

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre /2020

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : Nasr Saleh MABBAD HADI

Spécialité : Sciences des Matériaux.

« Synthesis and Physical Characterization of Pure, Co-doped CCTO and CCTO-PZT/BT Composites »

« Synthèse et caractérisation physique des céramiques de CCTO pures et dopées au Cobalt et des composites CCTO-PZT/BT »

Thèse présentée et soutenue le--- / 2020-----devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
NOR-SAID ECHATOUI	PES	EST FES	Président
MUSTAPHA HADDAD	PES	FS Meknès	Rapporteur
NOUREDDINE MASAÏF	PES	FS Kenitra	Rapporteur
ABDELAZIZ ZEROUALE	PES	FST FESA	Rapporteur
AHMED HARRACH	PES	FST FES	Examineur
TAJDINE LAMCHARFI	PES	FST FES	Directeurs de thèse
FARID ABDI	PES	FST FES	

Laboratoire d'accueil : *Signaux, Systèmes et Composants-*

Etablissement : *Faculté des Sciences et Techniques de Fès*

Résumé

Dans cette thèse, nous avons synthétisé les poudres $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) par différentes méthodes: voie solide (SSR), sol-gel (SGR), semi-humide (SWR) et la voie hydrothermale (HTR). L'étude XRD de la poudre de CCTO synthétisée par SSR montre une phase de structure cubique sans aucune trace des phases secondaires. Ensuite, nous avons étudié les changements des propriétés structurales, morphologiques, électriques et diélectriques du CCTO, obtenus par SSR, résultant des conditions de calcination et de frittage (durée, température). Les résultats XRD montrent un changement dans la structure qui passe de phase de pseudo-cubique à la phase cubique centrée lorsque la température de calcination augmente. La constante diélectrique pour la température de calcination basse est plus élevée dans pour les basses fréquences. De plus, le CCTO fritté, sans processus de calcination, présente une constante diélectrique stable dans une relative large gamme de fréquence et de température, par contre il présente des pertes diélectriques assez élevées comparé au CCTO calciné. Nous avons aussi mis en évidence que la température de frittage a également un effet non négligeable sur la microstructure et les propriétés diélectriques de la céramique CCTO. En effet, avec l'augmentation de la température de frittage, la taille des grains augmente et la valeur de la constante diélectrique est plus importante.

Les céramiques CCTO substituées par le Cobalt sur le site A du Cu (CCCo_xTO) ou sur le site B du Ti (CCTCo_xO) sont synthétisées par la réaction conventionnelle à l'état solide. Pour les échantillons dopés jusqu'à $x = 0.50$ pour CCCo_xTO et jusqu'à $x = 0,10$ pour CCTCo_xO , l'étude XRD a montré une structure cubique similaire celle de CCTO pur sans aucune trace de phase secondaire. La constante diélectrique a tendance à augmenter avec l'augmentation de la quantité de Co sur les deux sites.

Le matériaux composite $(1-x)\text{CCTO}-(x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ où $x=1.00$, montre une coexistence des phases monoclinique et rhombohédrique. Pour $x=0.20$ à 0.70 , la phase cubique centrée de la céramique CCTO se transforme en structure de phase pseudo-cubique. Après un processus de frittage du composite CCTO-PZT, la structure PZT est devient tétragonale dans CCTO-PZT. Une augmentation du taux de PZT améliore la valeur de la constante diélectrique et déplace la température de transition de Curie vers les basses températures.

Les résultats XRD des composites $(1-x)\text{CCTO}-(x)\text{BaTiO}_3$ ne montrent aucune trace de structure de phase de BaTiO_3 à de faibles valeurs de x ($x < 0.50$), tandis qu'à des niveaux élevés de BT, le pic caractéristique de la phase tétragonale apparaît avec la coexistence de $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ (monoclinique). La valeur de la constante diélectrique augmente avec l'addition de BT et les pertes diélectriques diminuent.

Mots clés : CCTO, structure, morphologique, électrique, diélectrique, XRD, $(1-x)\text{CCTO}-(x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, frittage, calcinations, $(1-x)\text{CCTO}-(x)\text{BaTiO}_3$,

LIST OF FIGURES

Figure I. 1. Structure cristalline de pérovskite	11
Figure 1 : déformation d'une orbitale électronique	13
Figure 2 : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique.....	13
Figure 3 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.....	14
Figure 4: Représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains.....	14
Figure 6: Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P au point de curie (T_c).....	15
Figure 7: Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et (b)relaxeur	16
Figure 9. Diagramme de phase des solutions solides de $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$	17
Figure 6: Structure cristalline de $CaCu_3Ti_4O_{12}$	19
Fig. I. 12. Variation de ϵ'_r et $tg\delta$ du CCTO en fonction de la température à différentes frequencies.	20
Fig. II. 1. Organigramme de synthèse des poudres par voie solide.....	22
Fig.II.2:Procédure de la synthèse hydrothermale	23
Fig. II. 3. Etapes de synthèse par voie Sol-Gel	23
Fig. II. 4. Organigramme pour la synthèse des poudres de pérovskite par des méthodes semi-humides.....	24
Fig. II. 5.CCTO pastille avec côtés argentés	25
Dans cette partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement de quelques moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman et la spectroscopie d'impédance.	25
Fig. III. 1. Caractérisation par DRX du composé CCTO élaboré par différentes méthodes (RES, RHT, RSH, RSG).....	29
Fig. III. 2 Raffinement Rietveld pour l'échantillon CCTOcs calcinée à 1050°C/4H.	30
Fig. III. 3. Les images MEB des pastilles a) CCTOcs and b) CCTOs	31
Fig. III. 4. Diffractogrammes XRD des échantillons CCTO calcinés à 850, 950, 1050 et ° C pendant 4h	32
Fig. III. 5. Les micrographies MEB de a) CCTOc - 1050 et b) CCTOc - 950	32
Fig. III. 7. Partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante des céramiques CCTO frittées à 950, 1000, 1050°C.....	33
Fig. IV. 1. Organigramme de synthèse des échantillons CCCxTO et CCCxTO.....	36
Fig. VI. 2. Les diffractogrammes XRD, des céramiques CCCxTO, calcinées à 1050°C/4H, des différentes concentrations de dopage	36
Fig. IV. 3. Diffractogrammes XRD des céramiques CCTCxO calcinées à 1050°C/4H avec différentes concentrations de dopage	38
Fig. IV.4. Spectre DRX de la poudre CCC0.10TO frittée à 1050°C pendant différents moments: 4; 8 et 16H (Spectre 0H poudre uniquement calcinée à 1050°C/4H).....	39
Fig. IV. 5. Dépendance en fréquence à la constante diélectrique à temperature ambiante des céramiques CCC10TO frittées pendant 4, 8 et 16 h.	39
Fig. IV.6 : Spectre DRX de la poudre CCT C0.100 frittée à 1050°C pedant différents moments: 4; 8 et 16H (Spectre 0-0 poudre uniquement calcinée à 1050°C/4H)	40
Fig. IV. 7. Evolution de la la constante diélectrique en fonction de la fréquence sous la température ambiante des échantillons de CCTC0.100 frittés pendant 4, 8 et 16 h à 1050°C.....	41
Fig. IV. 8. Spectre de diffraction des rayons X de CCC0.10TO fritté à différentes températures pendant 8 h (CCCTOp poudre calcinée à 1050°C/4H).	42

Fig. IV. 9. Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, à température ambiante, de la céramique CCCO.10TO frittée à différentes températures	43
Fig. IV. 10. Spectre de diffraction des rayons X de CCTCO.100 frittés à différentes températures pendant 8 h.....	43
Fig. IV.11. Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, sous la température 220°C, de la céramique CCT C0.100 frittée à différentes températures.....	44
Fig. V. 1. Organigramme de la synthèse du poudre de céramique $PbZr_yTi_{1-y}O_3$ ($y= 0.00, 0.48$ et 0.65)...	47
Fig. V. 2. Organigramme de la synthèse du composite $(1-x) CaCu_3Ti_4O_{12}- (x) PbZr_yTi_{1-y}O_3$ composite ($y= 0.00, 0.48$ et 0.65)	47
Fig. VI. 1. Organigramme de la synthèse de la poudre de $BaTiO_3$	53
Fig. VI. 2. Organigramme de la synthèse des pastilles du composite $(1-x) CaCu_3Ti_4O_{12}- (x) BaTiO_3$ obtenu à partir des poudres $CaCu_3Ti_4O_{12}$ et $BaTiO_3$ (après calcination)	54
Fig. VI. 3. Organigramme de la synthèse de la poudre de $(1-x) CaCu_3Ti_4O_{12}- (x) BaTiO_3$ (avant calcination).....	54

Tables des matières

RESUME	II
LIST OF FIGURES	III
Introduction Générale	7
CHAPITRE I.....	9
INTRODUCTION.....	10
I PEROVSKITE DIELECTRIQUE DE TYPE (ABO ₃).....	10
I.1 Structure de pérovskite	10
I.2 La permittivité diélectrique (ϵ_r).....	11
I-3 Généralités sur les pérovskites	16
CHAPITRE II	21
II.1. INTRODUCTION.....	22
II.2. METHODES DE SYNTHESE DES POUDRES CERAMIQUES	22
II.2.A. Synthèse par voie conventionnelle ou réaction à l'état solide	22
II.2.B. Méthode hydrothermale	23
II .2.C. Procédé Sol-Gel.....	23
II.2.D. Méthode semi humide	24
II.3. FRITTAGE ET PARAMETRES.....	24
II.4. METHODES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	25
II.4.A. Diffraction des rayons X «DRX»	25
II.4.B. Etude vibrationnelle «spectroscopie Raman»	25
II.4.C. UV – spectroscopie visible	26
II.5.D. Spectrophotométrie infrarouge, FT-IR.....	26
II.5.E. Analyse microstructurale «MEB»	26
II.5.F. caractérisation des propriétés diélectriques.....	26
CHAPITRE III.....	27
INTRODUCTION.....	28
III.1. VOIES DE SYNTHESE DE CCTO	28
III.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS CCTO.....	28
III.3. EFFETS DES CONDITIONS DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LE COMPOSE CCTO.	30
III.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LES PROPRIETES DU CCTO	31
III.5.EFFETS DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE SUR LES PROPRIETES DU CCTO	33
CHAPITRE IV	34
IV.1. INTRODUCTION	35
IV.2. TRAITEMENT DES POUDRES CCTO DOPEES AU COBALT.....	35
IV.3.A.Effet du dopage au cobalt dans le site de Cu sur la microstructure et les propriétés diélectriques de la céramique CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	36
IV.3.B. Microstructure et réponses diélectriques des céramiques CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ pures et dopées au cobalt au site Ti	37
IV.4.EFFET DU TEMPS DE FRITTAGE SUR LE CCCXTO ET LE CCTCXO	38
IV.4.A.Effet du temps de frittage sur la stabilité de phase, les microstructures et les propriétés de propriétés diélectriques de CCC0.10TO.	38
IV.4.B. Effet du temps de frittage sur la stabilité de phase, les microstructures et les propriétés diélectriques du CCTC0.10O.	40
IV.5.EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE FRITTAGE SUR LES CCC0.10TO ET CCTC0.10O.	41

IV.5.A.Effet de la température de frittage sur la microstructure et les réponses diélectriques des céramiques CCCxTO.	41
IV.5.B.Effet de la température de frittage sur la microstructure et les réponses diélectriques des céramiques CCTCO.	43
CHAPITRE V	45
V.1. INTRODUCTION.....	46
V.2. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS DE $(1-X) \text{CCTO}-\text{XPZ}_Y\text{T}_{1-Y}$	46
V.3. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUE, OPTIQUE ET MICRO-STRUCTURALE DES COMPOSÉS $(1-X)\text{CACU}_3\text{TI}_4\text{O}_{12}-(X)\text{PBZR}_{0.65}\text{TI}_{0.35}\text{O}_3$	48
V.4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUE, OPTIQUE ET MICRO-STRUCTURALE DES COMPOSÉS DE $(1-X)\text{CACU}_3\text{TI}_4\text{O}_{12}-(X)\text{PBZR}_{0.48}\text{TI}_{0.52}\text{O}_3$	49
V.5. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUE, OPTIQUE ET MICRO-STRUCTURALE DES COMPOSÉS DE $(1-X)\text{CACU}_3\text{TI}_4\text{O}_{12}-(X)\text{PBTIO}_3$	49
CHAPITRE VI.....	51
VI.1. INTRODUCTION	52
VI.2. SYNTHÈSE DU COMPOSÉ $(1-X) \text{CCTO}-\text{X BT}$	52
VI.2.A. Synthèse par la méthode AC de $(1-x) \text{CCTO}-\text{xBT}$	52
VI.2.B. Synthèse par la méthode BC de $(1-x) \text{CCTO}-\text{xBT}$	54
VI.3. ÉTUDE STRUCTURALE, ÉLECTRIQUE ET DIÉLECTRIQUE DU COMPOSÉ AC $(1-X)\text{CCTO}-\text{XBT}$	55
VI.4. ÉTUDE STRUCTURALE, ÉLECTRIQUE AND DIÉLECTRIQUE DU COMPOSÉ BC $(1-X) \text{CCTO}-\text{XBT}$	55
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	57
PERSPECTIVES	59

Introduction Générale

La découverte de céramiques diélectriques à haute permittivité diélectrique a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications industrielles potentielles telles que le condensateur céramique, mémoire vive dynamique (DRAM), et des dispositifs à micro-ondes, comme les résonateurs et les filtres (SAW). L'avancement de la technologie nécessite un matériau avec une constante diélectrique assez élevée pour réduire la taille des composants électroniques, d'un autre côté, les performances de ces appareils électroniques nécessitent des pertes diélectriques substantiellement faible.

Parmi ces matériaux, les ferroélectriques come le titanate de baryum (BaTiO_3) et du titanate - zirconate de plomb. Ces deux matériaux ont fait l'objet de nombreuses études, thèses et publications en raison de leurs propriétés optiques, électro-optiques, électriques et diélectriques excitantes. Ils ont une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r' \approx 1000$) mais très instable avec la variation de température. D'autre part certains matériaux ferroélectriques diélectriques présentent une transition de phase proche de la température de Curie, cette propriété n'est pas idéale pour de nombreuses applications telles que les condensateurs.

Le titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) est l'un des matériaux qui présente une constante diélectrique très élevée, ($\epsilon_r' \approx 10000$) à 1 kHz dans la plage de température de 100 à 400 K. Cette valeur est plus élevée que celle du à BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$. De plus, la constante diélectrique de la céramique CCTO présente une meilleure stabilité dans une large gamme de températures. Bien que le CCTO possède une constante diélectrique élevée, sa perte diélectrique ($\tan \delta$) est élevée, ce qui constitue toujours un obstacle à l'utilisation technique. De plus, le mécanisme de la constante diélectrique géante du CCTO est encore sujet à discussion.

Des recherches ont déjà été menées sur les différents aspects de la céramique CCTO. Tous les chercheurs ont rapporté que le système CCTO a une structure cubique, soutenue par son comportement non ferroélectrique qui est confirmé par l'analyse structurale. Malgré un travail considérable dans la recherche de pérovskite à haute ϵ_r' basée sur les systèmes CCTO, il est encore très important et difficile de concevoir un système basé sur CCTO avec des propriétés diélectriques améliorées pour les applications électroniques. Il existe de nombreux facteurs qui affectent les propriétés du matériaux tels que la taille des grains, les

conditions de traitement, la pureté des matières premières, les voies de synthèse et les substituants aliovalents et isovalents. Par ailleurs les différentes contributions aux propriétés diélectriques des céramiques CCTO ne sont pas complètement cernées dans la littérature. Le présent travail est axé sur la compréhension de l'origine des phénomènes à constante diélectrique élevée et de relaxation du système CCTO, et sur la compréhension des modifications des propriétés structurales, de microstructure, optiques, électriques et diélectriques du système CCTO par une substitution, une addition, des conditions de calcination et du frittage (durée, température). C'est dans ce contexte que se situe notre travail de thèse.

