



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : SMPI

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Laboratoire : LPTA

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr Abdelaziz SALHI

**Effet d'un prétraitement aux micro-ondes
sur les propriétés structurales
microstructurales et diélectriques du
titanate de baryum pur et dopé au Calcium**

Soutenue le 22/12/2018 devant le jury composé de :

Pr. Yahya ABABOU	FSDM- Fès	Président
Pr. S. SAYOURI	FSDM- Fès	Directeur de thèse
Pr. Chafik EL IDRISSE	Fac. Sci. Kénitra	Rapporteur
Pr. Khalid YAMNI	Fac. Sci. Meknès	Rapporteur
Pr. Abdelilah RJEB	FSDM- Fès	Rapporteur
Pr. Mohammed NACIRI BENNANI	Fac. Sci. Meknès	Examineur
Pr. Mohammed ECH-CHAOUI	FSDM- Fès	Examineur

Remerciements

*Le travail décrit dans cette thèse de doctorat s'est déroulé au sein du laboratoire de physique théorique et appliquée à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès, sous la direction du professeur Monsieur **Salah Eddine SAYOURI**, à qui j'exprime ma profonde gratitude, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire, et mes plus sincères reconnaissances pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail, son écoute et sa gentillesse.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Yahya ABABOU**, professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM) de Fès pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.*

*Mes remerciements les plus profonds et sincères vont également à Monsieur **Chafik EL IDRISSE**, professeur à la faculté des Sciences de Kenitra, Monsieur **Khalid YAMNI** professeur à la faculté des Sciences de Meknès et Monsieur **Abdelilah RJEB**, professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir consacré de leur temps, en tant que rapporteurs, à juger minutieusement ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **Mohammed NACIRI**, professeur à la faculté des Sciences de Meknès et Monsieur **Mohammed ECH-CHAOUI**, professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès d'avoir accepté d'être examinateurs et de l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail.*

*C'est avec beaucoup de reconnaissances que je remercie Monsieur **Mustapha HADDAD**, professeur à la faculté des Sciences de Meknès, Monsieur **Boujemea JABER**, professeur et responsable au CNRST de Rabat, Messieurs **El Houcine HAJJI** et **A. ALIMOUSSA**, professeurs à la faculté des Sciences et techniques de Marrakech, Monsieur **Tajeddine LAMCHARFI**, professeur à la faculté des Sciences et techniques de Fès, et à l'équipe du centre CURIE de Fès pour m'avoir permis de réaliser une partie des caractérisations dans leur laboratoires.*

*Je remercie également, Mademoiselle **Chadia Qotni**, Docteur en physique Théorique, Monsieur **Ahmed LAGRIOUI**, enseignant chercheur à l'ENSAM de Meknès, Monsieur **El Houssein KADIRA**, enseignant au CRMEF de Fès, Monsieur **L-Haj OMARI**, enseignant à la*

*faculté des Sciences Ain Chock de Casablanca, Monsieur **ZOUHAIRY**, enseignant à la faculté des Sciences et techniques de Fès, et aux docteurs **Mohammed HAMZA** et **Abdessamad EL BASSET** pour leur aide et leur amitié. Merci aussi à tous mes collègues et amis présents ou absents.*

*Enfin, je remercie chaleureusement ma famille, et plus particulièrement ma femme « **Naima** », qui m'a toujours soutenu, nos enfants « **Salaheddine, Fatima Ezzahrae et Deyae** », et **ma mère bien aimée**, à qui je dédie cette thèse de Doctorat.*

Résumé

Les céramiques à base de titanate de baryum dopé au calcium (BCT) présentent des applications prometteuses dans les dispositifs de stockage optique et les interconnexions optiques. Leurs propriétés diélectriques dépendent fortement de la méthode de préparation, les réactifs utilisés, les additifs, la microstructure ainsi que la fréquence. Des échantillons de titanate de baryum dopés au calcium, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30 \%$), ont été préparés par le procédé sol-gel suivi d'un préchauffage aux micro-ondes avant leur calcination. Ce prétraitement a montré une réduction considérable du temps et de la température de calcination, pour l'obtention de structure pérovskite. Les analyses, des poudres calcinées, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, montrent une structure tétragonale et des cristallites de taille nanométriques pour tous les échantillons. Un phénomène intéressant a été détecté : L'ion Ca^{2+} peut occuper à la fois les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 , avec une prédominance d'occupation du site B (site Ti^{4+}) pour des concentrations $x < 10 \%$ et une tendance préférentielle d'occuper le site A (site Ba^{2+}) pour $x \geq 10 \%$. L'étude diélectrique a montré une valeur relativement élevée de la constante diélectrique pour le titanate de baryum pur aux températures ambiante et critique, comparées à d'autres techniques nécessitant plus de temps et d'énergie, et a confirmé les résultats des analyses DRX et Raman. L'étude conductimétrique du BT pur a révélé la présence d'un faible coefficient de résistivité positif (PTCR), dans la gamme de température 423 K- 453 K, et pour des fréquences supérieures à 200 kHz. L'analyse par spectroscopie d'impédance des échantillons $BaTiO_3$ et $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$, a montré que les grains et les joints de grains sont responsables aux phénomènes de conduction électrique en hautes températures, et que la relaxation est de type non Debye.

Mots clés

Sol-gel, Micro-onde, DRX, Raman, Diélectrique, PTCR, Impédance, grains, joints de grains, Conduction électrique, Relaxation

Abstract

Calcium doped barium titanate (BCT) ceramics have promising applications in optical storage devices and optical interconnects. Their dielectric properties strongly depend on the method of preparation, the reagents used, the additions, the microstructure as well as the frequency. Calcium doped titanate samples, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30\%$), were prepared by the sol-gel process followed by preheating in the microwaves (MW) prior to calcination. This pretreatment showed a considerable reduction in calcination time and temperature, for obtaining perovskite structure. The calcined powders analyzed by X-ray diffraction and by Raman spectroscopy, show a tetragonal structure and crystallites of nanometric size for all the samples. A relevant phenomenon has been detected: The Ca^{2+} ion can occupy both the A and B sites of the perovskite ABO_3 structure, with a predominance of B site occupancy for concentrations $x < 10\%$ and a preferential tendency to occupy site A for $x \geq 10\%$. The dielectric study showed a relatively high value of the dielectric constant for barium titanate at ambient and critical temperatures, compared to other techniques requiring more time and energy, and confirmed the results of the XRD and Raman. The conductimetric study of BT revealed the presence of a low positive resistivity coefficient (PTCR) in the temperature range 423 K- 453 K for frequencies above 200 kHz. Impedance spectroscopy analysis of samples $BaTiO_3$ and $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ showed that grains and grain boundaries are responsible for the phenomena of electrical conduction at high temperatures, and that relaxation is of the non-Debye type.

Keywords

Sol-gel, Microwave, DRX, Raman, Dielectric, PTCR, Impedance, Grains, Grain boundaries, Electrical conduction, Relaxation

Sommaire

<i>Désignation</i>	<i>Page</i>
Introduction générale	1
Chapitre. I. Etude bibliographique des matériaux diélectriques et présentation générale des céramiques de type pérovskites et de leurs propriétés physiques	4
Introduction	5
1. Informations de base sur les matériaux diélectriques	6
1. 1. Phénomène de polarisation diélectrique	6
1. 2. Différents types de polarisation diélectrique	7
1. 3. Polarisation et constante diélectrique	9
1. 3. 1. Notions sur la polarisabilité	9
1. 3. 2. Le vecteur polarisation	11
1. 3. 3. Permittivité diélectrique	13
1. 3. 3. 1. Définition de la permittivité	13
1. 3. 3. 2. Permittivité diélectrique et polarisabilité	13
1. 3. 3. 3. Permittivité diélectrique en régime variable	13
1.3.3.3.1. Retard à la polarisation -Analyse intuitive	13
1.3.3.3.2. Etude en régime sinusoïdal	15
1.3.3.3.3. Types de relaxation dipolaire	15
1.3.3.3.3.1. Relaxation de type Debye	15
1.3.3.3.3.2. Relaxation de type non Debye	16
1.3.3.3.3.3. Effet de la température sur le temps de relaxation τ	16
1.3.3.4. Influence de la température sur la permittivité diélectrique	18
1. 4. Courant dans un diélectrique	19
1. 4. 1. Vecteur densité de courant dans un diélectrique	19
1. 4. 2. Principaux modes de conduction dans un diélectrique	19
1. 4. 2. 1. Conduction limitée par les interfaces	20
1. 4. 2. 2. Conduction limitée par le volume	21
1. 4. 3. Courant transitoire dans un diélectrique	21
1. 5. Pertes dans un diélectrique	22
1. 5. 1. Perte d'énergie liée à la polarisation	22
1. 5. 2. Perte d'énergie dans un diélectrique réel	23
1. 5. 2. 1. Conductivité réelle (basse fréquence)	23
1. 5. 2. 2. Conductivité complexe (haute fréquence)	23

1. 6. Les condensateurs	24
1. 6. 1. Définition	24
1. 6. 2. Caractéristiques d'un condensateur	24
1. 6. 3. Types de condensateurs	25
1. 6. 4. Principales fonctions d'un condensateur	25
2. Structure pérovskite	27
2. 1. Introduction	27
2. 2. Structure pérovskite idéale	27
2. 3. Distorsion de la structure idéale	29
2. 4. Facteur de tolérance de Goldschmidt	32
2. 5. Propriétés des pérovskites	32
2. 5. 1. Classement des pérovskites dans les systèmes cristallins	32
2. 5. 2. Propriétés diélectriques	33
2. 5. 3. Domaines ferroélectriques	34
2. 5. 4. Boucle d'hystérésis d'une pérovskite ferroélectrique	36
2. 5. 5. Dépendance de la température de la ferroélectricité	39
2. 5. 6. Ferroélectriques relaxeurs	40
2. 5. 7. Pyroélectricité et Piézoélectricité	43
2. 5. 8. La spectroscopie d'impédance	45
2. 5. 9. Le dopage et la modification des propriétés des pérovskites	52
<i>Conclusion</i>	54
<i>Annexes</i>	55
Annexe. 1. Modèle de Thomson de l'atome d'hydrogène	55
Annexe. 2. Notions sur les diélectriques	55
Ann. 2. 1. Charge de polarisation en régime statique	55
Ann. 2. 2. Champ dépolarisant	56
Ann. 2. 3. Champ électrique local	57
Annexe. 3. Modèle de Drude-Lorentz	58
Ann. 3. 1. Polarisation diélectrique	59
Ann. 3. 2. Susceptibilité et permittivité complexes	59
Ann. 3. 3. Etude de $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ en fonction de la fréquence	60
Ann. 3. 4. Interprétation des différents types de polarisation	60
Annexe. 4. Théorie de Ginzburg- Landau (Kittel)	62
Annexe. 5. Conductivité électrique en régime sinusoïdal	64
<i>Références</i>	65

Chapitre. II. Techniques de synthèses et de caractérisations des céramiques	68
Introduction	69
1. Techniques de synthèse	69
1. 1. Méthodes d'élaboration des poudres	69
1. 1. 1. Synthèse par voie solide ou conventionnelle	69
1. 1. 2. Synthèse par voie liquide (chimie douce)	70
1. 1. 2. 1. Synthèse par co-précipitation	71
1. 1. 2. 2. Synthèse par voie sol-gel	72
1. 1. 2. 3. Synthèse par voie hydrothermale	75
1. 2. Calcination ou chamottage	75
1. 3. Traitement thermique par micro-onde	76
1. 4. Mise en forme	78
1. 5. Frittage	80
2. Techniques d'analyse structurale et microstructurale	82
2. 1. Analyse thermique	82
2. 1. 1. Généralités	82
2. 1. 2. Analyse thermique différentielle et analyse thermique calorimétrique	83
2. 1. 2. 1. Analyse thermique différentielle (ATD)	83
2. 1. 2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (ACD)	84
2. 1. 3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	85
2. 2. Analyse de la microstructure par diffraction des rayons X	86
2. 2. 1. Appareillage et généralités	86
2. 2. 2. Détermination de la taille moyenne des cristallites	89
2. 3. Analyse microstructurale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	89
2. 4. Analyse microstructurale par spectroscopie Raman	92
2. 4. 1. Mise en évidence de l'interaction Rayonnement-Matière	92
2. 4. 2. Différence entre la spectroscopie Infrarouge et la spectroscopie Raman	93
2. 4. 3. Notion sur la quantification d'énergie moléculaire	93
2. 4. 4. Interaction Matière- Rayonnement	95
2. 4. 5. Diffusion Raman	96
2. 4. 6. Approche classique de l'effet Raman	97
3. Analyse diélectrique et électrique	99
3. 1. Description de l'appareil utilisé	99
3. 2. Principe de mesure d'un LCR- mètre	100
3. 3. Problèmes liés à la limitation en fréquence de l'appareil	101

3. 4. Problème lié aux câbles	101
3. 5. Problème lié aux contacts électrodes –diélectrique	101
3. 6. Mesures par spectroscopie d'impédance	102
<i>Conclusion</i>	102
Références	103
Chapitre. III. Effet d'un Pré-traitement aux Micro-ondes sur les Propriétés Structurale, Microstructurale, Diélectrique et Electrique du Titanate de Baryum élaboré par voie sol-gel	105
Introduction	106
1. Procédure expérimentale d'élaboration de poudre cristalline de BaTiO ₃	106
2. Caractérisation physico-chimique de l'oxyde BaTiO ₃	107
2. 1. Analyse par diffraction des rayons X	107
2. 2. Analyse microstructurale	110
2. 3. Analyse par spectroscopie Raman	112
2. 3. 1. Rappel sur les groupes d'espace et les modes vibrationnels dans le BaTiO ₃	112
2. 3. 2. Spectre Raman de BaTiO ₃ élaboré	114
3. Etude diélectrique	115
3. 1. Principe de caractérisation diélectrique	115
3. 2. Influence de la température sur la permittivité relative et les pertes dans l'échantillon BaTiO ₃	116
4. Etude conductimétrique	119
5. Analyse de la céramique de BT par spectroscopie d'impédance	121
6. Conclusion	125
Références	127
Chapitre. IV. Effet du Prétraitement aux Micro-ondes sur la Synthèse, les Propriétés Structurales et Diélectriques du BaTiO₃ dopé au Ca	129
Introduction	130
1. Procédure expérimentale	132
2. Résultats et discussion	133
2. 1. Analyse thermique	133
2. 2. Analyse microstructurale	134
2. 3. Analyse par diffraction des rayons X	136
2. 4. Analyse par spectroscopie Raman	140
2. 5. Etude diélectrique	143
3. Conclusion	145
Références	147
Chapitre. V. Analyse par Spectroscopie d'Impédance du Titanate de Baryum et du Titanate de	150

Baryum Dopé au Calcium Elaborés par sol-gel et la Technique du Préchauffage aux Micro-ondes	
Introduction	151
1. Procédure expérimentale	151
2. Résultats et discussion	151
2. 1. Analyses structurales	151
2. 2. Analyse diélectrique	153
2. 3. Analyse par impédance complexe	154
2. 4. Réponse du module électrique Modulus	161
4. Conclusion	164
Références	165
Conclusion générale	169

Liste des Figures

Chapitre. I

	<i>Page</i>
Figure. I. 1 Représentation schématique d'un dipôle	9
Figure. I. 2 H ₂ O: molécule polaire- CCl ₄ : molécule apolaire	10
Figure. I. 3 Polarisation en fonction du temps quand un champ électrique échelon est appliqué au temps t ₀	14
Figure. I. 4 Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence	17
Figure. I. 5 Conduction par émission thermoélectronique	20
Figure. I. 6 Conduction par effet tunnel (a) Effet tunnel direct (b) Effet tunnel assisté thermiquement	20
Figure. I. 7 Conduction de type Poole-Frenkel	21
Figure. I. 8 Allure des courants dans les régimes transitoires et stationnaire	22
Figure. I. 9 Redresseur double alternance avec et sans capacité C ₀	26
Figure. I. 10 Illustration de l'utilisation d'un condensateur de liaison	26
Figure. I. 11 Structure pérovskite idéalisée de BaTiO ₃ : (a) les positions des atomes avec Ba ²⁺ origine de la maille, (b) polyèdre de coordination octaédrique TiO ₆ ; (c) les positions des atomes avec Ti ⁴⁺ origine de la maille, (d) structure polyédrique octaédrique TiO ₆ avec Ba ²⁺ au centre, (e) site de cage cuboctaédrique	28
Figure. I. 12 Directions des déplacements du cation B	29
Figure. I. 13 Déplacements du cation B dans l'octaèdre BX ₆ : (a) vers les sommets, (b) vers les milieux des arêtes et (c) vers les centres des faces de l'octaèdre	30
Figure. I. 14 Transitions de phase dans le système BaTiO ₃ à la pression atmosphérique	31
Figure. I. 15 Diagramme de phase température–pression de BaTiO ₃	31
Figure. I. 16 Symétrie cristallographique et matériaux ferroélectriques	33
Figure. I. 17 Schéma représentant les murs de domaines à 180° (traits pleins) et 90° (pointillés), observés par exemple par Merz en 1954 sur BaTiO ₃	35
Figure I. 18 Commutation de polarisation dans une pérovskite : (a et b) un arrangement de dipôles parallèles dans une pérovskite avant et après la commutation. L'orientation du champ électrique nécessaire pour commuter les dipôles est indiquée. (c) Énergie potentielle par rapport à la position d'un dipôle	36
Figure. I. 19 Représentation d'un cycle d'hystérésis de PbZr _{0,57} Ti _{0,43} O ₃ en couche mince	36
Figure. I. 20 Illustration de la croissance des domaines au sein d'un monocristal ferroélectrique : a) nucléation de nouveaux domaines, b) croissance à travers l'épaisseur du matériau, c) expansion latérale des domaines et nucléation de nouveaux domaines et d) coalescence des domaines	37
Figure. I. 21 Polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans, a) Ferroélectrique dure, b) Ferroélectrique mou, c) Etat para électrique	38
Figure. I. 22 Cycle papillon (ε _r ' et tanδ, E) obtenu sur une couche mince de PZT	38
Figure. I. 23 Transition de phase ferroélectrique: (a) premier ordre (b) deuxième ordre	40
Figure. I. 24 à gauche : Permittivité diélectrique relative du BaTi _{0,65} Zr _{0,35} O ₃ , en fonction de la température et de la fréquence. à droite : Tracé de l'inverse de la permittivité diélectrique relative mesurée à 1 kHz en fonction de la température pour le même échantillon. La loi de Curie-Weiss n'est vérifiée que pour	41

des températures grandes devant T_m	
Figure. I. 25 Cycles d'hystérésis observés dans le relaxeur $BaTi_{0.70}Zr_{0.30}O_3$ à différentes températures. Dans cet échantillon, la température du maximum de la permittivité à 1kHz est de $T_m = 262$ K	42
Figure. I. 26 Effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite)	44
Figure. I. 27 Notation tensorielle utilisée dans les équations (I.68-69). L'axe de polarisation est l'axe (3)	45
Figure. I. 28 Circuits équivalents correspondants aux modèles de Debye (a) et Cole-Cole (b)	46
Figure. I. 29 (a) Représentation dans le plan complexe de $\varepsilon^*(\omega)$ pour les modèles de Debye (traits plein) et Cole-Cole (pointilles) dans le cas $\alpha=0,5$. Les centres des demi-cercles sont marqués par les points noirs. (b) Dispersion diélectrique (rouge) et pertes diélectriques (bleu) obtenues avec les modèles de Debye et de Cole-Cole dans le cas où $\alpha = 0,5$.	47
Figure. I. 30 Modèles de circuits et leurs diagrammes d'impédance	49
Figure. I. 31 Représentation de Z'' et M'' en fonction de ω , montrant la contribution des grains (en H F) et des joints de grains (en B F)	49
Figure. I. 32 Diagramme de Nyquist pour BCTZ5 à différentes températures	51
Figure. I. 33 Dépendance en fréquence de la conductivité en régime sinusoïdal pour l'échantillon BCTZ5 à différentes températures	52
Figure. I. 34 Effet du substituant sur les températures des transitions de phases rhomboédriques / orthorhombiques, orthorhombiques / tétraogonales et tétraogonales / cubiques dans la céramique $BaTiO_3$ (par ordre croissant de température)	53
Figure. Ann. 1 Distribution de charges de polarisation équivalente à la distribution de dipôles d'un diélectrique	56
Figure. Ann. 2 Champ locale	58
Chapitre. II	
Figure. II. 1 Matériels de broyage	70
Figure. II. 2 Domaines de pH d'existence des précipités	71
Figure. II. 3 Diagramme simplifié décrivant les étapes principales mises en jeu dans le procédé sol-gel	74
Figure. II. 4 Creusets en céramiques réfractaires ($T_{\text{fusion}} > 2000^\circ\text{C}$) utilisés pour le traitement thermique	75
Figure. II. 5 Fours électriques conventionnels formes diverses (a) four à moufles (b) four tubulaire	76
Figure. II. 6 Four à micro-onde domestique	76
Figure. II. 7 Gamme de fréquence et de longueur d'onde des ondes électromagnétiques	77
Figure. II. 8 Presse uni-axiale	79
Figure. II. 9 Presse isostatique et moule souple en polyuréthane (diamètre 36 mm)	79
Figure. II. 10 Mise à l'équilibre d'un joint de grains avec une phase gazeuse ($X=G$)	81
Figure. II. 11 Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage	82
Figure. II. 12 Principe fonctionnement du système ATD	83
Figure. II. 13 Allure de la courbe d'ATD	84
Figure. II. 14 Allure de la courbe de la ACD	84

Figure. II. 15 (a) Analyseur thermique couplé ATG/ATD/ACD, (b) Schéma de principe d'une thermo balance	85
Figure. II. 16 Influence de la vitesse de chauffage sur la courbe d'ATG	86
Figure. II. 17 (a) Diffractomètre PANalytical X'Pert-PRO, (b) Schéma du principe du diffractomètre	87
Figure. II. 18 Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons	90
Figure. II. 19 MEB quanta FEI 200	90
Figure. II. 20 Schéma de principe du MEB	91
Figure. II. 21 Interaction électron-atome : Processus élémentaires Elastiques-Inélastiques	91
Figure. II. 22 Interaction rayonnement matière et rayonnements émis	92
Figure. II. 23 Diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes	96
Figure. II. 24 Illustration d'un spectre Raman complet	97
Figure. II. 25 Transition et raies émises au cours d'une analyse Raman	98
Figure. II. 26 Illustration des modes active et inactive pour la molécule centrosymétrique CO ₂	99
Figure. II. 27 (a) Schéma de principe d'un LCR- mètre, (b) Déphasage entre courant et tension	100
Figure. II. 28 Impédances parasites introduites par les câbles	101
Chapitre. III	
Figure. III. 1 Organigramme des étapes de synthèse de poudre cristalline de BaTiO ₃	107
Figure. III. 2 Diagramme DRX, à température ambiante, en fonction du temps de traitement au MO	108
Figure. III. 3 Diagramme DRX de poudre de BT en fonction de la température après traitement aux MO	109
Figure. III. 4 Diagramme DRX, enregistré à température ambiante, de poudre de BT après frittage à 1200 °C- 6 h	110
Figure. III. 5 Image MEB de la céramique BaTiO ₃ frittée à 1200 °C- 6 h (Grandissement x 6000)	111
Figure. III.6 Représentation schématique des modes normaux de vibration de BaTiO ₃ dans la phase quadratique	114
Figure. III.7 Spectre Raman, à température ambiante, de la poudre de BaTiO ₃ après traitement aux MO et calcination dans le four conventionnel	115
Figure. III. 8 (a) Circuit modèle du condensateur réel, (b) Représentation dans le plan complexe de la tension aux bornes du condensateur et des différents courants	116
Figure. III. 9 Evolution en fonction de la température de la permittivité relative, ϵ_r' , et des pertes, $\tan \delta$, à différentes fréquences, pour la céramique BaTiO ₃ frittée à 1200 °C- 6h	117
Figure. III. 10 Graphe de ϵ_r' et $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à: (a) température de Curie ϵ_r' (Tc) - $\tan \delta$ (Tc) et (b) température ambiante ϵ_r' (Ta) - $\tan \delta$ (Ta)	118
Figure. III. 11 Graphe de $1 / \epsilon_r'$ en fonction de la température à 10 kHz	119
Figure. III. 12 (a) Conductivité en fonction de 1000/T- (b) Résistivité en fonction de T à différentes fréquences, de la céramique BT	120
Figure. III. 13 Diagramme d'impédance de la céramique de BT à différentes températures	121
Figure. III. 14 Circuit équivalent utilisé pour le fit des valeurs expérimentales	122
Figure. III. 15 Dépendance de la température des résistances des grains et des joints de grains	123

Figure. III. 16a Dépendance en fréquence de Z'' à différentes températures (échelle logarithmique)	124
Figure. III. 16b Dépendance en fréquence de Z'' à différentes températures (échelle semi-logarithmique)	124
Figure. III. 17 Dépendance de la température des temps de relaxation des grains et des joints de grains	125
Chapitre. IV	
Figure. IV. 1 Figure. IV. 1 Diagramme d'équilibre des phases proposé pour le système $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$. L'encart (a) montre la diminution de la température de transition tétragonale-cubique de ce système. L'encart (b) est une représentation agrandie de l'extrémité de du diagramme de $BaTiO_3$. Dans les différentes régions marquées comme contenant deux solutions solides, il y a présence de « mélange » constitué de deux phases, chacune étant une solution solide pure de $CaTiO_3$ dans $BaTiO_3$ ou de $BaTiO_3$ dans $CaTiO_3$. (Hex = hexagonal, liq = liquide, ss = solution solide)	130
Figure. IV.2 ATG (a) et ATD (b) de poudre BCT_{30} après traitement thermique aux micro-ondes	134
Figure. IV. 3 Images MEB des céramiques de BCT_x frittées à $1200\text{ }^\circ\text{C} - 6\text{ h}$ et refroidies sous ventilation	135
Figure. IV. 4 Diffractogrammes des poudres $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (a) calcinées à $850\text{ }^\circ\text{C} - 2\text{ h}$ après prétraitement aux MO et (b) des céramiques frittées à $1200\text{ }^\circ\text{C} - 6\text{ h}$	136
Figure. IV. 5 Evolution des paramètres de la maille des échantillons $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la teneur en Ca	138
Figure. IV. 6 Variation de la largeur à mi-hauteur du pic 200 avec la concentration du calcium	139
Figure. IV.7 Spectres Raman, à température ambiante, des poudres BCT_x , $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30\%$. L'encart montre le décalage du mode [B1, E (LO, TO)]	140
Figure. IV. 8 Constante diélectrique, ϵ_r' , et perte diélectrique, $\tan \delta$, en fonction de la température, pour toutes les compositions, à une fréquence de 1 KHz	143
Chapitre. V	
Figure. V. 1 Spectres DRX, à température ambiante, des poudres des échantillons BT et BCT_{20} calcinées à $850\text{ }^\circ\text{C}$	152
Figure. V. 2 Spectres Raman, à température ambiante, des poudres des échantillons BCT_x ($x=0, 20\%$)	152
Figure. V. 3 Evolution en fonction de la température de la constante diélectrique ϵ_r' et des pertes diélectriques $\tan \delta$ des céramiques (a-b) BT et (c-d) BCT_{20} à différentes fréquences	153
Figure. V. 4 Impédance imaginaire ($-Z''$) en fonction de la fréquence à différentes températures pour (a) BT, (b) BCT_{20} et (c) BT et BCT_{20} à $380\text{ }^\circ\text{C}$	155
Figure. V. 5 Diagramme de Nyquist de (a) BT et (b) BCT_{20} à différentes températures	156
Figure. V. 6 Circuit équivalent utilisé pour ajuster les données expérimentales	157
Figure. V. 7 Variation de la conductivité en courant continu avec l'inverse de la température pour les grains et les joints de grains des échantillons de céramique, (a) BT et (b) BCT_{20}	159
Figure. V. 8 Dépendance de la température du temps de relaxation pour les grains et les joints de grains des échantillons de (a) BT et (b) BCT_{20}	161
Figure. V. 9 Variation de M' en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour BT et BCT_{20}	162
Figure. V. 10 Variation de M'' en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour : (a) BT et (b) BCT_{20}	163

Liste des Tableaux

	<i>Page</i>
<i>Chapitre. I</i>	
Tableau. I. 1 Classes des céramiques et leurs domaines d'application	5
Tableau. I. 2 Les différents types de polarisation	9
Tableau. I. 3 Réponse diélectrique selon les valeurs de la capacité	50
<i>Chapitre. II</i>	
Tableau. II. 1 Description des performances du LCR- mètre HP4284A	100
<i>Chapitre. III</i>	
Tableau. III. 1 Tableau comparatif	109
Tableau. III. 2 Paramètres de maille (a, c), tétragonalité (c/a), volume de la maille ($V^{1/3}$) et taille des cristallites (d) de la poudre BT après calcination et après frittage	110
Tableau. III. 3 Taille des grains et densité relative de la céramique BaTiO ₃	112
Tableau. III. 4 Groupes de symétries de BaTiO ₃	112
Tableau. III. 5 Fréquences des modes des phonons optiques du BaTiO ₃ dans l'état ferroélectrique ainsi que leur symétrie	113
Tableau. III. 6 Constante diélectrique à Tc (ϵ'_{rm}) et à température ambiante (ϵ'_r (TA)) comparées avec d'autres travaux à la fréquence 1 KHz	118
Tableau. III. 7 Valeurs des paramètres T ₀ et C, de la loi de Curie-Weiss pour différentes fréquences	119
Tableau. III. 8 Energie d'activation de conduction de la céramique BT pour différentes fréquences	121
Tableau. III. 9 Valeurs de la résistance et la capacité des grains et des joints de grains à haute température	122
<i>Chapitre. IV</i>	
Tableau. IV. 1 Taille moyenne des grains de céramiques de BCTx en fonction de la concentration de calcium	134
Tableau. IV. 2 Position du pic (200) en fonction de la composition de Ca ²⁺	137
Tableau. IV. 3 Paramètres de maille (a, c) et volume de la maille (V) en fonction de la concentration de Ca	138
Tableau. IV.4 Intensité du mode A _{1g} en fonction de la composition, x de Ca, des échantillons BCTx en poudre calcinées à 850 °C	141
Tableau. IV. 5 Position et largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes en fonction de la teneur en Ca des poudres des échantillons calcinées à 850 °C – 2 h	142
Tableau. IV. 6 Valeurs de T _m , γ et δ en fonction de la composition des céramiques BCTx frittées à 1200 °C - 6 h	145
<i>Chapitre. V</i>	
Tableau. V. 1 Valeurs des éléments du circuit électrique équivalent des céramiques BT et BCT20 à différentes températures	158

Introduction Générale

Les condensateurs sont des composants électriques dont la principale fonction est de stockage d'énergie électrique, pouvant être ensuite restituée dans un circuit électrique. Ces composants sont présents dans tous les secteurs de l'industrie. La diminution spectaculaire de la taille et de la masse des appareils électroniques est une conséquence de la diminution de la taille et de la masse des composants électroniques les constituants. L'optimisation d'un composant est donc devenue un enjeu majeur. La miniaturisation, l'amélioration de la fiabilité et l'abaissement de coûts d'un composant électronique sont les principales préoccupations des industriels et des chercheurs dans le domaine. La miniaturisation des condensateurs basé sur la technologie multicouches [1], conduit à l'accroissement de la capacité en réduisant l'épaisseur du diélectrique. Cette technique est limitée pour des raison technologiques et de tenue en tension des matériaux (la tension appliquée doit être inférieur à celle de claquage). Le paramètre contrôlable ici, est la nature du diélectrique lui-même ; pour accroître la capacité d'un condensateur il faut augmenter sa permittivité.

Actuellement les matériaux diélectriques les plus utiliser sont à base de d'oxydes métalliques tels que les titanates ou les zirconates à structures pérovskite (ABO_3). Une des raisons qui explique cet état de fait est qu'il est possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés par des substitutions appropriées en site A (de la structure cristallographique ABO_3) et/ou B.

Notre objectif est d'élaborer, par une nouvelle technique, et de caractériser des céramiques à base de $BaTiO_3$ ainsi que de relier leurs propriétés diélectriques à leur composition, leur homogénéité chimique et à leur microstructure.

A cet égard, une série d'échantillons de titanate de baryum pur et dopé au calcium $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, avec $x = 0 ; 1 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30\%$ et respectivement dénommés BT, BCT1, BCT5, BCT10, BCT15, BCT20, BCT30, ont été élaborés par voie sol-gel. Les échantillons sous forme de gel plus ou moins sec (gel dry) ont été prétraités thermiquement dans un four domestique aux microondes (FMO) (500 W- 2.45 GHz) pendant une courte durée avant leur calcination dans un four conventionnel.

Dans cette technique de synthèse l'acétate de baryum, le carbonate de calcium et l'isopropoxyde de titane ont été utilisé comme précurseurs. Le gel plus ou moins sec obtenu après séchage dans l'étuve à 80 °C des sol transparents, résultant d'un mélange de précurseurs

avec des proportions adéquates, a été traité pendant une durée de 14 mn dans le FMO. Les échantillons ont ensuite été placés dans un four conventionnel.

La structure pérovskite a été obtenue pour une température de 750 °C pour le BT pure et 850 °C pour le BT dopé au calcium. Ces températures sont relativement basses par rapport à celles trouvées dans la littérature utilisant d'autres techniques de synthèse.

Les analyses par spectroscopie Raman et DRX montrent une structure tétragonale pour les échantillons. Cette tétragonalité décroît par augmentation de la concentration du substituant Ca^{2+} . Ces analyses révèlent aussi que l'ion Ca^{2+} peut occuper à la fois les sites A (Ba^{2+}) et B (Ti^{4+}) de la structure pérovskite, avec une prédominance d'occupation du site B pour des concentrations $x < 10\%$ et du site A pour $x \geq 10\%$. A notre connaissance ce résultat n'a pas été rapporté. En effet, dans la littérature traitant les mêmes composés, la substitution en site B par Ca^{2+} se fait quand celle en site A atteint sa valeur limite ($\sim 20\%$).

La variation de la constante diélectrique (ϵ_r) et des pertes ($\tan\delta$) à différentes fréquences (100 Hz- 1 MHz) en fonction de la température a été étudiée pour les échantillons frittés à 1200°C pendant 6h. L'étude de BT montre une transition de phase ferroélectrique vers paraélectrique à 116 °C, et une valeur relativement élevée du maximum ϵ_m de la permittivité diélectrique avec un phénomène de résonance à la fréquence 1.6 MHz. L'étude de BT dopé au calcium montre que la température du maximum de la permittivité, ϵ_m , décroît avec la concentration du dopant jusqu'à 78 °C pour $x = 10\%$ avant de croître pour $x \geq 10\%$. Une augmentation du caractère diffuse dans la transition de phase est aussi observée.

Une analyse par diagramme d'impédance (cole-cole) des échantillons BT et BCT20 montre que les grains et les joints de grains sont responsables du phénomène de conduction électrique observée en haute température, et que la relaxation est de type non Debye. Le calcul de l'énergie d'activation montre que la conduction en basses fréquences est liée aux électrons de conduction provenant des oxygènes vacants, V_o'' , alors que la relaxation est de nature dipolaire, résultant de la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} et l'oxygène vacant pour conserver l'électroneutralité.

Nous concluons enfin que la technique du prétraitement aux micro-onde des gels plus ou secs provenant des échantillons a fait décroître la température et le temps du traitement thermique, et a considérablement influencé les propriétés physico-chimiques des composés étudiés, ce qui montre l'avantage de son utilisation dans la présente étude.

But du présent travail

- Optimiser le temps et la température de calcination par un préchauffage aux MO pour l'obtention d'une phase pérovskite à base de BT sans phases secondaires.
- Etudier comment la technique du MO influe sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques du BT dopé au calcium.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre donne une étude bibliographique des milieux diélectriques, ainsi qu'une présentation générale des céramiques de type pérovskites et de leurs propriétés physiques.
- Le deuxième chapitre présente les techniques de synthèse et les méthodes de caractérisation physico-chimiques des céramiques, et montre la motivation et le but du présent travail.
- Le troisième chapitre décrit la méthode de préparation et étudie l'effet du pré-traitement thermique aux MO sur les propriétés structurale, microstructurale et diélectrique du titanate de baryum (BaTiO_3) élaboré par voie sol-gel.
- Le quatrième chapitre étudie l'effet de la technique du prétraitement aux micro-ondes sur la synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et montre son impact sur les propriétés structurale microstructurale et diélectrique.
- Le cinquième chapitre traite l'analyse par spectroscopie d'impédance du $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x = 0$ et 20%.

Ce Travail a donné lieu aux publications suivantes :

1. A new synthesis technique and structural, microstructural and dielectric properties of BaTiO_3 nano powders, Salhi et al., *Ceramic Processing Research*. Vol. 17, No 12, pp. 1236-1242 (2016)
2. Effect off Microwaves on synthesis, structural, and dielectric of Ca modified BaTiO_3 ceramics, Salhi et al., *Applied physics A*. (2018) 124:389
3. Impedance spectroscopy analysis of Ca doped BaTiO_3 ferroelectric ceramic manufactured with a new synthesis technic, Salhi et al., *Materials Today Proceedings*

Références :

- [1] J. M. Haussonne, *Ceramics for Electronic Components*, Tech. Ing., Electron., E 1820, 1-16 (1986).

Chapitre I

Etude Bibliographique des Matériaux Diélectriques et Présentation Générale des Céramiques de type Pérovskites et de leurs Propriétés Physiques

Introduction

La *céramique* (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet en céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les *silicates*. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les **oxydes purs**, les **carbures**, les **borures**, les **nitrures**, les **siliciures** et les **sulfures** ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques.

Au cours du présent millénaire, les céramiques ont connu des applications dans les domaines de technologie de pointe. Leur nouvelle forme n'a pour ainsi aucun rapport avec leur forme traditionnelle. Appelées dorénavant céramiques techniques, elles jouent un grand rôle dans les défis technologiques lancés à l'industrie. Le tableau. 1 donne une brève description de différentes classes de céramiques et leurs domaines d'application [1].

Tableau. 1. 1 Classes des céramiques et leurs domaines d'application [1] modifiée

Groupe de matériaux	Propriétés	Application
Céramiques Traditionnelles	Résistance à la compression	Briques
	Densité + Force	Articles creux en céramique
	Densité + Résistance à l'usure	Produits d'argile structuraux
	Résistance à la chaleur et à la corrosion	Réfractaires
Céramiques Structurelles	Dureté	Broyage des grains
	Force + Dureté	Céramique d'ingénierie
	Biocompatibilité, Bioactivité	Biocéramique
	Propriétés nucléaires	Céramiques Nucléaires
	Résistance à la corrosion, propriétés catalytiques	Chimiocéramique
Céramiques Fonctionnelles	Résistivité électrique, propriétés diélectriques	Électrocéramique
	Susceptibilité magnétique	Céramiques Magnétiques
	Propriétés optiques anisotropes	Céramiques Optiques

Généralement, les céramiques sont admirées pour leur stabilité mécanique, chimique et thermique. Les principales caractéristiques dont est généralement dotée la céramique et par conséquent l'électro-céramique sont :

- Présence de liaison ionique-covalente.
- Microstructure comprenant des composés cristallins inorganiques et / ou du verre amorphe dans des proportions variables.
- Processus thermique effectué à température élevée.

Dans ce travail nous nous intéressons aux céramiques fonctionnelles.

1. Informations de base sur les matériaux diélectriques

Nous présentons dans cette partie quelques notions de base sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique dans les matériaux diélectriques. Dans cette optique, nous introduisons un rappel sur la polarisation, la permittivité, les pertes et les différents mécanismes de conduction électrique qui peuvent se manifester dans un diélectrique à faces métallisées tel que les condensateurs.

1. 1 Phénomène de polarisation diélectrique

Les matériaux, du point de vue conductivité électrique, peuvent se diviser en trois catégories :

- Les conducteurs, qui laissent passer facilement le courant électrique, sont des matériaux ayant une distribution uniforme de la valence des électrons qui sont faiblement liés à un atome particulier.
- Les isolants sont des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquels les électrons sont piégés aux voisinages des atomes à cause d'une barrière d'énergie très élevée entre les atomes (4 eV) de telle manière qu'ils ne peuvent effectuer que de faibles déplacements autour de leur position d'équilibre.
- Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les barrières d'énergie sont légèrement supérieures à l'énergie d'activation thermique à température ambiante. A température élevée, les électrons peuvent être suffisamment activés pour franchir ces barrières et devenir des transporteurs de charges. A basse température, le transport de charges peut se faire si les barrières d'énergie sont abaissées par la présence d'impuretés dans le matériau.

Les diélectriques sont classés parmi les isolants à l'intérieur desquels peut s'établir un champ électrique et qui par la suite peuvent emmagasiner de l'énergie.

Quand on place un diélectrique dans un champ électrique, les centres de gravité des charges positives et négatives se déplacent sur des courtes distances dans des sens opposés, créant ainsi des dipôles électriques à l'origine de l'apparition d'un champ électrique net dans le matériau. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition, dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire ; c'est le phénomène de polarisation.

La polarisation diélectrique est le moment diélectrique par unité de volume.

1.2 Différents types de polarisation diélectrique

En régime variable (champ électrique dépendant du temps), la polarisation contribue à la conductivité électrique, mais cette contribution va dépendre de la fréquence du champ. Cette dépendance en fréquence est due au fait que les charges liées ont d'autant plus de mal à suivre les variations du champ que ces variations sont rapides, et cette difficulté est d'autant plus grande que la masse de la particule chargée est grande. Ainsi les charges de plus petite masse peuvent se déplacer jusqu'à des fréquences élevées, tandis que les charges de masse plus importante leurs déplacements ne se fait qu'aux basses fréquences. La connaissance de l'origine des différents types de polarisation électrique est fondamentale dans un matériau pour l'étude de ses propriétés diélectriques

La polarisation totale, \vec{P} , est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dûs à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence différentes. A chaque processus de polarisation correspond une constante de temps différente, encore appelée temps de relaxation du processus. En général, on distingue quatre types de polarisations, présentées dans le [tableau 1.2 \[2\]](#), en fonction de la fréquence d'excitation du champ électrique. La polarisation totale est la somme de ces quatre contributions [\[3-5\]](#):

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_c \quad (\text{I. 1})$$

- La polarisation électronique \vec{P}_e

Cette polarisation est due au déplacement du nuage électronique par rapport au noyau d'un atome sous l'effet d'un champ électrique, ce qui lui confère un moment dipolaire. Ces déplacements sont faibles, la polarisation correspondante est par suite faible. Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences de l'ordre de 10^{15} Hz. Cette polarisation s'établit presque instantanément (temps de relaxation de l'ordre de 10^{-15} s). Elle existe dans tous les matériaux et disparaît quand le champ électrique est supprimé

- La polarisation ionique \vec{P}_i

Ce type de polarisation est lié au déplacement des ions par rapport à leur position d'équilibre sous l'action d'un champ électrique externe. La masse des ions étant bien supérieure à celle des électrons, les temps de relaxation correspondants à la polarisation ionique sont supérieurs à celui de la polarisation électronique, de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-13} s. Leur contribution en fonction de la fréquence peut s'étendre jusqu'au domaine de l'infrarouge (I.R).

Notons que les mécanismes de polarisation électronique et ionique sont équivalents à un oscillateur harmonique. Un phénomène de résonance est observé lorsque la fréquence du champ électrique exciteur est égale à la fréquence propre. Ces deux types de polarisation disparaissent avec la suppression du champ électrique.

- La polarisation dipolaire ou par orientation \vec{P}_d

Ce processus de polarisation est lié à l'orientation des molécules polaires (c'est-à-dire, des molécules possédant un moment dipolaire permanent) sous l'action d'un champ électrique. La structure de ces molécules est non centro symétrique. Ce type de polarisation est plus lent à s'établir que les deux précédentes, le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-3} s et peut se manifester jusqu'aux fréquences du domaine des micro-ondes. L'agitation thermique tend à porter les moments dipolaires associés aux molécules dans un état d'orientation aléatoire. Ce processus montre donc une forte dépendance avec la température.



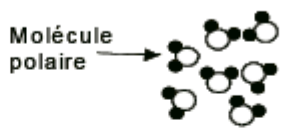
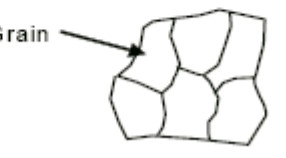
- La polarisation des charges d'espace \vec{P}_c

La polarisation des charges d'espace, désignée aussi par polarisation interfaciale, apparaît dans les matériaux hétérogènes. Dans ce cas les porteurs de charges, sous l'action d'un champ électrique, se déplacent et s'accumulent aux interfaces. Le mouvement des charges est limité à cause des états énergétiques locaux de capture ou des barrières de potentiel. C'est le cas des joints des grains dans les céramiques. Ce type de polarisation a un temps de relaxation beaucoup plus lent que celui de la polarisation d'orientation, de l'ordre du ms. Pour la polarisation de charges d'espace et dipolaire le changement d'orientation ne s'effectue pas immédiatement mais avec un certain retard (relaxation) par rapport aux changements du champ électrique externe.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, leurs contributions sont plus ou moins importantes en fonction de celle-ci. A basse fréquence, tous ces types de polarisation (électronique, ionique, dipolaire, charges d'espace) sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ ; la polarisation est alors maximale. Mais aux très hautes fréquences, dans le domaine optique par exemple, les

contributions interfaciales, dipolaire et ionique sont faibles devant celle électronique à cause de l'inertie des molécules et des ions.

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

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau	
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation Anion	
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire	
10^{-3} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain	

1. 3. Polarisation et constante diélectrique

1. 3. 1. Notions sur la polarisabilité

Un dipôle électrique est un système formé de deux charges ponctuelles de même valeur et de signes opposés, séparées par une distance d . L'intensité du moment dipolaire p est défini par :

$$p = q \cdot d \quad (\text{I. 2})$$

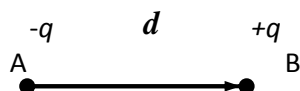


Figure. I. 1 Représentation schématique d'un dipôle

Certaines molécules présentent un moment dipolaire électrique permanent (spontané).

La structure de ces molécules est asymétrique : le centre de gravité résultant des charges

négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui des charges positives (Fig. I. 2), la molécule est un dipôle électrique. Les atomes ainsi que d'autres molécules ne présentent pas

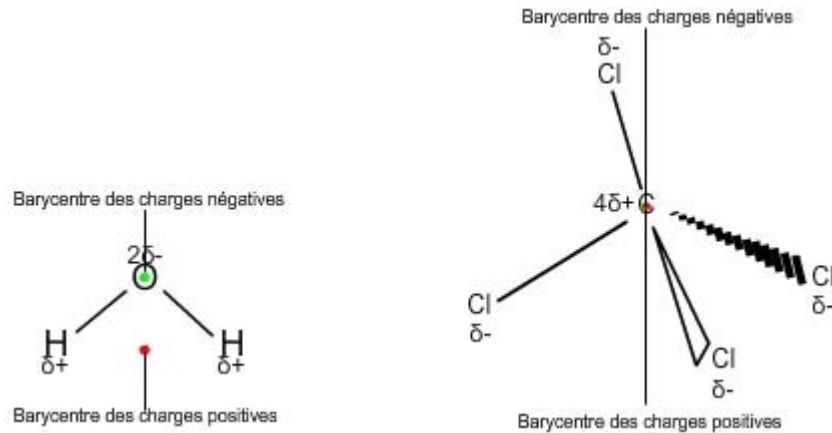


Figure. I. 2 H_2O : molécule polaire - CCl_4 : molécule apolaire

spontanément de moment électrique. Toutefois, lorsqu'ils sont placés dans un champ électrique extérieur, celui-ci exerce une force sur les charges positives et une autre de sens opposée sur les charges négatives, entraînant une séparation des barycentres des charges positives et des charges négatives. L'atome ou la molécule acquiert alors un moment dipolaire électrique, \vec{p} , en générale d'autant plus important que le champ électrique est intense.

$$\vec{p} = \vec{p}(\vec{E}) \quad (\text{I. 3})$$

Pour des champs faibles, un développement en puissance de \vec{E} au premier ordre donne :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E} \quad (\text{I. 4})$$

ϵ_0 est la permittivité du vide et α est appelée polarisabilité électrique de l'atome ou de la molécule, elle a la dimension d'un volume (Annexe. 1. 1). Pour un milieu non isotrope elle prend une forme matricielle.

$$\vec{p} = \epsilon_0 [\alpha] \vec{E} \quad (\text{I. 5})$$

En régime dynamique (sinusoïdale), la polarisabilité est une grandeur complexe $\alpha(\omega)$ montrant le retard de la réponse du dipôle au champ électrique.

La polarisabilité statique α_0 ainsi que la polarisabilité dynamique $\alpha(\omega)$ sont des quantités physiques mesurables, leurs valeurs sont tabulées.

Le modèle de l'électron élastiquement lié, modèle phénoménologique, nous donne une idée sur la dépendance en fréquence de la polarisabilité et permet la compréhension des comportements observés.

Modèle de l'électron élastiquement lié :

Dans ce modèle on considère une charge q positive (proton) de masse suffisamment grande de sorte que son mouvement soit négligeable, et une charge $-q$ (électron) située au point \vec{r} par rapport à la charge q . En considérant la force exercée par la charge positive sur la charge négative comme une force de rappel élastique, on peut l'écrire (Annexe (A. 1. 2))

$$\vec{F} = -k \vec{r} \quad (\text{I. 6})$$

où k est un coefficient de raideur.

Dans un champ électrique, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$-q \vec{E} - k \vec{r} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (\text{I. 7})$$

En régime sinusoïdal

$$\vec{r} = \frac{q/m}{(\omega^2 - \omega_0^2)} \vec{E} \quad (\text{I. 8})$$

Avec

$$\omega_0^2 = k/m \quad (\text{I. 9})$$

On se retrouve avec un oscillateur harmonique et donc une résonance à la pulsation propre ω_0 .

Le moment dipolaire électrique est

$$\vec{p} = q(-\vec{r}) = \frac{q^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \vec{E} \quad (\text{I.10})$$

La dépendance de la polarisabilité en fréquence est donc

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - \omega^2/\omega_0^2} \quad (\text{I. 11})$$

Où α_0 est la polarisabilité statique

$$\alpha_0 = \frac{q^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2} = \frac{q^2}{\epsilon_0 k} \quad (\text{I. 12})$$

En haute fréquence $\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0 \omega_0^2}{\omega^2} = \frac{q^2}{m \omega^2}$, soit la même expression que pour une charge libre.

Ce modèle donne des relations entre les paramètres microscopiques (la charge de la particule q , sa masse m et la raideur de la liaison k) et les grandeurs physiques (macroscopiques) de l'atome (la polarisabilité statique (Eq. (I. 12)) et la pulsation de résonance (Eq. (I. 9)).

1. 3. 2. Le vecteur polarisation

A l'échelle mésoscopique, les charges sont nombreuses pour que l'échelle des longueurs soit grande devant la distance entre les charges, le milieu est considéré comme continu. Il est décrit alors par des grandeurs continues.

Considérons un milieu formé par une collection d'atomes ou de molécules neutres, β , composés de charges $q_{\beta,i}$ situées aux points $\vec{r}_{\beta,i}$. En associant à chaque atome ou molécule de type β un dipôle on a :

$$Q_{\beta} = \sum_i q_{\beta,i} = 0 \quad (\text{I. 13})$$

$$\vec{p}_{\beta} = \sum_i q_{\beta,i} \vec{r}_{\beta,i} \quad (\text{I. 14})$$

La polarisation diélectrique est définie comme une densité volumique de moment dipolaire

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{\beta \in V} \vec{p}_{\beta} \quad (\text{I. 15})$$

Si N_{β} représente la densité volumique des dipôles de types β , alors la polarisation diélectrique peut s'écrire

$$\vec{P} = \sum_{\beta} N_{\beta} \vec{p}_{\beta} \quad (\text{I. 16})$$

D'autre part le moment dipolaire \vec{p}_{β} acquis par un atome ou une molécule du diélectrique dépend du champ électrique appliqué appelé champ local, $\vec{E}_{l,\beta}$, somme du champ créé par les sources externes et du champ des dipôles intérieurs à l'échantillon, qui est différent du champ électrique macroscopique \vec{E} à l'intérieur du diélectrique ([Annex. 2](#)).

Dans le domaine linéaire (champ électrique faible), \vec{p}_{β} est proportionnel au champ électrique appliqué $\vec{E}_{l,\beta}$

$$\vec{p}_{\beta} = \varepsilon_0 \alpha_{\beta} \vec{E}_{l,\beta} \quad (\text{I. 17})$$

Où α_{β} est la polarisabilité d'un atome ou molécule de type β

Ce type de relation microscopique se trouve à l'échelle macroscopique de telle manière que la polarisation diélectrique \vec{P} , grandeur macroscopique, est fonction du champ macroscopique \vec{E}

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}) \quad (\text{I. 18})$$

Pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, la relation (I. 18) prend la forme suivante,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I. 19})$$

où χ est un nombre réel positif sans dimension appelé susceptibilité électrique.

Si le milieu n'est pas isotrope, la relation (I. 18)

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi] \vec{E} \quad (\text{I. 20})$$

où $[\chi]$ est le tenseur susceptibilité diélectrique (matrice 3x3).

1. 3. 3. Permittivité diélectrique

1. 3. 3. 1. Définition de la permittivité

La permittivité diélectrique d'un milieu isotrope, ε , appelée aussi constante diélectrique, est définie à partir de la susceptibilité électrique χ par

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) \quad (\text{I. 21})$$

La grandeur sans dimension, ε_r , définie par

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = (1 + \chi) \quad (\text{I. 22})$$

est appelée permittivité diélectrique relative.

Pour un diélectrique non linéaire la permittivité diélectrique relative est un tenseur, soit

$$\varepsilon_{r\ ij} = 1 + \chi_{ij} \quad (\text{I. 23})$$

1. 3. 3. 2. Permittivité diélectrique et polarisabilité

Si le champ local est donné par la relation de Lorentz :

$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$ (Annexe. 2, (A. 1. 21)), les formules (1. 16) et (1. 17) donnent

$$\vec{P} = \sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta} (\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}) \quad (\text{I. 24})$$

$$\text{ou} \quad \vec{P} = \frac{\sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta}}{1 - \sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta} / 3} \varepsilon_0 \vec{E} \quad (\text{I. 25})$$

Nous pouvons en déduire la susceptibilité électrique

$$\chi = \frac{\sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta}}{1 - \sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta} / 3} \quad (\text{I. 26})$$

Et par suite la permittivité relative

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta} / 3 \quad (\text{relation de Clausius-Mausoti}) \quad (\text{I. 27})$$

Où le terme $\sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta}$ tient compte des différents types de polarisation.

L'énorme intérêt de cette relation est de permettre, dans le cas des structures pour lesquelles s'applique le champ local de Lorentz, une mesure de α (paramètre microscopique) à l'aide de paramètres macroscopiques.

1. 3. 3. 3. Permittivité diélectrique en régime variable

1.3 .3. 3. 1. Retard à la polarisation -Analyse intuitive

Si les variations du champ électrique sont rapides alors, à cause de l'effet d'inertie, la polarisation suivra ces variations avec un certain retard. Un retard à la polarisation signifie que $\vec{P}(t)$ dépend de \vec{E} à un instant antérieur $\vec{E}(t - \theta)$ avec $\theta \geq 0$. Si le milieu est linéaire on peut écrire

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_0^\infty F(\theta) \vec{E}(t - \theta) d\theta \quad (\text{I. 28})$$

La fonction $F(\theta)$ est une caractéristique du diélectrique.

Etudions qualitativement l'évolution de la polarisation avec le temps, quand on applique un champ électrique échelon, E , à un diélectrique à un temps $t = 0$. La polarisation est la somme de tous les moments dipolaires, induits et permanents, par unité de volume d'après (Eq (1. 1)).

$$\text{Soit} \quad \vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_c$$

Les deux premières polarisation, \vec{P}_e et \vec{P}_i , s'établissent plus rapidement que les deux autres. Pour cette raison, quand on étudie la polarisation d'orientation, ces phénomènes rapides sont souvent regroupés dans un seul terme appelé polarisation instantanée P_0 (On néglige le temps nécessaire au mouvement des entités impliquées dans la polarisation instantanée).

$$P_{(t \rightarrow 0)} = P_0 = P_e + P_i = \varepsilon_0 \chi_\infty E = \varepsilon_0 (\varepsilon_{r\infty} - 1) E \quad (\text{I. 29})$$

De plus, aux temps très longs, tous les dipôles sont orientés dans la direction du champ électrique

$$P_{(t \rightarrow \infty)} = P_s = \varepsilon_0 (\varepsilon_{rs} - 1) E \quad (\text{I. 30})$$

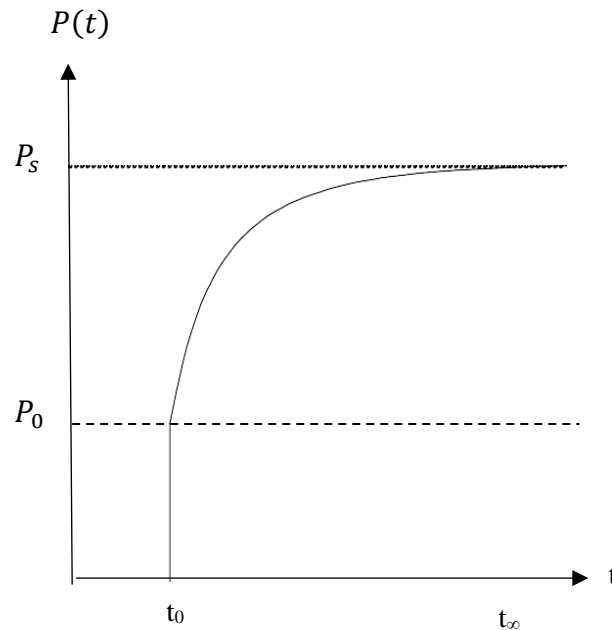


Figure. I. 3 Polarisation en fonction du temps quand un champ électrique échelon est appliqué au temps t_0

Les valeurs des permittivités à t_∞ et $t = 0$ sont définies comme ε_{rs} et $\varepsilon_{r\infty}$ qui sont respectivement les permittivités statique et instantanée.

