



**Master Sciences et Techniques:
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
CERAMIQUES CCTO PURES ET DOPEES AU
BARYUM ET AU LANTHANE**

Présenté par:

AMRANI JOUTEI Mohammed

Encadré par:

**P^r. T.LAMCHARFI
P^r. F.ABDI
D^r. A.ELBASSET**

Soutenu Le 18 Juin 2016 devant le jury composé de:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------|
| - P ^r T.LAMCHARFI | Professeur (FST Fès) |
| - P ^r F.ABDI | Professeur (FST Fès) |
| - P ^r A.HARRACH | Professeur (FST Fès) |
| - P ^r E.H.ELGHADRAOUI | Professeur (FST Fès) |
| - D ^r A.ELBASSET | Chercheur (LSSC -FST Fès) |

Lieu du Stage: *Laboratoire Signaux, Systèmes & Composants*
Faculté des Sciences et Techniques-Fès



Dédicace

Ce modeste travail est dédié :

A mon père

A ma chère mère

A ma sœur Zoubida

Aux familles AMRANI JOUTEI ET ZAHIR

A tous mes chers amis de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès et tous les membres du département Chimie et surtout ceux en Génie de Matériaux et de Procédés

A mes enseignants le long de ma vie scolaire et universitaire

Remerciement

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements les plus sincères à Messieurs les professeurs LAMCHARFI Taj dine et ABDI Farid qui ont accepté de m'accueillir en tant que stagiaire dans le laboratoire LSSC et m'ont beaucoup aidé lors de ma période de stage. Leur écoute et leurs conseils pertinents m'ont permis d'accomplir ce travail. Ils furent d'une aide précieuse en ce qui concerne la rédaction de ce rapport.

Je remercie également M. HADI Nasr et M. ELBASSET Abdelhalim qui m'ont accompagné pendant toute la durée de stage, qui m'ont dévoilé les secrets de la recherche scientifique et qui se sont montrés très disponibles pour répondre à mes questions. Ils m'ont aussi aidé à réunir les informations et les documents qui pouvaient me servir dans mon rapport de stage.

Je tiens à remercier surtout Messieurs les professeurs Pr. ELGHADRAOUI El Houssine et Pr. HARRACH Ahmed d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont conseillé lors de la rédaction de ce rapport de stage : ma famille, tous mes amis.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	3
Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectriques.....	4
1.1. Historique de la ferroélectricité.....	4
1.2. Généralités sur la ferroélectricité.....	4
1.2.1. Définition d'un matériau ferroélectrique	4
1.2.2. Propriétés des cristaux ferroélectriques.....	5
1.3. Propriétés diélectriques.....	5
1.3.1. Diélectricité	5
1.3.2. Permittivité diélectrique (ϵ_r)	6
1.3.3. Angle de perte diélectrique ($\tan \delta$)	7
1.4. Paraélectricité.....	7
1.5. Types de polarisation.....	7
1.5.1. Polarisation spontanée	7
1.5.2. Polarisation totale	7
1.6. Cycle d'hystérésis	9
1.7. Point de Curie	10
1.8. Ferroélectriques classiques et relaxeurs	10
1.9. Structure de pérovskite	11
1.10. Types de pérovskite	13
Partie B : Généralités sur les pérovskites « BaTiO ₃ et CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ »	14
1.1. Titanate de Baryum « BaTiO ₃ ».....	14
1.1.1. Historique.....	14
1.1.2. Structure cristalline	14
1.1.3. Propriétés diélectrique.....	15
1.2. Titanate de calcium cuivre « CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ »	16
1.2.1. Historique.....	16
1.2.2. Structure	16
1.2.3. Propriétés.....	18
Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations des matériaux.....	20
2.1. Introduction	21
2.2. Préparation de la poudre céramique	21
2.2.1. Synthèse par voie solide	21

2.2.2. Synthèse par voie chimique	22
2.2.2.1. Synthèse hydrothermale	23
2.2.2.2. Synthèse par procédé sol-gel :	24
2.2.2.3. Synthèse par coprécipitation.....	25
2.3. Elaboration des céramiques denses	25
2.4. Techniques de Caractérisations.....	27
2.4.1. Diffraction des rayons X « DRX ».....	27
2.4.2. Analyse microstructurale « MEB »	27
2.4.3. Spectroscopie d'impédance	28
CHAPITRE III: synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de (1-x)CCTO-xBT	30
Partie A : Effet de BaTiO ₃ sur les propriétés structurale et diélectrique de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	31
3.1. Introduction	31
3.2. Elaboration et traitement thermique des poudres (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	31
3.2.1. Mode opératoire	31
3.2.2. Traitement thermique des poudres (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	32
3.2.3. La mise en forme de céramique (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	33
3.2.4. Frittage des échantillons (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	33
3.3. Caractérisations structurales de (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	34
3.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X « DRX »	34
3.3.1.1. Caractérisation de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	34
3.3.1.2. Caractérisation de (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	35
3.3.2. Caractérisation Par microscope électronique à balayage « MEB »	38
3.3.3. Etude diélectrique	39
3.3.3.1. Evolution de la constante diélectrique du CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃ en fonction de la fréquence.....	40
3.3.3.2. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	42
3.3.3.3. Evolution de la constante diélectrique de (1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃ en fonction de la température	44
Conclusion	47
Partie B: Effet de Lanthane sur les propriétés structurale et diélectrique de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	48
3.1. Introduction	48
3.2. Etude structurale de Ca _(1-x) La _x Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	48
3.3. Caractérisation diélectrique des céramiques Ca _(1-x) La _x Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	50
3.3.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence	50

3.3.2. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	52
Conclusion	54
Conclusion générale	55
Bibliographie	57

Liste des figures :

Figure 1 : Organigramme des classes cristallines.....	5
Figure 2 : déformation d'une orbitale électronique	8
Figure 3 : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique	8
Figure 4 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.	8
Figure 5: Représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains.....	9
Figure 6: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique	9
Figure 7: Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P_s au point de curie (T_c).....	10
Figure 8 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b) .	11
Figure 9 : Structure cristalline de pérovskite.....	12
Figure 10 : Structure cristalline de $BaTiO_3$	14
Figure 11 : Transitions de phase successives du composé $BaTiO_3$ (températures de transitions données pour un monocristal de $BaTiO_3$).....	15
Figure 12: Variation de la permittivité relative de $BaTiO_3$ en fonction de la température. [23].....	16
Figure 13 : Structure cristalline de $CaCu_3Ti_4O_{12}$	17
Figure 14 : Évolution de la permittivité et de la tangente δ du composé $CaCu_3Ti_4O_{12}$, en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante et à 200 °C (a); et en fonction de la température (b), effectuées à 1 kHz et à 100 kHz.	19
Figure 15 : Procédure de la synthèse en voie solide.....	21
Figure 16 : Procédure de la synthèse hydrothermale.....	23
Figure 17 : Procédure de la synthèse sol-gel. [48]	24
Figure 18 : Principe de compactage des échantillons par PUF	26
Figure 19 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X « XPERT-PRO »	27
Figure 20 : Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage « Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX ».....	28
Figure 21: Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température	29
Figure 22 : Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques de $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12}-xBaTiO_3$, préparé par voie solide.....	32
Figure 23 : Cycle de calcination de la poudre $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12}-xBaTiO_3$	33
Figure 24 : Cycle de frittage des pastilles de $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12}-xBaTiO_3$	34
Figure 25: Diffractogramme des rayons X de la poudre de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ calcinée à 1050°C (4h) [49]	35
Figure 26 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ calcinée à 1100°C (10h) [50]	35

Figure 27 : Caractérisation par DRX des différentes compositions du $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - x\text{BaTiO}_3$ ($x=0-100\%$)	36
Figure 28 : Un zoom sur le pic (220)	37
Figure 29 : L'effet du BaTiO_3 sur le volume de la maille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	38
Figure 30 : Images MEB des céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$, frittées à 1050 °C (8h)	39
Figure 31 : Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ et 25%) frittées à 1050 °C durant 8h.	41
Figure 32 : Evolution de la constante diélectrique ϵ_r à Temperature ambiante et à 100°C pour différentes compositions $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050°C durant 8h	41
Figure 33 : Evolution des pertes diélectriques des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la fréquence pour différentes temperatures.	43
Figure 34 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes compositions $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1050 °C durant 8h	43
Figure 35 : Evolution de la constante diélectrique du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température pour différentes fréquences. [49].....	44
Figure 36 : Evolution de la constante diélectrique des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température pour différentes fréquences.	45
Figure 37 : Evolution de la constante diélectrique pour différentes composition de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température.....	45
Figure 38 : Evolution de la constante diélectrique maximale (b) et de la température de transition (a) en fonction du taux de BaTiO_3 à 10kHz	45
Figure 39 : Caractérisation par DRX des différents compositions du $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0 ; 2 ; 10$ et 100%) calcinées à 1050°C pendant 4h	49
Figure 40 : Caractérisation par DRX du composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=2$ et 5%) calciné à 1000°C pendant 4h [52].....	49
Figure 41 : Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittées à 1050 °C durant 8h.	51
Figure 42: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r à 100°C pour les compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x= 2\%$ et 10%) frittés à 1050°C durant 8h	51
Figure 43 : Evolution des pertes diélectriques, en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0\% ; 2\%$ et 10%) frittées à 1050 °C durant 8h.....	52
Figure 44 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittées à 1050 °C durant 8h	53

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Evolution du volume de la maille pour différentes composition de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$	38
Tableau 2 : Taille des grains des céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ pastilles frittées à 1050°C (8h).	39
Tableau 3 : Evolution de la constante diélectrique et de la fréquence de relaxation en fonction du taux de BaTiO_3	42
Tableau 4 : Evolution du volume et du paramètre de la maille pour différent dopage en Lanthane de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	50

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés. Trois raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de leur structure cristallographique et enfin la demande accrue dans le domaine des applications en électronique et microélectronique. [1]

Parmi les matériaux ferroélectriques, la famille des pérovskites, de formule générale ABO_3 , présente l'avantage de modifier leurs propriétés physiques par des contrariantes externes (champs électrique, contrainte mécanique, thermique....) mais surtout par les très nombreuses possibilités de substitution des cations (A et/ou B) qui les constituent. D'autre part La méthode de préparation des ferroélectriques joue un rôle très important sur leurs propriétés. Elle peut conduire à l'amélioration de ces propriétés, voire même la mise en évidence de nouvelles phases (originales). [2]

Depuis la découverte du phénomène de la ferroélectricité, le titanate de baryum $BaTiO_3$ a été un matériau standard de la famille des pérovskites ferroélectriques. Ce composé est utilisé depuis longtemps dans de nombreux secteurs industriels. L'un d'entre eux, en plein essor, est celui des Condensateurs Céramiques Multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors) [3-9]. Une application intéressante et très actuelle de $BaTiO_3$ concerne la réalisation de mémoires d'ordinateurs FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories) [10]. La fabrication de thermistors [11-16].

Au début des années 2000, des matériaux de type pérovskite qui présentent une très forte constante diélectrique ont été observés, c'est le cas de la céramique $CaCu_3Ti_4O_{12}$. De nombreux travaux ont été effectués pour comprendre l'origine physique de ce phénomène. Les différentes techniques de caractérisations électriques déjà utilisées ont conduit à proposer notamment qu'une polarisation interfaciale existerait dans la microstructure de ce matériau métallisé. [17]. Nous nous sommes aussi intéressé a ce composé dans notre travail. Nous avons synthétisé et caractérisé le $CaCu_3Ti_4O_{12}$ sous sa forme pure ou dopée.

Les travaux présentés dans ce projet de fin d'études sont divisés en trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous commençons par quelques principales notions utiles à l'étude de matériaux ferroélectriques et les grandeurs physiques qui caractérisent cette classe de céramiques. Ainsi que les généralités sur les pérovskites « $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et BaTiO_3 ».

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et diélectriques des matériaux.

Dans le troisième, nous nous intéresserons à la caractérisation structurale et diélectrique du composé $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ et $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ élaborées par la voie solide.

Enfin la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectriques.

Partie B : Généralités sur les pérovskites « BaTiO_3 et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ »

Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectriques.

1.1. Historique de la ferroélectricité

Le premier composé ferroélectrique $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ connu sous le nom de sel de Rochelle ou sel de Seignette a été fabriqué dans une pharmacie en 1655 par le Dr. Seignette pour ses pouvoirs purgatifs moins déplaisants que les feuilles de séné. Ce n'est qu'en 1920 que Valasek met en évidence les propriétés ferroélectriques de ce corps.

C'est en 1935 que la ferroélectricité retrouve un second souffle par la découverte de toute la famille basée sur les dihydrogènes de phosphates et d'arsénates avec différents types de cations et en particuliers le dihydrogène phosphate de potassium, KH_2PO_4 (KDP). Par ailleurs, la structure de ces corps étant plus simple que celle du sel de Rochelle, les tous premiers modèles microscopiques peuvent être développés. C'est ainsi que le modèle de Slater, basé sur la présence de liaisons hydrogène (origine de la ferroélectricité) est proposé dès 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte du titanate de baryum (BaTiO_3) par Wul et Goldman qui montrent ainsi, que la liaison hydrogène n'est pas une condition nécessaire à l'apparition la ferroélectricité [18]. Cette découverte est particulièrement importante car c'est le premier composé de la famille très nombreuse des pérovskites ferroélectriques, dont la simplicité de sa structure pérovskite a aussi permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension des mécanismes de transition de phase ferroélectriques qui peuvent être displacifs ou de type ordre-désordre. Parmi ces composés à structure pérovskite vint s'ajouter à la fin des années 50 une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe dont le composé modèle est $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN).

1.2. Généralités sur la ferroélectricité

1.2.1. Définition d'un matériau ferroélectrique

Un matériau ferro-électrique possède un moment électrique dipolaire permanent. Même en l'absence de champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. L'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le matériau ne possède pas de centre de symétrie.

1.2.2. Propriétés des cristaux ferroélectriques

Certaines propriétés physiques de cristaux solides sont étroitement liées à leurs structures cristallines, ce qui est le cas pour les ferroélectriques.

Comme nous le savons, il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques (matériaux pour laquelle lorsqu'on applique une force mécanique on recoit un champ électrique) . Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentrosymétrique.

Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques (matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température). Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut même être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur (Figure1).

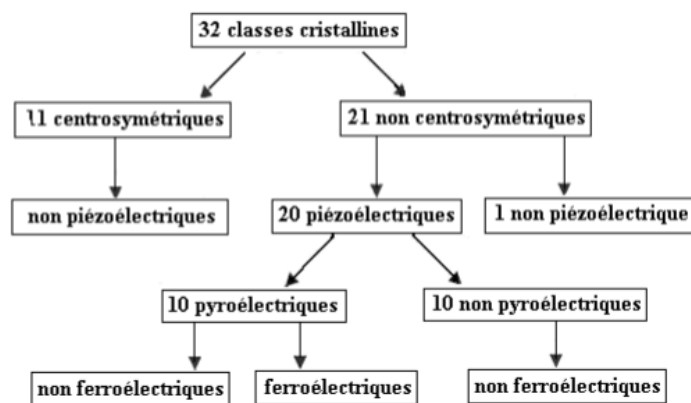


Figure 1 : Organigramme des classes cristallines

1.3. Propriétés diélectriques

1.3.1. Diélectricité

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une faible conductivité électrique. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

Diélectriques idéaux

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charge libres dans leur structure.

Diélectriques réels

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basses fréquence. Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [2].

1.3.2. Permittivité diélectrique (ϵ_r)

La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevé [2]. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m). La capacité (C) de ce condensateur est exprimée par la relation.

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

ϵ : la constante diélectrique du matériau

S: représente la surface des armatures.

d: l'épaisseur séparant les armatures.

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

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

Le rapport de ces deux expressions, donnent:

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

La quantité de charge Q devient alors

$$Q = C \cdot V = \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V$$

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

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

ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système.

1.3.3. Angle de perte diélectrique ($\tan \delta$)

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentanée est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques. L'angle de perte est défini par la relation suivante :

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

1.4. Paraélectricité

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

1.5. Types de polarisation

1.5.1. Polarisation spontanée

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

1.5.2. Polarisation totale

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

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

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



Figure 2 : déformation d'une orbitale électronique

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

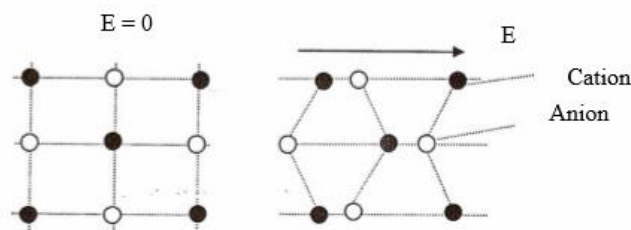


Figure 3 : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique

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

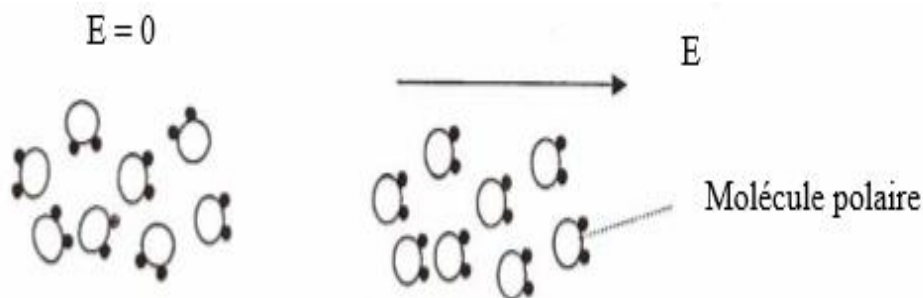


Figure 4 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.

