures révèle également (**Fig.IV-16**) la formation des solutions solides BT et CT. Comme dans les cas précédents, ces spectres montrent que la proportion des phases CT et BT diminue en fonction des ajouts en B_2O_3 . En plus des raies de diffractions correspondant aux deux solutions solides, on remarque la formation de la phase non identifiée dont la proportion augmente en fonction des ajouts en B_2O_3 .

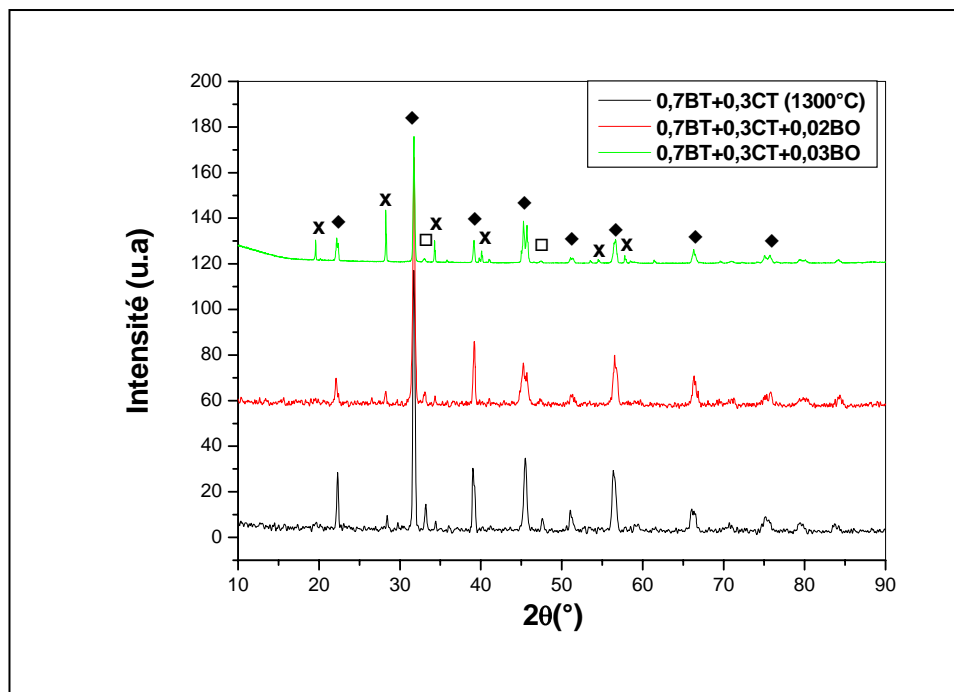


Figure IV-16: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

$(1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés à $1300^\circ C$ durant 3 heures

◆ BT, ◻ CT, X non identifier.

L'évolution de la raie de diffraction aux alentours de $2\theta = 31.5$ dans le cas de ces comprimés est cependant assez différente de celle observée dans les deux cas précédents (**Fig.IV-17**) puisque on remarque, dans ce cas, que l'angle de diffraction correspondant à la raie (110) ne dépend pas des additions en B_2O_3 , de plus, sa valeur ($2\theta = 31.73$) est très voisine de celle obtenue dans le cas des comprimés chargés frittés à $1250^\circ C$. Ce résultat

Montre que les solutions solides BT formées dans ces comprimés sont du type tétragonale et que leur composition chimique ne varie pas en fonction des ajouts en B_2O_3 .

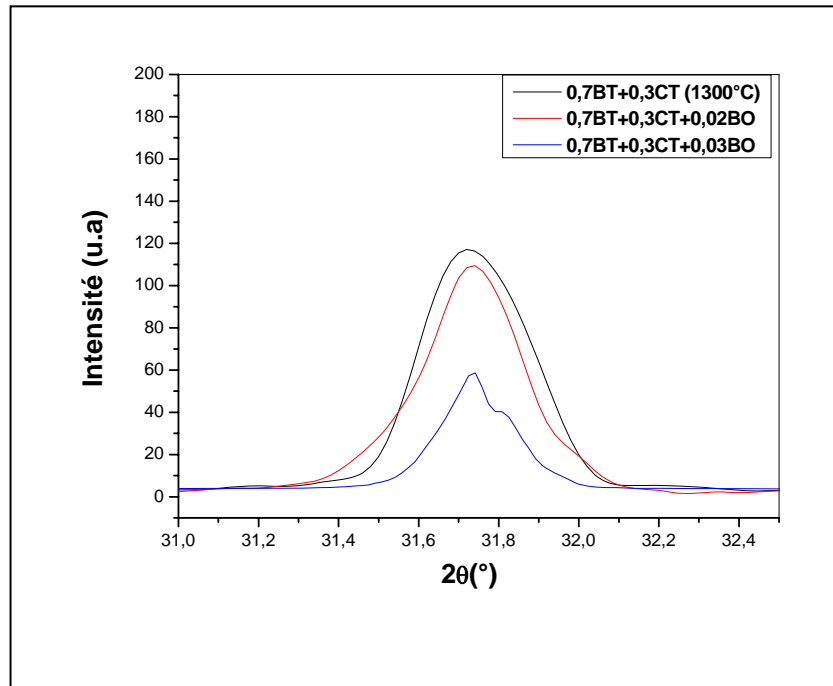


Figure IV-17: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.7 BaTiO_3+0.3 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés à $1300^\circ C$ durant 3 heure

Remarquons, enfin, que la déconvolution de la raie (110) enregistrée à partir du comprimé BT+0.3 CT+ 0.03 BO révèle deux pics à $2\theta = 31.73$ et $2\theta = 31.84$ (Fig. IV-18). L'écart angulaire entre les deux pics (0.11°) est donc assez proche de celui correspondant au doublet de la phase BT tétragonale. Ce fait démontre donc que les additions en B_2O_3 favorise la formation des solutions solides tétragonales.

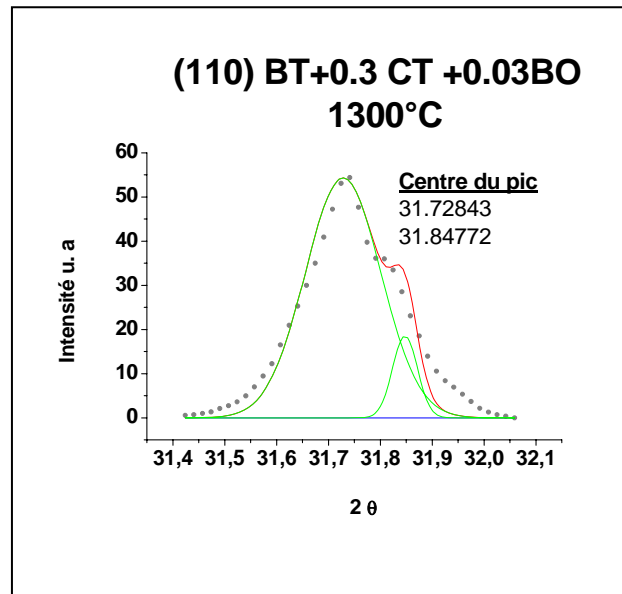


Figure IV-18: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé $0.7 \text{ BaTiO}_3 + 0.3 \text{ CaTiO}_3 + 0.03 \text{ B}_2\text{O}_3$ frittés à 1300°C durant 3 heure

➤ **IV-3-4 Influence des additions en B_2O_3 sur les phases formées dans les échantillons frittés à 1350°C durant 03h.**

Les diagrammes réalisés à l'aide de la diffraction des rayons X à partir des comprimés frittés à 1350°C (**Fig.IV-19**) confirment les résultats obtenus sur les comprimés frittés à 1300°C . On remarque ainsi une augmentation importante de la proportion de la phase non identifiée avec les additions en B_2O_3 , parallèlement, la proportion de la phase CT diminue de façon conséquente et disparaît pratiquement pour un taux en B_2O_3 supérieur à 1% mol.

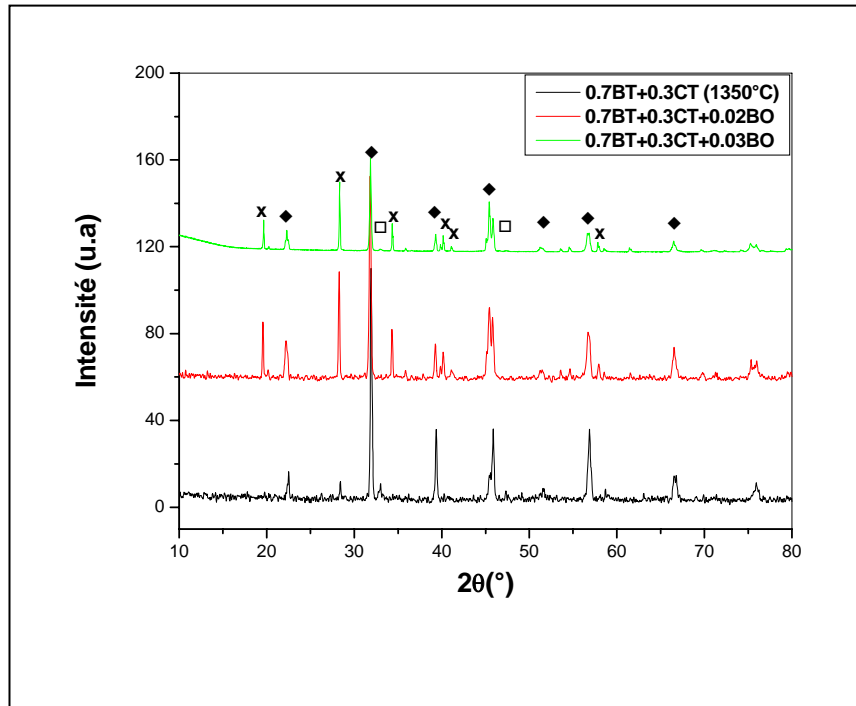


Figure IV-19: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1350°C durant 3 heure

◆ BT, □ CT, X non identifier

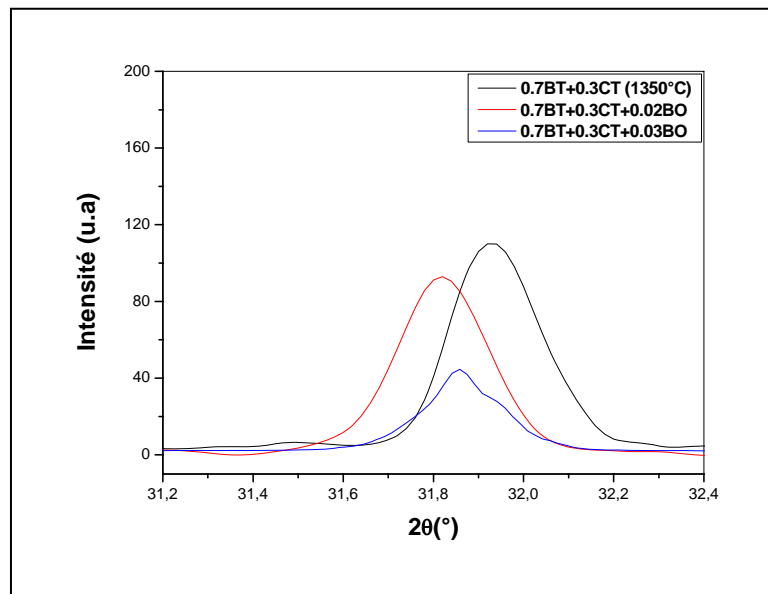


Figure IV-20: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.7 \text{ BaTiO}_3+0.3 \text{ CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1350°C durant 3 heure

Il faut remarquer, toutefois, que les angles de diffraction correspondant à la raie (110) de la solution solide BT sont relativement plus grand que ceux obtenus dans le cas des comprimés frittés à 1300°C. Mais, on remarque un déplacement du pic vers les faibles angles lorsque le pourcentage de B₂O₃ dans les mélanges initiaux augmente. La déconvolution de la raie (110) montre un seul pic correspondant à la phase BT tétragonale (**Fig. IV-21**) sauf dans le cas du comprimé contenant 0.03 BO où l'on obtient deux pics ce qui traduit la formation de solutions solides du type quadratique.

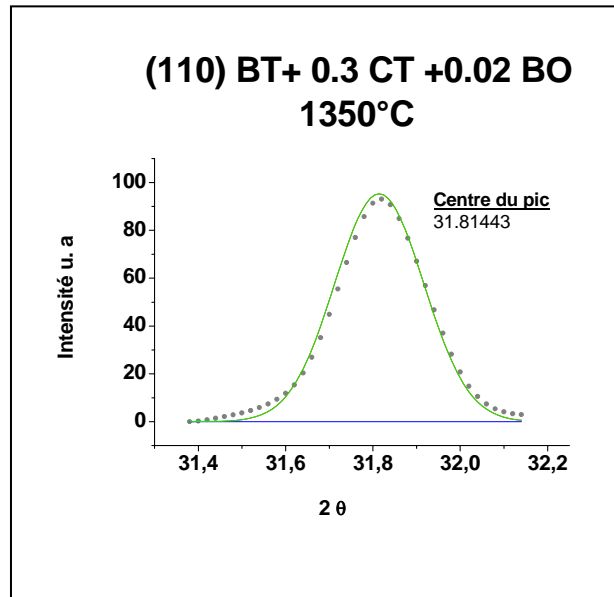


Figure IV-21: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé 0.7 BaTiO₃+0.3 CaTiO₃ + 0.02 B₂O₃ frittés à 1350°C durant 3 heure

IV-4 Analyses à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) des comprimés (1-y)(0.3 BaTiO₃+0.7 CaTiO₃) + yB₂O₃ frittés durant 3 heure

- IV-4-1 Influence des additions en B₂O₃ sur les phases formées dans les comprimés (1-y)(0.3 BaTiO₃+0.7 CaTiO₃) + yB₂O₃ frittés à 1200°C durant 03h.

Les faits remarquables qu'on peut conclure de l'analyse de ces comprimés à l'aide de la diffraction des rayons X (Fig .IV-22) sont les suivants :

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

-La proportion des solutions solides BT dans les comprimés frittés reste importante en dépit du fait que le pourcentage molaire initial de BT dans le mélange soit relativement faible. Ce phénomène a été déjà observé par Sahraoui [57] dans le cas des comprimés BT-CT frittés à

plus hautes températures. Il traduit, d'une part, le fait que la limite de solubilité de BaTiO_3 dans le CaTiO_3 est dépassée dans le cas de ces comprimés et d'autre part que la diffusion du Ca^{++} dans le réseau BT est relativement plus importante que celle Ba^{++} dans le réseau du CT.