La figure. 1. 3 montre l'évolution dans le temps de la polarisation d'un milieu diélectrique quand un échelon de champ électrique, E , est appliqué à t_0 .

La polarisation totale peut alors s'écrire, en faisant apparaître les termes correspondant aux polarisations instantanée et dipolaire ou d'orientation, sous la forme

$$P(t) = P_0 + P_d(t) \quad (\text{I. 31})$$

1. 3. 3. 3. 2. Etude en régime sinusoïdal

En général, les propriétés diélectriques des matériaux varient considérablement avec la fréquence du champ électrique appliqué. Ce phénomène peut être expliqué comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter, et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique. Mais, quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique ; retard qui est responsable de la dissipation de l'énergie dans le matériau comme on le verra par la suite.

Ce phénomène s'explique en considérant la permittivité diélectrique comme une grandeur complexe en régime sinusoïdal

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'' \quad (\text{I. 32})$$

La partie imaginaire, ε'' , rend compte du retard de la réponse de la polarisation à l'excitation par le champ électrique. Le modèle de Drude-Lorentz donne une idée claire, bien que simpliste, de cette situation ([Annexe. 3](#)).

La [figure 1. 4](#) représente l'évolution de la permittivité diélectrique réelle $\varepsilon' = \varepsilon_0(1 + \chi')$ en fonction de la fréquence, montrant la contribution des différents processus de polarisation.

En régime stationnaire

$$\varepsilon'_r(0) = 1 + \chi'(0) = 1 + \chi'_{or}(0) + \chi'_i(0) + \chi'_e(0) \quad (\text{I. 33})$$

Les processus de polarisation de charges d'espace et de polarisation dipolaire qui sont des phénomènes de relaxation (consistent en l'existence d'un délai de réponse à une excitation ([Annexe. 1. 3](#)), alors que les processus de polarisation atomique (ionique) et électronique sont plutôt des phénomènes de résonance ([Annexe. 1. 3](#)).

1. 3. 3. 3. 3. Types de relaxation dipolaire

1. 3. 3. 3. 3. 1. Relaxation de type Debye

Pour ce type de relaxation dipolaire, Debye supposa que le temps de relaxation τ_D est unique en excluant l'interaction possible entre les dipôles. Dans ce cas la permittivité diélectrique complexe s'écrit ([Annexe. 1. 3](#))

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\tau_D\omega} \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_{rS} - \varepsilon_{r\infty} \quad (\text{Relation de Debye}) \quad (\text{I. 34})$$

1. 3. 3. 3. 2. Relaxation de type non Debye

L'inconvénient du modèle est qu'il omet les interactions dipolaires et ne considère qu'un seul temps de relaxation, alors que les diélectriques dipolaires réels ne montrent que rarement des réponses correspondant à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple (1. 34) de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation. Dans ce cas, la description du phénomène de relaxation impose l'introduction d'une distribution de temps de relaxation, $\Phi(\tau)$, qui satisfait la condition

$$\int_0^{\infty} \Phi(\tau) = 1 \quad (\text{I. 35})$$

et la permittivité diélectriques complexe

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \Delta\varepsilon \int_0^{\infty} \frac{\Phi(\tau)}{1+i\tau\omega} \quad (\text{I. 36})$$

La complexité de la détermination de la fonction de distribution des temps de relaxation a poussé à l'utilisation de formules empiriques en modifiant la formule de Debye.

- Formule de Cole- Cole

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\tau\omega)^\alpha} \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{I. 37})$$

- Formule de Davison- Cole

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\tau\omega)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (\text{I. 38})$$

- Formule de Havriliack- Negami

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\tau\omega)^\alpha)^\beta} \quad 0 < \alpha \leq 1 \text{ et } \alpha\beta \leq 1 \quad (\text{I. 39})$$

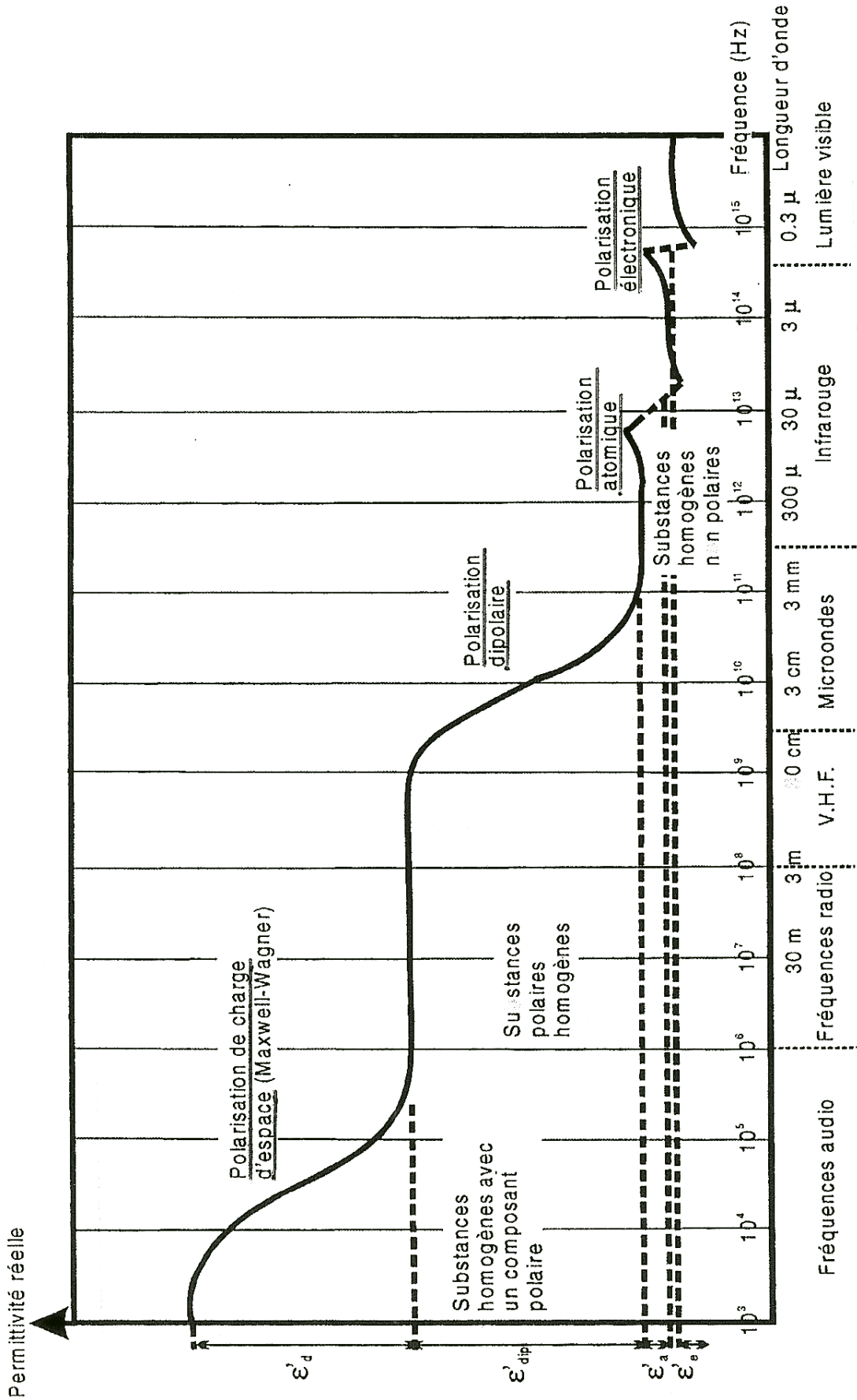
1. 3. 3. 3. 3. Effet de la température sur le temps de relaxation τ

Plusieurs dépendances du temps de relaxation τ dans tous les diélectriques, en fonction de la température, ont déjà été rapportées, dont la principale est une dépendance suivant une loi d'Arrhenius. Cette loi a été initialement établie pour décrire la variation thermique de la vitesse d'une réaction chimique. Dans le cas du temps de relaxation, la fluctuation thermique permet de fournir l'énergie suffisante à un dipôle (au sens général, qu'il soit d'origine moléculaire, interfacial...) pour franchir la barrière de potentiel d'une position vers une autre position d'équilibre [7]. Le temps de relaxation suit alors la loi en température suivante

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{I. 40})$$

avec τ_0 une constante exprimée en secondes, E_a l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann

Figure. I. 4 Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence [6]



1. 3. 3. 4. Influence de la température sur la permittivité diélectrique

L'aptitude d'un matériau diélectrique à être polarisé dépend également de la température. Par conséquent la permittivité diélectrique est influencée par la température. Le coefficient de température, calculé par HAVINGA [8], exprime la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température.

$$\tau_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon'} \frac{d\varepsilon'}{dT} \quad (\text{I. 41})$$

Cette dépendance en température est attribuée à divers phénomènes. D'un point de vue macroscopique, pour des matériaux à symétrie cubique, la relation de Clausius-Mosotti relie la permittivité relative à la polarisabilité α_M d'une sphère de volume V contenant N entités polarisables par unité de volume

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \sum_{\beta} N_{\beta} \alpha_{\beta} / 3 = N \alpha_M / 3$$

En différentiant cette relation, cette dépendance en température est scindée en trois composantes, A, B et C [8-10] auxquelles il faut ajouter deux contributions supplémentaires D [10, 11] et E [10]

$$\tau_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon'} \frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{(\varepsilon' - 1)(\varepsilon' + 2)}{\varepsilon'} (A + B + C) + D + E \quad (\text{1. 42})$$

Les coefficients A, B, C, D et E sont définis comme suit :

- $A = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$: coefficient de dilatation isobare, exprimant la diminution du nombre de particules polarisables par unité de volume, conséquence de l'expansion du volume provoquée par une augmentation de température.
- $B = \frac{1}{3\alpha_M} \left(\frac{\partial \alpha_M}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$: rend compte de l'augmentation de la polarisabilité lors de l'accroissement du volume sous l'effet d'une augmentation de température.
- $C = \frac{1}{3\alpha_M} \left(\frac{\partial \alpha_M}{\partial T} \right)_{V,P}$: représente la dépendance en température de la polarisabilité liée à l'agitation thermique des entités polarisables.
- D : terme qui tient compte des défauts tels que les lacunes présentes au sein du matériau.
- E : terme lié à l'existence de dipôles permanents dans le matériau, devenant nul en leur absence.

1. 4. Courant dans un diélectrique

1. 4. 1 Vecteur densité de courant dans un diélectrique

Considérons un diélectrique réel. Certaines charges sont libres de se déplacer, appelées charges libres ou charges de conduction, tandis que d'autres sont liées entre elles pour former des dipôles associés aux atomes et molécules, appelées charges liées ou charges de polarisation. On peut donc distinguer deux contributions dans la densité volumique de charges. Une due aux charges libres ou de conduction (ρ_c, \vec{J}_c) que l'on traite de manière usuelle, l'autre due aux charges liées que l'on décrit comme une distribution volumique de dipôles (ρ_p, \vec{J}_p) , avec ρ_p la densité volumique de charge de polarisation (Annexe (A. 1. 12)), et

$$\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad \text{densité de courant de polarisation} \quad (\text{I. 43})$$

D'après l'équation de Maxwell- Ampère on peut écrire

$$\overrightarrow{\text{rot}} \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I. 44})$$

Sachant que pour un diélectrique le vecteur déplacement électrique est donné par

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{Annex (A. 1. 13)}), \text{ il vient}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{J} \quad (\text{I. 45})$$

Avec

$$\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_d \quad \text{tel que} \quad \vec{J}_d = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{I. 46})$$

\vec{J}_c , appelé densité de courant de conduction, correspond au mouvement de charges sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas d'un diélectrique réel, ce courant est dû à des défauts ou/ et impuretés.

\vec{J}_d , appelé densité de courant de déplacement, est lié à l'orientation des dipôles dans la direction du champ électrique appliqué. \vec{J}_d s'écrit aussi, en utilisant les relations (I.19) et (I.20),

$$\vec{J}_d = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I. 47})$$

1. 4. 2. Principaux modes de conduction dans un diélectrique

Nous présentons, ici, succinctement, les principaux modes de conduction identifiés dans les matériaux diélectriques. Pour cela nous allons considérer les cas des mécanismes de conduction limités par les interfaces et ceux limités par le volume. Pour une lecture plus approfondie, nous conseillons les références [12-14].

1. 4. 2. 1. Conduction limitée par les interfaces

La conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction du diélectrique ou dans des états localisés. Un schéma idéalisé de l'interface électrode-isolant est représenté sur la figure 1.5. Sans champ électrique appliqué, la hauteur de barrière est représentée par la grandeur Φ_{m1} . Cette hauteur de barrière dépend de l'énergie du niveau de Fermi du métal constituant l'électrode.

Trois modes de conduction peuvent être observés :

- Conduction par effet Schottky, appelée aussi émission thermoélectronique, qui consiste en l'injection de charges dans le diélectrique, à haute température et faible champ, par passage au-dessus de la barrière de potentiel par apport d'énergie thermique.

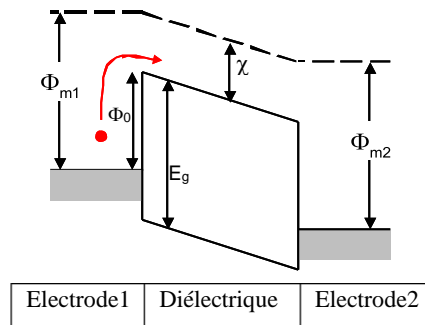


Figure 1. 5 : Conduction par émission thermoélectronique [15]

- Conduction par effet tunnel, appelée également effet Fowler-Nordheim, traduisant le passage des charges, même si leur énergie est insuffisante pour franchir la barrière de potentiel à l'interface (figure. 1. 6). L'effet tunnel peut être précédé par l'effet Schottky (figure. 1. 6 (b))

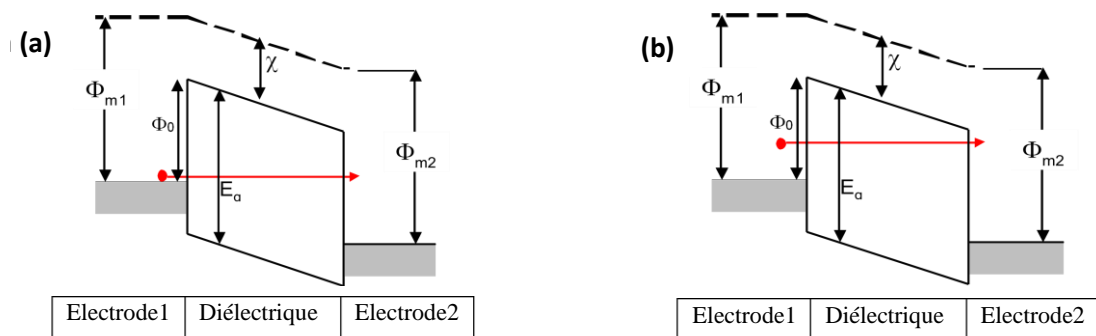


Figure. 1. 6 Conduction par effet tunnel (a) Effet tunnel direct (b) Effet tunnel assisté

1. 4. 2. 2. Conduction limitée par le volume

Des défauts structuraux ou des impuretés dans le diélectrique peuvent introduire des pièges localisés dans le gap du matériau. Un piège est susceptible de capturer ou d'émettre un porteur, et permet ainsi d'assister le transport à travers l'empilement diélectrique. A haute température, ou pour des pièges peu profonds, l'activation thermique du porteur piégé peut être supérieure à la hauteur de barrière de potentiel et peut donc permettre une transition thermoïonique du porteur dans la bande de conduction du diélectrique. On assiste à une conduction par saut de porteurs de piège en piège. On parle de courant de type *Poole-Frenkel* (PF). (Fig. 1. 7)

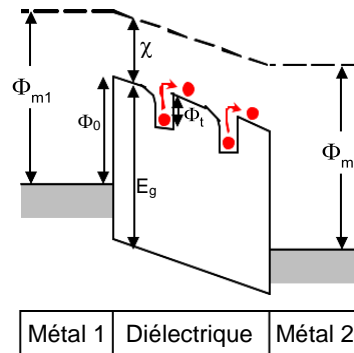


Figure. I. 7 Conduction de type Poole-Frenkel [15]

1. 4. 3. Courant transitoire dans un diélectrique

Sous l'effet d'un champ électrique continu, les dipôles s'orientent et provoquent un déplacement de charges jusqu'à atteindre un état d'équilibre, ce qui induit, dans le circuit extérieur, un courant transitoire, appelé courant de polarisation. Lorsqu'on supprime le champ électrique, l'agitation thermique tend à redistribuer aléatoirement l'orientation des dipôles. Il s'ensuit alors un courant transitoire, appelé courant de dépolarisation, de même amplitude et de polarité opposée au courant précédent, qui diminue jusqu'à s'annuler quand il atteint le nouvel état d'équilibre.

Les courants transitoires dans les matériaux diélectriques ont fait l'objet de nombreuses études [15-17], la forme de décroissance du courant de polarisation est donnée par la loi empirique de Curie-Von Schweider

$$I(t) = A t^{-n} \quad (1. 48)$$

Où A est une constante définie pour une température donnée et où n est le facteur de puissance ($0 < n < 1$). Le tracé, bi logarithmique, $\log_{10}(I) = f(\log_{10}(t))$, de l'évolution des courants

transitoires, est aussi exploité pour distinguer les régions qui correspondent aux différents phénomènes de polarisation qui peuvent exister.

Les diélectriques réels, lorsqu'ils sont soumis à un échelon de tension, un régime établi de courant stationnaire i_c (Figure 1. 8) est atteint après la phase transitoire de durée plus ou moins longue. Ce type de courant est attribué à un mode de conduction au travers du diélectrique. Les différents types de conduction les plus répandus ont déjà été présentés.

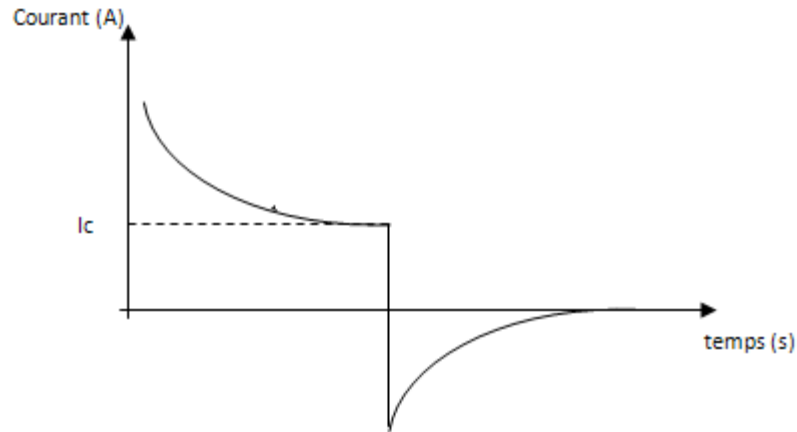


Figure. I. 8 Allure des courants dans les régimes transitoires et stationnaire

1. 5. Pertes dans un diélectrique

La densité de courant totale traversant un diélectrique sous l'action d'un champ électrique variable dans le temps est donnée, d'après (I. 46), par $\vec{j} = \vec{j}_c + \vec{j}_d$.

Où \vec{j}_c est le vecteur densité de courant lié à la conduction résiduelle dans le diélectrique, et \vec{j}_d celui dû à l'établissement de la polarisation.

1. 5. 1. Perte d'énergie liée à la polarisation

Pour un diélectrique linéaire homogène et isotrope (d.l.h.i), en régime sinusoïdal, le vecteur densité de courant de déplacement défini par la relation (I. 47) s'écrit, en introduisant la permittivité diélectrique complexe donnée par la relation (I. 32)

$$\vec{j}_d = i \omega \varepsilon^* \vec{E} = (\omega \varepsilon''(\omega) + i \omega \varepsilon'(\omega)) \vec{E} \quad (\text{I. 49})$$

La composante en phase que présente \vec{j}_d avec \vec{E} est à l'origine des pertes d'énergie dans le diélectrique, pertes qui sont dues au retard de polarisation. Le facteur de dissipation diélectrique, appelé aussi angle de perte, est défini par

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad (\text{I. 50})$$

1. 5. 2. Perte d'énergie dans un diélectrique réel

Dans le cas d'une conduction ohmique, $\vec{j}_c = \sigma \vec{E}$, ou σ est la conductivité électrique du diélectrique, deux cas peuvent se présenter

1. 5. 2. 1. Conductivité réelle (basse fréquence)

\vec{j}_c est alors en phase avec \vec{E} , ce qui se traduit par une dissipation d'énergie par conduction dans le diélectrique. Le vecteur densité de courant totale a pour expression

$$\vec{j} = (\sigma + \omega \varepsilon''(\omega) + i \omega \varepsilon'(\omega)) \vec{E} \quad (\text{I. 51})$$

Donc, en pratique, il n'est pas possible de s'affranchir des pertes de conduction, le facteur de

dissipation est alors
$$\tan \delta_{eff} = \frac{\varepsilon''(\omega) + \sigma/\omega}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{\varepsilon_r''(\omega) + \sigma/\omega \varepsilon_0}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad (\text{I. 52})$$

1. 5. 2. 2. Conductivité complexe (haute fréquence)

Dans ce cas

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i \sigma''(\omega) \quad (\text{I. 53})$$

et le vecteur densité de courant totale

$$\vec{j} = (\sigma'(\omega) + \omega \varepsilon''(\omega) + i \omega (\varepsilon'(\omega) + \frac{\sigma''(\omega)}{\omega})) \vec{E} \quad (\text{I. 54})$$

On introduit de nouvelles grandeurs, connues sous le nom de paramètres de La roche, qui sont des grandeurs mesurables à partir de la mesure de la densité de courant totale.

- La permittivité diélectrique effective

$$\varepsilon_{eff}^* = \varepsilon'_{eff} - i \varepsilon''_{eff} \quad (\text{I. 55})$$

Tel que
$$\varepsilon'_{eff} = \varepsilon'(\omega) + \frac{\sigma''(\omega)}{\omega} \quad \text{et} \quad \varepsilon''_{eff} = \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma'(\omega)}{\omega} \quad (\text{I. 56})$$

- La conductivité électrique effective

$$\sigma_{eff}^* = \sigma'_{eff} + i \sigma''_{eff} = i \omega \varepsilon_{eff}^* \quad (\text{I. 57})$$

Tel que
$$\sigma'_{eff} = \sigma'(\omega) + \omega \varepsilon''(\omega) \quad \text{et} \quad \sigma''_{eff} = \sigma''(\omega) + \omega \varepsilon'(\omega) \quad (\text{I. 58})$$

- L'angle de perte qui comprend les pertes diélectriques et ohmiques est alors

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_{eff}}{\varepsilon'_{eff}} = \frac{\sigma'_{eff}}{\sigma''_{eff}} \quad (\text{I. 59})$$

L'équation (I. 54) montre que lorsqu'on mesure la densité totale de courant à l'échelle *macroscopique*, on mesure d'une part une densité de courant en phase avec le champ électrique appliqué, qui lui est proportionnelle via une conductivité électrique effective σ'_{eff} (quantité réelle), et, d'autre part, une densité de courant en quadrature par rapport au champ électrique, et qui lui est proportionnelle via une permittivité diélectrique effective ε'_{eff} (quantité réelle).

1. 6. Les condensateurs

1. 6. 1. Définition

Un condensateur est défini comme deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. Sa fonction dans un circuit électrique est d'emmagasiner de l'énergie électrique et de la restituer au moment voulu par l'utilisateur. Ses performances électriques dépendent de la nature du diélectrique et de la structure électrode-diélectrique-électrode. C'est un des composants passifs, utilisé aussi bien dans les domaines de l'électronique : télécommunications, informatique, spatial, etc..., que dans celui de l'électrotechnique : automobile, traction ferroviaire, etc... [18,19].

1. 6. 2. Caractéristiques d'un condensateur

Le condensateur est caractérisé par sa capacité (C), qui représente sa capacité à stocker les charges. Cette quantité de charges est proportionnelle à la tension appliquée aux bornes des électrodes du condensateur

$$Q = C V \quad (\text{I. 60})$$

Q est la charge stockée (Coulomb)

V est la tension aux bornes du composant (Volt)

C est la capacité électrique du condensateur (Farad)

La capacité est également souvent exprimée en fonction de la nature du matériau diélectrique entre les armatures et des caractéristiques géométriques du condensateur

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \quad (\text{I. 61})$$

Où

ε_0 est la permittivité du vide ($8.84 \cdot 10^{-12}$ F. m⁻¹)

ε_r est la permittivité relative du matériau diélectrique

S est la surface des électrodes en regard (m²)

e est la distance entre les électrodes (m)

Parmi les caractéristiques couramment spécifiées pour le fonctionnement d'un condensateur, on peut citer :

- La capacité, valeur nominale à 25°C, exprimée en Farad (F)
- Le facteur de dissipation ou l'angle de pertes. En pratique, le facteur de dissipation, $\tan\delta$, varie entre 10^{-2} et 10^{-4} .
- La résistance d'isolement qui exprime l'isolation en courant continu du condensateur. Elle doit être la plus élevée possible.

- La tension de claquage, tension maximale pouvant être supportée par le diélectrique, au-delà de laquelle un arc électrique apparaît dans le diélectrique entraînant sa destruction.
- La gamme de température dans laquelle on peut appliquer la tension nominale.
- La tolérance, en %, de la valeur nominale de capacité pour toute la gamme de température et de tension de service ;
- La durée de vie, qui dépend beaucoup de la technologie et des conditions d'utilisation (température, courant, fréquence, etc.).

Le développement de nouveaux condensateurs est conditionné par l'optimisation de sa capacité (C), ce qui implique, soit de modifier la géométrie du condensateur (S/e), soit de rechercher de nouveaux matériaux avec une plus forte permittivité relative (ϵ_r). Cette double stratégie est actuellement employée en microélectronique pour augmenter la capacité. Lorsqu'on est libre sur le choix de la géométrie, on peut agir sur le rapport (S/e) en utilisant des matériaux à forte surface spécifique comme les nanotubes de carbone. Par contre, si on exige une miniaturisation des composants, on cherche des matériaux de forte permittivité relative,- de ce point de vue des condensateurs en céramique avec une structure pérovskite analogue à celle du BaTiO₃ sont utilisés-, ou on cherche à optimiser le facteur géométrique S/e avec les condensateurs multicouches. Ces derniers sont constitués d'un empilement alterné de matériau diélectrique (d'épaisseur inférieure à 1µm) et d'armatures métalliques (les électrodes) formant un ensemble de condensateurs associés parallèlement, augmentant ainsi la valeur de la capacité

1. 6. 3. Types de condensateurs

Les condensateurs sont classés en trois grandes familles technologiques :

- Condensateurs électrochimiques, ce sont des condensateurs polarisés, constitués d'une anode métallique, une couche diélectrique en oxyde d'aluminium Al₂O₃ ou 'oxyde de tantale Ta₂O₃ et une armature négative composée de l'électrolyte conducteur et de la cathode.
- Condensateurs à diélectriques souples (papier, film), ce sont des condensateurs réalisés à partir de films métallisés.
- Condensateurs céramiques, qui feront l'objet de notre étude.

Le choix du type de condensateur à utiliser dépend de l'application visée.

1. 6. 4. Principales fonctions d'un condensateur

Nous présentons dans cette partie les utilisations les plus répandues des condensateurs.

- *Découplage* : Un condensateur de découplage fait office de source de courant présentant une faible impédance. Il est généralement placé au plus proche du dispositif électrique pour répondre rapidement aux appels de courant de celui-ci. Son rôle est de réduire les variations de la tension d'alimentation causées par ces appels de courant. En effet, les variations de tension d'alimentation peuvent induire des problèmes de fonctionnement du circuit et/ou du bruit.

- *Lissage* : Les condensateurs de lissage (ou de filtrage) ont pour rôle de lisser la tension à leurs bornes. Une des utilisations typiques du condensateur de filtrage est en sortie d'un circuit de redressement double alternance (figure I. 9)

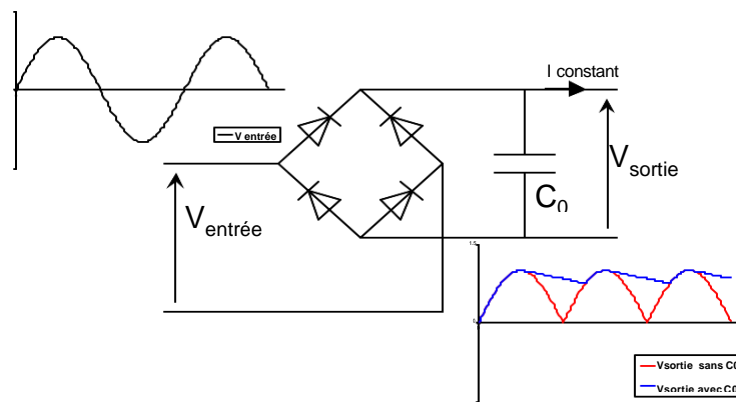


Figure g. I. 9 Redresseur double alternance avec et sans capacité C_n

- *Liaison* : Les condensateurs de liaison permettent de bloquer la composante continue d'un signal tout en laissant passer sa composante alternative (figure 1. 10)

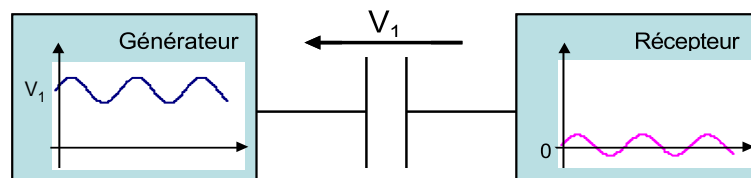


Figure I. 10 Illustration de l'utilisation d'un condensateur de liaison

- *Mémoire* : Le condensateur peut jouer un rôle de stockage de l'information sous la forme d'une charge électrique. On peut citer l'exemple de la capacité utilisée dans les convertisseurs analogique / numérique pour figer la tension analogique à convertir. Un autre exemple est celui des mémoires vives dynamiques (DRAM : *Dynamic Random Access Memory*), où l'information contenue dans la capacité est binaire (capacité chargée ou déchargée).

- *Accord* : Le condensateur peut être utilisé afin de générer en association avec un circuit un temps ou une fréquence précise. On peut par exemple citer le cas de l'accord de la fréquence de résonance d'un circuit oscillant (du type LC), ou bien de la génération d'une constante de temps générée par une bascule.

- *Stockage d'énergie* : Le condensateur peut aussi être utilisé comme un générateur de tension constante pendant un temps relativement long (par exemple pour les applications ayant une alimentation inconstante comme les cartes à puce sans contact).

- *Filtrage* : Au niveau d'un système électronique, le filtrage assure la compatibilité entre différents éléments raccordés à la même source.

L'électronique de puissance est une branche de l'électronique qui s'intéresse plus à l'énergie contenue dans les signaux électriques et aux techniques de sa conversion qu'à l'information qu'ils véhiculent. Elle couvre une large gamme de puissance qui peut aller de quelques microwatts à plusieurs Mégawatts. Dans un convertisseur de puissance, un condensateur peut remplir plusieurs fonctions différentes. On peut citer, par exemple, le découplage /stockage d'énergie, le filtrage ou l'aide à la commutation.

2. Structure pérovskite

2. 1. Introduction

Les peroxydes sont des oxydes cristallins qui forment une grande famille de céramiques cristallines, dont le nom dérive d'un minéral naturel, le titanate de calcium, décrit pour la première fois dans les années 1980 par le minéralogiste russe Gustave Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un célèbre minéralogiste russe, *Lev Aleksevich von Petrovski*.

La maille prototype d'une pérovskite contient trois ions différents formant la molécule ABO_3 avec :

- **A**, un cation de grand rayon ionique (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...)
- **B**, un cation de rayon ionique plus petit (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...)
- **O**, l'ion oxygène

2. 2. Structure pérovskite idéale

La maille de la structure pérovskite idéale est cubique, de groupe d'espace Pm-3m. Dans cette maille, le cation (**B**), de plus petite taille, se trouve dans un environnement octaédrique régulier d'ions oxygène (coordinance 6), les octaèdres étant parallèles et reliés entre eux par les sommets (Figure 1. 11 a-b-d).

Le cation **A**, de plus grande taille, se trouve au centre d'un polyèdre de 12 oxygènes (coordination 12) (Figure 1. 11. c-e). Les polyèdres étant reliés entre eux par les faces des carrés.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la description standard, **A** est choisi comme origine, dans ce cas, **B** est au centre du cube (Figure. I. 11. a). Les positions des ions sont

A : 1a (0,0,0);

B : 1b (1/2,1/2,1/2) ;

O : 3c (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2)

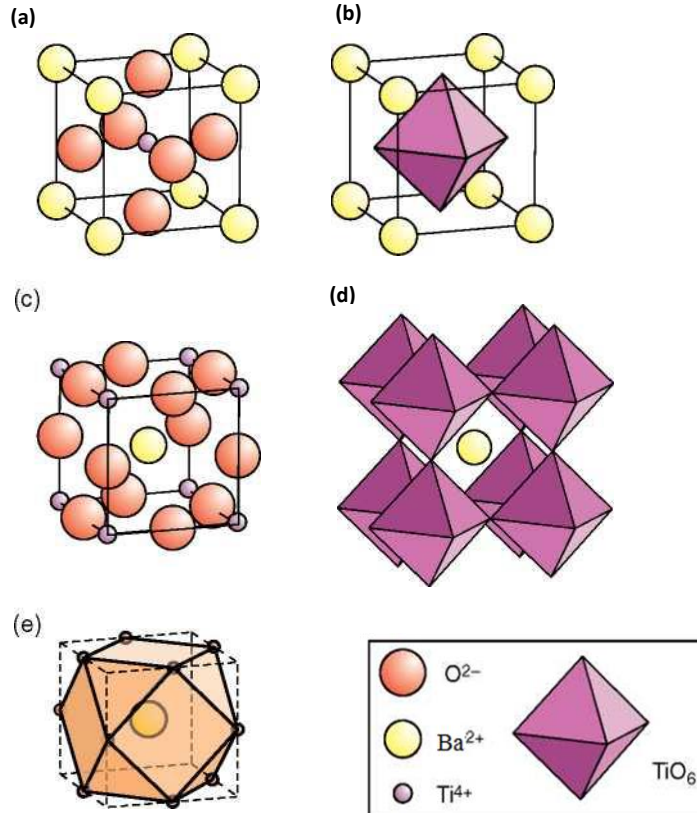


Figure. I. 11 Structure pérovskite idéalisée de $BaTiO_3$: (a) les positions des atomes avec Ba^{2+} origine de la maille, (b) polyèdre de coordination octaédrique TiO_6 ; (c) les positions des atomes avec Ti^{4+} origine de la maille, (d) structure polyédrique octaédrique TiO_6 avec Ba^{2+} au centre, (e) site de cage cuboctaédrique [20]

Dans certains cas, il est utile de faire une translation de l'origine vers l'ion **B** ; **A** occupe alors le centre du cube et les oxygènes se trouvent aux milieux des arêtes (Figure. I. 11. c).

B : 1a (0,0,0);

A : 1b (1/2,1/2,1/2) ;

O : 3c (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2)

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur ceux des anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. Dans son ouvrage dédié à la préparation des composés de type pérovskite, Galasso [21, 22], répertorie les pérovskites en deux grandes familles :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type de cation (BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites (ou les deux) A et B est (sont) occupé(s) par deux types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_3, \dots$)

2. 3. Distorsion de la structure idéale

La structure pérovskite idéale, rarement rencontrée, est cubique, non polaire, appartenant au groupe d'espace Pm-3m.

Les distorsions qui se produisent au niveau des octaèdres soit dans leurs formes ou leurs orientations sont à l'origine de grandes modifications des propriétés physiques.

Les déformations les plus simples qui puissent être envisagées sont celles dans lesquelles le cation B, de plus petite taille, subit de légers déplacements loin du centre de l'octaèdre donnant lieu à une structure tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique, en fonction de l'amplitude du déplacement et de la direction privilégiée par les éléments de symétrie de la maille. Ces directions sont (figure. 1. 12) :

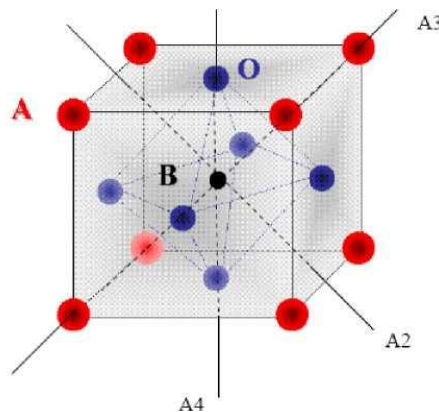


Figure. 1. 12 Directions des déplacements du cation B

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique, chacun passant par les sommets opposés de l'octaèdre, soit 6 sens de déplacement.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique, chacun passant par les centres des côtés opposés de l'octaèdre, soit 12 sens de déplacement.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique, chacun passant par les centres des faces triangulaires opposées de l'octaèdre, soit 8 sens de déplacement.

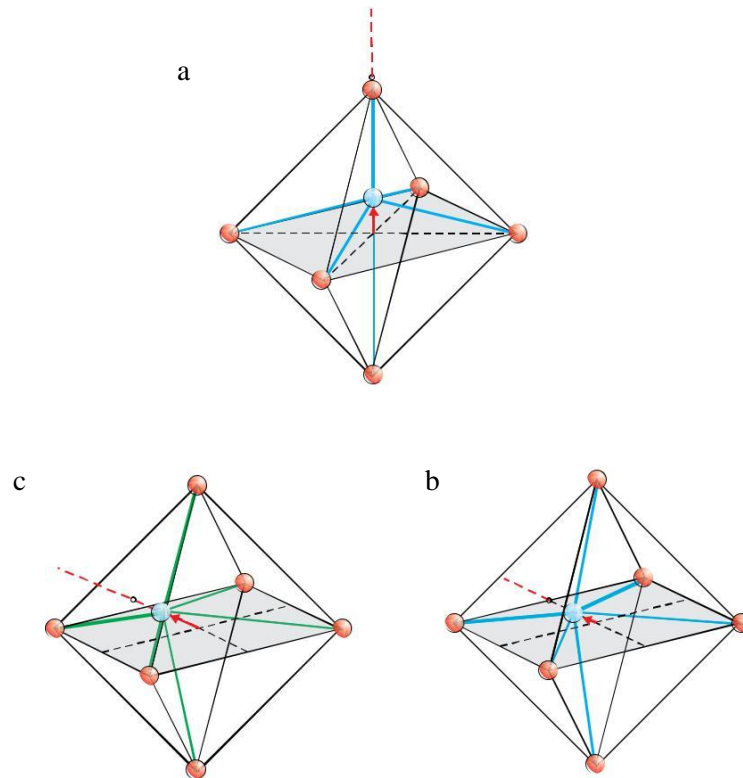


Figure. I. 13 Déplacements du cation B dans l'octaèdre BX_6 : (a) vers les sommets, (b) vers les milieux des arêtes et (c) vers les centres des faces de l'octaèdre

De plus, les déplacements produisent des dipôles électriques permanents dans la cellule unitaire et peuvent donner lieu à des modifications des propriétés physiques du matériau.

Une autre déformation structurale est l'inclinaison ou la rotation octaédrique. Cette déformation est principalement associée à des cations, A, trop petits pour le site de la cage cuboctaédrique (Fig. 1.10e), et donc à la torsion des octaèdres BO_6 afin de réduire efficacement les dimensions de la cavité [20]. La rotation abaisse également la symétrie du cristal (section 1.7), et a une profonde influence sur les propriétés physiques de ces phases. La distorsion octaédrique peut également être causée par des changements de valence des cations [20].

Ces modifications, à savoir le déplacement du cation B, l'inclinaison / rotation BO_6 et la distorsion BO_6 , ne s'excluent pas mutuellement et peuvent se produire indépendamment ou, souvent, en combinaison les unes avec les autres. De plus, les changements qui en résultent peuvent être coopératives en ce sens qu'ils affectent tous les octaèdres de la même manière, ou non coopératifs, auquel cas les distorsions peuvent s'annuler à un niveau macroscopique bien qu'elles puissent encore influencer les propriétés microscopiques [20]. Les quantités de distorsions sont généralement faibles et sont facilement influencées par les conditions

ambiantes. Ainsi, des changements de température ou de pression peuvent modifier le degré de distorsion ou le type de distorsion présent. La majorité des phases de pérovskite manifestent une série de changements de symétrie lorsque la température ou la pression est modifiée, ce qui entraîne habituellement une forme cubique à des températures et des pressions plus élevées. Par exemple, le titanate de baryum (BaTiO_3) est tétragonal (groupe d'espace $P4mm$) à température ambiante, se transforme à la forme cubique (groupe d'espace $Pm-3m$ à 393 K) à la forme orthorhombique (groupe d'espace $Amm2$ à 278 K) et à la forme rhomboédrique ($R3m$ à 183 K) (figure. I. 14) [10]

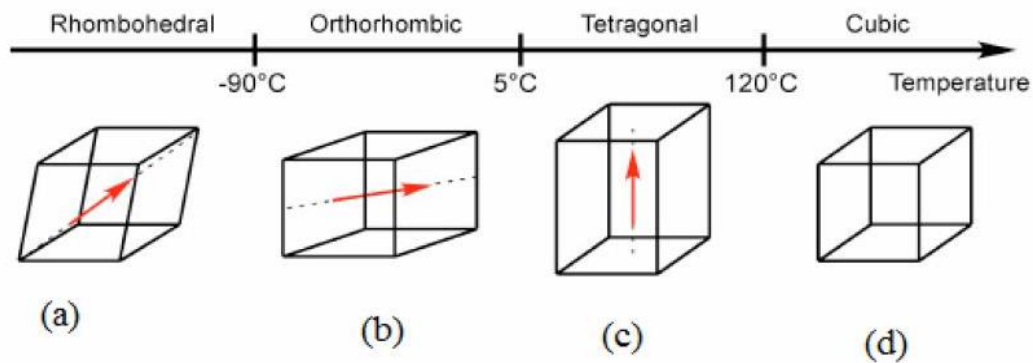


Figure. I. 14 Transitions de phase dans le système BaTiO_3 à la pression atmosphérique

La figure I. 15 illustre l'influence de la pression sur la température de changement de phase du BaTiO_3 .

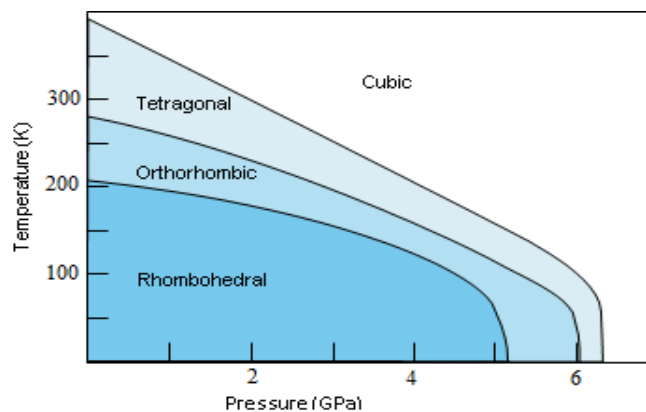


Figure. I. 15 Diagramme de phase température–pression de BaTiO_3

2. 4. Facteur de tolérance de Goldschmidt

Ce facteur, proposé par Goldschmidt en 1927 [24], permet de prédire si une paire de cations forment une phase de structure pérovskite.

$$t = \frac{r_{A^+} + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}} \quad (\text{I. 62})$$

Où t est le facteur de tolérance, r_A le rayon du cation en site A (coordination 12), r_B le rayon du cation en site B (site octaédrique), r_O le rayon de l'anion oxygène, d_{A-O} et d_{B-O} les distances des liaisons cation-oxygène.

$t = 1$ pour la structure pérovskite idéale, cubique, dans laquelle les cations et les anions sont tangents. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique entraîne un écart de t de la valeur 1. Expérimentalement les limites de la stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) sont pour $0.75 \leq t \leq 1.06$ [25], ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites **A** et **B**, et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés ayant cette structure. Pour $0.96 < t < 0.99$, la structure est rhomboédrique, alors qu'elle est orthorhombique pour $0.75 < t < 0.95$ [26].

Le concept du facteur de tolérance peut être étendu aux pérovskites avec des compositions plus complexes en utilisant une valeur moyenne pour les rayons ioniques ou la longueur de la liaison. Par exemple, pour une phase $A_{1-x} A'_x B X_3$ substituée au site A, on peut écrire

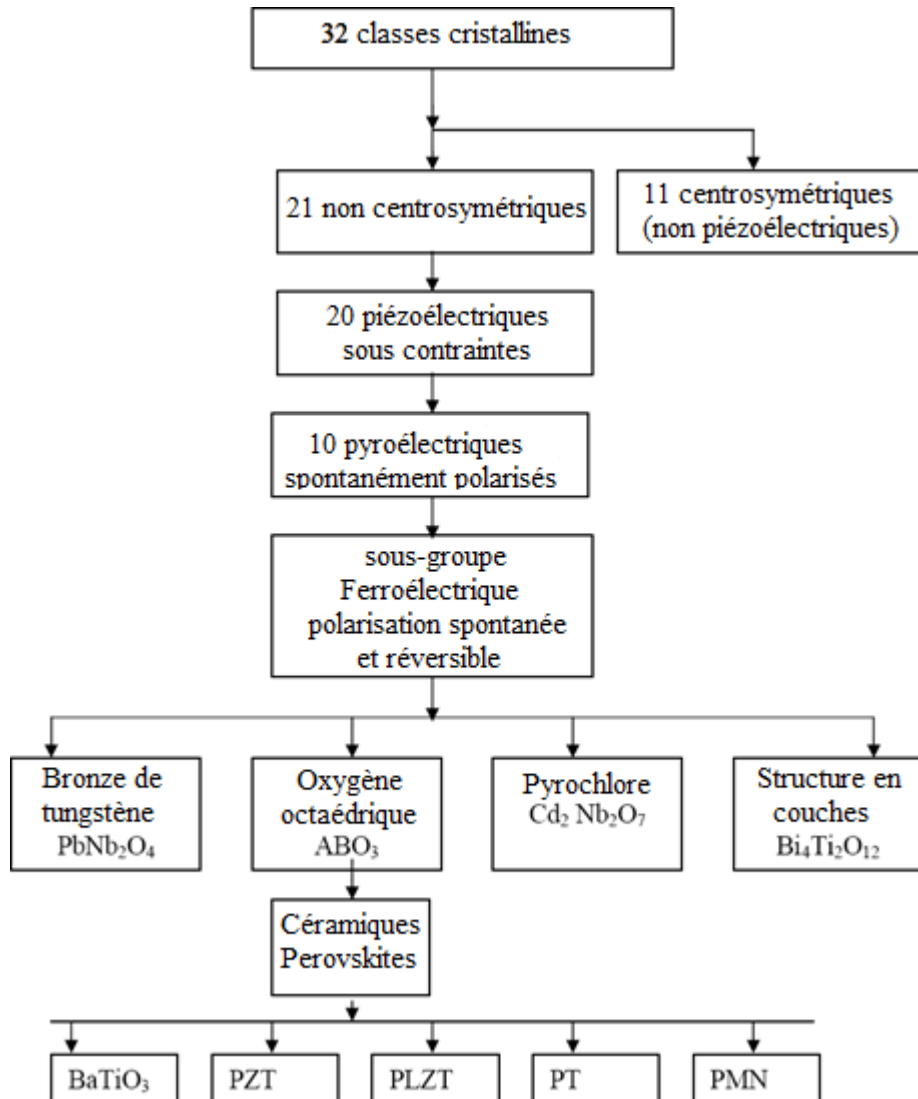
$$t = \frac{[(1-x)r_A + x r_{A'} + r_X]}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I. 63})$$

2. 5. Propriétés des pérovskites

2. 5. 1. Classement des pérovskites dans les systèmes cristallins

Selon leurs éléments de symétries, les cristaux peuvent être subdivisés en 32 classes dont 21 sont non centro symétriques (Figure. I. 16). Sur les 21 symétries, 20 sont *piézoélectriques*, présentant une polarité électrique lorsqu'ils sont soumis à des contraintes. Cependant, 10 des 20 sont polaires. Leur polarisation dépend de la température par expansion thermique ; ils sont connus sous le nom de *matériaux pyroélectriques*. Une sous-classe des matériaux piézoélectriques regroupe les matériaux possédant deux ou plusieurs états d'orientation de polarisation en l'absence de champ électrique. La polarisation dans ces matériaux peut commuter d'un état à l'autre avec l'application d'un champ électrique. Ces matériaux sont connus comme étant des *matériaux ferroélectriques* qui sont des éléments de

circuits essentiels dans de nombreuses applications en électronique, des simples condensateurs aux résonateurs diélectriques.



PZT: Titanate et Zirconate de Plomb; PLZT: Titanate et Zirconate de Plomb et Lanthane
PT: Titanate de Plomb; PMN: Niobiate de Plomb et Magnésium

Figure. I. 16 Symétrie cristallographique et matériaux ferroélectriques

2. 5. 2. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des pérovskites massives proviennent de la présence de constituants polarisables dans le cristal. Ils comprennent les déplacements de cations, les inclinaisons et les distorsions octaédriques ainsi que tous les défauts présents, tels que les joints de grains et divers défauts ponctuels. Les performances diélectriques de ces matériaux sont mesurées par leurs permittivités relatives ϵ_r , complexe en régime sinusoïdal, et leurs pertes

d'énergie, habituellement décrites en termes de tangente de perte, $\tan \delta$. Les propriétés diélectriques des céramiques polycristallines sont fortement influencées par la microstructure du matériau. D'une importance particulière sont, la taille des grains, la porosité, les défauts ponctuels, les porteurs de charges mobiles dans les grains, les joints de grains et toute phase d'impureté présente. Pour cette raison, la fabrication des céramiques doit être soigneusement contrôlée.

2. 5. 3. Domaines ferroélectriques

La cause fondamentale de la ferroélectricité dans les pérovskites d'oxyde est liée à la petite taille du cation **B** qui peut changer de position à l'intérieur de l'octaèdre BO_6 . Le cation **B** décentré génère un moment dipolaire dans la maille. Les configurations décentrées apportent une stabilité à la structure.

Un domaine ferroélectrique est une région du matériau où tous les moments dipolaires pointent dans la même direction et dans le même sens. Cette organisation est due à l'interaction qui s'exerce entre les dipôles du matériau. La direction selon laquelle les moments dipolaires pointent correspond aux axes polaires de la maille. Cette situation peut être expliquée en faisant référence au matériau ferroélectrique, BaTiO_3 , pour lequel il existe trois phases polaires dont les directions de polarisations spontanées P_s sont :

- Phase tétragonale : l'axe polaire est l'axe 'c'. On note la direction de polarisation [001].
- Phase orthorhombique : l'axe est suivant une diagonale de la face de la maille. La direction de polarisation est notée [011].
- Phase rhomboédrique : l'axe polaire est suivant une diagonale de la maille. La direction de polarisation est notée [111].

L'état normal d'un cristal ferroélectrique, sans contraintes extérieures, est celui dans lequel la microstructure est constituée de plusieurs domaines, de quelques dizaines de nanomètres, afin de minimiser son énergie interne [20]. Le nombre, la taille et la forme de ces domaines peuvent être modifiés si on exerce sur le matériau une contrainte, un champ électrique par exemple.

La limite entre deux domaines est appelée « paroi de domaine » ou « mur de domaine ».

Dans la phase tétragonale, on distingue deux catégories de parois :

- Parois à 180° (Figure. 1. 17 traits pleins) séparant deux régions caractérisées par des vecteurs polarisations opposées. Ces parois existent toujours, puisque dans un ferroélectrique la polarisation peut être renversée.

- Parois à 90° séparant deux domaines de vecteurs polarisation perpendiculaires (**Figure. I. 17 traits discontinus**) Ce type de mur induit des déformations des mailles cristallographiques [27]. Contrairement au cas des parois à 180° .

Dans la phase orthorhombique on trouve des parois à 180° , 60° , 90° et 120° , et dans la phase rhomboédrique on trouve les parois à 180° , 70° et 109° .

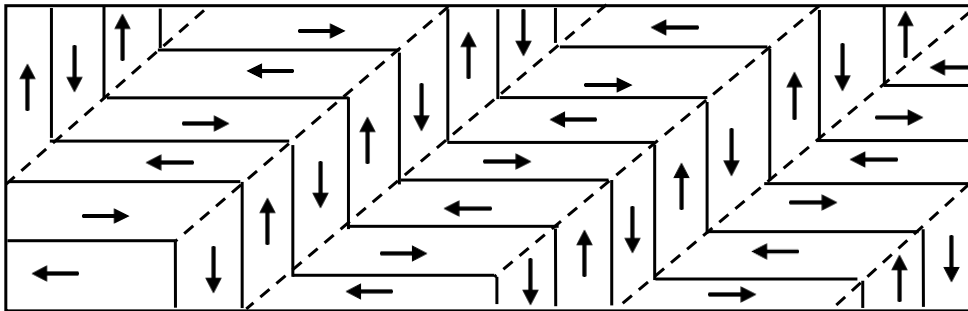


Figure. I. 17 Schéma représentant les murs de domaines à 180° (traits pleins) et 90° (pointillés), observés par exemple par Merz en 1954 sur BaTiO_3 [27]

Un champ électrique appliqué qui s'oppose aux dipôles internes d'un domaine tels que ceux qui peuvent survenir par déplacement de cations octaédriques (**figure I.18. a**) peut être assez fort pour forcer les cations à retourner dans l'orientation opposée [28, 29] (**figure I.18. b**)

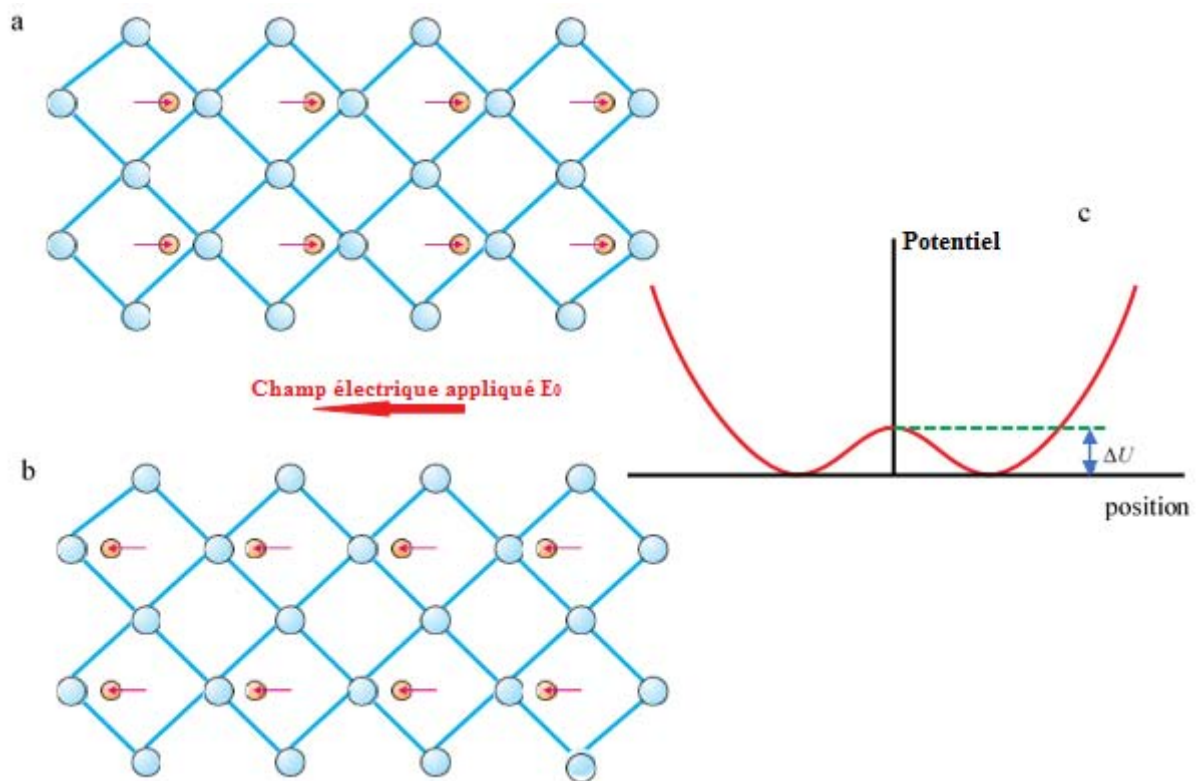


Figure I. 18 Commutation de polarisation dans une pérovskite : (a et b) un arrangement de dipôles parallèles dans une pérovskite avant et après la commutation. L'orientation du champ électrique nécessaire pour commuter les dipôles est indiquée. (c) Énergie potentielle par rapport à la position d'un dipôle [20]

2. 5. 4. Boucle d'hystérésis d'une pérovskite ferroélectrique

Dans un matériau ferroélectrique, si aucun champ électrique n'est appliqué, les domaines sont orientés aléatoirement et la polarisation globale est nulle (figure 1. 19 point A). Quand on applique un champ électrique, et pour des valeurs assez faibles, pour faire basculer les domaines, seules les polarisations électronique et ionique participent à la variation de la

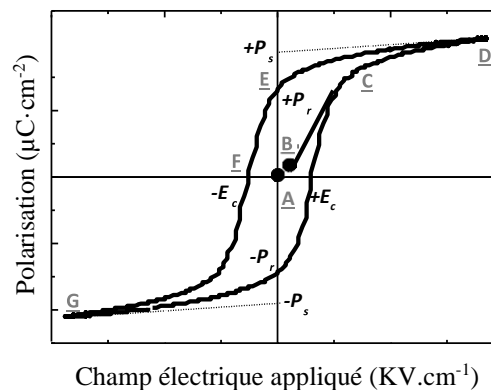


Figure. I. 19 Représentation d'un cycle d'hystérésis de $PbZr_{0.57}Ti_{0.43}O_3$ en couche mince [16].

polarisation globale qui augmente linéairement avec l'amplitude du champ [30,31], comme le montre la Figure. I. 19, selon la relation (I. 19) $P = \varepsilon_0 \chi E$

En augmentant l'intensité du champ électrique, le basculement des domaines devient possible et la polarisation croît fortement et de façon non linéaire (Figure. I. 19). Lorsque tous les domaines sont alignés, le matériau ferroélectrique revient dans un domaine linéaire, la polarisation arrive alors à saturation $+P_s$ (Figure. I. 19 point D). En ramenant l'intensité du champ électrique à une valeur nulle, certains domaines restent orientés et le matériau garde une polarisation appelée polarisation rémanente $+P_r$ (Figure. I. 19 point E). Pour atteindre un état de polarisation nulle, le champ doit être inversé. En inversant le sens du champ électrique, de nouveaux domaines se forment s'orientant dans le sens du champ électrique, à la surface du

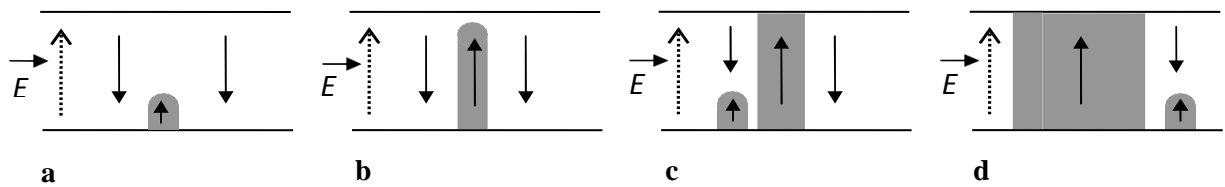


Figure. I. 20 Illustration de la croissance des domaines au sein d'un monocristal ferroélectrique : a) nucléation de nouveaux domaines, b) croissance à travers l'épaisseur du matériau, c) expansion latérale des domaines et nucléation de nouveaux domaines et d) coalescence des domaines [32].

matériau ferroélectrique : c'est la phase de nucléation (Figure. I. 20a) [32]. Ils grandissent ensuite dans le sens du champ appliqué (Figure. I. 20b). Lorsque les domaines ont atteint les deux surfaces du matériau, les parois de domaines se déplacent latéralement (Figure. I. 20c) jusqu'à obtenir une polarisation totale nulle pour un champ électrique appelé champ coercitif E_c (Figure. I. 19 point F). Une augmentation supplémentaire du champ dans le sens inverse conduit à un déplacement des parois des domaines jusqu'à ce que ces derniers se rejoignent et forment un unique domaine (Figure. I. 20d) où la polarisation a complètement basculé (coalescence des domaines). La polarisation totale se retrouve de nouveau à saturation $-P_s$ (Figure. I. 19 point G). Ainsi, quand on applique un champ électrique alternatif, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis. La forme de la boucle d'hystérésis dépend de la topologie des domaines et de l'énergie associée aux parois des domaines, on distingue :

- Les ferroélectriques « durs », la commutation nécessite un champ électrique appliqué élevé, ce qui se traduit par un fort champ électrique coercitif E_c et, expérimentalement, par une large boucle (Figure. I. 21a)
- Les ferroélectriques « mous » présentent des boucles étroites (Figure. I. 21b).