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

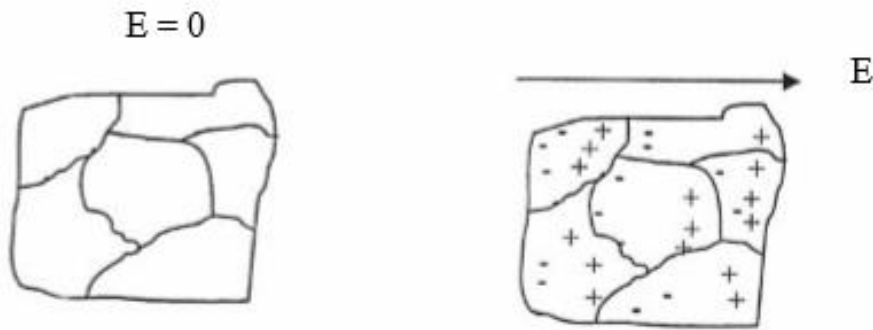


Figure 5: Représentation schématisée du phénomène de dépolarisation des grains

1.6. Cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques sont aussi caractérisés par un cycle d'hystérésis obtenu en représentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure 6). Lors d'une première polarisation, celle-ci augmente avec le champ électrique appliqué et finit par être saturée. Cette valeur de polarisation saturante, P_s , est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation décroît aussi et prend la valeur P_r quand le champ devient nul. P_r est dit polarisation rémanente ou polarisation en absence du champ extérieur. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ égal au champ coercitif, E_c , nécessaire pour inverser les dipôles.

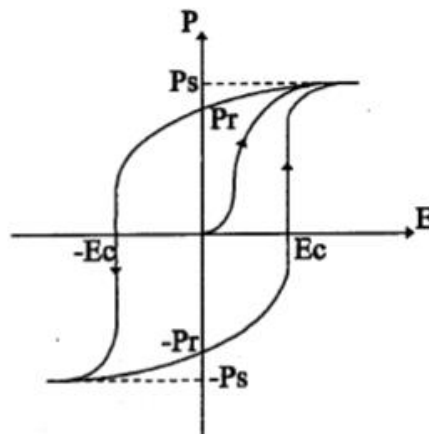


Figure 6: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

1.7. Point de Curie

Le point de Curie, T_c , est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît (figure 7). Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale. Au-delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et suit la loi de Curie Weiss:

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

C : Constante de Curie

T température (°K)

T_c : température de Curie Weiss (°K)

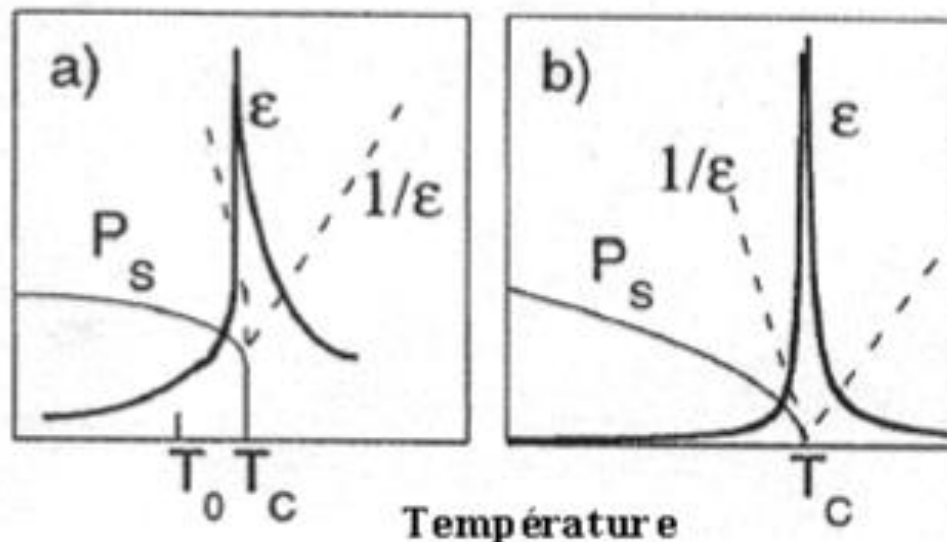


Figure 7: Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P_s au point de curie (T_c)

1.8. Ferroélectriques classiques et relaxeurs

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

- ✚ **Les ferroélectriques classiques** sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_c (figure 8.a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de T_c , la constante diélectrique relative, suit la loi de Curie-Weiss.

✚ Les **ferroélectriques relaxeurs** présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ') se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (figure 8.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ϵ') associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ'').

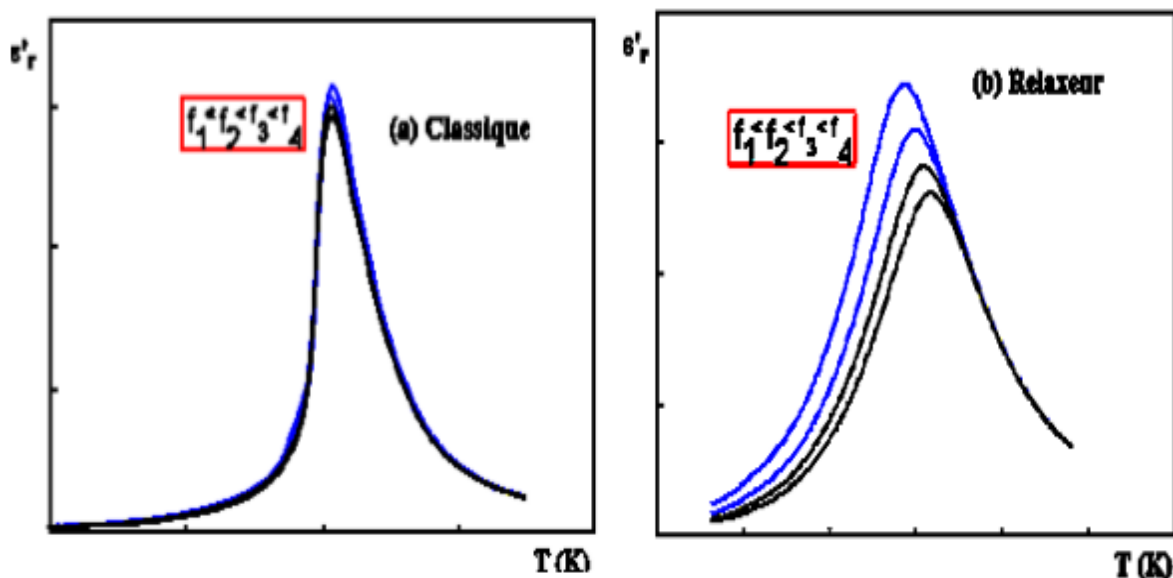


Figure 8 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)

1.9. Structure de pérovskite

Les matériaux de type pérovskite constituent une vaste famille de composés de formule AMX_3 (Figure 9) dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium « $CaTiO_3$ ». Cette structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres MX_6 liés par leurs sommets. Les cations A se placent dans les sites dodécaédriques.

Dans le cas idéal la symétrie est cubique. Le paramètre de la maille est voisin de $4\text{\AA}$ pour un réseau oxygéné.

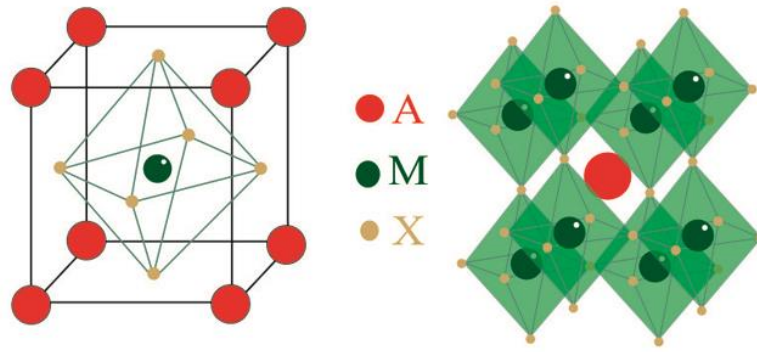


Figure 9 : Structure cristalline de pérovskite

❖ Critères de stabilité de la structure pérovskite

✚ Condition Géométrique

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

$$t = \frac{(RA + RX)}{\sqrt{2} * (RM + RX)}$$

RA , RM et RX sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, M et X.

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

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

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

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

✚ L'ionicité des liaisons

L'ionicité de la liaison anion-cation, définie d'après l'échelle de Pauling [2] par la relation suivante:

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

Où X_{A-O} et X_{M-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et M et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb, de type covalent, sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$.

1.10. Types de pérovskite

On peut distinguer deux types de pérovskite suivant l'occupation des sites A et B :

- ✚ Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , PbTiO_3 , NaTiO_3 , KNbO_3 ,...
- ✚ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$,...
Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément: $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PCZT).

Partie B : Généralités sur les pérovskites « BaTiO_3 et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ »

1.1. Titanate de Baryum « BaTiO_3 »

1.1.1. Historique

Le titanate de baryum, de formule BaTiO_3 , a été découvert à la fin des années 1940 [19]. Il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Sa structure du type pérovskite est simple et il est ferroélectrique dans une grande gamme de températures comprenant la température ambiante. Employé sous forme de céramique massive ou de couche mince, le titanate de baryum est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés diélectriques et piézoélectriques.

1.1.2. Structure cristalline

BaTiO_3 cristallise dans une structure de type pérovskite ABO_3 (Figure 10).

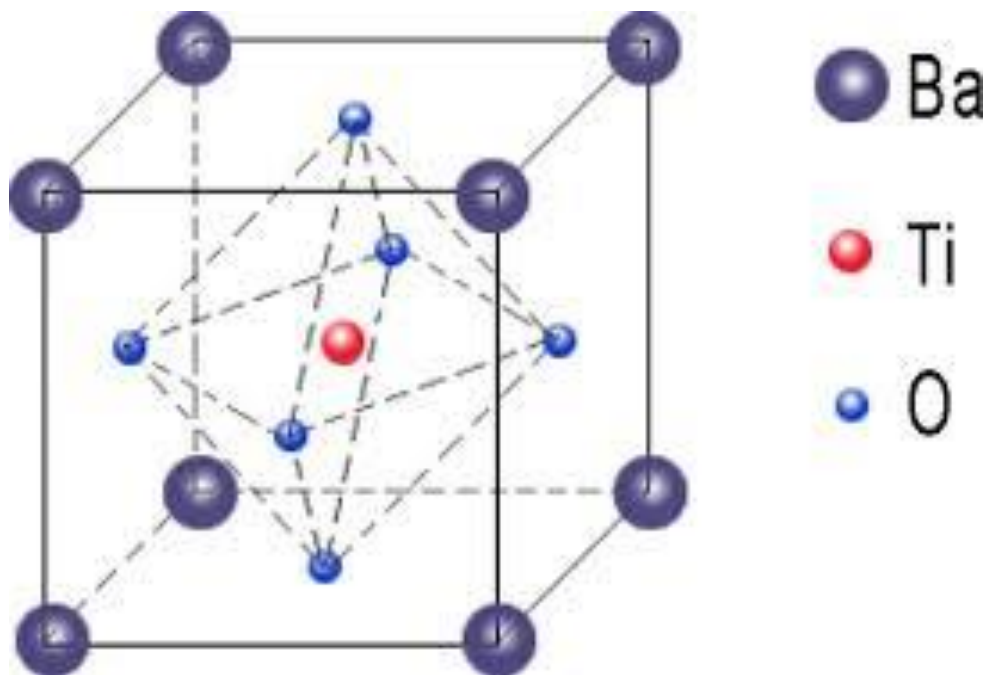


Figure 10 : Structure cristalline de BaTiO_3

Ce composé, possède trois transitions de phase cristallographique : cubique - quadratique, quadratique - orthorhombique et orthorhombique - rhomboédrique. Ces différentes transitions de phase successives de BaTiO_3 sont représentées sur la figure 11.

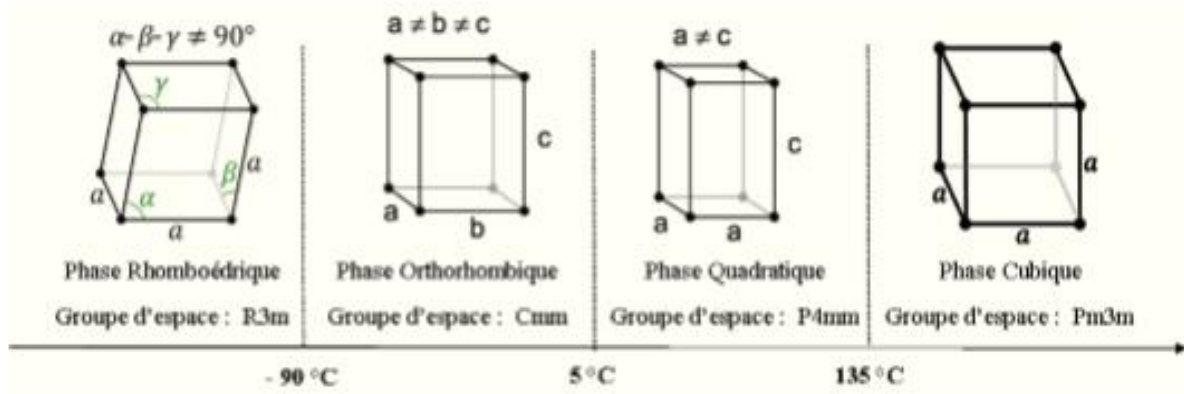


Figure 11 : Transitions de phase successives du composé BaTiO₃ (températures de transitions données pour un monocristal de BaTiO₃)

Les différentes températures de transition sont respectivement de 135 °C [3] , 5 °C et -90°C [20, 21].

La température de Curie du BaTiO₃, qui marque la transition entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique, est de 135°C. Au-dessus de cette température le BT est paraélectrique et présente la phase non polaire cubique ($a = 4,009\text{ \AA}$). En dessous de cette température le BT est ferroélectrique et présente une phase polaire quadratique ($a = 3,992\text{ \AA}$ et $c = 4,032\text{ \AA}$) de groupe d'espace P4mm, stable jusqu'à 5°C. En dessous de cette température, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pmm. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une elongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire « a » et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique « b ». Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BaTiO₃ présente une phase rhomboédrique de groupe d'espace P3m en dessous de -90°C. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une elongation du cube le long d'une diagonale principale.

1.1.3. Propriétés diélectrique

Le BaTiO₃ possède une forte constante diélectrique (jusqu'à 7 700 à 1 kHz et $T_c = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$) [22], et de faibles pertes diélectriques (0,004 à 1 kHz et $T_c = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$) [22]. Mais ce composé possède également une très grande dépendance en température car cette dépendance en température est directement liée au changement de phase cristalline, en effet chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée qui donne une évolution de la permittivité relative (Figure 12) [23, 24].

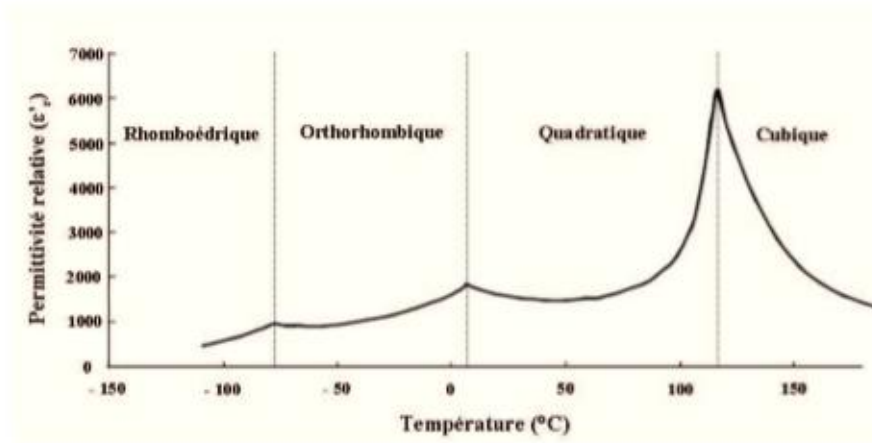


Figure 12: Variation de la permittivité relative de BaTiO_3 en fonction de la température. [22]

Bien que le titanate de baryum possède une bonne permittivité et une faible perte diélectrique, sa forte dépendance en température limite son application. Il a donc été envisagé de rechercher de nouveaux matériaux possédant des permittivités relatives plus élevées que celle de BaTiO_3 et surtout une grande stabilité en température. Dans cette optique, les travaux de recherche menés par la communauté scientifique, ont permis, ces dernières années, l'émergence d'un nouveau matériau possédant des valeurs colossales de permittivité relative stable en température et en fréquence. Ce qui fait de ce matériau, un candidat potentiel, pour devenir le matériau de base des condensateurs céramiques. Il s'agit du titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

1.2. Titanate de calcium cuivre « $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ »

1.2.1. Historique

La première synthèse de la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ou $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$) a été effectuée par Deschanvres et al. en 1967. [25]. Subramanian et al. [26] ont été les premiers à mettre en évidence, en 2000, les propriétés diélectriques exceptionnelles des composés de formules générales $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$. Ces propriétés font de CCTO un candidat pour remplacer les matériaux diélectriques traditionnels (tel que BaTiO_3), même si les origines des fortes permittivités relatives mesurées pour ce matériau ne sont pas claires et font l'objet de nombreuses discussions.

1.2.2. Structure

La structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été déterminée pour la première fois en 1979 par Bo-chu et al. [27]. Cette étude, effectuée sur une série de titanates pérovskites déformées de formule générale $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (avec $\text{B} = \text{Mn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{etc}$) comme $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,

$\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ et $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, a montré que ces composés sont de structure pérovskite. Les caractéristiques cristallines suivantes ont été déterminées pour ces composés :

- ❖ $a=7,4 \text{ \AA}$
- ❖ $Z = 2$

a : paramètre de la maille.

z : nombre de motif par maille.

La structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres (BO_6) mettant en commun des sommets. Chacun de ces octaèdres est incliné d'un angle voisin de 20° par rapport à la direction qu'il occuperait dans la pérovskite idéale. On peut citer l'angle pour différentes pérovskites : $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($19,0^\circ$), $\text{NaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($20,2^\circ$) et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($23,5^\circ$). Ce décalage impose une forte modification du voisinage anionique pour $3/4$ des cations du site A et une faible modification du voisinage pour le $1/4$ restant. En effet, dans les composés de formule générale $[\text{AC}_3](\text{B}_4)\text{O}_{12}$, les cations A occupent des sites icosédriques presque parfaits alors que les cations C occupent des sites plan carrés. (La figure13) présente la structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

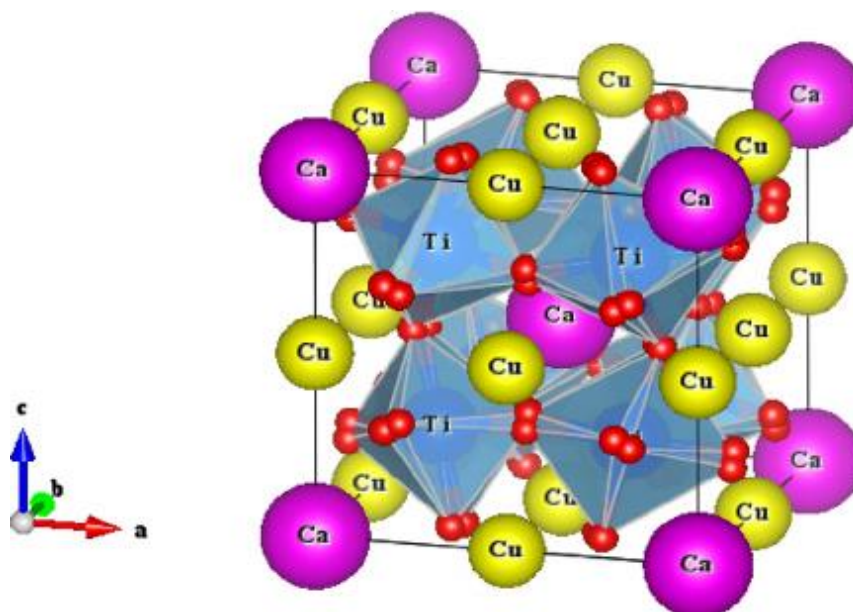


Figure 13 : Structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

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

En considérant l'octaèdre TiO₆ non déformé, le cation Ca²⁺ serait théoriquement trop gros pour occuper le site A. La formation du composé CaCu₃Ti₄O₁₂ nécessite donc de forcer l'insertion du cation Ca²⁺ dans la structure, ce qui provoque une dilatation du réseau cristallin traduite par une valeur de paramètre de maille expérimentale ($a = 7,391 \text{ \AA}$) supérieure à la valeur théorique ($a = 7,383 \text{ \AA}$). Ainsi, les liaisons Ti-O sont soumises à une tension augmentant la polarisabilité de l'octaèdre TiO₆. Contrairement aux matériaux ferroélectriques (tels que BaTiO₃ et ses dérivés) couramment utilisés pour la fabrication des condensateurs, aucune transition de phase para-ferroélectrique n'a été observée sur une large gamme de température [28, 29]. Le composé CaCu₃Ti₄O₁₂ ne possède donc pas de température de Curie, ce qui constitue un réel avantage pour une utilisation industrielle de ce matériau.

1.2.3. Propriétés

Le titanate de calcium et de cuivre : CaCu₃Ti₄O₁₂ est un bon candidat, malgré des tangentes de perte élevées, pour remplacer l'actuel BaTiO₃ du fait de sa constante diélectrique élevée atteignant 10⁵ [30], constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K) et de fréquence allant de 10² à 10⁶ Hz [29, 28] (figure 14). Cependant des calculs théoriques (DFT) montrent que normalement CCTO devrait avoir une constante diélectrique comprise entre 40 et 50,7 [31] (calculs effectués en supposant une stœchiométrie parfaite). Expérimentalement, il a été montré que CCTO possédait une permittivité intrinsèque de 130 [32]. Cette permittivité colossale a été observée dans des échantillons polycristallins ($\epsilon_r \approx 600\,000$) [22], dans des monocristaux ($\epsilon_r \approx 350\,000$) [22] et dans des films minces épitaxiés ($\epsilon_r \approx 10\,000$) [22]. Grâce à cette stabilité en fréquence et en température CCTO, apparaît comme un matériau très prometteur pour des applications en microélectronique, pour l'automobile et l'aviation mais aussi pour des dispositifs de mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memory) [33, 34, 35, 36, 37, 38]. Cependant cette constante diélectrique chute brutalement pour une valeur égale à ≈ 100 lorsque la température chute à $\approx 100 \text{ K}$ [39, 40]. On peut noter que cette relaxation est toujours accompagnée par un pic de perte. Cette chute brutale, déjà observée dans les cuprates et les nikelates, a été attribuée à un phénomène « d'état vitreux électronique » [41]. Le deuxième facteur limitant l'emploi de CCTO dans l'industrie est les pertes diélectriques qui sont actuellement largement supérieures à celles de BaTiO₃. C'est pourquoi, la communauté scientifique, en plus de chercher à optimiser ce facteur limitant, se tourne vers de nouveaux matériaux et notamment les pérovskites hexagonales.

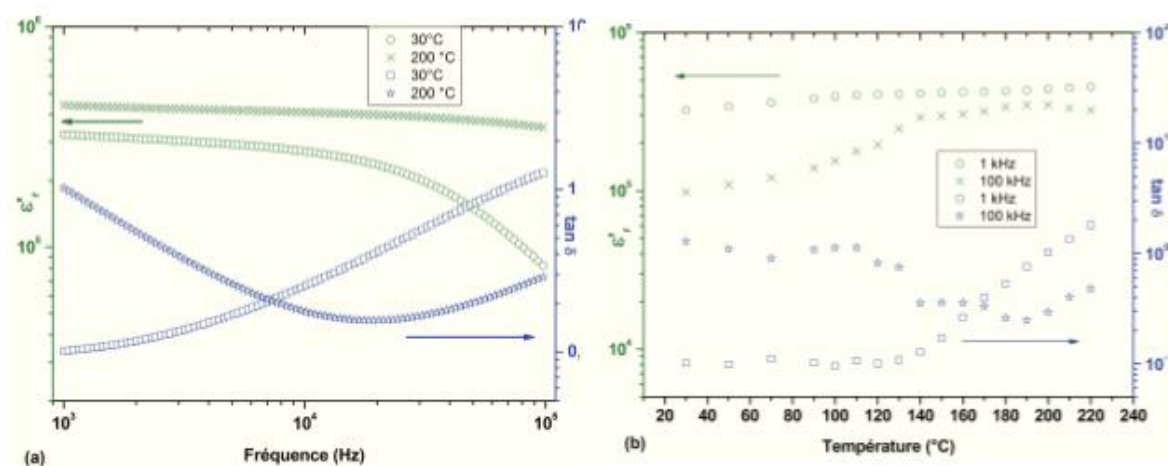


Figure 14 : Évolution de la permittivité et de la tangente δ du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante et à 200 °C (a); et en fonction de la température (b), effectuées à 1 kHz et à 100 kHz.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations des matériaux

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, Nous commencerons par la présentation des différentes méthodes de synthèse et de mise en forme des céramiques. Ensuite, nous présenterons un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations structurales. Finalement nous présenterons l'une des techniques nécessaire pour l'étude des transitions de phase, ferroélectrique, c'est l'étude diélectrique qui permet de déterminer la contribution de la constante diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega)$ en fonction de la fréquence et de la température.

2.2. Préparation de la poudre céramique

Plusieurs méthodes d'élaboration des poudres céramiques ont été développées, qui sont actuellement très utilisées dans les laboratoires de recherche ainsi que dans l'industrie de production. Parmi ces méthodes, nous donnons, dans ce qui suit, les méthodes de synthèse par voie solide et par voie chimique.

2.2.1. Synthèse par voie solide

Cette méthode conventionnelle, utilisée pour la synthèse des poudres céramiques, consiste en un mélange direct des oxydes métalliques, des hydroxydes ou des sels à l'état solide. Ce processus comprend trois étapes : mélange des précurseurs, réaction à l'état solide et broyage. (Figure 15). Cette procédure reste la plus utilisée dans l'industrie pour la fabrication des céramiques massives, grâce sa simplicité et à son faible coût.[42]. Mais cette méthode possède des inconvénients (la difficulté de réduire la taille des grains, défaut d'homogénéité et les pollutions de la poudre par le broyeur ou la nacelle).

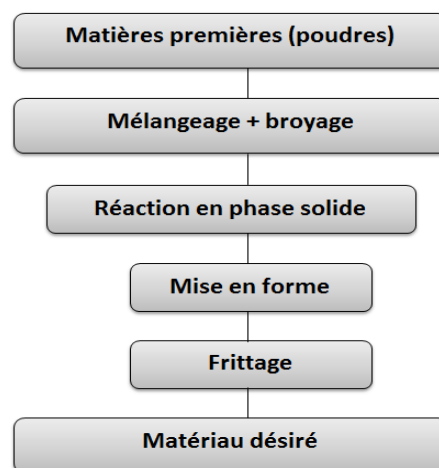


Figure 15 : Procédure de la synthèse en voie solide.

Matières premières:

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

Mélange, Broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication du matériau par voie solide. C'est également au cours de cette opération c'est-à-dire le broyage que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs.

Calcination:

Les matériaux obtenus sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère, au cours duquel les précurseurs vont réagir et former la phase recherchée.

Rebroyage :

Après ce traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité.

2.2.2. Synthèse par voie chimique

Par ce biais, il est possible d'améliorer la pureté de la poudre, la distribution de la taille et de la forme des grains. Au cours de cette voie, il faut contrôler la température, la concentration des réactifs, l'ordre du mélange des réactifs, la nature des solvants et la nature des anions.

L'élaboration des poudres céramiques par voie liquide semble prometteuse par rapport à la voie solide. La force de ce procédé réside dans l'utilisation des précurseurs, de départ, de taille granulométrique très fine et plus réactifs par rapport à ceux utilisés dans la réaction à l'état solide. Ce qui offre la possibilité de calcination de la poudre à des

températures relativement basses et permet la production de poudres céramiques fines, homogènes et pures.

Diverses techniques de préparation chimique ont été développées, parmi lesquelles nous citons trois modes de préparation, couramment utilisés : Les synthèses par coprécipitation, par voie hydrothermale et par voie sol-gel.

2.2.2.1. Synthèse hydrothermale

De manière générale, la synthèse hydrothermale est un procédé de préparation de particules de haute cristallinité par nucléation et croissance à partir d'une solution aqueuse contenant les précurseurs puis par un traitement thermique reposant sur un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition), ce qui nécessite l'utilisation d'un appareillage spécifique (récipient sous pression en acier : bombes de minéralisation, autoclave). [43]

Un exemple type du mode opératoire adopté au laboratoire est illustré par l'organigramme de la figure 16. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la température de traitement relativement faible, comparée à celle obtenue avec d'autres méthodes de préparation, et le coût réduit. Cependant, les inconvénients majeurs de cette méthode sont la difficulté de maintien de la haute pression, et la corrosion causée, à haute température, par la base. [2]

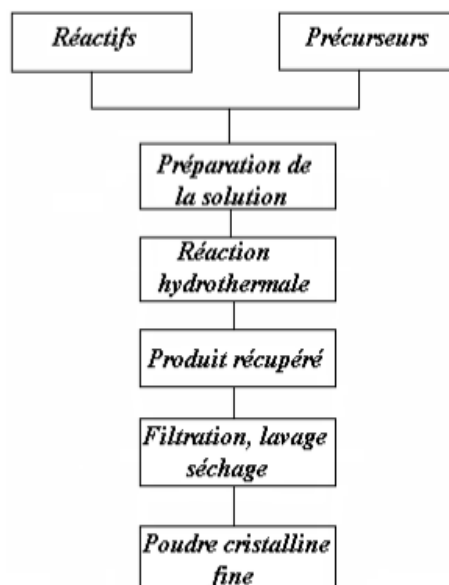


Figure 16 : Procédure de la synthèse hydrothermale.

2.2.2.2. Synthèse par procédé sol-gel :

Le procédé « sol-gel » correspond à la transformation d'un sol (suspension de particules dispersées dans une phase liquide) en un gel (système constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide). [43]

Cette méthode implique la préparation d'un « sol » à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant. Le sol contient alors des entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités. Les chaînes moléculaires du sol vont s'agglomérer et former des amas qui vont croître et conduire à une viscosité infinie du milieu, c'est la « transition sol-gel ».

L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré.

La formation d'un gel peut être obtenue par deux mécanismes réactionnels (Figure17), soit par des réactions successives d'hydrolyse (action de l'eau comme réaction d'activation), soit par la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel basé sur la déstabilisation de particules dispersées dans un milieu liquide (polymérisation inorganique : étape de croissance des chaînes). [43]

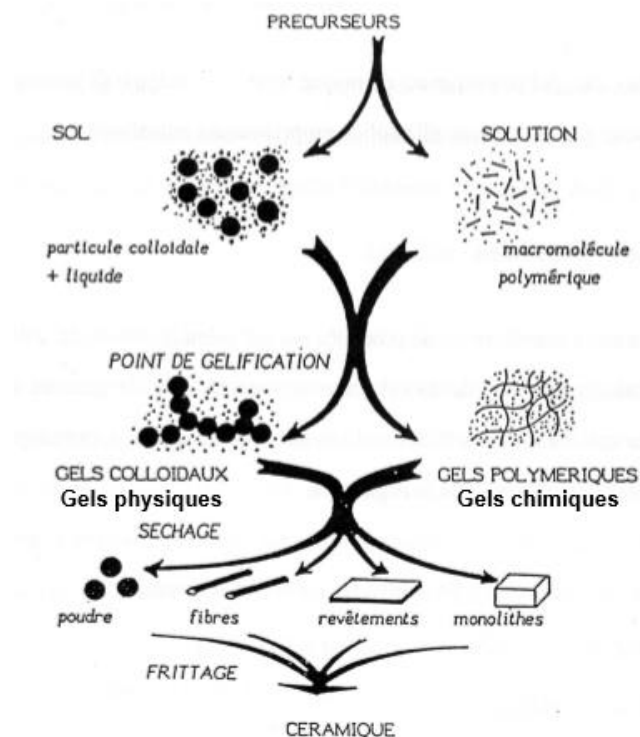


Figure 17 : Procédure de la synthèse sol-gel. [44]

❖ Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel**✚ Avantage :**

- Pureté des précurseurs.
- Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs.
- Basses températures de préparation.
- Accès à de nouvelles compositions, dopage aisé.
- Possibilité d'obtenir un matériau "sur mesure" par le contrôle de la chimie du procédé.
- Mises en forme particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées.

✚ Inconvénients :

- Coût élevé des alcoxydes.
- Séchage délicat.
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- Procédés longs et complexes.

2.2.2.3. Synthèse par coprécipitation

Elle consiste à préparer une solution liquide homogène de différentes espèces, et à induire leur précipitation par un agent. Le précipité est séparé de la phase liquide par filtration et lavage, après quoi il est séché et traité thermiquement pour aboutir au produit voulu. Différents paramètres interviennent dans cette procédure tel que le pH de la solution, l'ordre des mélanges, la concentration de la solution et la température. Généralement, cette procédure produit des céramiques ayant de bonnes performances chimiques, mais on a pu détecter des inhomogénéités microscopiques, ainsi que des agglomérats qui apparaissent lors de la calcination.

2.3. Elaboration des céramiques denses

Les céramiques techniques sont généralement utilisées dans divers domaines d'application sous forme de matériaux consolidés et denses. [2]. Pour ce faire, la poudre céramique élaborée doit subir un cycle thermique dit frittage. C'est l'une des étapes les plus difficiles, car les propriétés du matériau dépendent énormément de l'évolution du matériau au cours de cette opération, et souvent assez coûteuse puisque, avant l'étape de frittage, la poudre céramique doit être mise en forme par des techniques qui dépendent de sa complexité.

Mise en forme

La poudre élaborée, destinée au compactage, est d'abord finement broyée, pour homogénéiser la taille des grains. On se base sur la Technique de pressage uniaxial.

Cette technique est la plus utilisée vue sa simplicité. Les moules utilisés sont en acier inoxydable, de forme cylindrique (Figure 18). [42]. Or, souvent la poudre pressée, mise sous forme de pastille, présente des fissures, éclatements,... Pour remédier à ce problème, on a recours à des plastifiants organiques tel que l'alcool polyvinilique, (APV). Dans ce cas, la poudre est mélangée sous agitation, dans l'eau ou l'acétone, avec l'APV à 2% de la masse de la poudre puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 60°C. Après étuvage, la poudre céramique est à nouveau bien broyée pour homogénéiser et la taille des grains et la répartition de l'APV, surtout que ce dernier va former des ponts plastiques entre les grains ce qui favorisera la rigidité mécanique de la poudre pressée.

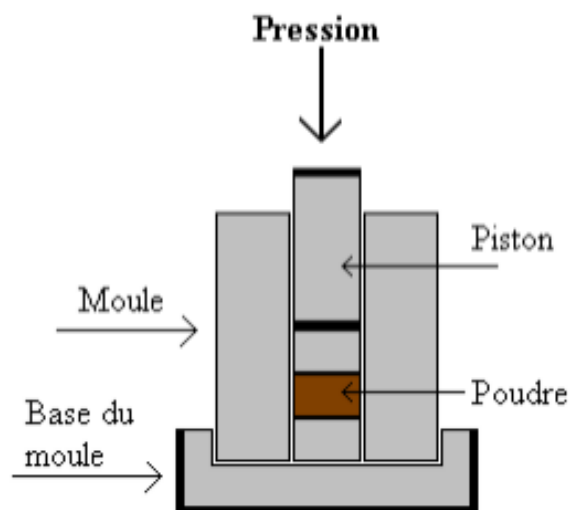


Figure 18 : Principe de compactage des échantillons par PUF

Frittage des céramiques

Une fois l'étape de mise en forme réalisée, la pièce en crue est prête à être consolidée et densifiée avec une microstructure assez homogène, par le processus du frittage qui est une étape incontournable.

2.4. Techniques de Caractérisations

Dans cette partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman pour les caractérisations physico-chimiques. En ce qui concerne la caractérisation des propriétés diélectriques, nous détaillerons le montage électrique qui permet de mesurer la capacité et les pertes diélectriques.

