

N° d'ordre :17/2008-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
FACULTE DE CHIMIE



## THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Par : **Djahida TALANTIKITE**

# SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE PHASES OXYFLUOREES DERIVEES DE PEROVSKITES $ATiO_3$ : A = Ca, Sr, Ba

Soutenue le 16 décembre 2008, Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup>	M. KADI-HANIFI	Professeur, U.S.T.H.B.	Président
M <sup>me</sup>	L. BENZIADA-TAÏBI	Professeur, U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
M <sup>r</sup>	S. YEFSAH	Professeur, Université de Tizi Ouzou	Examineur
M <sup>r</sup>	M. TRARI	Professeur, U.S.T.H.B.	Examineur
M <sup>r</sup>	A. ATI	Professeur, Université de Béjaïa	Examineur
M <sup>r</sup>	N. HAÏNE	Maître de Conférences, U.S.T.H.B.	Examineur

*A ma mère*

*Ce travail a été effectué sous la direction de Madame **L. BENZIADA-TAÏBI**, Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B. Je ne saurais lui exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude pour avoir accepté de diriger mon travail, pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués et pour sa patience tout le long de cette thèse.*

*Que Monsieur **M. KADI-HANIFI**, Professeur à l'U.S.T.H.B., veuille bien trouver l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur **S. YEFSAH**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury de thèse.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **A. ATI**, Professeur à l'université de Béjaïa, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Messieurs **M. TRARI**, Professeur à l' U.S.T.H.B., et **N. HAÏNE**, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B., me font l'honneur de participer à ce jury de thèse, qu'ils en soient remerciés.*

*Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui m'ont aidé en mettant à ma disposition le matériel et les appareillages dont j'avais besoin et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir :*

*\* Monsieur **S. AMARA** et Madame **AMARA-ADNANE**, Maîtres de conférences à l'U.S.T.H.B., pour les synthèses des poudres et des céramiques.*

*\* Madame **H. REBBAH**, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour la synthèse de quelques échantillons de poudres.*

*\* Monsieur **A. Mohamed-MEZIANE**, Chef de département de physique, à l'université de Béjaïa pour la synthèse des céramiques, sans oublier Madame **Z. BENIDIRI**, technicienne supérieure au laboratoire de physique atomique, pour sa disponibilité et sa gentillesse.*

*\* Monsieur **S. YEFSAH**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, Monsieur **A. BENABBAS**, Professeur à l'université de Jijel et Monsieur **H. BENIDIRI**, technicien supérieur à l'université de Béjaïa pour les analyses de diffraction X.*

*Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur disponibilité et la patience qu'ils ont eues à mon égard.*

*\* Monsieur N. **BOUNAR**, Chargé de Cours à l'université de Jijel et Monsieur A. **BRITTAH**, Chargé de Cours à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP), à Bordj El Bahri, pour les analyses par microscopie électronique à balayage.*

*\* Madame S. **BEGAG**, chef de l'U.E.R de Chimie Appliquée et Monsieur M. **BENMAHAMED**, chef du laboratoire Systèmes Pyrotechniques, à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP), à Bordj El Bahri.*

*\* Messieurs Y. **BOUCHEFFA**, Professeur, et A. **MEZROUA**, Chargé de Cours, à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP), à Bordj El Bahri, pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués pour réaliser les mesures diélectriques et effectuer les analyses DSC.*

*\* Monsieur A. **Dahmani**, Professeur à la faculté de chimie de l'USTHB et Monsieur O. **Khiri**, technicien supérieur à la faculté de chimie de l'USTHB pour les analyses DSC.*

*\* Madame A. **Ait-Amor**, technicienne supérieure au département de génie des procédés de l'université de Béjaïa pour les analyses thermogravimétriques (ATG-DTG).*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur H. **Djidjeli**, vice doyen, et monsieur B. **Saïdani**, doyen de la faculté de technologie à l'université de Béjaïa.*

*Mes remerciements vont également à mes camarades de notre équipe de recherche, Mesdemoiselles S. **NEMOUCHI** et M. **MEYAR**, Madame H. **KERMOUNE** et plus particulièrement Monsieur Z. **LADJEROUD**, sans oublier mes camarades du département de chimie à l'université de Béjaïa pour leurs encouragements et leurs amicales coopérations.*

*Enfin, j'ai une pensée très particulière pour mes amis M<sup>me</sup> Z. **BENKHODJA**, M<sup>elle</sup> M. **OURARI** et M<sup>r</sup> A. **AZZI**, pour l'amitié qu'ils me témoignent depuis des années.*

# SOMMAIRE

	Pages
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
<b>CHAPITRE I : PEROVSKITES <math>ATiO_3</math> (A = Ca, Sr, Ba)</b>	
I. 1. STRUCTURES.....	5
I. 1. 1. Titanate de calcium ( $CaTiO_3$ ).....	5
I. 1. 2. Titanate de strontium ( $SrTiO_3$ ).....	10
I. 1. 3. Titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ).....	11
I. 2. PROPRIETES.....	16
I. 2. 1. Piézoélectricité.....	16
I. 2. 2. Pyroélectricité.....	18
I. 2. 3. Ferroélectricité.....	19
a. Cycle d'hystérésis.....	20
b. Domaines ferroélectriques .....	21
c. Transitions de phases .....	22
I. 2. 4. Ferroélasticité.....	25
I. 3. APPLICATIONS.....	26
I. 3. 1. Applications des matériaux piezoélectriques et pyroélectriques....	26
I. 3. 2. Applications des matériaux ferroélectriques.....	27
I. 3. 3. Applications à la réalisation de condensateurs .....	27
a. Diélectriques de type I.....	27
b. Diélectriques de type II.....	28
c. Diélectriques de type III.....	28
<b>CHAPITRE II : CERAMIQUES TECHNIQUES</b>	
II. 1. INTRODUCTION.....	32
II. 2. SYNTHÈSE DES POUDRES CERAMIQUES.....	32
II. 2. 1. Méthode hydrothermale.....	33
II. 2. 2. Méthode du précurseur .....	34

II. 2. 3. Méthode sol -gel .....	35
II. 3. ELABORATION DES CERAMIQUES.....	36
II. 3. 1. Céramiques massives.....	36
II. 3. 2. Films céramiques ou couches minces.....	38
a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	40
b. Déposition par ablation laser (PLD) .....	40
c. Technique de la pulvérisation cathodique.....	41
II. 4. APPLICATIONS DES CERAMIQUES MASSIVES ET DES COUCHES MINCES.....	42

**CHAPITRE III : METHODES DE PREPARATIONS ET D'INVESTIGATIONS DES  
PHASES OXYFLUOREES  $(A,M)(Ti,Mg)(O,F)_3$**

**(A = Ca, Sr, Ba ; M = Na, K)**

III. 1. SYNTHÈSE DES POUDRES.....	46
III. 2. ELABORATION DES CERAMIQUES.....	47
III. 3. TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS	
III. 3. 1. Analyse radiocristallographique sur poudre (DRX).....	47
III. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
III. 3. 3. Mesures diélectriques.....	49
III. 3. 4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	53
III.3 .5. Analyses thermogravimétriques (ATG -DTG).....	54

**CHAPITRE IV : LES OXYFLUORURES DERIVES DE  $CaTiO_3$**

**IV. 1. ETUDE DE NOUVELLES PHASES DANS LE SYSTEME**

**$CaTiO_3 - NaF - MgF_2$**

IV. 1. 1. Caractérisation radiocristallographique.....	57
IV. 1. 2. Caractérisation par microscopie électronique.....	57
IV. 1. 3. Mesures diélectriques.....	61
IV. 1. 4. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique.....	62
IV. 2. ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX ISSUS DU SYSTEME $CaTiO_3 - KMgF_3$	
IV. 2. 1. Caractérisation radiocristallographique .....	66
IV. 2. 2. Caractérisation par microscopie électronique.....	66

IV. 2. 3. Mesures diélectriques.....	70
IV. 2. 4. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique.....	72
IV. 3. CONCLUSION.....	74
 <b>CHAPITRE V : ETUDE DES SYSTEMES CHIMIQUES</b>	
<i>SrTiO<sub>3</sub> – MMgF<sub>3</sub> (M = Na, K)</i>	
V. 1. ANALYSE PAR DIFFRACTION X .....	76
V. 2. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.	80
V. 3. MESURES DIELECTRIQUES .....	80
V. 4. ANALYSE CALORIMETRIQUE ET THERMOGRAVIMETRIQUE.	85
V. 5. CONCLUSION.....	89
 <b>CHAPITRE VI : LES PHASES (Ba,Na)(Ti,Mg)(O,F)<sub>3</sub></b>	
VI. 1. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE .....	91
VI. 2. ETUDE DIELECTRIQUE.....	91
VI. 3. ANALYSE CALORIMETRIQUE.....	94
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	 98
 <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	 101
 <b>ANNEXE 1 : LISTE DES TABLEAUX.....</b>	 111
 <b>ANNEXE 2 : LISTE DES FIGURES.....</b>	 114

# INTRODUCTION

La découverte de la ferroélectricité dans  $BaTiO_3$  et son utilisation en tant que condensateur céramique à haute constante diélectrique a stimulé beaucoup de recherches dans le domaine des sciences des matériaux et a ouvert la voie à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux pérovskites.

Tous ces travaux ont permis l'apparition d'une succession de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies qui ont conduit à un nombre considérable d'industries et d'applications commerciales qui sont directement liées aux propriétés très particulières de ces matériaux. En outre, la demande de plus en plus forte en matériaux nouveaux est liée au développement des technologies du laser et du transistor, à la miniaturisation des composants électroniques et aux récentes découvertes en nanotechnologie.

Parmi ces matériaux, les pérovskites de type  $ABO_3$  sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés électriques, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique.

Ajouté à cela, la facilité de leurs mises en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèses et de dépôts de plus en plus performantes font des pérovskites des matériaux très attractifs dans des domaines nombreux et variés. Parmi ces techniques, les plus utilisées dans la recherche sont la méthode sol-gel (méthode chimique) et l'ablation laser (méthode physique). Le succès de ces deux méthodes est dû principalement à l'élaboration de couches minces de grandes qualités.

Toutes ces caractéristiques font que les pérovskites sont utilisées dans de nombreuses applications [1-20]:

- les condensateurs,
- les sonars piézoélectriques,
- les transducteurs à ultrasons,
- les filtres pour la radio et la communication,
- les systèmes de surveillance pyroélectriques,
- les transducteurs pour les diagnostics médicaux,
- les hauts parleurs stéréo,
- les briquets,
- les détecteurs à coefficient de température positive (PTC),
- les moteurs à ultrasons...

Les condensateurs multicouches (MLCCs) [16-20] restent de loin l'application la plus importante des matériaux pérovskites.

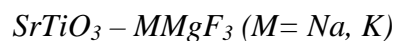
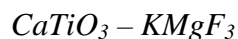
Notre équipe de recherche a développé ses travaux autour de diverses pérovskites, et ce depuis une vingtaine d'années [21]. Nous nous sommes particulièrement intéressé à la synthèse de nouveaux oxyfluorures de compositions inédites, dérivés des pérovskites  $BaTiO_3$  [22, 23],  $NaNbO_3$  [24],  $KNbO_3$  [25],  $CaTiO_3$  [26-28] et  $SrTiO_3$  [29, 30]. Les travaux antérieurs effectués sur des solutions solides originales nous ont permis d'optimiser les conditions de synthèse en abaissant la température de frittage à des valeurs inférieures à 1000 °C. Nous avons pu enfin moduler et faire varier les propriétés diélectriques et thermiques de ces matériaux en vue d'applications bien spécifiques.

Le travail présenté dans cette thèse se veut une continuité et un chaînon de plus à tous les travaux déjà effectués et publiés par notre groupe de recherche. Nous nous sommes donc proposé:

- de mettre en évidence de nouvelles solutions solides oxyfluorurées, dérivées des pérovskites  $ATiO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ );
- d'étudier leurs propriétés structurales;
- de procéder à l'investigation des transitions de phases par mesures diélectriques, analyses calorimétriques différentielles et analyses thermogravimétriques.

Pour ce faire, nous avons préparé en atmosphère libre et à basse température (950 °C), sous forme de poudres et de céramiques massives, de nouvelles phases oxyfluorées dérivées des pérovskites  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et  $BaTiO_3$ .

Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales des oxyfluorures mis en évidence dans les systèmes chimiques:



La suite de nos investigations a été consacrée aux mesures diélectriques à basses fréquences (100 Hz et 1 kHz), à des analyses calorimétriques différentielles (DSC) et à des analyses thermogravimétriques (ATG-DTG), afin de mettre en évidence d'éventuelles transitions de phases. Les mesures diélectriques ont été effectuées par refroidissement de 500 °C à la température ambiante, les analyses calorimétriques ont été réalisées de la température ambiante à 600 °C et les analyses thermogravimétriques ont été faites par chauffage de la température ambiante à 920 °C.

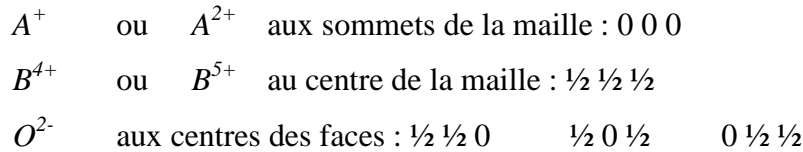
# **CHAPITRE I**

## **PEROVSKITES $ATiO_3$**

**(A = Ca, Sr, Ba)**

## I. 1. STRUCTURES

Les pérovskites  $ATiO_3$  appartiennent à une vaste famille de composés de formule générale  $ABO_3$  dont la structure est apparentée à celle du minéral  $CaTiO_3$ , d'où ils tirent leur nom. La structure idéale de ces pérovskites est cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Les ions occupent les positions suivantes dans la maille:



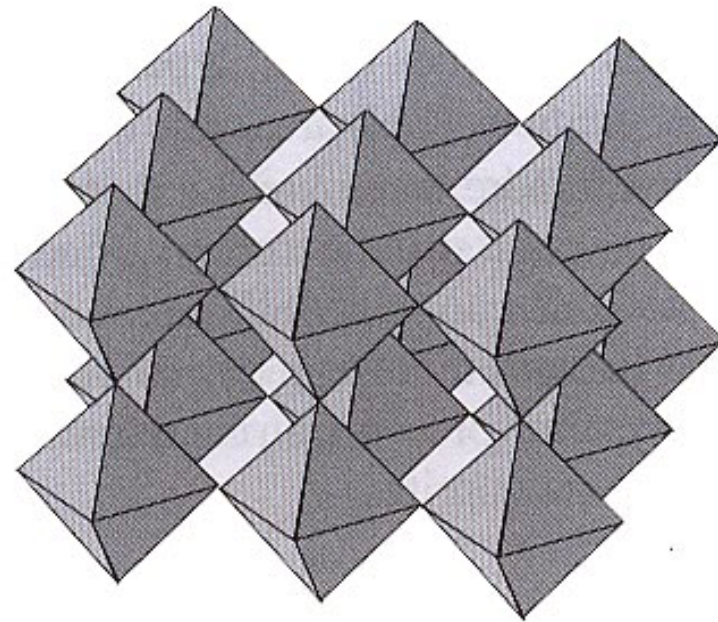
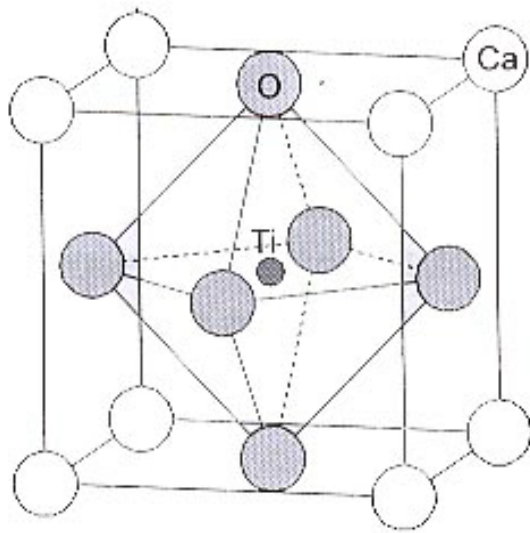
La structure pérovskite  $ABO_3$  peut aussi être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  reliés par les sommets. Les ions  $B^{4+}$  ou  $B^{5+}$ , suivant le cas, occupent l'intérieur des octaèdres d'oxygène. Les ions  $A^{2+}$  ou  $A^+$  sont situés dans les sites dodécaédriques créés par les chaînes du réseau d'octaèdres. La figure 1 nous donne la maille de la pérovskite  $CaTiO_3$  idéale et l'enchaînement des octaèdres dans le réseau [31]. L'existence de ce type de structure à température ambiante est reliée au facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$ , qui est donné par l'équation:

$$r_A + r_O = t \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad [32]$$

Où  $r_A$ ,  $r_O$  et  $r_B$  représentent, respectivement, les rayons de  $A$ , de  $O$  et de  $B$ . La structure cubique idéale de la pérovskite est conservée pour une valeur de  $t$  comprise entre 1 et 0,95. Pour des valeurs de  $t$  comprises entre 0,77 et 0,95; plusieurs distorsions peuvent apparaître (quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, ...), conduisant, ainsi, à un abaissement de symétrie cristalline. Ainsi donc, alors que le titanate de strontium conserve la structure cubique de la pérovskite idéale,  $BaTiO_3$  est quadratique, tandis que  $CaTiO_3$  est orthorhombique.

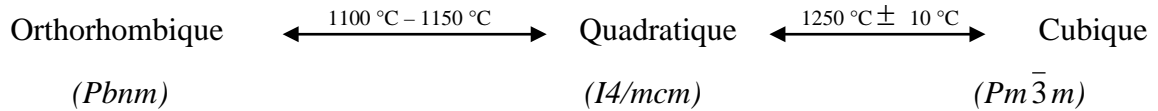
### I. 1. 1. Titanate de calcium ( $CaTiO_3$ )

Le titanate de calcium  $CaTiO_3$  est le prototype de la grande famille des pérovskites.  $CaTiO_3$  a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, notamment sur ses transitions de phases qui, jusqu'à présent, ne sont pas encore bien définies [33-40].

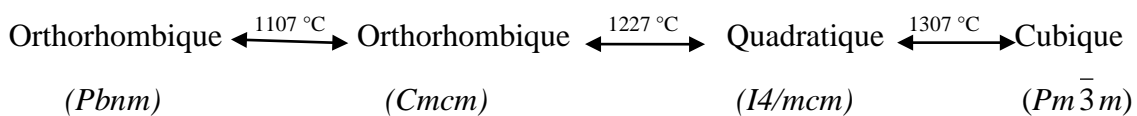


**Fig. 1.** Structure de la pérovskite idéale  $\text{CaTiO}_3$  [31]

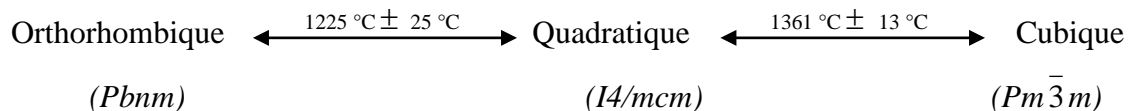
Redfern [37] a montré en utilisant la diffraction X sur poudre à hautes températures, que cette pérovskite a deux transitions de phases; l'une entre 1100 et 1150 °C et l'autre à 1250 °C:



A partir de la diffraction neutronique sur poudre à hautes températures, Kennedy et ses collaborateurs [39] ont trouvé quant à eux, en plus des transitions décelées précédemment, une transition intermédiaire qui conserve la symétrie orthorhombique:



Plus récemment, Ali et Yashima [40] ont confirmé les résultats trouvés par Redfern, en utilisant la diffraction X et la diffraction neutronique, sur poudre et à hautes températures. Ils ont trouvé les mêmes séquences de transitions de phases, mais à des températures légèrement supérieures :



Les phases quadratique et orthorhombique montrent des propriétés ferroélastiques et dérivent de la phase cubique idéale par des rotations complexes des octaèdres  $TiO_6$  autour des axes principaux [37].

Le tableau 1 résume les résultats obtenus par certains auteurs et les méthodes utilisées.

A température ambiante, la pérovskite  $CaTiO_3$  est orthorhombique ( $Pbnm$ ). La figure 2 représente l'enchaînement des octaèdres d'oxygène dans ce matériau. Les paramètres de maille de  $CaTiO_3$  ont été déterminés et affinés par plusieurs auteurs [37,39-42]. Le tableau 2 résume les valeurs trouvées dans la littérature. Les légères différences observées dans les valeurs des paramètres sont dues à la pureté des produits de départ, à la température de synthèse et à la forme du produit utilisé (poudre [39,40,42] ou monocristal [41]).

**Tableau 1:** Transitions de phases et caractéristiques cristallographiques de  $CaTiO_3$ 

Température de transition (°C)	Symétrie cristalline	Groupe spatial	Propriété	Référence et method
600 1000	Orthorhombique quadratique Cubique	- - -	- - -	[33]
1242 1342	Orthorhombique quadratique Cubique	- - -	- - -	[34]
1111 1247	Orthorhombique quadratique Cubique	<i>Pbnm</i> <i>Cmcm</i> -	- - -	[35] Calorimétrie
1223 1312-1400	Orthorhombique quadratique Cubique	<i>Pbnm</i> <i>P4/mcm</i> -	- - -	[36] Ex situ MET <sup>a</sup>
1100-1150 1250	Orthorhombique quadratique Cubique	<i>Pbnm</i> <i>I4/mcm</i> <i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	Ferroélastique Ferroélastique Paraélastique	[37] In situ XRPD <sup>b</sup>
1117 1257	Orthorhombique quadratique Cubique	- - -	- - -	[38] DRXP et ATD <sup>c</sup>
1107 1227 1307	Orthorhombique Orthorhombique quadratique cubique	<i>Pbnm</i> <i>Cmcm</i> <i>I4/mcm</i> <i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	- - - -	[39] In situ DNP <sup>d</sup>
1225 1361	Orthorhombique quadratique Cubique	<i>Pbnm</i> <i>I4/mcm</i> <i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	- - -	[40] In situ DNP et DRXP

<sup>a</sup>MET: microscopie électronique à Tunnel; <sup>b</sup>DRXP: diffraction X sur poudre; <sup>c</sup>ATD: analyse thermique différentielle; <sup>d</sup>NPD: diffraction neutronique sur poudre.

Ces paramètres sont reliés à ceux de la structure cubique idéale ( $a_c = 3,805 \text{ \AA}$ ) [43] par les relations :

$$a_o \cong a_c \sqrt{2} \quad ; \quad b_o \cong a_c \sqrt{2} \quad ; \quad c_o \cong 2 a_c$$

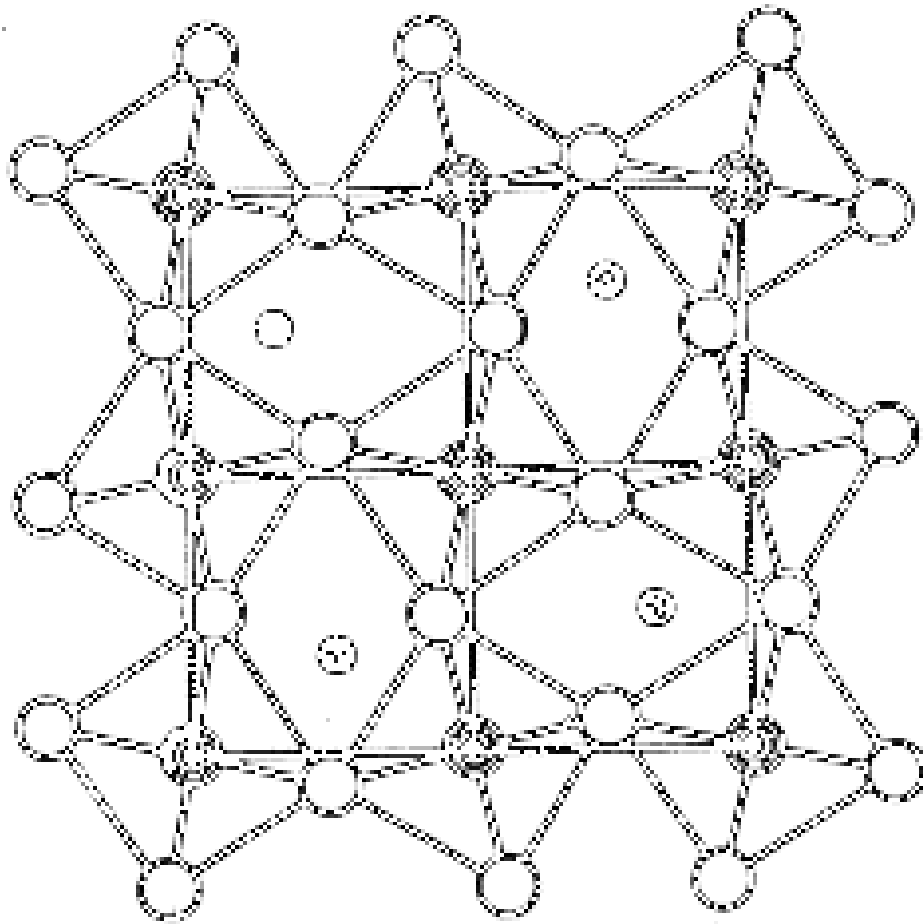
Sur le plan diélectrique, la pérovskite  $CaTiO_3$  pure a une permittivité diélectrique de 168 à température ambiante et de 331 à très basses températures (vers  $-268,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [44]. En outre,  $CaTiO_3$  a été classé, depuis peu, dans la famille des quantum paraélectriques à l'instar de  $SrTiO_3$  et  $KTaO_3$  [44, 45].

Dans le domaine des applications, des études sur les solutions solides des systèmes  $CaTiO_3$  – lanthanides et  $CaTiO_3$  – actinides ont montré le rôle important de ces composés dans le traitement et le stockage des déchets radioactifs [46-52]. De plus,  $CaTiO_3$  et ses dérivés sont utilisés:

- \* en catalyse et en photocatalyse [53 - 55] ;
- \* en médecine comme prothèses biocompatibles [6] ;
- \* comme condensateurs [27].
- \* dans les télécommunications [12, 13, 56, 57]

**Tableau 2** : Paramètres de maille et volume de  $CaTiO_3$  à température ambiante

<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Référence</b>
5,388(1)	5,447(1)	7,654(1)	224,63(1)	[41]
5,3857(13)	5,4457(12)	7,6460(16)	224,25(25)	[37]
5,3810(1)	5,4390(1)	7,6404(2)	223,61(1)	[39]
5,4346	7,6444	5,3833	223,65	[42]
5,3789(2)	5,4361(2)	7,6388(3)	223,36(3)	[40]



**Fig. 2.** Octaèdres d'oxygènes dans  $CaTiO_3$  à température ambiante [58]

### I. 1. 2. Titanate de strontium ( $SrTiO_3$ )

Le titanate de strontium est une pérovskite paraélectrique. La maille est de symétrie cubique à température ambiante:

symétrie du groupe spatial  $Pm\bar{3}m$ ,  
paramètre de maille  $a_c = 3,905 \text{ \AA}$  [59].