Le cycle d'hystérésis est également fonction de la température, et généralement l'aire de la boucle se rétrécit avec l'augmentation de la température jusqu'à la transition vers la phase para-électrique. A ce moment aucun cycle n'est observé. Cette température est appelée température de Curie et notée T_c (Figure. I. 21)

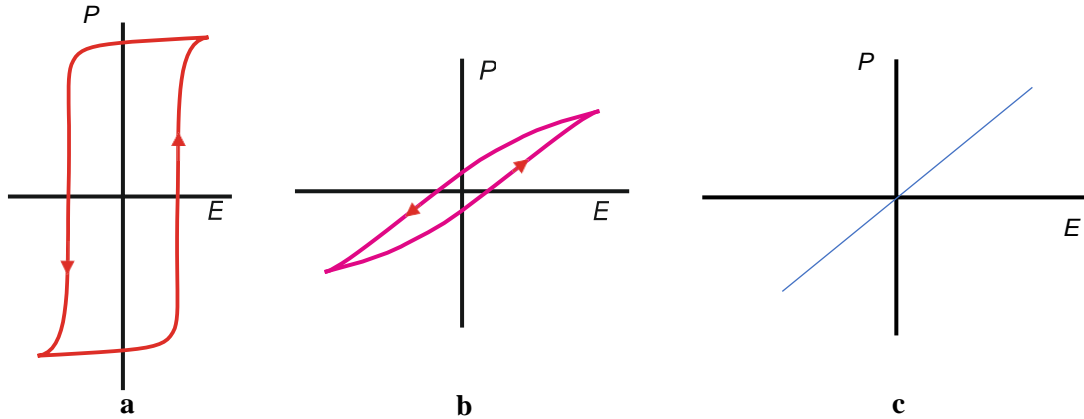


Figure. 1. 21. Polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans, a) Ferroélectrique dure, b) Ferroélectrique mou, c) Etat para électrique [20,33].

A partir du cycle d'hystérésis (P - E), il est possible d'obtenir l'évolution de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué. Le cycle ($\epsilon' - E$) obtenu est appelé « cycle papillon » car il présente deux maxima pour un champ appliqué égal au champ coercitif (Figure. I. 22). On constate ainsi que la valeur de la permittivité dépend de l'amplitude du champ appliqué. Cet effet est utile en électronique, car il permet d'obtenir une capacité ajustable, pouvant être intégrée dans des circuits électroniques. Cette caractéristique est ainsi particulièrement utile en

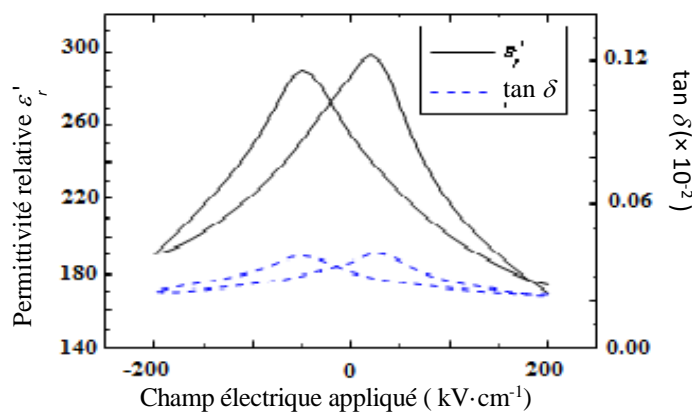


Figure. I. 22 Cycle papillon (ϵ_r' et $\tan \delta$, E) obtenu sur une couche mince de PZT [34]

télécommunication pour la réalisation d'antennes dites intelligentes (ciblage d'une fréquence, directivité d'émission, ...).

2. 5. 5. Dépendance de la température de la ferroélectricité

Dans l'état ferroélectrique, soit $T < T_c$, le matériau se caractérise par une polarisation, P , non nulle même en l'absence de contrainte appliquée (polarisation spontanée). Ceci est lié à l'existence de moments dipolaires permanents dans chaque maille élémentaire du cristal qui sont, localement, tous orientés dans le même sens en formant des domaines. Avec l'augmentation de la température, le mouvement thermique des atomes va augmenter et, finalement, peut surmonter la barrière d'énergie séparant les différentes orientations de la polarisation spontanée. À des températures suffisamment élevées, $T > T_c$, la distribution des atomes devient statistique et la polarisation spontanée devient nulle. Le cristal est dans l'état para électrique. La transition de phase para électrique \leftrightarrow ferroélectrique pouvait être décrite à partir de la théorie de Landau (Anexe.4), en fonction de grandeurs thermodynamiques (macroscopiques).

La façon avec laquelle la polarisation spontanée varie lorsque la température de Curie est approchée divise les ferroélectriques en deux classes :

- Ferroélectrique type « ordre-désordre » : les mailles possèdent un moment dipolaire pour toute température. Ces moments dipolaires sont alignés pour former des domaines pour $T < T_c$, mais leur orientation devient aléatoire lorsque $T > T_c$, à cause de l'agitation thermique, et la polarisation qui en résulte est, en moyenne, nulle. Pour cette classe, la polarisation diminue de manière progressive et continue lorsque la température augmente pour s'annuler pour $T > T_c$. (Figure. I. 23b). On parle de transition du second ordre.
- Ferroélectrique « displacif » : C'est le placement des ions dans la maille cristallographique qui est à l'origine de l'existence ou non d'un moment dipolaire dans cette maille. Aux hautes températures, la cellule élémentaire est centro symétrique et aucun moment dipolaire ne peut exister. Lorsque l'on diminue la température, il apparaît un mode mou pour les vibrations optiques transverses [35], mode qui déstabilise l'édifice cristallin. Pour subsister, le cristal doit changer de phase cristallographique ce qui se traduit par la perte de la centro symétrie et l'apparition d'un moment dipolaire. La polarisation subit alors une discontinuité lors de la transition de phase structurale (Figure. I. 23a). On parle de transition de premier ordre. Les cristaux pérovskites sont des ferroélectriques displacifs.

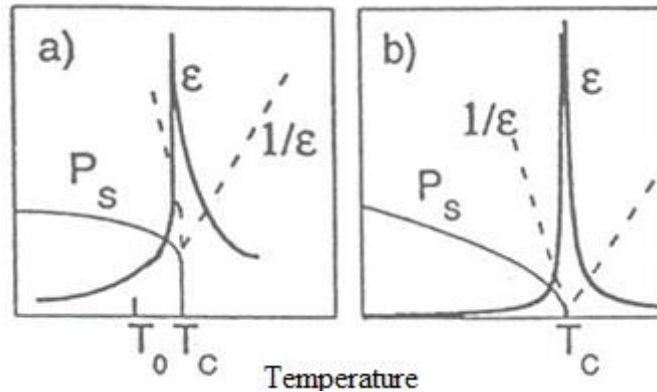


Figure. I. 23 Transition de phase ferroélectrique: (a) premier ordre (b) deuxième ordre [36]

Dans les deux cas, la permittivité relative présente un pic bien prononcé dans le voisinage de T_c (Figure. I. 23).

Expérimentalement, il est possible de distinguer les ferroélectriques de type displacifs de ceux de type ordre – désordre en reportant l'inverse de la permittivité statique, ϵ , du matériau en fonction de la température T (Figure. I. 23).

Dans la phase para électrique ($T > T_c$), l'évolution en température de la permittivité relative, ϵ_r , peut être décrite par la loi de Currie-Weiss

$$\epsilon_r = \frac{C}{(T-T_0)} \quad (T > T_0) \quad (\text{I. 64})$$

Où C est la constante de Curie, et où T_0 une température peu différente de la température de Curie, qui peut être soit inférieure à T_c lors d'une transition de phase du premier ordre, soit égale à T_c lors d'une transition de phase du second ordre (Figure. I. 23).

2. 5. 6. Ferroélectriques relaxeurs

Les ferroélectriques relaxeurs se caractérisent par un pic très large de la permittivité à une température T_m , dont la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ de mesure, f , on parle alors de transition de phase diffuse (TFD). Lorsque f croît, l'amplitude du pic de permittivité diminue, et sa position se trouve décalée vers les hautes températures (Figure. 1. 24 (à gauche)). Par ailleurs, les ferroélectriques relaxeurs ne vérifient la loi de Currie-Weiss que pour des températures bien au-dessus des températures des maxima de permittivités T_m (Figure. 1. 24 (à droite))

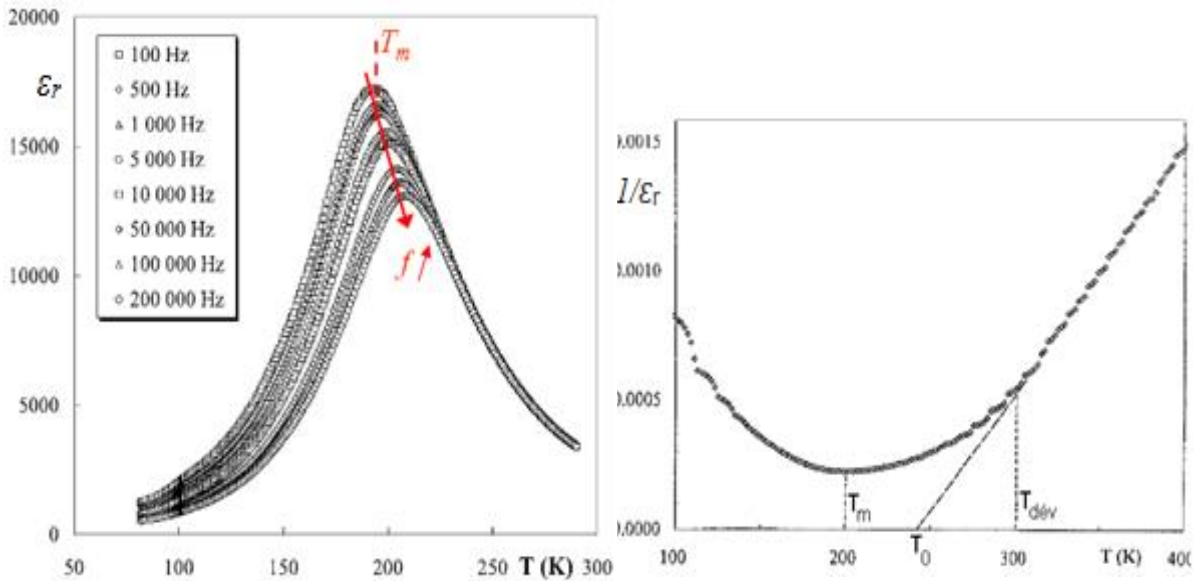


Figure. 1. 24 (d'après [37]). à gauche : Permittivité diélectrique relative du $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$, en fonction de la température et de la fréquence. à droite : Tracé de l'inverse de la permittivité diélectrique relative mesurée à 1 kHz en fonction de la température pour le même échantillon. La loi de Curie-Weiss n'est vérifiée que pour des températures grandes devant T_m .

Dans les ferroélectriques classiques, le cycle d'hystérésis est inexistant au-delà de la température critique. Cependant, ce cycle peut être observé dans les relaxeurs bien au-delà des températures correspondant aux maxima de permittivité, la polarisation rémanente diminuant lentement lorsque la température augmente (Figure. 1. 25). De nombreux faits expérimentaux [38-41] indiquent qu'il existe dans les relaxeurs des régions polaires de taille limitée. La taille de ces régions est estimée à quelques dizaines de nm à partir de l'analyse de la diffusion diffuse [41], ou encore par une observation directe en PFM (Piezoresponse Force Microscopy). On parle alors de « nano régions polaires ». Burns et Dacol ont notamment montré que des moments dipolaires locaux se corrélaient sur quelques mailles cristallines au-dessous d'une certaine température, T_B (température de Burns), en s'appuyant sur le fait que l'écart d'indice optique par rapport à une évolution linéaire en fonction de la température est proportionnel au carré de la polarisation locale [bur83]. La température T_B est bien au-dessus des températures, T_m , des maxima de permittivités. Dans le relaxeur $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ par exemple, T_B est égale à 617 K, soit une valeur bien supérieure aux températures des maxima de permittivité (environ 270 K). Dans les relaxeurs $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, la température de Burns est de l'ordre de 300 – 310 K [42].

La vision de la structure des relaxeurs comme divisés en nano régions polaires permet d'interpréter qualitativement l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence.

La transition de phase diffuse (TFD) peut être interprétée en considérant chacune des nano régions polaires ayant des caractéristiques ferroélectriques normales avec différentes températures de Curie T_c [36], ce qui étale les transitions aiguës observées dans les ferroélectriques normaux et donne lieu au large maximum centré sur T_m . De même, en raison

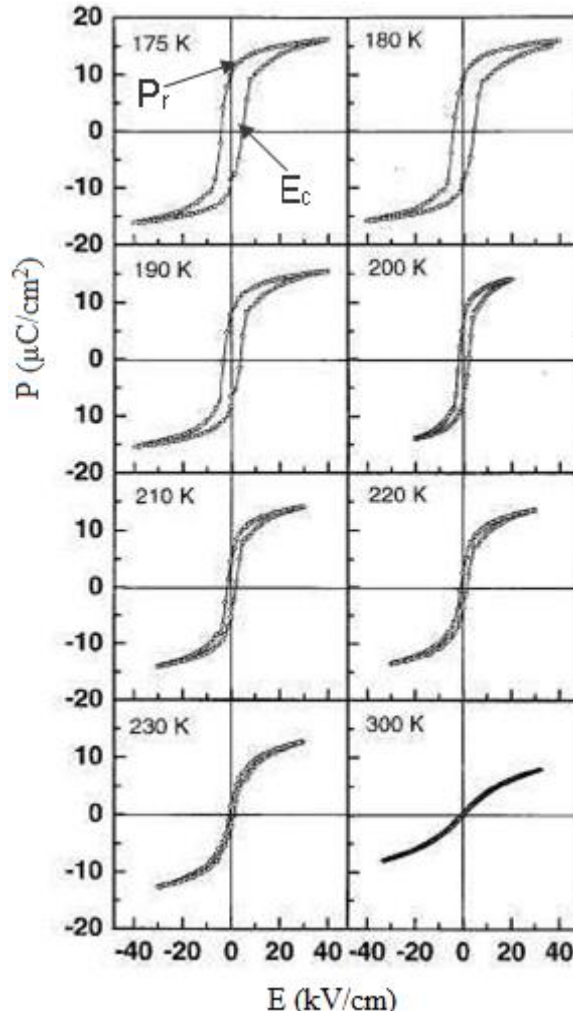


Figure I. 25. (d'après [43]). Cycles d'hystérésis observés dans le relaxeur $BaTi_{0.70}Zr_{0.30}O_3$ à différentes températures. Dans cet échantillon, la température du maximum de la permittivité à 1kHz est de $T_m = 262 K$

des différentes valeurs de T_c des nano domaines, un certain degré de polarisation spontanée persistera au-dessus de T_m . Il est à noter aussi qu'il existe d'autres facteurs qui entraînent une TFD tels que :

- Inhomogénéités macroscopiques en raison d'erreurs dans les techniques de fabrication.

- Inhomogénéités microscopiques dues aux fluctuations de composition.
- Défauts de mailles

En ce qui concerne le décalage du pic de permittivité vers les hautes températures, lorsque la fréquence de mesure augmente, plusieurs modèles ont été proposés. Tous ces modèles se basent sur l'idée suivante : la permittivité traduisant la faculté avec laquelle les moments dipolaires locaux s'alignent avec le champ, il est possible de conclure que la probabilité de retournement des régions polaires diminue avec la température.

Parmi ces modèles nous citons le modèle de verre de dipôles à travers lequel Cross, par analogie avec les moments super paramagnétiques, considère que les régions polaires, de tailles nanométriques, doivent se comporter comme autant de moments super para électriques [38]. En tenant compte des interactions entre les régions polaires, Viehland et al ont amélioré la description de Cross, dans leurs études des relaxeurs $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ et $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.9} - (\text{PbTiO}_3)_{0.1}$, en remarquant que la température du maximum de permittivité, T_m , est reliée à la fréquence de mesure f suivant la relation de Vogel-Fulcher

$$f = f_0 e^{-\frac{KV}{k_B(T_m - T_{gel})}} \quad (\text{I. 65})$$

Où f_0 est une fréquence de référence dépendant du matériau, k_B est la constante de Boltzmann, V est le volume de la région polaire, K est une constante caractérisant l'anisotropie du milieu et T_{gel} est la température de gel de la dynamique de relaxation [44,45].

2. 5. 7. Pyroélectricité et Piézoélectricité

La pyroélectricité est la propriété que possèdent certains diélectriques ayant une polarisation spontanée de voir leur polarisation spontanée, P_s , varier avec la température. Cette variation peut générer une différence de potentielle (d.d.p) aux bornes du matériau, ce qui rend ces matériaux utiles pour la détection de radiations ou la production d'électricité. Ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouges. Les matériaux pyroélectriques les plus couramment utilisés sont BaTiO_3 et LiTaO_3 [46-48]. L'effet pyroélectrique est décrit par l'équation suivante :

$$\pi = \frac{dP_s}{dT} \quad (\text{I. 66})$$

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement en surface lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, observé dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques, tels que le quartz ou le sel de Seignette,

se manifeste à l'échelle de la maille cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme suite à l'application d'un champ électrique (Figure. 1. 26). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

L'effet piézoélectrique directe et inverse sont décrits par des tenseurs en raison de l'anisotropie du matériau.

Pour l'effet direct, l'excitation, contrainte mécanique, et la réponse, polarisation, sont liées par

$$P_i = d_{ij}\sigma_j \quad i = 1,2,3; \quad j = 1,2,3,4,5,6 \quad (\text{I. 67})$$

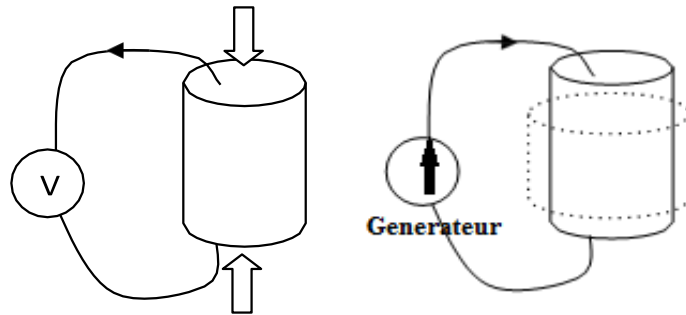


Figure. 1. 26 Effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite)

Où P_i sont les composantes du vecteur (réponse) \vec{P} , où σ_j sont les composantes de contrainte (excitation) et où d_{ij} représentent les coefficients piézoélectriques du matériau (matrice 3x6).

Dans l'effet piézoélectrique inverse, l'excitation, un champ électrique E (ou une tension) appliquée à un matériau piézoélectrique, induit une déformation (réponse) décrite par la relation

$$e_i = d'_{ij}E_j \quad i = 1,2,3,4,5,6; \quad j = 1,2,3 \quad (\text{I. 68})$$

d'_{ij} représentent les coefficients piézoélectriques du matériau (matrice 6x3)

Si le diélectrique est soumis à un champ électrique alternatif ($E = E_0 \exp(i\omega t)$), la réponse piézoélectrique peut alors être décrite par une fonction complexe :

$$d'_{ij*} = d'_{ij} - i d''_{ij} \quad (\text{I. 69})$$

La partie réelle, d'_{ij} , correspond au coefficient piézoélectrique alors que la partie imaginaire, d''_{ij} , peut être reliée aux pertes mécaniques engendrées dans le diélectrique.

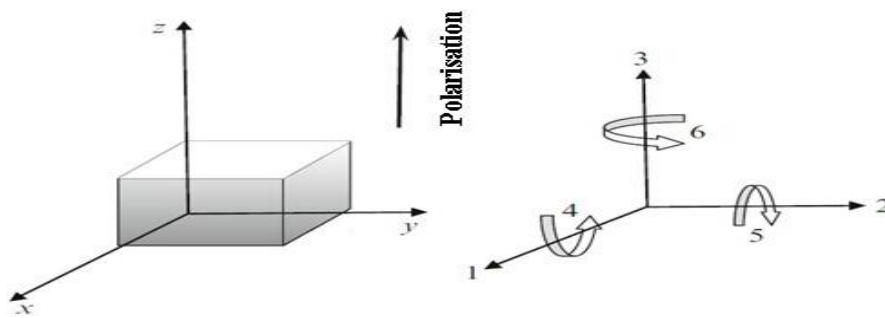


Figure. I. 27 Notation tensorielle utilisée dans les équations (I.68-69). L'axe de polarisation est l'axe (3)

La déformation induite par l'excitation sinusoïdale de pulsation ω , génère une onde acoustique de même pulsation : plus explicitement, lorsque ω est égale à un mode propre du matériau, une résonance est induite.

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb, de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), sont massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes et stables en fonction de la température. Actuellement, et pour des raisons environnementales, des recherches intensives sont axées sur l'élaboration des solutions solides sans plomb, de structure pérovskite, ayant des propriétés comparables à celles de PZT.

2. 5. 8. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale utilisée pour l'étude des propriétés électriques et diélectriques des pérovskites (ou d'un matériau). Elle consiste à appliquer une tension sinusoïdale, de faible amplitude (quelques dizaines de millivolts), à l'échantillon, et de voir sa réponse, un courant pouvant être déphasé par rapport à la tension, en fonction de la fréquence. L'analyse des résultats peut être faite suivant quatre formalismes complexes

Impédance complexe	$Z^*(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z' + jZ''$	
Module électrique complexe (Modulus)	$M^* = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^*$	
Permittivité relative complexe	$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) = (M^*)^{-1}$	(I. 70)
Admittance complexe	$Y^* = Y' + jY'' = \frac{1}{Z^*} = j\omega C_0 \varepsilon_r^*$	

Où C_0 est la capacité du vide.

A partir de ces grandeurs, plusieurs types de représentations sont utilisées : représentation de Nyquist en impédance ou en admittance ($Z''(\omega)$ en fonction de $Z'(\omega)$), représentation de Bode ($|Z^*(\omega)|$ et $\text{argm}(Z^*(\omega))$), etc.

Dans la pratique, et selon les conditions de mesure et d'élaboration des échantillons, un ou plusieurs demi cercles sont observés dans le diagramme de Nyquist, correspondant chacun à une composante (grains, joints de grains, interfaces) présente dans l'échantillon.

Une modélisation de la réponse de l'échantillon peut être faite par un circuit électrique équivalent, qui n'est pas unique, ou par une fonction analytique. Nous présentons ici deux modèles.

❖ *Modèle de Debye (1929)*

Dans ce modèle (Annexe A. 3) Debye, en étudiant les milieux diélectriques simples (des liquides polaires), montre que leur permittivité suit une loi du type $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\tau_D \omega}$

où ε_∞ est la permittivité diélectrique à haute fréquence, où ε_s est la permittivité statique (à très basse fréquence) et où τ_D le temps de relaxation. L'admittance correspondante est

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) + jY''(\omega) = j\omega C_0 \varepsilon_r^*(\omega) \quad (\text{I. 71})$$

où $\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)/\varepsilon_0$ est la permittivité relative complexe.

Un circuit électrique qui donne le même comportement est représenté sur la [figure I. 28 \(a\)](#)

Où

$$\begin{aligned} C &= \varepsilon_\infty C_0 \\ C_d &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) C_0 \\ R_d &= \tau_D / (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) C_0 \end{aligned} \quad (\text{I. 72})$$

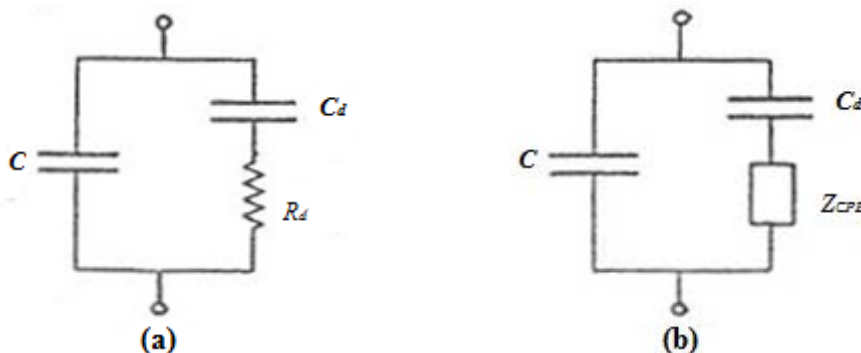


Figure. I. 28. Circuits équivalents correspondants aux modèles de Debye (a) et Cole-Cole (b)

La représentation, dans le plan complexe, de $\varepsilon^*(\omega)$ est un demi-cercle (Figure. I. 26 (a))

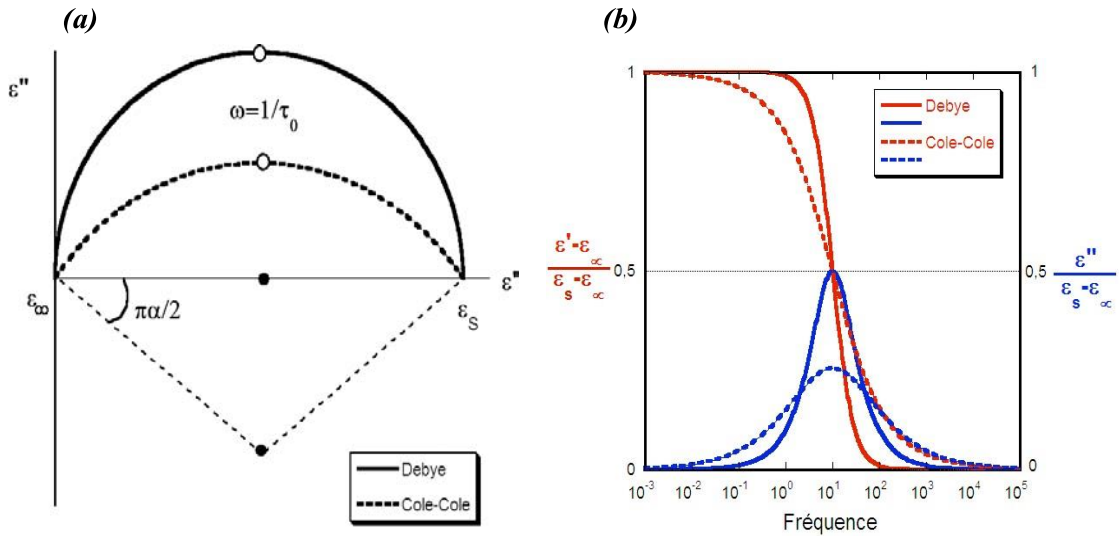


Figure. I. 29 (a) Représentation dans le plan complexe de $\varepsilon^*(\omega)$ pour les modèles de Debye (traits plein) et Cole-Cole (pointillés) dans le cas $\alpha=0,5$. Les centres des demi-cercles sont marqués par les points noirs. (b) Dispersion diélectrique (rouge) et pertes diélectriques (bleu) obtenues avec les modèles de Debye et de Cole-Cole dans le cas où $\alpha = 0,5$.

❖ Modèle de Cole et Cole (1941)

Dans les diélectriques réels, la polarisation est la somme de nombreux processus avec des temps de relaxation différents. Le modèle de Debye ne décrit pas parfaitement le comportement réel des diélectriques. Cole et Cole ont proposé une expression de la permittivité, modifiant celle de Debye et tenant compte de plusieurs temps de relaxation, telle que

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\tau_0\omega)^{1-\alpha}} \quad (\text{I. 73})$$

Avec τ_0 le temps de relaxation moyen de la distribution des temps de relaxation, et α une constante liée à la largeur de la distribution ($0 \leq \alpha \leq 1$). L'admittance associée selon le formalisme complexe est

$$Y^*(\omega) = i\omega C_0 \varepsilon_r^*(\omega) = i\omega C_0 \varepsilon_{r\infty} + \frac{i\omega C_0 (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{1 + (i\tau_0\omega)^{1-\alpha}} \quad (\text{I. 74})$$

Le rapport qui apparaît dans la formule (1. 74) apparaît comme l'association série de la capacité C_d (déjà vue) et d'une admittance $A(i\omega)^\alpha$, appelée *élément à phase constante* (CPE) et notée

$$Y_{CPE} = A(i\omega)^\alpha \quad (\text{1. 75})$$

Avec $A = C_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})/\tau_0^{\alpha-1}$

- Si $\alpha = 0$, $Y_{CPE} = A$: Conduance pure
- Si $\alpha = 1$, $Y_{CPE} = i A\omega$: Capacité

- Si $\alpha = 1/2$, $Y_{CPE} = Y_W = A(i\omega)^{1/2}$: Admittance de Warburg ($Argm(Y_{CPE}) = \pi/4$)

Le circuit électrique équivalent qui décrit le comportement Cole-Cole est représenté dans la [figure I. 28 \(b\)](#). La représentation dans le plan complexe de $\varepsilon^*(\omega)$ est un demi-cercle dont le centre est situé en dessous de l'axe de la partie réelle et fait l'angle $\frac{\pi}{2} \alpha$ ([figure I. 28 \(a\)](#).)

D'autres modèles sont aussi proposés tels que :

- *Modèle de Davison et Cole (1951)*

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+i\tau_0\omega)^\beta} \quad 0 < \beta < 1 \quad (\text{I. 76})$$

- *Modèle de Havriliak et Negami (1966)*

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+(i\tau_0\omega)^{1-\alpha})^\beta} \quad 0 < \alpha, \beta < 1 \quad (\text{I. 77})$$

Dans notre travail nous nous sommes limités aux deux premiers modèles puisqu'ils ont permis d'interpréter correctement les résultats expérimentaux de nos échantillons.

Dans la [figure I. 30](#), nous avons porté des exemples de circuits électriques et leur diagramme d'impédance décrivant le comportement électrique d'un matériau. En pratique, il est possible de trouver plusieurs contributions à la réponse diélectrique d'un matériau pérovskite (grains, joints de grain, interface, ...). Chacune peut être représentée par un circuit Ri//Ci ou Ri//CPEi et par conséquent un demi-cercle dans le plan complexe (Z'' , Z') ([Figure I. 30](#)).

Pour séparer chaque élément et mesurer la valeur de chacune des composantes, il est fréquemment intéressant de coupler les courbes $Z''(\omega)$ et $M''(\omega)$. Cette représentation a l'intérêt de faire apparaître la partie résistive et la partie capacitive sur un même graphique ([figure I. 31](#)). Elles sont respectivement données par leurs valeurs maximales, soit

$$Z''_{max,i} = R_i/2 \quad \text{et} \quad M''_{max,i} = 2/C_i. \quad (\text{I. 78})$$

Le premier maximum ([figure I. 31](#)), observé à basse fréquence (BF), correspondant à de grandes valeurs de la résistance et de la capacité (R_2, C_2) est attribué à la contribution des joints de grains (j.g), quand au second, à haute fréquence (HF), est attribué à celle des grains.

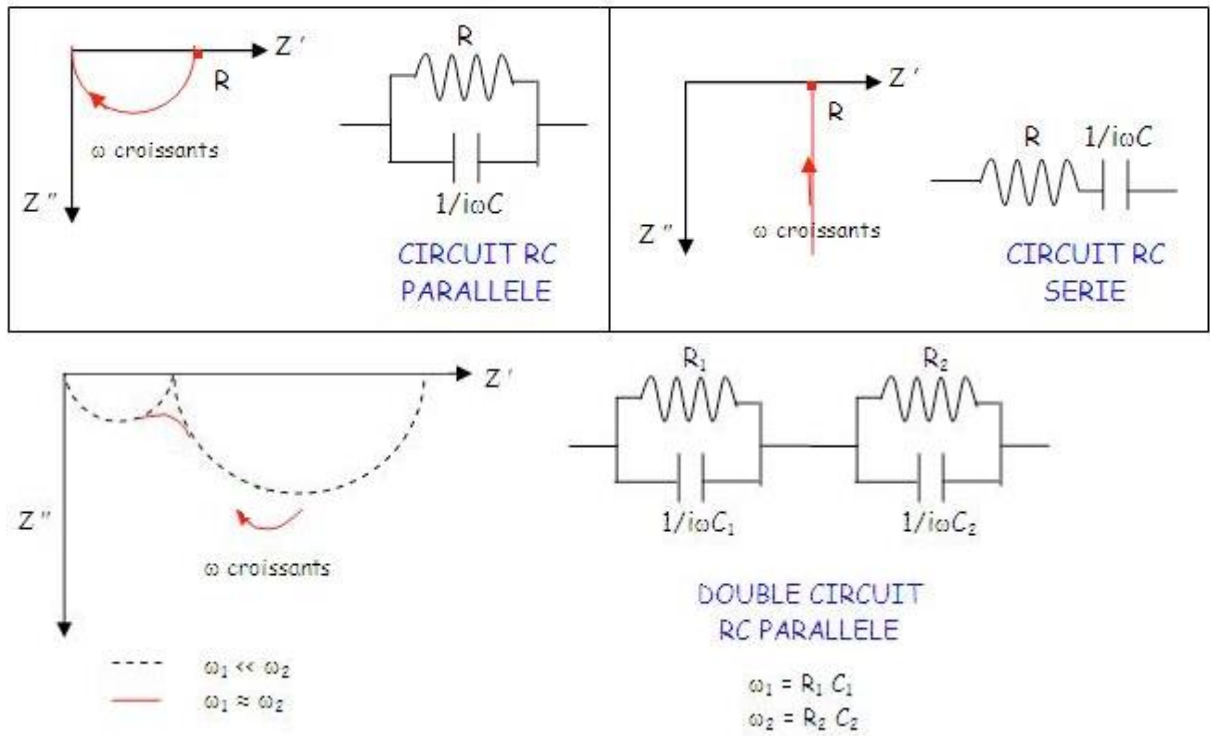


Figure I. 30 Modèles de circuits et leurs diagrammes d'impédance [49]

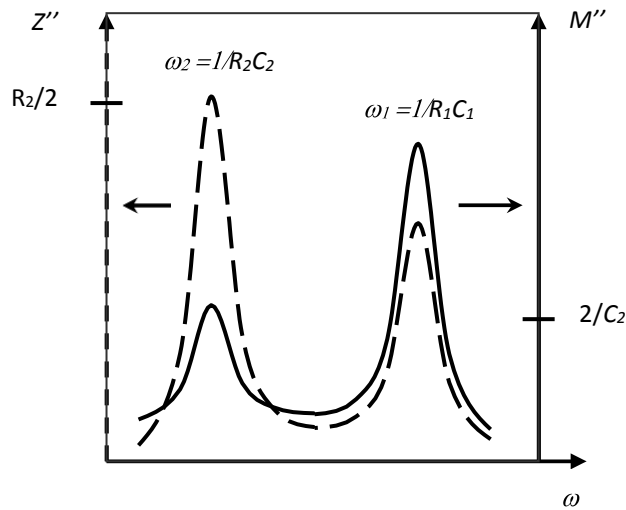


Figure. I. 31 Représentation de Z'' et M'' en fonction de ω , montrant la contribution des grains (en HF) et des joints de grains (en BF)

Dans une publication, West et coll. [50] ont dressé une liste des différentes causes pouvant induire un effet capacitif dans les matériaux électro céramiques, en fonction des différentes valeurs correspondantes de capacités. Elles sont représentées dans le [tableau. I. 3](#)

Tableau. I. 3 Réponse diélectrique selon les valeurs de la capacité [50].

Capacité (F)	Phénomène responsable
10^{-12}	Conduction dans le volume
10^{-11}	Phase secondaire ou mineur
$10^{-10} - 10^{-8}$	Joints de grains
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grains ferroélectriques
$10^{-9} - 10^{-7}$	Couche de surface
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface électrode-échantillon
10^{-4}	Réaction électrochimique

Enfin, dans le plan complexe (Z'' , Z'), le premier demi-cercle observé, en HF, correspond à la réponse des grains, et le second, en BF, à celle des joints de grains.

Plusieurs informations, liées à la relaxation diélectrique et la conduction électrique du matériau, peuvent être extraites du diagramme d'impédance. Nous citons :

❖ *Temps de relaxation*

Pour chaque composante de l'échantillon (grains, joints de grains), le temps de relaxation, à une température T , peut être calculé à partir de la relation

$$\tau = 1/\omega_{max} \quad (\text{I. 79})$$

Où ω_{max} est la pulsation correspondant au maximum de Z'' . Pour les diélectriques du type pérovskite, l'évolution de ce temps en fonction de la température, vérifie souvent la loi d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_{relax}}{k_B T} \quad (\text{I. 80})$$

Où τ_0 est un facteur pré-exponentiel, où E_{relax} est l'énergie d'activation de relaxation et où k_B est la constante de Boltzmann. La linéarisation de l'équation (I. 80) permet d'estimer l'énergie d'activation de relaxation des différents phénomènes pouvant intervenir dans l'échantillon.

❖ *Conductivité électrique*

A partir du diagramme d'impédance nous pouvons aussi connaître le comportement de la conductivité électrique de l'échantillon, en régime continu (σ_{DC}) et en régime sinusoïdal (σ_{AC}) et ce à différentes températures.

- La conductivité σ_{DC} est calculée à partir de la relation

$$\sigma_{DC} = \frac{e}{S.R} \quad (\text{I. 81})$$

Où e et S désignent respectivement l'épaisseur de l'échantillon et la surface d'électrode et où R est la résistance de chaque composante de l'échantillon obtenue à partir de l'intersection des demi-cercles avec l'axe des réels du diagramme d'impédance.

La dépendance en température de σ_{DC} des diélectriques du type pérovskite suit souvent la loi d'Arrhenius

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp - \frac{E_{cond}}{k_B T} \quad (I. 82)$$

Où σ_0 est le facteur pré-exponentiel et où E_{cond} est l'énergie d'activation de conduction.

L'augmentation de la conductivité avec la température (caractéristique des semi-conducteurs) se traduit par une diminution des rayons des demi-cercles dans le diagramme d'impédance (Figure. I. 32)

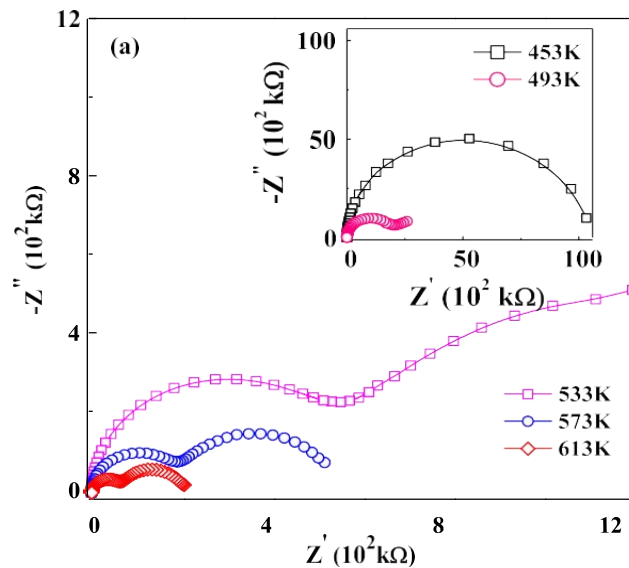


Figure. I. 32 Diagramme de Nyquist pour BCTZ5 à différentes températures [51]

- La conductivité σ_{AC} , à différentes températures, peut être calculée à partir de la relation (Annexe 5)

$$\sigma_{AC} = \frac{e}{s} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (I. 83)$$

Notons que σ_{DC} peut-être aussi déterminée à partir de la limite de σ_{AC} aux basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$). Les plateaux observés lors du tracé de σ_{AC} en fonction de la fréquence (figure. I. 33), correspondent à la contribution de la conductivité, σ_{DC} , des différentes composantes de l'échantillon (grains, joints de grains).

Dans le cas d'une conduction par saut, la conductivité, σ_{AC} , varie en fonction de la fréquence suivant la loi en puissance donnée par *Jonscher*

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A \omega^s \quad (1.84)$$

où A et s sont des constantes à température fixée [51, 52, 53]. Le facteur de puissance ($0 \leq s \leq 1$ [54]) mesure le comportement de la relaxation.

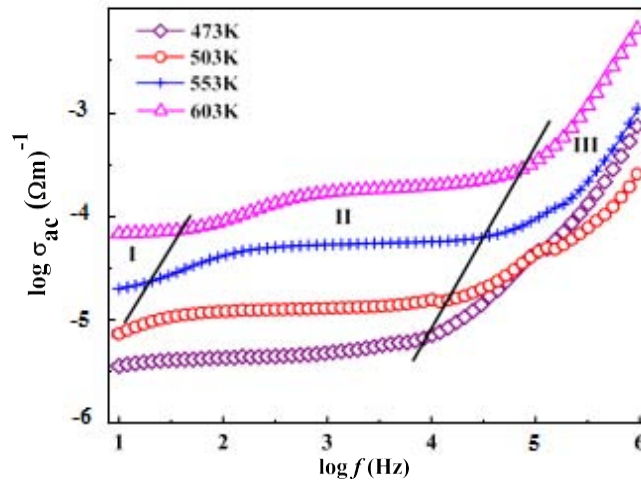


Figure. I. 33 Dépendance en fréquence de la conductivité en régime sinusoïdal pour l'échantillon BCTZ5 à différentes températures [51]

2. 5. 9. Le dopage et la modification des propriétés des pérovskites

Bien que les matériaux ferroélectriques simples présentent des propriétés intéressantes et utiles, il existe toujours un désir de les améliorer ou bien de les étendre à des régimes de température ou de pression non accessibles aux matériaux existants. La méthode de modification, la plus simple et la plus ancienne, est le remplacement d'un ou de plusieurs des constituants du composé par des substitutions de sites A ou B. Les pérovskites d'oxyde ferroélectrique, par exemple, présentent un intérêt en tant que matériaux de condensateur en raison de leurs valeurs élevées de permittivité relative, mais habituellement le maximum brut de la constante diélectrique au point de Curie doit être élargi et déplacé à la température ambiante. Par exemple, BaTiO_3 a une permittivité relative élevée à la température de Curie, environ 393 K. La température de Curie peut être augmentée par une substitution en site A dans lequel certains des ions Ba^{2+} sont substitués par des ions Pb^{2+} . Ces ions, facilement polarisables que les ions Ba^{2+} , sont facilement affectés par un champ électrique appliqué. La phase $\text{Ba}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{TiO}_3$ a une température de Curie d'environ 573 K, soit une augmentation de 200 K par rapport à celle du matériau non dopé. De la même manière, la température de Curie peut être abaissée par la substitution des ions Ba^{2+} par Sr^{2+} . Ces ions sont plus petits que les ions Ba^{2+} et peuvent être considérés comme plus « durs » et plus difficiles à polariser. Le composé

$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ a une température de Curie d'environ 273 K. D'autres exemples sont présentés dans la [figure. 1. 34](#). Des changements similaires peuvent être provoqués par des substitutions en site B.

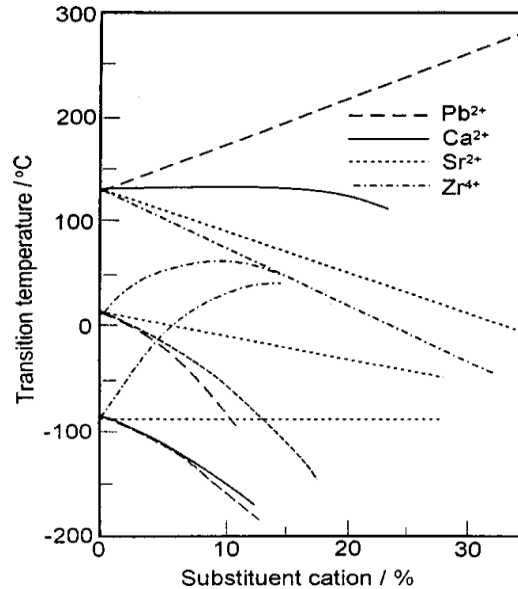
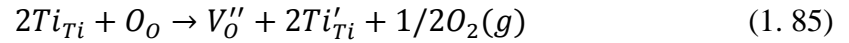


Figure. 1. 34 Effet du substituant sur les températures des transitions de phases rhomboédriques / orthorhombiques, orthorhombiques / tétragonales et tétragonales / cubiques dans la céramique BaTiO_3 (par ordre croissant de température) [55, 56]

Le dopage peut aussi modifier les propriétés électriques des pérovskites. Une interprétation à partir du diagramme de structure de bandes simplifié nous donne une explication de ce comportement. La structure de bande de BaTiO_3 peut être considérée dans cette optique [20]. Les bandes les plus importantes du point de vue des propriétés électroniques sont de loin la bande de valence, principalement dérivée des orbitales 2p des trois atomes O de la maille, et la bande de conduction dérivée des orbitales 3d des atomes de Ti coordonnés octaédrique. Dans BaTiO_3 , la bande de valence remplie et la bande de conduction vide (car Ti^{4+} est un ion qui a d^0), séparées par une bande interdite appréciable, donnent lieu à une phase isolante. En ces termes, on s'attendrait à une conductivité électronique lors d'une substitution par tout cation en site B ayant des orbitales d partiellement remplies, les électrons d rempliront en partie la bande de conduction. Cela se produira si le composé peut être dopé de manière appropriée avec des ions aliovalents ou bien réduit chimiquement.

Dans ce dernier cas (réduction chimique), lorsqu'un matériau pérovskite tel que BaTiO_3 perd de l'oxygène, la génération de lacunes d'oxygène est équilibrée par la formation de deux cations $\text{Ti}^{3+} (\text{Ti}'_{\text{Ti}})$:



Les électrons sur les cations Ti^{3+} (d^1) sont attribués à la bande de conduction, donnant lieu à une conductivité métallique électronique itinérante.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une revue bibliographique, relativement succincte, concernant les matériaux diélectriques, tout en mettant l'accent sur les principales caractéristiques dont sont dotés ces matériaux (Polarisation, Hystérésis ...) ainsi que les principaux phénomènes physiques, et leur dépendance en température et en fréquence, dont ils sont le siège. Nous avons privilégié les matériaux de structures pérovskite, car formant l'objet de ce travail de thèse, purs et dopés, dont nous avons déterminé les caractéristiques structurales essentielles.

Annexes

Annexe. 1. Modèle de Thomson de l'atome d'hydrogène

Ce modèle a été proposé par le physicien J.J. Thomson alors que l'on venait de découvrir l'électron "une charge ponctuelle". A l'époque, on ne connaissait pas encore le noyau atomique. Le modèle considère que la charge positive est répartie uniformément dans une sphère de rayon R_0 et que les électrons sont des charges ponctuelles.

L'application du théorème de Gauss sur une sphère de rayon r

$$\oiint_{\text{sphère}} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad (\text{A. I. 1})$$

donne le champ électrique à l'intérieur de la sphère

$$\vec{E} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{R^3} \quad (\text{A. I. 2})$$

Il s'exerce donc sur l'électron une force de rappel

$$\vec{F} = -e \vec{E} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{R^3} \quad (\text{A. I. 3})$$

Il est donc possible de concevoir une force de rappel élastique entre une distribution de charge positive et une autre négative. La polarisabilité statique de l'atome, ainsi que sa pulsation de résonance, valent donc

$$\alpha_0 = 4 \pi R_0^3 \quad (\text{volume de l'atome}) \quad (\text{A. I. 4})$$

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 R_0^3 m_e e^2} \quad (\text{A. I. 5})$$

Dans ce modèle, la taille de l'atome est liée à la polarisabilité, et plus l'atome est volumineux et lourd plus sa fréquence de résonance est petite.

Notons que, bien que le modèle de Thomson ne soit pas juste, il donne des résultats comparables à la réalité. Une étude quantique de l'atome d'hydrogène donne la polarisabilité dans l'état fondamental

$$\alpha_0 = \frac{9}{2} 4 \pi a_0^3 \quad (\text{A. I. 6})$$

et les pulsations de résonances

$$\omega_n^2 = \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 a_0^3 m_e e^2} \quad (\text{A. I. 7})$$

où a_0 est le rayon de Bohr et l'entier $n \geq 2$ représente un niveau d'énergie E_n .

Annexe. 2. Notions sur les diélectriques

Ann. 2. 1. Charge de polarisation en régime statique

On considère un volume V d'un diélectrique (initialement neutre) et S la surface qui l'entoure.

Le potentiel Φ créé par la distribution de dipôles qui constitue le diélectrique est

$$\Phi(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\text{Dielectrique}} \frac{\vec{P} \cdot \overrightarrow{QM}}{QM^3} dv \quad (\text{A. I. 8})$$

Avec \vec{P} le vecteur polarisation. D'après les résultats de l'analyse vectorielle, on a

$$\text{div}_Q \left(\frac{\vec{P}}{QM} \right) = \frac{\text{div}_Q(\vec{P})}{QM} + \vec{P} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_Q \left(\frac{1}{QM} \right) = \frac{\text{div}_Q(\vec{P})}{QM} + \vec{P} \cdot \frac{\overrightarrow{QM}}{QM^3} \quad (\text{A. I. 9})$$

d'où

$$\Phi(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\text{Dielectrique}} \text{div}_Q \left(\frac{\vec{P}}{QM} \right) dv - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\text{Dielectrique}} \frac{\text{div}_Q(\vec{P})}{QM} dv \quad (\text{A. I. 10})$$

Soit en utilisant le théorème de Green

$$\Phi(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_S \frac{\vec{P}}{QM} \cdot \overrightarrow{dS} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\text{Dielectrique}} \frac{\text{div}_Q(\vec{P})}{QM} dv \quad (\text{A. I. 11})$$

Le potentiel Φ créé par la distribution de dipôles qui constituent le diélectrique est équivalent au potentiel créé par une distribution de charges surfacique, σ_P , et une autre volumique, ρ_P , appelées charges de polarisation, ou charges liées, telles que

$$\sigma_P = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad \text{et} \quad \rho_P = -\text{div}(\vec{P}) \quad (\text{A. I. 12})$$

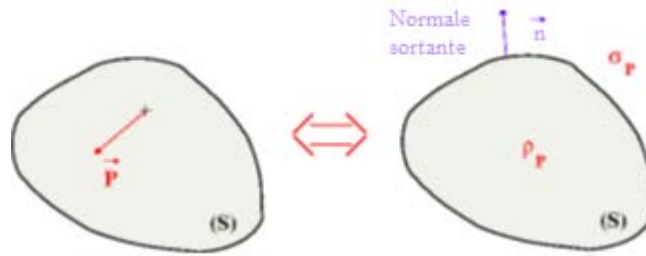


Figure. Ann. 1. Distribution de charges de polarisation équivalente à la distribution de dipôles d'un diélectrique

Si le matériau contient des charges libres (charges de conduction), leurs densités surfacique (σ_l) et volumique (ρ_l), les ajouter aux deux densités évoquées ci-dessus.

En tenant compte de ces deux types de charges, l'équation de Maxwell-Gauss (MG) s'écrit

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho_l + \rho_P}{\epsilon_0} \implies \text{div}(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_l$$

On introduit le vecteur \vec{D} , appelé déplacement électrique, tel que

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{A. I. 13})$$

L'équation de Maxwell-Gauss (MG) s'écrit donc

$$\text{div} \vec{D} = \rho_l \quad (\text{A. I. 14})$$

Ann. 2. 2. Champ dépolarisant

Nous allons voir à travers un exemple comment la présence d'un diélectrique modifie le champ électrique produit par des sources extérieures.

Considérons une plaque d'un diélectrique linéaire homogène et isotrope (d.l.h.i) dont les faces planes ont été métallisées (pour former un condensateur) et reliées à une source de tension extérieure continue (Figure. Ann. 2)

Les charges libres des armatures créent le champ

$$\vec{E}_0 = \frac{\sigma_l}{\epsilon_0} \vec{u}_z \quad (\text{A. I. 15})$$

Le champ statique, \vec{E}_0 , induit dans le diélectrique une polarisation, \vec{P} , de même sens.

Sur les faces du diélectrique apparaît des densités de charges de polarisation

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n} = \pm P \quad (\text{A. I. 16})$$

Ces charges créent un champ électrique, \vec{E}_1 , dans le diélectrique qui s'oppose au champ \vec{E}_0 , appelé pour cette raison champ dépolarisant

$$\vec{E}_1 = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (\text{A. I. 17})$$

Remarque : La valeur du champ dépolarisant dépend de la forme du diélectrique polarisé uniformément (pour une sphère $\vec{E}_1 = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$)

Le champ total dans la plaque, appelé aussi champ macroscopique, vaut

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (\text{A. I. 18})$$

Ann. 2. 3. Champ électrique local

Le champ dans le diélectrique, champ macroscopique, est

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad \text{avec} \quad \vec{E}_1 = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$$

Soit M un atome ou une molécule du diélectrique occupant le centre d'une sphère fictive. Le champ électrique ressenti par M, appelé aussi champ local \vec{E}_l , est la somme du champ électrique \vec{E}_0 des sources externes et du champ des dipôles formant le diélectrique. C'est le champ local qui intervient dans le moment dipolaire. Pour calculer le champ local, il est commode de décomposer le champ dipolaire en plusieurs parties [2]. On aura

$$\vec{E}_l = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (\text{A. I. 19})$$

avec

\vec{E}_0 : champ créé par les sources extérieures

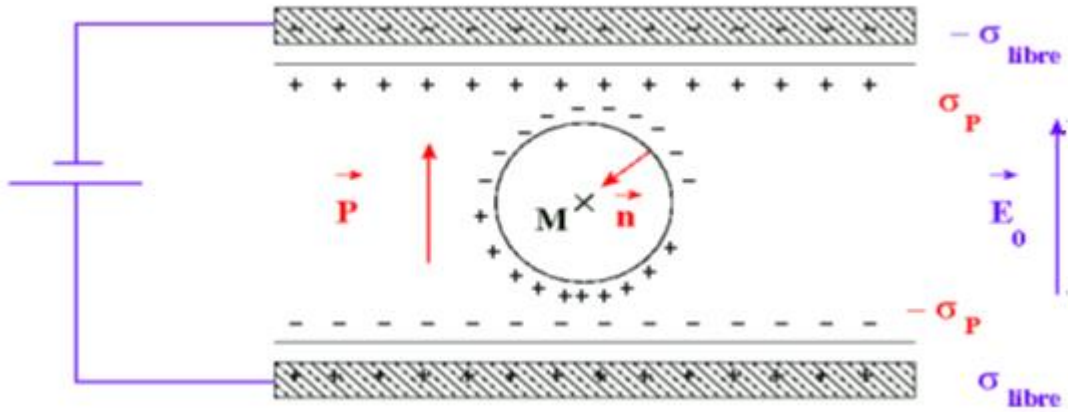


Figure. Ann. 2. Camp locale

\vec{E}_1 : champ de dépolariation, dû à la densité de charges surfacique $\vec{P} \cdot \vec{n}$ sur la surface externe du dielectrique.