2.4.1. Diffraction des rayons X « DRX »

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. [47]. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

La figure 19 présente l'image de l'appareil diffraction des rayons x « DRX » utilisé dans notre travail.



Figure 19 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X « XPERT-PRO »

2.4.2. Analyse microstructurale « MEB »

La microscopie électronique est une technique qui repose principalement sur l'interaction électrons - matière. L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour étudier la texture des matériaux. Elle permet de visualiser en particulier les hétérogénéités d'une poudre : taille des grains et les agglomérations. Dans

les céramiques denses, elle permet en plus de déterminer la morphologie des phases et des joints de grains, la porosité et le degré de cohésion obtenu lors du frittage.

La figure 20 présente l'image de microscope électronique à balayage « MEB » utilisé dans notre travail.



Figure 20 : Image de l'appareil de microscopie électronique à balayage « Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX »

2.4.3. Spectroscopie d'impédance

L'une des techniques nécessaire pour l'étude des transitions de phase, ferroélectrique ou structurale, est la spectroscopie diélectrique. Elle permet de déterminer la contribution, à la constante diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega)$, des différentes excitations relatives à la polarisation.

❖ Procédure expérimentale

Les caractéristiques principales pour déterminer les propriétés électriques des matériaux diélectriques sont :

- ✚ Evaluation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, pour différentes température de mesure, ou en fonction de la température à différentes fréquences.
- ✚ Evaluation de perte diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences.

La céramique est insérée dans un four programmable à température contrôlée. L'ensemble (impédancemètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur et couplé par un thermomètre (figure 21)

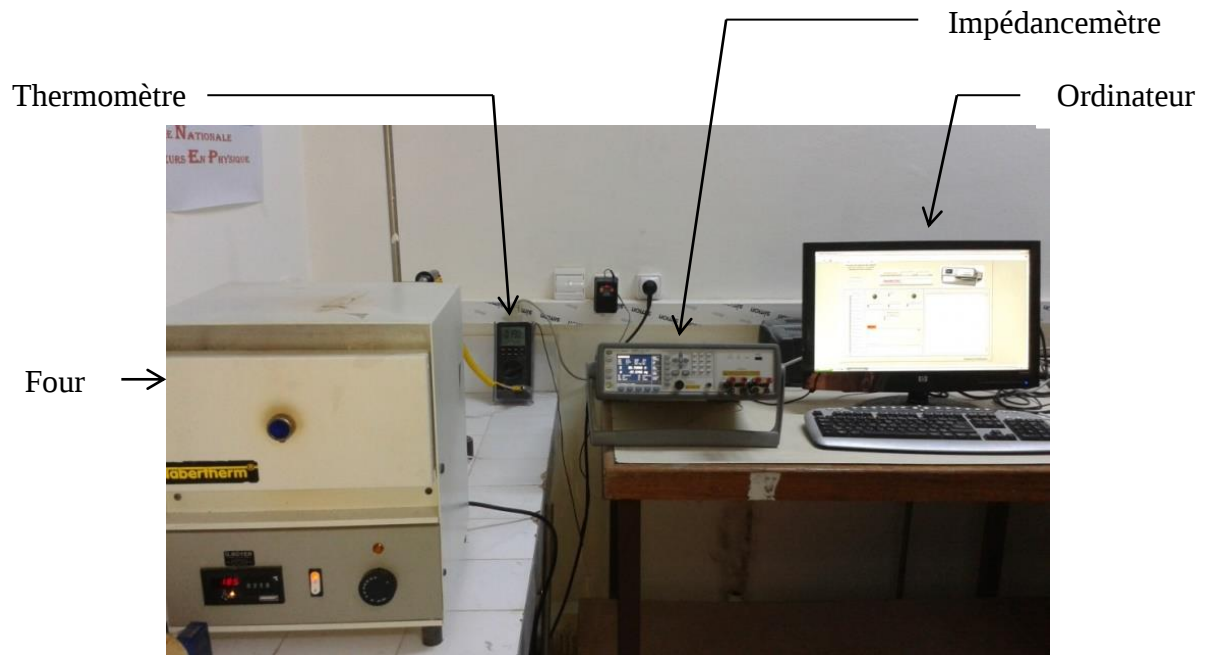


Figure 21: Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température

CHAPITRE III: synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de $(1-x)\text{CCTO}-x\text{BT}$

Partie A : Effet de BaTiO_3 sur les propriétés structurale et diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Partie B : Effet de Lanthane sur les propriétés structurale et diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Partie A : Effet de BaTiO₃ sur les propriétés structurale et diélectrique de CaCu₃Ti₄O₁₂

3.1. Introduction

Ce travail fait partie du travail de la thèse de Mr. Nasr HADI [45] qui étudie les matériaux à constante diélectrique colossale « CaCu₃Ti₄O₁₂ », dans le but d'améliorer ses propriétés diélectriques. Mr. Nasr HADI [45] a dopé ce matériau par le BaTiO₃ selon la formule (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ (x=0, 20, 50, 80 et 100%).

De notre côté, pour compléter cette étude et voir l'effet de BaTiO₃ sur les propriétés structurale et diélectrique de CaCu₃Ti₄O₁₂, nous avons ajouté d'autres pourcentages autour de 20% tel que (x=0, 5, 10, 15, 20 et 25%) préparés par voie solide.

3.2. Elaboration et traitement thermique des poudres

(1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃

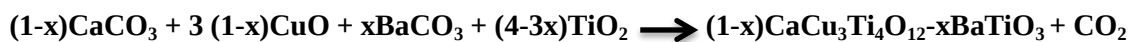
Nous avons préparé le matériau CaCu₃Ti₄O₁₂ dopé par le BaTiO₃, selon la formule (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ (x =0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 80, 90 et 100%), par la voie solide en utilisant le mode opératoire ci-dessous.

3.2.1. Mode opératoire

Dans notre préparation, nous avons utilisé le carbonate de baryum « BaCO₃ », le carbonate de calcium « CaCO₃ », l'oxyde de titane « TiO₂ » et l'oxyde de cuivre « CuO » comme des précurseurs. Les différentes étapes relatives à la préparation des poudres (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ sont schématisées sur l'organigramme de la figure 22.

La température de calcination de BaTiO₃ est 1100°C [45]. Par contre la température de calcination de CaCu₃Ti₄O₁₂ est 1050°C [45], ce dernier commence à fondre à la température de 1100°C alors nous avons choisi de calciner les poudres à la température de 1050°C.

La première étape consiste à peser les quantités nécessaires de chaque réactif (CaCO₃, TiO₂, BaCO₃ et CuO) selon la réaction suivante :



Ces réactifs sont broyés pendant une heure dans un mortier en Agathe puis sont agités en présence d'acétone, l'ensemble est mis dans l'étuve à 80°C pendant 12h. Après l'étuvage,

la poudre est à nouveau bien broyée et calcinée à 1050°C pendant 4h suivant un cycle thermique adopté au laboratoire.

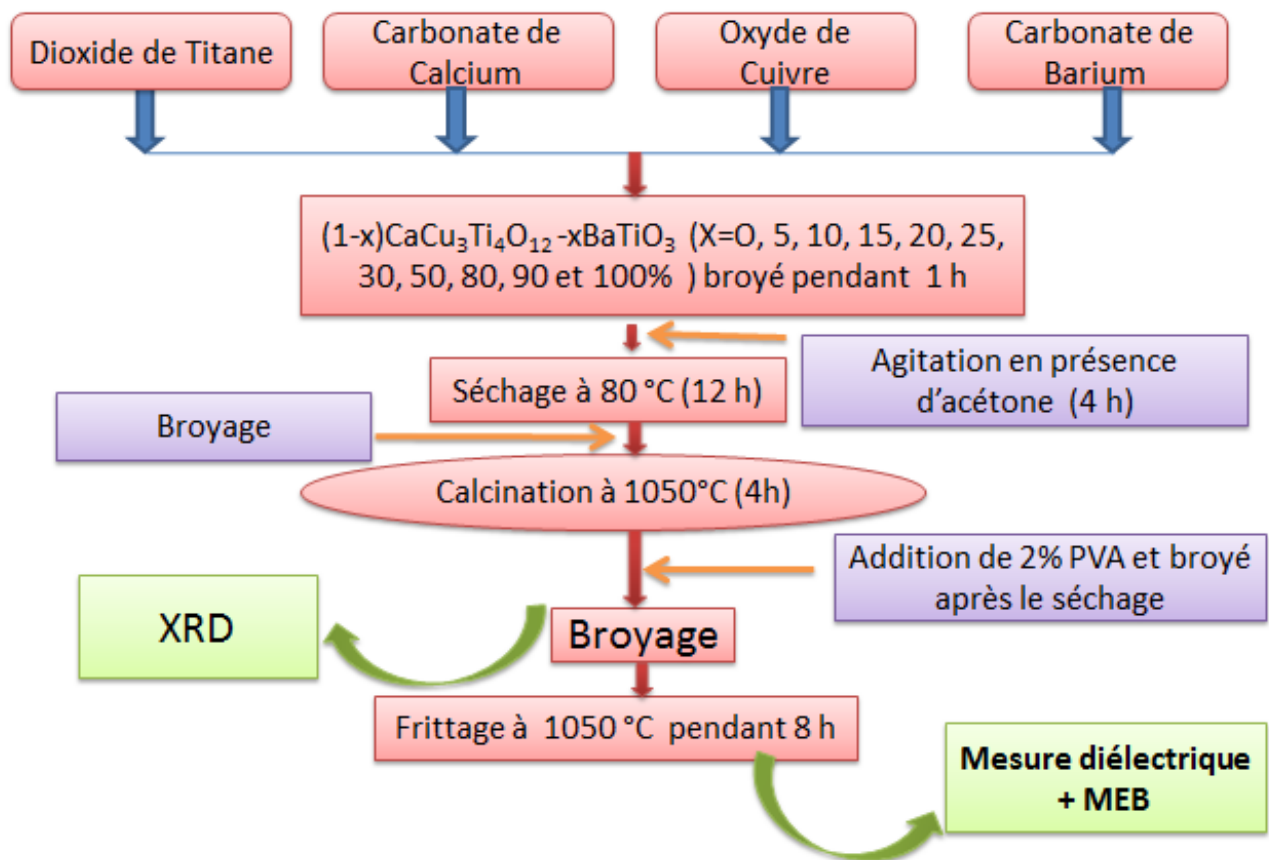


Figure 22 : Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$, préparé par voie solide

La deuxième étape consiste à préparer des pastilles à partir de la poudre calcinée par un pressage uniaxial en présence du liant PVA (2%). Les pastilles préparées sont frittées à 1050°C pendant 8h.

3.2.2. Traitement thermique des poudres $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$

La poudre crue, après broyage, est placée dans une nacelle, puis calcinée, dans un four programmable selon un cycle thermique adopté au laboratoire (Figure 23). Le cycle commence par une montée de température à une vitesse lente de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ pour éviter l'éjection de la poudre lors de l'élimination du carbonate. Le palier de 60 min à 400°C est utile pour éliminer quelques traces du carbonate. La température et le temps de calcination de la poudre au niveau du deuxième palier permettent l'obtention de la pérovskite désirée.

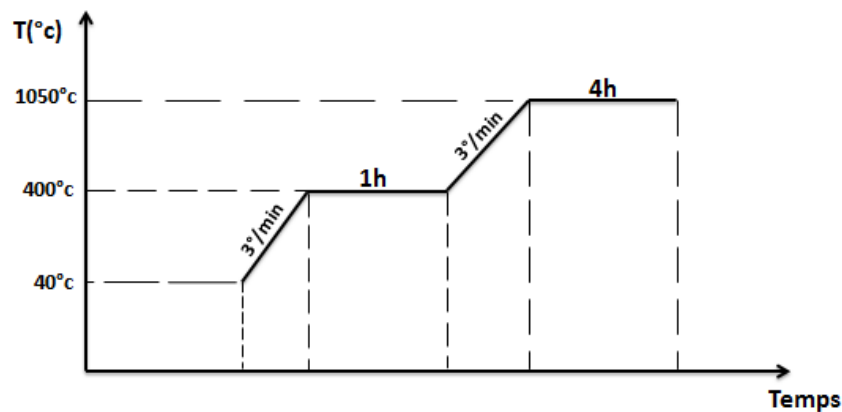


Figure 23 : Cycle de calcination de la poudre (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃

Après la calcination, l'étape qui suit est la mise en forme de la poudre sous forme de pastille. Nous utilisons la technique du pressage uni-axial.

3.2.3. La mise en forme de céramique (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃

La technique du pressage uniaxial est une méthode simple, elle est la plus utilisée. Les moules utilisés sont en acier inoxydable, de forme cylindrique. Or, souvent la poudre pressée, mise sous forme de pastille de 12mm de diamètre et d'épaisseur proche de 1mm, subit des fissures et s'éclate. Pour remédier à ce problème, on a recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV). Le rôle de ce liant organique est d'augmenter la rigidité de la pastille en crue.

La solution aqueuse d'APV préparée à 12% en masse est diluée à 2% par rapport à la poudre pour avoir une solution liquide facile à manipuler. Dans ce cas, la poudre (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ est mélangée à la solution d'APV et agitée dans l'eau distillé pour bien répartir l'APV, puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 60°C. Après étuvage, la poudre est à nouveau bien broyée pour empêcher la formation des agglomérats et surtout que ce dernier forme des ponts plastiques entre les grains. Le mélange (poudre (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃+APV) est compacté par pressage uni-axial sous une pression de 10 Tonnes.

3.2.4. Frittage des échantillons (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃

Les céramiques sont généralement utilisées sous forme de matière consolidée et dense dans des domaines d'applications spécifiques. Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent et les pores disparaissent. Nos céramiques sont frittées sous air ambiant selon le cycle thermique de la (figure 24). Ce cycle commence

par une montée en température jusqu'à 600°C (2h) à une vitesse de montée de 2°C/min, pour éliminer totalement l'APV, cette étape est suivie par une autre montée de la même vitesse jusqu'à atteint la température de frittage 1050°C pendant 8 heures. Le retour à l'ambient est propre à l'inertie de four. Une montée trop rapide peut causer une fissuration de la céramique alors qu'une montée trop lente induit une croissance granulaire.

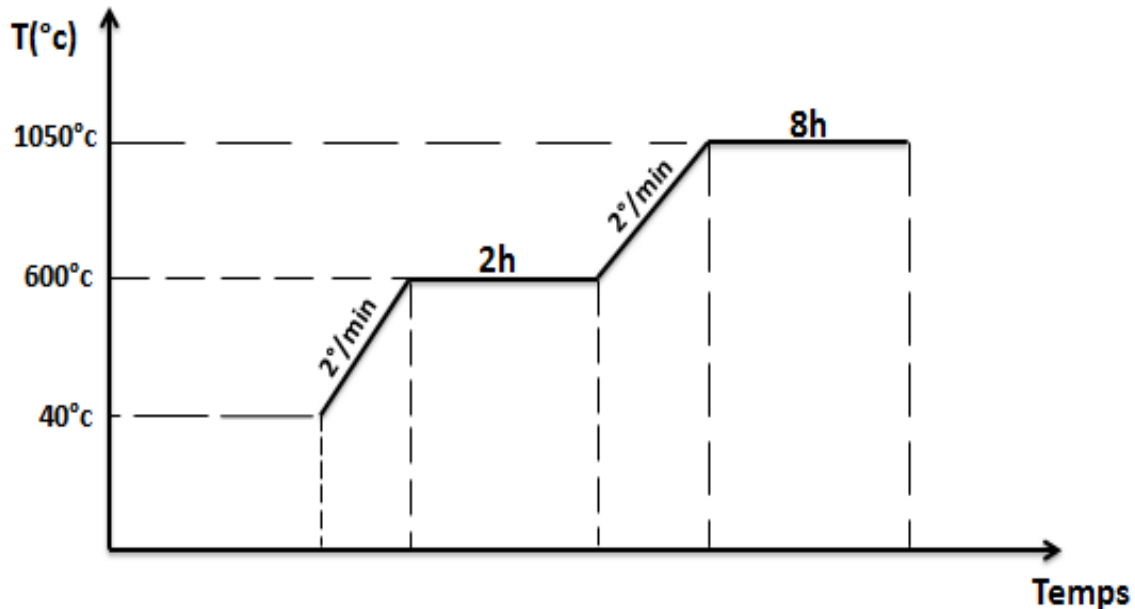


Figure 24 : Cycle de frittage des pastilles de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$

3.3. Caractérisations structurales de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$

3.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X « DRX »

3.3.1.1. Caractérisation de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

La figure 25 montre le diffractogramme des rayons X obtenu sur la poudre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pure calcinée à 1050°C pendant 4h. L'analyse de ce spectre montre que la poudre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ cristallise dans la phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires (figure25). D'autre part, l'analyse des pics obtenus montre que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature (figure 26) [46]. Notre poudre a été calcinée à 1050°C pendant 4h tandis que la poudre de la littérature a été calcinée à une température supérieure à 1100 °C pendant 10h. Nous avons donc réussi à diminuer la température et le temps de calcination pour avoir la cristallisation de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dans la phase souhaitée.