Ainsi nous présenterons les techniques de préparation du CCTO pur et déterminer la technique optimale. En utilisant technique de synthèse, nous étudierons les propriétés de la céramique CCTO pure, les effets de la température de calcination et des conditions de frittage (durée, température).

Dans la suite, nous étudions les céramiques CCTO co-substituées sur le site Cu ($\text{CaCu}_3 - x\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) et au site Ti ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4 - x\text{Co}_x\text{O}_{12}$) (où $x = 0,00, 0,02, 0,10, 0,20, 0,30, 0,50$ et $3,00$), nous étudions également les effets de la substitution Co sur les propriétés physiques. Par conséquent, nous discutons des effets des conditions de frittage (temps, température) des céramiques CCTO co-substituées. De plus, nous comparons les effets des concentrations et de la durée et de la température de frittage entre différents sites.

La dernière partie de notre travail est consacré à la préparation et la caractérisation des matériaux composites $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$, $y = 0.65, 0.48$ et 0.00), nous déterminerons et discuterons les propriétés structurales, microstructurales, électriques, diélectriques et optiques de ces matériaux composites.

A la fin de ce travail nous présenterons deux méthodes de préparation (avant et après calcination) du $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-(x)\text{BaTiO}_3$ et les résultats des caractérisations)

Chapitre I

*Pérovskite diélectrique et
comportement diélectrique*

Introduction.

Ce chapitre décrit le comportement électrique, diélectrique et la structure cristalline des oxydes de pérovskite de type ABO_3 tels que titanate de calcium cuivre $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), titanate Baryum $BaTiO_3$ (BT), titano-zirconate de plomb $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT).

En outre, l'origine de la constante diélectrique colossale dans ABO_3 et les modèles utilisés pour les décrire ainsi que les facteurs influençant sa valeur sont revus dans cette partie qui constitue une base pour la recherche menée dans cette étude.

I Pérovskite Diélectrique de type (ABO_3)

La découverte du titanate de baryum ($BaTiO_3$), est particulièrement importante car c'est le premier composé de la famille, très nombreuse, des pérovskites ferroélectriques, dont la simplicité de sa structure a permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension des mécanismes de transition de phase ferroélectriques qui peuvent être displacifs ou de type ordre-désordre. Parmi ces composés à structure pérovskite vint s'ajouter à la fin des années 50 une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe dont le composé modèle est $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN).

I.1 Structure de pérovskite

Les matériaux de type pérovskite constituent une vaste famille de composés de formule ABO_3 (Figure 1) dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium « $CaTiO_3$ ». Cette structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Les cations A se placent aux sommets du cube et les cations B au centre du cube les oxygènes aux centres des faces.

Dans le cas idéal la symétrie est cubique. Le paramètre de la maille est voisin de $4A^\circ$ pour un réseau oxygène ($X=O$).

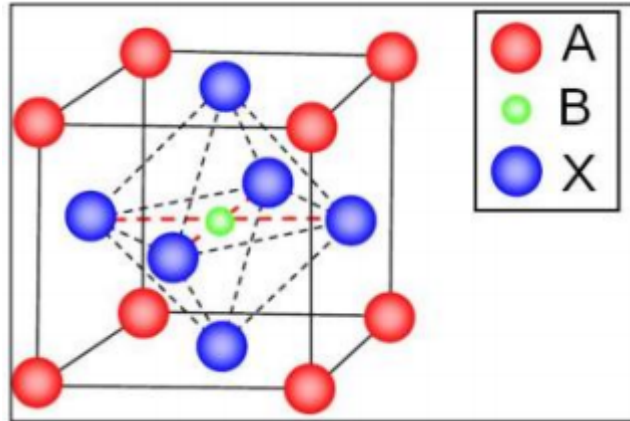


Figure I. 1. Structure cristalline de pérovskite

❖ Critères de stabilité de la structure pérovskite

✚ Condition Géométrique

Les critères géométriques d'existence de ce type de structure doivent satisfaire à la valeur du facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT t défini par la relation suivante :

$$t = \frac{(RA + RO)}{\sqrt{2} * (RB + RO)}$$

RA, RB et RO sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O.

La structure idéale est conservée pour $0.95 < t < 1$.

Pour $t = 1$, il y a empilement compact parfait.

Pour $t > 1$, le cation M peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$, c'est le cation A qui peut être mobile dans le réseau.

✚ L'ionicité des liaisons

L'ionicité de la liaison anion-cation, définie d'après l'échelle de Pauling par la relation suivante:

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

Où X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb, de type covalent, sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO₃ ou SrTiO₃

1.2 La permittivité diélectrique (ϵ_r)

La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus

le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m). La capacité (C) de ce condensateur est exprimée par la relation.

$$C = \epsilon(S/d)$$

ϵ : la constante diélectrique du matériau

S: représente la surface des armatures.

d: l'épaisseur séparant les armatures.

Cette capacité comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide est exprimée par:

$$C_0 = \epsilon_0(S/d)$$

Le rapport de ces deux expressions, donnent:

$$\epsilon_r = (\epsilon/\epsilon_0) = (C/C_0)$$

Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (défauts notamment). On parle alors de pertes diélectriques. Pour tenir compte de ces pertes, il convient alors d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$$

ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' partie imaginaire, liée aux pertes du système. Le rapport de cette partie imaginaire sur la partie réelle représente ce qu'on appelle les pertes diélectriques. Ces dernières sont dues à la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques. L'angle de perte est défini par la relation suivante :

$$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$$

I.2 A Paraélectricité

Parmi des diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables sous l'action d'un champ électrique; leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques plus ou moins orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent

leurs positions d'équilibre et la polarisation disparaît; ces matériaux sont dits matériaux paraélectriques.

I.2 B Types de polarisation

Polarisation spontanée

La polarisation spontanée est définie par la valeur du moment dipolaire par unité de volume, elle décroît lorsque la température augmente et s'annule au point de curie.

b-Polarisation totale

Un matériau soumis à un champ électrique provoque l'apparition de dipôles, ceci est dû au déplacement des charges positives et négatives. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale et égale à polarisation totale « P_t ». cette polarisation peut provenir de quatre types de mécanisme.

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c$$

- ❖ **Polarisation électronique (P_e)** : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet est relativement peu intense, et a un temps d'établissement très court (environ 10^{-16} s) (figure 2)



Figure 1 : déformation d'une orbitale électronique

- ❖ **Polarisation atomique ou ionique (P_a)** : elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique (figure 3).

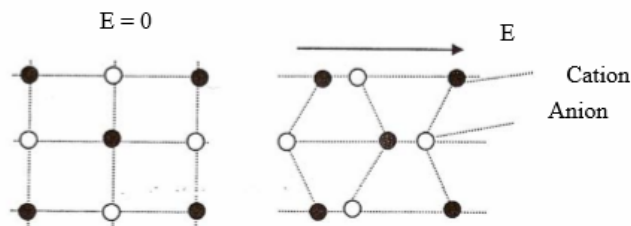


Figure 2 : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique

- ❖ **Polarisation par orientation dipolaire (Po)** : Elle n'existe que dans les milieux polaires, liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents. Cette polarisation dépend aussi de la température. Ce mécanisme persiste jusqu'à des fréquences de 10^8 Hz (figure 4).

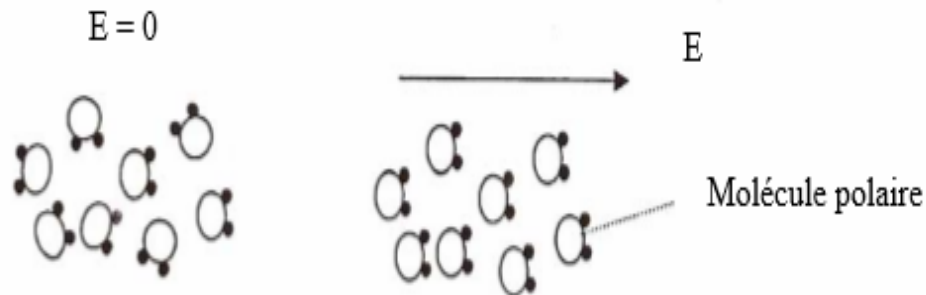


Figure 3 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.

- ❖ **Polarisation par charges d'espace (Pc)** : Les joints de grains sont des zones où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage...) dont la mobilité est très faible peuvent s'accumuler, ce qui peut causer la polarisation des grains (figure 5). Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences.

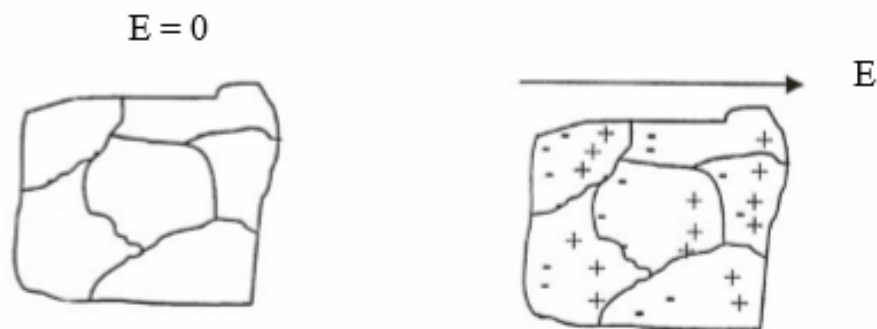


Figure 4: Représentation schématique du phénomène de dépoliarisation des grains

I.2 C Point de Curie

Le point de Curie, T_c , est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît (figure 6). Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale. Au-delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et suit la loi de Curie Weiss:

$$\epsilon_r = C / (T - T_c)$$

C : Constante de Curie

T température ($^{\circ}\text{K}$)

T_c : température de Curie Weiss ($^{\circ}\text{K}$)

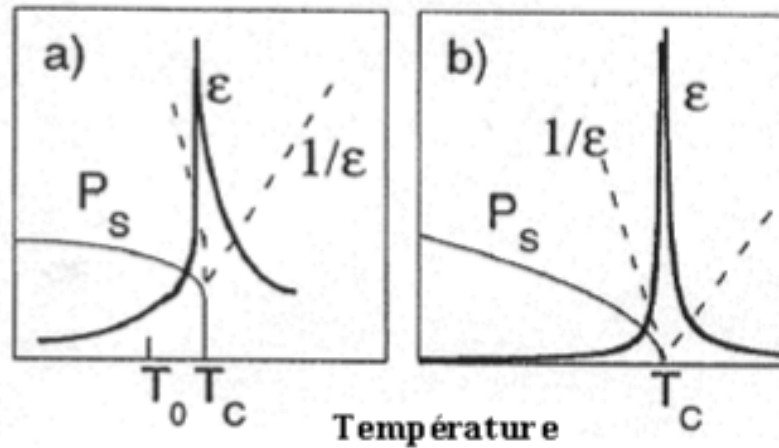


Figure 6: Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P au point de curie (T_c)

1.2 D Les ferroélectriques classiques et relaxeurs

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition, mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

- **Les ferroélectriques classiques** sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_c (figure 7.a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de T_c , la constante diélectrique relative, suit la loi de Curie-Weiss.
- **Les ferroélectriques relaxeurs** présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ') se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (figure 7.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ϵ') associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ'').

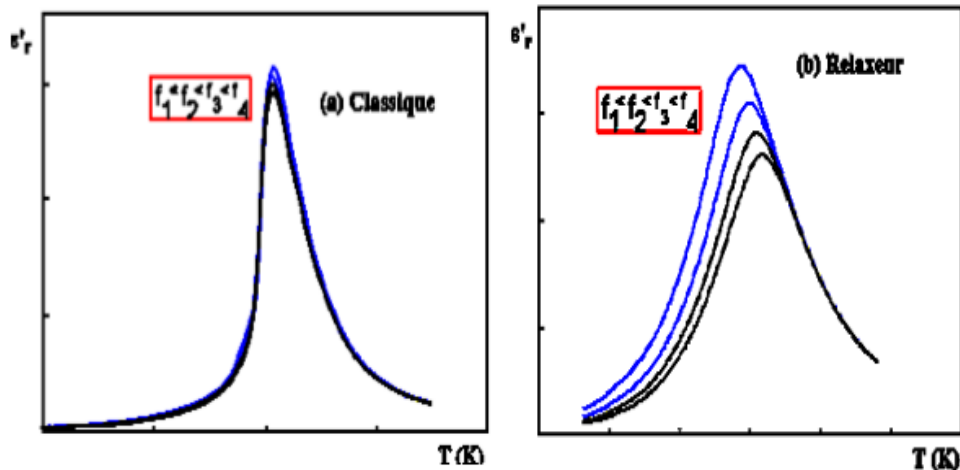


Figure 7: Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et (b)relaxeur

I-3 Généralités sur les pérovskites

I-3 A° Titanate de baryum BaTiO_3

Le BaTiO_3 possède une forte constante diélectrique (jusqu'à 7 700 à 1 kHz et $T_c = 135$ °C), et de faible pertes diélectriques (0,004 à 1 kHz et $T_c = 135$ °C). Mais ce composé possède également une très grande dépendance en température car cette dépendance en température est directement liée au changement de phase cristalline, et chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée qui donne une évolution de la permittivité relative (Figure8)

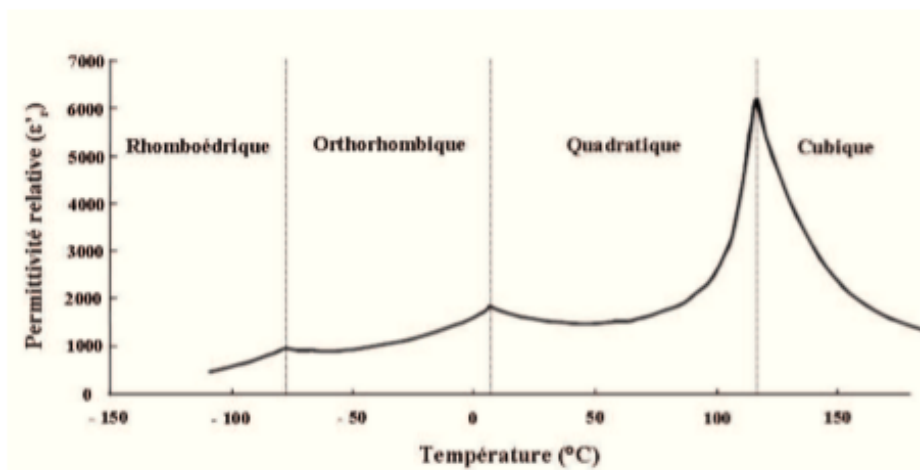


Figure 5: Variation de la permittivité relative de BaTiO_3 en fonction de la température.

I-3 B ° Titano-zirconate de plomb PZT

Bien que le titanate de baryum possède une bonne permittivité et une faible perte diélectrique, sa forte dépendance en température limite son application. Les dérivées de ce matériaux, ont suscité de nombreuses recherches ce qui a conduit à la découverte d'un grand nombre de céramiques ferroélectriques dont le titano zirconate de plomb, connu sous le nom PZT, et qui est actuellement la céramique ferroélectrique la plus utilisée, pure ou dopée qui est réputée pour ses propriétés physiques remarquables.

Les titano zirronates de plomb PZT sont le résultat du mélange binaire des composés PbZrO_3 antiferroélectrique, de structure orthorhombique, et PbTiO_3 ferroélectrique quadratique, miscibles en toutes proportions et formant des solutions solides du système PZT. Ce dernier cristallise dans la phase perovskite simple de type ABO_3 , les ions Ti^{4+} et Zr^{4+} occupant le site B. Les diagrammes de phase correspondant à ce composé ont été traces.