Les recherches structurales sur  $SrTiO_3$  ont mis en évidence deux transitions de phases; la première, du quadratique à l'orthorhombique, autour de  $-208 \text{ }^\circ\text{C}$  [60]. La deuxième, du cubique au quadratique a lieu entre  $-168$  et  $-163 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elle est de type antiferrodistordive et elle

est due aux rotations des octaèdres  $TiO_6$  autour de l'un des axes d'ordre 4 [59-62]. La figure 3 représente les mailles cubique et quadratique de  $SrTiO_3$ .

La nature exacte de cette deuxième transition de phase du second ordre n'est pas encore bien comprise. Des travaux effectués par plusieurs auteurs ont trouvé des valeurs assez différentes selon que l'échantillon soit sous forme de céramique, de monocristal ou de couche mince [59-64]. Ces résultats ainsi que les méthodes utilisées sont résumés dans le tableau 3.

$SrTiO_3$  est une pérovskite qui appartient à la famille des quantum paraélectriques [62, 65]. A température ambiante,  $SrTiO_3$  a une permittivité diélectrique de 300 environ. La variation thermique de la constante diélectrique relative réelle  $\epsilon_r'$  suit la loi de Curie-Weiss avec une température de transition de  $T_0 = -237,5$  °C. A basse température, en dessous de  $-269$  °C, la permittivité atteint la valeur de 24000 [65]. D'après Yuan et al, cette saturation de la constante diélectrique à basse température est due à l'énergie au point zéro [66].

Le titanate de strontium est une céramique largement utilisée en électronique. Ses applications typiques sont :

- \* les condensateurs [67, 68];
- \* les sensors ou détecteurs de gaz ou d'humidité [69, 70];
- \* les varistors [71, 72];
- \* les substrats pour la croissance cristalline [73, 74];
- \* les applications en catalyse et en photocatalyse [75, 76];
- \* les applications dans le domaine des micro-ondes [77, 78].

Par ailleurs, la solution solide  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) est utilisée pour la fabrication des FRAM's (Ferroelectric Random Access Memories) par plusieurs entreprises internationales telles que NEC, Samsung, Motorola, IBM,.... [79-82].

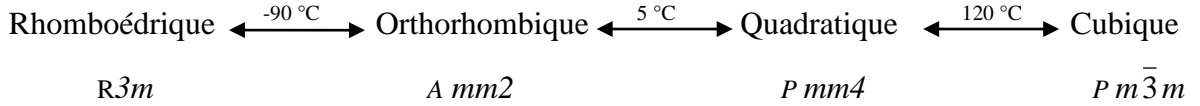
### **I. 1. 3. Titanate de baryum ( $BaTiO_3$ )**

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante a été déterminée par Megaw et confirmée par plusieurs auteurs [83-85].

$BaTiO_3$  est quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  à température ambiante avec les paramètres de maille:

$$a = 3,986(1) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,026(1) \text{ \AA} \quad [83]$$

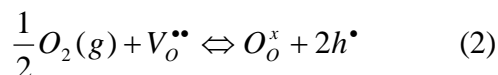
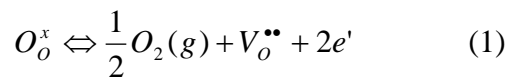
Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques [86, 87] :

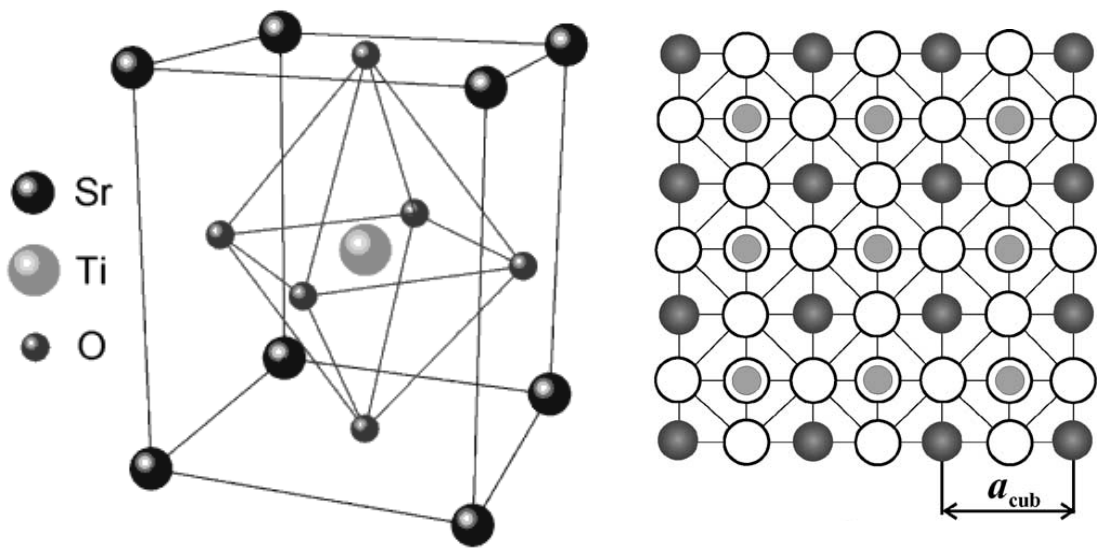


La phase cubique est non polaire, alors que les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La figure 4 donne les transitions de phases de  $BaTiO_3$  et les mailles cubique et quadratique.

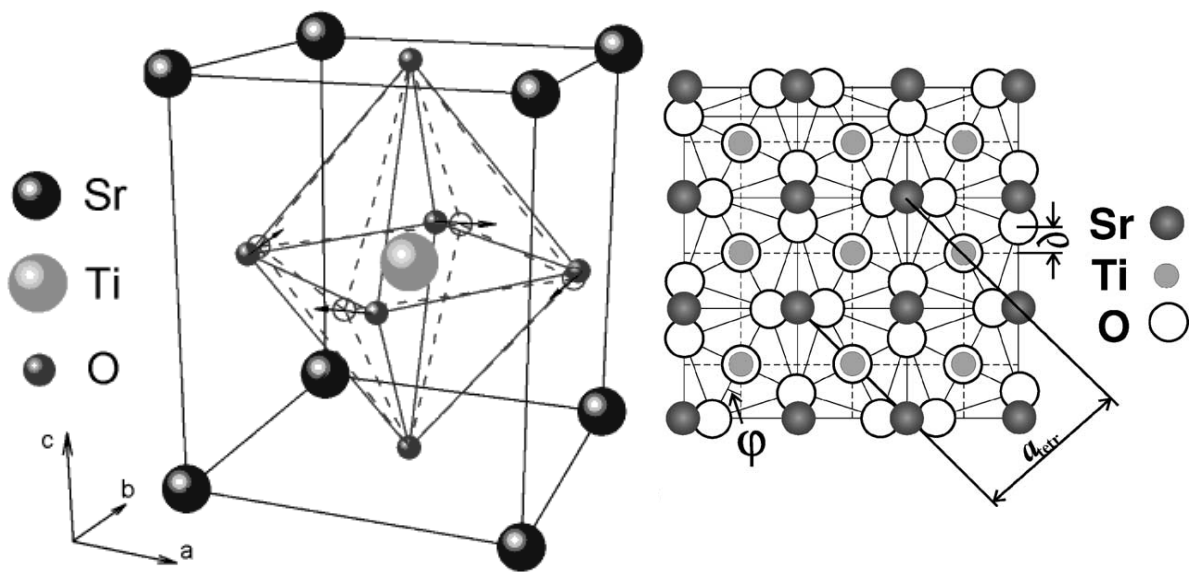
Le titanate de baryum est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des condensateurs multicouches (MLCC's) [16-18, 88, 89], des condensateurs à couches d'arrêt (BLC) [9, 10], des thermistors PTCR [1, 11, 90, 91], des détecteurs de gaz [10, 92-94] et des détecteurs d'humidité [3, 95, 96].

$BaTiO_3$  n'est généralement pas utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Parmi ces additifs, on peut citer,  $Bi_2O_3$  [97, 98],  $Nb_2O_5$  [20,99],  $La_2O_3$  [95,100],  $Y_2O_3$  [101],  $EuCl_3$  [102]. Ces dopants ont pour rôle de créer des défauts électroniques au sein de la pérovskite. Ces défauts sont provoqués soit par un excès en oxygène  $O_o^x$ , soit par un défaut en oxygène ou lacune  $V_o^{**}$ . Les réactions (1) et (2) en résument les mécanismes de base. En présence d'une atmosphère réductrice, le matériau devient semi-conducteur de type n car les défauts créés sont des électrons  $e'$  (réaction 1). Si l'atmosphère de travail est oxydante, les défauts sont des trous  $h^\bullet$ , on parle alors de semi-conducteur de type p (réaction 2).





Structure de  $\text{SrTiO}_3$  à température ambiante



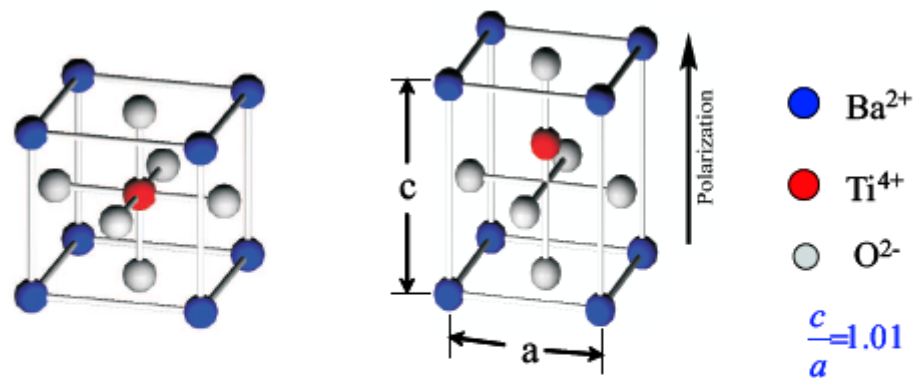
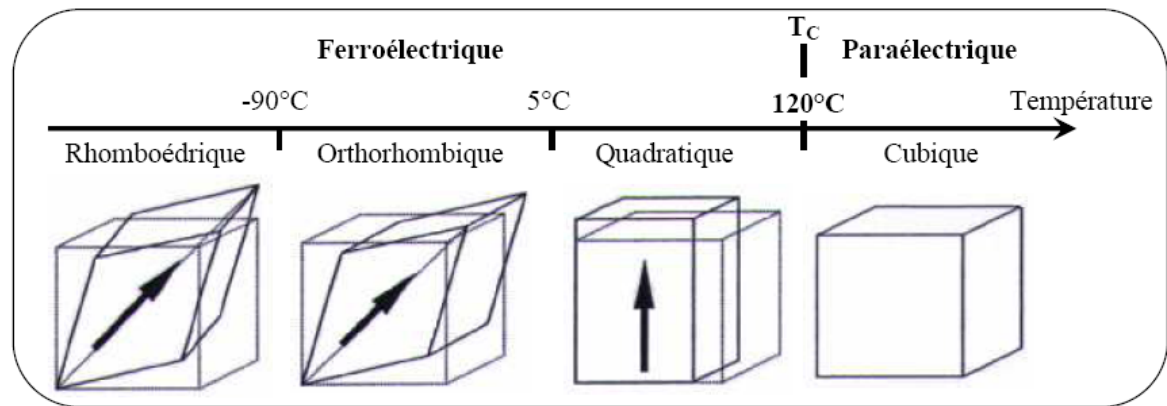
Maille quadratique de  $\text{SrTiO}_3$

**Fig. 3.** Mailles cubique et quadratique de  $\text{SrTiO}_3$  [59,106]

**Tableau 3** : Transition de phase, symétrie cristalline et paramètre de maille de  $SrTiO_3$ 

Température de transition (°C)	Symétrie cristalline	Paramètre de maille (Å)	Echantillon	Référence et méthode
-168	Quadratique Cubique	3,905	Monocristal	[59] technique RHEED <sup>a</sup> à basse température
-168	Quadratique Cubique			[60] mesures par les neutrons inélastiques
-163	Quadratique Cubique		Monocristal	[61] Variation thermique de la permittivité
-163	Quadratique Cubique			[62] Simulations Path-integral Monte Carlo
-153	Quadratique Cubique		Couche mince	[63] Spectroscopie Raman
-123	Quadratique Cubique		Monocristal	[64] $\beta$ -NMR <sup>b</sup> , $\beta$ -NQR <sup>c</sup>

RHEED<sup>a</sup> : Reflection high-energy electron diffraction,  $\beta$ -NMR<sup>b</sup> :  $\beta$  Résonance Magnétique Nucleaire,  $\beta$ -NQR<sup>c</sup> :  $\beta$  Resonance Quadripôle Nucleair.



Maille cubique

Maille quadratique

**Fig. 4.** Transitions de phases et structures des mailles cubique et quadratique dans  $BaTiO_3$  [107]

A température ambiante, la permittivité du titanate de baryum est de l'ordre de 2000 et peut atteindre les 100 000 avec certains ajouts tels que  $Nb_2O_5$  ou  $Sb_2O_3$  [9].

Le regain d'intérêt dont fait l'objet  $BaTiO_3$  ces dernières années est dû essentiellement au développement des couches minces ferroélectriques et à leur utilisation dans les mémoires d'ordinateurs DRAM's (Dynamic Random Access Memories) [79,82] et FRAM's (Ferroelectric Random Access Memories) [82] ainsi que dans les télécommunications [14, 103-105].

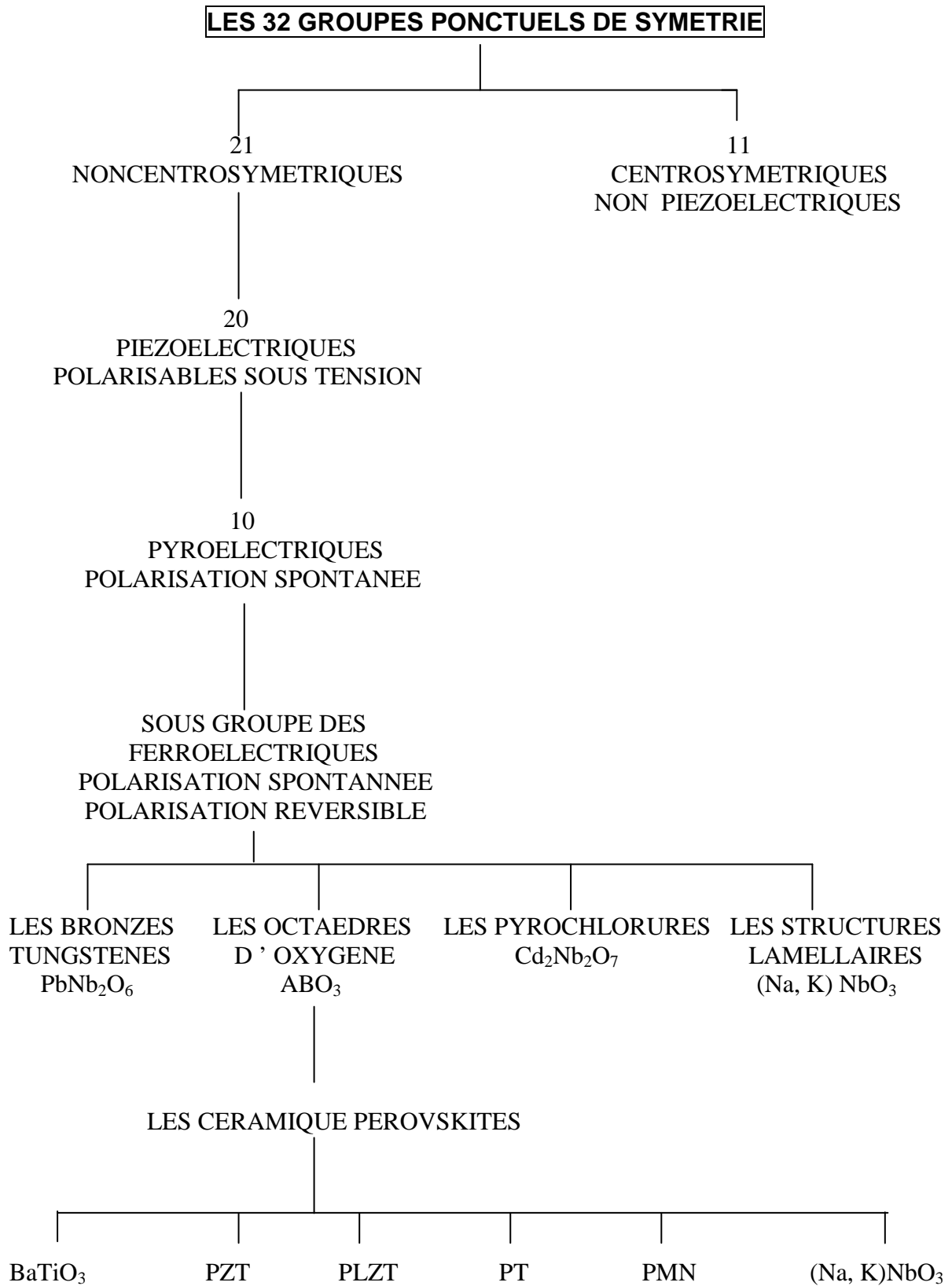
## **I. 2. PROPRIETES**

La majorité des pérovskites  $ATiO_3$  présente des propriétés non linéaires telles que la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité.

### **I. 2. 1. Piézoélectricité**

Un cristal piézoélectrique génère de l'électricité lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. C'est l'effet direct ou générateur. De la même manière, l'effet inverse ou moteur se traduit par une déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique [108]. L'origine de la piézoélectricité est le déplacement des charges ioniques à l'intérieur du cristal. En l'absence d'une contrainte externe, la distribution de charge est symétrique et le moment dipolaire est nul. A partir du moment où une contrainte est appliquée, les charges sont déplacées et leur distribution devient asymétrique, ce qui entraîne l'apparition d'un moment dipolaire.

La piézoélectricité est un effet non linéaire relié à la structure microscopique du solide. Il existe 32 classes de symétrie ou groupes ponctuels de symétrie qui représentent les 14 réseaux de Bravais. Parmi ces 32 classes, 20 d'entre elles sont piézoélectriques. Une classe, bien qu'elle n'ait pas de centre de symétrie (condition pour l'existence de la piézoélectricité), n'est pas piézoélectrique, à cause de la combinaison des autres éléments de symétrie. La figure 5 nous donne la relation entre les sous groupes de symétrie et la piézoélectricité [109]. Le phénomène piézoélectrique est résumé par les deux équations:



**Fig. 5.** Relation entre la piezoélectricité et les sous groupes de symétrie [109]

$$\vec{P} = d_{ikl} \cdot \vec{\sigma}_{kl} \quad \text{effet direct,}$$

$$\vec{S}_{ik} = d_{ikl} \cdot \vec{E} \quad \text{effet inverse}$$

$\vec{P}$  : polarisation (tenseur d'ordre 1)

$\vec{E}$  : champ électrique (tenseur d'ordre 1)

$\vec{S}$  : déformation (tenseur d'ordre 2)

$\vec{\sigma}$  : contrainte mécanique (tenseur d'ordre 2)

$d$  : coefficient piézoélectrique (tenseur d'ordre 3).

### I. 2. 2. Pyroélectricité

Le phénomène de pyroélectricité est la propriété qu'ont certains matériaux de générer une polarisation spontanée, en les soumettant à une variation de température.

La variation de la polarisation spontanée ( $P_s$ ) en fonction de la température est donnée par:

$$\Delta \vec{P}_s = \vec{p} \cdot \Delta T$$

où  $\vec{p}$  est le vecteur des coefficients pyroélectriques et  $\Delta T$  est la variation de la température.

La densité de courant électrique  $J$  est donnée par l'équation :

$$\vec{J} = \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} = \frac{\delta(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\delta t}, \text{ où } \vec{D} \text{ est le vecteur déplacement et } \vec{E} \text{ le champ appliqué.}$$

Pour un champ nul  $E = 0$ ,  $P = P_s$  et  $J$  devient  $\vec{J} = \frac{d\vec{P}_s}{dt}$

Le coefficient pyroélectrique pour une céramique de surface  $S$  et une vitesse de chauffe  $v$  est donné par la relation :

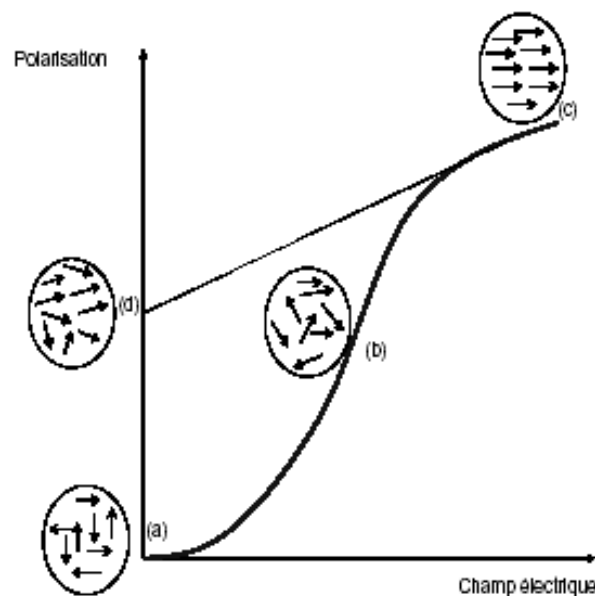
$$p = \frac{i}{Sv} \text{ avec } i = S J = S \frac{d\vec{P}_s}{dt} = S \frac{d\vec{P}_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (i \text{ est le courant mesuré}).$$

La polarisation  $P_s$  est obtenue par intégration de la courbe  $p = f(T)$  :  $\vec{P}_s = \int_0^T p(T) dT$

### I. 2. 3. Ferroélectricité

Les ferroélectriques sont un sous groupe des pyroélectriques (Fig. 5). Les matériaux ferroélectriques possèdent des dipôles spontanés comme les matériaux pyroélectriques. Contrairement à ces derniers, ces dipôles sont inversés par l'application d'un champ électrique dans un domaine de température donné. Ainsi, les deux conditions nécessaires pour classer un matériau comme ferroélectrique sont l'existence de la polarisation spontanée et son inversion en présence d'un champ électrique externe.

L'état ferroélectrique dans le cristal est dû aux déplacements des ions métalliques et des ions oxygènes dans des directions opposées. Ce déplacement réduit la symétrie du cristal. La figure 6 schématise le processus de polarisation dans un ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique externe.



**Fig. 6.** Processus de polarisation: (a) céramique ferroélectrique non polarisée, (b) les domaines commencent à s'aligner dans la direction de l'application du champ électrique externe, (c) état de polarisation complète, (d) polarisation rémanente ( $E=0$ ) [110]

Plusieurs contributions interviennent dans la polarisation:

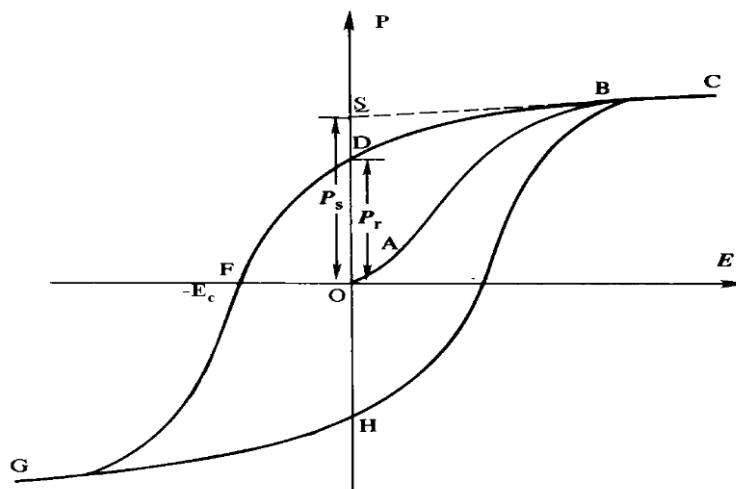
- Une contribution électronique due aux mouvements des électrons dans le champ électrique
- Une contribution dipolaire due à l'alignement des dipôles permanents dans le réseau cristallin.
- Une contribution interfaciale due à l'accumulation des charges sur les faces d'isolants hétérogènes.
- Une contribution ionique, la plus importante, due aux déplacements des ions les uns par rapport aux autres.

La plupart des ferroélectriques ont une température au dessus de laquelle la polarisation spontanée disparaît et le matériau devient paraélectrique. Cette température est la température de Curie  $T_C$ . Ceci se traduit par un pic diélectrique à  $T_C$  et la permittivité diélectrique suit alors la loi de Curie – Weiss :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T - T_C}; C \text{ est la constante de Curie}$$

### a. Cycle d'hystérésis

La condition nécessaire pour classer un matériau comme ferroélectrique est l'existence de la courbe d'hystérésis polarisation – champ électrique, représentée dans la figure 7.



**Fig. 7.** Cycle d'hystérésis ferroélectrique

La branche BC correspond à la saturation. Tous les dipôles sont alors orientés dans le même sens et la polarisation devient une fonction linéaire du champ comme dans un diélectrique normal.

Le segment OD représente la polarisation rémanente  $P_r$ .

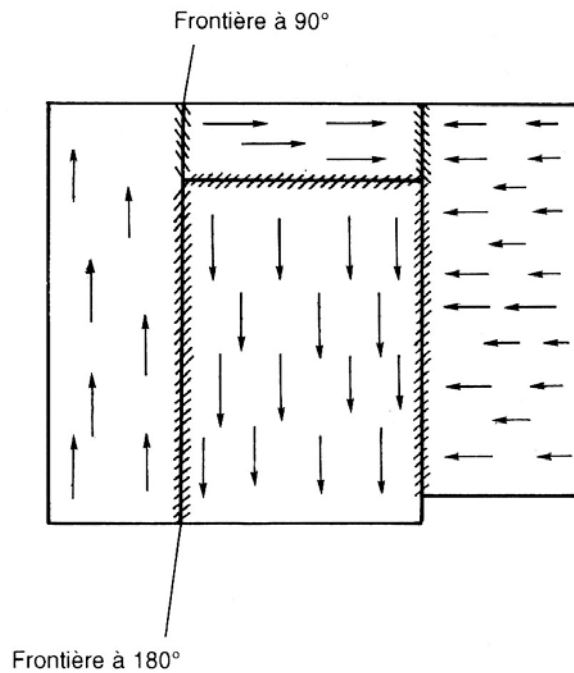
OS est la polarisation spontanée  $P_s$ .