\vec{E}_2 : champ dû à la polarisation des charges sur la surface interne d'une cavité sphérique creusée (fictivement) dans le diélectrique, l'atome ou la molécule étant choisi au centre de la cavité (Figure. Ann. 2). Ce champ est appelé champ de la cavité de Lorentz

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{A. I. 20})$$

\vec{E}_3 : champs des atomes intérieurs à la cavité. Dans le cas où les voisins du site en M ont un arrangement cubique, ce champ est nul par raison de symétrie.

Sachant que le champ macroscopique est : $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$

On obtient

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{A. I. 21})$$

- ❖ Cette expression est utilisée pour les molécules apolaires et n'est valable que pour les diélectriques dont les atomes ou molécules ont un arrangement cubique.

Annexe. 3. Modèle de Drude-Lorentz

Ce modèle, appelé aussi modèle de l'électron élastiquement lié, appliqué à un milieu l.h.i, bien que simple recouvre une grande variété de situations :

- A basse fréquence, on distingue les charges libres pour lesquelles la force de rappel est nulle (pulsation propre $\omega_0 = 0$), et les charges liées pour lesquelles cette force est non nulle.

- A haute fréquence ($\omega \gg \omega_0$), il devient impossible de distinguer entre charges libres et charges liées. L'ensemble des charges contribue à la polarisation du milieu.

Ann. 3. 1. Polarisation diélectrique

L'interaction d'un porteur de charge avec le reste du milieu matériel est traduite par :

- Une force de rappel élastique $-m\omega_0^2 \vec{r}$, où ω_0 est la pulsation de l'oscillateur harmonique que forme la charge en mouvement autour de sa position d'équilibre.
- Une force d'amortissement $-\frac{m}{\tau} \vec{v}$, introduite de manière phénoménologique, rend compte des pertes d'énergie de la charge, avec τ le temps de relaxation des vitesses (temps au bout duquel le système retrouve sa distribution des vitesses après une excitation électrique).

L'application du principe fondamental de la dynamique à un porteur de charge soumis à un champ électrique donne :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v} - m\omega_0^2 \vec{r} \quad (\text{A. I. 22})$$

Avec \vec{E} le champ électrique local (pour un diélectrique, il est différent du champ extérieure).

En régime sinusoïdal, $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, la solution correspondant au régime établi est

$$\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{A. I. 23})$$

Tel que

$$\vec{r}_0 = \frac{q}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\omega}{\tau})} \vec{E}_0 \quad (\text{A. I. 24})$$

Le vecteur polarisation est donc

$$\vec{P} = \vec{P}_0 e^{i\omega t} \quad \text{avec} \quad \vec{P}_0 = \frac{N q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\omega}{\tau})} \vec{E}_0 \quad (\text{A. I. 25})$$

N représente la densité volumique des porteurs de charges.

Ann. 3. 2. Susceptibilité et permittivité complexes

Par identification avec la relation (I. 19) $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, la susceptibilité électrique, qui est donc une grandeur complexe, vaut

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \chi(0) \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad \text{avec} \quad \chi(0) = \frac{N q^2}{m \epsilon_0 \omega_0^2} \quad (\text{A. I. 26})$$

- L'expression complexe de la susceptibilité, et par suite celle de la permittivité diélectrique relative $\epsilon_r^*(\omega) = 1 + \chi^*(\omega)$, traduit un déphasage de la réponse du milieu (\vec{P}) par rapport à l'excitation (\vec{E}).

➤ Dans le cas d'un milieu l.i.h dense pour lequel on peut utiliser l'expression de Lorentz du champ local, on remplace ω_0^2 par $\omega_0'^2 = \omega_0^2 - \frac{N q^2}{3m \epsilon_0}$

➤ Cas particuliers

- Basse fréquence ($\omega \ll \omega_0$) $\Rightarrow \chi^*(\omega) \simeq \chi(0)$ réel (cas du régime stationnaire), \vec{P} et \vec{E} sont en phases.

- Haute fréquence ($\omega \gg \omega_0$) $\Rightarrow \chi^*(\omega) \simeq -\chi(0) \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \rightarrow 0$

Il n'y a plus de polarisation.

Ann. 3. 3. Etude de $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ en fonction de la fréquence

A partir de l'expression de χ donnée par l'équation (A. I. 26) on a

$$\chi'(\omega) = \chi(0) \frac{\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} \quad \text{et} \quad \chi''(\omega) = \chi(0) \frac{\omega_0^2 \omega / \tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} \quad (\text{A. I. 27})$$

Dans le cas d'un amortissement faible ($\omega_0 \gg 1/\tau$), les extremums de χ' sont pour des fréquences proches de ω_0 .

$$\omega_1 = \omega_0 - 1/2\tau \quad \text{et} \quad \omega_2 = \omega_0 + 1/2\tau \quad (\text{A. I. 28})$$

Le maximum de $\chi''(\omega)$ est pour

$$\omega = \omega_0 \quad (\text{A. I. 29})$$

Au voisinage de ω_0 , le porteur de charge effectue des oscillations de grande amplitude et le milieu prélève au champ une énergie importante.

Ann. 3. 4. Interprétation des différents types de polarisation

L'interprétation des propriétés diélectriques des milieux peut se faire à partir du modèle de Drude-Lorentz en considérant les mécanismes de polarisation étudiés :

- La polarisation électronique concerne tous les milieux. Le processus de relaxation électronique, de pulsation caractéristique $\omega_{0,e}$, étant très rapide (à cause de la faible masse des électrons), la condition $\omega_{0,e} \tau_e \gg 1$ est vérifiée (τ_e : durée caractéristique de la polarisation électronique)

- La polarisation ionique concerne les milieux présentant des liaisons ioniques. Elle est identique à la polarisation électronique, oscillation des cations et anions autour de leur position d'équilibre, mais avec une pulsation caractéristique $\omega_{0,i} \ll \omega_{0,e}$ puisque la masse des noyaux est 10^3 à 10^5 fois plus grande à celle de l'électron.

- La polarisation d'orientation ou dipolaire peut toucher tous les milieux qui possèdent un moment dipolaire permanent. Elle est la plus lente comparée aux précédentes puisque la rotation est perturbée par les chocs avec les molécules.

Debye a proposé un retard de la forme $a \exp(-\frac{\theta}{\tau})$, la polarisation vérifie l'équation de Debye

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} + \vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi_{or}(0) \vec{E}(t) \quad \text{avec } a = \frac{\chi_{or}(0)}{\tau} \quad (\text{A. I. 30})$$

La susceptibilité d'orientation vaut alors

$$\chi_{or}^*(\omega) = \chi_{or}(0) \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + i\omega} = \chi_{or}(0) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad \text{avec } \tau_D = \frac{1}{\tau\omega_0^2} \quad (\text{A. I. 31})$$

Cette relation peut être retrouvée par le modèle de Drude-Lorentz en négligeant le terme lié à l'accélération devant le terme de frottement.

En tenant compte des trois processus de polarisation on a

$$\varepsilon_r^* = 1 + \chi_e^*(\omega) + \chi_i^*(\omega) + \chi_{or}^*(\omega) \quad (\text{A. I. 32})$$

Si on néglige le temps de réponse de la polarisation électronique et ionique devant celui de l'orientation (ou dipolaire), on écrit

$$\varepsilon_r^*(\infty) = \varepsilon_{r\infty} = 1 + \chi_e^*(\infty) + \chi_i^*(\infty) \quad (\text{A. I. 33})$$

Avec $\varepsilon_{r\infty}$ est la constante diélectrique relative instantanée de matériau. Donc

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\chi_{or}(0)}{1 + i\tau_D\omega} \quad (\text{A. I. 34})$$

où

$$\chi_{or}(0) = \varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty} \quad (\text{A. I. 35})$$

ε_{rs} représente la constante diélectrique relative statique du matériau. Enfin, la permittivité relative s'écrit en fonction de la fréquence sous la forme connue sous le nom de *relation de Debye*

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + i\tau_D\omega} = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\tau_D\omega} \quad (\text{A. I. 36})$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty} \quad (\text{A. I. 37})$$

Plusieurs types de polarisation peuvent être décrites qualitativement de la même manière et c'est pourquoi, dans la plupart des cas, on peut appliquer l'équation de Debye. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation, alors que les diélectriques dipolaires réels satisfont rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi

que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération.

Annexe. 4. Théorie de Ginzburg- Landau (Kittel)

Par une approche thermodynamique, Landau a décrit le comportement d'un matériau ferroélectrique qui présente une transition de phase ferroélectrique-para électrique, en supposant que l'énergie libre puisse être développée selon les puissances de la polarisation P .

$$F(T, P) = F(T, 0) + \sum_{n=1}^N \frac{1}{2n} a_{2n} P^{2n} \quad (\text{A. 1. 38})$$

Où a_{2n} sont des coefficients qui peuvent dépendre de la température (a_2 est pris proportionnel à $(T-T_0)$, où T_0 est inférieure ou égale à la température de transition T_c , de façon à obtenir une susceptibilité χ (une permittivité ϵ) qui suit la loi de Curie-Weiss, l'ordre N du développement dépend de la précision que l'on souhaite atteindre lorsque l'on s'éloigne de la température de transition.

Il faut noter que, dans ce développement, on ne retient que les puissances paires puisque, dans un ferroélectrique, la polarisation peut être renversée d'un sens à son opposé. Ainsi, seule l'intensité du vecteur polarisation est importante et le sens positif est choisi arbitrairement.

Pour une température donnée T , si on applique un champ électrique E à l'échantillon, les états stables de la polarisation électrique correspondent au minimum de l'enthalpie libre du système.

$$G(T, P) = F(T, P) - E \cdot P \quad (\text{A. I. 39})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (\text{A. I. 40})$$

Ce qui donne l'expression du champ électrique

$$E = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = \sum_{n=1}^N a_{2n} P^{2n-1} \quad (\text{A. I. 41})$$

Celle-ci permet de déterminer la polarisation rémanente, P_r , qui correspond à la polarisation en champ E nul. Remarquons que, en plus de la solution triviale $P_r = 0$ (phase para électrique), on a une autre solution $P_r = P_0$ (phase ferroélectrique) dont l'expression exacte dépend de l'ordre du développement de l'équation (A. 1. 38). P_0 est aussi appelée polarisation spontanée.

Ainsi, on peut obtenir l'expression de la susceptibilité en dérivant l'équation (A. 1. 41) par rapport à P

$$\chi^{-1}(T) = \left.\frac{dE}{dP}\right|_{E=0} = \sum_{n=1}^N (2n-1) a_{2n} P_r^{2n-2} \quad (\text{A. I. 42})$$

Dans la phase para électrique, $P_r = 0$ et la susceptibilité s'écrit simplement

$$\chi^{-1}(T) = a_2 \quad (\text{A. I. 43})$$

Puisque a_2 est proportionnel à $(T - T_0)$, on retrouve la loi de Curie-Weiss. $\chi(T) = C/(T-T_0)$.

L'expression de l'énergie libre donnée par l'équation (A. 1. 39) permet de décrire correctement le changement de phase qui se produit. On peut en effet noter que, en l'absence de champ électrique $G(T, P)$ admet des minimas ($(\frac{\partial G}{\partial P})_T = 0$) pour les valeurs P_r tels que

$$P_r = 0 \text{ et } P_r = \pm P_0 \text{ avec } P_0 = \pm \sqrt{-a_2/a_4} \quad \text{si } a_2/a_4 < 0 \quad (\text{A. I. 44})$$

$$\text{Avec } a_2 = \frac{T-T_0}{c}$$

Discutons en fonction de la valeur de P_r qui rend le système stable, c'est à dire minimise l'enthalpie libre, soit

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P_r} = a_2 + 3a_4 P_r^2 > 0 \quad (\text{A. I. 45})$$

Si $T > T_0$ ($a_2 > 0$) alors

- $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P_r=0} = a_2 > 0$ et le système est stable
- $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P_r=\pm P_0} = -3a_2 < 0$ et le système est instable

Donc pour $T > T_0$, le système est stable lorsque $P_r = 0$: il se trouve dans la phase para électrique.

Si $T < T_0$ ($a_2 < 0$) alors

- $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P_r=0} = a_2 < 0$ et le système est instable
- $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P_r=\pm P_0} = -3a_2 > 0$ et le système est stable

Donc pour $T < T_0$, la stabilité s'opère pour la valeur $P_r = \pm P_0$, et la phase est ferroélectrique.

Pour la transition de la phase ferroélectrique à la phase para électrique, on peut distinguer deux cas qui dépendent des coefficients de l'équation (A. 1. 38), en partant de la relation qui donne

la polarisation rémanente P_r ($(\frac{\partial G}{\partial P})_T = 0$), poussée à des puissances élevées :

$$a_2 + a_4 P_r^2 + a_6 P_r^4 = 0 \quad (\text{A. I. 46})$$

- $a_4 > 0$ et $a_6 \sim 0$, $P_r^2 = P_0^2 = -a_2/a_4 \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow T_0$, P_r varie de manière continue au voisinage de la transition : la transition est du second ordre.
- $a_4 < 0$ et $a_6 > 0$ $P_r^2 = \frac{-a_4 \pm \sqrt{a_4^2 - 4a_2 a_6}}{2a_6} \rightarrow -\frac{a_4}{a_6} \neq 0$, P_r varie de manière discontinue au voisinage de la transition : la transition est du premier ordre

Annexe. 5. Conductivité électrique en régime sinusoïdal

On considère un matériau diélectrique d'épaisseur e et de surface d'électrode plane S . En régime sinusoïdal, on associe au matériau une conductivité complexe (σ_{AC}^*) reliée à l'impédance complexe par la relation

$$Z^* = Z' + i Z'' = \frac{1}{\sigma_{AC}^*} \frac{e}{S} \quad (\text{A. I. 47})$$

$$\Rightarrow \sigma_{AC}^* = \sigma_{AC}' + i \sigma_{AC}'' = \frac{1}{Z^*} \frac{e}{S} \quad (\text{A. I. 48})$$

La partie réelle (σ_{AC}') de la conductivité électrique complexe, notée σ_{AC} dans l'équation (I. 83) est telle que

$$\sigma_{AC}' = \frac{e}{S} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{A. I. 49})$$

Références

- [1] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd Edition, John Wiley and sons, New York (1976)
- [2] C. Kittel, " *Physique de l'état solide*", Dunod, Paris, (1983) 399-433.
- [3] A. von Hippel, *Dielectrics and waves*, (Artech House, Boston London 1995).
- [4] A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa (1993).
- [5] B. Hilczer, *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa, (1992).
- [6] Y. Guéguen and V. Palciauskas, *Introduction à la physique des roches*, Ed. Hermann, 299 p, (1992)
- [7] P. Debye, *Polar Molecules*, New York: Dover, (1929).
- [8] E. E. Havinga, *The temperature dependence of dielectric constants*, J. Phys. Chem. Solids, 18[2-3] (1961) 253-255.
- [9] A. J. Bosman, E. E. Havinga, *Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds*, Physical Review, 129[4] (1963)1593-1600.
- [10] A. G. Cokbain, P. J. Harrop, *The temperature coefficient of capacitance*, British Journal of Applied Physics (Journal of Physics D), 1[2] (1968) 1109-1115.
- [11] P. J. Harrop, *Temperature coefficient of capacitance of solids*, Journal of Material Science, 4 (1969) 370-374.
- [12] R. Coelho and B. Aladenize. *Les Diélectriques - Propriétés diélectriques des Matériaux Isolants*. Hermès, Paris, (1993).
- [13] J. J. O' Dwyer. *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*, (1973).
- [14] Y. Ségui. *Diélectriques - Courant de conduction*. Technique de l'Ingénieur, Article D 2301, (2000).
- [15] J. P. Manceau, *Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph-Fourier, Grenoble I, (2008).
- [16] S. Diahm, *Étude du comportement sous haute température de matériaux polymides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (2007).
- [17] D. H. Nguyen, *Étude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2005).
- [18] M. Maglione and R. Decourt, *Matériaux isolants solides - Caractéristiques électriques*, Technique de l'Ingénieur, Article K 722, (2010).
- [19] A. Beauger, J.M. Haussonne, and J.C. Niepce. *Condensateurs*. Technique de l'Ingenieur, Article E 1925, (2007).
- [20] Richard J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationship*, First Edition published (2016).
- [21] V. Tolmer, *Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la pérovskite complexe $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$* , Thèse Université de Caen, (1996).

- [22] F. S. Galasso, *Structure properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon press, (1969) pp. 207.
- [23] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, (1971).
- [24] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1927/1928).
- [25] Landolt- Bornstein, *Magnetic oxides and related compounds III/4a*, Springer Verlag (1970).
- [26] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Structural and doping effect in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_4 ($A=Sr, Ba$ and Ca)*, Phys. Rev. B 68 [14] (2003) 144431.
- [27] W.J. Merz, *Domain formation and domain wall motions in ferroelectric $BaTiO_3$ single crystals*, Physical Review 95 (1954) 690-698.
- [28] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, The international series of monographs on physics (1977) Oxford University Press.
- [29] W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, Springer (2005).
- [30] D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, Reports on Progress in Physics 61 (1998) 1267-1324.
- [31] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland publishing company (1991).
- [32] E. Fatuzzo, *Theoretical considerations on the switching transient in ferroelectrics*, Physical Review 127 (1962) 1999-2005.
- [33] M. Nemoz, *Etude nano-structurale de superréseaux d'oxydes ferroélectriques*, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, Grenoble, (2004).
- [34] C. Borderon, *Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes*, Thèse Université de Nantes, (2008).
- [35] W. Cochran, *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*, Physical Review Letters 3 (1959) 412-414.
- [36] C. Fang, D. X. Zhou, S. Gong, *Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticle*, Physica B: Condensed Matter, 406 [6-7] (2011) 1317-1322.
- [37] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, *The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions*, J. of Phys. : Condens. Matter 16, 963 (2004).
- [38] L.E. Cross, *Ferroelectrics Relaxor ferroelectrics*, 76, 241 (1987)
- [39] L.E. Cross, *Ferroelectrics, Relaxor ferroelectrics: An overview*, 151, 305 (1994)
- [40] G.A. Samara, *The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites*, J. of Phys. : Condens. Matter 15, R367 (2003).
- [41] G. Xu, G. Shirane, Copley J.R.D., et al, *Neutron elastic diffuse scattering study of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* , Phys. Rev. B 69, 064112 (2004).
- [42] M.V. Gorev, au cours de EMF 2007 – « European Meeting on Ferroelectricity »
- [43] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, et al, *Ferroelectric-relaxor behavior of $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ ceramics*, J. Appl. Phys. 92, 2655 (2002)

-
- [44] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, et al, *Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate*, J. Appl. Phys. 66, 2916 (1990)
- [45] D. Viehland, M. Wuttig, L. E. Cross, *Ferroelectrics-The glassy behavior of relaxor ferroelectrics* 120, 71 (1991)
- [46] A. G. Chynoweth, *Surface Space-Charge layers in Barium Titanate*, physical Review, 102 (1956) 705-714.
- [47] A. M. Glass, *Dielectric, Thermal, and pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTiO₃*, Physical Review, 172 (1968) 564-571.
- [48] A. M. Glass, M. E. Lines, *Low temperature behavior of spontaneous in LiNbO₃ and LiTaO₃*, Physical Review B, 13 [1] (1976) 180-191.
- [49] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, Second Edition, Published 2005 by John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey
- [50] J.T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Electroceramics : Characterization by impedance spectroscopy*, Advanced Materials, 3 :132–138, (1990).
- [51] S. Monica, A. Neetu, S. Sujata, K. Rekha and A. Ashish, *Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO₃ ceramics*, Journal of Applied Physics, 114 164106 (2013).
- [52] B. K. Singh and B. Kumar, *Impedance analysis and high temperature conduction mechanism of flux grown Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.09}O₃ single crystal*, Cryst. Res. Technol. 45, No. 10, 1003 – 1011 (2010)
- [53] D. P. Almond, A. R. West, and R. J. Grant, *Temperature dependence of the A.C. conductivity of Na β-Alumina*, Solid State Commun. 44, 1277-1280, (1982).
- [54] A. K. Jonscher, *The universal dielectric response*, Nature 267, 673 (1977).
- [55] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, J.M.Skakle, A.R.West, *Novel Doping Mechanism for Very-High-Permittivity Barium Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 1957.
- [56] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R.West, *Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys., **86** (1999) 6355.

Chapitre II

Techniques de Synthèse et de Caractérisation des Céramiques

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'élaboration des céramiques de structure pérovskite, en mettant l'accent sur la méthode sol gel avec l'introduction du Micro-onde (MO) dans le processus de synthèse des composés à base de BaTiO_3 utilisées dans le présent travail. Nous exposons aussi les techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique de nos produits, permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales et diélectriques.

1. Techniques de synthèse

1. 1. Méthodes d'élaboration des poudres

Les propriétés des matériaux ferroélectriques sont fortement influencées par la méthodologie de préparation. Il peut y avoir un excellent contrôle de la composition d'un matériau avec un traitement inadéquat, mais les propriétés des céramiques résultantes ne sont pas nécessairement bonnes. La fabrication des céramiques fait intervenir quatre étapes essentielles :

- *Synthèse de poudres.*
- *Calcination.*
- *Mise en forme.*
- *Frittage.*

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques.

La synthèse de poudres peut être faite selon deux méthodes : la méthode solide et la méthode liquide ou chimie douce.

1. 1. 1. Synthèse par voie solide ou conventionnelle

Les précurseurs (oxydes et carbonates) sont pesés et mélangés en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanol), dans des jarres en agate, par broyage manuel ou à l'aide d'un broyeur planétaire pendant quelques heures. Au cours de cette étape, on assure simultanément une répartition uniforme et une taille réduite des précurseurs. Une taille réduite des grains, soit une surface spécifique élevée, est recommandée si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit [1]. Dans la voie solide, la réaction ne se fait pas à température ambiante, mais à plus haute température [2].



Mortier en agate



Broyeur planétaire

Figure. II. 1 Matériels de broyage

La synthèse des céramiques de structure pérovskite basée sur la méthode conventionnelle, bien qu'économique du point de vue coût de la matière première, présente quelques inconvénients :

- Nécessite souvent un broyage intermittent et des températures élevées [3].
- Longs temps de réaction dus à des vitesses de diffusion lentes à l'état solide (cycle thermique de quelques heures à quelques jours).
- Grains de taille relativement élevée et inhomogène ($\geq 1\mu m$), ce qui rend la céramique moins dense, généralement ne dépassant pas 90% de la densité théorique.
- Température de frittage généralement supérieure à 1200°C, conduisant à l'évaporation de certains éléments tels que le plomb, le sodium, phosphore, etc, ce qui rend le contrôle de la composition chimique inefficace.

1. 1. 2. Synthèse par voie liquide (chimie douce)

Cette méthode met en jeu des réactions de chimie en solution, et conduit à l'obtention de matériaux inédits ouvrant à des applications originales. L'intérêt que présente cette technique, qui est très développée ces dernières années, est d'améliorer la mobilité des espèces réactives, ce qui permet d'opérer à des températures plus basses et d'obtenir des produits très homogènes avec des grains de taille très petite.

La méthode de chimie douce consiste à transformer une solution organo- métallique ou minérale en un matériau solide, en passant progressivement par une série d'intermédiaires plus ou moins condensés.

Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citons la synthèse par co-précipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel.

1. 1. 2. 1. Synthèse par co-précipitation

Cette technique consiste en la synthèse d'un précurseur par précipitation, sous forme d'hydroxyde ou d'oxalate de cation mixte, après traitement basique ou acide d'un mélange de cations du composé désiré. Le précurseur ainsi obtenu subit ensuite un traitement thermique pour arriver au solide cristallin.

Cette technique présente les avantages suivants :

- Le travail de diffusion nécessaire est bien moindre que pour la voie solide, puisque le mélange se fait en phase liquide, d'où des températures et des durées de traitements thermiques plus faibles.
- Taille des grains petites, ce qui facilite le frittage.

On distingue :

- *Co-précipitation d'hydroxydes*

Une solution homogène est réalisée à partir d'un mélange de solutions de sels métalliques dans des proportions adéquates. Par un contrôle de pH, on co-précipite les cations métalliques pour former un précurseur dans lequel les éléments métalliques sont présents avec la stœchiométrie ciblée. Ce dernier est traité thermiquement pour arriver au solide cristallin.

Exemple : Préparation du ferrite spinelle mixte $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à partir de chlorures de métaux.

- Co-précipitation de chlorures par une base :

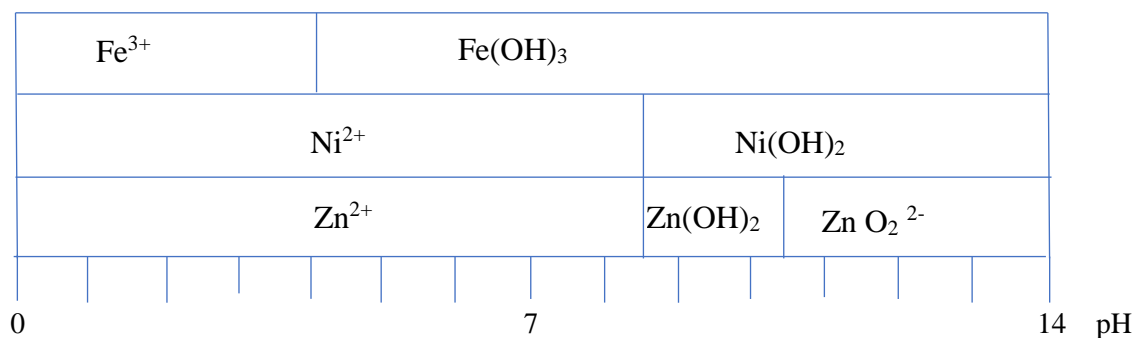
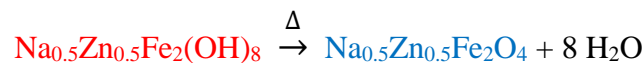


Figure. II. 2 Domaines de pH d'existence des précipités

- Traitement thermique à 700 °C, température bien inférieure comparée à la méthode solide.



- *Co-précipitation de complexes organiques mixtes*

Un complexe mixte obtenu par un mélange de complexes organiques de cations métalliques, préalablement préparés selon des proportions adéquates, est précipité par un traitement par un acide organique. Le précurseur ainsi obtenu est traité thermiquement pour donner le solide cristallin désiré.

Exemple : Complexes mixtes d'oxalates - précipitation par acide oxalique $H_2C_2O_4$

1. 1. 2. 2. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol gel (solution gélification) est une méthode de synthèse de nombreux oxydes, des pérovskites pures ou dopées et différents grenats [4-6], en solution et à température modérée, qui utilise comme précurseurs des sels métalliques ou des composés organométalliques [7]. Le procédé sol gel présente l'intérêt de ne pas nécessiter de hautes températures et d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté. Il permet en outre une mise en forme variée des matériaux, poudres très fines, fibres et des films. La découverte de nouveaux matériaux inorganiques, présentant des propriétés électriques remarquables (ferroélectricité, piézoélectricité, super conductivité ionique ou supraconductivité par exemple), ont contribué au développement considérable du procédé sol-gel. Toutefois, les nombreux avantages du procédé sol-gel ne doivent cependant pas faire oublier son coût élevé, lié à l'utilisation de précurseurs spécifiques. L'emploi de la technique sol-gel n'est donc justifié que dans le cas d'applications à forte valeur ajoutée, ou dans des domaines où d'autres voies de synthèse n'ont pas permis d'obtenir des matériaux aux propriétés adaptées.

La synthèse par voie sol-gel est basée sur la transition d'une suspension colloïdale (le sol) en un gel. Le sol peut être « naturel », c'est le cas par exemple de la fabrication des céramiques « traditionnelles » telles que les faïences, les grès ou la porcelaine. Pour les céramiques dites « fines », il est en revanche élaboré à partir d'une solution de précurseurs minéraux ou organiques. Les précurseurs organiques, et en particulier les organométalliques, sont couramment employés pour la réalisation des sols. Les alcoxydes, composés de formule générale $M(OR)_n$, où M est un ion métallique et où R est un groupement alkyle, sont les plus courants, en raison de la possibilité de contrôler leur hydrolyse [8]. Certains sels tels que les acétylacétonates ou les carboxylates restent cependant utilisés pour pallier l'indisponibilité ou l'insolubilité de certains alcoxydes.

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et, selon leur degré d'avancement, se succèdent plusieurs états de la matière :

- Le sol, qui est une suspension stable et transparente, est obtenu par une mise en solution des précurseurs dans des solvants organiques (alcool ou hexane). Les réactions d'hydrolyse et de condensation entre les différents précurseurs conduisent ensuite à la formation de particules colloïdales de taille comprise entre 1 et 1000 nm en suspension. Les forces de gravitation sont pratiquement négligeables devant les forces de Van der Waals (attractives), dues aux interactions dipolaires associées aux molécules ou les forces coulombiennes (répulsives) liées aux charges de surface.
- Le gel qui est un milieu visqueux biphasé, liquide et solide dans lequel la phase liquide est enfermée dans le réseau polymérique, est obtenu par la déstabilisation du sol conduisant à la croissance et à l'agglomération des colloïdes. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. Selon la nature des liaisons entre les agrégats, deux types de gels sont à distinguer. Les gels chimiques (obtenus par exemple avec l'emploi de précurseurs d'organométalliques) sont constitués de liaisons covalentes, alors que les gels physiques sont formés de liaisons ioniques. Dans le cas des gels physiques, la transition du sol au gel est réversible. Elle est caractérisée par une variation brutale de la viscosité du milieu.
- Le xérogel ou aérogel (selon les conditions du séchage) est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide.

Après broyage, le solide amorphe est traité thermiquement pour aboutir à un solide cristallin.

Mécanismes réactionnels

Livage et coll [9] ont décrit les mécanismes conduisant à la formation d'un réseau d'oxydes à partir d'alcoxydes suivant deux processus chimiques, l'hydrolyse et la condensation. Nous en présentons les grandes lignes, pour plus de détail, consulter la référence [9]

- *L'hydrolyse*

Elle se fait généralement en solution alcoolique et génère des groupements réactifs

MOH selon la réaction bilan



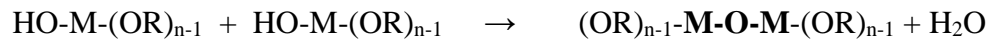
- *La condensation*

Cette étape se fait après la formation des groupes hydroxy. Nous citons ici deux types de mécanismes :

- L'alcoxolation qui correspond à la formation d'un groupement **oxo** (M-O-M) par l'élimination d'une molécule d'alcool



- L'oxolation qui conduit à la formation d'un groupement **ox** par élimination d'une molécule d'eau



La structure et la morphologie du réseau oxyde obtenu par hydrolyse et condensation dépendent des contributions relatives de chacune des réactions. Le contrôle des facteurs internes (nature du métal M, groupement organique R, structure du précurseur) et des facteurs externes à ces réactions (rapport d'hydrolyse ($h=[H_2O]/[M(OR)_n]$), catalyseur, concentration, solvant, température) permettent l'obtention de différents produits : poudres fines, gels monolithiques,... La [figure II. 3](#) résume de manière simplifiée le procédé pour la synthèse de poudres ou pour la mise en forme de fibres ou de couches [\[10\]](#).

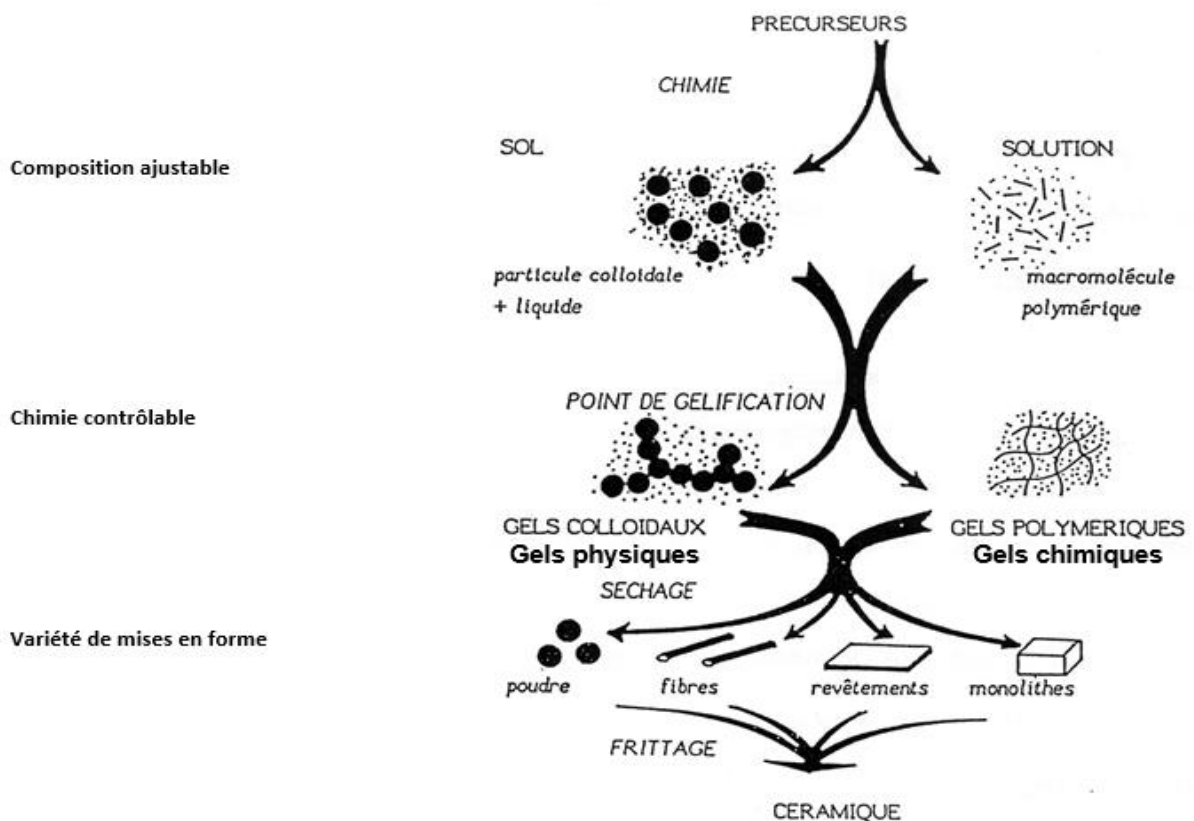


Figure. II. 3 Diagramme simplifié décrivant les étapes principales mises en jeu dans le procédé sol-gel

1. 1. 2. 3. Synthèse par voie hydrothermale

Cette technique consiste à dissoudre des réactifs, oxydes ou hydroxydes [11-13], dans une solution aqueuse chaude placée dans un récipient clos appelé autoclave dans lequel la pression est portée à des valeurs élevées, typiquement de l'ordre de 15MPa, afin d'éviter l'évaporation de l'eau. L'intérêt que présente cette méthode est de rendre des réactifs, insolubles dans l'eau sous la pression atmosphérique, solubles dans l'eau surchauffée à pression élevée.

Avantages de la méthode hydrothermale

- Réactions rapides
- Pureté
- Faible dispersion de taille des particules
- Facilement transposable vers de grandes échelles (industrie).

Inconvénients de la méthode hydrothermale

- Nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon

1. 2. Calcination ou chamottage

La calcination, ou chamottage, consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'oxygène et s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de CO₂ et H₂O pendant la décomposition des précurseurs de départ (acétates, hydroxydes...) donnant lieu à la phase pérovskite ABO₃. Sans cette étape préalable, les gaz de décomposition seraient libérés pendant le frittage, remettant ainsi en cause la cohésion du produit fritté. De plus, on ne peut souvent maîtriser l'introduction d'ajout que si ceux-ci sont mélangés avec le matériau déjà formé.

Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement.



Figure. II. 4 Creusets en céramiques réfractaires ($T_{fusion} > 2000^{\circ}C$) utilisés pour le traitement thermique

Les caractéristiques de la poudre obtenue dans cette étape sont décisives du point de vue de l'évolution microstructurale des céramiques frittées. Elle ne sera maîtrisée que si la physico-chimie du chamottage est bien établie.



Figure. II. 5. Fours électriques conventionnels formes diverses (a) four à moufles (b) four tubulaire

1. 3. Traitement thermique par micro-onde

L'Énergie micro-ondes (MO) est une forme d'énergie électromagnétique, dont la gamme de fréquences s'étend de 300 MHz à 300 GHz et dont les longueurs d'onde sont comprises entre 1 mm et 1 m [14]. Le chauffage par micro-ondes est un processus dans lequel les matériaux s'accouplent avec les micro-ondes, absorbent l'énergie électromagnétique de manière volumétrique et la transforment en chaleur. Ceci est différent des méthodes conventionnelles où la chaleur est transférée entre les objets par les mécanismes de conduction, de rayonnement et de convection.



Figure. II 6. Four à micro-onde domestique

Lors du chauffage conventionnel, la surface du matériau est d'abord chauffée puis la chaleur est transférée vers l'intérieur. Un gradient de température existe donc entre la surface et l'intérieur du matériau. Cependant, le chauffage par micro-ondes génère d'abord de la chaleur dans le matériau, puis chauffe ensuite tout le volume [15]

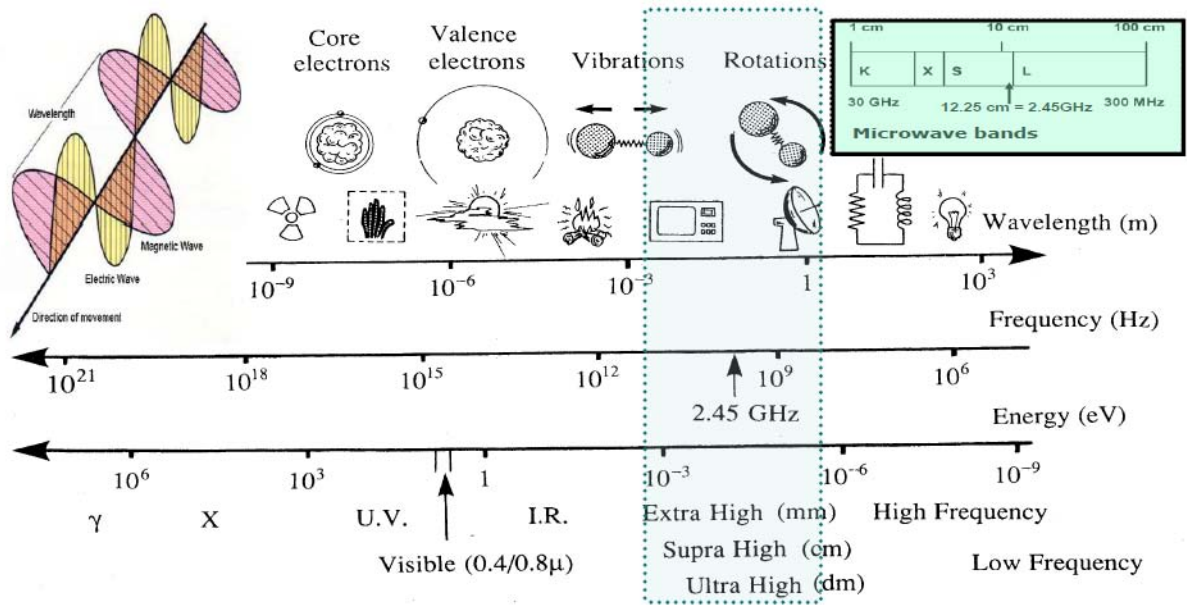


Figure. II 7. Gamme de fréquence et de longueur d'onde des ondes électromagnétiques

Ce mécanisme de chauffage est avantageux en raison des faits suivants :

- Procédés de diffusion améliorés.
- Consommation d'énergie réduite.
- Vitesses de chauffage très rapides et temps de traitement considérablement réduits.
- Températures de frittage réduites.
- Propriétés physiques et mécaniques améliorées.
- Simplicité, et risques environnementaux réduits.

L'absorption de l'énergie par le matériau est due à l'action du champ électrique micro-onde sur :

- Particules chargées entraînant un chauffage par conduction.
- Moments dipolaires associés aux molécules d'eau entraînant un chauffage diélectrique due à la résistance du matériau à l'alignement des moments dipolaires avec les oscillations du champ électrique.

Il faut évidemment que le temps caractéristique nécessaire au changement d'orientation des dipôles soit du même ordre de grandeur que la fréquence des radiations des micro-ondes.

L'interaction des matériaux avec les micro-ondes peut être décrite par deux paramètres importants : la puissance volumique absorbée (P) et la profondeur de pénétration des micro-ondes (δ). Ils détermineront l'uniformité du chauffage dans tout le matériau. La puissance volumétrique moyenne absorbée, P , par le matériau est exprimée par l'équation (II. 1) [16,17]:

$$P = \sigma |E|^2 \quad (\text{II. 1})$$

Avec σ est la conductivité du matériau et E le champ électrique de l'onde générée par le MO. La puissance micro-onde absorbée par le matériau est convertie en chaleur, et conduit à une augmentation de sa température. L'augmentation de température est exprimée par l'équation (II. 2) [16] :

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\sigma |E|^2}{\rho C_p} \quad (\text{II. 2})$$

Où Δt est le temps d'exposition aux MW, où ρ est la masse volumique du matériau et où C_p est sa capacité calorifique massique.

La profondeur de pénétration δ est un autre paramètre important. Elle peut être exprimée comme dans l'équation (II. 3)[18,19].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu_a}} \quad (\text{II. 3})$$

Où f est la fréquence du champ électrique, où σ est la conductivité et où μ_a est la perméabilité magnétique absolue du matériau.

Comme le montre l'équation. (II. 3), les hautes fréquences et les grandes valeurs de conductivité électrique conduiront au chauffage de surface, alors que les basses fréquences et les petites valeurs de conductivité électrique conduiront à un chauffage plus volumétrique. Ainsi, la profondeur de pénétration des micro-ondes à une fréquence donnée "f" dépend des propriétés électriques et magnétiques du matériau, et est un paramètre très important, car elle donne une estimation sur l'épaisseur du matériau qui peut être chauffé directement par micro-ondes.

1. 4. Mise en forme

A l'issue de l'opération de calcination, les poudres sont broyées manuellement dans le but de détruire les éventuels agglomérats ou agrégats. En fin de broyage, on peut ajouter des compléments, liants organiques. Le rôle du liant est d'améliorer la coulabilité de la poudre lors du pressage, en favorisant le regroupement des grains, et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule. De manière générale, il 'n'est pas conseillé de dépasser un pourcentage massique de 3% d'addition du liant. En effet, avec une faible quantité, l'échantillon peut subir des fissures durant le pressage ou pendant le frittage. De même une quantité importante conduit à une structure poreuse suite à l'emprisonnement de gaz lors du frittage [20].

Pour la mise en forme, on peut utiliser plusieurs techniques dont nous citons quelques-unes.

- Le **pressage uniaxial** qui peut se faire à sec, semi sec ou humide, et pour lequel la pression est appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice (Figure II.8)

Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples [21,22]

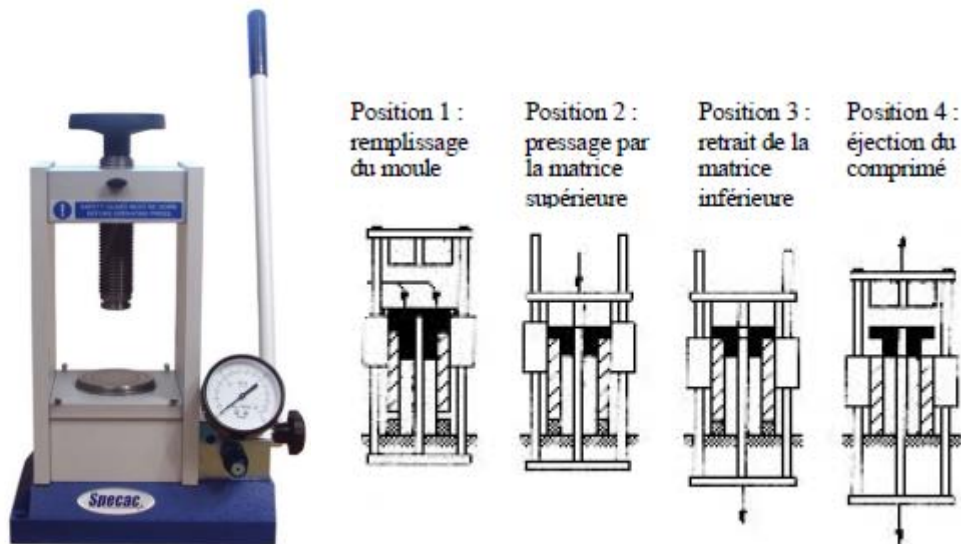


Figure. II 8. Presse uni-axiale

- Le **pressage isostatique** qui permet d'éviter les hétérogénéités de compactage dues aux frottements de la poudre sur les parois. Pour cela on utilise un moule en caoutchouc déformable. La pression se fait à travers un fluide sous pression (Figure. II. 9)

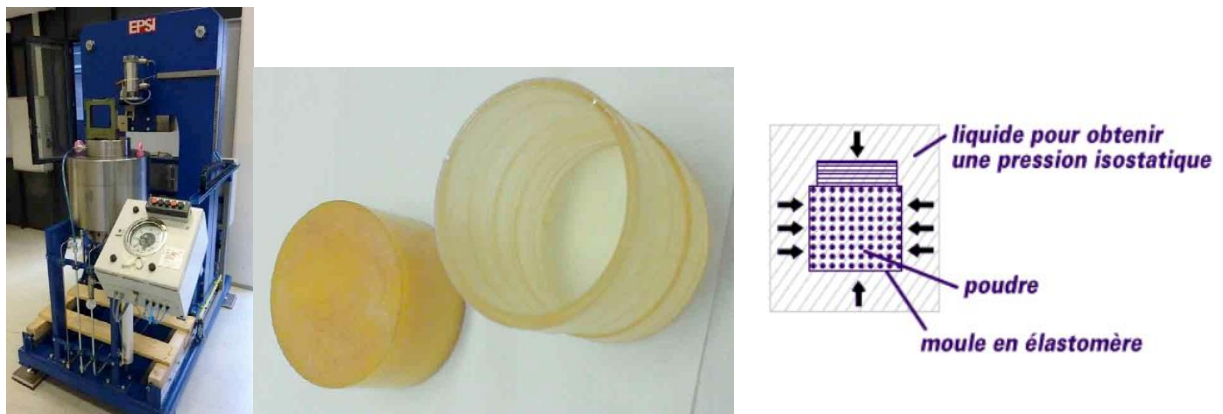


Figure. II 9 Presse isostatique et moule souple en polyuréthane (diamètre 36 mm)

- Le **pressage à chaud** est un autre procédé de mise en forme, au cours duquel la mise en forme et le frittage sont réalisés simultanément [21,22]

1. 5. Frittage

Le frittage est l'ensemble des phénomènes, thermiquement activés, permettant la consolidation de la céramique par élimination de la porosité. C'est la dernière étape dans la production des matériaux céramiques. Elle est l'étape la plus critique parce qu'elle fixe les propriétés finales du matériau [23]. Le frittage est effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau, qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration. L'élimination du liant ajouté à la poudre avant la mise en forme se déroule pendant la période de chauffage. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons inter-particulaires et la densification du matériau, et entraîne parfois un grossissement de grains. Une grandeur importante qui permet de déterminer le taux de densification d'une céramique après frittage est la compacité, C , défini par

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad (\text{II. 4})$$

Où ρ_{exp} et ρ_{th} désignent les masses volumiques expérimentales et théorique de la céramique, définies par

$$\rho_{exp} = \frac{m}{v} \quad (\text{II. 5})$$

Où que m est la masse du matériau fritté (pastille de forme cylindrique dans notre cas) et v son volume.

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V N_a} \quad (\text{II. 6})$$

Où Z est le nombre de motifs par maille élémentaire, où M est la masse molaire du composé, où V est le volume de la maille élémentaire et où N_a est le nombre d'Avogadro.

Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide.

Le frittage en phase solide, appelé aussi frittage traditionnel [24,25], est le plus utilisé. Il existe aussi d'autres méthodes de consolidation d'une poudre telle que:

- Frittage sous pression (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP) [26,27].
- Frittage assisté par champ électrique (Field Assisted Sintering Technology FAST, Spark Plasma Sintering SPS) [28].
- Frittage aux micro-ondes [29,30]

Notion sur le frittage solide

Dans ce type de frittage, le matériau à l'état de poudre comprimé est chauffé à haute température, mais aucun des constituants ne fond. La consolidation est réalisée par des liaisons entre les particules qui se font principalement par diffusion de matière à l'état solide. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces les plus énergétiques, comme les interfaces solide – gaz, se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide. L'énergie du système fait intervenir une contribution des interfaces solide – gaz, d'aire S_{SG} et d'énergie libre interfaciale γ_{SG} , ainsi qu'une contribution des interfaces solide – solide aux joints de grains, d'aire S_{SS} et d'énergie interfaciale γ_{SS} :

$$E = \gamma_{SG} S_{SG} + \gamma_{SS} S_{SS} \quad (\text{II. 7})$$

De même à l'intersection de trois surfaces, par exemple deux grains solides en contact avec une phase gazeuse et entre eux (joint de grain), on peut définir un angle dièdre d'équilibre ψ_e , tel que (figure II. 10) :

$$\gamma_{SS} = 2 \gamma_{SG} \cos \frac{\psi_e}{2} \quad (\text{II. 8})$$

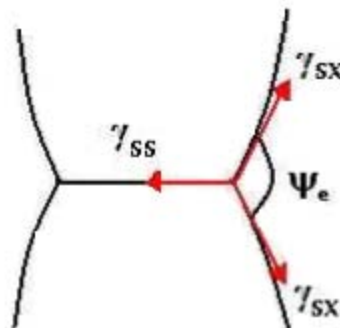


Figure. II 10 Mise à l'équilibre d'un joint de grains avec une phase gazeuse ($X=G$) [31]

Quand γ_{SS} est supérieur à $2 \gamma_{SG}$, aucun équilibre n'est possible, et il ne peut pas se former de joints de grains, c'est-à-dire que le frittage naturel du système est impossible.

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous (liaison) inter-particulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale. Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [32] et Ashby [33]. (Figure. II. 11)

Le premier stade du frittage correspond au premier contact et à la croissance des cous entre les particules entraînant une réduction de l'énergie interfaciale.

Au cours du deuxième stade, associé particulièrement à la densification, les pores forment un réseau interconnecté de forme quasi cylindrique, dont le volume se réduit progressivement pour devenir sphérique, se situant principalement en périphérie des joints de grains.

Finalement, durant le troisième stade, qui est relativement lent comparé aux précédents, les pores se combent par diffusion de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le grossissement des grains se déroule par migration des joints de grains. Pendant la croissance des grains, il peut se produire une séparation entre le pore et le joint de grain (Figure II. 11). L'élimination de ce pore, qui se trouve à l'intérieur du grain, se fait par diffusion de matière en volume.

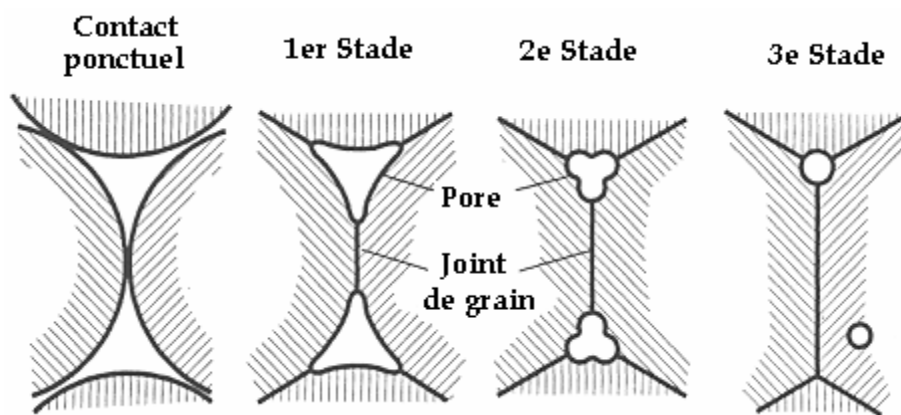


Figure. II 11 Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [34]

2. Techniques d'analyse structurale et microstructurale

2. 1. Analyse thermique

2. 1. 1. Généralités

L'analyse thermique est l'étude des propriétés physico-chimiques des systèmes en fonction de la température.

Les méthodes thermiques reposent toutes sur la mesure en fonction de la température ou du temps :

- Soit d'une grandeur physique caractéristique (masse, dimension, conductivité électrique, etc.) ;
- Soit de la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation du système.

Plusieurs méthodes sont disponibles :

- Analyse thermogravimétrique (ATG) dont la propriété mesurée est la masse.
- Analyse thermique différentielle (ATD) dont la propriété mesurée est la différence de température.

- L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) ou l'analyse enthalpique différentielle (AED) dont la propriété mesurée est la chaleur.
- Analyse thermomécanique (ATM) dont la propriété mesurée est la dimension (volume, longueur, ...)

Ces méthodes d'analyse combinées entre elles permettent d'étudier et de fournir des informations sur les matériaux soumis à des variations de température sous divers environnements (gazeux, contrainte mécanique).

2. 1. 2. Analyse thermique différentielle et analyse thermique calorimétrique

2. 1 .2. 1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et de la température lorsqu'ils sont soumis tous deux, dans un four, à une variation programmée de température sous atmosphère contrôlée.

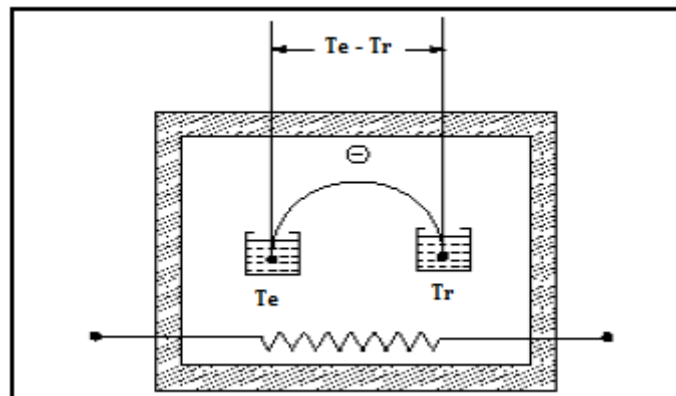


Figure. II. 12 Principe fonctionnement du système ATD

L'enregistrement de $\Delta T = T_e - T_r$ en fonction du temps ou de la température représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique ($\Delta T < 0$ et $\Delta H > 0$) telles que la fusion, la déshydratation, la réaction de décomposition, etc., ou exothermique ($\Delta T > 0$ et $\Delta H < 0$) telles que la cristallisation, la condensation ou l'oxydation.

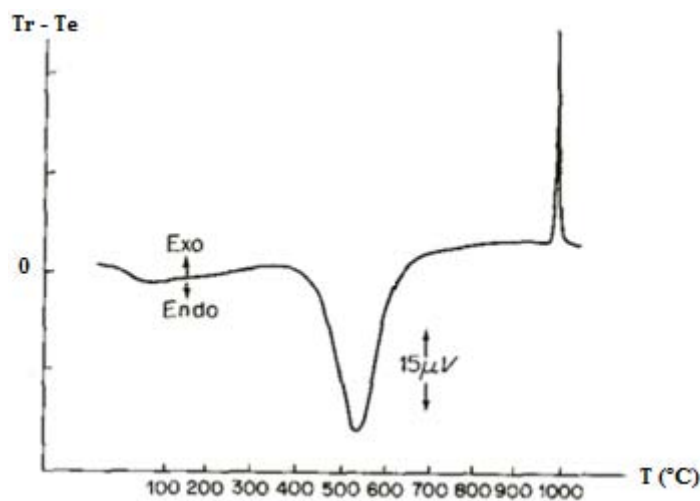


Figure. II. 13 Allure de la courbe d'ATD

2. 1 .2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

L'ACD est une technique postérieure à l'ATD dont le principe consiste à imposer le même profil de température (souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence, et mesurer le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié.

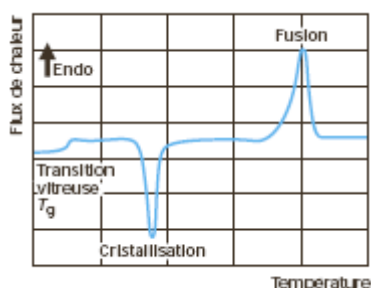


Figure. II. 14 Allure de la courbe d'ACD

L'aire S du pic est proportionnelle au flux de chaleur $Q = \Delta H$

$$S = K \Delta H \quad (\text{II. 9})$$

Le coefficient K dépend de la conductivité thermique du matériau, de sa capacité thermique, de la forme et du niveau de remplissage des creusets.