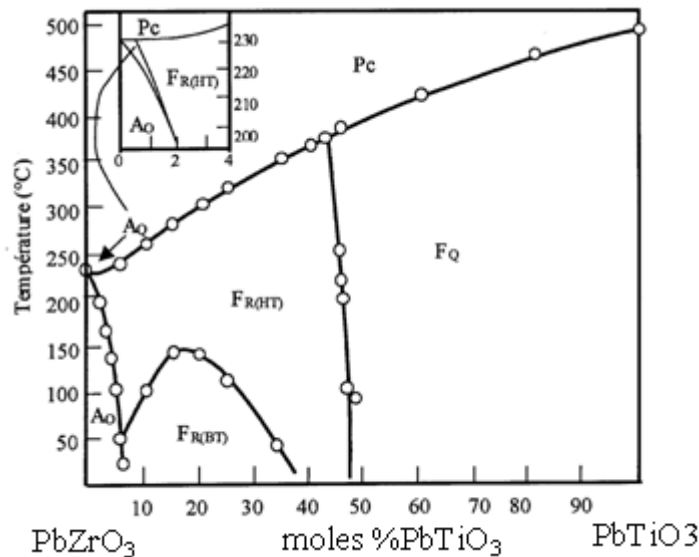


Figure 9. Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 - PbTiO_3

Le diagramme de phase montre que la structure perovskite est de symétrie cubique quelque soit la composition au dessus de la ligne de transition de Curie. Alors qu'en dessous de cette ligne, lorsque la concentration de titane est supérieure à 50%, il existe une seule transition entre la phase paraélectrique de symétrie cubique et la phase ferroélectrique de symétrie quadratique. Lorsque la concentration de titane est inférieure à 50%, on trouve une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique. Pour des concentrations de titane inférieures à 6,5%, une phase antiferroélectrique de symétrie orthorhombique prend place.

La ligne séparatrice, ou frontière, entre les zones de phases ferroélectriques quadratique et rhomboédrique est connue sous le nom de frontière de phase morphotropique (FPM). En

effet, cette zone de FPM, où coexistent les deux phases, rhomboédrique et quadratiques, n'est pas bien définie et sa largeur dépend du procédé de fabrication des céramiques PZT. D'autres auteurs prédisent qu'il est encore possible de modifier cette largeur par introduction de dopants dans le réseau cristallin

I-3 C ° Titanate de calcium et de cuivre: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Dans l'optique d'améliorer d'avantage les propriétés diélectriques de ces matériaux, les travaux de recherche menés par la communauté scientifique, ont permis, ces dernières années, l'émergence d'un nouveau matériau possédant des valeurs colossales de permittivité relative stable en température et en fréquence. Ce qui fait de ce matériau, un candidat potentiel, pour devenir le matériau de base des condensateurs céramiques. Il s'agit du titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

a-Historique

La première synthèse de la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ou $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$) a été effectuée par Deschanvres et al. en 1967 Subramanian et al. ont été les premiers à mettre en évidence, en 2000, les propriétés diélectriques exceptionnelles des composés de formules générales $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$. Ces propriétés font de CCTO un candidat pour remplacer les matériaux diélectriques traditionnels (tel que BaTiO_3), même si les origines des fortes permittivités relatives mesurées pour ce matériau ne sont pas claires et font l'objet de nombreuses discussions.

b-Structure

La structure cristalline de CCTO a été déterminée pour la première fois en 1979 par Bochu et al. Cette étude, effectuée sur une série de titanates pérovskites déformées de formule générale $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (avec $\text{B} = \text{Mn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{etc}$) comme $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ et $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, a montré que ces composés sont de structure pérovskite. Les caractéristiques cristallines suivantes ont été déterminées pour ces composés:

❖ $a = 7,4 \text{ \AA}$

❖ $Z = 2$

a : paramètre de la maille.

z : nombre de motif par maille.

La structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres (BO_6) mettant en commun des sommets. Chacun de ces octaèdres est incliné d'un angle voisin de 20° par rapport à la direction qu'il occuperait dans la pérovskite idéale. On peut citer l'angle pour différentes pérovskites : $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($19,0^\circ$), $\text{NaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($20,2^\circ$) et

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($23,5^\circ$). Ce décalage impose une forte modification du voisinage anionique pour 3/4 des cations du site A et une faible modification du voisinage pour le 1/4 restant. En effet, dans les composés de formule générale $[\text{AC}_3](\text{B}_4)\text{O}_{12}$, les cations A occupent des sites icosaédriques presque parfaits alors que les cations C occupent des sites plan carrés. (La Figure 10) présente la structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

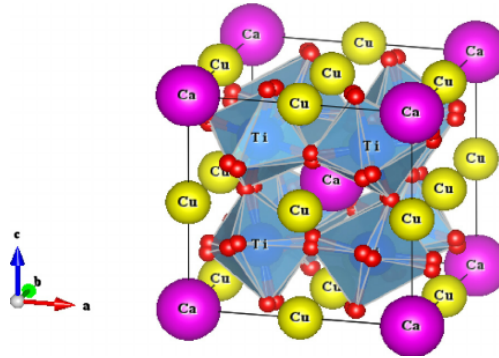


Figure 6: Structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

On distingue les atomes de calcium aux sommets de la maille, les atomes de cuivre de taille inférieure liés à quatre atomes d'oxygène et les octaèdres TiO_6 .

En considérant l'octaèdre TiO_6 non déformé, le cation Ca^{2+} serait théoriquement trop gros pour occuper le site A. La formation du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nécessite donc de forcer l'insertion du cation Ca^{2+} dans la structure, ce qui provoque une dilatation du réseau cristallin traduite par une valeur de paramètre de maille expérimentale ($a = 7,391 \text{ \AA}$) supérieure à la valeur théorique ($a = 7,383 \text{ \AA}$). Ainsi, les liaisons Ti-O sont soumises à une tension augmentant la polarisabilité de l'octaèdre TiO_6 . Contrairement aux matériaux ferroélectriques (tels que BaTiO_3 et ses dérivés) couramment utilisés pour la fabrication des condensateurs, aucune transition de phase para-ferroélectrique n'a été observée sur une large gamme de température. Le composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ne possède donc pas de température de Curie, ce qui constitue un réel avantage pour une utilisation industrielle de ce matériau.

c-Propriétés

Le titanate de calcium et de cuivre : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est un bon candidat, malgré des pertes diélectriques élevées, pour remplacer l'actuel BaTiO_3 du fait de sa constante diélectrique élevée atteignant 10^5 , constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K). Grâce à sa stabilité en fréquence et en température, CCTO apparaît comme un matériau très prometteur pour des applications en microélectronique, pour l'automobile et l'aviation mais aussi pour des dispositifs de mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memory)

Cependant, ϵ'_r est réduite d'un facteur 100 à des températures inférieures à 100 K ou avec une fréquence croissante avec un large pic dans la tangente de perte, comme le montre la figures 11 a et b. Selon la bibliographie, les réponses diélectriques anormales dans le CCTO pourraient être liées à un comportement de relaxation de type de Debye (processus de relaxation dipolaire). Par conséquent, la constante diélectrique géante peut être interprétée sur la base d'un effet intrinsèque.

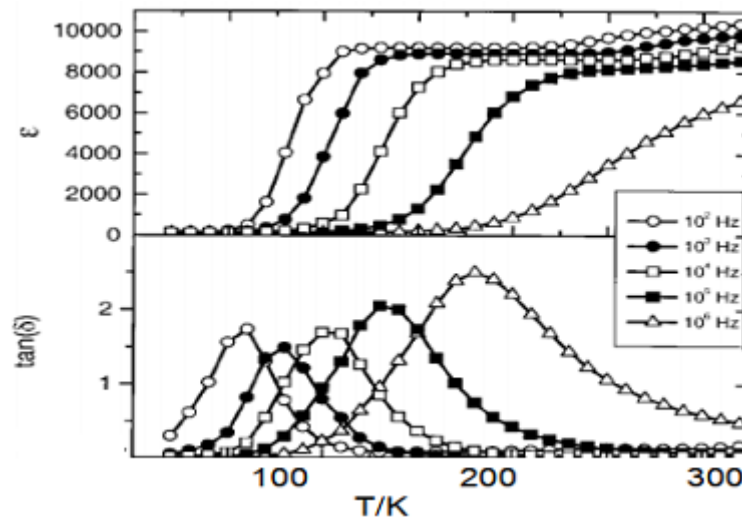


Fig. I. 12. Variation de ϵ'_r et $\text{tg}\delta$ du CCTO en fonction de la température à différentes fréquences.

Chapitre II

*Méthodes de préparation et
de caractérisation des
matériaux*

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, Nous commencerons par la présentation des principales méthodes de préparation, de synthèse et de mise en forme des céramiques. Ensuite, nous présenterons un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations structurales et l'étude des propriétés physiques. Finalement nous présenterons l'une des techniques nécessaire pour l'étude des transitions de phase, ferroélectrique ou structurale, c'est la spectroscopie diélectrique et qui permet aussi de déterminer la contribution de la constante diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega)$, des différentes excitations relatives à la polarisation.

II.2. Méthodes de synthèse des poudres céramiques

De nombreuses méthodes sont appliquées dans la préparation des matériaux céramiques. Ces méthodes comprennent la réaction à l'état solide, les dépôts chimiques courants, le sol-gel, la voie hydrothermale, la combustion, le sel fondu ... etc. La sélection d'une méthode dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés physique à détecter, la simplicité, le coût technique et la facilité d'accès à la matière première et à sa disponibilité. Dans ce travail, nous nous concentrerons sur les méthodes les plus importantes, tels que la voie solide, sol-gel, semi-humide et hydrothermale.

II.2.A. Synthèse par voie conventionnelle ou réaction à l'état solide

Cette méthode conventionnelle, la plus utilisée pour la synthèse des poudres céramiques, consiste en un mélange stoechiométrique direct des oxydes métalliques, des hydroxydes ou des sels à l'état solide. Pour les échantillons préparés dans ce travail actuel par voie solide, les étapes suivies sont celles adoptées au laboratoire des signaux, systèmes et composants, comme le montre la figure II.1.

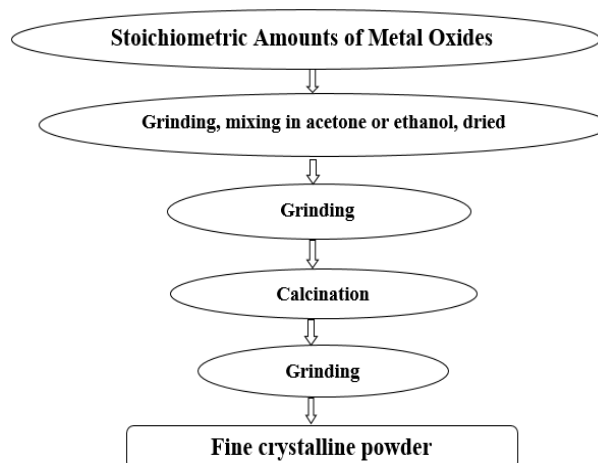


Fig. II. 1. Organigramme de synthèse des poudres par voie solide.

II.2.B. Méthode hydrothermale

De manière générale, la synthèse hydrothermale est un procédé de préparation des particules de haute cristallinité par nucléation et croissance à partir d'une solution aqueuse contenant les précurseurs puis par un traitement thermique reposant sur un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition). Typiquement, la réaction hydrothermale se produit à une température comprise entre 200°C et 350°C, et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. Les principales étapes du processus sol-gel sont résumées dans la figure. II.2.

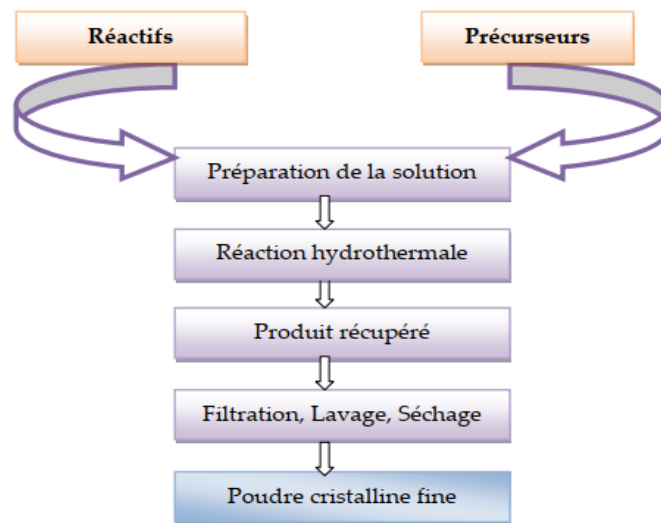


Fig.II.2:Procédure de la synthèse hydrothermale

II .2.C. Procédé Sol-Gel

Cette méthode implique la préparation d'un « sol » à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant. Le sol contient alors des entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités. Les chaînes moléculaires du sol vont s'agglomérer et former des amas qui vont croître et conduire à une viscosité infinie du milieu, c'est la « transition sol-gel ». L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré. Les principales étapes du processus sol-gel sont résumées dans la figure. II.3.

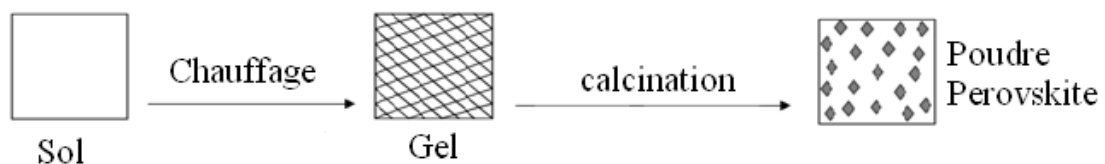


Fig. II. 3. Etapes de synthèse par voie Sol-Gel

II.2.D. Méthode semi humide

Cette voie est une technique de synthèse par combustion. c'est le résultat de la de la technique sol-gel modifiée. La réaction chimique au cours de la méthode semi-humide pour la synthèse de CCTO est illustrée à la figure. II. 4.

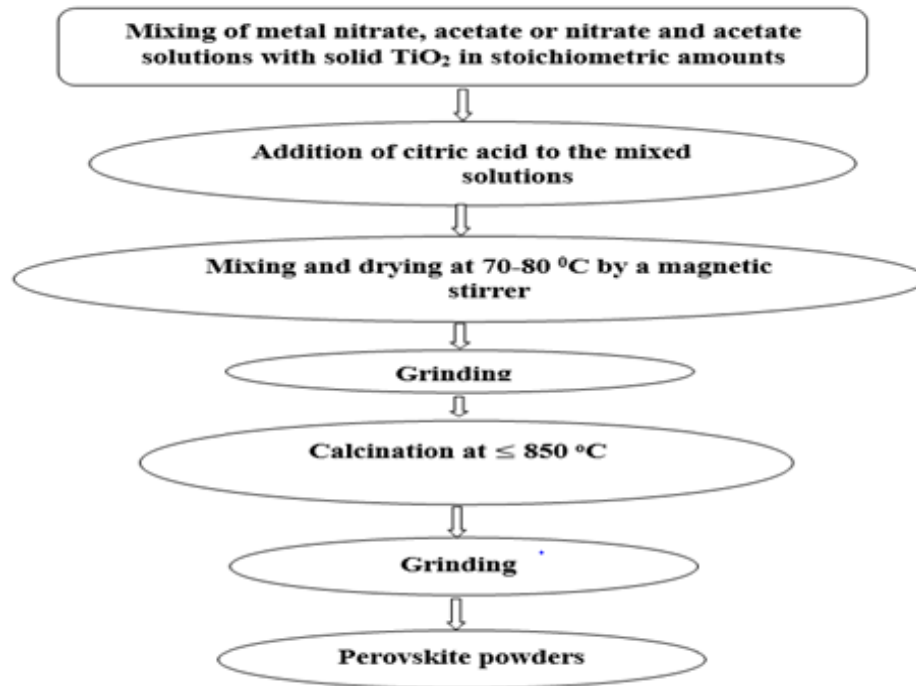


Fig. II. 4. Organigramme pour la synthèse des poudres de pérovskite par des méthodes semi-humides.

Les céramiques techniques sont généralement utilisées dans divers domaines d'application sous forme de matériaux consolidés et denses. La poudre élaborée, calcinée destinée au compactage, est d'abord finement broyée, pour homogénéiser la taille des grains. On se base sur la Technique de pressage uniaxial. Pour former des pastilles)

II.3. Frittage et paramètres.

Pour consolider et densifier, la poudre céramique élaborée, elle doit subir un cycle thermique dit frittage.

