



N° d'ordre : 32/2024

Centre des Etudes Doctorales : Sciences et Techniques et Sciences Médicales
Formation Doctorale : Sciences et Génie De la matière, de la Terre et de la Vie
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux
Laboratoire : laboratoire procédés matériaux et environnement / laboratoire signaux systèmes et composants

Thèse pour l'obtention de DOCTORAT

Synthèse et caractérisations physico-chimiques des matériaux céramiques à constante diélectrique colossale
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé au Zinc et les composites
 $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$
et $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$

Préparée par : Slaoui Malak

Soutenue le 29 Juin 2024 devant le jury :

Nom et Prénom*	Etablissement	Grade	Qualité
OULMEKKI Abdellah	FST Fès	PES	Président
BELARAJ Abdeslam	FSMI Meknès	PES	Rapporteur & Examineur
AHJYAJ Fatima Zahra	FPD Taza	PH	Rapporteur & Examineur
ZOHAIRI Mohammed	FSMI Meknès	PH	Rapporteur & Examineur
TOYIR Jamil	FPD Taza	PES	Examineur
HAZM Jamal Eddine	FST Fès	PES	Examineur
LAMCHARFI Taj Dine	FST Fès	PES	Co-directeur
HARRACH Ahmed	FST Fès	PES	Directeur de thèse

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

Faculté des Sciences et Techniques - Fès ; Route d'Immouzer, B.P. 2202 Fès-, Maroc

Tél. : (212) 5 35 60 80 14 ; Tél. : (212) 5 35 60 29 53 ; Fax : (212) 5 35 60 82 14 ; Site web : www.fst-usmba.ac.ma

Listes des abréviations et symboles

Constante diélectrique relative	ϵ_r
Permittivité diélectrique du vide	ϵ_0
Résistance en série équivalente	ESR
Tangente de perte	$\tan \delta$
Température de Curie	T_C
Internal Barrier layer capacitor	IBLC
Joint comitted for powder diffraction standards	JCP DC
Taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan du réseau hkl sont les indices de Miller des plans analysés.	D_{hkl}
Oxyde de titanate de lanthane et de plomb dopé par le Zirconium	$PbLaZrTiO_3$
Oxyde de Titanate de Plomb ($PbTiO_3$)	PT
Oxyde de Titanate de Baryum ($BaTiO_3$)	BT
Oxyde de Titanate de Calcium ($CaTiO_3$)	CT
Oxyde de Titanate de Calcium et de Cuivre $CaCu_3Ti_4O_{12}$	CCTO
L'oxyde de titanate de cuivre et de calcium dopé par le Zinc ($CaCu_{(3-x)}Zn_xTi_4O_{12}$)	CCZn _x TO
oxyde de titanate de cuivre et de calcium -oxyde de titanate de plomb (1-x) $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -x $PbTiO_3$	(1-x) CCTO-xPT
oxyde de titanate de cuivre et de calcium -oxyde de titanate de lanthane et de plomb (1-x) $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -x $Pb_{0.8}La_{0.2}Ti_{0.95}O_3$	
Circuit modélisé par une Résistance R montée en parallèle avec un condensateur de capacité C	RC
Désigne la partie réelle de l'impédance	Z'
Partie imaginaire de l'impédance	Z''
Double barrière layer capacitance	DBLC
Coefficients de génération de seconde harmonique	SHG
Mémoires à accès aléatoire	RAM
Polymérisation d'espèces moléculaires	PEM
Déstabilisation des solutions colloïdales	DSC
Alcool polyvinylique	APV
Diffraction des rayons X	DRX
Microscopie électronique à balayage	MEB
Angle de Bragg.	θ
Layer Dynamic capacity	LDC
Largeur à mi-hauteur	FWHM
Longueur d'onde des Rayons X	λ
Conductivité électrique	σ

Conductivité électrique à courant continu	σ_{dc}
Conductivité électrique alternative	σ_{ac}
Anomalies diélectriques à la température T°C	T ₁ , T ₂ et T ₃
Permittivité ou constante diélectrique maximale	ϵ_{max}
Degré de relaxation	ΔT
Pulsation critique	ω_C
Réponse dynamique universelle	UDR
Exposant de la loi de puissance	S
Low-Frequency Dispersion	LFD
Modèle à saut de barrière corrélé	CBH
Comportement à coefficient de résistivité thermique négatif	NTCR
Comportement à coefficient de résistivité thermique	PTCR
Résistance des grains	R _g
Résistance des joints de grains	R _{gb}

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre I : Généralités Et Etudes Bibliographique sur Matériaux Diélectriques	5
I. Les Matériaux Diélectriques	6
I.1. Types Des Matériaux Diélectriques	6
Les diélectriques idéaux :	6
Les diélectriques réels :	7
I.2. Propriétés des Matériaux Diélectriques	7
I.2.a. La Constante Diélectrique	7
I.2.b. Pertes diélectriques	8
I.2.c. La Rigidité Diélectrique	9
I.2.d. Résistivité (ρ) ou la résistance de l'isolement	9
I.3. La Polarisation	9
II. Classes cristallines	11
II.1. Introduction	11
II.2. La Piézoélectricité	11
II.3. Pyroélectricité	12
II.4. La Para électricité	12
II.5. La Ferroélectricité	12
II.5.a. Les systèmes Ferroélectriques	12
II.5.b. Domaines ferroélectriques	13
II.6. Cycle d'hystérésis ferroélectrique	13
II.7. Transition de phase d'un matériau ferroélectriques	14
II.7.a. Température de Curie :	14
II.7.b. Ferroélectriques Classiques et Relaxeurs	15
II.8. les Types des Matériaux Ferroélectriques	16
III. Les Matériaux à structure pérovskite	17
III.1. Structure des Pérovskites	17
III.2. Conditions de stabilité de la phase pérovskite	18
III.2.a. Rayons ionique et facteur de Goldsmith	18
III.2.b. Electronégativité	19
III.3. Défaut dans la structure des pérovskites	19
III.3.a. Défauts ponctuels	19
III.3.b. Représentation Des Défauts Ponctuels	21
III.3.c. Mécanisme de la diffusion des défauts :	21
V. Structure Cristallographique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$	21

IV.1.Effets de frittage sur les propriétés de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$	22
IV.2.Origine des permittivités relatives colossale de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$	23
IV.2.a.Modèle IBLC	23
IV.2.b.Domains intra granulaires.....	24
IV.2.c.Interface matériau/électrode.....	24
V. Classification des dopants des pérovskites de type ABO_3	24
VI.Propriétés Du Titanate De Plomb PbTiO_3	25
VI.1.Propriétés structurale de PbTiO_3	25
VI.2.Propriétés optiques de PbTiO_3	26
VI.3.Propriétés diélectriques du PbTiO_3	27
VI.4.Application du Titanate de Plomb PbTiO_3	28
Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux	36
Introduction	37
I. Synthèse des céramiques :	37
I.1.Méthode de synthèse par voie solide	37
I.1.a.Avantages de la voie solide	38
I.1.b.Inconvénients de la voie solide.....	38
I.2.Méthode par voie Hydrothermale	38
I.2.a.Avantage de la méthode Hydrothermale	39
I.2.b.Inconvénients de la méthode Hydrothermale.....	39
I.3.Méthode par coprécipitation d'oxalates et d'hydroxydes	39
I.3.a.Avantages de la méthode par coprécipitation.....	39
I.3.b.Inconvénients de la méthode par coprécipitation.....	40
I.4.Méthode de synthèse par voie sol-gel.	40
I.4.a.Polymérisation des espèces moléculaires (PEM).....	41
I.5.Déstabilisation des solutions colloïdales (DSC).	42
I.5.a.Avantages de la méthode de déstabilisation des solutions colloïdales (DSC)	43
I.5.b.inconvénients de la méthode de déstabilisation des solutions colloïdales (DSC)	43
II. Calcination et mise en forme des poudres	43
II.1.Calcination	43
II.2.Mise en forme	43
II.2.a. Pressage uni axial à froid	43
II.2.b.Pressage isostatique	44
II.3.Frittage des échantillons céramique	45
II.3.a Définition du frittage conventionnel.....	45
II.3.b. Types du frittage	45

II.3.c.Transport de matière au cours du frittage	46
II.3.d.Les paramètres qui influencent le frittage et la microstructure	46
III.Techniques de caractérisation des céramiques	47
III.1.la Diffraction Des Rayons X	47
III.1.a.Analyse des spectres par la diffraction des rayons X	48
III.1.b.Calcul des paramètres de réseau	48
III.1.c.Les distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographique.....	48
III.2.Raffinement par la méthode Rietveld	49
III.3.Le Microscope Electronique à Balayage	49
III.4.Spectroscopie Raman	50
III.4.a.Principe de la Spectroscopie Raman.....	51
III.5.Spectroscopie infrarouge	52
III.5.a.Principe de la spectroscopie Infrarouge	52
III.6.La Spectroscopie D'impédance	53
III.6.a.Mesure de la permittivité diélectrique et des pertes	53
III.6.b.Z'' en fonction de Z' Cole cole	54
Conclusion :	55

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)

CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie (solide-Sol-gel).....	59
I.Synthèse et caractérisation des poudres	60
I.1.Synthèse des poudres CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ par voie solide	60
I.1.a.Synthèse des poudres CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ par voie solide.....	60
I.1.b. calcination des poudres	62
I.2.Synthèse des poudres PbTiO ₃ (PT) par voie sol-gel	62
I.2.a Synthèse des poudres PbTiO ₃ (PT) par voie sol-gel	62
II. Calcination et mise en forme.....	64
II.1.Préparation et mise en forme de pastilles des poudres	64
II.1.a la mise en forme de pastilles	64
II.1.b frittage des pastilles	64
III.Caractérisation structurales	65
III.1. Diffraction des Rayons X de la poudre CCTO	65
III.2.Diffraction des Rayons X de la poudre PT	66
III.3.Caractérisation par diffraction des rayons X des composés (1-x) CCTO-xPT	67
III.4.Affinement par la méthode Rietveld des poudres (1-x)CCTO-xPT.....	68
III.5.a.Evolution des paramètres de mailles des poudres (1-x)CCTO-xPT	71
III.6.Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x) CCTO-xPT	74

III.7.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des pastilles (1-x) CCTO-xPT.....	76
III.8.Caractérisation par spectroscopie Raman des poudres (1-x) CCTO-xPT.....	78
IV.Etudes des propriétés électriques et diélectriques.....	86
IV.1.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température.....	86
IV.2.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	92
IV.3.Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	94
IV.4.Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température.....	98
V.Etudes Des Propriétés électriques des céramiques.....	101
V.1.Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence.....	101
V.2.Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence :.....	105
V.3.Variation de Z'' en fonction Z'	109
Chapitre IV : Effet du dopage par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide	119
I.Synthèse et caractérisation cristallographique des poudres CCZn_xTO	120
I.1.Synthèse des poudres CCZn_xTO	120
I.2.Caractérisation cristallographique par Diffraction Des Rayons X	121
I.3.Affinement par la Méthode Rietveld.....	123
I.4.Caractérisation Par Microscopie Electronique A Balayage Des Pastilles de type CCZn_xTO	126
I.5.Spectroscopie Raman des poudres de CCZn_xTO	128
II. Etude des propriétés diélectriques et électriques des céramiques CCZn_xTO	134
II.1.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	134
II.2.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence	139
II.3.Evolution des pertes diélectriques : $\tan \delta$ en fonction de la fréquence	140
II.4.Evolution des pertes diélectriques : $\tan \delta$ en fonction de la Température.....	143
III.Etude des propriétés électriques des céramiques	146
III.1.Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence	146
III.2.Etude d'impédance en fonction de la fréquence	150
III.3.Variation de Z'' en fonction de Z'	155
Chapitre V :Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$-x$\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie (solide-Sol-gel).....	164
I.Synthèse et caractérisation structural	165
I.1.Synthèse des poudres (1-x) CCTO-x $\text{PL}_{0.2}\text{T}$	165
I.2.Mise en forme et frittage des céramiques	166
II. Propriétés structurales morphologiques et optiques des céramiques (1-x) CCTO-x $\text{PL}_{0.2}\text{T}$..	167
II.1.Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.	167
II.2 Affinement des poudres (1-x)CCTO-x $\text{PL}_{0.2}\text{T}$ par la méthode Rietveld.....	169
II.3.caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage des pastilles (1-x)CCTO-x $\text{PL}_{0.2}\text{T}$..	171

II.4.Caractérisation par spectroscopie Raman des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T	173
III : Etude des propriétés diélectriques et électriques des céramiques (1-x) CCTO-xPL _{0.2} T	177
III.1.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	177
III.2.Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence	181
III.3.Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	183
III.4.Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température.....	186
IV.Etudes des propriétés électriques des céramiques (1-x) CCTO-xPL _{0.2} T	188
IV.1.Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence.....	188
IV.2.Etude d'impédance en fonction de la fréquence	191
IV.3.Variation de Z'' en fonction de Z'	193
Conclusion générale	201

Liste des figures Chapitre I

Figure I : Microstructure des céramique polycristalline.....	6
Figure I.1 a : Représentation schématique de la constante diélectrique ϵ_r	7
FigureI.2. b : Représentation des tangentes de pertes dans un plan complexe.....	8
Figure I. 3 : Types de mécanismes de polarisation.....	10
Figure II. 1 organigramme des classes cristallines	11
Figure II. 2: Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse de la piézoélectricité(b).....	12
FigureII.5 b: Représentation schématique des domaines ferroélectrique	13
Figure II.6. a: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique.....	14
Figure II.6. b: changement du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.	14
Figure II7. a : Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).....	15
Figure II.7. b : Ferroélectriques classiques a ; ferroélectriques relaxeurs b	16
Figure II.8. a : Schéma d'une transition de type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors B qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.....	17
Figure II.8. b : Déplacement des ions de $BaTiO_3$ lors de la transition de phase displacive cubique- tétragonale.	17
Figure III. 1 : a: structure cristalline de type pérovskite,b : Représentation du réseau Tridimensionnel d'octaèdres	18
Figure III. 2 : Défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	20
Figure III. 1 : a: structure cristalline de type pérovskite,Représentation du rése Tridimensionnel d'octaèdres	18
Figure III. 2 : Défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	20
Figure III. 3 . a présence de deux lacunes de charges opposés (défaut de Schottky), b. formation d'une paire de lacune-interstitiel (défaut de Frenkel).....	20
Figure IV : Structure cristallographique du CCTO en représentation tridimensionnelle.....	22
Figure VI. 1 : Structure $PbTiO_3$, (a) : maille cubique en phase paraélectrique ($T_c < T_c$).	25
Figure VI.1. a : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6	26
Figure VI. 2 : Evolution des indices de réfraction n_o et n_e du PT en fonction de la longueur d'onde.26	

Liste des figures Chapitre II.

Figure I. 1 : Méthode de synthèse par voie solide.....	38
Figure I 2 a :Autoclave en Téflon utilisé dans la méthode Hydrothermal	39
Figure I.4 1 : étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.	40
Figure I.4 2 : procédés employés pour obtenir un gel à partir d'un sol PEM et DSC	41
Figure I 4 a : Méthodes de polymérisation d'espèces moléculaires (PEM).....	42
Figure I. 5 : étapes de la déstabilisation de solutions colloïdales.....	42
Figure II. 2 : principe du pressage uniaxial.....	44
Figure II.2 a : principe du pressage isostatique.....	44
Figure II.2 b Montage du Frittage isostatique réaliser au laboratoire LSSC.....	45
Figure II. 3 :les échantillons des céramiques avant et après le processus du frittage.....	45
Figure II.3. c : Modes de diffusion de matière au cours du processus du frittage.....	46
Figure III 1 :Les plans hkl selon la loi de bragg.....	48
Figure III 3 a : schéma des types d'interaction dans le microscope électronique à balayage.....	50
Figure III 3 b : schéma du fonctionnement du microscope électronique à balayage.	50
Figure III.4 a : Diagramme des niveaux d'énergies dans les spectres Raman [32]	51
Figure III.5. a : principe du fonctionnement d'un instrument infrarouge de type PM-IRAS	52
Figure III.6 a : condensateur céramique plan .b modèle électrique équivalent.	54
Figure III.6 b :Circuit RC monté en parallèle.c :Diagramme de Nyquist (diagramme Cole-Cole).....	55

Liste des figures Chapitre III

Figure I.1. a : Procédés de synthèse des poudres CCTO par voie solide.....	61
Figure I.1. b: cycle de calcination des poudres CCTO	62
Figure I.2. a : Procédé de synthèse des poudres PT par voie sol-gel	63
Figure I.2. b: cycle de calcination des poudres PT	63
Figure II.1 b: Cycle de Frittage des composés (1-x)CCTO-xPT	64
Figure III.1 a: diffractogramme des rayons X des poudres CCTO calcinée à 1050°C (4H).....	65
Figure III.1 b: diffractogramme des rayon X des poudres CCTO obtenu par l’affinement Rietveld.	65
Figure III.2. a: Diffractogramme des Rayons X des poudres PT calcinée à 700°C (4H).....	66
Figure III.2. b: Diffractogramme des rayon X des poudres PT obtenu par l’affinement Rietveld.	66
Figure III.3 a: caractérisation par diffraction des Rayons X des poudres (1-x) CCTO- xPT avec x (= 0 ;10 ;20 ;30 ;40 ;50 ; 60 ;70 ;80 ;90 et 100%)	67
Figure III.3 a: caractérisation par diffraction des Rayons X des poudres (1-x) CCTO- xPT avec x (= 0 ;10 ;20 ;30 ;40 ;50 ; 60 ;70 ;80 ;90 et 100%)	67
Figure III.3 b: Zoom sur le Pic (220).....	68
Figure III 4. a : Affinement par la méthode Rietveld des composés (1-x) CCTO-xPT pour x=20;30 ;50 ;70 ;80 et 90%.	70
Figure III 5. a: Evolution des paramètres de mailles a,b et c en fonction de x(%) en CCTO .	73
Figure III 5. b: Evolution des paramètres de mailles a et c en fonction de la teneur en x (%) PT	73
Figure III 5. c : Evolution de la quadracité de la phase tétragonale des composés (1-x) CCTO-xPT	73
Figure III. 6: Variation de la taille des grains en fonction de la teneur en PbTiO ₃ des céramiques (1-x) CCTO-xPT.....	75
Figure III.7. a : images de la Microscopie Electronique à Balayage des céramiques (1-x)CCTO-xPT frittées à une température de 1000°C durant 4H	77
Figure III.7. b: Evolution de la taille moyenne des grains des composées (1-x) CCTO-xPT pour x=0 ;10 ;20 ;30 ; 40 ;50 ;60 ;70 ;80 et 90%.	78

Figure III.8 a: Spectre Raman relative à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Pur calciné à 1050°C 4H	79
Figure III.8 b : Spectre Raman Relative à PbTiO_3 Pur Calciné à 700°C 4H	80
Figure III.8c: Spectres Raman des composés $(1-x)$ CCTO-xPT avec $x=(0 ; 30 ; 50 ; 70 \text{ et } 100\%)$	81
Figure III.8 d: ajustement des spectres RAMAN par le logiciel peakfit pour les composées $(1-x)\text{CCTO-xPT}$ avec $(x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 \text{ et } 100\%)$	85
Figure IV. 1: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r' en fonction de la température pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- xPT avec $x= 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100$	89
Figure IV.1 a : variation des anomalies T_1, T_2 et T_3 en fonction du % en x en fonction du taux en PT	90
Figure IV.1 b : variation de ϵ_{r1} ϵ_{r2} et ϵ_{r3} en fonction du % en x en fonction du taux en PT	91
Figure IV.1 c: variation du degré de relaxation de l'anomalie T_1 en fonction de PT entre 500Hz et 5000Hz	91
Figure IV. 2: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r' en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- xPT avec $x= 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100$	94
Figure IV. 3: évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)$ CCTO- xPT avec $x= 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100\%$	97
Figure IV. 4: évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)$ CCTO- xPT avec $x= 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100\%$	100
Figure V.1 a: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)$ CCTO -xPT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 90 \text{ et } 100\%$	104
Figure V.1 b: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO-xPT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 90 \text{ et } 100\%$ pour une température fixée à la température $T 280^\circ\text{C}$	105
Figure V.2 a: Evolution de l'impédance réelle Z' en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO-xPT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100\%$	107
Figure V.2 b: Evolution de l'impédance imaginaire Z'' en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO-xPT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90 \text{ et } 100\%$	109
Figure V. 3: Schéma d'un circuit parallèle équivalent, b : Tracé du plan Z^* montrant deux composantes en demi-cercle.	109
Figure V.3 a : représente le tracé de Z'' en fonction de Z' pour les composées	111
Figure V.3 b: Diagramme de Nyquist pour différentes compositions de $(1-x)$ CCTO -xPT ($x=0 ; 40 ; 60 ; 80 \text{ et } 90\%$).	112

Liste des figures chapitre IV

Figure I .1: procédés de synthèse des céramiques $CCZn_xTO$ par voie solide.....	121
Figure I.2. a : caractérisation par diffraction des Rayons X des poudres $CCZn_xTO$ avec x allant de 0% jusqu'à 15%.....	122
Figure I 2 b: Zoom sur le pic (220) dans un intervalle de $33.5 < 2\theta < 34$	123
Figure I 3 a: Evolution des paramètres de mailles de la phase cubique des poudre $CCZn_xTO$	125
Figure I.3.b: Evolution de volume de la maille de la phase cubique de $CCZn_xTO$	125
Figure I.4: Microscopie MEB des céramiques $CCZn_xTO$ pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% frittées à 1000°C 4H.	127
Figure I.5: Spectres Raman des poudres $CCZn_xTO$ pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% frittés à 1000°C 4H.....	129
Figure I 5 a: ajustement des spectres Raman par le logiciel peakfit pour les composées $CCZn_xTO$ avec ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%).	132
Figure II. 1 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ_r' en fonction de la température pour les des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	136
Figure II .1.a: variation du degré de relaxation de l'anomalie T_1 en fonction de Zn entre 5000Hz et 10000Hz.	138
Figure II .2 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ_r' en fonction de la fréquence pour les céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	140
Figure II.3: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	142
Figure II. 4: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la Température des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	145
Figure III .1 a: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	148
Figure III.1. a: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%.	148
Figure III.1. b: variation de la conductivité en fonction de la fréquence des céramiques $CCZn_xTO$ ($x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à TA	150
Figure III .2. a: Evolution de l'impédance réelle en fonction de la fréquence pour les céramiques $CCZn_xTO$ ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures	152

Figure III .2. b: Evolution de l'impédance imaginaire en fonction de la fréquence des céramiques $CCZn_xTO$ ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.	154
Figure III.3 a: représente le tracé de Z'' en fonction de Z' des céramiques $CCZn_xTO$ ($x= 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.	156
Figure III.3 b: Diagramme de Nyquist pour différentes compositions des ceramiques	157

Liste des figures chapitre V

Figure I.1: Cycle de calcination des poudres $CCTO-xPL_{0.2}T$ à $1050^\circ C$ pendant 4H.	166
Figure I. 2: cycle de frittage des céramiques $(1-x) CCTO-xPL_{0.2}T$ à $1000^\circ C$ pendant 4H... ..	166
Figure II.1 a: Diffractogramme des Rayons X de la poudre $PL_{0.2}T$ calcinée à $700^\circ C$ pendant 4H.	168
Figure II.1 b: Diffractogramme des Rayons X de la poudre $PL_{0.2}TO$ obtenu par l'affinement Rietveld.....	168
Figure II.1 c : Diffractogramme des Rayons X des céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$ avec ($x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70$ et 100%) calcinée à $1050^\circ C$ pendant 4H.....	169
Figure II.1 d: Zoom des pics (220) et (100) des céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$	169
Figure II.2. a: Affinement par la méthode Rietveld des ceramiques $(1-x) CCTO-xPL_{0.2}T$ 171	
Figure II. 3: Image par la microscopie électronique à Balayage des céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$ avec ($x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70 ; 100$).....	173
Figure II.4 a: spectres Raman des céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$ avec ($x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70$ et 100%)	174
Figure II.4 b: Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel peakfit des céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$ avec ($x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70$ et 100%).	176
Figure III.1. a: évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les céramiques $(1-x)CCTO-xPL_{0.2}T$ avec $x= x=0 ; 20 ; 40 ; 70$ et 100% Frittées à $1000^\circ C$ (4H)	180
Figure III.1. b: variation des anomalies T_1 et T_2 en fonction du $\%x$ (PLT).....	181
Figure III.1. c: Variation de la constante diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 en fonction du $\% x$ (PLT)	181

Figure III. 2: évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les échantillons (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T (x=20 ;40 ;70 et100%) à différentes températures.	183
Figure III. 3: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%	185
Figure III. 4: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%	187
Figure IV. 1: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.	189
Figure IV.1. a: variation de la conductivité en fonction de la fréquence des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100.....	191
Figure IV.2 a: Evolution de l'impédance réelle Z' en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) CCTO-xPL _{0.2} T avec x=20 ;40 ;70 et 100%.....	192
Figure IV.2 b: Evolution de l'impédance réelle Z'' en fonction de la fréquence pour les (1x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=20 ;40 ;70 et 100%	193
Figure IV.3 a: représente le tracé de Z'' en fonction de Z' des céramiques (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=20 ;40 ;70 et 100%	194
Figure IV.3 b: Diagramme de Nyquist pour différentes compositions des (1-x)CCTO-xPL _{0.2} T avec x=20 ;40 ;70 et 100%	195

Liste des tableaux chapitre I

Tableau IV.2. a: coefficients électro-optiques du PbTiO_3 et du LiNbO_3 27

Tableau IV.2. b: Coefficients de SHG du PbTiO_3 et du LiNbO_3 27

Liste des tableaux Chapitre III :

Tableau I.1. a: précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres CCTO 60

Tableau III.4. a: valeurs des facteurs de reliabilité et fraction en phase α et χ^2 des composées (1-x) CCTO-xPT pour x=0 ;20 ; 30 ;50 ; 60 ; 70 ;80 et 90 et 100%..... 71

Tableau III. 5 : Evolution des paramètres de maille des phases cubique et tétragonale des composés (1-x) CCTO -xPT 72

Tableau III. 1 : Evolution des paramètres de maille des phases cubique et tétragonale des composés (1-x) CCTO -xPT 73

Tableau III. 6: variation de la largeur à mi-hauteur et la taille des cristallites en fonction de de la teneur en PT..... 74

Tableau III. 7: Taille moyenne des grains des composées (1-x) CCTO -xPT pour x=0 ;10 ;20 ;30 ; 40 ;50 ;60 ;70 ;80 et 90%. 77

Tableau III.8 a: valeurs expérimentales du mouvement atomique principale pour le mode actif Raman correspond à CCTO pur et leurs calculs théoriques de la dynamique du réseau (LDC)' 79

Tableau III.8 b: Modes de symétrie Raman el leurs fréquences expérimentale et théorique relative à la phase tétragonale du Titanate de plomb. 80

Tableau III.8 c: Les valeurs de la position du mode et de la largeur à mi-hauteur pour les deux modes Raman des composées (1-x) CCTO-xPT avec (x=0 ;10 ;20 ;30 ;40 ;50 ;60 ;70 ;80 ;90 et 100%)..... 86

Tableau IV.1 a : Constante diélectrique et température de transition des deux anomalies de la céramique (1-x) CCTO -xPT frittée à 1000°C /4H à une fréquence de 500 Hz..... 90

Tableau IV.1 b: Différence de température entre 500Hz et 5000Hz en fonction de x des..... 92

Tableau IV. 3: valeurs des pertes diélectriques $\tan\delta$ à différentes températures des céramiques (1-x) CCTO- xPT avec x= 0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;70 ;90 et 100..... 97.

Tableau IV.1: valeurs des pertes diélectriques $\tan\delta$ à différentes températures des céramiques (1-x) CCTO- xPT avec x= 0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;70 ;90 et 100..... 97.

Tableau IV.4 : valeurs des pertes diélectriques $\tan\delta$ à différentes fréquences (1-x) CCTO- xPT avec x= 0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;70 ;90 et 100%. 101.

Tableau V. 1: valeurs de l'exposant s pour différentes températures pour les céramiques de type $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 90$ et 100% .	104
---	-----

Tableau V. 3: valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques $(1-x)$ CCTO - x PT	105
---	-----

Liste des tableaux chapitre IV

Tableau I. 1: précurseurs utilisés pour élaborer les poudres $CCZn_xTO$	120
--	-----

Tableau I.3. a: valeurs des facteurs de reliabilité et fraction en phase α et χ^2 des composées $CCZn_xTO$	125
---	-----

Tableau I.3.b: Evolution des paramètres de maille des phases cubique des composées $CCZn_xTO$	125
--	-----

Tableau I. 4: Taille moyenne des grains des céramiques $CCZn_xTO$ pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% frittés à $1000^\circ C$ 4H.	127
--	-----

Tableau I. 5: Modes de symétrie Raman et leurs fréquences expérimentale et théorique relative à la phase cubique de $CaCu_3Ti_4O_{12}$.	129
---	-----

Tableau I.5. a: Les valeurs de la position des cinq modes Raman des céramiques $CCZn_xTO$ pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15 calcinée à $1050^\circ C$.	133
---	-----

Tableau I.5. b: la largeur à mi-hauteur des modes Raman des céramiques $CCZn_xTO$ pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .	133
---	-----

Tableau II.1. a : valeurs de la permittivité diélectrique de l'anomalie diélectrique à la température T_1 en fonction de x à une fréquence de $5000Hz$ des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .	134
---	-----

Tableau II.1. b: valeurs de la permittivité diélectrique de l'anomalie diélectrique à la température T_2 en fonction de x à une fréquence de $500Hz$ des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .	137
---	-----

Tableau II.1. c: Degré de relaxation en température entre $5000Hz$ et $10000Hz$ en fonction de x des céramiques $CCZn_xTO$ frittée à $1000^\circ C/4H$.	138
---	-----

Tableau II. 3: valeurs des pertes diélectriques $Tan\delta$ à différentes températures des céramiques $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .	143
---	-----

Tableau II. 4: valeurs des pertes diélectriques $Tan\delta$ à différentes fréquences $CCZn_xTO$ avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .	146
--	-----

Tableau III. 1: valeurs de S à différentes températures pour les céramiques $CCZn_xTO$ avec ($x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.	149
--	-----

Tableau III.2. a: valeurs de Z' à différentes températures pour une fréquence $f=10^3\text{Hz}$ des céramiques CCZn_xTO ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%).....	152
Tableau III.2. b: valeurs de Z'' à différentes températures à une fréquence $f=10^3\text{Hz}$ des céramiques CCZn_xTO ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%)	154
Tableau III 3: valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques CCZn_xTO avec ($x= 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%).....	157

Liste des tableaux chapitre V

Tableau I 1: Précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres $\text{PL}_{0.2}\text{T}$	166
Tableau II.2 a: évolution des paramètres de maille et volumes de mailles des deux phases pseudo-cubique et cubique des échantillons $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$	171.
Tableau II. 3: Taille moyenne des grains des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$	173
Tableau II. 4: Les valeurs de la position du mode et de la largeur à mi-hauteur pour les huit modes de Raman des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec ($x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70$ et 100%). 177	
Tableau III.1 a: valeurs de la constante diélectrique des deux anomalies T_1 et T_2 à une fréquence de 500Hz des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$	180
Tableau III.1 b: Différence de température entre 5000Hz et 10000Hz en fonction de x des 181	
Tableau III . 3: variation des pertes diélectriques $\text{Tan}\delta$ pour différentes températures en fonction de x pour les céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=0 ; 20 ; 40 ; 70$ et 100%	185
Tableau III. 4: valeurs des pertes diélectriques $\text{Tan}\delta$ à différentes températures des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=0 ; 20 ; 40 ; 70$ et 100%	187
Tableau IV. 1: valeurs de S à différentes températures pour les céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=0 ; 20 ; 40 ; 70$ et 100%	190
Tableau IV. 3: valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=20 ; 40 ; 70$ et 100%	195

INTRODUCTION

Les matériaux de types pérovskites (ABO_3) représentent l'objet de plusieurs études en raison de leurs structures simples et de leurs possibilités à être modifiés au niveau de leurs propriétés physico-chimiques à travers les substitutions ioniques au niveau des sites A et/ou B de la structure ABO_3 [1,2].

Parmi les matériaux de type pérovskites on trouve la classe des ferroélectrique qui sont caractérisés par leurs capacités à présenter une polarisation rémanente réversible lorsqu'un champ électrique est appliqué [3]. Cette propriété offre des avantages très significatifs dans divers domaines tels que les dispositifs de mémoires non volatils, les capteurs et les dispositifs électro-optique. En plus de leurs propriétés ferroélectriques, les matériaux de type pérovskite présentent également un large éventail de propriétés physique, diélectriques, optiques non linéaires et électroniques performantes [4].

L'oxyde de titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) est un matériau qui appartient à la famille des pérovskites et qui fait l'objet de plusieurs études en raison de leurs applications électroniques. La majorité des recherches sur cette classe de matériaux portent sur leurs propriétés capacitives pour des utilisations en tant que condensateurs [5,6], à cause de leurs fortes permittivités électriques élevée qui est à l'ordre de $\varepsilon=10^5$ à une fréquence $f=1\text{KHz}$ [7,8]. Malgré sa constante diélectrique colossale le CCTO représente des pertes diélectriques élevées qui restent un obstacle à son utilisation technique dans diverses applications. Il est donc souhaitable d'avoir des matériaux de type CCTO qui ont à la fois des faibles pertes diélectriques et une constante diélectrique élevés [9]. Pour ces raisons les chercheurs continuent d'explorer des moyens afin de réduire ses pertes et perfectionner ses performances pour des applications pratiques. Ceci implique l'étude de sa structure, sa composition et les techniques de traitement afin d'optimiser ses propriétés. [10,11]. A cet effet le développement des composites à base de CCTO et la stratégie du dopage font partie des approches étudiés afin d'atténuer les pertes diélectriques pour les rendre applicables dans divers domaines tels que les systèmes électroniques [12,13].

Plusieurs recherches ont opté pour le dopage de CCTO par le Zinc sous forme de $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à des pourcentages allant de 0 à 20% synthétisées par voie sol-gel [14]. Les résultats ont montré que la constante diélectrique diminue ainsi que les pertes diélectriques qui diminuent aussi pour un pourcentage inférieur à ($x<10\%$) en revanche à $x=20\%$ ils ont obtenu une forte constante diélectrique et des pertes diélectriques très importante. D'autre études ont travaillé sur le dopage de CCTO par le Zinc avec ($x= 10,20$ et 30%) [15] en utilisant la voie solide, leurs résultats ont montré que la constante diélectrique et les pertes diélectriques augmentent en parallèle jusqu'à $x=20\%$. La synthèse des composites à base de CCTO a été étudiée [16] selon la formule $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ avec ($x=0.0 ; 0.50$ et 1.00) élaborées par voie hybride (solide-sol-gel), les résultats obtenus montrent que lorsque $x=0.50$, la constante diélectrique prend une grande valeur ($\varepsilon = 5.7 \cdot 10^4$) à une fréquence de $f=10\text{KHz}$, les propriétés optiques du composite révèle une transmittance à l'ordre de 76.24% pour $x=0.50$.

Notre travail de thèse est hiérarchisé suivant 5 chapitres où nous allons détailler les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation des céramiques CCTO dopés par le Zinc et les composites ferroélectriques à base de CCTO.

Le chapitre I : Représente les notions de base des matériaux diélectriques, leurs caractéristiques et leurs domaines d'applications. Une étude bibliographique sur les matériaux ferroélectriques ainsi qu'une description des matériaux céramiques.

Le chapitre II : Illustre les méthodes expérimentales de synthèse de nos matériaux céramiques et les techniques de caractérisation structurales, optiques, diélectriques et électriques de nos céramiques.

Le chapitre III : est consacrée pour la synthèse des céramiques $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - x\text{PbTiO}_3$ avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90$ et 100% élaborées par voie hybride (solide-sol-gel) où le CCTO a été préparée par voie solide et calcinée à une température de 1000°C pendant 4h tandis que le PT a été synthétisé par voie sol-gel calcinée à $T=700^\circ\text{C}$ pendant 4h puis mélangées selon les proportions stœchiométriques. Nous allons détailler par la suite les résultats obtenus par les techniques de caractérisation structurels par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et les mesures diélectriques obtenus par la spectroscopie d'impédance.

Le chapitre VI : décrit la méthode de synthèse par la voie solide de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par le zinc $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ avec ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%). Nous allons détailler les résultats issus de la DRX, les images MEB de la spectroscopie Raman et les résultats des mesures diélectriques et électriques.

Le chapitre V : représente la méthode de préparation du composite $(1-x) \text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12} - x \text{Pb}_{0.8} \text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ avec ($x=0 ; 20 ; 40 ; 70$ et 100%) synthétisés par voie hybride (solide-sol-gel) ou le CCTO a été préparé par voie solide et le $\text{PL}_{0.2}\text{T}$ par voie sol-gel ensuite mélangées selon les proportions stœchiométriques et calcinées à une température de 1000°C . Nous allons décrire par la suite les résultats obtenus par la caractérisation structurels réalisé par la (DRX), ainsi que le changement morphologique à travers les images (MEB), et optique par la spectroscopie (Raman) ainsi que les résultats des mesures diélectrique et électriques.

Finalement, nous allons finir par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats de notre travail et les perspectives à réaliser qui porte sur d'autres méthodes et techniques pour optimiser les propriétés physico-chimiques de nos matériaux.

Références Bibliographiques

- [1] E. C. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors , Journal of Materials Research, Vol 13,385-394, (2010).
- [2] H. Huang, L. Polavarapu, J. A. Sichert, A. S. Sussha, Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications, J NPG Asia Materials, Vol 8, 328-328 (2016).
- [3] S. Bera and N. Pradhan, Perovskite nanocrystal heterostructures synthesis, optical properties, and applications, J ACS Energy Letters, Vol 5, 2858-2872, (2020).
- [4] J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace, A. Walsh, "Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites." APL Materials, Vol 7, 010901, (2019).
- [5] P. Mao, J. Wang, S. Liu, L. Zhang, Y. Zhao, L. He, Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of $\text{Ca Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by the sol-gel process, Journal of Alloys Compounds, Vol 778, 625–632, (2019).
- [6] J. Boonla khorn, B. Putasa eng, P. Thongbai, Origin of significantly enhanced dielectric response and nonlinear electrical behavior in Ni^{2+} doped $\text{Ca Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ influence of DC bias on electrical properties of grain boundary and associated giant dielectric properties, Journal of Ceramics International, Vol 45, 6944–6949, (2019).
- [7] L. Sun, R. Zhang, Z. Wang, E. Cao, Y. Zhang, L. Ju, Microstructure and enhanced dielectric response in Mg doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, Journal of Alloys Compounds, Vol 663, 345–350, (2016).
- [8] J. Boonla khorn, P. Kidkhunthod, B. Putasaeng, P. Thongbai, Significantly improved non-Ohmic and giant dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by enhancing grain boundary response, Journal of Ceramics International, Vol 43, 2705–2711, (2017).
- [9] J. Boonlakhorn, P. Kidkhunthod, P. Thongbai, S. Maensiri, Colossal dielectric permittivity and electrical properties of the grain boundary of $\text{Ca}_{1-3x/2}\text{Yb}_x\text{Cu}_{3-y}\text{Mg}_y\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05$, $y=0.05$ and 0.30), Journal of ceramics international, Vol 42, 8467-8472, (2016).
- [10] H. Yu, Y. Zhang, X. Zhang, D. Wang, R. Chu, Z. Xu, Enhanced electrical and photoluminescence properties of BiSbO_4 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by modifying grain boundary response, Journal of ceramics international, Vol 48, 23428-23435, (2022).
- [11] J. Jumpsatam, B. Putasaeng, N. Chanlek, J. Boonlakhorn, P. Thongbai, N. Phromviyo, P. Chindaprasit, Significantly improving the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by co-doping with Sr^{2+} and F^- ions, Journal of Materials research bulletin, Vol 133, 111043, (2021).
- [12] B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite, journal of Applied and Physics Letters, Vol. 74, 5-14, (1999).
- [13] X. Chen, H. Fan, Y. Fu, L. Liu, J. Chen, Low-temperature fabrication and crystallization behavior of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ crystallites by a hydrothermal process, Journal of alloys and Compounds, Vol 469, 322-326, (2009).

Introduction générale

[14] D. Xu, C. Zhang, X. Cheng, Y. Fan, T. Yang, H. Yuan, Dielectric Properties of Zn-doped CCTO Ceramics by Sol-gel Method, Journal of Chemistry Maters, Vol 17, 5167-5171. (2005).

[15] L. Singh, U. S. Rai and K. D. Mandal Influence of Zn doping on microstructures and dielectric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic synthesised by semiwet route. Journal of advances in applied ceramics, vol 111, 7375, (2012).

[16]. N. Gouitaa, N Hadi, T Lamcharfi1 and F Abdi Synthesis and characterizations of structural, dielectric and optical properties of CCTO-PT composite, international journal of nanoelectronics and materials, Vol 16, 195-204, (2023).

Chapitre I : Généralités et études bibliographiques sur les matériaux diélectriques

la première partie de ce chapitre est consacrée :

A l'étude bibliographique sur les matériaux céramiques leurs classification cristalline.

La deuxième partie est dédiée pour définir les matériaux céramiques utilisés dans ce travail de thèses leurs propriétés physico-chimique et leurs applications dans divers domaines.

I. Les Matériaux Diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des matériaux caractérisés par une excellente isolation ,c'est-à-dire qu'aucun courant ne circule dans ce matériau lorsqu'on lui applique une tension .En revanche, il existe quelques changements qui s'effectuent au niveau atomique dans ces diélectriques qui sont constitués par des atomes chargés positivement et des électrons chargés négativement, un phénomène de polarisation s'effectue à l'intérieur du matériau lorsqu'une tension est appliquées donc la polarisation déplace les électrons envers la tension positive d'une vitesse trop faible, cependant les électrons se déplacent à une distance très limité insuffisante de créer un flux de courant à travers ces matériaux diélectriques, dans ce cas le déplacement se réalise à un niveau microscopique. Par contre un effet très intéressant se produit surtout en ce qui concerne les condensateurs c'est-à-dire dès que la source de la tension est arrachée du matériau, ce dernier devient non polarisé et revient à son état initial. En générale les matériaux diélectriques sont tous des isolants et un bon diélectrique est un matériau qui se polarise facilement.

La microstructure des matériaux céramiques sont caractérisées par la répartition et l'arrangement des phases contenant un nombre de microstructures bien organisés (grains) connectés entre eux par des zones plus au moins organisées (joints de grains). Il existe une surface plus au moins intéressante de porosité, qui représente une interruption dans le matériau responsable en partie de leur fragilité **Figure I [1]**

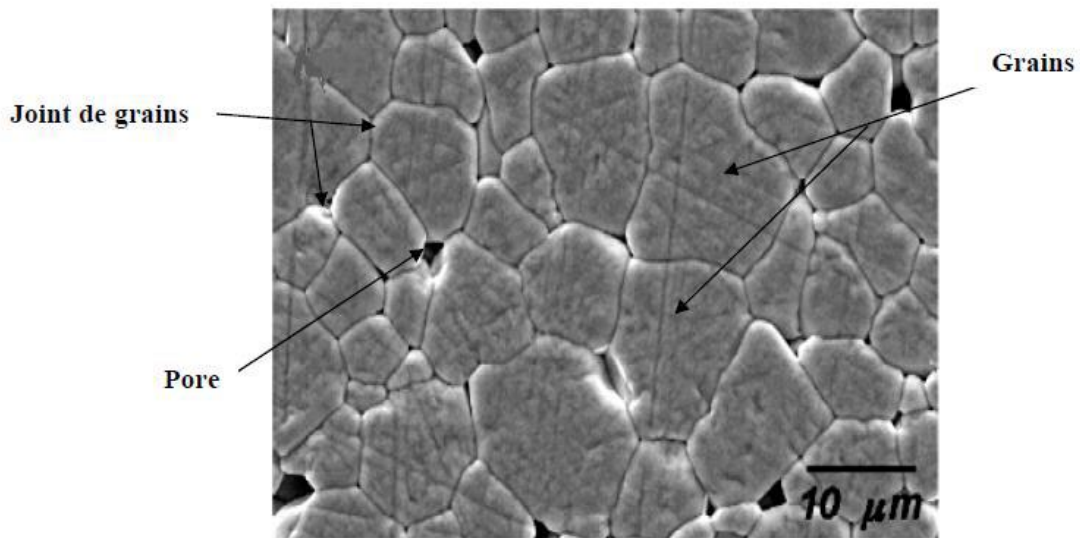


Figure I : Microstructure des céramique polycristalline

I.1. Types Des Matériaux Diélectriques

Les diélectriques idéaux :

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne conduisent pas le courant électrique car ils ne contiennent pas de charge libre dans leur structure.

Les diélectriques réels :

Ils possèdent une certaine quantité de charges libres issues des impuretés. Ces charges libres provoquent une légère conduction remarquable au niveau de la surface, particulièrement à basses fréquences, un matériau diélectrique donc se polarise sous l'effet d'un champ électrique et se comporte comme un ensemble de dipôles élémentaires qui se déplacent suivant le sens du champ électrique [2].

I.2. Propriétés des Matériaux Diélectriques

I.2.a. La Constante Diélectrique

La constante diélectrique ϵ_r est une constante physique qui décrit le degré de polarisation ou la capacité de stockage d'énergie d'un matériau en présence d'un champ électrique [3,4]. L'expression de la constante diélectrique relative, étant définie par $\epsilon_r = (\epsilon/\epsilon_0)$ exprime le rapport entre la constante diélectrique ϵ du matériau et celle du vide $\epsilon_0 = 8.8534 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

Lorsqu'un champ électrique, E , est appliqué sur deux plaques de condensateur parallèles de surface A et de distance d l'une par rapport à l'autre, où une plaque est positive et l'autre est négative **Figure I.2.a**, un dipôle est créé, car le nuage d'électrons chargés négativement se déplace par rapport à son noyau chargé positivement. Cela indique qu'une densité de charge de surface est stockée sur chaque plaque [5-7]. La capacité C du condensateur est exprimée par la relation suivante :

$$C = \epsilon \left(\frac{S}{d} \right) \quad \text{Equation (I.2.a)}$$

s : Représente la surface des armatures

ϵ : la constante diélectrique du matériau

d : la distance qui sépare les deux armatures

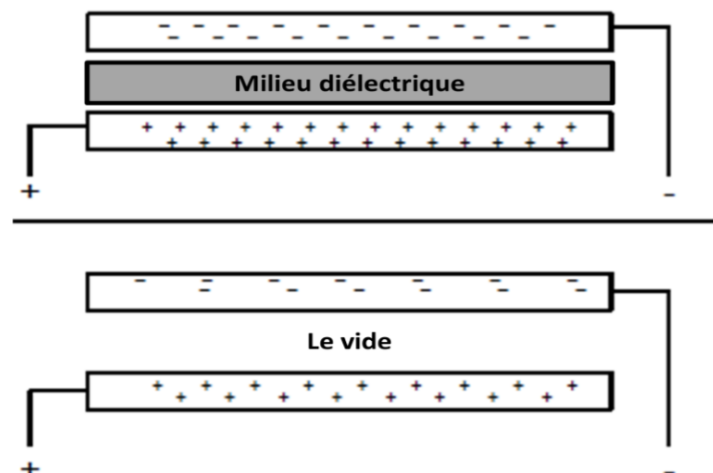


Figure I.2 a : Représentation schématisée de la constante diélectrique ϵ_r

Les matériaux diélectriques ayant une constante diélectrique faible sont utilisées pour les applications d'isolation électrique, tandis que les matériaux caractérisés par une grande constante diélectrique sont appliqués dans les condensateurs pour le stockage des charges électrique, on note aussi que la constante diélectrique dépend de plusieurs facteurs comme la pression, la température et la fréquence relative au champ électrique ou magnétique adaptées au matériau.

I.2.b. Pertes diélectriques

L'interaction des matériaux diélectriques avec le champ électrique appliqué peut être décrite par deux paramètres importants la capacité (**C**) et la dissipation (**D**). La dissipation peut être exprimée comme une perte d'énergie en chaleur ou en conductivité dans un matériau diélectrique, c'est ce qu'on appelle la perte diélectrique. La perte diélectrique du matériau peut être obtenue à partir d'un facteur de perte ($\tan \delta$). La tangente de perte du matériau est estimée par le rapport entre la résistance en série équivalente (**ESR**) et la capacité relative (**XC**) du condensateur (**Figure I.2.b**)

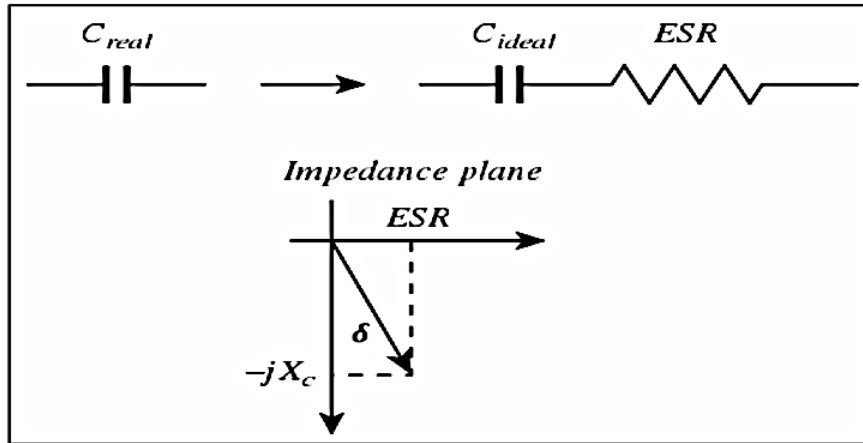


Figure I.2. b : Représentation des tangentes de pertes dans un plan complexe.

La constante diélectrique des matériaux est envisagée comme un paramètre complexe. C'est à dire que : $\epsilon'' = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ d'où ϵ_r' indique la mesure de la quantité d'énergie d'un champ électrique externe emmagasinée dans un matériau et ϵ_r'' est la mesure de la dissipation d'un champ électrique externe. Dans ce cas, la tangente de perte étant donnée comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{Equation (I.2.b)}$$

Les pertes diélectriques proviennent de plusieurs mécanismes tels que le mouvement, la vibration et la déformation des ions ainsi que la polarisation électronique. Le mouvement des ions représente le mécanisme primordial pour la majorité des céramiques qui dépend de la température et de la fréquence [8]. Cependant les pertes diélectriques causés par les mouvements des ions augmentent à basses la température.

I.2.c. La Rigidité Diélectrique

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximale d'un champ électrique que le matériau peut supporter. Si le champ appliqué franchit une valeur critique, le matériau subit une détérioration irréversible dite claquage ou rupture diélectrique qui rend le matériau conducteur, ce qui freine le fonctionnement du diélectrique appliqué dans les isolateurs et les condensateurs [9]. Le principe de la rupture diélectrique se déclenche lorsqu'un certain nombre d'électrons situés au niveau de la bande de conduction commence à apparaître. L'application d'un champ élevée dans un matériau diélectrique active le mouvement des électrons rapidement atteignant une énergie cinétique colossale. Une partie de cette énergie est transmise sous l'effet des collisions à travers d'autres électrons de valence qui vont être transférés vers la bande de conduction provoquant une augmentation du courant qui traverse le diélectrique d'une grande vitesse qui engendre une évaporation locale et la dégradation du matériau diélectrique.

I.2.d. Résistivité (ρ) ou la résistance de l'isolement

La résistance d'isolement R explique le défaut du matériau diélectrique qui représente une conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui augmente la stabilité et la concentration des porteurs de charge ainsi que la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Parmi les facteurs qui influencent sur la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un diélectrique sont les impuretés qui se trouvent à l'intérieur du matériau, les matériaux de surface et les effets de bord. La résistivité électrique ρ est déterminé à partir de la valeur de la résistance R par la relation :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad \text{Equation (I.2.d)}$$

L : présente l'épaisseur de l'échantillon (cm).

La résistivité est le second paramètre avec les pertes diélectriques qui explique la source des pertes énergétiques dans les matériaux diélectriques [10].

I.3. La Polarisation

Parmi les propriétés intéressantes qui caractérisent un diélectrique est sa polarisation sous l'effet d'un champ électrique. Le diélectrique représente un ensemble de dipôles élémentaire qui se déplacent selon la direction du champ électrique.

De point de vue macroscopique, la polarisation d'un matériau linéaire est isotrope et dépend du champ appliqué E :

$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad \text{Equation (I.3.a)}$$

D'où χ_e : est la susceptibilité électrique constante sans unité est égale à $(\epsilon_r - 1)$ avec ϵ_r représente la permittivité relative et l'expression de la polarisation devient [11] :

$$P = \epsilon_0 E (\epsilon_r - 1) \quad \text{Equation (I.3.b)}$$

Il existe quatre types principaux de polarisation électronique : polarisation ionique, polarisation de charge d'espace et polarisation d'orientation (**Figure I.3**)

Polarisation de charge d'espace (Ps): Cette polarisation résulte du déplacement des impuretés, les défauts du réseau cristallin tel que les charges partiellement libres et la position interstitielles des ions. Dans le cas des matériaux polyphasiques ou polycristallins ils présentent une polarisation de la charge d'espace ou interfaciale, résultante des différences de la conductivité entre les différentes phases, ce type de polarisation est aussi appelée polarisation de Maxwell Wagner (M-W), elle implique une déformation des charges d'espaces situés au niveau des joints de grains et sur les centres des défauts, cette polarisation disparaît à des fréquences supérieures à 10 KHz.

Polarisation par orientation (Po) : Ce type de polarisation est présent que dans les milieux polaires, en relation avec l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanent, c'est-à-dire au niveau des dipôles qui sont présents dans le réseau en absence d'un champ appliqué, cette polarisation se produit dans une gamme de fréquence comprise entre $1\text{KHz} < f < 1\text{MHz}$.

Polarisation ionique Pi : Entraîné par la distorsion du champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule, c'est-à-dire qu'elle se réalise au moment où le centre de masse des ions Ca^{2+} et Ti^{4+} (le cas de CCTO) est dissemblable des ions O^{2-} . Ce mécanisme provoque une large gamme d'effets de polarisation en fonction de la structure cristalline, de la solution solide et d'autres facteurs [8-10-12].

Polarisation électronique Pe : Cette polarisation causé par le déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau, ce type de polarisation se réalise dans un temps très court.

La polarisation totale du matériau diélectrique résulte des contribution Ps, Po, Pi et Pe. Ces contributions résultent de la structure du réseau sont appelées contributions intrinsèques par opposition aux contribution extrinsèques [13].

$$P = \underbrace{(P_e + P_i)}_{\text{Intrinsèque}} + \underbrace{(P_s + P_o)}_{\text{extrinsèque}} \quad \text{Equation (I.3.c)}$$

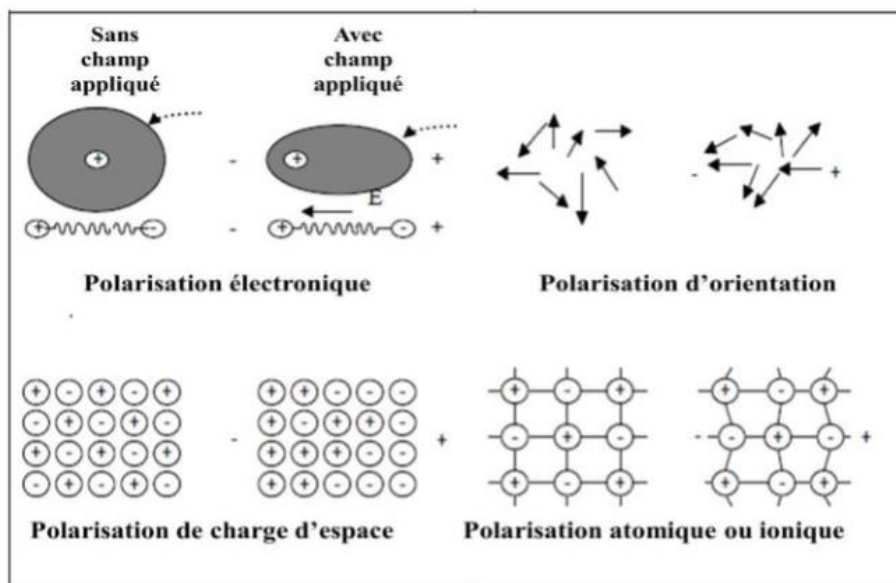


Figure I. 3 : Types de mécanismes de polarisation

II. Classes cristallines

II.1. Introduction

A partir de la symétrie des cristaux solide, on peut déterminer leurs propriétés structurales et physiques, notamment leurs propriétés élastiques, diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques, ces propriétés sont associées à leurs structures cristallines.

Il existe 32 classes cristallines : 21 sont non-centrosymétriques dont lesquelles 20 sont piézoélectriques. Cependant les conditions pour qu'un matériau soit piézoélectrique, il faut que sa structure soit non-centrosymétrique. Parmi ces classes piézoélectriques 10 sont pyroélectriques, qui sont caractérisés par une polarisation spontanée sensible à la température. Les matériaux ferroélectriques constituent un sous-groupe des matériaux pyroélectriques d'où la polarisation spontanée change et peut-être déplacée sous l'effet d'un champ électrique extérieure. **La figure II**, représente la classification des classes cristallines des matériaux solides

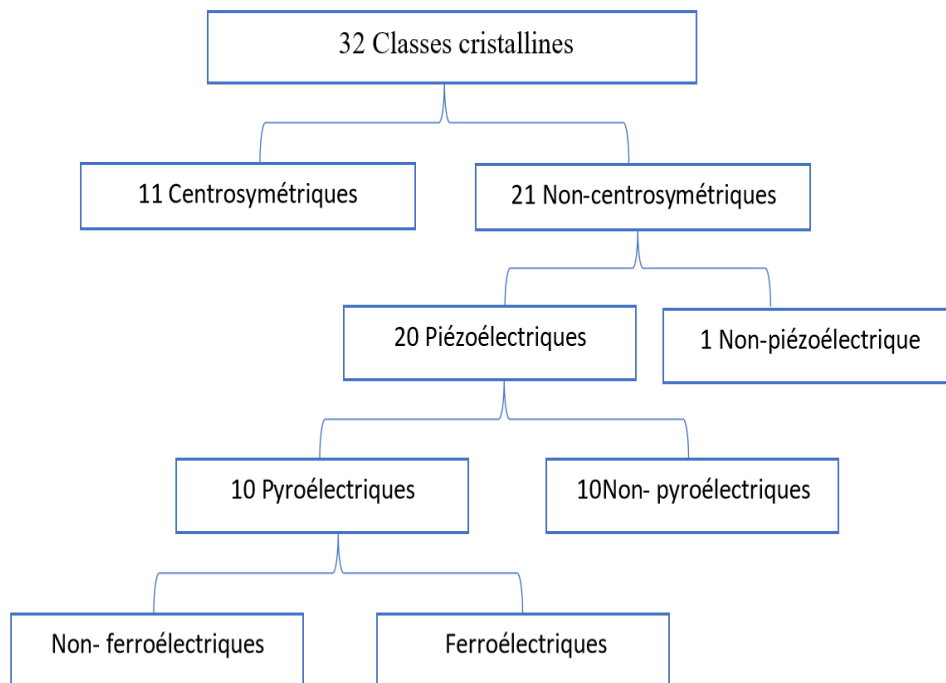


Figure II. Organigramme des classes cristallines

II.2. La Piézoélectricité

La piézoélectricité est une propriété que possède quelques matériaux (cristaux, céramiques, polymères) qui ont une capacité de convertir une énergie mécanique en énergie électrique, c'est l'effet piézoélectrique direct. Un autre effet réciproque appelé effet piézoélectrique inverse, ce dernier se produit lorsqu'on applique un champ électrique externe qui provoque une déformation mécanique du matériau [14,15].

L'effet direct a été observé par les frères curie en 1880, par la suite Lippman a apprécié l'effet inverse [16], qui a été validé expérimentalement par les frères curie. **La Figure II.2** représente l'effet piézoélectrique directe et inverse.

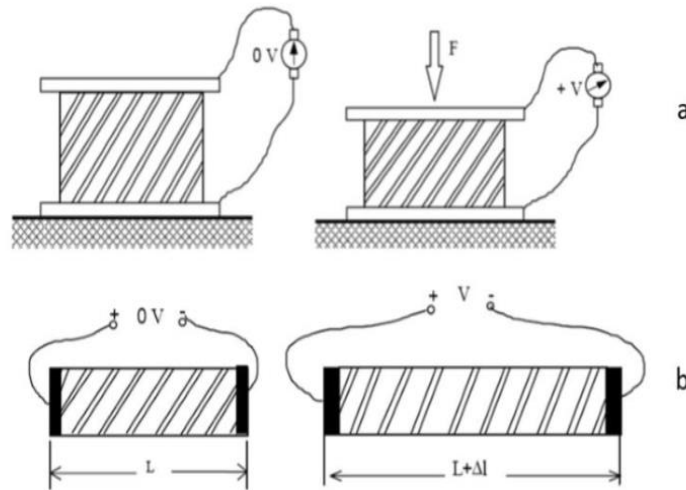


Figure II. 2 : Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse de la piézoélectricité(b)

II.3. Pyroélectricité

La pyroélectricité représente la relaxation des charges électriques causé par la variation de la température à l'intérieure du matériau. Elle appartient à la sous classe polaire des matériaux piézoélectriques, c'est-à-dire qu'il possède une polarisation spontanée P_s lorsque le champ électrique appliqué est nul, sa direction est proportionnelle à la température.

II.4. La Para électricité

Les matériaux para électrique sont des matériaux polarisables sous l'effet d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent suivant la direction du champ et leur charges négatives dans le sens inverse, créant des dipôles électriques plus au moins orientés parallèle au champ. Du moment où le champ électrique s'annule, les charges reprennent leurs positions d'équilibre et la polarisation disparaît.

II.5. La Ferroélectricité

II.5.a. Les systèmes Ferroélectriques

Un système ferroélectrique est un système qui comporte plusieurs états de polarisation électrique non nul dite polarisation spontanée. La ferroélectrique a été découverte par valasek pour la première fois en 1920 qui a constaté que la polarisation de sel de Rochelle s'inverse lorsqu'on applique un champ électrique externe [17]. Cependant le préfixe Ferro désigne le fer a été employé pour expliquer les propriétés magnétiques des matériaux, par contre ces matériaux ferroélectriques ne possèdent pas forcément du fer, ce terme de ferroélectricité a été impliqué en 1940 pour identifier le rapport de correspondance entre le ferromagnétisme et la ferroélectricité [18].

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieure. Cette polarisation peut être inversée ou réorientée sous l'effet d'un champ électrique externe [19,20]. Ces matériaux possèdent un ou plusieurs axes polaires où la polarisation spontanée peut être transformée au-dessous de la température

de Curie. L'utilisation d'un champ électrique intense peut introduire un déplacement de l'orientation de polarisation.

La ferroélectricité est fortement liée à la piézoélectricité et à la pyroélectricité, dont tous les matériaux ferroélectriques sont des matériaux pyroélectriques et piézoélectriques [21,22]. Cependant les études menées sur le cycle d'hystérésis du champ électrique de la polarisation (P-E) montrent qu'il est primordial pour identifier si le matériau est ferroélectrique ou non ferroélectrique. A partir des mesures, nous pouvons suivre le changement du sens de la polarisation spontanée lorsqu'un champ électrique est appliqué.

II.5.b. Domaines ferroélectriques

Un matériau ferroélectrique est caractérisé par des régions où les dipôles sont orientés vers une seule direction, ces régions sont nommées domaines ferroélectriques qui désignent une polarisation spontanée homogène et uniforme. Chaque domaine comprend un sens de vecteur de polarisation différent de celui de son voisin. La polarisation qui dérive du cristal est définie comme étant la somme géométrique des vecteurs de polarisation des domaines différents **Figure II.5.b**. Il existe deux types de domaines ferroélectriques :

- **Les ferroélectrique de première classe** qui sont composés de domaines à polarisation parallèle et antiparallèle.
- **Les ferroélectrique de deuxième classe** peuvent avoir une configuration de domaine plus compliqués.

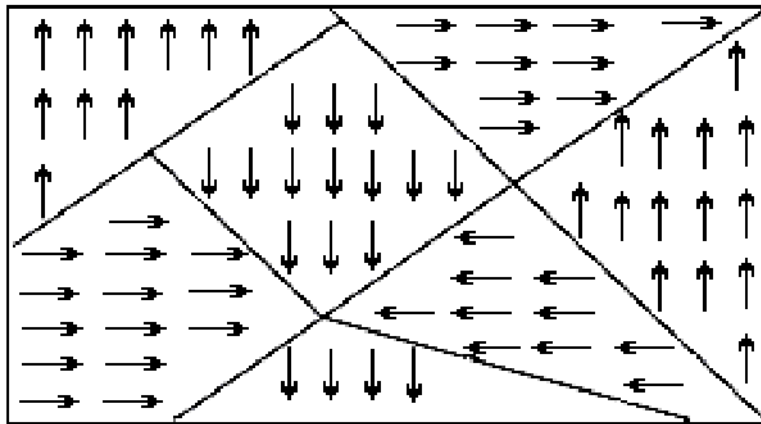


Figure II.5.b: Représentation schématique des domaines ferroélectrique

II.6. Cycle d'hystérésis ferroélectrique

La modification de la polarisation du matériau ferroélectrique représente un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Ce cycle décrit la variation de la polarisation P en fonction du champ E.

En dessous de la température de curie (T_c) $T < T_c$, le matériau est ferroélectrique ce qui indique la présence du cycle d'hystérésis. Lorsqu'on applique un champ faible, la polarisation commence de zéro avec une vitesse faible en fonction du champ appliqué. En effet plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans le même sens que le champ

augmente et plus la polarisation croît jusqu'à saturation (P_s). La polarisation P_s définie donc par l'intersection de la tangente de la courbe de saturation avec l'axe OP. **Figure II.6.a** En revanche quand le champ diminue, la polarisation décroît et le cristal garde sa polarisation nommée polarisation rémanente (P_r). Dans ce cas la polarisation annule le champ Employé dans le sens opposé et atteint une certaine valeur appelée champ correctif E_c .

En dessus de la température de curie $T > T_c$ le cycle d'hystérésis disparaît et le matériau devient para électrique **figure II.6.b**

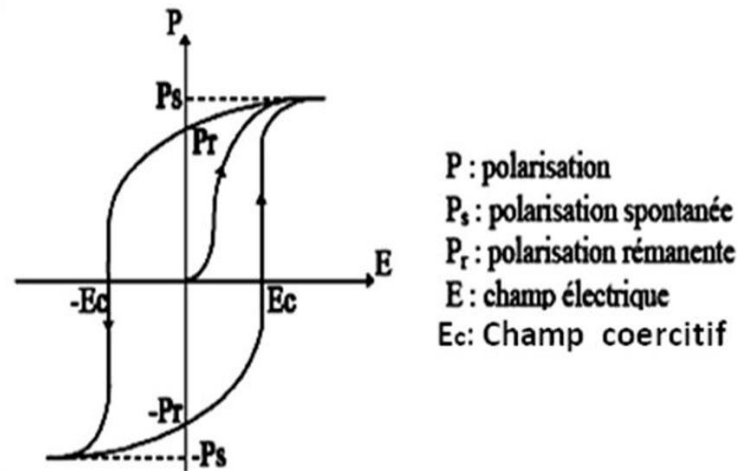


Figure II.6. a: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

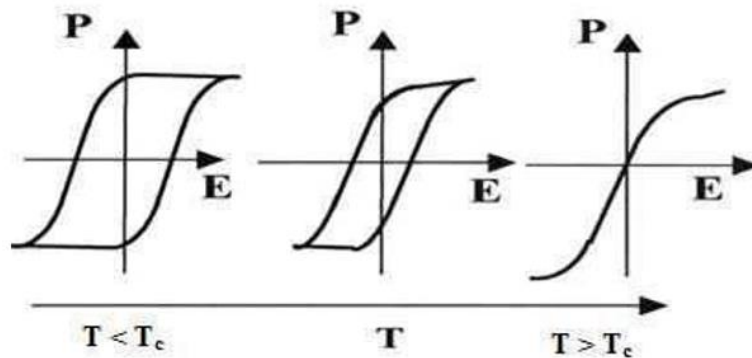


Figure II.6. b: changement du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

II.7. Transition de phase d'un matériau ferroélectriques

II.7.a. Température de Curie :

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par la présence d'une température de transition nommée température de Curie T_c pour laquelle le matériau passe de l'état ferroélectrique ($T < T_c$) vers l'état paraélectrique ($T > T_c$). Durant cette phase le comportement du matériau est similaire à celui d'un matériau diélectrique linéaire. Donc la transition entre les deux états entraîne un changement de structure cristalline. En effet la structure cristalline à l'état

ferroélectrique est différente que celle à l'état paraélectrique par des faibles distorsions de telle façon que la symétrie de la phase ferroélectrique est toujours un sous-groupe de la phase paraélectrique (appelé phase prototype). L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ_r' présente à T_c une discontinuité qui s'explique concrètement par un maximum de ϵ_r' qui suit la loi de Curie Weiss.

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Equation (II.7.a)}$$

C : Constante diélectrique

T : Température Absolue (K)

T_0 : Température de Curie-Weiss

On peut distinguer deux types de transitions de phases qui dépendent du décalage de T_c par rapport à T_0 qui entraîne une asymétrie dans la réponse diélectrique :

- Transition de phase du premier ordre : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont alternatives. La température de curie Weiss T_0 est inférieure à la température de curie T_c **Figure II.7.a.**
- Transition de phase du deuxième ordre : elles sont distinguées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. Dans ce cas la température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_c .

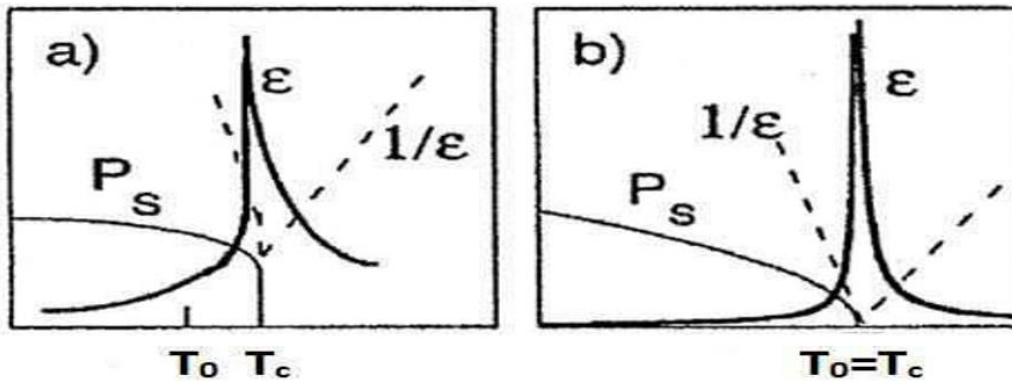


Figure II.7. a: Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).

II.7.b. Ferroélectriques Classiques et Relaxeurs

Pour les matériaux ferroélectriques, on peut distinguer deux types des ferroélectriques : classiques et relaxeurs suivant les caractéristiques de leurs transitions ainsi que par leurs comportements en fréquence **Figure II.7. b.**

- Les ferroélectriques classiques : ce type de ferroélectriques changent de phase lorsque la température augmente et passe de la phase polaire vers la phase non-polaire à T_c , qui est indépendante de la fréquence, au-delà de T_c , la constante diélectrique relative suit la loi de Curie-Weiss.

- Les ferroélectriques relaxeurs : ils présentent un pic de permittivité large en fonction de la température par laquelle la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ de mesure f . lorsque f augmente l'amplitude du pic de permittivité diminue, et sa position est orientée vers les hautes températures. Cette dernière ne correspond plus à la température de Curie, sa désignation est T_m (température maximum de permittivité, qui a été observé pour la première fois en 1958 [23,24] dans les composés $\text{PbMg}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)}\text{O}_3$ et $\text{PbNi}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)}\text{O}_3$.

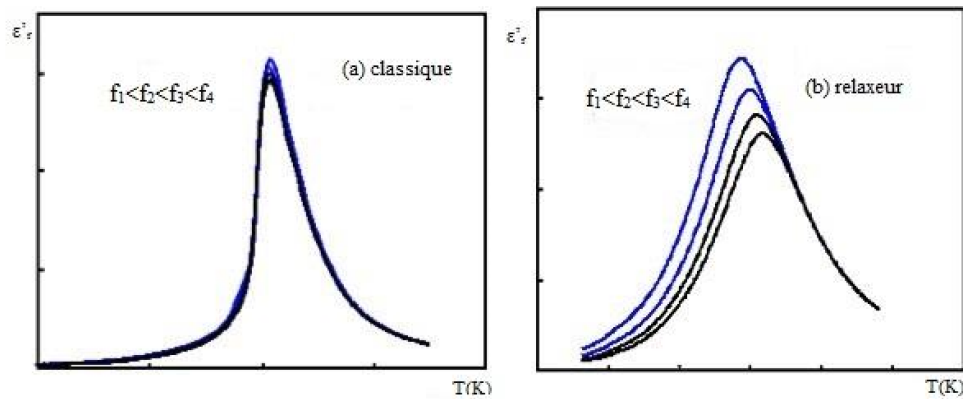


Figure II.7. c : Ferroélectriques classiques a ; ferroélectriques relaxeurs b

II.8. Les Types des Matériaux Ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont classés en deux groupes, selon leur composition chimique et leur structure cristallographique

- Groupe ordre-désordre
- b. Groupe de déplacement

a. Groupe ordre-désordre

La transition ferroélectrique de type ordre-désordre est assemblée avec l'ordre des ions, chaque maille dispose d'un moment dipolaire qui se déplace suivant la position occupée par l'ion positif envers l'ion négatif. Dans les ferroélectriques, la possibilité d'occupation de chaque site est distincte. La polarisation correspond à la différence de possibilité d'occupation des deux sites, la différence de possibilité diminue lorsque la température augmente et s'annule quand le désordre total est présent **Figure II.8.a.**

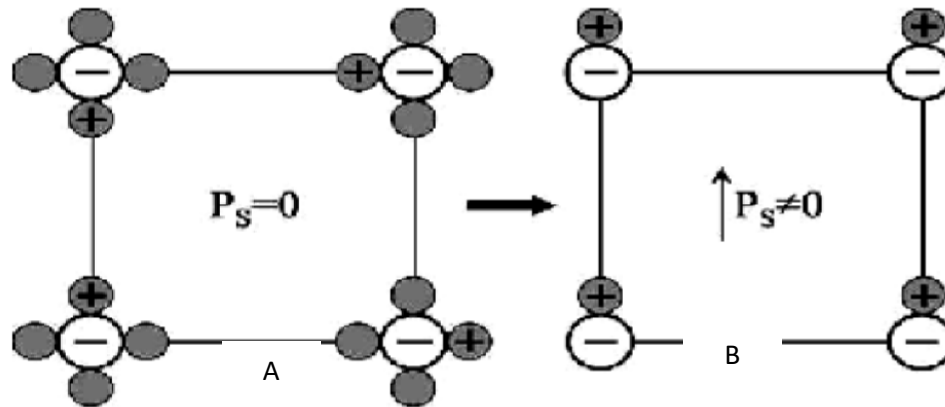


Figure II.8. a : Schéma d'une transition de type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors B qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.

b. Groupe de déplacement

La transition ferroélectrique est liée au déplacement d'un sous réseau d'un type par rapport à un sous réseau d'un autre type **Figure II.8.b**. À la température de transition, la maille change de structure, cependant des effets thermiques intéressants sont remarquables, lorsque le mouvement des anions et des cations s'effectue dans le sens contraire. Ce genre de transition aboutit à l'apparition des propriétés polaires ferroélectriques c'est le cas de BaTiO_3 ou PbTiO_3 [25].

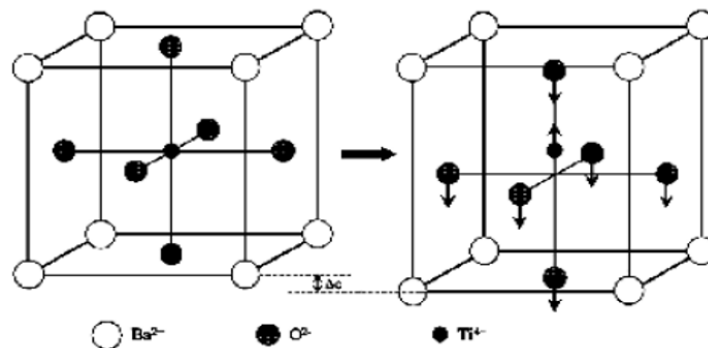


Figure II.8. b : Déplacement des ions de BaTiO_3 lors de la transition de phase displacive cubique- tétragonale.

III. Les Matériaux à structure pérovskite

III.1. Structure des Pérovskites

L'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 est le premier type de pérovskites découvert dans les montagnes de l'Oural en Russie en 1839 par Gustav Rose nommé ainsi en hommage du minéralogiste Russe Lev Aleksevich von Perovski . Les oxydes qui sont structurellement analogues à la pérovskite minérale naturelle CaTiO_3 sont connus sous le nom de pérovskite ayant une formule générale ABO_3 [26,27].. La pérovskite idéale est caractérisée par une cellule

unitaire cubique [26-28]. Les cations du site A (Ca^{2+}) sont plus grands que les cations du site B (Ti^{4+}) et l'anion O^{2-} représente l'oxygène comme le montre la **Figure III.1.a**.

Il existe deux grands types des matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation comme PbTiO_3 , BaTiO_3 et CaTiO_3 .
- Les pérovskites complexes : où les sites A et B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, tels que leurs compositions $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$. Ce genre de pérovskites regroupe des solutions solides parmi plusieurs composés à structure pérovskite (simple ou complexe). Dans cette catégorie structurale, il est possible de trouver, ou non, un ordre au niveau de l'arrangement des cations à l'intérieur de la structure. Les pérovskites sont décrites par un empilement d'octaèdres BX_6 associés entre eux par leurs sommets. Les cations B en coordination 6 et les cations A situés au niveau de la cavité cuboctaèdre constituée par 8 octaèdres BX_6 **Figure III.1. b**

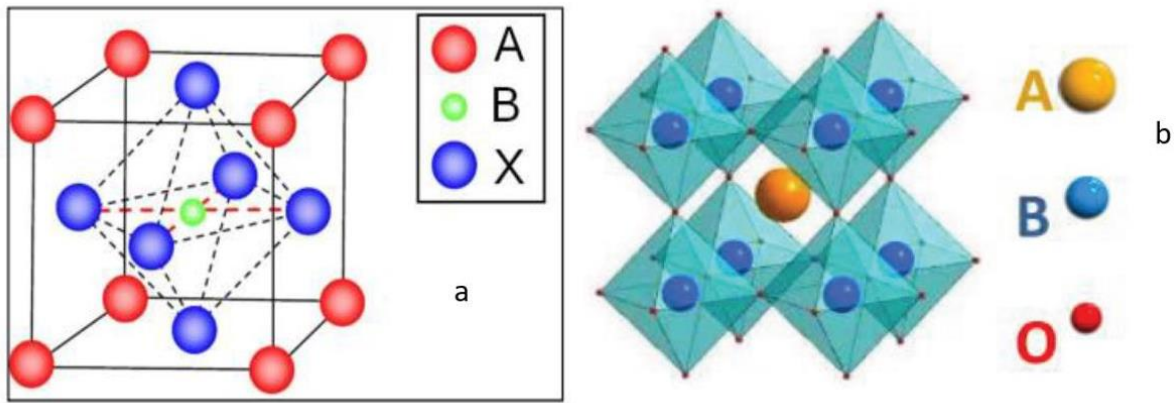


Figure III. 1 : a : structure cristalline de type pérovskite,
b : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

III.2. Conditions de stabilité de la phase pérovskite

Le facteur de Goldsmith et l'électronégativité sont deux paramètres primordiaux pour déterminer la stabilité de la structure de la pérovskite

III.2.a. Rayons ionique et facteur de Goldsmith

Les composés ioniques qui forment les structures pérovskites peuvent être considérés en première approximation comme des sphères ayant des rayons ioniques $r(\text{A}^\circ)$. Dans le cas idéale du cube ABO_3 . La diminution du paramètre a , est liée aux rayons ioniques (r_A, r_B , et r_O), indiquée selon l'équation suivante

$$a = \sqrt{(r_A + r_B)} = 2(r_B + r_O) \quad \text{Equation (III.2)}$$

D'où r_A, r_B et r_O sont les rayons ioniques des ions A, B et O respectivement [26-29], le rapport entre les deux expressions de la longueur de la cellule est appelé facteur de tolérance de Goldsmith. Il peut être utilisé pour estimer le degré de distorsion décrit selon l'équation suivante

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Equation (III.2.a)}$$

Selon H.L.yakel [30], les valeurs du facteur de distorsion t détermine la nature de la structure pérovskites ,c'est-à-dire que lorsque :

- $t=1$ la pérovskite est de structure idéale cubique.
- $0.8 < t < 0.9$ la pérovskite est de structure orthorhombique.
- $0.9 < t < 0.97$ la pérovskite est de structure cubique.
- $0.97 < t < 1.02$ la pérovskite est de structure tétragonale.

Tandis que Y. Tokura [31] a montré que quand :

- $t < 0.98$ la structure est orthorhombique.
- $0.96 < t < 1$ la structure est rhomboédrique.

En ce qui concerne la stabilité des pérovskites. D'après Poix [32], la structure n'est stable que pour $0.8 < t < 1.08$. La pérovskite devient stable lorsque la valeur de t est proche de 1.

Généralement pour $t=1$ les ions qui constituent la structure sont en contact, c'est-à-dire qu'on aura un empilement compact parfait.

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

III.2.b. Electronégativité

L'ionicité des liaisons représente le nombre de liaisons chimique qui dépend de la différence d'électronégativité entre les anions et les cations. Elle est exprimée par l'électronégativité moyenne.

$$\bar{\chi} = \frac{1}{2} (\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) \quad \text{Equation (III.2.b)}$$

χ_{A-O} et χ_{B-O} Représentent l'électronégativité qui se trouve entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés.

III.3. Défaut dans la structure des pérovskites

Les défauts qui existent dans les matériaux pérovskites peuvent entraîner un manque au niveau des cations dans les sites A ou B, ainsi qu'un manque ou un excès de l'oxygène. En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui sont liés relativement avec les nœuds isolés

III.3.a.Défauts ponctuels

Dans le cas élémentaire d'un cristal ordonné AB, on peut déterminer plusieurs types de défauts ponctuels. **Figure III.3**

- Lacune : le mot lacune explique le manque d'un atome, c'est-à-dire une lacune cationique possède une charge négative à l'intérieure du cristal.
- Défauts interstitiels : ce sont des atomes qui s'incorporent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion appartient aussi aux atomes du réseau cristallin,

on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un rôle crucial dans la constitution des alliages.

- Défauts en substitution : c'est un atome étranger qui occupe un réseau cristallin, ce type de défauts participe également à la formation des alliages.
- Défauts de charges électriques : lorsque le site du cristal représente une charge négative (électron libre) ou positive (trou d'électron).
- Défauts d'anti-site : si le cristal est organisé, c'est-à-dire constitué de plusieurs types d'atomes avec une succession chimique rigide, c'est à dire dire que les atomes qui sont bien placés sur le nœud du réseau mais qui endommage la régularité chimique.

Défauts de Schottky et Frenkel : dans les cristaux ionique la formation des défauts doit conserver la neutralité électrique du matériau. En revanche les défauts sont créés par paire de signe opposé. On distingue les défauts de Schottky constitués d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques **Figure III.3.a**. Tandis que les défauts de Frenkel constitués d'une lacune (cationique ou anionique) et d'un ion (anion ou cation) **Figure III.3. b**.

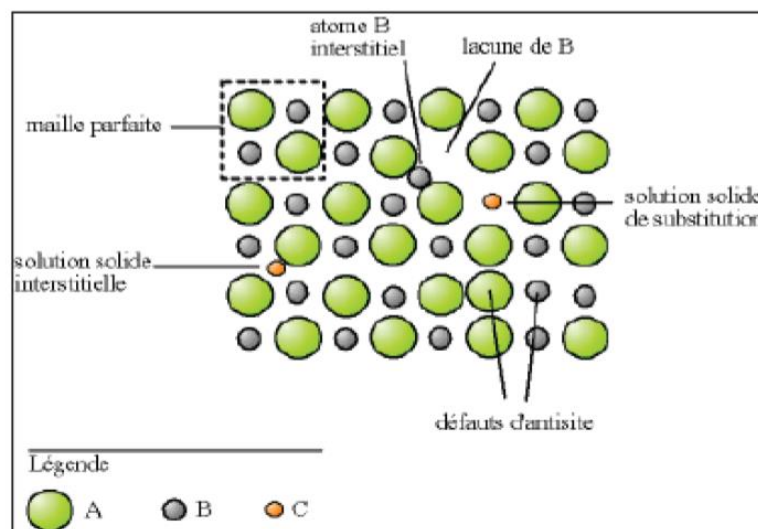


Figure III. 3 : Défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

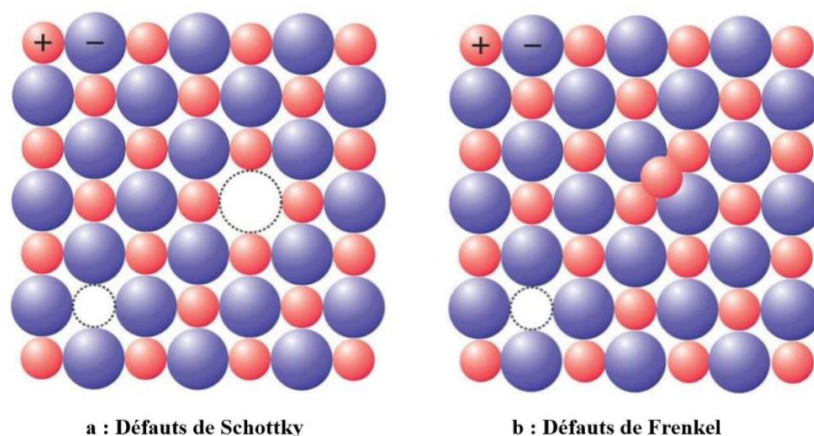


Figure III. 2 : a. présence de deux lacunes de charges opposés (défaut de Schottky)
b. formation d'une paire de lacune-interstitiel (défaut de Frenkel).

III.3.b. Représentation Des Défauts Ponctuels

Pour décrire les défauts ponctuels on utilise la notation de Kröger et Vink qui représente :

- La nature chimique de l'espèce (atome, ion, lacune).
- Position de l'espèce (insertion dans un site cristallographique en interstitiel).
- La charge relative au défaut.

Le défaut ponctuel s'exprime selon la relation par : X_Y^X

Avec : X : la nature chimique.

Y : la position, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il le remplace.

C : la charge relative qui peut- être une charge positive ou bien négative soit une charge neutre.

III.3.c. Mécanisme de la diffusion des défauts :

Les atomes sont tout le temps en mouvement sur leurs places, quand la température atteint des valeurs élevés, les atomes deviennent de plus en plus agités essayant de se déplacer. C'est le mécanisme de diffusion des défauts. On distingue deux types de mécanismes :

- Le Mécanisme lacunaire : Dans ce mécanisme, si un site représente un vide c'est-à-dire qu'il n'est pas occupé par un atome. Un atome proche voisin est déplacé pour remplir ce vide, et crée une lacune au niveau du site qui vient de le quitter. Il y a donc une conservation de lacune c'est-à-dire une migration de lacune ou d'atomes avec des comportements différents.
- Le Mécanisme interstitiel : Soit un atome interstitiel qui se déplace d'un site interstitiel vers un autre site interstitiel cela veut dire que c'est un défaut ponctuel, où les déplacements successifs ne sont pas corrélés, c'est le mécanisme interstitiel directe.

V. Structure Cristallographique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Le matériau $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ découvert en 1967 [33]. Appartient à la famille des pérovskites de type A $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$ (A : terre rare trivalent ou bivalent).