Les facteurs qui sont susceptibles de modifier l'allure de la courbe de ΔT en fonction de la température ou du temps sont :

- Facteurs liés à l'appareil tels que :

- Dimension, forme et nature des creusets, symétrie du montage, diamètre des fils des thermocouples.
- Facteurs relevant de l'environnement tels que :
 - Propriétés thermiques de l'atmosphère, action chimique éventuelle, pression, etc.
- Facteurs relevant de l'échantillon tels que :
 - Masse, volume, nature physique, propriétés thermiques (capacité thermique, conductivité thermique, etc.).

2. 1. 3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode quantitative qui consiste à suivre, en continu, l'évolution de la masse de l'échantillon soumis à un échauffement selon une loi déterminée et sous atmosphère contrôlée. Le dispositif utilisé est appelé thermo balance

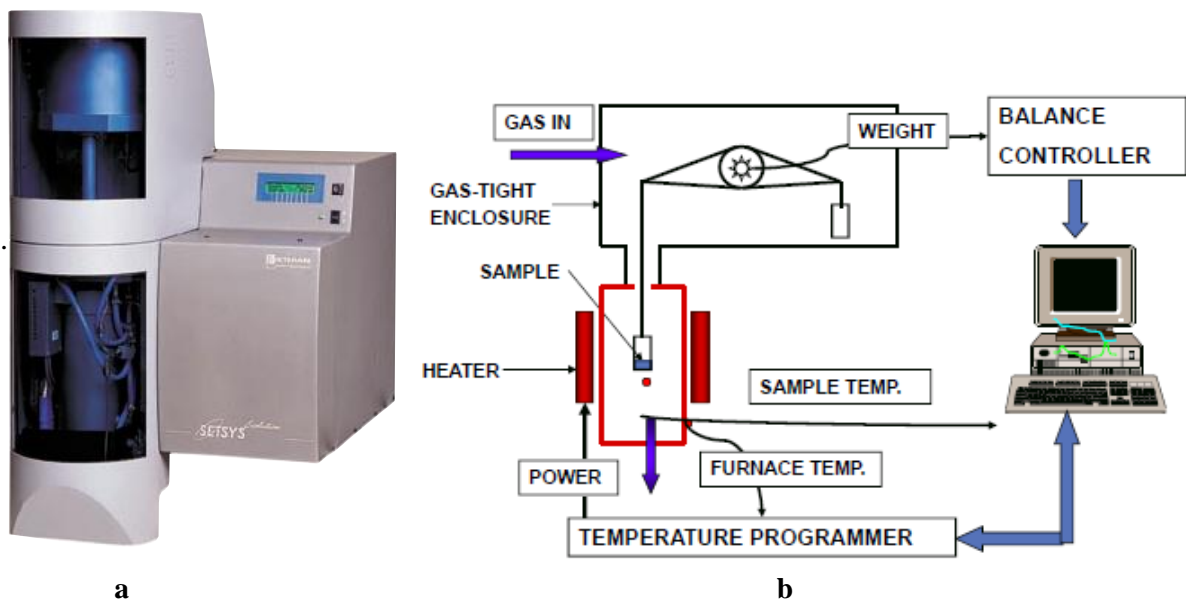


Figure. II. 15 (a) Analyseur thermique couplé ATG/ATD/ACD, (b) Schéma de principe d'une thermo balance

Les paramètres opératoires de L'ATG sont :

- Profil de température
- Nature de l'atmosphère
- Débit du gaz
- Masse de l'échantillon
- Porte échantillon
- Durée de l'expérience

Les effets observés sont :

- Diminution de la masse, dont on mesure la perte. Ce phénomène est observé quand on assiste à une décomposition, une évaporation, une désorption, une sublimation, une réduction (souvent en atmosphère réduite), etc.
- Augmentation de la masse, dont on mesure alors le gain. C'est le cas d'une oxydation, absorption, etc.

Tous ces effets ont leur propre cinétique.

Le résultat de l'analyse peut varier selon le type de four (géométrie, matériau,) et les conditions d'analyse (masse de l'échantillon, taille des particules, vitesse de chauffage, etc.)

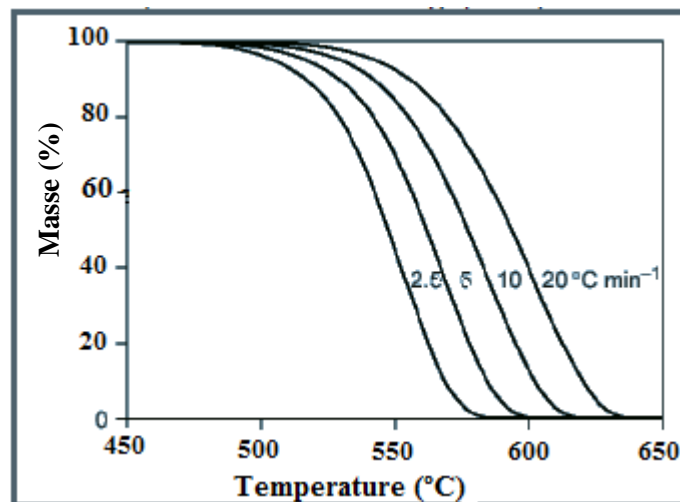


Figure. II. 16 Influence de la vitesse de chauffage sur la courbe d'ATG

Quelques problèmes, considérés comme sources d'erreur, peuvent apparaître :

- Une prise de masse avec la température. Cet effet est dû à plusieurs facteurs.
 - Diminution de la densité du gaz (Poussée d'Archimède) quand la température augmente.
 - Effet de convection qui entraîne des perturbations sur le débit du gaz.
 - Chauffage de la balance (Normalement doit être isolée thermiquement).

L'étude par analyse thermogravimétrique d'un matériau nécessite généralement de la coupler avec d'autres techniques expérimentales pour obtenir des informations complémentaires. Il existe des couplages : ATG / ATD, ATG / ACD, ATG / IRFT (Analyse des gaz par Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier), etc.

2. 2. Analyse de la microstructure par diffraction des rayons X

2. 2. 1. Appareillage et généralités

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation non destructive, permettant d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par

comparaison avec un fichier de références (fichier J.C.P.D.S: Joint Comité for Poudre Diffraction Standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [35].

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline, et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction, et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

Dans ce travail de thèse, la technique de diffraction des DRX a été employée pour identifier les différentes phases formées, et pour déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert-PRO utilisant les raies $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 30 mA (Fig. II 17).

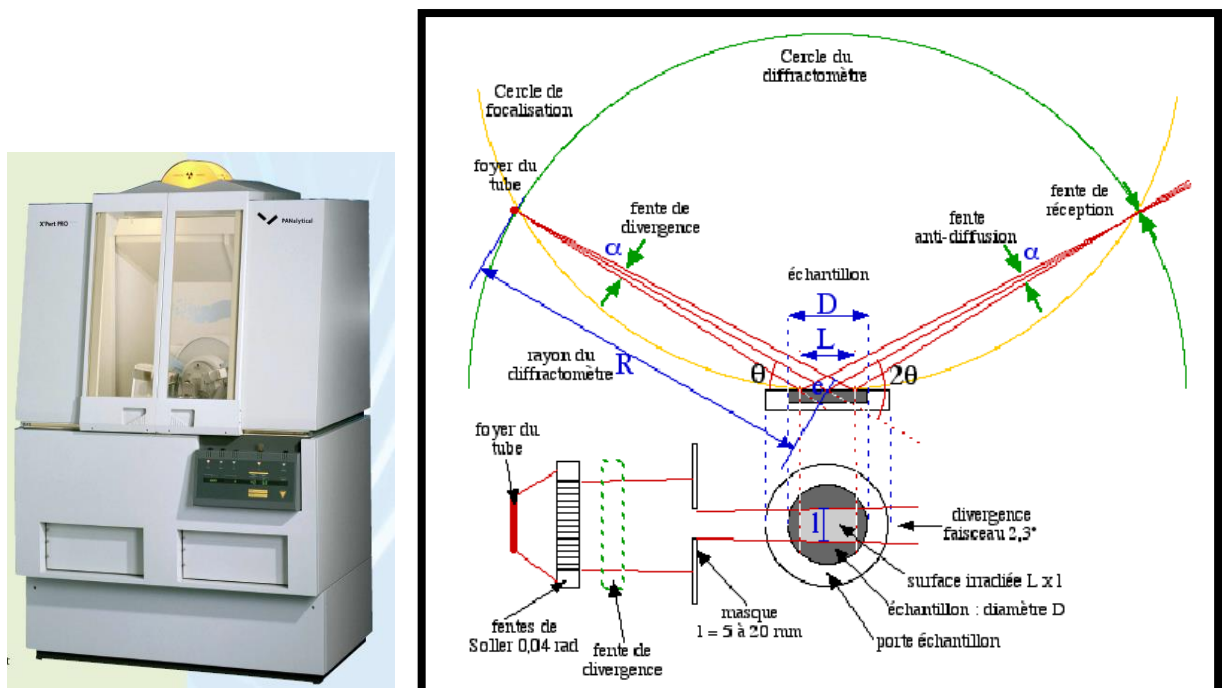


Figure. II 17 (a) Diffractomètre PANalytical X'Pert-PRO, (b) Schéma du principe du diffractomètre

L'échantillon, constitué de grains, est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre et filtré par un monochromateur. Le rayonnement émis

est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. En variant l'angle d'incidence θ du faisceau, un détecteur détecte un rayon diffracté par l'échantillon lorsqu'un angle, correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg, est atteint. On obtient ainsi des diffractogrammes, $I = f(2\theta)$. La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{Loi de Bragg}) \quad (\text{II. 10})$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement X

n est l'ordre de l'interférence (nombre entier)

θ est l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl)

d_{hkl} est la distance réticulaire caractéristiques des plans atomiques repérés par les indices (hkl)

Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan pour lesquels la loi de **Bragg** est vérifiée.

La mesure des angles de Bragg permet de déterminer le réseau translatore du matériau (par exemple la maille cristalline), mais pour obtenir la nature et la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités diffractées. La structure du composé (nature et position de chaque atome dans la maille) est résolue par la méthode de Rietveld, laquelle est capable de surmonter la difficulté liée à l'incertitude sur le signe du facteur de structure, F , défini par :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{j 2\pi(h x_i + k y_i + l z_i)} \quad (\text{II. 11})$$

Où f_i et (x_i, y_i, z_i) représentent respectivement le facteur de diffusion atomique et la position de l'atome i . Le facteur de diffusion atomique qui est fonction de la direction de diffusion θ et de l'énergie du rayonnement E peut s'écrire sous la forme

$$f_i(q, E) = f_{i0}(q) + f_i'(E) + j f_i''(E) \quad (\text{II. 12})$$

Avec $q = 4 \pi \sin(\theta)/\lambda$ et $E = h \nu = h c/\lambda$, E représente aussi l'énergie transférée par le photon incident à l'atome i , $E = E_{in} - E_{im}$ tel que E_{im} et E_{in} sont les énergies des états initiaux et finaux de l'atome i .

Le terme $f_{i0}(q)$ est le facteur de forme de l'atome i , il représente la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome, il est indépendant de l'énergie du faisceau incident. $f_i'(E)$ et $f_i''(E)$ sont appelés les facteurs de diffusion anomaux. $f_i'(E)$ est lié à la diffusion et $f_i''(E)$ à l'absorption.

L'intensité diffractée, I , pour une réflexion (hkl) est proportionnelle au produit du facteur de structure par son conjugué (carré du module du facteur de structure F)

$$I(hkl) = K F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (\text{II. 13})$$

2. 2. 2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* [36]

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{II. 14})$$

Où

k est une constante (= **0,88** lorsque la largeur est à mi - hauteur)

D est la taille moyenne des cristallites en (Å)

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å)

B est la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction dans la direction θ

2. 3. Analyse microstructurale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images de haute résolution, et une analyse de la composition de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Cette technique est caractérisée par un effet de relief de l'image. Le principe de fonctionnement du MEB consiste à accélérer un faisceau d'électrons, produits par une cathode dans une enceinte vide, par un champ électrique (plusieurs dizaines de Kilovolts), afin que leur longueur d'onde associée (longueur d'onde de de Broglie) soit inférieure à la taille de l'objet pour éviter tout problème de diffraction qui limite la résolution du microscope. Ce faisceau d'électrons après être focalisé par des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (Figure. II. 18).

Des images formées à partir des électrons secondaires et rétrodiffusés, captés par des capteurs, peuvent être obtenues et enregistrées à différents grossissements. Un dispositif EDX, utilisant l'émission de rayons X par l'échantillon, permet une microanalyse chimique et une cartographie des éléments. Lorsque l'échantillon est isolant, une métallisation s'avère nécessaire afin d'éviter que l'échantillon se charge localement.

Nos images MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta FEE 200 de tensions accélératrices allant de 0.5 à 30 kV, et équipé d'un EDAX (Figure. II. 19)

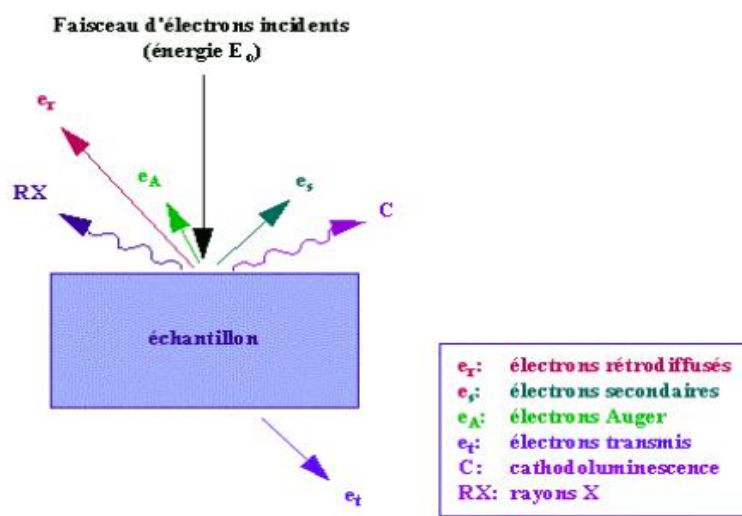


Figure. II. 18 Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons



Figure. II. 19 MEB quanta FEI 200

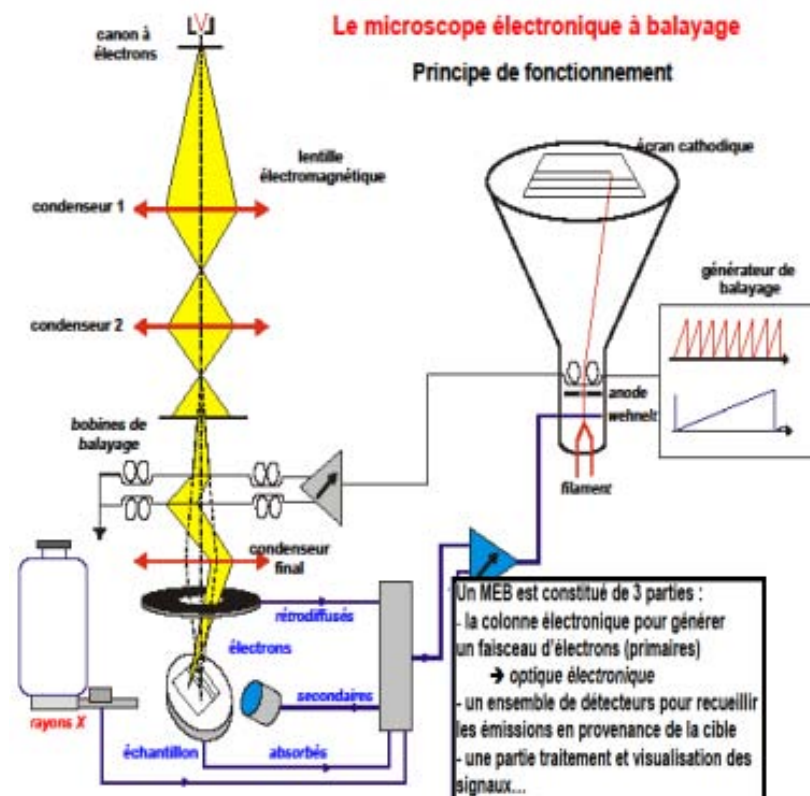


Figure. II. 20 Schéma de principe du MEB

Notion sur l'interaction électron- atome

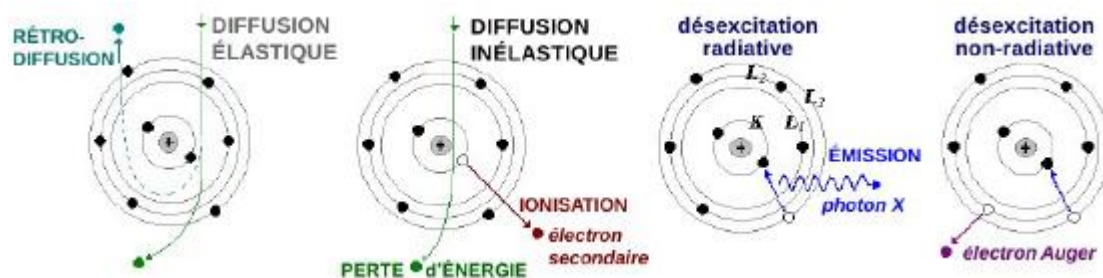


Figure. II. 21 Interaction électron-atome : Processus élémentaires Élastiques-Inélastiques [37]

Les électrons secondaires sont des électrons émis par des atomes, ionisés de l'échantillon, lorsqu'ils interagissent avec les électrons primaires du faisceau incident. Ces derniers ressortent avec perte d'énergie. C'est le processus de diffusion inélastique. De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel, et recueillis

par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction coulombienne quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes "diffuseurs" de l'échantillon, et qui ressortent sans perte d'énergie. C'est le processus de diffusion élastique. Les centres diffuseurs, qui induisent dans leur voisinage un fort champ électrique, peuvent faire subir aux électrons incidents une déviation allant jusqu'à 180°. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de diffuser plus d'électrons que celles formées d'atomes légers, et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique qualitative de l'échantillon.

L'émission des rayons X a pour origine la collision d'un électron du faisceau incident avec un électron d'une couche interne de l'atome qui sera éjecté. Ce dernier sera remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergies électronique est émis. Le vide de la couche supérieure est comblé par un autre électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon. Une cascade est ainsi créée. L'étude des photons X permet une analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

2. 4. Analyse microstructurale par spectroscopie Raman

2. 4. 1. Mise en évidence de l'interaction Rayonnement-Matière

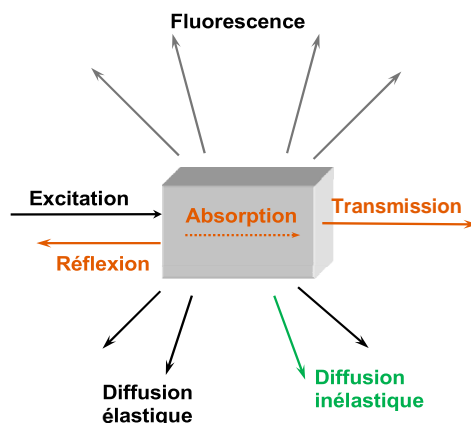


Figure. II. 22 Interaction rayonnement matière et rayonnements émis

Une des manières d'analyser un matériau, consiste à l'irradier par un rayonnement électromagnétique. L'interaction matière-rayonnement peut s'effectuer par divers mécanismes conduisant à plusieurs types de spectroscopies (Figure II. 22).

La spectroscopie étudie les interactions entre le rayonnement et la matière par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Les méthodes spectroscopiques sont un outil fondamental pour l'identification des composés chimiques.

Afin de pouvoir prédire l'aspect d'un spectre, Il est nécessaire de connaître aussi bien les énergies que les fonctions d'onde des niveaux énergétiques moléculaires, déterminées par l'équation de Schrödinger.

- Si on envoie un rayonnement permettant à une molécule de passer du niveau fondamental électronique à un niveau électronique excité, il y a absorption du rayonnement incident. Mais la durée de vie de la molécule sur cet état excité n'est pas infinie, et elle reviendra sur le niveau fondamental en dissipant l'énergie absorbée. Ceci est en relation avec les phénomènes de la fluorescence et de la phosphorescence.

- Une autre possibilité d'interaction consiste à envoyer sur la molécule un rayonnement monochromatique ne correspondant à aucune transition d'absorption (l'énergie dans l'état excité ne correspond pas à un niveau d'énergie quantifiée de la molécule). Un niveau d'énergie virtuel peut être créé (théorie des perturbations au second ordre) portant la molécule dans un état instable. L'émission du dipôle ainsi induit donne lieu à une émission polychromatique. Ce sont les diffusions Rayleigh et Raman.

2. 4. 2. Différence entre la spectroscopie Infrarouge et la spectroscopie Raman

Les énergies des rayonnements sur lesquels nous nous centrons sont dans la gamme du visible et de l'infrarouge, soit à l'échelle des énergies des vibrations moléculaires sondées en spectroscopie infrarouge et Raman. En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et peut être masquée par la fluorescence.

2. 4. 3. Notion sur la quantification d'énergie moléculaire

Le mouvement d'une molécule peut être décrit, en première approximation selon le principe de Born-Oppenheimer, en considérant indépendamment les mouvements de

translation, les mouvements de rotation, la vibration des noyaux et enfin le mouvement des électrons. Dans cette approximation, l'énergie totale de la molécule se met sous la forme

$$E_{\text{molécule}} = E_T + E_R + E_V + E_e \quad (\text{II. 15})$$

La mécanique quantique montre alors que pour une molécule isolée, les énergies de rotation, E_R , de vibration, E_V , et l'énergie électronique, E_e , ne peuvent avoir que des valeurs discrètes. Seule l'énergie de translation d'une molécule isolée n'est pas quantifiée ($E_T = \frac{3}{2} k T$, avec k la constante de Boltzmann et T température en Kelvin).

La spectroscopie moléculaire ne fait intervenir que la somme $E = E_R + E_V + E_e$. Chaque niveau d'énergie moléculaire sera donc caractérisé par un niveau de rotation, un niveau de vibration et un niveau électronique.

En fonction de l'énergie d'excitation, on peut distinguer trois types de spectres :

- Si l'énergie d'excitation est faible on ne provoque que la rotation de la molécule ; c'est le cas des radiations électromagnétiques dites micro-ondes.
- Si l'énergie est grande ; l'état vibrationnel de la molécule est aussi excité, $E = E_R + E_V$; c'est le cas des radiations infrarouges.
- Une plus grande énergie produit la rotation, la vibration et des sauts d'électrons; c'est le cas des radiations visibles et UV.

Pour avoir une idée sur la quantification des énergies de rotation et de vibration, on considère les cas simples suivants :

- *Energie d'un rotateur diatomique libre*

Considérons une molécule diatomique en rotation libre dans un plan autour de son centre de gravité G. Soient ψ la fonction d'onde qui décrit l'état de la molécule et E son énergie. Ψ est solution de l'équation de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) = E \psi \quad (\text{II. 16})$$

Si l'on veut que Ψ ait le caractère d'une onde (de carré sommable), l'énergie E peut seulement prendre les valeurs quantifiées suivantes (en résolvant l'équation de Schrödinger)

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu r^2} J(J + 1) \quad (\text{II. 17})$$

Avec

J nombre quantique = 0, 1, 2, ...

μ masse réduite

r distance entre les deux atomes supposée constante

h constante de Planck

- *Energie d'un vibreur diatomique harmonique*

Les vibrations de valence peuvent en grande partie s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique en faisant appel au modèle simple de l'oscillateur harmonique. A partir des déplacements, x_1 et x_2 , des deux atomes de masses m_1 et m_2 par rapport à leurs positions d'équilibre, on définit la coordonnée interne de vibration, $q = x_2 - x_1$

La solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2\psi(q)}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2\psi(q) = E \psi(q) \quad (\text{II. 18})$$

impose une quantification à l'énergie du vibreur qui s'écrit sous la forme

$$E_v = (v + 1/2) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II. 19})$$

Avec

v est le nombre quantique de vibration, $v = 0, 1, 2, \dots$

k est la constante de force.

En utilisant la loi de Hooke, la fréquence d'oscillation d'une molécule diatomique assimilée à un oscillateur harmonique est

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II. 20})$$

L'énergie de vibration est donc

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (\text{II. 21})$$

Pour une molécule possédant N atomes l'énergie de vibration est donnée par

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} h \nu_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{II. 22})$$

2. 4. 4. Interaction Matière- Rayonnement

En spectroscopie moléculaire, il s'agit de mesurer les niveaux énergétiques quantifiées des molécules, en leur faisant absorber et/ou émettre de la lumière, et de mesurer à quelles fréquences ces transitions ont lieu. La fréquence, résultant du passage de la molécule du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie supérieur E_f en absorbant le rayonnement, est

$$\nu_{if} = E_f - E_i/h \quad (\text{II. 23})$$

Les états E_i et E_f sont caractéristiques d'un niveau de rotation, de vibration et électronique $E(J, v, e)$. Trois types de transitions peuvent être envisagés:

- Transition de rotation pure (seul le nombre quantique J de rotation varie). Sa fréquence se situe dans les microondes ou le lointain infrarouge.
- Transition vibrationnelle (Le nombre quantique v de vibration varie aussi). Sa fréquence se situe dans l'infrarouge.
- Transition électronique (Le nombre quantique électronique e varie aussi). Sa fréquence se situe dans le visible ou l'ultraviolet.

2. 4. 5. Diffusion Raman

La spectroscopie Raman [38] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction rayonnement-matière, et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [39] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique Raman consiste à envoyer un rayonnement électromagnétique monochromatique (laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé. Le spectre Raman comporte une raie centrale de fréquence égale à la fréquence d'excitation, ray de Rayleigh, et deux parties symétriques de part et d'autre de la raie centrale, l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes, selon le sens de l'échange (Figure. II. 23 et Figure. II. 24).

En notant ν_0 la fréquence du photon incident, ν_d la fréquence du photon Raman diffusé et ν_{vib} la fréquence du phonon optique créé dans le cristal, le principe de conservation des énergies se traduit par [40]

$$h\nu_d = h\nu_0 \pm h\nu_{vib} \quad (\text{II. 24})$$

Les fréquences des raies Raman Stokes et anti-Stokes sont donc

$$\nu_d = \nu_0 \pm \nu_{vib} \quad (\text{II. 25})$$

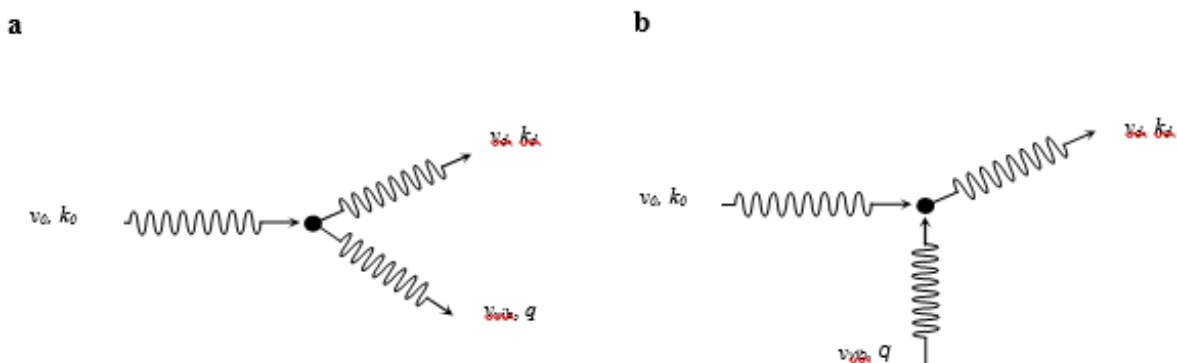


Figure. II. 23 Diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes.

Les vecteurs \vec{k}_0 , \vec{k}_d et \vec{q} désignent, respectivement les vecteurs d'onde du photon incident, du photon Raman et du phonon optique créé dans le cristal.

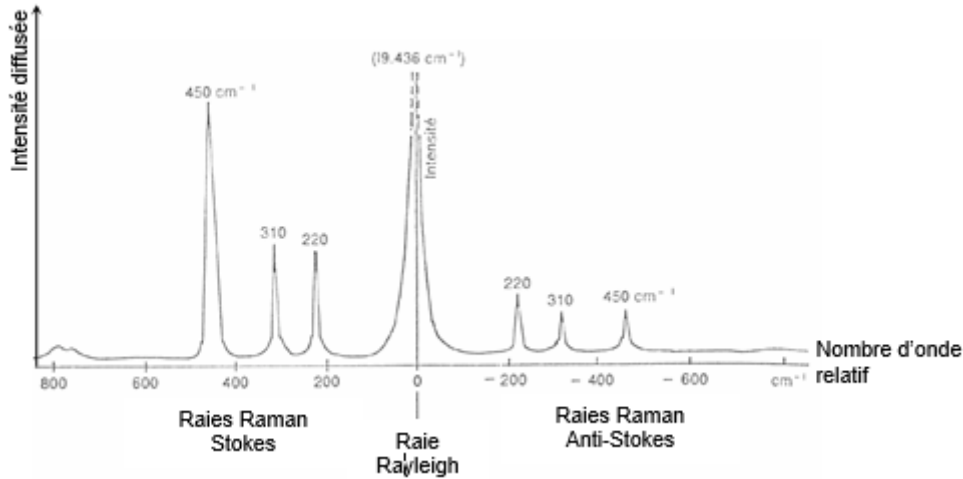


Figure. II 24 Illustration d'un spectre Raman complet [41]

2. 4. 6. Approche classique de l'effet Raman

Les mouvements du nuage électronique peuvent être mis en résonance par une onde électromagnétique (**EM**) ayant une fréquence dans le domaine (UV-visible) donnant lieu à un phénomène d'absorption de ce rayonnement. De même, un mouvement de vibration des noyaux moléculaires polaires peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge. Souvent, on dit qu'une telle vibration est polaire. La vibration polaire peut diffuser un champ **EM** à la même fréquence. C'est le principe de la **spectroscopie infrarouge**. Lorsque la fréquence de l'onde **EM** est loin de toute fréquence de vibration électronique ou moléculaire, la diffusion de la lumière est liée à la variation de la polarisabilité des liaisons chimiques, c'est-à-dire à la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit sous l'effet d'un champ électrique. C'est l'**effet Raman**.

Le moment dipolaire induit, \vec{P} , sous l'effet de faible champ électrique \vec{E} s'écrit

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E} \quad (\text{II. 26})$$

Où $\tilde{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité électronique.

Les vibrations du réseau atomique autour des positions d'équilibre modulent la polarisabilité électronique. Pour de faibles amplitudes de vibration, les composantes du tenseur polarisabilité peuvent être développées en coordonnées normales Q_k associées aux modes normaux de vibration, $\nu_{\text{vib}, k}$, du cristal. Au premier ordre on peut écrire [42-44]

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (\text{II. 27})$$

Avec $\tilde{\alpha}_0$ est le tenseur polarisabilité correspondant à la configuration d'équilibre, et Q_k est donné par

$$Q_k = Q_{0k} \cos(\vec{q}_k \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_{vib,k}t) \quad (\text{II. 28})$$

Si le champ électrique incident correspond à une radiation électromagnétique de fréquence ν_i , alors le moment dipolaire se mettra sous la forme

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_i t) + \sum_k \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0k} \vec{E}_0 [\cos((\vec{k}_i - \vec{q}_k) \cdot \vec{r} - 2\pi(\nu_i - \nu_{vib,k})t) + \cos((\vec{k}_i + \vec{q}_k) \cdot \vec{r} - 2\pi(\nu_i + \nu_{vib,k})t)] \quad (\text{II. 29})$$

Dans la théorie de l'électromagnétisme classique, un dipôle oscillant rayonne. Ainsi le spectre

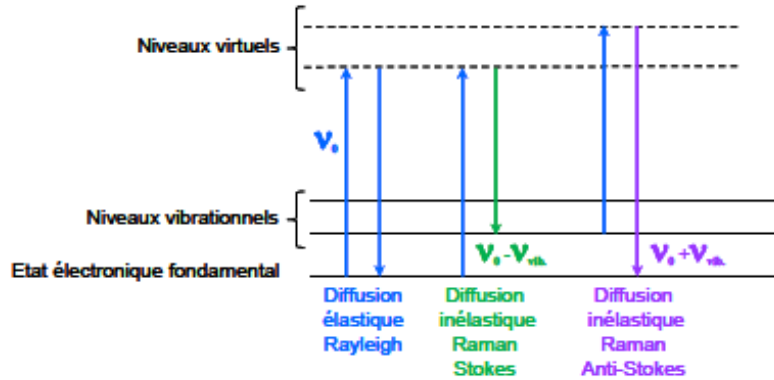


Figure. II. 25 Transition et raies émises au cours d'une analyse Raman

de rayonnement contient au premier ordre les radiations ν_i , $\nu_i - \nu_{vib,k}$ et $\nu_i + \nu_{vib,k}$ qui correspondent respectivement aux raies Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes (Figure II. 25). Ces deux dernières raies sont donc liées à la variation de la polarisabilité.

Notons que même si l'analyse rigoureuse de l'effet Raman ne peut se faire que dans le cadre de la physique quantique, l'approche classique permet de donner une interprétation de la diffusion Raman au premier ordre par un cristal.

Enfin, nous concluons sur La différence principale entre le Raman et l'infrarouge (proche et moyen). Dans le cas de l'effet Raman, la vibration doit provoquer une variation du moment dipolaire induit de la molécule, autrement dit une modification de la polarisabilité de la molécule. Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité change au cours d'une vibration est d'estimer si le volume moléculaire évolue au cours de la vibration.

Dans le cas de l'infrarouge, pour qu'une transition ait lieu, la vibration doit engendrer une variation du moment dipolaire permanent de la molécule. Ainsi, les liaisons polaires pourvues

d'un fort moment dipolaire, comme O-H, N-H, C-H, présenteront une forte absorption dans l'infrarouge.

Ainsi, dans le cas des molécules centro symétriques les vibrations symétriques seront actives en Raman mais inactives en infrarouge alors que le phénomène inverse sera observé pour les modes de vibrations asymétriques (Figure. II. 26)

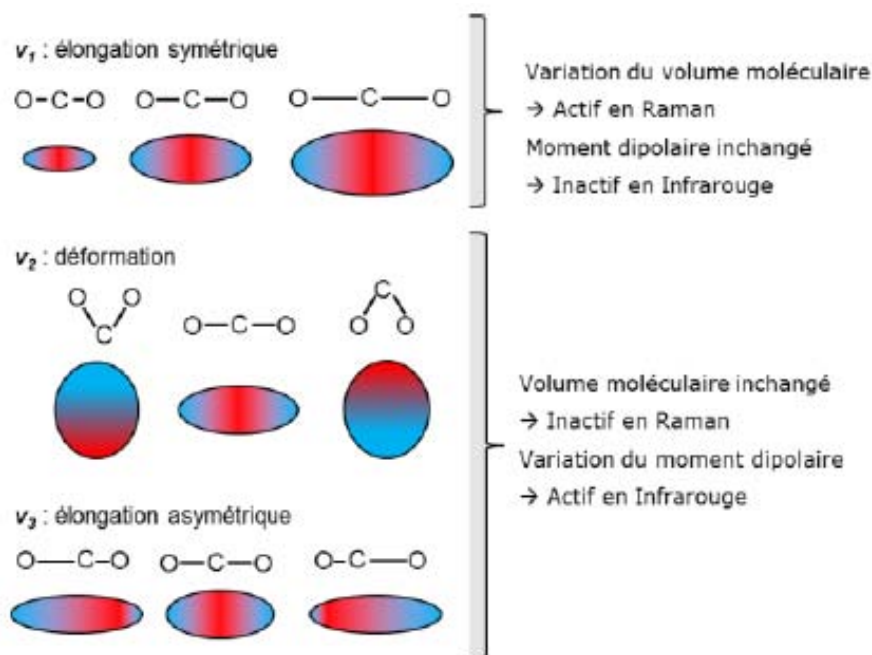


Figure. II 26 Illustration des modes active et inactive pour la molécule centro symétrique CO_2

Dans le cadre de notre travail de thèse, l'analyse par spectroscopie Raman a été réalisée à l'aide du micro spectromètre Raman dispersif de gamme spectrale $90-3200\text{ cm}^{-1}$, résolution spectrale 3 cm^{-1} et utilisant une source Laser 785 nm dont la puissance est contrôlable par logiciel.

3. Analyse diélectrique et électrique

3. 1. Description de l'appareil utilisé

Afin d'identifier les différents phénomènes présents dans un diélectrique, il est particulièrement intéressant de mesurer ces paramètres diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) en fonction de la fréquence à plusieurs températures. L'appareil utilisé pour obtenir de telles mesures a été le LCR- mètre **AGILENT HP4284A** dont les principales performances sont résumées dans le [tableau. II. 1](#)

Tableau. II. 1 Description des performances du LCR- mètre **HP4284A**

Gamme de fréquence	20 Hz – 1 MHz
Tension continue	+/- 40V
Gamme de résistance	0.01 Ω - 10 ¹⁰ Ω

3. 2. Principe de mesure d'un LCR- mètre

Le LCR- mètre est un impédance-mètre qui permet de mesurer l'impédance d'un composant passif en fonction de la fréquence, en lui appliquant une tension sinusoïdale de fréquence ajustable, et en mesurant le courant qui le traverse grâce à un convertisseur courant-tension (Figure. II. 27)

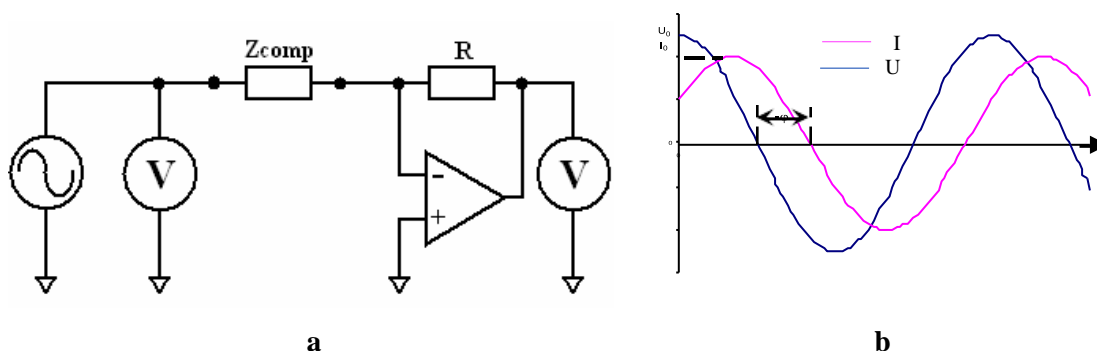


Figure. II 27 (a) Schéma de principe d'un LCR- mètre, (b) Déphasage entre courant et tension

La mesure du rapport des amplitudes de la tension appliquée par le courant, ainsi que le déphasage entre ces deux grandeurs permettent d'obtenir l'impédance du composant, dans notre cas, le condensateur. A partir de la valeur de l'impédance complexe, une conversion est faite suivant le type de modèle équivalent demandé par l'utilisateur. Dans notre cas, pour une mesure de capacité deux modèles équivalents sont généralement privilégiés :

- $C_p//D$: ce modèle parallèle donne comme résultat la capacité et la tangente de l'angle de perte extraite. Il est idéal pour la mesure de la densité de capacité et du phénomène de relaxation.

$$1/Z_p = 1/R_p + jC_p\omega \quad (\text{II. 30})$$

C'est le modèle que nous avons considéré.

- C_s-R_s : ce modèle série donne comme résultat la capacité et la résistance série extraite.

$$Z_s = R_s - j1/C_s\omega \quad (\text{II. 31})$$

3. 3. Problèmes liés à la limitation en fréquence de l'appareil

La mesure de la capacité et/ou des pertes peut être perturbée en haute fréquence et en basse fréquence.

- Limitation en haute fréquence : Ce phénomène est simplement dû à la valeur de l'impédance de la capacité qui va devenir négligeable par rapport à la valeur de sa résistance série. Par exemple, pour une capacité de 100nF et une résistance série de 1Ω, la fréquence de coupure (fréquence pour laquelle le module de l'impédance de la capacité est la même que celui de la résistance série) est d'environ 1.5MHz, induisant l'impossibilité de mesurer la permittivité de la capacité pour des fréquences supérieures à cette valeur.
- Limitation en basse fréquence : à basse fréquence, l'impédance d'une petite capacité devient très importante, et donc difficile à mesurer puisque le capacimètre doit alors être capable de mesurer un courant très faible. La mesure effectuée peut alors être très bruitée

3. 4. Problème lié aux câbles

La longueur des câbles utilisés lors du branchement du composant (condensateur) avec le LCR-mètre peut aussi fausser la mesure de l'impédance en introduisant des impédances parasites (Figure. II. 28). Il convient d'utiliser des câbles plus courts pour minimiser leurs effets, qui se manifestent par un phénomène de résonance en hautes fréquences. Autrement, des corrections par calibration sont nécessaires.

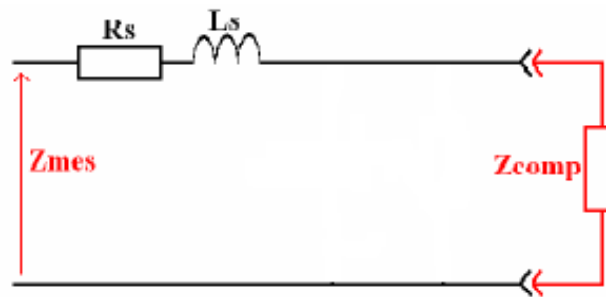


Figure. II. 28 Impédances parasites introduites par les câbles

Avec

R_s et L_s la résistance et l'inductance parasites des câbles

Z_{comp} l'impédance du composant (condensateur)

Z_{mes} l'impédance mesurée

3. 5. Problème lié aux contacts électrodes -diélectrique

Une mauvaise adhésion électrodes -diélectrique peut faire apparaître un effet inductif à une

une fréquence de quelques Mégahertz. Ce dernier se traduit dans le diagramme de Nyquist par un demi-cercle opposé à la réponse.

3. 6. Mesures par spectroscopie d'impédance

Des mesures par spectroscopie d'impédance complexe visent la détermination des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique, et l'étude de leur évolution en fonction de différents facteurs, à savoir la température et la fréquence, afin de déterminer la contribution des différents composants de l'échantillon (grains, joints de grains,...)

Conclusion

Différentes techniques de synthèse de poudres de céramiques dédiées à la fabrication de condensateurs ont été décrites dans ce chapitre en mettant l'accent sur la méthode sol gel et le traitement aux micro-ondes, utilisées dans notre travail. Ce chapitre présente également les méthodes expérimentales et les détails des instruments, utilisés pour l'étude de diverses propriétés.

Références

- [1] C. Palmonari and G. Timellini, *Special ceramics*, Ceramica (Florence), 39[1] (1986) 2-14
- [2] A. Beauger, J.C. Mutin and J.C. Niepce, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 30416.
- [3] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics, Materials, properties and Applications*, 2nd Edition, Wiley, New York (2003).
- [4] C. Urlacher; Thèse doctorat Lyon (1996).
- [5] M. Bahtat; Thèse doctorat Lyon (1992).
- [6] S. Mathur, H. Shen, A. Leleckaite, A. Beganskiene and A. Kareiva, *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 439.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherrer; Academic press. (1990).
- [8] J. Angelnault, *La chimie, dictionnaire encyclopédique*, ed. Dunod, Paris (1991).
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez (1989). *Progress in Solid State Chemistry*, 18, (4), 259-341(1989).
- [10] AC Pierre - Project forceram, 1992 - Ed. Septima Paris
- [11] A. Rabenan, *The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry*, *Angew. Chem*, 97[12] (1985) 1017-1032
- [12] R. A. Laudise. *Hydrothermal synthesis of crystals*, *J. Chem. Eng. News*, 9(1987) 30-43
- [13] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui, *Reaction Mechanisms in formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solution under Hydrothermal Conditions*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76[3] (1993) 625-629
- [14] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Journal of Alloys and Compounds*, **494** (2010) 175.
- [15] D. Agrawal, *Journal of Materials Education*, **19** (1999) 49
- [16] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, *Materials Science and Engineering A* **287** (2000) 153
- [17] W.H. Sutton, *American Ceramic Society Bulletin* **68** (2) (1989) 376.
- [18] C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano, *Journal of Materials Processing Technology*, **205** (2008) 489
- [19] R. J. Meredith, *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. IEE Power The Institution of Electrical Engineers, London, UK (1998).
- [20] Y. Agniel, *Rôle des Propriétés des Granules pour la fabrication de Pièces de Poudres Céramiques Granulées sans défaut de compaction*, Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France, (1992)
- [21] J. Denape, *Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques*, Techniques de l'ingénieur, A2010 et A 2011 (1996) Paris
- [22] Techniques de l'ingénieur, *Traité Matériaux non métalliques - D 274, Matériaux isolants céramiques en électrotechnique*, Paris
- [23] Mines, revue des ingénieurs, (Juillet 1995)
- [24] H. Xu, L. Gao, *Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO₃ powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties*, *Mater. Lett.* 58, 1582-86 (2004).
- [25] R.N. Basu, H.S. Maiti, *Effect of sintering time on the resistivity of semiconducting BaTiO₃ ceramics*, *Mater. Lett.* 5, 99-102 (1987).

- [26] Y. Hirata, A. Nitta, S. Sameshima, Y. Kamino, *Dielectric properties of barium titanate prepared by hot isostatic pressing*, Mater. Lett. 29, 229-34 (1996).
- [27] L.A. Xue, Y. Chen, E. Gilbert, R.J. Brook, *The kinetics of hot-pressing for undoped and donor-doped BaTiO₃ ceramics*, J. Mater. Sci. 25, 1423-28 (1990).
- [28] J.R. Groza, M. Garcia, J.A. Schneider, *Surface effects in field-assisted sintering*, J. Mater. Res. 16, 286-92 (2001).
- [29] T. Ohji, T. Sekino, K. Niihara, *Microwave sintering BaTiO₃ ceramics using liquid phase sintering*, Key Engineering Materials 317-318, 131-34 (2006).
- [30] K. Zhu, J. Qiu, H. Ji, Y. Chen, *Microwave sintering of lead-free barium titanate piezoelectric ceramics from barium titanate powders synthesized by a hydrothermal method*, J. Mater. Process. Res. 11, 293-96 (2010).
- [31] D. Bouvard, *Métallurgie de poudres*, Ed. Hermes Science, (2002).
- [32] R.L. Coble, *Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models*, Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp., 787-792, (1961).
- [33] M.F. Ashby, *A first report on sintering diagrams*, Acta Metallurgica, Vol. 22, pp. 275-289, (1974).
- [34] R. M. German, *Sintering theory and practice*, Ed. John Wiley and Sons, (1996).
- [35] I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas; *Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process*, J. Non-Cryst. Sol. 81; 381-395 (1986).
- [36] P. Scherrer, *Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, Mathematisch- Physikalische Klasse, Vol. 2, pp. 98-100, (1918).
- [37] T. EPICIER, *Imagerie des matériaux par microscopies*, cours de Master- Recherche Matériaux, INSA_Lyon, 2010.
- [38] I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, *Handbook of Raman spectroscopy*, ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York (2001).
- [39] E. Schuller, R. Claus, H.J. Falge and G. Borstel, “*Comparative FTR-and Raman spectroscopic studies of fundamental mode frequencies in LiNbO₃ and the present limit of oblique phonon dispersion analysis*” Z. Naturforsch. **32**, 47 (1977)
- [40] R. Poilblanc et F. Crasnier, “*Spectroscopies Infrarouge et Raman*” ISBN : 2-86883-744-1, EDP Sciences (2006).
- [41] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt et F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, **P 2 865 – 1**, (1999).
- [42] Philips Research Press Release, *Philips demonstrates biosensor technologies for high-sensitivity molecular diagnostics*
<http://www.research.philips.com/newscenter/archive/2005/051020-biosensors.html>
- [43] J.P. Pawley, Edt., *Handbook of biological confocal microscopy*, ISBN: 0306448262, 2nd Edition, Springer (1995).
- [44] D. A. Long, *Raman spectroscopy*, ISBN: 0070386757, McGraw-Hill, New York (1977).

Chapitre III

Effet d'un Pré-traitement aux Micro-Ondes sur les Propriétés Structurale, Microstructurale, Diélectrique et Electrique du Titanate de Baryum élaboré par voie Sol-Gel

Introduction

Le contrôle de la microstructure utilisant des techniques d'élaboration non conventionnelles est la clé pour améliorer les performances électriques des céramiques BaTiO₃. La réactivité des précurseurs est grandement améliorée en augmentant leurs surfaces spécifiques ; la température de traitement peut ainsi être réduite de manière significative [1]. La technique de transformation mécano-chimique, comme le broyage planétaire à haute énergie, est un exemple qui confirme cela. Le traitement thermique des céramiques par l'application de l'énergie micro-ondes prend de l'importance à cause de ses multiples avantages [1]. En raison de leur capacité à absorber les micro-ondes, les matériaux céramiques diélectriques à base de Titanate de Baryum (BT) peuvent être chauffés volumétriquement durant un temps plus court [2]. Le traitement thermique par micro-ondes des céramiques BT a été étudié par Takahashin et coll. [3].

Dans le but de réduire le temps et la température de calcination, et d'améliorer les performances des matériaux diélectriques à base de (BT), nous avons étudié l'effet combiné du four à micro-onde et du four conventionnel.

Ce chapitre présente la méthode utilisée pour la synthèse de l'ensemble des échantillons élaborés au cours de ce travail de thèse. Nous y montrons l'effet d'un prétraitement thermique aux Micro-ondes sur les propriétés structurale, microstructurale, diélectrique et électrique du **Titanate de Baryum : BaTiO₃**.

1. Procédure expérimentale d'élaboration de poudre cristalline de BaTiO₃

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde BaTiO₃, car possédant l'avantage de produire des poudres fines, de grande homogénéité. L'isopropoxyde de titane [Ti (OCH (CH₃)₂)₄, 97% min Aldrich], l'acétate de baryum [Ba (CH₃COO)₂ >= 99% Aldrich] ont été utilisés comme précurseur, et l'eau distillée, les acides acétique et lactique comme peptisants ou solvants. Des détails du mode opératoire de préparation du sol de titane sont donnés dans les références [4,5]. L'acétate de baryum a été dissous dans une solution aqueuse d'acide acétique. Le sol de Titane a ensuite été ajouté goutte à goutte, sous agitation magnétique, à cette solution avec des proportions adéquates donnant lieu à un sol transparent. Ce dernier a été réparti entre deux creusets et placé dans l'étuve à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un gel plus ou moins sec. Les deux échantillons ont subi ensuite un pré-traitement thermique dans un four à micro-ondes domestique (MO), à la même puissance 350 W mais à des temps d'exposition différents, l'un

pendant 12 mn l'autre 18 mn. Un broyage manuel, dans un mortier d'agate, des deux échantillons conduit à une poudre très fine. Pour voir l'effet du pré- traitement aux MW, les deux échantillons ont été analysé aux rayons X, ce qui a permis de faire le choix sur la puissance et la durée d'exposition aux micro-ondes. Enfin, une calcination dans un four conventionnel pendant 2h à différentes températures et avec une vitesse de 5 °C/mn fait aboutir à une poudre cristalline de titanate de baryum. Les différentes étapes d'élaboration des échantillons sont représentées sur l'organigramme de la [figure III. 1](#). A l'issue de l'opération de calcination, la poudre a subi une mise en forme, sans avoir recours à un liant, à l'aide d'un pressage uni axial pour avoir la forme d'une pastille de ~ 12 mm de diamètre, puis un frittage, permettant sa consolidation, dans un four conventionnel à 1200 °C pendant 6 heures, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/ min suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

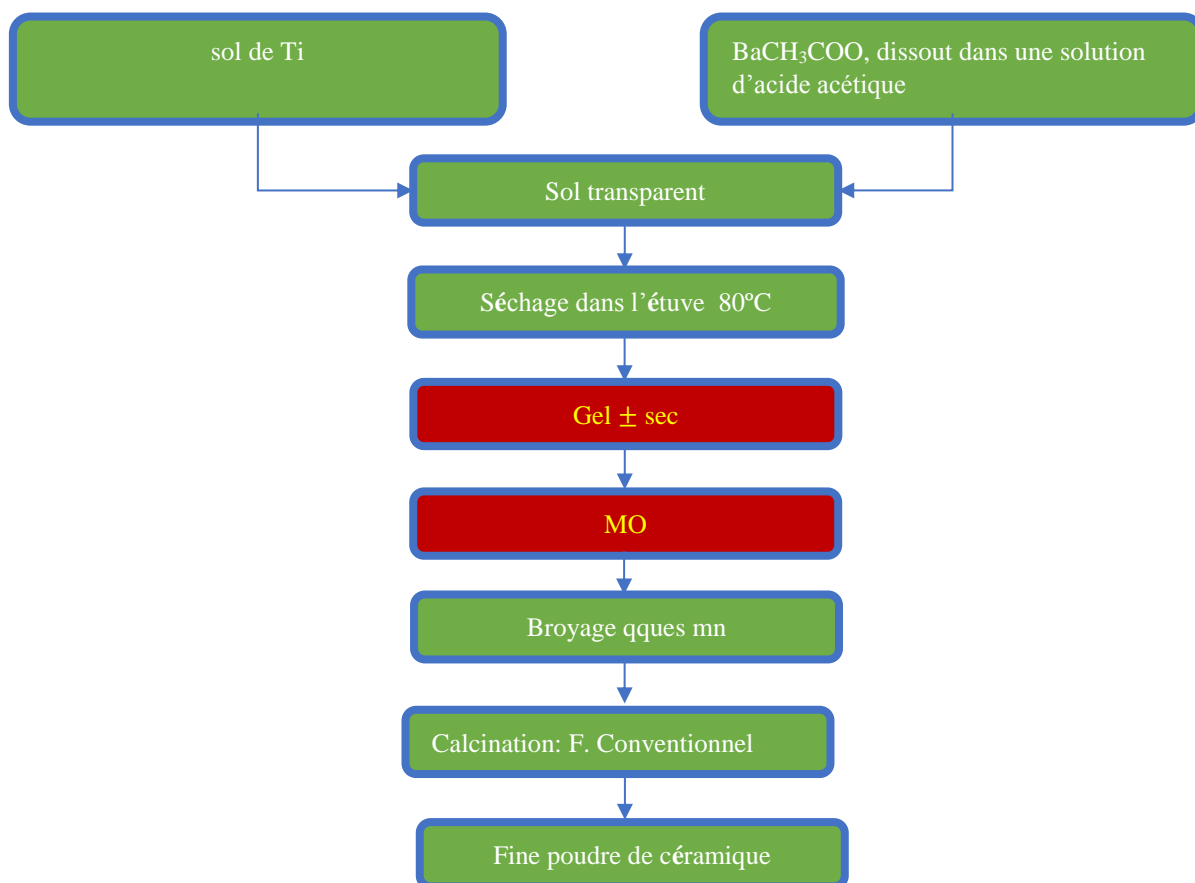


Figure. III. 1 Organigramme des étapes de synthèse de poudre cristalline de BaTiO₃

2. Caractérisation physico-chimique de l'oxyde BaTiO₃

2. 1. Analyse par diffraction des rayons X

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par diffraction de rayons X à la température ambiante.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur poudre à l'aide du diffractomètre PANalytical X'Pert-PRO, utilisant la radiation $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,5439 \text{ \AA}$ du cuivre. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Dans cette partie nous décrivons les différents essais que nous avons menés pour l'obtention de la phase cristalline de titanate de baryum synthétisé par la voie sol-gel et traité aux micro-ondes.

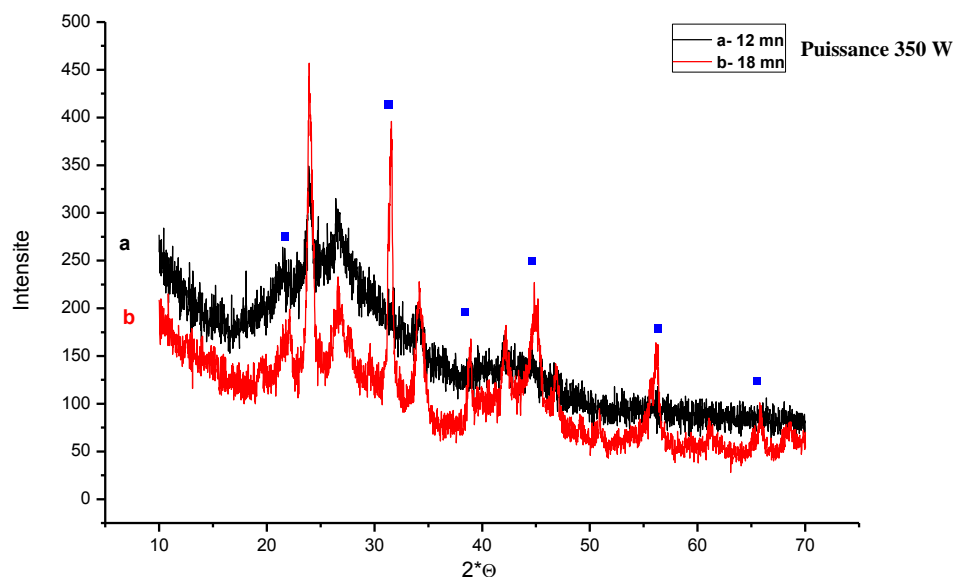


Figure. III. 2 Diagrammes DRX, à température ambiante, en fonction du temps de traitement aux MO

La figure III. 2 présente les diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les poudres de BaTiO_3 traitées seulement aux micro-ondes avec différents temps d'irradiation. Sur cette figure on voit qu'à cette puissance (350 W) l'augmentation du temps d'irradiation favorise l'apparition de la phase cristalline comme indiqué par la présence de réflexions de rayons X aux angles $22,1 ; 31,5 ; 38,8 ; 45,2 ; 50,9 ; 56,1$ et $65,9$ degré, désignées dans le diagramme par des carrés. Ceci laisse penser à une réduction du temps d'exposition si on augmente la puissance du micro-onde. Ce résultat peut être lié à l'effet de l'agitation des dipôles associés aux molécules d'eau présentes dans le gel plus ou moins sec, sous l'effet du champ électrique produit par le MO qui agit en volume de l'échantillon, donc provoquant un chauffage par agitation.