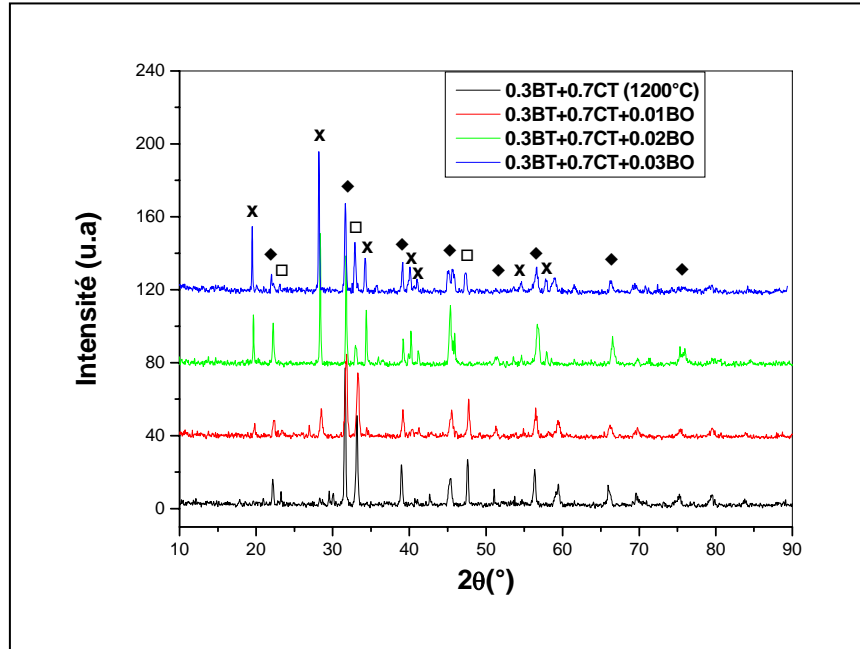


Figure IV-22: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1200°C durant 3h.

◆ BT, □ CT, X non identifier.

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

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

D'autre part les parties de spectres prises entre $2\theta=31.0^\circ$ et $2\theta=32.5^\circ$ montrent (**Fig. IV-23**) une évolution de la raie (110) correspondant aux solutions solides BT assez proche de celle observée dans les comprimés contenant 30% CT et frittés à 1200°C . Ainsi, la raie est parfaitement symétrique dans le cas du comprimé $0.3\text{BT}+0.7\text{CT}$. La déconvolution de cette raie montre (**Fig. IV-24**) un seul pic à $2\theta=31.61^\circ$ correspondant à des solutions solides BT

de structure cubique. Remarquons que l'angle de diffraction correspondant à ce pic est légèrement plus grand que celui obtenu dans le cas des comprimés contenant 0.3 en CT et frittés à 1200°C ($2\theta=31.58^\circ$), ce qui démontre que les solutions solides BT formées dans ces comprimés sont plus riches en cation Ca^{2+} . Le spectre correspondant au comprimé contenant 1% de B_2O_3 montre un dédoublement de la raie qui correspond probablement à formation dans ces comprimés de solutions solides BT tétraogonales. La déconvolution de la raie (Fig.IV-24) montre deux pics aux angles de diffraction ($2\theta =31.70^\circ$ et $2\theta =31.84^\circ$). On remarque, toutefois, que l'intensité du 2ème pic est relativement plus importante que celle du premier pic, chose qu'on n'a pas observé dans les comprimés à 30% CT.

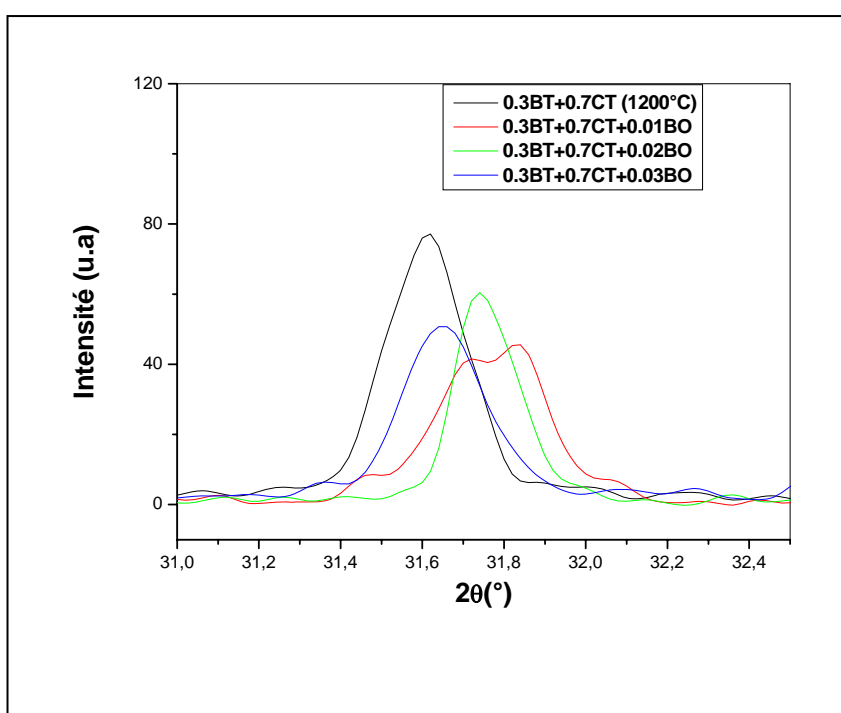


Figure IV-23: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1200°C durant 3h.

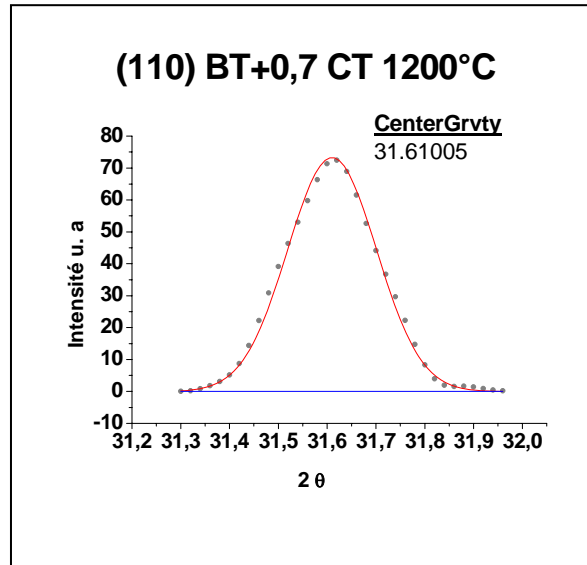
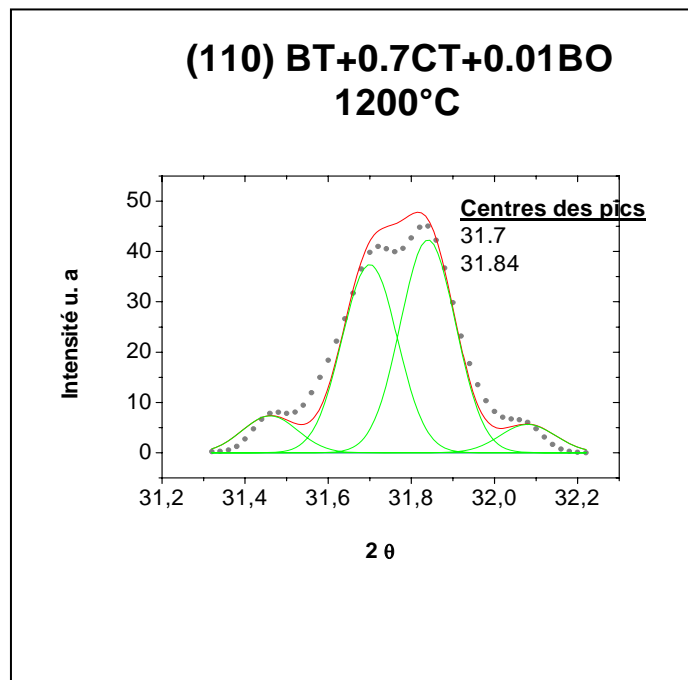


Figure IV-24: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir d'un comprimé $0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3$ frittés à 1200°C durant 3 heure

Dans le cas des additions plus élevées en B_2O_3 , Les spectres de diffractions révèlent un seul pic symétrique dont le shift vers les faibles angles augmente avec les additions en B_2O_3 (Fig.IV-25).



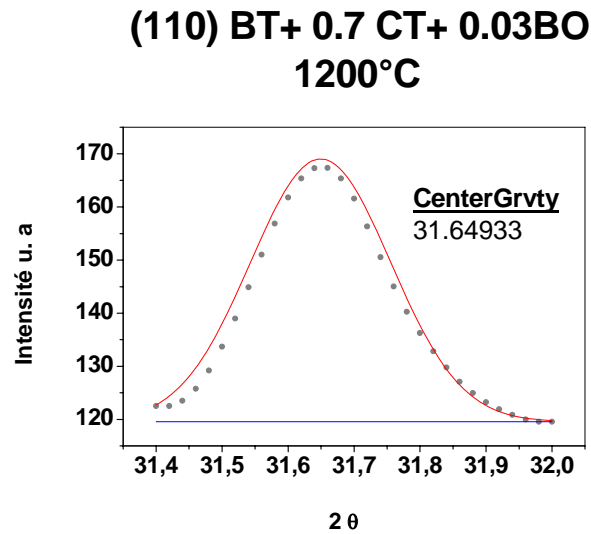


Figure IV-25: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de comprimés $0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3 + y \text{BO}$ frittés à 1200°C durant 3 heure

Ce fait montre que les solutions solides BT formés dans ce cas sans moins riches en Ca^{2+} par suite de la réaction entre CT et B_2O_3 et conduit principalement à la formation de la phase non identifiée.

➤ **IV-4-1 Influence des additions en B_2O_3 sur les phases formées dans les comprimés $(1-y)(0.3 \text{BaTiO}_3+0.7 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 03h.**

Les diagrammes de diffractions des rayons X réalisés à partir de comprimés $(1-y)(0.3 \text{BaTiO}_3+0.7 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 03h confirment les résultats obtenus dans le cas des comprimés frittés à 1200°C (**Fig.IV-26 et 27**). On remarque ainsi la présence dans ces comprimés des trois phases ; la solution solide BT, la solutions solide CT et la phase non identifiée X. La proportion de la phase non identifiée croît avec la teneur des additions en B_2O_3 alors que celles correspondant aux solutions solides BT et CT diminuent.

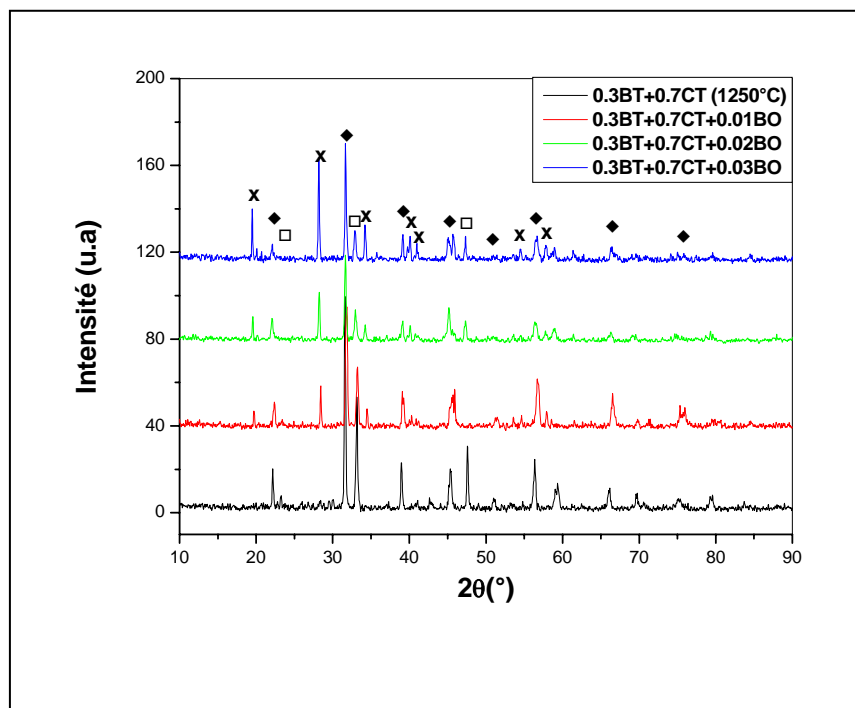


Figure IV-26: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3)+y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 3h.

◆ BT, □ CT, X non identifier.

D'un autre côté, les parties de spectres enregistrés entre les angles $2\theta=31.0^\circ$ et $2\theta=32.5^\circ$ (Fig. IV-27) montrent la même évolution de la raie (110) BT en fonction des ajouts en B_2O_3 que dans les comprimés frittés à 1200°C . Ainsi, la diffusion du cation Ca^{2+} dans le réseau pérovskite BT conduit dans le cas des comprimés sans additions à la formation de solutions solides BT cubiques. Lorsque on ajoute 1% en B_2O_3 celui-ci réagit avec le CT limitant ainsi la réaction entre le BT et le CT ce qui conduit dans un premier temps à la formation de solutions solides BT de types tétraogonales mais qui contiennent une certaine proportion de cations Ca^{2+} en solution. Pour des additions plus importante en B_2O_3 , une plus grande partie du CT réagit avec B_2O_3 , les solutions solides BT formées sont alors plus pauvres en Ca^{2+} et sont du type tétraogonales de paramètres de maille plus grands. Nous pouvons, donc, conclure que ces comprimés ne se distinguent de ceux frittés à 1200°C que par les proportions relatives des phases formées et non pas par la composition chimique de ces phases. Notons, finalement que la raie (110) correspondant aux solutions solides BT dans le comprimé contenant 1% de B_2O_3 comprend (comme dans le cas du comprimé fritté à 1200°C) deux pics, le 2ème pic étant relativement plus intense que le premier. Ce dédoublement de la raie

n'est pas lié, en fait, à la formation de solutions solides BT du type quadratique mais à la présence dans ces comprimés de deux types

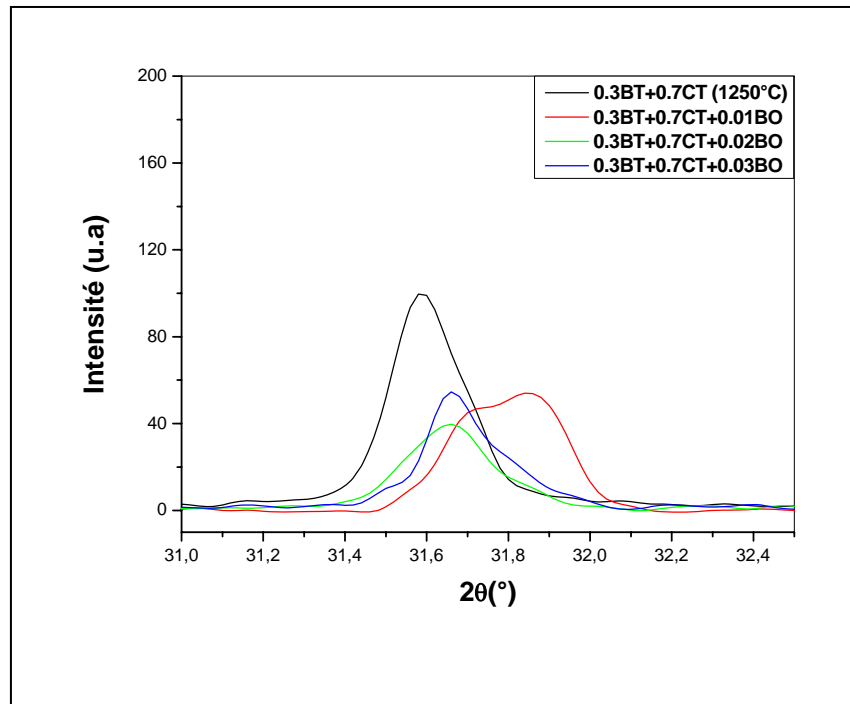


Figure IV-28: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 3h.