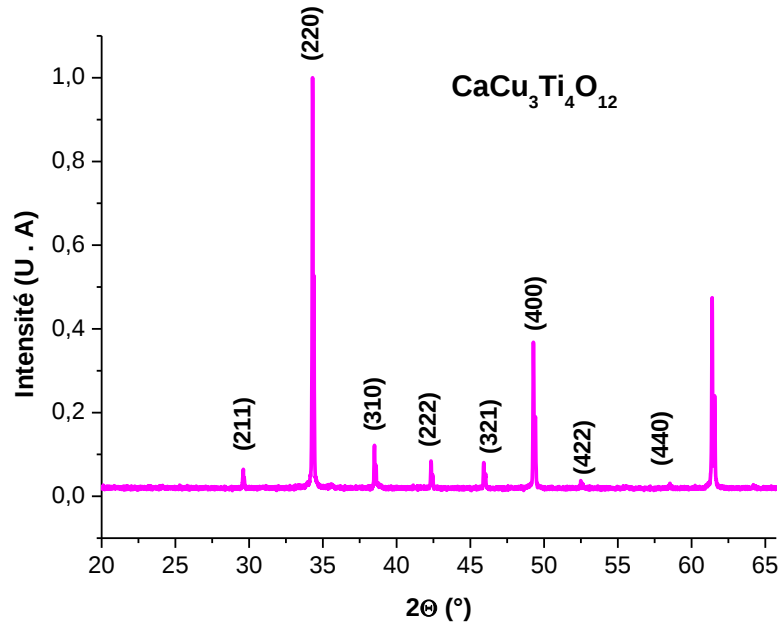


Figure 25: Diffractogramme des rayons X de la poudre de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinée à 1050°C (4h) [45]

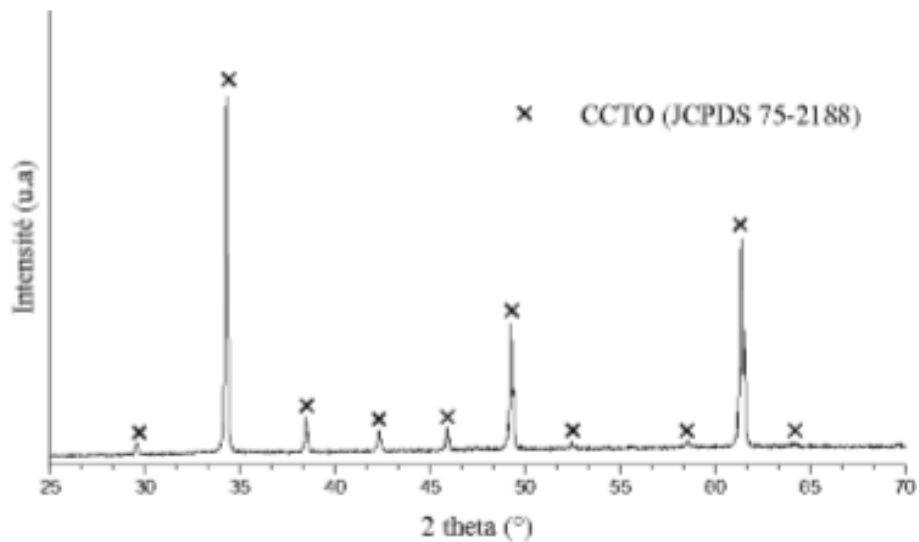


Figure 26 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinée à 1100°C (10h) [46]

3.3.1.2. Caractérisation de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$

La figure 27 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus sur les poudres de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 80, 90$ et 100%) calcinées à 1050°C pendant 4h.

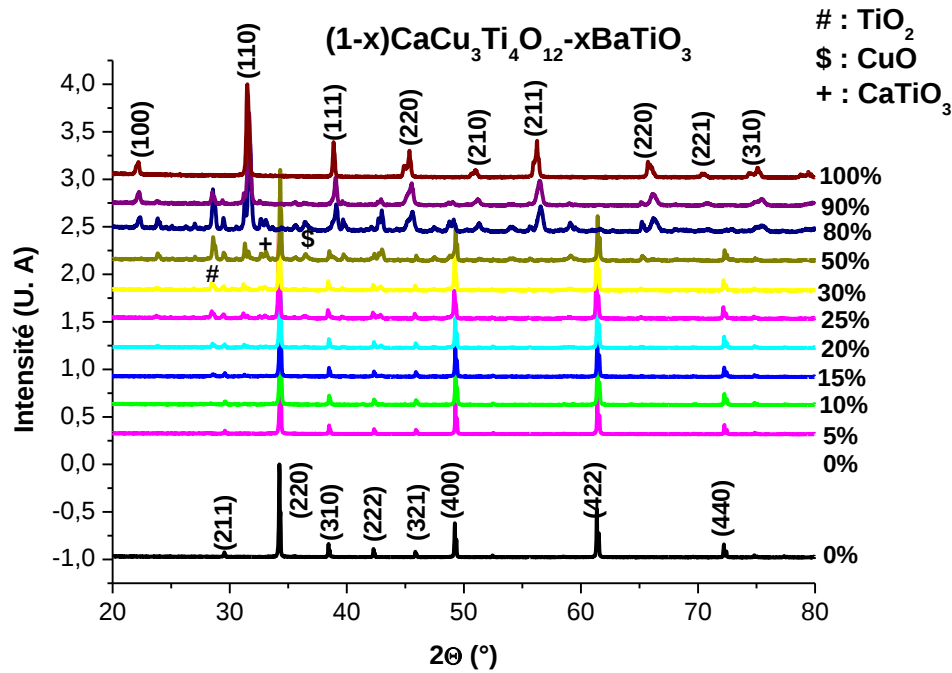


Figure 27 : Caractérisation par DRX des différentes compositions du $(1-x) \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - x\text{BaTiO}_3$ ($x=0\text{--}100\%$)

A partir de la figure ci-dessus, on observe que les diffractogramme sont réparties en trois intervalles.

Pour l'intervalle de 0 à 10% en BaTiO₃, les poudres obtenues cristallisent dans la phase pérovskite pure sans présence de phase secondaire. Le zoom sur le pic 220 (figure 28) montre que plus le taux en baryum augmente, plus que ce pic se déplace vers les bas angles (2θ), ce qui implique l'incorporation du baryum dans la matrice de CaCu₃Ti₄O₁₂. Par contre pour l'intervalle allant de 15% jusqu'à 80% en BaTiO₃, on observe bien qu'il y'a début de l'apparition des phases secondaire de (Ba₄Ti₁₂O₂₇, CuO, TiO₂ et CaTiO₃)^[47] pour $x=15\%$, l'intensité des pics de la phase secondaire devient plus importante avec l'augmentation du taux de dopage ceci peut s'expliquer par la saturation de substitution de calcium par le baryum dans le composé CaCu₃Ti₄O₁₂. D'autre part, à partir de $x=20\%$ on note bien l'apparition de quelques pics (110 et 111), caractéristiques de la phase de BaTiO₃, dont les intensités augmentent avec l'augmentation du taux de dopage du baryum. On note aussi, que jusqu'à une concentration de 80% de BaTiO₃, l'existence des pics de DRX caractéristiques des deux phases (BaTiO₃ et CaCu₃Ti₄O₁₂), en présence des phases secondaires.

Dans le troisième intervalle: pour $x=90\%$ il y'a coexistence des deux phases pures de CaCu₃Ti₄O₁₂ et de BaTiO₃ avec des petites traces de phase secondaire négligeable. On a

surtout un mélange biphasique. Et bien sûr que pour 100% on a la cristallisation du titanate de Baryum dans la phase pérovskite pur sans présence des phases secondaire.

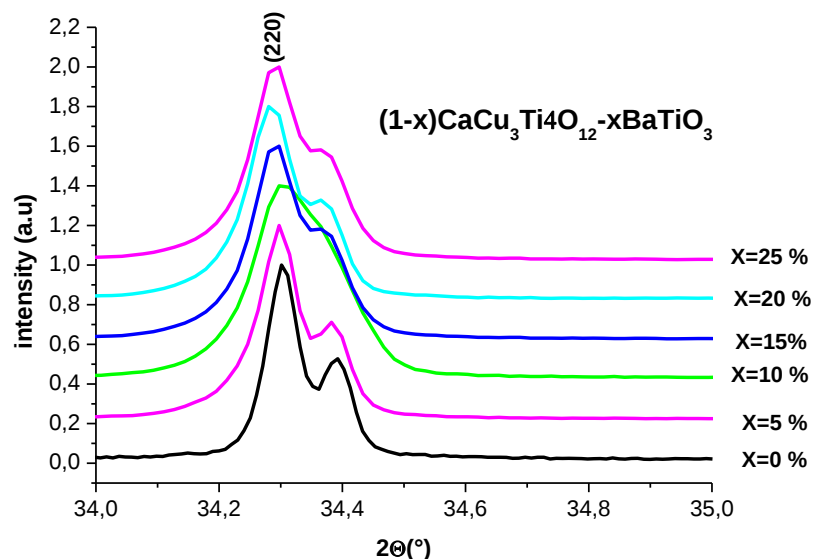


Figure 28 : Un zoom sur le pic (220)

❖ L'effet du BaTiO₃ sur le paramètre de maille de CaCu₃Ti₄O₁₂

Pour mettre en évidence, l'influence du BaTiO₃ sur la structure de CaCu₃Ti₄O₁₂, nous avons déterminé le paramètre (a) et le volume de la maille (v) du (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ à partir des données de DRX, en utilisant le programme Unitcell. L'évolution de ces paramètres, en fonction des teneurs en BaTiO₃ est illustrées dans le (tableau 1) et représentée sur la figure 29.

Echantillon	Pourcentage(%)	Paramètre de la maille (Å)	Volume (Å) ³
(1-x)CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -xBaTiO ₃	0	7.390	403.640
	5	7.389	403.487
	10	7.389	403.487
	15	7.391	403.774
	20	7.392	403.959
	25	7.403	405.718

Tableau 1 : Evolution du volume de la maille pour différentes composition de (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃

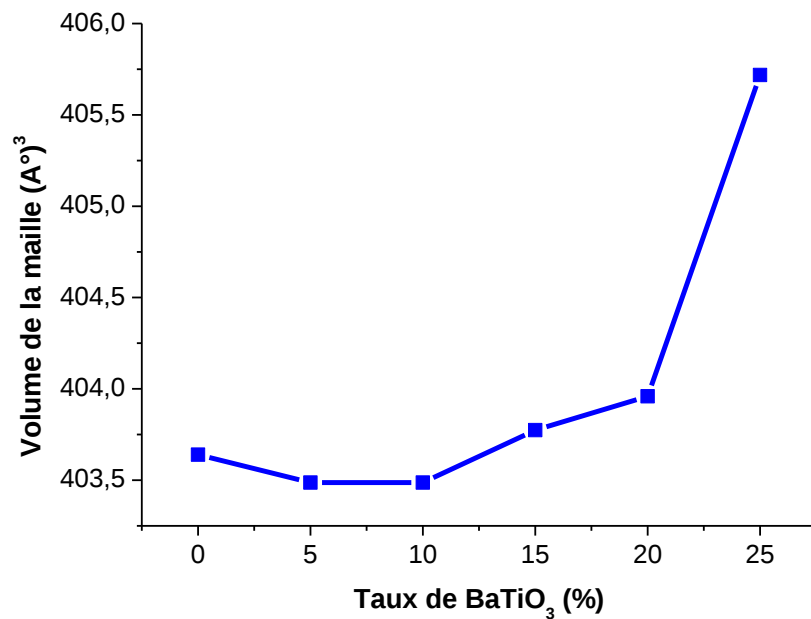


Figure 29 : L'effet du BaTiO₃ sur le volume de la maille de CaCu₃Ti₄O₁₂

Le tableau 1 et la figure 29 montrent qu'il y'a une diminution du volume de la maille jusqu'à 10% en BaTiO₃ ce qui indique la substitution du calcium par le baryum mais au-delà de 10%, où il y'a début d'apparition des phases secondaires, le volume augmente avec l'augmentation du taux de BaTiO₃. Ceci, peut-être, dû à la saturation de site de calcium.

3.3.2. Caractérisation Par microscope électronique à balayage « MEB »

Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier l'influence du pourcentage de dopant sur la tailles des grains et la morphologie des pastilles de (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ frittées à 1050°C pendant 8 heures.

Les images de MEB obtenues sur ces pastilles (figure 30), montrent que les grains formés sont assez réguliers et ont une taille relativement variée, et présentent une forme arrondie pour le titanate de calcium cuivre pur. Par contre le dopage de CaCu₃Ti₄O₁₂ par le BaTiO₃ affecte la forme des grains qui tend vers une forme quadratique (15%). Cependant, plus le taux en BaTiO₃ augmente, plus la taille des grains diminuent (Tableau 2).

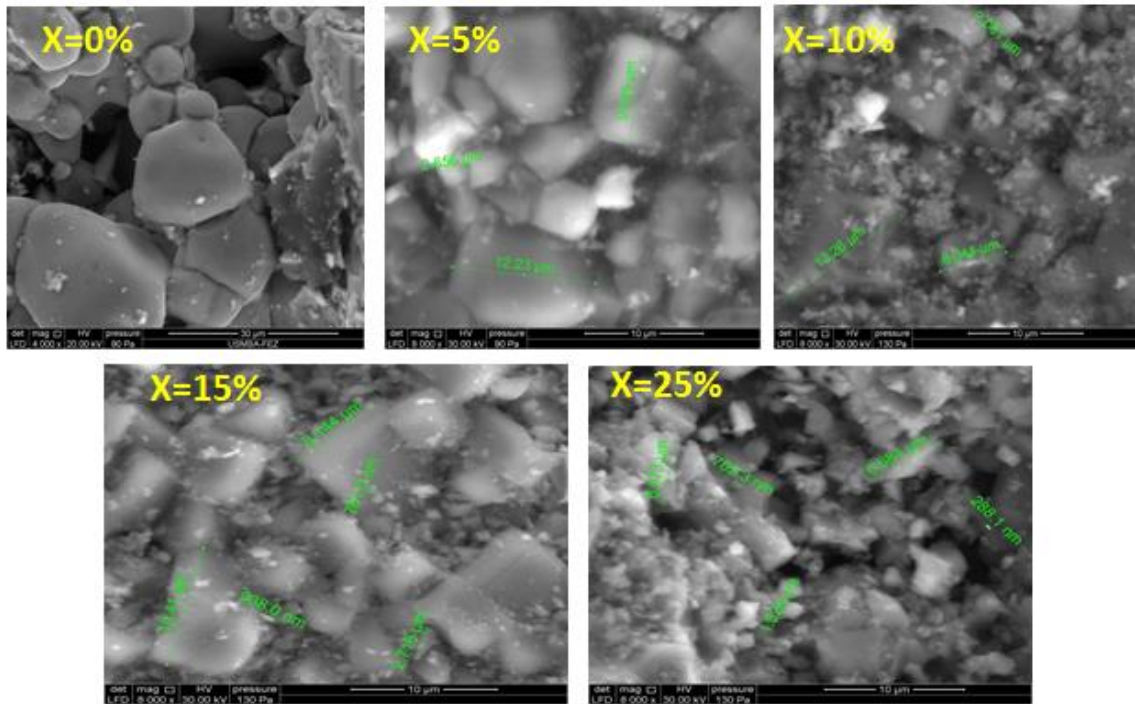


Figure 30 : Images MEB des céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$, frittées à 1050°C (8h)

Taux en BaTiO_3 (%)	Taille moyenne des grains (μm)
5	8.088
10	7.118
15	7.091
20	6.112
25	4.740

Tableau 2 : Taille des grains des céramiques $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ pastilles frittées à 1050°C (8h).

3.3.3. Etude diélectrique

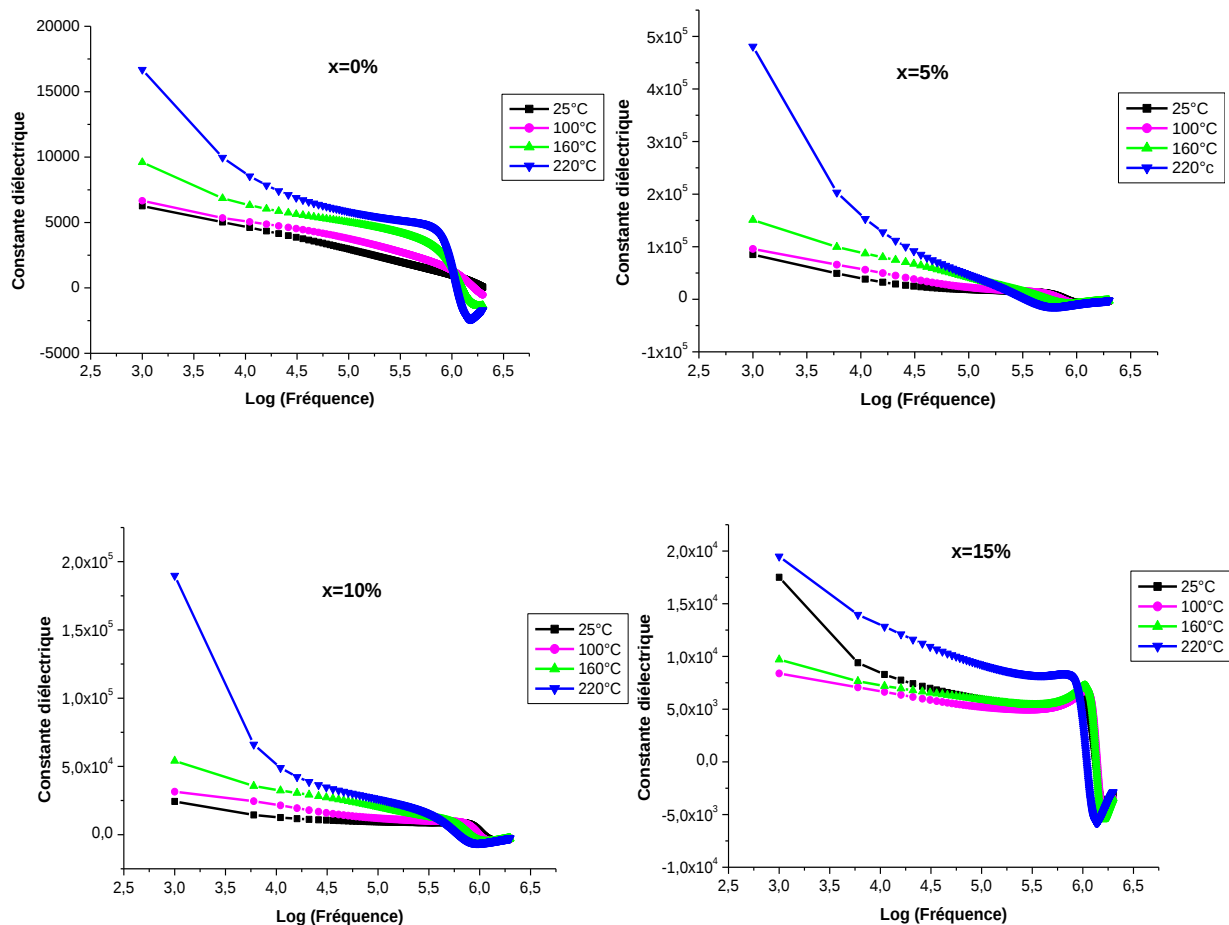
Dans cette partie nous étudions l'effet du taux de BaTiO_3 sur les propriétés diélectriques des matériaux $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050°C pendant 8h. Pour se faire, nous avons réalisé deux études, la première concerne l'évolution de ϵ_r et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence sous différentes températures [$30-400^\circ\text{C}$], et l'autre concerne l'évolution thermique de ϵ_r à différentes fréquences [$1\text{KHz}-2\text{MHz}$].