Dans l'essai suivant nous avons porté la puissance à la valeur 500 W et réduit la durée à 14 mn. Notre objectif était de voir quel serait l'impact du prétraitement au MO sur la durée et la température de calcination avec un four conventionnel.

A l'issue du prétraitement au MO nos échantillons ont été placés, après un broyage avec un mortier à l'agate pendant quelques minutes, dans un four conventionnel pendant 2 h et à des températures variées puis analysés à température ambiante aux rayons X.

La figure III. 3 montre les diffractogrammes RX de poudres de BaTiO₃ préalablement soumises à un traitement par MO (350 W- 18 mn) (Diagramme. a) puis traitées dans le four à 650 ° C (Diagramme. b). Le Diagramme. c correspond au traitement à 750 °C de l'échantillon préalablement soumis au traitement par micro-ondes avec une puissance de 500 W et une durée de 14 mn. Après calcination à 650 ° C dans le four, on observe que la poudre cristallise dans la phase pseudocubique avec peu d'impuretés de BaCO₃ (Diagramme. b). Ces dernières ne sont pas détectées dans le Diagramme. c dans lequel la température de calcination était de 750 °C.

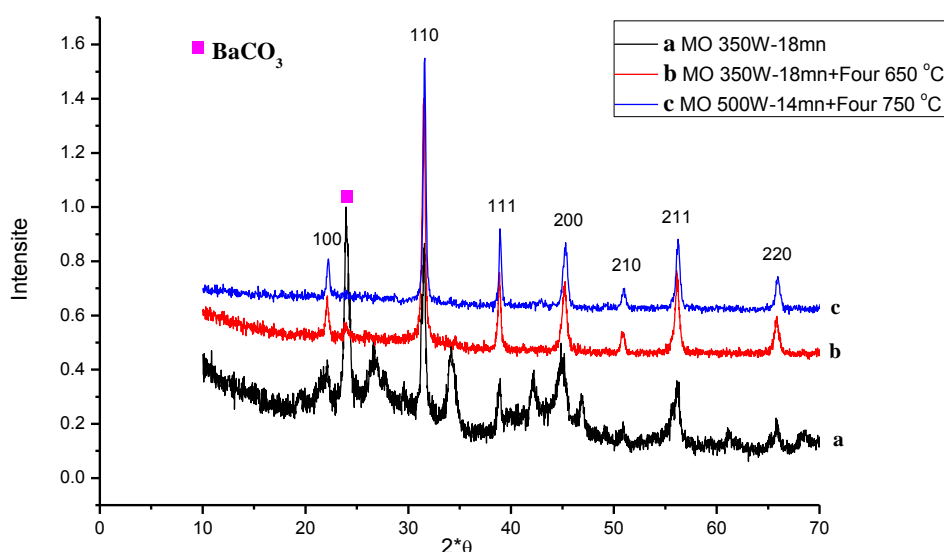


Figure. III. 3 Diagramme DRX de poudre de BT en fonction de la température du four après prétraitement aux MO

Cette température est relativement basse comparée à celle trouvée dans d'autres études (tableau 1). Cela montre que le traitement aux micro-ondes, suivi d'une calcination peut réduire considérablement la température et le temps de cristallisation de BaTiO₃ [6]. Cela pourrait être dû à la grande surface spécifique de la poudre fine obtenue après traitement aux micro-ondes, facilitant ainsi la réactivité des réactifs. À notre connaissance, un tel résultat n'a pas été rapporté dans la littérature.

Tableau. III. 1 Tableau comparatif

Méthode de préparation	sol gel [7]	Processus de Pechini PPM [8, 9]	Sol gel + MO (Notre méthode[6])
Température de calcination	Four : 1000°C- 4h	Four:(500°C-4h) +(700°C-4h) +(900°C- 2h)	MO(500W-14mn) +Four(750°C-2h)

La figure. III. 4. montre le diagramme RX de la poudre de BT obtenue après broyage de la pastille frittée auparavant à 1200 °C pendant 6 h. La séparation du pic $\approx 45^\circ$ en deux (002) et (200) indique que BT est dans la phase tétragonale après frittage à 1200 ° C.

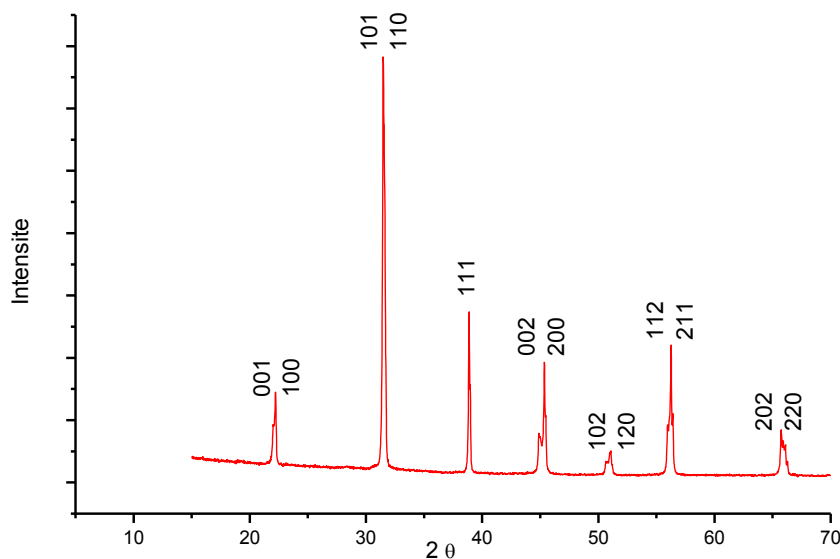


Figure. III. 4 Diagramme RX, enregistré à température ambiante, de poudre de BT après frittage 1200 °C - 6 h

Les paramètres de maille (a , c), la tétragonalité (c/a), le volume de la maille (V_0) et la taille des cristallites (d) de la poudre BT après calcination et après frittage sont donnés dans le tableau.

III. 2. Cette dernière a été calculée à partir de la largeur du pic (111) en utilisant l'équation de Scherrer

$$d = k * \lambda / \beta * \cos(\theta) \quad (\text{III. 1})$$

Où k est une constante ($k = 0.88$), λ est la longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic et θ est l'angle de pic de diffraction.

Tableau. III. 2 Paramètres de maille (a , c), tétragonalité (c/a), volume de la maille (V_0) et taille des cristallites (d) de la poudre BT après calcination et après frittage

Echantillons	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$d(\text{nm})/\text{pic (111)}$
BT (a.calcination)	4.0254	4.0263	1.0040	64.71	33.7
BT (a.frittage)	3.9956	4.0354	1.0099	64.42	51.2

2. 2. Analyse microstructurale

La figure. III. 5 montre l'image MEB, grandissement x 6000, de la céramique BaTiO₃ frittée à 1200°C-6h. La microstructure est assez dense et uniforme. Nous pouvons conclure que ce processus d'élaboration peut favoriser une bonne densité de céramiques à température relativement basse.

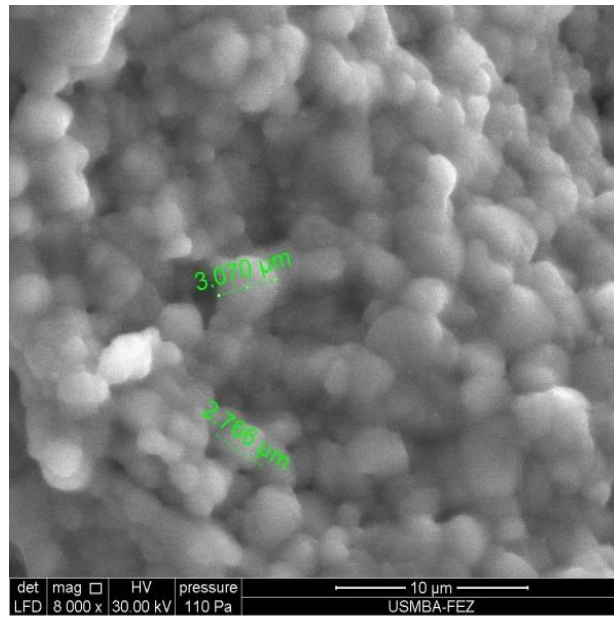


Figure. III. 5 Image MEB de la céramique $BaTiO_3$ frittée à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - 6h (Grandissement $\times 6000$)

Dans le [tableau. III. 3](#) nous avons porté la valeur de la taille moyenne des grains et la densité relative, ou compacité, calculée par la formule

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad (\text{III. 2})$$

Où ρ_{exp} et ρ_{th} designent respectivement les masses volumiques expérimentale et théorique de la céramique, définies par

$$\rho_{exp} = \frac{m}{v} \quad (\text{III. 3})$$

Tels que m la masse de la pastille (mesurée avec une balance de précision) et v son volume.

$$v = \frac{\pi D^2}{4} e \quad (\text{III. 4})$$

D et e désignent respectivement le diamètre et l'épaisseur de la pastille mesurées par un pied à coulisse.

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V N_a} \quad (\text{III. 5})$$

Avec $Z = 1$ (un motif par maille), M la masse molaire de $BaTiO_3$, N_a le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille tétragonale déduit des paramètres a et c

$$V = a^2 c \quad (\text{III. 6})$$

Tableau. III. 3 Taille des grains et densité relative de la céramique BaTiO₃

Température de frittage (°C)	Taille moyenne de grains (µm)	Densité relative (%)
1200-6 h	2	91.2

2. 3. Analyse par spectroscopie Raman

2. 3. 1. Rappel sur les groupes d'espace et les modes vibrationnels dans le BaTiO₃

La spectroscopie Raman est une technique très sensible pour sonder la structure locale des atomes dans les matériaux. Elle révèle les différents modes vibratoires actifs du réseau.

Les propriétés vibrationnelles et le spectre Raman du titanate de baryum sont connus depuis une cinquantaine d'années grâce aux études de Bobovich [10] et Ikegami [11], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk [12], en 1967, pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum.

Les monocristaux de BaTiO₃ cristallisent, à température ambiante, dans la phase quadratique, le groupe ponctuel associé à cette symétrie est C_{4v} (ou P4mm). Au-dessus de 130 °C, ces monocristaux présentent la phase cubique para électrique de groupe d'espace Oh (Pm3m). Les groupes d'espace étant connus dans les phases cubique et quadratique du titanate de baryum, il est possible, en utilisant la théorie de groupe, de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibration du réseau. Dans le [tableau. III. 4](#) on reporte pour chaque phase le group ponctuel, le groupe d'espace et le groupe du site pour chacun des ions de la maille.

Tableau. III. 4 Groupes de symétries de BaTiO₃

Phase \ Groupe	Groupe ponctuel	Groupes d'espace	Groupe du site		
			Ba	Ti	O
Cubique	O _h	Pm3m	D _{4h}	D _{4h}	D _{4h}
Quadratique	C _{4v}	P4mm	C _{4v}	C _{4v}	C _{4v}

En associant à chaque phase, cubique et quadratique, son activité infrarouge et Raman déduites des propriétés de symétrie du moment dipolaire et de la polarisabilité électronique, DiDomenico [13] a établi la représentation irréductible des deux phases.

- Phase cubique: 3 F_{1u} (optique) + 1 F_{2u} (optique) + 1 F_{1u} (acoustique).

En infrarouge seul le mode F_{1u} (optique) est actif, mais en Raman ces modes sont inactifs.

- Phase quadratique : la transition de phase cubique \rightarrow quadratique s'accompagne d'un changement de représentation irréductible. Chacun des trois modes F_{1u} (optique) se divise en A_1 (TO+LO)+ E (TO+LO) tandis que le mode F_{2u} (optique) se divise en B_1 (TO+LO)+ E (TO+LO).

La théorie des groupes [14] permet d'obtenir cette décomposition.

Aux modes optiques s'ajoutent aussi deux modes de vibration acoustiques A_1 (acoustique) + 1 E (acoustique), qui ne sont visibles ni en Raman ni en Infrarouge. Ils sont mis à part.

Les modes optiques $4E$ (TO + LO) + $3A_1$ (TO + LO) + B_1 (TO + LO) sont tous actifs en Raman.

Le [tableau. III. 5](#) rassemble les fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique (quadratique) ainsi que leur symétrie.

Tableau. III. 5 Fréquences des modes des phonons optiques du $BaTiO_3$ dans l'état ferroélectrique ainsi que leur symétrie [12,15]

Fréquence (cm^{-1})	Symétrie
38	$E(TO)$
165	$A_1(TO)$
180	$E(LO)$
175	$A_1(LO)$
270	$A_1(TO)$
308	$E(TO+LO)$
308	B_1
460	$E(LO)$
473	$A_1(LO)$
485	$E(TO)$
466	$E(LO)$
515	$A_1(TO)$
720	$E(LO)$
720	$A_1(LO)$

La [figure III. 6](#) représente les modes de vibration A_1 , E et B_1 de la phase quadratique de $BaTiO_3$, en projetant sur le plan (x, y) [15]. Les atomes de baryum occupent les sommets, le titane occupe le centre et les oxygènes les centres des faces de la maille. Les signes (+/-) et

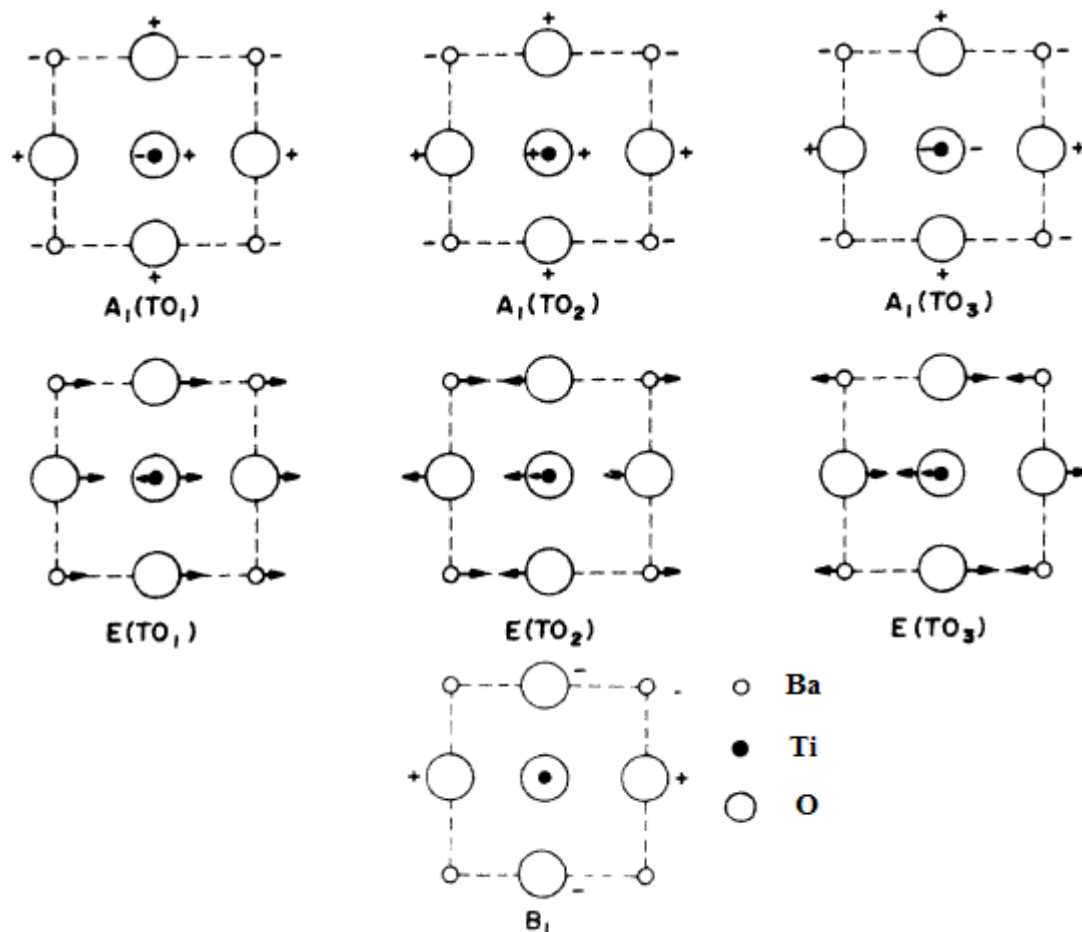


Figure. III. 6 Représentation schématique des modes normaux de vibration de $BaTiO_3$ dans la phase quadratique

Les flèches (\rightarrow \leftarrow) représentent le sens du mouvement des atomes, et les symboles O_1 , O_2 et O_3 désignent respectivement les oxygènes des plans (x, y), (x, z) et (y, z).

2. 3. 2. Spectre Raman de $BaTiO_3$ élaboré

La [figure III. 7](#) montre les spectres Raman des nanoparticules de $BaTiO_3$. On sait que les bandes aiguës autour de 188cm^{-1} , 306cm^{-1} et 714cm^{-1} sont des caractéristiques de la phase tétragonale du titanate de baryum [12,15-17]. Il est également bien connu que les deux bandes à 306 et 714cm^{-1} , qui disparaissent au-dessus du point de transition de phase tétragonale-cubique, sont considérées comme la signature de la phase tétragonale. Ceci justifie que la

poudre de BaTiO₃ préparée avec cette technique a une structure tétraédrique confirmant les résultats obtenus par analyse aux rayons X.

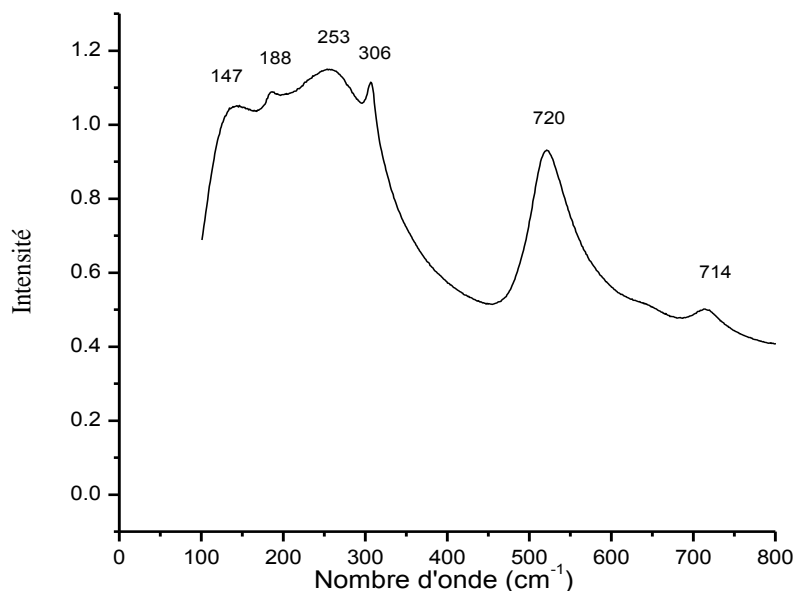


Figure. III. 7 Spectre Raman, à température ambiante, de la poudre de BaTiO₃ après traitement aux MO et calcination dans le four conventionnel

3. Etude diélectrique

3. 1. Principe de caractérisation diélectrique

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique à température ambiante. Les matériaux ferroélectriques possèdent la particularité d'avoir une permittivité diélectrique élevée et accordable en tension permettant la réalisation de filtres agiles dans le domaine des hyperfréquences [18,19]. Il convient de caractériser notre échantillon, élaboré avec la technique citée auparavant, en fonction de la fréquence et la température. Les mesures diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un LCR-mètre HP 4284A ayant une sensibilité de 0,05% qui permet de mesurer la capacité et le facteur de perte de l'échantillon en fonction de la fréquence. La gamme de fréquences utilisées va de 200Hz à 1MHz. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un four programmable. Avant les mesures, des électrodes d'argent ont été déposées sur les faces circulaires des pastilles formant ainsi des condensateurs cylindriques. L'épaisseur e a été prise faible par rapport au diamètre D , ($D \sim 10 e$) afin d'assimiler les condensateurs à un condensateur plan dont la capacité est reliée à sa permittivité diélectrique ϵ' , son épaisseur e et à la surface S de ses armatures par la relation

$$C = \epsilon' \frac{S}{e} = \epsilon_r' \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{III. 7})$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,8534 \times 10^{-12}$ F/m) et ε_r' la permittivité diélectrique relative réelle du matériau ($\varepsilon_r' = \text{Re}(\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')$ chapitre I).

Les pertes dans le matériau diélectrique constituant le condensateur sont exprimées par $\tan \delta$ introduit dans le chapitre I, $\tan \delta = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r'$. En tenant compte des pertes, on modélise le condensateur réel par un condensateur idéal C mise en parallèle avec une résistance R (Figure. III. 8) [19,20]. Le courant traversant R est appelé courant de fuite, I_f , et celui parcourant C est appelé courant de charge, I_c

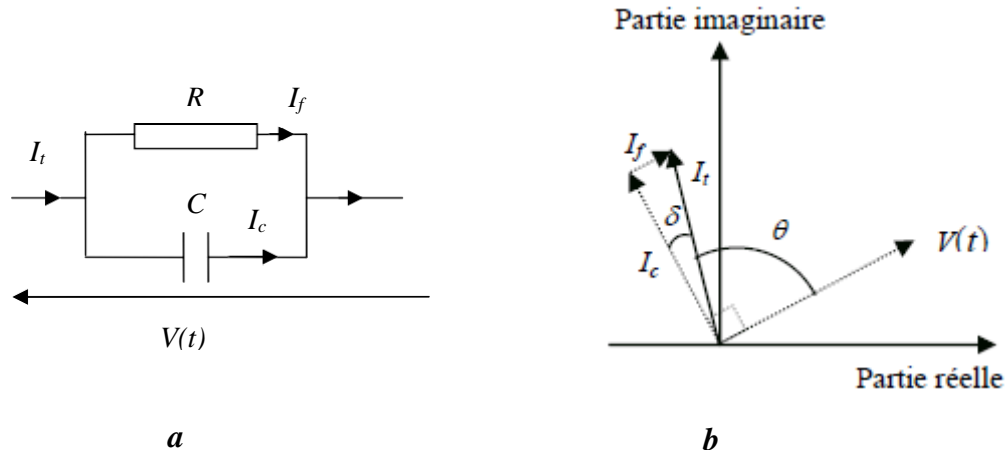


Figure. III. 8 (a) Circuit modèle du condensateur réel, (b) Représentation dans le plan complexe de la tension aux bornes du condensateur et des différents courants

D'un point de vue pratique, les pertes sont mesurées à partir du déphasage entre la tension aux bornes de l'échantillon $V(t)$ et le courant total $I_t = I_c + I_f$. Ce déphasage est lié aux pertes (Figure. III. 8. b) par la relation

$$\theta = \pi/2 - \delta \quad (\text{III. 8})$$

Concrètement, la valeur des pertes dépend directement du rapport entre le courant de fuite et le courant de charge

$$\tan \delta = \frac{I_f}{I_c} = \frac{1}{RC\omega} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r' \omega} \quad (\text{III. 9})$$

Où σ est la conductivité du matériau. Ainsi plus la résistance est grande, moins il y a de pertes au sein du matériau. La valeur de cette résistance dépend de la qualité du matériau, notamment des impuretés et des défauts.

3. 2. Influence de la température sur la permittivité relative et les pertes dans l'échantillon BaTiO₃

La figure. III. 9 montre l'évolution en fonction de la température de la permittivité relative, ε_r' , et des pertes, $\tan \delta$, à différentes fréquences, pour la céramique BaTiO₃ frittée à 1200 °C-

6h, la transition de phase ferro-para électrique se produit à la température 116 °C pour toutes les fréquences. Elle est caractérisée par un pic aigu comme habituellement connu pour la céramique BaTiO₃. C'est une transition de premier ordre. Les valeurs du maximum ϵ'_{rm} de ϵ'_r varient entre 3642 et 3900 pour toutes les fréquences considérées. Ces valeurs sont relativement élevées comparées à celles trouvées dans d'autres travaux[7-9]. Une comparaison faite à la fréquence 1 kHz est donnée dans le [Tableau III. 6](#). Un comportement anormal est observé pour ϵ'_r et $\tan \delta$. Celles-ci diminuent légèrement jusqu'à la fréquence 200 KHz, puis augmentent.

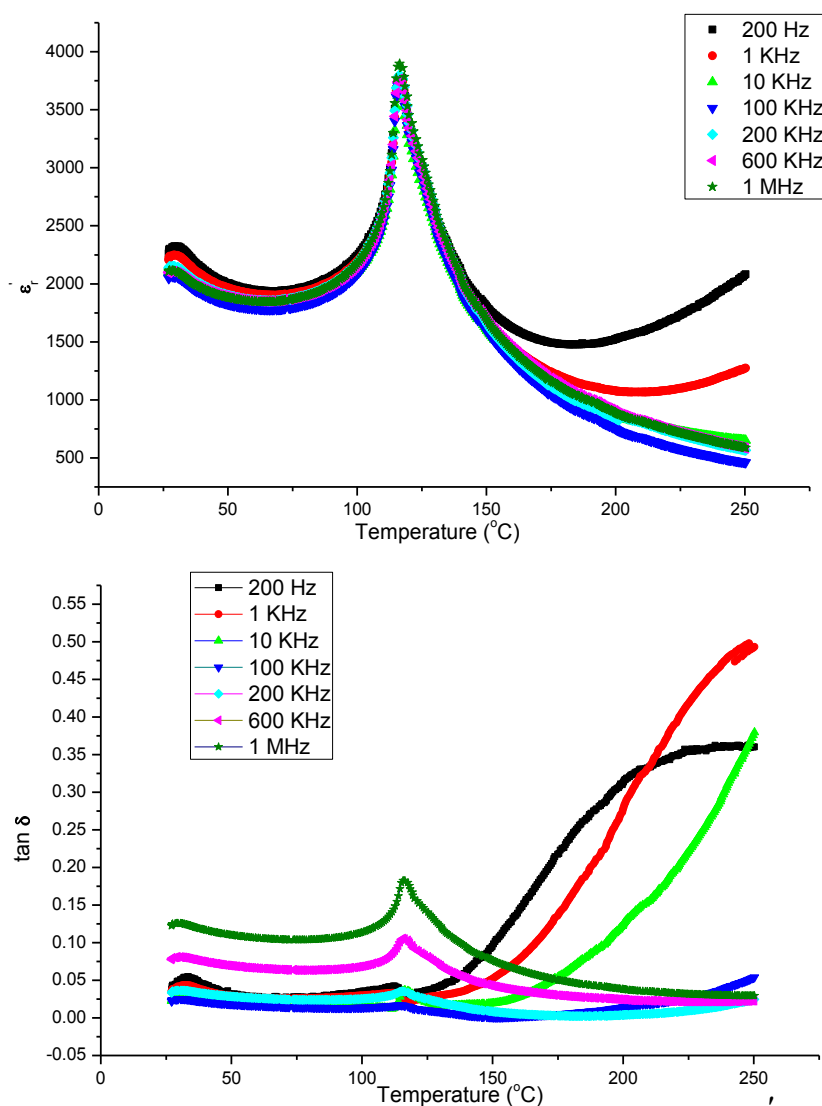


Figure. III. 9 Evolution en fonction de la température de la permittivité relative, ϵ'_r , et des pertes, $\tan \delta$, à différentes fréquences, pour la céramique BaTiO₃ frittée à 1200 °C- 6h

Pour voir ce phénomène de plus près, une étude diélectrique, en fonction de la fréquence, a été effectuée aux températures T_c (température critique) et T_a (température ambiante) ([Figure III. 10 a et b](#)).

Tableau. III. 6 Constante diélectrique à T_c (ϵ'_{rm}) et à température ambiante ($\epsilon'_r(T_a)$) comparées avec d'autres travaux à la fréquence 1 KHz

	M.M. Vijatovic et coll [8]	W.Li et coll. [9]	A.Elbasset et coll. [7]	Notre méthode [6]
Température de frittage	1200°C- 8 h	1200°C- 8 h	1100°C- 8 h	1200°C- 6 h
ϵ'_{rm}	1336	1750	2850	3775
$\epsilon'_r(T_a)$	730	1082	~1400	2205

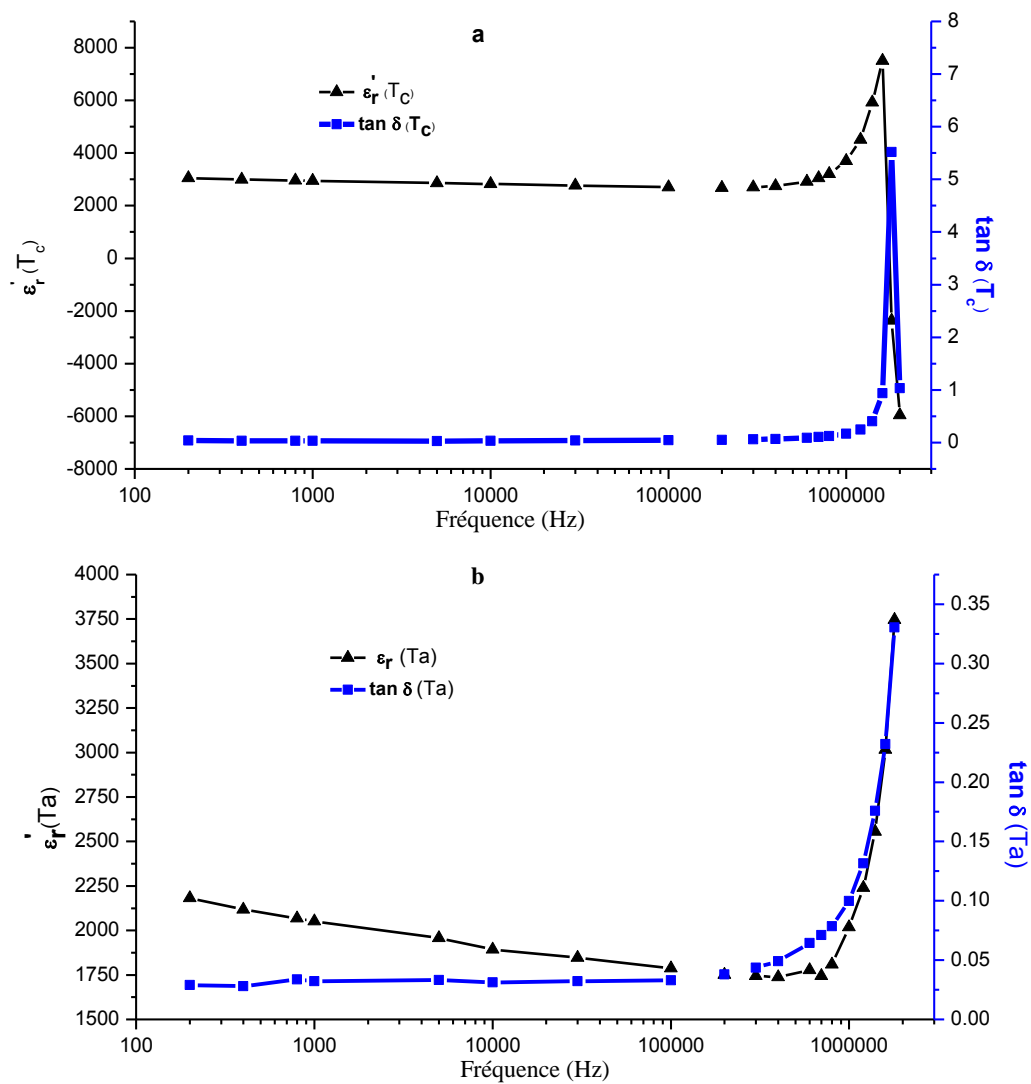


Figure. III.10 Graphe de ϵ'_r et $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à: (a) température de Curie $\epsilon'_r(T_c)$ - $\tan \delta(T_c)$ et (b) température ambiante $\epsilon'_r(T_a)$ - $\tan \delta(T_a)$.

Dans la figure III. 10 a, la permittivité diélectrique, à T_c , diminue avec la fréquence jusqu'à 200 kHz, puis elle croit continuellement pour donner lieu à un phénomène de résonance à la

fréquence 1,6 MHz; accompagné d'un fort effet de dissipation tel que révélé par le maximum de $\tan \delta$ à 1,8 MHz (Figure. III. 10 a). Pour les fréquences supérieures à 200 kHz, les atomes, les électrons de valence et les électrons internes devraient résonner successivement et apporter leur contribution à la permittivité [21]. La figure. III. 10 b montre les variations de la permittivité et les pertes à température ambiante, aucune résonance n'est observée dans l'intervalle des fréquences étudiées. Cette courbe montre l'effet de la température sur le comportement de ϵ_r' et $\tan \delta$.

La courbe de $1/\epsilon_r'$ en fonction de la température à 10 kHz est représentée sur la figure. III. 11. Le caractère ferroélectrique normal de BaTiO₃ est évident. Dans le tableau. III. 7, sont reportées les valeurs des paramètres de la loi de Currie- Weiss, T_0 et C, pour différentes fréquences.

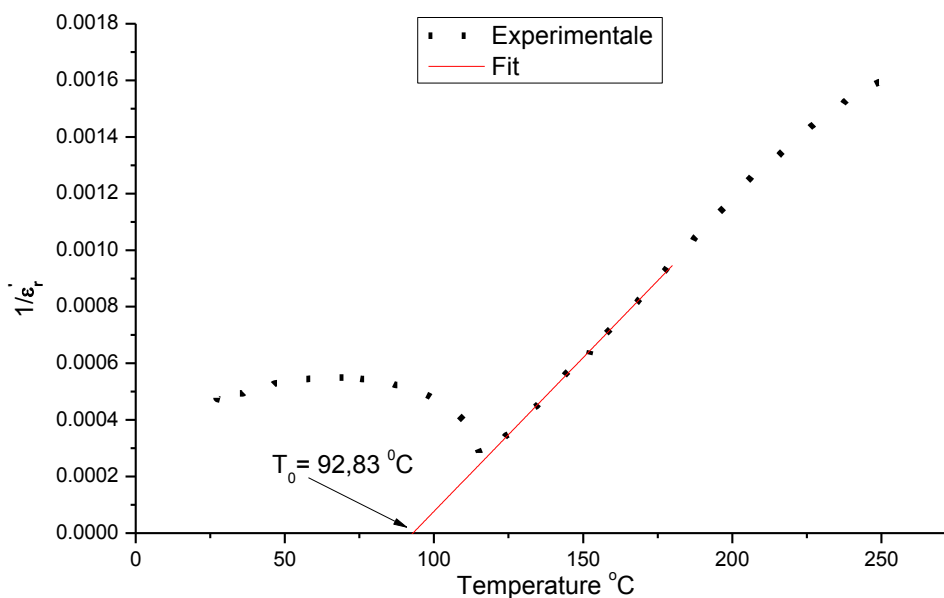


Figure. III.11 Graphe de $1/\epsilon_r'$ en fonction de la température à 10 kHz

Tableau. III. 7 Valeurs des paramètres T_0 et C, de la loi de Curie-Weiss pour différentes fréquences

Fréquence (Hz)	200	10^3	10^4	10^5	$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	10^6
C (°C)	139407,5	105443,5	92676,4	94564,1	89500,6	99535,5	94309,7
T_0 (°C)	75,9	88,4	92,8	91,9	95,8	91,4	94,3

4. Etude conductimétrique

La conductivité σ de l'échantillon a été évaluée en utilisant la relation (III. 9) :

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta, \text{ où } f \text{ est la fréquence.}$$

La Figure. III. 12 montre la variation de $\ln \sigma$ en fonction de $10^3 / T$ à différentes fréquences, où T est la température absolue considérée dans la gamme 423-453 Kelvin.

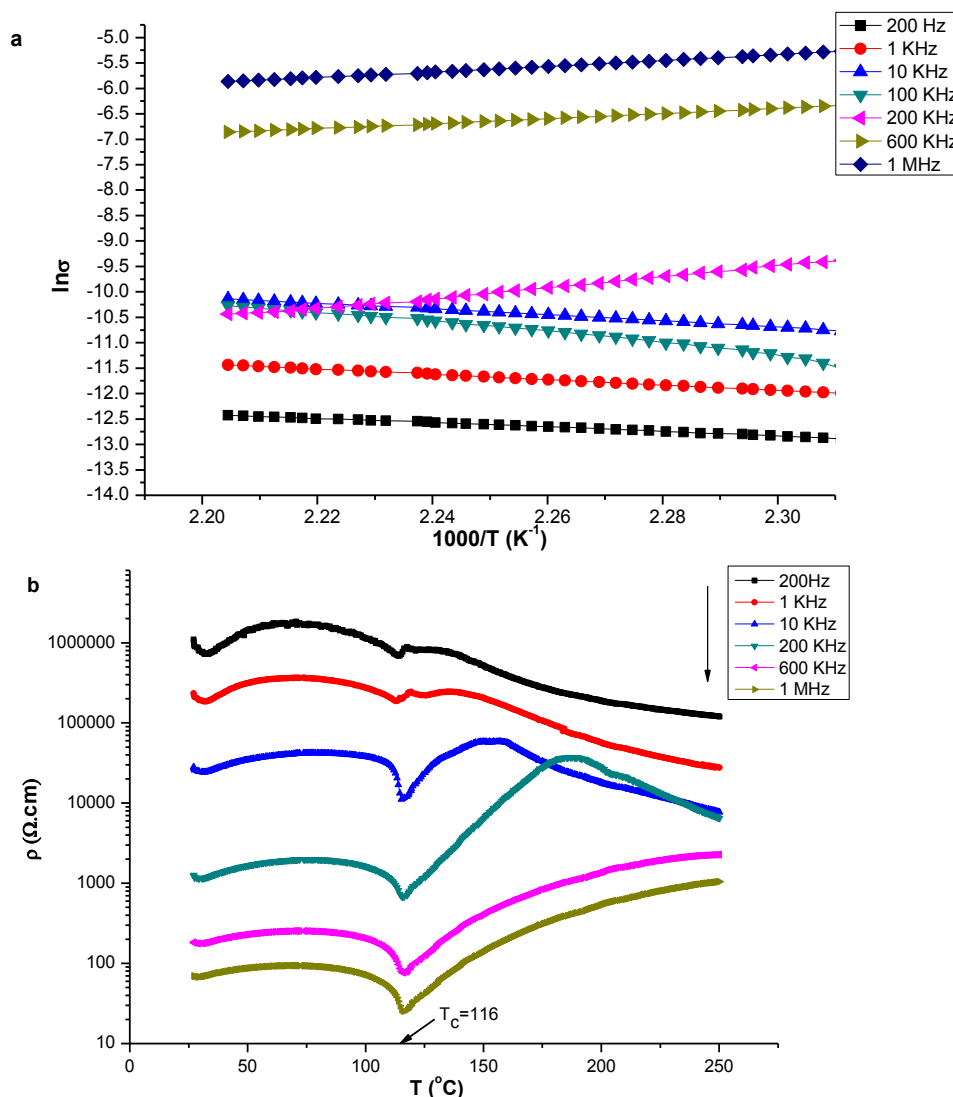


Figure. III. 12 (a) Conductivité en fonction de $1000 / T$ - (b) Résistivité en fonction de T à différentes fréquences, de la céramique BT

Le comportement de $\ln \sigma$, observé sur la figure. III. 12.a, est en conformité avec ceux de ϵ_r' et des pertes en dessous et au-dessus de la fréquence 200 kHz, et peut s'expliquer par l'existence, au-dessus de la température de transition ferro-para-électrique, d'un faible effet PTCR (Resistance à coefficient de température positif) observé sur la figure. III. 12.b représentant la variation de la résistivité en fonction de la température dans l'intervalle 27-250 Celsius. En effet, au-dessus du point de Curie, un effet PCTR très faible apparaît pour des fréquences inférieures à 200 kHz, puis une augmentation un peu plus prononcée est observée lorsque la fréquence est supérieure à 200 kHz. Un comportement intéressant, de la résistivité,

est observé dans la [figure. III. 12.b](#) qui montre de larges maxima se déplaçant vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. Au-dessus de ces maxima, la résistivité diminue (comportement normal) légèrement et graduellement avec l'augmentation de température ([figure. III. 12. a et b](#)), suggérant un processus thermiquement activé dans l'échantillon. La conductivité, σ , suit alors la loi d'Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K T}\right) \quad (\text{III. 10})$$

Où E_a est l'énergie d'activation de conduction qui est calculée à partir de la pente de $\ln \sigma$ et reportée dans le [tableau III. 8](#).

Tableau. III. 8 Energie d'activation de conduction de la céramique BT pour différentes fréquences

Frequency (Hz)	200	1000	10000
E_a (eV)	0,39	0,43	0,49

5. Analyse de la céramique de BT par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un outil puissant pour analyser les propriétés électriques des matériaux diélectriques. Elle joue le rôle de sonde de l'échantillon pour déterminer la contribution à ses propriétés par les grains, joints de grains, interfaces ...

L'analyse des résultats peut être faite suivant quatre formalismes complexes (2.5. 8 chapitre .1)

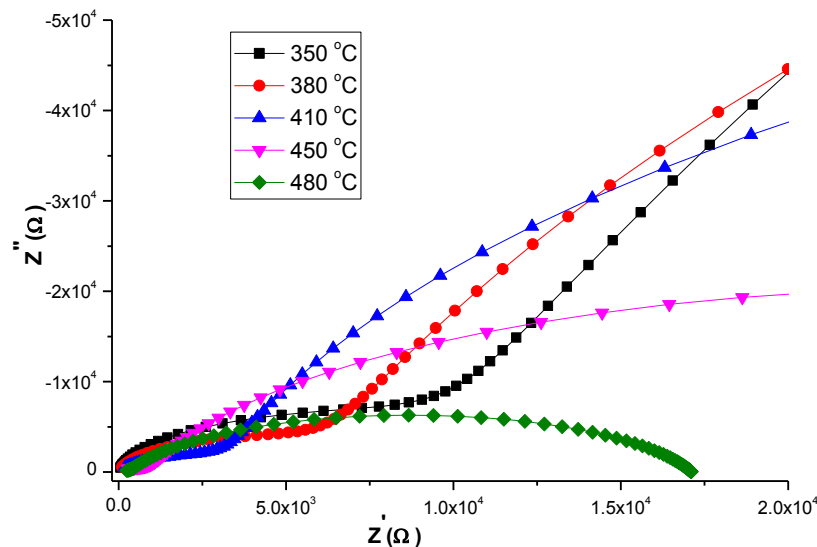


Figure. III. 13 Diagramme d'impédance de la céramique de BT à différentes températures

Plusieurs types de représentations sont utilisées : représentation de Nyquist (complexe), représentation de Bode, etc. Pour l'analyse de notre échantillon nous avons utilisé la repésenta-

-tion complexe en considérant le formalisme de l'impédance complexe.

La [figure. III. 13](#) montre le graphe de Nyquist (Z'' en fonction de Z') sur une large gamme de fréquences (1Hz-1MHz) à différentes températures.

Cette figure montre clairement la présence de deux demi-cercles relativement aplatis suggérant l'existence des effets des grains et des joints de grains. De plus, ces demi-cercles ont leurs centres situés sous l'axe réel (axe Z') indiquant une distribution de temps de relaxation, donc un comportement de type non Debye. Les effets des grains et des joints de grains ont été modélisé, chacun, par une résistance et un élément à phase constante (CPE : constant phase élément) ([figure. III. 14](#))

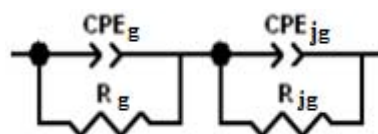


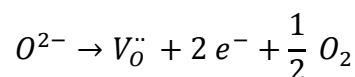
Figure. III. 14 Circuit équivalent utilisé pour le fit des valeurs expérimentales

Les valeurs des résistances et des capacités des grains (R_g , CPE_g) et des joints de grains (R_{jg} , CPE_{jg}), extraites en utilisant le logiciel Z View, sont rassemblées dans le [tableau. III. 9](#).

Tableau. III. 9 Valeurs de la résistance et la capacité des grains et des joints de grains à haute température

T(°C)	C _g (F)	R _g (Ω)	C _{jg} (F)	R _{jg} (Ω)
350	4.93E-10	9000	5.37E-9	1.07E6
380	5.44E-10	5870	5.17E-9	395320
410	4.73E-10	3133	4.88E-9	165800
450	4.08E-10	942	5.58E-9	50706
480	2.64E-10	319	5.50E-9	16749

A mesure que la température augmente, la résistance totale de l'échantillon diminue, entraînant une augmentation de la conductivité, qui est une manifestation des pérovskites d'oxyde à haute température par suite de la formation de lacunes d'oxygène selon la réaction



Ces lacunes entraînent la réduction du cation Ti^{4+} , qui ne contient pas d'électrons dans son orbitale d en cation Ti^{3+} , qui contient un, par compensation de charges [22], ce qui a comme conséquence une augmentation de la conductivité.

Dans la [figure III. 15](#) nous avons représenté $\ln(R)$, pour les grains et les joints des grains en fonction de $1000/T$ dans la plage de température 350- 480 °C. Les deux courbes vérifient la loi d'Arrhenius

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{III. 11})$$

Où R_0 est le facteur pré-exponentiel.

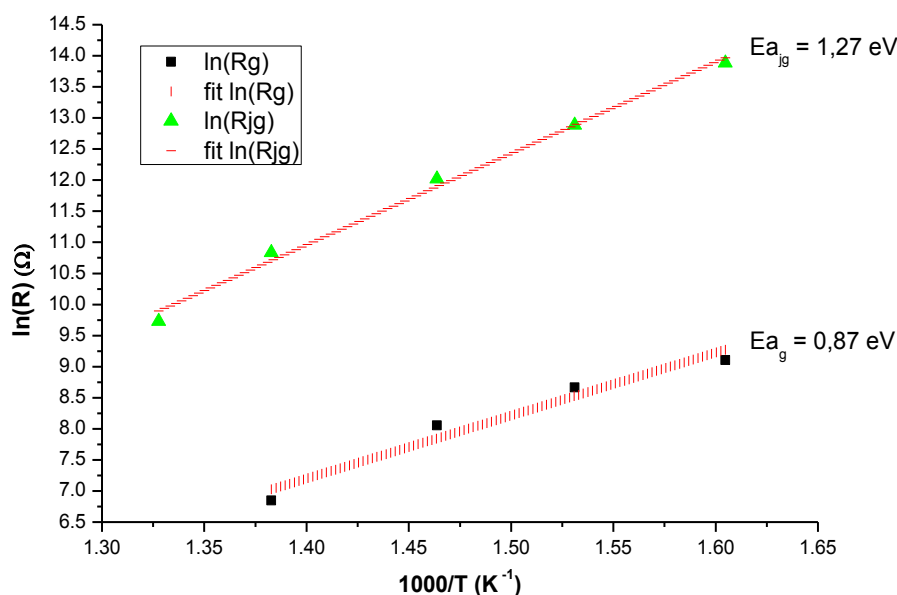


Figure. III. 15 Dépendance de la température des résistances des grains et des joints de grains

La simulation numérique des valeurs expérimentales permet de déterminer les énergies d'activation pour les deux contributions : $Ea_g = 0,87$ eV, $Ea_{jg} = 1,27$ eV.

Il a été rapporté que pour les lacunes d'oxygène à double ionisation l'énergie d'activation se situe entre 0,6 et 1,2 eV [23]. La valeur de l'énergie d'activation de la conduction suggère clairement que la conduction dans la plage des hautes températures est de nature ionique en raison des lacunes en oxygène et par suite que le processus de conduction se fait par sauts.

Influence de la fréquence sur Z''

L'évolution de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') avec la fréquence, à différentes températures, est représentée sur la [figure III. 16a](#) (échelle logarithmique). Deux pics distincts, dépendant de la température à une fréquence caractéristique, sont clairement observés dans la plage de température considérée. À la température 480 °C, le deuxième pic se trouve en dehors

du domaine de fréquence étudié. Le pic de plus basse fréquence est attribué à la relaxation des joints de grains et le pic de fréquence plus élevée à celle des grains. De plus, on observe que toutes les courbes fusionnent dans la région des hautes fréquences (*Fig. III. 16b échelle semi-logarithmique*), ce qui peut indiquer la possibilité de libération des charges d'espace en raison de la réduction de la hauteur de la barrière de potentiel des joints de grains.

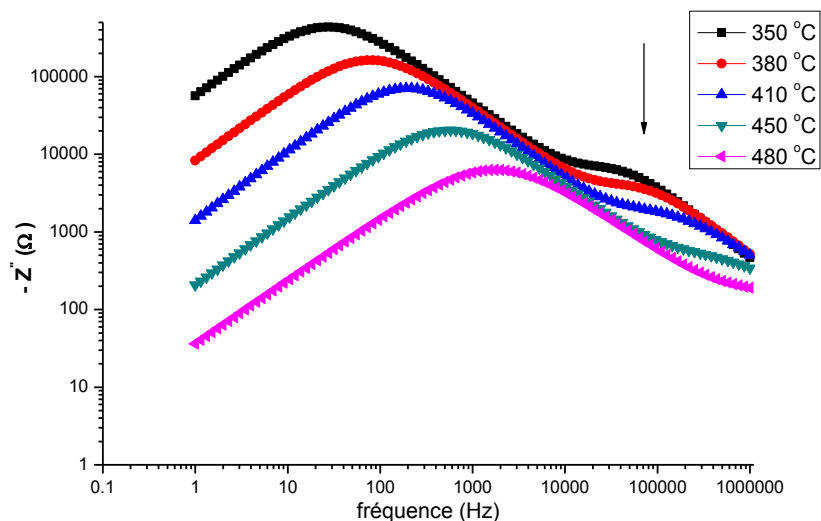


Figure. III. 16a Dépendance en fréquence de Z'' à différentes températures (échelle logarithmique)

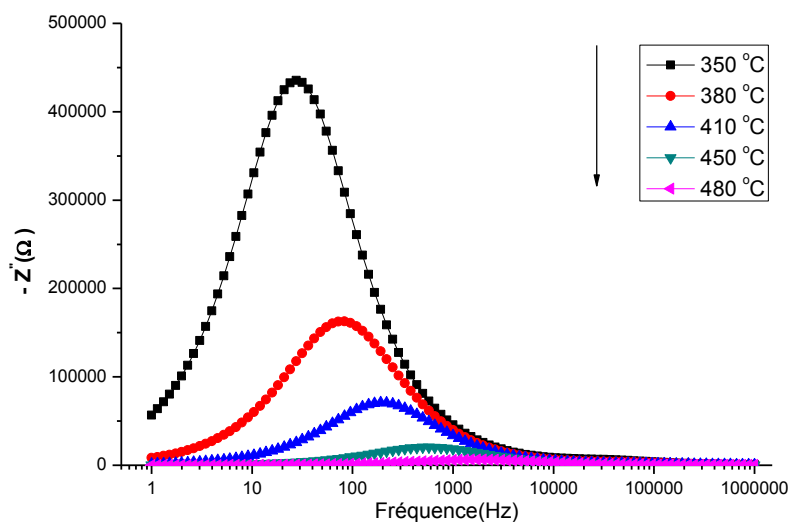


Figure. III. 16b Dépendance en fréquence de Z'' à différentes températures (échelle semi-logarithmique)

Une forte dispersion de Z'' est également observée accompagnée d'une diminution de l'amplitude de Z'' et d'un déplacement de la position des pics de Z'' vers les hautes fréquences lorsque la température augmente, montrant une relaxation activée thermiquement.

L'élargissement des pics indique une distribution possible des temps de relaxation, en conformité avec les résultats du diagramme d'impédance.

À partir du [Tableau. III. 9](#), le temps de relaxation moyen, τ , a été estimé en utilisant la relation

$$\tau = RC \quad (\text{III. 12})$$

La représentation de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ ([Figure. 17](#)), pour les grains (g) et les joints de grains (gb), montre que le temps de relaxation suit la loi d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{Ea_{relax}}{kT} \quad (\text{III. 13})$$

Où τ_0 est le facteur pré-exponentiel et Ea_{relax} est l'énergie d'activation de la relaxation.

Les valeurs de l'énergie d'activation de relaxation pour les grains et les joints de grains sont déterminées par une simulation linéaire du comportement expérimental de $\ln \tau$ en fonction de $1000/\tau$. Elles valent respectivement 0,94 et 1.24 eV.

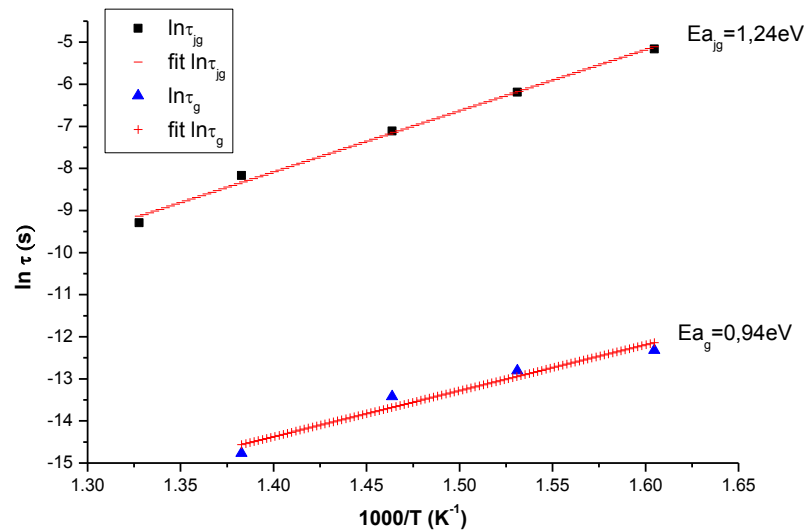


Figure. III. 17 Dépendance de la température des temps de relaxation des grains et des joints de grains

6. Conclusion

Des poudres de BaTiO₃ pseudocubiques ont été préparées par le procédé sol-gel suivi d'un préchauffage dans un four à micro-ondes domestique avant la calcination dans un four conventionnel. La température de calcination s'est révélée relativement basse comparée à celles rapportées dans la littérature en utilisant d'autres méthodes de synthèse. L'analyse par spectroscopie Raman a confirmé la structure pseudocubique de l'échantillon. L'étude en fonction de la température de la permittivité et des pertes de l'échantillon, fritté à 1200 ° C

pendant 6H, dans la gamme de fréquence 200 Hz-1 MHz, a montré une transition ferro-para-électrique à environ 116 ° C et une valeur relativement élevée du maximum correspondant de la permittivité et a révélé la présence des phénomènes de résonance et de dissipation à la fréquence 1,6 MHz. La conductivité électrique a un comportement normal en dessous de la fréquence 200 kHz dans la gamme de température 423 K- 453 K. L'augmentation de la fréquence a révélé la présence, juste au-dessus du point de Curie, d'un faible coefficient de résistivité positif (PTCR). Des études par spectroscopie d'impédance ont montré la présence des effets des grains et des joints de grains avec une distribution du temp de relaxation. Les valeurs des résistances et des capacités associés aux contributions des grains et des joints de grains ont été estimé. Le temps de relaxation moyen suit la loi d'Arrhenius.

Références

- [1] J. Xue, J. Wang, D. Wan, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 232-234
- [2] C.Y. Fang, C.A Randal, M.T. Lanagan, D.K. Agrawal, J. Electroceram. 22 (2009) 125-130.
- [3] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qui, S. Tsurekawa, Jpn. J. Appl. Phy. 45 (2006) 30-32
- [4] M. Kellati, S. Sayouri, N, El Mouden, M. Elaammani, A. Kaal and M. Taibi, *Structural and dielectric properties of La-doped lead titanate ceramics*, Mater. Res. Bull., 39(6) (2004) 867-872.
- [5] L. Kadira, A. Elmesbahi, S. Sayouri, M. Zenkour, A. Kherbahe, M. Echa-chamikh and M. Lotfi, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de matériaux céramiques de structure perovskite de titanate de baryum et de lanthane dopé au calcium $La_{0,01}(Ba_{1-x}Ca_x)_{0,99}TiO_3$* , Ann. Chim. Sci Mat.28 (4) (2003) 75-82.
- [6] A. Salhi, S. Sayouri, L. Hajji and T. Lamcharfi, *A new synthesis technique and structural, microstructural and dielectric properties of BaTiO₃ nano powders*, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 17, No. 12, 12, pp. 1236-1242 (2016)
- [7] A. Elbasset, T. Lamcharfi, F. Abdi, S. Sayouri, *Advances in Physics Theories and applications* Vol.30, (2014)
- [8] M.M. Vijatovic, B.D. Stojanovic, J.D. Bobic, T. Ramoska, P. Bowen, *Ceramics international* 36 (2010) 1817-1824
- [9] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, *Journals of Alloys and Compounds* 482 (2009) 137-140
- [10] Y. S. Bobovich and E. V. Bursian; *Opt. and Spectroscopy*, **11** (1961) 69.
- [11] S. Ikegami, *J. Phys. Soc. Jap.* **19** (1964) 19.
- [12] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, *Sol. St. Commun*, **5** (1967) 429.
- [13] J. Di Domenico, H. Wamplé and S. Porto; *Phys. Rev.*, **174** (1968) 522.
- [14] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, *Phys. Rev.* **B58** (21), (1998) 14256
- [15] J. D. Freire, R. S. Katiyar; *Phys. Rev.* **B37** (4), (1988) 2075
- [16] U. Venkateswaran, V. Naik, R. Naik, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14256.
- [17] P. Hermet, M. Veithen, P, Ghosez, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 215901.
- [18] T. Ayguavives, A. Tombak, J.P. Maria, G.T. Stauf, C. Ragaglia, J. Roeder, A. Mortazawi, A.I. Kingon, *IEEE Int Symp Appl Ferroelectrics*, **vol. 1(pt. 1)** 365-368 (2001)

- [19] A. Kozyrev, A. Ivanov, T. Samoiloova, O. Soldatenkov, K. Astafiev, L.C. Sengupta, J. Appl. Phys, **88(9)** 5334-5342 (2000).
- [20] T. Delage, *PhD thesis*, Université de Limoges, France (2003).
- [21] Roberts, Shepard, *Barium titanate and barium-strontium titanate as nonlinear dielectrics*, Massachusetts Institute of Technology (1946)
- [22] D.I. Woodward, I.M. Reaney, *Vacancy ordering in reduced barium titanate*, Appl. Phys Lett. 84, 4650-52 (2004).
- [23] C. Verdier, F. D. Morrison, D. C. Lupascu and J. F.Scott, *Fatigue studies in compensated bulk lead zirconate titanate*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 024-107.