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste à transformer une poudre compactée en un matériau dur et cohérent sous l'action de la température. Le processus de frittage est influencé par plusieurs facteurs: la nature du matériau fritté, oxydes simples ou mixtes, présence de phase liquide, inhibiteurs de croissance cristalline, etc., et les conditions de frittage telles que la température, temps, atmosphère et application de la pression.

Après frittage de l'échantillon, une couche métallique mince de laque d'argent est déposée des deux côtés de la pastille servant d'électrodes pour les mesures des propriétés électriques et diélectriques (Fig.II.5)..

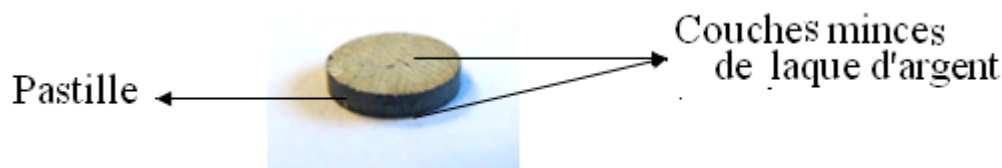


Fig. II. 5.CCTO pastille avec côtés argentés

II.4. Méthodes de caractérisation des échantillons

Dans cette partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement de quelques moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman et la spectroscopie d'impédance.

II.4.A. Diffraction des rayons X «DRX»

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Elle permet de mettre en évidence les changements structuraux qui peuvent se produire suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

II.4.B. Etude vibrationnelle «spectroscopie Raman»

La spectroscopie Raman est une technique Basée sur un phénomène qui résulte d'une interaction (photon - photon) mettant en jeu différents niveaux d'énergies vibrationnelles d'une molécule. Elle permet une caractérisation simple et rapide, fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux, permettant d'envisager leur optimisation pour d'éventuelles applications.

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées par un appareil de type microspectromètre Jobin-Yvon, équipé d'un faisceau laser monochromatique émettant dans le vert à $\lambda = 785\text{nm}$ et doté d'une puissance de 100mW, d'un détecteur refroidi à l'azote liquide et d'un triple monochromateur qui permet une très bonne résolution spatiale surtout lors des essais effectués à basses fréquences ($100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$).

II.4.C. UV – spectroscopie visible

L'absorption optique (une mesure des spectres de réflexion diffuse) est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de petites quantités de substances. Elle donne des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation de l'espace optique; il peut également renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même revenir à ses constantes optiques telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la constante diélectrique. Les spectres de réflectance UV-visible des échantillons 'étudiés ont été enregistrés au moyen du spectrophotomètre Jasco V-570, dans la gamme de longueurs d'onde [200-2000 nm].

II.5.D. Spectrophotométrie infrarouge, FT-IR

La spectroscopie de vibration infrarouge est très utilisée dans l'étude des matériaux non cristallins. Elle permet d'obtenir rapidement des informations sur les groupements fonctionnels par attribution de bandes d'absorption aux liaisons formées entre atomes. Les produits à analyser par spectroscopie IRTF ont été mélangés avec le dispersant bromure de potassium (KBr) avec un pourcentage massique du produit d'environ 5% par rapport au KBr. Le mélange est bien broyé puis préparé sous forme de pastille pour être analysée dans l'intervalle allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.5.E. Analyse microstructurale «MEB»

L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour étudier la texture des matériaux. Elle permet de visualiser en particulier les hétérogénéités d'une poudre: taille des grains et des agglomérations. Dans les céramiques denses, elle permet en plus de déterminer la morphologie des phases et des joints de grains, la porosité et le degré de cohésion obtenu lors du frittage.

II.5.F. caractérisation des propriétés diélectriques

Les données électriques et diélectriques des échantillons de céramique sont collectées à l'aide du LCR de précision Agilent L4989A avec variation de température et de fréquence. Dans les mesures diélectriques, les réglages sont choisis comme suit: le mode circuit équivalent est parallèle, le niveau du signal est 1V. D'autre part, la capacité C_p et la perte diélectrique δ sont directement mesurées dans la plage de fréquence $f = 50 \text{ Hz}$ à 2 MHz et dans une plage de température supérieure à l'ambiante pour voir l'évolution des propriétés électriques et diélectriques (constante diélectrique relative, ϵ_r' , perte diélectrique, impédance, module électrique, conductivité électrique...) des matériaux étudiés

Chapitre III

*Elaboration et
caractérisation des
céramiques à base de CCTO*

Introduction

Dans ce chapitre, différentes méthodes de préparation des poudres CCTO sont utilisées afin de déterminer la méthode d'élaboration appropriée en fonction de la pureté de la structure. L'étude vise aussi à corrélérer les variables de processus avec les propriétés mesurées de la céramique CCTO pure.

III.1. Voies de synthèse de CCTO

Plusieurs chercheurs ont adopté différentes méthodes de synthèse pour la céramique CCTO pour adapter leur structure et contrôler leurs propriétés électriques et diélectriques.

Dans cette étude, nous avons élaboré la céramique CCTO par quatre méthodes différentes. Les conditions de calcination et les précurseurs (matières premières) utilisés dans les différentes méthodes de préparation, sont présentés dans le Tableau III.1

Tableau III. 1. Les méthodes de préparation, les conditions de calcination et les précurseurs (matières premières) utilisés pour synthétiser la poudre de CCTO.

Méthode de préparation	précurseurs	Temps et température de calcination
*Réaction à l'état solide (SSR)	CaCO ₃ , CuO and TiO ₂	1050 °C/ 4h
*Réaction Sol-Gel (SGR)	CaCO ₃ , Cu(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O et Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	950 °C/ 4h
*Réaction semi-humide (SWR)	CaCO ₃ , Cu(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O et TiO ₂	800 °C/ 4h
*Réaction Hydrothermale (HTR)	CaCO ₃ , CuO and TiO ₂	450 °C/ 4h

III.2. Caractérisation des échantillons CCTO

Les échantillons de CCTO que nous avons préparé par les quatre différentes méthodes (l'état solide SSR, sol gel RSG, semi-humide SWR et les méthodes hydrothermales HTR). sont caractérisés par XRD. Les diffractogrammes des rayons X obtenus sur ces poudres sont reportés dans la figure.III.1.

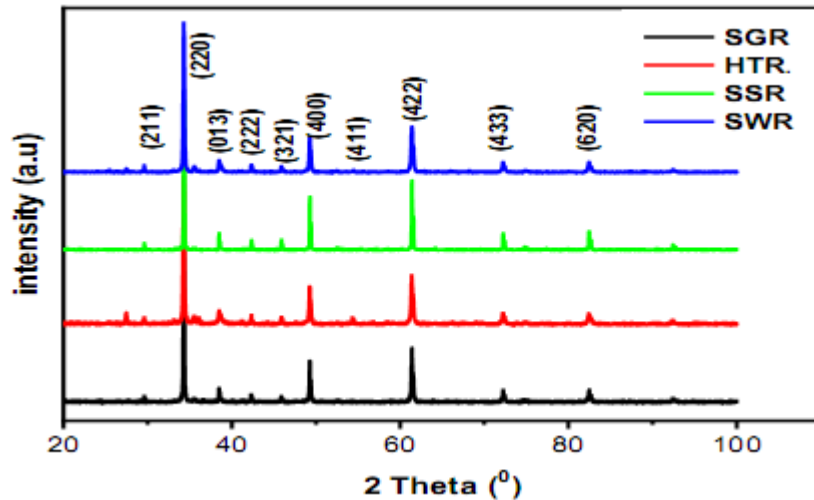


Fig. III. 1. Caractérisation par DRX du composé CCTO élaboré par différentes méthodes (RES, RHT, RSH, RSG)

En se basant sur la fiche JCPDS 75-2188, l'analyse radiocristallographique de ces spectres permet de conclure que les pics associés de la phase CCTO indiquent la formation d'une cellule d'unité cubique. Nous constatons également la présence de phases secondaires qui dépendent du mode de préparation. Pour la méthode sol-gel, il y a présence d'un petit pic ($2\theta = 35,54$) correspondant à CuO , concernant la méthode semi-humide, celle-ci présente un autre pic supplémentaire à $27,2^\circ$ attribué à TiO_2 de même pour la réaction hydrothermale, mais cette dernière reste prometteuse, vue qu'elle n'a pas encore été utilisée à notre connaissance, pour la synthèse de CCTO. Concernant la méthode par voie solide le matériaux cristallise dans la phase pérovskite pure sans présence de micro-phases secondaire.

Suite à ces résultats et en raison de la disponibilité des matières premières, nous allons étudier le CCTO préparé par voie solide, les autres méthodes seront recommandées comme recherche future. que nous allons essayer d'améliorer en changeant la température, le temps de calcination ou les autres facteurs influençant sa structure cristalline.

Pour une meilleur détermination des paramètres cristallins du composé CCTO, préparé par la voie classique, un affinement Rietveld a été réalisé (Fig. III. 2)

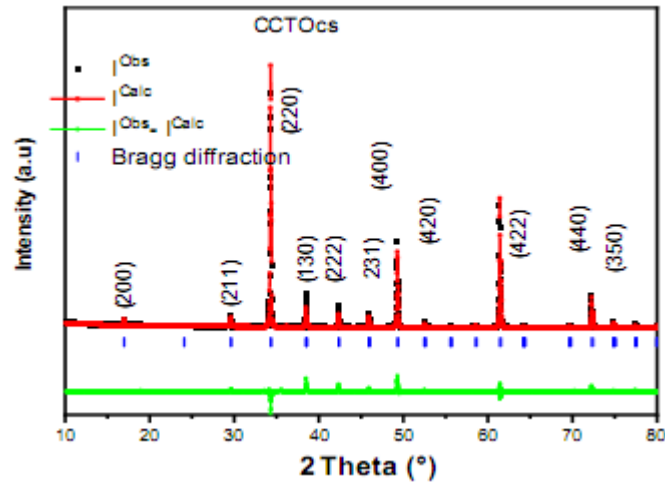


Fig. III. 2 Raffinement Rietveld pour l'échantillon CCTOcs calcinée à 1050°C/4H.

L'analyse des spectres Raman et IR de cette céramique confirme la formation de la phase CCTO. Le spectre Raman a montré six des huit modes actifs Raman ($2A_g + 2E + 4F_g$) dans notre échantillon mais il présente aussi un mode à 250 cm^{-1} associé à la phase de CuO aussi rapporté par la littérature. Nous n'avons pas détecté cette phase par la DRX.

Les résultats des mesures diélectriques indiquent que la permittivité diélectrique atteint des valeurs supérieures à 10^4 . Aussi l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence présente un phénomène de relaxation ce comportement est en bon accord avec la littérature scientifique

III.3. Effets des conditions du traitement thermique sur le composé CCTO.

Dans le sens d'améliorer les propriétés électriques et diélectriques de la céramique CCTO élaborée par la voie solide à partir des réactifs CaCO_3 , CuO et TiO_2 , nous avons élaboré une poudre stœchiométrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à partir des réactifs séchés de CaCO_3 , CuO et TiO_2 selon le rapport (1: 3: 4). Ceci est effectué en utilisant la voie conventionnelle de réaction à l'état solide. Pour réaliser cette étude nous avons agi sur trois paramètres:

- 1- Frittage directe de la pastille en crue (poudre non calcinée) de CCTO à 1050 OC / 8h (note CCTOs).
- 2- Etude de l'effet de la température de calcination de la poudre CCTO en fonction de la température (850, 950, 1050 et 1100 °C pendant 4h)
- 3- Etude de l'effet de la température de frittage des pastilles de CCTOcs (950, 1000, 1050 et 1100 °C pendant 8h) obtenues à partir des poudres calcinées.

Concernant la pastille de CCTOs, (directement) frittée à 1050°C pendant 8 heures, le résultat de XRD a montré une structure pérovskite typique, similaire au modèle de XRD obtenu à partir de l'échantillon qui a subi un processus de calcination à 1050 °C / 4h puis de frittage à 1050 °C / 4h (CCTOcs). Les images MEB des pastilles CCTOs frittées à 1050°C pendant 8 h et de CCTOcs (1050 °C / 4h) sont assez différentes (Fig. III. 3). La microstructure de CCTOs est constituée de gros grains de forme non spécifique et de petits grains de taille inférieure au μm . En comparant les images MEB des pastilles CCTOs et CCTOcs, on note bien que la quantité de phase riche en Cu dans la pastille CCTOcs a été remarquablement réduite dans la pastille CCTOs.

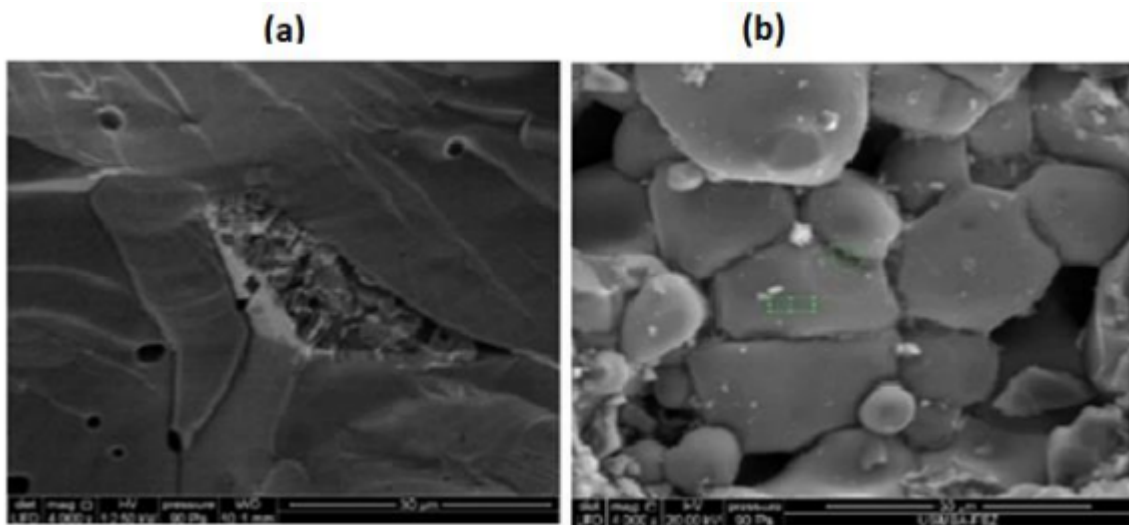


Fig. III. 3. Les images MEB des pastilles a) CCTOcs and b) CCTOs

Les mesures diélectriques réalisées sur les deux pastilles, CCTOs et CCTOcs, en fonction de la température sous différentes fréquences montrent que la constante diélectrique relative ϵ'_r de CCTOs reste supérieure à celle de CCTOcs aux différentes températures de l'étude.

III.4. Influences de la température de calcination sur les propriétés du CCTO

L' influence de la température de calcination sur les propriétés structurales, électriques et diélectriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO, céramiques frittées à 1050 °C pendant 8 h) a été étudiée. Les échantillons préparés par la méthode classique, sont calcinés aux températures 850 ° C, 950 ° C et 1050 °C pendant 4 heures. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de CCTO purs calcinés à 950 °C et 1050 °C montre qu' ils cristallisent dans la phase pérovskite pure sans présence de micro-phases secondaires alors que sur l' échantillon calciné à 850°C une micro-phase secondaire est observée (Fig. III. 4).