Procédure expérimentale

Afin de réaliser ces mesures, les faces de la pastille, de diamètre 12 mm et de 1 mm d'épaisseur, sont bien polies à sec à l'aide d'un papier abrasif. Ensuite ces faces sont métallisées par une mince couche de laque d'argent, pour former un condensateur plan, qui sera séchée dans une étuve à 50°C. La capacité et les pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont mesurées, dans notre laboratoire, à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 2MHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La céramique est insérée dans un four à moufles programmable à température contrôlée. L'ensemble (impédancemètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur.

3.3.3.1. Evolution de la constante diélectrique du CaCu₃Ti₄O_{12-x}BaTiO₃ en fonction de la fréquence

Les graphes de la figure 31 montrent l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique, ϵ_r , des céramiques (1-x)CaCu₃Ti₄O_{12-x}BaTiO₃, en fonction de la fréquence, sous différentes températures.



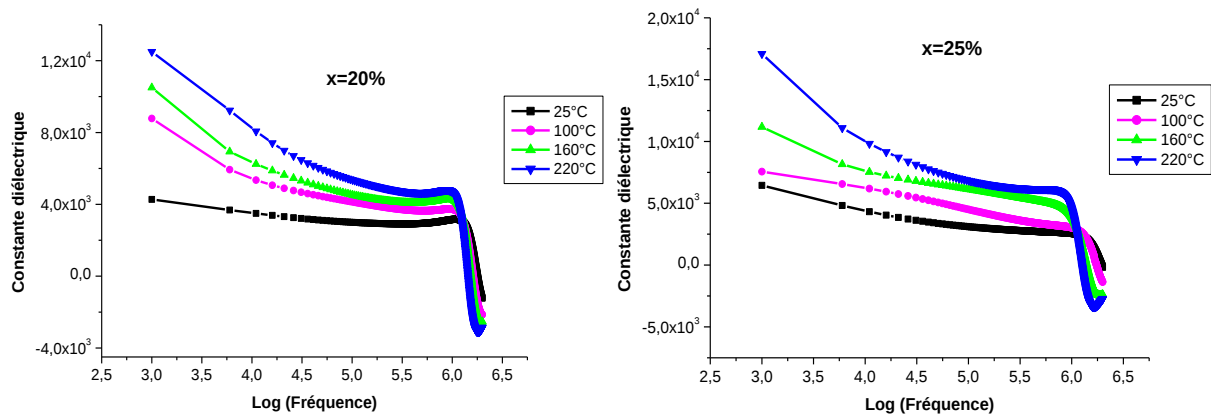


Figure 31 : Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ et 25%) frittées à 1050°C durant 8h.

Pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pur et à la température de 220°C la constante diélectrique ϵ_r décroît lorsque la fréquence augmente jusqu'à environ 10 kHz, au-delà de cette dernière ϵ_r décroît lentement suivie d'une chute à une fréquence dite fréquence de relaxation (5.10^5Hz). Celle-ci se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température diminue. Ce comportement est isotypique aux autres températures à part que la diminution de ϵ_r devient lente lorsque la température diminue.

Concernant les autres échantillons $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ on a pratiquement la même évolution de ϵ_r que pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. On note aussi que lorsque x augmente l'intensité de la fréquence de relaxation devient plus accentuée.

La figure 32 montre L'évolution de la constante diélectrique ϵ_r à température ambiante et à 100°C pour différentes compositions $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$. On observe que l'augmentation du taux de BaTiO₃ dans CCTO induit une augmentation de la fréquence de relaxation et la diminution de la constante diélectrique (tableau 3).

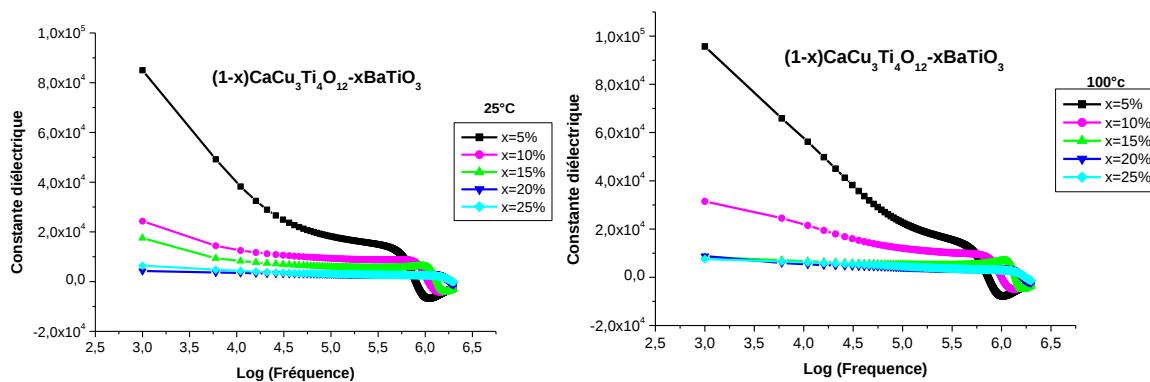


Figure 32 : Evolution de la constante diélectrique ϵ_r à Température ambiante et à 100°C pour différentes compositions $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1050°C durant 8h

	100°C		25°C	
x(%)	$\varepsilon'_{\max}$	f_{relax} (Hz)	$\varepsilon'_{\max}$	f_{relax} (Hz)
5	95703	511710	84998	550397
10	31470	723964	24325	826955
15	8393	1128607	17512	1102990
20	8284	1289104	4274	1392095
25	7559	1417712	6448	1520702

Tableau 3 : Evolution de la constante diélectrique et de la fréquence de relaxation en fonction du taux de BaTiO₃

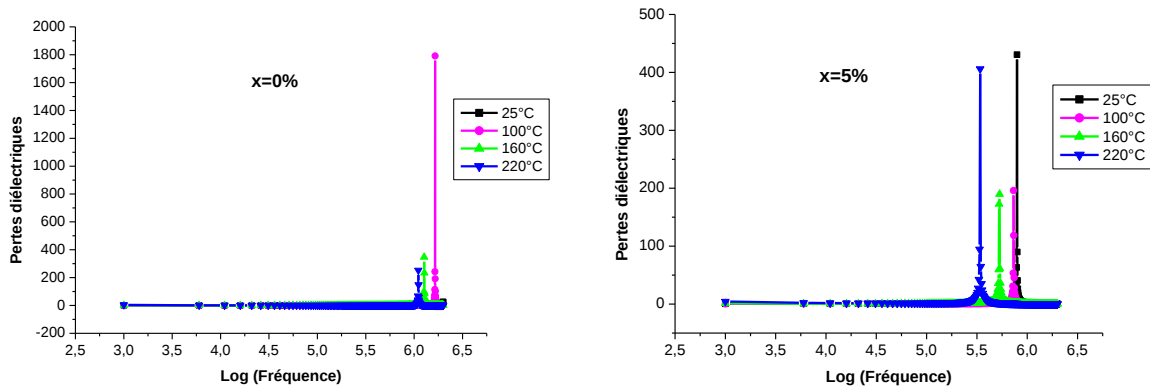
3.3.3.2. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure 33, présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour tous les échantillons aux différentes températures de mesure. Nous remarquons que l'évolution en fréquence de $\tan \delta$ garde la même allure quand on fait varier la température de mesure. En effet les pertes diélectriques passent par un maximum aux fréquences de relaxation.

Pour le CaCu₃Ti₄O₁₂ pur, on remarque que :

- Aux basses fréquences et à une température donnée les pertes diélectriques sont constantes et faible, puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur maximale à la fréquence de relaxation, puis elles diminuent rapidement et deviennent pratiquement constantes. La valeur de ce maximum varie avec la température de mesure.

Ce comportement particulier est observé aussi pour les autres échantillons de (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃.



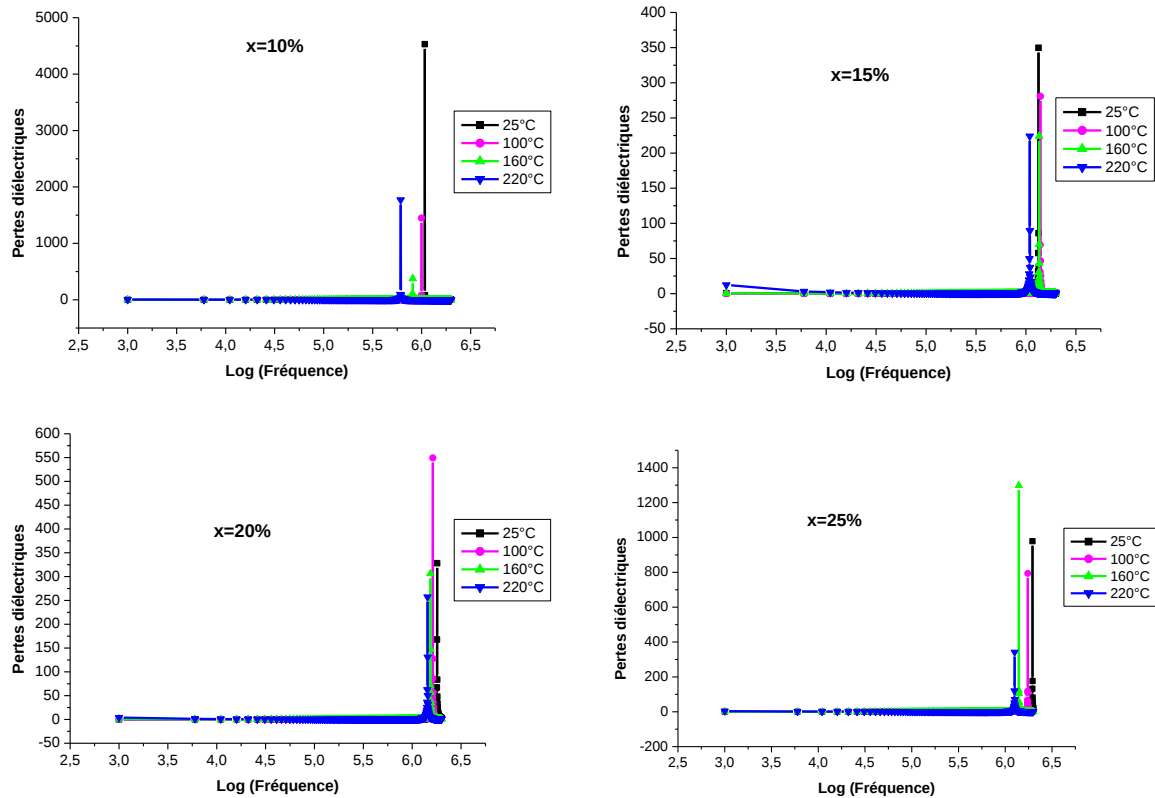


Figure 33 : Evolution des pertes diélectriques des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la fréquence pour différentes températures.

La figure 34 montre l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 100°C et à température ambiante pour différentes compositions $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ et 25%) frittées à 1050 °C durant 8h.

Pour $x = 10\%$, la limite de saturation de site du calcium en baryum, présente un poids particulier pour ces pertes.

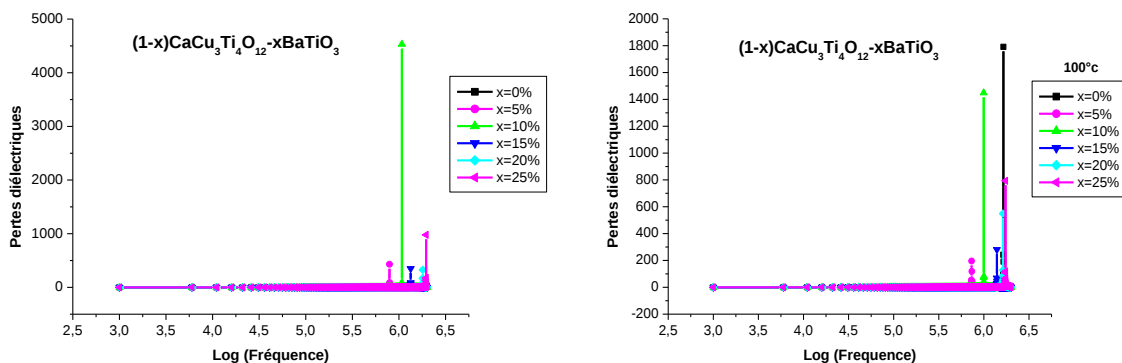


Figure 34 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes compositions $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1050 °C durant 8h

3.3.3.3. Evolution de la constante diélectrique de (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ en fonction de la température

Les graphes de la figure 35 et 36 montrent l'évolution de la constante diélectrique des céramiques CaCu₃Ti₄O₁₂ et (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃ respectivement, en fonction de la température à différentes fréquences de mesures.

La figure 35 montre que lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente et passe par un maximum à la température de transition ($T_m=338^\circ\text{C}$ à 1kHz et $T_m=358^\circ\text{C}$ à 5kHz), ceci dépend de la fréquence ce qui nous permet de dire qu'il s'agit d'une transition non classique ferroélectrique-paraélectrique.

Le même comportement est observé sur les courbes diélectriques enregistrées sur les céramiques (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xBaTiO₃.

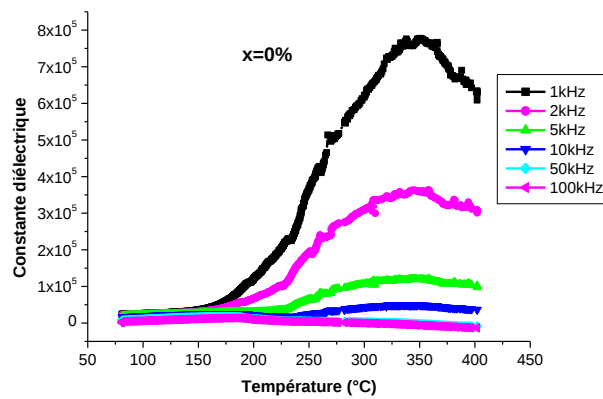
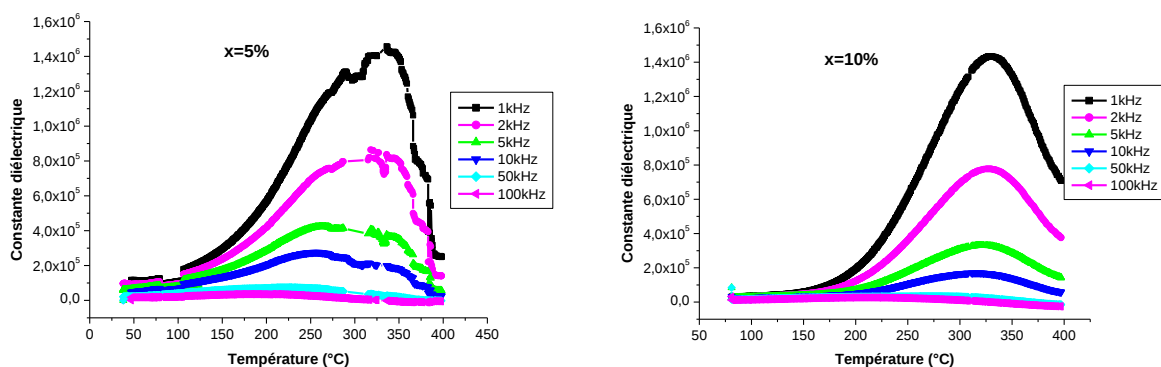


Figure 35 : Evolution de la constante diélectrique du composé CaCu₃Ti₄O₁₂ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température pour différentes fréquences. [45]



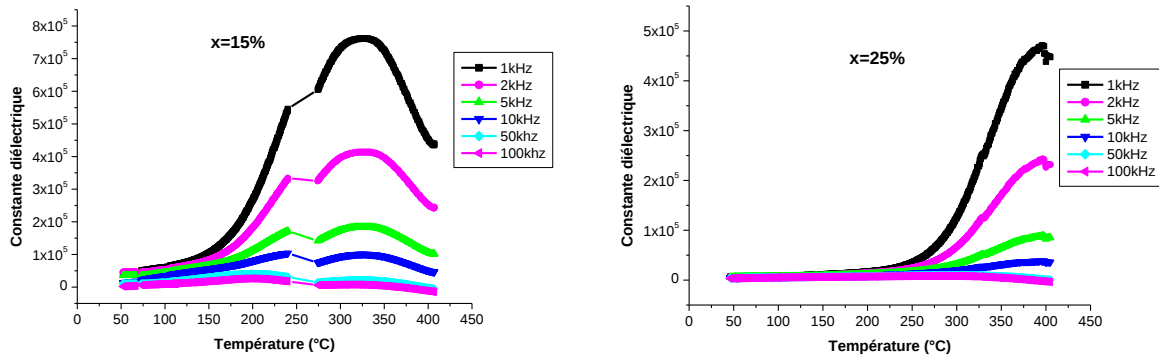


Figure 36 : Evolution de la constante diélectrique des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température pour différentes fréquences.

Les figures 37 et 38 (a) et (b) montrent l'évolution de la constante diélectrique pour différentes composition de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température à 1 et 10kHz.