Les résultats de la diffraction des neutrons sur poudre de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$ représentent une pérovskite de structure cubique de type ABO_3 appartenant au groupe spatial Im-3m avec des paramètres de maille $a=b=c=7.391(\text{\AA})$ [34,35]. Cependant Cu^{2+} et Ca^{2+} occupent le site A et Ti^{4+} occupe le site B, les ions Ca^{2+} occupent les coins et le centre de la cellule unitaire tandis que les ions Cu^{2+} sont situés sur les centres des bords et des plans de la cellule. Les ions Ti^{4+} sont entourés de 6 ions oxygène, formant des octaèdres TiO_6 inclinés vers l'intérieur dans le but de créer des arrangement plan carré pour les ions proches Cu^{2+} **Figure IV**. L'angle d'inclinaison des octaèdres de TiO_6 est de 141° il est suffisamment grand pour favoriser une distorsion locale, qui joue un rôle important pour un comportement ferroélectrique pur [36].

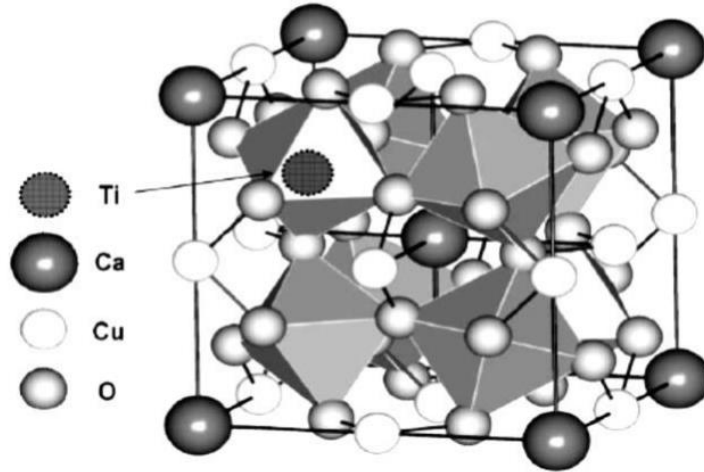


Figure I : Structure cristallologique du CCTO en représentation tridimensionnelle.

IV.1. Effets de frittage sur les propriétés de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$

Les conditions de traitement thermique peuvent influencer de façon significative sur les propriétés structurelle électrique de CCTO. Dans le cas des condensateurs à couche barrière interne, il a été signalé que les propriétés diélectriques sont très sensibles aux conditions de frittage [36,37].

- Bender et all [38] ont analysé en détail les effets des conditions de traitement thermique en utilisant plusieurs conditions, particulièrement la synthèse de la poudre, la température de calcination et du frittage. Il a été révélé que la constante diélectrique augmentait lorsque le CCTO était préparé par la méthode de synthèse par voie solide. Ils ont estimé que l'amélioration de la constante diélectrique peut-être liée à la grande concentration des défauts à l'intérieur du grain. Ils ont également expliqué la sensibilité des propriétés diélectrique au cours du traitement thermique par les modifications de la résistivité des joints de grains.
- Fang et all [39] ont rapporté que la valeur de la permittivité électrique de ϵ_r dépend du temp de recuit. Les échantillons de CCTO frittés à 1035°C durant 8h leur permittivité diélectrique est égale à $\epsilon_r \approx 18000$. Cela veut dire que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation du temps de recuit du frittage.
- Prakash et all [40] ont révélé que les différents temps de frittage conduisent également à un changement de la constante diélectrique. La valeur de la permittivité diélectrique de CCTO a augmenté d'une manière en parallèle avec l'augmentation de température et la durée du frittage ce qui engendre des changements remarquables sur l'hétérogénéité de la microstructure et composition.
- M.O Faruk [41] a élaboré la céramique $\text{CaCu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par voie solide. Les pastilles des céramiques ont été frittés à différentes température : 1000°C-1050°C-1100°C durant 6 heures. Les résultats obtenus montrent que la constante diélectrique avec les températures du frittage provoque une diminution de la tangente des pertes diélectriques.
- Lei Cao et all [42] ont préparé des céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$ (CCTO) par voie solide à différente température de calcination et de frittages, et leurs influence sur microstructure des céramiques de type CCTO .

IV.2. Origine des permittivités relatives colossale de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_3$

L'origine de la permittivité colossale de la céramique CCTO a été étudié par plusieurs chercheurs et fait l'objet de nombreuse contestation. Les chercheurs ont présenté plusieurs théories pour expliciter ce phénomène que l'on peut déterminer suivant 3 concepts :

- Le Modèle de Barrière interne isolant (IBLC :Internal Barrier layer capacitor) conduisant à représenter la microstructure de la céramique par des joints semi-conducteurs.
- La présence des domaines isolants à l'intérieure des grains (Domaines intra granulaires)
- L'élaboration d'une couche isolante très fine de CCTO à l'interface des matériaux/électrodes conduisant un phénomène de polarisation aux électrodes.

IV.2.a. Modèle IBLC

Le modèle IBLC a été estimé par plusieurs chercheurs comme un phénomène très important qui facilite la compréhension de l'origine de la permittivité relative colossale de CCTO [43-49]. L'intérêt de ce modèle est de représenter la céramique comme étant un ensemble des grains semi-conducteurs écartés par des joints de grains isolants. La permittivité relative effective ϵ_{eff} est relative à la permittivité des joints de grains isolants ϵ_{gb} et à la surface moyenne des grains (A), et inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des joints de grain(t) suivant la relation suivante :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{gb}} \times \frac{A}{t} \quad \text{Equation (IV.2.a)}$$

D'après l'équation IV.2.a, on remarque que la permittivité relative des céramiques augmente lorsque la taille des grains augmente, en revanche l'épaisseur des joints de grains diminue, les résultats suivants permet de mettre en avantage le Modèle IBLC :

- La taille des grains de CCTO augmente en parallèle avec la température du frittage ainsi que les permittivités relatives mesurés pour les céramiques qui ont des grains de taille importante sont largement supérieure aux permittivités des céramiques à grains fins. En effet Adam et autres [50] ont été les premiers à prouver ce phénomène, en mesurant la permittivité d'une valeur de 9000 à 10 KHz à température ambiante pour des céramiques frittés à 1100°C pendant 3 heures et dont la taille de grains est de 5µm. Lorsque le temps du frittage est de 24 heures, la taille des approuvés passe à 100µm et la permittivité prend la valeur 280 000. Ce comportement a été validé par de nombreux chercheurs en faisant varier le temp et la température du frittage [51-56], confirmant ainsi le modèle IBLC.
- La spectroscopie d'impédance a été utilisé par beaucoup de chercheurs [57-62]. Cette méthode favorise la séparation des grains et des joints de grains au niveau des parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe générale du matériau. De même les résistivités des grains et des joints de grains ont été déterminés, en tenant compte du caractère semi-conducteur des grains et le comportement isolant des joints de grains. La spectroscopie d'impédance a joué un rôle très important pour expliquer le modèle IBLC par la plupart des chercheurs.
- Des hypothèses effectuées par des chercheurs [63-66] estiment que l'origine de la réponse diélectrique du CCTO est causé par une différence de distribution en oxygène entre les grains et les joints de grains générés au moment du traitement thermique du

frittage. L'existence des lacunes d'oxygène à l'intérieure provoque une augmentation de leurs semi-conductivité, tandis que les joints de grains riches en oxygène sont caractérisés par un caractère isolant. Dans le but de justifier ces hypothèses, Bender et autres [53] ont obtenu une constante diélectrique colossale à l'ordre de 10^6 à 1KHz et à température ambiante après un traitement thermique sous argon, qui pourrait être la source de l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène.

IV.2.b.Domains intra granulaires

Ce concept explique l'existence du domaine intra granulaire de diverses résistivités qui participent fortement à la réponse diélectrique de CCTO [45,61-65,67]. Cependant les chercheurs ont montré la coexistence des domaines intra granulaires des semi-conducteurs écartés par des joints isolants. Le mécanisme utilisé est le Modèle IBLC que nous avons déjà expliqué. En effet la différence des barrières isolante se trouvent à l'intérieure des grains de CCTO et non pas sur les joints de grains. La source des permittivités relative colossal de CCTO s'impose sur l'IBLC extra granulaire et l'IBLC intra granulaire constituant un modèle DBLC (Double barrière layer capacitance) [68].

IV.2.c. Interface matériau/électrode

L'élaboration d'une couche barrière fine isolante de type Schottky à la limite du matériau/électrode a été déterminée par des chercheurs afin d'éclaircir la source des fortes permittivités du CCTO [69,70]

En 2000 Subramanian et al [71] ont montré que le déplacement des ions titane comme une source de la formation des dipôles locaux conduisent à une polarisation de la structure cristallographique responsable des fortes permittivités mesurées. Dans ce cas, les caractéristiques de CCTO seraient engendrées par sa structure cristalline et deviendraient donc intrinsèque.

V.Classification des dopants des pérovskites de type ABO_3

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 sont utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leurs simples compositions. Ils sont modifiés par l'addition d'un ou plusieurs cations étrangers substitués dans les sites A ou B de structure ABO_3 et quelques fois par des anions en remplaçant l'oxygène, c'est ce qu'on appelle le dopage du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être proche de celui de l'ion qu'il remplace. Les dopants sont généralement classés en trois catégories en fonction de leurs valences et de l'ion substitué [72,73].

- **Dopant Isovalent** : ce sont des ions ayant une valence identique et des rayons ionique analogue. Cette substitution peut se faire soit sur le site A, soit sur le site B, soit simultanément sur le site A et le site B. Dans le $CaCu_3Ti_4O_{12}$, la substitution de Ba^{2+} , Sr^{2+} ou Pb^{2+} au site Ca^{2+} ou de Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} au site Cu^{2+} sont des exemples de substitution isovalent au site A tandis que le remplacement de l'ion Ti^{4+} par des ions Zr^{4+} , Sn^{4+} ou Hf^{4+} sont des exemples de substitution isovalent au site B.
- **Dopant hétérovalent** : L'ion substituant et le même que celui de l'ion qui est substitué, mais avec des valences différentes. Une structure de défaut sera créée afin de compenser la charge supplémentaire résultante de cette substitution. La substitution peut également se faire sur le site A ou le site B. Cette substitution est classée en deux types :

1. Dopant donneurs : Dans ce cas les ions ont une valence inférieure à celle du cation qu'il remplace. Cela crée des trous en raison de la moindre contribution d'électrons de l'ion substituant, ce qui génère des vacances d'oxygène, par exemple la substitution de Na^+ sur le site A (Ca^{2+}) et Mn^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , et Fe^{3+} , sur le site B (Ti^{4+}) dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

2. Dopant accepteur : Un ion positif remplaçant un autre ion de valence inférieure sur le site A ou B est appelé donneur. L'impureté porte donc une charge positive effective par rapport au réseau de l'oxyde hôte et la compensation de charge nécessite une espèce ayant une charge négative effective, par exemple des électrons ou des cations vacants, par exemple La^{3+} , Bi^{3+} et Nd^{3+} , sont généralement utilisés comme donneurs sur le site A pour les structures pérovskites, et Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} ou W^{6+} , sur le site Ti^{4+} dans le titanate de baryum séparément

3. Dopants polyvalents : Ce sont les dopants qui possèdent une valence fluctuante, comme le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent modifier la valence (nombre d'oxydation variable) pour assembler la valence du site vacant occupé [74].

VI. Propriétés Du Titanate De Plomb PbTiO_3 (PT)

VI.1. Propriétés structurales de Titanate de Plomb PT

Les Matériaux ferroélectriques notamment les dérivés du Titanate de plomb PT sont employés dans l'industrie de l'électronique comme des céramiques massives, de monocristaux ou des couches minces. Le titanate de plomb cristallise dans une structure de type pérovskite. En effet à température ambiante ce matériaux est ferroélectrique de structure quadratique, en plus le titanate de plomb est caractérisé par une permittivité diélectrique colossale ainsi que des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables. La maille élémentaire du titanate de plomb est un exemple identique de la structure pérovskite, dans sa configuration la plus facile, l'organisation atomique de cette structure peut être détaillé depuis la maille cubique (Figure VI.1).

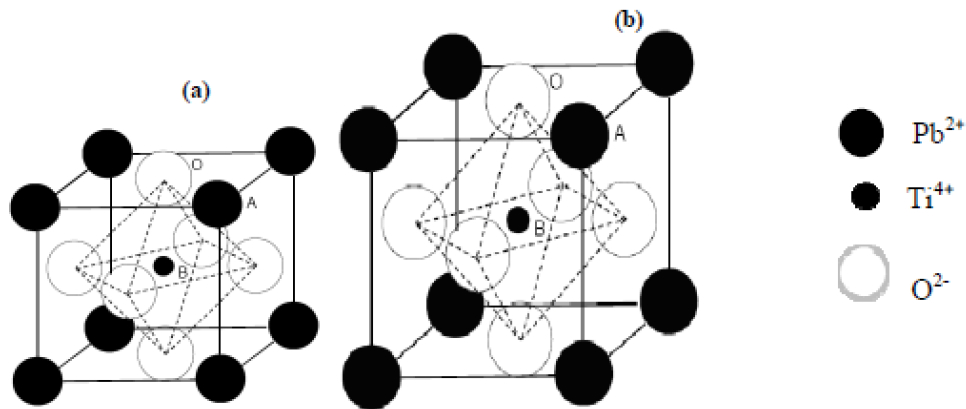


Figure VI. 1 : Structure PbTiO_3 , (a) : maille en phase ferroélectrique ($T < T_c$), (b) : maille cubique en phase paraélectrique ($T > T_c$).

La superposition des atomes est similaire que celle des sommets du cube où sont occupés par les ions Pb^{2+} de coordination 12 dans le site (A), le centre est occupé par l'ion Ti^{4+} de coordination 6, tandis que les oxygènes sont placés dans les centres des faces les ions d'oxygènes forment un octaèdre BO_6 au centre de chaque octaèdre est occupé par l'ion Ti^{4+} , ces derniers sont liés

par les sommets formant un réseau tridimensionnel. La structure pérovskite peut être décrite à partir de l'arrangement indiqué sur la **Figure VI.1.a** La température de curie $T_c(490^\circ\text{C})$ est la température de transition de la phase quadratique(ferroélectrique)à la phase cubique (para - électrique).

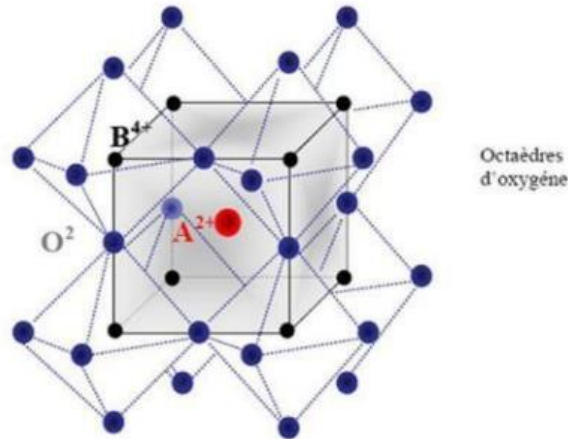


Figure VI.1. a : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

La transformation paraélectrique ferroélectrique est suivie d'une évolution de volume de maille élémentaire et un déplacement ionique remarquable Ti^{4+} ($0.3\text{\AA}$) et Pb^{2+} ($0.47\text{\AA}$), la variation fulgurante de la quadracité c/a est largement supérieure environ 1.064 en passant par la transition qui engendre une forte distorsion du réseau cristallin et le matériau devient anisotrope[75].

VI.2. Propriétés optiques de PbTiO_3

Le PbTiO_3 est matériau optiquement non linéaire biréfringent dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope et uni-axial négatif (c'est dire que la réfraction ordinaire n_o soit supérieure que celle de l'indice de réfraction extraordinaire n_e). L'évolution de ces indices en fonction de la longueur d'onde [76] est présenter sur la **figure VI.2** les indices de réfraction correspondent à la longueur d'onde 633nm respectivement égale à $n_o=2.671$ et $n_e=2.661$.

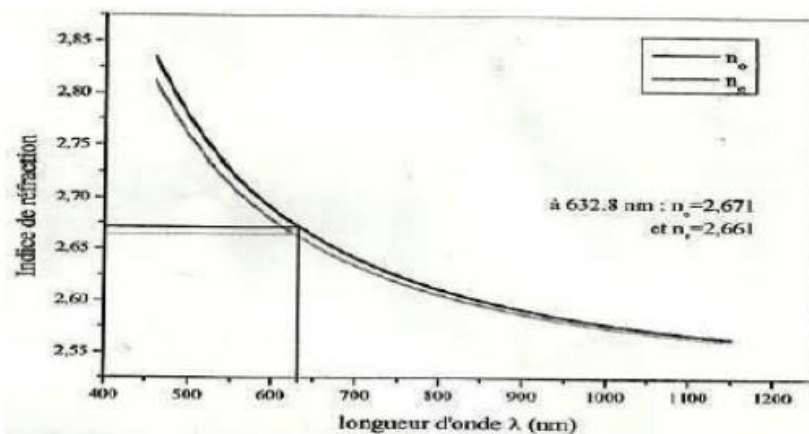


Figure VI. 2 : Evolution des indices de réfraction n_o et n_e du PT en fonction de la longueur d'onde

Chapitre I : Généralités et études bibliographique sur les matériaux diélectriques

En comparant les valeurs de titanate de plomb avec ceux du Niobate de lithium ayant respectivement des valeurs $n_0=2.288$ et $n_e=2.203$ pour la même longueur d'onde ont déduit que celles de PT sont supérieures à ceux de LiNbO_3 . L'existence d'un champ électrique appliqué au matériau entraîne un changement de biréfringence, par l'intermédiaire d'un effet électro-optique linéaire qui s'exprime par les coefficients électro-optique r_{ij} d'où le premier indice i représente le composant tensoriel de l'indice ellipsoïdale tandis que le second indice j représente le vecteur du champ électrique [77]. Le titanate de plomb PbTiO_3 appartient à la phase ferroélectrique tétragonale avec un groupe d'espace $P4/\text{mm}$.

Trois coefficients opto-électronique du PT ont été étudiés dans la littérature **Tableau IV.2.a**, la comparaison des valeurs des coefficients de Titanate de plomb (PT) avec ceux du Niobate de Lithium (LiNbO_3) nous permet de confirmer que PT est moins intéressant pour les applications en électro-optique que le LiNbO_3 [78,79].

Tableau IV.2. a: coefficients électro-optiques du PbTiO_3 et du LiNbO_3 .

Coefficients r_{ij}	r_{13}	r_{33}	r_{42}
PbTiO_3 (Pm/V)	13.8	5.6	6
LiNbO_3 (Pm/V)	10	34	30

Cependant le titanate de plomb présente aussi un effet optique non linéaire du second ordre. D'après S. Singh et al [76] ont indiqué que les octaèdres TiO_6 sont des éléments principaux du comportement optique non linéaire du PbTiO_3 . Ils ont mesuré les coefficients de génération de seconde harmonique SHG (phénomène optique non linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie) **Tableau IV.2.b** l'évaluation des coefficients du titanate de plomb avec le Niobate de Lithium indiquent qu'elles sont plus intéressantes pour le Titanate de Plomb, d'où l'importance de PbTiO_3 pour l'introduire dans des applications de doublage de fréquence laser [80,81].

Tableau IV.2. b: Coefficients de SHG du PbTiO_3 et du LiNbO_3 .

Coefficients SHG	d_{15} (Pm/V)	d_{31} (Pm/V)	d_{33} (Pm/V)
PbTiO_3	$\pm(37.9 \pm 5.7)$	$\pm(42.8 \pm 6.4)$	$\pm(8.5 \pm 1.4)$
LiNbO_3	± 4.3	± 27	± 4.7

VI.3. Propriétés diélectriques du PbTiO_3

Le Titanate de Plomb est considéré comme l'une des céramiques qui est de type ferroélectrique à base de plomb les plus difficiles à synthétiser [82-84]. Parmi les propriétés diélectriques les plus importantes de PT c'est que leur température de curie élevée ($\approx 490^\circ\text{C}$) ainsi qu'un facteur de qualité mécanique et un coefficient pyroélectrique important. [85,86]. De même le Titanate

de plomb forme une série de matériaux ferroélectrique et pyroélectrique lorsqu'il est mélangé avec les oxydes.

VI.4. Application du Titanate de Plomb PbTiO_3

Le Titanate de Plomb est exploité dans beaucoup d'applications telles que les mémoires RAM de type ferroélectriques qui sont généralement utilisés dans les ordinateurs, les équipements de télécommunications, les dissipateurs électroniques dans les capteurs ultrasonores et les dispositifs de génération du second Harmonique [87].

Les valeurs importantes des coefficients piézoélectriques et pyroélectriques qui distinguent ces matériaux et facilitent leur utilisation comme transducteurs électro-céramique de détecteurs d'infra-rouge [88]. Les pérovskites à base de Titanate de Plomb PbTiO_3 entraînent un intérêt très important vue leurs bonnes performances diélectriques, qui rend ces matériaux plus avantageux par rapport aux ferroélectriques classiques dérivés de BaTiO_3 [89].

Références Bibliographiques

- [1] J. H. Yoo, J. I. Hing and W. Cao, Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices, *Journal of Sensors and actuators*, Vol. 79, 8-19,(2000).
- [2] A. Boutarfaia, Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies, *Ceram. Inter.*, Vol. 26, 583-587,(2000).
- [3] H. Chen, J. Long and Z. Meng, Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN–PZT ceramics near the morphotropic phase boundary, *Materials Science and Engineering*, 433-436, (2003).
- [4] Zhiwei Liu ,Dongliang Shi,Huan Zhou , Linhong Deng ,Kun Li, Fabrication and evaluation of Lead Modified Piezoelectric PLZT Ceramics with $(W_{0.5} Cu_{0.5})O_3$, *J International ceramics*,vol 41, 941-946,(2015).
- [5]AR.Jayakrishnan ,JPB Silva,K. Kamakshi,D. Dastan,V. Annapureddy,M. Pereira ,KC Sekhar Are lead-free relaxor ferroelectric materials the most promising candidates for energy storage capacitors. Vol 132, 101046, (2023).
- [6] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Raman spectral studies of Zr^{4+} rich $BaZr_xTi_{(1-x)}O_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.00$) phase diagram, *Appl. Phys. Lett.* 89, 122909, (2006).
- [7] S.N. Kumar, Pawan Kumar Dielectric and Pyroelectric Properties of Ferroelectric SBN–PVDF Composites Prepared by Hot-Uniaxial Press, *J applied Ceramic Technology*, 1-7,(2012).
- [8] D.W.Richerson,E.lee William, Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design.J CRC press, (2018).
- [9] H. M. Rosenberg. An Introduction to the Physics of Crystals for Students of Physics, Materials Science, and Engineering, Third Edition, Oxford University press Inc, (1988).
- [10] D.Flotté, D.Macel, A.E.Bouzenad,F.Navacchia, Development of an assembly for the realization of a transducerable to operate at very high temperatures, *MATEC Web of Conferences*,283,07011,(2019).
- [11] Z.Zhou, S.Wang, Z. Zhou, Unconventional polarization fatigue in the ferroelectric ionic conductor Van der Waals layered $CuInP_2S_6$, *Journal of nature communicaions*,Vol 14,8254, (2023).
- [12] A.Žužić,A. Ressler, J.Macan ,Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies, *Journal of ceramics international*, vol 48, 27240-27261,(2022).
- [13] M. Maglione, C.Elissalde,U-Chan Chung, Interface control in $BaTiO_3$ based super capacitors, *Journal of oxid-based Materials and devices*,vol 6703,(2010).
- [14] F. Giraud ,B.Semail, J-T Audren, Analysis and phase control of a piezoelectric traveling-wave ultrasonic motor for haptic stick application, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol 40,1541–1549,(2004).

Chapitre I : Généralités et études bibliographique sur les matériaux diélectriques

- [15] Z.Saadatnia, Nonlinear Vibration Analysis of Curved Piezoelectric-Layered Nanotube Resonator, *Journal of Énergies*, vol 14 , 8031-8046,(2021).
- [16] A.Manbachi ,R. SC Cobbold , Development and application of piezoelectric materials for ultrasound generation and detection, *Journal of Ultrasound*, Vol 19, 187–196, (2021).
- [17] J.Rodel, W.Jo, T.P Klaus,E.Maria Anton,T.Granzow, Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, *Journal The American Ceramic Society*,vol 93, 1153-1177,(2009).
- [18] D. E. Jain Ruth, L. Venkidu, B. Sundarakannan, Structure–property relation to enhance the piezoelectric and ferroelectric properties in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based non-MPB lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol 29, 7, 5433,(2018).
- [19] M. Grinfeld,P.Grinfeld, Deformable Permanent Ferroelectric or Ferromagnetic Media, *Journal of Applied Mathematics and Physics*, Vol.11, 3061-3074, (2023).
- [20] D. Seob Kim , J.Y Kee , J-E.Lee, Y.Liu, Surface oxidation in a van der Waals ferromagnet $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$, *J.Current Applied Physics* ,Vol,30,40-45,(2021).
- [21] P. Costa,J. Nunes-Pereira, N.Pereira, N.Castro, S. Gonçalves, S.Lanceros-Méndez, Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magneto-electric polymer-based energy harvesting devices,*J Energy Technology*, vol,19,1800852,(2019).
- [22] V.Kannan, M.Dennis Kochmann, Rate-Dependent ferroelectric switching in barium titanate ceramics from modified PUND experiments,*J Extreme Mechanics letters*,Vol 57, 101898,(2022).
- [23] M.A Habboud, N.Gouitaa, F.Abdi, T.Lamcharfi, Impedance Spectroscopy and Study of Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x}\text{FeXO}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) Ceramics, *J Materials Science Forum*, vol 1096,37-48,(2023) .
- [24] A.Pramanik,N.Sukdev,Perspective on emerging views on the microscopic origin of relaxor behavior, *Materials Research Journal*, vol 36, 1015-1036,(2021).
- [25] J.Xu, Q.Cao, L.Wang, B.Ouyang, T.Wei, J.Zheng Hao, J.Chen, L.He, $\text{BaTa}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{2.5}$: a new highly oxygen-deficient perovskite oxide ion conductor,*Journal of Energy Advenced*, Vol 10,1039 (2023).
- [26] E.Tetteh Chenebuah, D.Tetteh Chenebuah, An inorganic ABX_3 perovskite materials dataset for target property prediction and classification using machine learning,*J condensed Matter* ,2312,11335,(2023).
- [27] L. Singh, U.S. Rai, K. D. Mandal, N.B. Singh, Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites,*Journal of Progress in crystal growth and characterization of Materials* ,Vol 60,15–62, (2014).
- [28] H.Khan, Y.Iqbal, M.Khan, Yi Zeng, Optical absorption of tri-doped (Mo, Y, N)- TiO_2 with first-principle calculations, *Journal of Modern Physics Letters B*, Vol. 36,25, 2250132 (2022).

- [29] J.Boonlakhorna, P.Kidkhunthod, P.Thongbai, A novel approach to achieve high dielectric permittivity and low loss tangent in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by co-doping with Sm^{3+} and Mg^{2+} ions, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 35, 3521-3528,(2015).
- [30] E.L. Nagaev, Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors, *Journal of Physics Reports*, vol 346,387-531, (2001).
- [31] Y. Tokura,Y. Tomioka. Colossal magneto resistive manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 200, 1 – 23, (1999).
- [32] P. Poix, L. Padel, J.C.Bernier, A.Michel, Structure et propriétés magnétiques de la perovskite $\text{Ba}_2\text{TaCoO}_6$, *Materials Research Bulletin*, Vol 7, 443-448, (1979).
- [33] D.Xu, X.Yue, Y.Zhang, J.Song, X.Chen, S.Zhong, J.Ma, L.Ba, L.Zhang, S.Du, Enhanced dielectric properties and electrical responses of cobalt-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*,vol(773), 853-859,(2019).
- [34] J.Boonlakhorn,J.Prachamon,J ;Manyam, S.Krongsuk, P.Thongbai et P.Srepusharawoo, Colossal dielectric permittivity, reduced loss tangent and the microstructure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-2y}\text{F}_{2y}$ ceramics, *Journal of Royal Society of Chemistry*, vol 11, 16396,(2021).
- [35] B.Yadav, P. Sinha,K. Kar , M.K. Ghorai, D.Kumar ,Exploring the electrical behavior of iodine substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ by impedance and modulus spectroscopy, *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol 164, 11063,(2022).
- [36] G.Evangelina, R.Annamalai, P Ctibior, J Molécules, Effect of Europium Addition on the Microstructure and Dielectric Properties of CCTO Ceramic Prepared Using Conventional and Microwave Sintering, *Journal of Advancing open science*, vol 28, 1649,(2023).
- [37] R.Wu,H.Li,Y.Liu,A.Chang ,B.Zhang,Enhanced thermal and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by (Fe, La)-co-doping, *journal of Materials Chemistry C*,vol 35, 1096, (2023).
- [38]K.Prompa, E.Swatsitang, C.Saiyasombat, T.Putjuso, Very high performance dielectric and non-Ohmics properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4.2}\text{O}_{12}$ ceramics for X8R capacitors, *J Ceramics International*, vol 44, 13267-13277, (2018).
- [39] Y.Wang, W.Jie, C.Yang, X.Wei, Colossal Permittivity Materials as Superior Dielectrics for Diverse Applications, *J Advanced Functional Materials*, vol 20, 1808118,(2019).
- [40] Y.Guo, J.Tan, J.Zhao, Influence of CTO additives on microstructure and electrical properties of CCTO ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, vol 278, 125659,(2022).
- [41] M. O. Faruk; Effect of the Sintering Temperatures on the Dielectric Properties of Polycrystalline $\text{Ca}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*, Vol 4, 11-14, (2017).
- [42] M.Fariz ,Ab Rahman , M.Johari Abu, M. Fadzil Ain , J. Juliewatty , Z.Arifin, Effect of Calcination Temperature on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *journal of procedia Chemistry*, vol 19,910-915,(2016).
- [43] W. Q. Ni, X. H. Zheng et J. C. Yu. Sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of. Mater. Sci*, Vol. V42, 1037–1041, (2007).
- [44] V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais et F. Gervais.

Chapitre I : Généralités et études bibliographique sur les matériaux diélectriques

Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Mater. Science. and Engineering. B*, Vol. 129, 135–138, (2006).

[45] H.A.Ardakani, M.Alizadeh, R.Amini, M.R.ghazanfar, Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ improved by chromium/lanthanum co-doping, *J ceramics International*, vol 38, 4217-4220, (2012).

[46] J.Boonlakhorn, J.Prachamon, J.Jumpatam, S.Krongsuk, P.Sperpusharawoot, Dielectric characteristics of a $(\text{Cd}^{2+}, \text{F}^-)$ co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ binary system improved with increased dielectric permittivity and decreased dielectric loss tangent, *Journal of Results in physics*, Vol 34, 105275, (2022).

[47] P.Cheng, D.Wang, Z.Dang, Q.Lio, M.Zhou, Influence of donor doping on dielectric properties of calcium copper titanate ceramics, *AIP Advances*, Vol 12, 105023, (2022).

[48] D.Noruzman, M.Juliewatty, M.Hasmaliza, A.R.M.Warikh, M.Zaky Noh, M.N Mod Al Amin, The effect Ca content on thermal properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}$ ceramics, *AIP Conference Preceding*, Vol 2068, 020023, (2019).

[49] N.A.Zhuk, E.V.Lpatova, B.Makeev, S.V.Nekipelov, A.V.Nekipelov, A.V.Koroleva, L.A.Koksharova, R.I.Korolev, Spectroscopic study of Co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of letters on Materials*, Vol 11, 386-391, (2021).

[50] P.F. Cheng, Z.Cao, S-T.Li, J-Y. Li, R.Jia, K-N.Wu, Study on the Origin of Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *J Destech transations on materials*, Vol 978, 413, (2016).

[51] X.Ouyang, M.Habib, P.Cao, S.Wei, Z.Huang, W.Zhang, W.Zhang, W.Cao, Enhanced extrinsic dielectric response of TiO_2 modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of Ceralics international*, Vol 41, 13447-13454, (2015).

[52] B.Yodav, K.Kar, M.Ghorai, D.Kumar, Exploring the dielectric and conduction characteristics of iodine substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{I}_x$, *Journal of Ceramics international*, vol 49, 6932-6945, (2022).

[53] G. Evangeline, R. Annamalai, P. Ctibor, Dielectric Response and Low Dielectric Loss of Gadolinium-Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Processed Through Conventional and Microwave Sintering, *Journal of Electronic Materials*, vol 52, 3848-3858, (2023).

[54] R. KASHYAP, O. P. THAKUR, N. C. MEHRA, R. P. TANDON, Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *International journal of modern physics B*, Vol 25, 1049-1059, (2012).

[55] G. Zang, J. Zhang, P. Zheng, J. Wang et C. Wang. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol 38, 1824–1827, (2005).

[56] J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, K. Deraman et Z. A. Ahmad. Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Journal of Mater. Lett.*, Vol 61, (8-9), 1835–1838, (2007).

[57] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison et D. C. Sinclair. Novel high capacitance materials: BaTiO_3 :La and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24, 1439–1448, (2004).

- [58] R. M. Ramadan, A.M. Labeeb, A. Ward, A. Ibrahim, New approach for synthesis of nano-sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Powder by economic and innovative method, *Journal of materials science: Materials in Electronics*, vol 31, 13-14, (2020).
- [59] A.K. Thomas, Synthesis and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ doped with La^{3+} , *Journal of Nanoscience Nanoengineering and applications*, Vol 9, (2019).
- [60] J. Boonlakhorn, P. Suksangrat, W. Sarakorn, S. Krongsuk, P. Thongbai, P. Srepusharawoot, Computational and experimental investigations of the giant dielectric property of $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J scientific reports*, vol 13, 4638, (2023).
- [61] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. Mozzatic et C. Azzoni. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, Vol. 177, 4494–4500, (2004).
- [62] R. Wu, Y. Lin, Y. Liu, A. Chang, P. Zhao, B. Zhang, Microstructure and electrical properties of $\text{LaMnO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite ceramics, *J Mater Sci, Mater Electron*, vol 32, 21923-21931, (2021).
- [63] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela et E. Longo. Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. *Appl. Phys. Lett*, Vol 89, 212102, (2006).
- [64] L. Dhavala, S. Muthukumar, V.S. Kollipara, Superior dielectric and varistor properties of ZnO or SnO_2 diffused calcium copper titanate ceramics, *Journal of applied physics*, vol 133, 094103, (2023).
- [65] J. Jumptam, N. Chamlek, M. Takesada, P. Thongbai, Giant dielectric behavior of monovalent cation/anion (Li^+ , F^-) co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of the American ceramic society*, Vol 103, 1-10, (2019).
- [66] L. Z.-Y. Fang Liang, Shen Ming-Rong et C. Wen-Wu. Analysis of electrical properties of post-annealed polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films by impedance spectroscopy. *Chin. J Phys. Lett*, Vol 23, 990–993, (2006).
- [67] O.Z. Yanchevskii, O.I. Vyunov, T.O. Plutenko, A.G. Belous, V. Trachevskii, I. Matolinova, K. Veltruska, V. Kalinovych, Ye Lobko, Microstructure, chemical composition, and dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics doped with F, Al, and Mg ions, *J Heliyon*, Vol 19, 18523, (2023).
- [68] H.H. Mahfoz, M. Ahmad, A. Alshsoaibi, K. Yamada, Dielectric Response and Structural Analysis of (A^{3+} , Nb^{5+}) Cosubstituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics (A: Al and Bi), *J Materials*, vol 13, 5822, (2020).
- [69] A. Erste, B. Kuznik, B. Malic, M. Kosec, V. Bobnar, Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic Thin Films, *J Ferroelectric*, Vol 419, 14-19, (2011).
- [70] K. Wu, Y. Huang, L. Hou, Z. Tang, J. Li, S. Li, Effects of dc bias on dielectric relaxations in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of Materials Sciences :Materials Electronics*, Vol 29, 4488-4494, (2018).

Chapitre I : Généralités et études bibliographique sur les matériaux diélectriques

- [71] M.Slaoui,N.Gouitaa, A.Harrach, F.Abdi,T.Lamcharfi, Effect of $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Doping on the Electrical and Dielectric Properties of CCTO Compound Synthesized by Hybrid Method, Materials Science Forum, vol 1096, 49-70, (2023).
- [72] A.R.James,A.Kumar, Development of PLZT Electroceramics with Ultrahigh Piezoelectric Properties by a Novel Material Engineering Approach, Handbook of advanced ceramics and composites , vol1261, 215-250,(2020).
- [73]T.Kos,M.Slabki,J.Petrovic,D.Vramcic,G.Dolanc,J.Kouzo,S.Member,Measurement system for piezoelectric resonance impedance spectroscopy under combined AC and High-Voltage DC Loading, IEEE Transactions on ultrasonics and frequency control, Vol 69, 3137-3144,(2022).
- [74] M. Slaoui , N. Gouitaa, A. Lahrichi , A. Harrach , , M. Haddad ,T. Lamcharfi, Synthesis and Physico-chemical Characterization of Solid Solution $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PbTiO}_3$, Asian journal of chemistry,Vol 33,1208-1214,(2021).
- [75] E.H Lahrar, O.EL.Ghadraoui,A.Harrach, M.Zouhairi, T.Lamcharfi, E.H.EL.Ghhadraoui, influence of strontium on the structural and diélectrique properties of hydrothermally processed PbTiO_3 ceramic , Asian journal of chemistry, vol 32,597-601, (2020).
- [76] H.Chai,A.Nadifi, A.Khalal, Electrical and optical properties of PbTiO_3 single crystals at room temperature, Materials science physics, Vol 59, 1-7,(2011).
- [77]M.Ahaboud, N.Gouitaa,F .Z.Ajyaje, T.Lamcharfi, F.Abdi, Resonance phenomenon and structural properties of Fe-substituted PZT ceramics prepared by the Sol-Gel method, Iranian journal of materials science and engineering, Vol 20, (2023).
- [78] H.Lee, TW.Non, J-H.Lee, Dependence of electro-optic effects on the orientations of epitaxial films of LiNbO_3 , Materials research society,Vol 401,261-266,(2011).
- [79] X.Jiao, S.Li, S.Bao,Optical properties of $\text{LiNbO}_3/\text{Au}/\text{Ti}$ under external electric field,optics & laser technology, Vol 171, 110468,(2023).
- [80] M.Krishma Mohan, S.Ponnusamg, C.Muthamizhchelvan, Crystal growth and properties of novel organic nonlinear optical crystals of 4-Nitrophenol urea, Materials chemistry and physics,Vol 195, 224-228,(2017).
- [81] Z.Xu, X.Zhang, S.Zhang, L.Jim, J.Tong, J.Cao, Growth and photorefractive properties of near-stoichiometric $\text{Pr}:\text{Ce}$ codoping lithium niobate crystals, Optik, Vol 126, 1591-1594,(2017).
- [82] S.Monga, N.Sharma, N.Mehan, Y.K. Mishra, A.Singh, Qualitative analysis of PZT (52/48) MPB using different synthesis methods, ceramics international, vol 48, 31111-31120,(2020).
- [83] C. Qiu, Bo Wang, N. Zhang, S. Zhang, J.Liu, D .Walker, Y. Wang, H.Tian, T. R. Shrout, Z. Xu,L-Q Chen , F. Li Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity, J Nature, Vol 577, 350- 354, (2020).
- [84] N.Sahu, M. Kar,S. Panigraha, Rietveld Refinement, Microstructure and Electrical Properties of PbTiO_3 Ceramic Materials, Archives of Physics Research, Vol 1,75-87,(2010).

Chapitre I : Généralités et études bibliographique sur les matériaux diélectriques

- [85] A. Sternberg, L. Shebanovs, M. Antonova, M. Livinsh, I. Shorubalko, J. Y. Yamashita, Structure and Properties of Novel $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Binary Systems with High Piezoelectric Coupling, *Nato science*, Vol 76, 39-48, **(2010)**.
- [86] Y. Chen, J. Zhu, D. Xiao, B. Qin, Y. Jiang, Bismuth-modified $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics with high Curie temperature, *Materials letters*, Vol 62, 3567-3569, **(2008)**.
- [87] L. Dai, L. Wang, X. Han, Y. Shao, C. Liu, Y. Xu, Defect structure and optical damage resistance of Mg:Ru:Fe:LiNbO_3 crystals with various $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios. *Journal of alloys and compounds*, Vol 778, 827-832, **(2019)**.
- [88] M.D Fontana, R. Hammoum, S. Mignoni, P. Bourson et EP Kokanyan, The structure of defects and its connection to the photorefractive properties in doped LiNbO_3 , *J Materials Science and Engineering*. Vol 15, 12008, **(2010)**.
- [89] M.K. Raseel Rahman, R. Bright, R. Bhatt, L. Nair, Investigations on Crystalline Perfection, Raman Spectra and Optical Characteristics of Transition Metal (Ru) Co-Doped Mg:LiNbO_3 Single Crystals. *J American chemical society*, Vol 6, 10807-10815, **(2021)**.

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux

Dans ce chapitre nous allons décrire les étapes des différentes voies de synthèses des matériaux, Traitement thermique, mise en forme des pastilles ...Ensuite nous présenterons les différentes méthodes de caractérisation structurelle telles que la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie Raman. Et finalement nous allons expliquer le principe de la spectroscopie d'impédance utilisée pour les mesures des propriétés diélectriques et électriques des matériaux.

Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes de base utilisées dans la préparation des matériaux tels que : la préparation des poudres, traitement thermique (calcination) mise en forme des pastilles et leur frittage.

Les étapes primordiales qui rentrent dans le processus de préparation des céramiques sont : la synthèse de la poudre et le procédé de frittage. Cependant les propriétés physico-chimiques des céramiques synthétisées dépendent principalement d'une part de l'homogénéité, de la pureté ainsi que de la granulométrie de la poudre et d'autre part de la température et de la procédure du frittage.

I. Synthèse des céramiques :

La préparation des poudres céramiques de haute qualité devient l'un des problèmes les plus importants dans l'industrie des céramiques. En particulier le développement des céramiques fines dotées de propriétés exceptionnelles et d'un grand intérêt [1,2]. La préparation des produits céramiques implique généralement plusieurs processus spécifiques afin de contrôler la pureté, la taille des particules, leur distribution et leur homogénéité.

De nombreuses méthodes sont appliquées dans la préparation des matériaux céramiques. Ces méthodes comprennent la réaction à l'état solide, le dépôt chimique commun, le sol-gel, la voie hydrothermale, l'émulsion précise, la combustion, le sel fondu... etc. La sélection d'une méthode dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés physiques, la simplicité, le coût technique, et la disponibilité de la matière première.

Dans ce travail, nous utiliserons les méthodes de synthèse tel que la voie solide, et le procédé hybride (solide-sol-gel).

I.1. Méthode de synthèse par voie solide

Les pérovskites de type (ABO_3) sont généralement synthétisées par voie conventionnelle à l'état solide **Figure I.1**. Le principe de cette réaction repose sur le contact entre précurseurs et l'apport de l'énergie thermique nécessaire pour activer la diffusion entre les poudres qui réagissent, car les poudres brutes utilisées dans la réaction, souvent, ne réagissent pas à température ambiante pour former le produit final souhaité.

Dans le but de faciliter le processus d'interaction et d'obtenir un produit de bonne qualité, les précurseurs sont mélangés, en respectant le rapport stœchiométrique de la réaction, dans un mortier en agate pendant une heure. La poudre obtenue est ensuite mélangée avec de l'acétone pour favoriser l'homogénéité des réactifs en solution, puis séchée dans l'étuve. Après séchage la poudre est broyée une deuxième fois puis calcinée suivant un cycle thermique, adopté dans notre laboratoire contenant deux paliers thermiques : un palier à température relativement basse afin d'éliminer les impuretés (eau, carbonate, nitrate,) et un deuxième palier à une température plus élevée, dite de calcination, suffisante pour la formation de la phase souhaitée **Figure I.1**

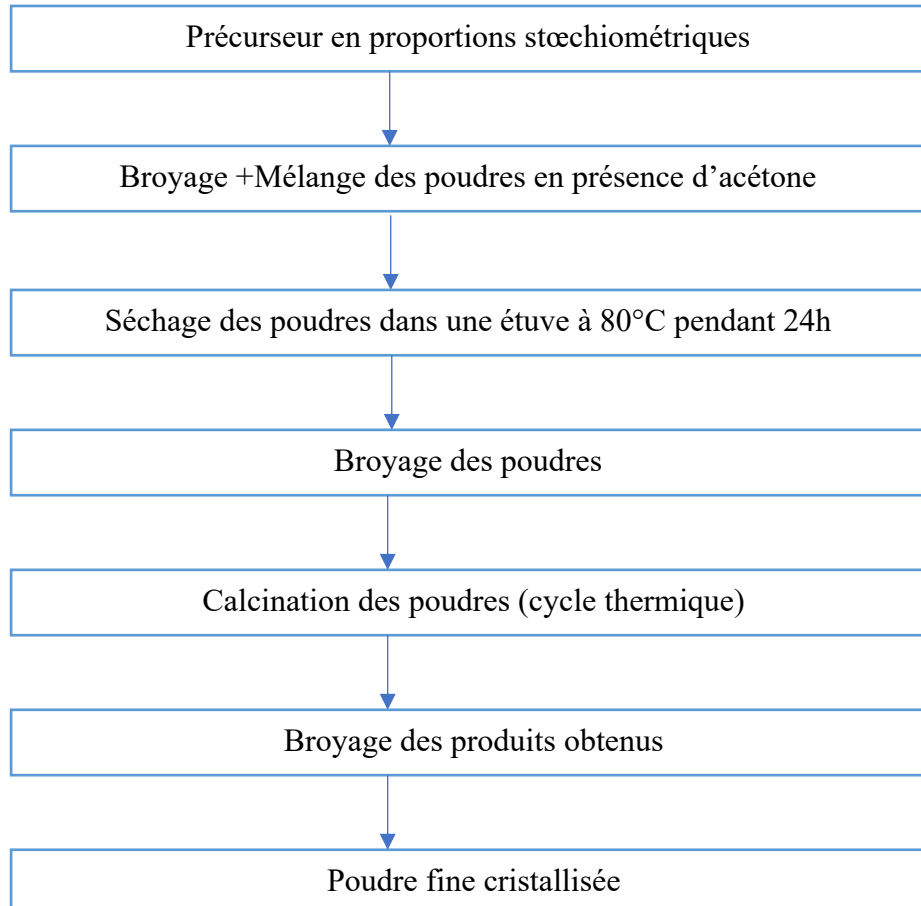


Figure I. 1 : Méthode de synthèse par voie solide.

I.1.a.Avantages de la voie solide

- Le produit final peut-être obtenu par réaction directe des matières premières.
- La réaction solide-solide est un processus simple par rapport à d'autres méthodes.
- La matière première (poudre) utilisée est souvent disponible à faible coût.

I.1.b.Inconvénients de la voie solide

- Elle nécessite une température élevée
- Présence des contraintes au niveau des poudres tels que les particules de grandes dimensions.

I.2. Méthode par voie Hydrothermale

La méthode par voie hydrothermale est une technique qui s'effectue en solution aqueuse, de volume occupant pratiquement 85% de l'autoclave chemisé en téflon **Figure I.2**, à basse température aux alentours de 200°C [5] lors de la réaction hydrothermale la pression dans l'autoclave atteint 15 MPa [6]. Cet apport énergétique, base température (200°C) et haute pression(15MPa), et nécessaire pour fabriquer des matériaux cristallisés dans la phase souhaitée. Au cours de ce processus l'addition d'une base (NaOH) est obligatoire pour favoriser la solubilisation des particules ou de les rendre en suspension dans la solution aqueuse [7,8].



Figure I 2 a : Autoclave en Téflon utilisé dans la méthode Hydrothermal



Figure I.2 a : dispositif expérimental de la méthode hydrothermale

I.2.a.Avantage de la méthode Hydrothermale

- Disparition de la volatilité des produits et contaminations, ce qui permet d'obtenir une bonne stœchiométrie et des produits purs.
- Contrôler la taille et la morphologie des grains.
- La synthèse par voie hydrothermale se produit à basse température ce qui empêche la formation des agglomérats engendrés par la température.

I.2.b. Inconvénients de la méthode Hydrothermale

- La difficulté de maintenir la pression élevée.
- La corrosion par la base à haute température.

I.3. Méthode par coprécipitation d'oxalates et d'hydroxydes

C'est une méthode classique employée pour la synthèse des oxydes mixtes. Elle consiste à préparer une solution liquide constituée de différents composés. En utilisant les produits suivants : les alcoxydes, les nitrates ou les chlorures en présence d'une base (NaOH ou KOH) pour réaliser la coprécipitation c'est-à-dire (une insolubilisation par effet d'ions communs). A la fin du processus on effectue une filtration et un lavage afin de séparer le précipité de la phase aqueuse. Ce dernier est ensuite séché et décomposé thermiquement en oxydes mixtes. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés au cours de ce processus, tel que le pH de la solution, la concentration de la solution, la température et l'ordre du mélange. Cette méthode est distinguée par des réactions chimiques complexes [9].

I.3.a. Avantages de la méthode par coprécipitation

- Le produit récupéré à la fin de la coprécipitation est caractérisé par une fine granulométrie des particules.
- Une basse température de calcination.

- Un produit de bonne qualité.

I.3.b. Inconvénients de la méthode par coprécipitation

- Technique très couteuse par rapport aux autres méthodes.
- Il faut surveiller en continuité sur la valeur exacte du pH de la solution pour la précipitation.

I.4. Méthode de synthèse par voie sol-gel.

Cette méthode a été développée dans les années 1950. Elle est basée sur le fait que les colloïdes forment des particules homogènes de petite taille. Depuis 1970 de nombreuses recherches ont été développées pour appliquer cette méthode dans le domaine des nouveaux matériaux céramiques tel-que le $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ [10,11]. Cette méthode de synthèse par chimie douce (technique à basse température) fait intervenir les réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui participent à la formation de deux états : sol et le gel, **Figure I.4.a**. Le sol : est une suspension de molécules avec des diamètres allant de 1 à 1000 nm dans un liquide, on le trouve sous forme de polymères ou de particules colloïdales qui peuvent être amorphes ou cristallins. Un gel est un réseau tridimensionnel continu en suspension dans une phase liquide.

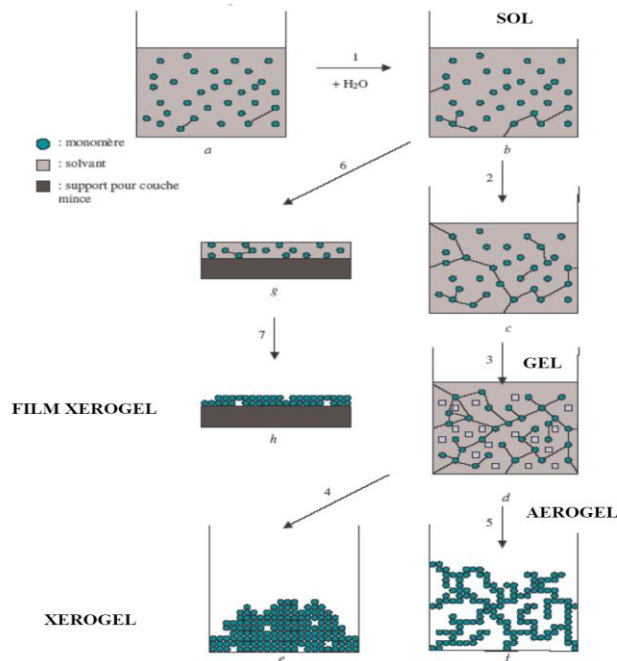


Figure I.4 a : étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Deux procédés sont exploités dans le but d'obtenir un gel à partir d'un sol : la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation des solutions colloïdales (DSC) **figure I.4.b**. Dans les deux cas, la réaction est commencée par une hydrolyse (addition d'eau sur les alcoxydes et changement de pH afin de former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la création des groupes M-OH qui sont présent dans la condensation pour favoriser la formation des liaison de type M-OH-M d'où (M :est atome métallique)

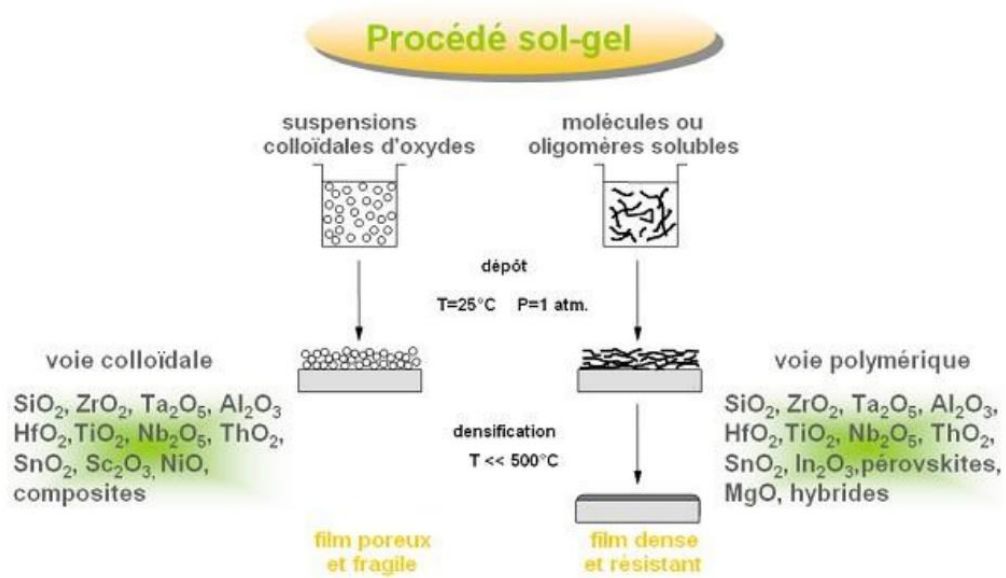
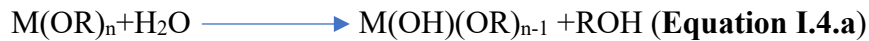


Figure I.4 b : procédés employés pour obtenir un gel à partir d'un sol PEM et DSC

I.4.a. Polymérisation des espèces moléculaires (PEM)

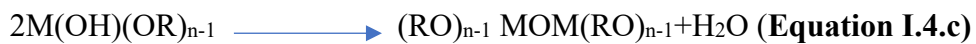
La PEM porte sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation-polymérisation des composés organiques en solutions, dans le cas où le précurseur est un alcoxyde M(OR) d'où M : atome métallique, R : une chaîne alkyle. A la fin de l'hydrolyse et la polymérisation on obtient un oxyde polymérique (M-O-M) la réaction d'hydrolyse s'écrit :



L'hydrolyse non contrôlée induit à une précipitation de l'oxyde hydraté, il est donc obligatoire de vérifier le rapport eau/alcoxyde. En effet La polymérisation peut se réaliser selon deux méthodes **figure I.4 :**



Où



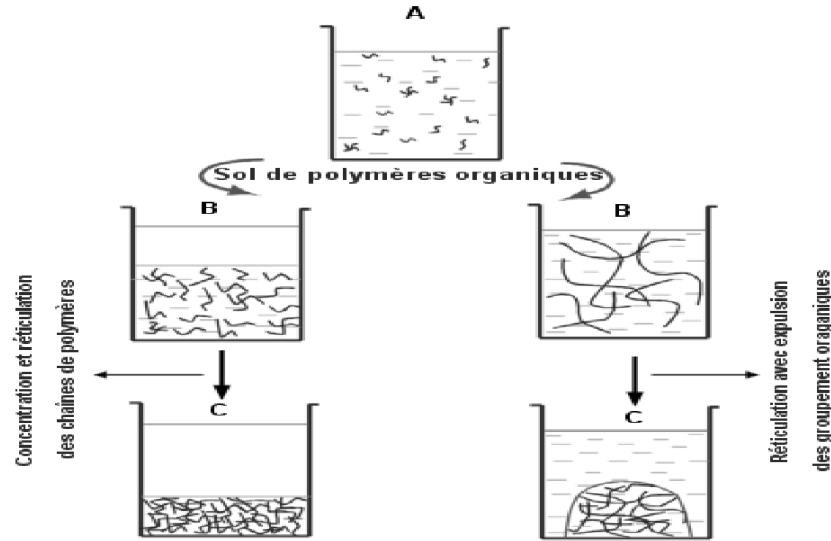


Figure I.4: Méthodes de polymérisation d'espèces moléculaires (PEM).

I.5. Déstabilisation des solutions colloïdales (DSC).

Dans cette technique, la solution colloïdale est obtenue à partir d'une peptisation c'est-à-dire qu'il y a formation d'une dispersion stable au niveau des interactions entre les particules [6].

Figure 5. Dans le cas d'un alcoxyde de type $M(OR)_n$ Les étapes de la DSC sont :

1. Hydrolyse de l'alcoxyde qui forme un précipité blanc d'oxydes hydratés ($MO_2 \cdot nH_2O$) ou d'hydroxyde métallique ($MO(OH)_2 \cdot nH_2O$) (**figure 5 étape a**).
2. La peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique par l'addition d'électrolyte HNO_3 , NH_4OH . En effet la peptisation crée une charge au niveau de la surface des particules par le phénomène de d'absorption ou désorption des protons. Les repulsions entre les particules de charges identiques dans un milieu liquide favorisent la récupération du sol (**figure 5 : étape b**).
3. La déstabilisation du sol s'effectue lorsqu'on rajoute un électrolyte de nature acide ou basique ou bien à l'aide d'une évaporation du solvant qui facilite la récupération du gel (**Figure 5 :étape c**).

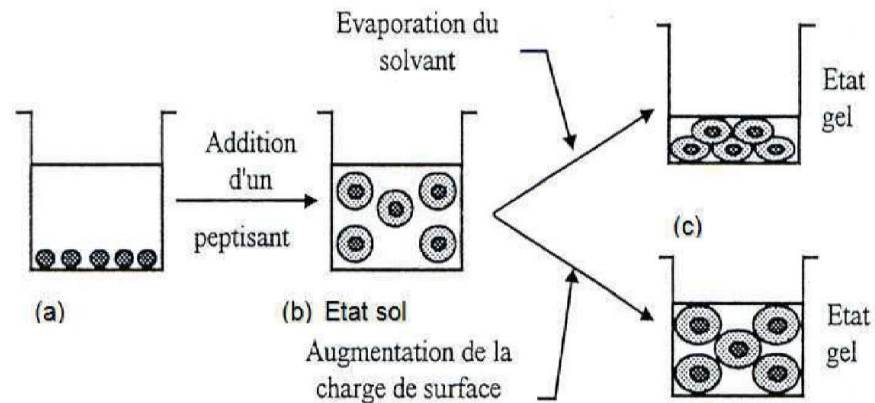


Figure I. 5: étapes de la déstabilisation de solutions colloïdales

Dans notre travail nous avons préparé nos échantillons par la voie sol-gel en utilisant la technique de la déstabilisation des solutions colloïdales (DSC) en raison de ces nombreux avantages.

I.5.a. Avantages de la méthode de déstabilisation des solutions colloïdales (DSC)

- La technique DSC se réalise sous une atmosphère libre, tandis que la PEM exige des conditions de travail inertes afin d'empêcher l'hydrolyse de l'alcoxyde lorsqu'il se trouve en contact avec l'air.
- Le solvant utilisé dans la méthode DSC est un solvant aqueux H_2O qui n'est pas toxique et de faible coût. En revanche dans la PEM on utilise des solvants organiques très coûteux.
- Le sol représente une grande stabilité ainsi que la transition du sol-gel est toujours réversible.
- Il est possible dans la technique DSC de surveiller la porosité la granulométrie de la céramique.
- Elaboration d'une solution contenant un mélange d'oxydes métalliques denses et homogènes à une faible température.
- A la fin du procédé on obtient une poudre d'une meilleure qualité (fine et homogène).

I.5.b. Inconvénients de la méthode de déstabilisation des solutions colloïdales (DSC)

- Les matières premières utilisées dans la méthode DSC sont très coûteuses.
- Les résidus de la méthode DSC sont des hydroxydes et des composés Carbonés.

II. Calcination et mise en forme des poudres

II.1. Calcination

La calcination est un traitement par lequel le matériau subit un chauffage à une température en dessous de son point de fusion. Ce processus se réalise dans un four programmable permettant d'ajuster les paramètres de traitement tels que la vitesse de montée de température, la durée du palier thermique. Le but de la calcination est d'obtenir des poudres céramiques qui cristallisent dans la phase souhaitée.

II.2. Mise en forme

Après la calcination de la poudre, cette dernière subit un broyage afin de casser les agglomérats causés par la calcination et d'homogénéiser la taille des grains puis 2%, par rapport à la masse de la poudre, du liant organique, l'alcool polyvinylique (APV), est dilué dans de l'eau distillée est ensuite ajouté à cette poudre céramique. Le mélange obtenu en solution, poudre et APV, est mis sous agitation puis séché dans l'étuve, ensuite pressé à l'aide d'une pastilleuse sous forme de pastilles. Le rôle de l'APV est d'augmenter la tenue en crue de la pastille. Parmi les techniques de pressage on distingue :

- le pressage uni axial à froid
- le pressage isostatique.

II.2.a. Pressage uni axial à froid

Le mélange (poudre + APV), séché et broyé puis inséré, entre deux enclumes dans le tube cylindrique du moule, de diamètre 12 mm environ.

Une pression de l'ordre de 10 tonnes est exercée sur la poudre, par le biais d'un piston **figure II.2**, afin d'éliminer les pores et obtenir des pastilles bien compactées.

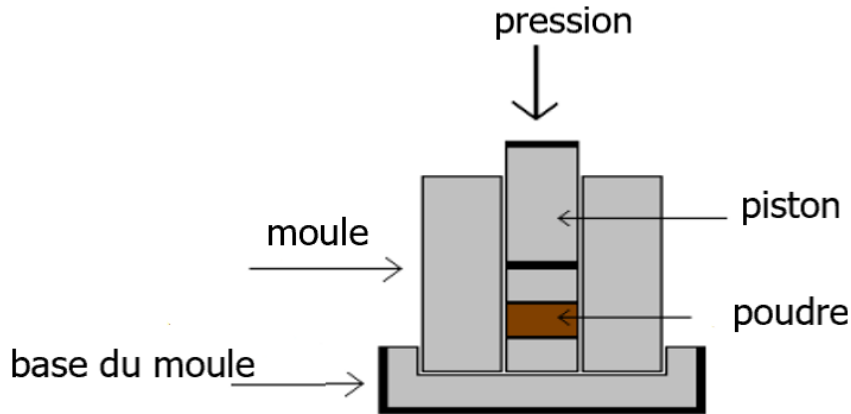


Figure II. 1: principe du pressage uniaxial

II.2.b. Pressage isostatique

Cette méthode mène à la formation des pièces caractérisées par des formes complexes tels que les tubes, les bougies d'allumage...

Concernant les matériaux céramiques, l'intérêt de cette technique réside dans le fait que la pression, subie sur le matériau, est la même sur toute sa surface. **Figure II :2.a** En effet l'application de la pression s'effectue par l'utilisation d'un fluide constitué d'eau et (ou) d'huile. La poudre céramique est mise sous pression isostatique, dans un moule flexible en polymère. Ce dernier est fermé avec précaution pour empêcher le passage des liquide après s'être immergé dans le liquide transmetteur de pression (huile). La pression utilisée est comprise entre 150 et 500Mpa. L'avantage de cette méthode est que la pression sera répartie de façon uniforme sur toute la surface du matériau. Le principe de fonctionnement d'une cellule de haute pression isostatique consiste à appliquer une pression uniforme sur toutes les directions de la poudre par le biais d'un fluide transmetteur de pression. Cette technique offre une meilleure densité et homogénéité de la pièce en crue par rapport à la technique de pressage uni axial. **Figure II.2.b**

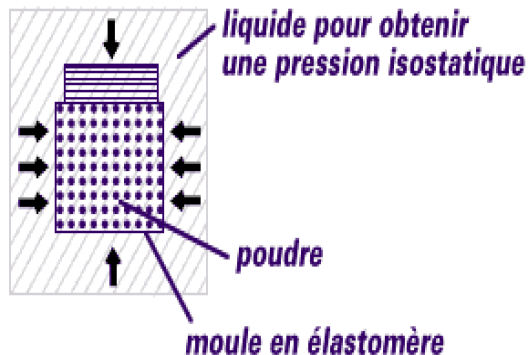


Figure II.2 a: principe du pressage isostatique

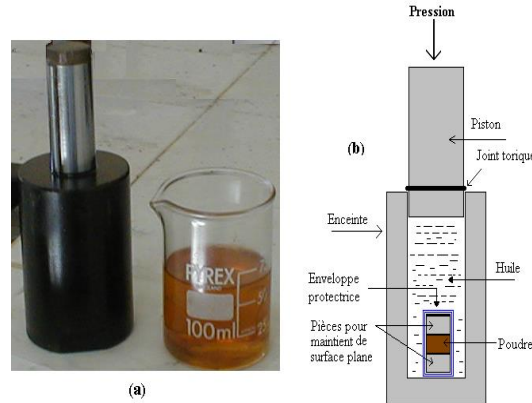


Figure II.2 b Montage du pression isostatique réalisé au laboratoire LSSC

II.3. Frittage des pastilles

Le frittage est un procédé physico-chimique qui consiste à transformer une poudre compacte en un matériau consolidé et cohérent sous l'effet de la température. Il existe plusieurs procédés de frittage, notamment le frittage conventionnel, le frittage par plasma d'étincelle et le frittage par flash. Dans notre travail nous nous sommes focalisés sur le frittage conventionnel.

II.3.a.Définition du frittage conventionnel

Le procédé du frittage conventionnel est un traitement thermique effectué, en principe, à 80% de la température de fusion des principaux composants du matériau. Cette opération permet la régénération des liaisons entre les particules par diffusion de matière et s'accompagne généralement par l'élimination de la porosité et donc une densification du matériau. **Figure : II.3**

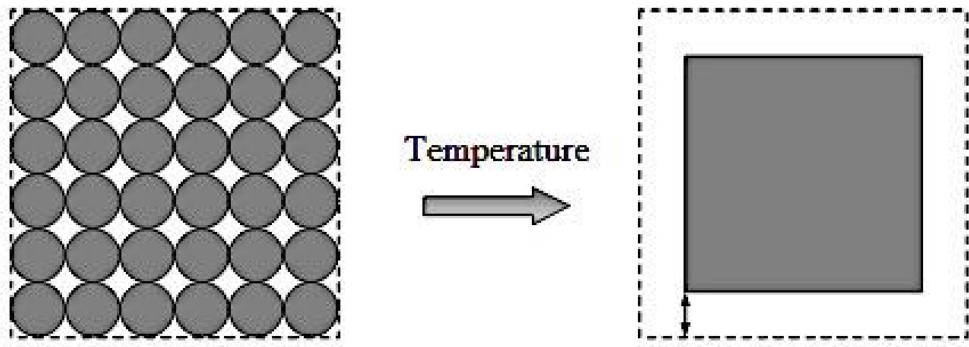


Figure II. 2 :les échantillons des céramiques avant et après le processus du frittage.

II.3.b.Types du frittage

Il existe 2 types du frittage : le frittage en phase liquide, le frittage en phase solide.

Frittage liquide : est un procédé qui permet de produire des matériaux à partir des poudres ayant au moins deux composants. L'un d'entre eux doit être susceptible de fusionner à la température du frittage ce qui conduit à une phase liquide [13,14], le flux de cette phase par capillarité assure la densification du matériau. Cependant la réaction du frittage est l'interaction entre deux ou

plusieurs matériaux au cours du processus du frittage qui conduit à la densification et peut former un nouveau composé [15].

Frittage en phase solide : Dans ce cas, il n'y a pas de fusion, d'aucun élément des constituants de la poudre de départ durant le cycle thermique [5,6,10]. La température de frittage est inférieure à toutes les températures de fusion des composants constituant le matériau.

II.3.c. Transport de matière au cours du frittage

Le procédé du frittage ne peut se réaliser que si les atomes se rassemblent afin de créer des liaisons qui relient les grains entre eux. En effet le transport de matière est possible de se réaliser soit par diffusion dans un cristal ou par écoulement visqueux dans un verre. La majorité des processus sont déclenchés thermiquement, cependant l'effet de la température est obligatoire.

Il existe 6 modes de diffusion de matière au cours du processus du frittage **Figure II.3.c**

1. Diffusion de surface.
2. Diffusion en volume avec la surface en tant que source de matières au niveau de la surface.
3. Diffusion le long des joints de grains.
4. Diffusion volumique avec les joints de grains comme source de matière.
5. Diffusion volumique avec les défauts en tant que dislocations comme source de matière.

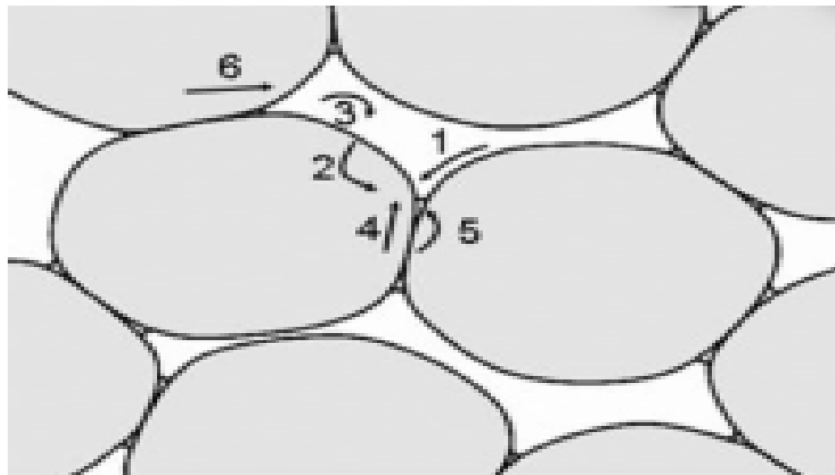


Figure II.3. a : Modes de diffusion de matière au cours du processus du frittage

II.3.d. Les paramètres qui influencent le frittage

On distingue deux types de paramètres influençant la microstructure :

1. Paramètres qui dépendent de la matière première comme
 - La poudre : La forme, la taille et la répartition des grains ainsi que l'agglomération des grains.
 - La composition chimique : les impuretés, la non stœchiométrie et l'homogénéité
2. Paramètres dépendant des conditions du procédé du frittage thermodynamique :
 - La température du frittage.

- La durée du frittage.
- La pression et l'atmosphère du frittage.
- La vitesse du chauffage et de refroidissement.

III. Techniques de caractérisation

Les propriétés physico-chimiques reposent essentiellement sur la structure interne du matériau. La caractérisation de la structure du matériau est primordiale pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Cependant un ensemble de méthodes expérimentales sont utilisées pour déterminer la structure ainsi que les propriétés physiques du matériau.

Dans ce travail nous avons réalisé des études au niveau de la structure et la morphologie de nos produits en utilisant diverses techniques tels que : la diffraction des rayons x (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman. De même l'étude des propriétés diélectriques et électriques des céramiques, ont été également réalisées par la spectroscopie d'impédance.

III.1. La Diffraction Des Rayons X

La diffraction des rayons x est une méthode très performante pour l'étude des solides cristallins. Cette technique permet de déterminer des informations au niveau structurelles comme : la symétrie cristalline, les paramètres du réseau, la répartition des atomes dans les réseaux élémentaires, l'identification des phases.

Le principe de cette technique se base sur la loi de Bragg. Un faisceau incident, monochromatique, des rayons X illumine les atomes localisés dans les plans réticulaire (hkl) qui diffractent le faisceau des rayons X. Les directions dans lesquelles ces rayons diffractés, sont en interférences constructives **Figure III.1**, sont appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equation III.1})$$

Avec d_{hkl} : représente la distance entre les plans inter-réticulaire

θ : L'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident des rayons X.

n :le nombre entier qui représente l'ordre de mode donné.

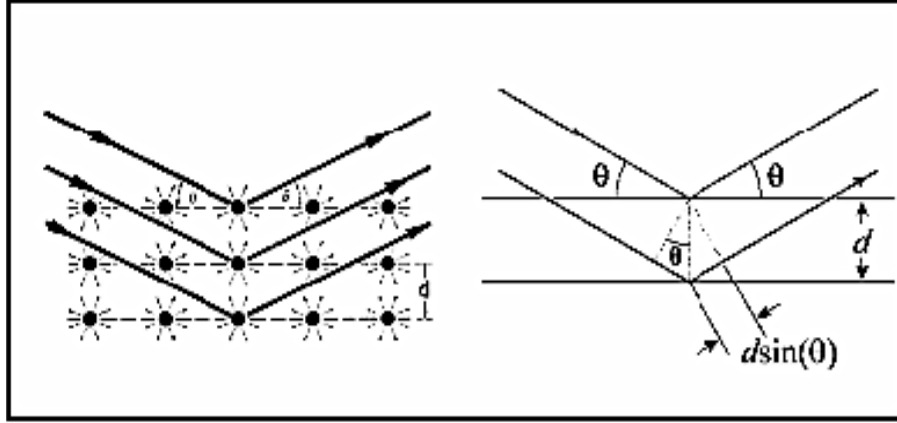


Figure III.1 : Les plans hkl selon la loi de bragg

III.1.a. Analyse des spectres de la diffraction des rayons X

Une analyse approfondie des diffractogrammes permet d'accéder aux différentes caractéristiques d'un matériau cristallisé.

- la détermination de la position des plans permet d'identifier la phase cristalline et de calculer les paramètres de maille et aussi que de donner des informations sur la taille des domaines de diffraction cohérents et leur taux de défauts structuraux présent dans l'échantillon.
- L'intensité relative : la détermination de l'intensité relative des raies permet de montrer la position des atomes dans le réseau cristallin [16], les échantillons sont identifiés en comparant le diagramme expérimental aux diagrammes de référence du fichier standard JCP DC (joint comitted for powder diffraction standards) [17].

III.1.b. Calcul des paramètres de réseau

La formule d'équidistance entre les familles de plan d'indice de Miller (hkl) pour le système cristallin triclinique [18] est représenté selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + 2 \frac{hk(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

(Equation III.1.b)

La complexité de cette formule est due au fait qu'elle s'applique au système triclinique. Pour les particules des systèmes monoclinique, tétragonale, orthorhombique, hexagonale, et cubique [18] .

III.1.c. Les distances réticulaires pour les différents systèmes cristallographique

- **Orthorhombique:** $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Equation III.1.c,1})$$

- **Tétragonal** : $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2+h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Equation III.1.c,2})$$

- **Hexagonal** : $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2+k^2+hl}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Equation III.1.c,3})$$

- **Cubique** : $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Equation III.1.c,4})$$

- **Rhomboédrique** : $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{(1-3\cos^2\alpha+3\cos^2\alpha)}}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)(hk+kl+hl)\frac{\cos\alpha(\cos\alpha-1)}{\sin^2\alpha}}} \quad (\text{Equation III.1.c,5})$$

Le volume V de la cellule unitaire est donné, en générale, par l'expression suivante :

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \quad (\text{Equation III.1.c,6})$$

a, b, c et α, β, γ . représentent les paramètres de réseau

III.2. Raffinement par la méthode Rietveld

Raffinement développé par Hugo Rietveld en 1969 [19,20]. La méthode de Rietveld est une technique d'affinement structural utilisée en cristallographie pour analyser les diagrammes de diffraction. Son objectif est de simuler l'ensemble du diagramme de diffraction en ajustant l'intensité, la position, le profil de chaque pic de diffraction afin de les rendre aussi proches que possible des données expérimentales. L'intensité des pics est directement liée au carré du module du facteur de structure, qui dépend à son tour de la position et de la nature des atomes présents dans l'échantillon [21].

Il est important de noter que cet affinement nécessite un modèle de départ proche de l'échantillon étudié généralement basé sur des informations structurales préliminaires ou des connaissances préexistantes sur le matériau étudié [22-24]. Il existe plusieurs logiciels qui peuvent réaliser ce raffinement comme : Full Prof [25], XND [26], Jana 2006 [27] ainsi qu'autres travaux [28-29].

III.3. Le Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à Balayage (MEB) est une technique qui dépend principalement de l'interaction électron-matière. L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour analyser la texture des matériaux. Elle permet de visualiser, en particulier les hétérogénéités d'une poudre : La taille des agglomérations des grains. Dans les céramiques denses, elle permet également de déterminer la morphologie des joints de grains, la porosité et le

degré de cohésion obtenus lors du frittage. Dans cette technique, le canon à électrons qui représente un faisceau d'électrons qui irradie l'échantillon, différents signaux sont produits par les interactions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon **figure III.3 : a**. Ces signaux comprennent les rayons X, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons absorbés, les électrons Auger et les électrons transmis. Ces signaux, d'électrons secondaires, sont générés à partir de chaque point irradié du faisceau d'électrons focalisé sur la surface de l'échantillon. Ils sont ensuite reçus par des détecteurs qui les convertissent, en signaux électriques, puis analysés pour former une image. Ces images diffusées par l'interaction donnent des informations sur la distribution de taille des grains, la forme, la composition et le type de porosité existant dans la céramique. **Figure III.3.b**

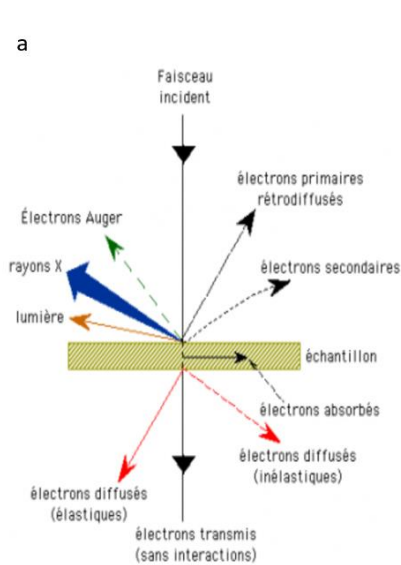


Figure III 3 a : schéma des types d'interaction dans le microscope électronique à balayage

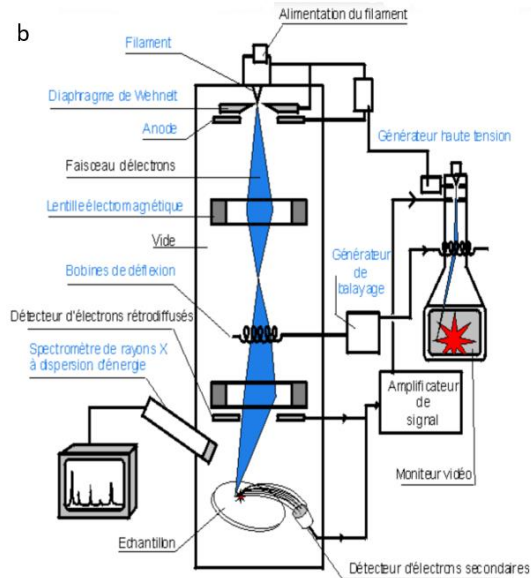


Figure III 3 b: schéma du fonctionnement du microscope électronique à balayage.

III.4. Spectroscopie Raman

Le Raman est une méthode non-destructive, il est parmi les spectroscopies vibrationnelles les plus importantes

L'effet Raman se base sur un changement de la fréquence d'une lumière lorsqu'elle traverse un matériau principalement sur la différence des radiations monochromatiques diffusées. Le physicien indien Chandrasekhara venkatu Raman [30] indique que lorsqu'une lumière monochromatique, par exemple un laser, traverse un gaz, un liquide ou un solide transparent est observé à l'aide d'un spectromètre, la raie spectrale initiale est associée à des raies plus au moins de grande longueur d'onde, ce spectre est donc appelé spectre Raman. Ces raies sont issues des photons qui ont perdu ou gagné de l'énergie lors des collisions inélastiques avec des molécules du matériau qui dispersent la lumière. Ces informations sur les vibrations moléculaires contribuent à la détermination de la structure, la composition, la coordination et la liaison des molécules de l'échantillon.

III.4.a.Principe de la Spectroscopie Raman

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique illumine un cristal, ce rayonnement excitateur peut-être transmis, réfléchi, absorbé ou diffusé par le milieu. Il peut se produire une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) [31], ou la fréquence de la lumière diffuse est égale à celle de la lumière incidente, pour une fraction plus faible du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière, ce processus correspond à la diffusion Raman. Pour une molécule possédant deux niveaux d'énergie vibratoire ($V=0$ et $V=1$) soumise à une onde électromagnétique et en fonction de la fréquence des photons incidents, on peut observer plusieurs phénomènes **Figure III.4.a**.

- 1) Si le photon incident possède une énergie identique que celle de la cellule du niveau du vibration, on observe donc une polymérisation correspondante au principe de la spectroscopie infrarouge.
- 2) Si le photon incident présente une énergie beaucoup plus élevée que les niveaux d'énergies des vibrations, on observe un phénomène de diffusion [32] :
 - Rayleigh : Dans ce cas ou le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.
 - Raman stokes : si le photon diffusé possède une énergie plus faible, le photon incident apporte à la molécule au repos une quantité d'énergie équivalente à l'énergie de vibration nécessaire pour la transition de l'état fondamental $E_0(V=0)$ à l'état excité $E_1(V=1)$.
 - Raman anti stokes : Si le photon diffusé possède une énergie importante, la molécule se trouve donc dans un état excité, transmet au photon incident une quantité d'énergie de vibration pendant la transition de l'état excité $E_1(V=1)$ à l'état fondamental $E_0(V=0)$.

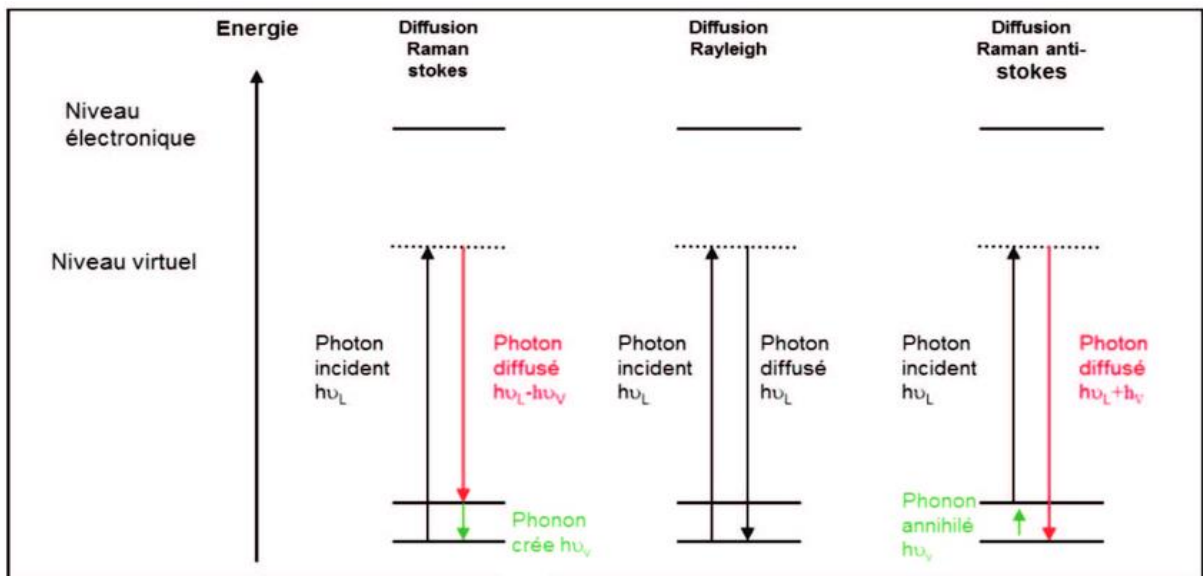


Figure III.4 a: Diagramme des niveaux d'énergies dans les spectres Raman [32]

La spectroscopie Raman nous permet donc d'avoir une idée sur :

- La nature du cristal à la fois la structure et la composition chimique.
- L'état de cristallinité d'un minéral.

- Le degré d'ordre : On distingue également les cristaux polymorphes (composition chimique identique mais de structure différente).

III.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge représente l'un des dispositifs spectroscopiques les plus couramment appliqués pour la caractérisation des molécules. Il s'agit en effet d'une méthode rapide et spécifique pour la caractérisation des molécules les plus connues. D'ailleurs une molécule peut être représentée par un assemblage d'atomes associés par des liaisons chimiques. Sous l'action d'une agitation thermique, les mouvements de translations, de rotation et les vibrations et leurs liaisons chimiques vont faire bouger les molécules. Les vibrations des liaisons chimiques se font à des fréquences différentes selon la nature et leur environnement. De plus il faut noter que la majorité des fréquences de vibrations moléculaires correspondent aux interférences électromagnétiques du domaine infrarouge. Ainsi, si une molécule est irradiée par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, l'onde incidente sera absorbée à chaque fois que la fréquence de l'onde sera égale à l'une des fréquences de vibration de la molécule.

III.5.a.Principe de la spectroscopie Infrarouge

L'échantillon est soumis à un rayonnement incident dont les fréquences sont comprises entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de ce rayonnement est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde le retour à l'état fondamentale libère l'énergie qui a été absorbée sous forme de chaleur, les mesures sont effectuées par la spectroscopie infrarouge **Figure III.5.a**.

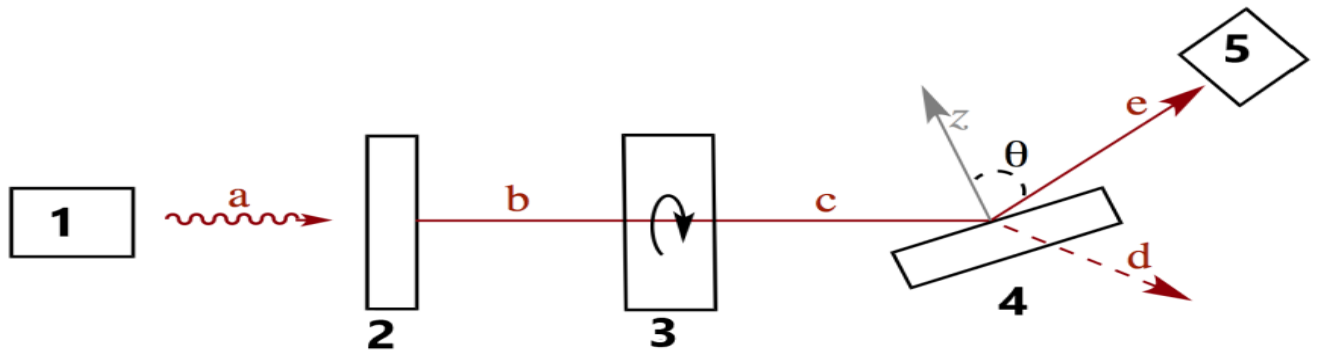


Figure III.5. a : Principe du fonctionnement d'un instrument infrarouge de type PM-IRAS

La figure III.5.a représente la source infrarouge 1 qui émet un faisceau monochromatique (a) à destination du polarisateur 2 qui sélectionne un plan de polarisation. Le faisceau polarisé (b) est transmis au modulateur de la phase 3 qui fait tourner de façon rapide le plan de polarisation entre 0° et 90° à une cadence à l'ordre de quelques dizaines de KHz, le faisceau modulé en phase (c) est dirigé selon l'angle d'incidence θ vers l'échantillon 4. Une partie du faisceau est diffractée (d) est donc perdue, et une autre partie (5) est réfléchi. Après absorption à une certaine longueur d'onde, qui dépend de la phase du faisceau (c) et de l'orientation des liaisons, le faisceau (e) est dirigé vers le détecteur 5.

A partir des spectres infrarouges on peut déduire deux types d'informations :

- Qualitatives : les longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon sont caractéristiques du groupe chimique présent dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité d'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

III.6. La Spectroscopie D'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique indispensable pour étudier les propriétés électriques et diélectriques des matériaux ainsi que les transitions de phase de structurale des matériaux ferroélectriques. Cette technique a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années 1960 par J. Bauerle [5,10]. Il s'agit de la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif qui mesure les propriétés diélectriques.

Les réponses des mesures d'impédance, obtenues, sont généralement exploitées par trois formalismes complexes, le modulus électrique M^* , l'impédance Z^* et la permittivité ε^* . Ces quantités sont liées entre elles [33].

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{Equation III.6.1})$$

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) = j\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (\text{Equation III.6.2})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) = 1/M^*(\omega) \quad (\text{Equation III.6.3})$$

Où :

- C_0 présente la capacité du vide.
- $\omega = 2\pi f$: fréquence angulaire

Les mesures sont effectuées, en fonction de la fréquence, à différentes températures fixes, ainsi qu'à des fréquences constantes en fonction de la température. Dans cette technique la caractérisation diélectrique s'applique sur des pastilles frittées d'un diamètre de $\approx 12\text{mm}$ et d'une épaisseur $\approx 1\text{mm}$, les surfaces de ces pastilles sont étalées par une couche fine par la laque d'argent afin de former un condensateur plan. Ensuite la pastille est placée dans un four programmable lié à un impédance mètre « Agilent HP 428 A », les mesures sont effectuées sous une tension alternative de 1V dans une gamme de fréquence 20-2.10⁶ Hz.