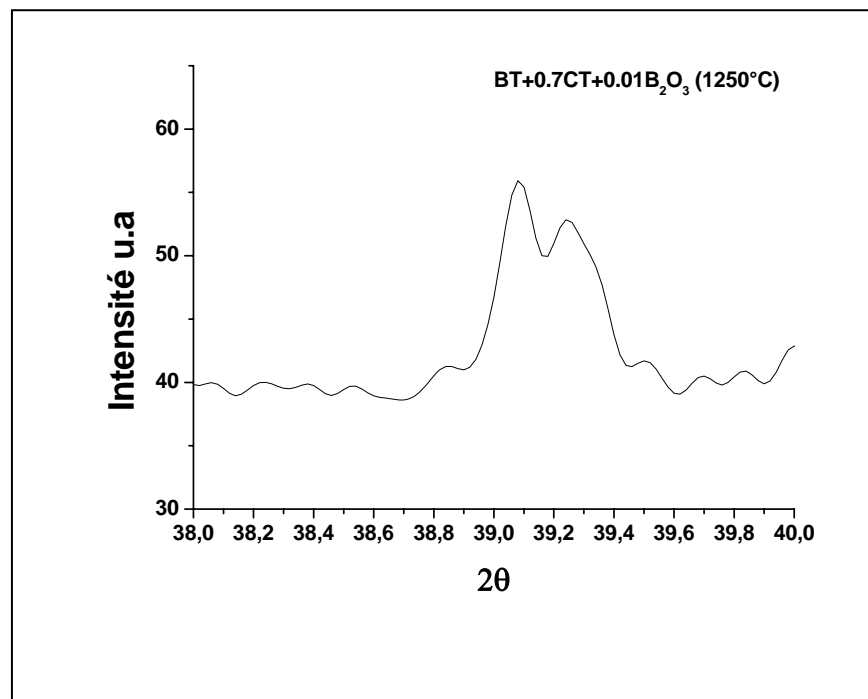


Figure IV-28: Parties de spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés $(1-y)(0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1250°C durant 3h.

de solutions solides BT comme le confirme le dédoublement de la raie (111) (**Fig. IV-28**) qui ne présente pour un type de solution solide donné (cubique ou tétragonale d'ailleurs) qu'un seul pic. Ce phénomène a été déjà observé sur les diagrammes de diffraction R. X obtenus par Yun [67] dans son étude sur l'effet des additions en bismuth sur des comprimés du type $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ mais qui n'en fait aucune référence dans son étude.

➤ **IV-4-1 Influence des additions en B_2O_3 sur les phases formées dans les comprimés $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés à 1300 et 1350°C respectivement durant 03h.**

Les analyses réalisées sur les comprimés frittés à 1300 et 1350°C respectivement ont révélés la présence des mêmes phases dans les deux types de comprimés (**Fig. IV-29**). Il s'agit, en fait, des phases déjà obtenues dans les comprimés frittés à plus basses températures; c'est-à-dire la solution solide BT, la solution solide CT et la phase non identifiée X. Nous pouvons, cependant, remarquer dans le cas de ces comprimés que la proportion de la phase non identifiée est assez importante même dans les comprimés sans additions, mais, qu'à l'inverse des comprimés frittés à plus basses températures sa proportion semble diminuer en fonction des ajouts en B_2O_3 . Ces résultats confirment ceux déjà obtenus par Sahraoui [57] qui ont montré la présence de la phase non identifié dans les comprimés BT-CT frittés en dessus de 1300°C.

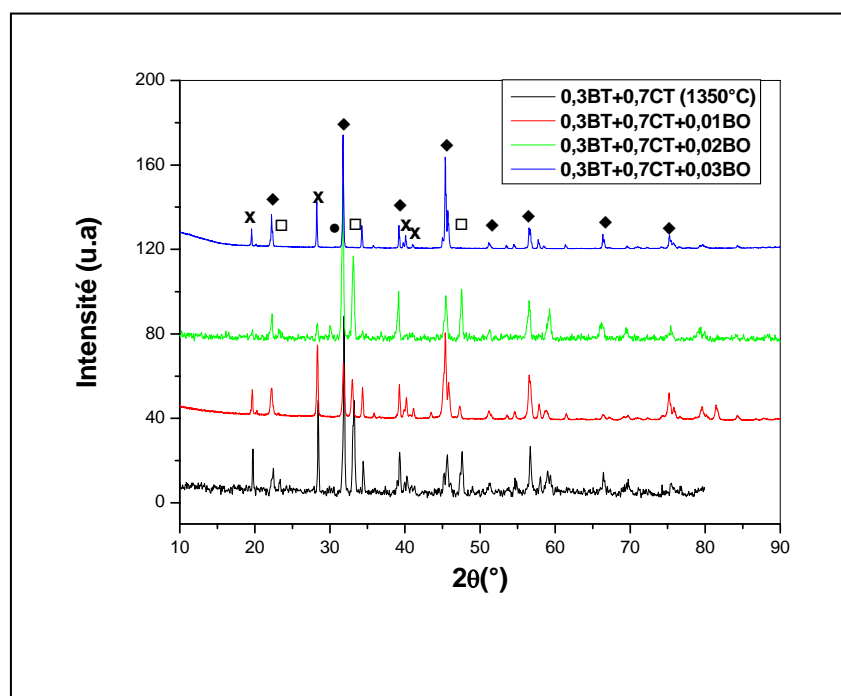
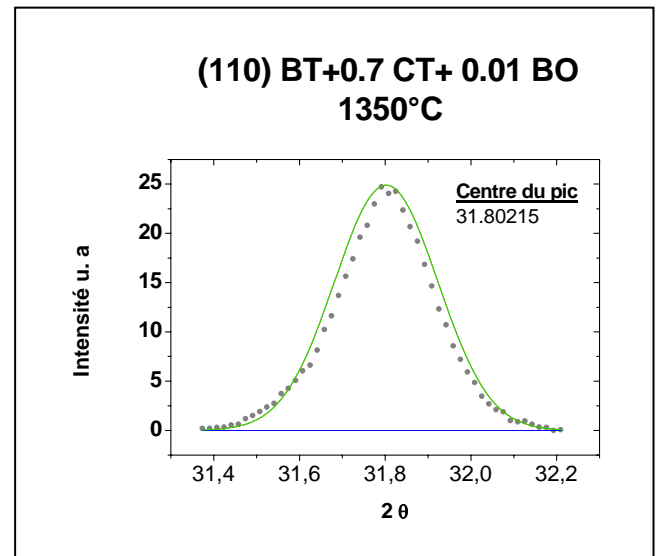
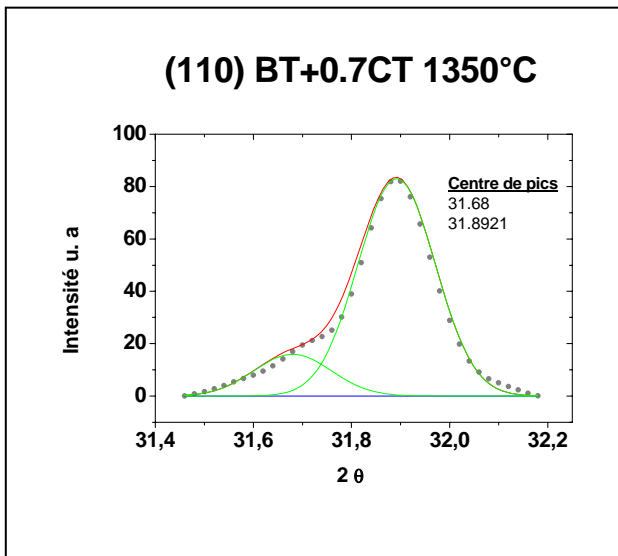


Figure IV-29: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de comprimés

$(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés à 1350°C durant 3h.

◆ BT, □ CT, X non identifier.

Nous pouvons donc conclure que la présence de B_2O_3 semble favoriser la formation de la phase non identifiée entre 1200 et 1250°C, mais qu'à partir de 1300°C elle favorise, à l'opposé, sa dissolution. Rappelons que dans le cas des comprimés sans addition la phase non identifiée ne disparaît qu'à partir de 1400°C. Par ailleurs, la déconvolution de la raie (110) enregistrée à partir des différents comprimés frittés à 1350°C montre (**Fig.IV-30**) deux pics dans le cas de l'échantillon sans addition BO. Ces deux pics sont situés respectivement à $2\theta=31.68$ et $2\theta=31.90^\circ$ respectivement. On remarque que le deuxième pic est beaucoup plus intense que le premier pic, de plus l'écart angulaire qui est de l'ordre de 0.22 est très grand par rapport à celui correspondant au doublet de la phase BT. Nous pouvons donc conclure que ces deux pics correspondent à deux phases différentes comme dans le cas des comprimés contenant 1% de B_2O_3 frittés à 1200 ou 1250°C. A l'opposé, la déconvolution de la raie (110) enregistrée à partir du comprimé contenant 0.01 BO montrent un seul pic à $2\theta=31.80$. Enfin, dans le cas du comprimé contenant 3% BO, la déconvolution de la raie (110) donne deux pics à $2\theta=31.74$ et $2\theta=31.84^\circ$ respectivement (dont l'écart angulaire est $\sim 0.12^\circ$) et qui traduisent la formation de solution solide BT du type tétragonale.



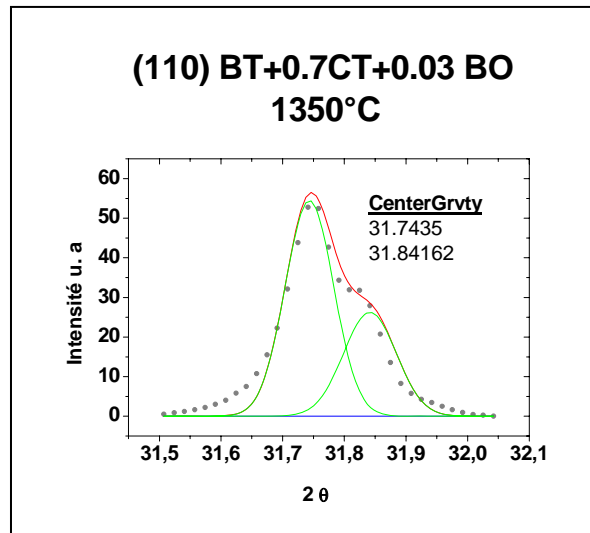


Figure IV-30: Déconvolution de la raie (110) BT enregistrés à partir de différents comprimés $0.3\text{BaTiO}_3+0.7\text{CaTiO}_3 + y\% \text{B}_2\text{O}_3$ frittés à 1350°C durant 3 heures

Conclusion sur l'étude par diffraction des rayons X

Les analyses réalisées à l'aide de la diffraction des rayons ont révélées qualitativement les mêmes phases dans les deux types d'échantillonnages considérés. Ainsi, la structure des frittés $(1-y)(0.7 \text{BaTiO}_3+0.3 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ est constituée principalement de solution solide BT, de solution solide CT et d'une phase non identifiée dénommée X. Ces analyses ont montrés, par ailleurs, que la proportion de la solution solide CT dans ces comprimés diminue en fonction des ajouts en B_2O_3 alors que celle de la phase X augmente en fonction du même paramètre, ce qui montre que la phase non identifiée se forme principalement au dépens de la phase CT. De plus ces analyse ont montré que la phase CT disparaît pratiquement pour une addition de 3% en B_2O_3 montrant ainsi que cette proportion est suffisante pour consommer les 30% en CT. D'un autre côté la réaction entre CT et B_2O_3 conduit à la formation de solution solide BT pauvre en Ca^{2+} de structure tétragonale.

Dans le cas des comprimés $(1-y)(0.3 \text{BaTiO}_3+0.7 \text{CaTiO}_3) + y\text{B}_2\text{O}_3$ les même phénomènes sont observés. Nous remarquons, cependant, qu'il existe au sein de ces comprimés une certaine proportion de solution solide CT même pour des ajouts de 3% en B_2O_3 . Ce ci démontre que la proportion en CT dans ces comprimés est plus importante que la proportion nécessaire à la formation de la phase non identifiée. Par ailleurs l'intensité des raies correspondant aux solutions solides BT reste, dans ce cas, assez importante même pour des additions de 3% en B_2O_3 . Ce résultat confirme que la formation de la phase non identifiée a principalement lieu suite à la réaction entre CT et B_2O_3 . Signalons, enfin, que B_2O_3 favorise la formation de la phase non identifiée à des température de frittages comprises entre 1200 et

1250°C alors qu'il favorise sa dissolution entre 1300 et 1350°C. Remarquons, enfin que dans le cas des comprimés contenant 1% en B_2O_3 et frittés à 1200 et 1250°C respectivement, les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X mettent en évidence la formation de deux types de solutions solides. A des températures de frittage de 1300 et 1350°C respectivement, ce phénomène apparaît dans les comprimés sans additions.

IV-5 Analyses par Infrarouge des comprimés $(1-y)(0.3 BaTiO_3+0.7 CaTiO_3) + yB_2O_3$ frittés durant 3 heure

Sur la figure IV-31, nous avons reproduit un spectre infrarouge obtenu à partir d'une poudre BT pure non traitée. Ce spectre met en évidence un pic d'absorption aux environs de 543 cm^{-1} correspondant à l'étirement symétrique de la liaison $Ti-O_{II}$ [68]

Deux pics correspondant aux étirements symétrique et antisymétrique de la liaison Ba-O sont observée respectivement à 860 et 1388 cm^{-1} respectivement [69]. Néanmoins, le fait manifeste qui ressort de ce spectre est l'existence dans la poudre initiale BT utilisée de la phase $BaCO_3$.

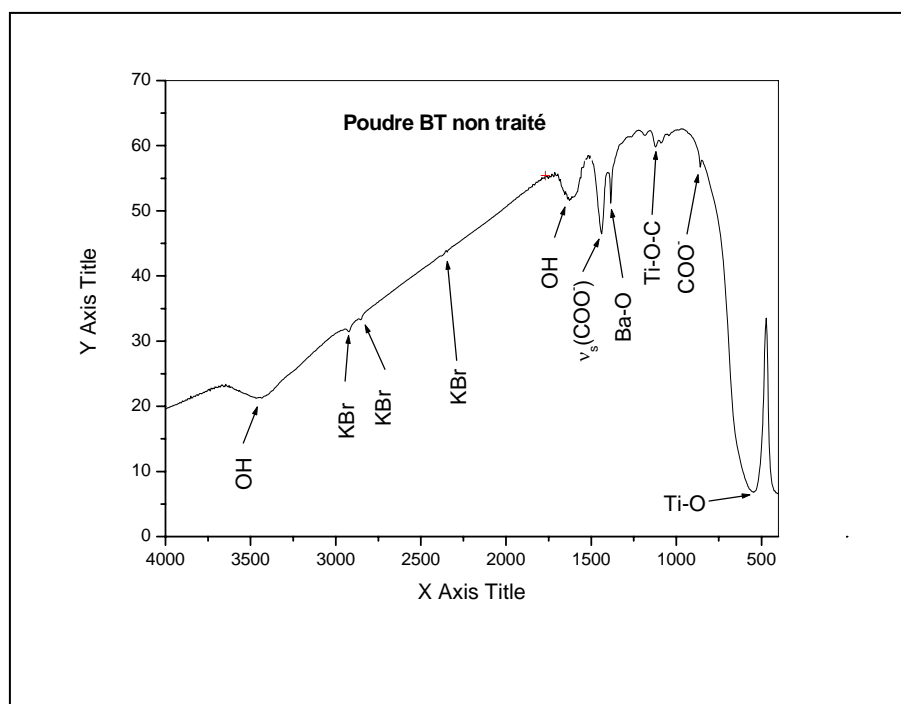


Figure IV-31: Spectre Infrarouge réalisé sur la poudre BT pure utilisée dans les différents comprimés.