Chapitre IV

Effet du Prétraitement aux Micro-Ondes sur la Synthèse, les Propriétés Structurales et Diélectriques du BaTiO₃ dopé au Ca

Introduction

Les céramiques à base de titanate de baryum dopé au calcium (BCT), dotées d'une structure pérovskite ABO₃, présentent des applications prometteuses dans les systèmes laser avancés, les interconnexions optiques et les dispositifs de stockage optique [1].

Le système binaire BaTiO₃-CaTiO₃ (Figure. IV. 1) a été étudié par R. C. Devries et coll [2], par plusieurs techniques, de la température ambiante à 1900 °C.

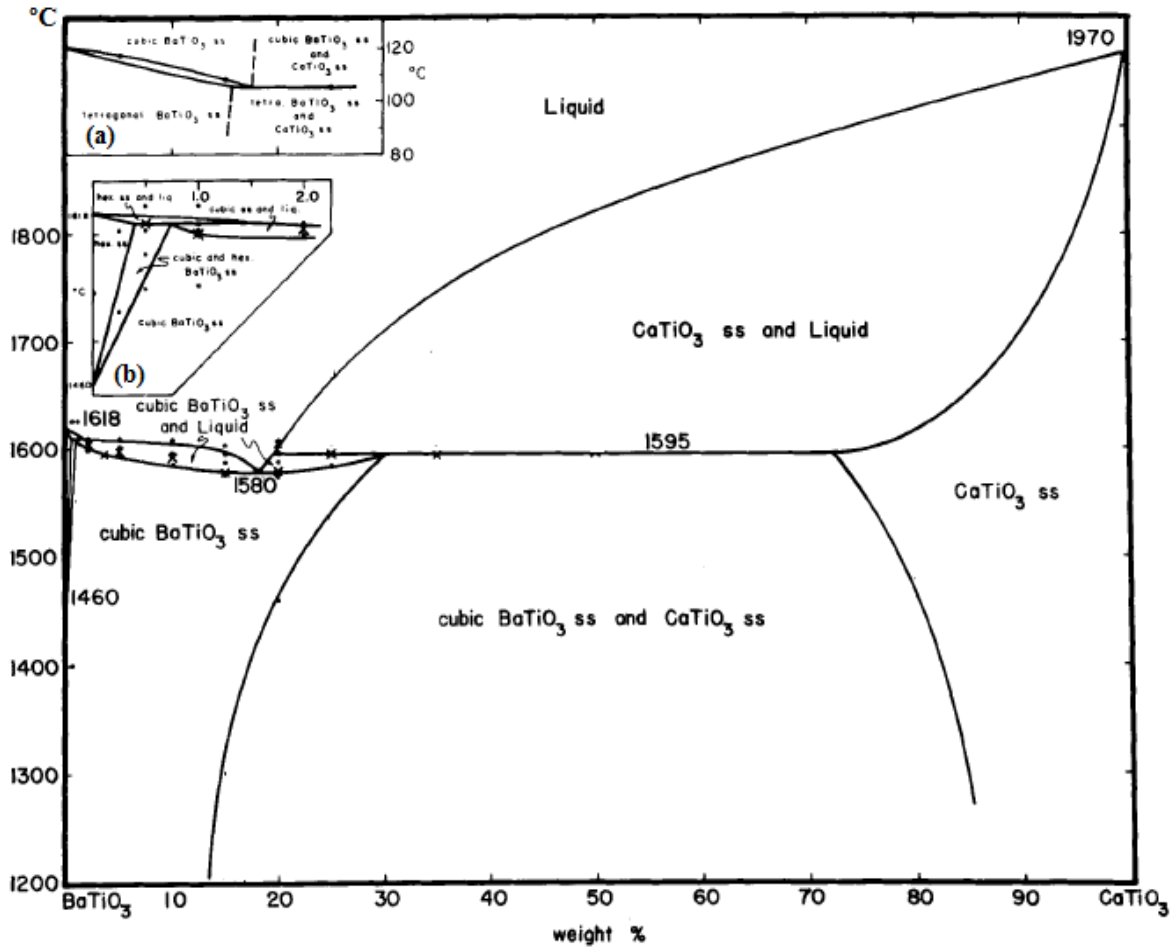


Figure. IV. 1 Diagramme d'équilibre des phases proposé pour le système BaTiO₃-CaTiO₃. L'encart (a) montre la diminution de la température de transition tétragonale-cubique de ce système. L'encart (b) est une représentation agrandie de l'extrémité de du diagramme de BaTiO₃. Dans les différentes régions marquées comme contenant deux solutions solides, il y a présence de «mélange» constitué de deux phases, chacune étant une solution solide pure de CaTiO₃ dans BaTiO₃ ou de BaTiO₃ dans CaTiO₃.

(Hex = hexagonal, liq = liquide, ss = solution solide [2] modifiée)

Le diagramme de la figure. IV. 1 montre qu'il y a une limite de solubilité mutuelle des deux composés. La différence entre les rayons ioniques de Ca²⁺ (1.14 Å) et Ba²⁺ (1.49 Å) est assez importante pour que la substitution de Ba²⁺ par Ca²⁺ ou inversement, et par suite la solubilité des deux phases, soit possible en toutes proportions. Le diagramme montre aussi qu'en dessous

de la température 1460 °C (température de transition de la phase hexagonale à la phase cubique du titanate de Baryum) les limites de solubilités mutuelles des deux phases sont inférieures à 20 %.

De nombreuses propriétés changent de manière significative selon le site occupé par l'ion Ca²⁺ dans le réseau BaTiO₃.

D'après le même diagramme, la température de transition de la phase cubique (paraélectrique) à la phase tétragonale (ferroélectrique), ou température de Curie, du BT est aux alentours de 120 °C. Cette température diminue légèrement en fonction des ajouts en CaTiO₃ dans le cas des teneurs inférieures à 20 %. Des études postérieures à celles de **Devries** ont abouti à des résultats différents. *Berlincourte et coll [3]* ont trouvé que l'introduction du cation Ca²⁺ dans le réseau pérovskite de BaTiO₃ a un effet négligeable sur la température de Curie, alors que *Mcquarrie et coll [4]* rapportèrent, auparavant, une diminution de cette température. *Mitsui et coll [5]*, 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 augmentait 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%.

Par ailleurs, *Zhuang et coll [6]* ont obtenu un maximum de ϵ'_r élargi et décalé vers la température ambiante dans le cas d'une addition de 11 % mol, alors que *Jaff et coll [7]* n'avaient observé aucune influence des additions en CaTiO₃ sur le point de curie jusqu'à la composition molaire 25 %.

A noter aussi que *Zhuang et coll [6]* avaient été les premiers à avoir supposé une substitution du cation Ti⁴⁺ dans les sites B par le cation Ca²⁺ dans les matériaux BT dopés en CT. Depuis, plusieurs auteurs ont essayé par différentes techniques d'analyse de mettre en évidence le site de substitution des cations Ca²⁺ dans le réseau pérovskite de BT et son influence sur les propriétés diélectriques. *Park et coll [8]* et *Yun et Wang [9]* ont trouvé un décalage du point de Curie d'environ 20 °C/mol % vers les basses températures. D'après ces auteurs, ce phénomène serait lié à la substitution du cation Ti⁴⁺ dans les sites B. La taille du cation Ca²⁺ étant beaucoup plus importante que celle du cation Ti⁴⁺ (0.74 Å), cette substitution est concomitante avec l'augmentation du volume de la maille et l'apparition de contraintes de compression sur les mailles adjacentes faisant diminuer, ainsi, le point de Curie.

Les propriétés diélectriques et électriques des matériaux BT dopés au CT dépendent de plusieurs paramètres : la méthode de préparation, les réactifs utilisés, les additifs, la

microstructure ainsi que le champ électrique et la fréquence. Il est souvent difficile de maîtriser ces différents facteurs et, dans chaque étude sur ces matériaux, plusieurs facteurs interviennent simultanément rendant l'interprétation des résultats obtenus souvent compliquée. Le nombre impressionnant de paramètres qui influent sur les propriétés de ces matériaux peut expliquer la diversité des résultats obtenus par les différents auteurs. *Han et coll*, *Zhang et coll.* et *Hennings et coll* [10-12] suggèrent qu'il existe une probabilité pour que Ca²⁺ occupe le site Ti⁴⁺ si le rapport de concentration atomique (Ba + Ca) / Ti est supérieur à 1 ; dans ce cas, des ions Ca_{Ti}^{''} sont formés par substitution des ions Ti⁴⁺ par Ca²⁺ et agissent comme des accepteurs pour piéger les électrons non localisés [11,13]. Cependant, il a également été suggéré [11] que la substitution des ions Ca²⁺ peut concerner exclusivement le site de Ba ou les deux sites Ba et Ti, selon la méthode de préparation.

Dans le chapitre III, nous avons étudié les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO₃ élaborée par voie sol-gel et préchauffée dans un four à micro-ondes (MO) domestique, puis calcinée dans un four conventionnel à une température relativement basse (750 °C) [14]. Dans le présent travail, nous avons étendu cette étude aux céramiques BaTiO₃ dopées au Ca préparées par le même procédé (sol gel) ; nous avons notamment vérifié la reproductibilité de la méthode de synthèse précédemment réalisée et mentionnée dans la référence [14].

1. Procédure expérimentale

Des échantillons de céramique Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 0, 1%, 5%, 10%, 15, 20% et 30% (notés BCTx)) ont été préparés par le procédé sol gel utilisant de l'isopropoxyde de titane (Ti (OCH (CH₃)₂)₄ > = 97% d'Aldrich), de l'acétate de baryum (Ba (CH₃COO)₂ > = 99% d'Aldrich) et du carbonate de calcium (CaCO₃ > = 99% d'Aldrich) comme précurseur. Un sol transparent avec des proportions adéquates a été obtenu. Les échantillons ont été placés dans une étuve à 80 °C jusqu' à l'obtention d'un gel plus ou moins sec. Les produits obtenus ont subi ensuite un pré-traitement thermique dans un four domestique à micro-ondes (MO, puissance 500W-14min) [14]. Les échantillons obtenus, poreux, ont été broyés manuellement dans un mortier en agate, conduisant à une poudre grise foncée très fine. Afin d'estimer la température de calcination des compositions sélectionnées de BCTx, une analyse thermique, basée sur des techniques de thermogravimétrie (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) à l'aide de l'appareil **sestys évolution 1750 SETARAM**, a été réalisée sur l'échantillon BCT30. En fin une calcination des échantillons BCTx (x allant de 0 à 30%) dans un four conventionnel pendant 2h

à 850 °C et avec une vitesse de 5 °C/mn a été réalisée. Pour les mesures diélectriques, les poudres calcinées ont été initialement pressées en pastilles (environ 12 mm de diamètre) et frittées à 1200 °C pendant 6 h avec une vitesse de 5 °C / min. Les échantillons BCT5 et BCT10 ont été, avant pressage, mélangés avec un liant organique (APV) puis, après pressage, chauffés jusqu'à 650°C (1h) pour éliminer le liant, et portés à la température 1200°C (6h). Tous les échantillons ont été refroidis en éteignant le four sous ventilation.

Les poudres des échantillons ont été structurellement caractérisés par diffraction des rayons X (diffractomètre PANalytical X-PERT PRO, utilisant les radiations $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,5439 \text{ \AA}$ du cuivre dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$) et par spectroscopie Raman (microscope Raman Dispersif avec une excitation à 785 nm). La morphologie des échantillons a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB, quanta 200 FEI). Les mesures diélectriques, en fonction de la fréquence et de la température, ont été effectuées à l'aide d'un LCR-mètre HP 4284A ayant une sensibilité de 0,05% qui permet de mesurer la capacité et le facteur de perte de l'échantillon. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un four programmable. Avant les mesures, des électrodes d'argent ont été déposées sur les faces circulaires des pastilles formant ainsi des condensateurs cylindriques. L'épaisseur e a été prise faible par rapport au diamètre D , ($D \sim 10 e$) afin d'assimiler les condensateurs à un condensateur plan.

Dans ce qui suit, nous développons et décrivons les résultats des différentes analyses subies par nos échantillons.

2. Résultats et discussion

2. 1. Analyse thermique

La [figure IV. 2](#) illustre les courbes de la décomposition thermique de l'échantillon de BCT 30 en utilisant les techniques ATG et ATD avec une vitesse de chauffage de 20°C / min. La figure montre 4 étapes de décomposition (perte de masse) de l'échantillon. Le premier intervalle (20-115 °C), correspondant à un processus endothermique, indique une perte de masse de 4.8 % attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée et de l'excès d'acide lactique. La deuxième étape (115-460 °C) qui est exothermique et où la plus grande perte de masse est observée, 25.7 %, est attribuée à la décomposition de la matière organique et à l'élimination du CO₂ et de H₂O. La troisième phase (460-714 °C), exothermique avec une perte de masse de 9.9 %, correspond à la formation d'une phase intermédiaire appelée oxycarbonate de baryum ((Ba_{1-x}Ca_x)₂Ti₂O₅,CO₃) [15]. Cette phase intermédiaire est décomposée pendant le dernier intervalle de température observé (714-780 °C) et correspond à une perte de masse de 1.7 %.

Aucune réaction ou perte de masse n'a été observée au-dessus de 780 °C, montrant une cristallisation complète de la poudre. L'utilisation à la fois de la méthode de préparation (sol gel) et du prétraitement aux MO, qui conduisent à une poudre très fine, ont probablement un effet sur la température de cristallisation. Par ailleurs, on sait que les poudres à grains nanométriques sont thermodynamiquement instables [16].

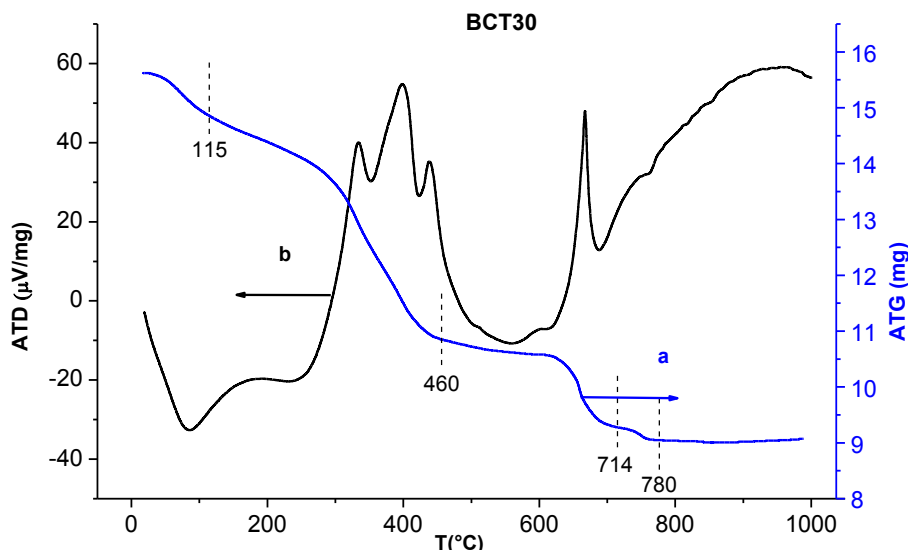


Figure. IV.2. ATG (a) et ATD (b) de poudre BCT30 après traitement thermique aux micro-ondes

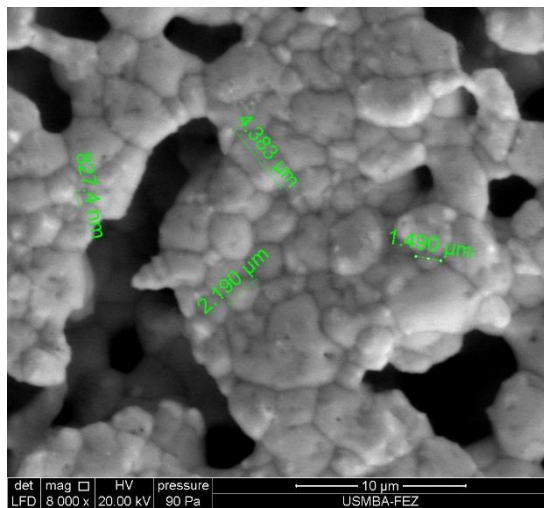
2. 2. Analyse microstructurale

La figure. IV. 3 montre les images MEB des céramiques de BCT_x (x = 0 ; 1% ; 5% ; 10% ; 15% ; 20%) frittées à 1200 °C et refroidies sous ventilation. Les pores observés dans les images des échantillons peuvent être liés au refroidissement rapide par ventilation, comme cela a été mentionné dans les travaux de Niesz et coll [17].

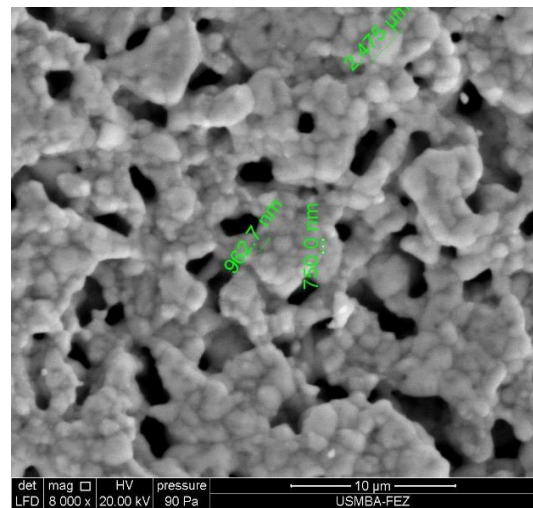
Dans le tableau IV. 1, nous avons indiqué les valeurs moyennes de la taille des grains des céramiques BCT_x, qui ont été évaluées à l'aide de la méthode d'interception de lignes. On remarque tout d'abord une diminution de la taille des grains pour x = 1% suivie d'une évolution croissante en fonction de la concentration en calcium jusqu'à x = 10 %.

Tableau. IV. 1 Taille moyenne des grains de céramiques de BCT_x en fonction de la concentration de calcium

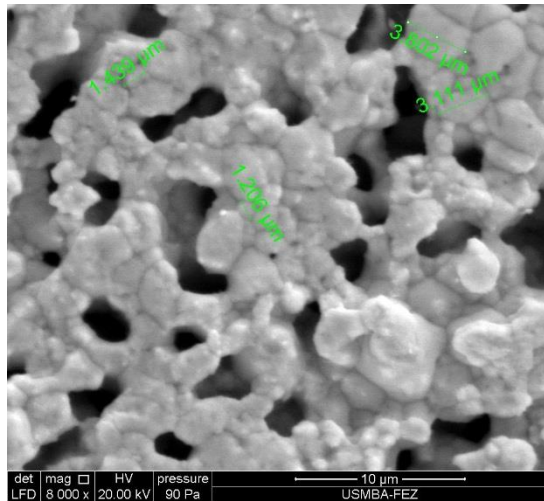
Echantillon	BT	BCT 1	BCT 5	BCT 10	BCT 15	BCT 20
Taille moyenne (μm)	2.7	1.4	1.9	2.2	2.0	2.5



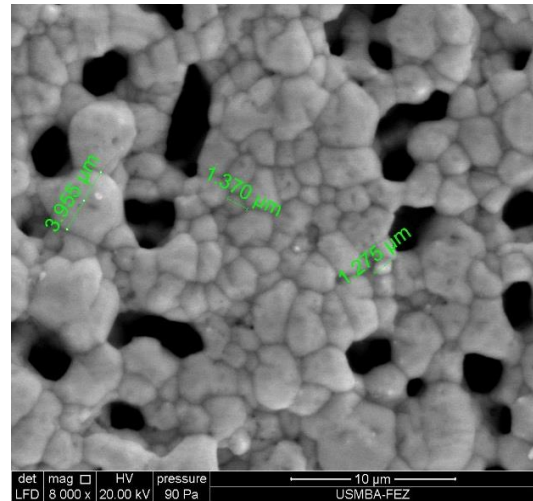
BT



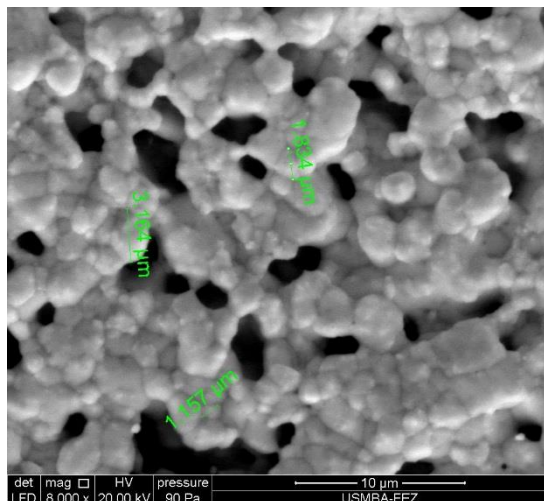
BCT1



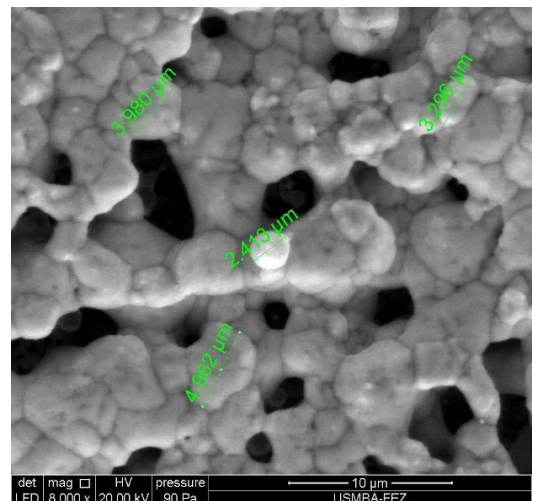
BCT5



BCT10



BCT15



BCT20

Figure IV. 3 Images MEB des céramiques de BCT_x frittées à 1200 °C-6h et refroidies sous ventilation

2. 3. Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV. 4a montre les diffractogrammes des rayons X (DRX), à température ambiante, des poudres de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ calcinées à 850°C-2h, après un pré-traitement thermique aux micro-ondes. On voit que tous les échantillons ont la structure pérovskite, sans phase secondaire, confirmant ainsi les résultats observés par analyse thermique (ATG-ATD).

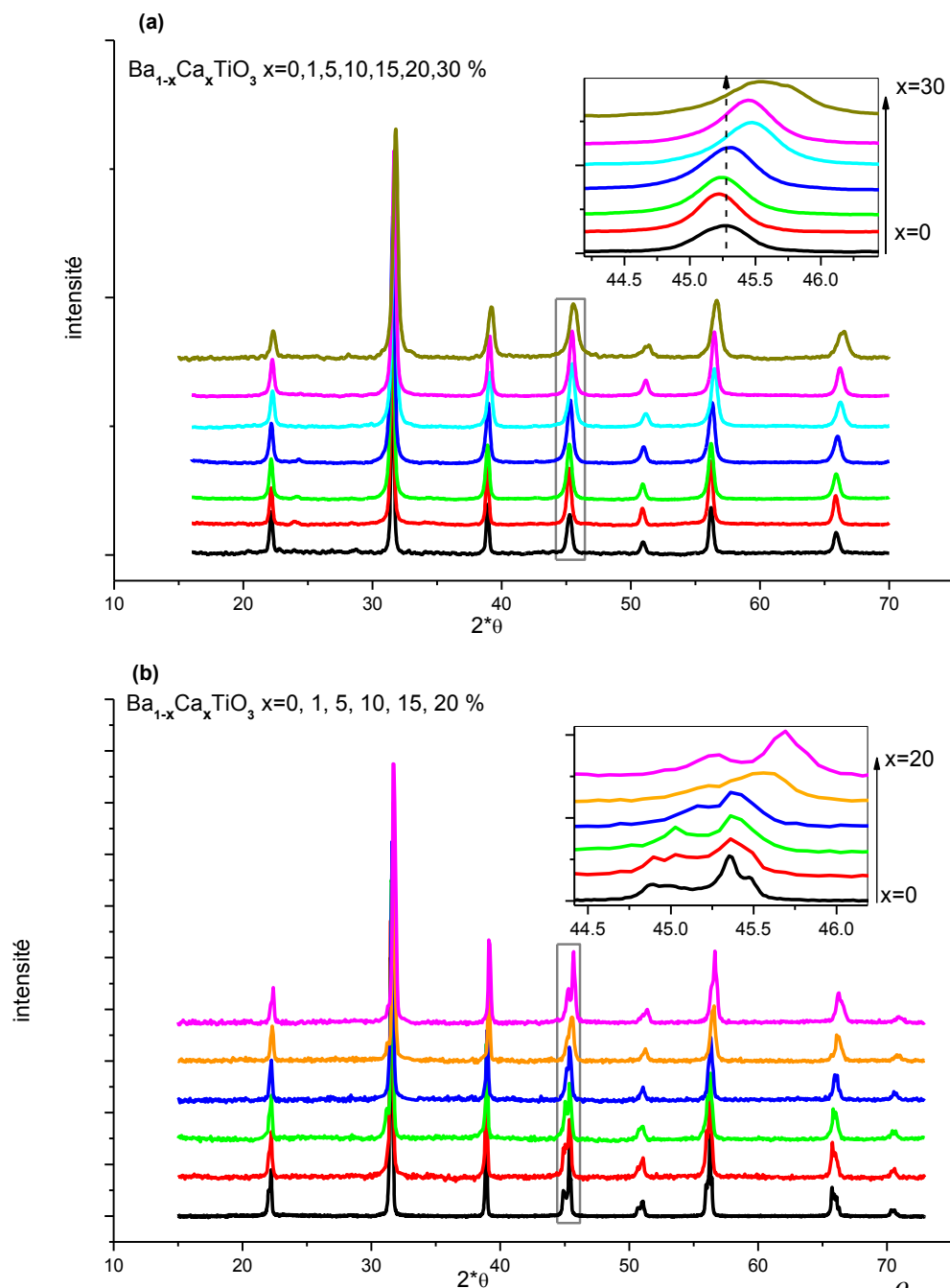


Figure. IV.4 Diffractogrammes des poudres Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (a) calcinées à 850 °C-2 h après prétraitement aux MO et (b) des céramiques frittées à 1200 °C-6 h

Il a été mentionné, dans le chapitre III, que la phase pérovskite de BaTiO₃ a été obtenue par Elbasset et al [18], avec la méthode sol gel après calcination à 1000°C-4h, et par Bernardi et al [19], avec la méthode Pechini. Ces derniers ont effectué le traitement thermique en deux étapes. La première consistait en un chauffage initial à 300 ° C pendant 5 heures, suivi d'une pulvérisation de poudre à l'aide d'un mortier en agate et d'un tamisage dans un tamis, puis un chauffage à 800 °C pendant 2 heures. La différence dans le temps de traitement thermique entre nos résultats (14mn + 2h) et ceux d'Elbasset et coll (4h) et de Bernardi et coll (5h + 2h) est due au prétraitement thermique aux micro-ondes. Ce dernier favorise le chauffage en volume dans un délai plus court [20].

La figure. IV. 4 a montre également que jusqu'à 30% du dopant, aucune phase secondaire indiquant la présence de CaTiO₃ n'est détectée, indiquant ainsi que la limite de solubilité du Ca dans BaTiO₃ pourrait être supérieure à 30%, comme il a été rapporté par D. Fu et coll [21] qui ont trouvé une limite égale à 33% sur des céramiques BCT frittées entre 1400 °C et 1500 °C. Un fait significatif révélé par la Figure. IV. 4 a est le décalage des pics de DRX vers la gauche pour de petites concentrations de Ca, $x = 0,01$ et $x = 0,05$, comparé au BaTiO₃ pur, suivi d'un décalage vers des valeurs supérieures de $2.\theta$ pour $x > 0,05$. Ce décalage est illustré, sur la figure IV. 4 a, par le pic (200) dont les valeurs de l'angle de diffraction en fonction de la teneur en Ca²⁺ sont indiquées dans le tableau. IV. 2.

Tableau. IV. 2 Position du pic (200) en fonction de la composition de Ca²⁺

x	0	1	5	10	15	20	30
2θ (°)	45.2393	45.2053	45.2390	45.3073	45.4773	45.4433	45.5433

Le déplacement du pic vers les petits angles indique une expansion de la maille élémentaire, comme le montre la Figure. IV. 5. En effet, il est bien connu qu'une substitution du baryum par le calcium dans le composé BaTiO₃ entraîne une réduction de la cellule unitaire, alors qu'une substitution du titane par le calcium entraîne une augmentation du volume de la cellule unitaire puisque le rayon ionique de Ca²⁺ (1,14 Å) est inférieur à celui de Ba²⁺ (1,49 Å) mais supérieur à celui de Ti⁴⁺ (0,74 Å). Ainsi le décalage du pic vers les petits angles ($x = 1$ et 5 %) peut être attribué à l'occupation simultanée des ions Ca²⁺ des sites Ba et Ti, mais avec une prédominance d'occupation du site Ti. La figure. IV. 5 et le tableau. IV. 3 montrent l'évolution, en fonction de la teneur x en Ca et à la température ambiante, des paramètres du réseau (a, c) et du volume de

la maille(V) des échantillons Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 0, 1, 5, 10, 15 et 20 %) calcinés à 850 °C-2h.

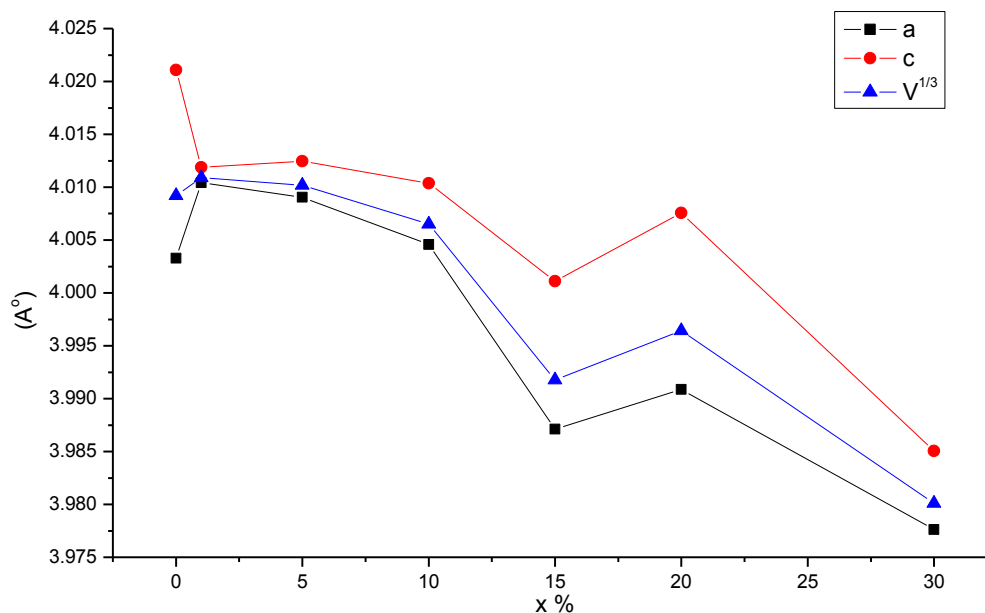


Figure. IV. 5 Evolution des paramètres de la maille des échantillons Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ en fonction de la teneur en Ca

Tableau. IV. 3 Paramètres de maille (a, c) et volume de la maille (V) en fonction de la concentration de Ca

x%	0	1	5	10	15	20	30
a(Å°)	4.00328	4.01042	4.00904	4.00458	3.98712	3.99088	3.97763
c(Å°)	4.02108	4.01189	4.01245	4.01037	4.0011	4.00756	3.98506
(V) ^{1/3} (Å°)	4.0092	4.01091	4.01018	4.00651	3.99177	3.99643	3.98011
V(Å ³)	64.4428	64.5251	64.4897	64.3129	63.6060	63.8289	63.0498

Le volume de la maille élémentaire augmente en augmentant la concentration de Ca jusqu'à 1% et diminue ensuite, confirmant ainsi les résultats précédents. Il faut rappeler que l'occupation du site Ti par l'ion Ca²⁺, de rayon ionique plus grand, provoque une expansion du volume suite à l'augmentation des paramètres a et c. De plus la substitution des ions Ti⁴⁺ par Ca²⁺ génère des lacunes d'oxygène, V_o^{''}, pour conserver l'électroneutralité. En outre, si les lacunes d'oxygène sont principalement placées le long de l'axe C, cela entraîne une diminution relativement importante du paramètre de réseau c [22], ce qui peut expliquer l'évolution des paramètres de réseau et du volume cellulaire en fonction de la teneur en Ca (x). En revanche, en raison de la différence entre les rayons ioniques de Ba²⁺ et de Ca²⁺, l'occupation des sites Ba par les ions

Ca²⁺ engendre une compression de la maille qui se manifeste par un décalage des pics DRX vers des angles plus élevés, comme observé sur la [figure. IV. 4 a](#) pour $x > 5$, à l'exception de la composition $x = 20\%$ pour laquelle une légère diminution de l'angle 2θ a été enregistrée indiquant, probablement une légère augmentation de la proportion d'ions Ca²⁺ incorporant les sites Ti. De plus, comme le révèlent les valeurs de la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic (200), représentées sur la [figure. IV. 6](#), ce paramètre passe par deux « minima » pour $x = 1\%$ et 20% (pics nets), indiquant une bonne solubilité de l'ion Ca²⁺ dans les sites Ti pour ces deux concentrations.

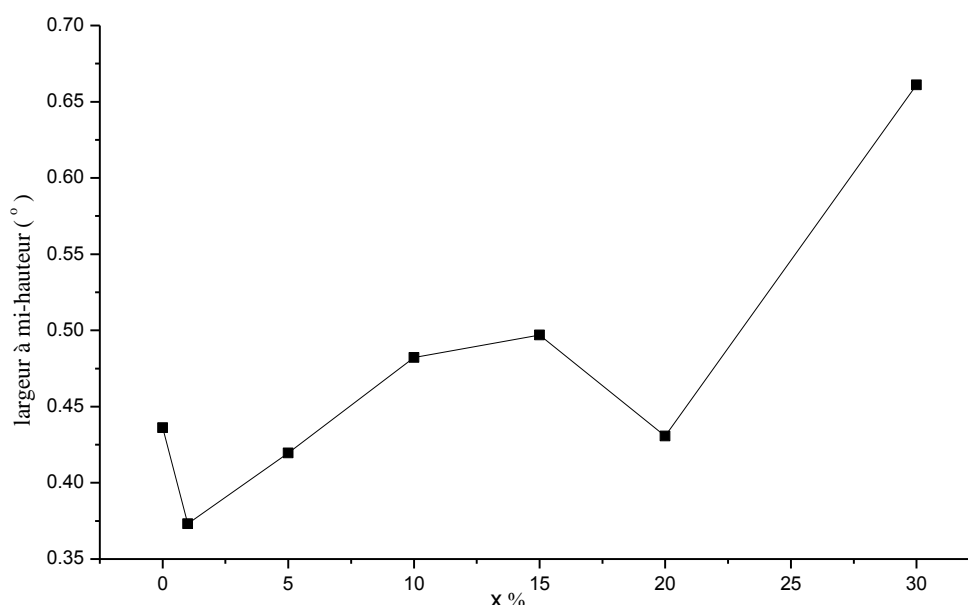


Figure. IV. 6 Variation de la largeur à mi-hauteur du pic 200 avec la concentration du calcium

On peut déduire de tous ces observations que pour $x < 10$, l'occupation du site Ti par le calcium est prédominante, tandis que pour $x \geq 10$ le site Ba est principalement occupé par les ions Ca²⁺. Plusieurs études antérieures ont indiqué que l'occupation du site B par certains cations Ca²⁺ est plus probable si le rapport entre les ions du site A et ceux du site B est supérieur à un [\[11-12,23\]](#). Lee et coll. [\[22\]](#) ont trouvé que la concentration maximale d'occupation du site B par Ca²⁺ est approximativement $y = 0,007 \pm 0,002$ dans Ba_{1-x}Ca_{x+y}Ti_{1-y}O_{3-y} avec $x + y > 0,03$. Pour nos échantillons et pour $x > 1\%$, les paramètres de réseau montrent une légère diminution jusqu'à $x = 10\%$, suivie d'une diminution rapide, indiquant la tendance de la substitution du site B à atteindre sa limite et une prédominance de l'occupation du site A.

La [figure. IV. 4b](#) montre les diffractogrammes des céramiques BCT_x frittées à 1200 °C- 6 h. L'évidence de l'existence de doublet implique que les échantillons se trouvent dans la phase tétragonale. Cette tétragonalité décroît avec la concentration de Ca à l'exception du BCT20.

2. 4. Analyse par spectroscopie Raman

La [figure. IV. 7](#) montre les spectres Raman, enregistrés à température ambiante, des échantillons BCT_x en poudre après calcination à 850 °C.

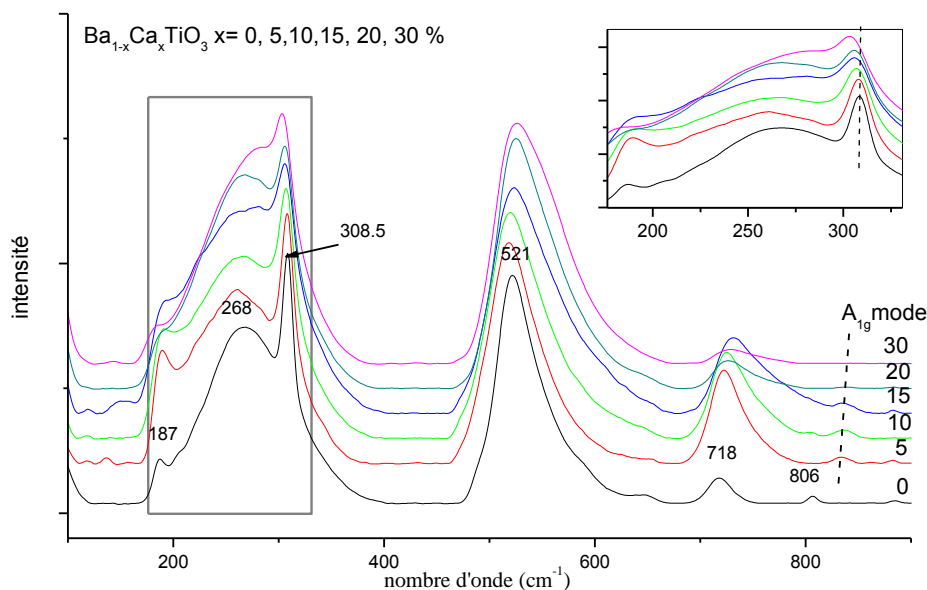


Figure. IV. 7 Spectres Raman à température ambiante des poudres BCT_x, x = 0, 5, 10, 15, 20, 30 %. L'encart montre le décalage du mode [B₁, E (LO, TO)]

On sait que BaTiO₃ sous forme de monocristal possède la structure tétragonale (P4mm), pour lequel les modes Raman sont : le mode [A₁ (TO₁)] à 165 cm⁻¹, le mode [A₁ (TO₂)] à 266 cm⁻¹, un pic aigu associé au mode [B₁, E (LO, TO)] à 306 cm⁻¹, le mode [A₁ (TO₃)] à 516 cm⁻¹ et le mode [A₁ (LO₃), E (LO)] à 720 cm⁻¹ [24-26].

Bien que la phase cubique ne révèle théoriquement aucun mode Raman actif, l'analyse Raman montre généralement de larges bandes autour de 250 et 520 cm⁻¹, qui peuvent être causées par un désordre local associé aux positions des atomes de Ti [27,28]. Dans les échantillons préparés ([fig. IV. 7](#)), de nombreux pics Raman sont observés, et la plupart d'entre eux peuvent être affectés aux pics de la phase tétragonale de BT. Le faible pic autour de 806 cm⁻¹ peut provenir de la vibration de déformation du groupe hydroxyle du réseau [29]. Y. Shiratori et coll. [28] ont lié cette bande à un défaut de réseau. Une bande autour de 836 cm⁻¹, appelée mode A_{1g}, apparaît dans les spectres des échantillons BCT_x (x ≥ 1 %). Il a été rapporté que cette bande à fréquence élevée existe dans Ba (Ti_{1-x}Nb_x)O₃ [30], Ba (Ti_{1-y}Ca_y)O₃ [26], Ba_{1-x}Li_xTiO₃ et

(Ba_{1-x}La_x)(Ti_{1-x/4-y}Ce_y)O₃ [31], céramiques où la valence des ions substitués diffère de celle des substituants, alors qu'elle n'existe pas dans les céramiques (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ et Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ où les ions substitués et les ions substituants ont la même valence. Par conséquent, le mode A_{1g} observé est en accord avec les résultats développés ci-dessus, concluant que dans nos échantillons, élaborés par la méthode sol-gel et prétraités thermiquement aux microondes, la substitution par les ions Ca²⁺ se produit au niveau des deux sites occupés par Ba et Ti.

V. Spuli et coll [23] dans leurs études sur Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 30 %), préparé par voie solide, ont détecté la présence du mode A_{1g} et l'ont attribué à une quantité de Ca²⁺ dépassant la solubilité limite du site de Ba, x = 25 %, en supposant que l'excès des ions Ca²⁺ migrent vers le site Ti. S. Yuna et coll [32] et P. Krishna et coll. [33] ont rapporté que certains des ions Ca²⁺ occupaient des sites Ti, même lorsque le rapport site A / site B = 1 pour le BCT.

Dans notre cas, le mode A_{1g} est présent à partir de x = 5% (fig. IV. 7) indiquant que les ions Ca²⁺ occupent les sites Ba²⁺ et Ti⁴⁺ même si la limite de solubilité n'est pas atteinte ; ce qui est cohérent avec l'analyse aux rayons X. Dans un résultat non présenté sur la figure. IV. 7, le mode A_{1g} est présent même pour x = 1%. Ce résultat peut être lié au prétraitement du gel plus au moins sec avec le MO entraînant une agitation des dipôles associés aux molécules d'eau présentes dans les échantillons sous l'effet du champ électrique produit par le MO, provoquant ainsi un chauffage par agitation. Nous rappelons, d'après l'étude sur le titanate de baryum menée dans le **chapitre. III**, qu'un traitement thermique préalable du gel plus au moins sec a favorisé, avant calcination, l'étape de la formation de la phase pérovskite souhaitée [14]. À notre connaissance, un tel résultat n'a pas été publié auparavant.

Le **tableau. IV. 4** montre l'évolution de l'intensité du mode A_{1g} en fonction de la composition, x, des poudres BCT_x calcinées à 850 °C.

Tableau. IV. 4 Intensité du mode A_{1g} en fonction de la composition, x de Ca, des échantillons BCT_x en poudre calcinées à 850 °C-2 h

x%	0	1	5	10	15	20	30
intensité	0	1492	2698	3213	2758	1153	2058

Il est à noter que l'intensité du mode A_{1g} augmente avec la concentration en Ca²⁺ jusqu'à 10%. Sur la base des études antérieures [34] concernant l'étude de la solution solide BaTi_{0,97}Ca_{0,03}O_{2,97}, l'occupation du site Ti par Ca est d'environ 2%, le 1% restant de Ca occupe le site de Ba. Z.Q. Zhuang et coll [35] ont trouvé que cette limite est d'environ 4% dans

BaTi_{1-x}Ca_xO₃. Ceci implique que dans les échantillons de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ tels que préparés, la substitution dans les sites A et B par les ions Ca²⁺ continue avec une prédominance d'occupation du site B jusqu'à 10% et pour x > 10% la substitution par les ions Ca²⁺ dans le site B atteint sa valeur limite et l'occupation du site A devient prédominante.

Dans le [tableau. IV. 5](#), nous avons indiqué la position et la largeur à mi-hauteur (LMH) des modes en fonction de la teneur en calcium dans les échantillons.

Tableau. IV. 5 Position et largeur à mi-hauteur (LMH) des modes en fonction de la teneur en Ca des poudres des échantillons calcinées à 850 °C- 2 h

Composition %	0	1	5	10	15	20	30
mode A ₁ (LO ₃), E(LO) (cm ⁻¹)	718	719.5	722.5	725	731.5	726.5	729
LMH du mode A ₁ (LO ₃), E(LO) (cm ⁻¹)	26.6	30.9	37.3	44.4	57.9	40.6	44.6
mode A ₁ (TO ₃) (cm ⁻¹)	521.5	518	518.5	519.5	523.5	525	526
LMH du mode A ₁ (TO ₃) (cm ⁻¹)	48	48.1	56.3	62.69	70.84	63.99	72.46
mode B ₁ , E(LO) + (TO) (cm ⁻¹)	308.5	308.5	308	307	306	305.5	303
mode A ₁ (TO ₂) (cm ⁻¹)	268	261	261	266	265.5	267.5	284.5

On observe une diminution de la fréquence du mode A₁ (TO₃) de 521.5 cm⁻¹ pour BT non dopé (x = 0) à 518 cm⁻¹ pour le BCT1 (x = 1%) suivie d'une augmentation progressive. On note également que jusqu'à la concentration x = 10 %, la fréquence du mode A₁ (TO₃) est inférieure à celle du BT pur. Il est bien connu que les modes A₁ (TO₃) et A₁ (LO₃), E (LO) sont liés à la vibration des phonons des bandes Ba-O. En considérant les valeurs des rayons ioniques de Ba²⁺ (1.49Å), Ca²⁺ (1.14Å) et Ti⁴⁺ (0.745Å) [36,37], la substitution de Ba²⁺ par Ca²⁺ entraîne une diminution du volume cellulaire, et par conséquent une diminution de la longueur de la liaison Ba-O et donc une augmentation de la constante de force, tandis que la substitution aux sites Ti⁴⁺ donne lieu à l'effet opposé. Nous concluons alors que la substitution aux sites B par Ca se poursuit jusqu'à la concentration x = 10 %, conformément à l'analyse DRX. Pour x ≥ 10%, on note un décalage vers les fréquences plus élevées et un élargissement des modes A₁ (TO₃) et A₁ (LO₃), E (LO) (à l'exception de BCT20) ([Fig. IV. 7](#) et [Tab. IV. 5](#)) indiquant la prédominance de l'occupation des sites Ba. Le mode aigu observé à 187 cm⁻¹ pour BT pur (x = 0) devient intense et étroit pour BCT1 (non représenté sur [la figure. IV. 8](#)). On observe un

affaiblissement de ce mode avec un élargissement des modes B₁, E (LO) + (TO) et A₁ (TO₂) en augmentant la concentration de Ca²⁺, ce qui suggère une diminution de la tétragonalité [38,39]. Comme mentionné ci-dessus, le comportement de l'échantillon x = 20 % diffère des autres compositions : un décalage vers des fréquences plus basses et un resserrement des pics liés au caractère tétragonal, compatible avec les résultats de DRX.

2. 5. Etude diélectrique

La figure. IV. 8 montre l'effet de la température, à la fréquence 1 kHz, sur la constante diélectrique, ϵ_r' , et les pertes diélectriques, $\tan\delta$, pour toutes les compositions.

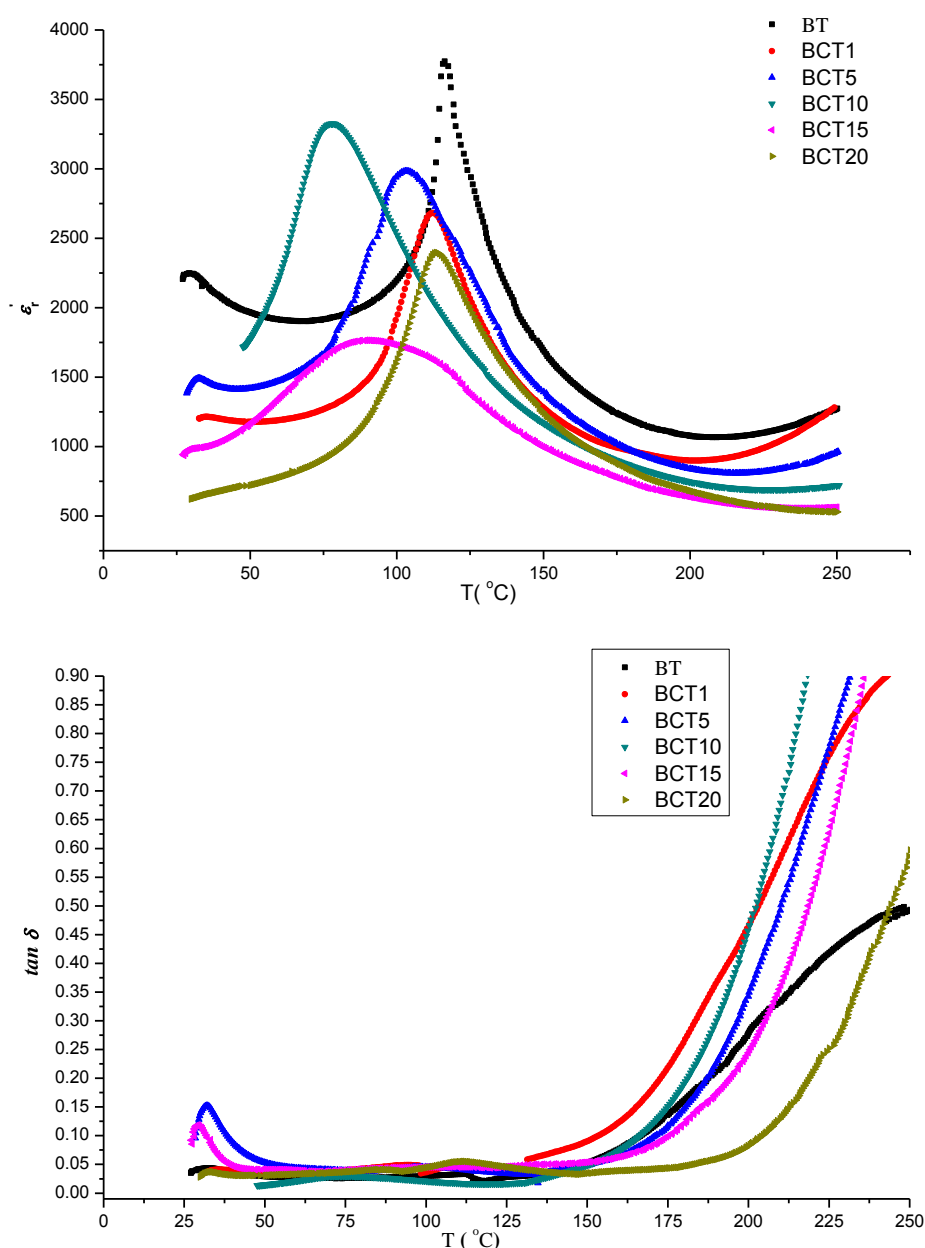
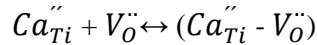


Figure. IV. 8 Constante diélectrique, ϵ_r' , et perte diélectrique, $\tan\delta$, en fonction de la température, pour toutes les compositions, à une fréquence de 1 KHz

On observe une diminution systématique de la température, T_m , du maximum de la permittivité à laquelle se produit la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique jusqu'à $x = 10\%$, accompagnée d'un élargissement des pics des courbes (caractère diffus de la transition) quand la concentration de Ca augmente. On sait que la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} entraîne la formation d'un défaut de charge négative (Ca''_{Ti}) avec un oxygène voisin vacant (V''_O) pour conserver l'électroneutralité. La formation de ces défauts complexes peut être écrite comme suit



On génère donc des dipôles électriques qui ont une forte influence sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques des échantillons. Dans cette optique, les lacunes d'oxygène réduisent localement la symétrie tétragonale (c/a) et l'état ferroélectrique, conduisant à une diminution de la température de Curie [40]. Plus la concentration des défauts de charge (Ca''_{Ti}) et les défauts complexes ($Ca''_{Ti} - V''_O$) augmentent, plus la température de Curie diminue [41]. Cela implique que dans les échantillons de BCT tels que préparés, la substitution, prédominante, de Ti^{4+} par Ca^{2+} se fait continuellement jusqu'à la composition $x = 10\%$; ce qui est cohérent avec les résultats des analyses aux RX et Raman.

Pour $x > 10\%$, la limite de substitution du site B est dépassée, de sorte que les ions Ca sont principalement incorporés dans les sites A, entraînant une augmentation de la température T_m . Comme mentionné ci-dessus, le comportement thermique de la permittivité montre un caractère diffus croissant de la transition ferro à paraélectrique sans effet de relaxation. Pour étudier le caractère diffus de la transition de phase ferro-paraélectrique avec la température, la loi de Curie-Weiss modifiée donnée comme suit [42]

$$\frac{1}{\epsilon'_r} - \frac{1}{\epsilon'_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2 \epsilon'_{rm} \delta^\gamma} \quad (IV. 1)$$

a été utilisée, où γ (exposant de la diffusivité) et δ (paramètre de diffusivité) sont des constantes avec $1 \leq \gamma \leq 2$. $\gamma = 1$ pour un ferroélectrique normal et $\gamma = 2$ pour un relaxeur ferroélectrique idéal. La variation de ϵ'_r en fonction de la température (pour $T > T_m$) a été approchée par l'équation (IV. 1), ce qui a permis la détermination des paramètres γ et δ dont les valeurs apparaissent dans le [tableau. IV. 6](#). Un comportement comparable a été détecté par *Yun et coll* [43] dans leur travail sur $B_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{1-x}Ca_xO_{3-x}$: une diminution de T_c avec augmentation du caractère diffus jusqu'à la composition $x = 3\%$ pour laquelle $T_c = 53.7^\circ C$, suivie d'une augmentation de T_c et du caractère diffus pour $x = 0,09$. En soutenant l'idée qui considère que l'occupation du site B par Ca provoque une distorsion de la maille qui agit comme une contrainte

de compression interne sur les mailles adjacentes, nous pouvons justifier la diminution de la température de transition T_m jusqu'à la concentration 10% en Ca^{2+} .

L'élargissement du pic est attribué à l'effet non uniforme de la distribution des contraintes sur les cellules unitaires adjacentes.

Tableau. IV. 6 Valeurs de T_m , γ et δ en fonction de la composition des céramiques BCTx frittées à 1200 °C - 6 h

x	0	1	5	10	15	20
T_m (°C)	116	112	103.5	78	90.3	106.6
γ	1.03	1.36	1.58	1.61	1.96	1.29
δ	2.67	3.03	3.35	3.44	3.91	3.15

Pour $x > 10$ % T_m augmente avec x . Ce comportement peut être expliqué comme une conséquence du rétrécissement du volume cellulaire unitaire (et donc d'une réduction de la contrainte de compression) due à l'incorporation de Ca dans le site A.

Pour la composition $x = 20$ %, on note un comportement différent : une diminution de la largeur du pic de la constante diélectrique ϵ'_r , ce qui est cohérent avec les résultats de DRX et de Raman. La constante diélectrique dépend entre autres du nombre de dipôles, de l'amplitude d'oscillation des dipôles et de la taille des grains. La chute de ϵ'_r pour $x = 1$ % peut être due à la diminution de la taille des grains, comme le montrent les micrographies MEB des échantillons (Fig. IV. 3). En effet, la réduction de la taille des grains augmente les contraintes internes ce qui entraîne une diminution de la constante diélectrique du matériau [44].

3. Conclusion

Une série d'échantillons de céramiques BaTiO₃ dopé au Ca a été préparée en utilisant le procédé sol-gel, et leurs propriétés structurales et diélectriques ont été examinées. L'étude développée ci-dessus montre que la méthode de préparation influence fortement les propriétés physico-chimiques des échantillons. En effet, la structure cristalline souhaitée (dans notre cas, la structure pérovskite) a été obtenue, pour tous les échantillons, à une température relativement basse (850 °C), qui consistaient en des cristallites nanométriques. De plus, les caractérisations DRX et Raman des échantillons BCTx ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 29$ et 30 %) ont révélé que l'ion Ca^{2+} pouvait occuper à la fois le site Baryum (site A de la structure pérovskite ABO₃) et le site titanium (site B) mais avec une prédominance d'occupation des sites B pour des concentrations

de Ca²⁺ $x < 10\%$ et une tendance préférentielle à occuper les sites A pour des concentrations $x \geq 10\%$. La réponse diélectrique s'est avérée suivre ces deux tendances : la température du maximum de la permittivité, correspondant à la transition de phase ferro-paraélectrique (FPP), diminue jusqu'à la concentration de 10 %, puis augmente avec un caractère diffus croissant du FPP.