Le champ coercitif  $E_c$  est représenté par OF, c'est le champ nécessaire pour inverser la polarisation spontanée  $P_s$  et annuler la polarisation rémanente.

### b. Domaines ferroélectriques

Une des plus importantes caractéristiques des cristaux ferroélectriques est la structure en domaines. Ces derniers correspondent aux régions présentant la même orientation du vecteur polarisation. Ce sont des régions homogènes séparées par des parois. La figure 8 schématise le phénomène dans le cas du titanate de baryum [111].

Pour faire apparaître la piézoélectricité d'une céramique donnée, on la soumet à un champ  $\vec{E}$  statique, suffisamment important pour que les domaines subissent une rotation et s'orientent dans la direction de  $\vec{E}$ .



**Fig. 8.** Représentation schématique des domaines ferroélectriques dans  $BaTiO_3$  [111]

### c. Transitions de phases

Les transitions de phases s'accompagnent toujours d'un changement de symétrie cristalline. Ces transitions peuvent être classées selon un critère cristallographique, ou bien selon des considérations thermodynamiques.

L'état ferroélectrique dans les cristaux est dû, soit à des déplacements d'atomes (transition de type displacif) comme dans le cas de  $BaTiO_3$  ou  $KNbO_3$ , soit à une mise en ordre d'unités atomiques ou moléculaires (transition ordre – désordre), cas de  $KH_2PO_4$ . Ceci a pour conséquence de réduire la symétrie du cristal [108].

La théorie thermodynamique de Landau permet de rendre compte de l'évolution des propriétés macroscopiques au cours des transitions de phases. Cette théorie est basée sur le concept de paramètre d'ordre, qui dans le cas d'une transition ferroélectrique– paraélectrique est la polarisation  $\vec{P}$ .

L'énergie libre de Landau en fonction du paramètre d'ordre  $P$  est donnée sous la forme d'un développement en série [108] :

$$F(P, T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots \quad (1)$$

Les coefficients  $g_n$  dépendent de la température.

La valeur de  $P$  à l'équilibre thermique est donnée par le minimum de  $F$  en fonction de  $P$ . On a donc :

$$\frac{\delta F}{\delta P} = 0 = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots \quad (2)$$

L'état ferroélectrique est obtenu en supposant que le coefficient de  $P^2$  dans l'équation (1) s'annule pour une température  $T_0$ :

$$g_2 = \gamma(T - T_0)$$

$\gamma$  est une constante positive et  $T_0$  peut être égale ou inférieure à la température de transition.

### c. 1. Transition du second ordre

Si  $g_4$  est positif, le terme  $g_6$  peut être négligé. La polarisation pour un champ électrique appliqué nul est donnée d'après l'équation (2) par :

$$\gamma (T - T_0) P_s + g_4 P_s^3 = 0 \quad (3)$$

$$\text{Donc, } P_s = 0 \quad \text{ou} \quad P_s^2 = \left( \frac{\gamma}{g_4} \right) (T_0 - T) \quad (4)$$

Pour  $T \geq T_0$ , la seule racine réelle de l'équation (3) est  $P_s = 0$ , puisque  $\gamma$  et  $g_4$  sont positifs.

Donc  $T_0$  est la température de Curie.

Pour  $T < T_0$ , l'énergie libre de Landau, en l'absence de champ appliqué est minimale pour:

$$|P_s| = \left( \frac{\gamma}{g_4} \right)^{\frac{1}{2}} (T_0 - T)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

### c. 2. Transition du premier ordre

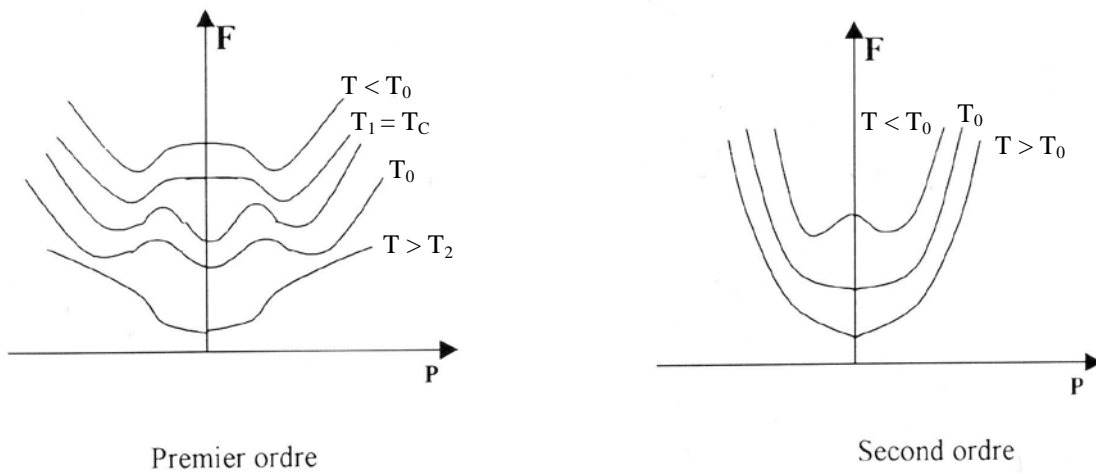
La transition est du premier ordre, si  $g_4$  est négatif dans l'équation (1). Le coefficient  $g_6$  doit être pris en compte et on doit le prendre positif pour que  $F$  ne tende pas vers moins l'infini. La condition d'équilibre pour  $E = 0$  est donnée par l'équation (2) :

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0,$$

$$\text{D'où } P_s = 0 \quad \text{ou}$$

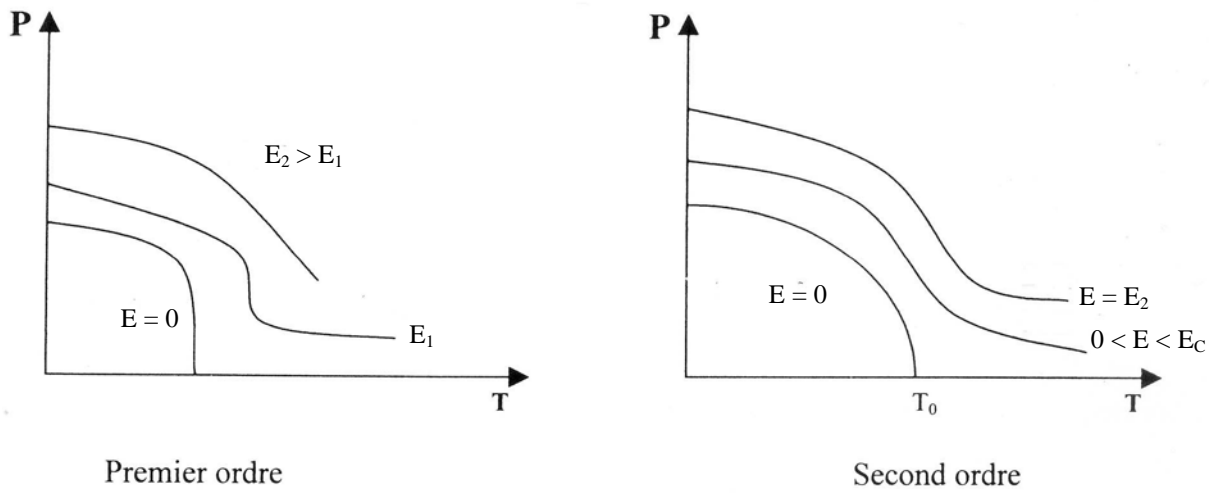
$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0$$

La figure 9 résume les transitions ferroélectriques de premier et second ordre dans la théorie de Landau.



$T_0$  : température de transition ;  $T_1 = T_C$  : température de Curie ;  $T_2$  : tangente d'inflexion

a) Energie libre en fonction de la polarisation



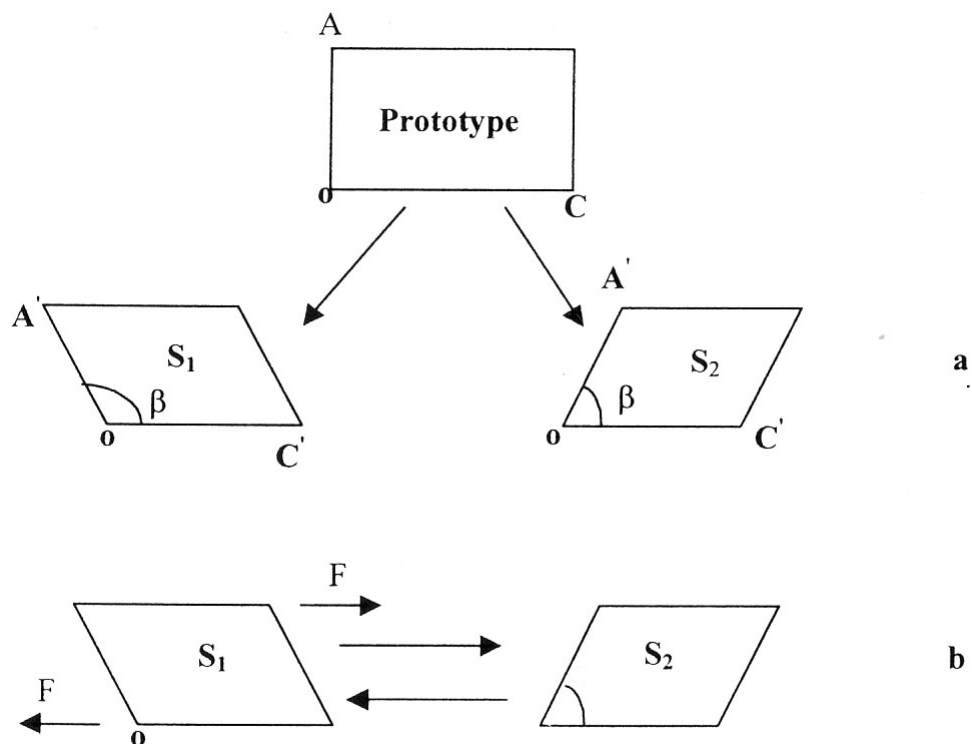
b) Polarisation en fonction de T

**Fig. 9.** Transitions ferroélectriques : résumé de la théorie de Landau [112]

## I. 2. 4. Ferroélasticité

Un cristal ferroélastique possède au moins deux états d'orientations stables en l'absence de tension mécanique ou de champ électrique. Le passage réversible d'un état à un autre est rendu possible par l'application d'une contrainte mécanique extérieure (Fig.10).

Une première approche cristallographique de la ferroélasticité a été donnée par K. Aizu [113]. Cet auteur a défini les états ferroélastiques  $S_i$ , par rapport à un état intermédiaire non ferroélastique, appelé prototype ou paraélastique P. Le passage de P à  $S_i$  provoque un abaissement de symétrie. Les états  $S_i$  ont le même groupe ponctuel de symétrie lequel est un sous groupe de l'état P.



**Fig. 10.** Schéma de principe de la ferroélasticité.

Transition de phase ferroélastique orthorhombique – monoclinique [a].

Le passage de  $S_1$  à  $S_2$  se fait à l'aide d'une contrainte extérieure F[b].

### **I. 3. APPLICATIONS**

Les pérovskites  $ATiO_3$  connaissent de nombreuses applications dans divers secteurs, notamment dans les domaines de l'électronique et des télécommunications en raison de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques.

#### **I. 3. 1. Applications des matériaux piezoélectriques et pyroélectriques [109]**

- \* Les hydrophones,
- \* les microphones,
- \* les cellules de pick up,
- \* les allume-gaz,
- \* les accéléromètres,
- \* les générateurs de puissance,
- \* les crayons piézoélectriques,
- \* les détecteurs environnementaux,
- \* les matériaux composites,
- \* les systèmes de commande,
- \* les hauts parleurs pour très hautes fréquences acoustiques,
- \* les buzzers,
- \* les imprimantes à jet d'encre,
- \* les commandes de valves,
- \* les systèmes de réglage vidéo,
- \* les moteurs à ultrasons,
- \* les nettoyages ultrasons,
- \* les appareils à ultrasons médicaux (échographie),
- \* les sondeurs à bancs de poissons,
- \* les transducteurs,
- \* les machines à souder à ultrasons,
- \* les transformateurs et les transformateurs piézoélectriques,
- \* les détecteurs à infrarouge,
- \* les senseurs d'horizon pour satellites.

### I. 3. 2. Applications des matériaux ferroélectriques

- \* Les mémoires dynamiques à accès aléatoires, «Dynamic Random Access Memories» (DRAM's) [79, 82, 109],
- \* les mémoires ferroélectriques non volatiles «Ferroelectric Random Access Memories» (FRAM's) [81, 82, 109].

### I. 3. 3. Applications à la réalisation de condensateurs [103, 114-117]

Les céramiques pérovskites sont surtout utilisées comme diélectriques dans la réalisation des condensateurs. Les diélectriques sont caractérisés principalement par la permittivité diélectrique relative réelle  $\epsilon_r'$ , qui est une mesure de la charge emmagasinée dans le matériau et le facteur de perte ou le facteur de dissipation  $tg\delta$ . On distingue trois types de diélectriques.

#### a. Diélectriques de type I

Ce sont des matériaux isotropes dits parfaits parce qu'ils présentent une résistivité infinie. Ils ont alors des propriétés linéaires [118] et ils sont décrits par les équations:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  ;

$\vec{D}$  : vecteur déplacement ;

$\vec{E}$  : vecteur champ électrique ;

$\vec{P}$  : vecteur polarisation ;

$\chi$  : susceptibilité électrique.

Les deux relations précédentes nous donnent:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}$$

La permittivité relative du diélectrique  $\epsilon_r$  est reliée à la susceptibilité électrique  $\chi$  par la relation :

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

Ce qui nous permet d'écrire:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$$

### b. Diélectriques de type II

Ces matériaux sont des diélectriques anisotropes à propriétés non linéaires. Ils sont caractérisés par les équations ci-dessous où  $\epsilon_{ij}$  et  $\chi_{ij}$  représentent des tenseurs :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

Les diélectriques de type II sont des matériaux ferroélectriques. Ces derniers sont très utilisés dans les nouvelles technologies, essentiellement dans la fabrication des condensateurs multicouches (MLCC's) [18, 20, 115].

Les condensateurs multicouches (MLCC's) sont obtenus par un empilement de couches diélectriques séparées par des électrodes internes. La figure 11 représente le schéma d'un condensateur céramique multicouche.

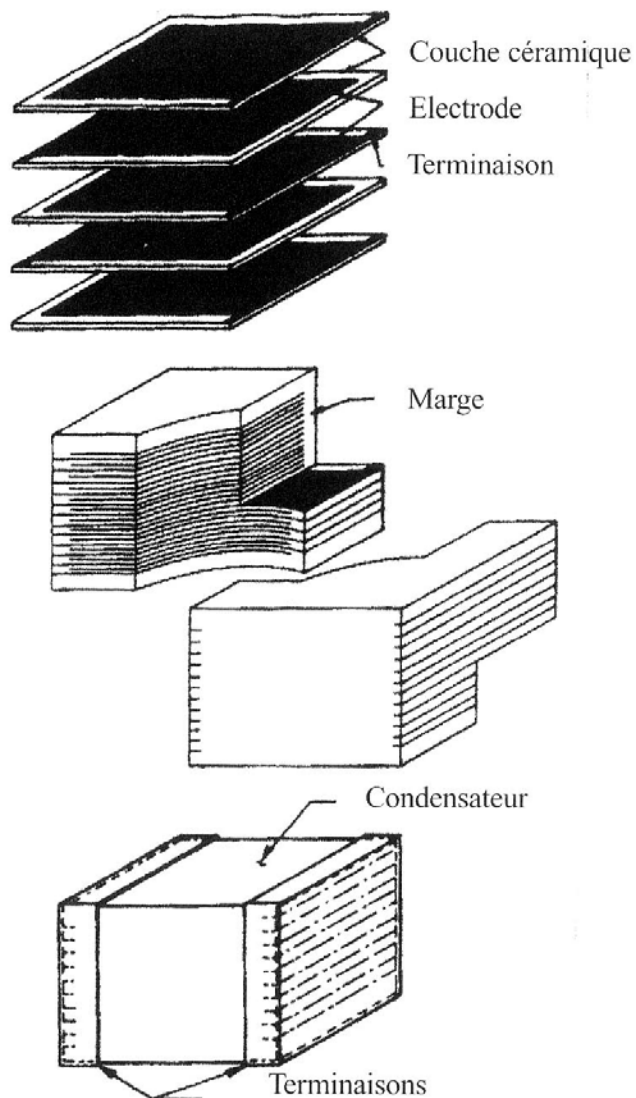
Le titanate de baryum  $BaTiO_3$ , est historiquement la première composition céramique utilisée dans les condensateurs à hautes constantes diélectriques. Il reste le standard en industrie, malgré l'apparition de nouveaux composants sans plomb, qui ont remplacé ces dernières années les pérovskites à base de plomb, comme les PMN et les PZN.

### c. Diélectriques de type III

Les diélectriques de type III sont des diélectriques de type I ou II dont le cœur de chaque grain est rendu semi-conducteur. Ils sont caractérisés par une permittivité diélectrique

qui peut atteindre 100000 et un facteur de perte inférieur à  $10^{-2}$  [118]. On les appelle aussi diélectriques à couches d'arrêt aux joints de grains et sont utilisés pour la fabrication de condensateurs monocouche.

Le tableau 4 donne les différentes classes de diélectriques avec des compositions typiques.



**Fig. 11.** Schéma d'un condensateur céramique multicouche [119]

**Tableau 4** : Classes de matériaux diélectriques et compositions typiques [119]

Classe	Principales désignations	Constantes Diélectriques	% BaTiO <sub>3</sub>	Autres constituants classiquement utilisés
I Matériau caractérisé par un coefficient de température	NPO	10 à 500	0 ou 55 à 50	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Oxydes de terres rares
				MgTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
II Matériaux ferroélectriques caractérisés par une stabilité à l'intérieur d'une classe de température	X7R – BX	3500	85 à 98	CaZrO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , Oxydes accepteurs (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,...), terres rares...
				Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , oxydes donneurs et accepteurs
	Z5U, Y5V	8000	80 à 90	CaZrO <sub>3</sub> , MgZrO <sub>3</sub> accepteurs, donneurs
		6500	65 à 80	SrTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , accepteurs, donneurs
		13 000	75	SrTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , accepteurs, donneurs
	30 000		Pérovskites au plomb (relaxors)	
III Matériaux à couches d'arrêt  (1) de surface  (2) de joints de grains		Cte diélectrique apparente 20 000  Cte diélectrique apparente 100 000	80 à 95  80 à 95 ou plutôt SrTiO <sub>3</sub>	Terres rares – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> + CuO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO

## **CHAPITRE II**

# **CERAMIQUES TECHNIQUES**

## II. 1. INTRODUCTION

Le mot céramique, du grec *keramikos* (argile cuite), implique la cuisson de matières premières argileuses. Les céramiques traditionnelles, sous forme de poterie et de briques, sont les premiers matériaux que l'homme a fabriqué par transformation de matières premières. Elles sont obtenues à partir de kaolin, de sable et de feldspath par cuisson à hautes températures (entre 850 et 1200 °C). Les céramiques, ainsi obtenues, sont constituées de silicates et de silico - aluminates complexes, de phases vitreuses et de pores [120].

A l'heure actuelle, le terme céramique englobe une grande variété de matériaux. En effet, en plus des céramiques traditionnelles fabriquées à partir d'argiles, on retrouve les oxydes purs ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $Fe_3O_4$ ,...), les verres, les carbures ( $SiC$ ,  $B_4C$ ,...), les nitrures ( $AlN$ ,  $NB$ ,  $Si_3N_4$ ,...), les borures ( $AlB_2$ ,...) [120]. De nouvelles céramiques techniques, très performantes, ont vu le jour et sont utilisées dans les secteurs de la construction mécanique, de la chirurgie réparatrice, de l'industrie nucléaire, de l'électronique, de l'électrotechnique et des télécommunications [121, 122].

Les céramiques pérovskites, comme par exemple les titanates de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium, sont utilisées en électronique ou en électrotechnique, en raison de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Le choix d'une céramique dans ce cas est lié à certaines grandeurs électriques comme la conductivité, la rigidité diélectrique, la permittivité et le facteur de dissipation.

L'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer [123-136]. La technique choisie pour synthétiser et élaborer un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé et de son application.

## II. 2. SYNTHESE DES POUDRES CERAMIQUES

La méthode par réaction à l'état solide ou méthode traditionnelle est l'une des techniques la plus ancienne, la plus simple et la plus largement utilisée dans l'industrie et dans la recherche.

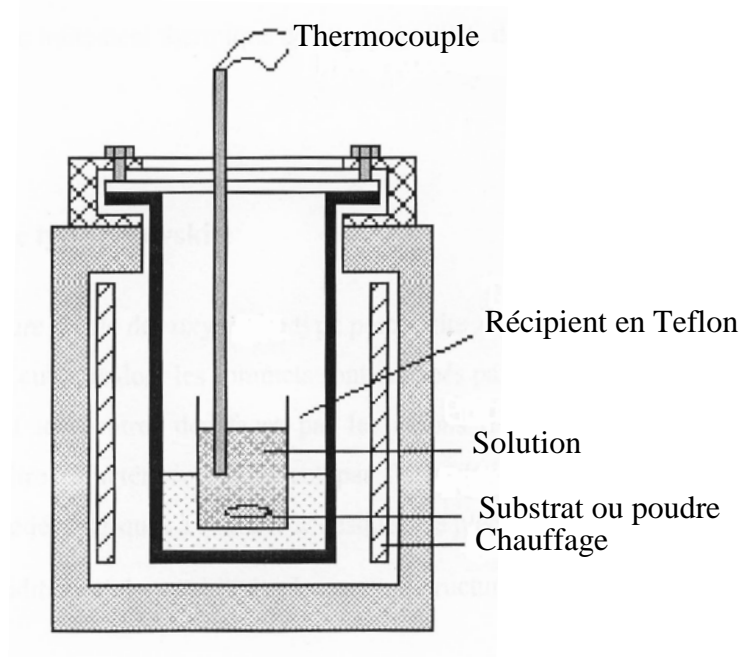
Cette méthode consiste à chauffer le mélange de deux ou plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode, bien que très répandue, a plusieurs inconvénients:

- \* utilisation de hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- \* lenteur des réactions à l'état solide,
- \* hétérogénéité du produit formé avec formation de phases parasites,
- \* coût de revient élevé.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales, la méthode du précurseur ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode conventionnelle.

## II. 2. 1. Méthode hydrothermale

Cette méthode, dont le dispositif expérimental est représenté sur la figure 12, consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion en présence d'eau. La bombe appelée aussi autoclave, est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte.



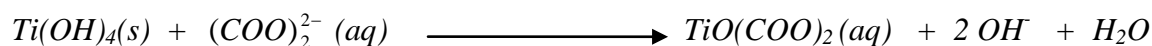
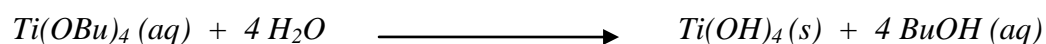
**Fig. 12.** Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale [137]

Cette méthode a trois avantages majeurs:

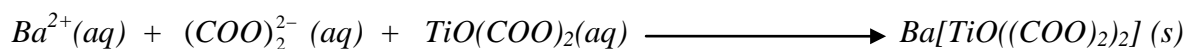
- \* l'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé,
- \* la possibilité de préparer des composés avec des éléments de degrés d'oxydation non usuels (utilisation du dioxyde de chrome ( $Cr^{4+}$ ) sur les bandes magnétiques),
- \* la possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées.

## II. 2. 2. Méthode du précurseur

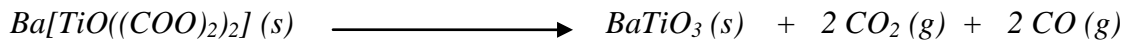
Le précurseur est un solide dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents. Par exemple, pour un oxyde  $MM'O_3$ , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel qu'un acétate, contenant les cations  $M$  et  $M'$  dans le rapport 1 : 2. Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses. L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable. Cependant, cette technique permet d'avoir des produits solides dans lesquels la taille des grains est contrôlée, ce qui l'a rend très intéressante pour la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des circuits électroniques modernes. La synthèse de  $BaTiO_3$  est donnée à titre d'exemple pour illustrer ce procédé [111]:



L'addition d'une solution de chlorure de baryum précipite l'oxalate mixte de baryum et de titanyl:



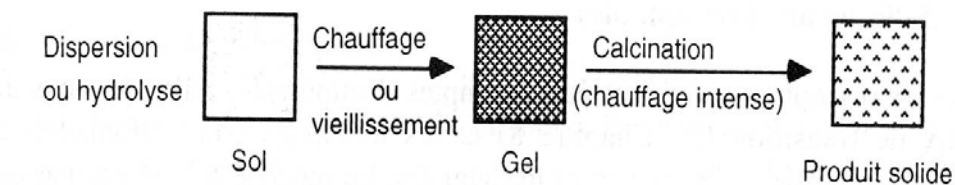
Le précipité renferme le titane et le baryum dans le rapport correct et il est décomposé en oxyde par chauffage. Le traitement final est effectué à 920 K:



### II. 2. 3. Méthode sol -gel

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Un gel est un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (un sol concentré) ou un polymère.

La préparation du sol consiste simplement à disperser un solide insoluble ou à ajouter un précurseur à un solvant pour former un produit à l'état colloïdal. Ce dernier est ensuite chauffé pour éliminer le solvant et obtenir ainsi le produit final. Le chauffage sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates pour former l'oxyde. Il permet, enfin, le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol- gel sont résumées dans la figure 13.

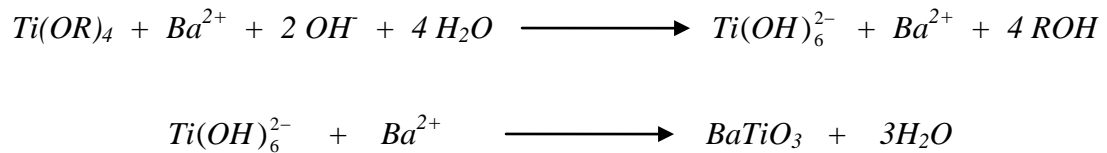


**Fig. 13.** Etapes de la voie de synthèse sol – gel [111].

De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres:

- \* le faible coût du procédé,
- \* l'excellent contrôle de la stœchiométrie,
- \* la reproductibilité,
- \* l'intégration avec les procédés de micro électronique et de la technologie du Silicium,
- \* la possibilité de préparer des films d'épaisseur variable.