Cette phase est mise en évidence par l'apparition de plusieurs bandes d'absorption notamment celle correspondant à l'étirement symétrique de la liaison C-O à 1440 cm^{-1} ainsi que

l'étirement symétrique de la liaison Ti-O-C à 1120 cm^{-1} [68], de même que les raies d'absorption à 860 et 1080 [69]. On remarque finalement la présence sur ce spectre de raies d'absorption correspondant à des liaisons OH à 1619 et 3419 cm^{-1} respectivement, de même que des raies d'absorption à **1020**, **2373** et **2930** qui sont introduites par le KBr utilisé dans la préparation des pastilles destinées à l'analyse par infrarouge [70]

Sur la figure IV-32, nous avons reproduit un spectre infrarouge obtenu à partir de la poudre CT préparée par calcination. Ce spectre ressemble assez au spectre obtenu à partir de la poudre BT. Il confirme, néanmoins, la formation de la phase CaTiO_3 et ce par la présence des bandes d'absorption aux environs de 442 cm^{-1} (correspondant à l'étirement de la liaison Ca-O-Ti) et celle à 567 cm^{-1} correspondant à l'étirement symétrique de la liaison Ti-O_{II} . On peut remarquer que cette liaison est plus énergétique que celle correspondante dans BT du fait de la taille plus petite du cation Ca^{++} qui réduit la longueur de la liaison. Ce spectre met, cependant, en évidence une proportion résiduelle de CaCO_3 par la présence des bandes d'absorption correspondant à la liaison Ti-O-C aux environs de 1120 cm^{-1} et aux bandes d'absorption aux environs de 1420 et 1460 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O.

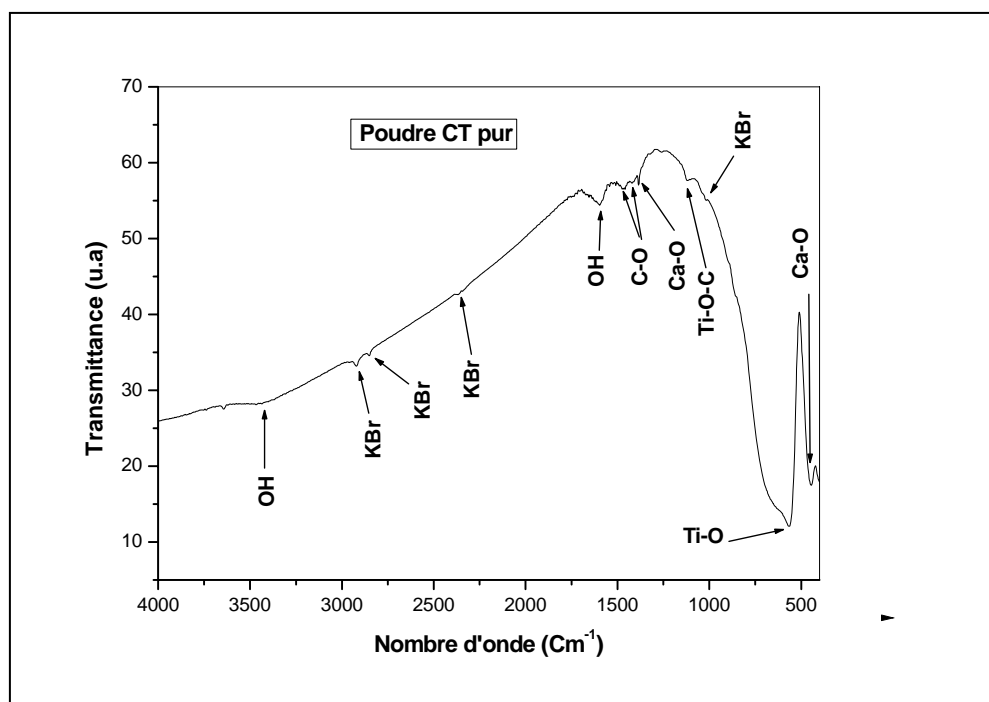


Figure IV-32: Spectre Infrarouge réalisé sur la poudre CT pure utilisée dans les différents comprimés.

Le spectre infrarouge reproduit sur la figure IV-33 correspond à un comprimé $0.7\text{BT}+0.3\text{CT}$ fritté à 1250°C durant 3h. Le spectre met en évidence les bandes d'absorption observées dans

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

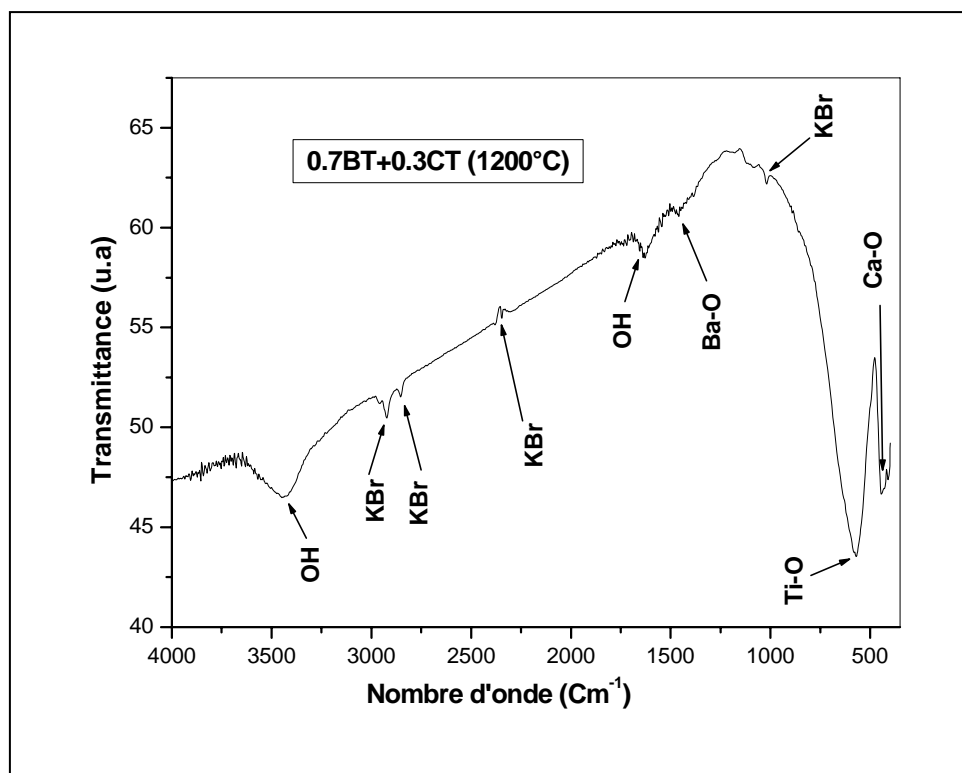


Figure IV-33: Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT fritté à 1200°C (03 h).

Le fait caractéristique que l'on peut remarquer sur le spectre IR correspondant à un comprimé 0.7 BT+0.3CT+0.01B₂O₃ fritté à 1250°C (Fig. IV-34) est l'absence totale de toute bande d'absorption correspondant aux liaisons B-O ce qui traduit une bonne réactivité entre ce

composé et les composés BT et CT. Nous remarquons, également, sur ce diagramme un déplacement manifeste du pic d'absorption correspondant à la liaison Ti-O vers les faibles énergies (550 cm^{-1} au lieu de 570 cm^{-1} dans le comprimé 0.7 BT+0.3CT). Ce phénomène est lié à la composition chimique des solutions solides BT formées dans ces comprimés, moins riche en Ca^{2+} , donc de plus grand paramètre de maille et donc de liaison Ti-O relativement plus longue et moins énergétique. Ce fait confirme, donc, qu'une grande partie du CaTiO_3 réagit avec B_2O_3 pour former la phase non identifiée, mais dont aucune bande d'absorption n'a été observée sur ces diagrammes.

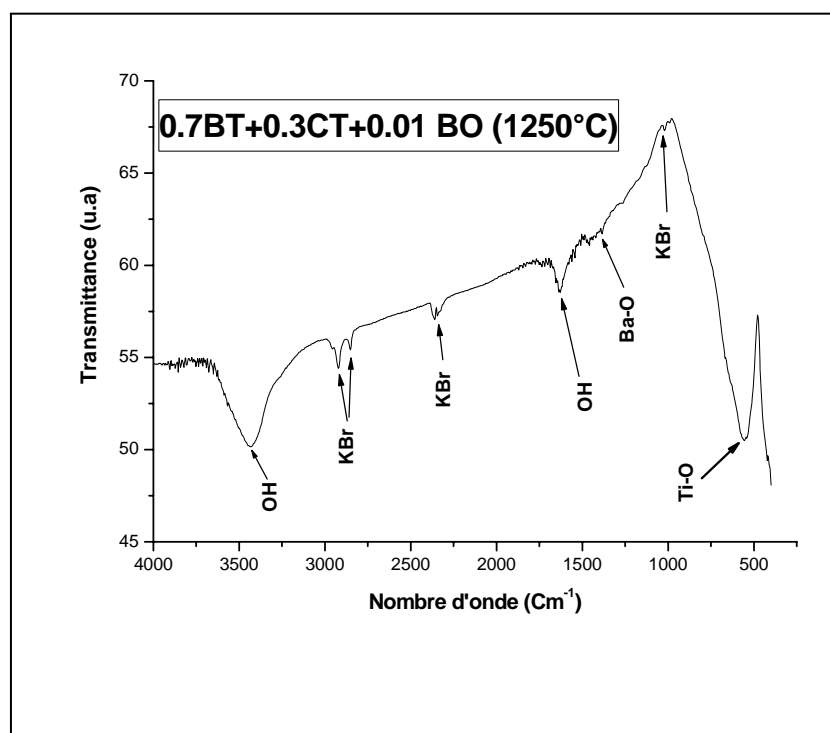


Figure IV-34: Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT + 0.01 B_2O_3 fritté à 1200°C (03 h).

Le spectre infra rouge correspondant à un comprimé 0.3 BT+0.7CT+0.03 B_2O_3 fritté à 1200°C , (**Fig. IV-35**) présente la même allure que ceux enregistrés à partir des autres comprimés. On remarque, toutefois, que la bande d'absorption correspondant à la liaison Ca-O se trouve aux environs de 438 Cm^{-1} , donc à une énergie relativement plus faible que dans le cas de la poudre CT pure. Ce phénomène peut être lié au passage en solution du cation Ba^{2+} (dans le réseau CT) dont le rayon ionique est plus grand que celui correspondant au Ca^{2+} ce qui a pour conséquence d'augmenter le paramètre de maille des solutions solides CT et par conséquent la longueur de la liaison Ca-O et de la rendre moins énergétique.

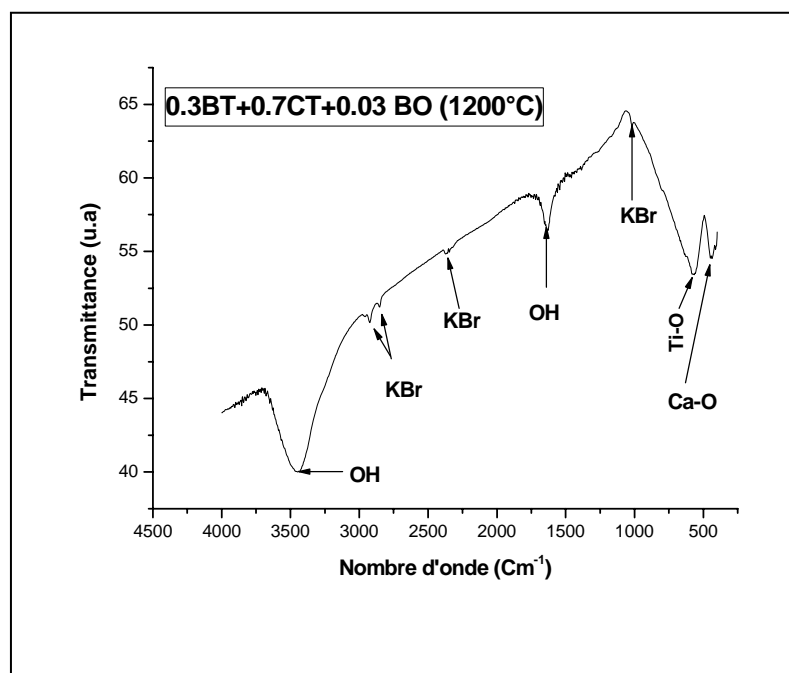


Figure IV-35: Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé 0.7 BT+0.3 CT + 0.01 B₂O₃ fritté à 1200°C (03 h).

IV-6 Etude des propriétés diélectriques des comprimés 0.7BT+0.3CT+y % B₂O₃:

➤ IV-6-1 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3CT+y % B₂O₃ frittés à 1200°C

Sur la figure (IV-36), nous avons reporté les courbes montrant l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température dans différents comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ frittés à 1200°C durant 03 heures. Les résultats obtenus à partir du comprimé BT+0.3CT montre que la permittivité relative mesurées dans ce comprimé (~350) est relativement faible par rapport aux valeurs généralement obtenues dans le cas des comprimés en BT purs. De plus, on remarque que l'évolution de la permittivité en fonction de la température reste modérée; ainsi, la différence entre le maximum et le minimum de la permittivité ne dépasse guère 11%. Ce résultat est tout à fait attendu puisque nous avons vu dans l'étude réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X que les solutions solides formées dans ce comprimés sont majoritairement de type cubiques donc paraélectriques.