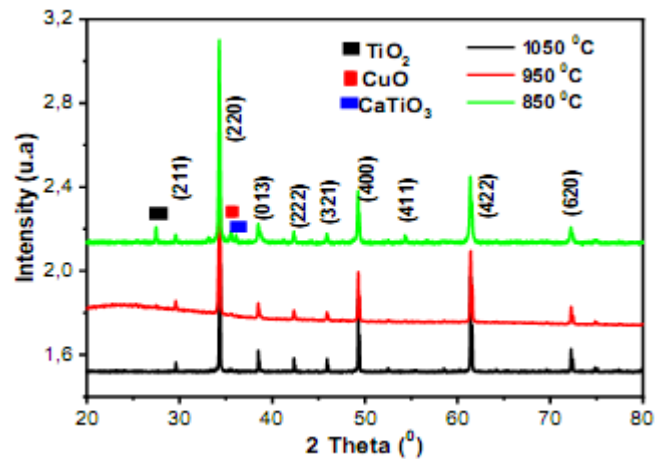


Fig. III. 4. Diffractogrammes XRD des échantillons CCTO calcinés à 850, 950, 1050 et ° C pendant 4h

Les images MEB des surfaces des pastilles CCTO950 (calcinée à 950°C/4H et frittée 1050°/8H) et CCTO1050 (calcinée à 1050°C/4H et frittée 1050°/8H) (Fig.III.5). montrent que les tailles moyennes des grain sont comparables pour les deux échantillons alors que la forme des grains de la céramique CCTOc – 950, seulement. Ceci indique que la microstructure des pastilles CCTO est assez sensible à la température de calcination.

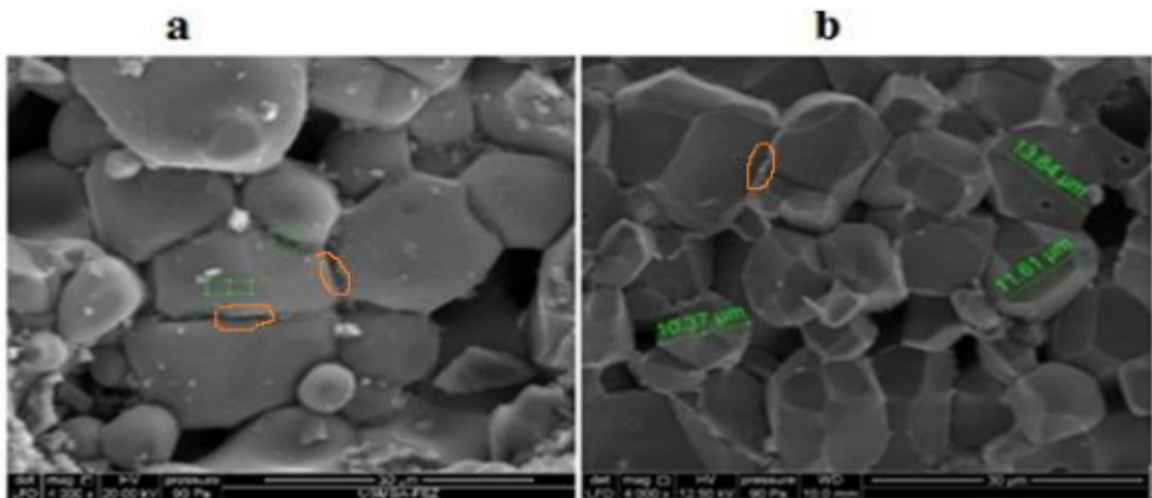


Fig. III. 5. Les micrographies MEB de a) CCTOc – 1050 et b) CCTOc – 950

Les mesures diélectriques ont indiqué que la constante diélectrique du CCTO1050 présente une constante diélectrique de valeur (≈ 14224 à 1 kHz) inférieure à celle du composé CCTO950 (≈ 90000 à 1 kHz) dans la plage de fréquences de 1 kHz à 1 MHz (Fig. III. 6). L'analyse de l'impédance complexe de de tous les échantillons montre une diminution de la résistance avec une température croissante, ce qui suggère une nature semi-conductrice des échantillons.

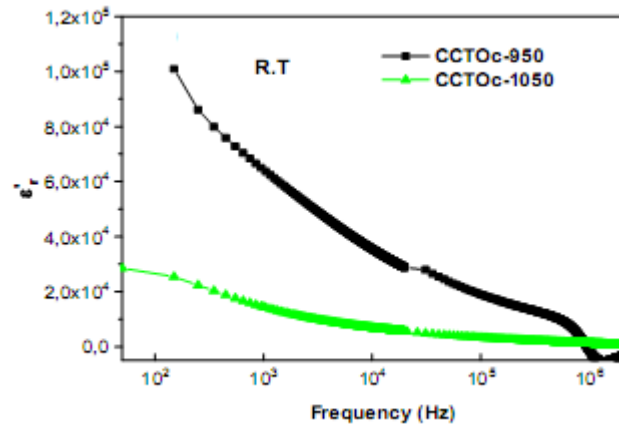


Fig. III. 6. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour; CCTO – 950 et CCTO-1050 à température ambiante.

III.5.Effets de la température de frittage sur les propriétés du CCTO

Le titanate de calcium et de cuivre (CCTO) a été fabriqué par la technique de réaction à l'état solide calciné à 1050°C/4H. Dans le but de voir l'effet de la température de frittage sur les propriétés des céramiques CCTO, ces derniers sont frittés à différentes températures pendant 8H (950, 1000, et 1050 °C). Les caractérisations, DRX (formule de Scherer) ou MEB montrent que la microstructure de ces céramiques augmente avec l'augmentation de la température de frittage

Les mesures diélectriques des échantillons étudiés, en fonction de la température et de la fréquence, montrent que la valeur de la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage (Fig. III. 7).

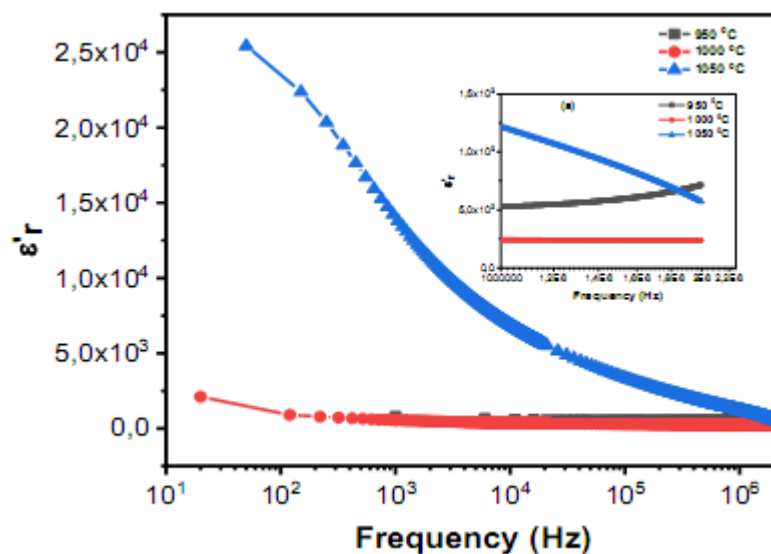


Fig. III. 7. Partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante des céramiques CCTO frittées à 950, 1000, 1050°C

Chapitre IV

*Elaboration et
caractérisation des céramiques
à base de CCCTO et CCTCO*

IV.1. introduction

Dans ce qui précède, notre étude expérimentale sur la céramique CCTO pure, nous avons vu que la teneur en Cu dans le CCTO affecte ces propriétés diélectriques et électriques. Des résultats récents de plusieurs études sur le CCTO ont révélé que la microstructure, la conductivité électrique et le comportement diélectrique sont étroitement liés aux substitutions aux sites Cu ou Ti.

D'où dans notre étude, nous avons choisi le cobalt (Co^{2+} , $3+$, $4+$) comme dopant pour modifier et étudier les propriétés physiques de la structure cristalline de la pérovskite de type (ABO_3) de la céramique CCTO. Il est prévu que Co^{2+} , $3+$, $4+$ se substitue au cuivre sur le site A ou au titane sur le site B car Co a des rayons atomiques similaires pour les ions Cu et Ti. Ce chapitre se concentre sur l'influence de la concentration de cobalt (Co) dans les sites A et B. En outre, nous nous concentrons sur l'étude de l'effet du temps et de la température de frittage pour des concentrations spécifiques qui sont sélectionnées en fonction des caractéristiques requises. Les mesures d'impédance et de spectroscopie diélectrique sont utilisées pour étudier les propriétés électriques. Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) sont effectuées sur tous les échantillons pour surveiller les équilibres de phase et les changements des paramètres de réseau associés à l'ajout de différentes concentrations des dopants et le microscope électronique à balayage (SEM) est utilisé pour observer la taille des grains et l'évolution microstructurale des échantillons.

IV.2. Traitement des poudres CCTO dopées au cobalt

Outre le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pur (CCTO) préparé au chapitre III, nous avons préparé deux séries de compositions différentes; la première composition est $\text{CaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, (CCCo_xTO), concerne le dopage de Co dans le site de Cu et la seconde est $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (CCTCo_xO), concerne le dopage de Co dans le site de Ti. Pour chaque série, il existe six niveaux différents de dopant, avec x égal à 0,02, 0,10, 0,20, 0,30, 0,50 et 3,00. La voie de traitement des échantillons dopés est illustrée à la figure IV. 1

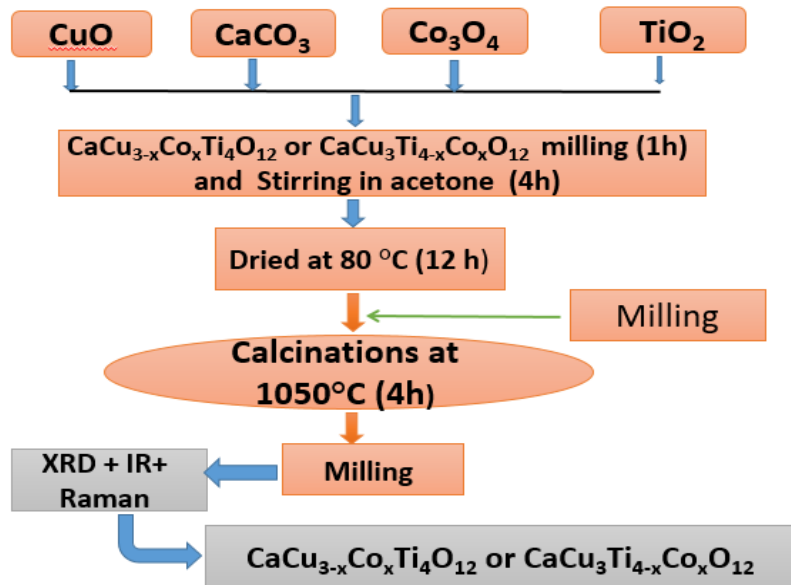


Fig. IV. 1. Organigramme de synthèse des échantillons CCCxTO et CCCxTO.

IV.3.A.Effet du dopage au cobalt dans le site de Cu sur la microstructure et les propriétés diélectriques de la céramique $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

La figure IV.2, illustre les diffractogrammes XRD des poudres CCCxTO, calcinées à $1050^\circ\text{C}/4\text{H}$ pour différents taux x de dopage en Co ($0 \leq x \leq 3$). Apparemment, pour les échantillons à $x \leq 0,50$, sont assez similaires aux profils de diffraction correspondant à la phase CCTO. De plus, il n'y a aucune trace d'autres phases secondaires. Pour l'échantillon ($x=3$), les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré un changement complet de la forme du spectre, nouveaux pics, indiquant la disparition des pics de CCTO et la présence de composé non identifié.

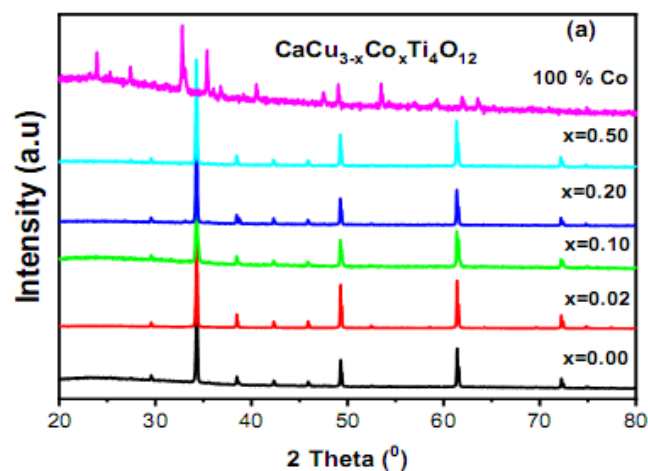


Fig. VI. 2. Les diffractogrammes XRD, des céramiques CCCxTO, calcinées à $1050^\circ\text{C}/4\text{H}$, des différentes concentrations de dopage

L'analyse par raffinement Reiveldt, de ces échantillons, montre qu'ils cristallisent dans la phase cubique pour $x \leq 0,5$. De plus, les spectres Raman ainsi que les images MEB et les résultats EDX ont révélé que la phase riche en Cu (CuO) a diminué aux limites des grains de CCTO

Les propriétés diélectriques des échantillons céramiques frittées CCxTO à $1050^\circ\text{C}/8\text{H}$ préparés ont été étudiées à une fréquence de 10 kHz dans la plage de température de la pièce tempérée à 350°C , ainsi que dans la plage de fréquence de 100 Hz à 2000 kHz sous différentes températures. Les résultats montrent que les constantes diélectriques de ces échantillon augmentent avec le tau x en Co (valeur de ϵ'_r à température ambiante sous la fréquence $f=1\text{kHz}$ $1,4 \times 10^4 \leq \epsilon'_r \leq 6 \times 10^4$ et $1,7 \times 10^4 \leq \epsilon'_r \leq 1,4 \times 10^5$ à 220°C). On note aussi une diminution des pertes diélectriques aux basses et moyennes frequencies.

IV.3.B. Microstructure et réponses diélectriques des céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pures et dopées au cobalt au site Ti

Cette fois des céramiques CCTO dopées au cobalt ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) dans le site Ti, c.-à-d. $\text{CaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTCxO , $x = 0,00, 0,02, 0,10, 0,20, 0,30, 0,50$ et $3,00$) ont été préparées par la méthode de synthèse classique. Les effets de dopage au cobalt sur les propriétés structurales et diélectriques ont été étudiés.

La figure IV.3, illustre les diffractogrammes XRD des poudres CCTCxO , calcinées à $1050^\circ\text{C}/4\text{H}$ pour différent taux x de dopage en Co ($0 \leq x \leq 3$). Pour les échantillons à $x \leq 0,30$, sont assez similaires aux profils de diffraction correspondant à la phase CCTO. Il n'y a aucune trace d'autres phases secondaires pour $x \leq 0,1$ mais pour $x= 0,2$ $0,3$ il y'a apparition de microphase secondaire associée au Cu. A $x=0,5$ le nombre de pics secondaires devient important alors que pour $x=3$ nous avons obtenue une phase cristalline de composé non identifié.

L'observation des images MEB des pastilles de CCTCxO frittées à $1050^\circ\text{C}/8\text{H}$, suggère que la présence du Cu, (responsable de phase secondaire) dans les échantillons, se situe principalement aux joints de grains. Les mesures diélectriques ont montré que la constante diélectrique des échantillons a augmenté et atteint sa valeur maximale ($\epsilon'_r = 22231$) pour $x=0,1$ à 1kHz sous la température ambiante.

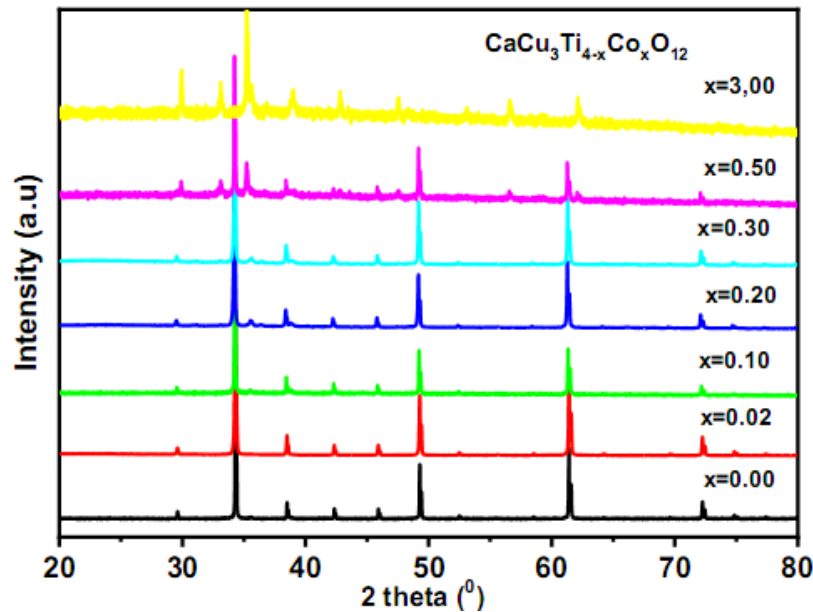


Fig. IV. 3. Diffractogrammes XRD des céramiques CCTC_xO calcinées à 1050°C/4H avec différentes concentrations de dopage

IV.4.Effet du temps de frittage sur le CCC_xTO et le CCTC_xO

Grâce à l'étude précédente de la série CCTC_xO en céramique, la meilleure constante diélectrique de CCTO substitué par Co est obtenue pour une teneur en Co = 0,10. Pour cette raison, la poudre de cet échantillon est sélectionnée comme échantillon pour étudier l'impact du temps de frittage sur les céramiques CCC10TO et le CCTC100. Dans cette section, nous étudierons l'effet des temps de frittage (4h, 8h et 16 h) à 1050 0C sur la structure, la microstructures et les propriétés électriques et diélectriques de ces céramiques.