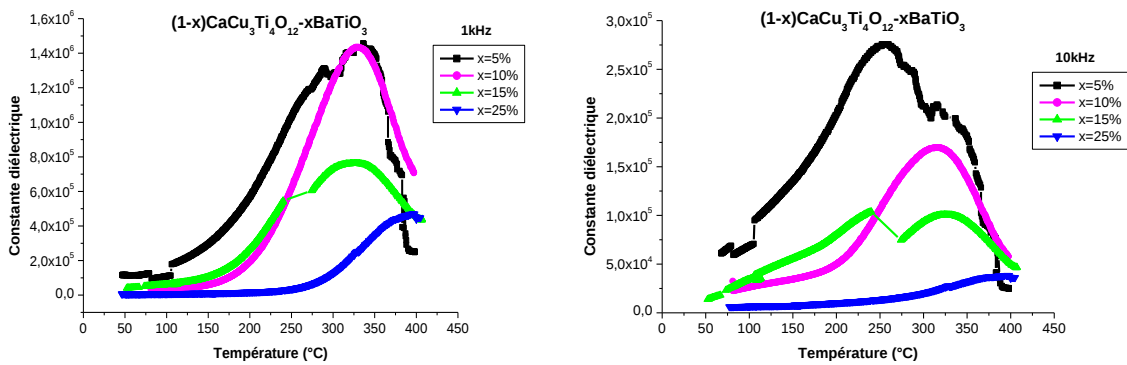


Figure 37 : Evolution de la constante diélectrique pour différentes composition de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ frittés à 1050 °C durant 8h en fonction de la température.

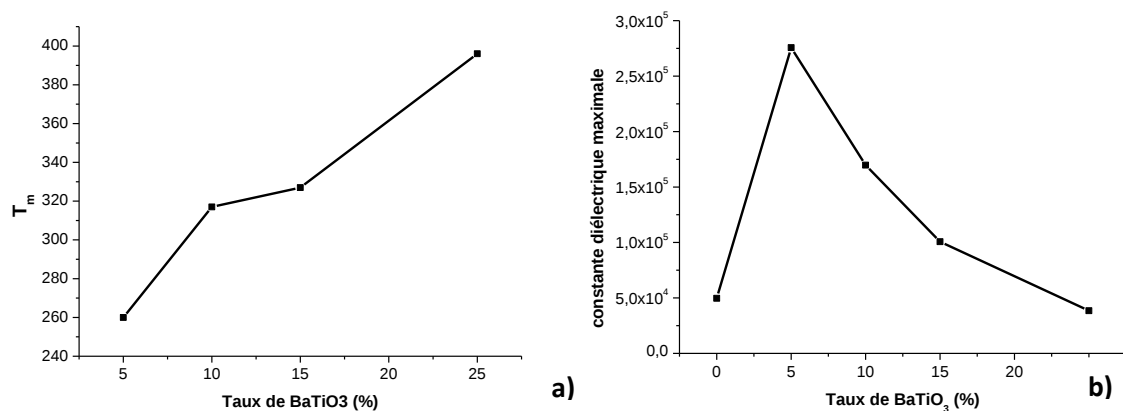


Figure 38 : Evolution de la constante diélectrique maximale (b) et de la température de transition (a) en fonction du taux de BaTiO₃ à 10kHz

A partir des figure 37 et 38 (a) et (b) On note une augmentation de la température de transition et du maximum de la constante diélectrique jusqu'à une concentration de 5% en Lanthane, puis ce maximum diminue avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 .

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage de BaTiO_3 sur les propriétés structurales et diélectriques de céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ élaborées par la voie solide selon la formule $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 80, 90$ et 100%).

- ✚ Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur des céramiques calcinées à 1050°C montrent que les poudres cristallisent bien dans la phase pérovskite pure. A partir d'une concentration de 15% en BaTiO_3 , il y'a apparition des trace de (CuO et TiO_2) et de la phase secondaire ($\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$) dont l'intensité augmente avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 . D'autre part on a un déplacement et un élargissement des pics. Ceci indique l'insertion du baryum dans la matrice de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.
- ✚ Les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que l'incorporation de BaTiO_3 affecte la forme des grains qui tend vers une forme quadratique. Cependant la taille des grains diminue avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 .
- ✚ L'étude diélectrique des composés $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la température montre une transition non classique, et que l'incorporation du BaTiO_3 dans la matrice $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ augmente la température de transition ferroélectrique-paraélectrique et de la valeur $\varepsilon'_{\text{max}}$ jusqu'à une concentration de 5% , puis ce maximum diminue avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 .
- ✚ L'étude diélectrique en fonction de la fréquence de ces composés montre que l'augmentation du taux de BaTiO_3 induit une augmentation de la fréquence de relaxation, la diminution de la constante diélectrique et des pertes diélectriques. Par ailleurs nous remarquons que plus le taux de BaTiO_3 augmente, plus l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence devient stable. Ces propriétés rendent les composés potentiellement attractifs pour des applications en électronique.

Partie B: Effet de Lanthane sur les propriétés structurale et diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

3.1. Introduction

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la caractérisation structurale et diélectrique des composés $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0\%$; 2% ; 10% et 100%). Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés selon la même méthode solide que celle utilisée pour le composé $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$.

3.2. Etude structurale de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Dans cette étude nous avons dopé le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ avec le Lanthane à différents pourcentages selon la formule $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0$, 2 , 10 et 100%). Concernant la synthèse de ces poudres, nous avons adopté le même procédé de calcination utilisé pour obtenir la cristallisation de la poudre $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ à 1050°C pendant 4h .

La figure 39 montre les spectres de DRX des poudres $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0$, 2 , 10 et 100%), calcinées à 1050°C pendant 4 heures. On assiste à une cristallisation des poudres à des pourcentages de 2% et de 10% en Lanthane dans la phase perovskite pure (insertion du La à sur le site de Ca) avec l'apparition de trace de CaTiO_3 pour la concentration de 10% en La. Pour $x=100\%$, on observe l'apparition des phases secondaires avec des traces de CuO et de CaTiO_3 .

A titre de comparaison, notre résultat est en bon accord avec celui de Sunil Batra (figure 40)[48]. En effet ce dernier a effectué un dopage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par lanthane ($x=3$ et 5%) à une température de calcination de 1000°C pendant 4h . Les résultats de la DRX des échantillons dopés montrent la présence d'un pic non identifié qui augmente avec l'augmentation du taux de Lanthane. Ce pic est absent de nos résultats DRX, dont la température de calcination est de 1050°C pendant 4h , mettant en évidence la bonne cristallisation sans présence de phase secondaire.

Pour les forts dopages, et dans l'objectif d'obtenir une bonne phase cristalline, nous avons préparé le composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}:\text{La}$ par une différente formule ; $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_{2x/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pour une concentration en lanthane équivalente à $x=100\%$. Le spectre DRX de ce composé montre que la poudre est cristallisée dans la phase perovskite avec

l'apparition des trace de CuO et CaTiO_3 sans présence de la phase secondaire, donc le composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_{2x/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ cristallise mieux que le composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

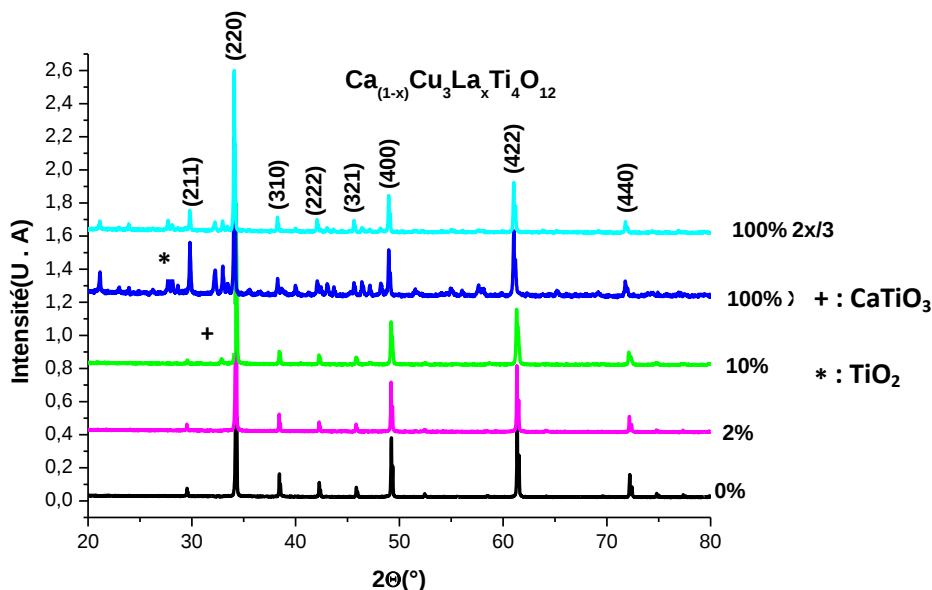


Figure 39 : Caractérisation par DRX des différents compositions du $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0$; 2 ; 10 et 100%) calcinées à 1050°C pendant 4h

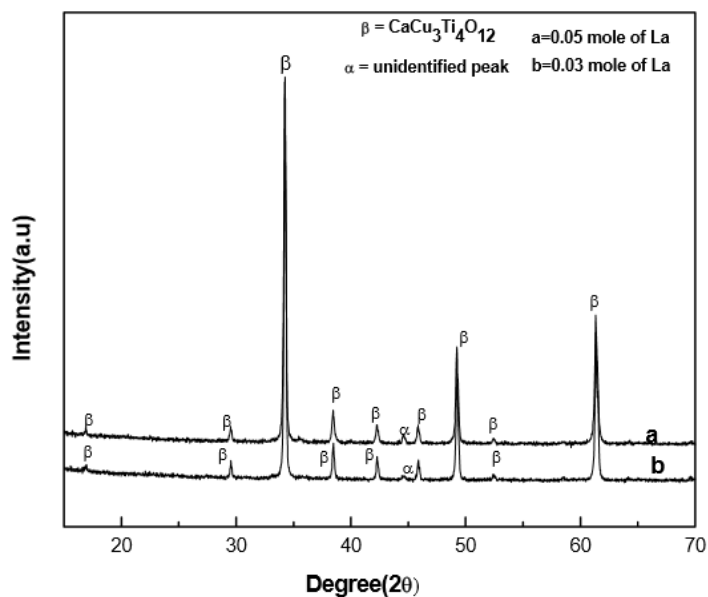


Figure 40 : Caractérisation par DRX du composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=2$ et 5%) calciné à 1000°C pendant 4h [48]

❖ Effet du Lanthane sur le paramètre de maille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Pour mettre en évidence, l'influence du Lanthane sur la structure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, nous avons déterminé le paramètre (a) et le volume (v) de la maille pour $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0$, 2 et 10%) à partir des données de DRX, en utilisant le programme Unitcell. L'évolution de ces paramètres, en fonction des teneurs en Lanthane est illustrée dans le (tableau 4).

Echantillon	Pourcentage(%) de La	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)	Volume de maille ($\text{\AA}^3$)
$\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	0	7.390	403.640
	2	7.4002	403.2630
	10	7.4017	405.5111

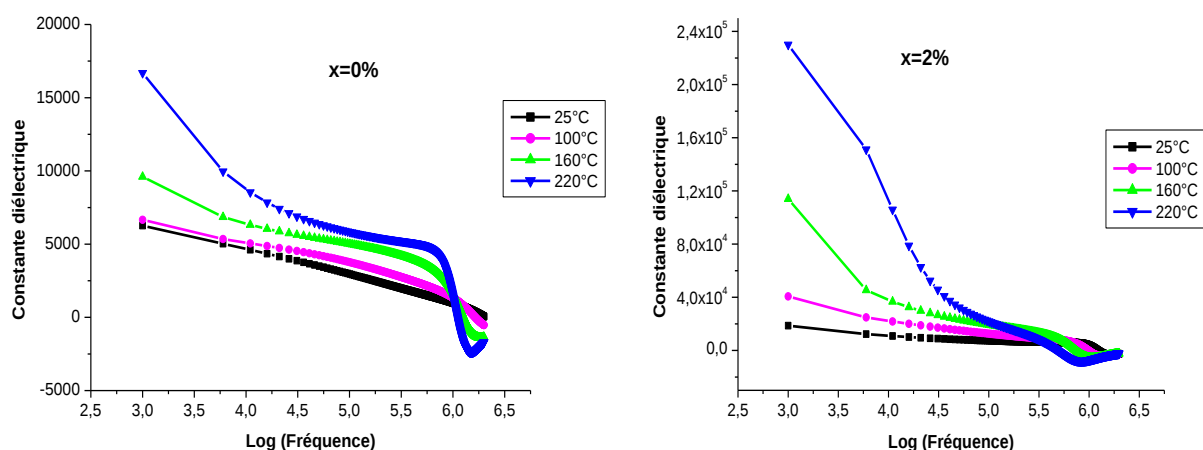
Tableau 4 : Evolution du volume et du paramètre de la maille pour différent dopage en Lanthane de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

A partir du tableau 4 on observe que le paramètre de la maille augmente jusqu'à 10% en Lanthane qui indique l'incorporation du lanthane dans la matrice de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. cette augmentation peut être expliquée par le fait que le lanthane de rayon ionique (195 pm) substitue le calcium de rayon ionique inférieur (180 pm).

3.3. Caractérisation diélectrique des céramiques $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

3.3.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

Les graphes de la figure 41 montrent l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique, ϵ_r , des céramiques $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 2$ et 10%) en fonction de la fréquence pour différentes températures.



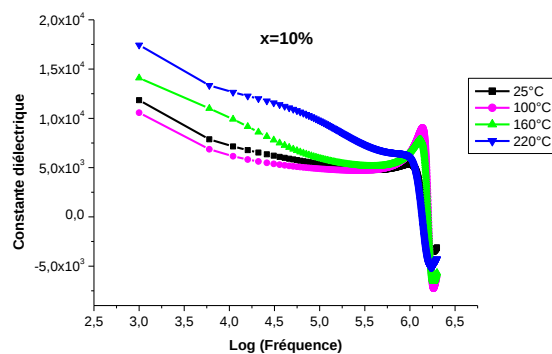


Figure 41 : Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittées à 1050 °C durant 8h.

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pur et à la température de 220°C la constante diélectrique ϵ_r décroît lorsque la fréquence augmente jusqu'à environ de 10 kHz, au-delà de cette dernière ϵ_r décroît lentement suivie d'une chute à une fréquence dite fréquence de relaxation (5.10^5Hz). Celle-ci se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température diminue. Ce comportement est isotypique aux autres températures à part que la diminution de ϵ_r devient lente lorsque la température diminue.

Concernant les autres échantillons $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, nous observons pratiquement la même évolution de ϵ_r que pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. On note aussi que lorsque x augmente l'intensité de la fréquence de relaxation devient plus accentuée.

La figure 42 montre l'évolution de la constante diélectrique ϵ_r à 100°C pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=2$ et 10%) frittées à 1050°C durant 8h.

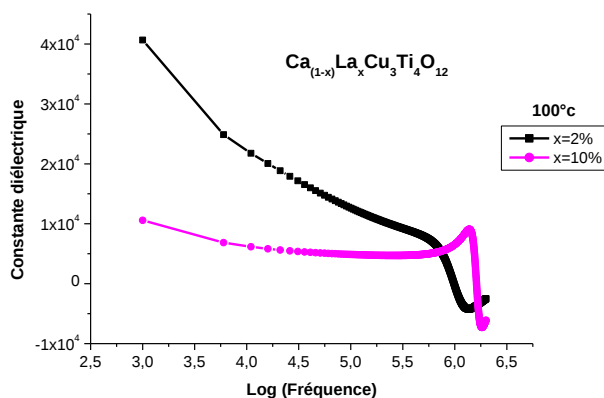


Figure 42: Evolution de la constante diélectrique ϵ_r à 100°C pour les compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x= 2\%$ et 10%) frittées à 1050°C durant 8h

A partir de la figure 42 nous concluons que lorsque le taux de Lanthane augmente la constante diélectrique diminue et la fréquence de relaxation se déplace vers les hautes fréquences. La constante diélectrique demeure sensiblement constante dans une large gamme de fréquence pour $x=10\%$ en Lanthane.

3.3.2. Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure 43 présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour nos échantillons à différentes températures.

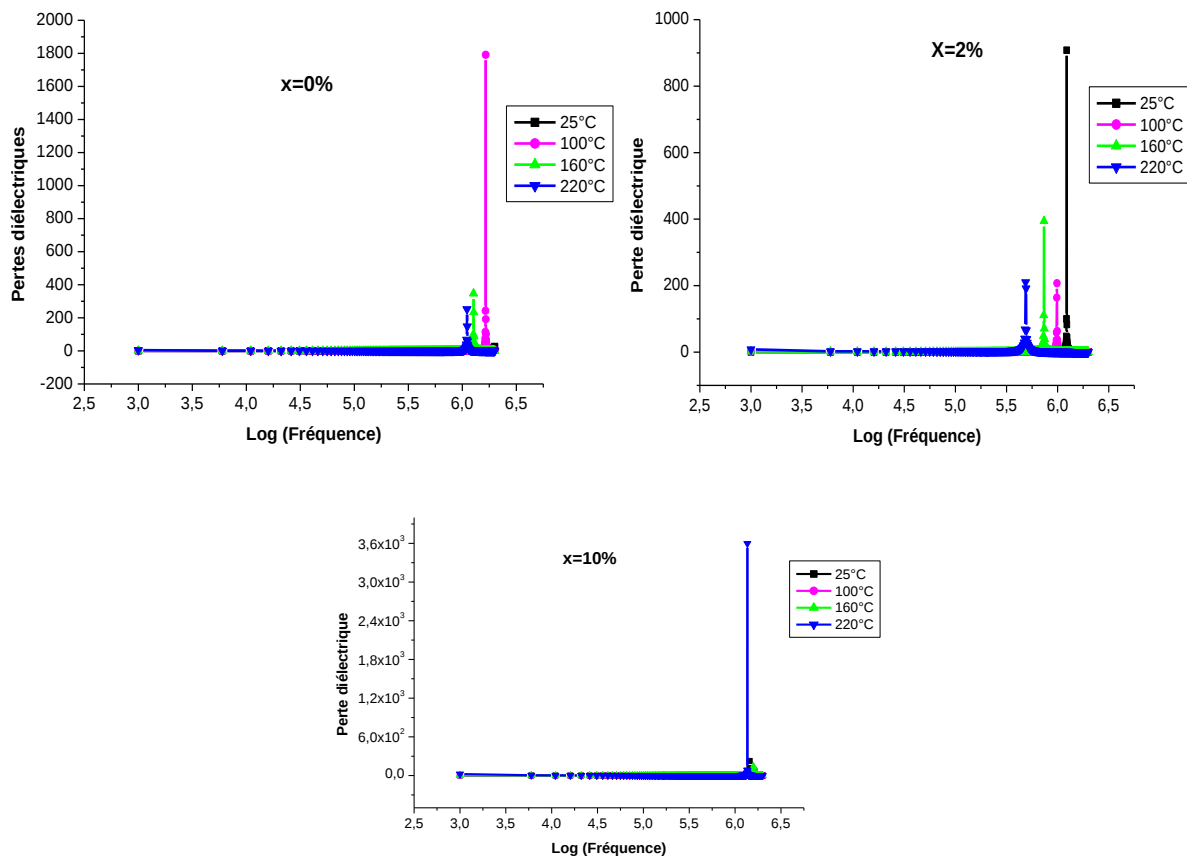


Figure 43 : Evolution des pertes diélectriques, en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0\%$; 2% et 10%) frittées à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durant 8h.