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

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

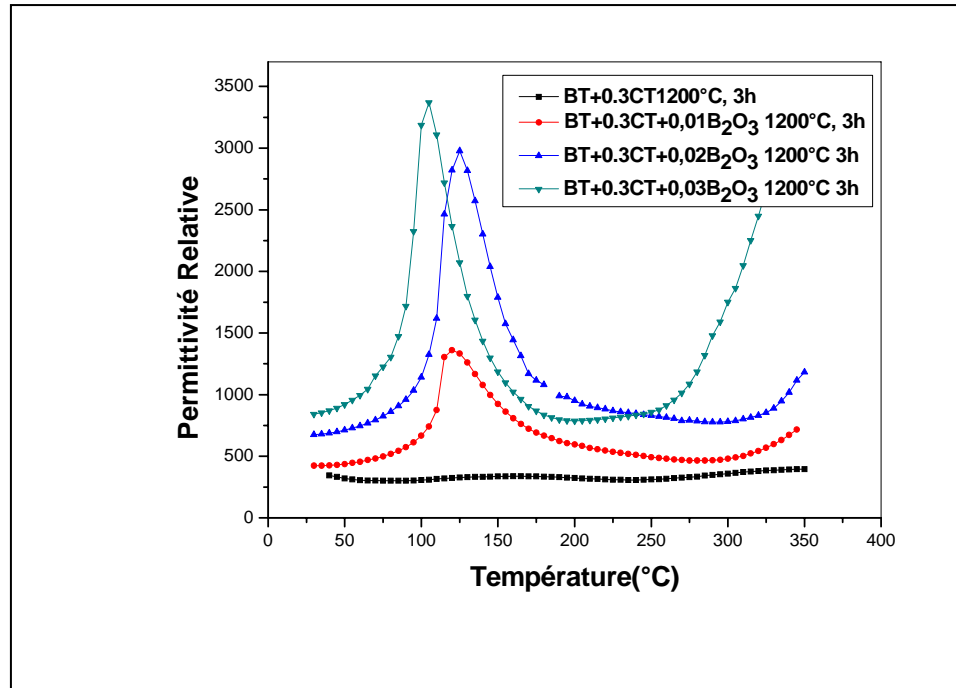


Figure IV-36 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés $0.7 BT+0.3 CT +y \% B_2O_3$ fritté à $1200^\circ C$ durant 3h.

- Les courbes $\epsilon_r(T)$ correspondant aux comprimés avec addition montrent toutes un comportement ferroélectrique caractérisé par la présence du pic relatif à la transformation Ferro \rightarrow paraélectrique. On remarque, par ailleurs que le maximum de la permittivité est une fonction croissante de la teneur en addition. Cette évolution est liée, d'une part, à la formation dans ces comprimés de solution solide BT du type tétraogonales et d'autre part, à l'effet des additions en B_2O_3 sur la densification des frittés.

- Nous remarquons un décalage manifeste du point de curie vers les basses température ($\sim 105^\circ C$) dans le cas du comprimés contenant 3 % en B_2O_3 . Ce décalage ne va pas dans le sens des conclusions aux quelles nous sommes arrivées au terme de l'analyse par diffraction des rayons X qui a montré que les solutions solides BT sont d'autant moins riche

en Ca^{2+} que le mélange initial de poudre est chargé B_2O_3 . Cependant, on peut enlever ce paradoxe en supposant un effet de compression de la phase non identifiée sur les solutions solides BT qui rend précoce la transformation Ferro \rightarrow paraélectrique.

Les courbes des pertes diélectriques relatives à ces comprimés montrent (Fig.IV-37) que l'angle de perte mesuré à température ambiante diminue en fonction des ajouts en B_2O_3 . Sa valeur passe, ainsi, de **0.236** dans le comprimé sans addition à **0.032** dans les comprimés contenant 3% en B_2O_3 . Cette diminution relativement importante de l'angle de perte peut être expliquée de la façon suivante : dans le cas des comprimés sans additions, une certaine proportion des cation Ca^{++} occupe la place du titane (site B), mais la différence entre les charges des deux ions induit la création de lacunes d'oxygène qui font augmenter la conductivité et par conséquent le courant de perte. Dans le cas des comprimés avec additions, le calcium réagit avec B_2O_3 , par conséquent le taux de cation Ca^{++} dans les sites B diminue, il s'ensuit également une diminution des lacune d'oxygène et donc une diminution de la conductivité.

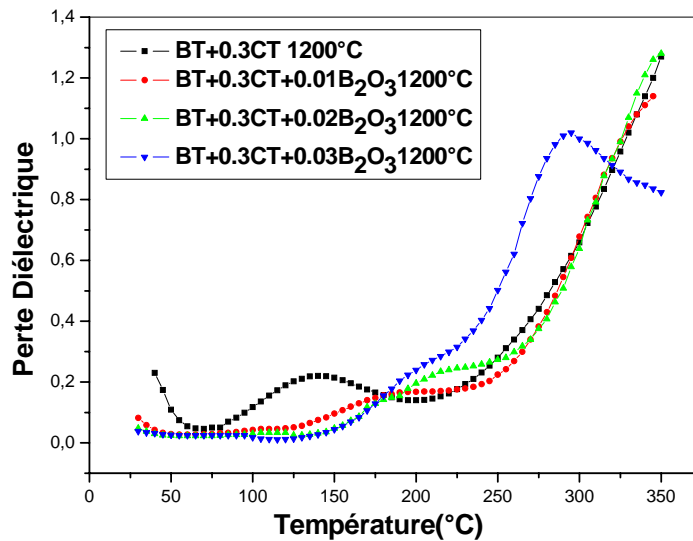


Figure IV-37 : Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B_2O_3 fritté à 1200°C durant 3h.

Par ailleurs, l'évolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température montre la présence d'un maximum de perte aux environs de 134°C dans le comprimé sans addition. Ce pic, bien qu'il soit de plus faible intensité apparaît, également, dans les autres comprimés mais à des températures un peu plus hautes. Enfin, nous remarquons sur toutes les courbes une

augmentation très importante des pertes après ce pic sauf dans le cas du comprimé contenant 3% en B_2O_3 où $\tan\delta$ décroît à partir de $295^\circ C$. Cette croissance des pertes, qui est généralement observée, dans les céramiques à base de BT est principalement liée à l'augmentation de la mobilité des défauts et en particulier les lacunes d'oxygène.

➤ IV-6-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B2O3 frittés à $1250^\circ C$

Les courbes donnant la permittivité relative en fonction de la température dans les différents comprimés frittés à $1250^\circ C$ durant 3 heures sont représentées sur la figure (IV-38). Ces courbes montrent globalement la même évolution de la permittivité relative des comprimés que celle observée dans le cas des comprimés frittés à $1200^\circ C$, aussi bien en fonction de la température qu'en fonction des additions en B_2O_3 . On remarque, cependant, que la permittivité à température ambiante de ces comprimés évolue en fonction des ajouts dans le même sens que la densité relative des comprimés. Ainsi, elle augmente pour 1% en B_2O_3 , ensuite, elle diminue pour 2 et 3% en B_2O_3 respectivement. Cette évolution met clairement en évidence l'effet important de la porosité résiduelle sur les valeurs de la permittivité relative.

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

Les courbes des pertes diélectriques correspondant à ces comprimés (Fig. IV-39) montrent également une évolution assez similaire à celle observée dans les comprimés frittés à $1200^\circ C$, bien que les valeurs de l'angle de perte mesurées à températures ambiante soient différentes. Dans le cas du comprimé sans addition la valeur de l'angle de perte obtenue (0.097) est inférieure à celle mesurée à partir du comprimé fritté à $1200^\circ C$ (0.236).

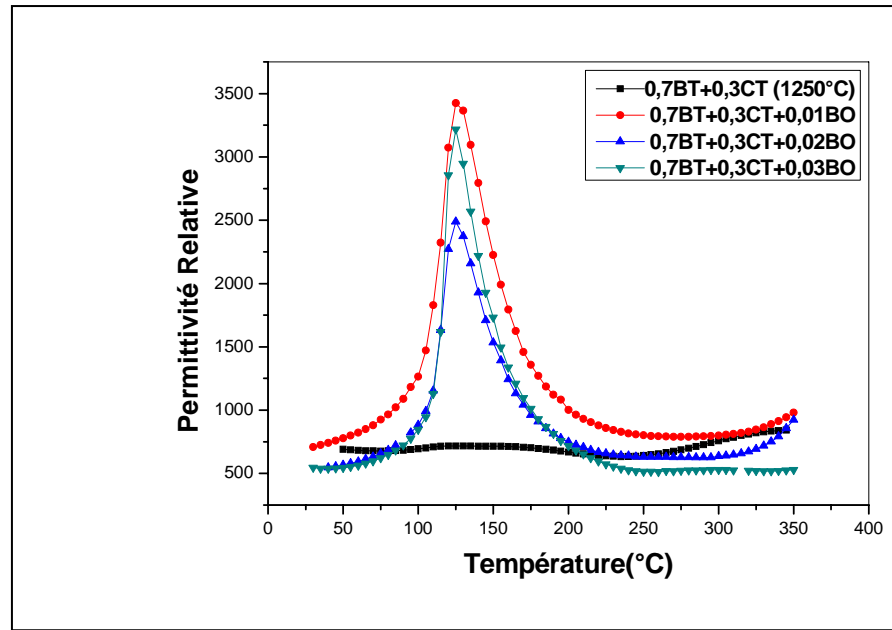


Figure IV-38 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ fritté à 1250°C durant 3h.

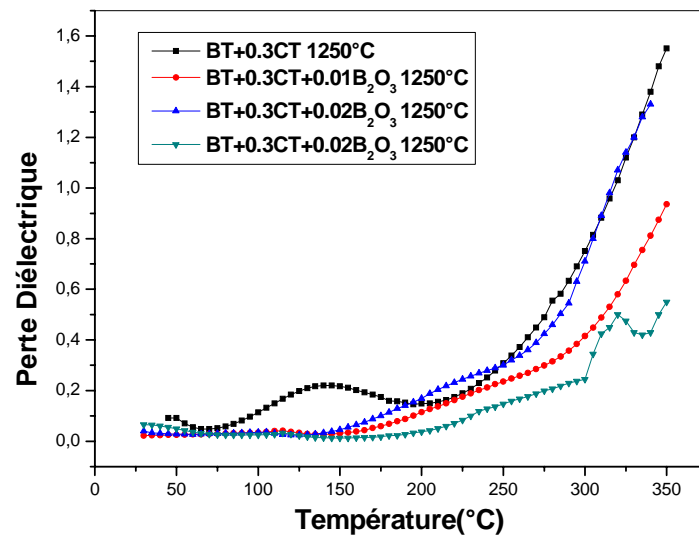


Figure IV-39 : Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ fritté à 1250°C durant 3h.

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

➤ IV-6-3 Propriétés diélectriques des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ frittés à 1300 et à 1350°C respectivement.

Les figures (IV-40 et IV-41) représentent l'évolution de la permittivité en fonction de la température dans les comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ frittés à 1300 et 1350°C respectivement. Les résultats obtenus dans ce cas mettent en évidence un déplacement assez net du point de curie vers les basses températures dans le cas des comprimés sans addition (le maximum de la permittivité se trouve à 84°C dans le comprimé BT+0.3CT fritté à 1300°C et 76°C dans le comprimé fritté à 1350°C). Ces résultats confirment ceux obtenus par Park [74] et Yun [75] qui avaient mis en évidence une grande influence du cation Ca⁺⁺ sur le point de curie. Ce dernier auteur avait trouvé un shift du point de curie vers les basses températures d'environ 20°C/ mol. %. De son côté Lee [76] a trouvé un déplacement de 12.5°C par mol.%. Dans notre cas le déplacement du point de curie vers les basses températures est d'environ 36°C pour 0.3 moles ajoutés dans le mélange initiale.

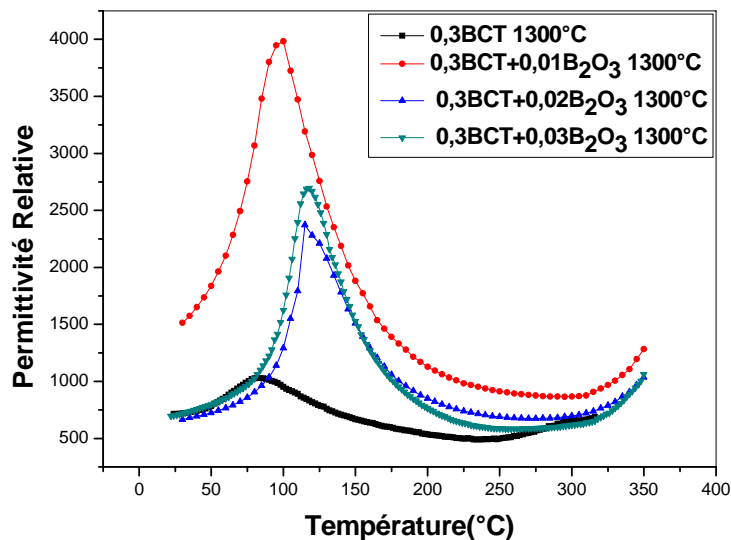


Figure IV-40 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ fritté à 1300°C durant 3h.

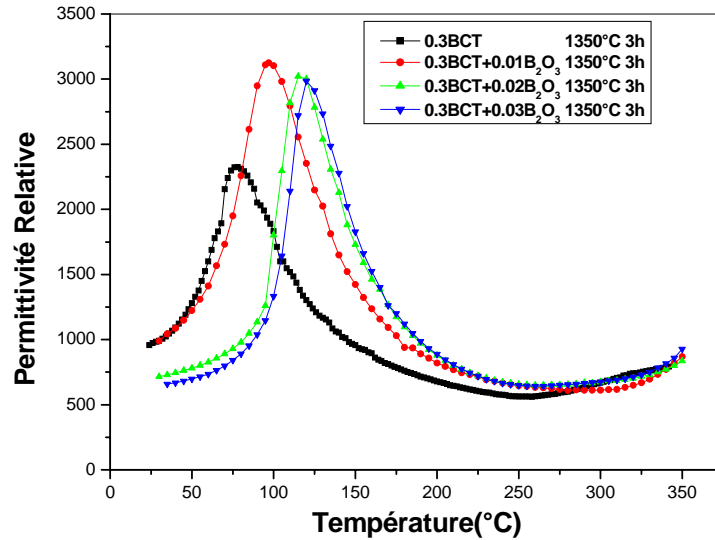
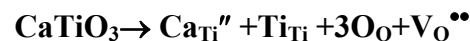


Figure IV-41 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.7 BT+0.3 CT +y % B₂O₃ fritté à 1350°C durant 3h.

Le fait que le déplacement du point de curie soit moins important dans notre cas est certainement lié au fait que le pourcentage effectif de Ca²⁺ dans les solutions solides BT formées est inférieur aux 30 % initialement ajoutés. L'origine de l'influence du cation Ca⁺⁺ sur le point de curie est très contre versée; certaines auteurs l'attribue aux contraintes induites par la substitution de Ti⁴⁺ par Ca⁺⁺ dans les sites B [77 et 78], ce qui induit une expansion des octaèdres d'oxygène en regard de la taille de Ca⁺⁺ (1.06 Å) beaucoup plus grande que celle de Ti⁴⁺ (0.605 Å) [77]. D'autres l'attribuent au rôle joué par les lacunes d'oxygène [78] dont l'apparition est concomitante à cette substitution selon l'équation de Kröger –Vinck :



Les courbes relatives aux comprimés contenant des additions en B₂O₃ montrent une augmentation très sensible de la permittivité relative dans le cas des comprimés contenant 1% molaire en B₂O₃, au delà de cette valeur le maximum de la permittivité décroît. On peut remarquer, également, un décalage du point de curie vers les hautes températures. Ces résultats confirment que les solutions solides BT formées sont de moins en moins riches en soluté Ca⁺⁺ lorsque la proportion initialement ajoutée en B₂O₃ augmente. Le maximum de la permittivité obtenu dans le cas du comprimé contenant 0.01 peut être lié au fait que les solutions solides formées dans ce comprimé contiennent un pourcentage en Ca⁺⁺ proche de la limite de solubilité de CT dans BT (qui est environ de 23% mol.). Cette anomalie de la permittivité a été observé par plusieurs auteurs notamment par Wang [79] et par Jia [80] dans son étude sur les couches minces Ba_{1-x}Ca_xTiO₃. Remarquons, enfin, que l'évolution du

maximum de la permittivité dans les comprimés frittés à 1300 et 1350°C a lieu également dans le sens de l'évolution de la densité relative des comprimés ce qui n'exclue nullement l'effet de la porosité résiduelle sur les propriétés diélectriques de ces frittés.