IV.4.A.Effet du temps de frittage sur la stabilité de phase, les microstructures et les propriétés de propriétés diélectriques de CCC0.10TO.

La figure IV.4 montre les diffractogrammes des poudres monophasée CCC0.10TO synthétisées par la méthode de réaction à l'état solide calcinées à 1050°C/4H et frittées à 1050°C pendant différents temps 4, 8 et 16 h. Le profil des motifs XRD des pastilles frittées pendant 4 et 8 h indique la formation d'une seule phase CCTO (JCPDS 75–2188), tandis que les mesures de diffraction sur CCC0.10TO – 16 ont révélé l'existence des phases secondaires de CuO et Cu₂O.

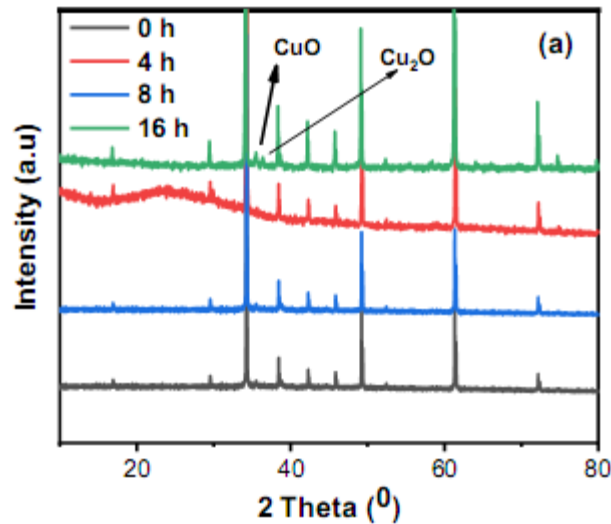


Fig. IV.4. Spectre DRX de la poudre CCC0.10TO frittée à 1050°C pendant différents moments: 4; 8 et 16H (Spectre 0H poudre uniquement calcinée à 1050°C/4H)

Une phase liquide intergranulaire secondaire (riche en Cu, en particulier en CuO), qui est liée à la fois à la croissance anormale des grains et aux limites du domaine, a commencé à apparaître aux limites des grains lorsque CCC0.10TO a été frittée pendant 8 h. La phase liquide a amélioré les propriétés diélectriques de l'échantillon de 8 h (Fig IV.5), telles que la constante diélectrique a atteint la valeur de 24000 à la fréquence 1 kHz et sous température ambiante. Les résultats de la conductivité ont indiqué, pour la céramique frittée pendant 8h, est supérieure à celles des céramiques frittées pendant 4 et 16h Les résultats des parties imaginaires d'impédance et des modules ont montré la présence d'effets de grain et de frontière de grain dans le système (spectres d'impédance) ainsi que de relaxation (module électrique) dépendent du temps de frittage. Les temps de relaxation diélectrique de spin ont été déterminés à partir des spectres du module électrique.

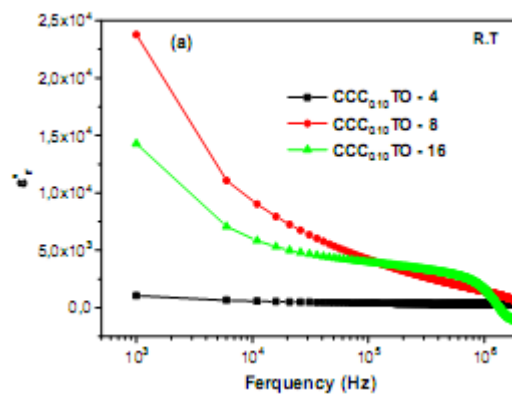


Fig. IV. 5. Dépendance en fréquence à la constante diélectrique à température ambiante des céramiques CCC10TO frittées pendant 4, 8 et 16 h.

IV.4.B. Effet du temps de frittage sur la stabilité de phase, les microstructures et les propriétés diélectriques du CCTC0.10O.

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné l'effet du temps de frittage (4, 8 et 16H) sur la stabilité de phase, les microstructures et les propriétés diélectriques du CCTO dopé au cobalt dans le site B (de Ti) à une température de frittage spécifiée (1050 °C) pendant différent temps (4; 8 et 16H). Les diffractogrammes XRD obtenus (Fig. IV.6.) pour ces trios échantillons, montrent que ces derniers cristallisent dans la phase cubique mais en presence de traces de pics secondaires supplémentaires, liés aux phases CuO et Cu₂O.

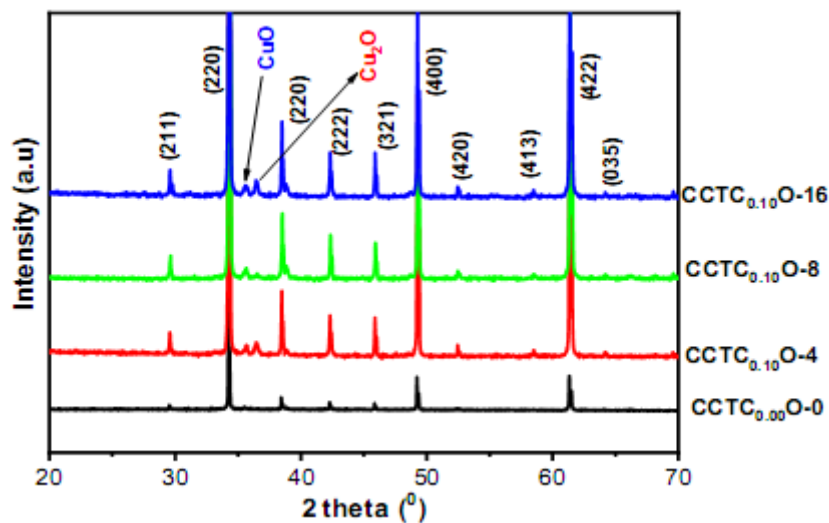


Fig. IV.6 : Spectre DRX de la poudre CCT C0.10O frittée à 1050°C pedant différents moments: 4; 8 et 16H (Spectre O-0 poudre uniquement calcinée à 1050°C/4H)

Les micrographies MEB de ces échantillons présentent une microstructure inhomogène dont la taille moyenne des grains augmente avec le temps de frittage. Les constantes diélectriques de ces matériaux ont été mesurées dans la gamme de fréquences 100Hz-2MHz. On observe que la constante diélectrique augmente avec le temps de frittage, elle est maximale, à température ambiante à la fréquence $f = 1\text{kHz}$, mais décroît plus rapidement en fonction de la fréquence et dévient rapidement inférieure à celle de l'échantillon fritté pendant 16H (Fig. IV.7. dont sa constante diélectrique ϵ'_r varie peu avec la fréquence.

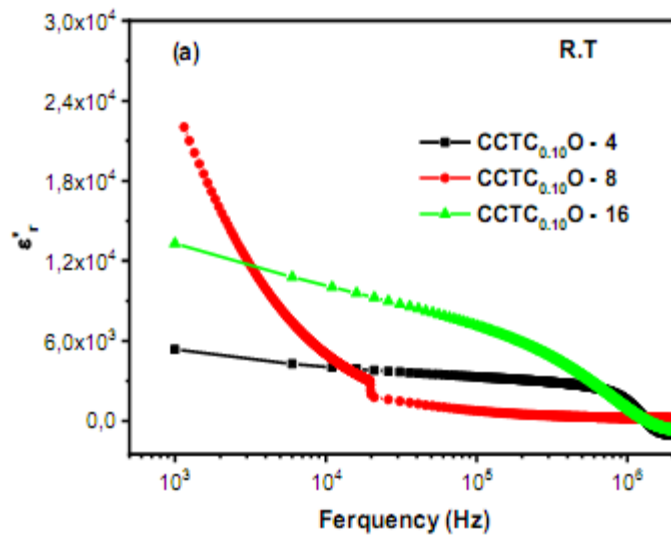


Fig. IV. 7. Evolution de la la constante diélectrique en fonction de la fréquence sous la température ambiante des échantillons de CCTC_{0.10}O frittés pendant 4, 8 et 16 h à 1050°C

IV.5.Effet de la température de frittage sur les CCC_{0.10}TO et CCTC_{0.10}O.

Dans ce qui précède nous avons étudié l' effet de l' influence du temps du frittage pour les céramiques CCC_{0.10}TO et CCTC_{0.10}O. Dans cette section nous avons prolongé cette étude, de ces céramiques, mais en fonction de la température de frittage. Nous visons à corrélérer les variables de processus avec les propriétés mesurées.

Pour la stabilité de phase, une analyse XRD est effectuée pour examiner l'apparition ou non de de phases secondaires en fonction de la température de frittage. Une analyse d'impédance est effectuée pour expliquer les propriétés diélectriques mesurées des céramiques CCC_{0.10}TO et CCTC_{0.10}O.

IV.5.A.Effet de la température de frittage sur la microstructure et les réponses diélectriques des céramiques CCC_xTO.

La figure IV. 8 présente les diffractogrammes de DRX des échantillons CCC_{0,1}TO calcinés à 1050°C/4H puis frittés sous les temperatures 950; 1000 et 1100°Cpendant 8 heures. L'analyse de ces diffractogrammes montre que ces échantillons cristallisent dans le groupe d'espace Im-3 sans présence de phase secondaire. On note que l'échantillon fritté à 1100°C/8H a fondu.

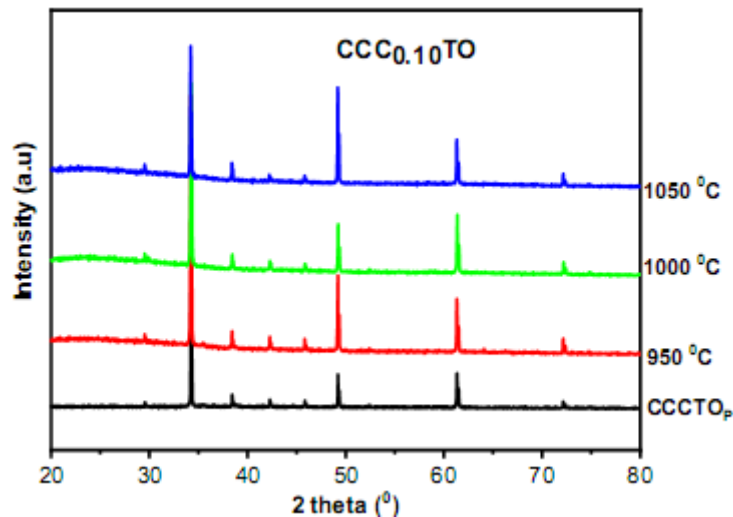


Fig. IV. 8. Spectre de diffraction des rayons X de CCC_{0.10}TO fritté à différentes températures pendant 8 h (CCCTO_p poudre calcinée à 1050°C/4H).

Les analyses de raffinement de Rietveld pour tous les échantillons ont confirmé les résultats expérimentaux de XRD

Le paramètre du réseau et la taille moyenne des grains augmentent avec l'augmentation de la température de frittage. Les propriétés diélectriques dépendent fortement de la température de frittage, en effet l'échantillon fritté à 1050 °C présente une permittivité colossale d'environ 24000 à 1 kHz tandis que la permittivité relative de l'échantillon fritté à 950 °C est de 1223 (Fig. IV. 9). Le comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à chaque température pour tous les systèmes céramiques indique deux régions de fréquence différentes dans la plage de fréquences de 1 kHz à 2 MHz. La première région est inférieure à 10⁶ Hz, dans cette région, la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente, ce comportement est commun aux matériaux céramiques qui peut être attribué à la polarisation interfaciale. Dans la deuxième région, au-dessus de 10⁶ Hz, les échantillons ont montré une augmentation, de la constante diélectrique, pour les céramiques frittées à 950 et 1000°C. Un tel comportement peut être décrit par un phénomène de résonance.

De l'analyse de la conductivité en courant alternatif, on constate que l'augmentation de la température de frittage améliore la conductivité électrique. La présence d'un phénomène de relaxation dans le matériau a été détectée par une analyse d'impédance complexe. De plus, une telle analyse confirme la contribution de la frontière de grain dans les propriétés électriques du CCC_{0.10}TO.

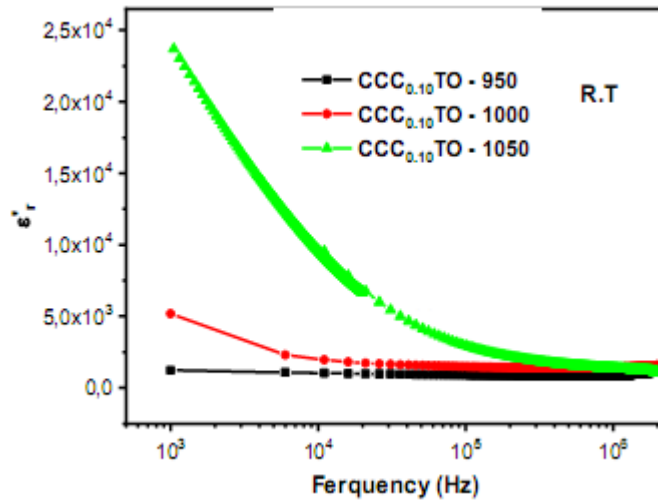


Fig. IV. 9. Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, à température ambiante, de la céramique CCC0.10TO frittée à différentes températures

IV.5.B.Effet de la température de frittage sur la microstructure et les réponses diélectriques des céramiques CCTCO.

Dans la présente section, des poudres nanométriques CCTCO.100 ont été synthétisées par voie solide. L'évaluation de la phase, la microstructure et les propriétés diélectriques des échantillons de CCTO polycristallins frittés à différentes températures 950; 1000 et 1050°C pendant 8 heures, ont été étudiées. L'analyse des diffractogrammes, obtenus par XRD pour ces échantillons, montre que-ils cristallisent dans le groupe d'espace Im-3 mais en présence de microtrace de phase secondaire attribuée à CuO.(Fig IV. 10).

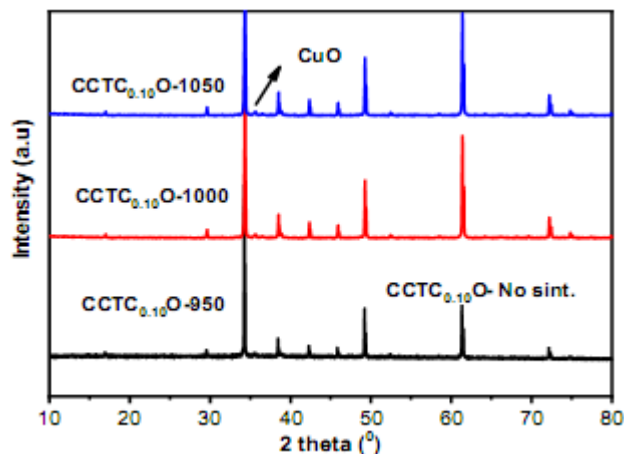


Fig. IV. 10. Spectre de diffraction des rayons X de CCTCO.100 frittés à différentes températures pendant 8 h

Les résultats obtenus, du MEB, ont montré une croissance des grains avec une augmentation de la température de frittage. De même, pour la constante diélectrique du

CCTC_{0.10}O augmente avec la température de frittage et de la température de mesure (Fig. IV.11). Pour l'échantillon fritté à 1050°C/8H la constante diélectrique a atteint la valeur de 4.10^4 à la fréquence de 1kHz et sous la température 220°C. La figure IV.11 montre aussi une dépendance à la fréquence et à la température. ϵ'_r décroît lorsque la fréquence augmente. Les diagrammes de Cole - Cole des impédances complexes sont utilisés pour interpréter le mécanisme de relaxation.