III.6.a. Mesure de la permittivité diélectrique et des pertes

Pour la majorité des isolants : le circuit électrique de base peut être représenté par un condensateur et une résistance (R_f) connectée en parallèle ou en série (**Figure III.6.a**). Il est primordial d'ajouter une bobine (L) afin d'assurer l'inductance du bobinage ainsi qu'une résistance équivalente (R_s) et le paramètre mesuré initial est la capacité (C).

La capacité C est mesuré selon l'équation [35,36]

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \times \frac{S}{e} \quad (\text{Equation III.6.a})$$

ε' = la permittivité relative.

e = l'épaisseur de l'échantillon.

S = surface de l'électrode.

ϵ_0 = la permittivité du vide.

La figure III.6.b :représente La résistance (R_f) est lié de façon directe à la fois au pertes diélectrique et à la conductivité qui se trouve à l'intérieur du matériau. le courant totale i_t qui traverse le composant représente la somme du courant de charge i_c et le courant de fuite i_f .Pour quantifier le degré d'absorption électrique d'un matériau diélectrique à une fréquence donné, nous utilisons le facteur de la tangente de perte qui s'exprime en pourcentage (%) [37,38] suivant l'équation suivante :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Equation III.6.a})$$

Ce facteur est primordial pour l'utilisation d'un matériau électrique, notamment à hautes fréquences qui peut-être expliquer dans les plan complexe des impédances comme étant l'écart au condensateur parfait.(figure III.6.a).

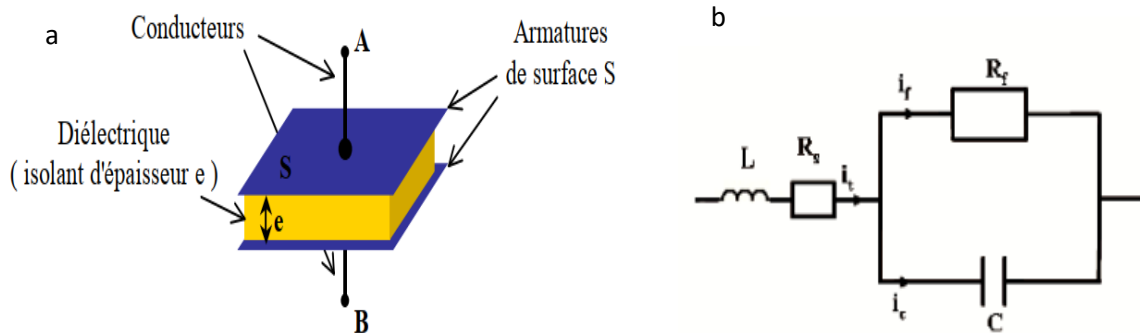


Figure III.6 a : condensateur céramique plan .b modèle électrique équivalent.

III.6.b.Z'' en fonction de Z' Cole cole

Dans la spectroscopie d'impédance, pour différencier et analyser les contributions électriques dans les grains et joints de grain du matériau céramique qui peut être modélisé par une résistance R montée en parallèle avec un condensateur de capacité C « circuit RC parallèle » (Figure III.6.b) . Dans notre travail nous avons utilisé ce modèle.

L'impédance totale du circuit RC s'écrit ainsi :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \quad (\text{Equation III.6.b.1})$$

Pour tracer le diagramme de Nyquist on sépare $Z_{\text{reel}} (Z')$ et imaginaire (Z'') on obtient :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega R C)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega R C)^2} = Z' - jZ'' \quad (\text{Equation III.6.b.2})$$

Z' désigne la partie réelle de l'impédance

Z'' la partie imaginaire de l'impédance.

Le tracé de Z'' en fonction de Z' , appelé diagramme de Nyquist, décrit un demi-cercle comme le montre la figure III.6.c

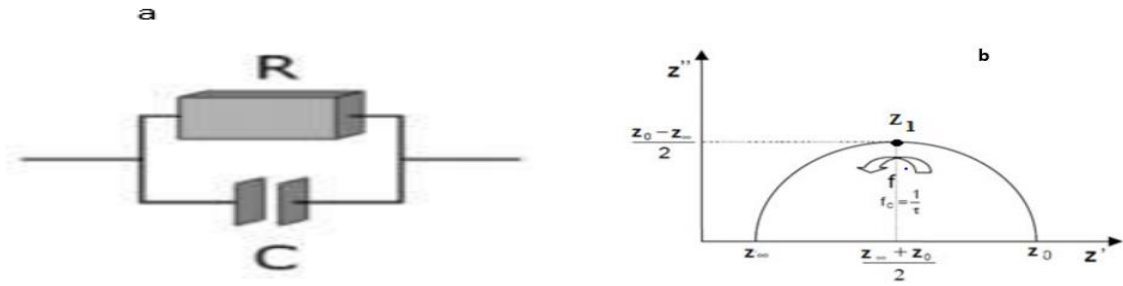


Figure III.6 b:Circuit RC monté en parallèle.c :Diagramme de Nyquist (diagramme Cole-Cole)

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les voies de synthèse et les concepts de base des techniques expérimentales employées pour caractériser les matériaux céramiques. La caractérisation comprend l'analyse structurale par la diffraction des Rayons X, les analyses de la morphologie des grains céramique par la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse optique est effectuée par la spectroscopie Raman. Les mesures diélectriques et de conductivité sont réalisées par la spectroscopie d'impédance.

Références Bibliographiques

- [1] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, C. L. Wang; Microstructure et propriétés électriques des céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of Applied and Physics*, vol 99, 084106–084111 (2006).
- [2] L. Cao, P. Liu, J. P. Zhou, Y. J. Wang, L. N. Su, C. Liu, C. and H. W. Zhang; Calcination and sintering effects on the microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics *J. of Ceramic Processing Research*, 11, 453–459, (2010).
- [3] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Nanostructured Ceramics of Potassium Sodium Bismuth Titanate: Hydrothermal Synthesis and Piezoelectric Response at Morphotropic Phase Boundary Materials, properties and Applications*. *New Journal of Glass and Ceramics*, Vol 9, December 21, (2018).
- [4] L. Wu, M-C. Chure, K-K. Wu, W-C. Chang, M-J. Yang, W-K. Liu and M-J. Wu. Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size. *Ceramics International*, vol 35, 957-960, (2009).
- [5] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkour, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji Caractérisations structurales et diélectriques des céramiques $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. *Phys. Chem. News*, Vol 23, 79-83 (2005).
- [6] F. Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate *Cryst. Res. Technol.* 46, No. 4, 368 – 372 (2011).
- [7] T. Graham, J. Chem. the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances, *Journal of the chemical society*. vol. 17, 318–327, (1864).
- [8]. H. Hayashi and Y. Hakut, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Journal of Materials*, vol 3, 3794–3817 (2010).
- [9] Ibn-Mohammed, T., Koh, S.C.L, Reaney, I.M, Acquaye, A, Wang, D, Taylor, S, Genovese, A. Integrated Hybrid Life Cycle Assessment and Supply Chain Environmental Profile Evaluation of Lead-based (Lead Zirconate Titanate) versus Lead-free (Potassium Sodium Niobate) Piezoelectric Ceramics, *Energy & Environmental Science*, 10 :103 (2016).
- [10] M. Daoudy, N. Gouita, F. Z. Ajyaje, T. Lamcharfi, F. Abdi, BZT substitution effect on the characteristics of $(1-x)\text{MT}-x\text{BZT}$ composite ceramics synthesized by the sol-gel method, *Arabian journal of chemistry*, 105392, (2023)
- [11] L. Mrharab, A. El Basset, S. Sayouri, Physicochemical of $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$, *oriental journal of chemistry*, vol 32, 2383-2389 (2016).
- [12] L. Singh L, U. S. Rai and K. D. Mandal; Dielectric properties of zinc doped nanocrystalline calcium copper titanate synthesized by different approach, *J Mater. Research Bulletin*, 48: 2117–2122, (2013).

- [13] C. Sallé, A. Maître, J. F. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, H. Dammak et C. Estournès, Study of unconventional sintering of Nd:YAG based ceramics in presence of silica, *Journal of Materials Technology*, vol (95), 241-249, (2008).
- [14] Celastin Bebina Thairiyarayar, Chia-Hung Huang, Yasser Ashraf Gandomi ; Wei-Ren Liu, Synthesis and Characterization of Na_3SbS_4 Solid Electrolytes via Mechanochemical and Sintered Solid-State Reactions: A Comparative Study, *Journal of sustainability*, Vol15, 15662, (2023).
- [15] Li, Y. Arnold, W. Halacoglu, S. Jasinski, JB. Druffel, T. Wang, H. Phase-Transition Interlayer Enables High-Performance Solid-State Sodium Batteries with Sulfide Solid Electrolyte, *Journal of advanced functional materials*, Vol 31, 2101636, (2021).
- [16] Helary Doriane, Darque-Ceretti Evelyne, Bouquillon Anne, Aucouturier Marc, Monge Gabriel. Contribution de la diffraction de rayons X sous incidence rasante à l'étude de céramiques lustrées. In: *Revue d'Archéométrie*, N°27, 115-122, (2003).
- [17] G.Nénert, A new polymorphic form of $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: structure determination from X-ray laboratory powder diffraction, *J powder diffraction*, Vol 38, 180-184, (2023).
- [18] Zbigniew Dautera, Mariusz Jaskolski, Comment lire (et comprendre) le tome A des Tables internationales de cristallographie: introduction pour les non-spécialistes, *J. Appl. Cristal.* 43, 1150-1171 (2010).
- [19] Moke Zhou, Hetuo Chen, Yi He, Guohong Zhou, Shuren Zhang, Bin Tang, Évolution du réseau et propriétés diélectriques aux micro-ondes des céramiques de grenat d'aluminium et d'yttrium dopées au La, *Journal of the American Ceramic Society*, vol 10.11.5, 3252-3260, (2023)
- [20] S. Azzaza, S. Alleg, J. J. Suñol. Phase Transformation in the Ball Milled $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ Powders, *Journal of Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol.3 No.1A, April 28, (2013).
- [21] Baskar, M. and Patania, A. X-Ray Powder Diffraction Data—Identification and Structure Elucidation of Unknown Stone—Rietveld Refinement Approach. *Journal of Biophysical Chemistry*, 11, 51-61, (2020).
- [22] Husin Sitepu, Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO_3) and calcite (CaCO_3) powders and a Ni-rich $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.30}$ alloy, *J Powder*, vol 24, pp 315-326, (2009).
- [23] N. Gouitaa, FZ. Ahjyaje, T. Lamcharfi, F. Abdi, M. Haddad, M. Sajieddine, M. Ounacer, Investigation of relaxor and diffuse dielectric phase transitions of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, *Héliyon* 9-16264, (2023).
- [24] N. Gouitaa, T. Lamcharfi, M. Bouayad, F. Abdi, N. Hadi, Impedance, modulus and conductivity studies of Fe^{3+} -doped BaTiO_3 ceramics prepared by solid state method, *Journal of Materials Science*, 0854-018-8666-3, (2018).
- [25] H. LaalaBouali, F.Z. Bentayeb, S. Loutidi, X. Guo, S. Tria, J.J. Suñol, L. Escoda, X-ray line profile analysis of the ball-milled $\text{Fe}-30\text{Co}$ alloy, *J Advanced Powder Technology*, 168-174 (2013).

- [26] F. Akbar ,I. Čurlík ,M. Reiffersb ,M. Giovannini, Phase equilibria and crystal structures in the ytterbium-copper-zinc system, *Journal of Alloys and Compounds* V.976, 173195 (2023).
- [27] K.Chinnaiah ,K.Kannan²,N.Palko,M.Grishina,L. Gaganathan,K.Gurushankar,Bioengineered Ag/NiO nanocomposites as advanced battery-supercapacitor electrodes for highly efficient symmetric hybrid devices, *J.Ionics* 1581-023-05361,(2023).
- [28] J.Sejkora, D.Mauro, C.Biagioni, Single-Crystal Structure Refinement of Bukovite, (Cu₃Fe)_Σ4Tl₂Se₄, *Journal des géosciences*, 68, 179-184,(2023).
- [29] H.M Rietveld ,The Rietveld Method, *Journal of Royal swedish Academy of Sciences*, 89,98002 (2014).
- [30] R. Raman, A. Pandey, S.Dalal,S.Tyagi, S.Kumar, Polarized Raman Diffusion of (112)-Oriented GaAs and ZnTe Crystals, *J Materials Science & precessing*, 129-164, (2023).
- [31] R.Ferrazza, B.Rossi,G. Guella,DOSY-NMR and Raman Investigations on the Self-Aggregation and Cyclodextrin Complexation of Vanillin. *Journal of Physical Chemistry*, 118, 7147-7155,(2014).
- [32] Kuhar, N. ; Sil, S. ; Verma, T. ; Umapathy, S. Challenges Related to the Application of Ramantrosopy Specifications to Biology and Materials. *RSC Advances* ,Vol 8, 25888-25908,(2018).
- [33] A. F. L. Almeida P. B. A. Fechine M. P. F. Graca M. A. Valente and A. S. B. Sombra,. Structural and electrical study of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure, *Mater Sci: Mater Electron*; 20:163–170, (2009).
- [34] X. Vendrell, E.L. Santos-Veiga , H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo , L. Mestres, Induced p-type semiconductivity in Mg-doped Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore system, *Journal of european ceramic society*, 6967-6973 (2023).
- [35] J.P Djioko, J.Atangana, H.Carole Edima Spectral Analysis of a Dielectric Material Based on Modified Debye Model, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1319-8025,(2022).
- [36] Bouchehma, A., Essaleh, M., Bouferra, R., Belhouideg, S, Benjelloun, M, Sfa, . Analyse de la dépendance en fréquence de l'impédance complexe et caractérisation électrique des céramiques Fe₂O₃/kaolin pour les applications de génie civil. *EUREKA, Journal of physics and et ingeniering*, vol 5, 175-183, (2022).
- [37] E. S. Arbintarso; Bulk and grain boundary electrical behaviours in Nb and Sn doped calcium copper titanium oxide, *Materials Science, Engineering*, 9297,7080,(2014).

**Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des
Composés (1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride
(solide-Sol-gel)**

Ce Chapitre porte sur l'étude et la caractérisation physico-chimique des composés (1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂- xPbTiO₃ (0<x<100%) synthétisés par la méthode hybride. Nous allons présenter par la suite les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, les images de la Spectroscopie électronique à balayage et la spectroscopie Raman.

Les propriétés électriques et diélectrique de nos céramiques ont été étudiée par la spectroscopie d'impédance.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Introduction.

Dans ce travail nous avons synthétisé les composés (1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂- xPbTiO₃ par voie hybride (solide-sol-gel) suivant deux étapes de synthèse et de traitement thermique différentes dans le but d'étudier l'influence de PbTiO₃ sur les propriétés cristallographique, microstructural chimique, optique, diélectrique et électrique de la céramique CaCu₃Ti₄O₁₂ en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'impédance.

I. Synthèse et caractérisation des poudres

I.1. Synthèse des poudres CaCu₃Ti₄O₁₂ par voie solide

I.1.a.Procédure de synthèse des poudres CaCu₃Ti₄O₁₂ par voie solide

Plusieurs chercheurs ont utilisé différentes méthodes de synthèse de la céramique CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) afin de déterminer sa structure cristallographique et de contrôler ses propriétés électriques et diélectriques. Cao et al [1] ont préparé des échantillons de CCTO par voie solide. Sous différentes températures de frittage de 1000°C à 1120°C, ils ont trouvé que la morphologie de CCTO a changé de manière significative avec la température de traitement, de même ils ont constaté que la valeur de la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage. L'étude effectuée par Cao et al [2] a montré aussi que les meilleures propriétés diélectriques sont obtenus à des températures de frittage qui se situent entre 1040°C et 1120°C. Ce résultat a été aussi confirmé par Nasr et al [3] qui ont déduit qu'un traitement thermique à une température de 1050°C entraîne des propriétés diélectriques et électriques performantes. Ils ont montré aussi que le CCTO calciné à 950°C et fritté à 1000°C possède une constante diélectrique encore plus élevée. Dans cette étude, nous avons choisi la voie solide avec une température de traitement thermique à 1050°C pour synthétiser le matériau CCTO comme produit de base.

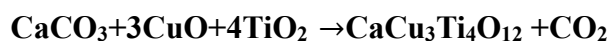
Nous avons synthétisé le matériau CCTO par la voie solide, en utilisant les précurseurs suivants: le carbonate de calcium CaCO₃, l'oxyde de cuivre CuO, l'oxyde de titane TiO₂ et l'acétone comme solvant **Tableau I.1.a.**

Tableau I.1. a: précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres CCTO.

Précurseur de départ	Formule chimique	Pureté %	Société
Oxyde de cuivre	CuO	99.9	Aldrich
Dioxyde de titane	TiO ₂	99.7	Aldrich
Le carbonate de calcium	CaCO ₃	98.9	Aldrich

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Ces précurseurs sont pesés selon les proportions stœchiométriques de la réaction suivante :



Ensuite ils sont mélangés et mis sous agitation en présence de l'acétone dans le but de faciliter l'homogénéisation du mélange. Ce dernier est ensuite séché à l'étuve à une température de 80°C pendant 48h pour éliminer les traces d'acétone. Après séchage, le mélange est broyé dans un mortier en agate pendant 1h. **figure I.1.a**

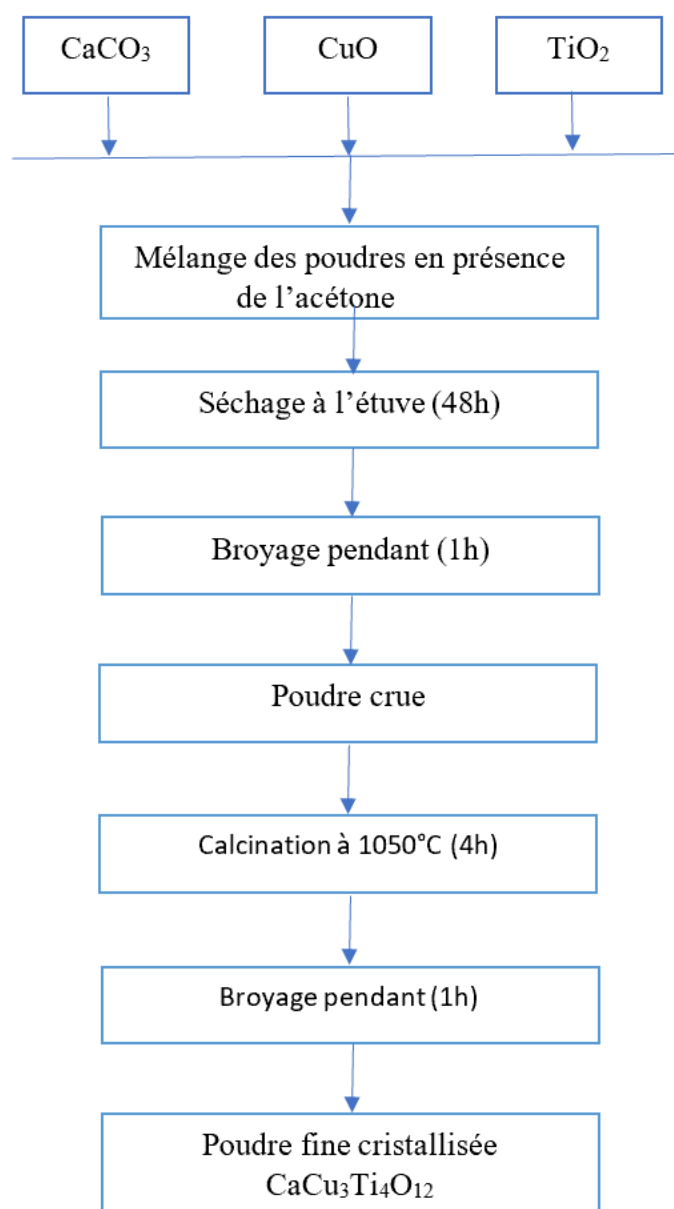


Figure I.1. a : Procédés de synthèse des poudres CCTO par voie solide

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

I.1.b. Calcination des poudres

La poudre crue récupérée est placée dans une nacelle en alumine ensuite calcinée dans un four programmable suivant un cycle thermique adopté dans notre laboratoire LSSC (**figure I.1.b**). Le cycle contient deux paliers : le premier s'effectue à 400°C afin d'éliminer les traces organiques du composé, le deuxième s'effectue à une température plus élevée à 1050°C pendant 4h dans le but d'obtenir la phase cristallographique désirée.



Figure I.1. b: cycle de calcination des poudres CCTO

I.2. Synthèse des poudres PbTiO_3 (PT) par voie sol-gel

I.2.a procédure de synthèse des poudres PbTiO_3 (PT) par voie sol-gel

Les précurseurs utilisés pour l'élaboration des poudres PT par voie sol-gel sont l'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mis en solution et le sol de titane préparé à partir de l'alcoxyde de titane. Cette procédure de préparation du sol de titane est décrite dans le chapitre II. Ces deux réactifs sont mélangés en proportion stœchiométriques dans un bêcher et portés sous agitation pendant 3h sous une température de 70°C. Par la suite le mélange est séché dans une étuve à 80°C durant 48h **figure I.2.a**. Après séchage on obtient un xérogel transparent qui est broyé pendant une heure, ensuite calciné à une température à 700°C pendant 4h permettant d'obtenir une poudre fine cristallisée. La **figure I.2.b** représente les étapes de la calcination de l'acétate de plomb.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

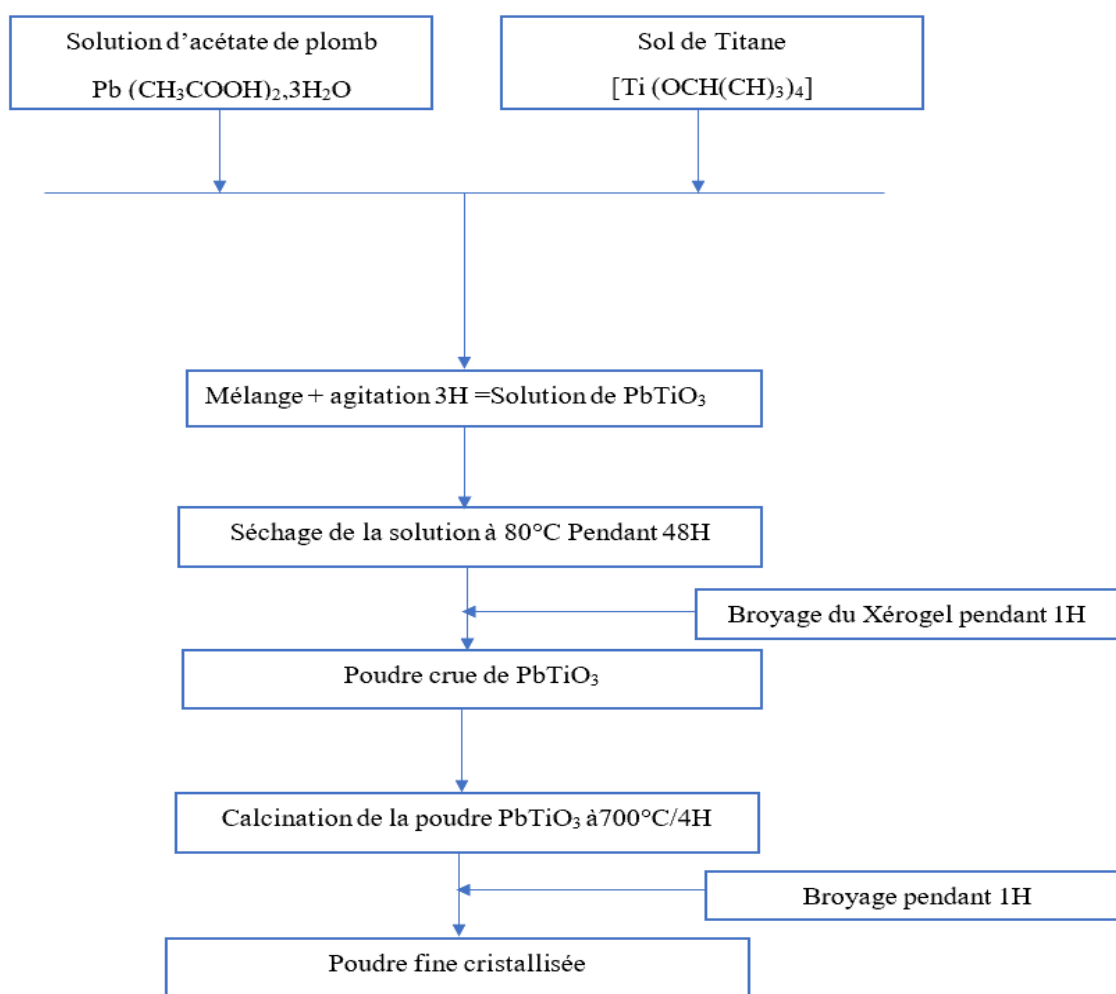


Figure I.2. a : Procédé de synthèse des poudres PT par voie sol-gel

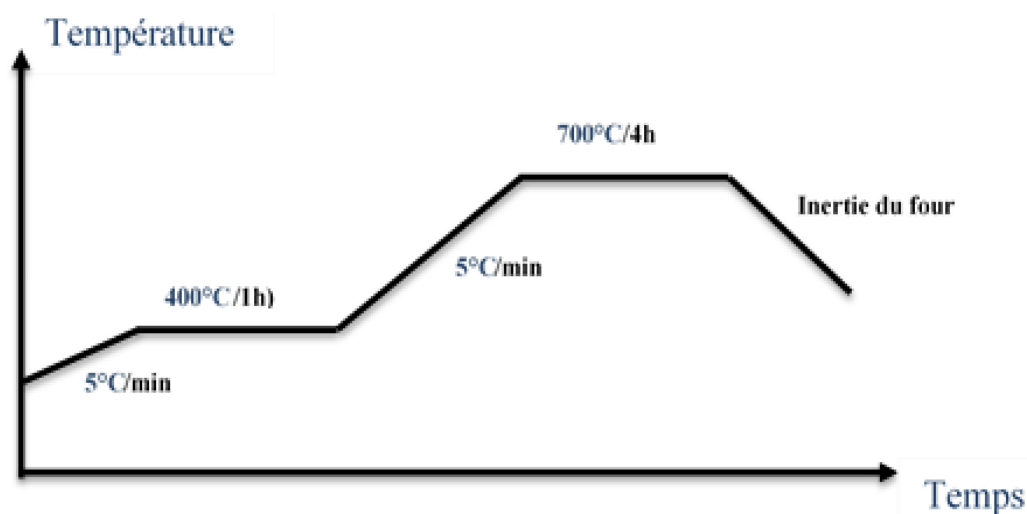


Figure I.2. b: cycle de calcination des poudres PT.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

II. Calcination et mise en forme

II.1. Préparation et mise en forme de pastilles des poudres $(1-x)$ CCTO- x PT

Après avoir préparé les poudres CCTO par voie solide et PT par voie sol-gel. Les deux poudres calcinées séparément, sont ensuite mélangées et broyées selon les proportions de x à étudier pour obtenir un produit sous forme de $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x = (0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 \text{ et } 100\%)$.

II.1.a la mise en forme de pastilles

Les poudres obtenues sont, ensuite mélangées avec une solution d'alcool polyvinylique (APV) à 2%, pour augmenter la tenue en cru de la pastille à préparer. Le mélange est mis dans une étuve à une température de 80°C pendant 24h, après séchage, il est broyé et mis sous forme de pastilles dans un moule sous un pressage uniaxial à 8 Tonnes. A la fin nous récupérons des pastilles d'environ 12 mm de diamètre et 1mm d'épaisseur.

II.1.b frittage des pastilles

Les pastilles obtenues subissent un cycle de frittage adopté dans notre laboratoire LSSC **Figure II.1.b**. Le cycle débute par une montée en température à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, afin d'éviter la fissuration des pastilles causée par l'augmentation rapide de la température, jusqu'à 400°C ou la température reste stable durant 2h (premier palier pour éliminer les traces d'APV dans les pastilles), par la suite la température reprend son parcours de croissance avec la même vitesse jusqu'au 2^{ème} palier, à 1000°C pendant 4h, correspondant au palier du frittage des pastilles. Le cycle se termine par un refroidissement qui suit l'inertie du four.

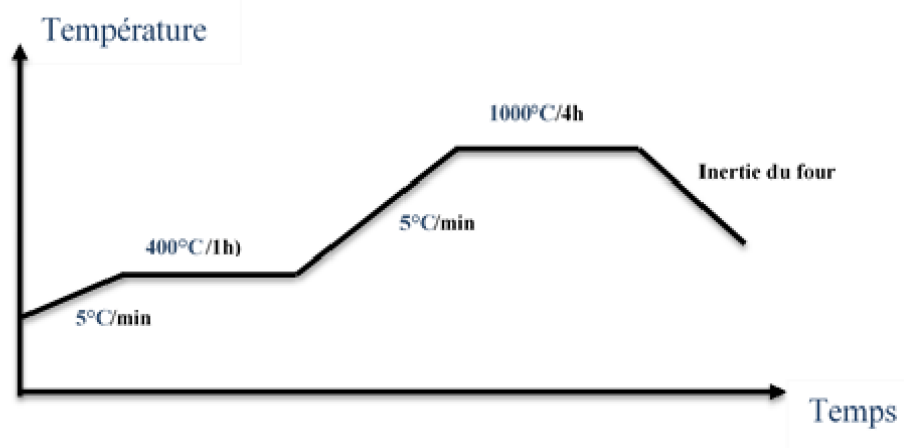


Figure II.1 a: Cycle de Frittage des céramiques

III. Caractérisation structurale

les produits $(1-x)$ CCTO- x PT obtenus à partir du mélange de CCTO préparé par voie solide calciné à 1050°C pendant 4h et PT synthétisé par la méthode sol-gel calciné à 700°C durant 4h avec x variant de 0% jusqu'à 100%. Ces produits ont été caractérisés par la diffraction des Rayons X en utilisant un diffractomètre de type Xpert-pro. Les diagrammes des Rayons X (DRX) ont été réalisés en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha (\lambda = 1.5405980 \text{ \AA})$ dans l'intervalle

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

20°- 70° en 2 θ , nous avons aussi utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la spectroscopie Raman.

III.1: Diffraction des Rayons X de la poudre CCTO

La **figure III.1.a** montre le diffractogramme des Rayons X obtenu sur le spectre CCTO pur calciné à une température de 1050°C durant 4h. A partir de ce spectre nous constatons que le CCTO cristallise dans la phase pérovskite cubique pure sans présence de phases secondaires. Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature de la structure cristallographique, nous avons analysé notre spectre par l'affinement Rietveld **figure III.1.b**. Les résultats obtenus, confirment la formation d'une seule phase cubique relative à CCTO appartenant au groupe d'espace Im3. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [4,5].

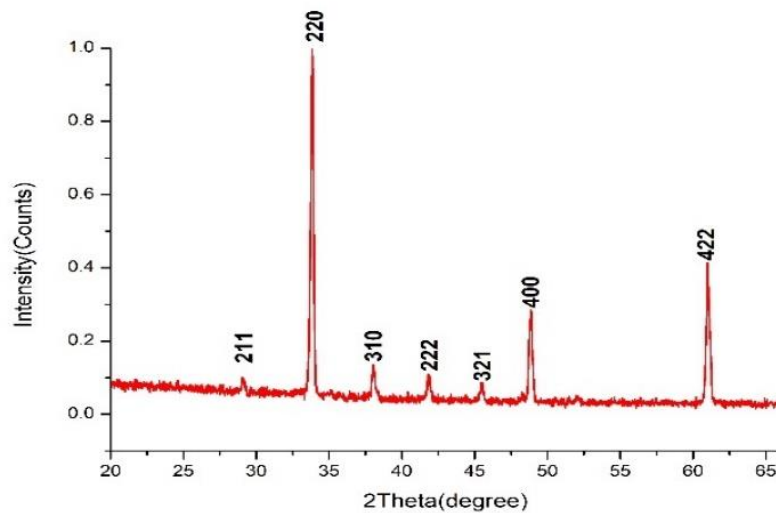


Figure III.1 a: diffractogramme des rayons X des poudres CCTO calcinée à 1050°C (4h).

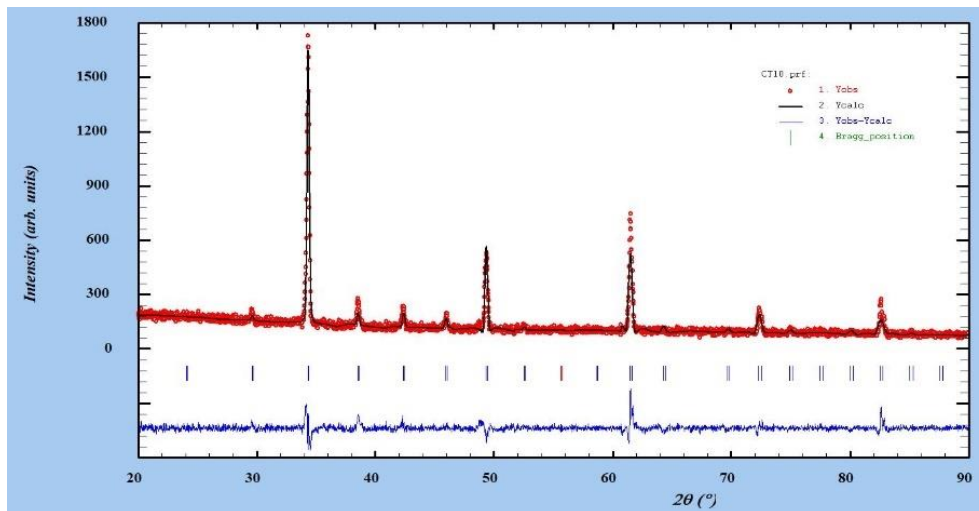


Figure III.1 b: diffractogramme des rayon X des poudres CCTO obtenu par l'affinement Rietveld.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

III.2 : Diffraction des Rayons X de la poudre PT

La figure III.2.a: représente le spectre de la diffraction des rayons X de la poudre PT pure calcinée à 700°C pendant 4h. Le matériau obtenu, cristallise dans la phase pérovskite tétragonale pure sans présence de phases secondaires. Pour mieux étudier cette phase nous avons réalisé l'affinement Rietveld. La figure III.2.b présente le résultat de l'affinement Rietveld obtenu sur le même composé PT, elle confirme que le spectre des Rayons X relatif à PT est indexé selon la phase tétragonale avec le groupe d'espace P4mm. Ces résultats sont en bonnes concordances avec ceux de la littérature [6,7].

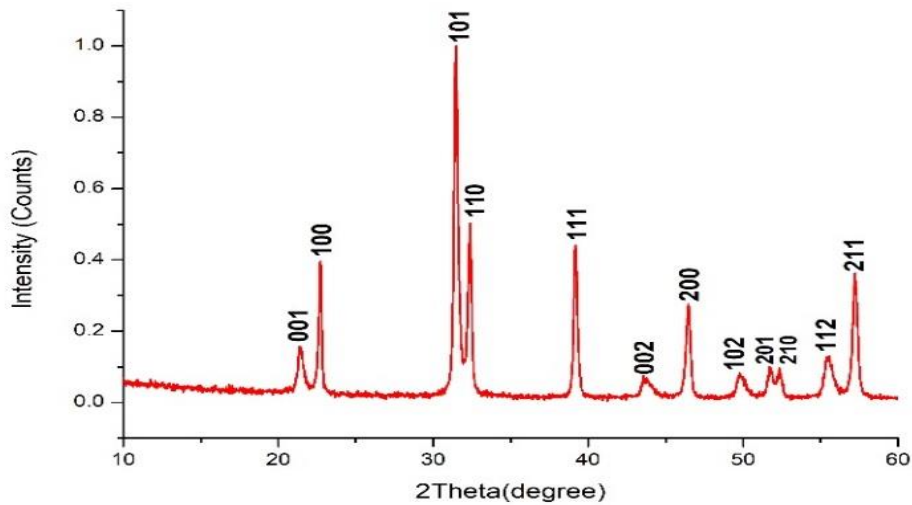


Figure III.2. a: Diffractogramme des Rayons X des poudres PT calcinée à 700°C (4h).

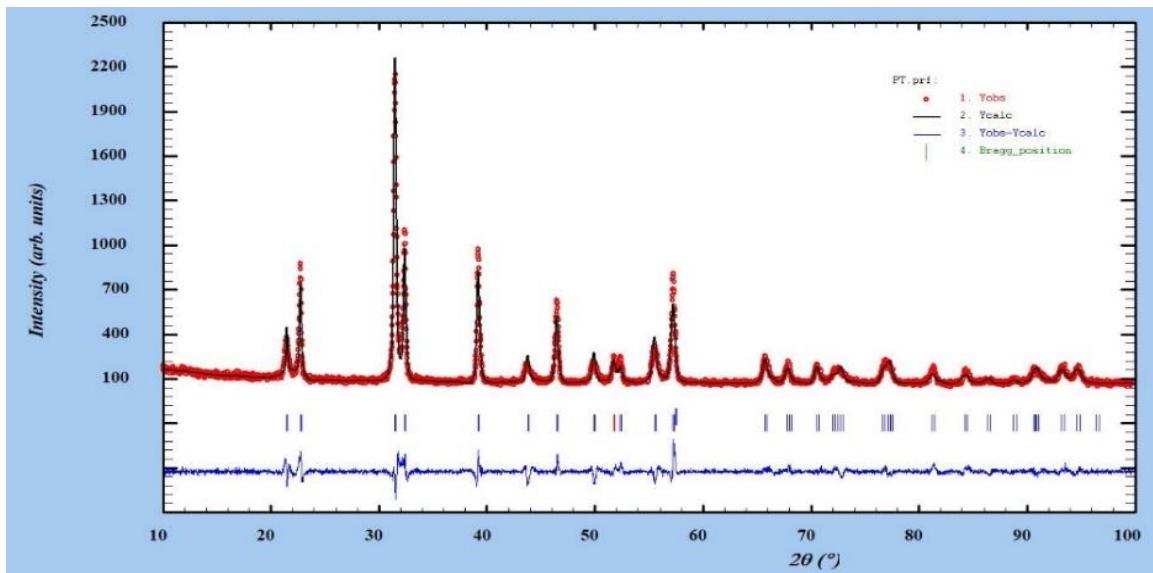


Figure III.2. b: Diffractogramme des rayons X des poudres PT obtenu par l'affinement Rietveld.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X des composés $(1-x)$ CCTO-xPT

La figure III.3.a : montre les diffractogrammes des rayons X des poudres $(1-x)$ CCTO-xPT avec $x = (0 ; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; \text{et } 100 \%)$.

Pour $x=0\%$ relatif à CCTO pur, la poudre cristallise dans la phase pérovskite cubique pure sans présence de phases secondaires (figure III.3.a). Lorsque x augmente, au-delà de 10% les pics de la phase tétragonale deviennent de plus en plus intenses alors que les pics attribués à la phase cubique relatifs à CCTO diminuent et finissent par disparaître totalement à $x=100\%$ où l'on retrouve la structure tétragonale pure du PT. Ceci indique qu'il y a coexistence des deux phases cubique et tétragonale dans un intervalle en x qui varie entre 10% et 90%.

Par ailleurs le zoom sur le pic (220) figure III.3.b attribué à la phase cubique montre que lorsque la teneur en x croît ce dernier se déplace en Zig-Zag, ceci peut être expliqué par l'interpénétration ou une faible interaction entre les deux composés, CCTO et PT, ou répartition de leurs mailles et peut être substitution dans CCTO et (ou) PT.

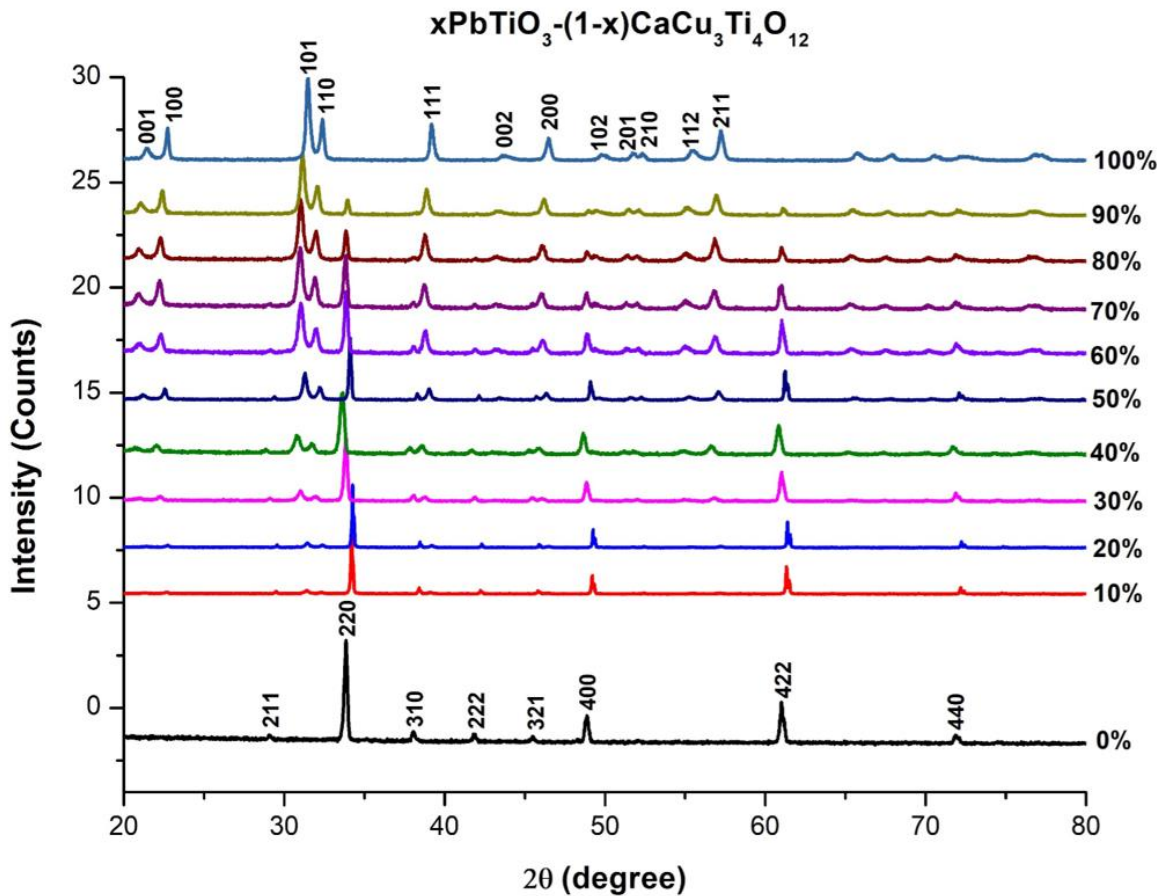


Figure III.3 a: caractérisation par diffraction des Rayons X des poudres $(1-x)$ CCTO- xPT avec $x = (0 ; 10; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 \text{ et } 100\%)$

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

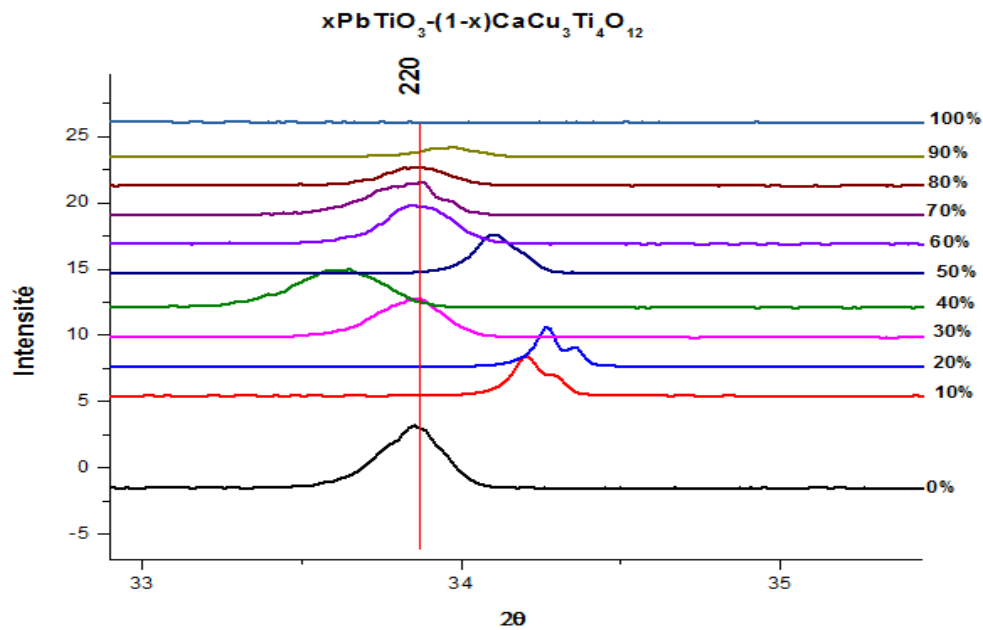
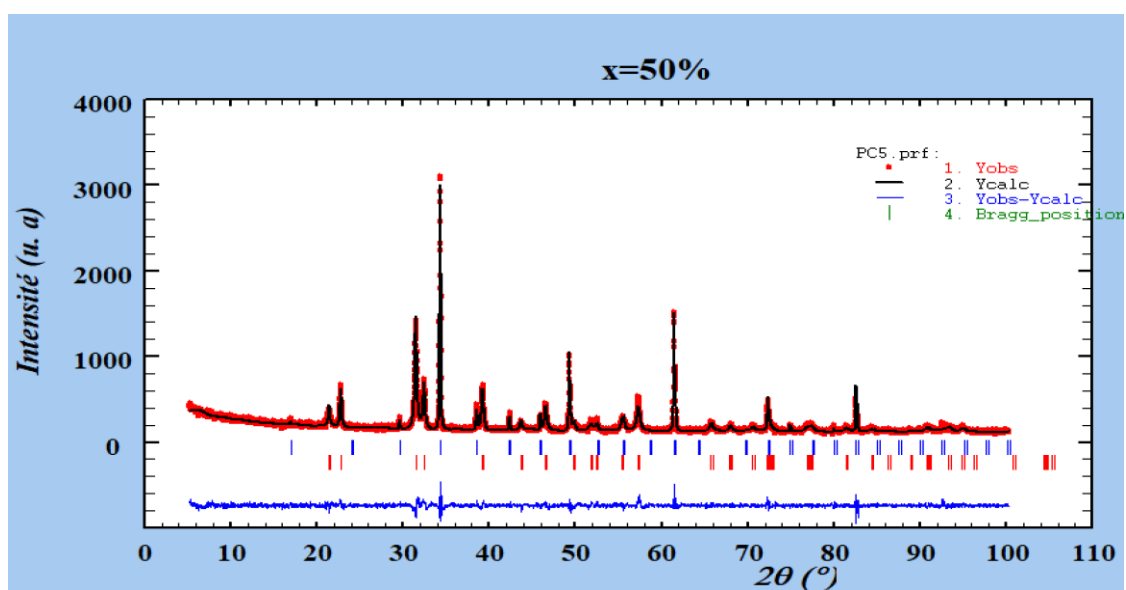
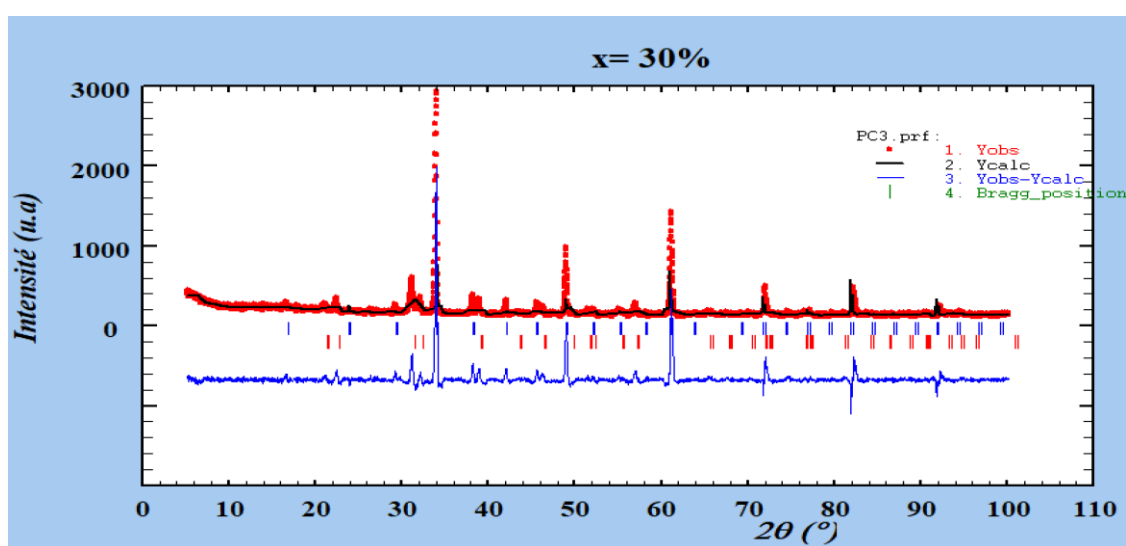
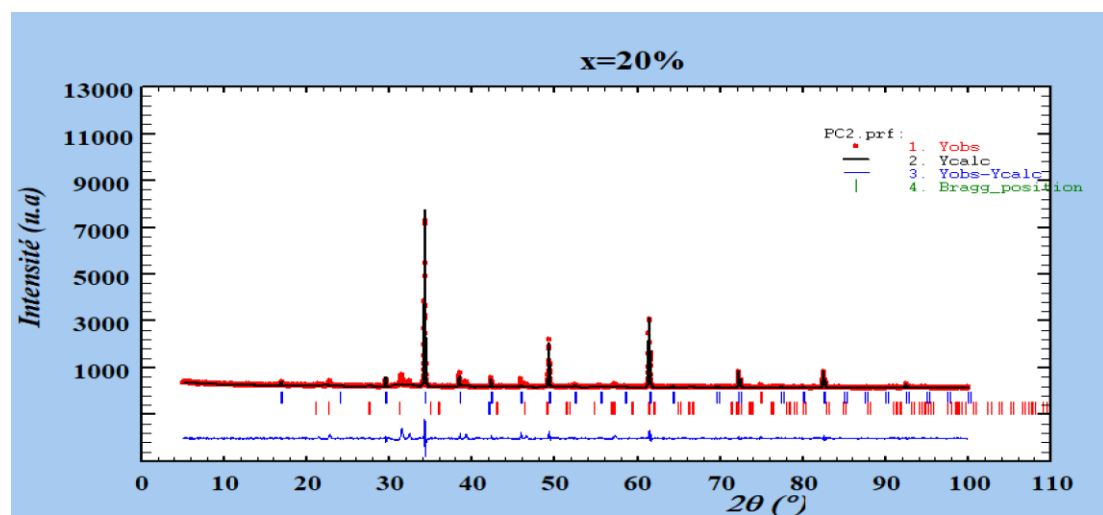


Figure III.3 b: Zoom sur le Pic (220)

III.4. :Affinement par la méthode Rietveld des poudres $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$

Pour avoir plus de détails sur les structures cristallines les spectres de la diffraction des rayons X ont été étudiés par l'affinement Rietveld en utilisant le logiciel full-prof suite [8]. Cependant l'affinement de ces composés $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$ a été effectué par la fonction Pseudo-Voight dans le but d'affiner les positions des angles de Bragg et déterminer les valeurs des paramètres de maille pour les phases Tétraogonale (PT) $P4mm$ et Cubique (CCTO) $Im-3$. Les spectres de cet affinement sont illustrés sur la figure III.4.a. Nous constatons que tous les spectres présentent une bonne superposition entre le diffractogramme théorique (en rouge) et le diffractogramme calculé (en noir) donc une bonne harmonisation entre les raies observées et calculées qui sont représentées par une ligne bleue ($Y_{\text{observé}} - Y_{\text{Calculé}}$) (Figure III.4.a). Les facteurs de reliabilité (R_{wp} , R_{exp} , R_{exp}), la fraction de phase α et χ^2 sont indiqués sur le tableau III.4.a. Les résultats de α nous confirment la coexistence des deux phases entre 20% et 90% en PT, pour les valeurs de χ^2 sont tous inférieurs à 2 ce qui suggère la fiabilité de notre affinement.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

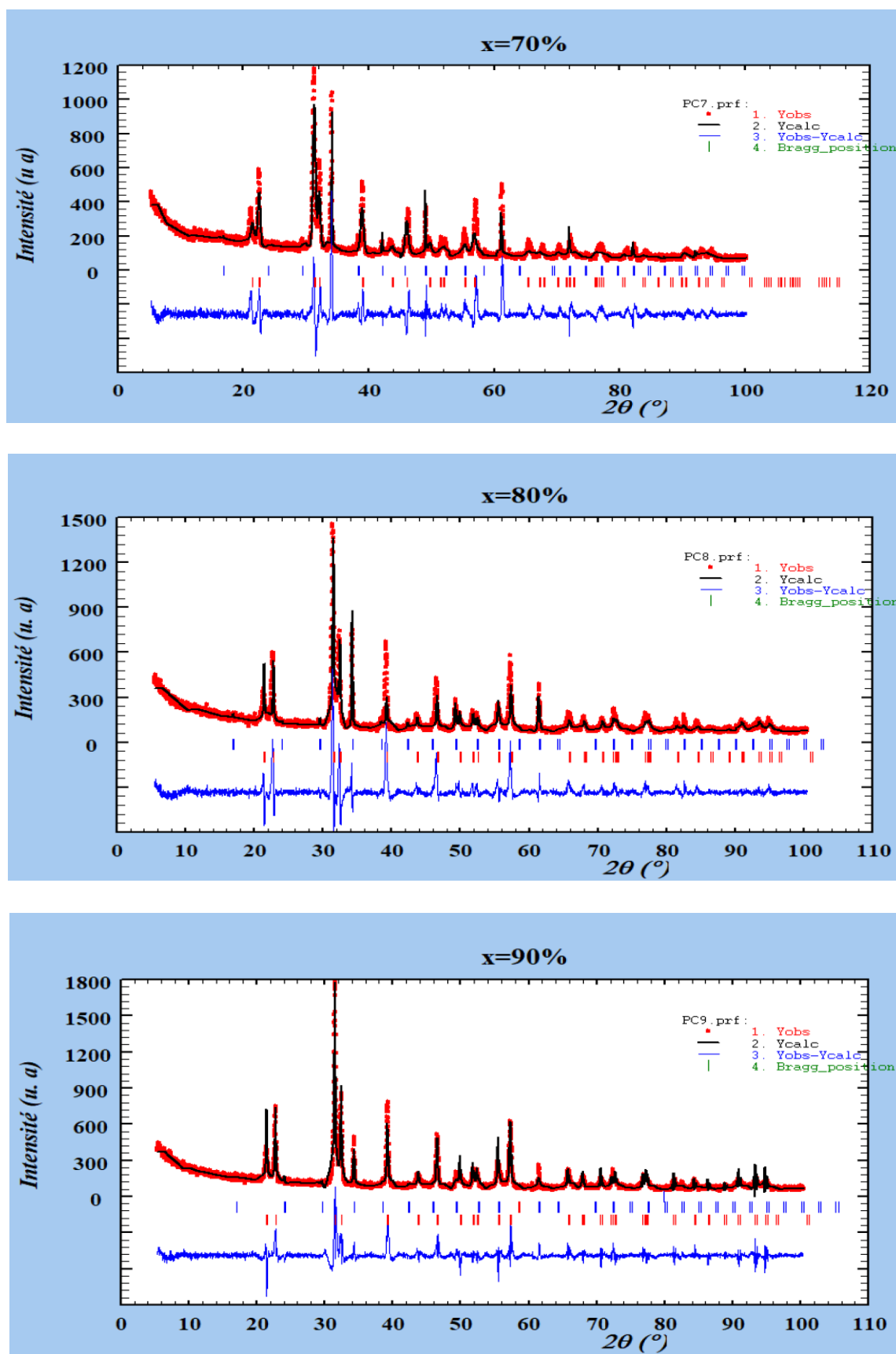


Figure III 4. a: Affinement par la méthode Rietveld des composés $(1-x)$ CCTO- x PT pour $x=20;30;50;70;80$ et 90% .

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Tableau III.4. a : valeurs des facteurs de reliabilité et fraction en phase α et χ_2 des composées (1-x) CCTO-xPT pour x=0 ; 20 ; 30 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 et 90 et 100%.

x(%)	0% (CCTO pur)	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100% (PT pur)
Rp	7.31	9.39	13.7	14.2	8.40	13.3	13.9	14.5	14.8	8.93
Rwp	9.73	11.4	16.1	12.5	6.24	7.98	12.3	12.9	13.7	8.5
Rexp	8.54	7.15	7.71	8.63	7.19	8.83	8.72	8.35	8.51	8.81
χ_2	1.30	1.78	1.99	2	1.68	1.8	1.9	1.99	1.89	1.69
Fraction en phase (wt %)	100% (Im-3)	99.10% Im-3 0.9% P4mm	80.23% Im-3 19.77% P4mm	75.35% Im-3 24.65% P4mm	69.46% Im-3 30.54% P4mm	50.98% Im-3 49.02% P4mm	38.60% Im-3 61.4% P4mm	25.15% Im-3 74.85% P4mm	6.4% Im-3 93.6% P4mm	100% P4mm

III.5 .a : Evolution des paramètres de mailles des poudres (1-x)CCTO-xPT

A partir de l'affinement par la méthode Rietveld nous avons pu déduire les valeurs des paramètres de nos composés (1-x) CCTO-xPT regroupés dans **le Tableau III.4.a**

- Pour x=0%, en se basant sur les valeurs de l'affinement, nous pouvons confirmer que le CCTO cristallise dans la structure cubique ayant un groupe d'espace Im3 avec des paramètres de mailles a=b=c=7.391 (Å) avec $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ces résultats sont bonne conformité avec ceux de la littérature. [9-11].
- Lorsque x=100% (PT) les résultats de l'affinement nous indiquent que le PT cristallise dans la phase tétragonale appartenant au groupe d'espace P4mm des paramètres de maille a=b=3.9073 Å et c=4.1430 Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par F. Z Fadil et al [12] .
- Lorsque x augmente au-delà de x=10%, nous constatons une légère augmentation des paramètres de maille du réseau CCTO (**figure III.5.a**) ce qui est indiqué par le déplacement du Pic (220) détecté par la diffraction des Rayons X, illustré sur **la figure III.3.b**. Ceci peut être expliqué par le fait que certaines substitutions atomiques ont eu lieu dans le site du réseau CCTO causées par la présence du PT. Ce phénomène est peut-être dû à l'effet du broyage des deux composés. Cette évolution au niveau des paramètres de maille a été aussi rapportée par d'autres travaux [5] .
- Le paramètre de maille a, du CCTO dopé, a subi une augmentation quasi-linéaire (**figure III.5.b**) jusqu'à x= 80%, cependant il passe de 3.6378Å pour x=10% jusqu'à 4.091 Å pour x=80% ou il atteint sa valeur maximale pour ensuite diminuer.
- Alors que pour le paramètre de maille c relatif à PT, on peut dire qu'il augmente légèrement (**Tableau : III.5**) de façon quasi-linéaire (**Figure: III.5.b**) depuis x=0 jusqu'à

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

100% .D'autre par cette petite variation du paramètre de maille c par rapport à celle du paramètre a peut-être expliquer par le fait que la valeur du paramètre c, est très importante par rapport à celle du paramètre a ce qui laisse déplacer les ions Pb²⁺ suivant l'axe c sans trop l'influencer. Ces résultats sont en accord avec les travaux du F. Z Fadil et H.Lahrar [7,12] .

• En ce qui concerne la quadracité c/a, elle passe de la valeur 1.209Å pour x=10% à l'ordre de c/a= 1.019 pour x=90% **Tableau III.5.** Ceci suggère que plus le taux en PT augmente plus la quadracité c/a, de la phase tétragonale, diminue **Figure : III.5.c.** On peut attribuer cette diminution, à l'effet de la coexistence des deux phases (Tétragonale et cubique) entre 10<x< 90%.

Tableau III. 5 : Evolution des paramètres de maille des phases cubique et tétragonale des composés (1-x) CCTO -xPT.

	Phase cubique (Im-3)		Phase tétragonale (P4mm)			
X%	a=b=c (Å)	Volume (Å) ³	a=b (Å)	C(Å)	Volume (Å) ³	Quadracité
0	7.391	402.7942	- - -	- - -	- - -	-
10	7.3811	402.127	3.6378	4.0700	60.7598	1.209
20	7.3787	401.735	3.7412	4.0540	60.9700	1.158
30	7.3854	402.8302	3.8352	4.2043	61.8400	1.096
40	7.3910	403.7472	3.9045	4.1000	62.5049	1.050
50	7.312	403.7444	3.9387	4.1356	63.763	1.050
60	7.3950	403.7648	3.997	4.1402	66.14387	1.035
70	7.3924	403.1576	4.0046	4.1389	66.3459	1.033
80	7.3993	402.4687	4.091	4.1371	69.239	1.029
90	7.401	405.3883	3.982	4.1392	65.58	1.019
100	- - -	- - -	3.9073	4.1430	63.1063	1.0650

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

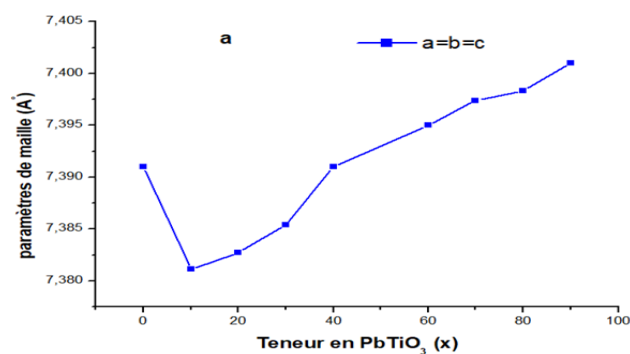


Figure III 5. a: Evolution des paramètres de mailles a, b et c en fonction de x(%) en CCTO

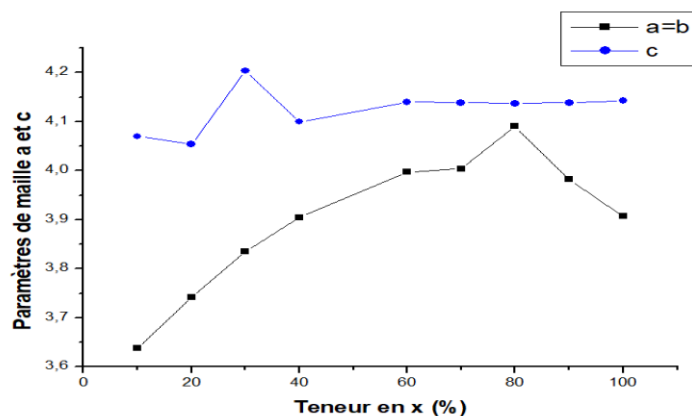


Figure III 5. b: Evolution des paramètres de mailles a et c en fonction de la teneur de x (%) PT

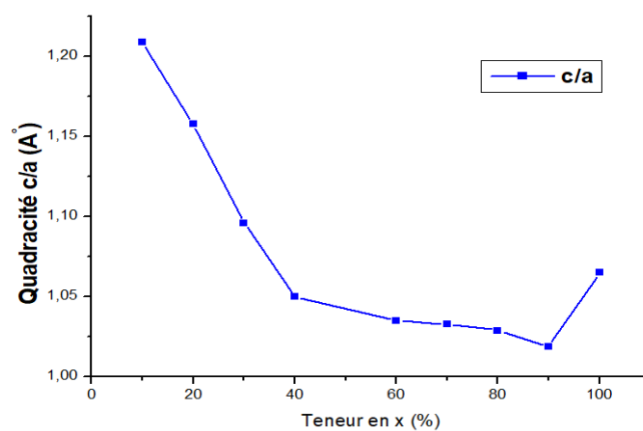


Figure III 5. c : Evolution de la quadracité de la phase tétragonale des composés $(1-x)$ CCTO-xPT.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

III.6. Evolution de la taille des grains des céramiques (1-x) CCTO-xPT

L'équation Debye-Scherrer a été développée en 1916 par les physiciens Peter Debye et Paul Scherrer. Cette méthode concerne l'étude cristallographique des matériaux, elle se base sur la diffraction des rayons X sur un solide pulvérulent. En effet l'équation de Scherrer est basée principalement sur la condition d'un faisceau des rayons x parfaitement parallèle infiniment étroit et Monochromatique incident sur la poudre mono-dispersée de cristallites en forme de cube [13]. L'équation pour calculer la taille moyenne des grains s'écrit selon l'expression suivante [14] (**Equation II.6**).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl}\cos(2\theta)} \quad \text{Eq II.6}$$

D_{hkl} : la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan du réseau hkl sont les indices de Miller des plans analysés.

K : représente le facteur numérique auquel on se réfère fréquemment comme facteur de forme cristallites, $k=0.9$.

λ : la longueur d'onde des Rayons X [14]

B_{hkl} : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons x en radians.

θ : l'angle de Bragg.

Pour calculer la taille des grains nous avons choisi le pic (220) **Figure III.3.b** dont la position angulaire (2θ) y comprise entre 33.87° et 34.69°.

Le tableau III.6 représente les valeurs de la taille des grains calculées pour tous les composées (1-x) CCTO-xPT. Cette étude est effectuée dans le but d'observer la variation de la taille des grains en fonction du pourcentage en PbTiO₃ (x%). Nous avons tracé l'évolution de la taille des grains en fonction du (x%) sur la **figure III.6**. Nous observons que cette dernière augmente pour x compris entre 0 et 20% où elle atteint sa valeur maximale $D_{hkl}=11.484$ nm.

Au-delà de ce pourcentage la taille des grains décroît de façon quasi linéaire jusqu'à 80% où elle prend une valeur minimale $D_{hkl}= 3.091$ nm (**Tableau III.6**). Nous remarquons aussi que cette diminution s'effectue en même temps avec la diminution de l'intensité du pic (220) indiqué sur le zoom de la diffraction des Rayons X (**Figure III.3.b**). Ceci peut être expliqué par le fait que la taille des grains attribuée à la phase cubique relative à CCTO commence à diminuer entre 20<x<80% peut-être à cause de l'augmentation en teneur de PT de plus petite taille. Ce changement va être aussi analysé et confirmé par l'Analyse par Microscope à Balayage (MEB).

Nous avons calculé la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille des grains du pic (110), situé dans un intervalle $30 < 2\theta < 35$ relatif à la phase tétragonale de PT, où nous avons remarqué que ce pic n'apparaît qu'à partir de 20% et subit une augmentation au niveau de la taille des grains qui passe de 13.67 nm (20%) à 15.88 (60%). Ceci peut-être expliquer par l'apparition de nouveau grains correspondants à PT qui peuvent être responsable de l'augmentation de la taille des cristallites aux pourcentages de x<60%. Au-delà de ce pourcentage la taille des grains subit une décroissance jusqu'à 90%.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Tableau III. 6: variation de la largeur à mi-hauteur et la taille des cristallites en fonction de de la teneur en PT

x%	FWHM(220)	D_{hkl} (nm)(220)	FWHM(110)	D_{hkl} (nm)(110)
0	0.24156	6.90	-----	-----
10	0.15924	10.521	-----	-----
20	0.14596	11.484	0.84471	13.6712
30	0.2402	6.697	0.849021	16.689
40	0.32196	5.618	0.83361	12.408
50	0.29193	5.180	0.84634	11.4735
60	0.41108	4.060	0.8310	15.8853
70	0.4018	3.861	0.8320	13.611
80	0.42893	3.091	0.8370	7.0355
90	0.36608	4.421	0.8299	4.7727
100	-----	-----	0.8288	4.2883

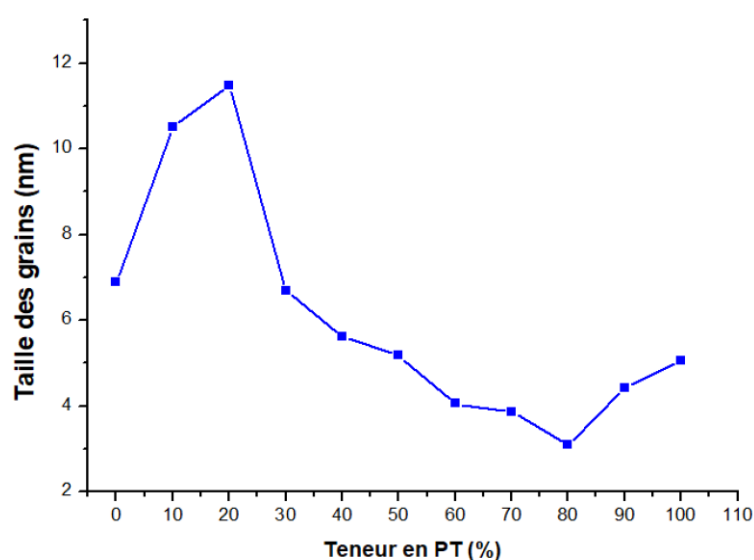


Figure III. 6: Variation de la taille des grains en fonction de la teneur en PbTiO_3 des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

III.7. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des pastilles (1-x) CCTO -xPT

La technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) nous rapporte des informations sur la microstructure des matériaux tel que la morphologie et la distribution de la taille des grains ainsi que le type de porosité des céramiques qui change d'un échantillon à un autre.

La **figure III.7.a** représente les images MEB des pastilles (1-x) CCTO-xPT frittées à 1000°C pendant 4h. Pour x=0% (CCTO pur) l'image montre que la morphologie des grains est relativement homogène ayant une forme semi-sphérique attribuée à la phase cubique de CCTO avec la présence des pores qui sont représentés par des pores noirs. Notre analyse par le MEB est similaire à celle obtenue par Nasr et al [3] pour le CCTO fritté à 1000°C pendant 8h. Lorsque la teneur en x augmente 10 < x < 60%, nous observons l'apparition de nouveaux grains de forme quadratique relatifs à PT en plus des grains semi-sphériques accompagnés d'une diminution au niveau des pores. Au-delà de 70% la configuration des grains devient irrégulière **figure III.7.a**.

Le tableau III.7 : regroupe les valeurs de la taille moyenne des grains de tous les échantillons. En effet la taille moyenne des grains passe d'une valeur maximale de l'ordre de 11.69 µm pour x=0% à 1.13 µm pour x=90%. **La figure III.7.b** : illustre l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la teneur en x (%). Nous remarquons donc que cette dernière diminue de façon très rapide lorsque x augmente, cette décroissance peut être due au fait que l'addition de PT a une influence sur la taille moyenne des grains. On note aussi que pour des pourcentages supérieurs à 60%, la morphologie des grains est ainsi affectée par le composé prédominant (PT).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

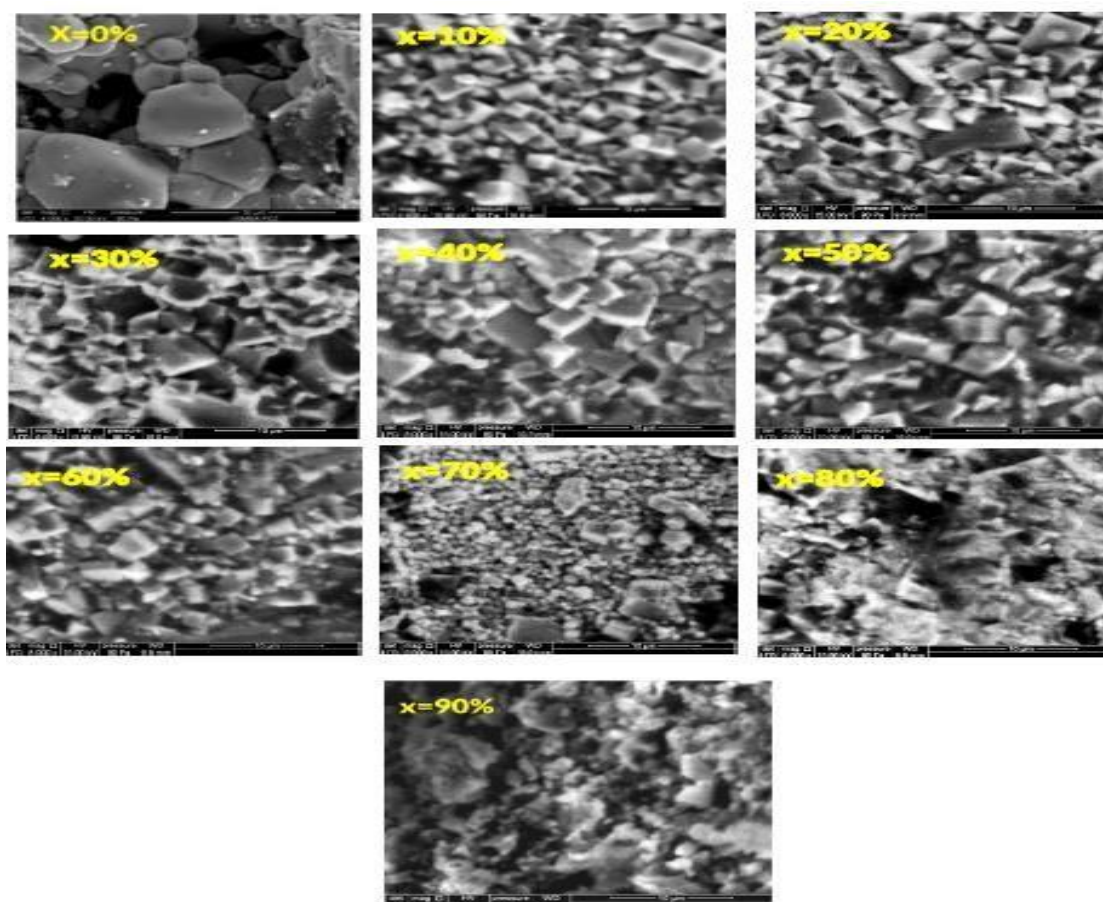


Figure III.7. a : images de la Microscopie Electronique à Balayage des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$ frittées à une température de 1000°C durant 4h .

Tableau III. 7: Taille moyenne des grains des composées $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$ pour $x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80$ et 90% .

Pourcentage en PT (%)	Taille moyenne des grains (μm)
0	11.71
10	6.93
20	4.95
30	4.39
40	4.28
50	4.09
60	3.51
70	3.27
80	1.22
90	1.13

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

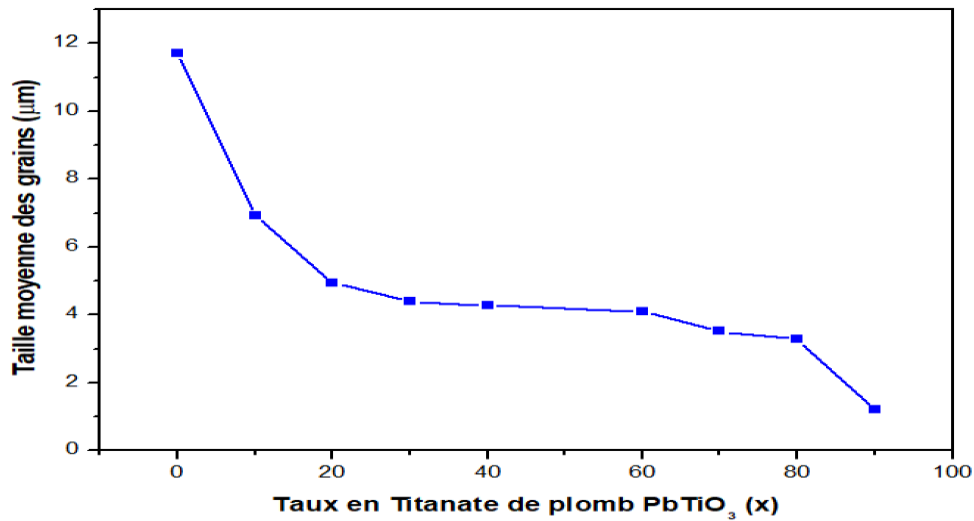


Figure III.7. b: Evolution de la taille moyenne des grains des composées (1-x) CCTO-xPT pour x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 et 90%.

III.8: Caractérisation par spectroscopie Raman des poudres (1-x) CCTO-xPT

La spectroscopie Raman nous montre des renseignements sur la structure de nos composées tels que : la nature des atomes, les liaisons interatomiques et leurs symétries. [15-17].

La figure III.8 représente le spectre Raman relatif à CCTO calciné à une température de 1050°C pendant 4h. On remarque que l'échantillon présente six modes qui sont associés à la phase cubique de CCTO, observés à des fréquences : 288, 405, 448, 500, 579, 625, 745 cm^{-1} . Ces pics correspondent aux modes normaux actifs de Raman avec des représentations ($2\text{Ag}+2\text{E}+4\text{Fg}$) selon les calculs dynamiques du réseau (LDC) [18] **Tableau III.8.a**

En générale les pics de nos échantillons et leurs positions sont en bon accord avec six pics parmi huit positions déterminées par le LDC. Le mode Raman situé à 288 cm^{-1} est un mode à basse fréquence qui est associé au mode Fg causé par la rotation de TiO_6 . Cependant, les modes à 318 et 548 cm^{-1} sont associés au mode Eg ne sont pas observés sur notre échantillon. Les pics situés à 579 et 625 cm^{-1} indiquent le mouvement anti-stretching de la liaison O-Ti-O dans le mode Fg. Tandis que le pic à 745 cm^{-1} représente le mouvement d'étirement de la liaison O-Ti-O dans le mode Fg. Les pics Raman situés à 448 et 500 cm^{-1} sont associés à la symétrie Ag causée par la rotation TiO_6 . Nous remarquons aussi la présence d'un pic à 250 cm^{-1} ce dernier est associé à CuO (l'oxyde de cuivre) qui est en conformité avec les données de la littérature [19,20], en revanche ce pic relatif à CuO n'a pas été identifiée par la diffraction des Rayons X.

La figure III.8 : b représente le spectre Raman du Titanate de Plomb calciné à une température de 700°C pendant 4h, on observe l'apparition de sept modes phonons actif $\text{E}(\text{TO}_2)$, (B_1+E) , $\text{A}_1(\text{TO}_2)$, $\text{E}(\text{LO}_2)$, $\text{E}(\text{LO}_2)$, $\text{E}(\text{TO}_3)$, $\text{A}(\text{TO}_3)$, $\text{E}(\text{LO}_3)$ qui caractérisent la phase tétragonale de PT [21,22]. Nous avons regroupé dans le **Tableau III.8.b** les différents modes de vibrations et leurs fréquences. Nous constatons que nos positions des pics Raman sont compatibles avec ceux de la littérature [23].

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

La Figure III.8.c présente les spectres Raman des composés (1-x) CCTO-xPT avec x= (0 ;30 ; 50 70 et100%) nous remarquons que pour x=0% tous les modes de vibrations de CCTO sont présents dans les spectres Raman. A partir de 30%, nous observons l'apparition de nouveaux modes E(TO₂) (250cm⁻¹), A₁ (TO₂) (345cm⁻¹) et E(LO₃) (721 cm⁻¹) qui caractérisent la phase tétragonale relative à PT, toujours avec la persistance des modes qui caractérisent la phase cubique de CCTO : Fg (288 cm⁻¹), Ag (1) (448cm⁻¹) et Ag (2) (500 cm⁻¹) avec la diminution de leurs intensités, on note aussi la disparition de quelques modes tels que Fg (2) situé à (405 cm⁻¹) ,Fg(3) situé à (579 cm⁻¹) et Fg(4) situé à 745 cm⁻¹ . Cette variation au niveau des modes nous confirme la coexistence des deux phases cubique (CCTO) et tétragonale (PT) entre 30% et 70%. Lorsque x= 100% seul les modes qui désignent la phase tétragonale relative à PT sont présents.

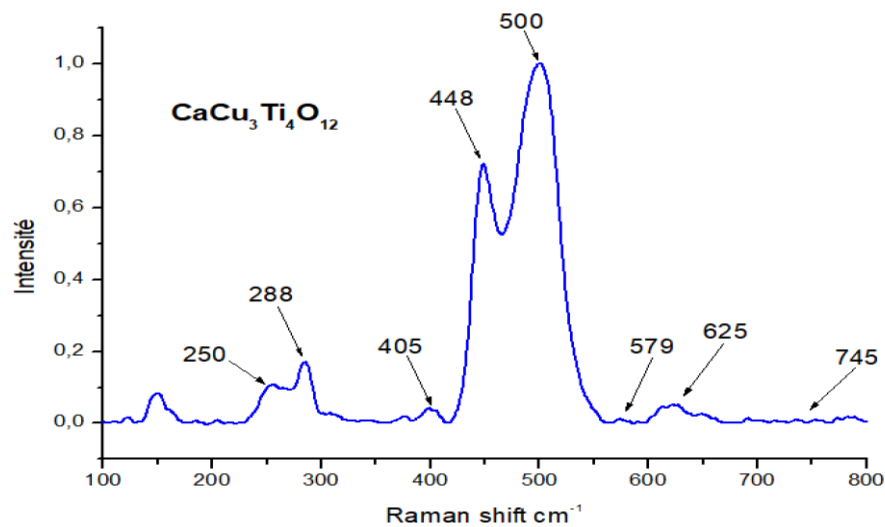


Figure III.8 a: Spectre Raman relative à CaCu₃Ti₄O₁₂ Pur calciné à 1050°C 4h.

Tableau III.8 a: valeurs expérimentales du mouvement atomique principale pour le mode actif Raman correspond à CCTO pur et leurs calculs théoriques de la dynamique du réseau (LDC) ` [17].

Modes relatifs à CCTO	Fréquences expérimentales	LDC [17]
Fg(1)	288	280
Eg(2)	----	318
Fg(2)	405	405
Ag(1)	448	428
Ag(2)	500	512
Fg(3)	579/625	574
Fg(4)	745	747

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

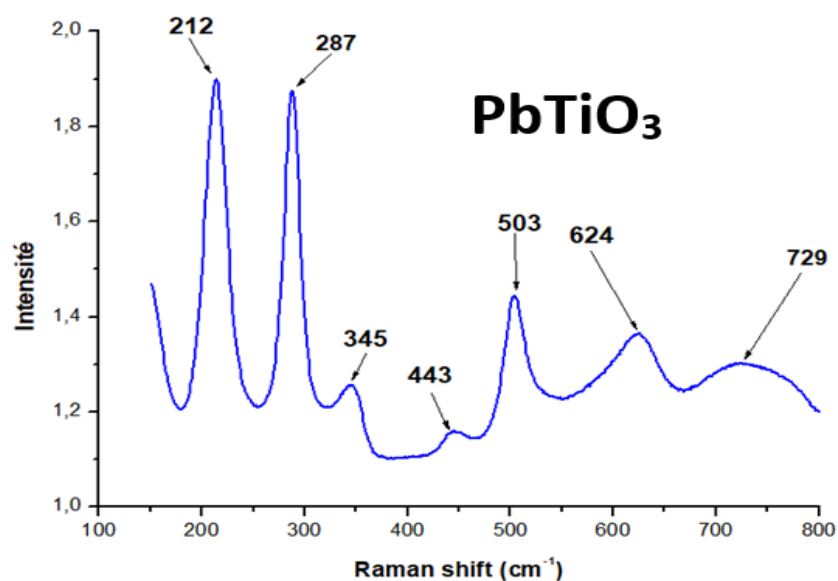


Figure III.8 b : Spectre Raman Relative à PbTiO₃ Pur Calciné à 700°C 4h .

Tableau III.8 b : Modes de symétrie Raman el leurs fréquences expérimentale et théorique relative à la phase tétragonale du Titanate de plomb.

Symétrie des Modes Raman	Fréquence en cm ⁻¹	Fréquence en cm ⁻¹ [21]
E(TO ₂)	215	210
(B ₁ +E)	287	287
A ₁ (TO ₂)	345	346
E(LO ₂)	445	443
E(TO ₃)	503	502
A ₁ (TO ₃)	624	622
E(LO ₃)	730	734

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

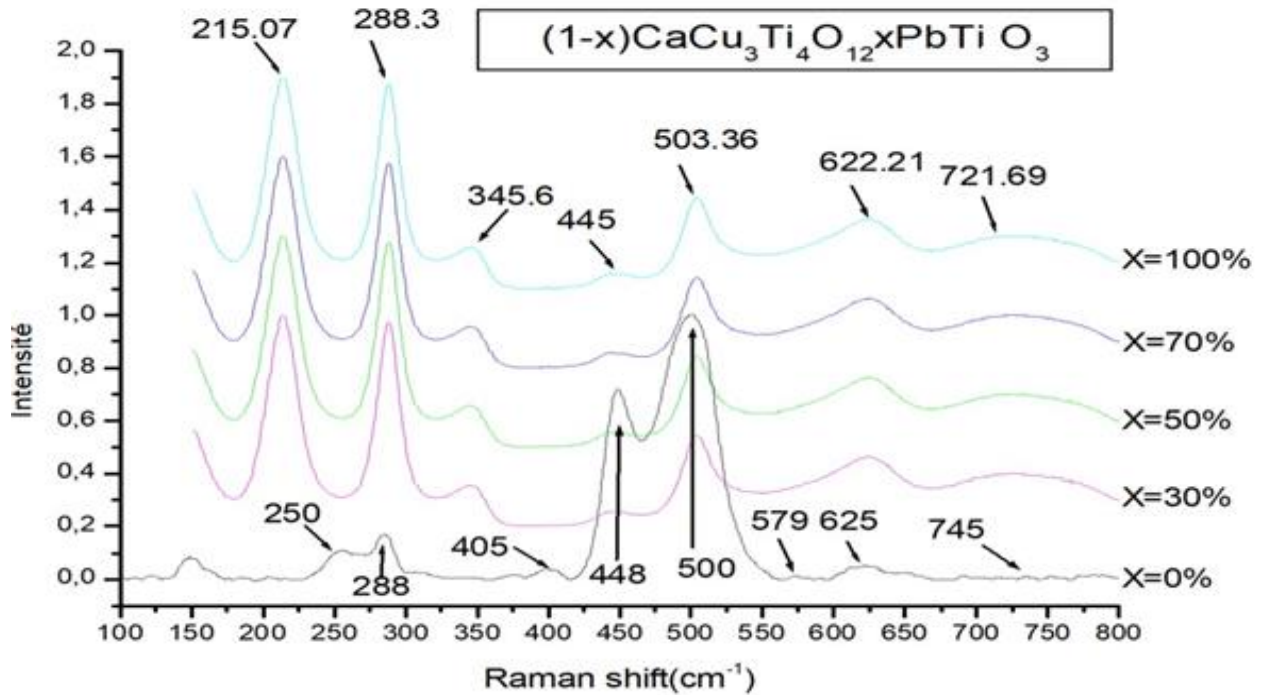


Figure III.8 c: Spectres Raman des composés (1-x) CCTO-xPT avec x=(0 ; 30 ; 50 ; 70 et 100%).