Le procédé sol- gel est l'une des méthodes préférées pour la préparation de beaucoup de matériaux, notamment des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques. Kazaoui dans sa thèse [138] a décrit le processus de préparation par cette méthode de  $BaTiO_3$  suivant les deux réactions :



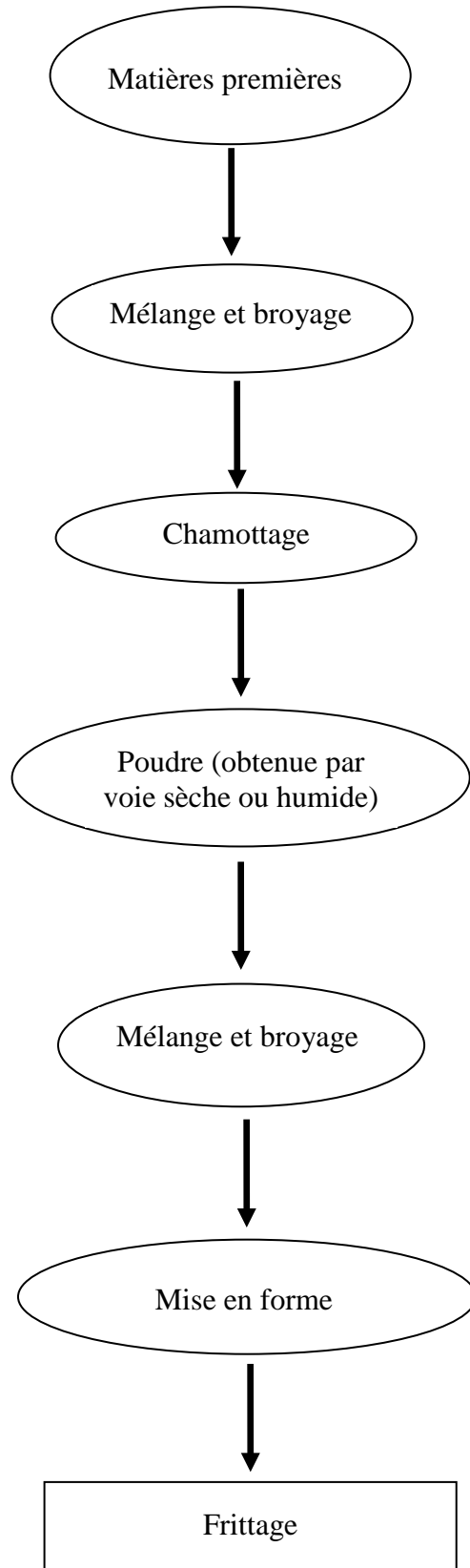
## II. 3. ELABORATION DES CERAMIQUES

L'élaboration des céramiques techniques doit s'effectuer avec un très grand soin, depuis le choix et le traitement des matières premières jusqu'à l'étape finale de fabrication [121, 139]. Une céramique peut être élaborée soit sous forme massive soit sous forme de couche mince ou film.

### II. 3. 1. Céramiques massives

Les céramiques massives sont élaborées en plusieurs étapes qui sont représentées dans l'organigramme de la figure 14:

- \* **le mélange**: après chaque pesée, les divers constituants sont intimement mélangés à l'air ou en boîte sèche.
- \* **Le chamottage** (ou calcination): il conduit à la décomposition des hydroxydes, des carbonates, des nitrates, ...
- \* **Le broyage**: il permet de réduire la taille des grains et d'augmenter la surface spécifique du matériau en minimisant la porosité. Cette opération est effectuée à sec ou en milieu humide.
- \* **La mise en forme** (le moulage): elle se fait soit par coulage dans un moule, en utilisant une barbotine, soit à partir de matériaux pulvérulents par pressage isostatique avec ou sans liant organique.
- \* **Le frittage**: il est défini comme une agglomération de particules de petits diamètres entre elles par traitement thermique, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains.



**Fig. 14.** Organigramme de l'élaboration d'une céramique

A l'échelle macroscopique, ceci se traduit par un retrait volumique. Le frittage peut dépendre de plusieurs facteurs [119, 139, 140]:

- la nature et les quantités des constituants chimiques,
- la granulométrie des poudres,
- la température et le temps de frittage,
- la vitesse de chauffe et de refroidissement,
- l'atmosphère de frittage (oxydante ( $O_2$ ), réductrice ( $H_2$ ), inerte (gaz rare)).

### II. 3. 2. Films céramiques ou couches minces

La miniaturisation des systèmes a conduit à l'élaboration de céramiques sous forme de couches minces ou films céramiques [80, 109, 141, 142]. Plusieurs techniques ont été développées dans ce sens. Le tableau 5 nous résume les méthodes essentielles qui sont utilisées pour élaborer des films ferroélectriques.

Les dépôts sur couches minces sont réalisés pour optimiser:

- \* les conditions de préparation, dans le but d'obtenir la reproductibilité dans la formation de la phase pérovskite.
- \* La corrélation entre les conditions de déposition et les défauts structuraux des composés étudiés.
- \* Les effets de la taille des particules sur la transition de phase dans le composé étudié.
- \* le processus de cristallisation des matériaux sur différentes électrodes
- \* la préparation des multi couche électrodes / pérovskites.
- \* la déposition de matériaux sur différents substrats ( $Si/ SiO_2$ ,  $Ti/ RuO_2$ ,  $SrTiO_3$ ), en utilisant différentes électrodes ( $Ti/ Pt$ ,  $Ti/ RuO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $YBCO$ ).

En général il y 'a deux grandes catégories de techniques de dépositions:

1) Les techniques physiques:

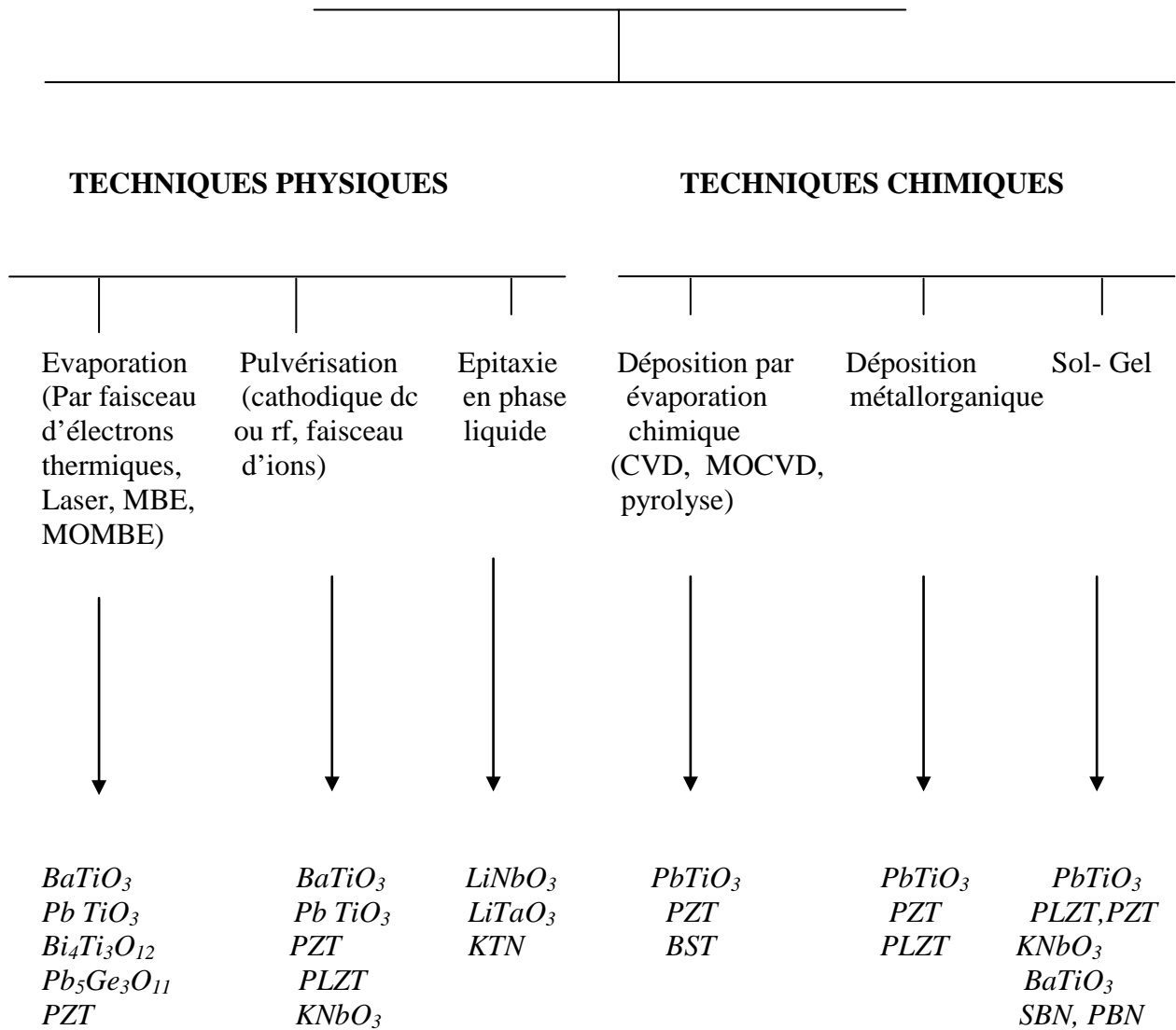
- \* la déposition par ablation laser (PLD).
- \* la pulvérisation cathodique.

2) Les techniques chimiques:

- \* Les techniques de déposition par évaporation chimique (CVD, MOCVD, ...).
- \* La méthode sol-gel

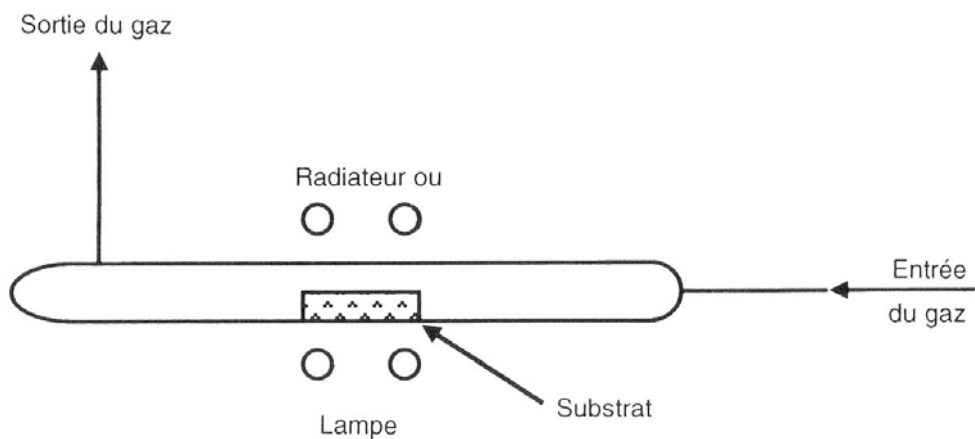
**Tableau 5** : techniques de dépositions variées pour la préparation des couches minces ferroélectriques [141].

**COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES**



### a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD ou «Chemical Vapor Deposition» permet la formation de cristaux à partir de réactifs à l'état vapeur ou en phase gazeuse. Les matériaux de départ volatils sont mélangés à température convenable et les produits solides se séparent par cristallisation. Des hydrures, des halogénures et des composés organométalliques sont des matériaux de départ typiques car ils sont volatils. Ces réactifs, parfois entraînés avec un gaz vecteur, passent dans un réacteur. L'énergie nécessaire pour initier la réaction est fournie en un point où l'on place un substrat sur lequel le produit se dépose. La figure 15 montre le schéma du dispositif expérimental.



**Fig.15.** Réacteur pour le dépôt en phase vapeur [111].

### b. Dépôt par ablation laser (PLD)

La conception expérimentale du PLD (Pulsed Laser Deposition) est extrêmement simple. Le montage consiste en un porte échantillon et un porte substrat à l'intérieur de la chambre sous vide. Un laser de grande puissance constitue la source d'énergie externe pour vaporiser le composé et déposer le matériau sur le substrat (Fig. 16).

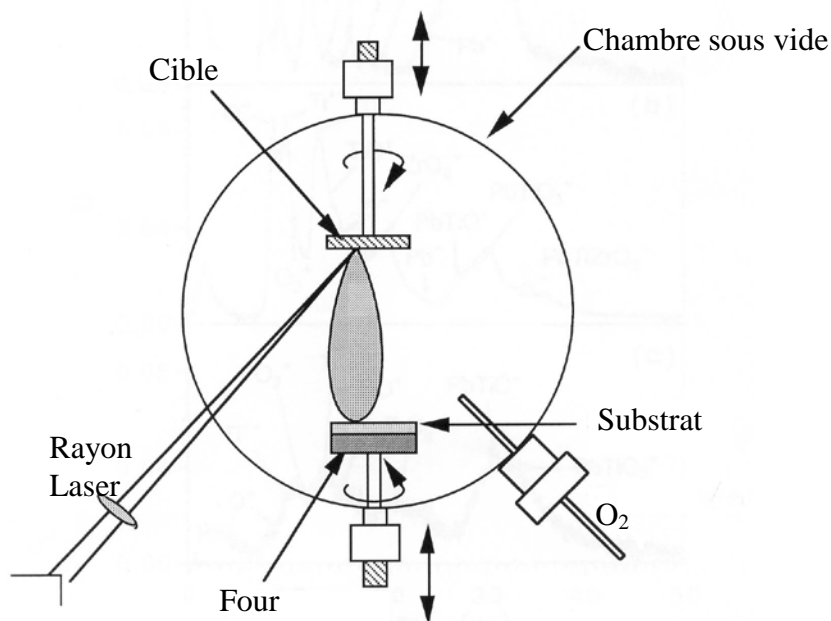
La croissance des films peut être réalisée dans un environnement réactif en présence de plusieurs types de gaz (oxygène, azote, hydrogène, argon et hélium). Différents substrats sont utilisés suivant la nature du matériau à déposer. Dans le cas des pérovskites, on peut citer:

\* pour  $BaTiO_3$ : Verre, Pt/ verre ;  $LiF$  ;  $MgO$  ;  $Si$  ;  $GaAs$  ;  $Pt/Si$  ;  $Al_2O_3$  ;  $SiO_2$ ,

\* pour  $SrTiO_3$  :  $Pt/MgO$  ;  $SrTiO_3$  ;  $Si$  ;  $MgO/GaAs$  ;  $MgO$ ,

\* pour  $PbTiO_3$  :  $SrTiO_3$  ;  $Pt$  ;  $Pt/Si$  ;  $YBCO/MgO$ .

La PLD est une technique polyvalente utilisée principalement dans le domaine de la recherche scientifique. Dans cette méthode, la stœchiométrie de la cible (céramique massive) est bien reproduite. De plus, la surface du substrat n'est pas endommagée.

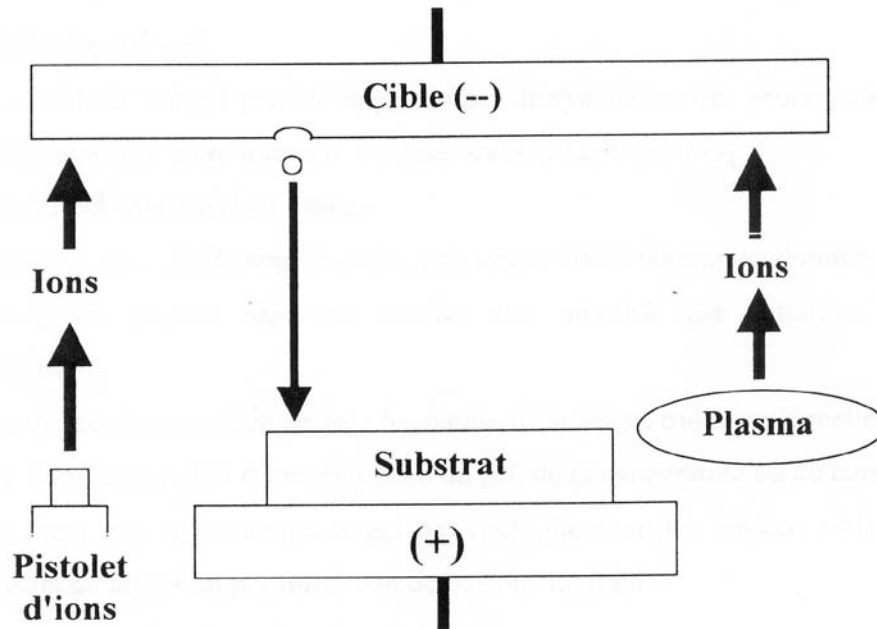


**Fig. 16.** Dispositif expérimental d'un laser pulsé [143].

### c. Technique de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation est le phénomène par le quel des atomes sont éjectés d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un bombardement d'ions. Elle est qualifiée de cathodique parce que le matériau qui reçoit l'impact des cations est porté au potentiel le plus négatif. Les

atomes éjectés dans toutes les directions vont se déposer sur les surfaces avoisinantes par condensation, et en particulier sur le substrat pour y former un dépôt. La figure 17 donne le schéma de principe de cette méthode.



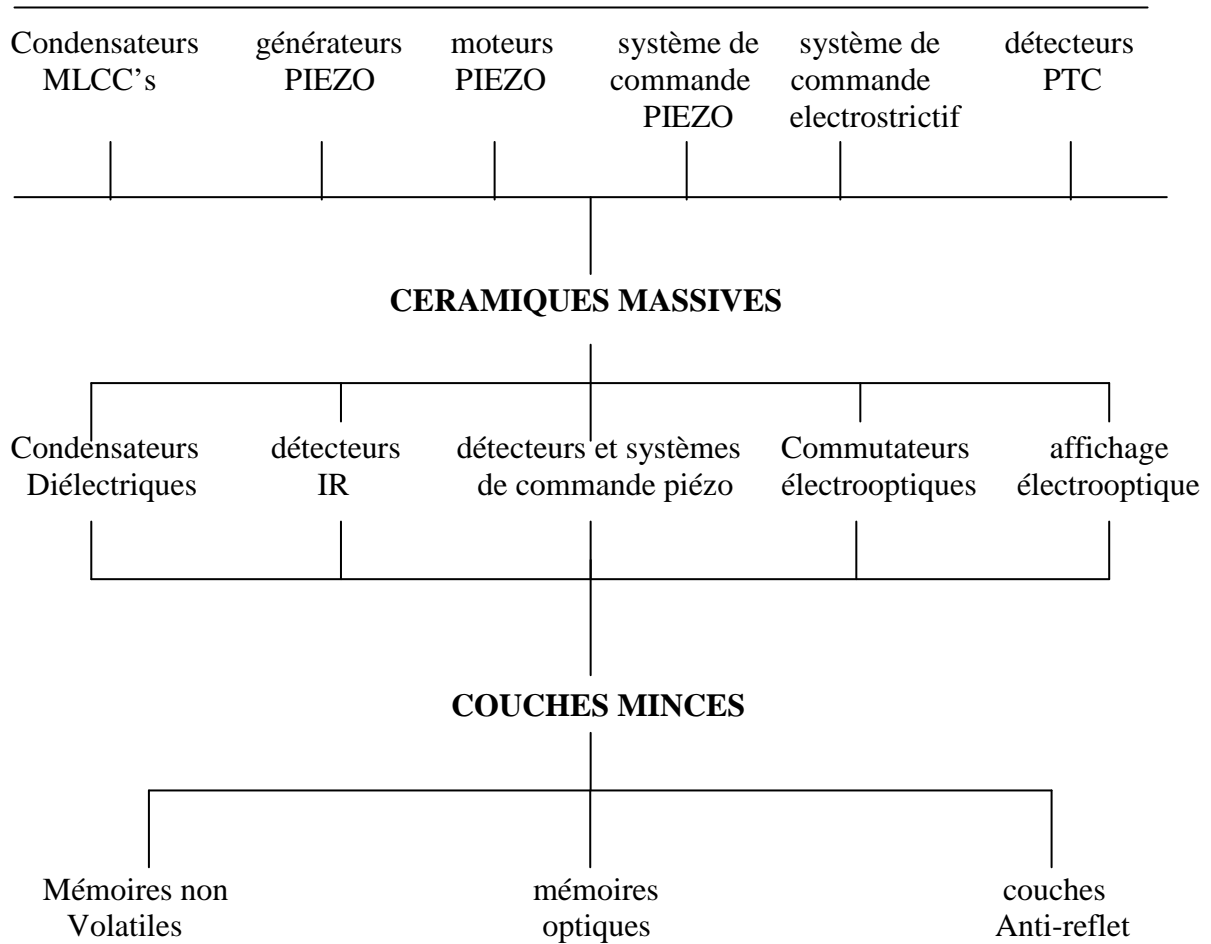
**Fig. 17.** Principe de la pulvérisation cathodique [144].

## II. 4. APPLICATIONS DES CERAMIQUES MASSIVES ET DES COUCHES MINCES

Les applications des céramiques sont diverses et couvrent pratiquement tous les domaines d'activité. Le succès de ces matériaux est dû à leurs propriétés performantes, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité.

Malgré les succès des réalisations et des applications des couches minces, les céramiques massives ont encore une place importante en électronique. Le tableau 6 résume quelques unes des applications des céramiques massives et des couches minces dans les composants électroniques. Le tableau 7 donne quelques exemples d'applications de matériaux ferroélectriques déposés en couches minces

**Tableau 6** : Applications des céramiques massives et des couches minces dans les composés électroniques [109].



**Tableau 7** : Applications des couches minces ferroélectriques [119]

Matériau couche mince	Propriété exploitée	Applications
<b><u>Pérovskites et ilménites</u></b>		
<b><u>Titanates</u></b>		
BaTiO <sub>3</sub> , (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> , (Ba,Pb)TiO <sub>3</sub>	Diélectrique. Pyroélectrique, CTP	Condensateurs, capteurs, déphaseurs Pyrodétecteurs Thermistances
PbTiO <sub>3</sub> (PT)	Pyroélectrique Piézoélectrique	Pyrodétecteurs Transducteurs acoustiques
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PZT)	Diélectrique Pyroélectrique Piézoélectrique Electro-optique	Mémoires non volatiles Pyrodétecteurs Filtres à ondes de surface Guides d'ondes
(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PLZT)	Pyroélectrique Electro-optique	Pyrodétecteurs Guides d'ondes, mémoires optiques Affichages
<b><u>Niobates</u></b>		
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PMN)	Diélectrique	Condensateurs, mémoires
PMN / PT	Electro-optique	Guides d'ondes
LiNbO <sub>3</sub>	Piézoélectrique	Pyrodétecteurs
LiTaO <sub>3</sub>	Electro-optique	Guides d'ondes, modulateurs optiques Filtres à ondes de surfaces
KNbO <sub>3</sub>	Electro-optique	Guides d'ondes Doubleurs de fréquences Stockage holographique
K(Ta,Nb)O <sub>3</sub>	Pyroélectrique	Pyrodétecteurs
	Electro-optique	Guides d'ondes
<b><u>Bronzes de tungstène</u></b>		
(Sr,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SBN)	Diélectriques	Mémoires
(SrBa) <sub>0,8</sub> R <sub>x</sub> Na <sub>0,4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (R= Cr, Zn, Y)	Pyroélectriques Eltro-optiques	Pyrodétecteurs Guides d'ondes
((Pb,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PBN)		
(K,Sr)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (KSN)		
(Pb,K)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PKN)		
Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> (BNN)		

# **CHAPITRE III**

## **METHODES DE PREPARATIONS ET D'INVESTIGATIONS DES PHASES OXYFLUOREES**

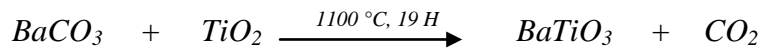
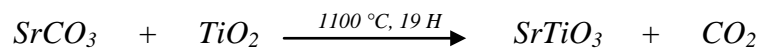
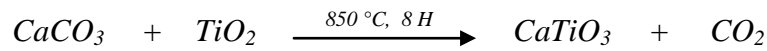


**(A = Ca, Sr, Ba ; M = Na, K)**

### III. 1. SYNTHÈSE DES POUDRES

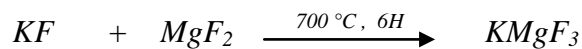
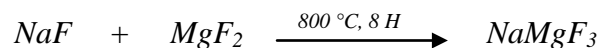
Les carbonates  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ , l'oxyde de titane  $TiO_2$  et Les fluorures  $NaF$ ,  $MgF_2$  et  $KF$  sont des produits Merck de pureté supérieure à 99 %. Les carbonates et l'oxyde de titane sont mis préalablement à l'étuve à une température de 300 °C pendant 72 heures afin d'éliminer toute trace d'eau. Les fluorures sont desséchés sous vide à 150 °C, pendant 4 heures.

Les titanates  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et  $BaTiO_3$ , sont préalablement préparés par action des carbonates  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$  et  $BaCO_3$ , respectivement sur l'oxyde de titane  $TiO_2$  (forme rutile), selon les réactions suivantes:



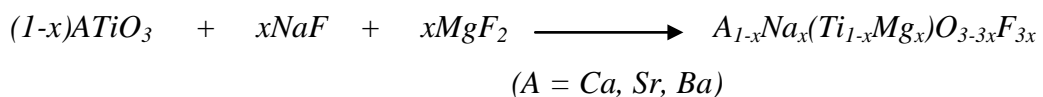
Les réactions ont lieu à l'air, dans des creusets en platine. Un recuit de 4 heures est effectué à la même température.

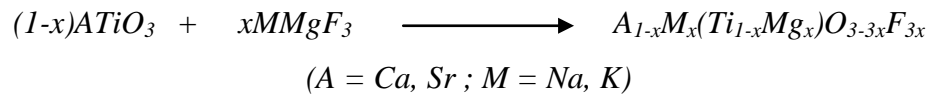
Les fluorures  $NaMgF_3$  et  $KMgF_3$  ont été préparés suivant les réactions à l'état solide :



Les fluorures  $NaF$ ,  $MgF_2$  et  $KF$  sont pesés, mélangés et broyés dans une boîte à gants sèche, afin de prévenir tout risque d'hydrolyse. Les traitements thermiques sont effectués en tubes de platine scellé sous argon sec.

Les phases oxyfluorées sont préparées selon les réactions :





Les mélanges de poudres sont intimement broyés dans un mortier en agate. Les traitements thermiques ont lieu en atmosphère libre, pendant 2 heures à 950 °C.

### III. 2. ELABORATION DES CERAMIQUES

Des mélanges de poudres de 0,5 g sont préparés pour chaque composition. Ils sont d'abord homogénéisés puis longuement et intimement broyés dans un mortier d'agate. Des pastilles de 13 mm de diamètre et une épaisseur d'environ 1 à 2 mm sont préparées en comprimant les mélanges sous une pression d'environ 10<sup>8</sup> Pascal. Ces pastilles sont placées sur des plaques en platine, pour y subir un traitement thermique à 950 °C, pendant 2 heures, en atmosphère libre.