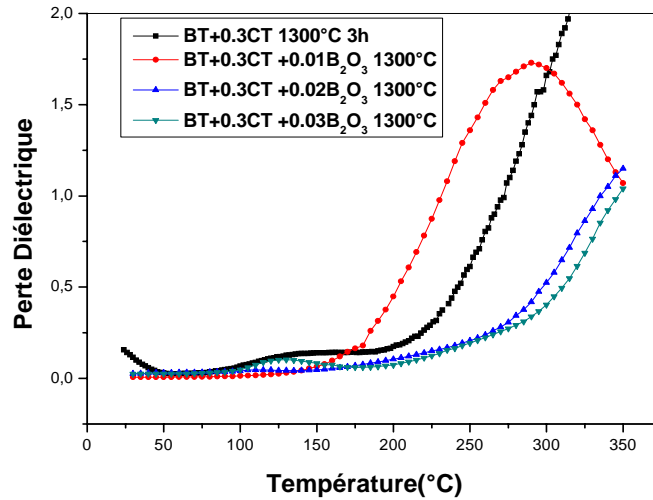


Figure IV-42 : Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés $0.7 \text{ BT} + 0.3 \text{ CT} + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$ fritté à 1300°C durant 3h.

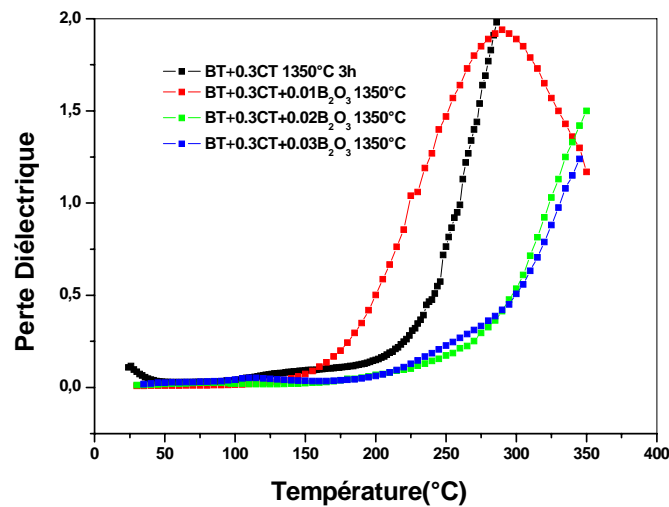


Figure IV-43: Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés $0.7 \text{ BT} + 0.3 \text{ CT} + y \% \text{ B}_2\text{O}_3$ fritté à 1350°C durant 3h.

Les courbes des pertes diélectriques correspondant aux deux séries d'échantillonnage sont représentées sur les figures IV-42 et IV-43 respectivement. Ces courbes révèlent également la même évolution globale de l'angle de perte aussi bien en fonction de la

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

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

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

B_2O_3 :

➤ IV-7-1 Propriétés diélectriques des comprimés $0.3 BT+0.7 CT +y\%$ B_2O_3 frittés à $1200^\circ C$ et $1250^\circ C$

Les valeurs de la permittivité relative mesurées à partir des comprimés $0.3BT+0.7CT +y\%$ B_2O_3 frittés à 1200 et $1250^\circ C$ respectivement sont reportées sur les figures **IV-44** et **IV-45**. Ces différentes courbes mettent en évidence les faits suivants:

-La permittivité relative à température ambiante varie entre **100** et **200**. Elle augmente en fonction des ajouts en B_2O_3 dans les échantillons frittés à $1200^\circ C$. Dans le cas des comprimés frittés à $1250^\circ C$, la valeur maximale de la permittivité est obtenue dans le comprimé contenant 1% en B_2O_3 . Il faut remarquer que ces valeurs sont inférieures aux valeurs nominales calculées par une moyenne pondérale des permittivités respectives des phases BT et CT. Ce résultat démontre, encore une fois, l'effet de la porosité résiduelle sur la permittivité relative des frittés. Notons, cependant, que la permittivité du comprimé contenant 3% en B_2O_3 est relativement plus

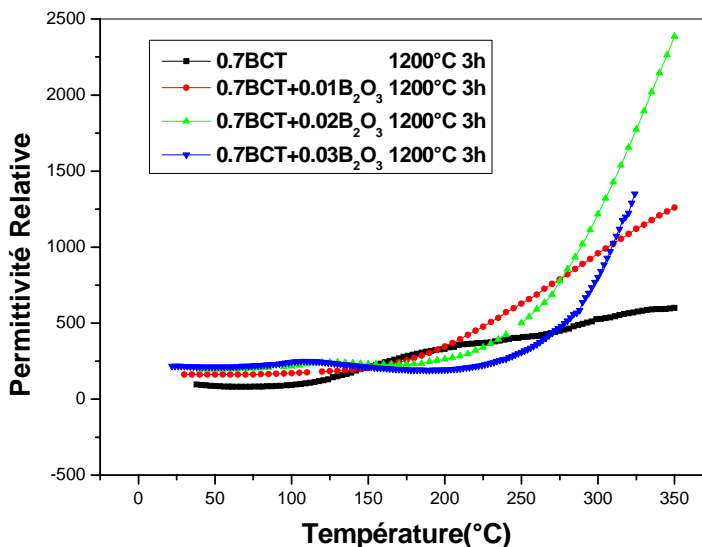


Figure IV-44 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT + y % B₂O₃ fritté à 1200°C durant 3h.

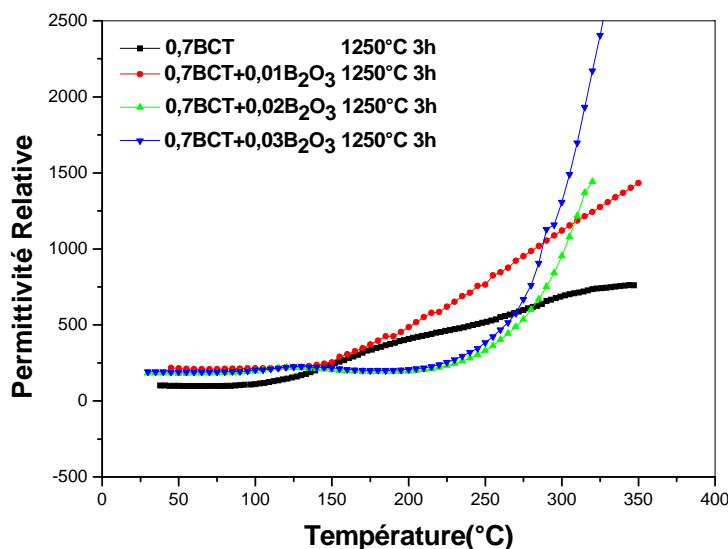


Figure IV-45 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT + y % B₂O₃ fritté à 1250°C durant 3h.

grande que celle des autres comprimés, bien que sa densité soit plus faible, en raison probablement de l'augmentation de la proportion des solutions solides BT en fonction des ajouts en B₂O₃ comme l'ont montré les analyses à l'aide de la diffraction des rayons X. Un agrandissement de la partie des courbes enregistrée entre la température ambiante et 200°C

(Figs. IV-46 et IV-47) montre, effectivement, la présence d'un pic correspondant au point de curie dans les comprimés contenant 2 et 3 % B_2O_3 .

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

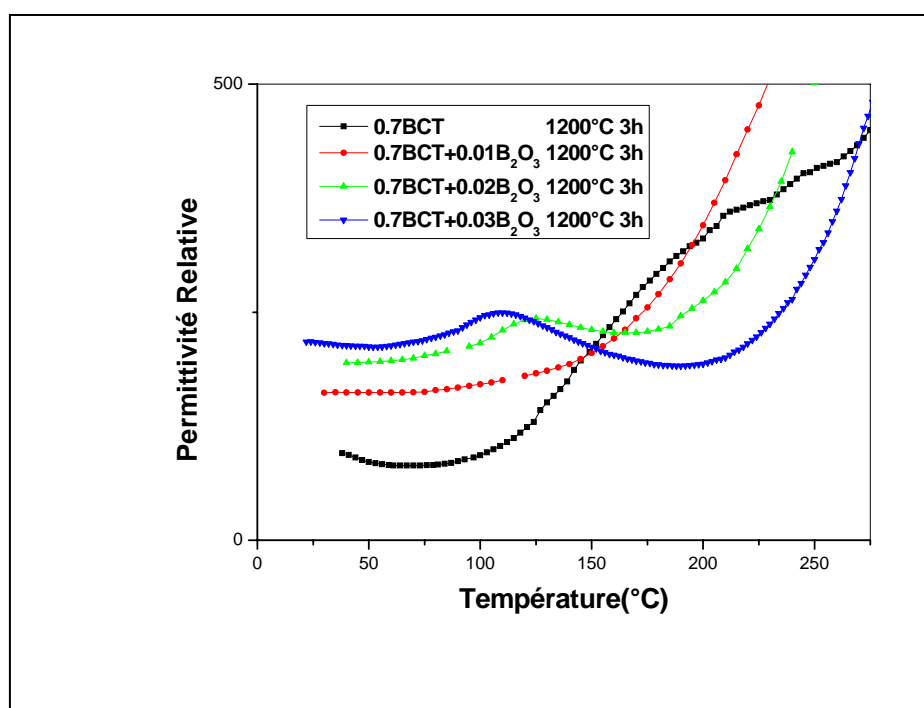


Figure IV-46 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés $0.3 BT+0.7 CT + y \% B_2O_3$ fritté à 1200°C durant 3h.

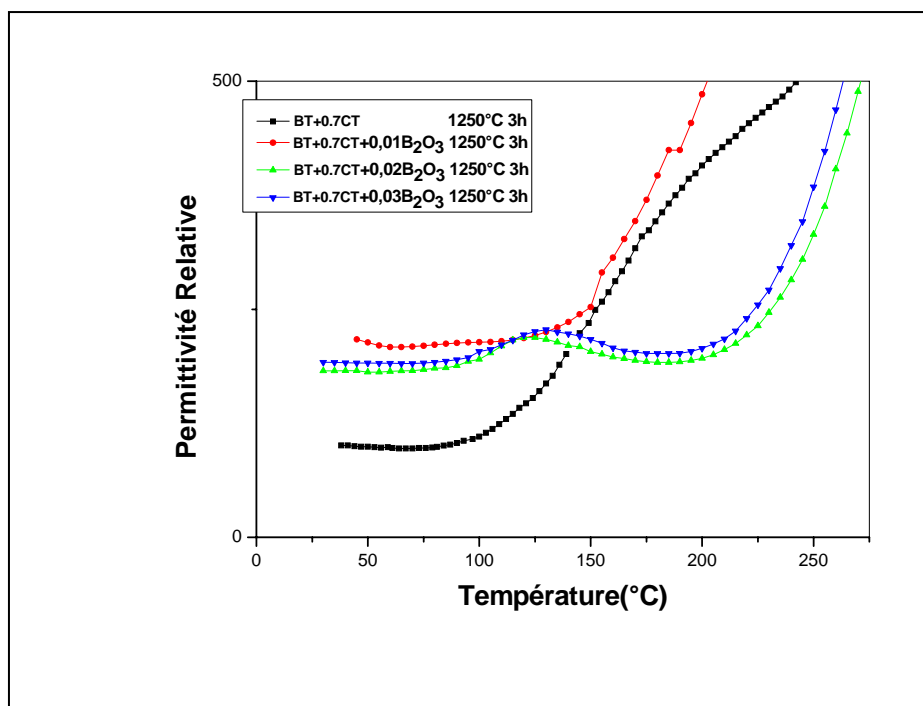


Figure IV-47 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT + y % B₂O₃ fritté à 1250°C durant 3h.

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

Les courbes représentant la variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans différents comprimés frittés à 1200 et 1250°C sont reportées sur les figures (IV-48 et IV-49) respectivement. Les courbes correspondant aux comprimés frittés à 1200°C montrent que l'angle de perte mesuré à température ambiante à partir du comprimé sans addition est beaucoup plus important (**0.313**) que celui mesuré dans le comprimé BT+0.3 CT et fritté à 1200°C (**0.232**). A l'opposé l'angle de perte mesuré à température ambiante dans les comprimés contenant des additions est pratiquement ou légèrement inférieure à celui mesuré dans les comprimés BT+0.3CT + y% B₂O₃ frittés à 1200°C (**0.018**).

Ce qui caractérise l'angle de perte dans ces comprimés est, cependant, la présence d'un pic correspondant à un maximum de perte plus manifeste que celui observé dans le cas des comprimés **0.7 BT+0.3CT+ y% B₂O₃**. Ce pic se trouve aux environs de 134°C dans le cas du comprimé sans addition et fritté à 1200°C. Dans le cas des autres comprimés, le pic se déplace vers les hautes températures en fonction des additions en B₂O₃ et son amplitude devient plus

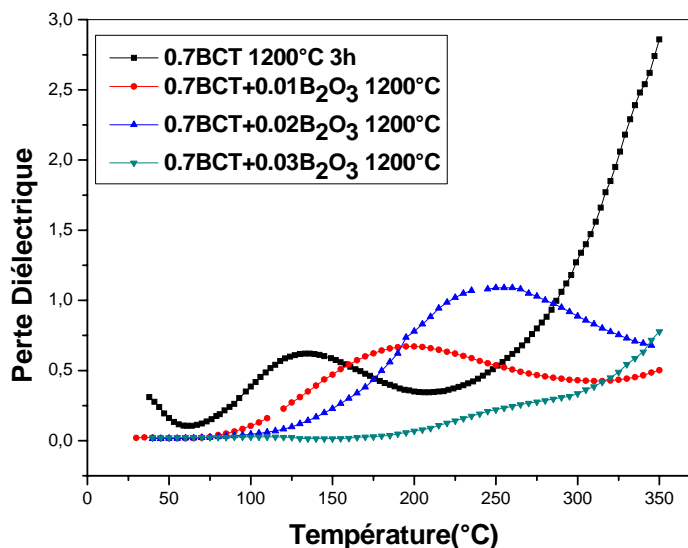


Figure IV-48: Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ fritté à 1200°C durant 3h.