Afin de mieux exploiter nos spectres Raman, nous avons réalisé un ajustement sur les modes Raman de tous les échantillons (1-x) CCTO-xPT avec x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 et 100%) par le logiciel Peakfit. Les paramètres tels que la largeur à mi-hauteur (FWHM full width at half maximum) et la variation de leurs positions en fonction de la teneur en PT sont déduit par ce logiciel en utilisant une fonction réponse d'un oscillateur amorti de base qui s'écrit selon l'équation suivante : **(équation III.8):**

$$F(w) = \frac{w}{1 - \exp\left[-\frac{w}{0.6996(T)}\right]} \times A_0 A_1^2 A_2 \frac{1}{(A_1^2 - w^2)^2 - (A_2 w)^2} \quad (\text{Equation III.8})$$

Avec A₀ : l'amplitude maximale d'un pic ; A₁ : la position en fréquence et A₂ : la largeur à mi-hauteur qui est inversement proportionnelle à la durée de vie d'un phonon (amortissement). T représente la température absolue en K et ω : la pulsation

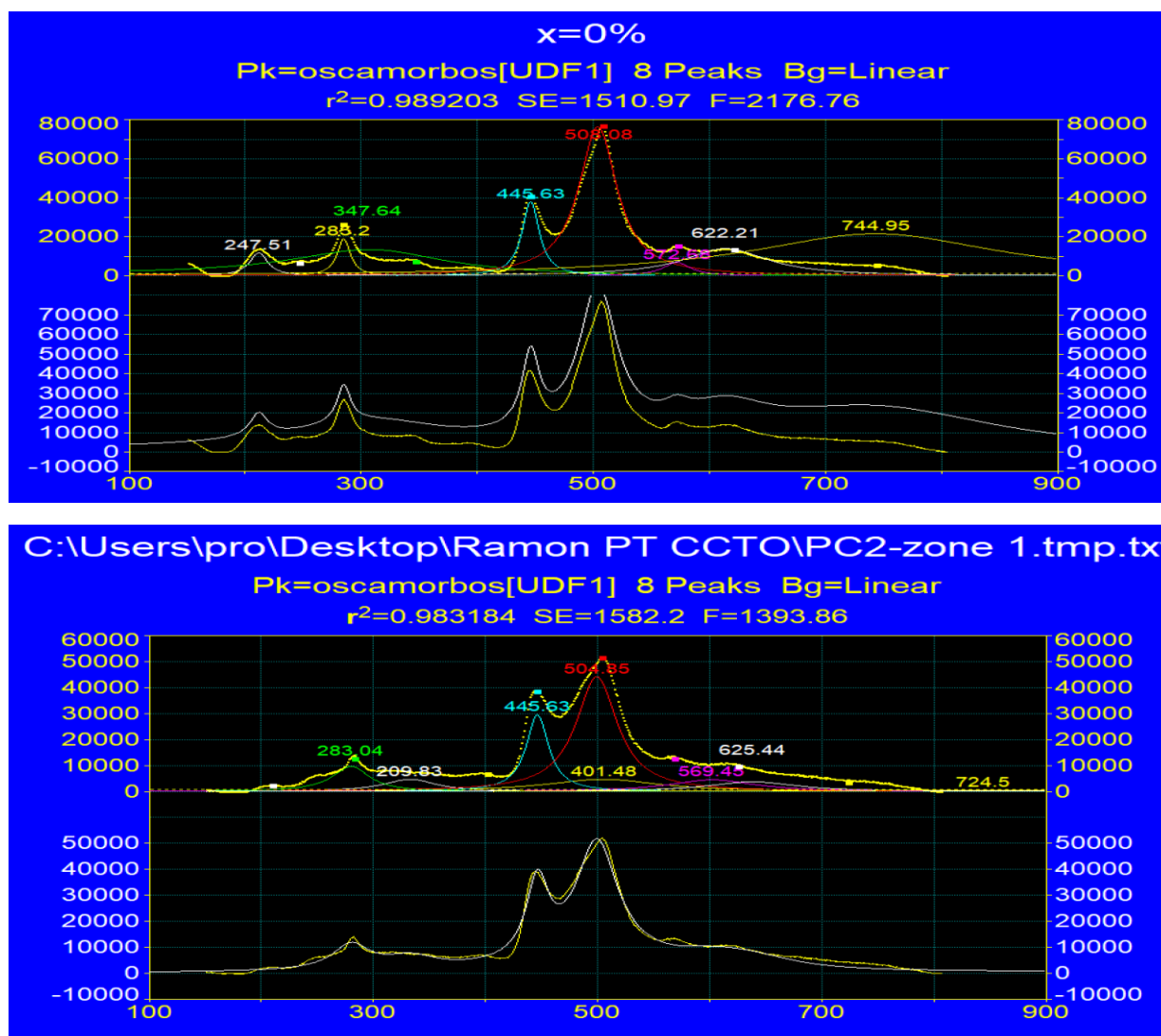
La figure III.8.d Présente les spectres d'ajustement des modes Raman des céramiques (x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 et 100%), réaliser par le logiciel Peakfit.

Nous constatons à partir du fit réalisé sur les spectres représentés sur la **figure III.8.c** que les modes Ag(1), Ag(2) situés à 443cm⁻¹ et 505cm⁻¹ (**figure V.6.d**) caractérisent la phase cubique relative à CCTO, ainsi que le mode E(TO₂) situé à 445cm⁻¹ attribué à la phase tétragonale de PT ne changent pas de positions dans un intervalle qui varie entre x=10% et 80% **tableau III.8.c**. On note aussi qu'à partir de x=50% la prédominance du mode E(LO₃) situés à 204cm⁻¹ qui caractérise la phase tétragonale et que leurs intensités augmentent lorsque la teneur en x

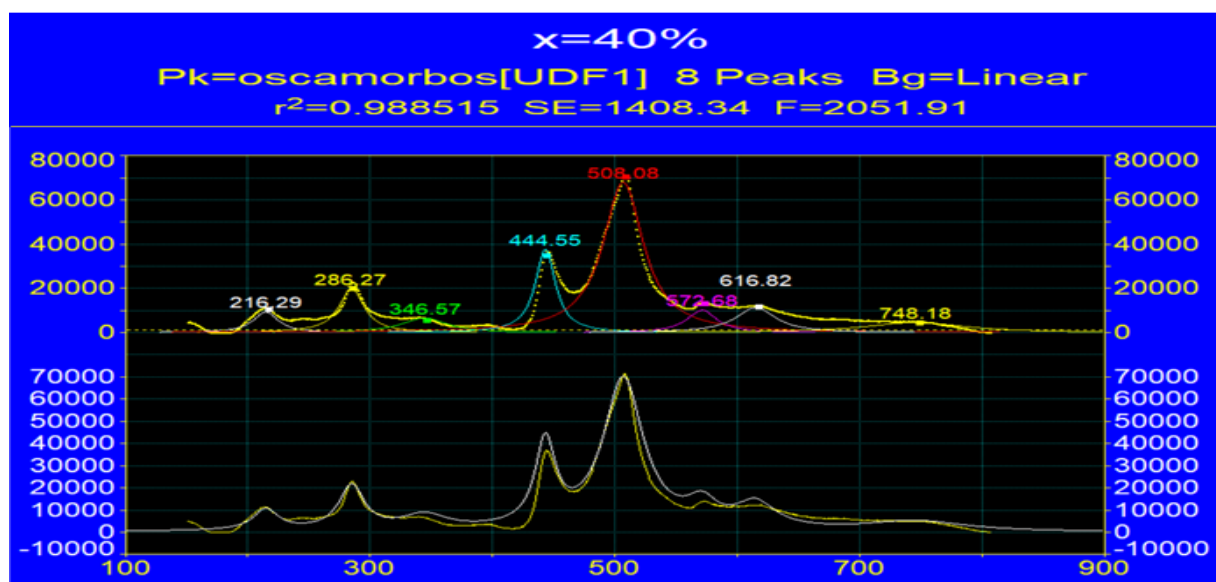
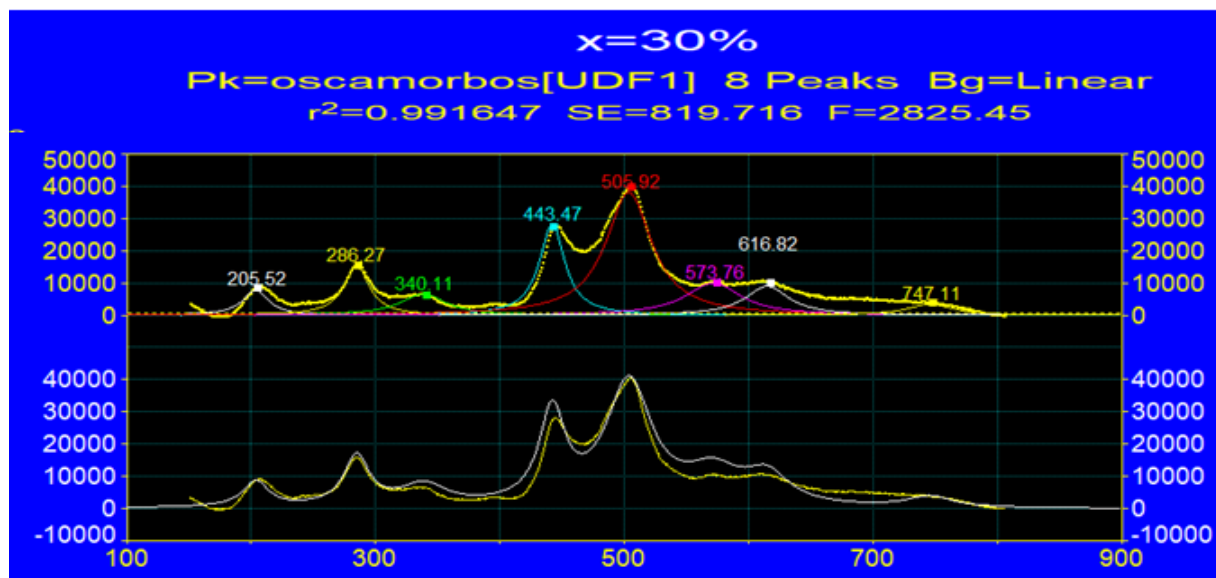
Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

augmente au-delà de 50% **figure III.8.d**. Les valeurs des positions et la largeur à mi-hauteur de ces deux modes sont représentées dans le **tableau III.8.c**. Les résultats montrent que le mode E(LO₃) garde presque la même position ainsi que les valeurs à mi-hauteur du mode E(LO₃) ne changent pas de position au-delà de x=60%.

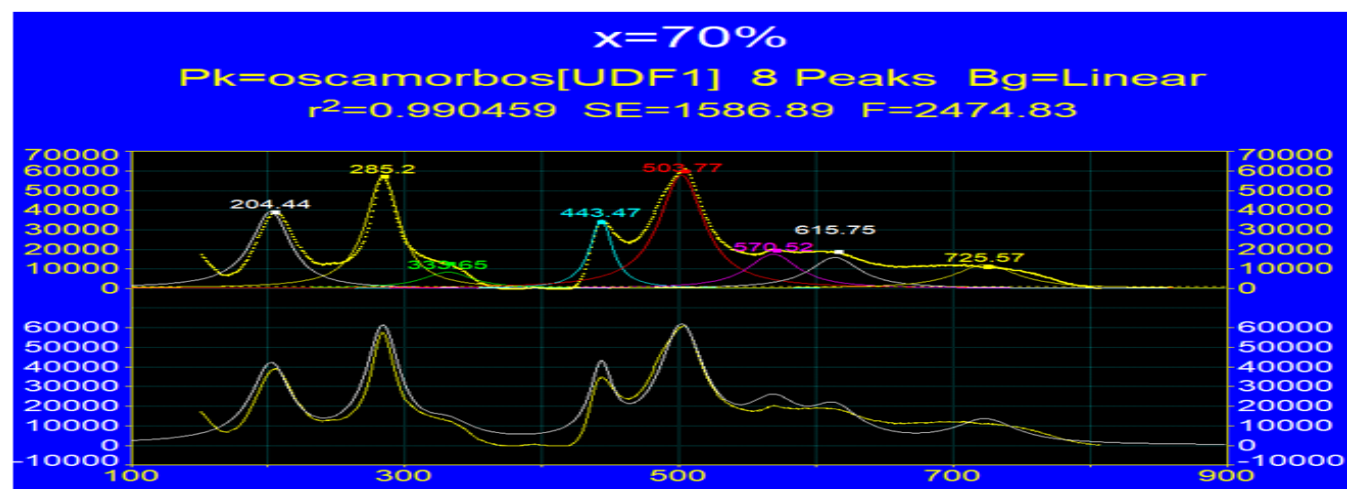
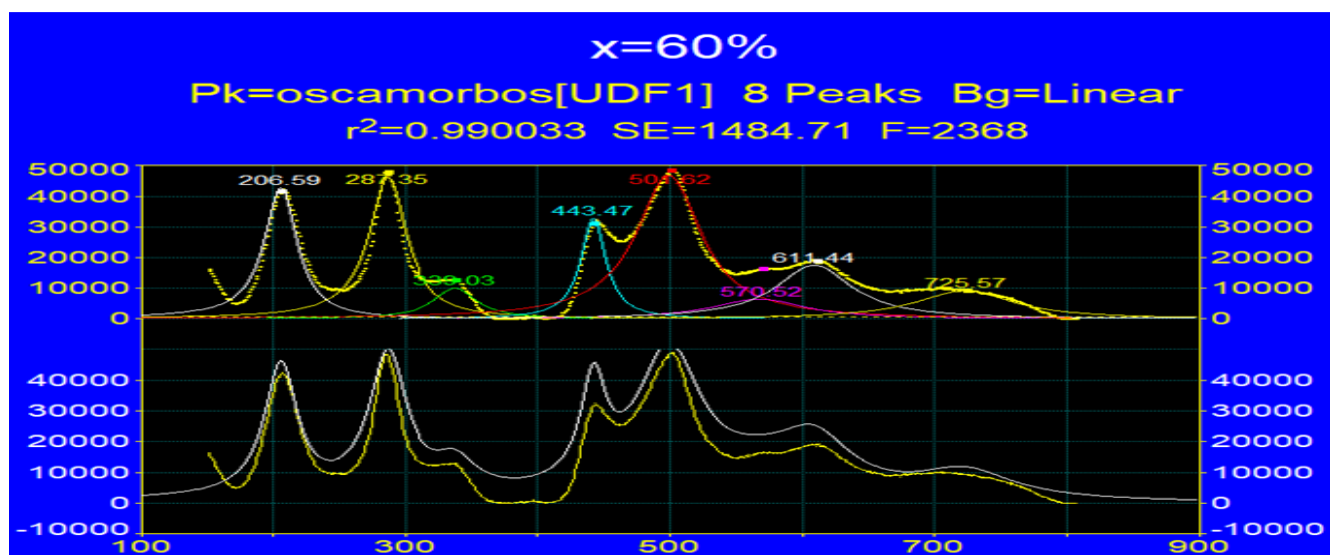
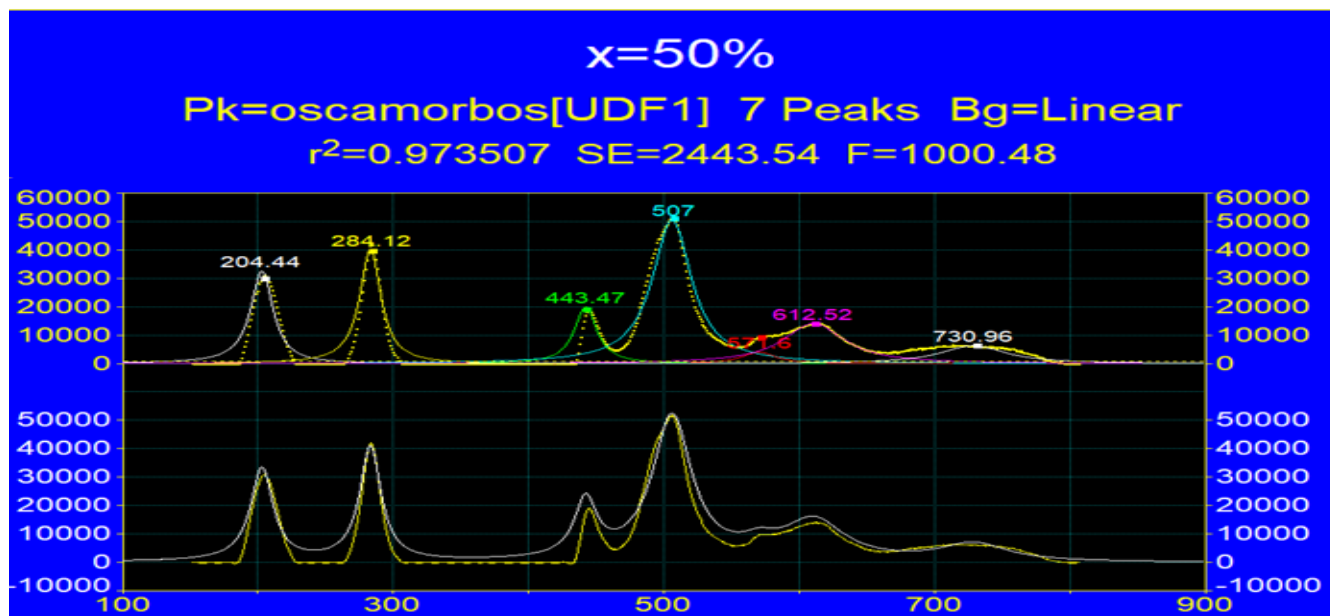
En effet la largeur à mi-hauteur, est en relation avec le désordre dans les sites concernés dans ce mode cela veut dire que le PT n'affecte pas le désordre sur le mode E(TO₂), [5].



**Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**



*Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)*



*Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)*

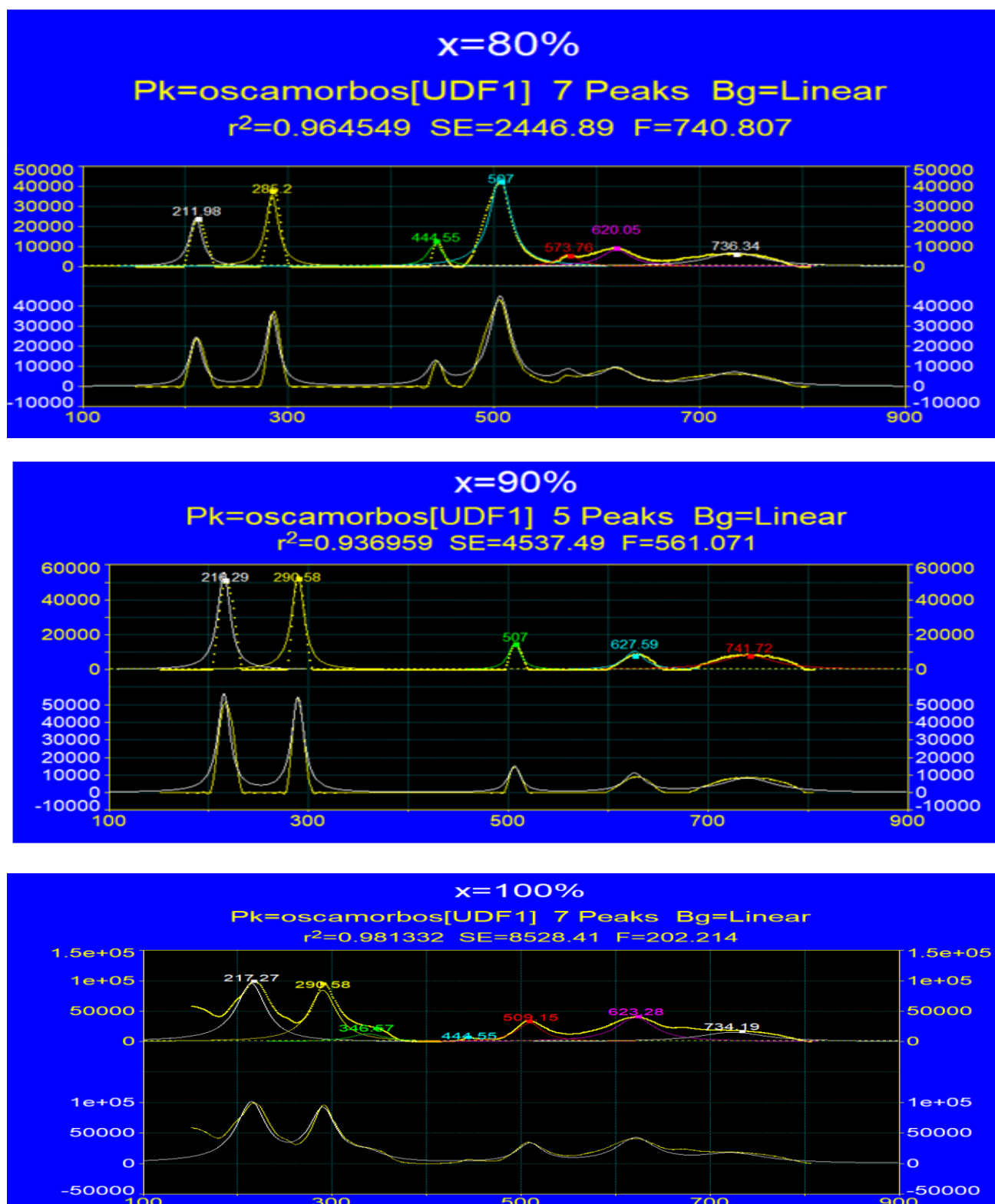


Figure III.8 d : ajustement des spectres RAMAN par le logiciel peakfit pour les composés (1-x)CCTO-xPT avec (x=0 ;10 ;20 ;30 ;40 ;50 ;60 ;70 ;80 ;90 et 100%).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Tableau III.8 c: Les valeurs de la position du mode et de la largeur à mi-hauteur pour les deux modes Raman des composées (1-x) CCTO-xPT avec (x=0 ;10 ;20 ;30 ;40 ;50 ;60 ;70 ;80 ;90 et 100%).

%(x)	50%		60%		70%		80%		90%	
Modes	Shift raman cm ⁻¹	FWHM	Shift raman cm ⁻¹	FWH M	Shift raman cm ⁻¹	FWHM	Shift raman cm ⁻¹	FWHM	Shift raman cm ⁻¹	FWHM
A ₁ (TO ₂)	204	23	208	26	205	35	211	18	217	18
E(LO ₃)	735	259	725	259	734	259	734	260	737	360

IV.Etudes des propriétés électriques et diélectriques

IV.1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

La **figure IV.1** présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la température, à partir de la température ambiante jusqu'à 500°C, des poudres (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂ -xPbTiO₃ avec x allant de 0% à 100% pour différentes fréquences.

Pour x=0% (CCTO pur) la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente en passant par deux anomalies diélectriques à la température T₁ et T₂. La première anomalie à T₁ (≈353°C) se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente indiquant un comportement de type ferromérelaxeur. Ce phénomène peut être causé par les défauts ponctuels et les lacunes d'oxygène [24-26] qui caractérisent les matériaux ferroélectriques relaxeurs. Tandis que l'anomalie à T₂ observée aux alentours de 440°C qui reste presque quasi constante pour toutes les fréquences indiquant un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus.

Pour x=10% nous observons un comportement similaire à celui de x=0% (CCTO pur) mais le pic de l'anomalie à T₂ est représenté de manière claire et moins diffus. Lorsque x=20% nous constatons que l'anomalie à T₁ (relaxatrice) se déplace vers les hautes températures et elle devient bien contrastée. En revanche l'anomalie à T₂ disparaît au profit d'une faible anomalie diélectrique nouvelle à T₃ observée aux alentours de 470°C. Cette anomalie est peut-être due à la transition de phase ferroélectrique paraélectrique du titanate de plomb qui a lieu selon la littérature à 490°C [8]. Alors que pour x=40% la constante diélectrique correspondante à l'anomalie à T₃ augmente et devient supérieure à celle de T₁, cependant nous remarquons (**figureIV.1**) que les deux anomalies à T₁ et à T₃ ont tendance à se fusionner en présentant un comportement très diffus. Cette fusion a été bien réalisée lorsque x=50% où on observe une seule anomalie, peut-être, à T₃ ayant un caractère très diffus mais à une température à l'ordre de 460°C< (490°C) [8].

A partir de x=60% il y a réapparition assez claire des deux anomalies diélectriques à T₁ et à T₃ qui deviennent de plus en plus contrastées lorsque x augmente jusqu'à 90%

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Pour $x=100\%$ on note seulement la présence de l'anomalie à T_3 aux alentours de 470°C cette température correspond à la température de transition de la phase ferroélectrique polaire vers la phase paraélectrique apolaire relative à PbTiO_3 . Cependant dans ce travail, le Titanate de plomb synthétisé par voie sol-gel représente une constante diélectrique de l'ordre de 5500 à 1000KH pour une température de $T=470^\circ\text{C}$ supérieure à celle obtenu par Nasr et al [20] , et aussi à celle obtenu par H.Lahrrar et al [8] qui ont trouvé une valeur de 5120 à 1000KH pour $T=489^\circ\text{C}$ qui ont synthétisé le titanate de plomb par la même méthode.

Le **tableau IV.1** montre la variation de la constante diélectrique des anomalies à T_1 , T_2 et T_3 et l'évolution de ces températures en fonction de x à une fréquence de 500Hz. Nous remarquons que la température de l'anomalie à T_1 (353°C) croît lorsque x augmente jusqu'à $x=40\%$ (390°C). Cette anomalie à T_1 est, peut-être, masquée pour $x=50\%$ et au-delà cette anomalie réapparaît et sa température décroît lorsque x augmente (**Figure IV.1.a**). Or la constante diélectrique, à T_1 , croît d'une façon colossale en passant par une valeur maximale ($\epsilon_{r\max}=215006$) à $x=10\%$ pour une fréquence de 500 Hz puis diminue et atteint une valeur minimale à $x=70\%$ ($\epsilon_{r\max}=6858$) puis augmente légèrement (**Figure IV.1.b**).

Concernant l'anomalie diélectrique à T_2 nous remarquons sa présence uniquement pour les pourcentages $x=0\%$, 10% et 50% . Dans ce domaine, nous ne remarquons pas de changement concernant la température $T_2(430^\circ\text{C})$ qui reste quasi constante. Cependant la constante diélectrique augmente (**Tableau IV.1.a**).

L'anomalie diélectrique à T_3 , n'apparaît qu'à partir de $x=20\%$ et sa température reste presque constante pour tous les pourcentages, sauf à $x=50\%$ où il y a une seule anomalie diélectrique apparente aux environ de 440°C . Cette température reste très proche de la température de l'anomalie diélectrique à T_2 (430°C) d'où nous pensons que cette anomalie diélectrique, apparente pour $x=50\%$, correspond probablement à l'anomalie diélectrique présente à T_2 . Dans ce sens on note que la constante diélectrique à T_2 augmente avec x (**Figure IV.1.a**) et passe par une valeur maximale pour $x=10\%$ puis diminue, alors que la constante diélectrique $\epsilon_{r\max3}$ à T_3 , a la plus grande valeur observée à $x=20\%$ ($\epsilon_{r\max3}=25370$ à $x=20\%$) puis diminue jusqu'à 12237 à $x=90\%$ **Figure IV.1.b**.

On remarque que les valeurs des constantes diélectriques des anomalies à T_1 et T_2 sont maximales pour $x=10\%$. Concernant l'anomalie à T_3 , elle n'est pas apparente pour $x=20\%$ mais présente sa plus grande valeur pour $x=40\%$.

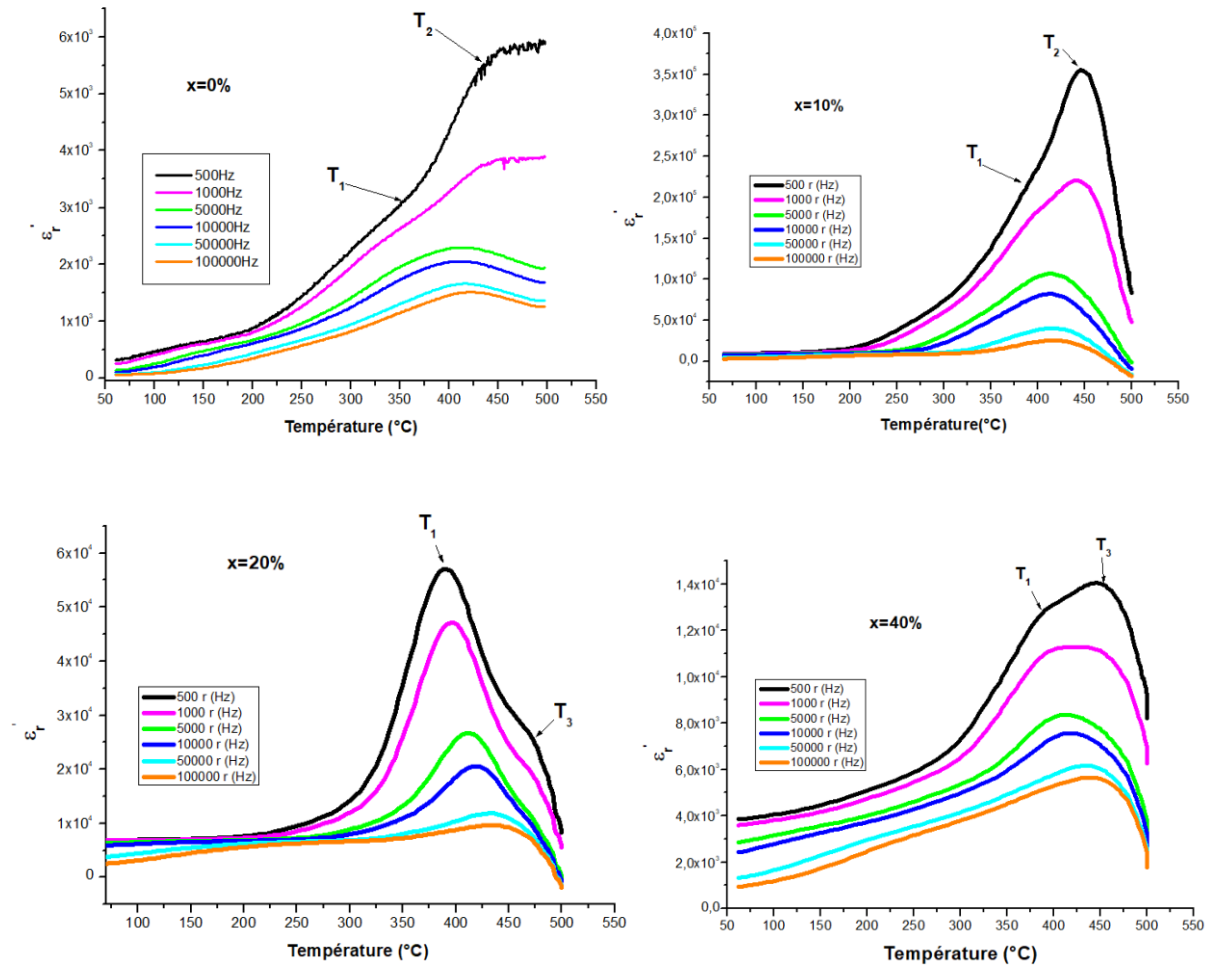
Concernant l'anomalie diélectrique à la température T_1 pour des taux en $x=10; 20; 40; 60; 70$ et 90% , les courbes diélectriques correspondantes sont représentées sur la **figure IV.1**. Sur cette figure on observe que cette anomalie diélectrique, à caractère diffus, se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente indiquant ainsi une transition de type ferreux. Ce comportement ferreux peut être dû à la création de sites vacants en oxygène [24]. Pour $x=100\%$ ce comportement peut-être expliqué par les défauts des hétérogénéités chimiques et les nano régions polaires [27,28]. Cependant ce phénomène a été aussi également rapporté par Y. Dong pour les céramiques $\text{BiSCO}_3\text{-PbTiO}_3$ [29-30]. Nous remarquons aussi que pour $x=60; 70$ et 90% au niveau de l'anomalie T_3 les courbes diélectriques sont plus larges et diffuses, à cause de la tétragonalité locale relative à PT ce phénomène, peut-être expliqué par la présence de différentes températures de curie à ce niveau, ce comportement a été aussi remarqué par Buscaglia et al [31].

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Calcul du Degré de Relaxation : Le degré du comportement ferromérelaxeur, observé à la température T_1 , peut-être estimé par le paramètre empirique suivant :

$$\Delta T_1 = T_1(5000\text{Hz}) - T_1(500\text{Hz})$$

Avec $T_1(500\text{Hz})$ et $T_1(5000\text{Hz})$ sont les températures correspondantes à l'anomalie diélectrique T_1 aux fréquences de 500Hz et 5000Hz respectivement. La valeur de ΔT_1 est reportée sur le **Tableau IV.1.b** nous constatons que le degré de relaxation ΔT_1 atteint une valeur maximale à l'ordre de 36°C lorsque $x=0\%$ (CCTO) pour diminuer ensuite lorsque x augmente jusqu'à une valeur minimale $\Delta T_1=8^\circ\text{C}$ quand $x=90\%$ (**Figure IV.1.c**). Ce comportement peut-être expliquer par le fait que l'addition du Titanate de Plomb influence sur le degré de relaxation relatif à CCTO.



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

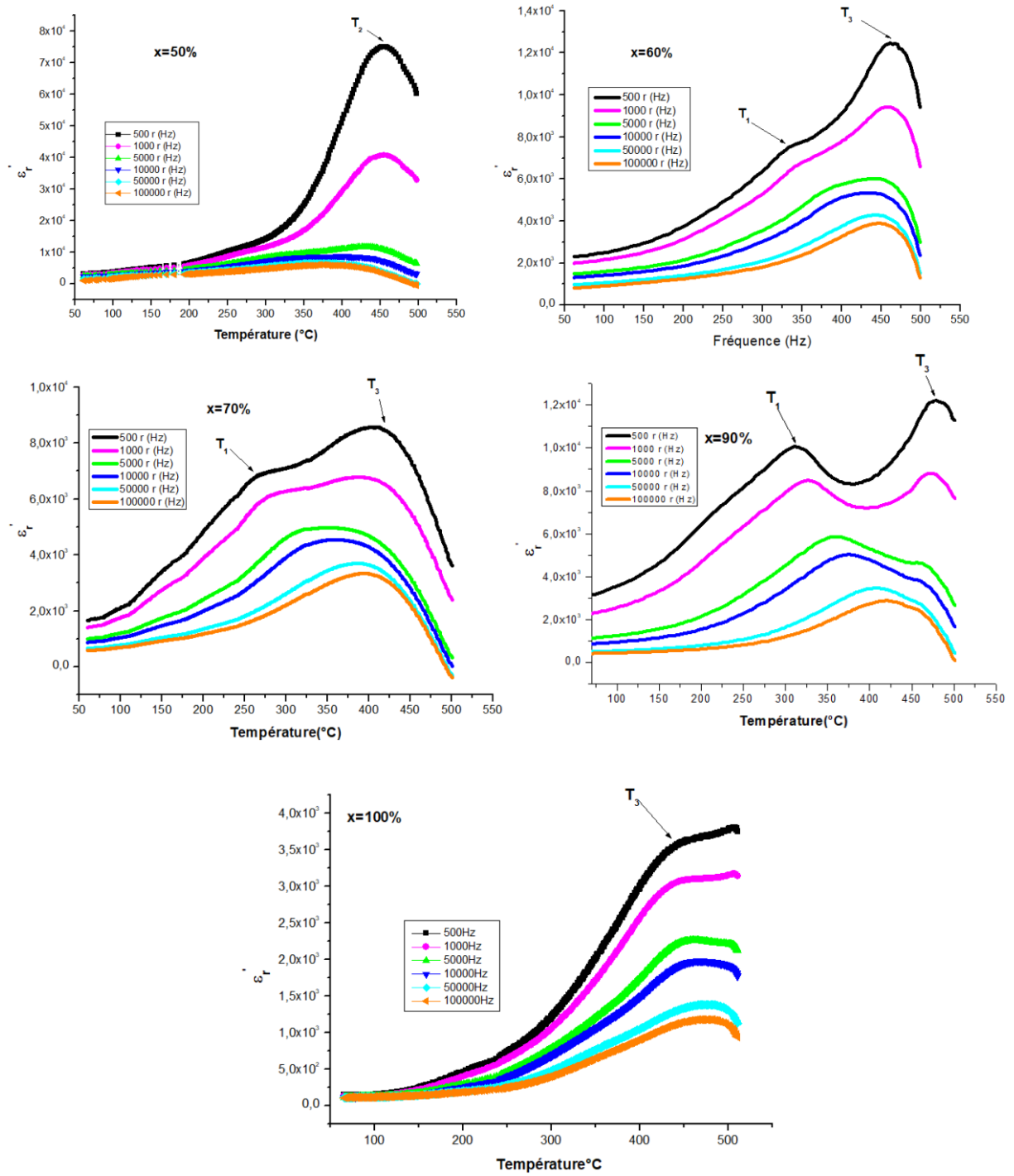


Figure IV. 1: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r' en fonction de la température pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x = 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90$ et 100.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Tableau IV.1 a : Constante diélectrique et température de transition des deux anomalies de la céramique (1-x) CCTO -xPT frittée à 1000°C /4H à une fréquence de 500 Hz.

	500HZ					
%(x)	T ₁ °C	ε ₁	T ₂ °C	ε ₂	T ₃ °C	ε ₃
0	360°C	3105	430°C	5648	-	-
10	381°C	215006	433°C	357392	-	-
20	383°C	57333	-	-	470°C	25370
40	390°C	12843	-	-	470°C	14052
50	-	-	454°C	75075	-	-
60	335°C	7501	-	-	470°C	12466
70	262°C	6858	-	-	470°C	8541
90	313°C	10055	-	-	470°C	12237
100	-	-	-	-	470°C	3587

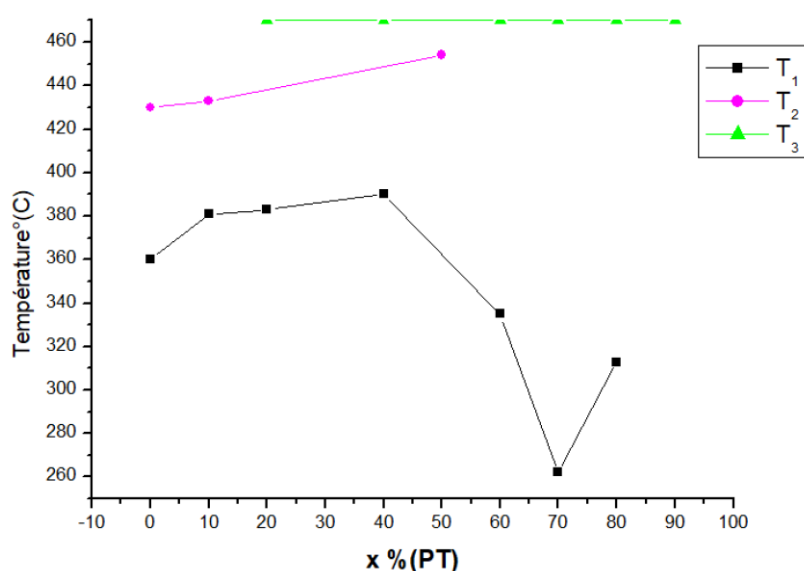


Figure IV.1 a : variation des anomalies T₁, T₂ et T₃ en fonction du % en x en fonction du taux en PT

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-xPbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

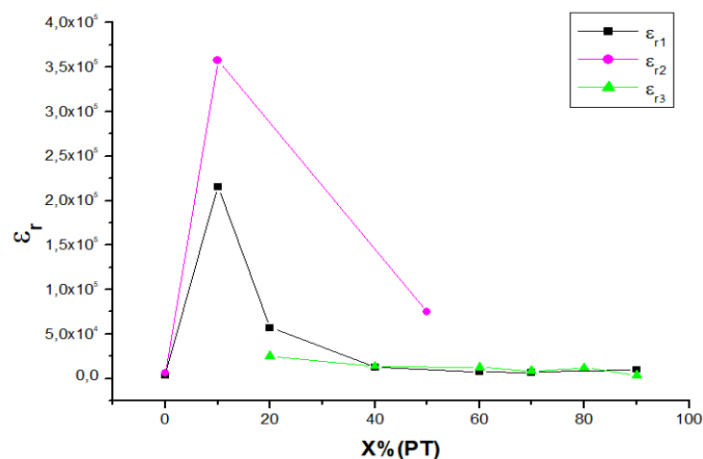


Figure IV.1 b : variation de ϵ_{r1} ϵ_{r2} et ϵ_{r3} en fonction du % en x en fonction du taux en PT .

Tableau IV.1 b: Différence de température entre 500Hz et 5000Hz en fonction de x des Céramiques $(1-x)$ CCTO -xPT frittée à 1000°C/4h.

x%	T ₁ (500Hz) °C	T ₁ (5000Hz) °C	ΔT_1 (°C)
0%	360	396	36
10%	381°C	396°C	15
20%	389°C	399°C	10
40%	380°C	400°C	20
60%	335°C	354°C	19
70%	277°C	290°C	13
90%	313°C	321°C	8

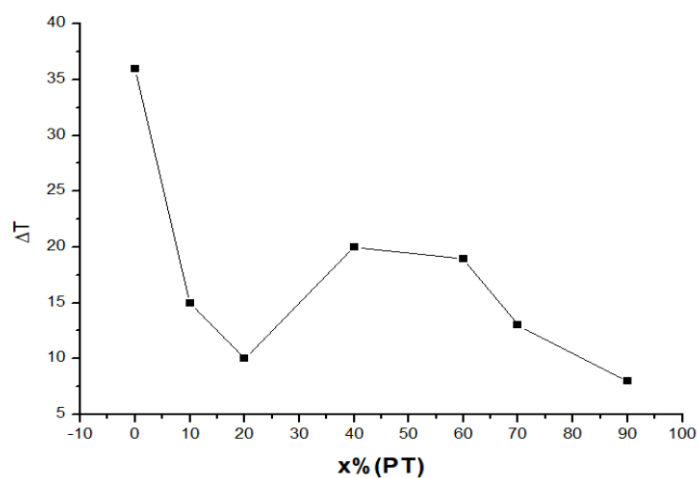


Figure IV.1 c: variation du degré de relaxation de l'anomalie T₁ en fonction de PT entre 500Hz et 5000Hz.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

IV.2. : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence variant de 500Hz à $2 \cdot 10^6$ Hz pour différentes températures des céramiques (1-x) CCTO-xPT avec x=0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;70 ;90 et 100%) est illustrée sur la figure **la figure IV.2**

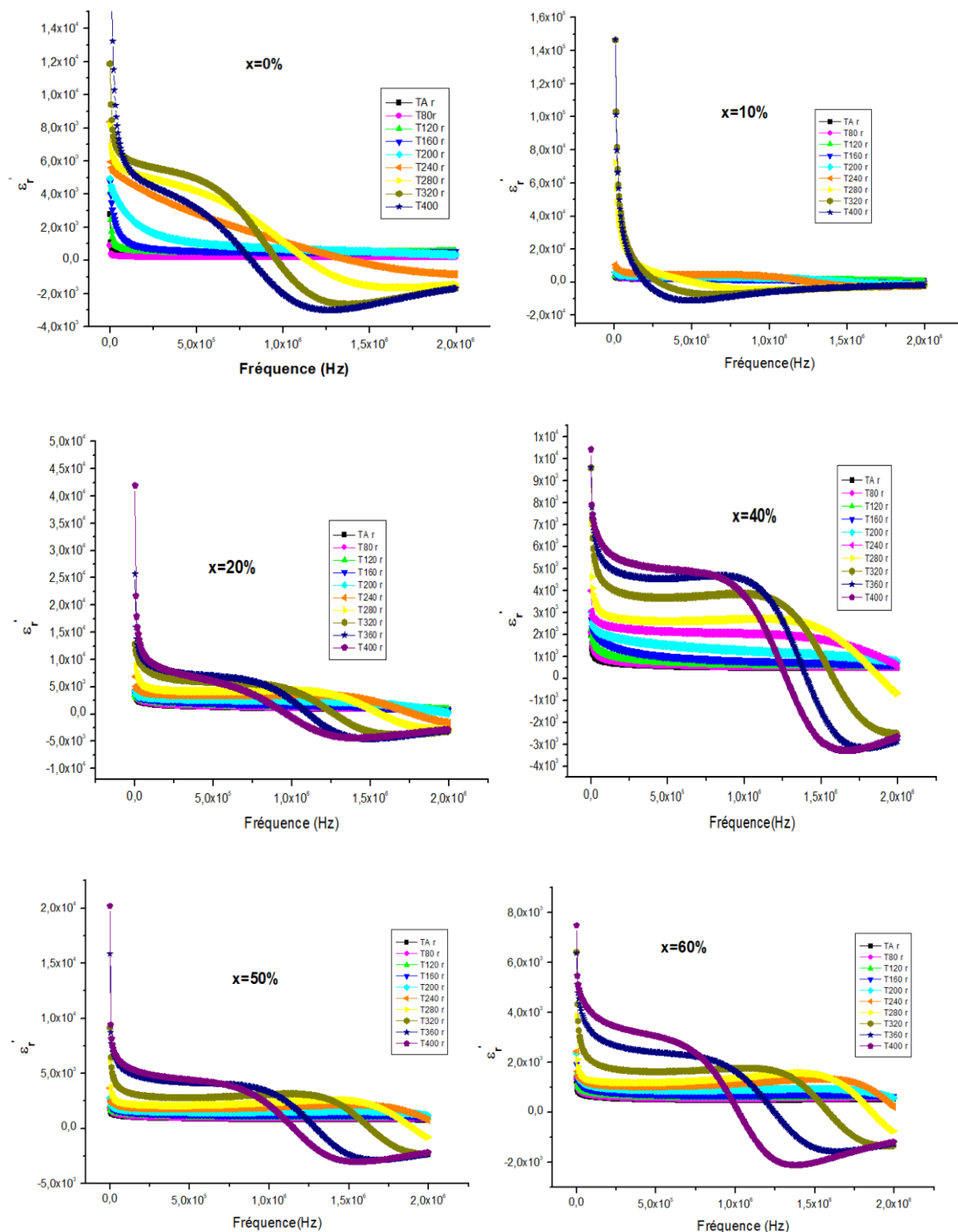
Pour x=0% (CCTO pur) nous observons que la constante diélectrique, sous une fréquence inférieure à 10^4 Hz, augmente en fonction de la température. Lorsque la fréquence augmente la constante diélectrique décroît et devient quasi constante pour des températures inférieures à 280°C indiquant un comportement de type ferroélectrique classique. Or lorsque la température est supérieure à T=280°C, le matériau présente une anomalie diélectrique vers 10^6 Hz indiquant un comportement de relaxation. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de deux types de mécanismes de relaxation. Le premier mécanisme est remarqué à des fréquences inférieure à 10^4 Hz causé par la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner qui se produit dans les céramiques de type CCTO au niveau des interfaces plus précisément entre la surface de l'échantillon et l'électrode. Les valeurs élevées de la constante diélectrique à basses fréquences sont causées par ce type de polarisation interfaciale [32]. Tandis que Le deuxième mécanisme est observé au-dessus de 10^6 Hz ou se s'établie une relaxation dipolaire dans le système cristallin relative à CCTO [33,34].

Pour x= 10% nous remarquons que la constante diélectrique reste presque négligeable lorsque la fréquence augmente dans une gamme de température qui varie entre $T_A < T^\circ C < T_{240^\circ C}$ au-delà de $T > 240^\circ C$ la constante prend des valeurs maximales a des faibles fréquences puis diminue par la suite lorsque la fréquence augmente.

Pour x=20; 40; 50; 60 ;70 et 90% à des températures inférieures à T=240°C nous observons que la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente et reste constante jusqu'à $2 \cdot 10^6$ Hz indiquant un comportement des matériaux ferroélectriques classiques, à partir de 240°C nous commençons à voir un comportement de relaxation ou la constante diélectrique augmente et atteint une valeur maximale à une fréquence nommée fréquence de résonance et par la suite elle diminue indiquant un comportement d'antirésonance. Cette relaxation se déplace vers les basses fréquences lorsque la température augmente. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux de la littérature [35,36].

Pour x=100% (PT pur) nous constatons que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et diminue rapidement lorsque la fréquence augmente puis devient quasi-constante au-delà de 10^4 Hz, indiquant ainsi le comportement d'un matériau ferroélectrique classique.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

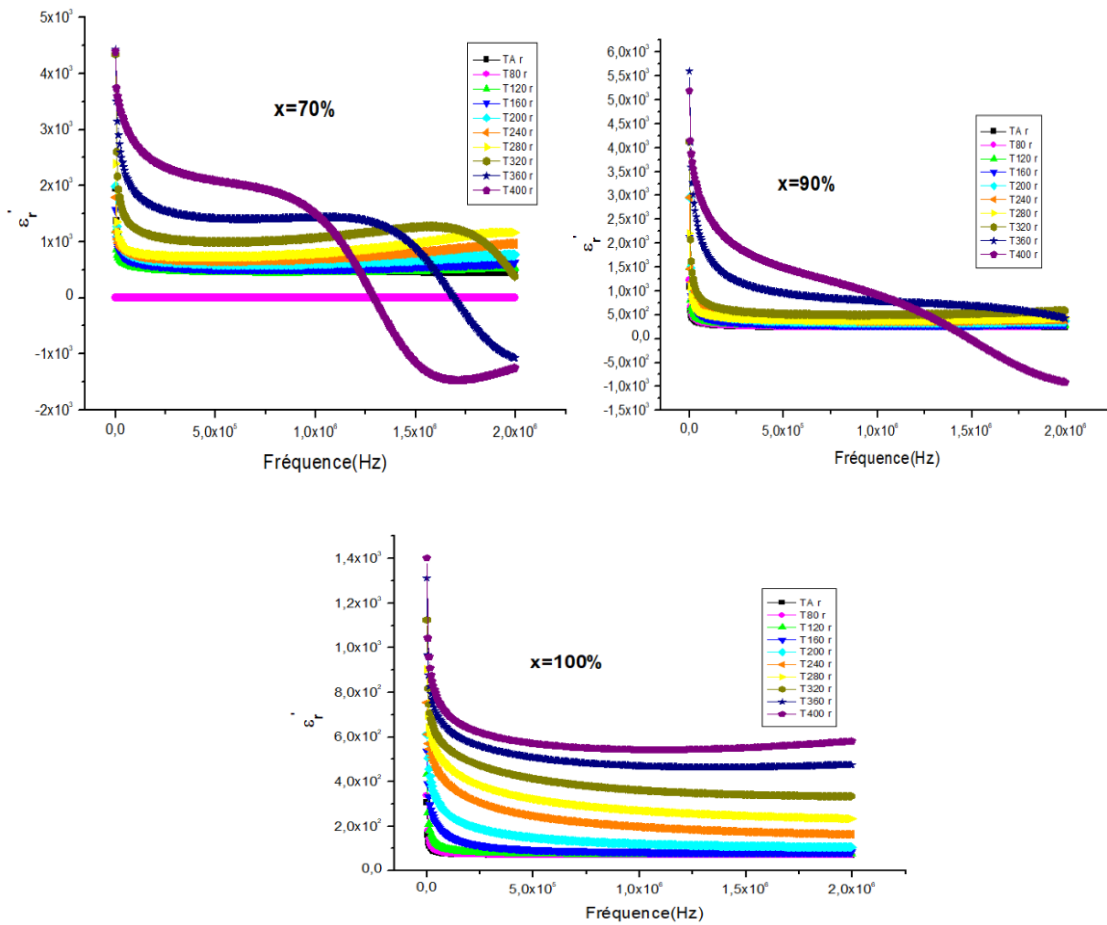


Figure IV. 2: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$ avec $x = 0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90$ et 100

IV: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La Figure IV.3 représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ avec ($x=0;10; 20;40; 50;60;70;90$ et 100%) pour différentes températures allant de la température ambiante TA à $T360^\circ\text{C}$.

Pour le CCTO pur ($x=0\%$) on remarque que les pertes diélectriques sont presque négligeables sur toute la gamme de fréquence qui varie entre 500Hz et 210^6Hz mais présente un pic relativement intense pour chaque température de mesure. L'intensité de ces pics est minimale à la température $T=280^\circ\text{C}$ ($\text{Tan}\delta=1.5 \cdot 10^3$). Ces pics se déplacent vers les basses fréquences lorsque la température augmente jusqu'à $T=360^\circ\text{C}$ ou le pic de la tangente de pertes prend une valeur maximale à l'ordre de $\text{Tan}\delta=4.46 \cdot 10^4$ **Tableau IV. 3**. Cependant cette variation des pertes diélectriques caractérise les céramiques de type CCTO [37-39] qui peut être causée par une migration à longue distance des porteurs de charges [40].

Pour $x=10\%$ nous remarquons que les pertes diélectriques sont trop faibles entre TA et $T120^\circ\text{C}$ à partir de 260°C , nous commençons à voir l'apparition des pics des pertes diélectriques à des fréquences $>10^6\text{Hz}$ et que leur intensité augmente avec l'augmentation de la température et passe de $\text{Tan}\delta=2.24 \cdot 10^2$ à $T280^\circ\text{C}$ jusqu'à $\text{Tan}\delta=4.44 \cdot 10^3$ pour $T360^\circ\text{C}$ (**Tableau IV.3**) en se déplaçant vers les basses fréquences.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

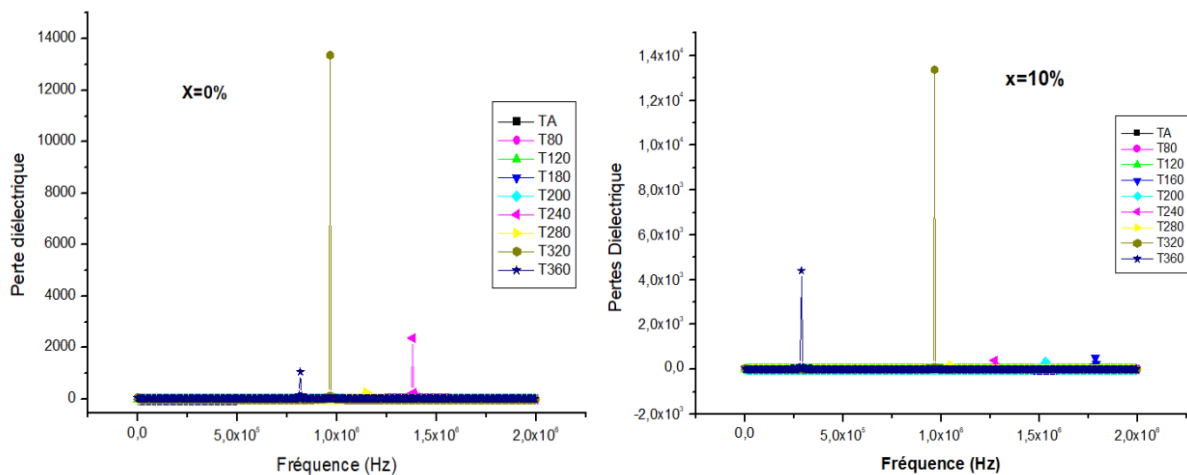
Lorsque x=20% les pertes diélectrique sont négligeables à partir de TA jusqu'à T200°C sur toute la gamme de fréquences entre 50Hz et 2MHz. A partir de la température T240°C nous observons que le pic des pertes diélectrique atteint une valeur maximale de l'ordre $1.08 \cdot 10^3$ puis diminuer par la suite lorsque la température augmente jusqu'à $3.88 \cdot 10^2$ pour T360°C en se déplaçant vers les basses fréquences.

Nous constatons que les pertes diélectriques des céramiques ayant un pourcentage en x (x=40,50 et 60%) ont un comportement similaire à celui de 10%.

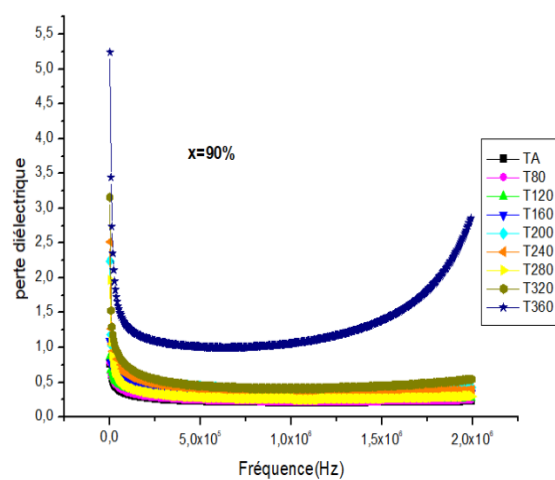
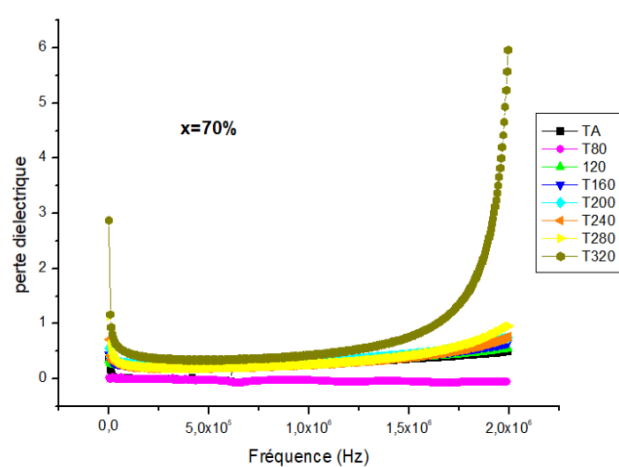
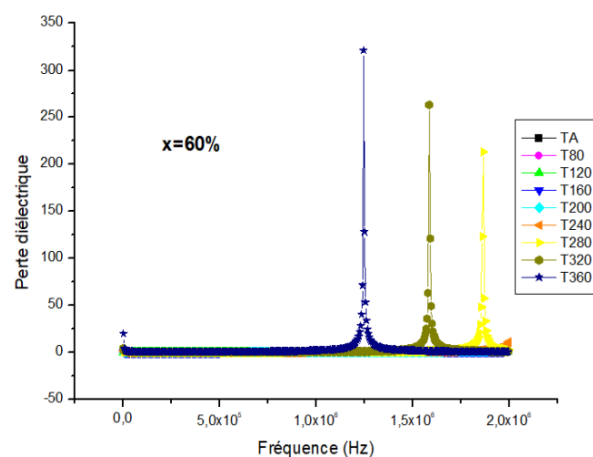
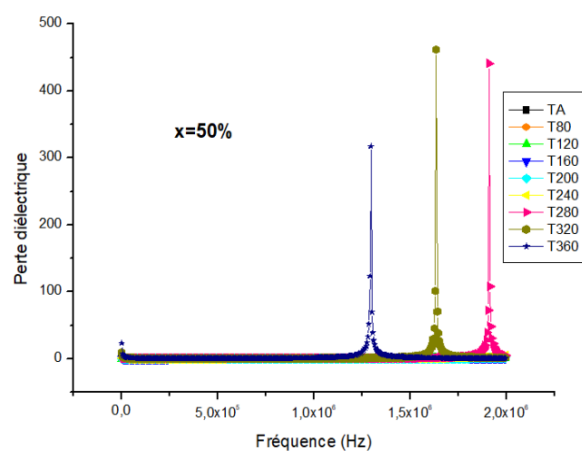
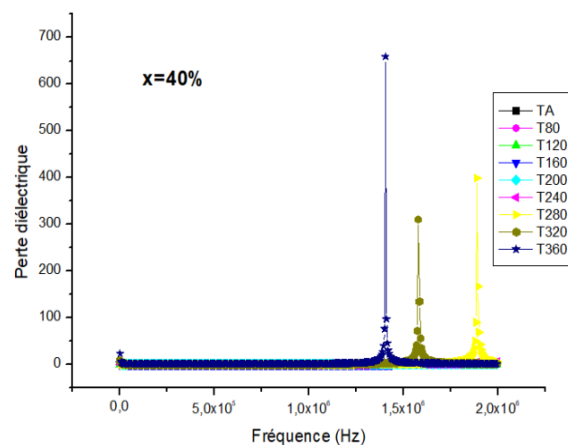
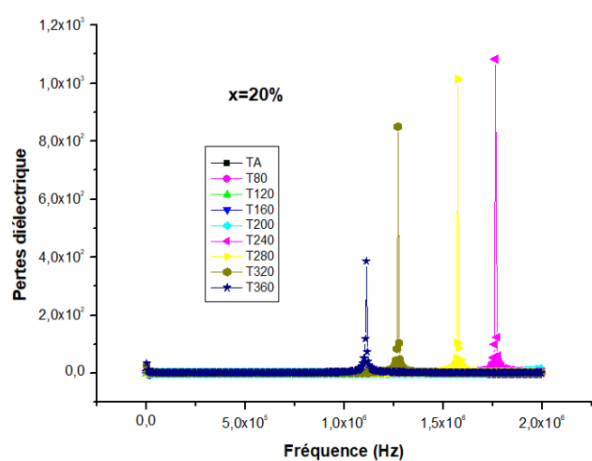
Lorsque x=70 et 90% nous constatons que les pertes diélectriques sont trop faibles entre TA et T320°C sur toute la gamme de fréquence.

Lorsque x=100% les pics des pertes diélectriques ne sont pas apparents entre TA et T=320°C sur toute la gamme de fréquence entre 50Hz et 2MHz sauf à la température T=360°C où le pic apparait et atteint une valeur maximale de l'ordre de $\text{Tan}\delta = 4.93 \cdot 10^3$ mais à des faibles fréquences $< 10^6$ Hz **Tableau IV.3.**

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que lorsque la température diminue de 360°C à 240°C la position fréquentielle des pics des pertes se déplace vers les hautes fréquences lorsque température devient $< 240^\circ\text{C}$. Ces pics de pertes ne sont plus observables apparemment elle se trouvent à des fréquences $> 2\text{MHz}$. Ceci peut être expliqué par la présence d'un phénomène de relaxation diélectrique, entre T280°C et T360°C, qui a été prouvé par la présence de l'anomalie diélectrique à T₁ indiquée dans les mesures diélectriques. En effet ce phénomène de relaxation diélectrique a été aussi attribué à la présence d'une grande polarisation au niveau des charges d'espaces qui se produit au niveau des céramiques lorsqu'il y a coexistence de deux phases [41,42].



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

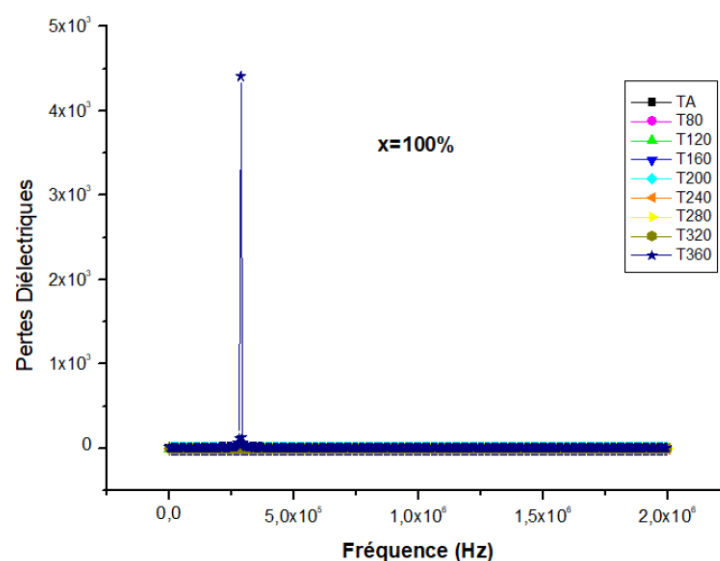


Figure IV. 3. évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90$ et 100%.

Tableau IV 1: valeurs des pertes diélectriques $\text{Tan}\delta$ à différentes températures des céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 90$ et 100.

	T240°C		T280°C		T320°C		T360°C	
	Tan δ	Fréquence Hz	Tan δ	Fréquence Hz	Tan δ	Fréquence Hz	Tan δ	Fréquence Hz
0%	$2 \cdot 10^3$	$1.38 \cdot 10^6$	$2.65 \cdot 10^2$	$1.14 \cdot 10^6$	$1.33 \cdot 10^3$	$9.65 \cdot 10^5$	$1.04 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^5$
10%	$4.2 \cdot 10^3$	$1.27 \cdot 10^6$	$2.24 \cdot 10^2$	$1.03 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^4$	$9.7 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^3$	$2.27 \cdot 10^5$
20%	$1.07 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^6$	$1.01 \cdot 10^3$	$1.57 \cdot 10^6$	$8.50 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^6$	$3.87 \cdot 10^2$	$1.11 \cdot 10^6$
40%	$0.496 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^2$	$1.57 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^6$
50%	$0.46 \cdot 10^1$	$4.42 \cdot 10^3$	$4.61 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^6$	$4.63 \cdot 10^2$	$1.63 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^6$
60%	$0.108 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.13 \cdot 10^2$	$1.86 \cdot 10^5$	$2.64 \cdot 10^2$	$1.58 \cdot 10^6$	$3.21 \cdot 10^2$	$1.24 \cdot 10^6$
70%	$0.76 \cdot 10^1$	$1.99 \cdot 10^6$	0.95	$1.99 \cdot 10^6$	$5.96 \cdot 10^1$	$1.96 \cdot 10^6$	$0.198 \cdot 10^1$	$1.69 \cdot 10^1$
90%	$0.25 \cdot 10^1$	$6.27 \cdot 10^1$	0.497	$6.27 \cdot 10^1$	$0.31 \cdot 10^1$	$6.27 \cdot 10^2$	$0.0523 \cdot 10^1$	$0.627 \cdot 10^1$
100%	0.06610^1	$2 \cdot 10^6$	0.006710^1	$1.9 \cdot 10^6$	0.006410^1	$2 \cdot 10^6$	$4.4 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^5$

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

IV.4. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température

Nous avons tracé l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les céramique de type (1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂ -xPbTiO₃ avec x=0 ;10;20 ;40; 50 ;60 ;70;90 et 100%

Pour x=0% (CCTO) **Figure IV.4** les pertes diélectriques restent constantes sur une gamme de température entre TA et T=400°C. Au- delà de cette température (T=420°C) la tangente de perte tend à passer par une valeur maximale $\tan\delta \approx 275$ à 500Hz. Ce comportement s'explique par la variation des pertes diélectrique qui est due à l'augmentation de la polarisation au niveau des interfaces des grains des céramiques. Les pertes diélectriques diminuent quand les fréquences augmentent au-delà de 500°C. En effet, on n'a pas pu observer les maximas de pertes diélectriques pour des hautes fréquences puisque on est limité par la température de mesure utilisée par L'impédancemètre (Laboratoire LSSC).

Pour x=10% nous remarquons que les pertes diélectriques sont faibles pour toutes les fréquences sur une gamme de température inférieure à <300°C, lorsque la température dépasse les 400°C, nous observons l'apparition de plusieurs pics à différentes fréquences en effet à partir de la fréquence $5 \cdot 10^3$ Hz le pic de la tangente de pertes diélectrique prend une valeur maximale à l'ordre de $\tan\delta = 8.4 \cdot 10^3$ Hz **Tableau IV.4** à T 460°C pour ensuite diminuer lorsque la fréquence augmente à une valeur de $\tan\delta = 527.11$ à $f = 5 \cdot 10^5$ Hz et qui se déplacent vers les basses températures. **Tableau IV.4.** Cette variation de position en fonction de température peut-être liée au phénomène de relaxation

Quand x=20%, on observe le même comportement que celui de 10%, au-delà de 420°C nous constatons l'apparition des pertes diélectriques à partir d'une fréquence de $f = 5 \cdot 10^3$ Hz et que la valeur des pertes diélectrique diminue quand la fréquence augmente **Tableau IV.4.**

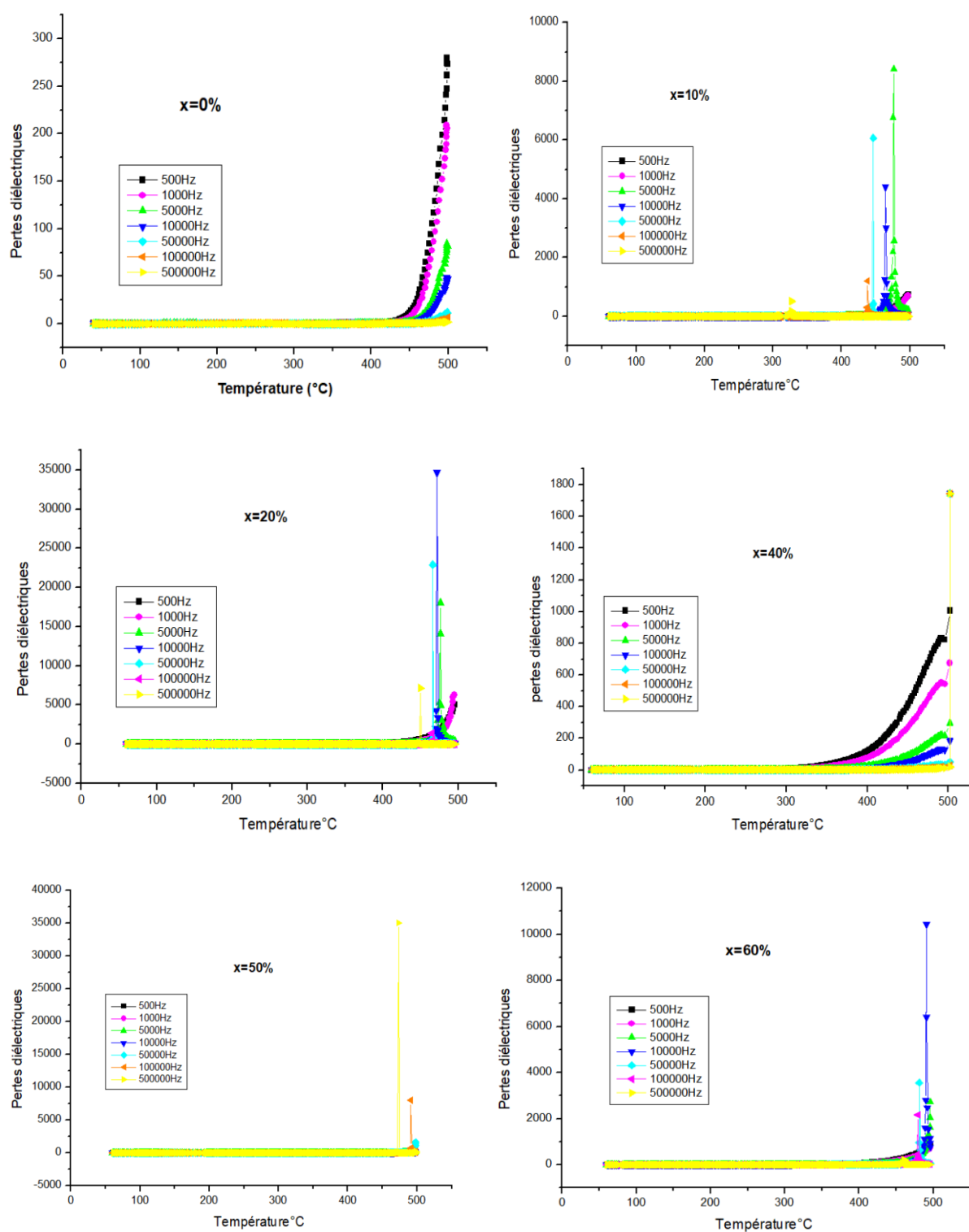
Pour x=40%, on note un comportement similaire à ceux de 10% et 20% à des températures T<420°C. Au-delà de cette température et pour toutes les fréquences les pics des pertes diélectrique tendent tous vers leurs valeurs maximales aux alentours de 490°C.

Lorsque x=50, 60, 70 et 90%, nous remarquons que les pics de la tangente des pertes diélectriques prennent des grandes valeurs pour des faibles fréquences **Tableau IV.4**, ensuite elles diminuent lorsque la fréquence augmente et se déplacent vers les basses températures.

Pour x=100% (PT) les pertes diélectriques n'apparaissent qu'à hautes températures à partir des valeurs indiquées sur le **Tableau IV.4**. Nous remarquons que la tangente de pertes diminue de façon très significative et passe de $\tan\delta = 87$ à $f = 500$ Hz jusqu'à 5.5 à $f = 5 \cdot 10^5$ Hz. Cependant cette diminution peut être causée par l'augmentation de la température qui influence sur les propriétés du matériau qui sont liées aux mouvements des murs de domaines qui caractérisent ce type de matériaux [43,44].

A partir de ces résultats nous pouvons conclure qu'à haute température les pertes diélectriques causées par le mécanisme des dipôles et le degré de l'orientation des dipôles atteignent leurs valeurs maximales, cependant les pertes dipolaires, et la conduction électrique augmente avec l'augmentation de la température [40].

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

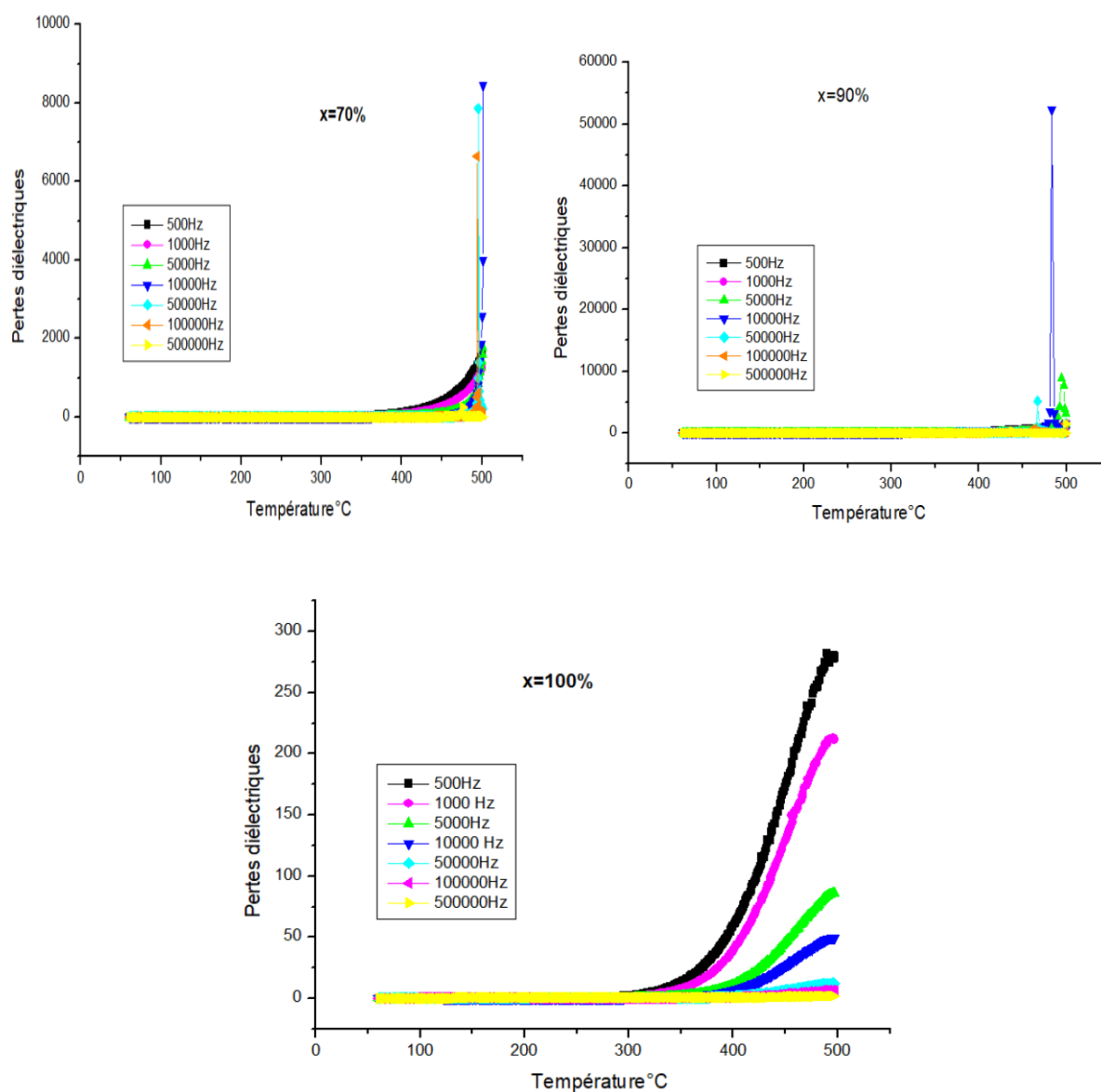


Figure IV. 4:évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$ avec $x=0;10;20;40;50;60;70;90$ et 100%.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Tableau IV.2 : valeurs des pertes diélectriques Tanδ à différentes fréquences (1-x) CCTO-xPT avec x= 0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;70 ;90 et 100%.

	Tanδ									
	5000Hz		10000Hz		50000Hz		100000Hz		500000Hz	
	Tanδ	T°C	Tanδ	T°C	Tanδ	T°C	Tanδ	T°C	Tanδ	T°C
0%	1.4110 ¹	484°C	1.04 10 ¹	490°C	0.62 10 ¹	493°C	0.8410 ¹	497°C	0.37 10 ¹	499°C
10%	8.4 10 ³	476°C	4.40 10 ³	464°C	6.13 10 ³	464°C	1.19 10 ³	437°C	5.2 10 ²	326°C
20%	1.8310 ⁴	476°C	3.46 10 ⁴	472°C	2.29 10 ⁴	465°C	6.51 10 ³	465°C	7.19 10 ³	449°C
40%	1.7410 ³	500°C	1.73 10 ³	500°C	1.73 10 ³	500°C	1.76 10 ³	500°C	1.79 10 ³	500°C
50%	2.3110 ²	498°C	2.32 10 ²	498°C	1.65 10 ³	499°C	8.14 10 ³	490°C	3.51 10 ⁴	473°C
60%	2.7110 ³	496°C	1.04 10 ⁴	490°C	3.5 10 ⁴	480°C	2.16 10 ³	479°C	2.06 10 ²	461°C
70%	1.7910 ³	500°C	8.4 10 ³	500°C	7.89 10 ⁴	495°C	6.64 10 ³	493°C	2.77 10 ²	475°C
90%	9.0610 ³	494°C	5.25 10 ⁴	484°C	5.12 10 ³	484°C	9.17 10 ³	464°C	1.62 10 ³	437°C
100%	8.7 10 ¹	489°C	4.8 10 ¹	499°C	1.64 10 ¹	489°C	9.17 10 ¹	489°C	0.505 10 ¹	498°C

V. Etudes Des Propriétés électriques des céramiques

V.1: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence

La conductivité électrique dans les matériaux céramiques est un processus activé thermiquement qui se produit en raison du mouvement ordonné des particules chargées et faiblement liées sous l'influence d'un champ électrique. Elle est l'une des propriétés importantes des céramiques à caractériser et dépend de la nature des porteurs de charges qui dominent dans le mécanisme de conduction tel que : les électrons, les trous ou les cations/anions, et de leurs réponses en fonction de la température et de la fréquence.

Nous avons calculé la conductivité totale à partir des mesures diélectriques afin d'évaluer l'effet de l'addition de PT dans les composés (1-x) CCTO-xPT en fonction de x.

La **figure V.1.a** montre l'ensemble des résultats obtenus représentant la variation de la conductivité en fonction de la fréquence allant de 100Hz à 1MHz des céramique (1-x) CCTO – x PT avec x= (0 ; 20; 40 ;60 ;90 et 100%) sous différentes températures comprises entre la température ambiante TA et T=280°C.

Pour tous les composées, nous observons que toutes les courbes de la conductivité sont divisées en deux paliers (**Figure V.1.a**). Le premier situé à basses fréquences ($f < 10^4$ Hz), où la conductivité augmente avec la température, cependant en fonction de la fréquence la conductivité reste statique et indépendante à la fréquence [45]. Ceci indique qu'à ce niveau-là

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

la conductivité prend des faibles valeurs causées par l'accumulation des porteurs de charges qui se produit au niveau de l'interface de l'électrode et la pastille. Ceci peut être expliqué par la présence d'une conductivité à courant continu σ_{DC} , ce qui confirme la loi de la réponse universelle (UDR) qui est définie comme un effet de saut ionique [46,47]. Tandis que pour le deuxième, palier plus précisément à la limite supérieure du plateau de la composante continue σ_{DC} , (début de la zone qualifiée de haute fréquence), nous remarquons que l'amplitude de la conductivité augmente en fonction de la fréquence, ce qui indique que la conductivité a subi une transition de la composante continue DC à la pulsation critique ω_C vers la composante AC (σ_{AC}) qui dépend de la fréquence. Dans le domaine de hautes fréquences ($f > 10^4$ Hz), nous observons que la conductivité évolue d'une manière quasi-linéaire et devient proportionnelle à la fréquence [45]. Ceci peut être expliqué par la présence d'un deuxième mécanisme de conduction par le saut à courte distance.

Les mesures expérimentales montrent que lorsque l'incorporation des particules PT augmente dans la matrice CCTO-PT la conductivité s'accompagne de la croissance progressive du plateau, σ_{DC} en basse fréquence et atteint une fréquence de $7.5 \cdot 10^5$ Hz pour $x = 60\%$ puis diminue au-delà et la composante continue disparaît pratiquement à partir de $x = 90\%$.

On note aussi que toutes les courbes de conductivité électrique (**Figure V.1.a**) sont caractérisées par la présence de deux types de pentes pour toutes les températures. La première pente située à basses fréquences $< 10^5$ Hz est expliquée par la présence des porteurs de charges qui se détendent à l'intérieure des grains c'est-à-dire une conduction par saut localisé [48,49]. Pour la deuxième pente située à hautes fréquences $> 10^5$ Hz, il y a présence des porteurs de charges qui se situent aux niveaux des joints de grains. Ceci peut être dû à un arrangement à longue distance, c'est-à-dire qu'il existe à ce niveau une domination de la conductivité en courant continu [49-51]. Cette évolution de la conductivité, pour l'ensemble des matériaux ($0\% \leq x \leq 100\%$), suit parfaitement la loi universelle de Joncher selon laquelle la conductivité électrique d'un solide désordonné est la somme d'une composante continue, indépendante de la fréquence formant un plateau aux basses fréquences suivi, au-delà d'une fréquence angulaire critique ω_C , d'une autre composante obéissant à une loi de puissance de la pulsation angulaire. (**Equation V.1**)

La conductivité électrique, donnée par la loi de Joncher, est :

$$\sigma_w = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad 0 < s < 1 \quad (\text{equation V.1})$$

σ_w : conductivité alternative.

$\omega: 2\pi f$ représente la pulsation angulaire

A : est un paramètre qui dépend de la température

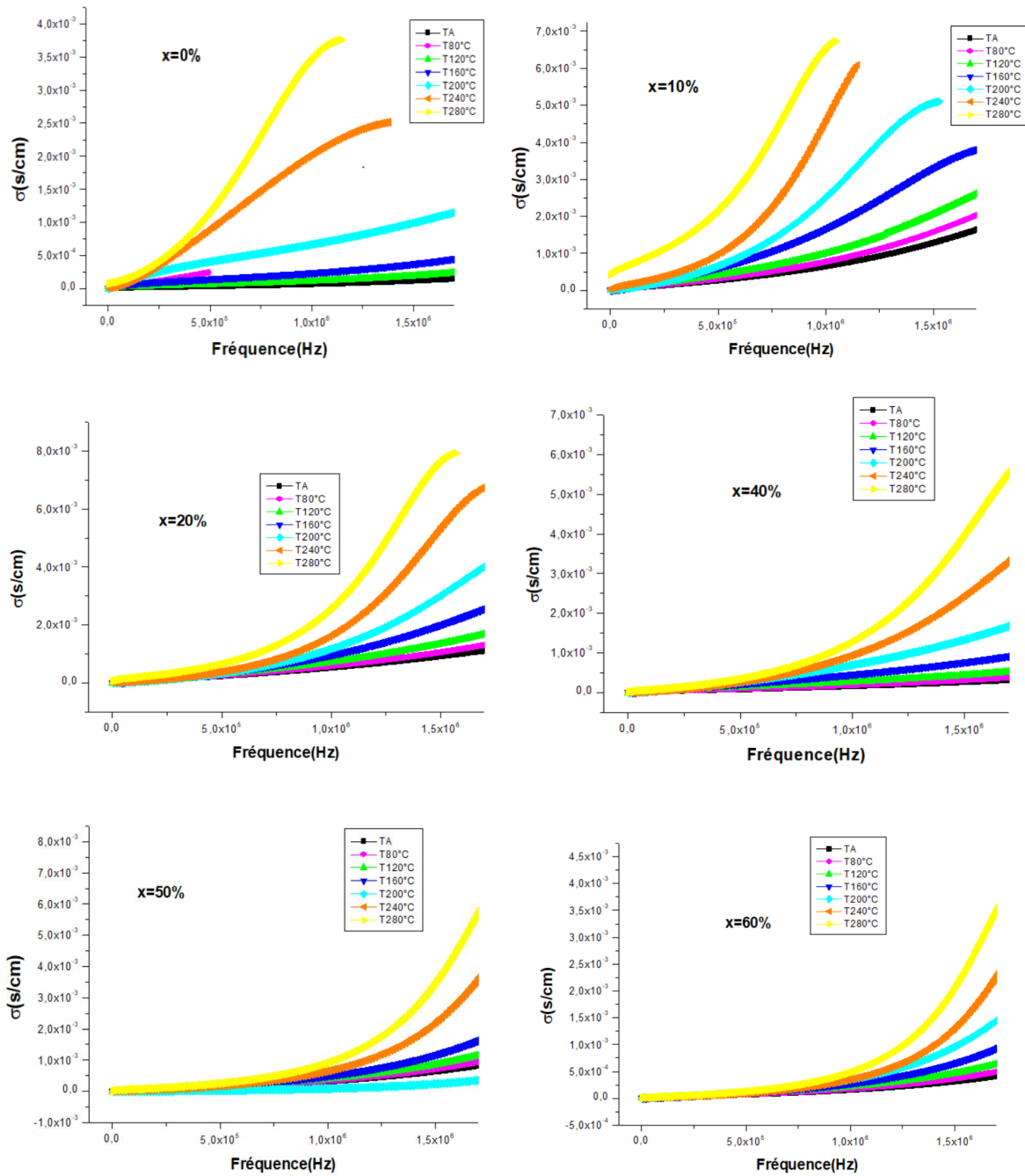
s : exposant de la loi de puissance avec $0 < s < 1$, il mesure le degré d'interaction entre les ions mobiles et leur environnement

Lorsque $s=1$ il correspond à une conduction DC de type Debye sans interactions.

Lorsque s est proche de 0, il y a faibles variations de la permittivité et les pertes en fonction de la fréquence dans le cas des diélectriques qui possèdent des faibles défauts. Cette réponse est aussi nommé Low-Frequency Dispersion (LFD), elle est différente de la conduction directe par la présence du stockage de charge.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Le tableau V.1 : représente les valeurs de l'exposant s à différentes températures pour différentes proportions en x . Nous remarquons que toutes les valeurs de s son inférieures à 1 cela veut dire que les céramiques ont un comportement de type non Debye avec interaction. D'autre part nous constatons que la valeur de s diminue quand la température augmente, sauf pour $x=0$ et 60%, ce qui explique que le mécanisme de conduction dans les céramiques peut être analysé à travers le modèle à saut de barrière corrélé (CBH) [48] par lequel le transport des charges s'effectue entre des états localisés en raison d'un saut des barrières de potentiels.



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

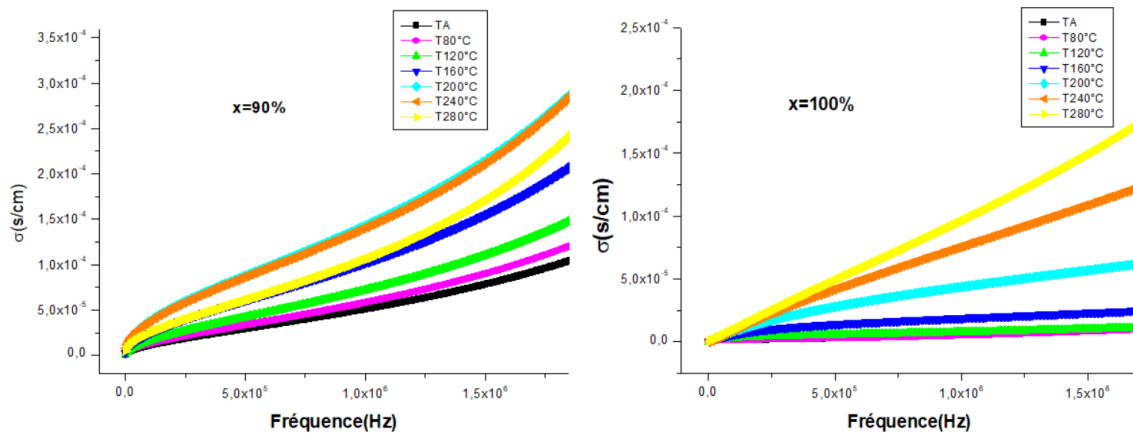


Figure V.1 a: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) CCTO -xPT avec x=0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;90 et 100%.

Tableau V. 1: valeurs de l'exposant s pour différentes températures pour les céramiques de type (1-x) CCTO-xPT avec x=0 ;10 ;20 ;40 ;50 ;60 ;90 et 100%.