Le retrait sur diamètre des différentes compositions est défini par le rapport :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \frac{\Phi_{initial} - \Phi_{final}}{\Phi_{initial}}$$

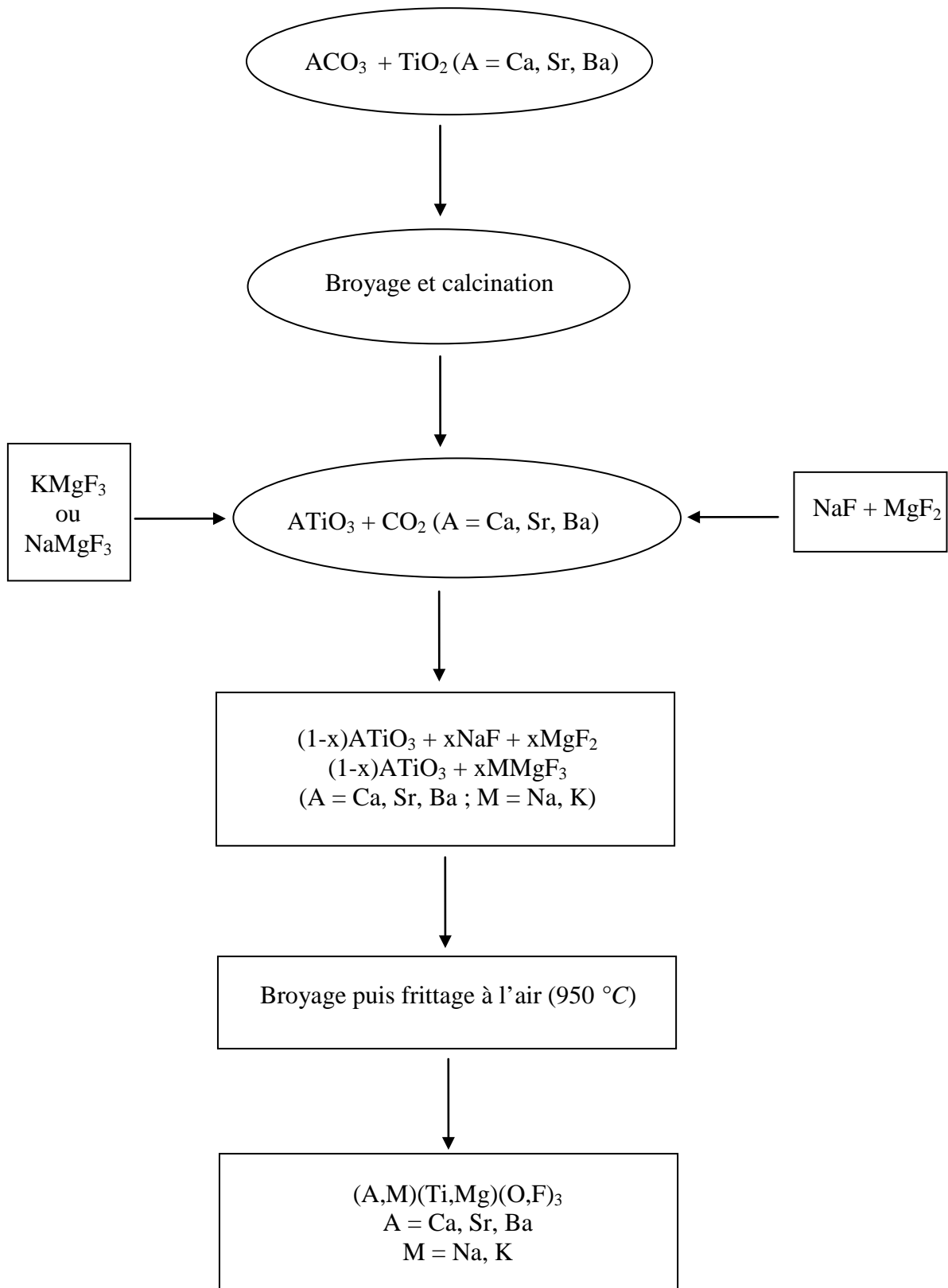
$\Phi$  étant le diamètre.

L'organigramme représenté sur la figure 18 résume les étapes de synthèse et d'élaboration des phases oxyfluorées.

### III. 3. TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS

#### III. 3. 1. Analyse radiocristallographiques sur poudre (DRX)

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à température ambiante, sur un diffractomètre de poudre de marque Bruker AXS, D8 ADVANCE, fonctionnant avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. L'analyse est effectuée grâce au rayonnement  $K_{\alpha}$



**Fig. 18.** Organigramme de synthèse et d'élaboration des céramiques oxyfluorées

d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$ ). Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en  $2\theta$ , entre 5 et  $90^\circ$ . Les données sont récoltées avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps par pas de 0,5 s. Les paramètres de maille ont été déterminés puis affinés sur ordinateur par la méthode des moindres carrés avec le logiciel AFDAR.

### **III. 3. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons secondaires provenant des chocs inélastiques entre les électrons incidents du faisceau et les électrons liés appartenant aux atomes de la cible. Ces électrons secondaires dont l'énergie est inférieure à 200 électron-volt ( $eV$ ) sont émis lors du bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons accélérés. La figure 19 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage [145]. Cette technique d'analyse permet l'observation de la microstructure et l'appréciation de la densification des céramiques.

Les examens micrographiques sont réalisés sur chaque échantillon et ils ont été effectués sur des fractures de céramiques, pour observer la texture et la taille des grains. Les céramiques sont préalablement métallisées soit par pulvérisation d'une mince couche de platine soit avec de la laque d'argent, ceci pour faciliter l'évacuation de la chaleur due à l'échauffement de l'échantillon sous l'action du faisceau électronique et des électrons absorbés par la céramique. La métallisation permet aussi, d'éviter les charges électriques à la surface du matériau et d'augmenter l'émission d'électrons secondaires, ce qui améliore la qualité de l'image.

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque Philips XL.20, utilisant une tension de 20 à 25 kV.

### **III. 3. 3. Mesures diélectriques**

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pont de mesure de type LCR Data Bridge 9341 de marque Racal-Dane, à deux fréquences (100 et 1000 Hz). La figure 20 donne le dispositif expérimental utilisé pour les mesures diélectriques [146].

Les surfaces de l'échantillon à étudier, qui se présente sous forme de céramique massive, sont métallisées avec de la laque d'argent pour permettre le contact électrique. Les céramiques sont ensuite placées entre deux électrodes cylindriques en nickel, formant ainsi un condensateur plan. La cellule de mesure est chauffée à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur de température.

Les mesures réalisées sous atmosphère d'azote, sont relevées lors du refroidissement. L'échantillon à étudier est d'abord chauffé jusqu'à 500 °C, puis refroidi lentement de cette température à la température ambiante, à une vitesse de 2 °C par minute.

Le pont de mesure nous donne la résistance (R), la capacité ( $C_x$ ), et le facteur de qualité Q, en fonction de la température. Ceci va nous permettre de déterminer les valeurs des permittivités relatives réelle ( $\varepsilon_r'$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_r''$ ):

$$\varepsilon_r' = \frac{C_x - C_p}{C_0} \quad \text{ou} \quad C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

et du facteur de pertes diélectriques  $tg \delta$ :

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \cdot tg \delta \quad \text{et} \quad tg \delta = \frac{1}{Q}$$

$\varepsilon_r'$  : la permittivité relative réelle,

$\varepsilon_r''$  : la permittivité relative imaginaire,

$tg \delta$ : le facteur de perte diélectrique,

Q : le facteur de qualité,

$C_p$  : la capacité des armatures sans échantillons + Capacité parasites dues à l'effet de bord.

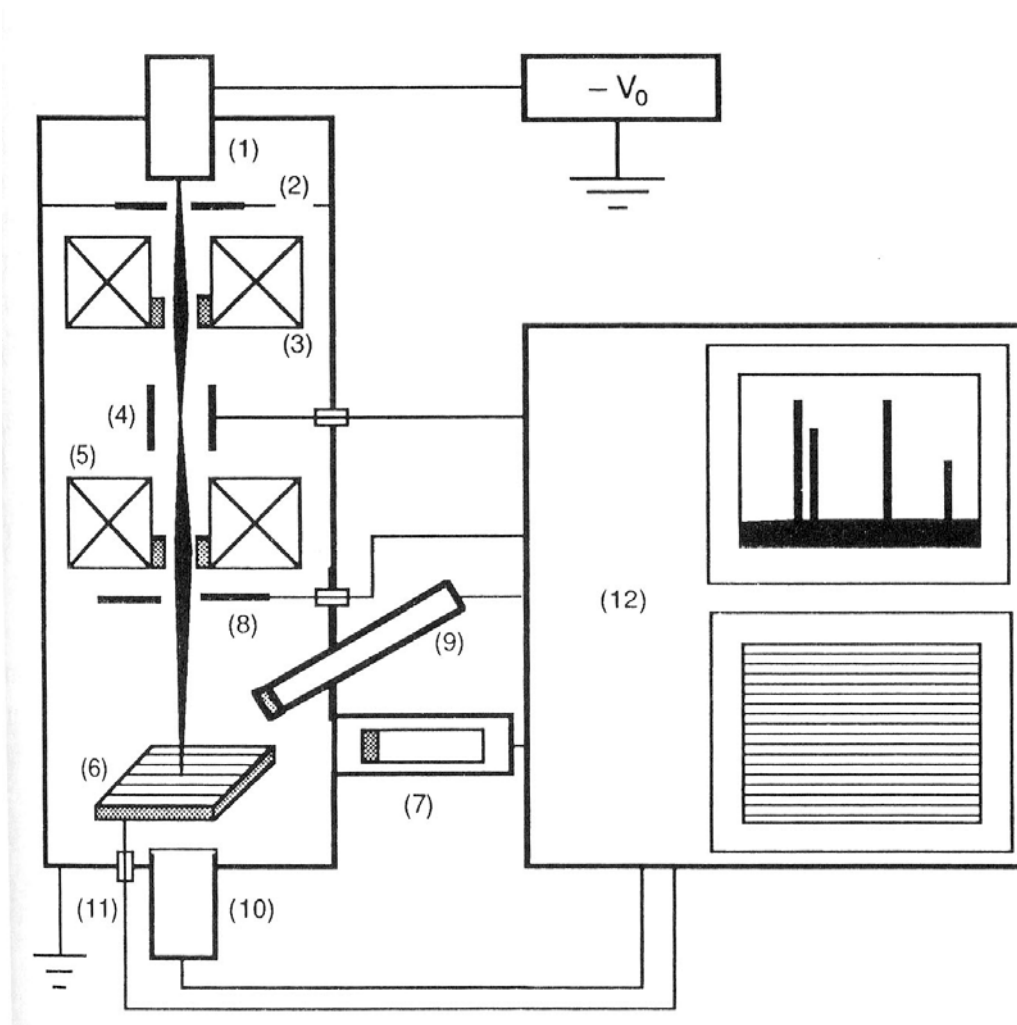
$C_0$  : la capacité dans le vide du condensateur (Capacité de la cellule de mesure),

$C_x$  : la capacité mesurée,

$\varepsilon_0$  : la constante diélectrique du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$ ,

S : la surface de l'échantillon,

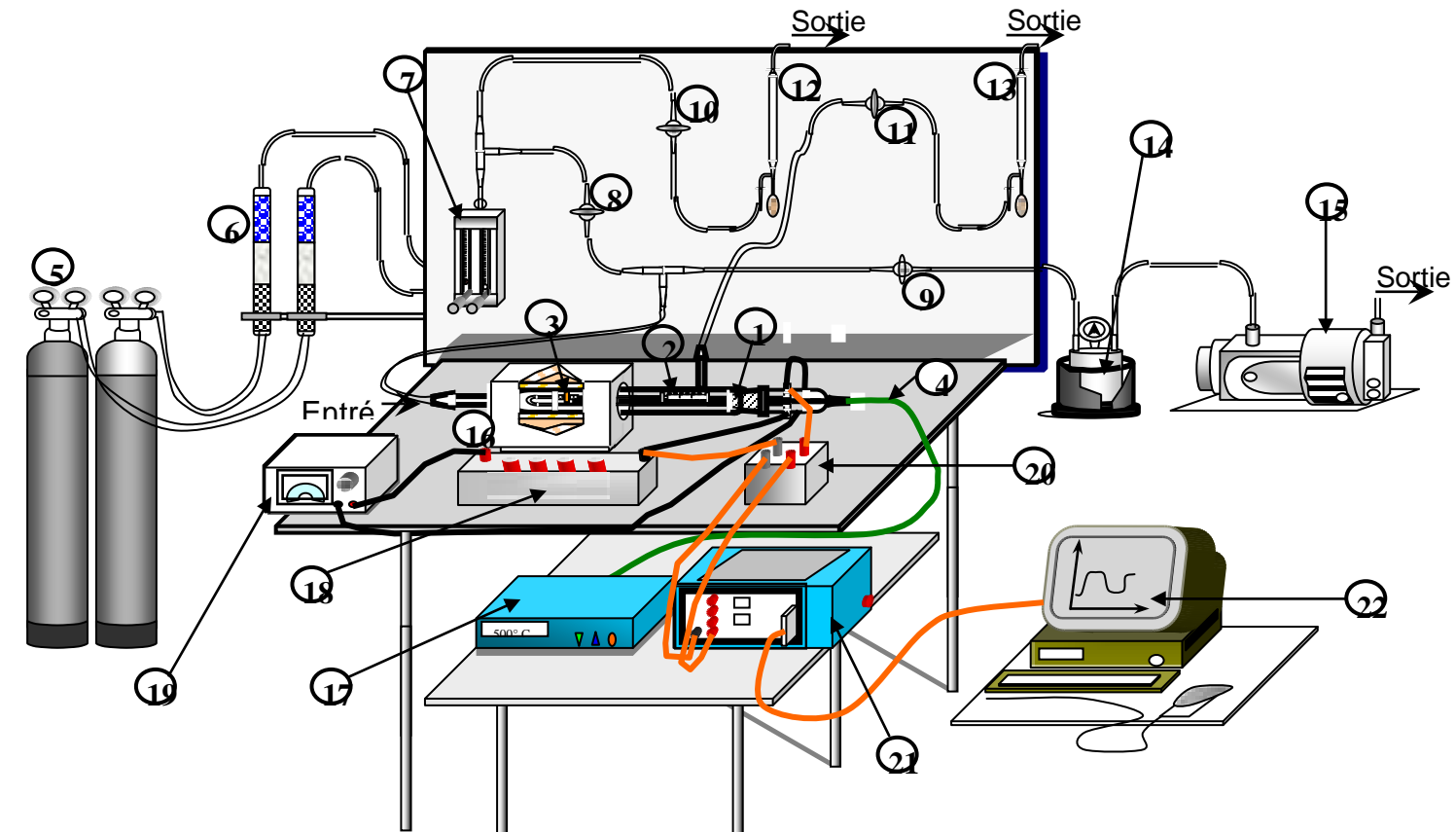
e : l'épaisseur de l'échantillon.



**Fig. 19.** Schéma de principe du microscope électronique à balayage [145]

(1) Canon à électrons à la tension  $(-V_0)$ , (2) anode à la masse, (3) condensateur, (4) système de déflexion-balayage, (5) objectif, (6) Préparation sur porte-objet goniométrique, (7) détecteur d'électrons à scintillateur, (8) détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi conducteur, (9) spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie Si (Li), (10) détecteur d'électrons transmis, (11) mesure du courant absorbé, (12) électronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

Numéro	Désignation	Numéro	Désignation
1	Cellule en verre	14	Piège
2	Electrode en nickel	15	Pompe à vide
3	Echantillon à tester	16	Four
4	Thermocouple	17	Régulateur de température
5	Bouteilles de gaz	18	Rhéostat
6	Filtres	19	Générateur de tension
7	Débitmètre à bille	20	Suiveur de tension
8, 9, 10, 11	Vannes en verre	21	Interface
12, 13	Débitmètres à bulle	22	Micro-ordinateur



**Fig. 20.** Dispositif expérimental utilisé pour les mesures diélectriques [146]

### III.3 .4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique, lors d'un refroidissement ou d'un chauffage à vitesse constante.

La DSC, tout comme l'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mettre en évidence divers phénomènes thermiques, comme la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion, les transitions de phases, notamment celle du second ordre qui mettent en jeu de très faibles valeurs d'énergies et qui ne peuvent être décelées par ATD. On pourra donc déterminer par cette technique les températures de transitions de phases éventuelles ainsi que les variations d'enthalpies ( $\Delta H$ ) accompagnant ces phénomènes.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été réalisée au moyen d'un appareil de type Perkin Elmer (DSC 7). La figure 21 donne le schéma de principe de cette technique [146].

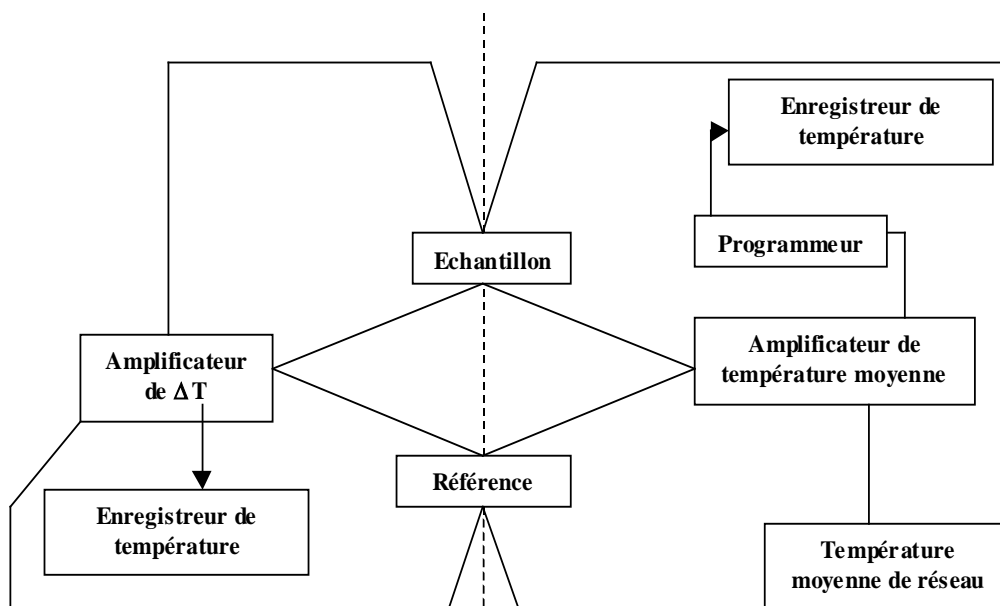
Les analyses ont été effectuées sur 20 mg de produit à analyser. Les poudres sont scellées dans des capsules en aluminium et sont chauffées de la température ambiante à 600 °C, sous atmosphère d'azote (20 ml/mn). La vitesse de chauffe est de 10 °C/mn. L'appareil a été calibré avec de l'indium de très grande pureté (99,999 %).

La valeur de la variation d'enthalpie est donnée par l'aire du pic de la courbe:

$$\frac{dH}{dT} = f(T),$$

entre deux températures données  $T_1$  et  $T_2$ :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT} dT$$



**Fig. 21.** Schéma de principe de la DSC [146]

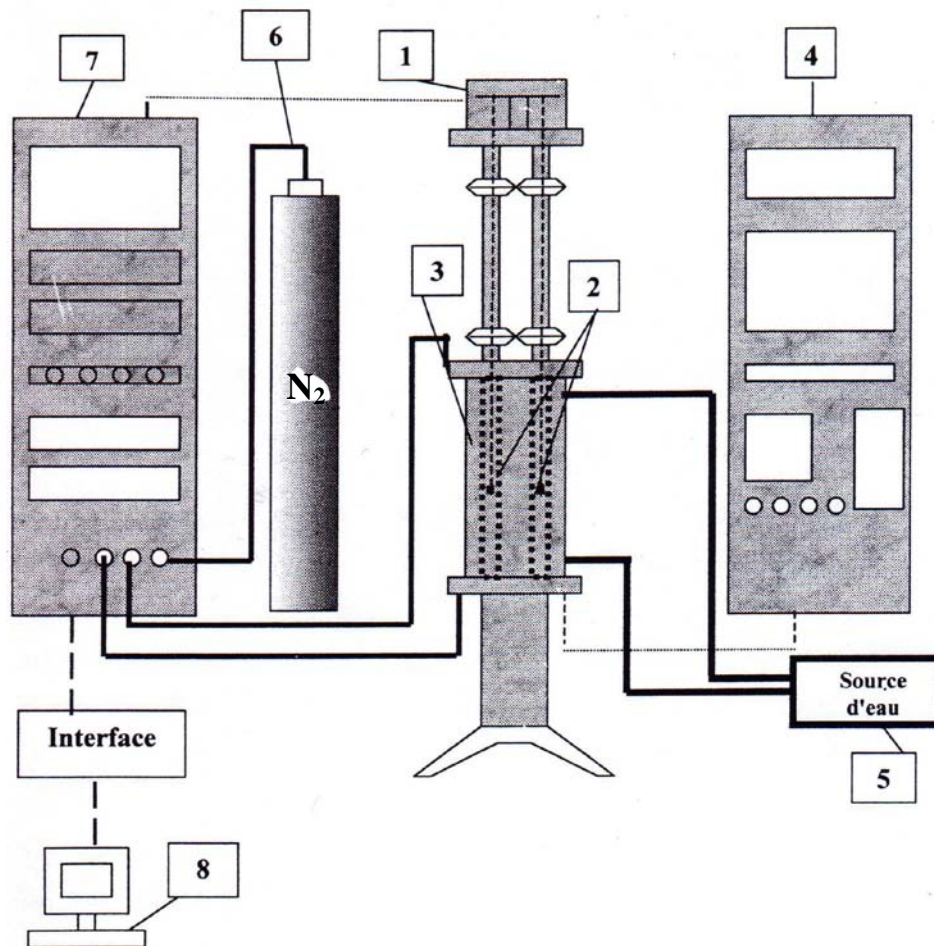
### III.3 .5. Analyses thermogravimétriques (ATG -DTG)

La thermogravimétrie est une méthode quantitative d'analyse thermique. Elle permet de suivre la variation de la masse en fonction du temps et de la température.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) ont été réalisées sur un appareil de type SETARAM 92. La thermobalance est composée de:

- \* D'une tête comprenant un système de fléau disposé sur un fil en tungstène. De part et d'autre sont suspendues deux nacelles en platine. La variation de masse donne naissance à un courant induit proportionnel à la variation de masse.
- \* D'un four symétrique dont les résistances en tungstène baignent dans un milieu inerte (azote). Ce four est réglé par un module de commande.
- \* De deux compartiments dans lesquels sont suspendues les deux nacelles (échantillon et référence).
- \* D'un micro-ordinateur permettant le traitement du signal enregistré grâce à une interface. Les valeurs exprimées en millivolts sont converties en milligramme grâce à un étalonnage préalablement effectué.

La figure 22 donne le schéma de principe du montage thermogravimétrique. L'échantillon à analyser (20 à 30 mg) est chauffé de la température ambiante à 920 °C avec une vitesse de 10 °C/ min.



**Fig. 22.** Schéma de principe du montage thermogravimétrique

- |                                       |                                      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Tête de la thermobalance.          | 5. Circuit d'eau de refroidissement. |
| 2. Nacelles en platine.               | 6. Circuit d'azote.                  |
| 3. Four symétrique.                   | 7. Amplificateur du signal.          |
| 4. Module de commande de température. | 8. Micro-ordinateur.                 |

## **CHAPITRE IV**

### **LES OXYFLUORURES DERIVES DE**

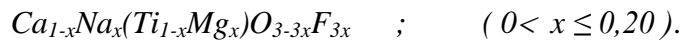


## IV. 1. ETUDE DE NOUVELLES PHASES DANS LE SYSTEME



### IV. 1. 1. Caractérisation radiocristallographique

L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante des mélanges  $(1-x)CaTiO_3 + xNaF + xMgF_2$ , chauffés à 950 °C durant 2 heures, a montré la formation de nouvelles phases oxyfluorées de type pérovskite:



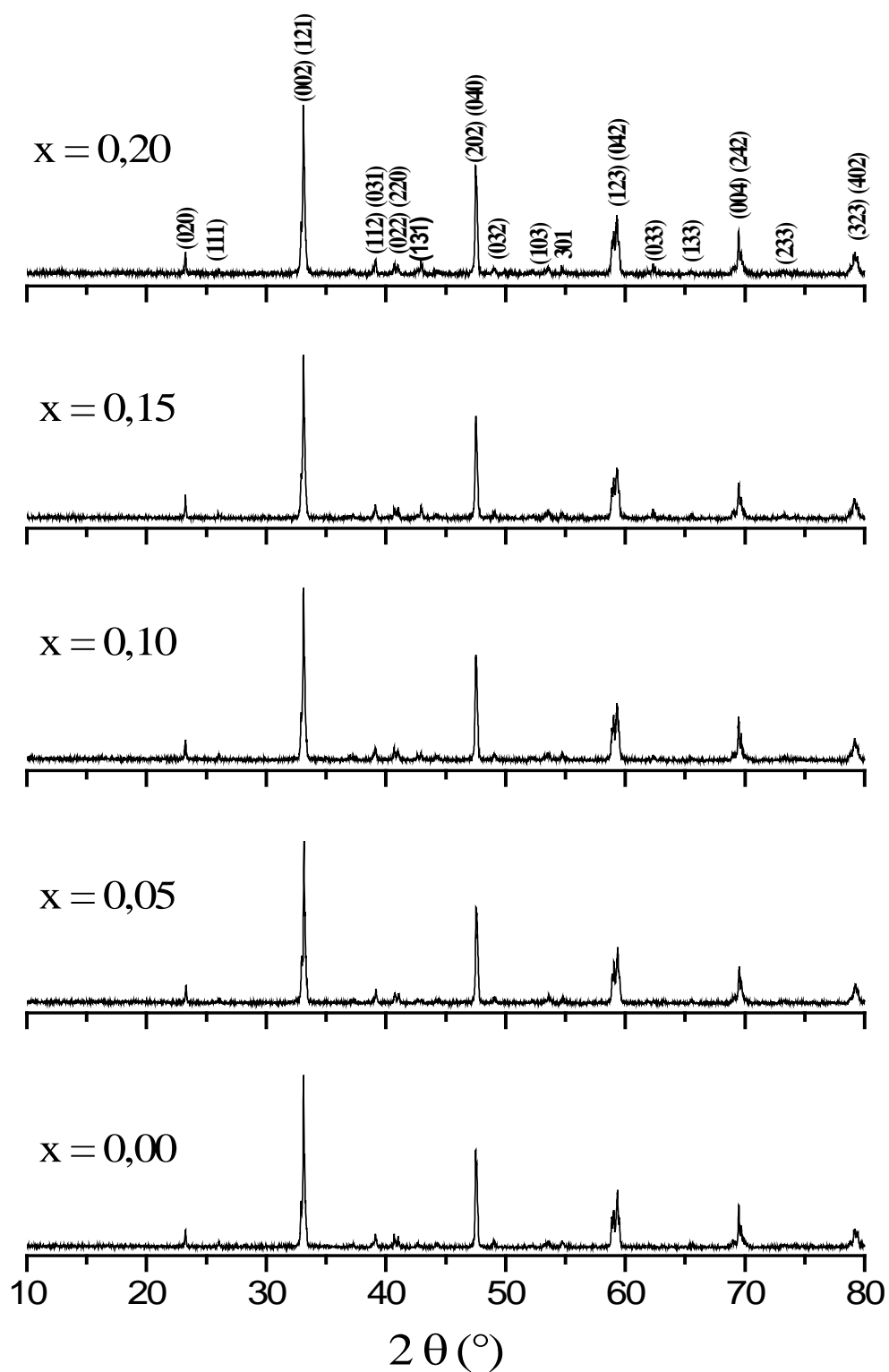
Les spectres RX de ces nouvelles phases, sont similaires à celui du titanate de calcium pur et leurs pics ont été indexés par isotypie avec la phase orthorhombique  $CaTiO_3$ . La figure 23 donne les diffractogrammes respectifs de  $CaTiO_3$  pur et des phases de composition de départ  $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .

Les coefficients de retraits, les paramètres de maille ( $a, b, c$ ) et le volume de la maille sont donnés dans le tableau 8. La figure 24 montre la variation de  $a, b$  et  $c$  avec la composition  $x$ .

Les paramètres de maille de ces nouveaux oxyfluorures sont assez proches de ceux de  $CaTiO_3$  pur (Tableau 8). Les octaèdres  $TiO_6$  et  $MgF_6$  ont des tailles voisines. La taille des cations, qui augmente de  $Ti^{4+}$  à  $Mg^{2+}$  ( $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mg^{2+}} = 0,720 \text{ \AA}$  en coordinence 6) [147] est compensée par la diminution de celle des anions de  $O^{2-}$  à  $F^-$  ( $r_{O^{2-}} = 1,35 \text{ \AA}$ ,  $r_{F^-} = 1,285 \text{ \AA}$  en coordinence 2)[147]. De plus, l'augmentation de la taille des cations en coordinence 12 n'est pas très significative ( $r_{Ca^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ ,  $r_{Na^+} = 1,39 \text{ \AA}$ ) [147].

### IV. 1. 2. Caractérisation par microscopie électronique

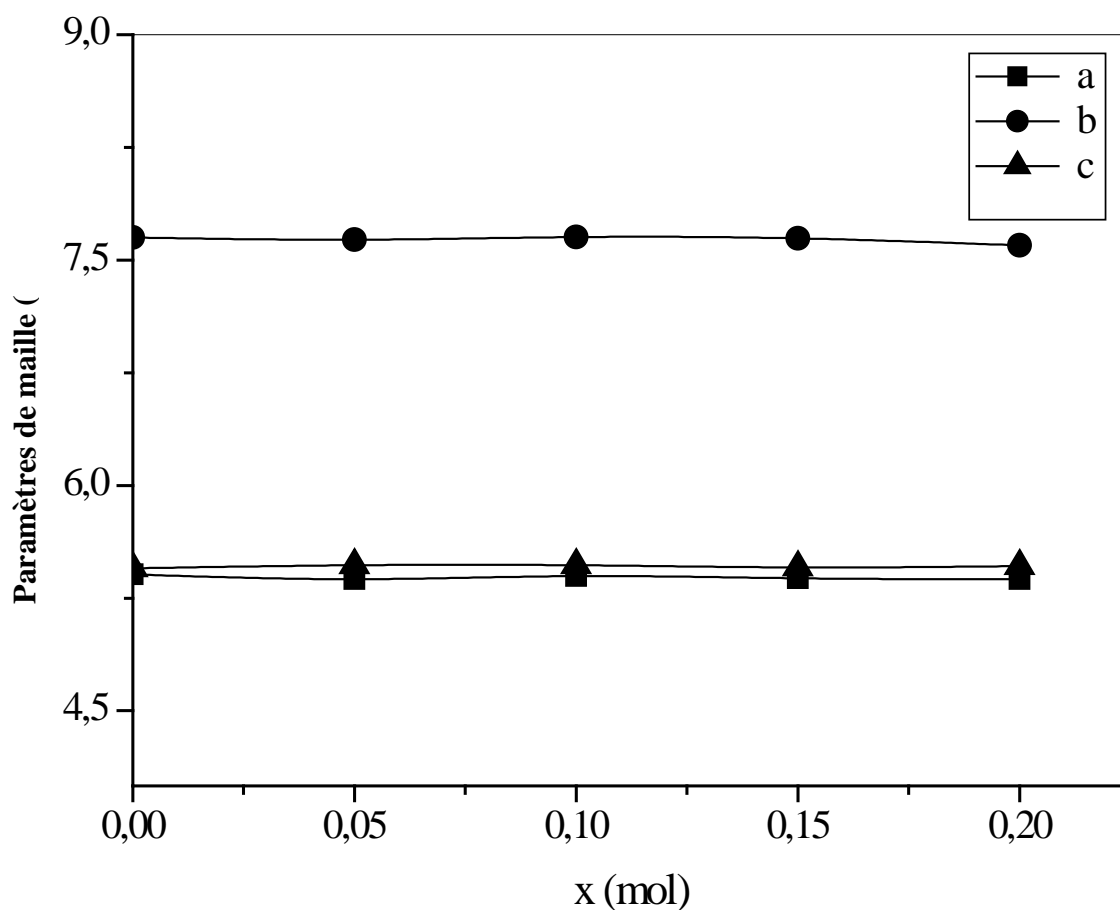
L'analyse microscopique effectuée sur les fractures métallisées des céramiques de composition  $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$  n'a révélé aucune phase secondaire. Ce résultat concorde avec les résultats trouvés par la diffraction X. Les échantillons sont poreux, avec des



**Fig. 23.** Diffractogrammes des phases de composition  
 $(1-x)\text{CaTiO}_3 - x\text{NaF} - x\text{MgF}_2$ .

**Tableau 8 :** Coefficient de retrait, paramètres de maille et volume à température ambiante pour les phases  $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .

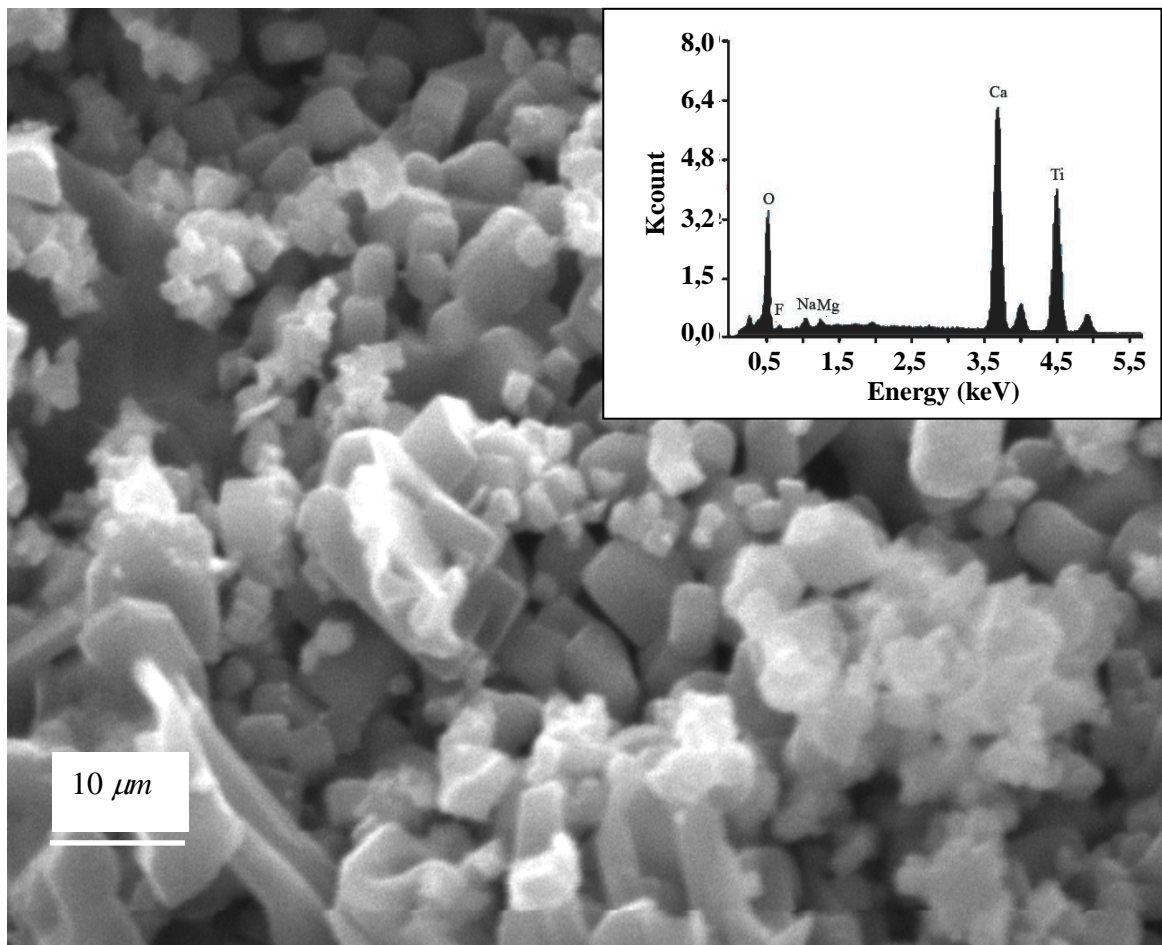
$x$ (mol.)	$\Delta\Phi/\Phi$ (%)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	1,9	5,379(8)	7,653(1)	5,443(7)	223,939(5)
0,05	5,1	5,396(5)	7,643(7)	5,460(5)	225,192(6)
0,10	6,5	5,407(3)	7,677(5)	5,462(5)	226,732(4)
0,15	12,5	5,379(5)	7,628(7)	5,497(7)	225,557(6)
0,20	12,9	5,437(4)	7,658(6)	5,281(4)	219,870(5)



**Fig. 24.** Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition pour la solution solide  $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .

grains de tailles et de formes différentes. Pour toutes les céramiques, la taille des grains varie de 0,5 à 5  $\mu m$ . De plus, tous les éléments chimiques Ca, Ti, O, Na, Mg et F ont été clairement détectés par l'EDAX. On peut donc dire que l'additif  $NaF + MgF_2$  a pénétré dans le réseau hôte de  $CaTiO_3$  pour former les oxyfluorures  $(Ca,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ .

A titre d'exemple, la figure 25 montre la micrographie et le spectre EDAX obtenus pour la céramique de composition de départ  $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .



**Fig. 25.** Microstructure et spectre EDAX de la céramique de composition de départ :  $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .

#### IV. 1. 3. Mesures diélectriques

Les tableaux 9 et 10 résument les caractéristiques diélectriques des céramiques obtenues. La céramique de composition de départ  $0,85CaTiO_3 - 0,15NaF - 0,15MgF_2$  est celle qui donne les meilleurs résultats. La plus faible valeur des pertes diélectriques et la plus importante permittivité diélectrique, notamment à 1 kHz, sont obtenues pour cette composition.

**Tableau 9** : Caractéristiques diélectriques des céramiques de composition de départ  $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$  à température ambiante.

<i>Composition</i>	$\varepsilon_r'(1\text{ kHz}, 100\text{Hz})$		$tg\delta(1\text{ kHz}, 100\text{ Hz})$	
$0,95CaTiO_3 - 0,05NaF - 0,05MgF_2$	8	8	0,16	0,13
$0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$	11	11	0,05	0,26
$0,85CaTiO_3 - 0,15NaF - 0,15MgF_2$	14	16	0,05	0,25
$0,80CaTiO_3 - 0,20NaF - 0,20MgF_2$	8	9	0,10	0,14

**Tableau 10** : Caractéristiques diélectriques à  $T_1$  et  $T_2$  des céramiques de composition de départ  $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$

<i>x</i>	$T_1(^{\circ}C) T_2(^{\circ}C)$		<i>1 kHz</i>		<i>100 Hz</i>					
	$\varepsilon_r'(T_1, T_2)$	$tg\delta(T_1, T_2)$	$\varepsilon_r'(T_1, T_2)$	$tg\delta(T_1, T_2)$	$\varepsilon_r'(T_1, T_2)$	$tg\delta(T_1, T_2)$	$\varepsilon_r'(T_1, T_2)$	$tg\delta(T_1, T_2)$		
<b>0,05</b>	317	360	14	17	0,82	2	22	40	3	8
<b>0,10</b>	280	380	14	21	0,6	7	15	68	3	22
<b>0,15</b>	335	400	23	31	2	9	50	105	8	24
<b>0,20</b>	300	380	10	17	0,85	4	23	84	2	7

Le même comportement diélectrique est observé aux deux fréquences étudiées pour les céramiques de composition de départ  $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ . Les courbes thermiques des permittivités et des pertes diélectriques ont même allure. Les valeurs de  $\epsilon_r'$  et  $tg\delta$  sont pratiquement constantes entre la température ambiante et 250 °C. Au-delà de cette température, un accroissement des courbes est observé. Aucun maximum diélectrique n'est observé entre la température ambiante et 500 °C, limite de la cellule de mesure, mais deux phénomènes diélectriques sont apparents entre 300 et 450 °C environ. Ces anomalies apparaissent sous forme d'épaulement sur les courbes  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$ . La figure 26 illustre à titre d'exemple l'allure des courbes diélectriques  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$ . Les accidents thermiques sont observés à  $T_1 = 280$  °C et  $T_2 = 380$  °C.

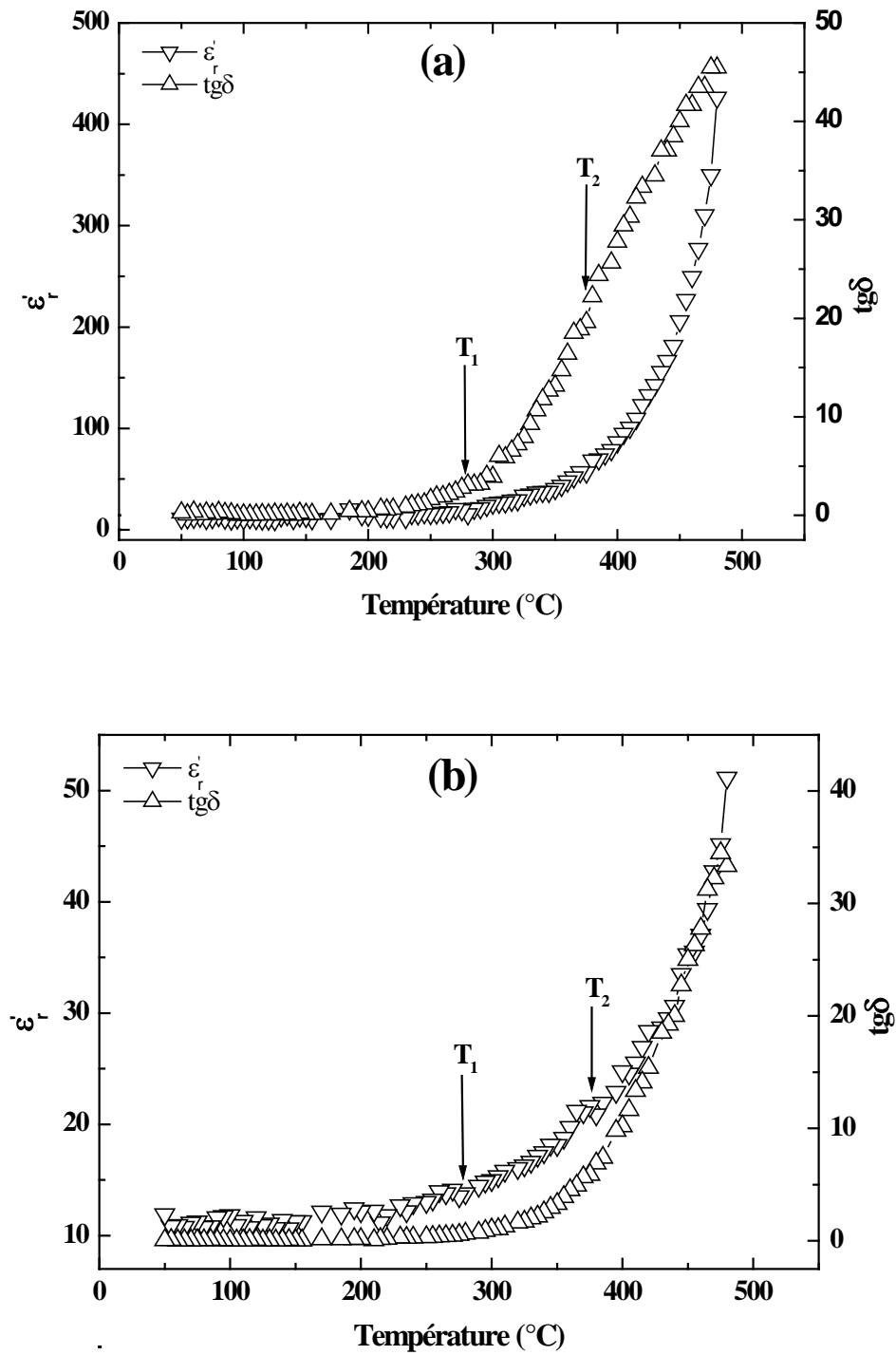
Bien que les valeurs des permittivités diélectriques ( $\epsilon_r'$ ) obtenues soient conformes aux normes des condensateurs de type I, les valeurs des pertes diélectriques ( $tg\delta$ ) quand à elles sont importantes et doivent être améliorées.

#### **IV. 1. 4. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique**

Les phénomènes observés à partir des mesures diélectriques sont confirmés par les analyses calorimétriques différentielles. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 11. Le premier phénomène est détecté à peu près à la même température pour toutes les compositions et il correspond au début de l'accroissement des courbes  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$ , le second apparaît à des températures qui augmentent avec la composition. De faibles valeurs d'enthalpies accompagnent ces phénomènes.

Les écarts de températures entre les deux types d'analyse (mesures diélectriques et DSC) sont acceptables, parce qu'ils sont assez faibles pour la plupart des compositions. De façon générale les résultats donnés par l'analyse calorimétrique et thermogravimétrique sont plus précis que celles données par les mesures diélectriques ou même par les analyses thermogravimétriques différentielles (ATD).

La figure 27 donne la courbe DSC de la céramique de composition de départ  $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ . Un léger changement de pente est observé sur la courbe à  $T_1 = 287$  °C et un pic apparaît à  $T_2 = 438$  °C. Les courbes ATG-DTG du même échantillon



**Fig. 26.** Variation en fonction de la température de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r'$ ) et du facteur de perte ( $\text{tg}\delta$ ) pour la céramique de composition de départ  $0,90\text{CaTiO}_3 - 0,10\text{NaF} - 0,10\text{MgF}_2$ , à 100 Hz [a] et 1 kHz [b].

sont représentées sur la figure 28. L'analyse thermogravimétrique n'a révélé aucune perte de masse et aucun pic n'est observé sur la courbe d'analyse thermogravimétrique différentielle dans tout le domaine de température étudié (20-920 °C). On peut donc dire que les phénomènes thermiques qui apparaissent à  $T_1$  et  $T_2$  sur les courbes diélectriques et DSC peuvent être attribués à des transitions de phase. Les faibles valeurs de  $\Delta H$ , et l'absence de maximum diélectrique impliquent que ces transitions sont du second ordre. Des phénomènes similaires ont déjà été observés dans de précédents travaux sur les matériaux dérivés de  $\text{CaTiO}_3$  [26 – 28, 148].

**Tableau 11:** Températures de transitions et enthalpies pour les phases de composition de départ  $(1-x)\text{CaTiO}_3 - x\text{NaF} - x\text{MgF}_2$ .

<i>Composition</i>	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$T_2$ (°C)	$\Delta H_2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<i>CaTiO<sub>3</sub></i>	-	-	-	-
<i>0,95CaTiO<sub>3</sub> - 0,05NaF - 0,05MgF<sub>2</sub></i>	317	0,324	360	0,644
<i>0,90CaTiO<sub>3</sub> - 0,10NaF - 0,10MgF<sub>2</sub></i>	287	2,219	438	9,971
<i>0,85CaTiO<sub>3</sub> - 0,15NaF - 0,15MgF<sub>2</sub></i>	309	6,553	469	0,524
<i>0,80CaTiO<sub>3</sub> - 0,20NaF - 0,20MgF<sub>2</sub></i>	307	2,770	505	1,114

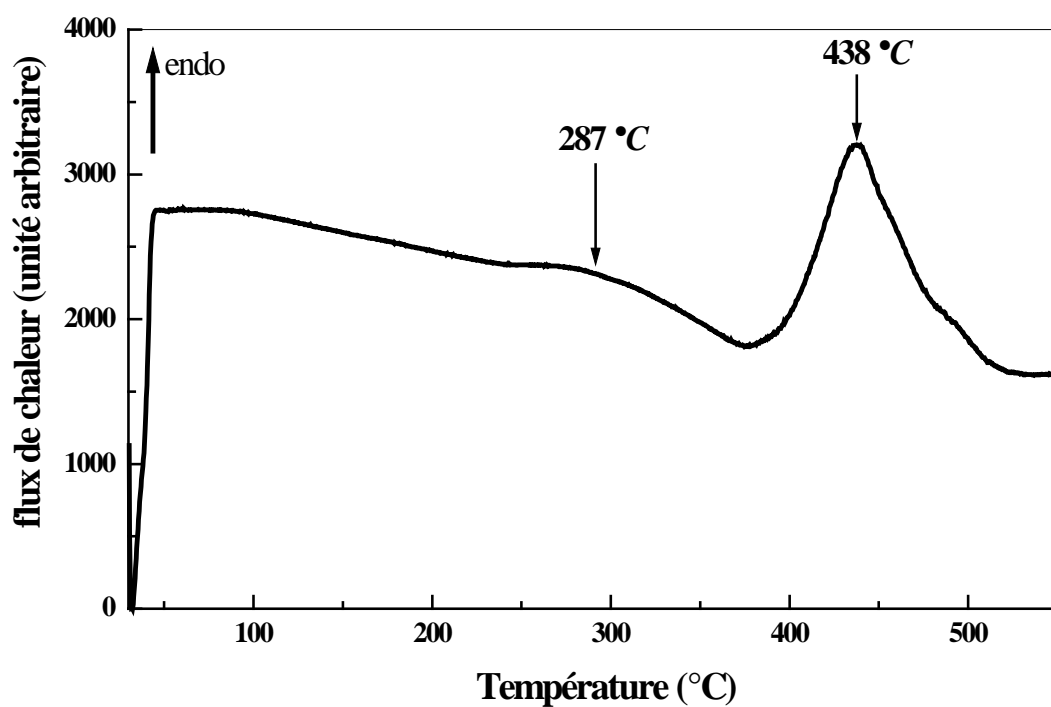


Fig. 27. Courbe DSC de la phase de composition de départ  
 $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .

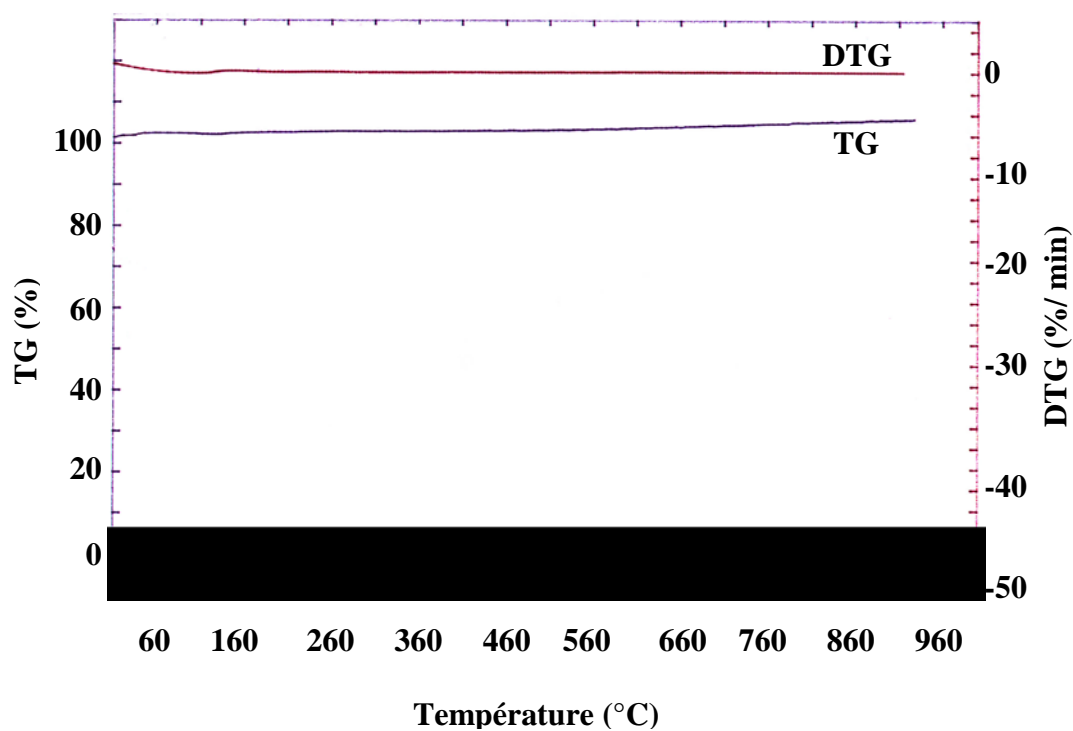
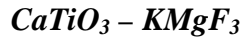


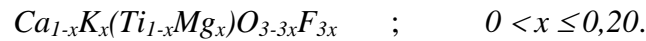
Fig. 28. Courbes ATG-DTG de la phase de composition de départ  
 $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .

## IV. 2. ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX DANS LE SYSTEME



### IV. 2. 1. Caractérisation radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique sur poudre, à température ambiante, a permis de mettre en évidence une nouvelle solution solide :



Les pics DRX de ces phases inédites sont indexés par isotypie avec ceux de  $CaTiO_3$  orthorhombique. La figure 29 donne les diffractogrammes de  $KMgF_3$  et des phases de composition  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ . Le tableau 12 donne les coefficients de retraits, les paramètres de maille et le volume pour les compositions étudiées. Les octaèdres  $TiO_6$  et  $MgF_6$ , ayant à peu près la même dimension, la légère augmentation du volume, est principalement due à la substitution  $Ca^{2+} - K^+$  ( $r_{Ca^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$  et  $r_{K^+} = 1,64 \text{ \AA}$  en coordinence 12) [147]. La figure 30 illustre cette variation de volume.

Les retraits de ces oxyfluorures sont faibles en comparaison de ceux trouvés pour les phases  $(Ca,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ . Les mêmes observations sont faites par rapport à ceux trouvés dans les précédents travaux [26, 27, 148, 149] effectués par notre équipe de recherche dans les systèmes  $CaTiO_3 - MF_2 - LiF$  ( $M = Ca, Mg, Sr, Pb$ ).

La figure 31 montre la variation du coefficient de retrait en fonction de la composition  $x$ , pour les deux systèmes  $CaTiO_3 - NaF - MgF_2$  et  $CaTiO_3 - KMgF_3$ . L'allure des deux courbes est la même. La variation se fait de façon identique pour les deux systèmes. Le coefficient de retrait augmente avec la composition.

### IV. 2. 2. Caractérisation par microscopie électronique

Les microstructures de ces phases montrent que tous les échantillons sont monophasés avec des grains de tailles et de morphologies différentes. La taille des grains varie entre 0,5 et  $5 \mu m$ . La micrographie, ainsi que le spectre EDAX de la céramique de composition  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$  est donnée à la figure 32 à titre d'exemple.

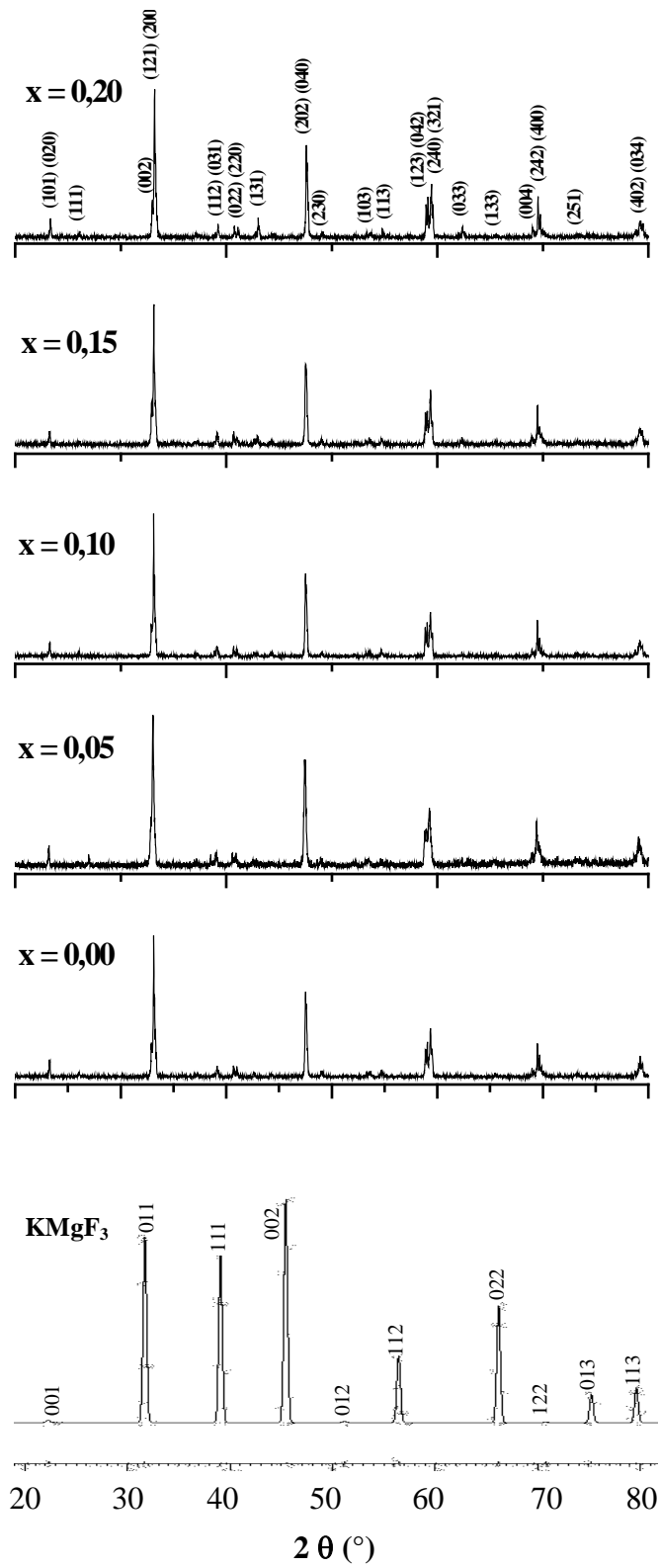
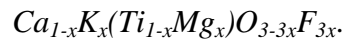
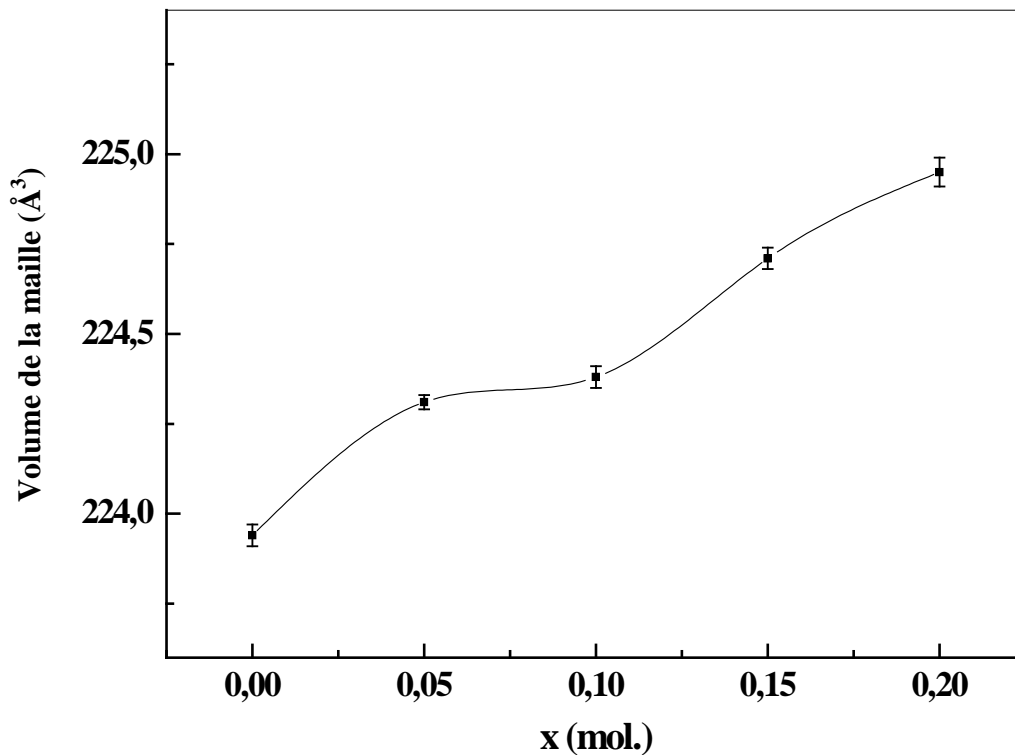


Fig. 29. Diffractogrammes de  $KMgF_3$  et des phases de composition  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$

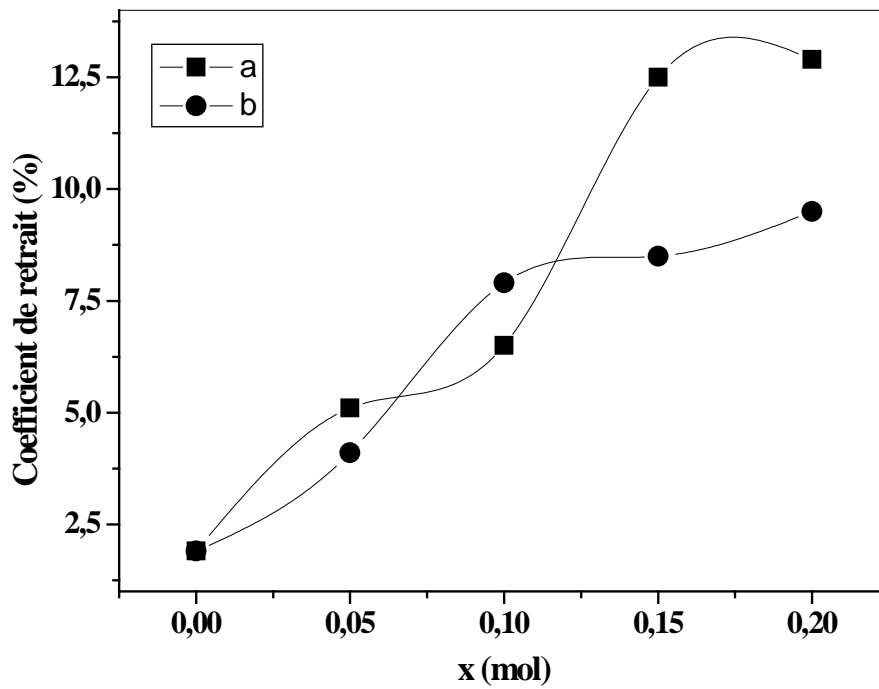
**Tableau 12** : Coefficient de retrait, paramètres de maille et volume pour les phases



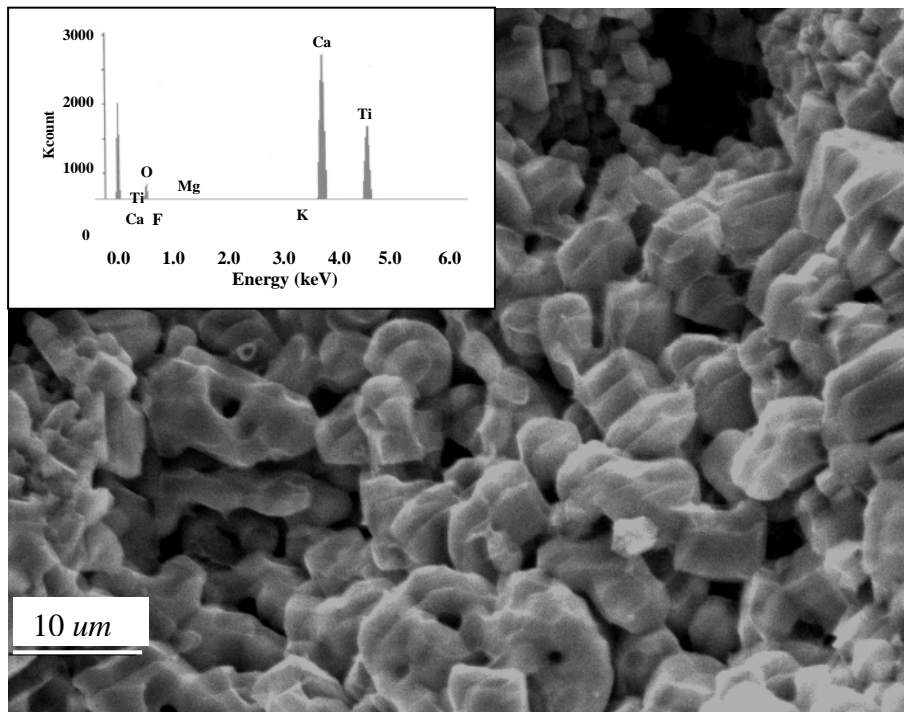
Composition	$\Delta\Phi/\Phi(\%)$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$CaTiO_3$	1,9	5,376(8)	7,653(1)	5,443(3)	223,939(3)
$Ca_{0,95}K_{0,05}(T_{0,95}Mg_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	4,1	5,3844(2)	7,6504(3)	5,4454(2)	224,31(2)
$Ca_{0,90}K_{0,10}(T_{0,90}Mg_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	7,9	5,3886(2)	7,6517(3)	5,4418(2)	224,38(3)
$Ca_{0,85}K_{0,15}(T_{0,85}Mg_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	8,5	5,3949(2)	7,6423(2)	5,4508(2)	224,71(2)
$Ca_{0,80}K_{0,20}(T_{0,80}Mg_{0,20})O_{2,40}F_{0,60}$	9,5	5,3950(3)	7,6544(4)	5,4475(3)	224,95(4)



**Fig. 30.** Variation du volume en fonction de la composition x pour les phases  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ .



**Fig. 31.** Variation du retrait en fonction de la composition pour les céramiques:  
 $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$  [a];  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$  [b].



**Fig. 32.** Micrographie de la céramique de composition de départ  
 $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .

L'analyse EDAX a détecté tous les éléments chimiques de la pérovskite  $CaTiO_3$  et de l'additif  $KMgF_3$ , comme dans le cas du système  $CaTiO_3-NaF-MgF_2$ . On peut donc dire que l'additif  $KMgF_3$  a pénétré dans le réseau hôte de  $CaTiO_3$  pour former les oxyfluorures  $(Ca,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$ .

#### IV. 2. 3. Mesures diélectriques

A température ambiante, les pertes diélectriques sont très importantes pour la solution solide  $Ca_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ , mais les permittivités diélectriques sont meilleures par rapport aux compositions  $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ . Ceci est en grande partie dû à une porosité ouverte au sein de ces céramiques, notamment dans le système  $CaTiO_3-KMgF_3$ . Le tableau 13 donne les résultats des mesures diélectriques à température ambiante et à 1 kHz, pour les deux systèmes.

Les figures 33 et 34 représentent la variation thermique de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques pour la céramique  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ . Les courbes  $\epsilon'_r-T$  et  $tg \delta -T$  font apparaître deux anomalies thermiques sous forme d'épaulement, l'un vers 297 °C et l'autre aux alentours de 388 °C. L'allure croissante des courbes vers les hautes températures est attribuée à une conductivité ionique dans ces matériaux.

**Tableau 13:** Caractéristiques diélectriques à température ambiante et à 1 kHz des phases  $(Ca,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$  et  $(Ca,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$ .

<i>Composition (x)</i>	$(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$		$(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$	
	$\epsilon'_r$	$tg \delta$	$\epsilon'_r$	$tg \delta$
<b>0,05</b>	8	0,16	22	200
<b>0,10</b>	11	0,05	46	45
<b>0,15</b>	14	0,05	15	12
<b>0,20</b>	8	0,10	-	-

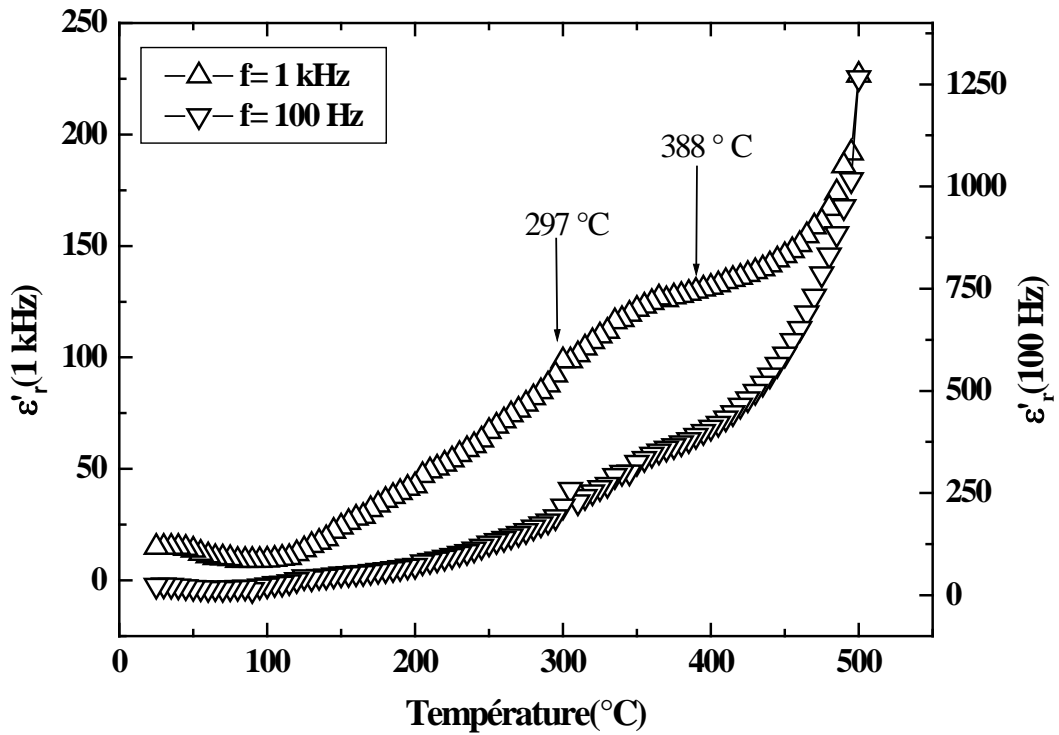


Fig. 33. Variation thermique de la permittivité diélectrique pour la céramique de composition de départ  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .

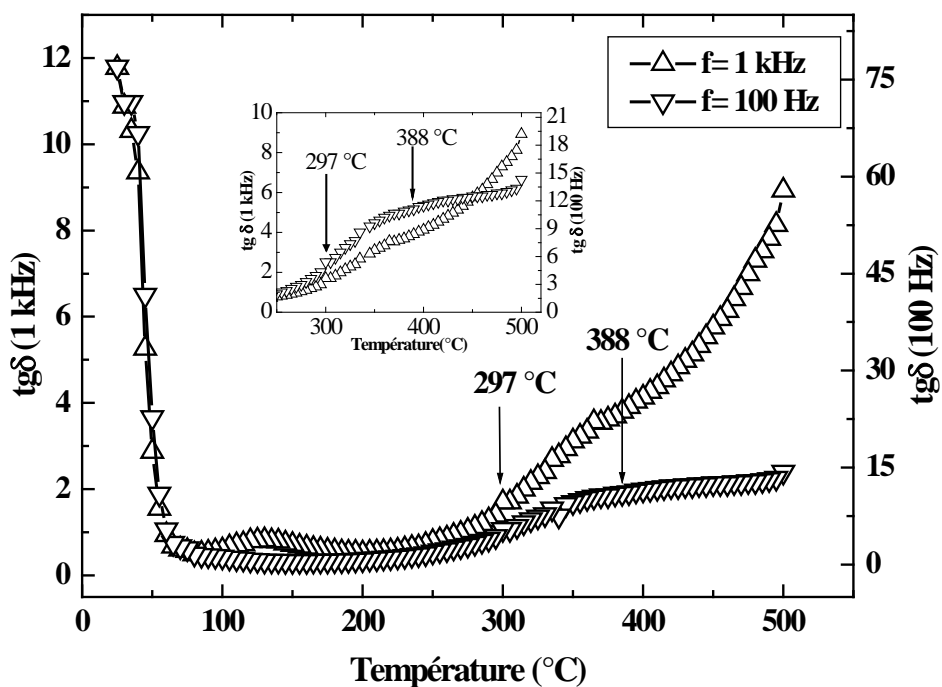


Fig. 34. Variation thermique des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .

#### IV. 2. 4. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique

Les résultats de l'analyse calorimétrique pour les oxyfluorures  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ , sont donnés dans le tableau 14. Un ou deux phénomènes thermiques sont détectés entre 270 et 450 °C. Aucune anomalie thermique n'est mise en évidence pour  $CaTiO_3$ . Les transitions de phases de cette pérovskite sont situées à hautes températures [33-40]. Pour les nouvelles phases oxyfluorées, le premier phénomène apparaît dans le même domaine de température pour les échantillons étudiés. Un deuxième phénomène est apparent pour les compositions  $0,95CaTiO_3 - 0,05KMgF_3$  et  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .

Les enthalpies échangées sont moitié inférieures à celles du premier phénomène. Ces anomalies thermiques sont attribuées à des transitions de phases du second ordre, puisqu'elles sont associées à de faibles enthalpies, de plus, l'analyse thermogravimétrique n'a révélé aucune perte de masse et aucun pic n'est observé sur la courbe d'analyse thermogravimétrique différentielle dans tout le domaine de température étudié (20-920 °C).

Les figures 35 et 36 donnent les courbes DSC respectivement de  $CaTiO_3$  pure et de la céramique de composition de départ  $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ . La variation du flux de chaleur en fonction de la température se fait de façon croissante. Les deux transitions de phases sont mises en évidence par un changement de pente de la courbe.

**Tableau 14** : Températures de transitions et enthalpies pour les oxyfluorures de compositions  $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ .

Composition (x)	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$T_2$ (°C)	$\Delta H_2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$CaTiO_3$	–	–	–	–
$0,95CaTiO_3 - 0,05KMgF_3$	306	0,407	349	0,210
$0,90CaTiO_3 - 0,10KMgF_3$	307	1,585	–	–
$0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$	274	2,475	445	1,185
$0,80CaTiO_3 - 0,20KMgF_3$	330	0,925	–	–

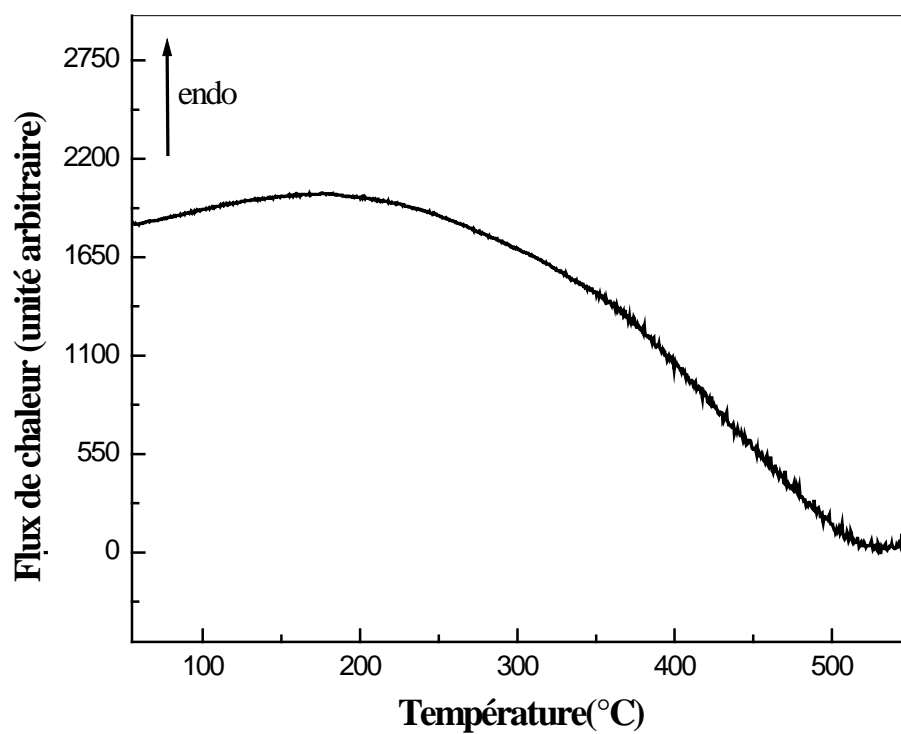


Fig. 35. Courbe DSC de  $\text{CaTiO}_3$  pur.

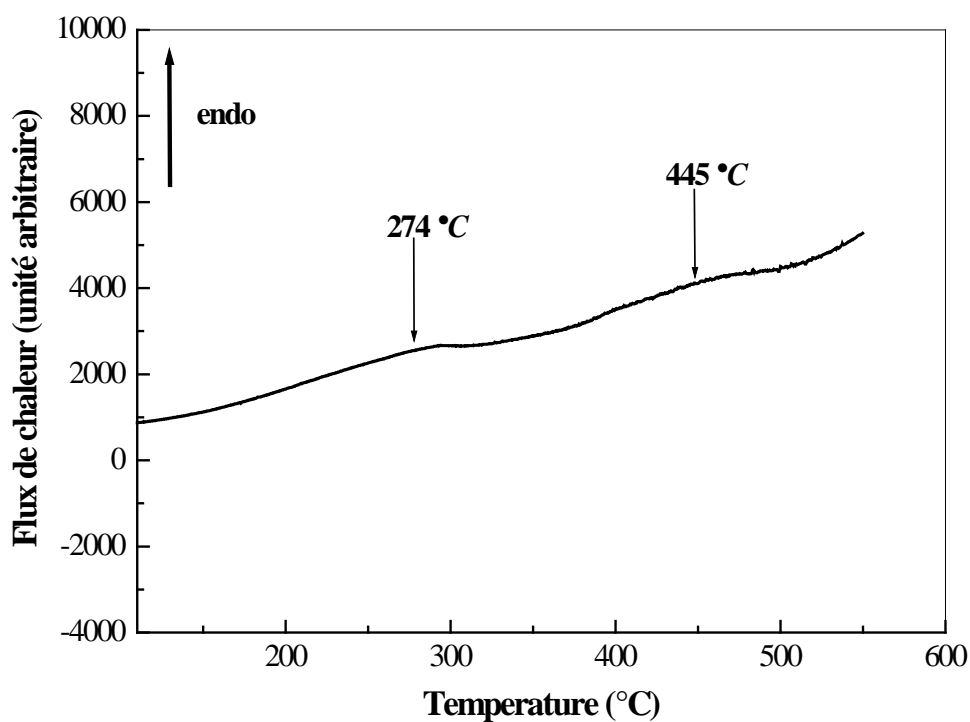
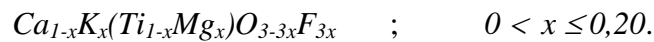
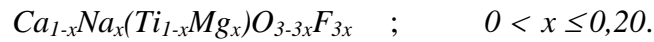


Fig.36. Courbe DSC de la phase de composition de départ  $0,85\text{CaTiO}_3 - 0,15\text{KMgF}_3$ .

### IV. 3. CONCLUSION

L'étude des systèmes  $CaTiO_3 - NaF - MgF_2$  et  $CaTiO_3 - KMgF_3$  a permis d'isoler deux solutions solides de compositions:



Ces phases inédites sont orthorhombiques et leurs spectres DRX ont été indexés par isotopie avec la pérovskite  $CaTiO_3$  pur.

L'ajout des additifs  $NaF+MgF_2$  et  $KMgF_3$  a permis d'abaisser la température de frittage de  $CaTiO_3$  à 950 °C.

La variation de volumes des différentes compositions pour les deux systèmes est de  $\pm 5\%$ . Ces variations sont principalement dues aux substitutions  $Ca^{2+}-Na^+$  et  $Ca^{2+}-K^+$ . Les liaisons dans ces matériaux sont intermédiaires entre des liaisons ioniques et covalentes.