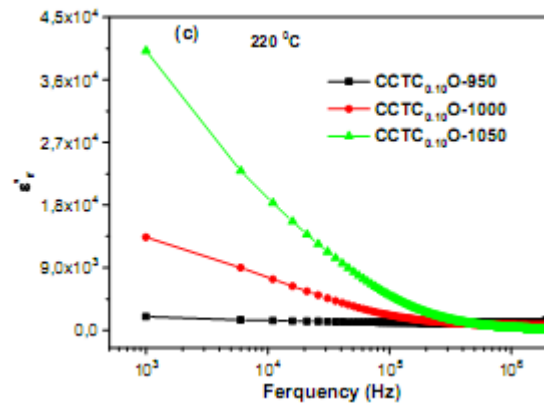


Fig. IV.11. Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, sous la température 220°C, de la céramique CCT C0.10O frittée à différentes températures

Chapitre V

*Elaboration et caractérisation
des céramiques $(1-x)$ CCTO - x
 $(\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$*

V.1. Introduction

Le titano zirconate de plomb PZT, est une pérovskite ferroélectrique qui possède une phase tétragonale, ou / et rhomboédrique et orthorhombique en fonction de la valeur du rapport Zr / Ti , il a deux limites de phase morphotropiques (MPB) à un rapport 53/47 et 95/5 Zr / Ti , a été largement utilisé pour différentes applications en raison de ses excellentes propriétés diélectriques, optiques et piézoélectriques. Or selon nos études précédentes, le CCTO préparé par réaction à l'état solide a montré une constante diélectrique élevée, mais des pertes diélectriques élevées et une taille des grains aussi assez grande, alors qu' à l'heure actuelle, l'avancement de la technologie nécessite un matériau avec une valeur géante de la constante diélectrique pour réduire la taille des dispositifs électroniques, tandis que les performances efficaces de ces dispositifs électroniques nécessitent une perte diélectrique substantiellement faible. Ces raisons, dans le présent travail, nous en conduit à étudier la solution solide CCTO - PZT.

Dans ce chapitre, nous avons préparé trois séries de composites $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x) \text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (où $x = 0,00; 0,30, 0,50; 0,70$ et $1,00$ à $y = 0,65$, pour $x = 0,00, 0,50$ et $1,00$ à $y = 0,00$ et à $y = 0,48$ en tant que nouveaux matériaux. Dans le but d'étudier les changements des propriétés électriques, diélectriques, optiques et structurales dans les régions de coexistence du système $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), Spectre FT – IR (IR), spectroscopie UV-visible, micrographie électronique à balayage (MEB) et spectre diélectrique

V.2. Synthèse des composés de $(1-x) \text{CCTO} - x\text{PZ}_y\text{T}_{1-y}$

La céramique de $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - x\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ est synthétisée par la voie solide modifiée en trois étapes. Premièrement, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) est synthétisée par un processus à l'état solide ($1050^\circ\text{C}/4\text{H}$). Deuxièmement, la poudre de céramique $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ est également synthétisée par un procédé Sol – Gel, selon les étapes indiquées sur la figure. V.1.

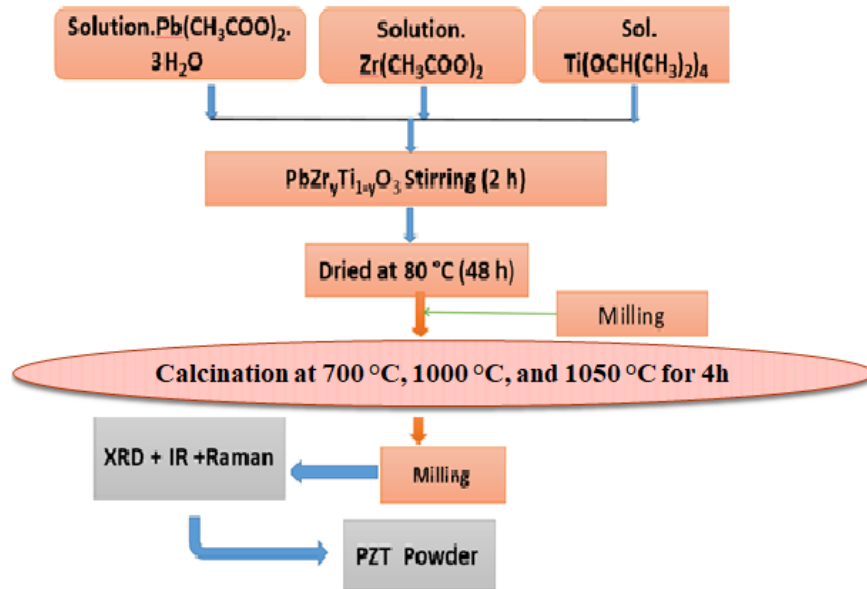


Fig. V. 1. Organigramme de la synthèse du poudre de céramique $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.00, 0.48$ et 0.65)

Enfin, à la troisième étape, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ obtenus, ont été mélangés ensemble pour former les composés de $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x) \text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (Fig. V. 2).

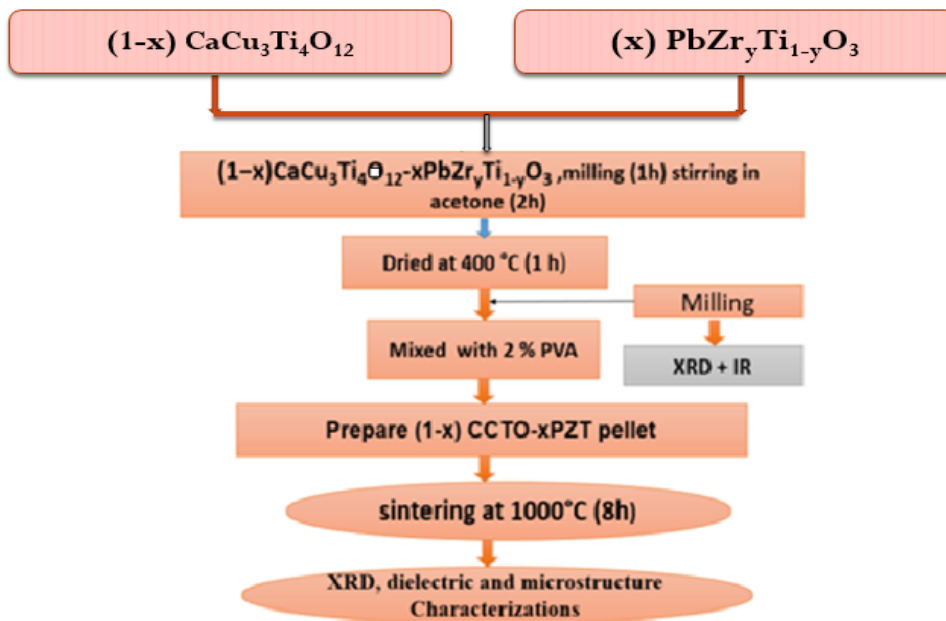


Fig. V. 2. Organigramme de la synthèse du composite $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x) \text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ composite ($y = 0.00, 0.48$ et 0.65)

V.3. Etude des propriétés diélectrique, optique et micro-structurale des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$

Les propriétés structurales, diélectriques et électriques des composés céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ avec la composition près de la limite de phase morphotropique ont été étudiées en fonction du contenu de $\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie FT-IR; Spectroscopie UV-visible, MEB et la techniques de mesure diélectrique. Des études ont été réalisées sur les échantillons de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (où $x = 0,00, 0,30, 0,50, 0,70$ et $1,00$) préparés par réaction à l'état solide, c'est-à-dire, après préparation, de $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ pure par la voie sol-gel calcinée à $700\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{h}$ et CCTO en utilisant la voie solide calcinée à $1050\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{h}$. La diffraction des rayons X sur la poudre réalisée sur la limite de phase morphotropique (MPB) du $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ pur ($x = 1,00$) est présentée. Une phase monoclinique inattendue a été trouvée en plus des phases rhomboédriques bien connues $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ ont été observées. Tandis que la DRX de CCTO ($x = 0,00$) a montré une phase cubique centrée. En combinant ces deux matériaux et en chauffant à $400\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{h}$, l'analyse DRX a démontré que les phases $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ contenaient $(1 - x)\text{CCTO} - x\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$, le changement structurel s'est produit de rhomboédrique + monoclinique à $x = 0,30$ et $0,60$. De plus, la structure de CCTO dans le mélange passe d'une phase cubique centrée à une phase pseudo-cubique. D'autre côté, l'analyse par DRX de $\text{CCTO} - x\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ en $(1 - x)\text{CCTO} - x\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ après frittage à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8h a montré la phase de $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ en mélange passe en tétragonale, le MEB montre un changement dans la distribution, la taille et la forme des grains lors de l'ajout de $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$. Les mesures diélectriques ont montré que la constante diélectrique du composite $\text{CCTO}/\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ est supérieure à celle du CCTO pur et à celle du $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ pur. Les changements dans le comportement diélectrique et les propriétés électriques se sont révélés être liés à ces changements structuraux en fonction du contenu de $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$. L'évaluation de la température de la permittivité réelle met en évidence la transition de phase ferroélectrique ainsi que le comportement de relaxation. La dépendance de la conductivité alternative à la température indique que le processus de conduction est dû à une ionisation simple et double, et la dépendance de la conductivité alternative à la fréquence des composites suit la loi de puissance de Jonscher. Nous avons aussi constaté que la bande interdite de la poudre $(1-x)\text{CCTO} - x\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$ augmentait avec l'augmentation de la teneur en $\text{PZ}_{0.65}\text{T}_{0.35}$.

V.4. Etude des propriétés diélectrique, optique et micro-structurale des composées de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$

Dans cette partie, les céramiques $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x) \text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ (avec $x = 0,00, 0,50$ et $1,00$), notées CCTO-PZ_{0.48}T_{0.52}, ont été préparées selon une méthode modifiée en trois étapes, afin d'obtenir une constante diélectrique élevée et une faible perte diélectrique. Les études structurales effectuées par la DRX et la spectroscopie FT-IR ont montré la formation de phases cubiques et tétraogonales pures pour des compositions de $x = 0,00$ et $x = 1,00$, respectivement. Alors que la DRX a montré la coexistence des deux phases dans le composite CCTO-PZ_{0.48}T_{0.52}. Le MEB utilisé pour examiner la morphologie de la céramique; révèle une microstructure homogène avec deux types de grains correspondant à PZ_{0.48}T_{0.52} (petits grains) et CCTO (gros grains). Les mesures diélectriques effectuées par un analyseur d'impédance; montrent que la constante diélectrique du composite CCTO-PZ_{0.48}T_{0.52} est supérieure à celle des échantillons purs (CCTO et PZT). La bande interdite optique du PZT est de 2,25 eV, et la bande interdite a diminué dans le composite CCTO / PZT.

V.5. Etude des propriétés diélectrique, optique et micro-structurale des composés de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{PbTiO}_3$

La poudre de pérovskite monophasique, titanate de plomb (PbTiO_3), a été préparée par la voie sol-gel à 700 °C pendant 4h. La poudre de PT synthétisée a été mélangée avec du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ préparé en utilisant la voie à l'état solide calcinée à 1050 °C / 4h pour la formation du composé $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x) \text{PbTiO}_3$ ($x = 0,50$). Les propriétés structurales, optiques, diélectriques et électriques de ces composés ont été distinguées par spectroscopie DRX, FT-IR; Spectroscopie UV-visible, MEB et la technique de mesure diélectrique. Les études DRX et FT-IR en plus du raffinement de Rietveld confirment la formation de phase pure pour des concentrations $x = 0,00$ et $1,00$, c'est-à-dire cubiques et tétraogonales de CCTO et PT, respectivement ont montré que les deux phases coexistent dans le composé CCTO-PT. D'après l'analyse de Rietveld, les paramètres des mailles se révèlent être : $a = b = c = 7.391 \text{ \AA}$ pour le CCTO pur et $a = b = 3.909$ et $c = 4.116 \text{ \AA}$ avec le rapport axial c / a est trouvé 1.052. Ces paramètres ont diminué dans le mélange. Le rapport axial c / a est d'environ 1.047, ce qui se rapproche de la valeur indiquée. Des bruits de mesure diélectrique ont montré que la constante diélectrique du composite CCTO-PT est supérieure à celle du CCTO pur et du PT pur. La variation de la permittivité réelle en fonction de la température met en évidence une

transition de phase ferroélectrique de relaxation pour le CCTO-PT. L'analyse optique des échantillons a révélé d'excellentes propriétés optiques, en particulier la transmittance de la lumière, qui est estimée à 99,85% pour PT et 76,24 pour CCTO - PT. Les valeurs de l'énergie de bande interdite se trouvent également dans les plages de semi-conducteurs de tous les échantillons

Chapitre VI

*Elaboration et caractérisation
des céramiques $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
 $- (x) \text{BaTiO}_3$*

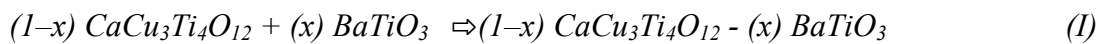
VI.1. Introduction

La constante diélectrique du matériau ferroélectrique BaTiO₃ est très instable, et varie avec la température ce qui limite son utilisation à haute température. Pour cette raison de nombreux chercheurs cherchent à trouver une solution pour résoudre ce problème. La céramique CCTO est le fruit de ces efforts, ce matériau paraélectrique appartient à la structure pseudo-cubique de la pérovskite et a une constante diélectrique élevée et une stabilité thermique de l'ordre de 100 à 400 K. Une perte diélectrique élevée est apparue dans la céramique CCTO par rapport à BaTiO₃. Il existe plusieurs recherches distinctes sur les céramiques CCTO et BT qui ont tenté d'améliorer les propriétés diélectriques de ces matériaux en contrôlant les opérations de fabrication telles que la méthode, la substitution, le temps ou la température de frittage et le temps ou la température de calcination et d'autres dont la tentative de déterminer la nature de la constante diélectrique élevée continue de ces céramiques. D'après nos connaissances, il n'y a aucune recherche consacrée à la fabrication de céramique qui suivent un mélange de caractéristiques CCTO et BT.

Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse de nouveaux matériaux de (1 - x) CCTO - xBT par deux voies différentes (avant et après calcination). Les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et électriques des céramiques (1 - x) CaCu₃Ti₄O₁₂- (x) BaTiO₃ (où x = 0,00-1,00) sont étudiées.

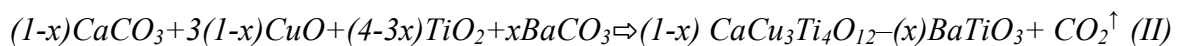
VI.2. Synthèse du composé (1-x) CCTO-x BT

Les nouveaux matériaux de (1-x) CCTO-xBT sont synthétisés par deux méthodes (avant et après calcination) comme décrit par les deux équations suivantes :



Cette méthode est nommée après calcination et notée AC (1-x) CCTO- xBT

(Avec x=0.00, 0.10, 0. 20, 0.30, 0.50. 0.80 and 1.00)



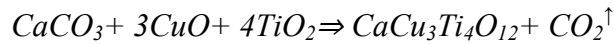
Cette méthode est nommée avant calcination et notée BC (1-x) CCTO- xBT

(Avec x=0.00, 0,05, 0.10, 0.15, 0. 20, 0.30, 0.50. 0.80 and 1.00)

VI.2.A. Synthèse par la méthode AC de (1-x) CCTO- xBT

Dans cette méthode, le composé (1-x)CCTO-xBT est synthétisé par les trois étapes suivantes :

Premièrement, la poudre de CCTO est préparée par la voie solide dans des conditions de calcination $1050\text{ °C} / 4\text{h}$ en utilisant les oxydes de $CaCO_3$, CuO et TiO_2 comme matières premières de haute pureté. Les poudres brutes sont pesées selon le rapport stœchiométrique de la formule $CaCu_3Ti_4O_{12}$ sur la base de la réaction suivante;



Deuxièmement, la poudre de $BaTiO_3$ est synthétisée par voie solide à l'aide de $BaCO_3$ et de TiO_2 selon les étapes indiquées sur la figure VI.1. La poudre est calcinée à l'air à $1050\text{ °C} / 4\text{h}$. Les poudres de $BaCO_3$ et de TiO_2 sont pesées selon le rapport stœchiométrique de la formule de $BaTiO_3$ sur la base de la réaction suivante.