	TA	T80°C	T120°C	T160°C	T200°C	T240°C	T280°C
x=0%	0.968	0.998	0.974	0.983	0.996	0.997	0.997
x=10%	0.982	0.989	0.985	0.979	0.970	0.944	0.938
x=20%	0.988	0.983	0.981	0.74	0.957	0.934	0.928
x=40%	0.991	0.990	0.992	0.983	0.979	0.950	0.931
x=50%	0.963	0.956	0.951	0.937	0.911	0.884	0.838
x=60%	0.954	0.946	0.946	0.922	0.906	0.969	0.967
x=90%	0.993	0.992	0.990	0.989	0.986	0.981	0.979
x=100%	0.994	0.985	0.980	0.976	0.946	0.930	0.890

Nous avons tracé l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les différents composés à une température fixée à 280 °C **Figure V.1.b**

On remarque que pour tous les échantillons, le spectre de la conductivité en fonction de la fréquence indique la présence de deux domaines : la première région est située au niveau des basses fréquences, la deuxième dans les hautes fréquences **figureV.1.b**. Cependant dans la domaine des basses fréquences, la conductivité représente un plateau indépendant de la fréquence σ_{dc} car dans cette gamme de fréquence, le champ électrique appliqué est trop faible

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

pour pouvoir perturber le mouvement à longue distance des porteurs de charges en effet ce plateau caractérise la contribution des joint de grains tandis que dans les domaines à hautes fréquences la conductivité indique une dispersion de fréquence qui est due à la conduction par saut des porteurs de charges. D'autre part, l'addition de PT provoque une augmentation de la conductivité en passant par une valeur maximale pour $x=10\%$.

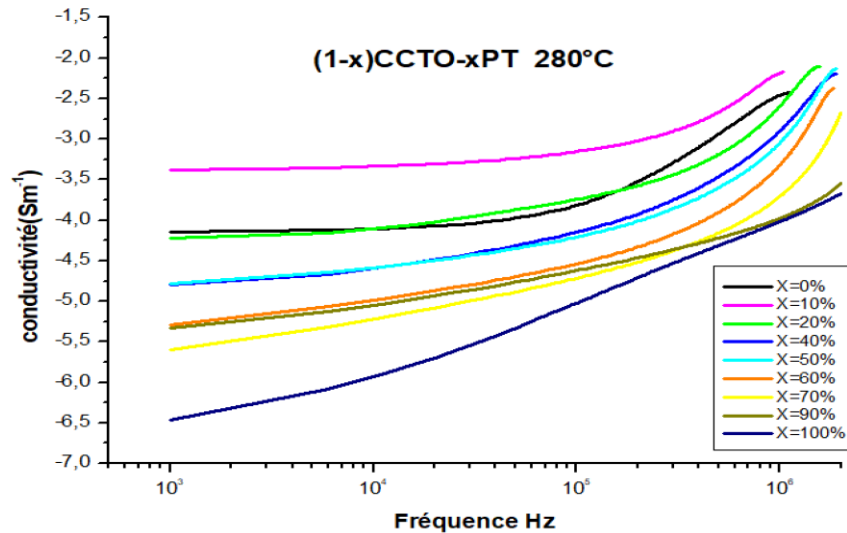
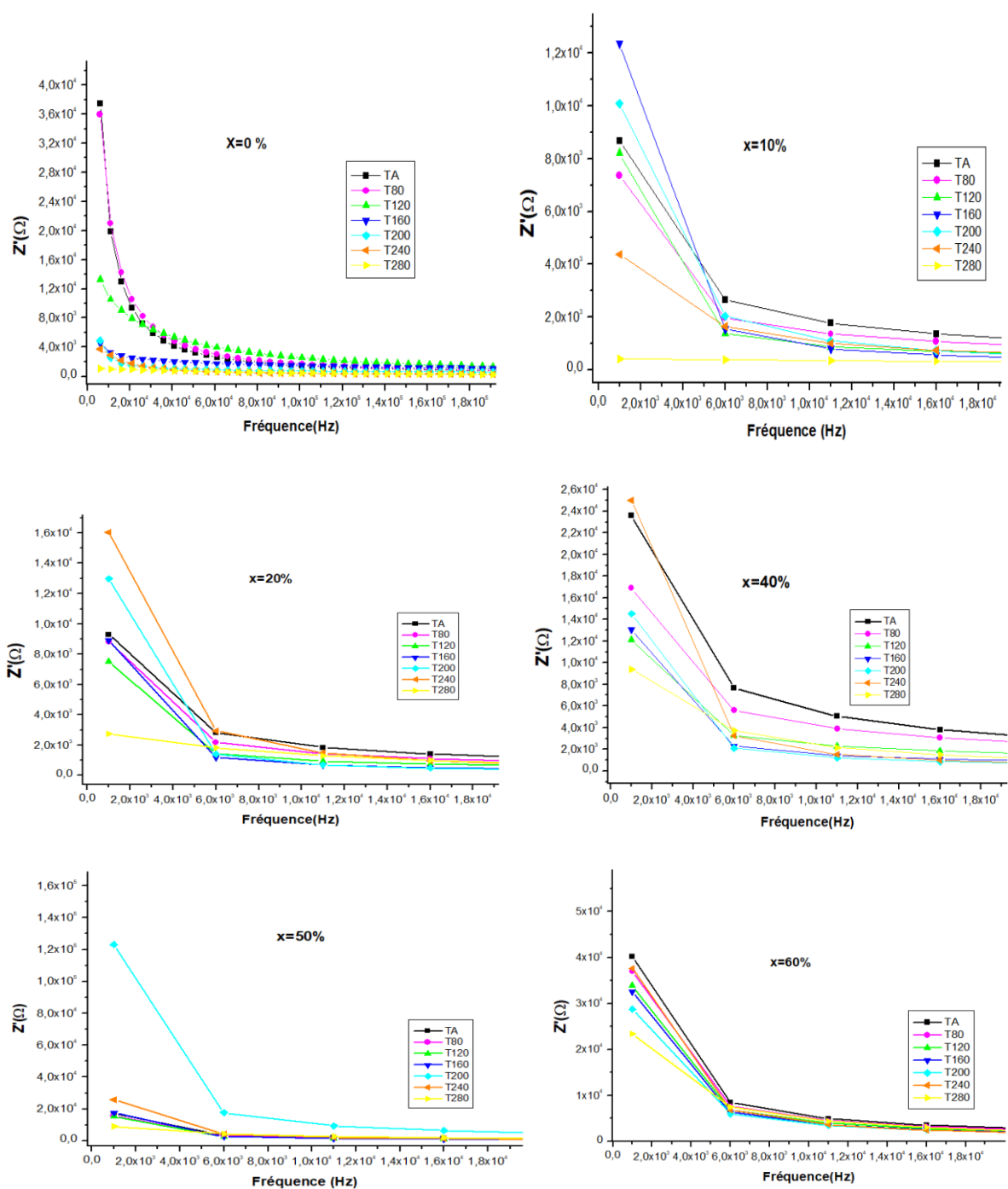


Figure V.1 b: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 90$ et 100% pour une température fixée à la température $T 280^\circ\text{C}$.

V.2 Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence :

Les figures V.2. a et b représentent l'évolution de la partie réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance en fonction de la fréquence pour des températures comprise entre T_A et $T 280^\circ\text{C}$ des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PT}$. D'après les figures V. 2.a et b, on constate que Z' et Z'' ont des valeurs élevées dans les basses fréquences et diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut être dû à une augmentation au niveau de la conductivité σ avec l'augmentation de la température et de la fréquence. La fusion de la partie réelle Z' et imaginaire Z'' pour toutes les températures vers les hautes fréquences est attribué au réseau (RC) où le courant passe à travers des régions conductrices dans le matériau à basse fréquences tandis que pour les hautes fréquences le courant passe au niveau des régions isolantes.[52].

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

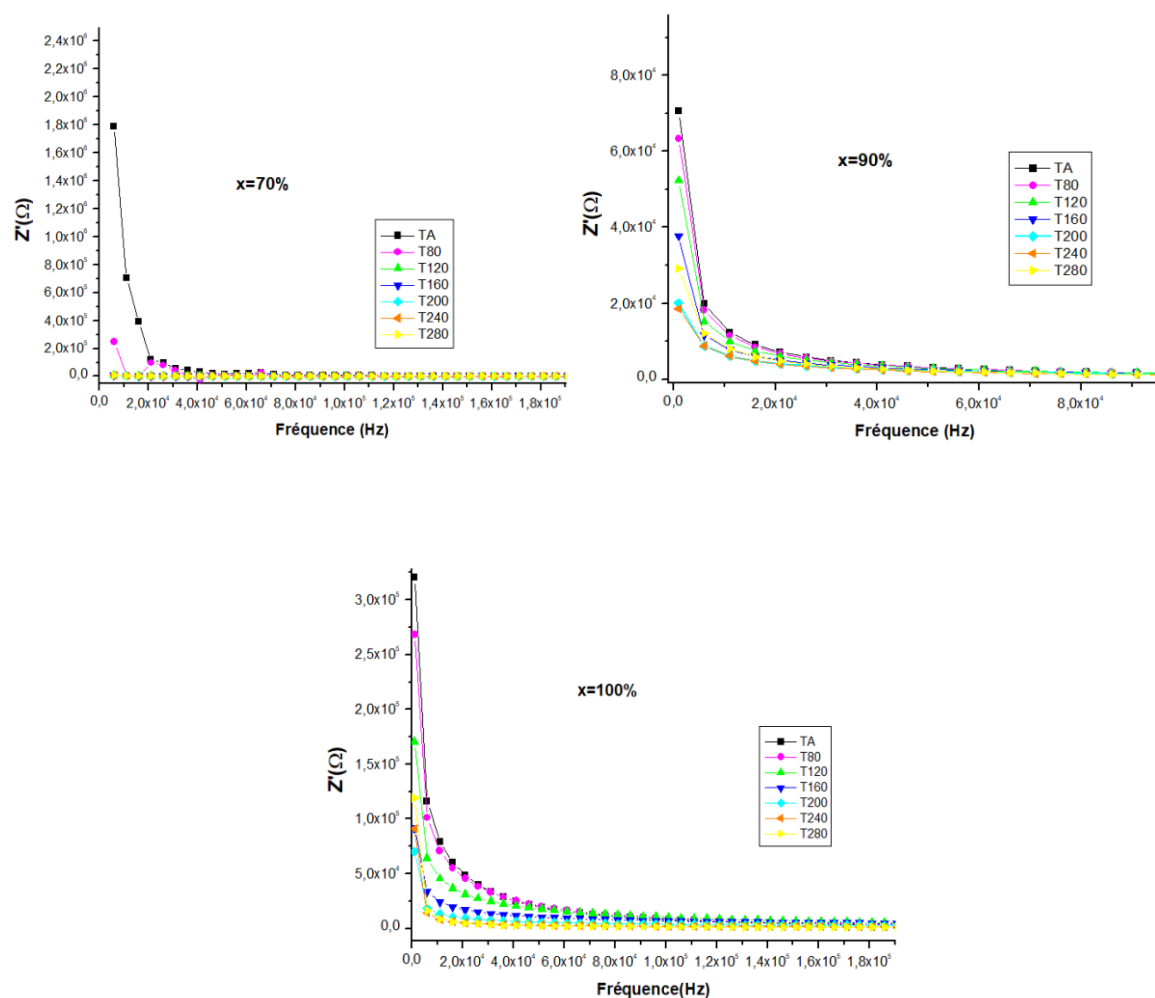
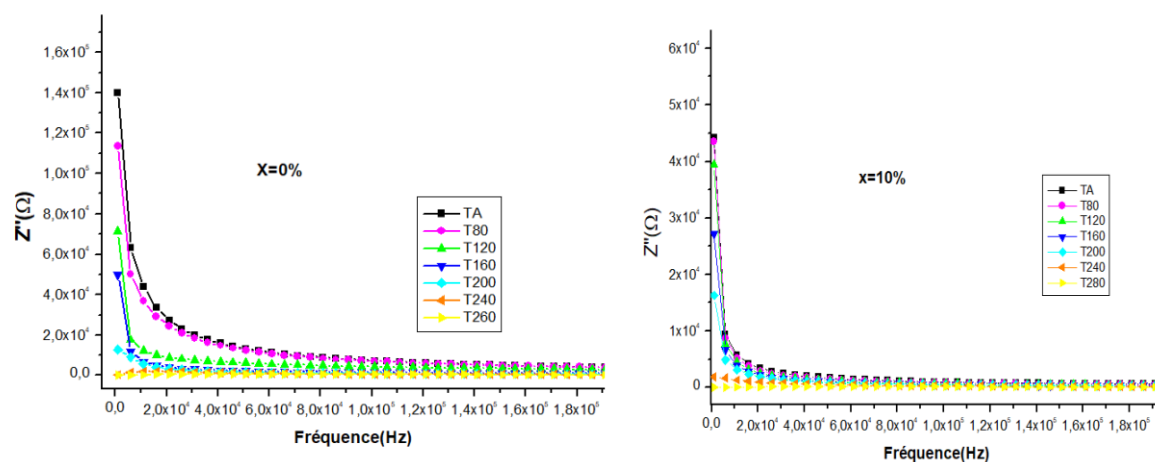
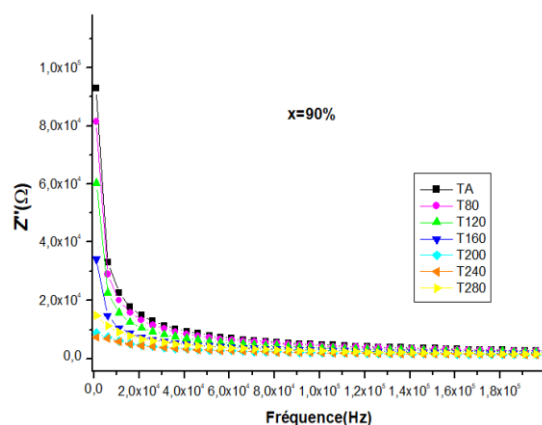
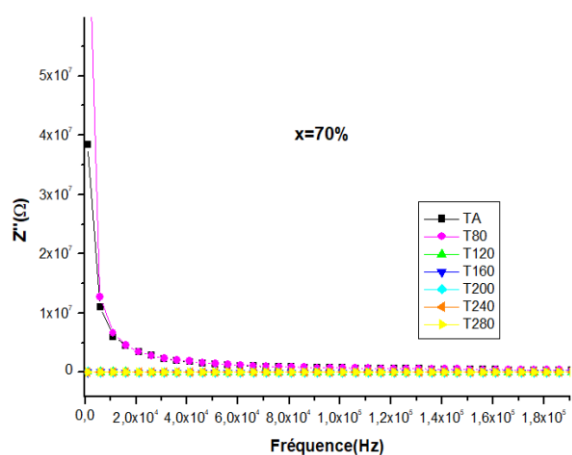
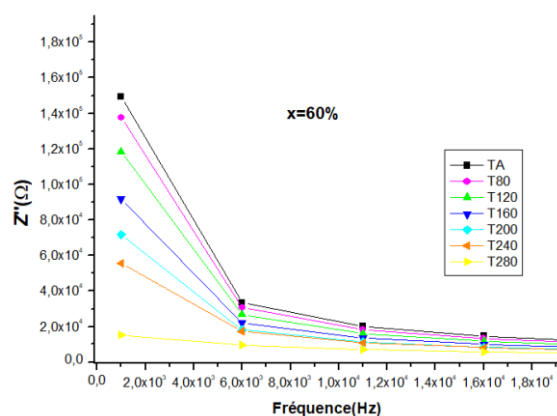
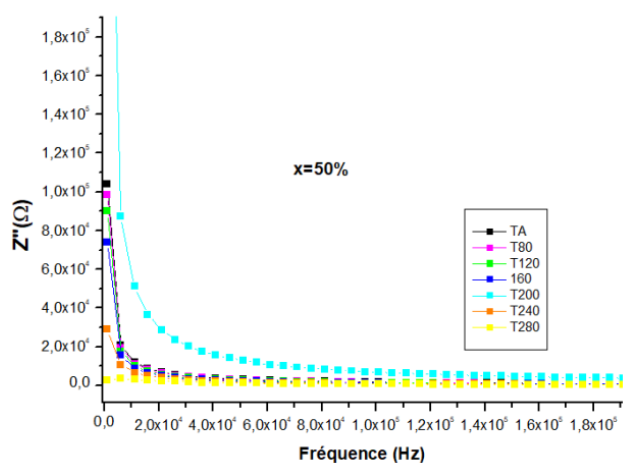
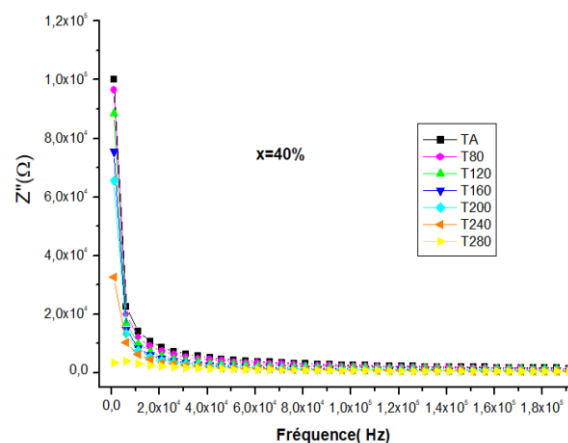
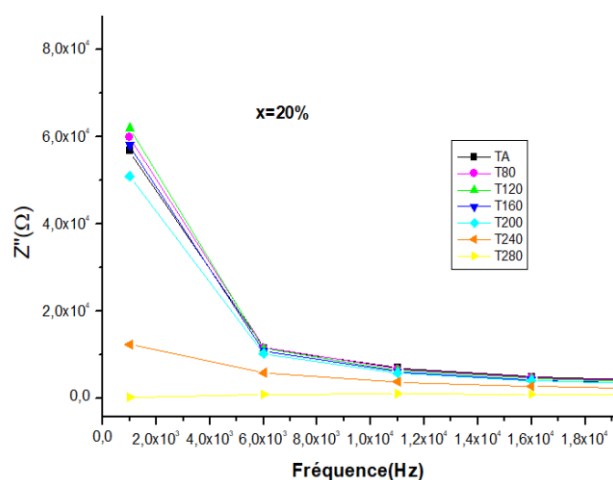


Figure V.2 a: Evolution de l'impédance réelle Z' en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0; 10; 20; 40; 50; 60; 70; 90$ et 100%.



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

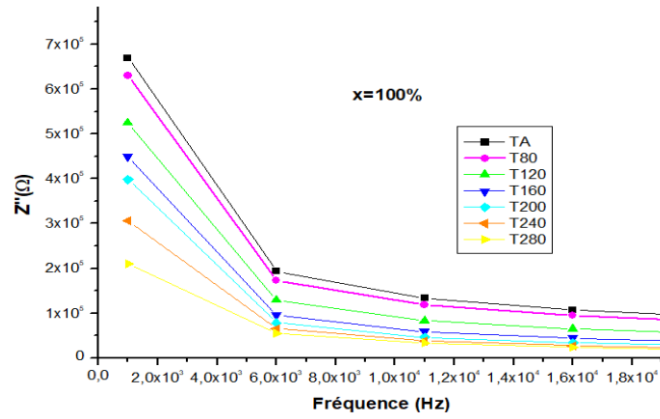


Figure V.2 b: Evolution de l'impédance imaginaire Z'' en fonction de la fréquence pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- x PT avec $x=0;10;20;40;50;60;70;90$ et 100%.

V.3. Variation de Z'' en fonction Z'

Dans le cadre de nombreux efforts consentis pour mettre en évidence le mécanisme extrinsèque de CCTO. La première démonstration de ce modèle de condensateur de couche barrière a été rapportée par Sinclair et al [53] qui ont utilisé la spectroscopie d'impédance en se basant sur un circuit équivalent idéal constitué de deux éléments : Résistance et Condensateur (RC) parallèles connectés en série, comme la montre la figure V.3. En effet les données représentées par la l'impédance imaginaire (Z'') en fonction de l'impédance réelle (Z') indiquent deux demi-cercles représentant la réponse du grain et du joint de grain. Dans notre cas l'impédance complexe Z^* est liée aux paramètres de grain et de limite de grain par l'équation $Z^* = (R_g - 1 + j\omega C_g)^{-1} + (R_{gb} - 1 + j\omega C_{gb})^{-1}$ [54], tandis que les capacités peuvent être calculées en utilisant l'équation suivante [53-55] $\omega_{\max} = RC = 1$. D'où $\omega_{\max}$: la fréquence pour le maximum de Z'' de chaque demi-cercle est équivalent à l'inverse de temps de relaxation caractéristique ($1/\tau$).

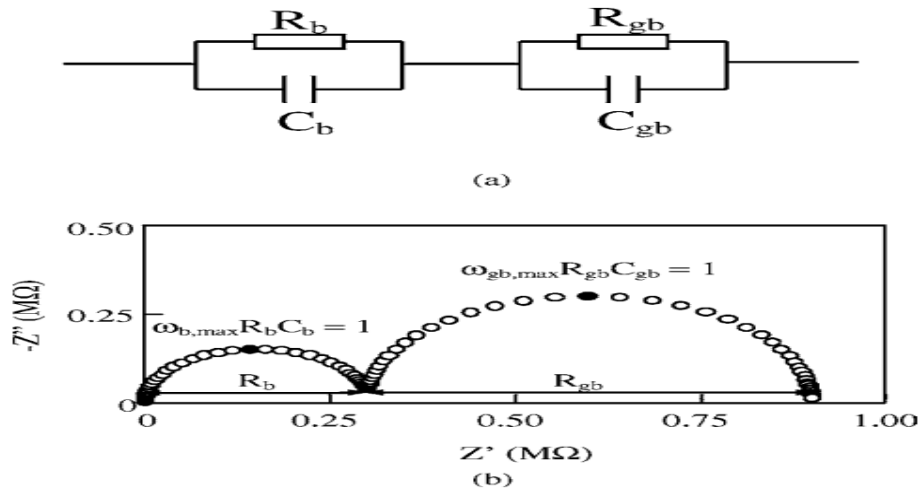


Figure V. 1: Schéma d'un circuit parallèle équivalent, **b** : Tracé du plan Z^* montrant deux composantes en demi-cercle.

La figure V.3.a représente les diagrammes de Cole- Cole des composés $(1-x)$ CCTO - x PT ($x=0;10;20;40;60;90$; et 100%).

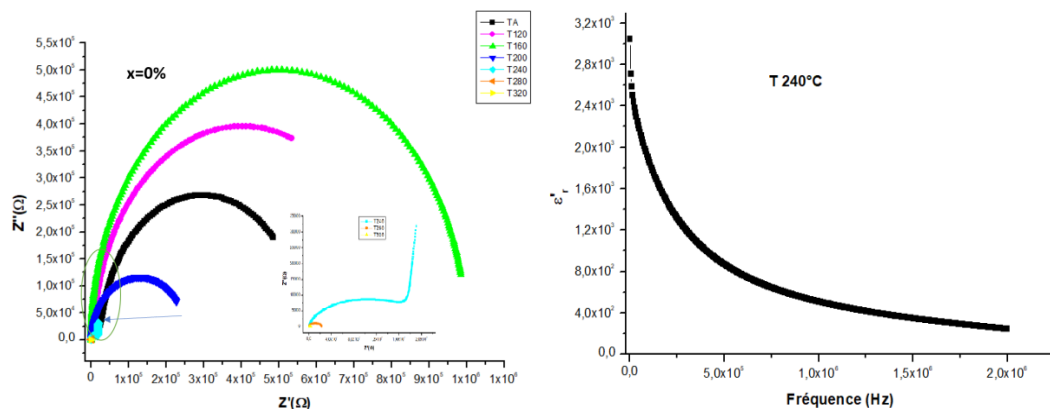
Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Pour x=0 % (CCTO pure) on remarque que le rayon du demi-cercle augmente pour les Températures inférieures à T<160 °C puis diminue lorsque la température augmente jusqu'à T= 240°C où on remarque la présence de deux demi-cercles, le premier situé à hautes fréquences, le deuxième à basses fréquences, cependant l'origine qui correspond à cette région (basse fréquence) fait encore l'objet d'un débat : certains auteurs l'attribuent au contact entre l'échantillon et l'électrode de surface [56]. Par contre d'autres auteurs l'expliquent par la formation d'un domaine [57]. Dans notre cas nous pensons que l'effet contact-électrode peut-être plus raisonnable car la dispersion élevée de la constante diélectrique dans les basses fréquences à la même température qui peut élargir considérablement la différence entre la fonction du travail de l'électrode (Ag) et la surface de la céramique afin d'inhiber l'injection des électrons vers la surface de la céramique. Ce qui donne preuve à un comportement de type non-debye.

Pour x=10 ;20 et 40% on observe que le rayon des demi-arcs augmente à partir de la température ambiante (TA) jusqu'à T=120°C ensuite il diminue pour les autres températures. En effet lorsque le rayon diminue cela indique un comportement à coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) des matériaux. Et lorsque le rayon augmente on a la présence d'un comportement à coefficient de résistivité thermique positive (PTCR) [58-59]. Cette variation au niveau des rayons, caractérise les matériaux semi-conducteurs indiquant un comportement de relaxation non-idéale de type non-Deby [60] qui pourrait être engendré par de nombreux facteurs tels-que les phénomènes de contraintes, la déformation et la distribution des défauts atomique ainsi que l'orientation du grain et des joints de grains.

A partir de x=60% les spectres d'impédances représentent des demi-cercles dont le rayon diminue avec l'augmentation de la température pour toutes les températures mettant en évidence un comportement NTCR. De plus à T=240°C pour 60 et 90% (figure V.3.a) nous remarquons la présence de deux demi-cercles, ce comportement s'explique par l'augmentation significative de la conductivité

Lorsque x=100% (PT pur) on remarque que les demi-cercles se chevauche partiellement lorsque la température augmente. Selon le modèle IBLC, ces phénomènes sont typiquement liés à l'existence d'une distribution de température de relaxation, dans laquelle l'impédance complexe résultante est composé de deux demi-cercles qui se superposent [61].



Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

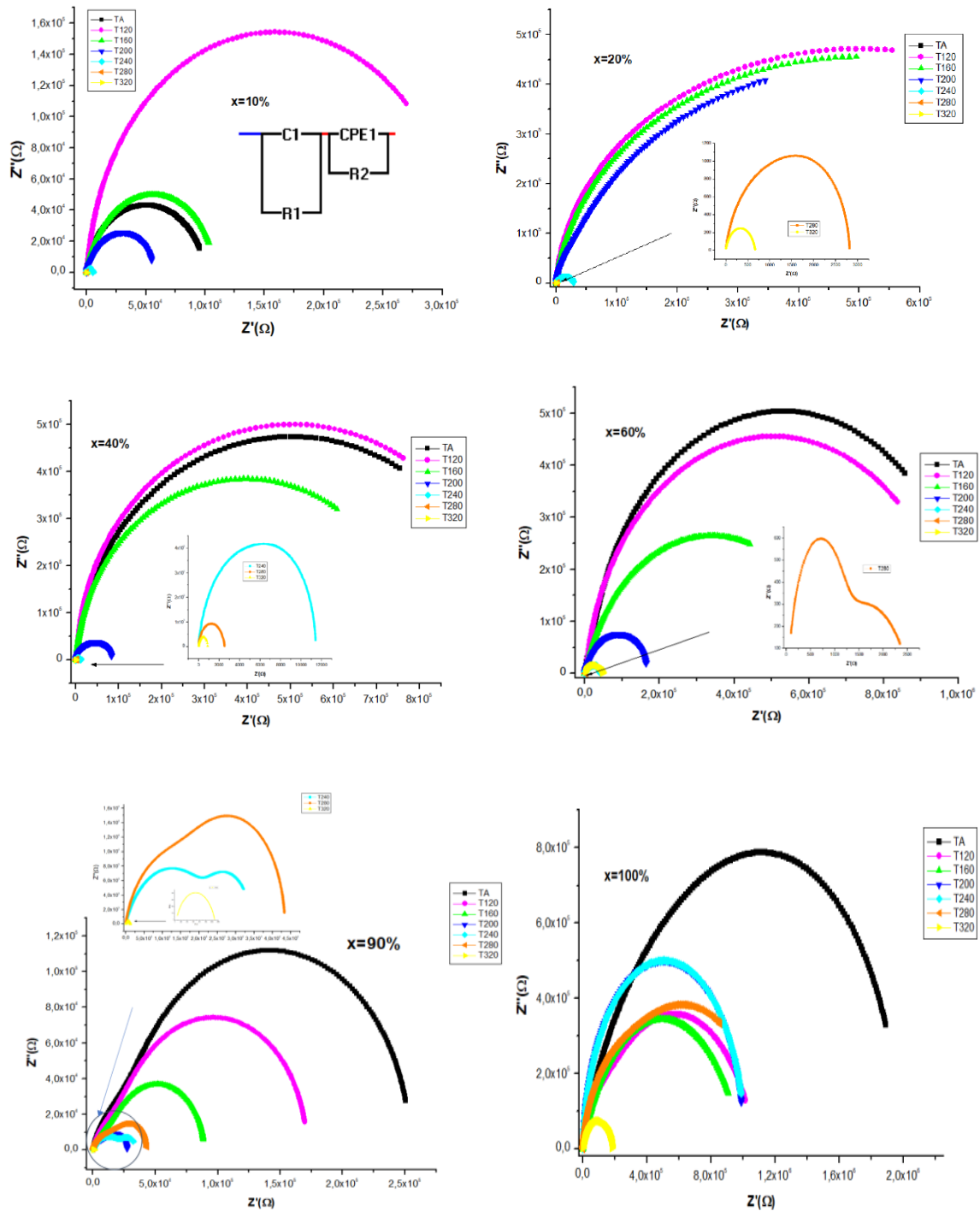


Figure V.3 a : Représente le tracé de Z'' en fonction de Z' pour les composées

$(1-x)$ CCTO - x PT ($x=0 ; 10 ; 20 ; 40 ; 60 ; 90 ;$ et 100%).

La figure V.3.b : montre le diagramme de Cole Cole (Z'' en fonction de Z') pour les composées $(1-x)$ CCTO- x PT ($x= 0 ; 40 ; 60 ; 80 ; 90$) à $T=320^\circ\text{C}$. Les courbes sont tracées en utilisant le même circuit que nous l'avons déjà décrit. Le diagramme représente de deux demi-cercles qui se superposent formant ainsi un demi-cercle, La résistance des grains et des joints de grains peut être déterminée par l'intersection du demi-cercle avec l'axe Z'' dans la région à hautes fréquences et basses fréquences respectivement. **Le Tableau V.3** représente les valeurs de la

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

résistance des grains et des joints de grain. On constate que la résistance au niveau des joints de grains augmente avec l'augmentation de la teneur en PT. Le même comportement a été également observé pour la résistance des grains. Cette augmentation au niveau des valeurs des deux résistances de grains et de joints de grains explique bien la diminution de la conductivité électrique que nous avons trouvée dans la partie précédente. D'autre part, le centre des demi-cercles est situé sur l'axe de l'impédance réelle ce qui suggère que la relaxation est de type non-Debye pour ces composés.

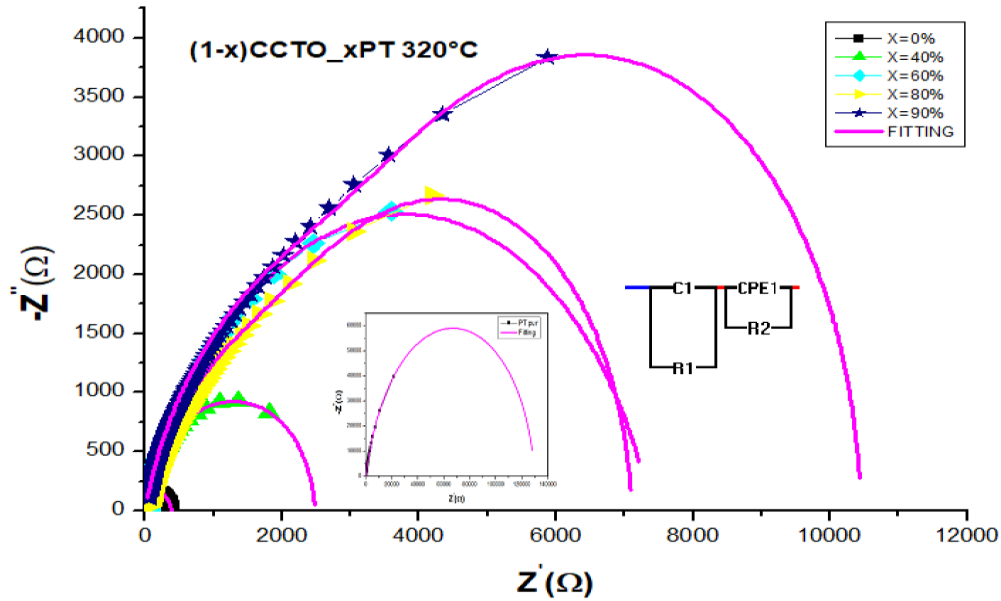


Figure V.3 b:Diagramme de Nyquist pour différentes compositions de $(1-x)$ CCTO -xPT ($x=0$; 40 ; 60 ;80 et 90%).

Tableau V. 2: valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques $(1-x)$ CCTO -xPT

$x=\%$	$R_g (\Omega)$	$R_{gb}(\Omega)$
0%	38.56	383
40%	43.78	2476
60%	45.95	7076
80%	67.12	7204
90%	137.0	10434

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Conclusion :

L'étude structurale par la diffraction des Rayon X des céramiques (1-x) CCTO-xPT, montre que le CCTO cristallise dans la phase pérovskite cubique sans présence de phase secondaire et pour x compris entre 30% et 90% il y'a coexistence des deux phases cubique (CCTO) et tétragonale (PT) dans cet intervalle.

Cette coexistence des deux phases est aussi confirmée par la spectroscopie Raman qui montre la présence de deux modes Raman entre 30 et 70% relatifs à la phase tétragonale (PT) et la phase cubique(CCTO)

la microscopie électronique à Balayage montre qu'à partir de x=60% la morphologie des grains devient irrégulière avec apparition de grains de forme semi-sphérique relative à la phase tétragonale (PT) et des grains de forme quadratique relative au matériau cubique (CCTO), et que la taille moyenne des grains diminue, lorsque le taux en PT augmente.

L'étude diélectrique en fonction de la température des échantillons (1-x) CCTO-xPT montre la présence de trois anomalies diélectriques distinctes qui dépendent de la teneur en PT dont deux anomalies (à T₁ et T₃) ont un comportement ferreuxrelaxeur qui sont présentes pour x= x=20 ;40 ;60 ;70 et 90%, tandis que l'anomalie diélectrique à T₂, présente pour x=0 ;10 et 50%, a un comportement ferroélectrique classique.

L'étude en fonction de la fréquence pour x compris entre x=20 et 70%, montre la présence de deux anomalies diélectriques correspondants à la résonance et l'anti-résonance.

Le tracé de la conductivité électrique en fonction de la fréquence montre la présence de deux comportements : le premier comportement de conduction statique à basses fréquences, tandis que le deuxième situé à haute fréquences où la conductivité est dynamique à courant continue qui suit la loi de joncher

Les diagrammes Cole-Cole des composés nous indique un comportement de type non debye

Pour x=10 ;20 et 40% ces échantillons représentent deux types de comportement. Le premier à comportement à coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) et un second comportement associé à la résistivité thermique positive (PTCR), alors pour x supérieur à 60%, les échantillons présente seulement un comportement NTCR pour toute la gamme de température.

Les résistances des grains et de joints de grains augmentent avec l'augmentation de la teneur du PT induisant la diminution de la conductivité dans ces composites.

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Références Bibliographiques

- [1] T. Gecil Evangeline ,A. Raja Annamalai, P.Ctibor, Dielectric Response and Low Dielectric Loss of Gadolinium-Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics Processed Through Conventional and Microwave Sintering, Journal of Electronic Materials, Vol 52 , 3848-3858, (2023).
- [2] R.Djafar, K. Boumchedda, D. Fasquelle , A. Chaouchi, K. Sedda, M. Bououdina ,S. Bellucci, G. Bánhegyi, Dielectric properties of nanocrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics fabricated from Algerian limestone raw material, J Materials chemistry and Physics, Vol 301, 127558, (2023).
- [3] N.Hadi. F.Abdi, T.Lamcharfi ,N.S. Echtoui ,A .Harrach, M.Zouhairi, F-Z ,Ahjyaje, The effects of calcination and doping on structural and dielectric properties of CaCu_{3-x}Co_xTi₄O₁₂ ceramic, Mediterranean Journal of Chemistry, Vol 8, 234-244, (2019).
- [4] M.Slaoui , N. Gouitaa, A. Lahrichi, A. Harrach , M. Haddad ,T. Lamcharfi, Synthesis and Physico-chemical Characterization of Solid Solution (1-x)CCTO–xPbTiO₃, Asian journal of chemistry, vol 33, 1208-1214, (2021).
- [5] N.Hadi, F.Abdi, T.Lamcharfi , A.Belaaraj, S.Kassou,F-Z.Ahjyaje, Study of the dielectric, optical and microstructure properties of Cu₃Ti₄O₁₂–PbZr_{0,48}Ti_{0,52}O₃ ceramic system with different composition, Mediterranean journal of chemistry, Vol 9, 245-254, (2019).
- [6] A.Dixti,A.Kumar, D.Singh, P.S.Dobel, Thermal,structural and optical properties of Pb_(1-x)La_xTiO₃ prepared using modified sol-gel route,Vol 114, 610-617, (2021).
- [7]E. H. Lahrar, O. El Ghadraoui, M. Zouhairi, A. Harrach, T. Lamcharfi and E. H. El Ghadraoui Synthesis and structural and dielectric properties of Ca-doped PbTiO₃ ceramics prepared by a hydrothermal method, J. Chem, Vol 45, 13293–13301, (2021).
- [8] E. H. Lahrar, O. El Ghadraoui, A. Harrach, T. Lamcharfi and E. H. El Ghadraoui, Influence of strontium on the structural and properties dielectric properties of hydrothermally processed PbTiO₃ ceramic, Asian journal of chemistry, Vol 32, 597-601,(2020).
- [9] M.Ahmadi, M.F.Ain , Z.A.Arifin, A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application , letters Nano-Micro, vol 18, 291-311, (2016).
- [10] Z. Yang, Y. Zhang, G. You, K. Zhang, R. Xiongand J. Shi; Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe³⁺-doped CaCu₃Ti₄O₁₂. J. Mater. Sci. Technol J. Mater. Sci. Technol, Vol 28, 1145– 1150, (2012).
- [11]G.Magalhães Petinardi, D.Thomazini, J.O.Montoya Uribe, M.V.Gelfuso, Non stoichiometry influence on dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ based ceramics, Materials science and engineering :B,Vol 300, 117095,(2023).
- [12]F.Z.Fadil, T.Lamcharfi, F.Abdi, M.Allieri, Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate, J Crystal Research and Technology, Vol 46, 368-372, (2011).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O_{12-x}PbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

- [13] U.Holzwarth, N.Gibson, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation, J Nature Nanotech, Vol 6, 534, (2011).
- [14] Zhang, W., He, B., Zou, Z. et al. Rôle du dopage Ca²⁺ sur la structure, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des manganites pérovskites La_{0,75}Gd_{0,05}Sr_{0,2-x}Ca_xMnO₃ (x = 0, 0,05, 0,075 et 0,10), J Mater Sci : Mater Electron , Vol 34 , 911 (2023).
- [15] M.D.Fontana, D.Charpon, T.H.Kauffman, P.Bourson, Raman Spectroscopy of Defects in Materials, J Engineering Methods, Vol 1, 1-24,(2017).
- [16] J.Moon, M.Li, J.Anibal, R.Cuesta, Z. Wu, Raman Spectroscopy, Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, Vol 4, 75-110, (2023).
- [17] R. Mouras, M. D. Fontana, P. Bourson et A. V. Postnikov : Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy. Journal of Physics, J Condensed Matter, Vol 12, 5053-5059, (2000).
- [18] N. Kolev, R. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, Raman Spectroscopy of CaCu₃Ti₄O₁₂.J Physical reviews, Vol 66, 132102, (2002).
- [19]N.Goraya, S.Singh, Synthesis and Optical Properties of CuO Nanocrystals with Controllable Shapes and Size, MATEC Web of Conferences, Vol 57,01007,(2016).
- [20] N.Hadi, T.Lamcharfi; F. Abdi; N. Gouitaa, N.S. Echadou, M. Zouhairi, Structural Dielectric and Electrical Properties of (1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}BaTiO₃ Ceramics Asian Journal of Chemistry, Vol. 29,1811-1816, (2017).
- [21] O.Aktas, M. Kangama , G. Linyu, X. Ding, M.A. Carpenter, E.K.H. Salje, Probing the dynamic response of ferroelectric and ferroelastic materials by simultaneous detection of elastic and piezoelectric properties, Journal of Alloys and Compounds, Vol 903, 163857, (2022).
- [22] M.Belhajji, A.Moutaouaffiq, A.Nfissi, S.Sayouri, T.Lamcharfi, Investigation of the structural, microstructural, and dielectric properties of Ho-doped PbTiO₃ for piezoelectric applications, J.Mater Sci, J.Mater Electron, Vol 33, 505-52, (2022).
- [23] D.Mayra Gonçalves, R.Emerson Camargo, Lanthanum-doped PZT synthesized by the oxidizing peroxide method and sintered through conventional and microwave methods,J ceramics internationale, Vol 43, 3004-3009, (2017).
- [24] C. Wang, T.Li, Y.Xie, J. Wang, Maxwell-Wagner relaxation at low temperature in (Na + Nb) co-doped colossal permittivity ceramics with rutile, the American ceramic society, Vol 103, 1839-1845,(2019).
- [25] J.Boonlakhorn,P.Srepusharawoot, (Zn²⁺,Cd²⁺) co-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics with enhanced dielectric permittivity and reduced dielectric loss tangent, J Materials Chemistry and Physics, 128941, (2024).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

- [26] N.Kumari, S.Meena, D.Rathore , R.Singhal, U.Kumar Dwivedi , Study of dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ synthesized via different routes: Effect of sintering temperature, *Ceramics International*, Vol 49,2549-2556, (2023).
- [27]H.Nakajima,S.Hiroi,H.Tsukasaki,S.Mori, C.Cochard, F.Porcher,P-E.Janolin,S.Mori,Direct observation of monoclinic polar nanoregions in the ferroelectric relaxor Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃, *Phys. Rev. Materials*Vol 6, 074411, (2022).
- [28]F. Li, SJ. Zhang , TN.Yang , Z.Xu, N.Zhang ,G. Liu , The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals, *J Nat Commun*, Vol 7, 13807,(2016).
- [29] Yazhu Dong, Zhiyong Zhou, Ruihong Liang, Xianlin Dong.” Correlation between the grain size and phase structure, electrical properties in BiScO₃-PbTiO₃-based piezoelectric ceramics. *J Am Ceram* , Vol 103, 4785-4793, (2020).
- [30] M-S. Lee, S-W.Cho, J-W. Park, Y-Hun. Jeong, Ferroelectric and piezoelectric properties of BaTiO₃ -templated 0.36BiScO₃ -0.64PbTiO₃ thick films for piezoelectric device applications, *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol 10, 138-149, (2023).
- [31] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorny, J.Petzelt, Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics, *J. the European Ceramic Society*, Vol 26, 2889-2898,(2006).
- [32] N.I. Kadyrova, N.V. Melnikova, A.A. Mirzorakhimov, Effect of high pressure-high temperature treatment on the microstructure and dielectric properties of cobalt doped CaCu₃Ti₄O₁₂ , *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol 169,110870, (2022).
- [33] C. Autret-Lambert, S. Merad, S.A. Didry, F.Gervais, O. Motret, On Recent Progress on Core Shell Nanostructures of Colossal Permittivity Materials for Capacitors: Synthesis and Dielectric Properties, *Ceramic Materials - Present and Future*, Vol 10, 1002472, (2023).
- [34] K. D Mandal, A.K Rai, L. Singh L and O. Parkash; Dielectric properties of CaCu_{2.9}Co_{0.1}Ti₄O₁₂ and CaCu₃Ti_{3.9}Co_{0.1}O₁₂ ceramics synthesized by semi-wet route , *J Bull Mater Sci* , Vol35, 433–438, (2012).
- [35] S.R.Kanuru, K.Baskar, R.Dhanasekaran, Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT–BT ceramics for piezoelectric applications, *Ceramics International*,Vol 5, 6054-6064, (2016)
- [36]G. Cilaveni , K.V. AshokKumar ,S.Santosh,Kumar Raavi ,C. Subrahmanyam ,S. Asthana, Control over relaxor, piezo-photocatalytic and energy storage properties in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ via processing methodologies, *Journal of alloys and compounds*, Vol 798, 540-552, (2019).
- [37] J. Liu, C.-g. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds ACu₃Ti₄O₁₂ (A=Ca,Bi_{2/3},Y_{2/3},La_{2/3}), *J. Appl. Phys*, Vol 98, 093703, (2005).
- [38] P. Thongbai, J. Juntapam, B. Putasaeng, T. Yamwong, S. Maensiri, The origin of giant dielectric relaxation and electrical responses of grains and grain boundaries of W-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Appl. Phys*. Vol 112, 114115 , (2012).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

- [39] P. Thongbai, J. Juntapam, T. Yamwong, S. Maensiri, Effects of Ta⁵⁺ doping on microstructure evolution, dielectric properties and electrical response in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. Vol 32 , 2423–2430, (2012).
- [40] K.Prompa, E.Swatsitang, T. Putjuso, Very low loss tangent and giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by the sol–gel process. J Mater Sci: Mater Electron, Vol 28, 15033–15042, (2017).
- [41]. L.Singh, U.S.Rai, N.B.Singh, Y.Lee, D.K.Mahato, D.Bhardwaj, K.D.Mandal, Dielectric properties of CaCu_{3-x}Mg_xTi₄O₁₂ (x=0.20 and 0.50) material synthesized by the semi-wet route for energy storage capacitor, J smart biomedical and physiological sensor technology XVI, Vol 11020, 1-8, (2019).
- [42] R.Roukos, N.Zaiter, D.Chaumont, Relaxation behavior and phase transition of complex perovskite-type ferroelectric oxides in the (1-x) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-xCaTiO₃ system, Journal of advanced ceramics, Vol 7, 124–142, (2018).
- [43] C.Goutham, K.V.Ashok Kumar, S.S Kumar Raavi, C.Subrahmanyam, S.Asthana, Enhanced electrical and photocatalytic activities in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ through structural modulation by using anatase and rutile phases of TiO₂, Journal of materiomics, Vol 8, 18-29, (2022).
- [44] Z.Wang, Y.Sun, Z.Man, X.Ruan, Xue Shi, L.Zheng, Guorong Li, Ding Wang, Competition of Li⁺ and Cu²⁺ ions dopant in BiAlO₃-Pb(Zr,Ti)O₃ piezoelectric ceramics in low temperature sintering processes, J Ceramics International, Vol 49, 37167-37173, (2023).
- [45] Muralidharan P., Venkateswarlu M., and Satyanarayana N., Acid catalyst concentration effect on structure and ion relaxation studies of Li₂O-P₂O₅-B₂O₃-SiO₂ glasses synthesized by sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids, Vol 351, 583–594, (2005).
- [46] A. S. Nowick and B. S. Lim. Electrical relaxations: Simple versus complex ionic systems. Phys. Rev. B, Vol 63, 184115, (2001).
- [47] C. R. Bowen and D. P. Almond. Modelling the ‘universal’ dielectric response in heterogeneous materials using microstructural electrical networks. Materials Science and Technology, Vol 22, 719, (2006).
- [48] A. Mandanici, M. Cutroni, C. Cramer, K. Funke, P. Mustarelli, C. Tomasi, Hysteretic behavior of microwave second harmonic emission by superconductors in the critical state, AIP Conf. Proc, Vol.513, pp. 150–153 (2000).
- [49]. N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, Impedance spectroscopy of multiferroic PbZr_xTi_{1-x}O₃/CoFe₂O₄ layered thin films, J Physical review B Vol 77, 014111, (2008).
- [50] P.Mao, J.Wang, S.Liu, L. Zhang, Y.Zhao, K.Wu, Z.Wang, J.Li, Improved dielectric and nonlinear properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics with Cu-rich phase at grain boundary layers, J Ceramics international, Vol 45, 15082-15090, (2019)
- [51] K. Rekha, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi, M. Sindhu, N. Ahlawat, Synthesis and High Temperature Dielectric and Complex Impedance Spectroscopic Studies of Dense ZnAl₂O₄ Ceramics, J Ma. Mater, Vol 1, 1–9, (2016).

Chapitre III : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPbTiO₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

- [52] N. Hadi, T.E. Lamcharfi, F. Abdi, N. S. Echadou, F Z. Ahjyaje A. Harrach and S. Chouikh, the study of the dielectric, and microstructure properties of (1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-(x)PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ composite, J. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 161, (2018).
- [53] J.R. Gonzalez, D.C.Sinclair,A.R.West, Impedance and dielectric spectroscopy of functional materials :A critical evaluation of the evolution of the two techniques, journal of the electrochemical society, Vol 170, 116504,(2023).
- [54] B. Gao, Z.Yao, D.Lai, Q.Guo, W.Pan,H.Hao, M.Cao, H.Liu, Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region, Journal of Alloys and Compounds, vol 836, 155474,(2020).
- [55] S.Merad, C.Autret-lambert, M.Zaghrioui, D.Neacsu, O.Motret, F.Gervais,Constructing multiple heterogeneous shell on the CaCu₃Ti₄O₁₂ core for better dielectric performances,Vol 328,124339,(2023).
- [56] Q.Zheng, H.Fan, Influence of Fabrication Parameters on the Phase Formation and Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics, Journal of materials science & technologie, Vol 28, 920-926, (2012).
- [57] W.Hao, B.Yu, P.Xu, L.Sun, E.Cao, Y.Zheng, Reducing the low-frequency dielectric loss of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by adding (In_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}Ti_{0.95} O₂, J of materials science :Materials in electronics, Vol 32, 9324-9331,(2021).
- [58] H. P.Ouyang, Z. Zhang, D. Xue, Z. Li. , NTC characteristic of SnSb_{0.05}O₂ BaTi_{0.8}Fe_{0.2} O₃-d composite materials. J. Mater. Sci.Vol 24, 3932–3939, (2013).
- [59] D. Xue, H. Zhang, Y. Li, Y. Liu, Z. Li, Electrical properties of hexagonal BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-d} (x = 0.1, 0.2, 0.3) ceramics with NTC effect. J. Mater. Sci. 23, 1306– 1312, (2012).
- [60] H. Khelifi, I. Zouari, A. Al-Hajry, N. Abdelmoula, D. Mezzane, H. Khemakhem. Ac conductivity and ferroelectric phase transition of Bi_{0.7} (Ba_{0.8} Sr_{0.2})_{0.3} Fe_{0.7}Ti_{0.3}O₃ ceramic. J Ceram. Int, Vol 41, 12958–12966, (2015).
- [61] E.J.J. Mallmann, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra, M.A. Botelho, S.E. Mazzetto, S. D. Menezes, F.L Almeidaa, P.B.A. Fechine, Journal of electronic materials,Vol 44, 295–302, (2015).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurelles diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurelles diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet du zinc sur les propriétés physico-chimiques de la céramique $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisée par la voie solide. Dans la première partie nous allons détailler les résultats structurels obtenus par la caractérisation de la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à Balayage et la spectroscopie Raman. La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'effet de l'addition du Zinc sur les propriétés diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Introduction

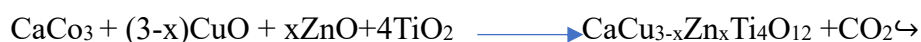
Les matériaux ayant une constante diélectrique colossale ont une capacité de stocker plus de charges, ils sont donc adaptés pour la conception des circuits intégrés. Cette constante diélectrique élevée est souvent associée au comportement ferroélectrique ou relaxant des matériaux. Parmi ces matériaux on trouve le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ qui présente des caractéristiques intéressantes à courant continu non linéaire [1] qui le rendent un matériau très attrayant pour la miniaturisation des dispositifs électroniques. Récemment de nombreux travaux basés sur la substitution partielle de Cu ou Ti dans les céramiques CCTO ont été réalisés afin d'améliorer les propriétés diélectriques et de comprendre l'origine de la réponse diélectrique géante dans les céramiques CCTO [2,3]. De nombreux chercheurs ont travaillé sur la substitution isovalente partielle d'ions Zn ou Mg sur le site Cu dans les céramiques CCTO pour améliorer la réponse diélectrique en raison de la modification de la structure à valence mixte [4] c'est-à-dire qu'il y a un changement du rapport $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ce qui modifie le rapport $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ qui peut être le principal facteur de la réponse diélectrique dans les céramiques de type CCTO [5,6].

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la substitution des ions de cuivre (Cu) par les ions du Zinc (Zn) dans la pérovskite de type CCTO, selon la formule suivante $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCZn_xTO) avec $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% , élaborée par la méthode Sol-gel. Les résultats obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons x, la Microscopie Electronique à Balayage, la Spectroscopie Raman et les mesures Diélectriques et Electriques.

I. Synthèse et caractérisation cristallographique des poudres CCZn_xTO

I.1. : Synthèse des poudres CCZn_xTO

Les solutions solides CCZn_xTO ont été élaborées par voie solide, mélangées en proportions stœchiométriques selon la réaction suivante :



Les précurseurs utilisés dans la synthèse de nos céramique, le carbonate de calcium CaCO_3 , l'oxyde de cuivre CuO, l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zinc ZnO. **Tableau I.1**

Tableau I. 1: précurseurs utilisés pour élaborer les poudres CCZn_xTO

Précurseurs	Formule chimique	Pureté (%)
Carbonate de calcium	CaCO_3	98.9
Oxyde de Cuivre	CuO	99.9
Oxyde de Zinc	ZnO	98.9
Le dioxyde de Titane	TiO_2	99.7

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

La poudre obtenue, par un mélange stœchiométrique des précurseurs, est broyée puis mélangée sous agitation magnétique en présence de l'acétone, utilisée comme solvant pour l'homogénéisation du mélange. Pour sécher le mélange, ce dernier est mis ensuite dans une étuve à une température de 80°C pendant 12h. La poudre séchée est de nouveau broyée puis calcinée à 1050°C pendant 4h. A partir des poudres calcinées, nous avons conçus des pastilles, sous pression isostatique à froid. Ces pastilles en crue sont frittées à 1000°C pendant 4 h, **Figure I.1.**, selon le cycle thermique adopté à notre laboratoire que nous avons présenté dans le **chapitre III**

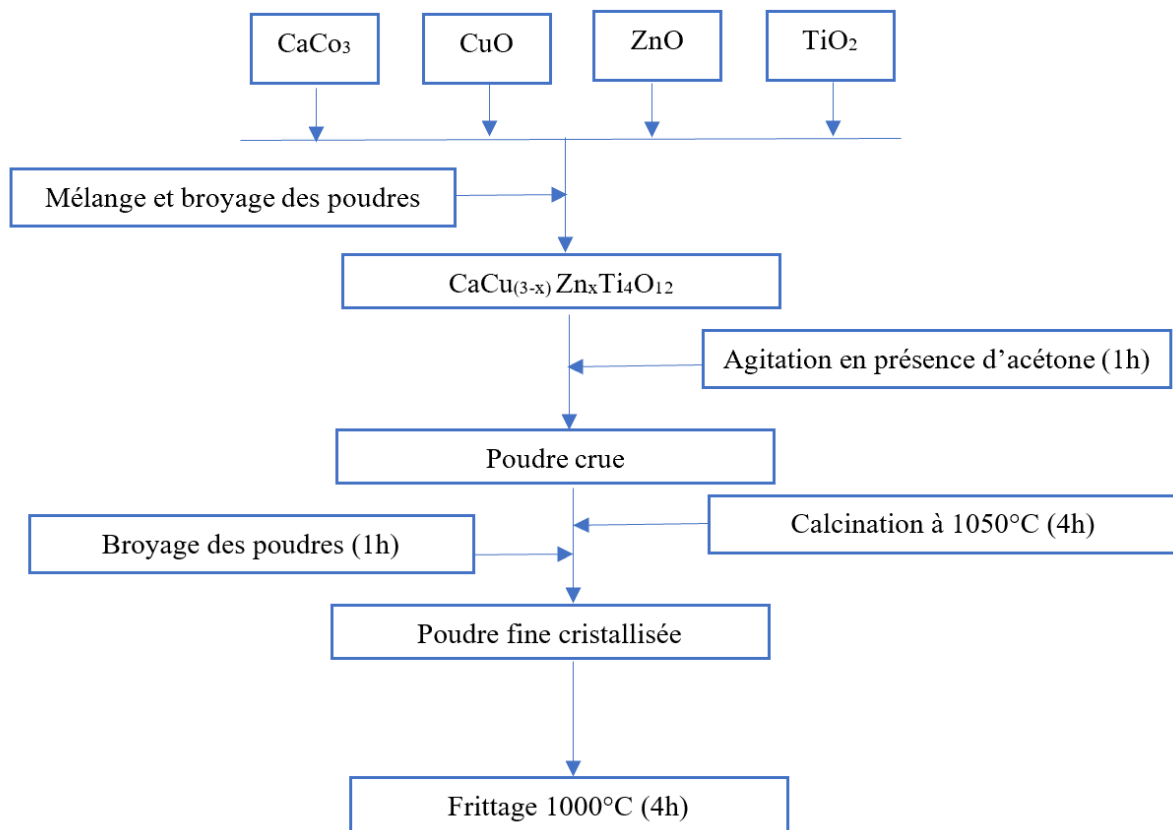


Figure I 1: procédés de synthèse des céramiques CCZn_xTO par voie solide.

I.2. Caractérisation cristallographique par Diffraction Des Rayons X

La figure I.2.a : représente le diffractogramme des Rayons X des poudres CCZn_xTO avec $x = (0 ; 2.5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5 \text{ et } 15\%)$ calcinées à 1050°C 4h.

Pour $x=0\%$, CCTO pur cristallise dans la phase pérovskite cubique pure qui appartient au groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ de paramètres $a = b = c = 7.3852 \text{ \AA}$ sans présence de phases secondaires. Les résultats sont en bonne concordance avec ceux de la littérature [7].

Lorsque la teneur en x augmente à partir de 2.5% jusqu'à 15% **figure II.2.a**, nous constatons qu'aucune trace d'un nouveau pic n'apparaît indiquant la présence d'une nouvelle phase ou de phases secondaires. Ceci indique que tous les échantillons cristallisent dans la phase pérovskite cubique pure isotype à CCTO. Un zoom sur le pic (220), dans l'intervalle en 2θ compris entre

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

33.5° et 34.5°, représenté sur la **figure I.2.b** montre que la substitution de Cu^{2+} par Zn^{2+} provoque un déplacement au niveau de la position du pic vers les hauts angles lorsque le taux en Zinc augmente à partir de 2.5 jusqu'à 5%. Au-delà de $x=5\%$ la position du pic en 2θ subit une oscillation en fonction de x , ceci est peut-être lié à la saturation du site substitué et (ou) à la différence entre les rayons de l'élément substituant le zinc et celui de l'élément substitué.

La **figure I.2.b** montre aussi le dédoublement du pic (220) à partir de 2.5%. Ceci peut être dû à la coexistence de deux phases ou bien l'existence des traces d'oxydes résiduels que nous allons vérifier par le raffinement Rietveld.

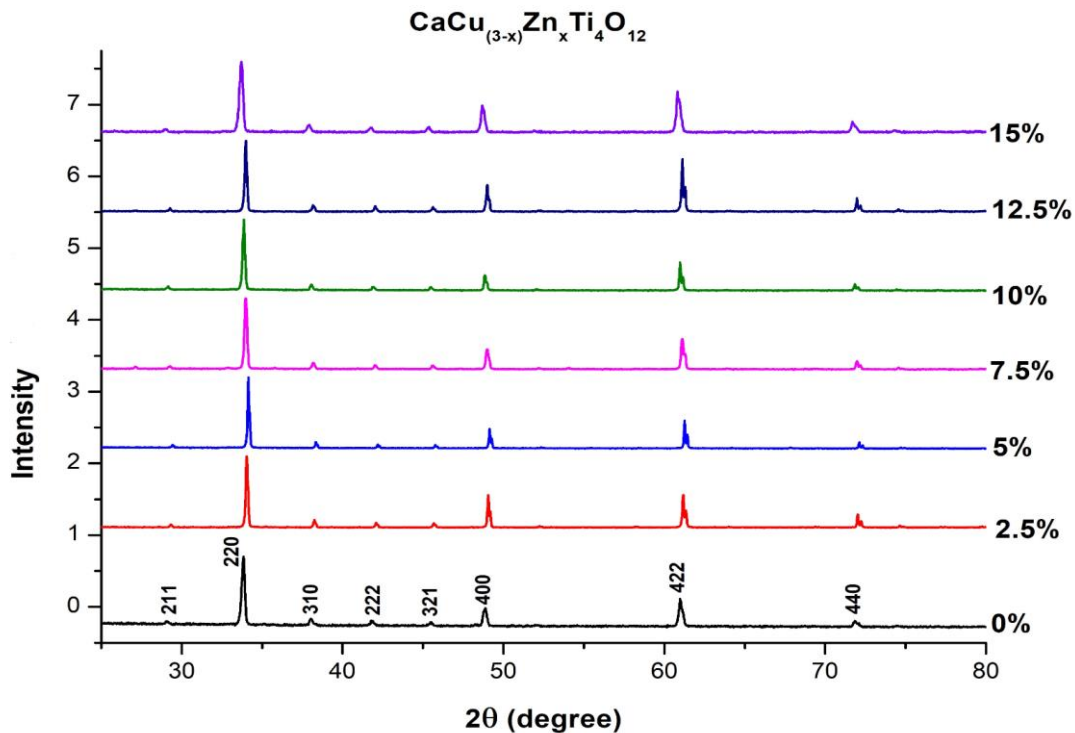


Figure I.2. a : caractérisation par diffraction des Rayons X des poudres CCZn_xTO avec x allant de 0% jusqu'à 15%.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

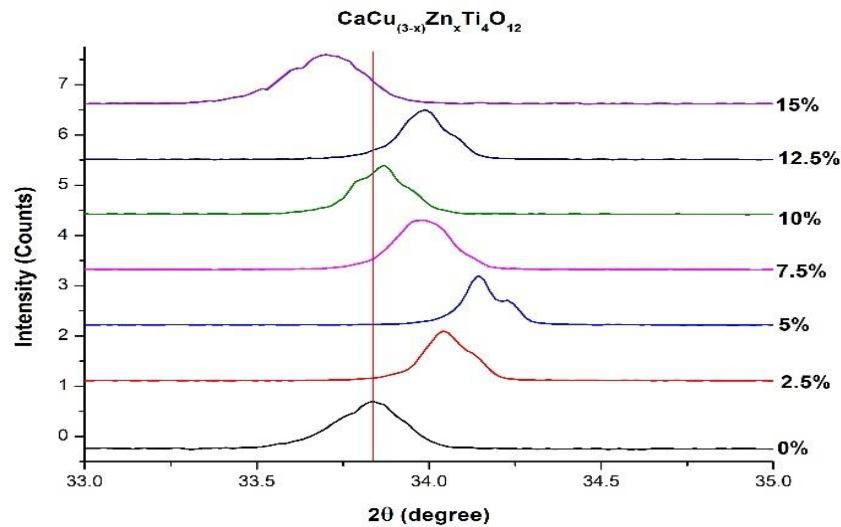


Figure I 2 b: Zoom sur le pic (220) dans un intervalle de $33.5 < 2\theta < 34$.

I.3. Affinement par la Méthode Rietveld

Pour mieux analyser les résultats de Diffraction des Rayons X, nous avons examiné tous nos spectres de DRX par la méthode d'affinement Rietveld en utilisant le programme full-prof [7], **figure I.3** : D'après l'affinement de ces spectres nous avons constaté que le profil des données calculées et observées concorde bien avec les pics expérimentaux qui sont compatibles à la position de Bragg pour le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$. D'ailleurs même quand le taux en Zinc augmente les diagrammes de diffraction affinés par Full-Prof ne montrent aucune trace de phases secondaires par rapport à la céramique CCTO pure comme le montre les spectres représentés sur la **Figure I.3**. Ceci confirme des résultats obtenus par la diffraction des rayons X. D'autre part nous pouvons aussi expliquer que le dédoublement du pic (200) indiqué sur la **figure I.2.b** est dû à la présence des traces de l'oxyde de cuivre. Ce phénomène a été détecté par le MEB et la spectroscopie Raman mais pas par la diffraction des rayons X selon les études de Nasr et al [7].

Le Tableau I.3.a Représente les paramètres de maille des composés CCZn_xTO calculés par le programme Full-Prof. Nous remarquons que les paramètres de maille ($a=b=c$) diminuent légèrement avec l'augmentation de la substitution en Zinc en passant par une valeur minimale à $x=5\%$ puis augmentent légèrement **Figure I.3.a**. Cette variation des paramètres de maille du CCTO dopé au Zinc indique une bonne solubilité de ce dernier dans la maille CCTO **Tableau I.3.b**. De même on constate que le volume de la maille des céramiques CCZn_xTO suit la même évolution que les paramètres a de la maille **Figure I.3.b** Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux de la littérature [8,9].

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

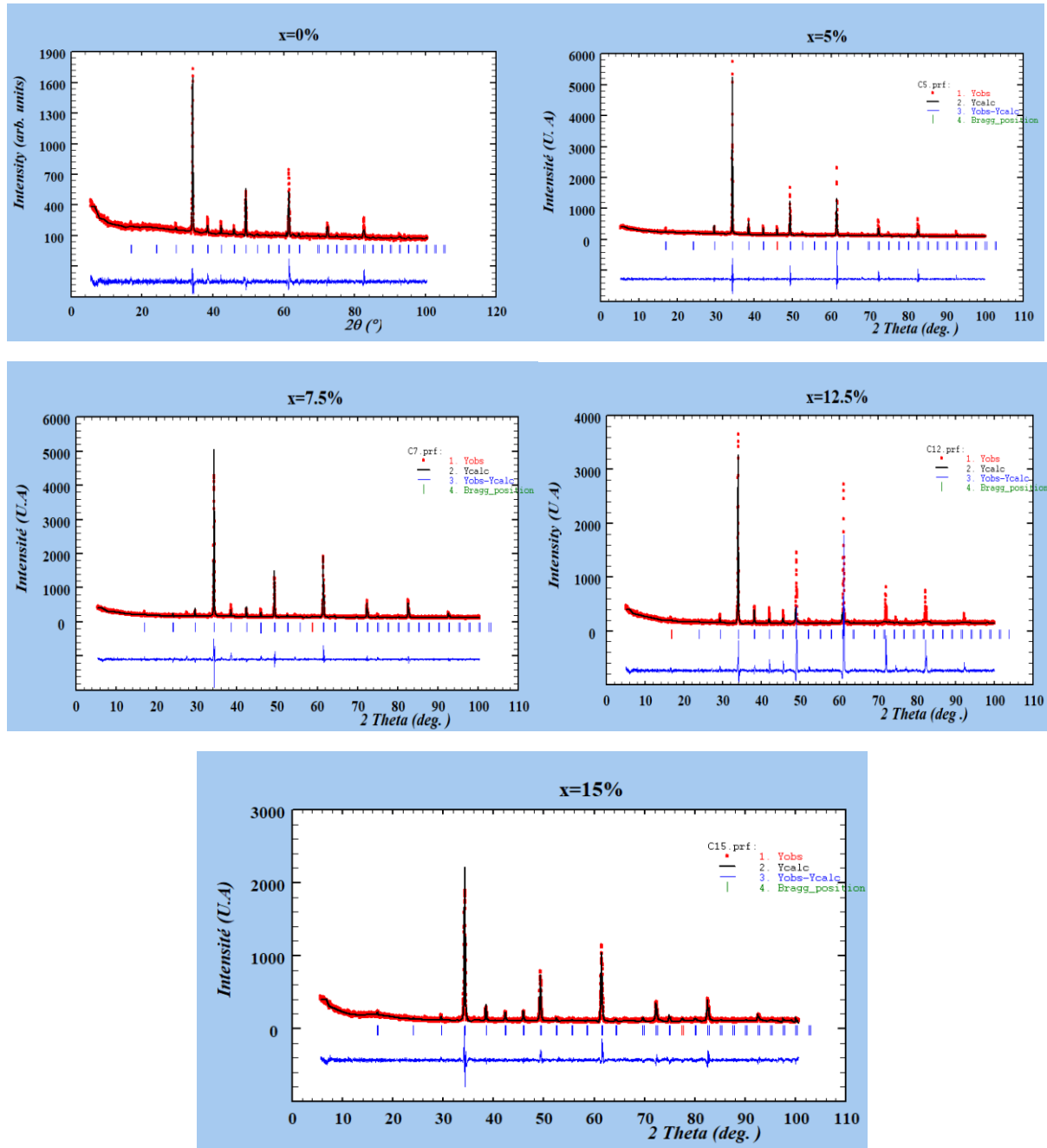


Figure I.2 : Affinement par la méthode Rietveld des composés CCZn_xTO pour $x=0;2.5;5 ;7.5 ;12.5$ et 15% .

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau I.3. a : valeurs des facteurs de reliabilité et fraction en phase α et χ_2 des composées CCZn_xTO .

x(%)	R_p	R_{wp}	χ_2	Wt(%)
0	5.27	7.11	1.30	100
5	7.00	6.59	2.00	100
7.5	7.00	7.33	1.77	100
10	7.03	7.29	1.89	100
12.5	7.15	7.58	1.95	100
15	7.05	6.35	2.00	100

Tableau I.3. b : Evolution des paramètres de maille des phases cubique des composées CCZn_xTO .

x(%)	Phase cubique (Im-3)	
	a=b=c (Å)	Volume(Å) ³
0%	7.3852	402.797
2.5%	7.3758	401.26
5%	7.3742	401.000
7.5%	7.3813	402.1597
10%	7.3867	403.0430
12.5%	7.3853	402.8138
15%	7.3885	403.3428

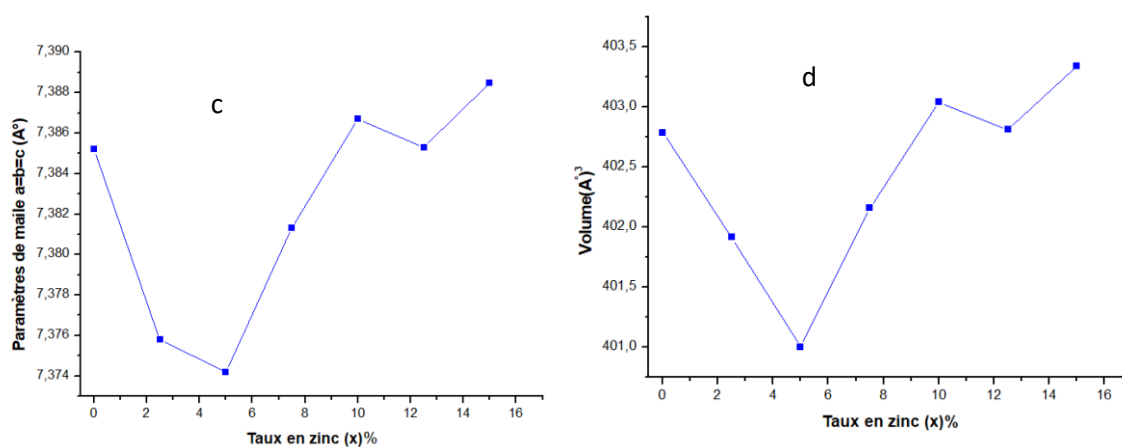


Figure I 3 a : Evolution des paramètres de mailles de la phase cubique des poudre CCZn_xTO

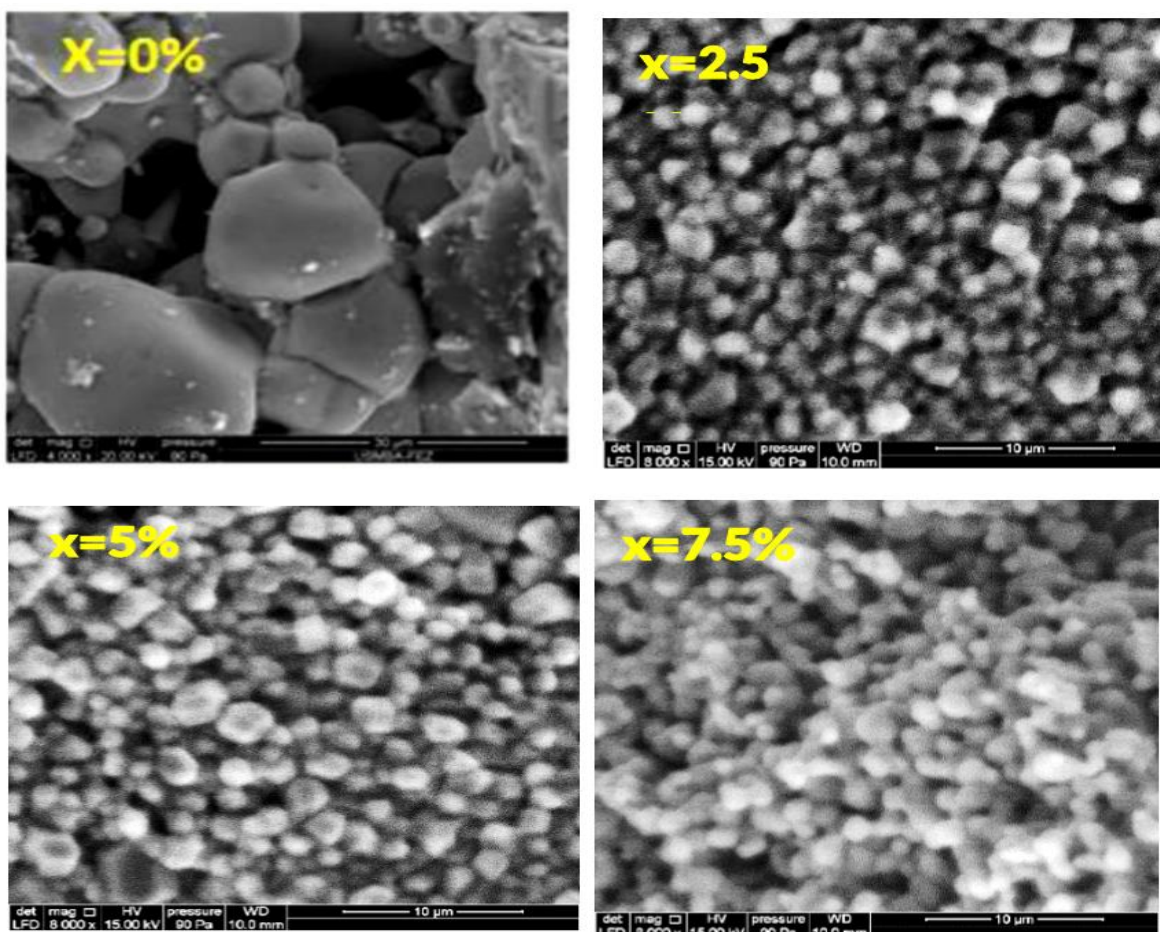
Figure I 3 b : Evolution de volume de la maille de la phase cubique de CCZn_xTO

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

I.4. Caractérisation Par Microscopie Electronique A Balayage Des Pastilles de type CCZn_xTO

La **figure I.4** montre la microstructure des céramiques CCZn_xTO frittées à 1000°C pendant 4h. Pour $x=0\%$ (CCTO pur) la céramique est caractérisée par une répartition des grains de tailles non homogènes, les gros grains ayant une forme quadratique. On note aussi la présence des pores. Tandis que les échantillons dopés par le Zinc montrent un changement au niveau de la morphologie des grains de forme quadratique à semi-sphérique, de taille plus petite et assez homogène. Cette homogénéité diminue au-delà de 7.5%.

Au niveau de la taille moyenne des grains des céramiques CCZn_xTO (**Tableau I.4**) dopées au zinc, il est intéressant de noter que celle-ci diminue brutalement entre 0 et 2.5% puis diminue lentement quand x augmente jusqu'à $x=15\%$ **Tableau I.4** Cette évolution est similaire à celles observées pour les céramiques CCZn_xTO préparées par voie sol-gel avec $x=0;5$ et 10% [10]. De même nos résultats du MEB sont en bonne concordance avec ceux de la littérature [11], pastilles frittées à 1060°C pendant 20h .



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

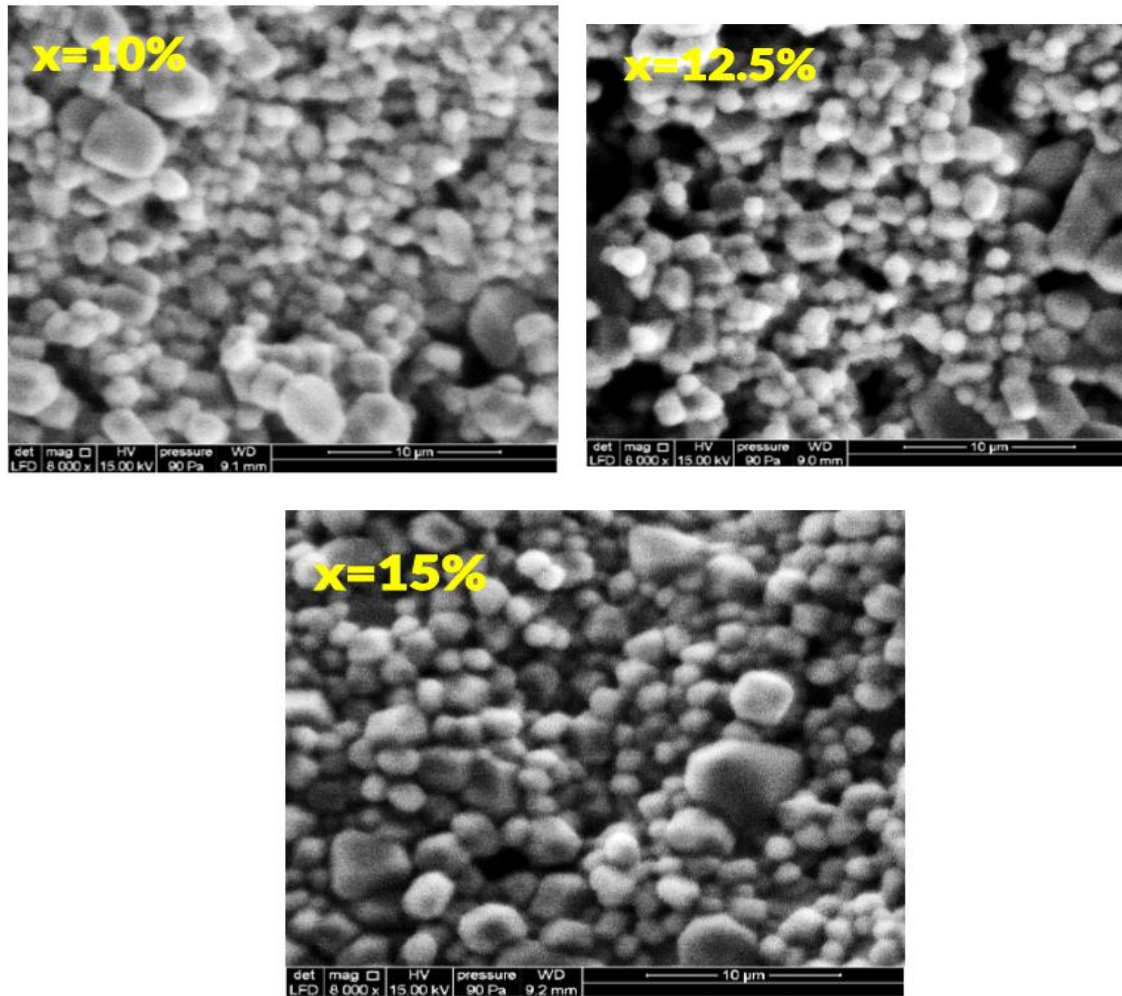


Figure I. 1: Microscopie MEB des céramiques CCZn_xTO pour $x=0$;2.5 ;5 ;7.5 ;10 ;12.5 et 15% frittées à 1000°C 4h.

Tableau I. 2: Taille moyenne des grains des céramiques CCZn_xTO pour $x=0$;2.5 ;5 ;7.5 ;10 ;12.5 et 15% frittés à 1000°C 4h.

% en Zinc (x)	Taille moyenne des grains (μm)
0	11.71
2.5	2.78
5	2.25
7.5	2.07
10	1.96
12.5	1.75
15	1.74

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

I.5. Spectroscopie Raman des poudres de CCZn_xTO

La figure I.5 montre les spectres Raman réalisés sur les échantillons CCZn_xTO préparés par voie solide calcinés à 1050°C pendant 4h, pour les valeurs de x allant de 0 jusqu'à 15%

Pour le CCTO pur ($x=0\%$) on remarque la présence de sept modes Raman actifs qui correspondent à 3 types de symétries (E_g , F_g et A_g). En effet toutes les positions des pics sont en harmonisation avec les résultats prédits par les calculs du réseau dynamique [12]. (**Tableau I.5**). Les modes $F_{g1}(288)$, $E_g(318)$, $F_{g2}(405)$, $A_{g1}(448)$, $A_{g2}(510)$ sont attribués aux mouvements des modes de rotation des octaèdres TiO_6 , le mode $F_{g3}(579)$ est causé par les anti-étirements des liaisons Ti-O-Ti, tandis que le mode $F_{g4}(621)$ est attribué à la vibration des étirements des octaèdres TiO_6 . On note aussi la présence d'un pic situé à 250cm^{-1} qui est dû aux traces de l'oxyde de cuivre CuO [13]

Lorsque la teneur en x augmente de 0 jusqu'à 15% (**Figure I.5**) on n'observe pas de différence significative entre les spectres Raman des poudres CCTO pure et dopées au Zinc, car l'ion Zn^{2+} remplace l'ion Cu^{2+} , créent des liaisons Zn-O au niveau de la position située à 579cm^{-1} [7] (attribuée à la position de la liaison Cu-O). Ceci confirme que le Zinc s'insère bien dans la structure cristalline relative à CCTO. En effet nos résultats sont similaires à ceux de Nasr et al qui ont substitué le Cu^{2+} par le Co^{2+} [13]. D'autre part l'intensité du pic, qui caractérise les traces de CuO à 250cm^{-1} , diminue avec l'augmentation de la concentration en Zinc ou de même peut être dû à la diminution de la concentration en cuivre.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

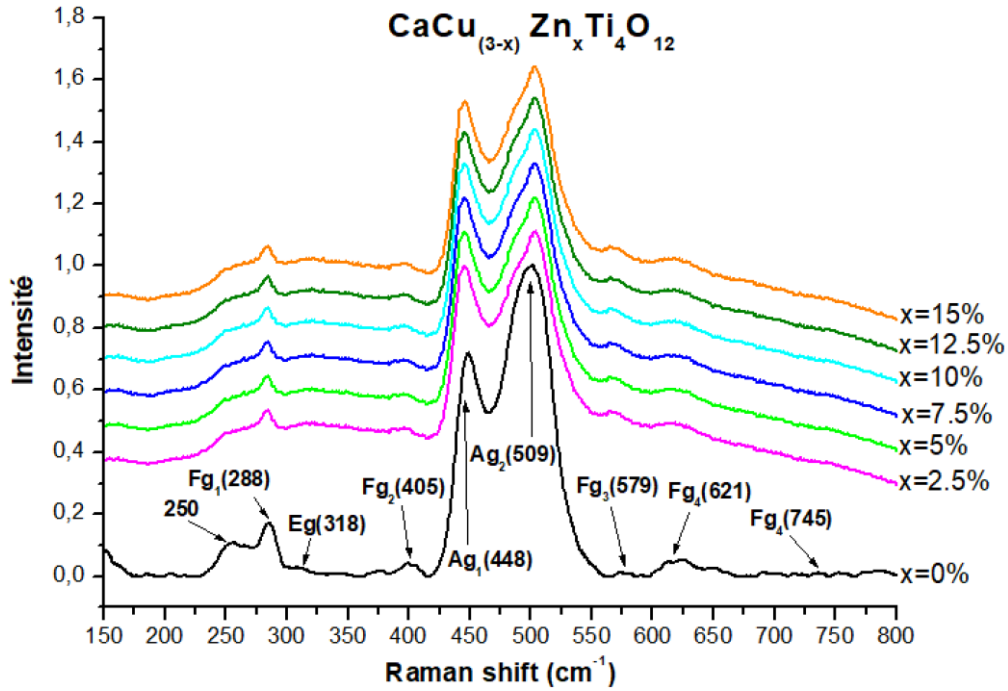


Figure I. 2: Spectres Raman des poudres CCZnxTO pour $x=0$; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5 et 15% frittés à 1000°C 4h.

Tableau I. 3: Modes de symétrie Raman et leurs fréquences expérimentale et théorique relative à la phase cubique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Modes relatifs à CCTO	Fréquences expérimentales	Références [12]
Fg(1)	288	280
Eg(2)	----	318
Fg(2)	405	405
Ag(1)	448	428
Ag(2)	500	512
Fg(3)	579/625	574
Fg(4)	745	747

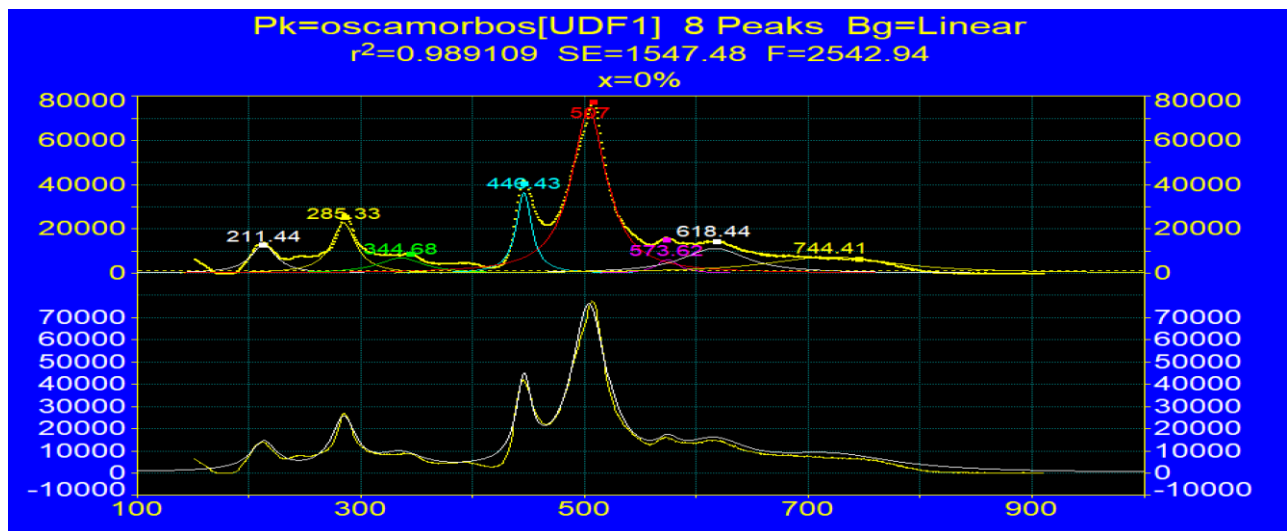
Pour mieux analyser nos résultats nous avons ajusté nos spectres Raman en utilisant le logiciel peakfit, que nous avons déjà présenté dans le chapitre III, afin de déterminer l'évolution des modes Raman en fonction de la fréquence et de calculer la largeur à mi-hauteur.