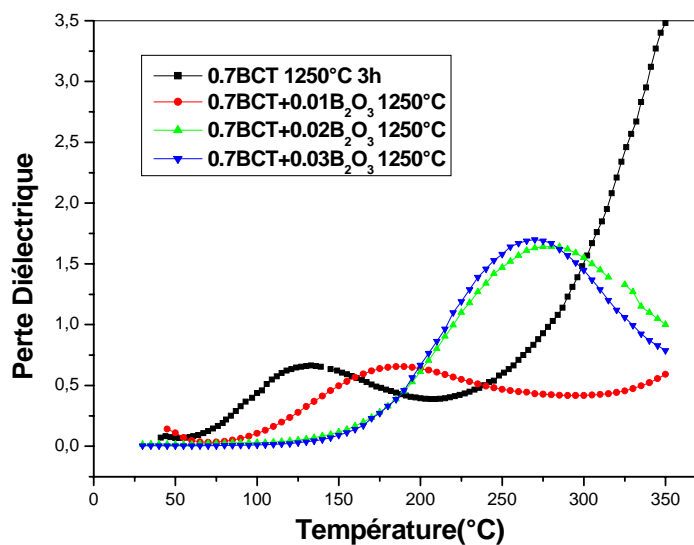


Figure IV-49: Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ fritté à 1250°C durant 3h.

importante. On remarque, toutefois, que dans tous les comprimés, l'angle de perte augmente de façon très sensible, après ce pic, en fonction de la température. La température correspondant au seuil de cette augmentation semble être fonction des ajouts en B₂O₃.

➤ IV-7-2 Propriétés diélectriques des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ frittés à 1300°C et 1350°C

Les mesures de la permittivité relative effectuées sur les comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ frittés à 1300°C et 1350°C respectivement (Figs. IV-50 et IV-51) mettent en évidence la même évolution de la permittivité en fonction de la température que celles observée dans le cas des comprimés frittés à plus basses température.

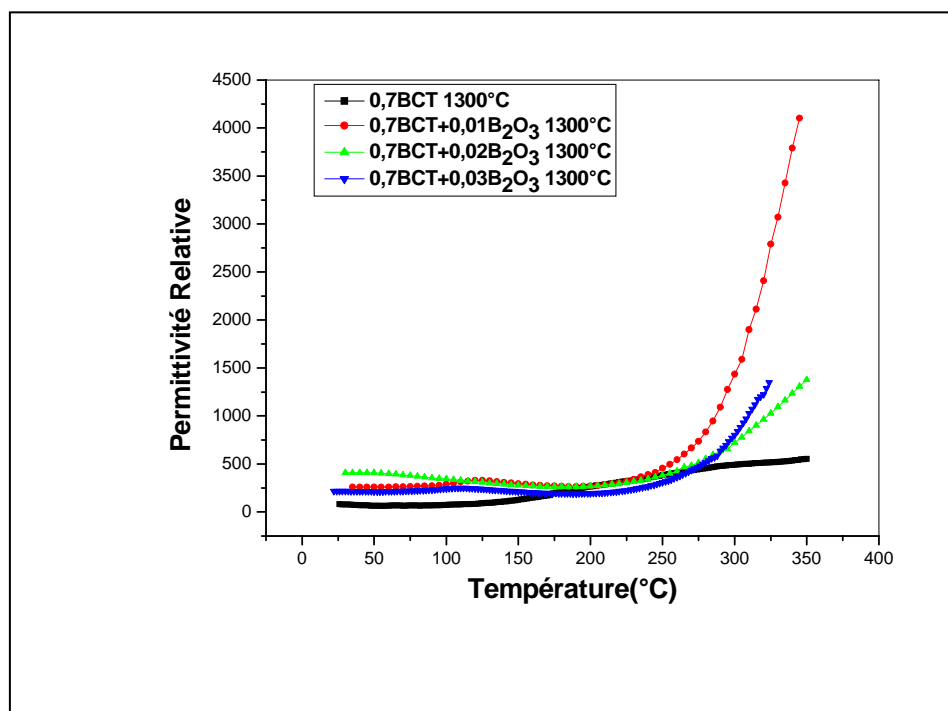


Figure IV-50 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ fritté à 1300°C durant 3h.

On remarque, toutefois que les valeurs de la permittivité à température ambiante sont légèrement plus grandes notamment dans le cas du comprimé 0.3 BT+0.7 CT +2 % B₂O₃ frittés à 1300°C. Par ailleurs, les courbes obtenues montrent la même stabilité de la permittivité mais qui s'étend à des températures légèrement plus élevées. Néanmoins, on peut remarquer, sur les courbes correspondant aux comprimés avec additions, un pic de la permittivité aux voisinages de la température de curie mais de très faible amplitude. Ce pic peut traduire soit une transition du type ferro → para dans les solutions solides BT tétraogonales formées dans ces comprimés et dont la proportions est très faibles, soit un pic correspondant à une transition de phase diffuse (DPT). D'autre part, on remarque que la permittivité relative augmente de façon modérée en fonction de la température dans les

comprimés sans additions notamment celui fritté à 1300°C. Dans le cas des comprimés contenant des additions en B_2O_3 , la variation de la permittivité en fonction de la température reste très stable puisqu'elle ne dépasse guère 20 % de sa valeur mesurée à température ambiante jusqu'à une température seuil d'environ 2500C. Au-delà de la température seuil, la permittivité relative de ces comprimés augmente de façon très sensible.

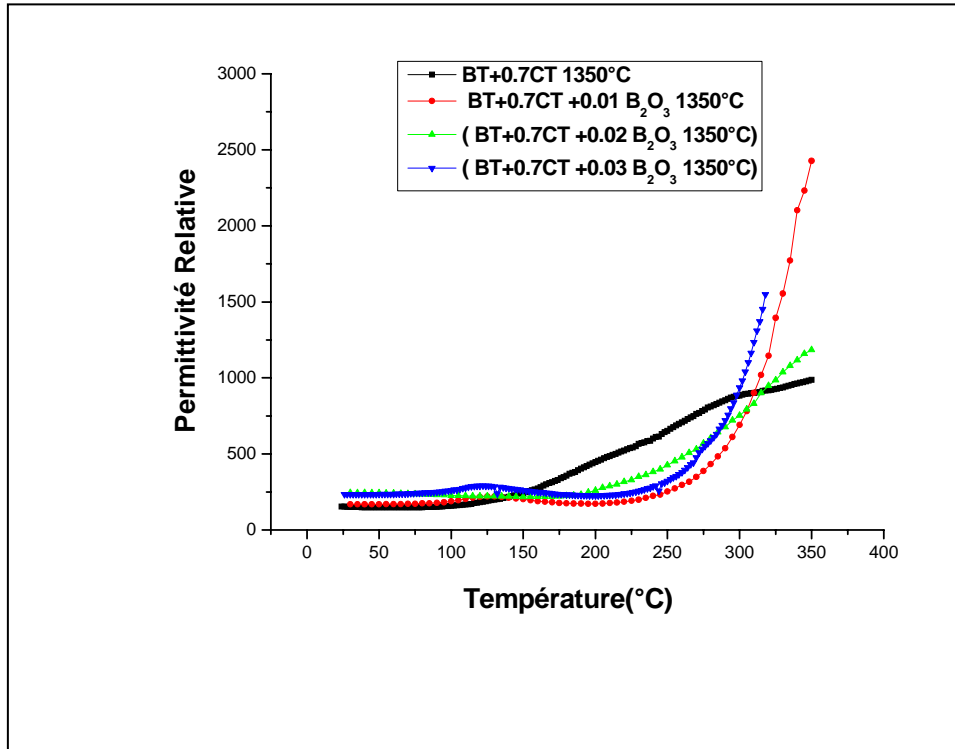


Figure IV-51 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B_2O_3 fritté à 1350°C durant 3h.

L'évolution, en fonction de la température, de l'angle de perte dans les comprimés frittés à 1300 et 1350°C respectivement (Figs. IV-52 et IV-53) est également assez proche de celle observée dans les comprimés frittés à 1200 et 1250°C. On remarque, en effet, que les angles des pertes diélectriques mesurés à température ambiante dans les comprimés contenant des additions B_2O_3 ont pratiquement la même valeur qui de l'ordre de **0.017** (dans les comprimés frittés à

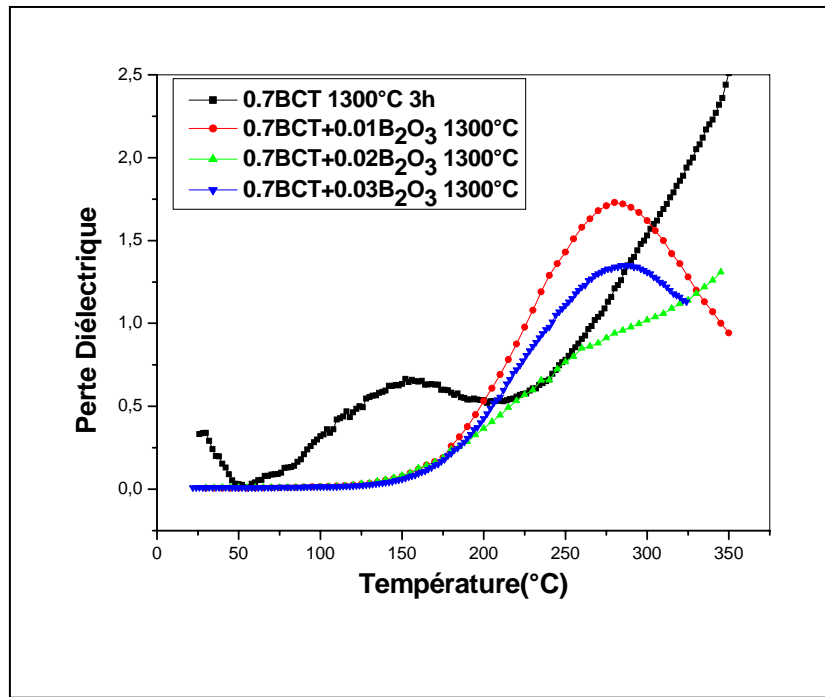


Figure IV-52: Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ fritté à 1300°C durant 3h.

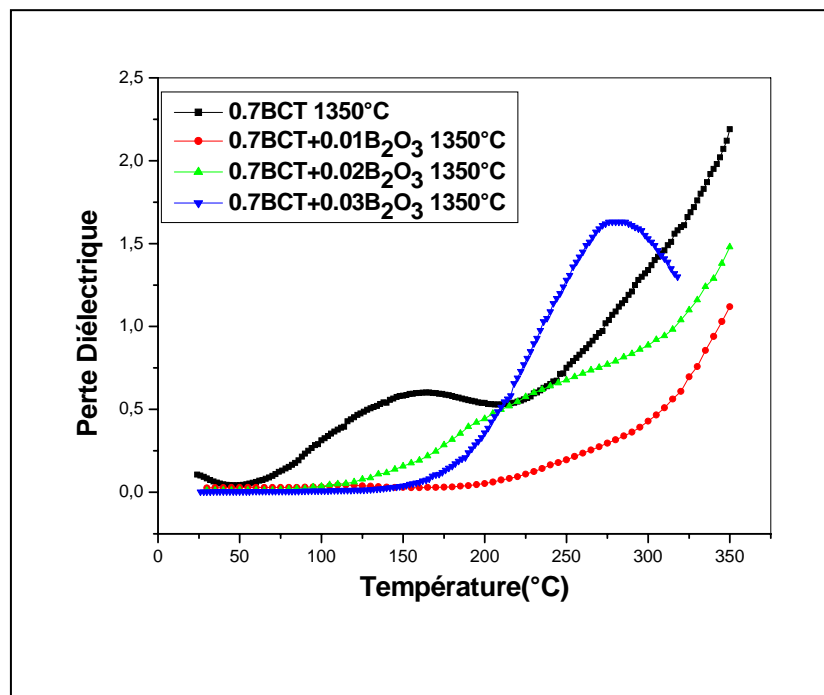


Figure IV-53: Variation de l'angle de perte en fonction de la température dans des comprimés 0.3 BT+0.7 CT +y % B₂O₃ fritté à 1350°C durant 3h.

1300°C) et **0.009** (dans les comprimés frittés à 1350°C). De même que dans le cas des comprimés frittés à 1200 et à 1250°C, l'angle de perte mesuré à température ambiante dans les comprimés sans additions est relativement important (**0.314** dans le comprimé fritté à 1300°C et **0.114** dans le comprimés frittés à 1350°C). Remarquons, enfin que les courbes correspondant à l'évolution de l'angle de perte en fonction de la température mettent également en évidence un pic de perte dans les comprimés frittés à 1300°C. Dans le cas des comprimés frittés à 1350°C, ce pic n'apparaît que dans l'échantillon sans addition et l'échantillon contenant 3% B₂O₃. Nous pouvons donc conclure que ce pic n'est pas proprement lié à la composition chimique des comprimés. Signalons que ce phénomène a été observé par différents auteurs, notamment par Abdelkafi et al.[84] dans les BaTi_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_xO₃ et pratiquement dans le même domaine de températures. Ces auteurs n'en fait, cependant, aucune aucune référence à ce phénomène dans leur article.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail nous ont permis d'approcher les propriétés structurales et diélectriques des céramiques du type $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ préparées par frittage de mélanges des poudres BaTiO_3 et CaTiO_3 ainsi que les effets d'une addition en anhydride de bore (B_2O_3) sur ces propriétés.

Les résultats obtenus ont montré que la densité des frittés est beaucoup plus affectée par la composition chimique des mélanges initiaux que par les conditions de frittage, même si on note une amélioration de la densité en fonction de la température de frittage. Ainsi, on remarque une forte augmentation de la densité relative des comprimés contenant 1% B_2O_3 pour toutes les températures de frittage considérées. Dans le cas des comprimés contenant 70 % BT, la densité relative diminue pour des teneurs $>$ à 1% en B_2O_3 , alors que dans le cas des comprimés contenant 30 % BT l'augmentation de la densité relative se poursuit jusqu'à une teneurs de 2% en B_2O_3 pour les températures de frittage 1200 et 1250°C respectivement et atteint un maximum à partir de 1% en B_2O_3 pour les températures de frittage 1300 et 1350°C. Ce phénomène est probablement lié à la formation de phases liquides qui favorisent le frittage lorsque leur proportion n'est pas trop importante mais qui induisent une porosité secondaire et donc une diminution de la densité lorsque leur proportion devient assez importante.

Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X sur différents frittés nous ont permis de mettre en évidence des solutions solides BT et CT et surtout d'une phase non identifiée qui se forme apparemment par réaction chimique entre le B_2O_3 la phase BT et surtout la phase CT. Ce résultat est confirmé par la diminution sensible de l'intensité des raies de diffraction correspondant à la phase CT et l'augmentation, en parallèle, de l'intensité des raies correspondant à la phase non identifiée.

Les analyses faites, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Le shift des bandes d'absorption confirme, en effet, la formation de solutions solides BT et CT. Mais de l'autre côté, les spectres obtenus ne mettent en évidence aucune bande d'absorption correspondant aux liaisons B-O ce qui est peut être la conséquence d'une réaction totale entre B_2O_3 , BT et CT ou l'établissement de liaisons covalentes entre l'atome du bore et les autres atomes.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques faite sur les différents comprimés a montré que la permittivité relative des comprimés contenant 70% BT évolue en fonction de la température de façon typiquement ferroélectrique. De plus, on remarque que ϵ_r augmente avec

les additions en B_2O_3 dans le cas des comprimés frittés à $1200^\circ C$, dans le cas des autres températures de frittage le maximum de permittivité est obtenu dans les frittés contenant 1% en B_2O_3 .