Références

- [1] H. Veenhuis T. Börger, K. Peithmann, M. Flaspöhler, K. Buse, R. Pankrath, H. Hesse, E. Krätzig, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 70, 797-801 (2000).
- [2] R. C. Devries, R. Roy, *Phase equilibria in the system BaTiO₃- CaTiO₃*, *Journal of the American Ceramic Society.* 38, pp 142-146 (1955)
- [3] D. A. Berlincourt, F. Kulesar, *J. Am. Acoust. Soc.* 24 (1952) 709
- [4] M. C. Mc Quarrie, F.W. Behnke, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 539
- [5] T. Mitsui, W. B. Westpal, *Phys. Rev.*; 124 (1961) 1354
- [6] Z.Q. Zhuang, M. P. Harmer, D.M. Smyth and R.E. Newnham, *Mater. Res. Bull.* 22 (1981) 1329
- [7] B. Jaffe, J. Cook, W.R. and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, Acad. Press, London, 1971
- [8] J. S. Park, T. S. Oh and Y.H. Kim, *Effects of A-site Sr and B site Ca substitution on the dielectric properties of BaTiO₃ ceramics*, *J. Kor. Ceram. Soc.* 38 (1991) 689-695
- [9] S. Yun, X. Wang, *Dielectric properties of bismuth doped (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ ceramics*, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2211-213
- [10] L. Zhang, O. P. Thakur, A. Feteira, G. M. Keith, A. G. Mould, D. C. Sinclair and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* 90, 142914 (2007)
- [11] Y. H. Han, J. B. Appleby, and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 96 (1987)
- [12] X. W. Zhang, Y. H. Han, M. Lal, and D. M. Smyth, *J. Am Ceram. Soc.* 70, 100 (1987)
- [13] Y. Sakabe, N. Wada, T. Hiramatsu and T. Tonogaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 41(11B), 6922-6925 (2002)
- [14] A. Salhi, S. Sayouri, L. Hajji and T. Lamcharfi, *Journal of Ceramic Processing Research.* Vol. 17, No. 12, 12, pp. 1236-1242 (2016)
- [15] S. Kumar and GL. Messing, *J. Am. Ceram Soc* 1994, 77: 2940-2948
- [16] J. Xue, J. Wang and D. Wan, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 232-234
- [17] K. Niesz, T. Ould-Ely, H. Tsukamoto and D.E. Morse, *Ceramics International* 37 (2011) 303-311

- [18] A. Elbasset, T. Lamcharfi, F. Abdi, S. Sayouri, *Advances in Physics Theories and applications* Vol.30, (2014)
- [19] M. Bernadi, E. Antonelli, A. Lourenço, C. Feitosa, L. Maia and A. Hernandez, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87 (2007) 3, 725-730
- [20] C.Y. Fang, C. A. Randal, M.T. Lanagan and D.K. Agrawal, *J. Electroceram.* 22 (2009) 125-130
- [21] D. Fu, M. Itoh and S. Koshihara, *J. Phys.: Condens. Matter.* 22, 052204 (2010)
- [22] S. Lee and C. A. Randall, *Appl. Phys. Lett.* 92, 111904 (2008)
- [23] V.S. Puli, D.K. Pradhan, B.C. Riggs, D.B. Chrisey and R.S. Katiyar, *Journal of Alloys and compounds* 584 (2014) 369-373
- [24] A. M. Quitter and M. Lambert, *ibid.* 12 (1973) 1053
- [25] G. Burns, *Phy. Rev. B.* 10 (1974) 1951
- [26] M. C. Chang and S. C. Yu, *Journal of Materials Science Letters* 19. 2000, 1323-1325
- [27] U. D. Venkateswaran, V. M., Naik and R. Naik, *Phys. Rev. B* 1998; 58: 14256
- [28] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser, *J. Raman Spectrosc.* 2007; 38: 1288-1299
- [29] T. Noma, S. Wada, M. Yano and T. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 80 (9), 1 November 1996
- [30] R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon and J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* 18 (2000) 605-610
- [31] D.Y. Lu, X.Y. Sun and M. Toda, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 650-664
- [32] S. Yuna, X. Wang, J. Li, J. Shi and D. Xu, *Mater. Chem. Phys* 116 (2009) 339-343
- [33] P.S.R. Krishna, D. Pandey, V.S. Tiwari, R. Chakravarthy and B.A. Dasannacharya, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 231-233
- [34] V. Krayzman, I. Levin, J.C Woicik, F. Bridges, E.J. Nelson and D.C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 0044106
- [35] Z.Q. Zhuang, M.P. Hamer, D.M. Smyth and R.E. Newnham, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1329
- [36] R.D. Shannon, *Acta Cryst A* 32 (1976) 751

-
- [37] J.S. Park, Y-H. Lee, K.B. Kim and Y. Kim, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 284 (2012) 44-48
- [38] M. Ganguly, S.K. Rout, C.W. Ahn and I.W. Kim, Ceram. Int. (2013)
- [39] M. Ganguly, S.K. Rout, T.P. Sinha, S.K. Sharma, H.Y. Park, C.W. Ahn and I.W. Kim, Journal of Alloys and compounds 579 (2013) 473-484
- [40] P. Hansen, D. Hennings and H. Schreinemacher, J. Electroceram. 2 (1998) 85
- [41] S.J. Lee, I.J. Park and Y.H. Han, Materials Chemistry and Physics 121 (2010) 161-164
- [42] N. C. Echatoui, T. Lamcharfi, Sayouri, L. Hajji and Ali Moussa, Phys. Chim. News 26 (2005) 40-46
- [43] S. Yun, J. Shi and X. Qian, Materials Chemistry and Physics 133(2012) 487- 494
- [44] S. Lin, T. Lü, C. Jin, X. Wang, Phys. Rev. B 74, 134115 (2006)

Chapitre V

Analyse par Spectroscopie d'Impédance du Titanate de Baryum et du Titanate de Baryum Dopé au Calcium Elaborés par sol-gel et la Technique du Préchauffage aux Micro-Ondes

Introduction

L'étude de la conductivité électrique est très importante pour comprendre les propriétés physiques et la nature de la conductivité dans les matériaux ferroélectriques. Il est bien connu que les défauts internes tels que les sites A vacants, les électrons issus des charges d'espace ou les lacunes d'oxygène ont une grande influence sur la fatigue ferroélectrique ou la conductivité ionique du matériau [1-3]. En considérant que les défauts solides jouent un rôle décisif dans toutes les applications des matériaux ferroélectriques, il est très important d'avoir une idée assez précise de leur mécanisme de conduction. Divers types de défauts sont toujours suggérés comme responsables des relaxations diélectriques à haute température.

L'analyse par spectroscopie d'impédance est un moyen puissant pour séparer les effets des grains et des joints de grains, qui sont généralement les sites de piégeage des défauts. Il est également possible d'expliquer le mécanisme de relaxation en attribuant de manière appropriée des valeurs de résistance et de capacité aux effets des grains et des joints de grains.

Dans ce chapitre, une analyse détaillée par spectroscopie d'impédance en courant alternatif a été effectuée pour caractériser les propriétés diélectriques et électriques des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0-20\%$) élaborées par la méthode présentée dans le **chapitre. 4**, afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction et de relaxation et leurs relations avec les défauts internes.

1. Procédure expérimentale

Des échantillons de céramique polycristallins $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0-20\%$) et codés BT et BCT20 ont été synthétisés par le procédé sol-gel. Les détails de la méthode de synthèse sont présentés dans l'article [4]. Les propriétés structurales des poudres des échantillons, calcinés à 850 °C, ont été examinées par diffraction des rayons X (diffractomètre PANalytical X-PERT PRO) et par spectroscopie Raman (microscope Senterradispersiceraman). Les mesures de la constante diélectrique, des pertes et de l'impédance, en fonction de la température et de la fréquence, ont été réalisées avec le LCR-mètre HP 4284A sur des pastilles cylindriques sur lesquelles des électrodes d'argent ont été déposées.

2. Résultats et discussion

2. 1. Analyses structurales

Les propriétés structurales ont été étudiées en détail dans le **chapitre. VI**. Nous rappelons, ici, les principaux résultats. Les diffractogrammes de la [figure. V. 1](#), enregistrés à

température ambiante, montrent que les deux échantillons présentent une structure pérovskite polycristalline pseudocubique sans phase secondaire. Ces résultats suggèrent que le cation Ca^{2+} a été incorporé avec succès dans le réseau BaTiO_3 pour former une solution solide homogène.

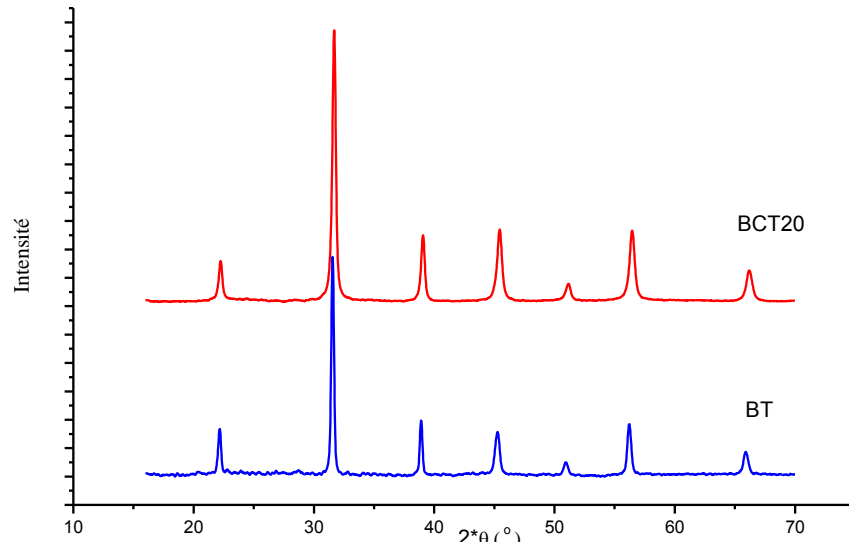


Figure. V. 1 Spectres DRX, à température ambiante, des poudres des échantillons BT et BCT20 calcinés à 850°C -2h

La figure. V. 2 montre les spectres Raman, à température ambiante, des poudres des échantillons BCT_x ($x = 0, 20\%$). La plupart des pics peuvent être attribués aux pics de la phase tétragonale de BT.

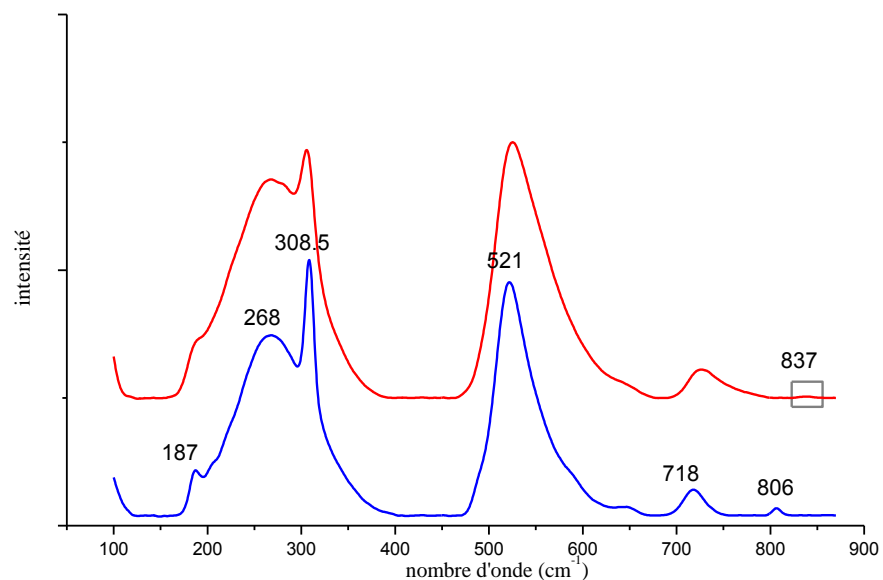


Figure. V. 2 Spectres Raman, à température ambiante, des poudres des échantillons BCT_x ($x = 0, 20\%$)

La présence de la petite bande autour de 837 cm^{-1} , nommée mode A_{1g} , montre une occupation par l'ion Ca^{2+} du site B, comme il a été rapporté par MC. Change et coll [5] dans leur travail sur $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{O}_3$.

2. 2. Analyse diélectrique

La dépendance en température de la constante diélectrique, ϵ_r' , et des pertes diélectriques, $\tan \delta$, à diverses fréquences, pour les échantillons BCTx (x = 0 - 20%) frittés à 1200 °C-6h est illustrée sur la figure. V. 3

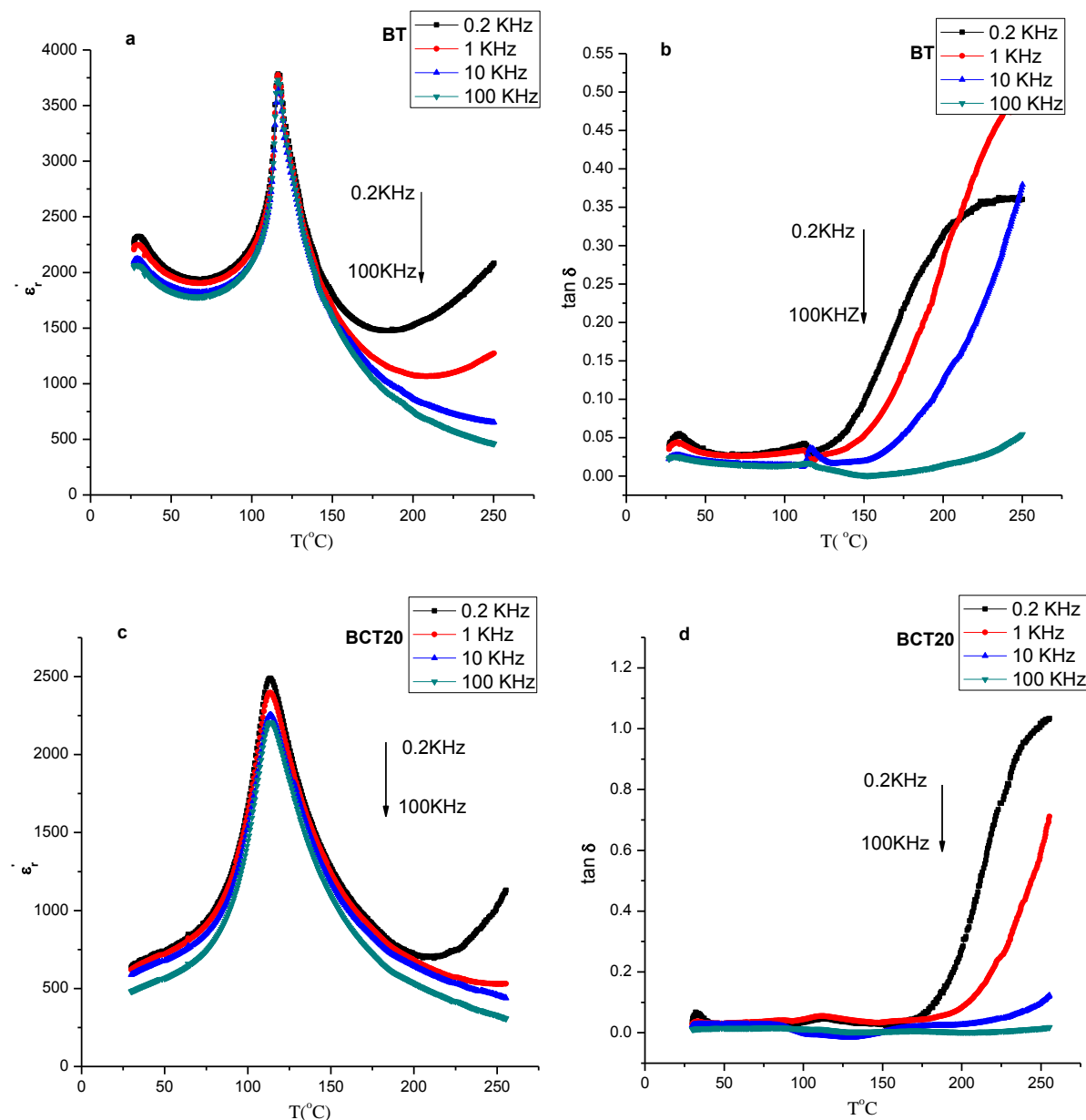


Figure. V. 3 Evolution en fonction de la température de la constante diélectrique ϵ_r' et des pertes diélectriques $\tan \delta$ des céramiques (a-b) BT et (c-d) BCT20 à différentes fréquences

Pour les deux échantillons, le maximum de la constante diélectrique, ϵ_{rm}' , est à une température particulière indépendamment de la fréquence, ce qui indique un comportement non relaxeur, mais un élargissement du pic est observé pour BCT20, montrant un caractère de type diffus avec une diminution de la température correspondante T_m ($T_m(\text{BT}) = 116$ °C et

$T_m(\text{BCT20}) = 106 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce comportement peut s'expliquer par une substitution simultanée des ions Ba^{2+} et Ti^{4+} par l'ion Ca^{2+} dont les rayons ioniques valent respectivement $R(\text{Ba}^{2+}) = 1,49 \text{ \AA}$, $R(\text{Ti}^{4+}) = 0,74 \text{ \AA}$ et $R(\text{Ca}^{2+}) = 1,14 \text{ \AA}$, avec la création de lacunes d'oxygène, V_o'' , pour compenser le déficit de charge. Il s'ensuit une réduction de la symétrie tétragonale localement, entraînant une diminution de la température de Curie [6].

2. 3. Analyse par impédance complexe

L'analyse par impédance complexe [7] est une méthode déterminante pour connaître les propriétés électriques des matériaux diélectriques et ioniques en fonction de la fréquence et de la température. Les contributions de divers constituants, tels que les grains, les joints de grains et les effets d'interface d'électrodes peuvent être estimées à partir de cette analyse en utilisant les quatre formalismes de base :

$$\begin{aligned} \text{Impédance complexe} \quad Z^* &= Z' + jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*}, \quad \varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \\ \text{Module électrique ou Modulus} \quad M^* &= M' + jM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} = j\omega C_0 Z^* \\ \text{Admittance complexe} \quad Y^* &= Y' + jY'' = \frac{1}{Z^*} = j\omega C_0 \varepsilon^* \\ \text{Pertes} \quad \text{tg}\delta &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} \end{aligned} \quad (\text{V. 1})$$

Où $C_0 = \varepsilon_0 A / e$ est la capacité de vide (A surface des électrodes, e épaisseur de la pastille).

La figure. V. 4 montre la dépendance en fréquence, sur une large plage (25 Hz à 1 MHz), de la partie imaginaire, Z'' , de l'impédance complexe (Z^*) à diverses températures pour les échantillons BCT_x ($x = 0-20\%$). Deux pics distincts dépendant de la température à des fréquences caractéristiques sont clairement observés pour toutes les températures testées. Ce comportement montre la présence d'une polarisation de charges d'espace dans les échantillons. Au fur et à mesure que la température augmente, les pics se déplacent vers les hautes fréquences et leur hauteur diminue. Cela montre l'occurrence d'une relaxation dépendante de la température dans les deux échantillons. Le pic de fréquence plus basse est dû à la relaxation des joints de grains, et celui de fréquence plus élevée est dû à la relaxation des grains. Ces processus de relaxation peuvent être dus à la présence d'espèces chargées immobiles à basse température et de défauts, comme des lacunes d'oxygène, à des températures élevées [8,9]. Dans le système pérovskite, le principal mode de transport de charges est de type par sauts [10]. Ce processus de saut s'effectue normalement à travers les barrières de potentiel inhérentes à la structure du réseau et l'environnement local des autres ions ou atomes. Le maximum de basse fréquence suggère que les porteurs de charges peuvent

se déplacer par sauts sur une longue distance, alors que le maximum de haute fréquence indique leurs confinements dans des puits de potentiel.

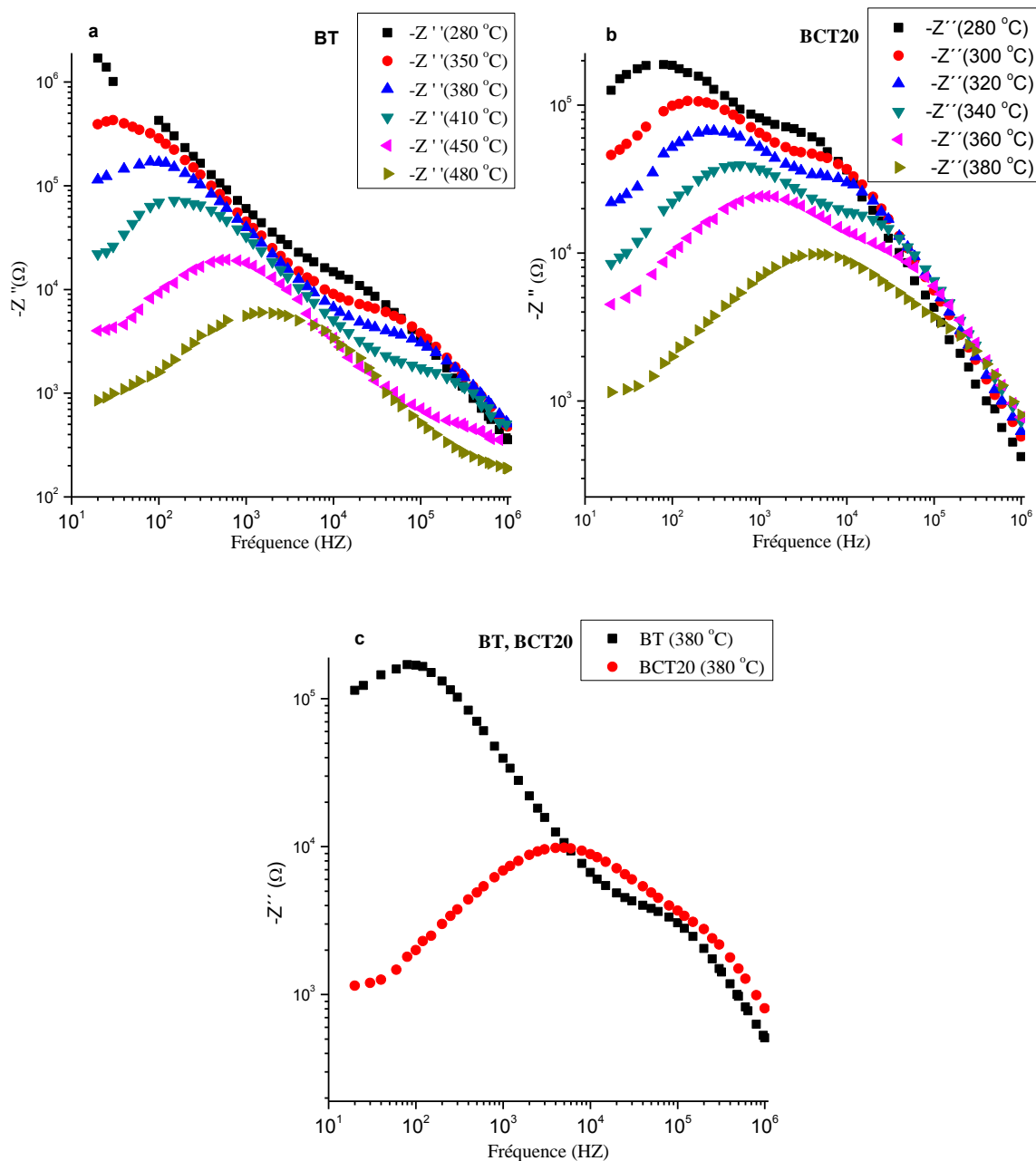


Figure. V. 4 Impédance imaginaire ($-Z''$) en fonction de la fréquence à différentes températures pour (a) BT, (b) BCT20 et (c) BT et BCT20 à 380 °C

La légère asymétrie observée des maximums, suggère différents temps de relaxation des processus électriques dans les échantillons. Une dispersion claire des courbes est observée à basse fréquence pour les températures considérées, alors qu'elles fusionnent à haute fréquence. Ce phénomène peut s'expliquer par une réduction dans la polarisation de charge d'espace

[11,12]. La diminution de la hauteur des pics avec l'augmentation de la température s'interprète par une augmentation de la conductivité des échantillons. Ce caractère semi-conducteur, connu sous le nom de résistance à coefficient de température négative (NTCR), pourrait être attribué aux lacunes d'oxygène qui augmentent avec la température [13].

Notons encore que le dopage avec les ions calcium engendre un décalage des pics vers les fréquences plus élevées et une augmentation de la conductivité du cristal BT (Figure. V. 4. c). La figure. V. 5 montre le diagramme de Nyquist de BT et BCT20 à différentes températures.

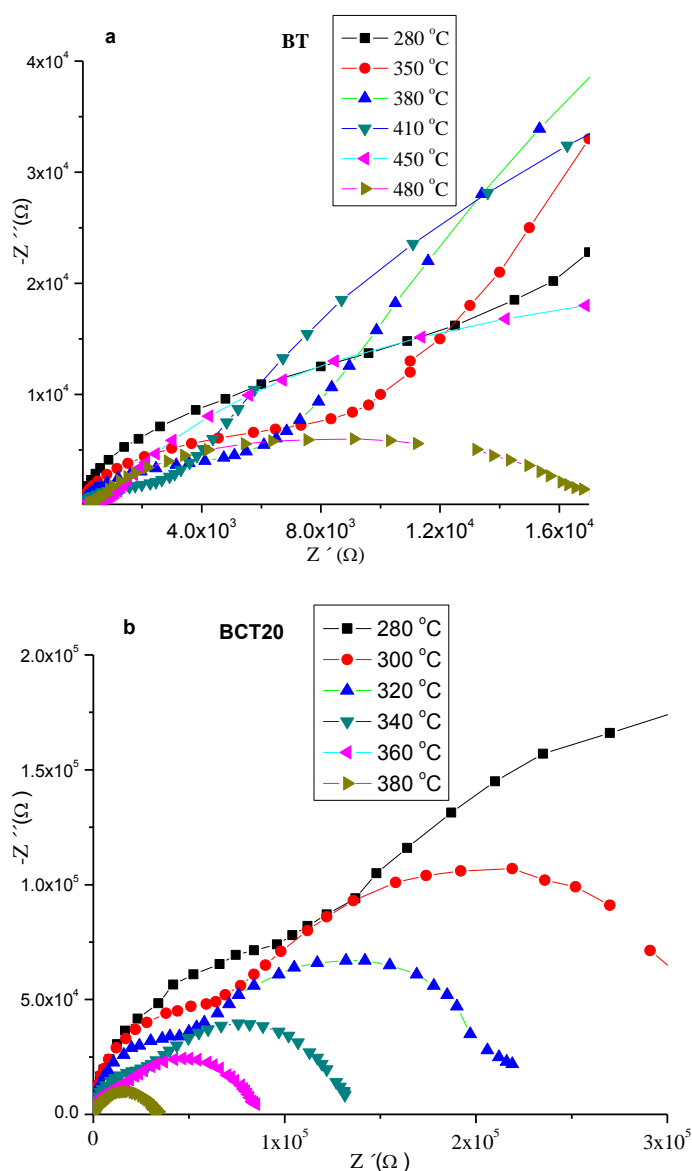


Figure. V. 5 Diagramme de Nyquist de (a) BT et (b) BCT20 à différentes températures

L'évolution de l'impédance complexe en fonction de la fréquence des deux échantillons est caractérisée par des arcs semi-circulaires successifs relativement aplatis soulignant l'effet des

contributions des grains et des joints de grains [7]. Ces arcs semi-circulaires apparaissent avec leurs centres situés en dessous de l'axe de la partie réelle, et par conséquent la présence d'une relaxation diélectrique de type non Debye. Cela suggère que les effets des grains et des joints de grains peuvent être modélisés chacun par une résistance en parallèle avec un élément de phase constante (R // CPE). On rappelle que l'impédance du CPE peut être décrite par

$$Z(CPE) = \frac{1}{Q(j\omega)^p} \quad (V. 2)$$

Où ω est la fréquence angulaire et où Q et p sont des constantes positives, avec $0 \leq p \leq 1$.

Pour $p = 1$, le CPE représente un condensateur idéal avec $C = Q$ et une résistance idéale pour $p = 0$ avec $R = 1 / Q$. L'impédance complexe (Z^*) de chaque élément (CPE // R) est donnée par

$$Z(CPE) = \frac{R}{1+RQ(j\omega)^p} = \frac{R}{1+(j\omega\tau)^p} \quad (V. 3)$$

Avec $\tau^p = RQ$, et par conséquent

$$\omega_{max} = \tau^{-1} = (RQ)^{-1/p} \quad (V. 4)$$

La valeur de la capacité est calculée en utilisant la relation

$$C = (R^{1-p} Q)^{1/p} \quad (V. 5)$$

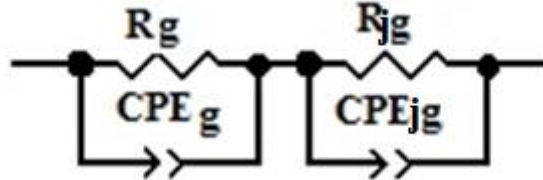


Figure. V. 6 Circuit équivalent utilisé pour ajuster les données expérimentales

En ajustant les données expérimentales avec le circuit équivalent montré dans la [figure. V. 6](#), les valeurs de la résistance et de la capacité des grains (R_g, C_g) et des joints de grains (R_{jg}, C_{jg}) pour les deux échantillons, BT et BCT20, ont été déterminées à l'aide du logiciel *Z View* et répertoriées dans le [tableau. V. 1](#)

En utilisant les valeurs ajustées, la conductivité électrique du régime continu (σ_{dc}) due aux grains et aux joints de grains des deux échantillons a été calculée, à différentes températures, en utilisant la relation

$$\sigma_{dc} = \frac{e}{R A} \quad (V. 6)$$

Où e et A sont l'épaisseur et la surface de l'électrode et R la résistance.

Tableau. V. 1 Valeurs des éléments du circuit électrique équivalent des céramiques BT et BCT20 à différentes températures

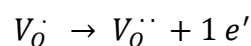
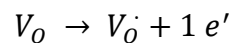
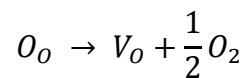
BT					BCT20				
T(°C)	C _g (F)	R _g (Ω)	C _{ig} (F)	R _{ig} (Ω)	T(°C)	R _g (Ω)	C _g (F)	R _{ig} (Ω)	C _{ig} (F)
350	4.93E-10	9000	5.37E-9	1.07E6	280	98376	4,60E-10	369820	4,99E-10
380	5.44E-10	5870	5.17E-9	395320	300	64297	3,40E-10	255750	4,20E-10
410	4.73E-10	3133	4.88E-9	165800	320	45123	3,50E-10	167560	3,80E-10
450	4.08E-10	942	5.58E-9	50706	340	24390	3,02E-10	103520	2,42E-09
480	2.64E-10	319	5.50E-9	16749	360	12353	2,98E-10	68764	1,76E-09
					380	3168	3,88E-10	29219	1,19E-09
					400	1709	4,20E-10	16526	9,95E-10

La figure. V. 7 montre la variation, en fonction de la température, de la conductivité électrique en régime continu, σ_{dc} , des grains et des joints de grains des deux échantillons. Le comportement de la conductivité s'avère un peu différent dans les deux céramiques. Pour le BCT20, la conductivité présente deux régions différentes, comme indiqué. La première région est à basse température ($T < 340^\circ\text{C}$) et la seconde à haute température ($T > 340^\circ\text{C}$). Pour se faire une idée claire du processus de conduction, les courbes ont été ajustées en utilisant l'équation d'Arrhénius donnée par

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{V. 7})$$

Où, E est l'énergie d'activation de conduction, k est la constante de Boltzmann et σ_0 est le facteur pré-exponentiel.

Dans les matériaux de type oxydes ferroélectriques à structure pérovskite, les lacunes en oxygène (V_O), qui peuvent être formées par la perte de ces derniers du réseau cristallin, conduisent à l'apparition d'oxygène vacant simple ou doublement ionisés ($V_O^\cdot, V_O^{\cdot\cdot}$); ionisation qui est responsable à la création des électrons de conduction selon les équations chimiques :



Ces électrons peuvent facilement s'activer thermiquement.

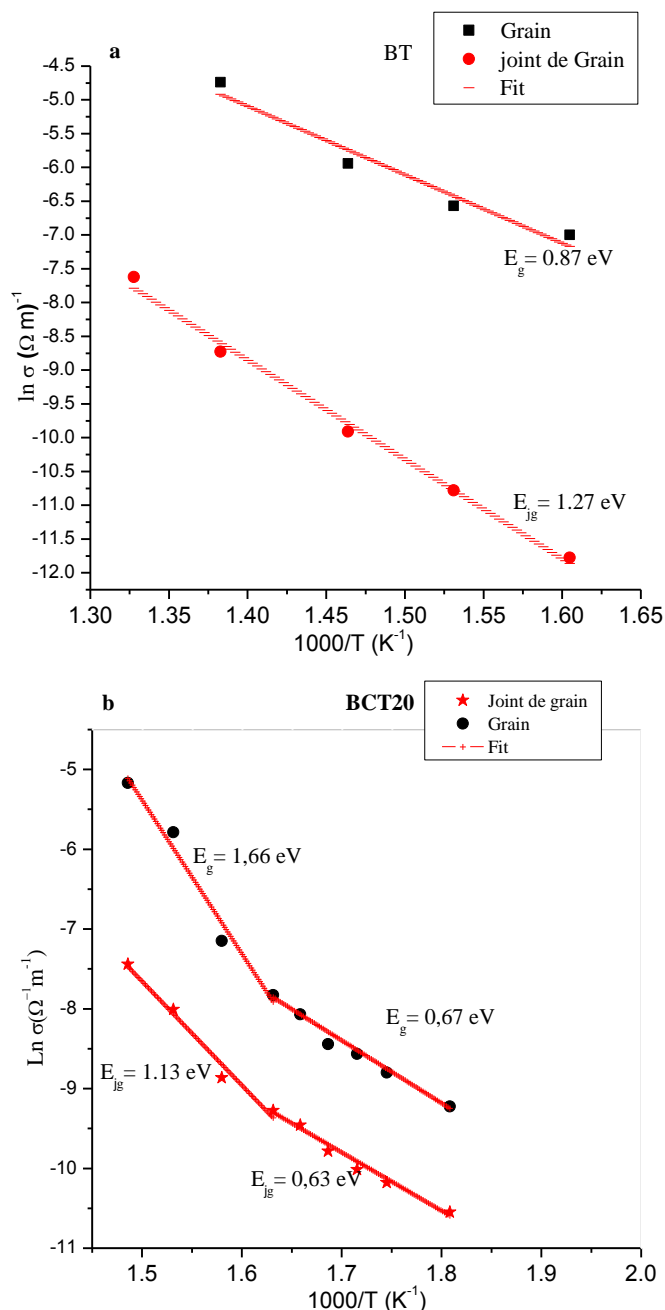


Figure. V. 7 Variation de la conductivité en courant continu avec l'inverse de la température pour les grains et les joints de grains des échantillons de céramique, (a) BT et (b) BCT20.

Des valeurs de l'énergie d'activation dans les intervalles 0.3-0.5 eV et 0.6-1.2 eV ont été respectivement associées aux V_O^\bullet et $V_O^{\bullet\bullet}$ [14], pour différents oxydes pérovskites. La valeur de l'énergie d'activation de conduction ($\sim 0,6$ eV) suggère clairement que la conduction à hautes températures est gouvernée par les électrons de la seconde ionisation des oxygènes vacants ($V_O^{\bullet\bullet}$). Il est donc raisonnable de supposer que le saut des électrons contribue à la relaxation

diélectrique dans les échantillons, et que le mouvement à longue distance des électrons contribue à la conduction.

La valeur, un peu plus élevée, de l'énergie d'activation ($\sim 1,6$ eV) obtenue à haute température pour les grains de l'échantillon BCT20 peut être expliquée en considérant un mécanisme d'association de défauts, qui réduit la mobilité des lacunes en oxygène [15]. D'autre part, la conductivité électrique élevée et le changement de pente de la courbe observés dans la céramique BCT20 peuvent s'expliquer par l'effet cumulatif des oxygènes vacants résultant de la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} comme déjà mentionné par l'analyse Raman et ceux produits à haute température.

Sur la [figure.V. 8](#), nous avons présenté l'évolution du temps de relaxation ($\tau = R C$), déterminé à partir du [tableau. V. 1](#), en fonction de l'inverse de la température pour les grains et les joints de grains. Pour BT pur les valeurs des temps de relaxation pour les températures inférieures à 350 °C n'ont pas été obtenues car les maximums des courbes de $-Z''$ en fonction de la fréquence ([fig. V. 4](#)) se situent en dehors de l'intervalle de fréquences considérées.

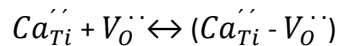
Le temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la température en suivant la loi d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_{rel}}{k T} \quad (V. 8)$$

Où τ_0 est le facteur pré-exponentiel et E_{rel} l'énergie d'activation de relaxation.

Avec un ajustement linéaire les valeurs des énergies d'activation de relaxation des grains et des joints de grains ont été trouvées et apparaissent sur la [figure. V. 8](#)

Les valeurs un peu plus petites de l'énergie d'activation de conduction que celle de la relaxation dans les grains et les joints de grains suggèrent que la conduction en courant continu peut être attribuée aux électrons de conduction des oxygènes vacants $V_{O^{\cdot\cdot}}$, alors que la relaxation est de nature dipolaire ; dipôle résultant de la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} et l'oxygène vacant $V_{O^{\cdot\cdot}}$ [16-18] et qui peut être écrit comme suit



Les ruptures de pentes observées avec l'échantillon BCT20 pourraient être due à une augmentation de la concentration de défauts par suite d'une cumulation du défaut résultant de l'occupation par l'ion Ca^{2+} du site B et celui des oxygènes vacants ($V_{O^{\cdot\cdot}}$) générés aux hautes températures comme il a été mentionné auparavant.

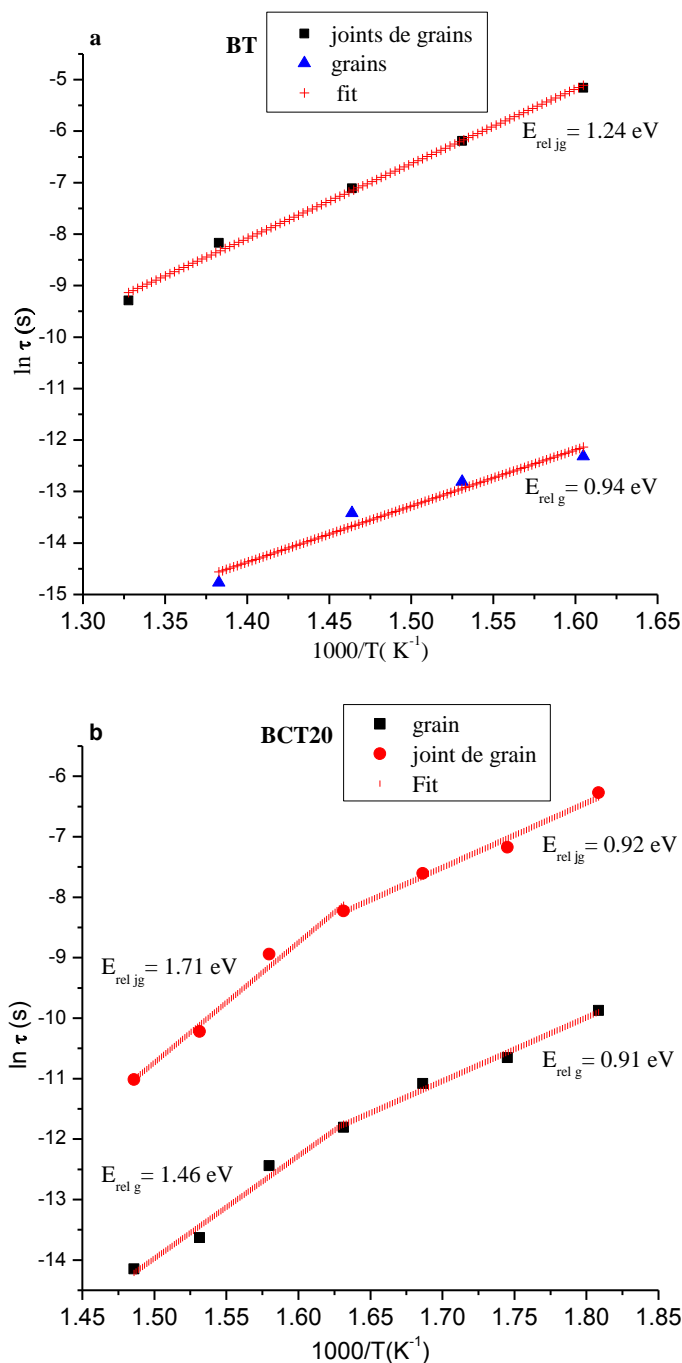


Figure. V. 8 Dépendance de la température du temps de relaxation pour les grains et les joints de grains des échantillons de (a) BT et (b) BCT20

2. 4. Réponse du module électrique "Modulus"

Les spectres d'impédance et du "modulus" donnent des informations complémentaires [19]. Par conséquent, la réponse électrique du matériau peut également être analysée par le formalisme du module électrique, qui fournit une approche alternative basée sur une analyse de polarisation. L'utilisation de l'impédance complexe (Z^*) est particulièrement appropriée pour

l'analyse de la conduction, alors que le formalisme du module électrique complexe *modulus* (M^*) convient lorsque la relaxation localisée domine [20,21]. Le module électrique complexe, *modulus*, (M^*) est défini par des équations :

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\epsilon^*} = j\omega C_0 Z^*, \quad M' = \omega C_0 Z'' \quad \text{et} \quad M'' = \omega C_0 Z' \quad (\text{V. 9})$$

La dépendance en fréquence de M' , des deux échantillons, est illustrée dans la [figure. V. 9](#) à différentes températures.

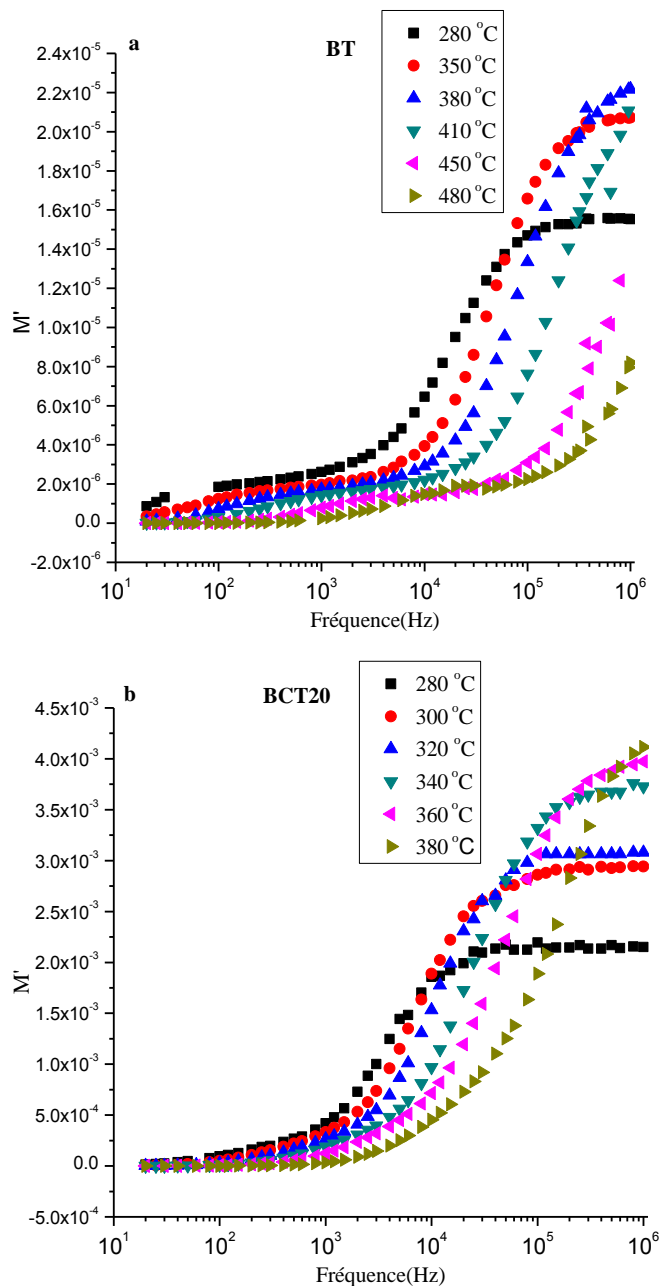


Figure. V.9 Variation de M' en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour BT et BCT20

La partie réelle, M' , du Modulus est caractérisée par une valeur avoisinant zéro en basse fréquence suivie par une dispersion quand cette dernière augmente pour tendre vers une limite finie, M'_{lim} , qui croit avec la température. Cette tendance à des valeurs limites vers les hautes

fréquences peut être due à la mobilité à courte distance des porteurs de charges [11]. Il convient également de noter que le dopage au Ca entraîne une réduction significative de la fréquence de saturation de M' et une augmentation de la valeur limite, M'_{lim} , expliquant une réduction du mouvement à courte distance. Ce comportement peut s'expliquer par le rétrécissement du volume de la maille lors de la substitution de Ba^{2+} (rayon ionique $1,49 \text{ \AA}$) par Ca^{2+} (rayon ionique $1,14 \text{ \AA}$) [22].

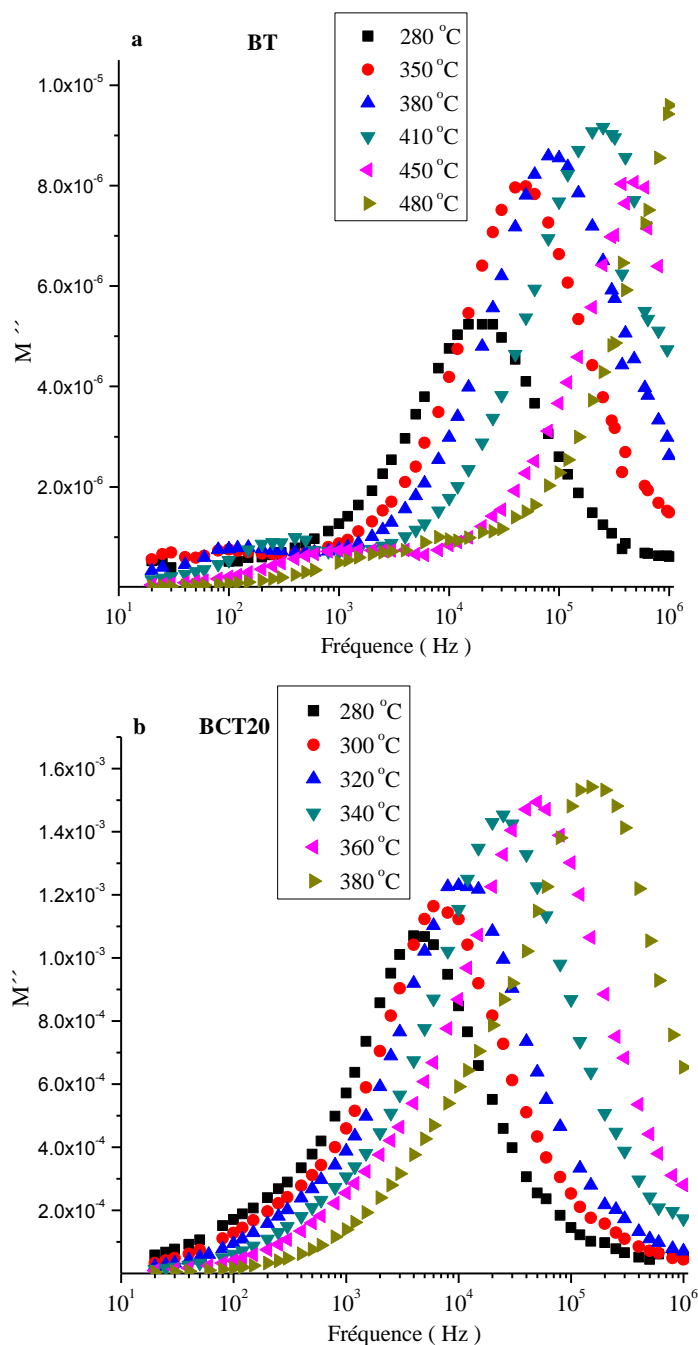


Figure. V. 10 Variation de M'' en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour : (a) BT et (b) BCT20

Dans la [figure. V. 10](#) est représentée l'évolution de la partie imaginaire, M'' , du module électrique en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour les deux échantillons BT et BCT20. Un tel tracé est le moyen le plus approprié pour détecter les effets dus aux grains dans un échantillon [\[19, 23\]](#). La figure montre deux pics pour BT indiquant deux processus de relaxation, un de faible intensité en basse fréquence attribué à la contribution de joints de grains, l'autre plus intense en haute fréquence en relation avec l'effet des grains. En augmentant la température, les pics se déplacent vers les hautes fréquences et leur hauteur croît. Cela suggère un processus de relaxation activé avec la température et une conduction à courte portée de porteurs de charges multiples confirmant la présence de relaxations multiples [\[11\]](#). Avec un dopage en ions Ca^{2+} le même comportement est observé mais avec une augmentation de la hauteur du maximum M''_{max} et un décalage vers les basses fréquences.

4. Conclusion

Les analyses par spectroscopie d'impédance du titanate de baryum pur et dopé au calcium à 20 %, élaborés par la méthode sol-gel et la technique du préchauffage aux micro-ondes, indiquent la présence des effets des grains et des joints de grains dans les céramiques. Les graphes Cole-Cole (Nyquist) suggèrent que les joints de grains et les grains influencent sur le mécanisme de conduction des matériaux à haute température. Ces graphes indiquent aussi la présence d'une relaxation diélectrique de type non Debye. Les temps de relaxation pour les joints de grains et les grains estimés à partir des diagrammes de Cole – Cole varient avec la température selon la relation d'Arrhenius, et suggèrent que la conduction en courant continu peut être attribuée aux électrons de conduction provenant des oxygènes vacants alors que la relaxation est d'origine dipolaire, dipôle résultant de la substitution de l'ion Ti^{4+} par Ca^{2+} et l'oxygène vacant. L'énergie d'activation pour les grains et les joints de grains suggère que la conduction peut être le résultat de défauts et de porteurs de charge présents dans les matériaux.

Références

- [1] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi and M. Maglione, *Space-charge relaxation in perovskites*, Phys. Rev. B. 49 (1994) 7868–7873
- [2] W. Li, A. Chen, X. Lu and J. Zhu, *Collective domain-wall pinning of oxygen vacancies in bismuth titanate ceramics*, J. Appl. Phys., 98(2) (2005) 024109 - 024109-5
- [3] C. Ang, Z. Yu and L.E. Cross, *Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO₃*, Phys. Rev. B. 62 (2000) 228–236
- [4] A. Salhi, S. Sayouri, B. Jaber, L-H. Omari, *Effect of microwaves on the synthesis, structural and dielectric properties of Ca-modified BaTiO₃ ceramics*, Applied Physics A (2018) 124:389
- [5] MC. Chang and SC. Yu, *Raman study for (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ and Ba(Ti_{1-y}Ca_y)O₃ crystalline ceramics*, Materials Science Letters 19. 2000, 1323- 1325
- [6] P. Hansen, D. Hennings and H. Schreinemacher, *High-K Dielectric Ceramics from Donor/Acceptor-Codoped (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O₃(BCTZ)*, Electroceram. 2 (1998) 85
- [7] J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes*, Wiley, New York 1987
- [8] D. C. Sinclair and A. R. West, *Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance*, J. Appl. Phys. 66, 3850 (1989)
- [9] A. K. Jonscher, *The 'universal' dielectric response*, Nature, 267 (1977) 673-679
- [10] V. Gupta and A. Mansingh, *Hopping conduction in insulating rf-sputtered zinc oxide films*, Phys. Rev. B 49, 1989 (1994)
- [11] B. K. Singh, B. Kumar, *Impedance analysis and high temperature conduction mechanism of flux grown Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}O₃ single crystal*, Crystal . Recherche Technology. 45, No. 10 (2010) 1003-1011
- [12] D. C. Sinclair and A. R. West, *Effect of atmosphere on the PTCR properties of BaTiO₃ ceramics*. Mat. Sci. 29, 6061 (1994)
- [13] B. Behera, P. Nayak and R.N.P. Choudhary, *Structural and impedance properties of KBa₂V₅O₁₅ ceramics*, Materials Research Bulletin. 43(2) (2008) 401-410
- [14] C. Verdier, F. D. Morrison, D. C. Lupascu and J. F. Scott, *Fatigue studies in compensated bulk lead zirconate titanate*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 024-107

- [15] H. Mestric, R.A. Eichel, K.P. Dinse, A. Ozarowski, J. van Tol, L.C. Brunel, H. Kungl, M.J. Hoffmann, K.A. Schonau, M. Knapp and H. Fuess, *Iron-oxygen vacancy defect association in polycrystalline iron-modified PbZrO₃ antiferroelectrics: Multifrequency electron paramagnetic resonance and Newman superposition model analysis*, Phys. Rev B 73 (2006) 184105
- [16] M. Sindhu, N. Ahlawat, S. Sanghi, R. Kumari and Ashish Agarwal, *Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO₃ ceramics*, Journal of Applied Physics 114, 164106 (2013)
- [17] M.A.L.Nobre, S.Lanfredi. *Dielectric properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramics at high temperature*, Mater. Letter. 47 (2001) 362–366
- [18] M.A.L. Nobre and S. Lanfredi, *Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on Zn₇Sb₂O₁₂*, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 451–453
- [19] I.M. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West, *Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes*, J. Electroanal. Chem., 74 (1976) 125-142
- [20] D. P. Almond and A. R. West, *Impedance And Modulus Spectroscopy Of “Real” Dispersive Conductors*, Solid State Ionics 11, 57 (1983)
- [21] J. M. Réaux, X. Senegas, C. L. Deit, and M. Poulain, *Influence of network modifiers on conductivity and relaxation parameters in some series of fluoride glasses containing LiF*, Solid State Ionics 95, 191 (1997)
- [22] J-S. Park, Y-H. Lee, K-B. Kim and Y. Kim, *Structural study of Ca doped barium titanate*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 284 (2012) 44-48
- [23] D. C. Sinclair and A. R. West, J. Appl. Phys. 87, 30 (2000)

Conclusion générale

Conclusion générale

Il ressort de l'ensemble des travaux exposés dans ce mémoire de thèse que la méthode d'élaboration des matériaux joue un rôle crucial quant à leurs propriétés de structure, et par conséquent de leurs propriétés électriques. Ce rôle est par ailleurs largement évoqué dans la littérature scientifique en rapport avec l'étude plus générale des propriétés physiques des matériaux (optiques, magnétiques, etc.).

A cet égard, la méthode que nous avons adoptée, outre le rôle mentionné ci-dessus, a aussi permis une économie en énergie et en temps lors de la synthèse de matériaux diélectriques de structure pérovskite. Celle-ci est basée sur un prétraitement thermique du mélange des réactifs dans un four à micro-ondes.

Des échantillons de titanate de baryum dopés à différentes teneurs en calcium, de formule chimique $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30\%$), ont été élaborés par voie sol-gel. Avant leur calcination dans un four conventionnel, un préchauffage d'une durée de 14 mn dans un four à micro-ondes domestique, d'une puissance de 500 W, leur a été effectué. Ce prétraitement a permis une réduction considérable du temps et de la température de calcination, pour l'obtention de la structure pérovskite.

Les analyses des poudres des échantillons calcinées, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, ont montré une structure quadratique pour tous les échantillons qui constituaient en des cristallites de taille nanométriques. Cette tetragonalité décroît avec la concentration du substituant Ca^{2+} . Un phénomène intéressant a été détecté :

L'ion Ca^{2+} peut occuper à la fois les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 , avec une prédominance d'occupation du site B (site Ti^{4+}) pour des concentrations $x < 10\%$ et une tendance préférentielle d'occuper le site A (site Ba^{2+}) pour des concentrations $x \geq 10\%$. A notre connaissance un tel résultat n'a pas été publié au paravent.

L'étude diélectrique a montré une valeur relativement élevée de la permittivité diélectrique pour le titanate de baryum pur aux températures ambiante et de Curie, comparées à d'autres techniques nécessitant plus de temps et d'énergie, et a révélé la présence, juste au-dessus du point de Curie, d'un faible coefficient de température positif de la résistivité (abréviation anglaise : PTCR), dans la gamme de température 423 K- 453 K, pour des fréquences supérieures à 200 kHz. L'étude diélectrique a aussi confirmée la prédominance de la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} jusqu'à la concentration 10 %.

L'analyse par spectroscopie d'impédance des échantillons $BaTiO_3$ et $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$, a révélé que les grains et les joints de grains sont responsables du phénomène de la conduction

électrique observée à haute températures, et que la relaxation est de type non-Debye. La valeur élevée de la conductivité électrique détectée dans l'échantillon $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ est en faveur de la substitution de Ti^{4+} par Ca^{2+} qui génère des lacunes d'oxygènes responsables de la création des électrons de conduction.

Au terme des études développées dans le présent mémoire de thèse, nous pensons qu'il serait bénéfique d'améliorer les performances de la méthode d'élaboration utilisée par l'étude de l'effet de la durée et de la puissance du prétraitement aux micro-ondes sur les températures et les durées de calcination et de frittage. Une voie reste aussi à examiner qui est celle de l'étude de l'effet de la technique utilisée sur les propriétés optiques et piézo-électriques, voie qui pour l'instant n'a pas été inspectée.