La figure I.5.a : représente les spectres d'ajustement des septes modes Raman relatif à CCTO avec $x=0$; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5 et 15%.les spectres montrent que tous les modes Raman se

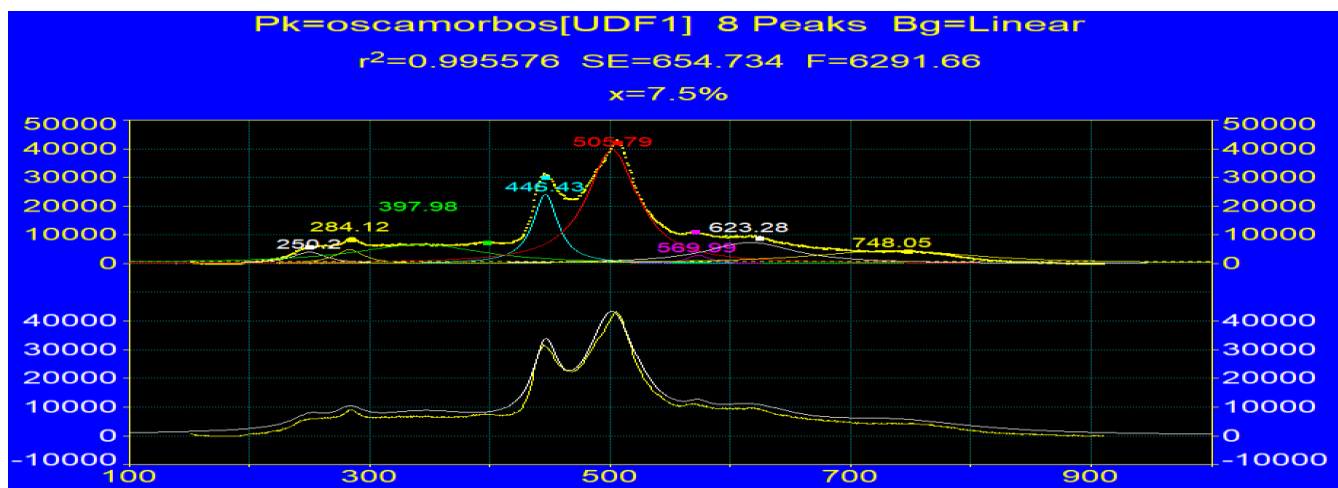
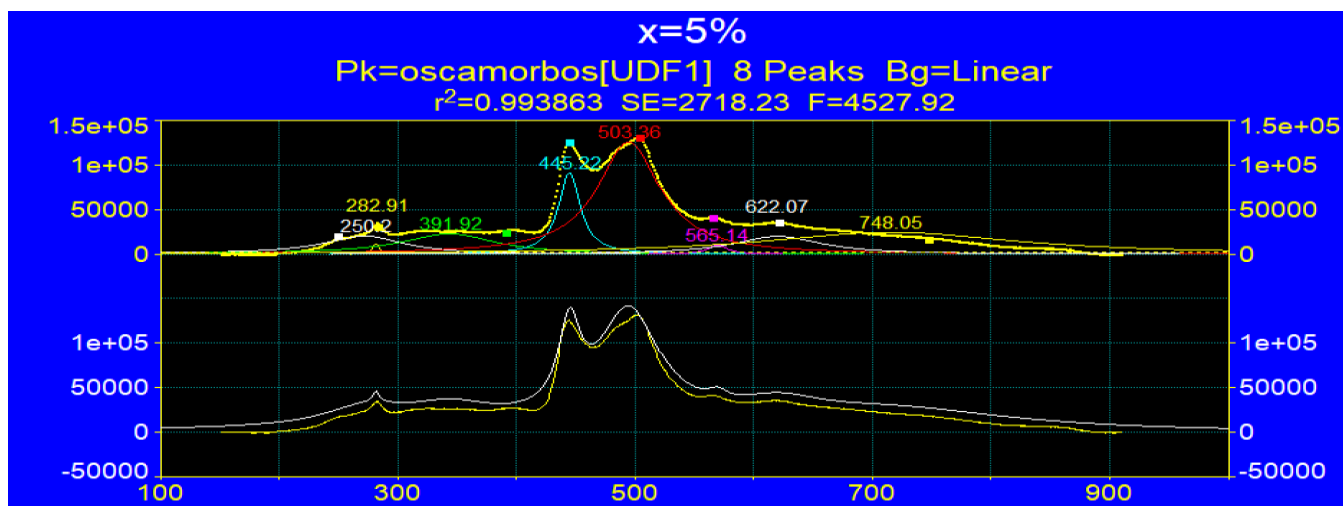
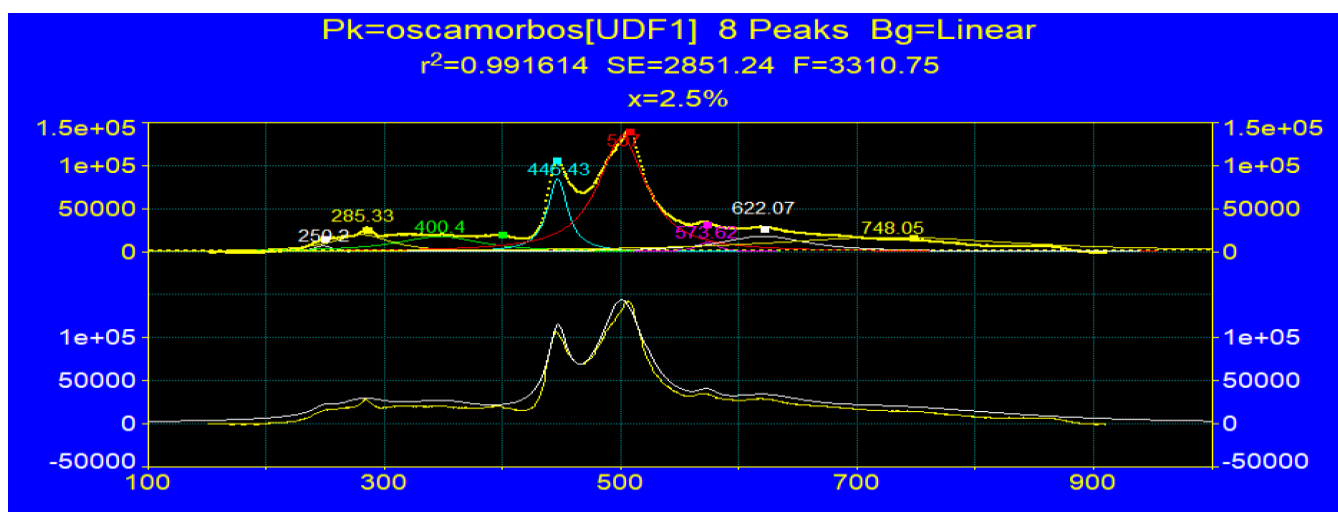
Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

déplacent en fonction de la teneur en Zinc. En effet les positions des tous les modes Raman ont été indiquées sur Le **Tableau I.5.a** :

- Les mode Fg(1) et Ag(2) gardent presque la même position entre 0% et 12.5% au-delà de cette proportion ces derniers se déplacent vers les hautes fréquences.
- Le mode Fg (3) entre 0% et 2.5% s'est déplacé vers les hautes fréquences pour ensuite garder presque la même position lorsque x augmente.
- Tandis que le mode Fg (2) il s'est déplacé vers les hautes fréquences entre 0% et 2.5% et au-delà de cette valeur il continue de se déplacer dans le même sens mais d'une façon beaucoup moins rapide
- Cependant les intensités de tous ces modes diminuent lorsqu'ils se déplacent vers les faibles fréquences causées par les effets de confinement des phonons reliés à la présence d'une petite taille de grains. Ce phénomène peut être dû à la substitution au niveau des sites A et ou B qui entraîne une brisure sur l'ordre polaire de longue portée et une diminution de la longueur de corrélation polaire dans le matériau qui provoque un comportement diffus. Nos résultats sont similaires à ceux de Gouitaa et al [14] qui ont synthétisé le composé $0.5\text{CaTiO}_3\text{-}0.5\text{FeTiO}_3$ en utilisant la voie solide.
- D'autre part les largeurs à mi-hauteur des modes Fg (1), Fg (2), Ag (1), Ag (2) et Fg (3) changent avec la substitution de Zinc **Tableau I.5. b**. Elles sont liées au désordre dans les sites de ces modes. On peut donc déduire à partir de ces résultats que l'addition du Zinc entraîne un désordre sur ces modes. En revanche la largeur à mi-hauteur du mode Fg(4) est stationnaire cela veut dire que Zinc n'affecte pas le désordre sur ce mode.



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

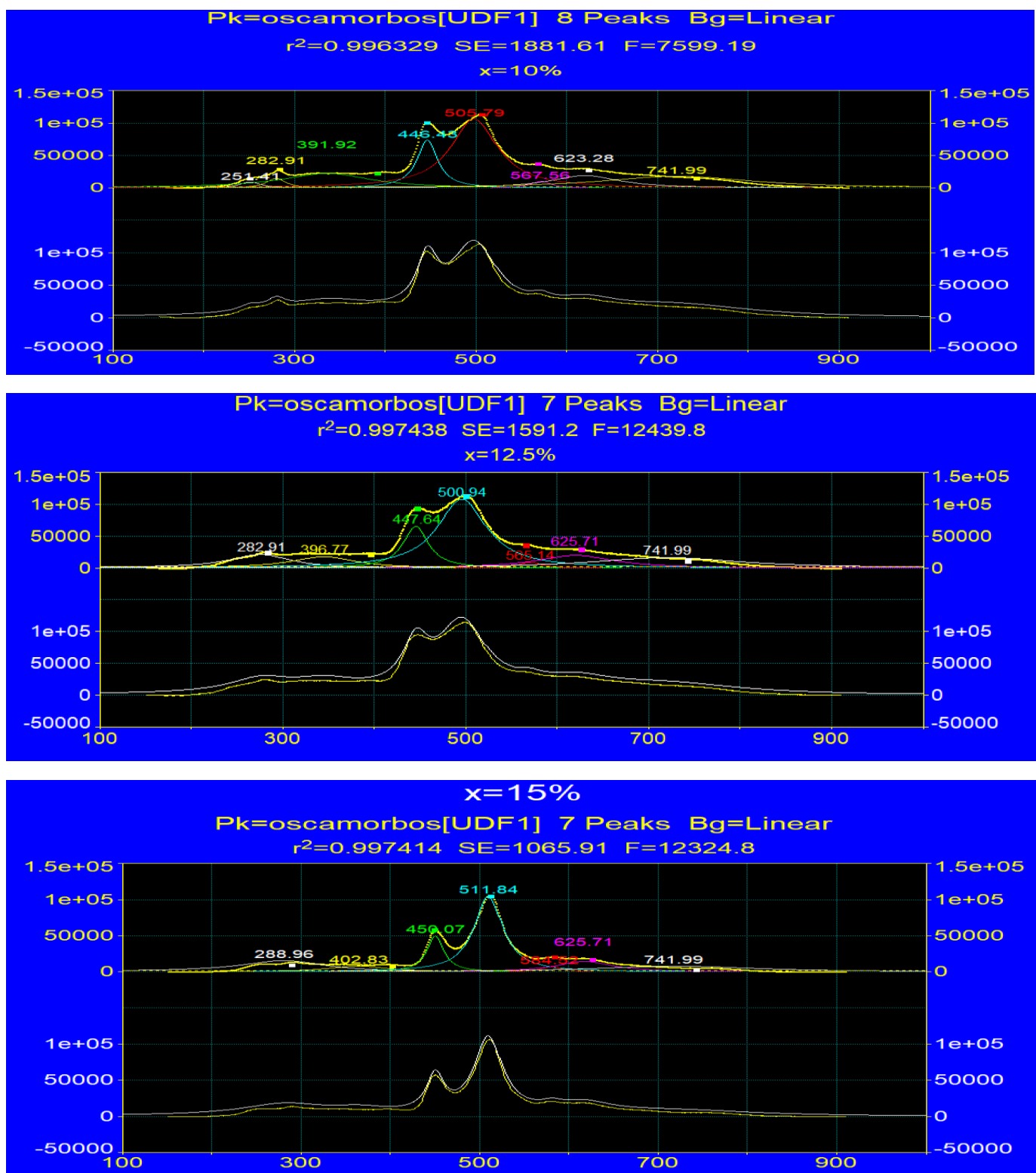


Figure I 5 a:ajustement des spectres Raman par le logiciel peakfit pour les composées CCZn_xTO avec ($x=0$;2.5 ;5 ;7.5 ;10 ;12.5 et 15%).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau I.5. a: Les valeurs de la position des cinq modes Raman des céramiques CCZn_xTO pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15 calcinée à 1050°C .

	Positions des Modes Raman						
Modes	x=0%	x=2.5%	x=5%	x=7.5%	x=10	x=12.5%	x=15%
Fg(1)	285	282	282	284	282	282	288
Fg(2)	344	391	391	397	391	396	402
Ag(1)	446	445	445	446	446	447	450
Ag(2)	507	507	503	505	505	500	511
Fg(3)	618	622	622	623	623	625	625

Tableau I.5. b: la largeur à mi-hauteur des modes Raman des céramiques CCZn_xTO pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

	Largeur à mi-hauteur (FWHM)						
Modes	x=0%	x=2.5%	x=5%	x=7.5%	x=10%	x=12.5	x=15%
Fg(1)	30	19.88	20.45	29.15	25.15	28.88	28.02
Fg(2)	92.82	98.87	101.47	121.03	117.70	110.5	111
Ag(1)	39.26	20.41	22.37	26.05	27.69	29.50	23.20
Ag(2)	56.02	51.07	53.60	50.46	52.10	54.64	57.92
Fg(3)	89.24	90.08	90.74	91.27	91.72	102.15	100.75
Fg(4)	259	259	259	259	259	259	259

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

II. Etude des propriétés diélectriques et électriques des céramiques CCZn_xTO

II.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ_r en fonction de la température à différentes fréquences allant de 1KHz jusqu'à 2MHz pour différentes proportions en Zinc ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) est illustrée sur la **Figure II. 1**

Pour $x=0\%$ (CCTO pur) la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente en passant par deux anomalies diélectriques à la température T_1 et T_2 . La première anomalie à T_1 ($\approx 353^\circ\text{C}$), sous la fréquence $f=5000\text{Hz}$, se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente indiquant un comportement de type ferrorelaxeur. Ce phénomène peut être causé par les défauts ponctuels et les lacunes d'oxygène [15,16] qui caractérisent les matériaux ferroélectriques relaxeurs. Tandis que l'anomalie à T_2 observée aux alentours de 440°C reste presque quasi constante pour toutes les fréquences indiquant un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus.

Quand $x=2.5\%$ on observe que l'anomalie à T_1 se déplace vers les basses températures, $T_1=320^\circ\text{C}$ sous la fréquence $f= 5000\text{Hz}$ (**figure II.1 Tableau II.1.b**), tandis que sa constante diélectrique augmente et atteint une valeur maximale $\epsilon_{1\max}=1.29 \cdot 10^5$. De même que l'anomalie à T_2 se déplace aussi vers les basses températures ($T=351^\circ\text{C}$, $f=500\text{Hz}$) alors que sa constante diélectrique augmente ($\epsilon_{2\max}=2.87 \cdot 10^5$) **Tableau II.1.b**.

A $x=5\%$ nous remarquons un comportement similaire à celui de 2.5% (**figure II.1**) mais la température de l'anomalie à T_1 a augmentée **Figure II.1**, tandis que sa constante diélectrique a diminuée ($\epsilon_{1\max}=1.05 \cdot 10^5$). Concernant la température de l'anomalie diélectrique à T_2 continue d'augmentée et passe par sa valeur maximale ($T_2 \approx 360^\circ\text{C}$) puis diminue au-delà, alors que sa constante diélectrique augmente et atteint la valeur $\epsilon_{2\max}=4.41 \cdot 10^5$ à 500Hz .

Lorsque x croît au-delà de 5% la température de l'anomalie diélectrique à T_1 diminue et passe par une température minimale à $x=10\%$ ($T_1=335^\circ\text{C}$). Cette évolution de la température est accompagnée d'une diminution de sa constante diélectrique qui est minimale à $x=7.5\%$ ($\epsilon_{1\max}=1.53 \cdot 10^4$). Nous observons de même que la température de l'anomalie diélectrique à T_2 diminue jusqu'à ($T_2=318^\circ\text{C}$ à $x=10\%$), alors que sa constante diélectrique est maximale à $x=5\%$ (**Tableau II.1.b**).

Or pour x allant de 12.5 à 15% nous constatons que la température de l'anomalie à T_1 se déplace vers les hautes températures ($T_1= 404^\circ\text{C}$ à $x=15\%$) en revanche sa constante diélectrique poursuit sa diminution (**Tableau II.1.a**). En ce qui concerne l'anomalie à T_2 , celle-ci est peut-être masquée par l'anomalie diélectrique à T_1 .

L'augmentation de la permittivité diélectrique entre 2.5% et 5% pour les deux anomalies diélectriques aux températures T_1 et T_2 , peut-être expliquée par l'homogénéité relative des grains et l'absence des pores observées sur les images MEB. Ces résultats obtenus ont été en bonne concordance avec ceux de la littérature [17].

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

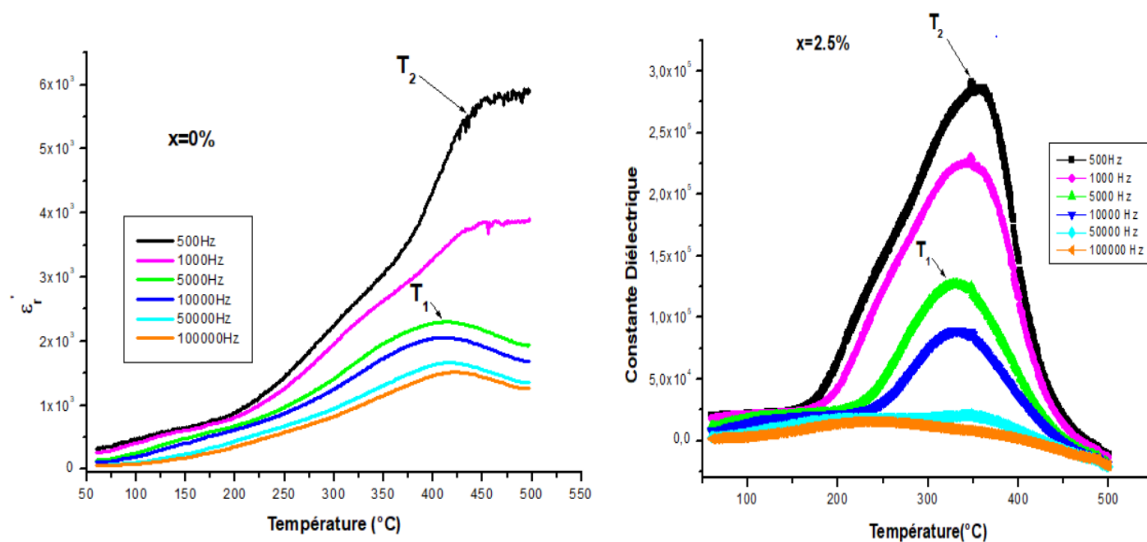
Concernant l'anomalie diélectrique à la température T_1 , lorsque x varie entre 12.5 % et 15% on remarque que la constante diélectrique ϵ_{1max} prend des valeurs minimales **Tableau II.1. a.** Cette diminution peut être due à l'effet du zinc sur les propriétés diélectriques de nos céramiques lorsque sa teneur dépasse 10%. Ces résultats sont comparables à ceux de la littérature [4,6,12].

Expression du degré de relaxation :

Le degré de relaxation est exprimé par la relation suivante (**Equation II.1**) :

$$\Delta T_1 = T_1(10000\text{Hz}) - T_1(5000\text{Hz}) \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec $T_1(5000\text{Hz})$ et $T_1(10000\text{Hz})$ sont les températures correspondantes à l'anomalie diélectrique T_1 aux fréquences de 5000Hz et 10000Hz respectivement. **Le tableau II.1.C** représente les valeurs de ΔT_1 en fonction de x pour les céramiques CCZn_xTO . Les résultats de ce tableau indiquent que le degré de relaxation ΔT_1 augmente de façon très significative lorsque x augmente et passe de $\Delta T_1 = 4^\circ\text{C}$ pour $x = 0\%$ jusqu'à à l'ordre de $\Delta T_1 = 12^\circ\text{C}$ pour $x = 2.5\%$. A partir de $x = 5\%$ ΔT_1 commence à diminuer et atteint une valeur minimale $\Delta T_1 = 6^\circ\text{C}$ à $x = 7.5\%$ pour ensuite augmenter jusqu'à la valeur $\Delta T_1 = 18^\circ\text{C}$ à $x = 15\%$. Cette variation en zig-zag du degré de relaxation des céramiques **figure II.1.a** peut-être due au fait que l'addition du zinc ne se substitue pas forcément dans le site ciblé, ce qui influence sur le degré de relaxation de CCZn_xTO .



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

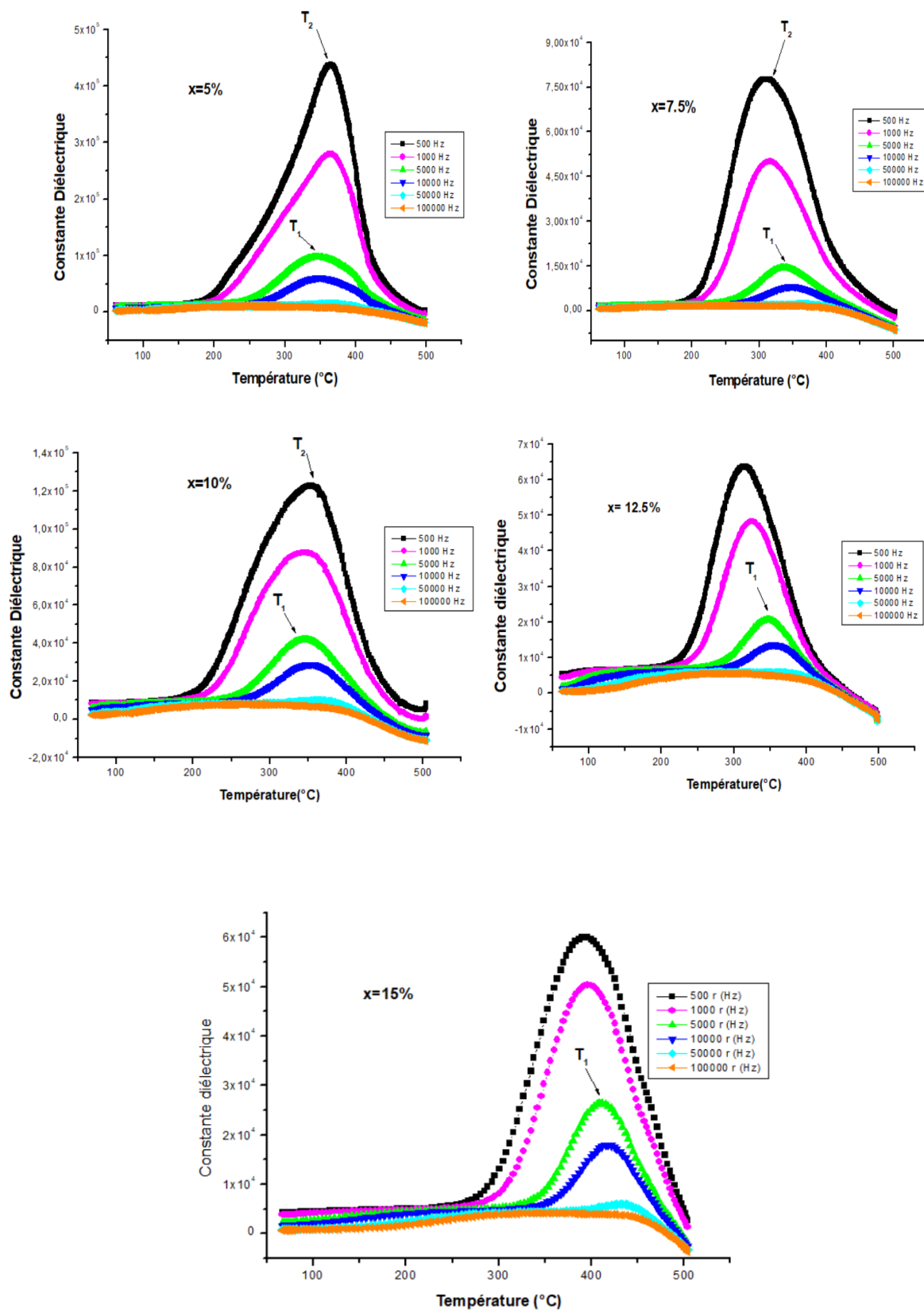


Figure II. 1 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ_r' en fonction de la température pour les des céramiques CCZN_xTO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau II.1. a : valeurs de la permittivité diélectrique de l'anomalie diélectrique à la température T_1 en fonction de x à une fréquence de 5000Hz des céramiques CCZn_xTO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15%

	(f=5000Hz)	
x(%)	T_1 (°C)	ϵ_{1max}
0	409°C	$2.32 \cdot 10^3$
2.5	320°C	$1.29 \cdot 10^5$
5	342°C	$1.01 \cdot 10^5$
7.5	337°C	$1.53 \cdot 10^4$
10	335°C	$4.23 \cdot 10^4$
12.5	346°C	$2.14 \cdot 10^4$
15	404°C	$2.65 \cdot 10^4$

Tableau II.1. b : valeurs de la permittivité diélectrique de l'anomalie diélectrique à la température T_2 en fonction de x à une fréquence de 500Hz des céramiques CCZn_xTO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

	T_2 (500Hz) (°C)	
x(%)	T_2	ϵ_{2max}
0	430°C	$5.82 \cdot 10^3$
2.5	351°C	$2.87 \cdot 10^5$
5	360°C	$4.41 \cdot 10^5$
7.5	322°C	$7.79 \cdot 10^4$
10	318°C	$1.23 \cdot 10^5$

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau II.1. c:Degré de relaxation en température entre 5000Hz et 10000Hz en fonction de x des céramiques CCZn_xTO frittée à 1000°C/4h.

	T_1 °C (f=5000Hz)	T_1 °C (f=10000Hz)	ΔT_1 (°C)
0%	409	413	4
2,5%	320	332	12
5%	342	349	7
7,5%	337	343	6
10%	335	343	8
12,5%	346	355	9
15%	404	422	18

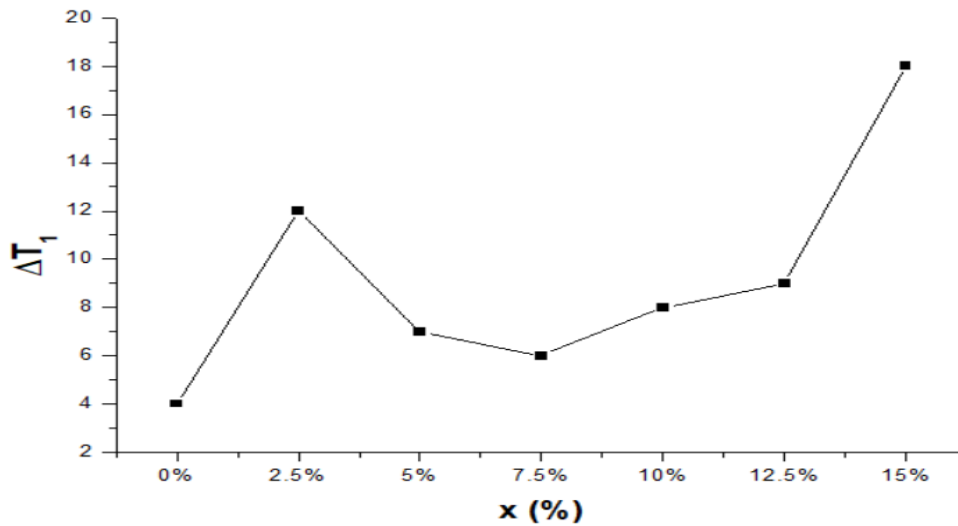


Figure II 1 a: variation du degré de relaxation de l'anomalie T_1 en fonction de Zn entre 5000Hz et 10000Hz.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

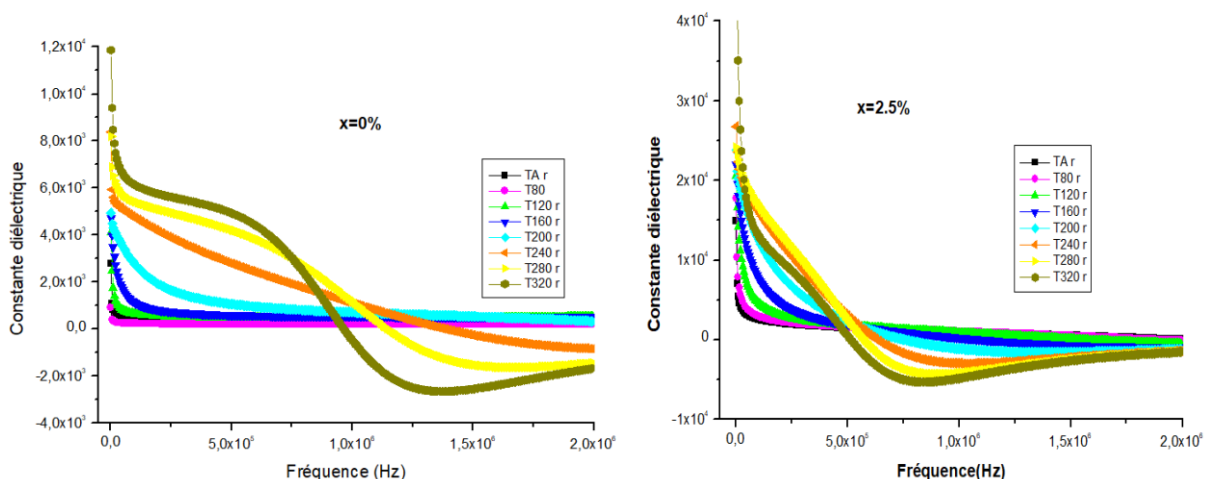
II.2. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

Nous avons étudié l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (500Hz à 2MHz) à différentes températures pour différents taux en Zinc ($x=0$; 2.5 ; 5 ; 10 ; 7.5 ; 12.5 et 15%). Les résultats sont représentés sur la **figure II.2**.

Pour $x=0\%$ (CCTO pur) Figure **II.2** nous observons que la constante diélectrique augmente en fonction de la température pour des fréquences inférieures à 10^4 Hz.

Pour les températures inférieure 240°C , lorsque la fréquence augmente la constante diélectrique diminue et devient presque constante, alors qu'à partir de 240°C nous observons que le matériau diélectrique présente une anomalie diélectrique à une fréquence à l'ordre de 10^6 Hz indiquant un comportement de relaxation .Ce comportement peut-être expliqué par la présence de deux types de mécanismes de relaxation [17,18] que nous avons discuté dans le **chapitre III**.

Lorsque la teneur en Zinc augmente de 2.5% jusqu'à 15% nous remarquons un comportement similaire à celui de $x=0\%$ (CCTO) où la constante diélectrique, à des températures inférieures à $T < 200^\circ\text{C}$, diminue lorsque la fréquence augmente et devient quasi-indépendante de la fréquence, c'est un comportement des ferroélectriques classiques qui peut-être expliquer par le phénomène de relaxation dipolaire causé par la contribution de la polarisation au niveau des interfaces de Type Maxwel-wagner [19]. A partir de $T \ 240^\circ\text{C}$ nous commençons à voir un comportement de relaxation ou la constante diélectrique évolue et atteint une valeur maximale à une fréquence dite fréquence de résonance pour ensuite diminuer indiquant un comportement d'antirésonance. Nous observons aussi que lorsque la température augmente cette relaxation se déplace vers les basses fréquences. ces résultats ont été en bonne conformité avec ceux de Yanwei Huang et al qui ont dopé le CCTO par le Zinc en utilisant la voie sol-gel [20-21].



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

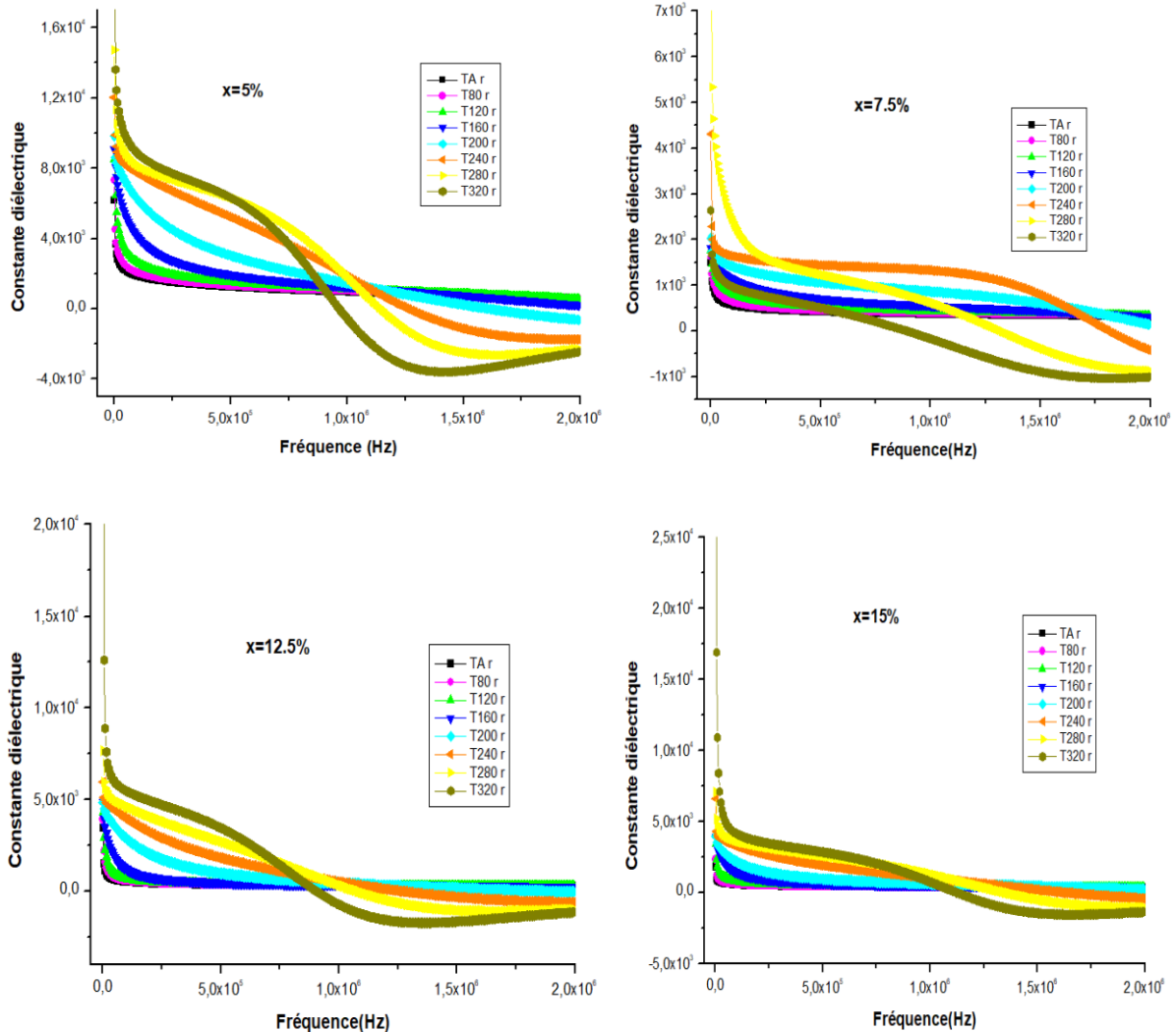


Figure II 2 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ_r' en fonction de la fréquence pour les céramiques CCZn_xTiO avec $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

II.3. Evolution des pertes diélectriques $\text{Tan } \delta$ en fonction de la fréquence

La figure II.3 représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques CCZn_xTiO avec $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% . Pour différentes températures allant de TA à 320°C .

Pour le CCTO pur ($x=0\%$), nous constatons que les pertes diélectriques sont presque négligeables entre TA et $T=200^\circ\text{C}$ sur toute la gamme de fréquence qui varie entre 500Hz et 210^6 Hz (Figure II.3). A partir de $T240^\circ\text{C}$, zone de début d'apparition de la résonance, nous remarquons l'apparition des pics des pertes diélectriques à des fréquences proches de celles correspondant à la résonance. Le premier pic des pertes diélectrique d'intensité $\text{Tan}\delta=2.65 \cdot 10^2$ apparaît à hautes fréquences à $f=1.14 \cdot 10^5\text{ Hz}$ et à la température 240°C (Tableau II.3) lorsque la température augmente l'intensité des pics des pertes diélectriques atteint une valeur maximale à l'ordre de $\text{Tan}\delta=1.04 \cdot 10^3$ à $T320^\circ\text{C}$ à une fréquence de 810^5 Hz Tableau II.3. Cependant cette

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

variation des pertes diélectriques caractérise les céramiques de type CCTO [22-24] qui peut être causée par une migration à longue distance des porteurs de charges [25].

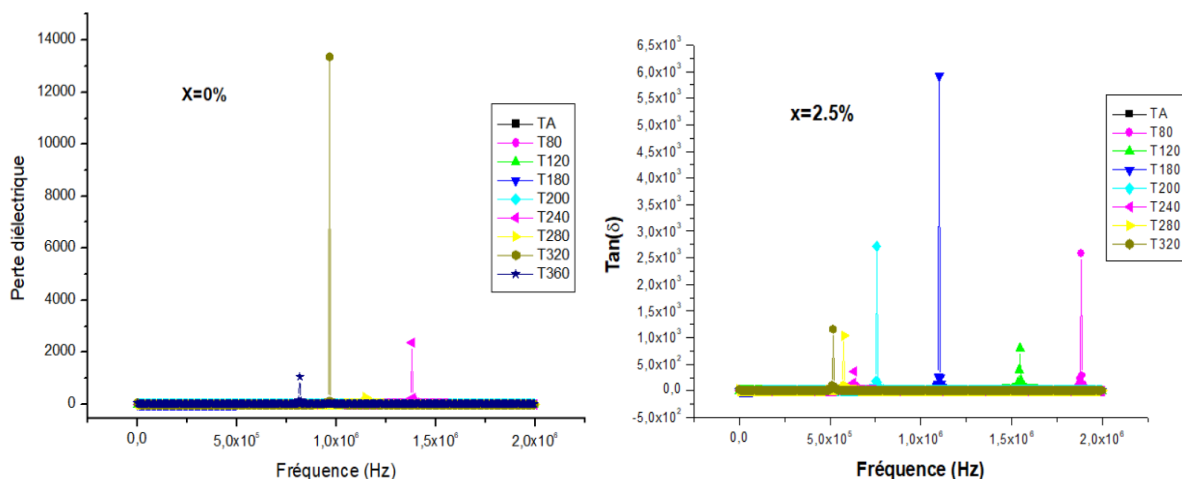
Quand $x=2.5\%$ les pic de la tangente de pertes diélectrique commencent à apparaître à des températures plus basses à partir de $T=80^\circ\text{C}$ à une fréquence supérieure à $1.5 \cdot 10^6$ MHz. L'intensité de ces pics atteint sa plus grande valeur à la température 180°C (**Figure II.3**) pour ensuite diminuer à des températures supérieures à 200°C en se déplaçant vers les basses fréquences. Le pic observé à 330°C apparaît à la fréquence d'environ 5.10^5Hz .

A $x>2.5\%$ les pertes diélectriques en fonction de la fréquence sous différentes températures sont relativement faibles mais présentent des maxima (pics) sous des fréquences correspondant à des anomalies diélectriques dites de résonance. Ce comportement reste similaire à celui de $x=2.5\%$. Le début d'apparition de ces pics dépend de x , de la fréquence et de la température appliquée.

Nous avons regroupé dans le **Tableau II.3** quelques résultats des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes températures. On constate que la fréquence correspondant au pic des pertes diélectrique diminue pour tous les composés lorsque la température augmente (**Figure II.3**).

Par exemple pour $x=15\%$ nous constatons que les pertes diélectriques sont très faibles entre TA et $T200^\circ\text{C}$. A partir de la température $T=240^\circ\text{C}$ le pic de la tangente des pertes diélectrique commence à apparaître à hautes fréquence (**Figure II.3**) et son intensité augmente quand la température augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température $T=280^\circ\text{C}$ ($\text{Tan}\delta=9.14 \cdot 10^2$ à $f=1.12 \cdot 10^6$) puis diminue par la suite quand la température augmente tout en se déplaçant vers les basses fréquences à la température $T=320^\circ\text{C}$ ($\text{Tan}\delta=2.18 \cdot 10^2$ à $f=9.93 \cdot 10^5$) **Tableau II.3**.

Nous pouvons déduire à partir de ces résultats que la valeur des pics des pertes diélectriques diminue lorsque la température augmente pour $x \geq 2.5\%$ **Tableau II.3**, on remarque aussi que les températures de ces pics se déplacent vers les basses fréquences. On constate également que lorsque x augmente, les intensités des pics des pertes diélectriques diminuent globalement en passant par une valeur minimale. Ceci laisse prédire que le zinc diminue relativement les pertes diélectriques de nos céramiques.



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

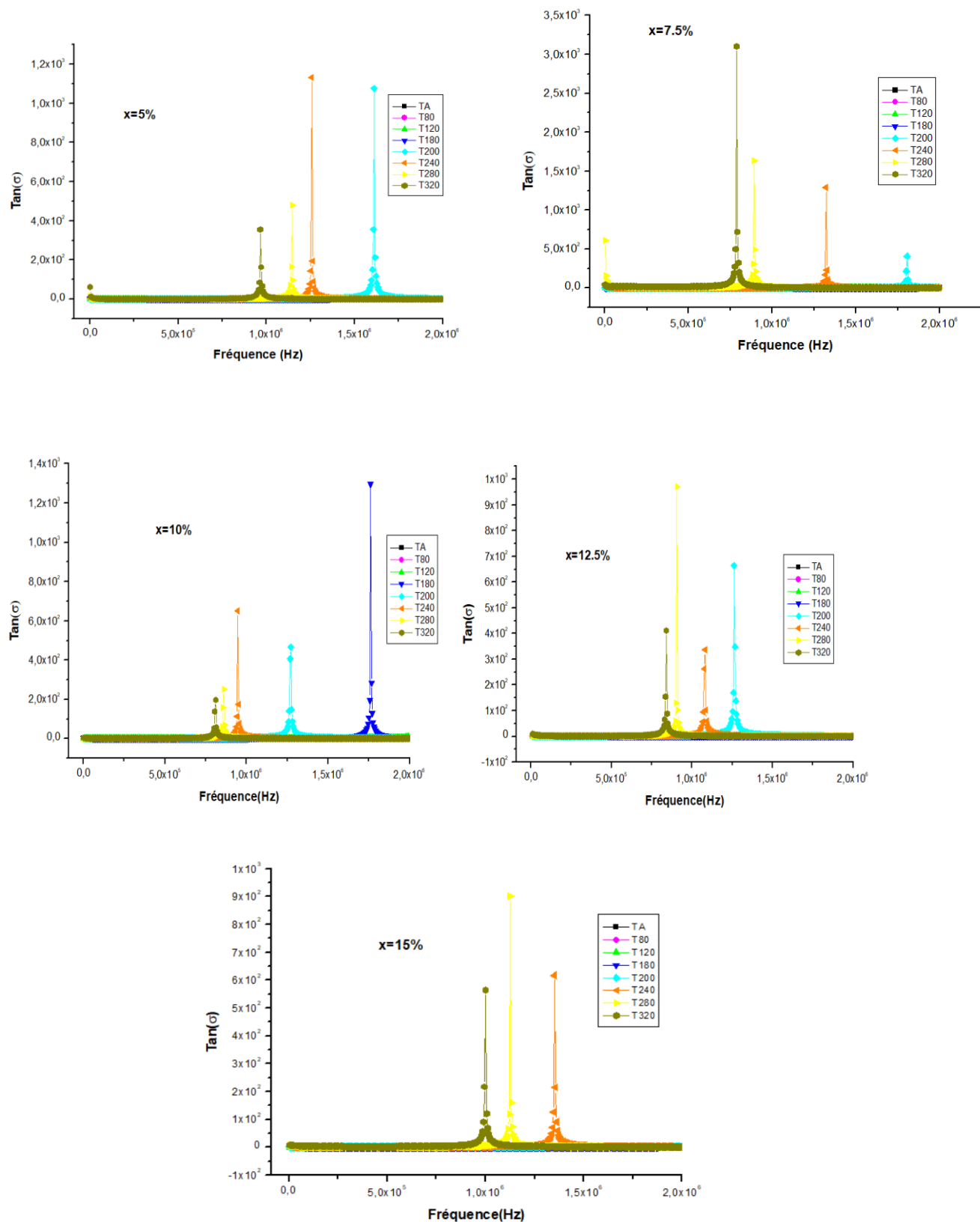


Figure II. 3: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques CCZn_xTO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau II. 1:valeurs des pertes diélectriques $\text{Tan}\delta$ à différentes températures des céramiques CCZn_xTO avec $x= 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

	T200°C		T240°C		T280°C		T320°C	
	Tan δ	Fréquence (Hz)	Tan δ	Fréquence (Hz)	Tan δ	Fréquence (Hz)	Tan δ	Fréquence (Hz)
0%	$1.9 \cdot 10^2$	$1.38 \cdot 10^6$	$2.65 \cdot 10^2$	$1.14 \cdot 10^6$	$1.33 \cdot 10^3$	$9.65 \cdot 10^5$	$1.04 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^5$
2.5%	$2.72 \cdot 10^3$	$7.47 \cdot 10^5$	$3.59 \cdot 10^2$	$6.25 \cdot 10^5$	$1.04 \cdot 10^3$	$5.69 \cdot 10^5$	$1.15 \cdot 10^3$	$5.07 \cdot 10^5$
5%	$1.07 \cdot 10^3$	$1.61 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^3$	$1.25 \cdot 10^6$	$4.81 \cdot 10^2$	$1.14 \cdot 10^6$	$3.55 \cdot 10^2$	$9.67 \cdot 10^5$
7.5%	$4.09 \cdot 10^2$	$1.81 \cdot 10^6$	$1.28 \cdot 10^3$	$1.31 \cdot 10^6$	$1.63 \cdot 10^3$	$8.9 \cdot 10^5$	$3.09 \cdot 10^3$	$7.88 \cdot 10^5$
10%	$4.66 \cdot 10^2$	$1.27 \cdot 10^6$	$6.52 \cdot 10^2$	$9.47 \cdot 10^5$	$2.53 \cdot 10^2$	$8.60 \cdot 10^5$	$1.97 \cdot 10^2$	$8.09 \cdot 10^5$
12.5%	$6.61 \cdot 10^2$	$1.27 \cdot 10^6$	$3.36 \cdot 10^2$	$1.07 \cdot 10^6$	$9.72 \cdot 10^2$	$9.01 \cdot 10^5$	$4.18 \cdot 10^2$	$8.34 \cdot 10^5$
15%	$0.38 \cdot 10^1$	$1.98 \cdot 10^6$	$6.18 \cdot 10^2$	$1.35 \cdot 10^6$	$9.04 \cdot 10^2$	$1.12 \cdot 10^6$	$5.67 \cdot 10^2$	$1.01 \cdot 10^6$

II.4. Evolution des pertes diélectriques Tan δ en fonction de la Température

Nous avons tracé l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour nos échantillons CCZnTO pour $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% . **figure II.4.**

Pour $x=0\%$ nous observons que les pertes diélectriques restent presque négligeables entre T_A et $T_{400}^\circ\text{C}$. A partir de la température $T_{420}^\circ\text{C}$ le pic de la tangente de perte prend une valeur maximale à l'ordre de $\text{Tan}\delta=1.41 \cdot 10^1$ à 500Hz puis diminue quand la fréquence augmente jusqu'à $\text{Tan}\delta=0.37 \cdot 10^1$ à 500000 Hz (**Tableau II.4**) et se déplace vers les hautes températures Cette variation des pertes diélectriques peut-être expliquer par l'augmentation de la polarisation au niveau des interfaces qui caractérise les céramiques de type CCTO.

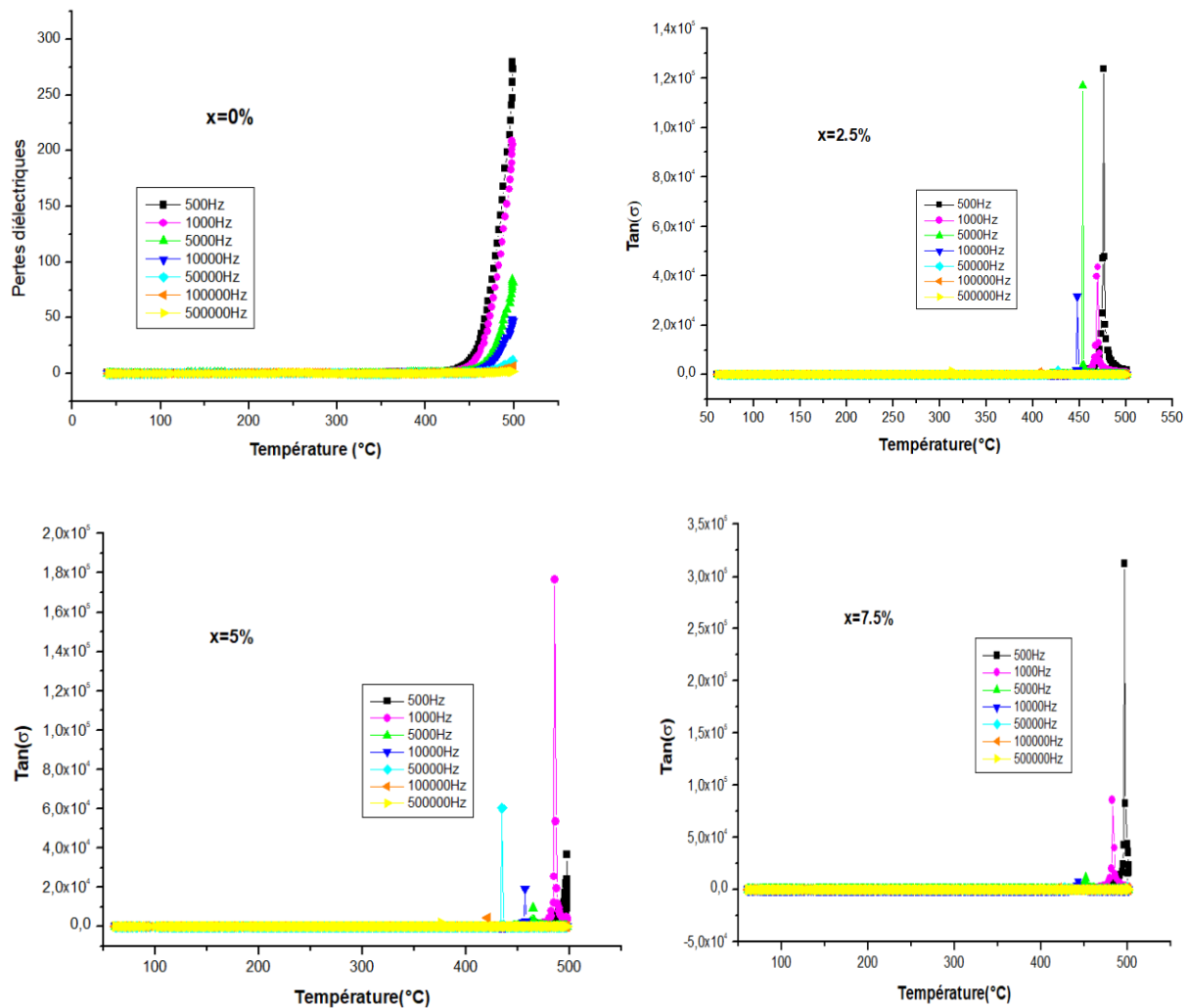
A $x=2.5\%$ nous remarquons que les pertes diélectriques sont trop faibles entre T_A et $T=440^\circ\text{C}$ (**Figure II.4**). A partir de la température $T=453^\circ\text{C}$ les pertes diélectriques atteint une valeur maximale $\text{Tan}\delta= 1.17 \cdot 10^5$ à une fréquence de $f=500\text{Hz}$ (**Tableau II.4**), puis elles diminuent par la suite lorsque la fréquence augmente jusqu'à $\text{Tan}\delta= 1.31 \cdot 10^3$ à $f=500000\text{Hz}$ et se déplace vers les basses fréquences.

Lorsque $x=5; 7.5; 10; 12.5$ et 15% , on constate que ces pourcentages représentent un comportement similaire à celui de $x=2.5\%$.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que les molécules de nos céramiques ne peuvent pas s'orienter dans les diélectriques polaires que lorsque la température augmente. L'orientation des dipôles est donc facilitée par l'augmentation de la température ce qui provoque l'augmentation de la tangente de perte. Les pertes diélectriques atteignent donc leurs valeurs maximales.

En plus des pertes diélectriques, la conduction électrique augmente également avec l'augmentation de la température. Ces facteurs entraînent l'augmentation de la tangente des pertes $\text{Tan}(\delta)$ quand la température augmente [27,28].



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

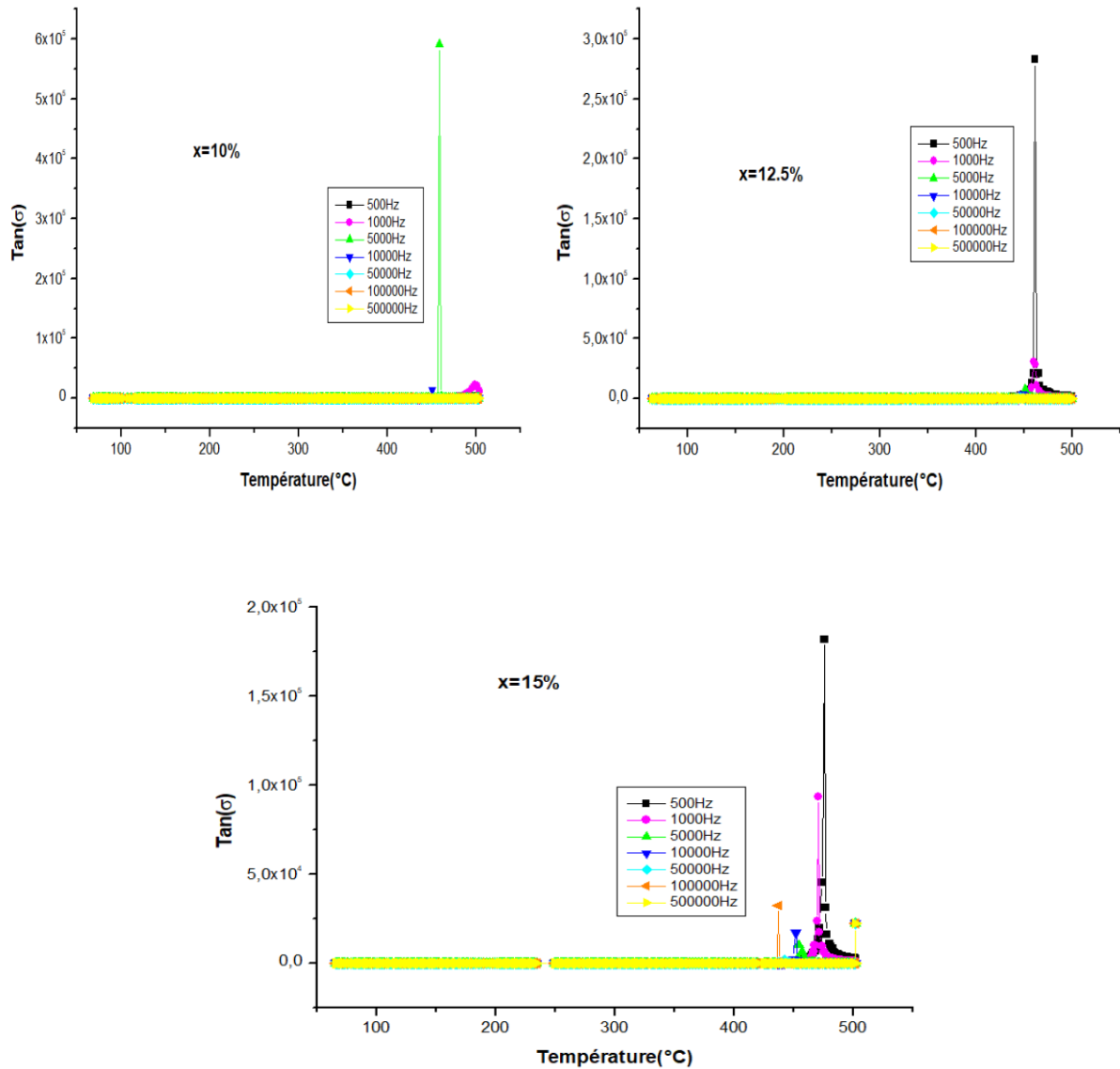


Figure II 4: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la Température des céramiques CCZn_xTiO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau II. 2: valeurs des pertes diélectriques $\text{Tan}\delta$ à différentes fréquences CCZn_xTO avec $x=0 ; 2.5 ; 5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

	$\text{Tan}\delta$									
	500Hz		10000Hz		50000Hz		100000Hz		500000Hz	
$\%(x)$	$\text{Tan}\delta$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{Tan}\delta$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{Tan}\delta$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{Tan}\delta$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{Tan}\delta$	$T(^{\circ}\text{C})$
0%	1.4110^1	484°C	$1.04 \cdot 10^1$	490°C	$0.62 \cdot 10^1$	493°C	0.8410^1	497°C	$0.37 \cdot 10^1$	499°C
2.5%	$1.17 \cdot 10^5$	453°C	$3.17 \cdot 10^4$	447°C	$1.65 \cdot 10^3$	427°C	$1.17 \cdot 10^3$	406°C	$1.31 \cdot 10^3$	313°C
5%	$9.59 \cdot 10^3$	464°C	$1.95 \cdot 10^4$	456°C	$6.05 \cdot 10^4$	434°C	$4.55 \cdot 10^3$	421°C	$1.94 \cdot 10^3$	376°C
7.5%	$1.13 \cdot 10^4$	452°C	$7.67 \cdot 10^3$	442°C	$1.73 \cdot 10^3$	427°C	$1.91 \cdot 10^3$	421°C	$7.68 \cdot 10^2$	402°C
10%	$5.93 \cdot 10^5$	457°C	$1.40 \cdot 10^4$	449°C	$1.3 \cdot 10^3$	435°C	$1.2 \cdot 10^4$	426°C	$4.46 \cdot 10^2$	387°C
12.5%	$7.43 \cdot 10^3$	451°C	$3.8 \cdot 10^3$	449°C	8.2710^2	446°C	$4.32 \cdot 10^2$	444°C	$2.06 \cdot 10^3$	425°C
15%	$1.02 \cdot 10^4$	453°C	$1.75 \cdot 10^4$	455°C	$2.24 \cdot 10^5$	491°C	$3.26 \cdot 10^4$	436°C	$2.24 \cdot 10^4$	500°C

III.Etude des propriétés électriques des céramiques

III.1. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence

Afin d'évaluer l'effet de la substitution de Cu par le zinc par PT, sur la conductivité du composé CCZn_xTO en fonction de x , la conductivité totale a été calculée à partir des mesures diélectriques.

La figure III.1.a: représente la variation de la conductivité en fonction de la fréquence allant de 100Hz à 1MHz des céramique CCZn_xTO avec $x= (0 ; 2.5; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et $15\%)$ dans une gamme de température qui varie de la TA à $T 320^{\circ}\text{C}$.

Pour tous les composés, nous observons que la conductivité augmente lorsque la température augmente. Globalement cette conductivité augmente de façon quasi linéaire en fonction de la fréquence, plus précisément pour une fréquence supérieure à 10^4 Hz (zone qualifiée de haute

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

fréquence). Dans ce domaine de hautes fréquences ($f > 10^4$ Hz) nous observons que la conductivité évolue d'une manière quasi-linéaire et devient proportionnelle à la fréquence [29,31]. Ceci peut être expliqué par la présence d'un mécanisme de conduction de saut à courte distance [32,33]. Cette évolution est le résultat des concentrations élevées d'électrons, principalement les électrons libres générés par la substitution de Zn^+ par Zn^{2+} [34,35]. Dans cette zone il y a la présence des porteurs de charges qui se situent aux niveau des joints de grains ceci peut être dû à un arrangement à longue distance, c'est-à-dire qu'il existe à ce niveau une domination de la conductivité en courant continu [36-38] qui suit la loi de Joncher que nous avons détaillé dans le chapitre III (formule ci-dessous).

$$\sigma_w = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad 0 < s < 1 \quad (\text{Equation III.1})$$

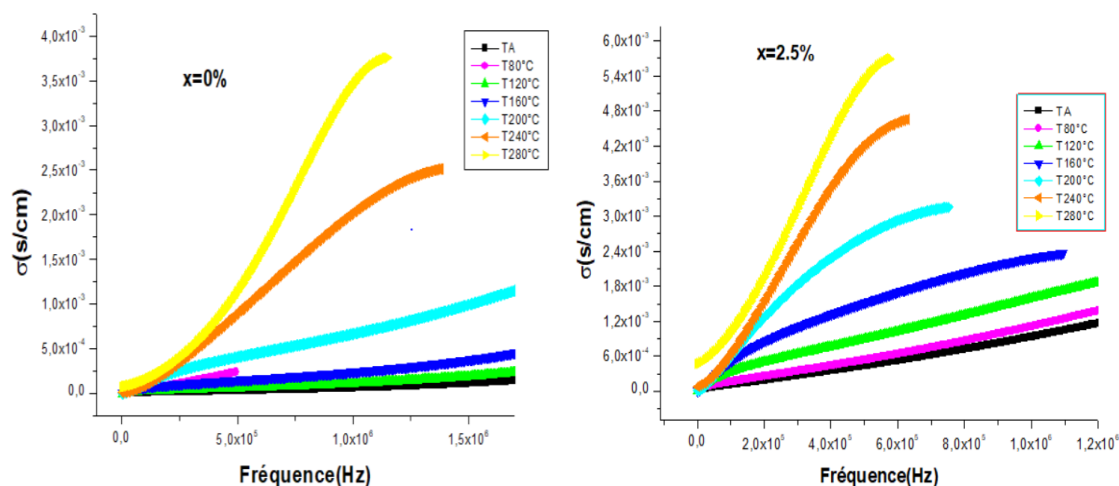
σ_w : conductivité alternative.

$\omega: 2\pi f$ représente la pulsation angulaire

A : est un paramètre qui dépend de la température

s : exposant de la loi de puissance avec $0 < s < 1$, il mesure le degré d'interaction entre les ions mobiles et leur environnement

Tableau III.1 représente la variation de l'exposant s en fonction de la fréquence sous différentes températures, allant de la température ambiante jusqu'à 320°C , pour les céramiques CCZn_xTO avec $x = 0; 2.5; 5; 7.5; 10; 12.5$ et 15% . Il montre que les valeurs de l'exposant s à différentes températures et pour différentes proportions en x (%Zn) sont inférieures à 1. Cela indique que nos céramiques ont un comportement de type non Debye avec interaction. Nous remarquons, sur ce tableau que s diminue globalement lorsque x augmente, d'autre part nous constatons que la valeur de s diminue quand la température augmente pour toutes les proportions en x sauf pour $x=0\%$, ce qui explique que le mécanisme de conduction dans les céramiques peut être analysé à travers le modèle à saut de barrière corrélé (CBH) [39,40] par lequel le transport des charges s'effectue entre des états localisés en raison d'un saut des barrières de potentiels.



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

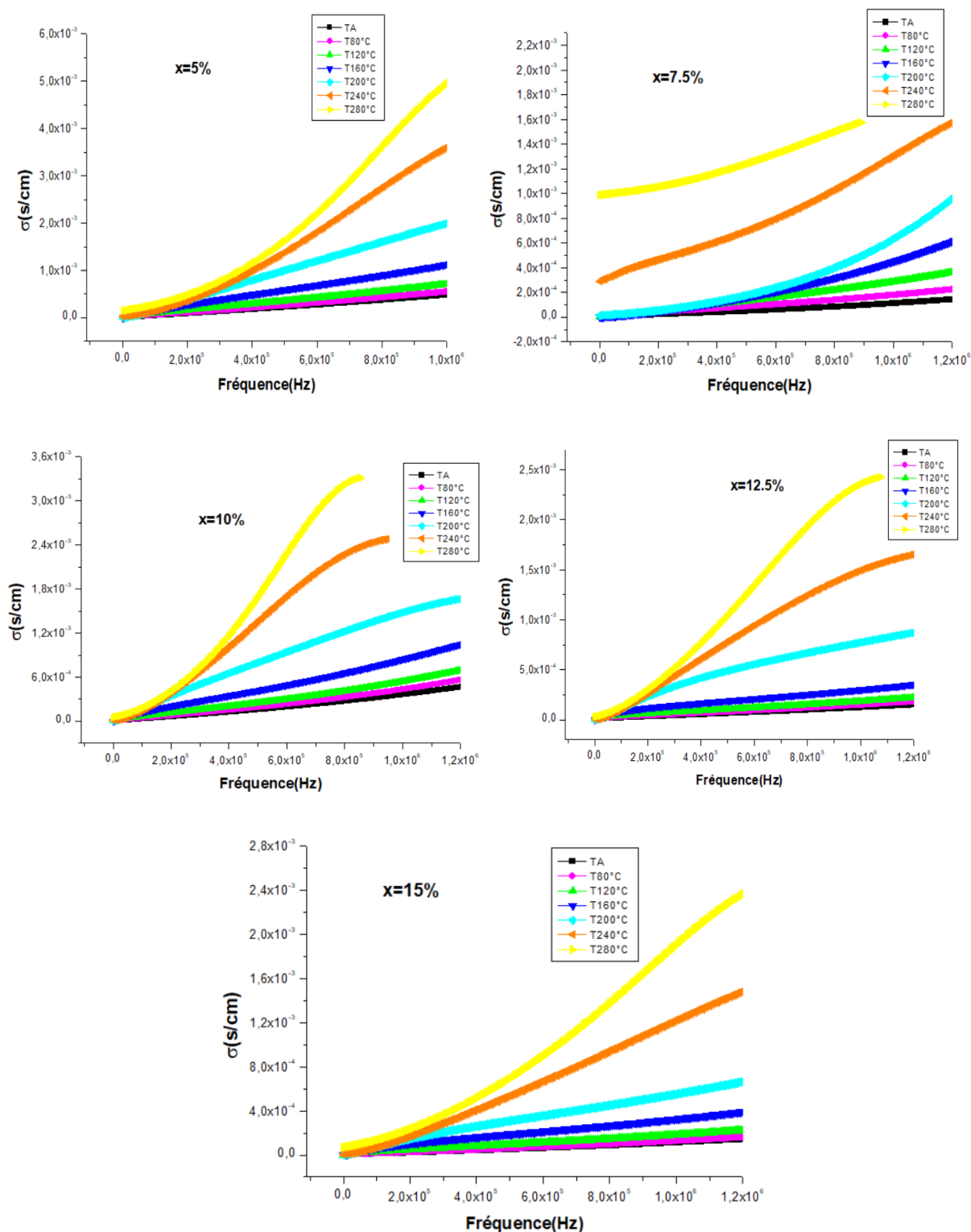


Figure III 1 a: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques CCZn_xTO avec $x = 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% .

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Tableau III. 1: valeurs de S à différentes températures pour les céramiques CCZn_xTO avec ($x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.

	TA	T80°C	T120°C	T160°C	T200°C	T240°C	T280°C
0%	0.968	0.998	0.974	0.983	0.996	0.997	0.997
2.5%	0.998	0.992	0.990	0.981	0.978	0.971	0.971
5%	0.995	0.993	0.994	0.982	0.980	0.980	0.975
7.5%	0.998	0.986	0.984	0.980	0.961	0.955	0.955
10%	0.998	0.980	0.980	0.974	0.963	0.960	0.951
12.5%	0.990	0.989	0.977	0.965	0.965	0.952	0.949
15%	0.989	0.986	0.971	0.968	0.960	0.952	0.943

Nous avons tracé l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence à Température ambiante TA pour toutes les céramiques CCZn_xTO avec ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) **Figure III.1.b.** sur cette dernière nous remarquons que la conductivité augmente lorsque la fréquence augmente, surtout pour $x=2.5$ et 10% , cette variation linéaire de la conductivité δ_{Ac} en fonction de la fréquence indique que la conduction se produit à travers les porteurs de charge entre des états localisés.

Alors que pour $x=0 ; 7.5 ; 12.5$ et 15% nous observons que la conductivité électrique reste statique et indépendante de la fréquence à basses fréquences ($f < 10^6 \text{Hz}$) ceci indique qu'un champ électrique trop faible est appliqué pour pouvoir perturber le mouvement à longue distance des porteurs de charges, ce phénomène peut-être expliquer par le principe du modèle de relaxation par saut et de la conduction au niveau des joints de grains [41].

A Partir de ces résultats nous pouvons déduire que l'addition de Zinc a engendré un accroissement de la conductivité surtout pour $x=2.5\%$ au-delà de ce pourcentage la conductivité diminue pour toutes les autres proportions ($x=5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

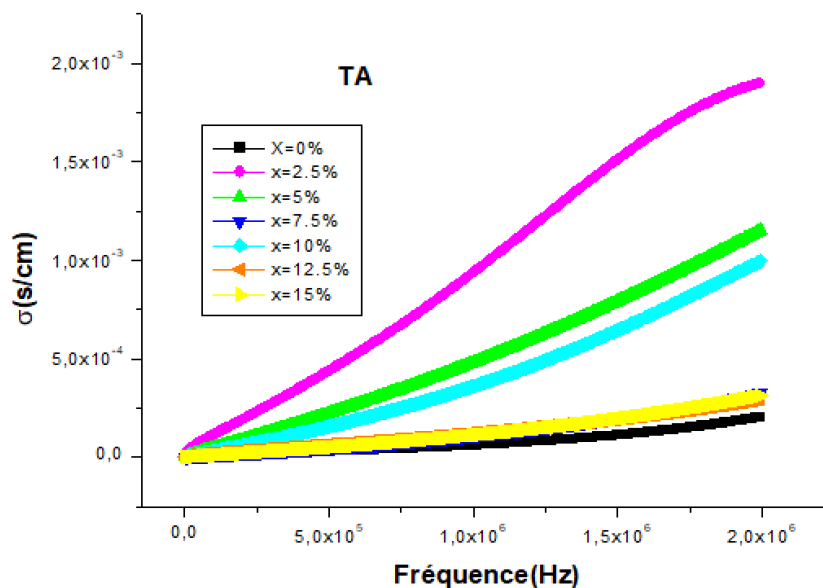


Figure III 1 b : variation de la conductivité en fonction de la fréquence des céramiques CCZn_xTO ($x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à TA .

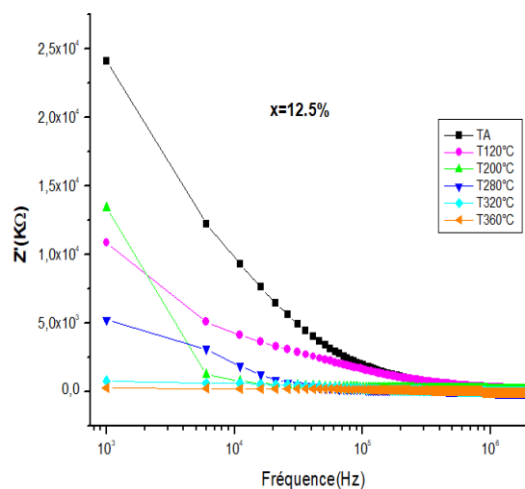
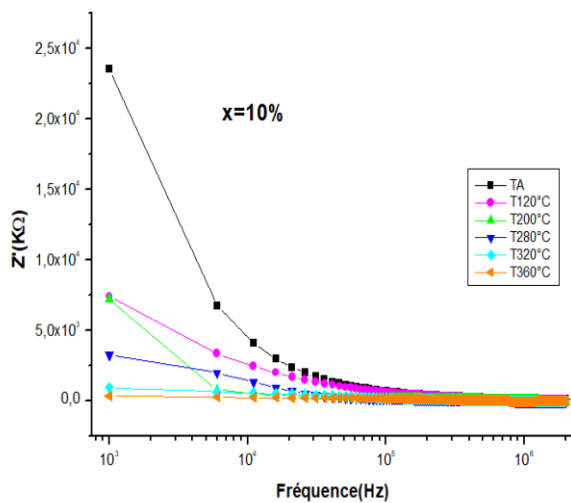
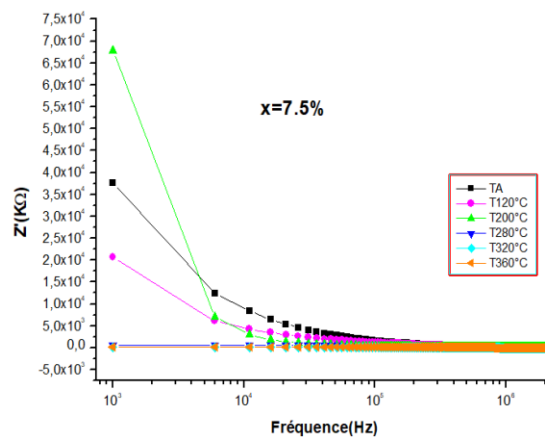
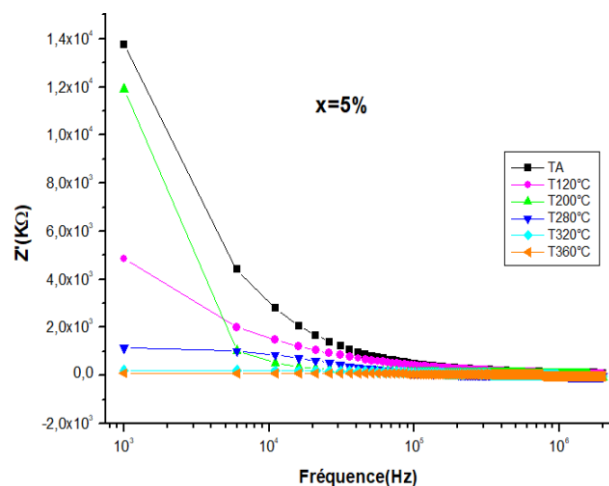
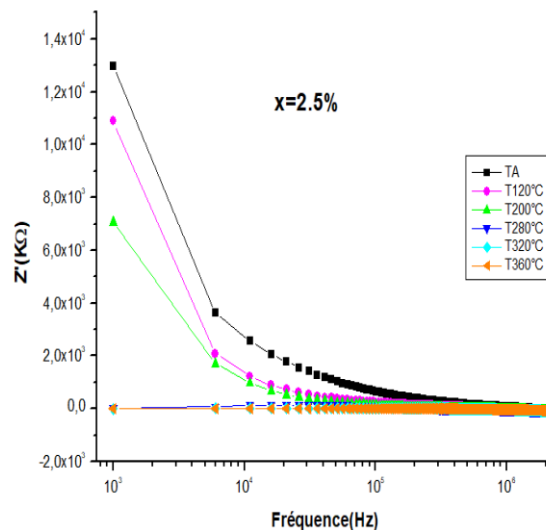
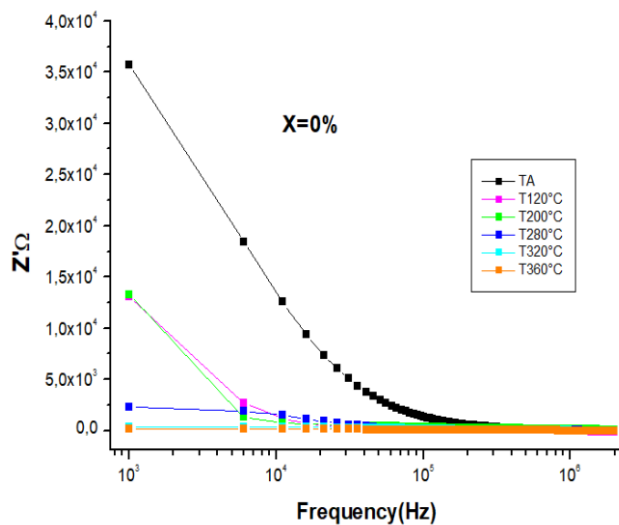
III.2. Etude d'impédance en fonction de la fréquence

Les figures III.2.a et b représentent l'évolution de la partie réelle et imaginaire (Z' et Z'') de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures entre TA et T 360°C pour les céramiques CCZn_xTO ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) .

On remarque, pour tous les échantillons, que la valeur de Z' et Z'' figures III.2.a et b diminue lorsque la fréquence augmente. De même, lorsque la température augmente sous la même fréquence sauf à la température 200°C à partir de $x= 5\%$. On observe aussi sur la figure III.2.b que la partie imaginaire de l'impédance Z , en gros, diminue lorsque la température et (ou) la fréquence augmente.

A partir des valeurs indiquées sur les Tableaux III.2.a et b nous remarquons que Z' et Z'' prennent des valeurs maximale à basses température pour des basses fréquences ($f=10^3\text{Hz}$), d'autre part nous constatons que lorsque la température et la fréquence augmentent Z' et Z'' diminuent de façons significative. Nous pouvons expliquer les valeurs maximales de Z' et Z'' à basses fréquences par la présence d'une grande polarisation diélectriques causée par les charges d'espace et l'orientation des dipôles qui se trouvent entre et à l'intérieur des grains dans nos matériaux. Par conséquent à haute fréquence et plus précisément au-delà de $f=10^4$ Hz les faibles valeurs de Z' et Z'' (figures III.2.a et b) sont expliquées par la présence d'un comportement à coefficient de résistivité négatif thermique négatif (NTCR) [42] ce qui peut être causé par l'accumulation des charges d'espace [43].

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

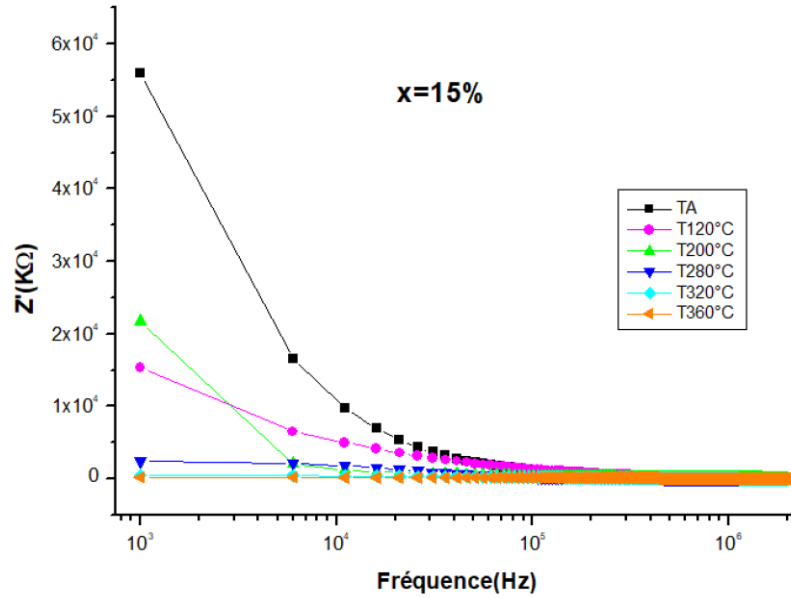
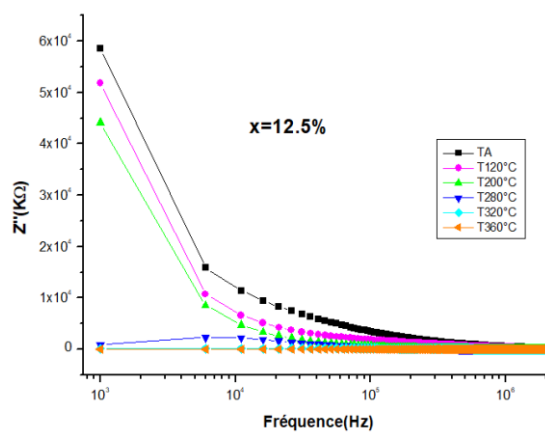
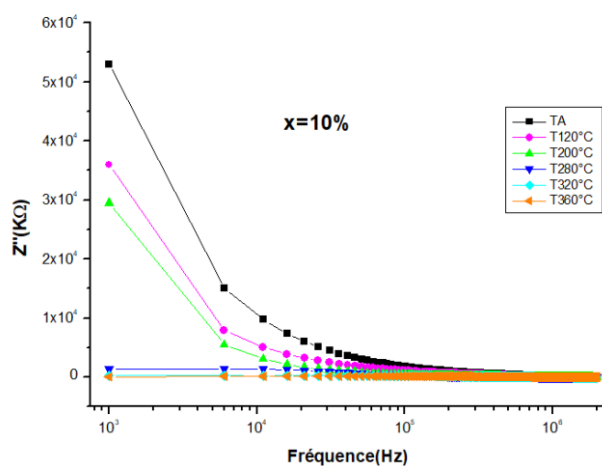
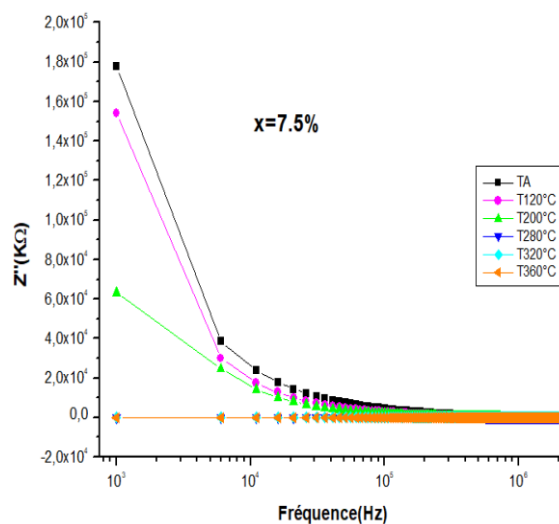
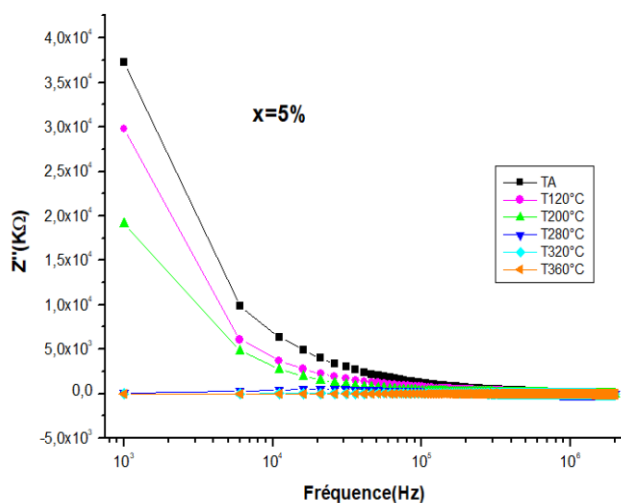
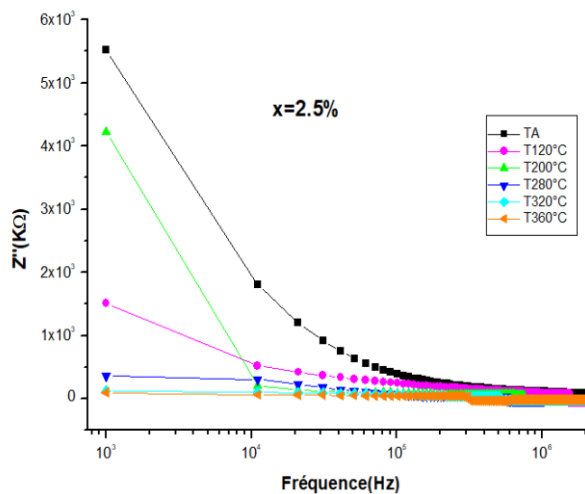
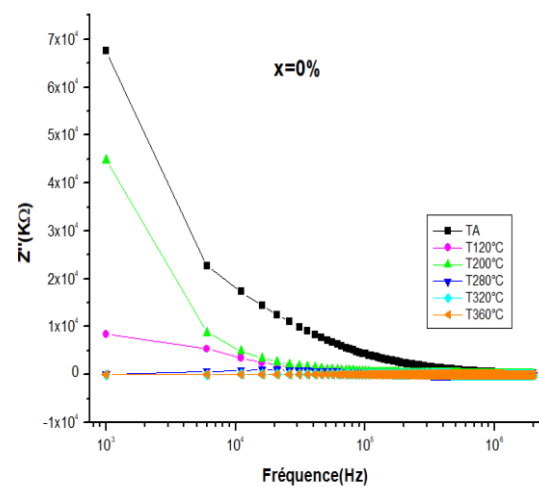


Figure III 2 a: Evolution de l'impédance réelle en fonction de la fréquence pour les céramiques CCZn_xTO ($x=0; 2.5; 5; 7.5; 10; 12.5$ et 15%) à différentes températures.

Tableau III.2. a: valeurs de Z' à différentes températures pour une fréquence $f=10^3\text{Hz}$ des céramiques CCZn_xTO ($x=0; 2.5; 5; 7.5; 10; 12.5$ et 15%).

	$f=10^3\text{ Hz}$				
	TA	T120°C	T200°C	T280°C	T320°C
0%	$3.6 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.27 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.34 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.47 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$4.63 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
2.5%	$1.3 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.09 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$7.08 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$8.9 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$3 \cdot 10^1 \text{ K}\Omega$
5%	$1.38 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$4.92 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.18 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.110^3 \text{ K}\Omega$	$2.46 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
7.5%	$3.77 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.05 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$6.79 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$5.8 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$	$1.72 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
10%	$2.36 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$7.5 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$7.22 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$3.3 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$9.09 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$
12.5%	$2.41 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.08 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.34 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$5.30 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$7.07 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
15%	$1.52 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.50 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.16 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.48 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$5.59 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

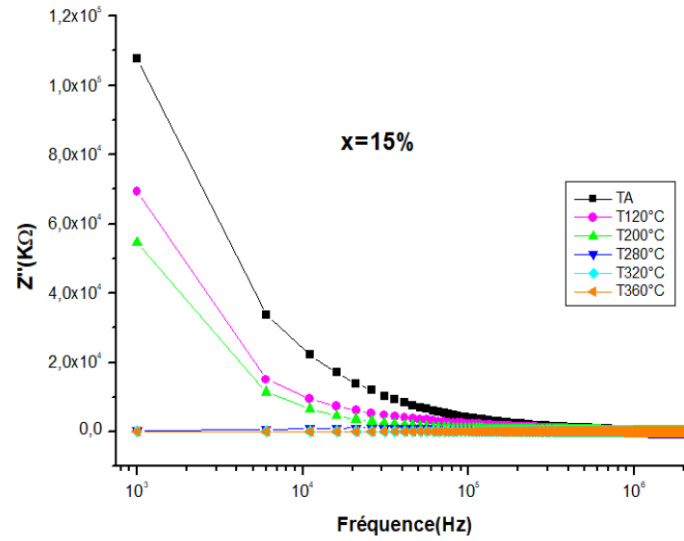


Figure III 2 b: Evolution de l'impédance imaginaire en fonction de la fréquence des céramiques CCZN_xTO ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.

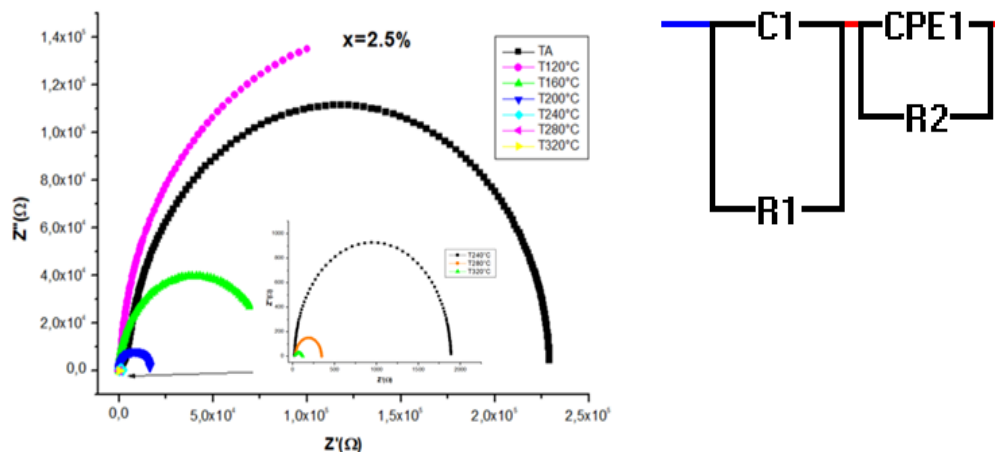
Tableau III.2. b: valeurs de Z'' à différentes températures à une fréquence $f=10^3\text{Hz}$ des céramiques CCZN_xTO ($x=0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) .