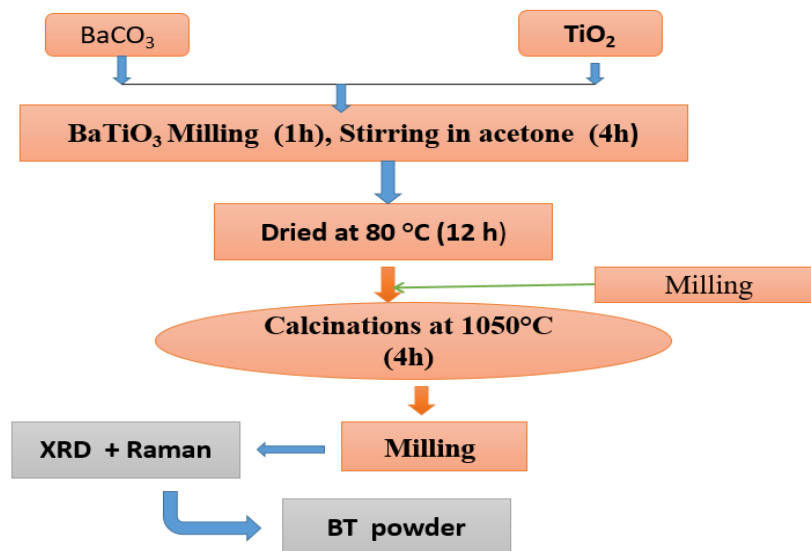
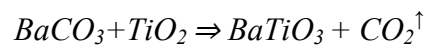
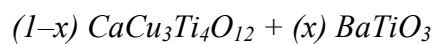


Fig. VI. 1. Organigramme de la synthèse de la poudre de $BaTiO_3$

Troisièmement, des quantités appropriées des poudres préparées de CCTO et de BT par le procédé à l'état solide sont mélangées après le processus de calcination sur la base de l'équation suivante:



et selon les étapes décrites dans la figure.VI. 2

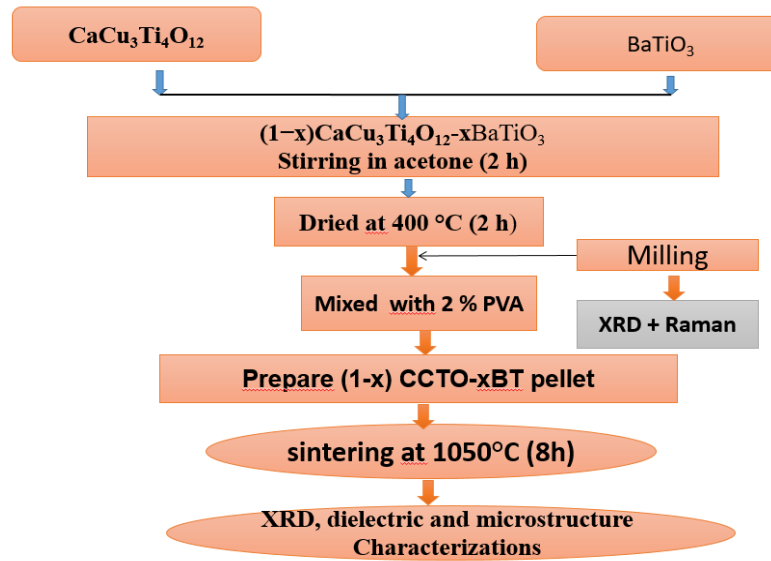
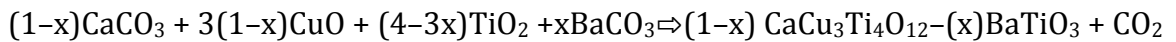


Fig. VI. 2. Organigramme de la synthèse des pastilles du composite (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{BaTiO}_3$ obtenu à partir des poudres $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et BaTiO_3 (après calcination)

VI.2.B. Synthèse par la méthode BC de (1-x) CCTO- xBT

Le composé de formule générale $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{BaTiO}_3$ est synthétisé par la voie réactionnelle à l'état solide en utilisant TiO_2 , CaCO_3 , CuO et BaCO_3 comme matières premières a selon l'équation d'interaction suivante:



et selon les étapes décrites dans la figure.VI. 3.

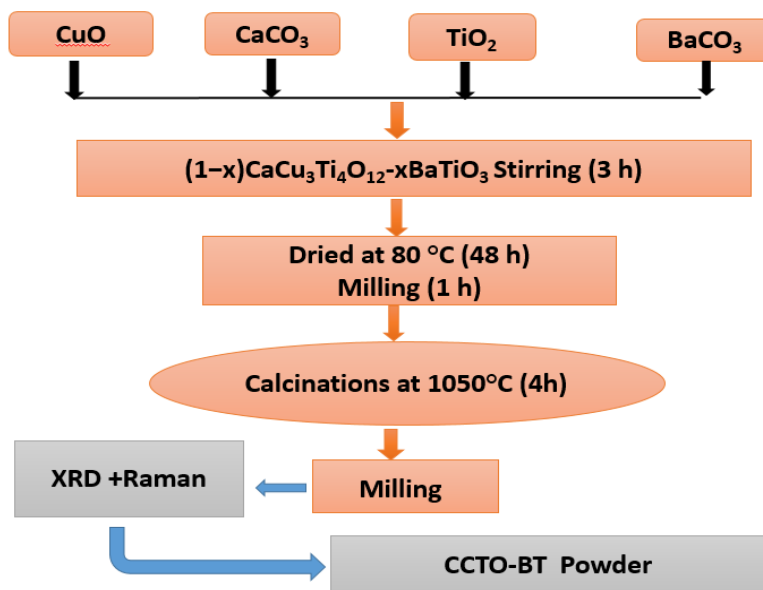


Fig. VI. 3. Organigramme de la synthèse de la poudre de (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{BaTiO}_3$ (avant calcination).

VI.3. Etude Structurale, électrique et diélectrique du composé AC (1-x)CCTO– xBT

L'effet de l'addition de BaTiO₃ sur les propriétés diélectriques de la céramique CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) a été étudié. Des échantillons de céramique avec la formule chimique (1 - x) CaCu₃Ti₄O₁₂ - xBaTiO₃ (x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,50, 0,80 et 1,00) ont été synthétisés à partir de poudres d'oxyde de haute pureté par le méthode solide après la calcination. Des études de diffraction des rayons X sur AC (1 - x) CCTO– xBT après mélange et chauffage à 400 °C / 4h confirment la formation de phases pures cubique et tétragonale pour les concentrations de x = 0,00 et 1,00 respectivement, et des phases composés pour les compositions de x = 0,10-0,80. Cependant, l'analyse de la DRX de AC (1 - x) CCTO– xBT fritté à 1050 °C pendant 8h a montré l'existence de Ba₄Ti₁₂O₂₇ monoclinique comme phase secondaire à des concentrations de x = 0,10 à 0,30, tandis que trois phases de CCTO, BT et Ba₄Ti₁₂O₂₇ observé à x = 0,50 et BT et Ba₄Ti₁₂O₂₇ à x = 0,80. Le MEB a indiqué que la taille des grains a augmenté à 15µm de CCTO - BT avec addition de BT jusqu'à x = 0,10, puis a diminué à 4µm à une concentration x = 1,00. L'étude diélectrique montre que pour une faible concentration (x = 0,10–0,30), une augmentation de la valeur de la constante diélectrique de huit ordres est observée, tandis qu'au-dessus de cette concentration, une diminution des valeurs de la constante diélectrique est observée, par rapport au CCTO pur. Alors que la perte diélectrique diminue avec l'augmentation du contenu BT. L'analyse d'impédance confirme la présence d'un phénomène de relaxation de type non-Debye dans la céramique. Ils suivent également le comportement typique du coefficient de température de résistance négatif (NTCR). L'énergie d'activation de la limite des grains (E_{gb}) a montré des valeurs plus élevées par rapport à l'énergie d'activation des grains (E_g) pour tous les échantillons et est conforme au modèle du condensateur de la couche barrière interne (IBLC)

VI.4. Etude structurale, électrique and diélectrique du composé BC (1-x) CCTO– xBT.

Dans cette partie, nous avons rapporté l'effet du dopage de BaTiO₃ sur les propriétés structurales, électriques et diélectriques des céramiques CaCu₃Ti₄O₁₂ élaborées par voie solide selon l'équation de réaction



que nous avons nommée $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - (x)\text{BaTiO}_3$ préparé avant calcination, c'est-à-dire BC(1-x)CCTO-xBT.

L'analyse des résultats MEB montre que l'ajout de taux de BaTiO_3 influence la cristallisation et la forme des grains de CCTO conduisant à une forme quadratique et leur taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la teneur en BaTiO_3 . La caractérisation par DRX de BC (1-x) CCTO - xBT a montré des résultats identiques à ceux obtenus pour la céramique AC (1-x) CCTO - xBT après le processus de frittage. L'étude diélectrique en fonction de la fréquence des composés BC (1-x) CCTO - xBT a montré que l'ajout de BT au-dessus de $x = 10$ dans le CCTO a fait diminuer légèrement la constante diélectrique mais a amélioré la stabilité de la constante diélectrique en fonction de la fréquence par rapport à l'échantillon CCTO pur ainsi qu'une diminution des pertes diélectriques et une augmentation de la fréquence de relaxation.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion Générale

Dans la présente thèse, les matériaux diélectriques CCTO sont; d'abord synthétisé en utilisant la voie solide (SSR), sol-gel (SGR) semi-humide (SWR) et hydrothermale (HTR) afin de déterminer la méthode la plus adaptée. Deuxièmement, nous avons les condition \$ expérimentales optimales de calcination (processus de calcination, température de calcination) et de frittage (temps, température). Troisièmement, la poudre de CCTO pure calcinée est préparée en utilisant la réaction à l'état solide (SSR) et les composés CCTO modifié (par substitution partielle de Cu et Ti dans CCTO avec l'ion cobalt) et finalement nous avons synthétisé les matériaux composites et en combinant CCTO avec $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,65, 0,48$ et $0,00$) et BaTiO_3 . Nos résultats sont résumés dans les points suivants :

- La céramique CCTO pure synthétisée par voie solide, calcinée à 1050 °C pendant 4 h et frittée à 1050 ° C pendant 8 h (CCTOcs), a la meilleure structure et ses propriétés diélectriques les plus souhaitables.
- La microstructure des CCTOcs a montré que les atomes de Cu et de Ti ne sont pas stables sur leurs sites, , car le CuO casse les échanges de Cu et de Ti dans les sites du réseau de CCTOcs. De même, les atomes de Cu^{2+} ne sont pas aussi stables dans la céramique CCTO que les autres atomes, car CuO sépare la structure des CCTOcs. C'est-à-dire que CuO aux hautes températures de calcination, devient liquide et s'écoule vers les joints des grains où il devient stable..
- Les résultats diélectriques des CCTOcs suggèrent que l'origine de la constante diélectrique géante et la relaxation sont attribuées à plusieurs contributions, notamment; les domaines dipolaires aux bords de grain, polaronique, interfaciale et polarisation Maxwell-Wagner (IBLC).

- Nous avons observé une stabilité relative de la constante diélectrique dans un domaine assez large de fréquence et de température, et une diminution des pertes diélectriques de l'échantillon qui n'est soumis qu'à un seul traitement thermique (frittage) (CCTO).

- Nous avons montré que la température de calcination provoque une transition de la phase pseudo-cubique à une phase pérovskite cubique centrée lorsqu'on augmente la température de calcination de 850 à 1050 °C / 4h. Nous avons aussi obtenu une valeur élevée de la constante diélectrique pour des fréquences $> 10^6$ Hz pour l'échantillon préparé à une température de calcination inférieure (950 °C).

- Les échantillons CCTO co-dopés ne présentent pas de phases secondaires à des compositions de $x = 0,02$ à $0,50$ (échantillons dopés sur le site A) et jusqu'à $x = 0,10$ (échantillons dopés au site B). Ces compositions présentent une augmentation continue de la taille des grains et de la constante diélectrique.

- Tous les temps de frittage utilisés ont fait apparaître des phases secondaires telles que CuO et Cu₂O dans l'échantillon CCTC_{0.10}O. Alors que les phases secondaires apparaissent après 16 h de durée de frittage dans le CCC_{0.10}TO. La taille des grains de CCTO pur et co-dopé a augmenté avec l'augmentation de la durée et de la température de frittage.

- Une phase ferroélectrique (monoclinique) jamais signalée auparavant a été découverte en plus de la phase ferroélectrique rhomboédrique dans un échantillon de PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ par les raffinements Rietveld effectués sur des spectres de diffraction des rayons X sur la poudre de cet échantillon à température ambiante. Les raffinements de Rietveld nous indiquent également les transformations de phase structurale des phases PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ mélangé avec de la poudre de CCTO et fritté à une température de 1000 °C pendant 8h.

- Le raffinement structurel effectué à partir des données de diffraction des rayons X des poudres des échantillons purs PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O₃ et PbTiO₃ a révélé une phase de symétrie tétragonale. Cette phase n'est pas affectée par le mélange avec du CCTO et / ou le frittage à température 1000 °C pendant 8h dans les cas purs et du mélange.

- Nous avons déterminé les énergies des bandes interdites optiques (1-x)CCTO-xPZ_{0.65}T_{0.35} (pour $x = 0.00, 0.30, 0.50, 0.70$ et 1.00), pour PZ_{0.48}T_{0.52}, pour 0.50CCTO-0.50PZ_{0.48}T_{0.52}, pour 0.50CCTO - 0.50PT et pour PT.

- Nous avons également montré que le circuit électrique pouvant mieux décrire les propriétés diélectriques du CCTO est composé de trois circuits R//C en série, alors que pour le CCTO - PZT on a besoin de quatre éléments.

- L'ajout de BT aux poudres calcinées de CCTO avec le chauffage à 400 °C ne change pas les paramètres de réseau et / ou les structures de ces deux matériaux. Alors que le processus de frittage à 1050 °C pendant 8 heures rend le BT instable dans le CCTO.

- L'énergie d'activation des échantillons au-dessus de $x = 0,20$ a augmenté avec l'ajout de BT, alors que la conductivité des grains diminue.

Perspectives

Suite à notre étude, un certain nombre de perspectives peuvent être dégagées :

- Inclure la pression comme paramètre dans et voir son effet sur le frittage (temps, température) des céramiques CCTO pures et modifiées.
- Les structures et microstructures des composites HDC influencent fortement les propriétés diélectriques. L'effet du frittage sa durée et sa température sur les structures et les microstructures des céramiques à haute constante diélectrique CCTO - PZ_yT_{1-y} peut être étudié.
- Les céramiques sont de bons candidats pour leur application dans divers appareils électroniques pour leur valeur constante diélectrique élevée. Une réduction supplémentaire des pertes diélectriques et une meilleure densification peuvent être obtenues par diverses autres voies de synthèse telles que la combustion, les techniques hybrides semi-humides, etc., techniques qu'il faut tester et étudier leurs effets sur les propriétés des céramiques.
- Il faut envisager la préparation des couches minces et des nanocéramiques à partir céramique à haute constante diélectrique à base de CCTO.