Les pertes diélectriques sont constantes et faible aux basses fréquences et à une température donnée, puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur maximale à la fréquence de relaxation. Puis elles diminuent rapidement et deviennent pratiquement constantes. La valeur et la position de ce maximum varient avec la température. L'augmentation des pertes diélectriques peut être attribuée à un phénomène de relaxation ou à un phénomène de diffusion comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent.

Les graphes de la figure 44 montrent l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 100°C et à température ambiante pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 2$ et 10%) frittées à 1050 °C durant 8h.

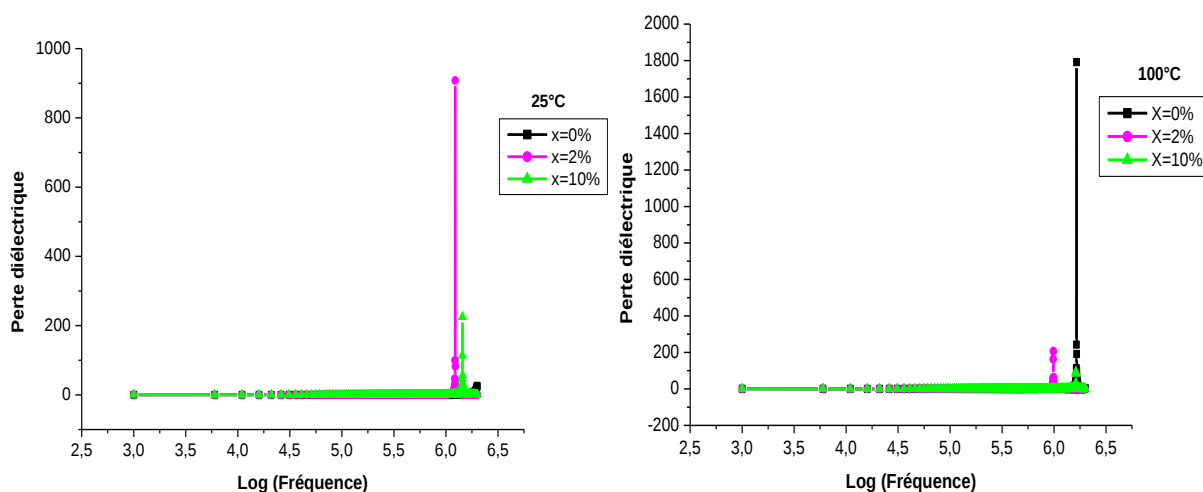


Figure 44 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes compositions $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittées à 1050 °C durant 8h

Les graphes de la figure 44 montrent que pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pur ($x=0\%$) la position en fréquence du pic des pertes ne change pas lorsque la température change, alors que son amplitude augmente avec la température. Par contre pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé, à partir de 2% en lanthane les pertes diélectriques diminuent et se déplacent vers les hautes fréquences lorsque le taux de dopage augmente.

Conclusion

Dans cette partie nous avons élaboré par la voie solide, le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par du lanthane selon la formule $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 2, 10$ et 100%).

- ✚ Les résultats obtenues par la diffraction des rayons X sur les céramiques obtenues, montrent que les poudres de concentration 2 et 10% en Lanthane cristallisent dans la phase pérovskite pure (insertion du La dans le site de Ca) avec l'apparition de trace de CaTiO_3 pour la concentration de 10% en La. Pour $x=100\%$, il y'a apparition des phases secondaires avec des traces de CuO et de CaTiO_3 .
- ✚ L'étude diélectrique en fonction de la fréquence de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ montre que l'augmentation du taux de Lanthane dans la matrice $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ induit une augmentation de la fréquence de relaxation, une diminution de la constante diélectrique et celle des pertes diélectriques.

Conclusion générale

Ce projet de fin d'études a été consacré pour l'étude de l'effet du dopage de BaTiO_3 et du Lanthane sur les propriétés structurales et diélectriques de céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ élaborées par la voie solide.

La caractérisation des poudres calcinées à 1050°C a été effectuée par diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage. Après ceci, nous avons effectué une étude diélectrique en fonction de la fréquence et de la température sur les pastilles frittées à 1050°C pendant 8h.

Les diffractogrammes des céramiques obtenues par le dopage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par le BaTiO_3 montrent une cristallisation des poudres dans la phase pérovskite pure avec l'apparition des phases secondaires à des concentrations supérieures à 15 %. On remarque aussi un déplacement et un élargissement des pics dûs à l'insertion du baryum dans la matrice de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Les résultats obtenus par le MEB montrent que le taux en BaTiO_3 influence la forme des grains qui tendent vers une forme quadratique, ainsi que leur taille augmente avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 .

L'étude diélectrique montre une transition non classique. D'autre part l'incorporation du BaTiO_3 dans le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ augmente la température de transition et la fréquence de relaxation et diminue la valeur maximale de la constante diélectrique et des pertes diélectriques.

L'analyse des résultats de caractérisation DRX du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par le Lanthane, montre une cristallisation des poudres dans la phase pérovskite pure, avec l'apparition des traces de CaTiO_3 pour une concentration de 10% en La. Pour une concentration de 100% nous observons une apparition de macro-phases secondaires indiquant une mauvaise cristallisation du composé.

L'étude diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par le lanthane montre des résultats identiques à ceux obtenus avec un dopage au BaTiO_3 . En effet lorsque le taux de Lanthane augmente, la fréquence de relaxation augmente alors que la constante diélectrique et les pertes diélectriques diminuent.

Le stage effectué au sein du Laboratoire Signaux, Systèmes et Composants « LSSC » à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès m'a permis de découvrir le monde de la recherche scientifique. En effet j'ai pu utiliser quelques techniques de synthèse et mise en forme des céramiques ainsi que des méthodes de caractérisation largement utilisées dans la recherche dans le domaine des matériaux. Par ailleurs j'ai aussi et surtout appris à lire, analyser et interpréter les différents résultats des caractérisations physiques des matériaux : structurales (DRX et MEB) et diélectriques de céramique.

Ainsi ce stage m'a été d'une grande importance sur le plan scientifique mais aussi sur le plan responsabilité et travail en équipe. Je tiens à témoigner ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire LSSC, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces quatre mois au sein du laboratoire.

Bibliographie

- [1]. M. KHACHANE. "Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz". Thèse. Université du Sud Toulon Var. (2007).
- [2]. A. ELBASSET. "Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium". Thèse. Université sidi Mohammed ben Abdellah Fès. (2014)
- [3]. A. A. Wereszczak, K. Breder, M. K. Ferber, R. J. Bridge, L. Riester And T. P. Kirkland, American Ceramic Society, Cincinnati, Oh (1998).
- [4]. Y. I. Shin, K. M. Kang, Y. G. Jung, J. G. Yeo, S. G. Lee, U. Paik, J. Euro. Ceram. Soc, 23, 1427- 1434 (2003).
- [5]. Y. Nakano, T. Nomura And T. Takenaka, Key Engineering Materials, 248, 179- 182 (2003).
- [6]. D. H. YOON, B. I. LEE, J. Euro. Ceram. Soc, 24, 753-761 (2004).
- [7]. H. Yokoi, N. Wakiya, K. Shinozaki And N. Mizutani, Key Engineering Materials, 269, 229-232 (2004).
- [8]. L. Taïbi-Benziada, Materials Science Forum, 492- 493, 109- 114 (2005).
- [9]. D. H. Park, Y. G. Jung, U. Paik, Ceramics International, 31, 655–661 (2005).
- [10]. J. F. Scott, Materials Science And Engineering B: Solid-State Materials For Advanced Technology, 120 (1-3), 6-12 (2005).
- [11]. D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu, Y. Hu, S. Gong, Sensors And Actuators A, 116, 450–454 (2004).
- [12]. K. Park, Materials Science And Engineering B, 107, 19–26 (2004)
- [13]. D. Zhang, D. Zhou, S. Jiang, X. Wang, S. Gong, Sensors And Actuators A, 112, 94–100 (2004).
- [14]. J. Qi, W. Chen, H. Wang, Y. Wang, L. Li, H. L. W. Chan, Sensors And Actuators A, 116, 215–218 (2004)

- [15]. Z. C. Li, B. Bergman, *Sensors And Actuators A*, 118, 92- 97 (2005).
- [16]. D. Zhou, H. Liu, S. Gong And D. Zhang, *Key Engineering Materials*, 280- 283, 1921-1924 (2005).
- [17]. Chafé Cheballah, Zarel Valdez-Nava, Lionel Laudebat, Thierry Lebey. Caractérisation du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en C(V) pour l'amélioration du modèle et de la compréhension de son comportement. Symposium de Génie électrique, Cachan, France. (2014)
- [18]. El Alaoui Belghiti H. "Céramique Oxyfluorées de comportements ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique". Thèse d'état, Faculté des Sciences-Semlalia. Université Cadi Ayyad, Marrakech. (2002).
- [19]. E. C. Subbarao. Ferroelectric and antiferroelectric materials. *Ferroelectrics*, 5(1) :267–280, (1973).
- [20] G. Godefroy, P. Lompre, and C. Dumas. Pure and doped barium titanate. crystal growth and chemical composition. *Materials Research Bulletin*, 12(2) :165 – 169, (1977).
- [21]. M.K. Lee, T.K. Nath, C.B. Eom, M.C. Smoak, and F. Tsui. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO_3 substrate. *Applied Physics Letters*, 77(22) :3547 – 3549, (2000).
- [22]. Tristan BARBIER. "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale". Thèse. Université François – Rabelais. (2012).
- [23]. W. Kanzig M. Anlicker, H.R. Brugger. *Helv. Phys. Acta*, 27 :99 – 124, (1954).
- [24]. H.T. Martirena and J.C. Burfoot. "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics". *Journal of Physics C (Solid State Physics)*, 7(17) :3182 – 3192, (1974).
- [25]. A. Deschanvres, B. Raveau et F. Tollemer. "Remplacement de métal bivalent par le cuivre dans les titanates de type pérovskite". *Bull. Soc. Chem. Fr.*, pages 4077–4078, (1967).
- [26]. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan et A. W. Reisner, B. A. and Sleight. "High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases". *J. Solid State Chem.*, Vol. 151(2), 323–325, (2000).

- [27]. B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas et M. Marezio. "Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ". J. Solid State Chem., Vol. 29(2), 291–298, (1979).
- [28]. M. A. Subramanian et A. W. Sleight. " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites : high dielectric constants and valence degeneracy". Solid State Sci., Vol. 4(3), 347–351, (2002).
- [29]. A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt et S. M. Shapiro. "Giant dielectric constant response in a copper-titanate". Solid State Commun., Vol. 115(5), 217–220, (2000).
- [30]. A. Deschanvres, B. Raveau, and F. Tollemer. "Remplacement de métal bivalent par le cuivre dans les titanates de type pérovskite". Bull. Soc. Chim. fr, pages 4077–4078, (1967).
- [31]. L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, and D. Vanderbilt. "First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics", 65(21) :2141121, (2002).
- [32]. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), APS. 66(5) :052105, (2002).
- [33]. Hongtao Yu, Hanxing Liu, Dabing Luo, and Minghe Cao. "Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ". Journal of Materials Processing Tech. > 208 > 1-3 > 145-148. (2008).
- [34]. S Ezhilvalavan and Tseung-Yuen Tseng. "Progress in the developments of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs". Materials Chemistry and Physics, 65(3) :227 – 248, (2000).
- [35]. L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, R. S. De Oliveira, J. M. Sasaki, and A. S. B. Sombra. "Electrical and optical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas". 39(2) :145, (2003).
- [36]. L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, R. S. de Oliveira, and A. S. B. Sombra. "Dielectric permittivity and loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave

- devices and antennas". *Journal of Materials Science :Materials in Electronics*, 15:657663,2004.10.1023/B:JMSE.0000038920.30408.77.
- [37]. Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, A. Jacobson, J. C. Jiang, E. I. Meletis, J. Horwitz, and H. D. Wu. "Epitaxial growth of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on (001) LaAlO_3 by pulsed laser deposition". *Applied Physics Letters*, 81(4) :631–633, (2002).
- [38]. W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 81(11) :2056–2058, (2002).
- [39]. M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight. "High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases". *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2) :323–325, 2000. doi : DOI : 10.1006/jssc.2000.8703.
- [40]. C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez. "Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide". *Science*, 293(5530) :673–676, (2001).
- [41]. Tuson Park, Z. Nussinov, K. R. A. Hazzard, V. A. Sidorov, A. V. Balatsky, J. L. Sarrao, S. W. Cheong, M. F. Hundley, Jang-Sik Lee, Q. X. Jia, and J. D. Thompson. A Novel "Dielectric Anomaly in Cuprates and Nickelates : Signature of an Electronic Glassy State". *Phys.Rev.Lett.*, 94 :017002, (2005).
- [42]. T. LAMCHARFI. "Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au Lanthane $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ". These d'état en physique, l'Université de Bordeaux I. (2005).
- [43] COMBE Emmanuel. "Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ ". L'Université de Caen Basse Normandie (France) et L'Université de Liège (Belgique). (2011).
- [44]. N. VIART – Méthodes d'élaboration des matériaux – GDR MICO. (2014).
- [45]. N. HADI doctorat en cours au LSSC à la faculté des sciences et techniques de Fès.

- [46]. B. BARBIER. "Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance". L'Université Toulouse III - Paul Sabatier. (2009).
- [47]. Dr. Laxman Singh, Comparative dielectric studies of nanostructured BaTiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $0.5\text{BaTiO}_3 \cdot 0.5\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nano-composites synthesized by modified sol–gel and solid state methods, (2014).
- [48]. P. SUNIL. "Synthesis and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and Lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by auto-combustion technique". Thèse. Departement of ceramic engineering national Institute of Technology, Rourkela. (2009).



Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: AMRANI JOUTEI Mohammed

Titre: *Synthèse Et Caractérisation Des Céramiques CCTO Pures Et Dopées
Au Baryum Et Au Lanthane*

Résumé

Le titanate de calcium et de cuivre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: CCTO) est un bon candidat pour l'électronique industrielle, malgré ses pertes diélectriques élevées, du fait de sa constante diélectrique colossale atteignant 10^5 et qui reste constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K) et de fréquence allant de 10^2 à 10^6 Hz. Dans le but de réduire les pertes diélectriques de ce composé (CCTO), nous avons synthétisé par la voie solide du CCTO pur et nous l'avons dopé par le Titanate de baryum « BaTiO_3 » et par le Lanthane « La » avec des taux de dopage allant de 0 à 100% dans chaque cas.

L'analyse des résultats obtenus par DRX et par MEB montrent que le Baryum et le Lanthane s'insèrent bien dans la maille CCTO différents taux de dopage. Le taux de BaTiO_3 influence sur la cristallisation et la forme des grains de CCTO qui tendent vers une forme quadratique, ainsi sur leur taille moyenne des grains qui diminue avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 . Les caractérisations diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopé par le lanthane montrent des résultats identiques à ceux obtenus avec un dopage au BaTiO_3 . En effet lorsque le taux de lanthane augmente, la fréquence de relaxation augmente et les pertes diélectriques diminuent. D'autre part l'évolution en température de la constante diélectrique de $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ montre une transition non classique et l'augmentation de la température de transition avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 .

Mots clés: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Synthèse, dopage BaTiO_3 , Lanthane, DRX, MEB, constante diélectrique, pertes diélectriques

Abstract

Calcium copper Titanate $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) is a good candidate for industrial electronics devices. Despite its high dielectric losses, it presents a huge dielectric constant reaching 10^5 , which remains constant over a wide temperature range (100 to 600K) and a frequency (10^2 to 10^6 Hz). In order to reduce the dielectric losses of this compound, we have synthesized by using the classical solid method pure CCTO and doped it by Barium Titanate BaTiO_3 and Lanthanum La, with a doping ratio up to 100 % in each case.

The XRD and SEM results analysis showed that the Barium and Lanthanum well incorporate CCTO cell. The BaTiO_3 doping rate influences the crystallization and grain shape of CCTO leading to a quadratic shape, and their average grain size which increases with the increasing of BaTiO_3 content. Dielectric characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ doped with lanthanum showed identical results to those obtained with a BaTiO_3 doping. Indeed, when the lanthanum rate increases, the relaxation frequency increases and the dielectric loss decrease. On the other hand, the thermal evolution of the dielectric constant of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{BaTiO}_3$ shows a non-classical transition and an increase of the temperature transition with the increasing rate of BaTiO_3 .

Key Words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, elaboration, doping, BaTiO_3 , Lanthanum, XRD, SEM, dielectric constant, dielectric losses