	$f=10^3 \text{ Hz}$				
	TA	T120°C	T200°C	T280°C	T320°C
0%	$6.77 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$8.3 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.02 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.02 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.49 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
2.5%	$5.5 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.53 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$4.21 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$	$3.87 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$	$1.33 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
5%	$3.73 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.99 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.9 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$4.80 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$	$7.8 \cdot 10^1 \text{ K}\Omega$
7.5%	$1.7 \cdot 10^5 \text{ K}\Omega$	$1.55 \cdot 10^5 \text{ K}\Omega$	$6.34 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.42 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$	$1.7 \cdot 10^1 \text{ K}\Omega$
10%	$5.29 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$3.59 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$2.9 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.5 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$2.70 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
12.5%	$5.80 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$5.18 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$4.3 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.87 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$2.59 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$
15%	$1.08 \cdot 10^5 \text{ K}\Omega$	$6.95 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$5.5 \cdot 10^4 \text{ K}\Omega$	$1.02 \cdot 10^3 \text{ K}\Omega$	$1.52 \cdot 10^2 \text{ K}\Omega$

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

III.3. Variation de Z'' en fonction de Z'

La spectroscopie d'impédance est une technique employée pour étudier l'effet du grain et des joints de grains [44,45] afin d'évaluer les propriétés de transport électrique à l'intérieur des matériaux [46,47]. En effet les arcs semi-circulaires sont tracés en utilisant un circuit résistance capacité (RC) et (R-CPE) connectés en série indiqués sur la **figure III.3.a** : qui représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la partie réelle Z' à différentes températures pour les échantillons CCZn_xTO avec ($x= 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%). A partir de ces tracées (**Figure III.3.a**), nous remarquons la présence d'un seul demi-arc pour tous les échantillons causés par la contribution des joints de grains. En effet les centres des arcs sont situés en dessous de l'axe Z' . Ce qui indique que nos matériaux sont caractérisés par une relaxation de type non-idéal ou non-Deby [48,49]. Ces résultats montrent que la résistance des grains et des joints de grains diminue avec l'augmentation de la température indiquant la diminution de la résistivité des matériaux [50]. Ceci montre que tous les échantillons présentent un comportement des matériaux ayant un coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) [51] de tous nos composées pour toutes les températures sauf à $T200^\circ\text{C}$ où nous remarquons la présence de deux demi-arc à partir de 5% jusqu'à 15% l'arc situé à la fréquence inférieure correspond au joint du grain, tandis que l'arc à fréquence supérieure correspond au grain [42,43] ce qui explique l'augmentation de la conductivité à température constante indiquant ainsi la formation des couches barrière (IBLC) [49].



Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

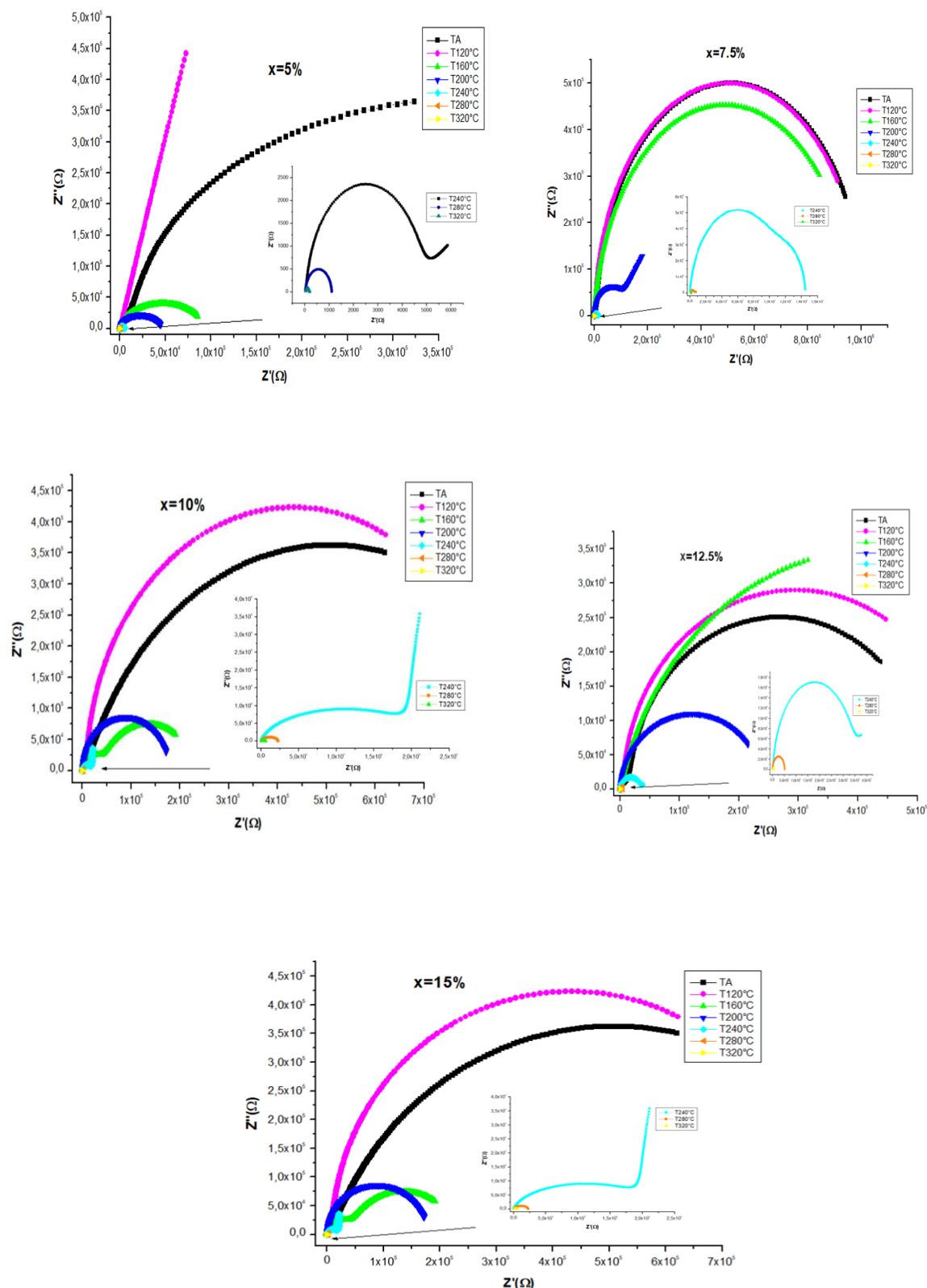


Figure III.3 a: représente le tracé de Z'' en fonction de Z' des céramiques CCZn_xTO ($x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%) à différentes températures.

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Nous avons tracé la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la partie réel Z' des échantillons CCZn_xTO avec $x=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15% à température ambiante TA. Tous les spectres sont tracés en utilisant deux circuits à résistance capacité (RC) parallèles comme circuit équivalent connectés en série. On remarque que pour tous les échantillons l'apparition de deux semi-arcs le premier est lié à la contribution de grains le deuxième est en relation avec la contribution des joints de grains, le centre de tous les semi-arcs se trouve au-dessus de l'axe x ceci indique un comportement de relaxation non-debye (non idéale) dans nos céramiques. A partir des valeurs de la résistance de grains (R_g) et des joints de grains (R_{gb}) représentées sur **Tableau III.3** on peut constater que les valeurs de R_g de tous les échantillons sont très petites par rapport aux valeurs de R_{gb} cela confirme la formation de la capacité de la couche barrière interne (IBLC), en effet selon le modèle (IBLC) le comportement de $R_g \ll R_{gb}$ provoque une grande polarisation au niveau des joints de grains et des interfaces.

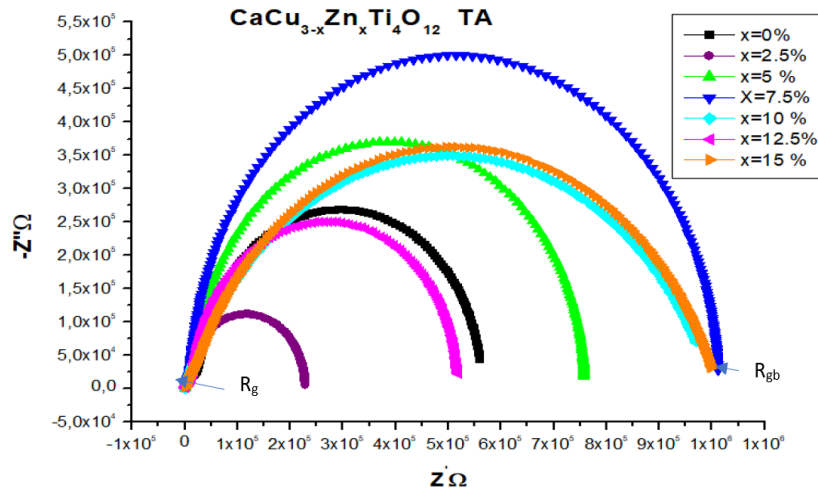


Figure III.3 b:Diagramme de Nyquist pour différentes compositions des céramiques CCZn_xTO avec ($x= 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%).

Tableau III 2: valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques CCZn_xTO avec ($x= 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5$ et 15%)

$\%(x)$	$R_g(10^4\Omega)$	$R_{gb}(10^5\Omega)$
0	2.96	5.34
2.5	6.92	2.22
5	2.12	7.35
7.5	1.29	10
10	1.73	10
12.5	1.96	4.99
15	9.20	10

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

Conclusion

L'étude structurale par la diffraction des rayons x révèle que tous les spectres cristallisent dans la structure pérovskite cubique pure sans présence de phases secondaires.

L'affinement par la méthode Rietveld indique que tous nos échantillons appartiennent au groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$.

Les résultats de la spectroscopie Raman montrent la présence d'un seul mode Raman relatif à CCTO. Nous n'avons remarqué aucun changement au niveau des modes Raman lorsque le taux en Zinc augmente elles gardent la même position cela indique que l'addition du Zinc n'influence pas sur les modes Raman ce qui confirme la présence d'une seule phase cubique relative à CCTO.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que l'addition du Zinc diminue la taille des grains et augmente la densité du matériau.

Les mesures diélectriques en fonction de la température indiquent la présence de deux anomalies diélectriques. La première anomalie diélectrique à T_1 ayant un comportement de type ferromagnétique, tandis que la deuxième anomalie diélectrique est de type ferroélectrique classique à caractère très diffus.

Les constantes diélectriques des anomalies à T_1 et T_2 sont maximales pour $x=5\%$.

L'étude de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures indique que pour des températures inférieures à 200°C tous les composés sont caractérisés par un comportement ferroélectrique classique. Quand la température est supérieure à 240°C il y a présence du phénomène de résonance et d'anti-résonance.

Le tracé de la conductivité électrique en fonction de la fréquence montre la présence de deux comportements : le premier comportement de conduction statique à basses fréquences, tandis que le deuxième situé à haute fréquences la conductivité est dynamique à courant continu qui suit la loi de joncher

L'étude de la spectroscopie d'impédance de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la partie imaginaire Z' montre que tous nos composés ont un comportement de relaxation non idéale (Non-Deby).

Le calcul des valeurs de la résistance des grains (R_g) et des joints de grains (R_{gb}) indique que $R_g \ll R_{gb}$ ce qui explique la formation de la couche barrière interne (IBLC).

**Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés
structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie
solide**

Références Bibliographiques

- [1] C.-H. Mu, P. Liu, Y. He, J.-P. Zhou and H.-W. Zhang, An effective method to decrease dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of Alloys Compounds. Rev. B*, Vol 471, 137 (2009).
- [2] T. Li, J. Chen, D. Liu, Z. Zhang, Z. Chen, Z. Li, X. Cao, B. Wang, Effect of NiO-doping on the microstructure and the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics international, Vol 40, 9061-9067, (2014).
- [3] D. Xu, K. He, R. Yu, X. Sun, Y. Yang, H. Xu, H. Yuan and J. Ma, High dielectric permittivity and low dielectric loss in sol-gel derived Zn doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films, *J. Materials Chemistry and Physics. Rev. B*, Vol 153, 229-235, (2015).
- [4] N. Hadi, F. Abdi, T. Lamcharfi, N.S. Ehtoui, A. Harrach, M. Zouhairi, F. Ahjyaje, The effects of calcination and doping on structural and dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, *Mediterranean journal of Chemistry*, Vol 8, 234-244, (2019).
- [5] S. Rhouma, A. Megriche, E. Souidi, S. Saïd, C. Autret-lambert, Improvement of the Nonlinear and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics by Nickel Doping, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and materials*, Vol 4, 2816, (2023).
- [6] Z. Yang, Y. Zhang, G. You, K. Zhang, R. Xiong and J. Shi, Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe^{3+} doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of materials science & technology. Rev. B*, Vol 28, 1145-1150, (2012).
- [7] P. Thiruramanathan, A. Marikani, D. Madhavan, A comparative study of nanostructured calcium copper titanate thin film and powder and their properties, *International Journal of Materials Research*, Vol. 106, 1189-1195, (2015)
- [8] Y. Huang, Y. Qiao, Y. Li, J. He, H. Zeng, Zn-Doped Calcium Copper Titanate Synthesized via Rapid Laser Sintering of Sol-Gel Derived Precursors, *journal of nanomaterials*, Vol 10, 1163-1174, (2020).
- [9] H. Moreno, J.A. Cortes, F.M. Praxedes, S.M. Freitas, M.V.S. Rezende, A.Z. Simoes, V.C. Teixeira, M.A. Ramirez, Tunable photoluminescence of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics modified with tungsten, *journal of alloys and compounds*, Vol 850, 156652, (2021).
- [10] J. Boonlakhorn, P. Kidkhunthod, B. Putasaeng, P. Thongbai, significantly improved non-Ohmic and giant dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by enhancing grain boundary response, *Journal of Ceramics International*, Vol 43, 2705-2711, (2017).
- [11] D. Xu, C. Zhang, Y. Lin, L. Jiao, H. Yuan, G. Zhao, X. Cheng, Influence of zinc on electrical and microstructural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process, *Journal of Alloys Compounds*. 522, 157-161, (2012).
- [12] N. Kolev, R. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, Raman Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J Physical reviews*, Vol 66, 102-132, (2002).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurelles diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

- [13] J.Moon, M.Li, J.Anibal, R.Cuesta, Z. Wu, Raman Spectroscopy, Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, Vol 4, 75-110, (2023).
- [14] N.Gouita, F.Z.Ahjjaje, T.Lamcharfi, F.Abdi, M.Haddad, Colossal dielectric constant (CDC) response in 0.5CaTiO_3 - 0.5FeTiO_3 composites, Journal of materials research, Vol 38, 2486-2494,(2023).
- [15] T.-T. Fang and L.-T. Mei, Evidence of Cu Deficiency: A Key Point for the Understanding of the Mystery of the Giant Dielectric Constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Journal of the American Ceramic society, Vol 90, 638 ,(2007).
- [16] L.Singh, U.S.Rai, K.D.Mandal, N.B.Singh, Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites, Progress in crystal growth and characterization of materials, Vol 60, 15-62,(2014).
- [17] D.P. Samarakoon, N. Govindaraju, R.N. Singh, Calcium Copper Titanate Based High Dielectric Constant Materials for Energy Storage Applications, J processing ,properties, and design of advanced ceramics and composites, Vol 259, 131-140, (2016).
- [18] N.I.Kadyrova, N.I.Melnikova, A.A.Mirzorakhimov, Effect of high pressure-high temperature treatment on the microstructure and dielectric properties of cobalt doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Journal of physics and chemistry of solids, Vol 169, 110870,(2022).
- [19] S.Sharma, S.Khan, Adaptation des propriétés structurelles, optiques, électriques et multiferroïques de $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,0$ et $0,5$; $R = \text{Pr}$, Nd et Gd) et de leur activité photocatalytique synergique, ceramics international, Vol 10, 1016,(2023).
- [20] Bueno, P.R.; Tararan, R.; Parra, R.; Joanni, E.; Ramirez, M.A.; Ribeiro, W.C.; Longo, E.; Varela, J. A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: An approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. J. Phys. D Appl. Phys, Vol 42, 055404, (2009).
- [21] Liu, P.; Lai, Y.; Zeng, Y.; Wu, S.; Huang, Z.; Han, J. Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics. J. Alloy. Compd., Vol 650, 59–64,(2015).
- [22] O.Turki, A.Slimani, L.Seveyrat, Z.Sassi, H.Khemakhem, L.Lebrun, Enhancement of dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and electrocaloric properties in slightly doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramic by samarium, Journal of applied physics, Vol 125, 174103-17115,(2019).
- [23] R. Djafar, K. Boumchedda, D. Fasquelle, A. Chaouchi, K. Sedda, M. Bououdina, S. Bellucci, Tuning the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic by Cu_2O addition and microstructural modifications, Physics of Condensed Matter journal, Vol 661, 41490, (2023).
- [24] P. Thongbai, J. Juntapam, B. Putasaeng, T. Yamwong, S. Maensiri, The origin of giant dielectric relaxation and electrical responses of grains and grain boundaries of W-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, J. Appl. Phys, Vol 112, 114115,(2012).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

- [25] X.Zaho, L.Ren, L.Yang, S.Li, R.Liao, structure and dielectric relaxation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by heat treatments in different atmospheres, *Journal of Transactions on dielectrics and electrical insulation*, Vol 24, 764-773, (2017).
- [26] Z.Peng, P.Liang, J.Wang, X. Zhou, Jie Zhu, X.Chao, Z.Yang, Interfacial effect inducing thermal stability and dielectric response in $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *solids state ionics*, Vol 348, 115290, (2020).
- [27] N. K. Singh, Pritam Kumar, A. Kumar and S. Sharma, Dielectric relaxation, electrical conductivity and impedance response of Barium titanate (BT) and Strontium titanate (ST) doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Engineering and Technology Research*, Vol. 4(6), 104-113, (2012).
- [28] N.A.Jouk, U.E. Ipatova, B.A. Makeev, S.V.Nekipelov, A.V.Koroleva, L.A.Koksharova, R.I.Korolev, Spectroscopic study of Co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J letters on Materials*, Vol 11, 386-391, (2021).
- [29] substitution J. Jumpatam, B. Putasaeng, N. Chanlek, P. Kidkhunthod, P.Thongbai, Sa. Maensirir and P. Chindaprasirtf, Improved giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via simultaneously tuning the electrical properties of grains and grain boundaries by F^- ; *J. Royal society of chemistry*, Vol 7, 4092, (2017).
- [30] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal, Preparation and Characterization of Nanostructured $\text{CaCu}_{2.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic, *Journal of Nanomaterials and Nanotechnology*, Vol 1, 59–66 (2011).
- [31] N.Dhifallah, B.Hehlen, H.Khemakhem, Electrical conductivity and impedance spectroscopy studies of ceramic $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Ti}_{0.95}(\text{Zn}_{(1/3)}\text{Nb}_{(2/3)})_{0.05}\text{O}_3$ doped with BiO_3 , *J Solid state communications*, Vol 358, 115003, (2022).
- [32] S. Amhil, E. choukri, S. Ben Moumen, A. Bourial, L. Essaleh, Evidence of large hopping polaron conduction process in strontium doped calcium copper titanate ceramics, *Journal of Condensed Matter*, Vol 556, 36-41, (2019).
- [33] S.Rani, N.Ahlawat, R. Punia, K.M.Sangwan, S.Rani, Dielectric relaxation and conduction mechanism of complex perovskite $\text{Ca}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{12}$ ceramic, *J Ceramics international*, Vol 44, 5996-6001, (2018).
- [34] D.P. Almond, C.R. Bowen, Anomalous Power Law Dispersions in ac Conductivity and Permittivity Shown to be Characteristics of Microstructural Electrical Networks, *Journal of Physical review letters*, Vol 92, 157601 (2004).
- [35] M.Slaoui, N.Gouita, Y.EL ismaeli, A.Harrach, F.Abdi, M.Haddad, T.Lamcharfi, Effect of Zinc doping on the electrical and dielectric properties of CCTO Compound synthesized by solid state method, *Asian journal of chemistry*, Vol 33, 2000-2006, (2021).
- [36] M. Abd Elkodous, S. Gharieb El-Sayyad, A. Mohamed, K. Pal, N. Asthana, M.Gobara, A. I. El-Batal, Layer-by-layer preparation and characterization of recyclable nanocomposite $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4; x=0.9/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$, *Journal of Materials in electronics*, Vol 30, 8312-8326, (2019).

Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés structurales diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie solide

- [37] Guoping Du, Fangbin Wei, Wang Li, Nan Chen, Co-doping effects of A-site Y^{3+} and B-site Al^{3+} on the microstructures and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, Journal of the european ceramic society, Vol 37, 4653-4659, (2017).
- [38] M.Buchi Suresh, R.Johnson, Synthesis and High Temperature Dielectric and Complex Impedance Spectroscopic Studies of Dense ZnAl_2O_4 Ceramics, Material Science & Engineering Journal, Vol 1, 1001-1007, (2017).
- [39] Pravin Kumar Singh, S.K. Sharma, S.K. Tripathi, D.K. Dwivedi, Study of dielectric relaxation and thermally activated a.c. conduction in multicomponent $\text{Ge}_{10-x}\text{Se}_{60}\text{Te}_{30}\text{In}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) chalcogenide glasses using CBH model, J Results in Physics, Vol 12, 223-236, (2019).
- [40] J.Kolte, P.H.Salame, A.S.Daryapurkar, P.Gopalam, Impedance and AC conductivity study of nano crystalline, fine grained multiferroic bismuth ferrite (BiFeO_3), synthesized by microwave sintering, AIP Advanced, Vol 5, 97164-97175, (2015).
- [41] W.Chen et al "Impedance spectroscopy and conductivity mechanism of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ composite thick films, Journal of alloys and compounds, vol 508, 141-146, (2010).
- [42] A.Feteira, Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: An industrial perspective, Journal of the American society, Vol.92, 967-983, (2009).
- [43] R.Patil, A.Roy, K.R.Amilkumar, K. M. Jadhav, S.Ekhelikar, Dielectric relaxation and ac conductivity of polyaniline–zinc ferrite composite, Journal of Composites Part B: Engineering, Vol 43, 3406–3411, (2012).
- [44] A.Sahoo, T.Paul, P.Pal, N.H.Makani, A.Ghosh, R.Banerjee, Dielectric Relaxation Mechanism in the Phase-Transition Region of a Chiral Hybrid Perovskite and Its Piezoelectric-Energy-Harvesting Properties, Journal of american physical society, Vol 20, 34024, (2023).
- [45] C.Y.Chung, Y.S. Chang, G.J.Chen, C.C.Chung, T.W.Huang. Effects of bismuth doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic. Solid State Commun, Vol 145, 212–217, (2008).
- [46] R.Chakravarty, H.Talukdar, P.Phukan, R.K. Parida, B.N. Parida, Effect of 'Ca' in dielectric, optical, and magnetic behavior of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ for possible device applications, JVacuum, Vol 216, 112415, (2023).
- [47] M. Slaoui, N. Gouitaa, A. Lahrichi, A. Harrach, M. Haddad, T. Lamcharfi, Synthesis and physico-chemical characterization of solid solution (1-x) CCTO-xPT, J Asian journal of chemistry, Vol 33, 1208-1214, (2021).
- [48] I. Norezan, A.K. Yahya, M.K. Talari, Effect of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ (BST) Doping on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), Journal of Materials Science and Technology, Vol 28, 1137-1144 (2012).

***Chapitre IV : Effet de la substitution par le Zinc sur les propriétés
structurelles diélectriques et électriques du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthétisés par voie
solide***

[49] L. Singh, K.D. Mandal, U.S. Rai, A.K. Rai, Effect of site selection on dielectric properties of Fe doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by citrate nitrate gel route, Indian journal of Physics, Vol 88, 665-670, (2014).

[50]. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T.Tunkasiri. Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic. Current Applied Physics, Vol 10, 21-25, (2010).

[51]. B.N. Parida, P.R. Das, R. Padhee and R.N.P. Choudhary, Synthesis and chracterization of a tungsten bronze ferroelectric oxide, Journal of Advanced Materials Letters, Vol 3, 231–238, (2012).

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des
Composés (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie
hybride (solide-Sol-gel)**

Ce Dernier Chapitre est dédié à l'étude et la caractérisation physico-chimique des Composés (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ((1-x) CCTO-xPL_{0.2}T) synthétisés par deux méthodes différentes (réaction à l'état solide et méthode Sol-gel). Nous avons discuté les changement structurel, morphologique et optique en utilisant la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman. Les propriétés diélectriques et électriques sont bien détaillées et discutées.

Introduction

L'oxyde de titanate de plomb dopé par le lanthane est l'un des matériaux les plus prometteurs en vue ses propriétés pyroélectriques intéressantes en raison de son facteur d'anisotropie et son coefficient pyroélectrique très élevées le long de l'axe de polarisation [1,2].

Ces matériaux peuvent être appliqués dans plusieurs domaines tels le domaine des guides d'ondes optiques, les capteurs infra-rouges, les mémoires dynamiques à accès aléatoire et les mémoires non volatils [3]. Généralement les propriétés diélectriques de l'oxyde de titanate de plomb dopé au lanthane dépendent principalement de la concentration en lanthane, elles peuvent être optimisées en ajustant le rapport molaire Pb/La, ainsi que leurs méthodes de synthèses. Tels que les composés $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$, synthétisés par voie solide et frittés à une température de 1100°C , qui présentent des propriétés pyroélectriques très importante [3,4] et que les céramiques $\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28}\text{TiO}_3$ élaborés par voie sol-gel ont des propriétés électro-optiques importantes [5]. On trouve aussi les composites de type $(1-x) \text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ avec $0 < x < 0.12$ synthétisés par voie sol-gel par Subhasis et al [6] qui ont montré que la constante diélectrique ainsi que les pertes diélectriques augmentent lorsque le pourcentage en CoFe_2O_4 augmente et au niveau des propriétés électriques ils ont constaté que ces composites représentent une polarisation de type Maxwell-Wagner qui est due à la conductivité qui résulte des deux phases cristallographiques ayant des propriétés différentes (piézoélectrique relative à $\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$) et (Magnétique attribués à CoFe_2O_4).

Dans ce chapitre nous avons synthétisé nos céramiques $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ($\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$) par voie hybride (solide et sol-gel) afin d'étudier l'influence de la composition de $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (PLT) et CCTO sur l'évolution de leurs propriétés structurale, optique, diélectrique et électrique .

I. Synthèse et caractérisation structural

I.1. Synthèse des poudres (1-x) $\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$.

La première étape de synthèse de nos échantillons consiste à synthétiser les poudres, crues, de CCTO par voie solide en utilisant les mêmes précurseurs et la même procédure de synthèse que celle utilisée dans le chapitre III. Ensuite nous procédons à la synthèse de la poudre crue de PLT par voie sol-gel selon les précurseurs suivants (**Tableau. I.1**) les solutions d'acétate de plomb et de lanthane sont mélangées avec le sol de titane préparé par déstabilisation colloïdale, le mélange est mis sous agitation pendant 3h pour assurer l'homogénéisation du mélange ensuite ce dernier est placé dans une étuve sous une température de $T\ 80^\circ\text{C}$ pendant 48h. Le Xérogel récupéré est broyé durant 1h afin d'éliminer les agglomérats.

Dans la deuxième étape, on mélange les deux poudres crues de CCTO et $\text{PL}_{0.2}\text{T}$ (non calcinées) sous forme de $(1-x) \text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$. Les poudres sont pesées et mélangées en présence d'acétone pendant 3h, pour homogénéiser le mélange, puis séchées à l'étuve pendant 24h. La poudre séchée est ensuite broyée et calcinée à une température de 1000°C pendant 4h, selon le cycle de calcination adopté au laboratoire (**figure I.1**). Le choix de cette température de calcination est en relation avec la température de formation des deux composés (CCTO et $\text{PL}_{0.2}\text{T}$) et de leurs stabilités.

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

Tableau I 1: Précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres PL_{0.2}T.

Précurseurs	Formule chimique	Pureté	Fournisseurs
Acétate de plomb	Pb (CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O	99.7	Aldrich
Acétate de lanthane	La (CH ₃ COO) ₃ .3H ₂ O	99.7	Aldrich
Isopropoxide de Titane	Ti [OCH(CH ₃) ₄]	99.9	Aldrich

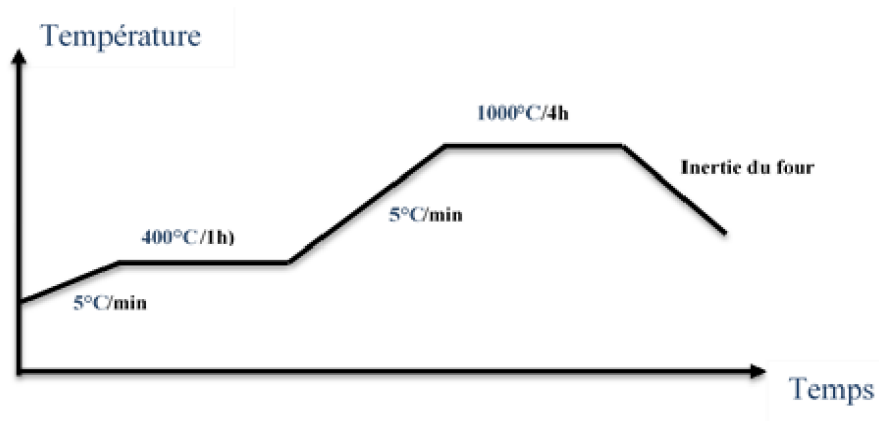


Figure I.1: Cycle de calcination des poudres CCTO-xPL_{0.2}T à 1000°C pendant 4h.

I.2. Mise en forme et frittage des céramiques

A la fin du processus de calcination les poudres récupérées sont mélangées avec une solution d'alcool polyvinylique (APV) ensuite mise sous forme de pastilles sous une pression de 8 tonnes et frittées à une température de 1000°C pendant 4h (**Figure I.2**). (Même procédure que celle utilisée dans le chapitre III).

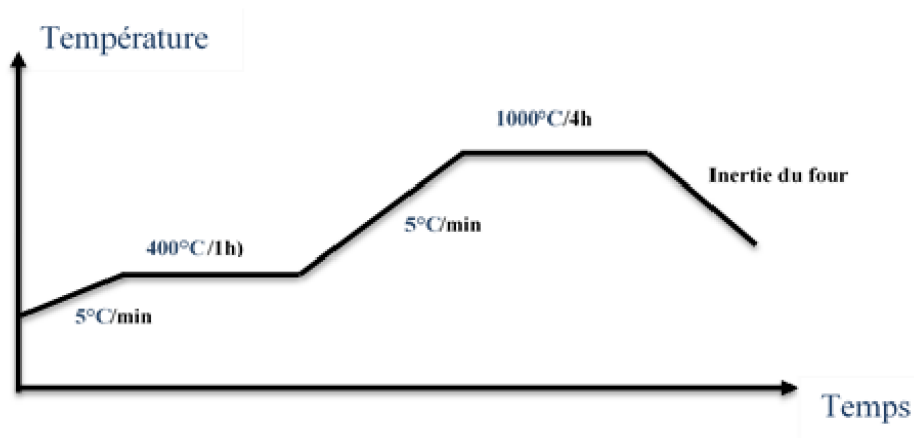


Figure I. 2: cycle de frittage des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T à 1000°C pendant 4h.

II. Propriétés structurales morphologiques et optiques des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T

II.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

Les poudres (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T ont été synthétisées par voie hybride (solide-sol-gel) et caractérisées par la diffraction des Rayons X en utilisant un diffractogramme XPERT-PRO à l'aide d'un Rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405980\text{\AA}$) cette étude a été réalisée dont le but de déterminer la structure cristallographique et le groupe d'espace de nos échantillons.

La **figure II.1.a** présente le diffractogramme des Rayons X obtenu sur la poudre $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (PL_{0.2}T) calcinée à 700°C (4h) . A partir de ces résultats on remarque que notre échantillon cristallise dans la phase pérovskite pseudo-cubique pure sans présence de phases secondaires. En réalisant l'affinement par la méthode Rietveld sur le spectre de DRX de PL_{0.2}T **figure II.1. b** nous avons pu confirmer la présence d'une seule phase pseudo-cubique. Ces résultats sont en bonne conformité avec ceux de la littérature [7,8].

La **figure II.1.c** montre le diffractogramme des Rayons X réalisé sur les poudres (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T calcinées à 1000°C pendant 4 h pour x=0 ;20 ;30 ;40 ;70 et 100%. Pour x= 0%, CCTO pur, cristallise dans la phase pérovskite cubique pure sans présence de phases secondaires. Lorsque x=20% on n'observe pas de changement significatif au niveau du spectre c'est-à-dire, seuls les pics de la phase cubique persistent, mais à partir de x=30% on commence à détecter l'apparition du pic (100) qui caractérise la phase pseudo-cubique de PL_{0.2}T toujours avec la persistance des pics de la phase cubique de CCTO. Au-delà de ce pourcentage les intensités des pics de PL_{0.2}T augmentent avec x, tandis que celles de CCTO diminuent jusqu'à ce qu'elles disparaissent complètement lorsque x=100%. On peut donc conclure à partir de ces résultats, qu'il y a coexistence de deux phases, cubique attribuée à CCTO et pseudo-cubique relative à PL_{0.2}T dans l'intervalle en x qui varie entre x=30 et 70%.

Le zoom sur les pics (100) et (220) des phases pseudo-cubique et cubique respectivement illustrés sur la **figure II.1.d** montre que lorsque le taux en PL_{0.2}T augmente, l'intensité du pic relative à la phase cubique (220) se déplace en Zig -Zag dans un intervalle en x qui varie entre 20% et 70% et que son intensité diminue jusqu'à ce qu'elle s'annule complètement à 100%. Tandis que le pic (100) attribué à la phase pseudo-cubique commence à apparaître à partir de 30% et dont la position angulaire varie en zigzag mais d'une façon moins prononcée que celle du pic (220) du CCTO suivi d'une augmentation de son intensité lorsque x évolue jusqu'à ce qu'il atteigne son maximum à 100%. Ce déplacement des Pics peut être expliqué par l'interaction ou l'interpénétration des deux composés (CCTO cubique et PL_{0.2}T pseudo-cubique) ce qui conduit peut-être à des cosubstitutions dans chaque l'un des deux composés.

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8}La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

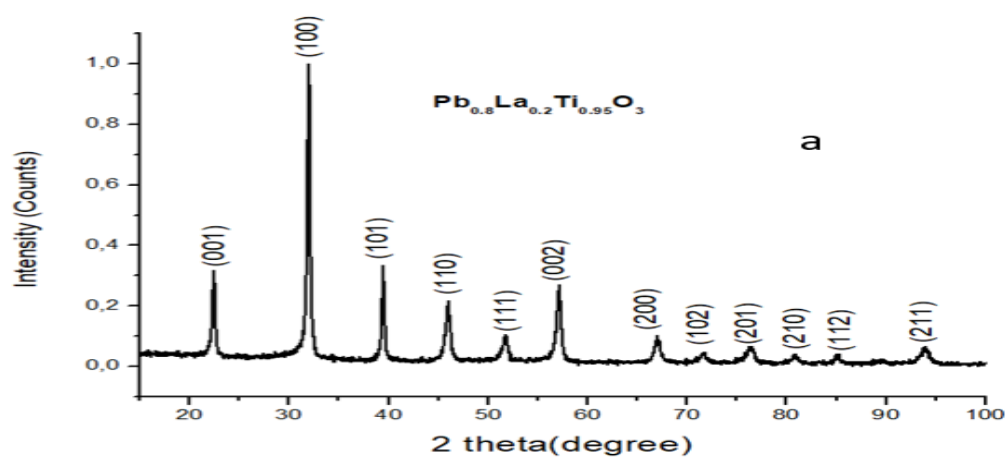


Figure II.1 a: Diffractogramme des Rayons X de la poudre PL_{0.2}T calcinée à 700°C pendant 4h.

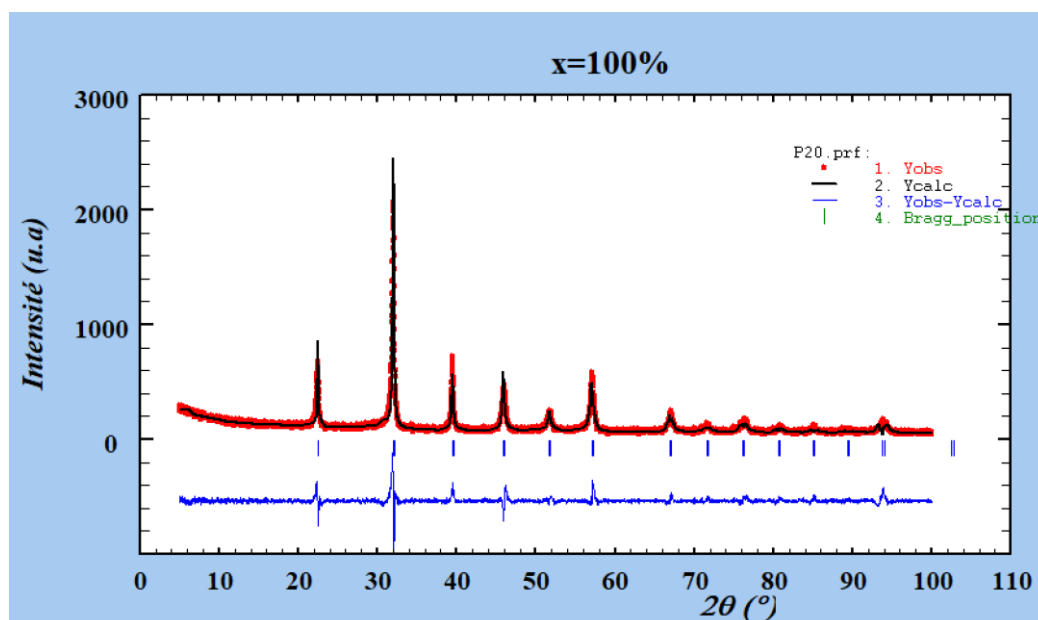


Figure II.1 b: Diffractogramme des Rayons X de la poudre PL_{0.2}T obtenu par l'affinement Rietveld.

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8}La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

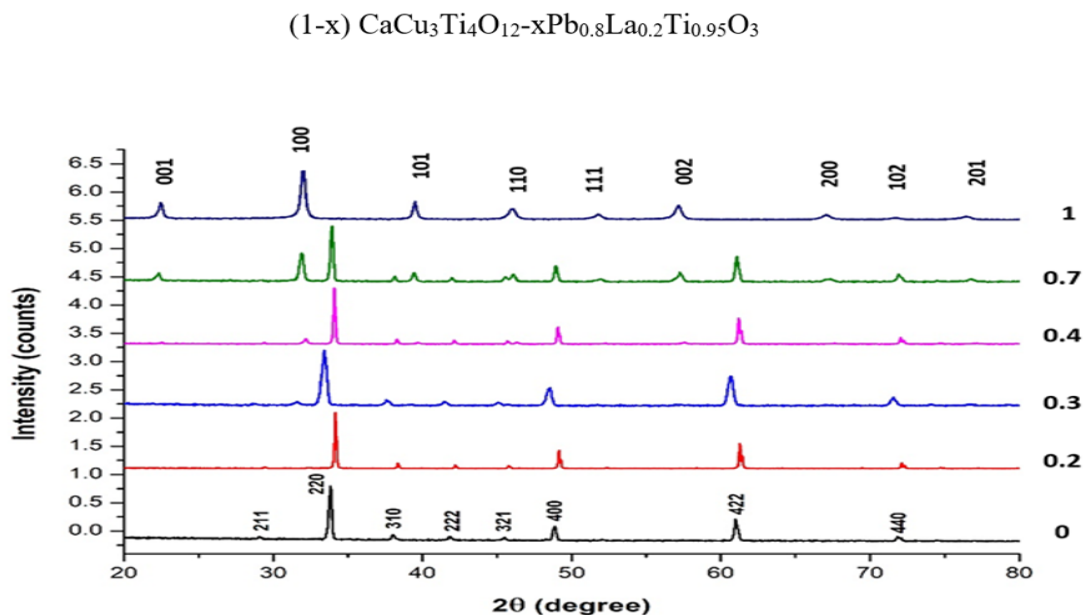


Figure II.1 c : Diffractogramme des Rayons X des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec (x=0 ;20 ;30 ;40 ;70 et 100%) calcinées à 1050°C pendant 4h

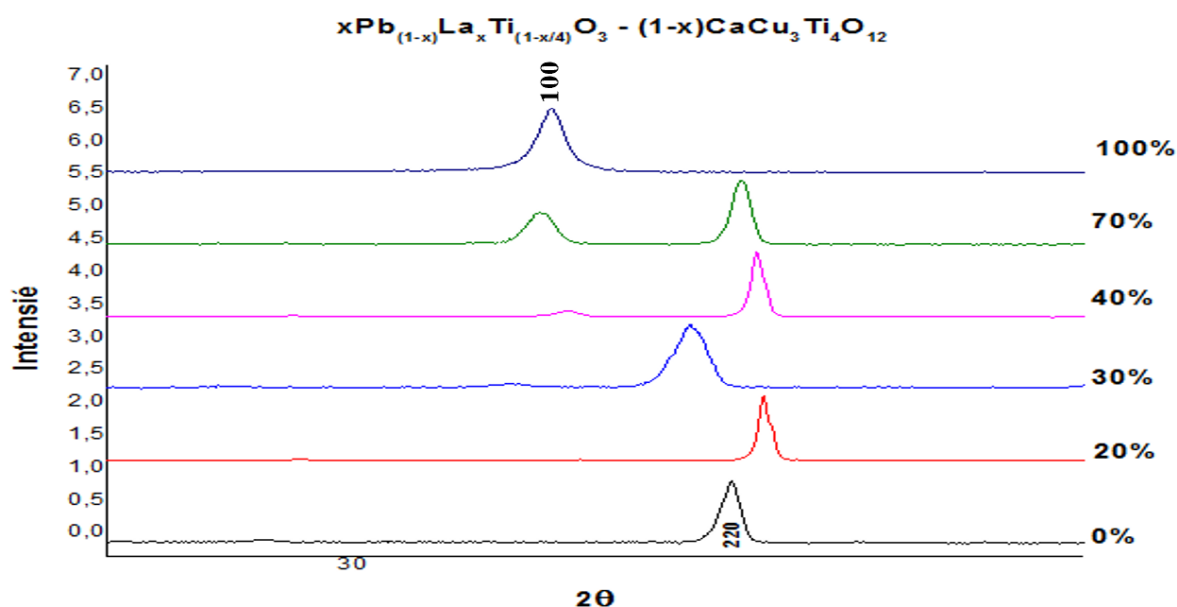


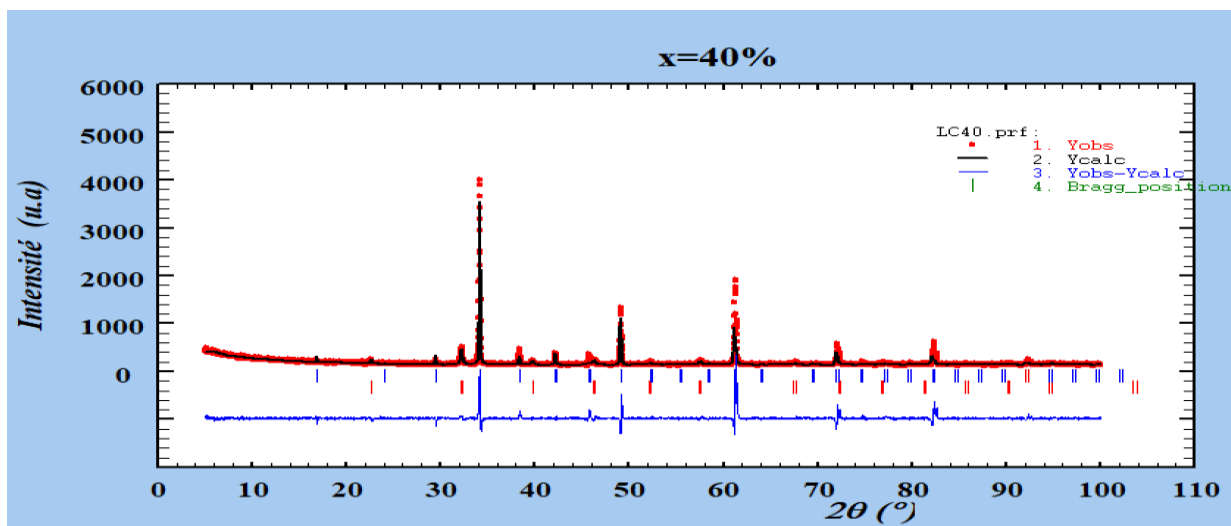
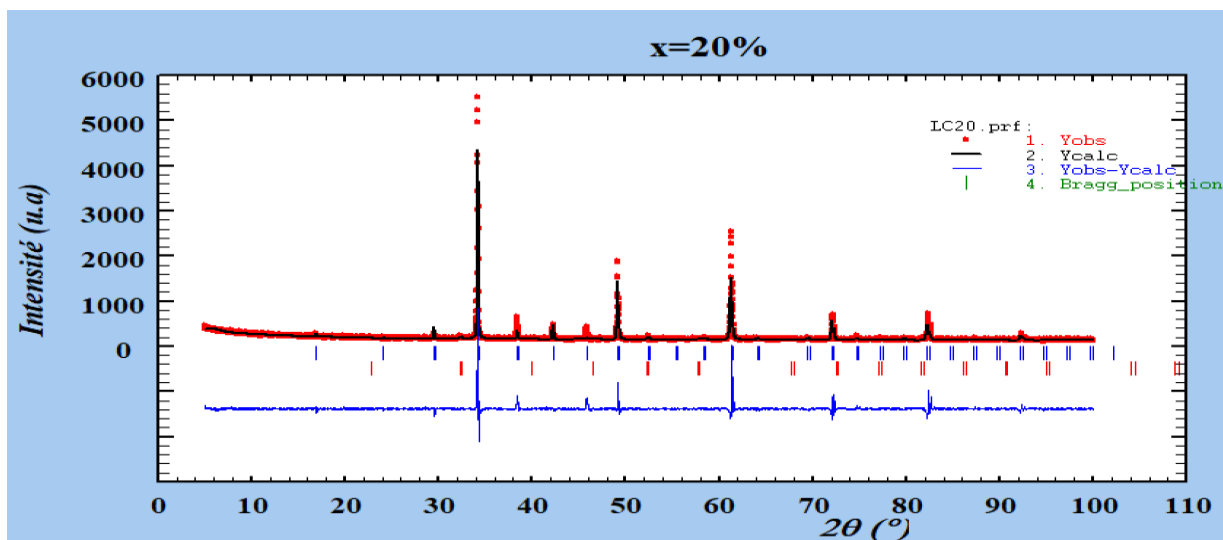
Figure II.1 d:Zoom des pics (220) et (100) des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T.

II.2 Affinement des poudres (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T par la méthode Rietveld

Nous avons effectué l’affinement par la méthode Rietveld par le programme full-prof en utilisant la fonction pseudo-Voigt pour tous nos céramiques **Figure II.2.a**. En se basant sur l’affinement des spectres nous avons déterminé les valeurs des paramètres de maille et les groupes d’espace **tableau II.2.a** Nous remarquons que les paramètres de maille relatifs à CCTO

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

diminuent et passent de 7.4160 pour x=0% à 7.3780 pour x=70% **Tableau II.2.a**. Le CCTO fait partie au groupe d'espace Im3 (**Tableau II.2.a**). Concernant les paramètres de maille de la phase pseudo-cubique de PL_{0.2}T, appartient au groupe d'espace Pm3m. les pics de diffraction des rayons X ne sont détectables qu'à partir de x=30%. Le volume de cette maille (pseudo cubique) augmente avec x et passe de 58.97Å³ à 30% jusqu'à 61.63 Å³ pour x=100% **Tableau II.2.a**. L'augmentation du taux en PL_{0.2}T provoque une croissance de la proportion de la phase pseudo-cubique et un affaiblissement de la phase cubique (CCTO), ce qui en bon accord avec la coexistence des deux phases dans un intervalle en x allant de 30% jusqu'à 70%.



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

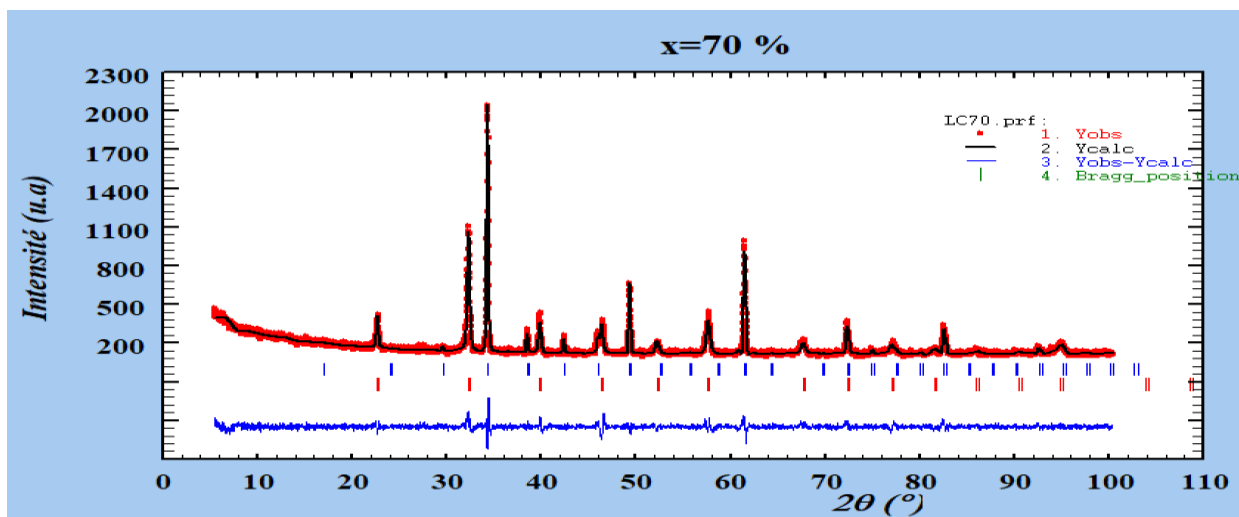


Figure II.2. a: Affinement par la méthode Rietveld des ceramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec (x= 20; 40; et 70%).

Tableau II.2 a: évolution des paramètres de maille et volumes de mailles des deux phases pseudo-cubique et cubique des échantillons (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T

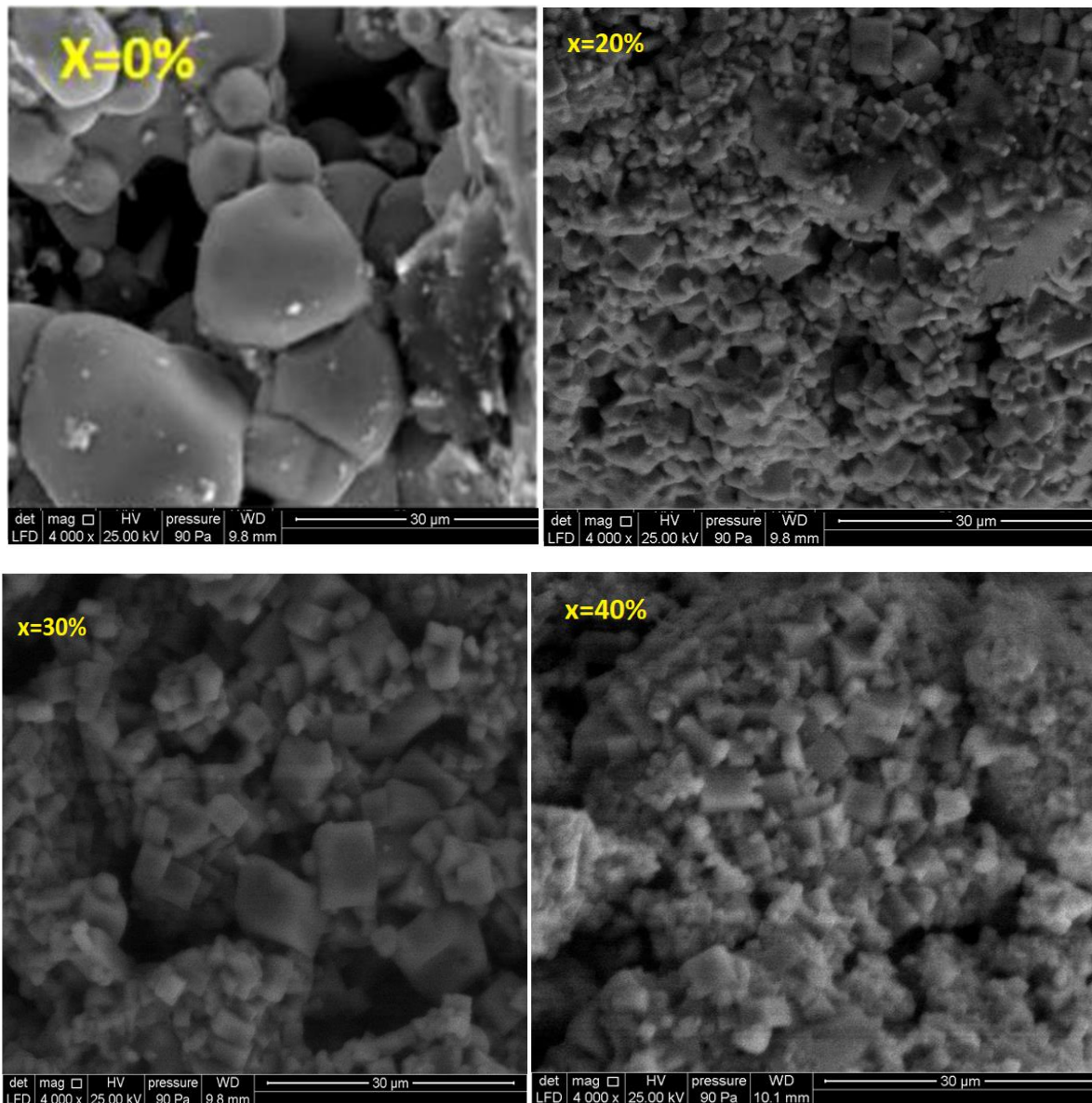
	Phase cubique (Im3)		Phase pseudo-cubique (Pm3m)	
x(%)	Paramètres de maille a=b=c (Å)	Volume de maille (Å) ³	Paramètres de maille a=b=c (Å)	Volume de maille (Å) ³
0	7.4160	406.11	--	--
20	7.4054	404.91	--	--
40	7.3823	402.34	3.9242	59.60
70	7.3780	401.32	3.9135	60.49
100	--	--	3.9286	61.63

II.3. Caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage des pastilles (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T

La figure II.3 montre les images MEB des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T frittés à 1000°C pendant 4h. Nous apercevons que pour x=0% (CCTO pur) la céramique est caractérisée par des gros grains, de taille et de forme irrégulière, en présence de pores. Lorsque le taux en PL_{0.2}T augmente à partir de x=20 jusqu'à 70 nous remarquons que la taille des grains devient plus petite et se présente sous deux morphologies, une morphologie de petite taille irrégulière et une autre quadratique, de taille plus grande mais sous une forme assez régulière. Lorsque x augmente la quantité apparente des formes quadratiques augmente et devient pseudocubique à x= 100%. Ces résultats confirment la coexistence de deux phases cubique (CCTO) et pseudo-cubique (PL_{0.2}T) indiquées par la diffraction des rayons X.

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

Les valeurs calculés de la taille moyenne des grains de nos céramiques **Tableau II.3** montrent une diminution très significative de la taille moyenne des grains lorsque x augmente. Nous observons que la taille moyenne des grains passe de $11.71\mu\text{m}$ pour le CCTO pur 0% jusqu'à $3.60\mu\text{m}$ à 70 %. Cette variation est similaire à celle publiée par Pu Mao et al [9] qui ont synthétisé le composite (1-x) CCTO-xSrTiO par voie solide. Nous pouvons donc déduire à partir de ces résultats que la coexistence des deux phases a une influence sur la taille moyenne des grains de nos échantillons qui diminue davantage avec le taux en $\text{PL}_{0.2}\text{T}$.



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

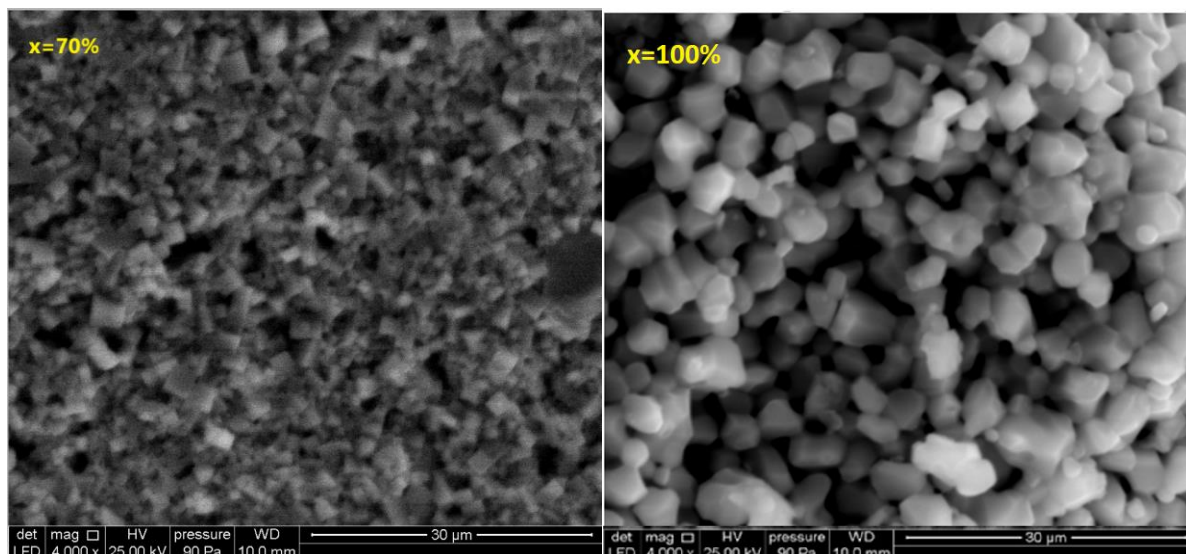


Figure II. 1: Image par la microscopie électronique à Balayage des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec (x=0 ;20 ;30 ;40 ;70 ;100).

Tableau II. 3: Taille moyenne des grains des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T.

%	Taille Moyenne des grains (µm)
x=0	11.710
x=20	5.891
x=30	5.451
x=40	5.005
x=70	3.036
x=100	7.98

II.4. Caractérisation par spectroscopie Raman des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T

L'analyse par spectroscopie Raman des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T est illustrée sur la **figure II.4.a**. On remarque pour x=0% (CCTO) la présence de six pics principaux indexées à la symétrie cubique relative à CCTO situées à 288 -405- 448- 509-579- 745cm⁻¹ attribuées au symétries Fg (1), Fg (2), Ag (1), Fg (4) Ces modes ont été comparés aux valeurs théoriques issues des calculs dynamique du réseau (LDC) de Kolev et al [10,11] et aux valeurs expérimentales obtenues. Cependant le mode Fg₁(288cm⁻¹) placé à basse fréquences est associé à la rotation de TiO₆ ainsi que les modes Ag₁(445cm⁻¹), Ag₂(509cm⁻¹) situés à hautes fréquences sont liés aussi à la rotation de l'octaèdre TiO₆. Tandis que les modes Fg₁(579cm⁻¹) et Fg₄ (625cm⁻¹) sont dues à l'anti-étirement O-Ti-O [12]. En ce qui concerne le pic placé à 250 cm⁻¹ causé par la présence des traces de l'oxyde de cuivre ces traces d'oxyde de cuivre n'ont pas été détectés par la diffraction des Rayons X [13]. Quand la teneur en x évolue (x=20%) on commence à observer six nouveaux modes Raman qui caractérisent la phase pseudo-cubique de PL_{0.2}T à partir de ces spectres, on note les modes A₁(2TO) et E₁(3TO) résultant des oscillations de Ti et d'oxygènes, le mode B+E est attribué à une symétrie au sein des octaèdres TiO₆ de la maille PL_{0.2}T, le modes A₁(3TO) décrit les vibrations des ions titanate le long de la

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8}La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

direction de l'axe c avec les ions d'oxygène qui se trouvent entre les ions Ti, le mode E(2TO) associé à la vibration dégénérée des ions Ti-O et le mode E (2LO) attribué aux modes doux. Cependant tous ces modes sont en bonne concordance avec les résultats obtenus par Burns et Scott [14]. Au-delà de 30% les intensités des pics des modes de la phase pseudo-cubique attribuées à PL_{0.2}T augmentent tandis que celles de la phase cubique relatives à CCTO diminuent jusqu'à ce qu'elles disparaissent complètement lorsque x=100% où seuls les modes de la phase Pseudo-cubique de PL_{0.2}T sont présents.

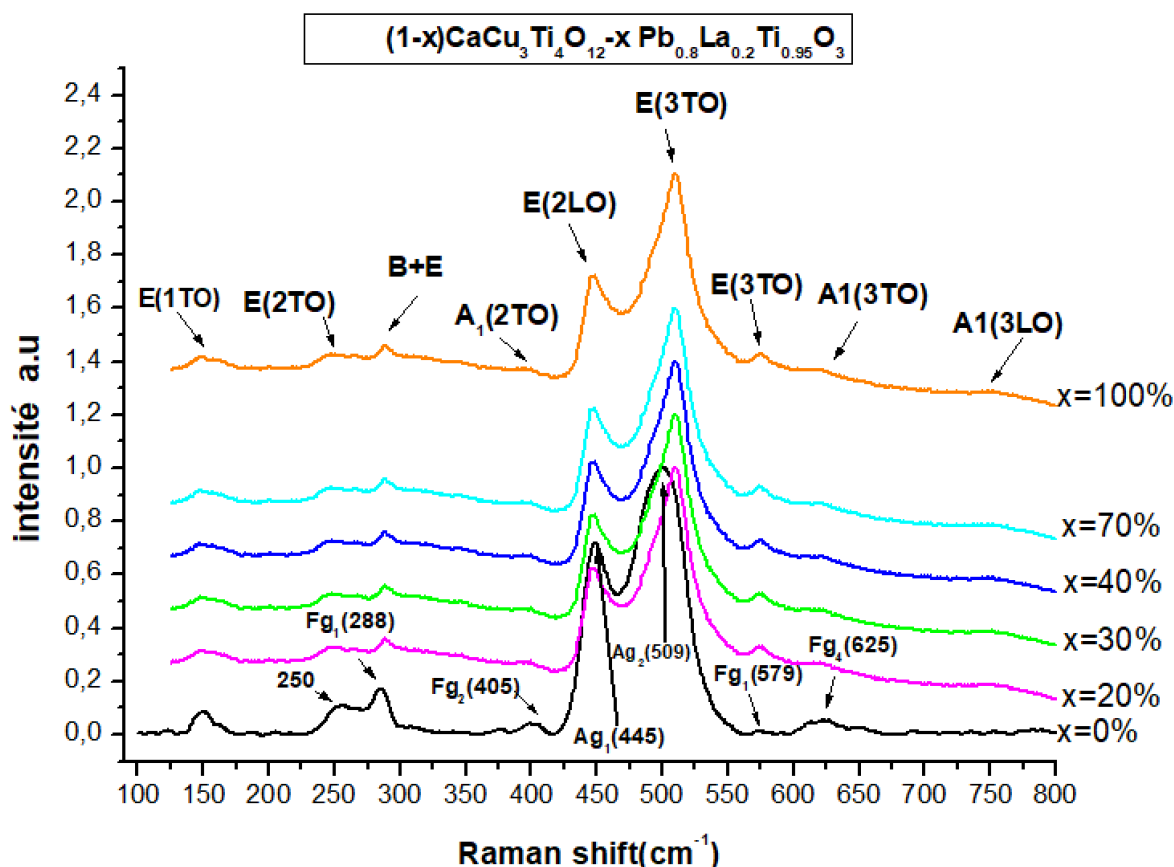
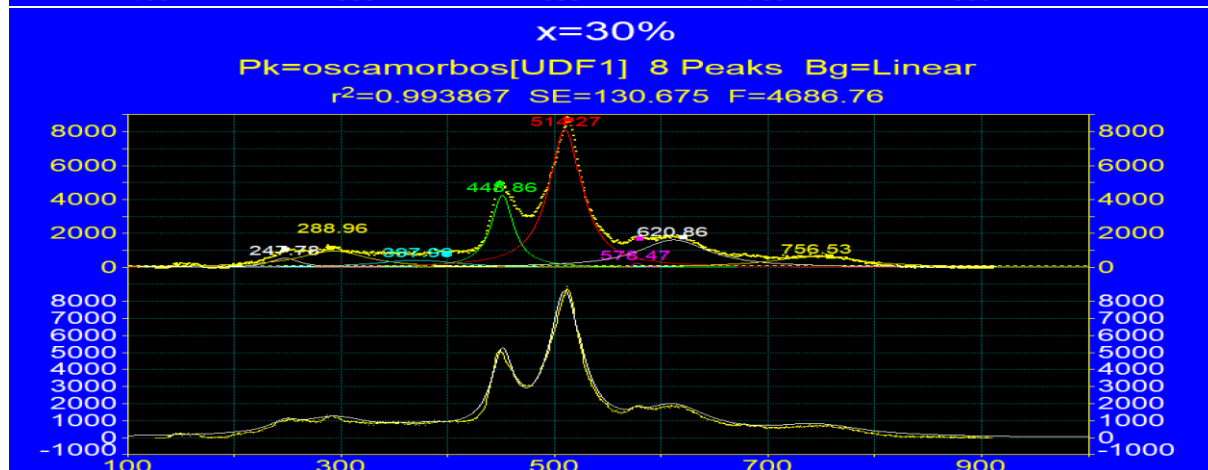
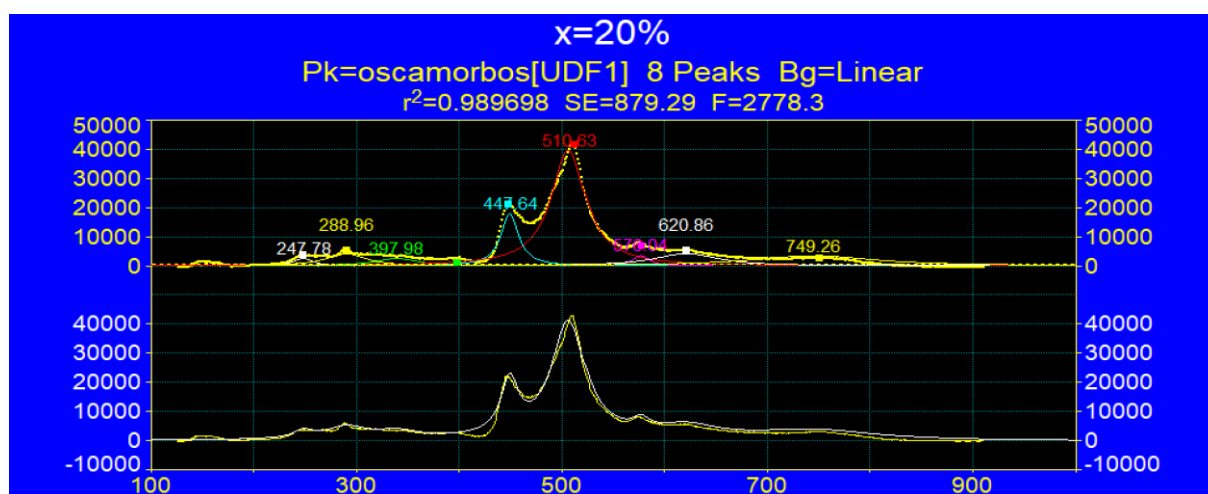
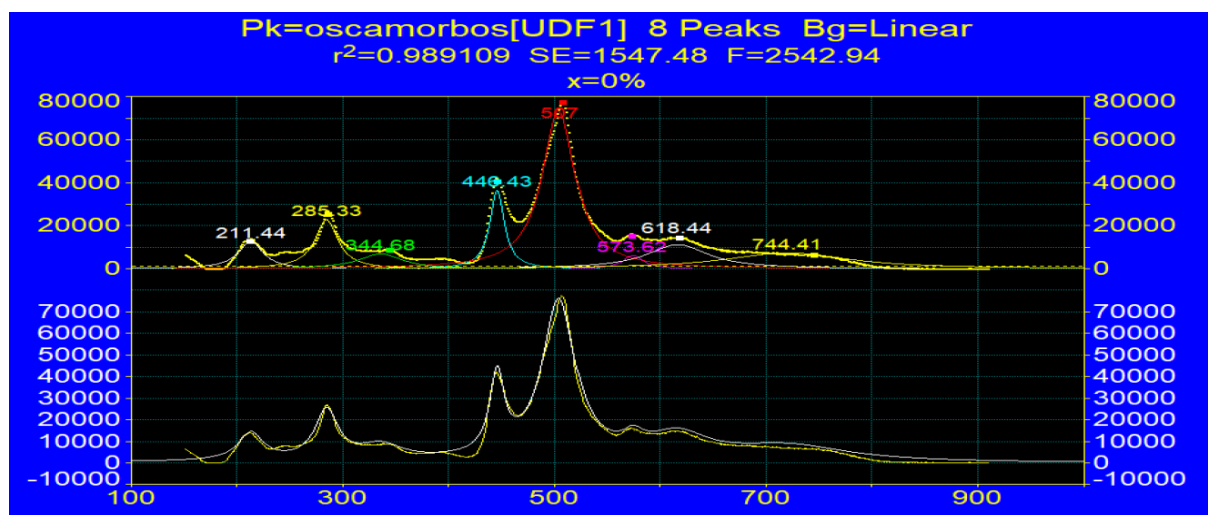


Figure II.4 a: spectres Raman des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec (x=0 ; 20 ; 30 ; 40 ; 70 et 100%)

La figure II.4.b représente les spectres d'ajustement des huit modes Raman de (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T effectués par le logiciel Peakfit en utilisant la fonction oscamorbos. Les valeurs du centre et la largeur à mi-hauteur obtenues par les ajustements des modes E(2TO), B+E, A₁(2TO), E(2LO), E(3TO), A₁(3TO) en fonction du taux en PL_{0.2}T sont regroupées sur le tableau II. Ces résultats montrent que les positions de tous les modes se déplacent lorsque x augmente sauf le mode A₁(3TO) situé à 620cm⁻¹ qui garde la même position. En effet les modes E(2TO), E(2LO) se déplacent vers les basses fréquences quand x=0.7 de même pour les modes E(3TO) et A₁(3LO) pour x=0.4 pour ensuite garder la même position quand x=0.7. En revanche le mode B+E se déplace vers les hautes fréquences pour x=0.7, ce qui est le cas pour A₁(2TO) qui se déplace vers les hautes fréquences à x= 0.3 pour garder la même position pour x compris entre 0.4 et 0.7. Le déplacement des modes A₁(3LO), E(3TO) et E(2LO), suivi d'une diminution assez importante de leurs intensités, suggère des effets de confinement des phonons liés à l'existence des grains de taille relativement petite [13].

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
 (1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)



Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

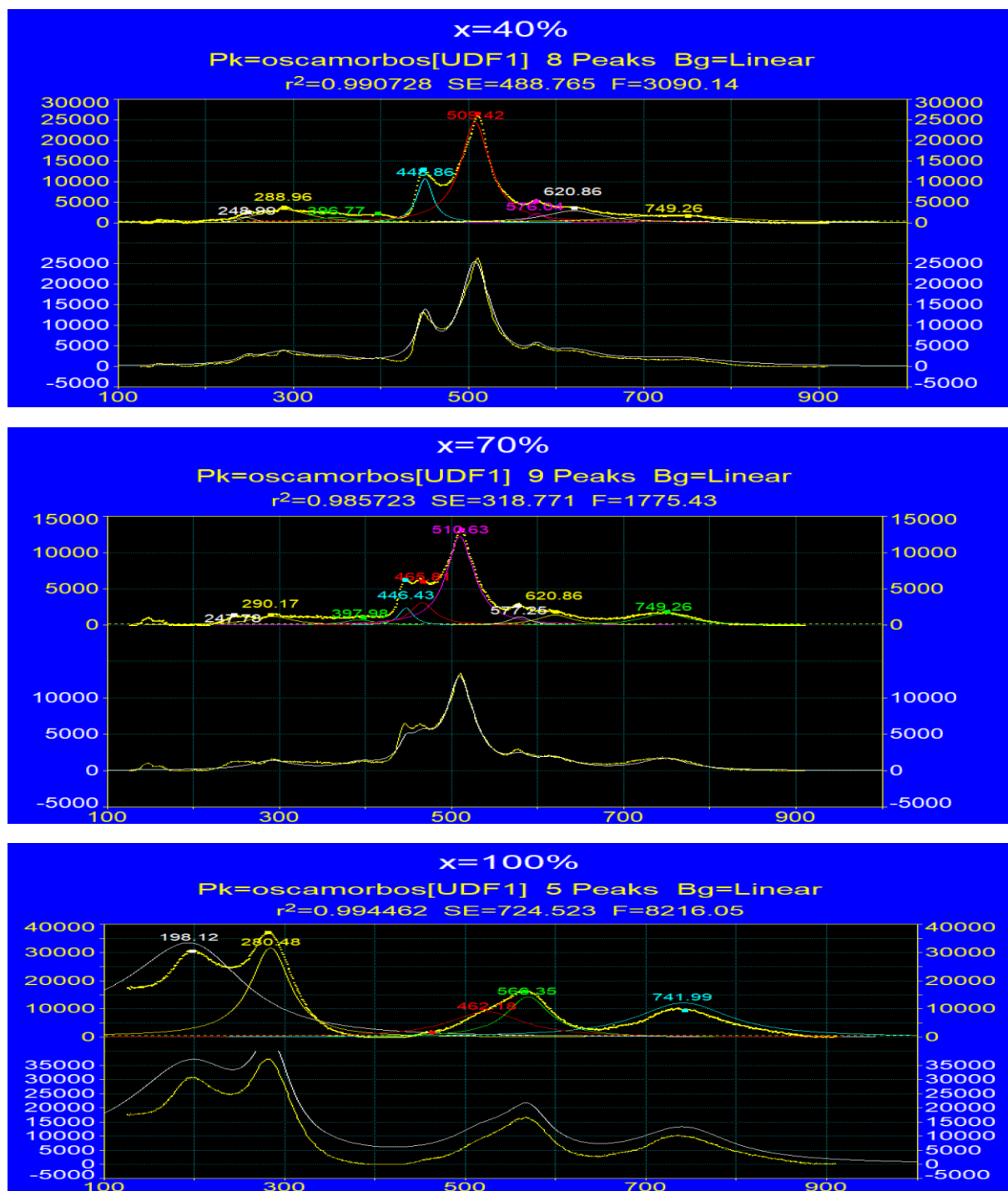


Figure II.4 b: Ajustement des spectres RAMAN par le logiciel peakfit des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec (x=0 ;20 ;30 ;40 ;70 et 100%).

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

Tableau II. 4: Les valeurs de la position du mode et de la largeur à mi-hauteur pour les huit modes de Raman des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec (x=0 ;20 ;30 ;40 ;70 et 100%).

	Positions Raman				FWHM			
Modes Raman	x=0.2	x =0.3	x=0.4	x=0.7	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.7
E(2TO)	247	247	248	247	23.49	22.71	21.64	18.25
B+E	288	288	288	288	47.94	86.71	74.07	59.60
A ₁ (2TO)	367	397	396	397	52.81	92.45	46.19	46.16
E(2LO)	448	447	448	446	25.50	26.55	22.13	20.50
E(3TO)	510	514	509	510	18.02	18.02	18.05	18.06
E(3TO)	578	578	576	577	22.02	22.02	22.02	22.02
A ₁ (3TO)	620	620	620	620	76.41	71.20	79.40	51.14
A ₁ (3LO)	749	756	749	749	146.74	146.74	146.74	146.74

III : Etude des propriétés diélectriques et électriques des céramiques

(1-x) CCTO-xPL_{0.2}T

III.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

La figure III.1.a montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences allant de 500Hz à 900kHz pour les céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T x=0 ;20 ;40 ;70 et 100% frittées à une température de 1000°C (4h).

Pour x=0% (CCTO pur (**figure III.1.a**)) nous observons que la constante diélectrique augmente, en fonction de la température, en passant par deux anomalies diélectriques aux températures T₀ et T₁. La première anomalie diélectrique indiquée à une température T₀ =399°C sous la fréquence f=5000Hz. La température correspondante à cette anomalie se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente, indiquant ainsi un comportement ferromaxwellien qui peut être dû à la présence des défauts ponctuels et des lacunes d'oxygènes, ce qui caractérisent ce type des matériaux ferroélectriques (CCTO) [14-16]. Cependant l'anomalie diélectrique à T₁ a été observée aux alentours de T₁=448°C à f=500Hz qui reste presque constante pour toutes les fréquences indiquant un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus [7,15].

Lorsque x= 100% nous observons que la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente et elle passe par un maximum $\epsilon_{2max} = 7.26 \cdot 10^3$ à une température T₂=152°C dite température de transition T_c (Curie-Weiss), ensuite elle diminue (**figure III.1.a**). Cette température correspond à la température de transition de phase ferroélectrique polaire vers la phase para électrique apolaire [16], elle dépend de la fréquence indiquant un comportement de type ferromaxwellien qui caractérise les matériaux de type PL_{0.2}T. ce comportement est en en bonne concordance avec ceux de la littérature [17,18].

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

les résultats de la constante diélectrique de CCTO et de PL_{0.2}T, montre que l'anomalie diélectrique à la température T₀ disparaît au profit de l'anomalie T₂ lorsque le % en x augmente.

Pour x=20% nous observons que l'anomalie diélectrique à T₂ (relaxatrice) se déplace vers les hautes températures (T₂=299 °C) et sa constante diélectrique diminue $\epsilon_{2max}=1.78 \cdot 10^3$. **figure III.1.a.** Cependant l'anomalie diélectrique à T₁ diminue (T₁=420°C) par contre sa constante diélectrique augmente $\epsilon_1= 6.09 \cdot 10^4$.

A x=40% l'anomalie diélectrique à T₂ (relaxatrice) garde presque la même position T₂=296°C tandis que sa constante diélectrique augmente $\epsilon_2= 2.42 \cdot 10^4$. Tandis que l'anomalie diélectrique à T₁ garde presque la même position T₁=424°C et sa constante diélectrique diminue $\epsilon_1=3.11 \cdot 10^3$. (**Tableau III.1.a**).

Lorsque x=70% nous constatons que l'anomalie diélectrique à T₂ (relaxatrice) diminue T₂=260°C de même pour sa constante diélectrique qui diminue aussi $\epsilon_2= 5.89 \cdot 10^3$ en ce qui concerne l'anomalie diélectrique à T₁ elle poursuit son déplacement vers les basses températures T₁= 402°C tandis que sa constante diélectrique garde presque la même valeur $\epsilon_1= 3.54 \cdot 10^3$.

La figure III.1.b représente la variation des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 en fonction du %x (PL_{0.2}T) nous observons que la constante diélectrique ϵ_1 augmente à partir de x=0% ($\epsilon_1=5.79 \cdot 10^3$) jusqu'à atteindre une valeur maximale à x=20% ($\epsilon_1=6.09 \cdot 10^4$), au-delà de ce pourcentage (x=20%) la constante diélectrique ϵ_1 diminue rapidement et disparaît quand x=100% (**Tableau III.1.a**). Concernant la constante diélectrique ϵ_2 , elle n'apparaît qu'à partir de x=20% (**figure III.1.b**) et qui augmente en fonction de x jusqu'à une valeur maximale à l'ordre de $\epsilon_2=2.42 \cdot 10^4$ à x=40% puis elle diminue par la suite quand x augmente ($\epsilon_2=7.26 \cdot 10^3$) à x=100% (**Tableau III.1.a**).

La figure III.1.c représente la variation des anomalies T₁ et T₂ en fonction du pourcentage en %x (PL_{0.2}T) nous remarquons que l'anomalie T₁ diminue lorsque x augmente et passe de T₁=448°C à x=0%, pour atteindre une valeur minimale T₁=402°C pour x=70% (**Tableau III.1.a**). Quand x=100% l'anomalie diélectrique T₁ disparaît complètement (**Figure III.1.c**).

Tandis que l'anomalie diélectrique T₂ celle-ci est masquée à x=0% et n'apparaît qu'à partir de x=20% (T₂= 299°C) au-delà de ce pourcentage l'anomalie T₂ diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale T₂= 152°C à x=100% (**Tableau III.1.a**).

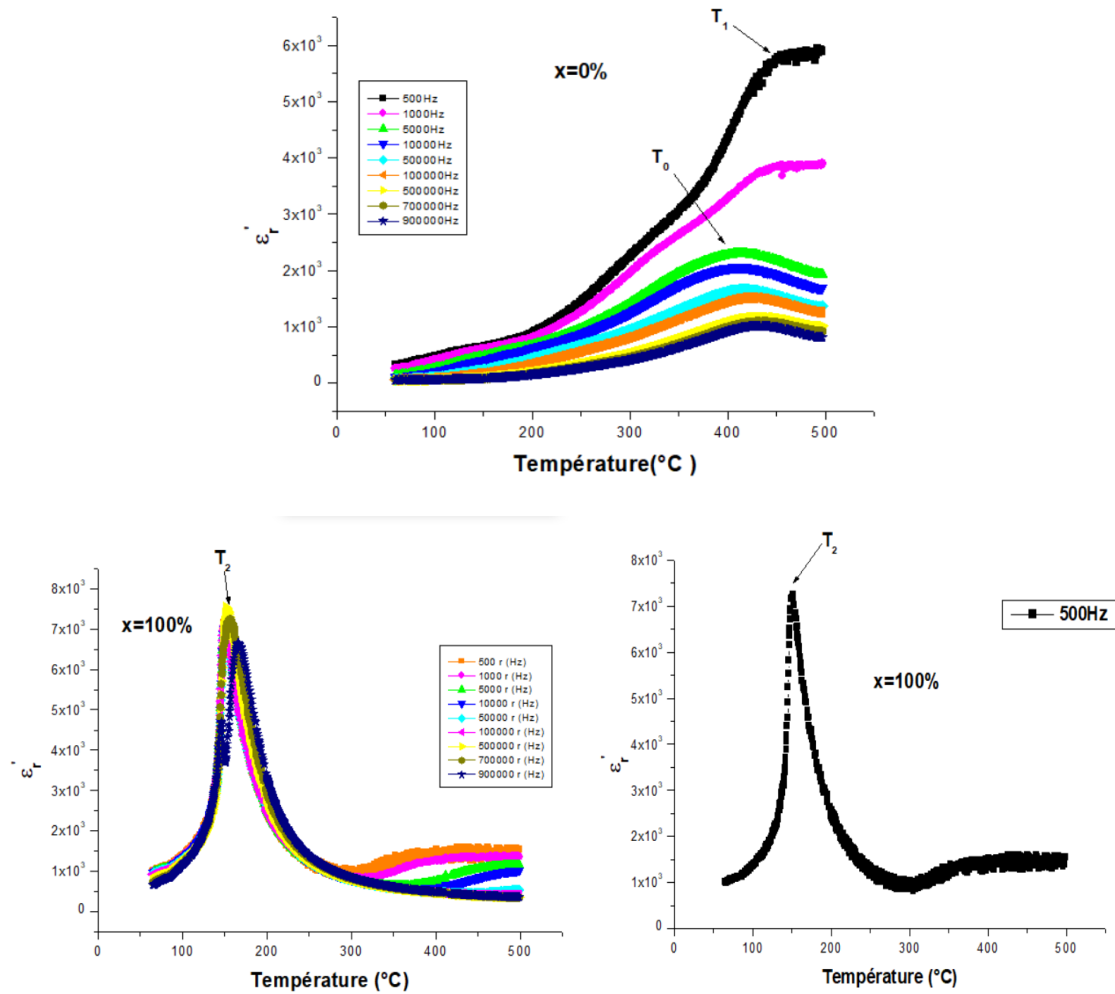
Nous pouvons expliquer l'origine du phénomène de relaxation qui caractérise l'anomalie T₂ relative à PL_{0.2}T par la présence de différents effets [16 ,17] tel que la frustration, le désordre et les hétérogénéités des sites A et B respectivement dans les octaèdres (BO₆) et (AO₁₂). En effet ce phénomène est caractérisé par un degré de relaxation exprimé par la relation suivante :

$$\Delta T_2 = T_2(10000\text{Hz}) - T_2(5000\text{Hz})$$

Avec T₂(5000Hz) et T₂(10000Hz) sont les températures correspondantes à l'anomalie diélectrique T₂ aux fréquences de 5000Hz et 10000Hz respectivement. **Le tableau III.1.b** Représente les valeurs de ΔT en fonction de x pour les céramiques ((1-x) CCTO-xPL_{0.2}T) avec x= 20 ;40 ;70 et 100%. Nous constatons que le degré de relaxation augmente et passe de $\Delta T_2 = 28^\circ\text{C}$ pour x=20% jusqu'à atteindre une valeur maximale $\Delta T_2 = 49$ quand x=40% pour diminuer par la suite quand x augmente ($\Delta T_2=24$ à x=100%). Cette variation au niveau du degré de relaxation, causée par la présence de différents types d'interactions peut être due aussi à la cosubstitutions possible dans chaque composé pur par les différents précurseurs ainsi que

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

la variation de la taille des grains des céramique indiqués par les images MEB peut aussi influencer sur ce comportement [18,19]. En effet nos résultats sont en bonne conformité avec S.Sayouri et al [7] mais qui ont uniquement étudié les céramiques Pb_(1-x)La_xTi_(1-x/4) O₃ avec (x=0 ;7 ;14 ;21 et 28%) élaborées par sol-gel.



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

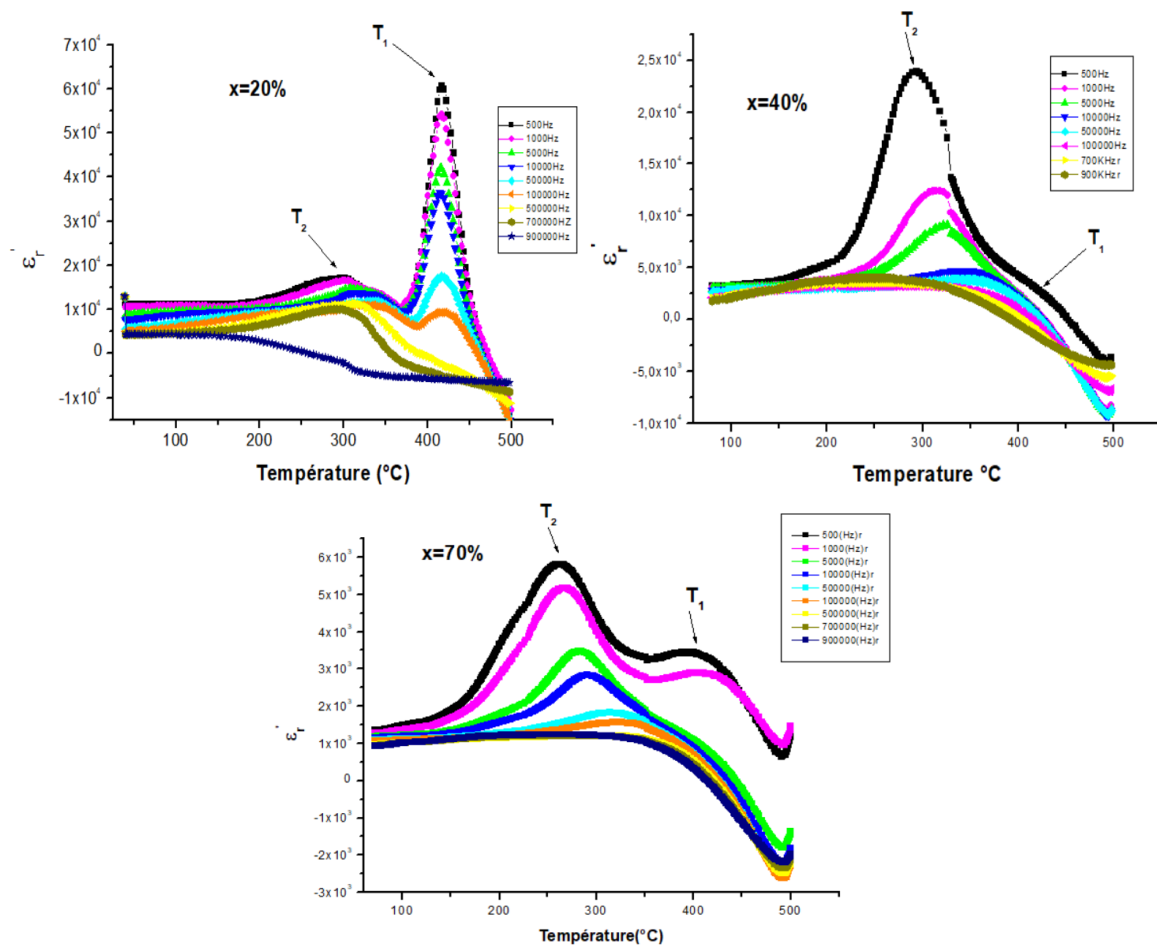


Figure III.1. a: évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x= x=0 ;20 ;40 ;70 et 100% Frittées à 1000°C (4h).

Tableau III.1 a: valeurs de la constante diélectrique des deux anomalies T₁ et T₂ à une fréquence de 500Hz des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T.