Dans le cas des comprimés contenant 70% en CT, les résultats obtenus montrent que la permittivité relative dans ces comprimés est assez faible par rapport à celle obtenue dans les comprimés précédents. Les résultats obtenus montrent, en contrepartie, une grande stabilité de la permittivité relative en fonction de la température et ce jusqu'à $150^\circ C$ et même au delà. Ce résultat est assez important puisque il laisse présager d'éventuelles applications de tels matériaux dans le domaine des composants électroniques exigeant une faible influence de la température sur leurs caractéristiques électriques.

Enfin, les mesures des pertes diélectriques que nous avons effectuées sur les différents comprimés ont montré que celles-ci diminuent en fonction des additions en B_2O_3 pour toutes les températures de frittage considérées, de plus leurs valeurs restent modérées jusqu'à des températures d'autant plus hautes que le comprimé est chargé en additions. Les Résultats obtenus sont, donc, nombreux et importants, ils peuvent trouver logiquement des applications directes dans la fabrication de composants électroniques n'exigeant pas de grandes valeurs de la permittivité relative mais plutôt une grande stabilité en température de leurs caractéristiques diélectriques.

REFERENCES

- [1] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7e édition, Dunod, Paris, 399-433 (1998).
- [2] M. Nemoz, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble France, (2004).
- [3] M. Bertin, J. B. Faraux et J. Renault, "milieu diélectrique et milieu aimanté" Dunod, Paris (1984).
- [4] W. D. Kingery, "introduction to ceramic ", A .Wiley, Intersciences publication. John weiley & sons, New York (1996).
- [5] R. Bounouia, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).
- [6] R. E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature, Vol 358, 136-138 (1992).
- [7] Techniques de l'ingénieur- Vol E 1, E, (1970).
- [8] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Ed. Pergamon Press, Oxford (1962).
- [9] B. Matthias and A, Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal, Physical Review, 73(11), 1378-1384 (1948).
- [10] J. M. Gay, « Physique du solide II », ESIL, 10-11 (2002-2003).
- [11] D. Belhache , Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Lyon, (1985).
- [12] A. Ayadi , Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [13] H. F. Kay, Acta Cryst, Vol 1, (1948) 229.
- [14] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky; Phys. Rev, Vol 100, 745 (1955).
- [15] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe , Piezoelectric Ceramics, London and New York, (1971).
- [16] H. D. Megaw; Proc. Roy. Soc. Vol 189, 261 (1947).
- [17] A. F. Devonshire; Phil. Mag, Vol 40, 1040 (1949).
- [18] B. T. Matthias ; Phys. Rev, Vol 75, 1771 (1949).
- [19] R. Comès , Thèse de doctorat, Université de Paris, (1969).
- [20] 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, 4053- 4060 (1997).

- [21] G. Shirane and A. Takada, *J. Phy. Soc. Jap*, 6, 11-28 (1951).
- [22] E.G. Fashenko, O.I. Prokopalo, *Sov, Phys- Cryst*, 6, 373 (1961).
- [23] R. Ranjeev, D. Phananjai, W. Schuddinck, O. Richard, P. De Meulenaere, J. Van Lamduyt and G. Van Tendeloo, *J. Solid State Chem*, 162, 20-28 (2001).
- [24] T. Fujii, A. Fujishima, T. Hirano and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett*, 62, 3204-3206 (1993).
- [25] T. Vogt and W. Schmahl, *Euro. phys. Lett*, 24, (4), 281-285 (1993).
- [26] F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial and Ph. Gillet; *Phys. Chem. Minerals*, 20, 141-146 (1993).
- [27] B.J. Kennedy, C.J. Howard and B.C. Chakoumakos, *J. Phys. Cond. Matter*, 11, 1479-1488 (1999).
- [28] S.A.T. Redfern, *J. Phys. Cond. Matter*, 8, 8267-8275 (1996).
- [29] Y. Wang and R.C. Liebermann, *Phys. Chem. Minerals*, 20, 147-158 (1993).
- [30] R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem*, 178, 2867-2872 (2005).
- [31] W.S. Kim, Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the $\text{CaTiO}_3 \text{Li}_{(1/2)}-3\text{xSm}_{(1/2)}+\text{xTiO}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2327-2329 (2000).
- [32] R. Ganesh, E. Goo, Dielectric and ordering behavior in $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 653-662 (1997).
- [33] V. M. Vukotić, T. Srećković, Z.V. Marinković, G. Branković, M. Cilense and D. Arandjelović, Mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$ mixture, *Mater. Sci. Forum*, 429-434 (2004).
- [34] 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, 178-182 (1998).
- [35] G. Branković, V. Vukotić, Z. Branković, J.A. Varela; « Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from different precursors », *J. Eur. Ceram. Soc.*, Volume 27, Issues 2-3, 729-732 (2007).

- [36] E.R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C.C. Tang; J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2677-2682 (2003).
- [37] K.D. Madal, L. Behera and K. Ismail ; J. Alloys Comp. 325, 309-314 (2003).
- [38] O. Parkash, K.D. Mandal and M.S. Sastry ;J. Alloys Comp, 228, 177-180 (1995).
- [39] D. Li, A. Subrramian; Solid State Sci.2, 507-512 (2000).
- [40] 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 » J. Alloys and Comp. 385, 298-303 (2004).
- [41] C. Lee, J. Destry and J. Brebnerc, Phy. Rev., B11, 2299 (1975).
- [42] R. Moos and K. H. Hardtl, J. Am. Ceram. Soc., 80, 2549 (1997).
- [43] R. K. Dwivedi, D. Kumar and O. Papkash, J. Mater. Sci., 36, 3641-3648 (2001).
- [44] R.C. Devries, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 38, 142 (1955).
- [45] R.C. Devries, R. Roy, Phase equilibria in the system $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, J. Am. Ceram. Soc. 38, 117-120 (1995).
- [46] R. D. Shannon, Acta Crysta., A32, 751 (1976).
- [47] D. A. Berlincourt, F. Kulesar, J. Am. Acoust. Soc. 24, 709 (1952).
- [48] M. C. Mc Quarrie, F.W. Behnke; J. Am. Ceram. Soc. 37, 539 (1954).
- [49] T. Mitsui, W. B. Westpal, Phys. Rev; 124, 1354 (1961).
- [50] 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).
- [51] 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, 985-993 (1990).
- [52] 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, 689-695 (1991).
- [53] S. Yun, X. Wang, Dielectric properties of bismuth doped ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$) TiO_3 ceramics, Mater. Lett., 60, 211-213 (2006).

- [53] X. M. Chen, T. Wang and J. Li; *Mat. Sci. Eng. B*, 113, 117-120 (2004).
- [54] Y. Li, X. Yao and L. Zhang, "Dielectric Properties and Microstructure of Magnesium-doped $Ba_{1+k}(Ti_{1-x}Ca_x)O_{3-x+k}$ ", *Ceram. Int.*, 30, 1283-1287 (2004).
- [55] Cheng .Fu. Yang, "Effect of CuO- BaO mixture content on the grains growth of $BaTiO_3$ ", *J. Mat. Sci. Elec.*, 9, 167-172 (1998).
- [56] B. I .Shiou, I. Horn Wang. "Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb doped $BaTiO_3$ ceramics" *J. Mat. Sci. Elec.*, 145-150 (1998).
- [57] K. Sahraoui , Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine (2008).
- [58] D. R. Baer, D.L. Blanchard Jr., *Appl. Surf. Sci.* 72, 295-300 (1993).
- [59] E. C. Thyrios, N. Kaklamani, N.K. Uzunoglu; *Prog. Electromagn. Res.* 48, 301-333 (2004).
- [60] R. S. Bouynton, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 1, (1966).
- [61] D.W. Richerson; "Modern Ceramics Engineering ", Ed. Marcel Dekker Inc, New York, (1992).
- [62] K. Okazaki, *Ceramic Engineering for dielectrics*, 3 Ed, Gakuen- sha, Tokyo, 20, (1983).
- [63] Robert C et al.; *J. Electroceram*, 22, 245–251 (2009).
- [64] M.R. Panigrahi and S. Panigrahi , *Physica B* 405, 2556–2559 (2010).
- [65] M.R. Panigrahi and S.Panigrahi, *Physica B* 405, 1787–1791 (2010).
- [66] S.K. Rout et al. ; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 2257–2262 (2006).
- [67] Sining Yun, Xiaoli Wang; *Materials Letters* 60, 2211–2213 (2006).
- [68] C. H. Perry, B.N. Khanna, *Phys. Rev.* 105, A 408 (1957), cité par Xueqin Jin in *J. Electroceram* 22, 285–290 (2009).
- [69] *Res.Chem. Intermed.*, Vol.26.NO.5, 499-513 (2000).
- [70] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 89, (1987) 206, cité par O. Harizanov in *Mat. Sci. and Eng. B*106, 191–195 (2004).
- [71] *Nanotechnology* 16, 1137–1143 (2005).

- [72] Materials Science and Engineering C 29, 97–107 (2009).
- [73] X. Jin, D. Sun, M. Zhang, Y. Zhu and J. Qian; J. Electroceram, 22, 285–290 (2009).
- [74] J. S. Park, T. S. Oh, Y.H. Kim; j. Kor. Ceram. Soc. 38, 689-695 (1991).
- [75] S. Yun, X. Wang; Mater. Lett. 60, 2211-213 (2006).
- [76] S. J. Lee, I. J. Park, Y. H. Han; Mat. Chem. and Phy. 121, 161–164 (2010).
- [77] R.C. Pullar et al., Journal of the European Ceramic Society 29, 419–424 (2009).
- [78] J.M. Herbert, Ceramic Dielectric and Capacitor, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985, pp. 117–120. cite par M.-S. Yoon, S.-C. Ur, Ceramics International 34, 1941–1948 (2008).
- [79] Wang X, Yamada H, Xu CN, Appl. Phys. Lett. 86:1–3 022905 (2005).
- [80] Jia et al. ; Mat. Lett. 63, 464–466 (2009).
- [81] O. Bidault et al.; Physical Review B, 49, 127, 868-873 (1994).
- [82] B. S. Kang and S. K. Choi; Solid State Commu., 121, 441-446 (2002).
- [83] M. T. Benlahrache; Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri, (2004).
- [84] Z. Abdelkafi et al., Jour. Alloys and Compounds, 427, 260-266 (2007).

Abstract

In this work we are concerned with the preparation and characterisation of BaTiO_3 - CaTiO_3 - B_2O_3 nonlinear dielectric materials.

Samples of $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3 + y \text{B}_2\text{O}_3$ type (with $x=0.3; 0.7$ and $0.01 \leq y \leq 0.03$) were elaborated by sintering at various temperatures (1200, 1250, 1300 and 1350°C respectively) during 03h. The obtained results showed an improvement in the relative density in the case of samples containing 1% B_2O_3 . At the opposite, the relative density of the sintered samples decreases for higher B_2O_3 percentage probably in relation with the apparition of liquid phase. For example, in the case of samples containing 30 % mol. in CT and sintered 1300°C, the addition of 1% mol. in B_2O_3 leads to an increasing in the relative density from 65 to 93% and from 78 to 95% in the case 1350°C sintering temperature.

On the other hand, the obtained results reveal an increase in the relative density with sintering temperature for all B_2O_3 percentage.

X-rays diffraction analyses carried out with different sintered samples showed the formation of both BT and CT solid solutions, and a non identified phase. The proportion of the former phase increases as a function of B_2O_3 addition.

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

In the case of samples containing 70% CT, measurements taken with sample sintered at different temperatures reveals a feeble variation of the relative permittivity with B_2O_3 addition. Moreover, the $\epsilon_r(T)$ don't reveal any ferro→ para transformation in this case.

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

المخلص

في هذا العمل نركز على إعداد وتوصيف المواد ، العازلة الغير خطية :

BaTiO₃-CaTiO₃-B₂O₃

العينات نوع $(1-x) BaTiO_3 + xCaTiO_3 + y B_2O_3$ حيث $(0.01 \leq y \leq 0.03$ و $0.7 < x < 0.3$)

والتي أعدت بالتلبد في درجات حرارة مختلفة (1200، 1250، 1300 و 1350 درجة مئوية)

خلال 3 ساعات.

وأظهرت النتائج تحسنا في الكثافة النسبية للعينات التي 1% من B₂O₃ . وعلى العكس فإن الكثافة النسبية للعينات تتناقص مع زيادة نسبة B₂O₃ احتمالا لظهور الطور السائل.

على سبيل المثال، في حالة العينات التي تحتوي على 30 % مول. في العينات المعالجة عند درجة

الحرارة في B₂O₃ يؤدي الى ارتفاع في الكثافة النسبية من 65 % الى 93 % و 78 % الى 95 % حالة درجة تلبد 1350 درجة مئوية.

من جهة أخرى أظهرت النتائج زيادة الكثافة النسبية مع زيادة درجة حرارة التلبد لجميع النسب. أظهرت نتائج التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية التي أجريت على عينات مختلفة بالنسبة ل CT و BT و طور غير معرف.

قياسات العازل الكهربائي على عينات تحتوي على 30 % CT أظهرت أن السماحية النسبية تزداد مع زيادة BO في حالة العينات الملبدة في 1200 درجة مئوية.

في هذه الحالة العينات تبين تحول غير مغناطيسي الى مغناطيسي. في حالة النسبة 70 % CT لا تبين التحول غير مغناطيسي الى مغناطيسي.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم , تيتانات الكالسيوم , اكسيد البورون , السماحية النسبية ,

Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation des matériaux diélectriques non linéaire du type $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Des échantillons de type $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{CaTiO}_3 + y \text{B}_2\text{O}_3$ y B_2O_3 (avec $x = 0,3, 0,7$ et $0,01 \leq y \leq 0,03$) ont été élaborés par frittage à différentes températures (1200, 1250, 1300 et 1350 ° C respectivement) pendant 03h.

Les résultats obtenus ont montré une amélioration de la densité relative dans le cas d'échantillons contenant 1% B_2O_3 . Par exemple, dans le cas d'échantillons contenant 30% mol. en CT et fritté à 1300 ° C, l'ajout de 1% .mol. en B_2O_3 conduit à l'augmentation de la densité relative de 65 à 93% et de 78 à 95% dans le cas de la température de frittage 1350 ° C. A l'inverse, la densité relative diminue pour des pourcentages en B_2O_3 plus élevés probablement en relation avec l'apparition d'une phase liquide.

Par ailleurs, les résultats obtenus révèlent une augmentation de la densité relative avec la température de frittage pour tous les pourcentages en B_2O_3 considérés.

Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X sur différents échantillons frittés ont montré la formation des solutions solides BT et CT solutions solides, et une phase non identifiée. La proportion de la phase non identifiée augmente avec les additions en B_2O_3 .

Les mesures diélectriques effectuées sur des échantillons contenant 30%CT ont montré que la permittivité relative (ϵ_r) augmente en fonction des ajouts en BO dans le cas des échantillons frittés à 1200 ° C. Dans le cas des températures de frittage élevées, la permittivité atteint son maximum avec 1% BO.

En outre l'évolution de ϵ_r avec la température révèle une transformation ferro→para dans le cas de tous les échantillons considérés.

Dans le cas d'échantillons contenant 70% CT, les mesures effectuées sur les échantillons frittés à différentes températures montrent une variation faible de la permittivité relative avec les additions B_2O_3 . De plus, les courbes ϵ_r (T) ne révèlent aucune transformation ferro→ para dans le cas de ces comprimés.

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