	500Hz			
%	T ₁ (°C)	ε ₁	T ₂ (°C)	ε ₂
0	448	5.79 10 ³	-	-
20	420	6.09 10 ⁴	299	1.78 10 ³
40	424	3.11 10 ³	296	2.42 10 ⁴
70	402	3.54 10 ³	260	5.89 10 ³
100	-	-	152	7.26 10 ³

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

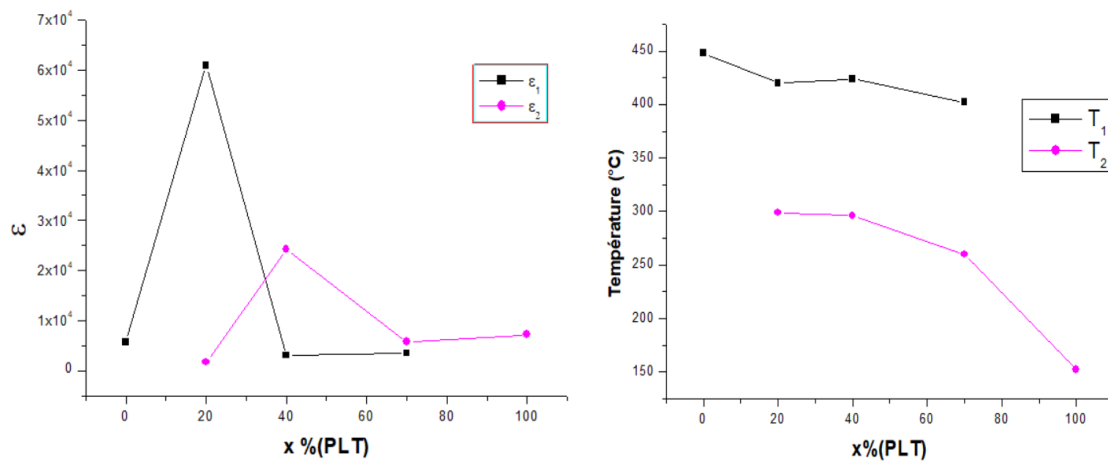


Figure III.1. b: variation des anomalies T_1 et T_2 en fonction du %x (PLT).

Figure III.1. c: Variation de la constante diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 en fonction du % x(PLT).

Tableau III.1 b: Différence de température entre 5000Hz et 10000Hz en fonction de x des (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T.

	T_2 (5000Hz)	T_2 (10000Hz)	ΔT_2 (°C)
20 %	299°C	327°C	28
40 %	296°C	345°C	49
70 %	260°C	291°C	31
100 %	152°C	176°C	24

III.2. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

L'évolution de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la fréquence pour les échantillons (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T (x=0 ;20 ;40 ;70 et100%).

Lorsque x=0 (CCTO pur) dans une gamme de fréquences inférieures $f=10^4$ Hz nous observons (**figure III.2**) que la constante diélectrique augmente en fonction de la température et décroît en fonction de la fréquence. Au-delà de la fréquence, f supérieure à 10^4 Hz, la constante diélectrique devient quasi-constante à des températures inférieures à la température 240°C. A la température 280°C la constante diélectrique présente une anomalie diélectrique aux alentours de 5.10^5 Hz qui décroît, lorsque la fréquence augmente, en passant par une autre anomalie diélectrique minimale aux environs de $1,5.10^6$ Hz indiquant un comportement de relaxation. Ce comportement peut-être expliquer par la présence de deux types de mécanismes de relaxation dans le chapitre III [17,18].

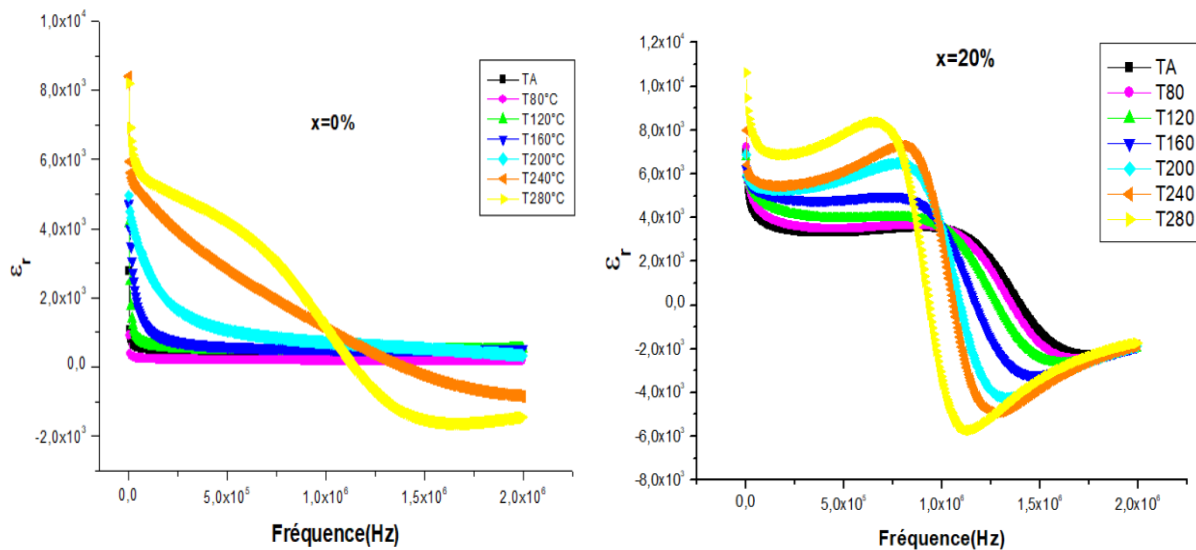
Pour x égale à 20% dans la gamme de fréquence, comprise entre $f=500$ Hz et 5.10^5 Hz (**figure III.2**), nous remarquons que la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente A partir de cette fréquence (10^5 Hz), et de façon plus accentuée lorsque la température augmente,

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

la constante diélectrique augmente en passant par un maximum à une fréquence dite de résonance puis diminue et passe par un minimum à une fréquence dite d'anti-résonance indiquant ainsi le phénomène de résonance. Ces pics (maxima) de résonances se déplacent vers les basses fréquences lorsque la température augmente. Ce phénomène a été aussi rapporté par M.Mesrarr et al [21,22].

Lorsque x varie entre 40 et 70%, nous observons un comportement similaire à celui de x égale à 20%, dont la fréquence de résonance se déplace vers les hautes fréquences (x=40%) en revanche à x=70% on n'observe pas les pics d'antirésonance car on est limité par la fréquence de mesure adoptée par notre appareil de mesure

Pour x=100% on observe que l'intensité des pics de résonance augmente en fonction de la température, jusqu'à 200°C, et en se déplaçant vers les basses fréquences. Au-delà de 200°C, c'est le phénomène inverse qui se produit, les intensités de ces pics diminuent et leurs positions se déplacent vers les hautes fréquences. Ce comportement est en relation avec la température de transition ferroélectrique-paraélectrique du composé PL_{0.2}T.



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

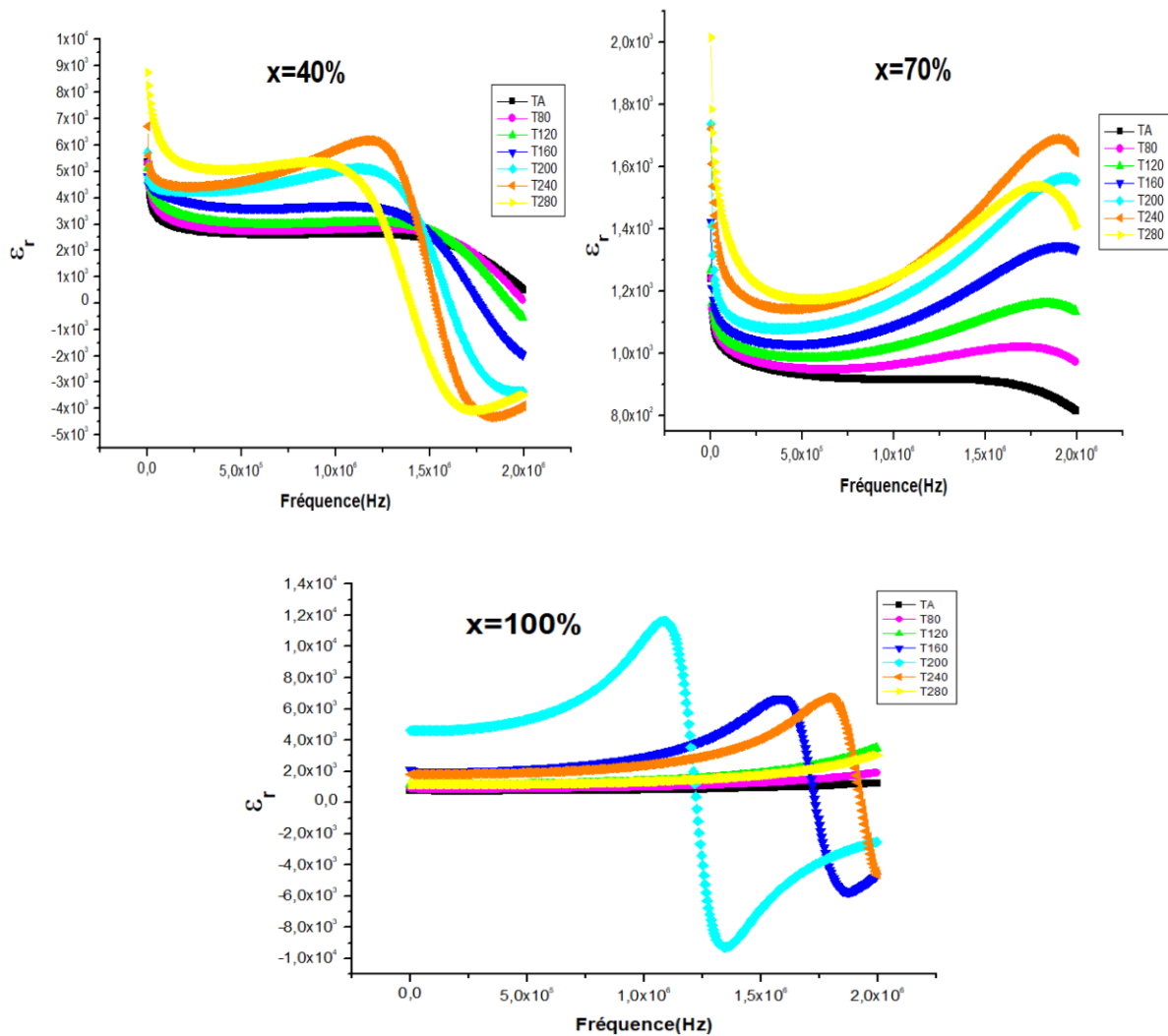


Figure III. 1: évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les échantillons (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T (x=20 ;40 ;70 et100%) à différentes températures.

III.3. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La figure III.3 représente la tangente de pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.

Pour x=0% (CCTO pur) on remarque que les pertes diélectriques à des températures inférieures à 200°C sont presque négligeables sur toute la gamme de fréquence qui varie entre 50Hz et 2 10⁶Hz. Lorsque T=200°C la tangente de perte commence à augmenter sous forme de pic qui atteint la valeur Tanδ=2.4810³ à la fréquence 1.38 10⁶ Hz et un autre pic qui prend une valeur maximale Tanδ= 1.34 10⁴ à une fréquence de f=9.5 10⁵ Hz (f<10⁶ Hz) pour la température T=280°C (**figure III.3**). Ceci peut être expliqué par un effet de conduction de charge continue (DC) c'est-à-dire une migration à longue distance des porteurs de charge.

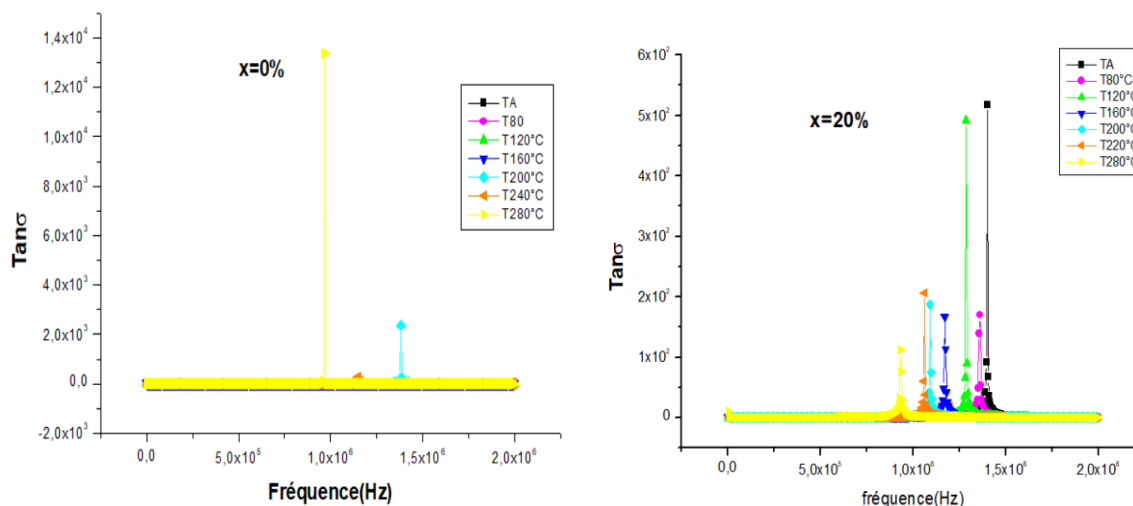
Pour x=20% nous observons que le pic de la tangente de perte diélectrique apparait à partir de la température ambiante TA avec une intensité maximale à hautes fréquences (f=1.4 10⁶Hz) (**figure III.3**), Lorsque la température augmente (T>120°C) les pics de la tangente de pertes

Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés (1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)

diélectriques se déplacent vers les basses températures et leurs intensités diminuent (**figure III.3**) et elle passe de $\text{Tan}\delta=1.67 \cdot 10^2$ ($f=1.16 \cdot 10^6$ Hz) pour une température $T=160^\circ\text{C}$ jusqu'à une valeur minimale $\text{Tan}\delta=1.12 \cdot 10^2$ ($f=9.26 \cdot 10^5$ Hz) à $T=240^\circ\text{C}$ (**Tableau III.3**). En effet la position de ces pics correspond au milieu de l'anomalie diélectrique de la résonance. On constate aussi que l'intensité du pic des pertes diélectriques est faible lorsque la différence en fréquence entre les anomalies diélectrique de résonance et d'antirésonance est petite.

Pour $x= 40$ et 100% on observe un comportement similaire à celui de $x= 20\%$ nous pouvons donc déduire à partir de ces résultats (**Tableau III.3**) que la tangente de pertes diélectriques représente un phénomène de relaxation diélectrique qui est due à la polarisation de charge qui se produit [23 ,24].

Alors que pour $x= 70\%$ la tangente de pertes diélectriques décroît très rapidement avec la fréquence et prend des valeurs très faibles (**Tableau III.3**). On ne voit pas de pics pour les pertes diélectriques ce qui est prévisible à partir des mesures diélectriques car la résonance a lieu à des fréquences proches de 2MHz (**figure III.3**) et donc nous n'observons pas le pic d'antirésonance, car la position des pics des pertes est supérieure à 2MHz (limite des mesures diélectriques de l'impédance mètre 2MHz).Cependant ce phénomène caractérise les ferroélectrique classique [25,26] qui provoque un déphasage qui se forme entre le Basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires , ce phénomène est à l'origine de la perte d'une partie de l'énergie du champ à l'intérieur du matériau aux alentours d'une fréquence dite fréquence de relaxation [27,28].



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

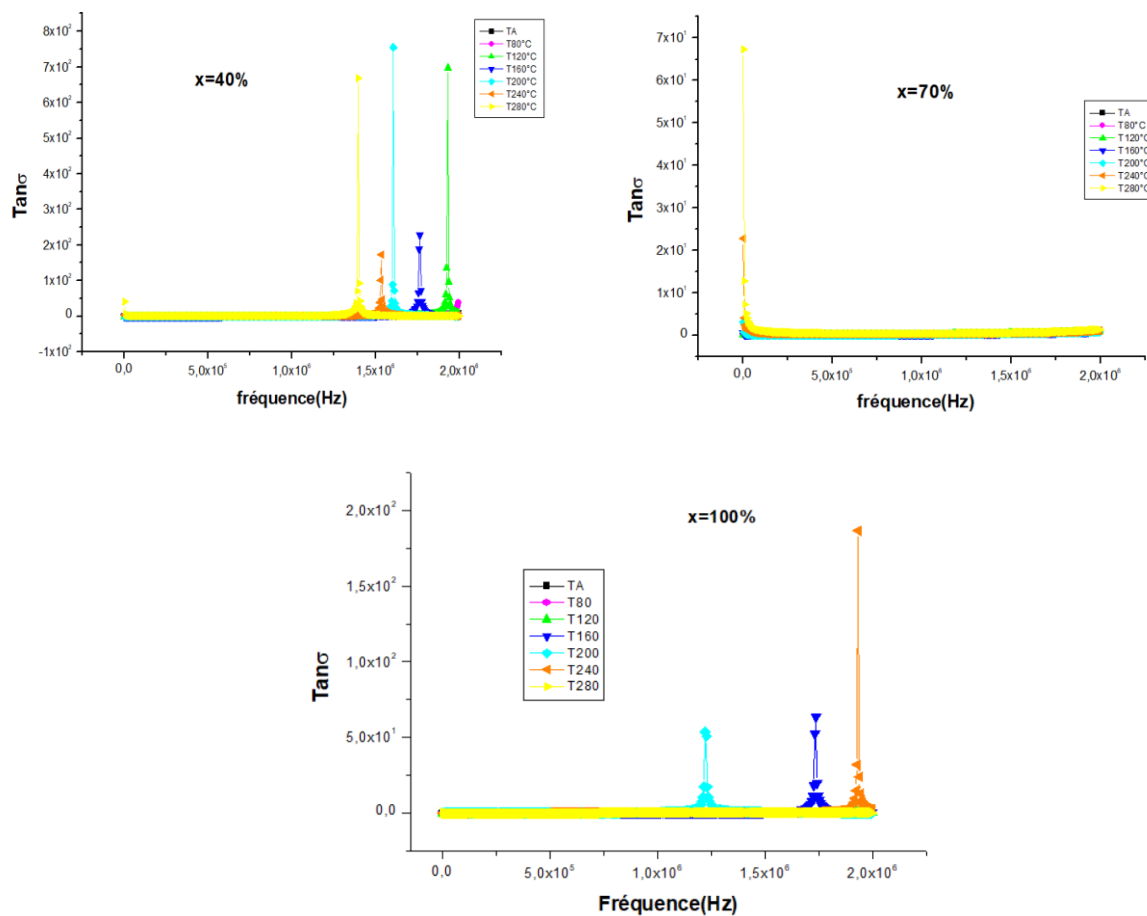


Figure III. 2:Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ; 20 ; 40 ; 70 et 100%.

Tableau III . 3: variation des pertes diélectriques $Tan\delta$ pour différentes températures en fonction de x pour les céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ; 20 ; 40 ; 70 et 100%

	T160°C		T200°C		T240°C		T280°C	
	Tanδ	Fréquence	Tanδ	Fréquence	Tanδ	Fréquence	Tanδ	Fréquence
0%	0.297	2 10 ⁶	2.37 10 ³	1.38 10 ⁶	3.16 10 ²	1.15 10 ⁵	1.33 10 ⁴	9.67 10 ⁵
20%	1.67 10 ²	1.16 10 ⁶	1.87 10 ²	1.09 10 ⁶	2.06 10 ²	1.05 10 ⁶	1.12 10 ²	9.26 10 ⁵
40%	2.27 10 ²	1.77 10 ⁶	7.59 10 ²	1.60 10 ⁶	1.69 10 ²	1.51 10 ⁶	6.71 10 ²	1.40 10 ⁵
70%	0.97 10 ¹	6.70 10 ²	0.315 10 ¹	8 10 ²	4.97 10 ¹	8.50 10 ²	6.76 10 ¹	1.78 10 ³
100%	6.35 10 ¹	1.71 10 ⁶	5.43 10 ¹	1.21 10 ⁶	1.87 10 ²	1.92 10 ⁶	2.80 10 ¹	1.99 10 ⁶

III.4. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température

Nous avons tracé l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les céramiques de type (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100% .

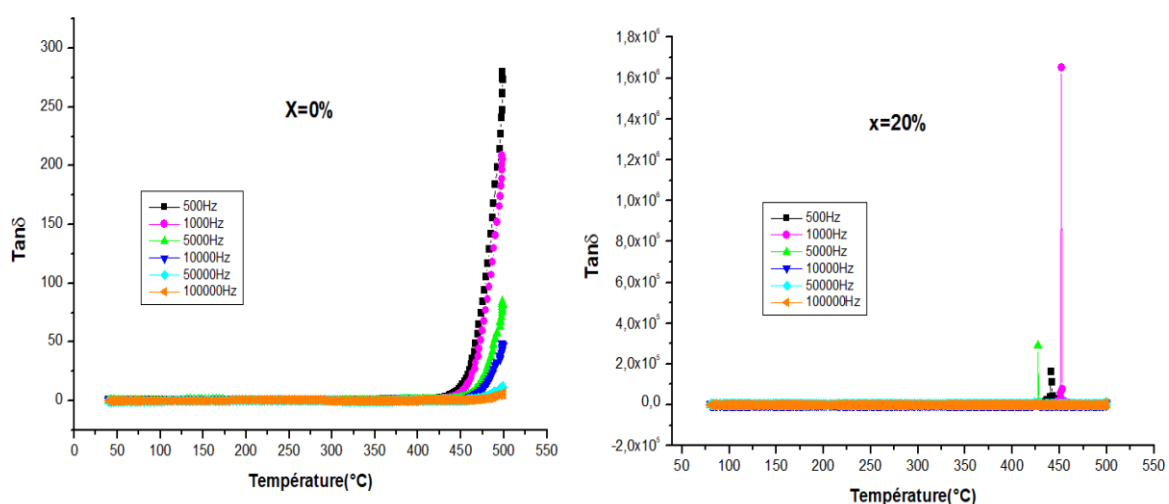
Pour x=0%(CCTO) les pertes diélectriques restent presque constantes entre TA et T420°C. A partir de T420°C la tangente de perte augmente rapidement et atteint la valeur $\text{Tan}\delta=282$ (Tableau III.4). Cependant, cette augmentation évolue vers un maxima (pic). Or ce maxima est masqué, car on est limité par la température de mesure(500°C). Cependant nous pouvons expliquer cette variation des pertes diélectriques par l'augmentation de la polarisation au niveau des interfaces des grains des céramiques.

Quand x=20% les pertes diélectriques sont presque négligeables pour toutes les fréquences à des températures inférieure à 400°C, lorsque la température dépasse 420°C nous remarquons le début d'apparition de plusieurs pics à partir de 500Hz et commence à augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale $\text{Tan}\delta=1.65 \cdot 10^5$ à une température à l'ordre de 451°C, ensuite elles diminuent lorsque la fréquence augmente (Figure III.4). Cette variation de position en fonction de température peut être liée au phénomène de relaxation.

Lorsque x=40 ;70 et 100% nous observons un comportement similaire à celui de 20%.

A partir des valeurs de $\text{Tan}\delta$ indiquées sur le **tableau III.4** nous constatons que lorsque x augmente la valeur de la tangente des pertes diélectrique diminuent lorsque x augmente qui passe de $\text{Tan}\delta=1.64 \cdot 10^5$ pour x=20% à $\text{Tan}\delta=1.43 \cdot 10^4$ pour x=70% à une fréquence de f=500Hz et elles se déplacent vers les hautes températures. Ce comportement est similaire pour toutes les fréquences.

En se basant sur ces résultats nous pouvons conclure que l'addition de PL_{0.2}T provoque une diminution très significative au niveau des pertes diélectrique. Ceci peut-être expliquer par : A haute température les pertes diélectriques causées par le mécanisme des dipôles et le degré de l'orientation des dipôles qui atteignent leurs valeurs maximales, ce qui justifie que les pertes dipolaires, et la conduction électrique augmente avec l'augmentation de la température [23].



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

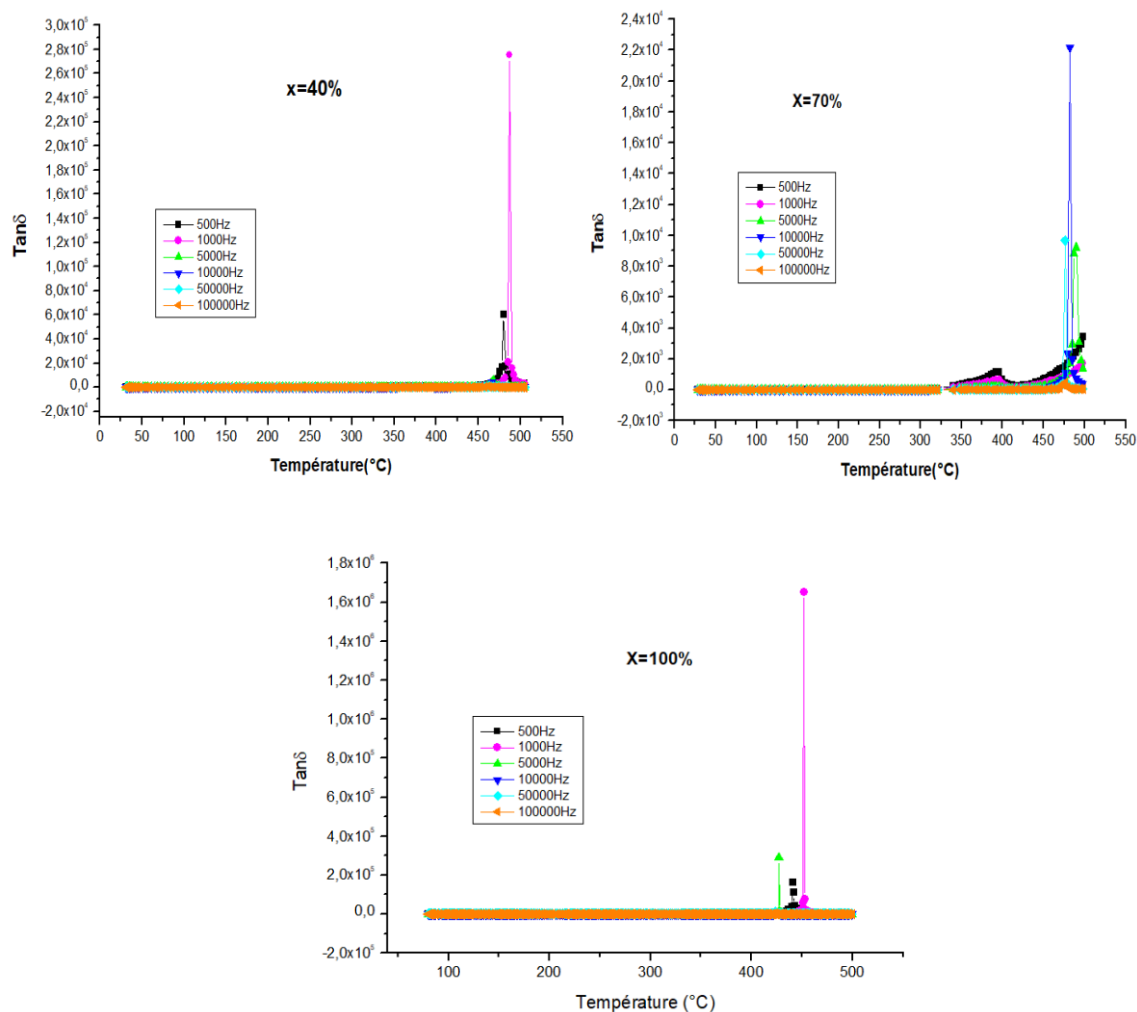


Figure III. 3: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100% .

Tableau III. 1: valeurs des pertes diélectriques Tan δ à différentes températures des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.

	Tan δ									
	500Hz		1000Hz		5000Hz		10000Hz		50000Hz	
	Tan δ	T°C	Tan δ	T°C	Tan δ	T°C	Tan δ	T°C	Tan δ	T°C
0%	2.82 10 ²	497°C	2.10 10 ²	498°C	8.5 10 ¹	499°C	4.8 10 ¹	500°C	1.2 10 ¹	500°C
20%	1.64 10 ⁵	441°C	1.70 10 ⁶	451°C	2.90 10 ⁶	427°C	1.9 10 ⁵	426°C	1.25 10 ⁴	424°C
40%	1.37 10 ⁵	441°C	1.65 10 ⁵	451°C	2.91 10 ⁵	437°C	1.2 10 ³	426°C	1.22 10 ³	427°C
70%	1.43 10 ⁴	490°C	5.69 10 ³	499°C	1.79 10 ⁵	444°C	2.410 ⁴	434°C	4.65 10 ³	427°C
100%	1.64 10 ⁵	442°C	1.65 10 ⁶	450°C	2.92 10 ⁶	427°C	1.6 10 ⁵	426°C	1.7 10 ⁵	424°C

IV. Etudes des propriétés électriques des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T

IV.1. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence

La figure IV.1 représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.

Dans une gamme de fréquence inférieure à 10⁵ Hz et à basses température (Figure IV.1) la conductivité diélectrique augmente quand la fréquence augmente. Cette évolution est causée par le mécanisme de conduction par saut localisé. A haute fréquences, supérieurs à 5.10⁵ Hz la conductivité électrique augmente lorsque la température augmente (Figure IV.1) ceci peut être causé par la présence d'un mécanisme de conduction par saut à courte distance [29].

Nous observons aussi à partir de la figure et pour toutes les proportions en x, les courbes de la conductivité électrique sont caractérisées par la présence de deux régions .La première région située à basses fréquences inférieure à f=10⁵ Hz caractérisé par la dominance des porteurs de charges qui se localisent à l'intérieur des grains .c'est à dire qu'a ce niveau il y a une conduction par saut localisé [30,31].La 2^{ème} région à hautes fréquences supérieurs à f=10⁵ Hz (figure IV.1) l'évolution de la conductivité s'explique par la présence des porteurs de charges qui se trouvent au niveau des joints de grains causés par un arrangement à longue distance ,on peut dire que dans cette gamme de fréquence la conduction est à courant continue [32-34].cette dépendance de la conduction en fonction de fréquence (réponse dynamique universelle (UDR) suit la loi de jonscher que nous l'avons bien détaillé dans le chapitre III .

Tableau IV.1 : représente les valeurs de l'exposant s à différentes températures pour différentes Proportions en x. Nous remarquons que toutes les valeurs de s son inférieurs à (s<1) Cela veut dire que nos céramiques ont des faibles variations de la permittivité et les pertes en fonction de la fréquence dans le cas des diélectriques qui possèdent des faibles défauts, cette réponse est aussi nommé Low-Frequency Dispersion (LFD), elle est différente de la conduction directe par la présence du stockage de charge.

Nous pouvons conclure donc que tous nos céramiques sont caractérisées par un comportement de type non Debye. D'autre part nous constatons que la valeur de s diminue quand la température augmente pour toutes les proportions en x ce qui explique que le mécanisme de conduction dans les céramiques peut -être analyser à travers le modèle à saut de barrière corrélé (CBH) [31] par lequel le transport des charges s'effectue entre des états localisés en raison d'un saut des barrières de potentiels.

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

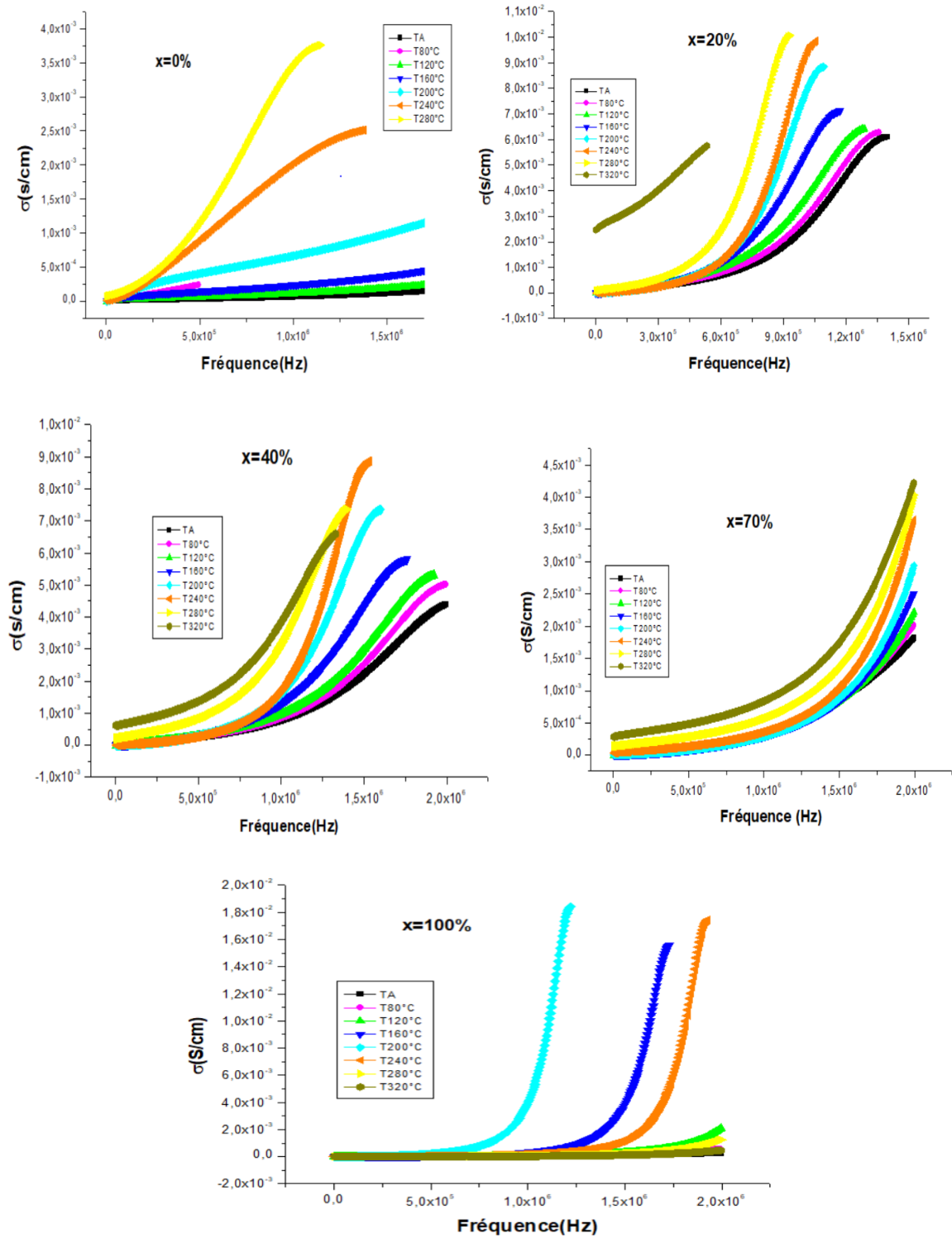


Figure IV. 1: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

Tableau IV. 1: valeurs de S à différentes températures pour les céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%.

x(%)	TA	T80(°C)	T120(°C)	T160(°C)	T200(°C)	T240(°C)	T280(°C)	T320(°C)
0	0.968	0.998	0.974	0.983	0.996	0.995	0.980	0.918
20	0.935	0.922	0.918	0.901	0.894	0.874	0.869	0.860
40	0.932	0.926	0.920	0.920	0.896	0.864	0.854	0.848
70	0.930	0.925	0.910	0.891	0.871	0.859	0.850	0.839
100	0.925	0.857	0.761	0.669	0.645	0.632	0.630	0.599

Nous avons tracé l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les différents composés à une température fixée à T=280 °C **Figure IV.1.a**. Nous avons observé que toutes courbes de conductivité sont divisées en deux régions. La première région située à basse fréquences $<f=10^5$ Hz ou la conductivité est indépendante de la fréquence, tandis que la deuxième région à hautes fréquences $>f=10^5$ Hz, nous avons remarqué que toutes les courbes en tendances à s'incliner vers le haut (**Figure IV.1.a**), ceci correspond donc à une conductivité alternée qui apparaît à des fréquences plus élevées [32].

D'autre part l'addition de PL_{0.2}T a provoqué une augmentation de la conductivité à partir de x=0% jusqu'à x=70% pour des fréquences inférieures à $<10^5$ Hz. Cette évolution peut être causée par l'augmentation de la concentration des sites vacantes d'oxygène.

Quand x=100% (PLT pur) la conductivité électrique diminue et devient trop faible. Cette diminution peut être causée par la présence des charges faible en carbone dans les régions à basses fréquences. Nous pouvons donc conclure à partir de ces résultats que tous nos céramiques suivent la loi de jonscher [34].

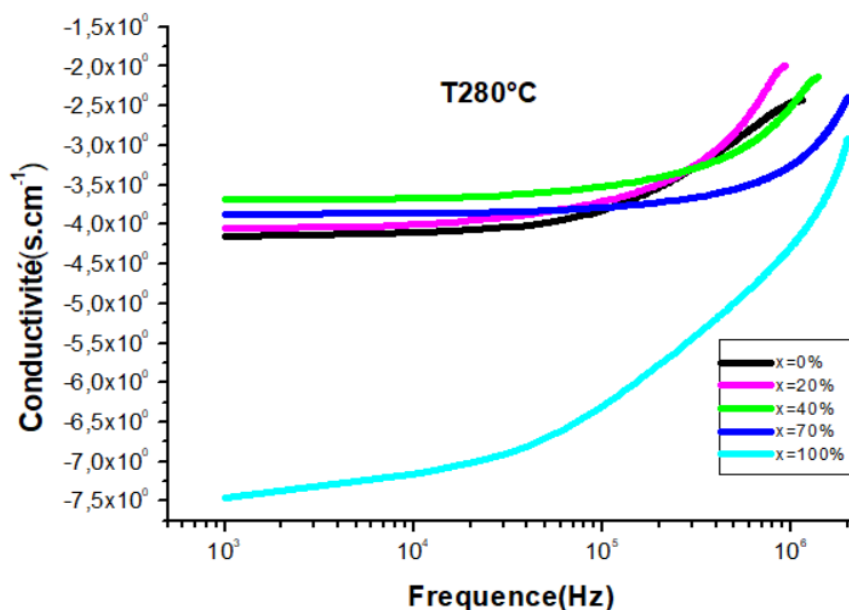


Figure IV.1. a: variation de la conductivité en fonction de la fréquence des céramiques (1-x)CCTO-xPL_{0.2}T avec x=0 ;20 ;40 ;70 et 100.

IV.2. Etude d'impédance en fonction de la fréquence

Nous avons tracé l'évolution de la partie réelle (Z') et imaginaire (Z'') de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures qui varient entre TA et T360°C des céramiques (1-x) CCTO-x PL_{0.2}T avec (x=0 ;20 ;40 ;70 et 100%). A partir des **figures VI 1 et 2** nous remarquons que dans des régions à basses fréquences $<10^3$ Hz les valeurs de Z' (**Figure IV.2.a**) et Z'' (**Figure IV.2.b**) prennent des valeurs maximale pour ensuite diminuer progressivement entre 10^3 Hz et 10^4 Hz .Au-delà de 10^5 Hz à hautes fréquences Z' et Z'' deviennent indépendante de la fréquence. Ce comportement est identique pour toutes les proportions en x (0 ;20 ;40 ;70 et 100%) (**Figure IV.2.a et b**). Nous pouvons expliquer les valeurs maximales de Z' et Z'' au niveau des basses fréquences par le fait que nos céramiques sont caractérisées par une grande polarisation. Tandis que dans les région à hautes fréquences ou Z' et Z'' sont indépendante à la fréquence cela veut que dans cette région ($>10^5$ Hz) il y a une accumulation des charges d'espace causés par un champ externe appliqué [35] .

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

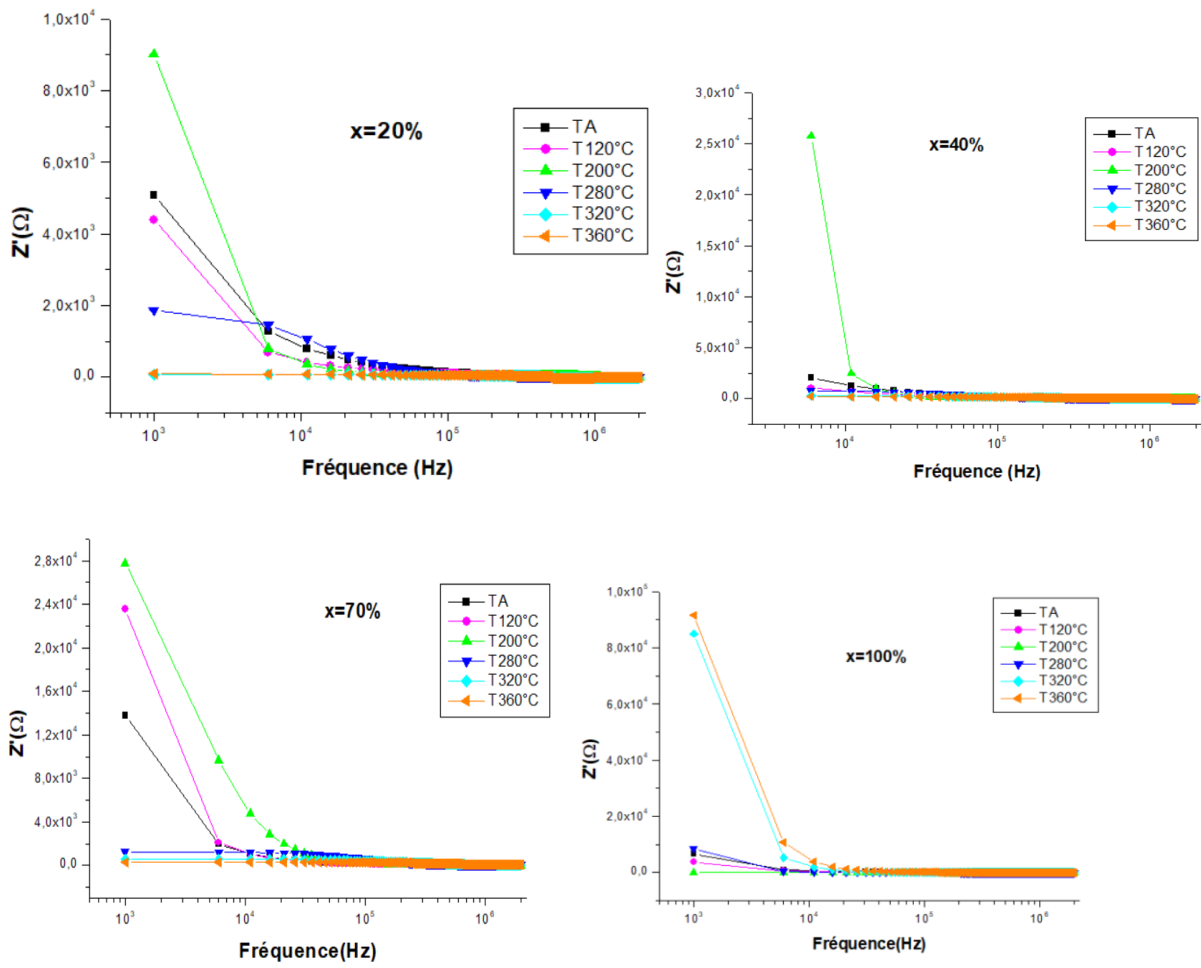
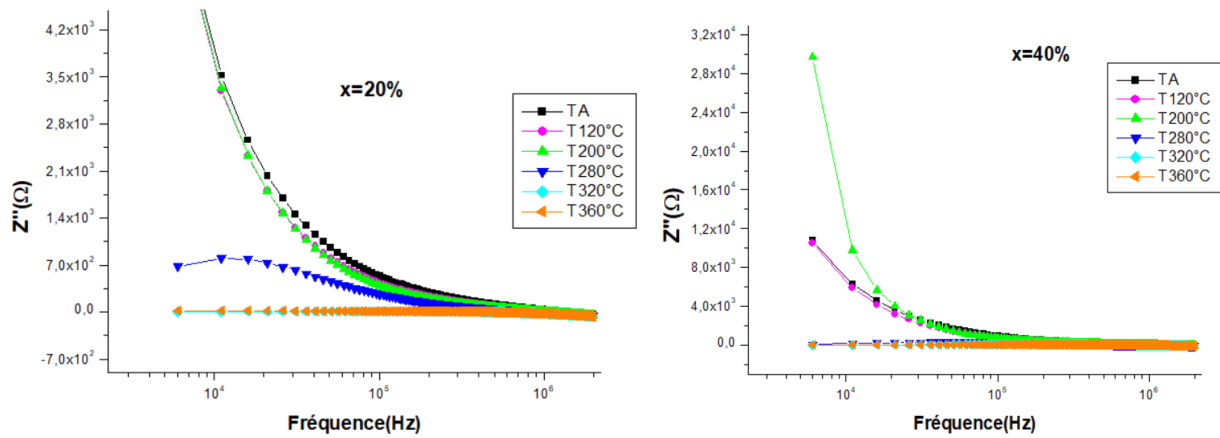


Figure IV.2 a : Evolution de l'impédance réelle Z' en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=20 ;40 ;70 et 100%.



**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

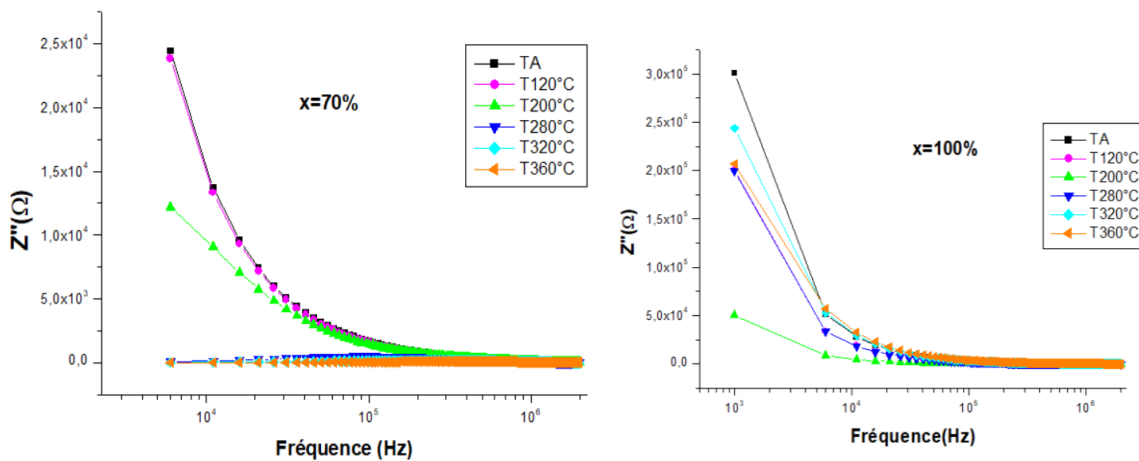


Figure IV.2 b:Evolution de l'impédance réelle Z'' en fonction de la fréquence pour les $(1-x)$ CCTO- x PL_{0.2}T avec $x=20 ;40 ;70$ et 100% .

IV.3. Variation de Z'' en fonction de Z'

La figure IV.3.a : représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la partie réelle Z' à différentes température pour les céramiques $(1-x)$ CCTO- x PL_{0.2}T avec $x=20 ;40 ;70$ et 100% .

Quand $x=20\%$ les courbes sont représentées sous forme d'un seul demi-arc dans une gamme de température qui varie entre TA et T240°C .ce qui indique que l'interface de l'électrode du matériau et les murs de domaine ne participe pas à la réponse électrique [36].cependant parfois il peut -être possible dans le cas des céramiques de ne pas observer de façon distinct le deuxième arc, c'est-à-dire qu'il peut -être soit caché par le premier semi-arc, soit complètement masqué du diagramme [37] .ce comportement à été aussi observé pour les composées $ZrO_2 : (Y_2O_3 + MgO)$ et Bi_2O_3 [37] .Il a été aussi constaté que la microstructure des céramiques joue un rôle très important sur le comportement électrique de la céramique PLT[38] cela veut dire qu'au cour du traitement thermique en raison de l'inertie du four les petits grains de la céramique PL_{0.2}T ont été oxydés complètement ce qui explique la présence d'un seul demi-arc. Ce comportement est similaire à celui de $x=40$ et 100% .

Lorsque $x=70\%$ Nous remarquons la présence de deux demi-cercle pour toutes les températures entre TA et T320°C causé par la contribution des joints de grains nous observons aussi que le centre des arcs sont situés en dessous de l'axe Z' ce qui est en relation avec le temp de relaxation non-idéal ou de type non -Deby dans les céramiques [39,40].A partir des courbes nous pouvons dire que la résistance des grains et des joints de grains diminuent avec l'augmentation de la température ceci indique la résistivité du matériau diminue [41], et le matériau à ce pourcentage présente un comportement des matériaux ayant un coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR) [42].

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

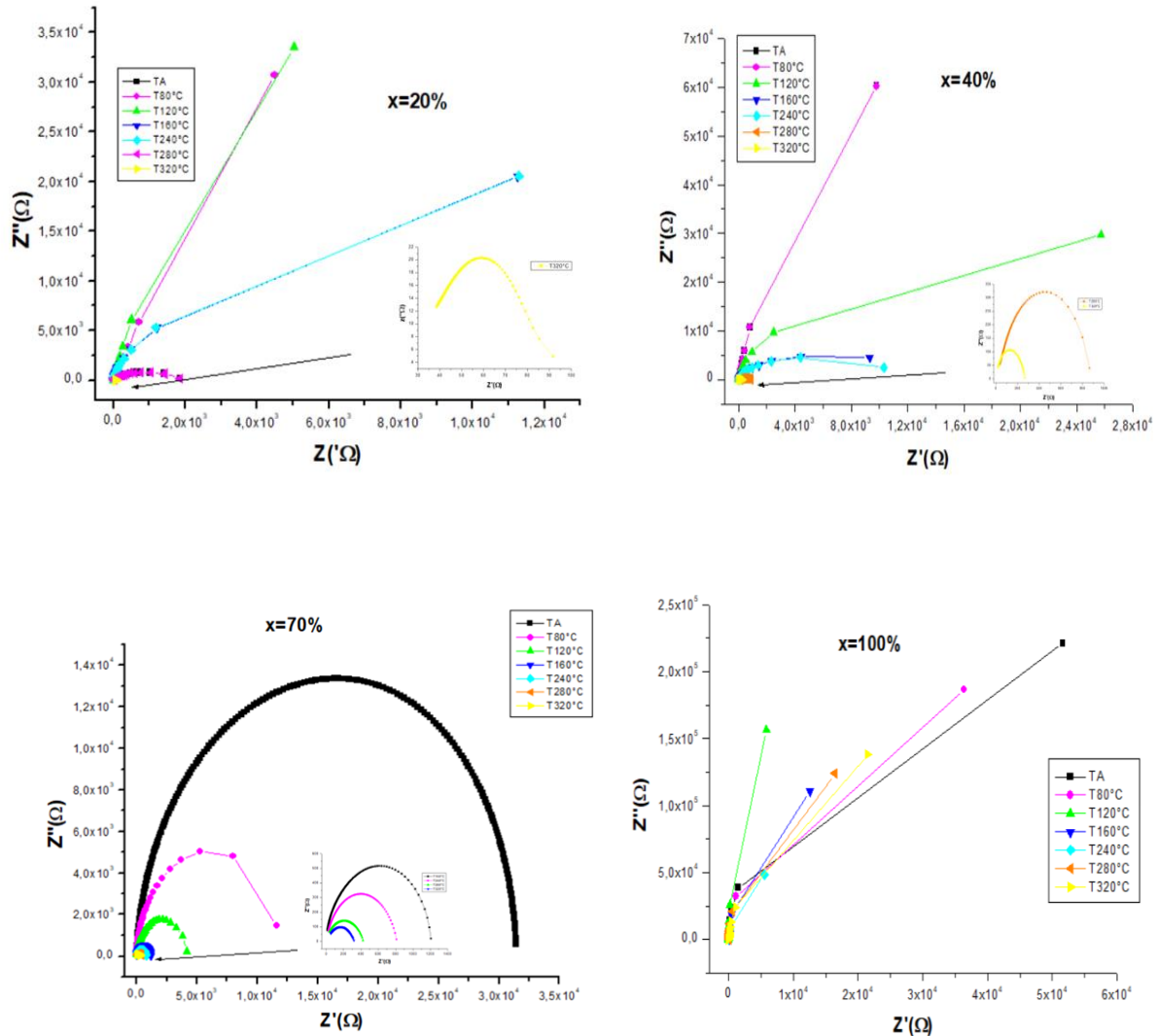


Figure IV.3 a : représente le tracé de Z'' en fonction de Z' des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=20 ; 40 ; 70$ et 100%

La figure IV.3.b montre la variation de la partie réel (Z') en fonction de la partie imaginaire (Z'') des céramiques $(1-x)\text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}$ avec $x=20 ; 40 ; 70$ et 100% à $T_{280}^{\circ}\text{C}$. A partir des spectres on note que tous les échantillons représentent deux semi-arc. le premier situé à hautes fréquences est en relation avec la contribution des grains tandis que le second arc est liée à la contribution des joints de grains R_{gb} . le centre de tous les semi arc est au-dessus de l'axe des x ce qui indique que nos céramiques ont un comportement de relaxation de type non-debye.

Le Tableau IV.3. représente les valeurs de la résistance des joints de grains R_{gb} et la résistance des grains R_g . A partir du **tableau VI.2** nous constatons que les valeurs de R_g sont beaucoup plus petites que les valeur de R_{gb} . Ce qui met en évidence la formation de la couche barrière interne (IBLC) [37]. ce comportement de $R_g \ll R_{gb}$ peut s'expliquer par la présence d'une polarisation importante aux niveau des joint de grains et des interfaces.

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

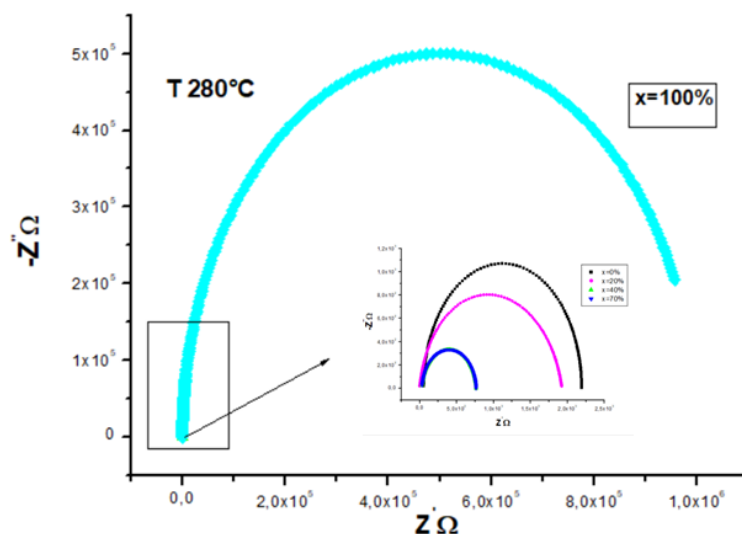


Figure IV.3 b: Diagramme de Nyquist pour différentes compositions des (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=20 ;40 ;70 et 100%.

Tableau IV. 2:valeurs de la Résistance de Grains et de Joints de Grains des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T avec x=20 ;40 ;70 et 100%.

%	R _{gb} (Ω)	R _g (Ω)
0	2.19 10 ³	5.70 10 ¹
20	1.91 10 ³	6.12 10 ¹
40	7.67 10 ³	3.18 10 ¹
70	7.65 10 ³	3.35 10 ¹
100	9.56 10 ⁵	8.78 10 ²

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

Conclusion

L'étude menée par la diffraction des Rayons X des poudres (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T montre que ces matériaux cristallisent dans la phase pérovskite cubique pur sans présence de phases secondaires.

Pour x compris entre 30 et 70% on note la coexistence de deux phases pseudo-cubique relative à PLT et cubique relative à CCTO.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent la présence des grains de formes irrégulières, sous forme de grains cubique (CCTO) et quadratique PL_{0.2}T, dont la taille moyenne des grains diminue lorsque x augmente

La spectroscopie Raman des poudres (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T montre pour x compris entre 20 et 70% il y a présence simultanée des modes relatifs à CCTO et à PLT, confirmant les résultats obtenus par la diffraction des Rayons X.

L'étude de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température montre la présence de trois anomalies diélectriques.

L'anomalie diélectrique à T₀ indique un comportement ferromagnétique, concernant l'anomalie diélectrique à T₁ cette dernière désigne un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus.

Tandis que l'anomalie diélectrique à T₂ dite température de transition T_c (Curie-Weiss). Cette température correspond à la température de transition de phase ferroélectrique vers la phase para électrique apolaire, indiquant un comportement de relaxation qui caractérise les matériaux de type PL_{0.2}T.

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence montre qu'à basses fréquences, inférieures à 10⁶ Hz, la constante diélectrique présente un comportement ferroélectrique classique, alors que lorsque la fréquence augmente est supérieure à 10⁶ Hz, la constante diélectrique présente un comportement diélectrique de résonance et d'anti-résonance.

Le tracé de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des céramiques (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T montre la présence de deux types de comportement entre 0<x<100%, montre la présence de deux comportements : le premier comportement de conduction statique à basses fréquences, tandis que le deuxième situé à haute fréquences la conductivité est dynamique à courant continue qui suit la loi de joncher

Les diagrammes Cole-Cole des composés (1-x) CCTO-xPL_{0.2}T représente pour x= 20 ;40 ; et 100% les courbes représente un seul demi-arc entre T_A et T 240°C ce comportement se produit au niveau de l'interface de l'électrode du matériau, quand x=70% les spectres représentent une relaxation non idéale de type non debye d'un comportement à résistivité thermique négatif (NTCR).

Le calcul des valeurs de la résistance des grains (R_g) et des joints de grains (R_{gb}) indique que R_g << R_{gb}, ce qui explique la formation de la couche barrière interne (IBLC).

References bibliographies

- [1] V.Batra, S.Kotru, M.Varagas, C.V. Ramana , Optical constants and band gap determination of Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.54}Ti_{0.46}O₃ thin films using spectroscopic ellipsometry and UV–visible spectroscopy, *J Optical materials*, Vol 49,123-128,(2015).
- [2] V.R. Mastelaro, P.N. Lisboa-Filho, P.P. Neves, W.H. Schreiner, A.P. Pedro. Nascente, J.A. Eiras, X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered Pb_{1-x}La_xTiO₃ ferroelectric ceramics, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol 156, 476–481,(2007).
- [3] A.Gruverman, M.Alexe, D.Meier, Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena, *Journal of Nature Communication* , Vol 10, 1661 (2019).
- [4] J.Chen, X.Xing, R.Yu, J.Deng, G.Liu, Microstructural characterization of sol–gel derived Pb_{1-x}La_xTiO₃ ferroelectrics, *Journal of alloys and compounds*, Vol 388, 308-313, (2005).
- [5] Avanish Kumar, Anju Dixit, Swati Chopra & P. S. Dobal Synthesis of lanthanum-doped lead titanate ceramics using a modified sol–gel route and their structural analysis, *Journal of Ferroelectrics*, Vol 585, 88-96,(2021).
- [6] Subhasis Roy, S.B. Majumder, Percolative dielectric behavior of wet chemical synthesized lead lanthanum titanate–cobalt iron oxide composite thin films, *journal of Physics Letters A*, Vol 375, 1538–1542, (2011).
- [7] S. Sayouri, M. Kellati, M. Taibi, N. El Moudden, M. Tlemçani, A. El Ghazouali , A. Kaal, Diffuse phase transition and relaxor behavior in (Pb, La)TiO₃ ceramics, *Journal of physica status solidi (a)* , Vol 201, 3001–3009, (2004)
- [8] M.El Hasnaoui, O. Azaoual, Lanthanum-Doped Lead Titanate Ferro- and Piezoelectric Thin Films Prepared by Polymeric Precursor Method, *Journal of Proceedings of the Sixth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'6)*, Chap 7, 85–93,(2022).
- [9] P.Mao, J.Wang, Liqiang He, Lixue Zhang, Anil Annadi, Fang Kang, Qinzhaoh Sun, Zepeng Wang, and Hao Gong, Excellent Capacitor–Varistor Properties in Lead-Free CaCu₃Ti₄O₁₂–SrTiO₃ System with a Wrinkle Structure via Interface Engineering, *J ACS Appl Mater Interfaces*, Vol 12, 48781–48793,(2020).
- [10] S. Rhouma, S.Saïd, C.Autret , S.DeAlmeida,Didry, M. ElAmrani, A.Megriche, Comparative studies of pure, Sr-doped, Ni-doped and co-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics: Enhancement of dielectric properties, Vol 717, 121-126, (2017).
- [11] N.Hadi, T.Lamcharfi, F.Abdi, N.Gouitaa, N. Echadou, M. Zouhairi, Structural, Dielectric and Electrical Properties of (1-x)CaCu₃Ti₄O_{12-x}BaTiO₃ Ceramics , *Asian Journal of Chemistry*, Vol 29, 1811–1816, (2017).
- [12] K.Chen, Y.Wu, J.Liao, J.Zhu, Raman and Dielectric Spectra of CaCu₃Ti_{3.9}O₁₂ Ceramics, *Journal of Integrated Ferroelectrics*, Vol 97, 143–150, (2008).

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) CaCu₃Ti₄O_{12-x}Pb_{0.8} La_{0.2}Ti_{0.95}O₃ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

- [13] N. Hadi, F. Abdi, T. Lamcharfi, N.S. Echatoui, A. Harrach, M. Zouhairi, F. Ahjyaje, The effects of calcination and doping on structural and dielectric properties of CaCu_{3-x}Co_xTi₄O₁₂ ceramic, Mediterranean journal of Chemistry, Vol 8, 234-244, (2019).
- [14] A.Dixit, A.Kumar, D.Singh, P.S. Doba, Thermal, structural and optical properties of Pb_{1-x}La_xTiO₃ prepared using modified sol-gel route, International Journal of Materials Research, Vol 114, 8731, (2023).
- [15] R. Djafar, K. Boumchedda, D. Fasquelle, A. Chaouchi, K. Sedda, M. Bououdina, S. Bellucci, G. Bánhegyi, Dielectric properties of nanocrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics fabricated from Algerian limestone raw material, Journal of materials chemistry and physics, Vol 301, 127558, (2023).
- [16] K.Limane, M. Kellati, S. Sayouri, Relaxation and transport mechanisms in (Pb_{0.79}La_{0.21}Ti_{0.95})O₃ ceramics, Journal of condensed matter, Vol 6, 5, (2005).
- [17] D.Hou, T-M. Usher, L.Fulanovic, M.Vrabelj, M. Otonicar, H. Ursic, B.Malic, I.Levin, Jacob L. Jones, Field-induced polarization rotation and phase transitions in 0.70 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30 PbTiO₃ piezoceramics observed by in situ high-energy x-ray scattering, Journal of physical review B, Vol 97, 214102, (2018).
- [18] J.Wang, S.Wang, X.Li, L.Li, Z.Liu, J.Zhang, Y.Wang, High piezoelectricity and low strain hysteresis in PMN-PT-based piezoelectric ceramics. Journal of Advanced Ceramics, Vol 12, 792-802, (2023).
- [19] T.Lamcharfi, N. Echatoui, N. S. Sayouri, D. Mezzane, L. Hajji, L. Elammari, Dielectric anomalies and relaxation behavior in hydrothermally processed PLZT ferroelectric ceramics, J. In Smart Materials for Energy, Communications and Security, Vol 10, 205-219, (2008).
- [20] S. Bhaskar, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, Diffuse phase transition and relaxor behavior in (PbLa)TiO₃ thin films, Journal of Applied Physics Letters, Vol 80, 3997, (2002).
- [21] M.Mesrar, T.Lamcharfi, N.Echatoui, F.Abdi, F- Z. Ahjyaje, M.Haddad, Effect of barium doping on electrical and electromechanical properties of (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃, Mediterranean Journal of Chemistry, Vol 8, 198-208, (2019).
- [21] F. Amaral, L.C. Costa, M.A. Valente, Reduction of dielectric losses of CaCuTi₃O₁₂ by adding TeO₂, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 357, 775 -781, (2011).
- [22] R. Xue, D. Liu, Z. Chen, H. Dai, J. Chen, and G. Zhao, Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials, Journal of electronic materials, Vol 44, 55, (2015).
- [23] E. A. Patterson, S. Kwon, C. C. Huang, and D. P. Cann Effect of ZrO₂ addition on the dielectric properties of CaCuTi₃O₁₂, Journal of applied physics letters, Vol 87, 182911 (2005).
- [24]. M. Chinnathambi, A. Sakthisabarimoorthi, M. Jose, R. Robert, Study of the Electrical and Dielectric behaviour of selenium doped CCTO ceramics prepared by a facile sol-gel route, Journal of materials Chemistry and Physics, Vol 272, 124970, (2021).
- [25] L. Yang, H. Wang, F. Zhang, Y. Yang, S. Qu, D. Leng, M. Xiaokang, Synthetic technologies, property enhancements and versatile applications of calcium copper titanate, Journal of nano energy, Vol 114, 108609, (2023).

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

- [26] He, Zeming, J. Ma, and Ruifang Zhang, Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics, *Journal of Ceramics international*, Vol 30, 1353-1356, (2004)
- [28] C. Leon, A. Rivera, A. Varez, J. Sanz, J. Santamaria, K. L. Ngai, Origin of Constant Loss in Ionic Conductors. *Journal of Physics Review Letters*, Vol 86, 1279, (2001).
- [29] P. Thomas, S. Satapathy, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma, Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocrystal composite thick films, *Journal of express polymer letters*, Vol 4, 632, (2013).
- [30] P. Pokhriyal, A. Bhakar, A.K. Sinha, A. Sagdeo, Colossal dielectric permittivity and mechanism of AC conduction in bulk de la fossite CuFeO_2 , *Journal of applied physics*, Vol 125, 164101 (2019),
- [31] N. Gouitaa, T. Lamcharf, M. Bouayad, F. Abdi, N. Had, Impedance, modulus and conductivity studies of Fe^{3+} doped BaTiO_3 ceramics prepared by solid state method, *Journal of Materials Science*, Vol 3, 866, (2018).
- [32] W. Hao, P. Xu, P. Han, M. Wang, Optimize the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adjusting the conductivities of grains and grain boundaries, *Journal of european ceramic society*, Vol 43, 986-992, (2023).
- [33] K. Rekha, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi, M. Sindhu and N. Ahlawat, Phase transformation and impedance spectroscopic study of Ba substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of alloys and compounds*, Vol 676, 452-460, (2016)
- [34] R. Patil, A. S. Roy, R.K. Anilkumar, K.M. Jadhav, S. Ekhelkar, Dielectric relaxation and ac conductivity of polyaniline–zinc ferrite composite, *Journal of Composites Part B*, Vol. 43, 3406–3411, (2012).
- [35] B. Srimathy, R. Jayavel, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A.K. Karnal, P.K. Gupta, J. Kumar Role of dopant induced defects on the properties of Nd and Cr doped PZNT single crystals, *Journal of materials science and engineering B*, Vol 185, 60-65, (2014).
- [36] Q. Zheng, H. Fan, Influence of Fabrication Parameters on the Phase Formation and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *Journal of materials science & technologie*, Vol 28, 920-926, (2012).
- [37] M.H. Chan, M.P. Harmer, D.M. Smyth, Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO_3 , *Journal of american ceramics society.*, Vol. 69, 507-510, (1986).
- [38] I. Norezan, A.K. Yahya and M.K. Talari, Effect of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ (BST) Doping on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), *Journal of materials science and Technology*, Vol 28, 1137-1144, (2012).
- [39] L. Singh, K.D. Mandal, U.S. Rai and A.K. Rai, Effect of site selection on dielectric properties of Fe doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by citrate nitrate gel route, *Indian Journal of physics*, Vol 88, 665-670, (2014).

**Chapitre V : Etudes et caractérisation physico-chimique des Composés
(1-x) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Synthétisés Par voie hybride (solide-Sol-gel)**

- [40] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T.Tunkasiri. Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic, Journal of Current Applied Physics. Vol 10,21-25, (2010).
- [41] B.N. Parida, P.R. Das, R. Padhee and R.N.P. Choudhary, Synthesis and characterization of a tungsten bronze ferroelectric oxide, Journal of Advanced materials Letters, Vol 3,231-238,(2012).
- [42] C.L. Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L.L. Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F, Photoelectrochemical properties of crysatline perovskite lanthanum titanium oxynitride films under visible light, Journal of Physical Chemistry C, Vol 113, 6156 – 6162, (2009).

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'intérêt de ce travail de thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux ferroélectrique de Type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par le Zinc et sous forme de composites $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x \text{PbTiO}_3$ et $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$. synthétisé par différentes méthodes, dont le but d'étudier leurs effet sur les propriétés structurels, optique, diélectrique et électrique sur

Dans le premier chapitre .la première partie est consacrée pour l'étude bibliographique sur les matériaux diélectrique et leurs propriétés. Nous avons présenté aussi des généralités sur la ferroélectricité, la pyroélectricité et la piézoélectricité. La deuxième partie de ce chapitre représente une bibliographie générale sur les pérovskites et leurs caractéristiques, nous avons aussi donner une définition des matériaux utilisé dans notre travail de thèse tels que le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et le PbTiO_3 , leurs propriétés structurel optiques diélectrique et électriques et leurs applications dans divers domaines (optoélectronique -industriel).

Le deuxième chapitre , la première partie de ce chapitre porte sur les techniques de caractérisation structurel tel que la diffraction des Rayons X el la Microscopie Electronique a Balayage (MEB), optique par la spectroscopie Raman et diélectrique en utilisant la spectroscopie d'impédance.la seconde partie explique les différentes méthode de synthèse des matériaux en particulier la voie solide utilisée pour la synthèse du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et la voie sol-gel pour l'élaboration des matériaux $\text{PbTiO}_3(\text{PT})$ et $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3(\text{PL}_{0.2} \text{T})$. Nous avons expliqué aussi la procédure du traitement thermique ainsi que les étapes réalisées pour la préparation et la mises en formes de la poudre des composées afin d'obtenir des céramiques denses .

Le troisième chapitre représente la synthèse et la caractérisation des propriétés structurel diélectriques et électriques des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ avec $(x=0;10;20;30;40;50;60;70;80;90 \text{ et } 100\%)$ qui ont été synthétisés selon les étapes suivantes le première étape consiste a synthétisé le CCTO par voie solide et calcinée à une température $T=1000^\circ\text{C}$ pendant 4H .La deuxième étape a été consacré pour la synthèse de PT par voie sol-gel et calciné à une température $T=700^\circ\text{C}$ durant 4H . Après le traitement thermiques des poudres ces derniers sont mélangées selon les proportions stœchiométriques et caractérisés par la diffraction des Rayons X (DRX) qui montre que le CCTO pur ($x=0\%$) cristallise dans la phase pérovskite cubique pur sans présence de phases secondaires. A partir de $x=10\%$ les pics qui caractérisent la phase tétragonale commencent à apparaitre et que leurs intensité augmente lorsque x augmente dans un intervalle qui varie entre $10 < x < 90\%$ toujours avec la persistance des pics relatifs à la phase cubique de CCTO d'où la coexistence des deux phases dans cet intervalle(cubique et tétragonale) .le calcul des paramètres de maille de nos composées a été effectué par la méthode Rietveld, d'après les calculs nous remarquons que le paramètre C augmente en fonction de x cela veut dire qu'il y a un changement important suivant l'axe C que l'axe a .au niveau de la quadracité (c/a) l'addition du PT à provoqué une diminution de la quadracité .la spectroscopie Raman montre la coexistence des modes Raman relatif à la phase cubique de CCTO ainsi que les modes de la phase tétragonale de PT entre $30 < x < 70\%$ ce qui confirme les résultats obtenu par la diffraction des Rayons X . les images obtenus par la microscopie électronique à balayage des céramique $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x \text{PbTiO}_3$ frittés à une

Conclusion Générale

température $T=1000^{\circ}\text{C}$ durant 4H, montre que lorsque x varie entre $0 < x < 60\%$ la configuration des grains est homogène ayant une forme quadratique au-delà de 60% la morphologie des grains devienne irrégulière avec apparition grains de forme semi-sphérique en plus des grains quadratique ce qui confirme la coexistence de deux phases Tétragonale (PT) et cubique (CCTO). Au niveau de la taille moyenne des grains, une diminution significative a été observé lorsque le pourcentage en PT augmente surtout pour 80% et 90%. Nous pouvons déduire donc que le PT influence sur la morphologie et la taille des grains.

L'étude de la constante diélectrique menée par la spectroscopie d'impédance indique la présence de trois anomalies diélectriques. La première anomalie diélectrique à T_1 remarqué à des pourcentages ($x=0 ; 20 ; 40 ; 60 ; 70$ et 90%) a caractère diffus et qui déplace vers les hautes températures indiquant un comportement de type ferrorelaxeur qui désigne les céramiques de type CCTO. La deuxième anomalie diélectrique à T_2 cette dernière n'est présente que pour $x=0 ; 10$ et 50% cette anomalie reste presque constante et sa constante augmente. La troisième anomalie diélectrique à T_3 remarqué à partir de $x=20\%$ jusqu'à 100% et qui correspond à la température de transition de la phase ferroélectrique polaire vers la phase para électrique apolaire relative à PbTiO_3 . qui garde presque sa même position lorsque x augmente en revanche sa constante diélectrique diminue. On peut conclure d'après à ces résultats que l'addition de PT provoque une homogénéité locale ou au niveau des nano-région micro-polaires qui sont responsables du comportement relaxant entre 20% et 90%.

Le tracé de la conductivité électrique en fonction de la fréquence montre Lorsque la teneur en PT augmente à partir de 20 jusqu'à 100% les courbes de la conductivité montrent la présence de deux types de mécanismes de conduction : le premier mécanisme par saut localisé qui se produit dans des fréquences inférieures à 1MHz, le deuxième mécanisme par saut à courte distance qui se situe dans une gamme de fréquence supérieure à 1MHz. De même la conductivité électrique diminue avec l'augmentation du taux de PT.

Les résultats rapportés par le diagramme col-col de nos céramiques montre Pour $x=10 ; 20$ et 40% ces échantillons représentent deux types de comportement. Le premier à comportement à coefficient de résistivité thermique négatif (NTCR). Le second est associé à la résistivité thermique positive (PTCR) ceci suggère un phénomène de relaxation de Type-non-Deby. Au-delà de 60%, les spectres représentent des demi-cercles caractérisés par un comportement NTCR pour toute la gamme de température. La Présence d'une distribution de température de relaxation pour $x=100\%$ dans laquelle l'impédance complexe résultante est composée de deux demi-cercles qui se superposent. Le PT provoque une augmentation de la résistance des grains et de joints de grains des composés.

Le chapitre quatre est consacré pour l'étude de l'effet du Zinc sur les propriétés structurales optiques, diélectriques et électriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. en utilisant différentes techniques de caractérisation tels la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à Balayage, Les Mesure diélectriques et électriques par la spectroscopie d'impédance. Nous avons synthétisé nos composés $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCZn_xTO) par la voie solide et calcinés à une température de 1000°C pendant 4H. les résultats des Rayons X (DRX) révèle que tous les spectres cristallisent dans la phase pérovskite cubique pur sans présence de phases secondaires appartenant au groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$. Le calcul des paramètres de maille de composés a été réalisé par la méthode d'affinement Rietveld le calcul montre que les paramètres ($a=b=c$) diminuent avec l'augmentation du pourcentage en Zinc à partir de 0 jusqu'à

Conclusion Générale

7.5%, en dessus de cette concentration les paramètres de maille augmentent. Ceci indique que le Zinc a été bien incorporé dans la maille de CCTO. La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier l'évolution structurale de la phase de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en fonction du taux en Zinc les résultats montrent la présence seulement des modes Raman qui caractérisent la phase cubique de CCTO pour tous les pourcentages en Zinc ce qui confirme les résultats obtenus par les Rayon X (DRX). Le calcul de la largeur à mi-hauteur des modes Fg (1), Fg (2), Ag (1), Ag (2) et Fg (3) changent avec l'augmentation du Zinc. On peut donc déduire à partir de ces résultats que l'addition du Zinc entraîne un désordre sur ces modes. En revanche la largeur à mi-hauteur du mode Fg(4) est stationnaire cela veut dire que Zinc n'affecte pas le désordre sur ce mode. Les images obtenues par le MEB des céramiques $\text{CaCu}_{(3-x)}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Frittées à 1000°C pendant 4H montre pour le (CCTO pur) $x=0\%$ la céramique est caractérisée par une répartition des grains de tailles non homogènes, ayant une forme quadratique. On note aussi la présence des pores. Quand le pourcentage en Zinc augmente ($2.5 < x < 15\%$) les images montrent un changement au niveau de la morphologie des grains et passe d'une forme quadratique à semi-sphérique, la taille moyenne des grains diminue brutalement entre 0 et 2.5% puis diminue lentement quand x augmente jusqu'à $x=15\%$. Ceci veut dire que le zinc influence sur la granulométrie de la céramique CCTO.

L'étude de la constante diélectrique en fonction de la température pour le CCTO pur montre la présence de deux anomalies diélectriques à T_1 et T_2 . La première anomalie à T_1 ($\approx 353^\circ\text{C}$) se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente indiquant un comportement de type ferorelaxeur. Tandis que l'anomalie à T_2 observée aux alentours de 440°C reste presque quasi constante pour toutes les fréquences indiquant un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus. Lorsque x augmente l'anomalie diélectrique à T_1 se déplace vers les basses températures accompagnées d'une augmentation de la permittivité diélectrique entre 2.5% et 5% qui peut-être expliquer par l'homogénéité relative des grains et l'absence des pores observées sur les images MEB. Quand $12.5 < x < 15\%$ la constante diélectrique ϵ_1 prend des valeurs minimales cette diminution peut être expliquer par l'influence du zinc sur les propriétés diélectriques de nos céramiques lorsque sa teneur dépasse 10%. Pour l'anomalies diélectrique à T_2 se déplace vers les basses température à partir de $x=2.5\%$. tandis que sa constante diélectrique augmente jusqu'à ce qu'il disparait complètement au profil de l'anomalie T_1 au-delà de $x>10\%$.

L'évolution constante diélectrique en fonction de la fréquence montre que lorsque la teneur en Zinc augmente de 2.5% jusqu'à 15% à des températures inférieure à $T < 200^\circ\text{C}$, la constante diminue lorsque la fréquence augmente et devient quasi-indépendante de la fréquence, c'est un comportement des ferroélectriques classique qui peut-être expliquer par le phénomène de relaxation dipolaire causé par la contribution de la polarisation au niveau des interfaces de Type Maxwell-wagner. A partir de $T 240^\circ\text{C}$ nous commençons à voir un comportement de relaxation ou la constante diélectrique évolue et atteint une valeur maximale à une fréquence dite fréquence de résonance pour ensuite diminuer indiquant un comportement d'antirésonance.

Le tracé de la conductivité en fonction de fréquence à différentes températures en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En remarque que pour tous les échantillons ($0 < x < 15\%$) les spectres sont divisées en deux régions la première est situé à basse fréquence $< 10^5$ Hz d'où la conductivité est indépendante à la fréquence est presque quasi stationnaire causé par le désordre entre les cations des sites voisins ainsi que la présence d'une grande quantité de charges libres donc à base fréquence la conductivité est à

Conclusion Générale

courant continue (dc). Lorsque la fréquence $>10^5$ Hz tous les spectres ont tendance à s'incliner vers le haut provoque une augmentation de la conductivité lorsque la température augmente en se basant sur les valeurs de S on a pu déduire que tous nos échantillons suivent la loi de jonscher à partir d'une température de 200°C.

Le cinquième illustre la caractérisation structurale diélectrique et électriques des Composés $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_x\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ avec $x=0; 20; 40; 70$ et 100%. synthétisés par deux voies différentes (le CCTO a été préparé par voie solide tandis que le $\text{PL}_{0.2}\text{T}$ est élaboré par voie sol-gel) les poudres sont mélangées selon les proportions stœchiométriques et calcinées par la suite à une température de 1000°C pendant 4H.

L'étude réalisé par la diffraction des Rayons X des céramiques $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ avec ($x=0; 20; 40; 70$ et 100%). Montre pour $x=0\%$ (CCTO pur) le spectre cristallise dans la phase pérovskite cubique pur sans présence de phases secondaires. A partir de $x=30\%$ les pics de la phases pseudo-cubique de $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ commence à apparaître et que leur intensité augmente lorsque x augment toujours avec la persistance les pics de la phase cubique de CCTO mais leur intensité diminue jusqu'à ce qu'ils disparaissent complètement lorsque $x=100\%$ ou seuls les pics qui appartient à la phase pseudo-cubique de $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ sont présent. Ceci indique la coexistence de deux phases cubique attribuée à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et pseudo-cubique relatif à $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ l'affinement réaliser par la méthode Rietveld montre une variation des paramètres de maille au niveau des deux phases peut-être élucidé par le fait que l'augmentation du taux en $\text{PL}_{0.2}\text{T}$ provoque une évolution de la proportion de la phase pseudo-cubique et un affaiblissement de la phase cubique (CCTO), ce qui confirme la coexistence des deux phases dans un intervalle entre 30% et 70% indiqué par les spectres de la diffraction des Rayons X.

Les images obtenus par la microscopie électronique à balayage (MEB) des composées $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ frittés à une température de 1000°C pendant 4H montre la présence des grains de formes irrégulières sous forme de grains cubique ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) et quadratique ($\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$) avec diminution des pores dans un intervalle qui varie entre $20 < x < 70\%$. D'autre part le calcul de la taille moyenne des grains montre que l'addition de $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ a provoqué une diminution la taille moyenne des grain lorsque le pourcentage en x augmente

L'étude de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température montre la présence de trois anomalies diélectriques qui se modifient lorsque x augmente.

Pour $x=0\%$ ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pur) deux anomalies diélectriques T_0 et T_1 ont été observées la première anomalie à T_0 remarqué à une température $T_0=399^\circ\text{C}$ pour une fréquence $f=5000\text{Hz}$ indique un comportement ferrorelaxeur causé par la présence des défauts ponctuels et les lacunes d'oxygènes qui caractérisent ce type des matériaux ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Concernant l'anomalie diélectrique à T_1 observé à $T_1=448^\circ\text{C}$ pour $f=500\text{Hz}$ reste presque constante pour toute les fréquences, qui désigne un comportement ferroélectrique classique mais à caractère très diffus.

A $x=100\%$ ($\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ pur) la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente et passe par un maximum à une température $T_2=152^\circ\text{C}$ dite température de transition T_c (Curie-Weiss), puis diminue. Cette température correspond à la température de transition de phase ferroélectrique polaire vers la phase para électrique apolaire, indiquant un comportement de relaxation qui caractérise les matériaux de type $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$.

Conclusion Générale

Quand x varie entre $20 < x < 70\%$ L'anomalie T_0 disparaît au profit de l'anomalie T_2 (relaxatrice) qui se déplace vers les basses températures tandis que sa constante diélectrique atteint une valeur maximale à $x=40\%$ puis diminue par la suite quand x augmente. L'origine de cette anomalie diélectrique à T_2 s'explique par différents effets tels que la frustration, le désordre, les hétérogénéités des sites A et B respectivement dans les octaèdres (BO_6) et (AO_{12}). Concernant l'anomalie diélectrique à T_1 (relative à CCTO) elle se déplace vers les basses températures de même pour sa constante diélectrique qui diminue lorsque x augmente.

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence montre pour $x=20 ; 40 ; 70$ et 100% à basses fréquences $< 10^6$ Hz que la constante diélectrique diminue et reste presque constante par la suite jusqu'à une fréquence de $f=3.6 \cdot 10^5$ Hz indiquant un comportement ferroélectrique classique. Lorsque la fréquence augmente $> 10^6$ Hz la constante diélectrique diminue et s'avère vers des valeurs négatives à toutes les températures et pour tous les échantillons. Concernant la température de transition de phase à T_2 elle diminue et passe de $T=240^\circ\text{C}$ pour $x=40\%$ jusqu'à $T=200^\circ\text{C}$ à $x=100\%$ ce qui confirme les résultats de l'étude en température pour l'anomalie diélectrique à T_2 . On peut donc expliquer ce phénomène de relaxation par la migration des porteurs de charges au niveau des interfaces ou sur les joints de grains.

Le tracé de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ montre la présence de deux types de mécanismes entre $0 < x < 100\%$. Le premier situé à basses fréquences $< 10^6$ Hz ou la dominance des porteurs de charges qui se localisent à l'intérieur des grains cela veut dire qu'à ce niveau il y a une conduction par saut localisé. Le deuxième mécanisme à hautes fréquences $> 10^6$ Hz caractérisé par l'évolution de la conductivité qui s'explique par la présence des porteurs de charges au niveau des joints de grains causé par un arrangement à longue distance cela veut dire que la conductivité est à courant continu qui suit la loi de Jonscher.

Les diagrammes Cole-Cole des composés $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ représentent pour $x=20 ; 40 ;$ et 100% les courbes représentent un seul demi-arc entre T_A et $T_{240^\circ\text{C}}$ ce comportement se produit au niveau de l'interface de l'électrode du matériau et les murs des domaines qui ne participent pas à la réponse électrique c'est-à-dire qu'au cours du processus du traitement thermique et en raison de l'inertie du four les petits grains de la céramique $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ont été oxydés complètement.

Quand $x=70\%$ les spectres représentent deux demi-cercles entre T_A et $T_{320^\circ\text{C}}$ causé par la contribution des joints de grains. Le centre des semi-arcs sont situés en dessus de l'axe Z' cela veut dire que l'échantillon représente une relaxation non idéale de type non Debye d'un comportement à résistivité thermique négatif (NTCR). D'autre part les valeurs de la résistance des grains sont beaucoup plus petites que les valeurs de la résistance des joints de grains ce qui peut être expliqué par la présence d'une polarisation importante au niveau des joints et des interfaces de grains.

Résumé de la thèse

Résumé de la thèse

Récemment les recherches portent de plus en plus sur la classe des ferroélectriques caractérisés par leurs capacité et polarisation rémanente qui les rendent applicable dans divers domaines. Parmi ces matériaux on trouve l'oxyde de titanate de cuivre et de calcium qui a fait l'objet de plusieurs études en raison de ces propriétés capacitatives importantes.

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse et à la caractérisation physico-chimiques des matériaux ferroélectrique, à constante diélectrique colossale, de type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopés par le Zinc $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, (CCZn_xTO) et/ou sous forme du composite $(1-x)$ CCTO- x PT de formule $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{PbTiO}_3$ et du composite $[(1-x) \text{CCTO}-x\text{PL}_{0.2}\text{T}]$ de formule $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ élaborés par différentes méthodes.

Les composés $(1-x)$ CCTO- x PT, ont été synthétisés par voie hybride (solide-sol-gel). La diffraction des rayons X a montré la coexistence de deux phases : cubique (CCTO) et tétragonale (PT). Les propriétés diélectriques, mesurées en fonction de la température, montrent la présence de trois anomalies diélectriques à T_1 et T_2 relatives à CCTO ayant un comportement ferroélectrique, tandis que l'anomalie à T_3 représente la température de transition de phase attribuée à PT. D'autre part l'addition de PT a permis une diminution des pertes diélectriques.

La caractérisation structurale des matériaux CCZn_xTO , synthétisés par voie solide, a révélé la présence d'une seule phase pérovskite cubique, sans détection de micro-phases secondaires, pour tous les pourcentages étudiés. L'introduction du zinc a diminué la taille des grains, ainsi que les pertes diélectriques en revanche il a amélioré la constante diélectrique. L'étude de l'impédance de ces matériaux a révélé la présence d'une grande polarisation au niveau des joints de grains et des interfaces.

A propos des composés $(1-x)$ CCTO- $x\text{PL}_{0.2}\text{T}$, ils ont été élaborés par voie hybride (solide-sol-gel). Les résultats de la diffraction des Rayons X ont montré la coexistence de deux phases pures cubique (CCTO) et pseudo-cubique ($\text{PL}_{0.2}\text{T}$), sans présence de phase secondaires. Quand x augmente la taille des grains diminue et devient relativement régulière. L'étude de la constante diélectrique en fonction de la température, a montré la présence de trois anomalies diélectriques, et en fonction de la fréquence, la constante diélectrique augmente lorsque la fréquence augmente en passant par un maximum indiquant le phénomène de résonance.

Mots clés : matériaux composites $(1-x)$ CCTO- x PT, $(1-x)$ CCTO- $x\text{PL}_{0.2}\text{T}$, solution solide CCZn_xTO . L'état solide, sol-gel, hybride (sol-gel, solide). Anomalies diélectriques. Fréquence de résonance