Les céramiques du premier système sont plus densifiées que celles du deuxième. A température ambiante, les pertes diélectriques sont très importantes pour les céramiques  $Ca_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ , mais les permittivités diélectriques sont meilleures.

Les analyses calorimétriques et thermogravimétriques ont montré une similitude entre les deux systèmes:

- \* Les échanges de chaleur sont du même ordre de grandeur.
- \* L'analyse thermogravimétrique n'a révélé aucune perte de masse et aucun pic n'est observé sur la courbe d'analyse thermogravimétrique différentielle dans tout le domaine de température étudié (20-920 °C).
- \* Ces phénomènes thermiques correspondent à des transitions de second ordre, parce que les enthalpies mises en jeu au cours de ces phénomènes sont faibles et aucun pic diélectrique n'a été observé sur les courbes diélectriques.
- \* Les premières transitions apparaissent dans le même domaine de température pour toutes les compositions étudiées.

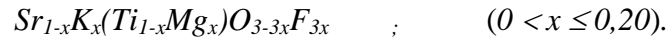
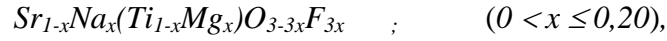
# **CHAPITRE V**

## **ETUDE DES SYSTEMES CHIMIQUES**

**$\text{SrTiO}_3 - \text{MMgF}_3$  (M = Na, K)**

## V. 1. ANALYSE PAR DIFFRACTION X

Le diffractogramme de  $SrTiO_3$  pur est fortement modifié par l'incorporation des fluorures  $NaMgF_3$  et  $KMgF_3$  et l'analyse par diffraction X sur poudre a mis en évidence deux solutions solides oxyfluorées :



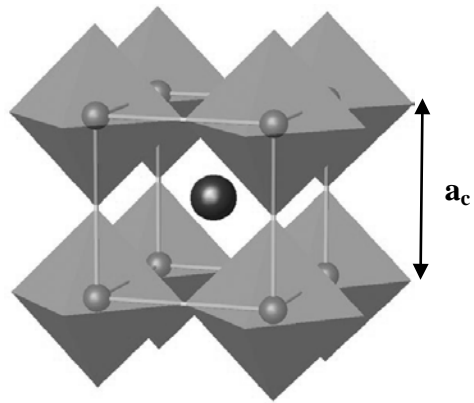
Des raies de surstructure sont observées sur les diffractogrammes de ces nouvelles phases, dont l'intensité augmente avec le taux de substitution. De plus, plusieurs raies sont dédoublées. Plusieurs tentatives ont été faites pour l'indexation des raies de ces nouvelles phases. D'abord par isotypie avec la pérovskite  $SrTiO_3$ , mais sans succès. Finalement, on a réussi à les indexer par comparaison avec la phase orthorhombique de  $NaNbO_3$ . Ce matériau est une pérovskite complexe avec 8 groupements formulaires par maille tandis que le titanate de strontium cristallise dans une maille pérovskite idéale avec 1 groupement formulaire par maille (Fig.37).

Les spectres RX de ces phases sont indexés par comparaison avec la phase orthorhombique de  $NaNbO_3$  à température ambiante. Les paramètres de maille et le volume des différentes phases obtenues, à température ambiante sont donnés dans les tableaux 15 et 16. Le volume de ces nouvelles phases est 8 fois plus grand que celui de  $SrTiO_3$ . L'important changement structural est dû à des pivotements complexes des octaèdres réguliers  $TiO_6$  et  $MgF_6$ , les uns par rapport aux autres et autour d'un des axes d'ordre 4. Cette rotation est induite par les interactions entre les ions voisins [59,61].

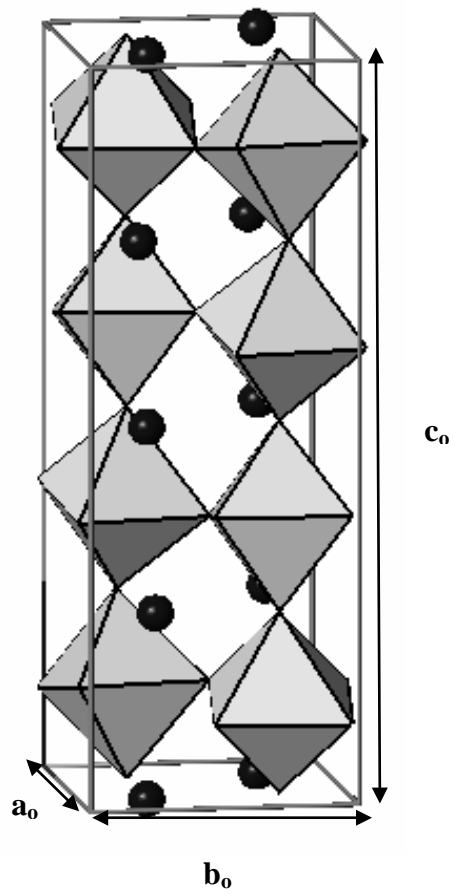
Les paramètres des phases  $(Sr,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$  et  $(Sr,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$  sont très voisins de ceux de  $NaNbO_3$ :

$$a_o = 5,506 \text{ \AA} \quad ; \quad b_o = 5,566 \text{ \AA} \quad ; \quad c_o = 15,520 \text{ \AA} \quad [152]$$

Les paramètres de la maille orthorhombique des phases oxyfluorées obtenues peuvent être déduits des paramètres de la maille cubique de  $SrTiO_3$  pur ( $a_c$ ) par les relations:



[a]



[b]

**Fig. 37.** Mailles de  $SrTiO_3$  [a] et de  $NaNbO_3$  [b] [150,151].

**Tableau 15 :** Coefficient de retrait, symétrie cristalline, Paramètres de maille et volume à température ambiante pour  $SrTiO_3$ ,  $NaMgF_3$  et les compositions  $(1-x)SrTiO_3-xNaMgF_3$ .

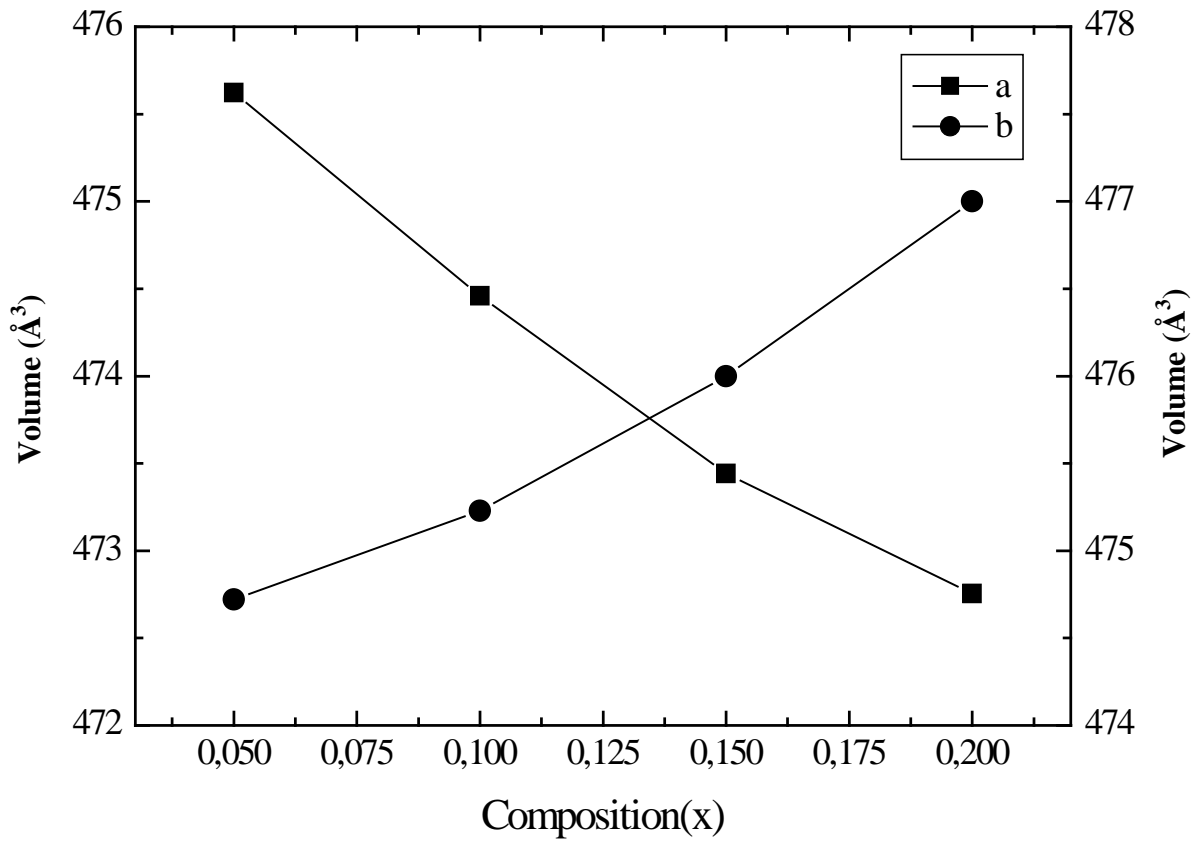
<i>Composition</i>	$\Delta\Phi/\Phi(\%)$	<b>Symétrie</b>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>SrTiO<sub>3</sub></i>	0,4	Cubique	3,901(2)			59,4(1)
<i>NaMgF<sub>3</sub></i>	-	Orthorhombique	5,363(2)	7,676(3)	5,503(2)	226,5(3)
<i>x = 0,05</i>	7,1	Orthorhombique	5,501(2)	5,572(3)	15,513(6)	475,5(6)
<i>x = 0,10</i>	7,7	Orthorhombique	5,497(2)	5,567(2)	15,506(6)	474,5(5)
<i>x = 0,15</i>	7,7	Orthorhombique	5,496(3)	5,559(2)	15,502(8)	473,6(8)
<i>x = 0,20</i>	8,5	Orthorhombique	5,495(2)	5,552(2)	15,500(7)	472,9(2)

**Tableau 16 :** Coefficient de retrait, symétrie cristalline, Paramètres de maille et volume à température ambiante pour  $SrTiO_3$ ,  $KMgF_3$  et les compositions  $(1-x)SrTiO_3-xKMgF_3$ .

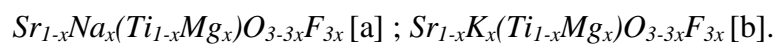
<i>composition</i>	$\Delta\Phi/\Phi(\%)$	<b>Symétrie</b>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>SrTiO<sub>3</sub></i>	0,4	Cubique	3,901(2)			59,4(1)
<i>KMgF<sub>3</sub></i>	-	Cubique	3,990(3)			63,5(2)
<i>x = 0,05</i>	2	Orthorhombique	5,503(2)	5,570(2)	15,494(4)	474,7(4)
<i>x = 0,10</i>	1,2	Orthorhombique	5,506(2)	5,572(2)	15,500(4)	475,2(5)
<i>x = 0,15</i>	0,4	Orthorhombique	5,508(1)	5,575(1)	15,504(3)	476,0(3)
<i>x = 0,20</i>	1,9	Orthorhombique	5,510(1)	5,583(1)	15,505(3)	477,0(3)

$$a_o \approx a_c \sqrt{2} \quad ; \quad b_o \approx a_c \sqrt{2} \quad ; \quad c_o \approx 4a_c$$

La figure 38 montre la variation de volume en fonction de la composition  $x$ . Les octaèdres  $TiO_6$  et  $MgF_6$  dans la structure pérovskite ont à peu près la même taille. L'augmentation de la taille du cation de  $Ti^{4+}$  à  $Mg^{2+}$  ( $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$  ;  $r_{Mg^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$  en coordination 6) est compensée par la diminution de la taille des anions  $O^{2-}$  à  $F^-$  ( $r_{O^{2-}} = 1,35 \text{ \AA}$  ;  $r_{F^-} = 1,285 \text{ \AA}$  en coordination 2) [147].



**Fig. 38.** Variation des volumes en fonction de la composition pour les phases :



La légère diminution du volume observée pour les phases  $(Sr,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$  est attribuée à la diminution de la taille des cations en coordinence 12 ( $r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$  ;  $r_{Na^+} = 1,39 \text{ \AA}$ ) [147]. Contrairement aux phases  $(Sr,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ , une légère augmentation du volume est observée pour les phases  $(Sr,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$ . Cette augmentation est liée à l'augmentation des rayons ioniques de  $Sr^{2+}$  ( $r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$ ) à  $K^+$  ( $r_{K^+} = 1,64 \text{ \AA}$ ) en coordinence 12 [147].

Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus dans nos précédents travaux sur les oxyfluorures dérivés de  $SrTiO_3$  [30,153].

## V. 2. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

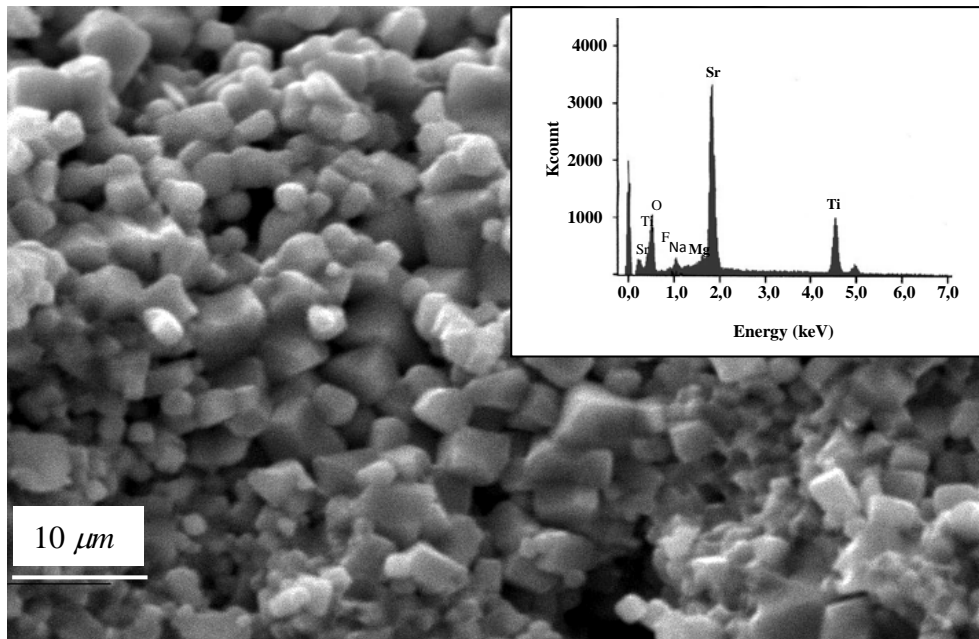
Aucune phase secondaire n'a été observée sur les différentes compositions analysées. Les micrographies ont révélé la présence de grains plus ou moins homogènes avec une taille variant entre 0,5 et 2  $\mu m$ .

Les figures 39 et 40 montrent les micrographies et les spectres EDAX, respectivement des céramiques de composition de départ  $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$  et  $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ . Tous les éléments chimiques incorporés dans le réseau de  $SrTiO_3$  sous forme de fluorures  $NaMgF_3$  et  $KMgF_3$  ont été clairement détectés.

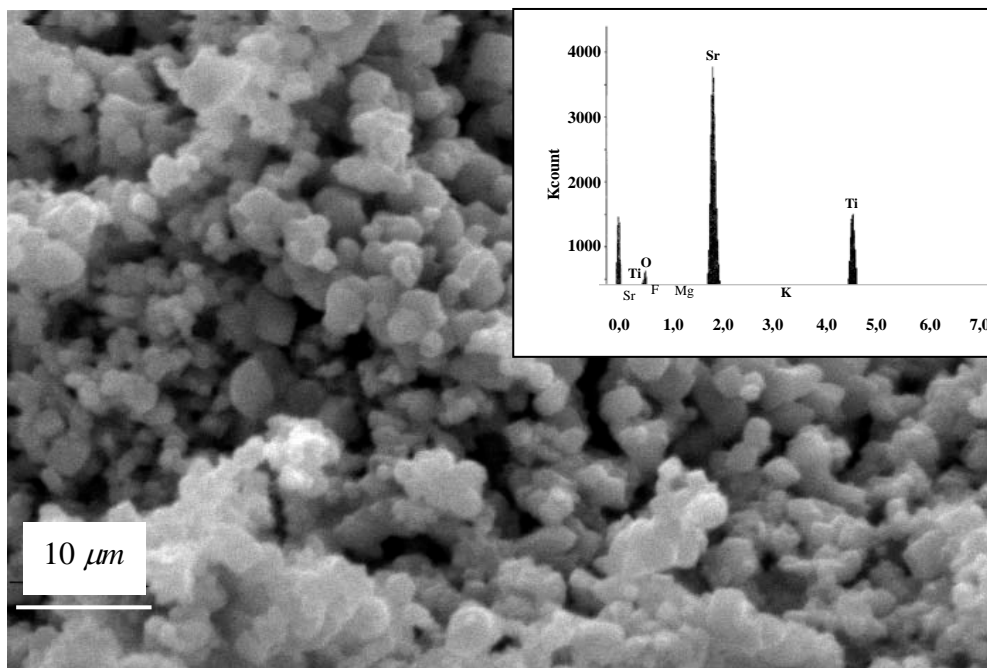
Les céramiques  $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$  sont plus denses que les céramiques  $Sr_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ . Les coefficients de retraits sont beaucoup plus importants avec l'ajout de  $NaMgF_3$  qu'avec  $KMgF_3$  (Tableaux 15 et 16). Ceci a déjà été observé dans les précédents travaux sur les systèmes  $BaTiO_3 - NaMgF_3$  et  $BaTiO_3 - KMgF_3$  [21].

## V. 3. MESURES DIELECTRIQUES

Les courbes  $\varepsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$  à 100 Hz et 1kHz ont en général la même allure, pour la plupart des compositions étudiées dans les deux systèmes. Les permittivités et les pertes diélectriques sont pratiquement constantes de la température ambiante à 250 - 300 °C environ, puis augmentent jusqu'à 500 °C, limite de la cellule de mesure.



**Fig. 39.** Micrographie et spectre EDAX de la céramique de composition de départ  $0,85\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{NaMgF}_3$ .



**Fig. 40.** Micrographie et spectre EDAX de la céramique de composition de départ  $0,85\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{KMgF}_3$ .

Plusieurs auteurs [154-156] ont montré la corrélation entre la taille des grains et les propriétés diélectriques dans les matériaux céramiques. Ces études ont montré que l'augmentation de la taille des grains conduit à une diminution de la permittivité diélectrique et à l'augmentation des pertes diélectriques. De plus, les joints de grains provoquent des tensions importantes au niveau des grains qui amènent de fortes permittivités [154,157]. Dans notre cas, les grains de nos céramiques sont assez fin (0,5 à 2  $\mu m$ ) et l'allure croissante des courbes vers les hautes températures peut être partiellement attribué aux tensions créées aux niveaux des joints de grains. Mais cet accroissement est surtout dû à l'augmentation de la conductivité électrique dans ces matériaux, due à la substitution de  $Sr^{2+}$  ( $\sigma = 7,62 \cdot 10^6 S.m^{-1}$ ),  $Ti^{4+}$  ( $\sigma = 2,34 \cdot 10^6 S.m^{-1}$ ) et  $O^{2-}$  ( $\sigma = 10^6 S.m^{-1}$ ) par respectivement  $Na^+$  ( $\sigma = 21 \cdot 10^6 S.m^{-1}$ ) ou  $K^+$  ( $\sigma = 13,9 \cdot 10^6 S.m^{-1}$ ),  $Mg^{2+}$  ( $\sigma = 22,6 \cdot 10^6 S.m^{-1}$ ) et  $F^-$ . Les ions chargés s'accumulent sur la surface et qui provoquent une polarisation interfaciale du matériau et fait augmenter les permittivités et les pertes diélectriques.

A température ambiante, les céramiques  $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$  donnent de meilleures permittivités diélectriques que la solution solide  $Sr_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ . Par contre, les pertes diélectriques sont plus importantes. Ceci est probablement relié aux faibles retraits obtenus pour les phases synthétisées. Zhu et al ont attribués la faible densité des céramiques à la formation de défauts dus à la préparation des céramiques massives sous pression hydrostatique. Le traitement thermique transforme ces défauts en macroporosité ce qui diminue la permittivité et augmente les pertes diélectriques [158]. Les tableaux 17 et 18 résument les caractéristiques diélectriques à température ambiante de ces céramiques.

A hautes températures, les pertes diélectriques diminuent avec l'augmentation de la composition  $x$  pour les céramiques  $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ , mais augmentent avec le taux du fluor pour les céramiques  $Sr_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .

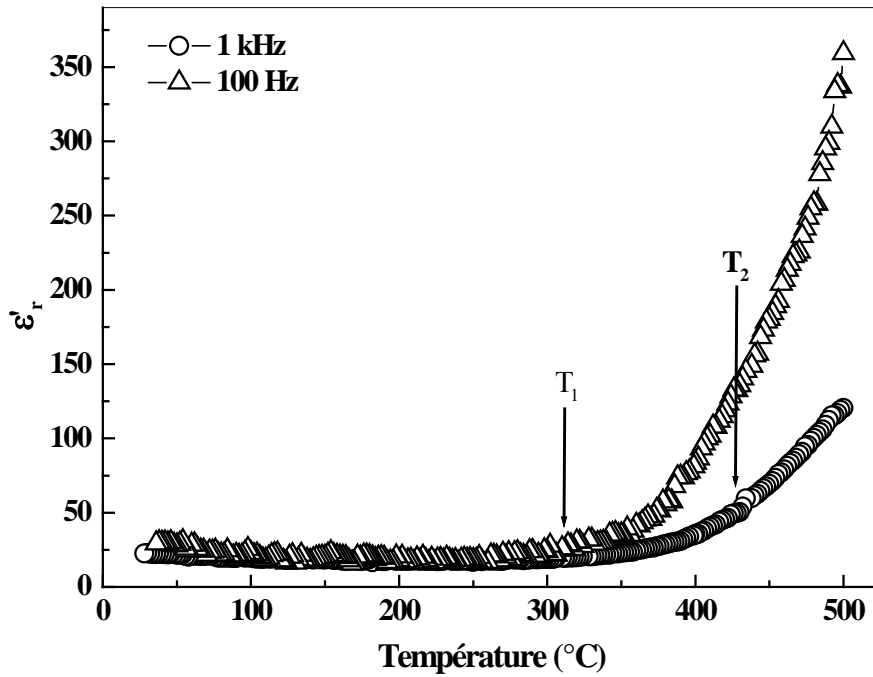
Aucun maximum diélectrique n'est observé dans le domaine de température étudié. Seulement deux à trois phénomènes diélectriques apparaissent entre 200 et 450 °C, sous forme d'épaulement. A titre d'exemple la variation thermique de la permittivité et des pertes diélectriques de la céramique de composition de départ  $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$  est donnée sur les figures 41 et 42 Les phénomènes thermiques sont observés à  $T_1 \approx 314$  °C et  $T_2 \approx 428$  °C.

**Tableau 17:** Caractéristiques diélectriques à température ambiante de la solution solide de composition  $(1-x)SrTiO_3 - xNaMgF_3$ .

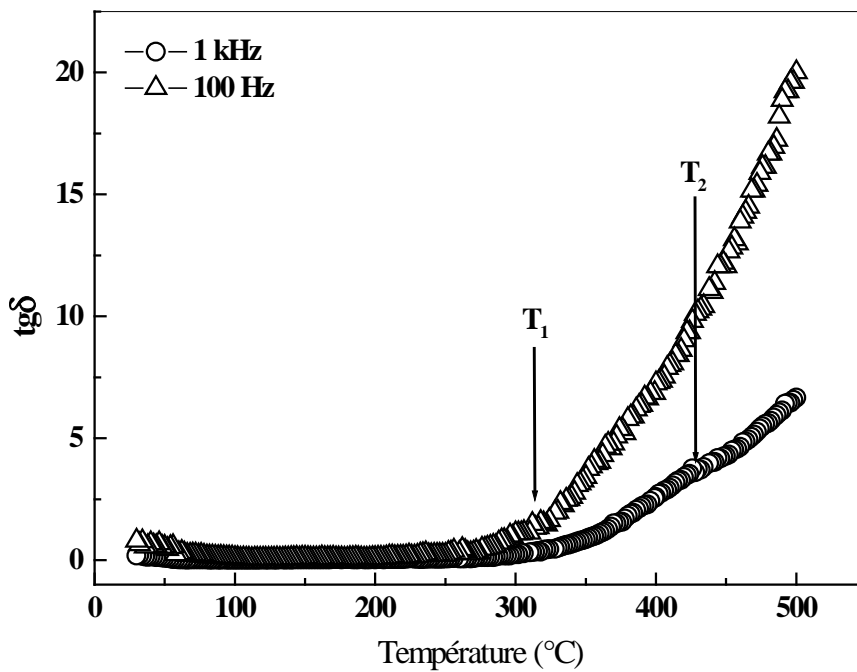
<i>Composition (x)</i>	$\varepsilon_r'$ (1 kHz, 100 Hz)	$tg \delta$ (1 kHz, 100 Hz)
<i>0,95SrTiO<sub>3</sub> - 0,05NaMgF<sub>3</sub></i>	19 18	0,05 0,11
<i>0,90SrTiO<sub>3</sub> - 0,10NaMgF<sub>3</sub></i>	46 98	2 6
<i>0,85SrTiO<sub>3</sub> - 0,15NaMgF<sub>3</sub></i>	23 29	0,2 0,79

**Tableau 18:** Caractéristiques diélectriques, à température ambiante, de la solution solide de composition  $(1-x)SrTiO_3 - xKMgF_3$ .

<i>Composition (x)</i>	$\varepsilon_r'$ (1 kHz, 100 Hz)	$tg \delta$ (1 kHz, 100 Hz)
<i>0,95SrTiO<sub>3</sub> - 0,5KMgF<sub>3</sub></i>	5 5	0,48 2
<i>0,90SrTiO<sub>3</sub> - 0,10KMgF<sub>3</sub></i>	4 6	0,90 0,70
<i>0,85SrTiO<sub>3</sub> - 0,15KMgF<sub>3</sub></i>	3 6	0,10 0,42
<i>0,925SrTiO<sub>3</sub> - 0,175K MgF<sub>3</sub></i>	10 17	2 9



**Fig. 41.** Variation thermique de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) pour la céramique de composition de départ  $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$ .



**Fig.42.** Variation thermique des pertes diélectriques ( $tg\delta$ ) pour la céramique de composition de départ  $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$ .

Dans le système  $SrTiO_3 - KMgF_3$ , c'est la céramique de composition de départ  $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$  qui donne les pertes les plus faibles à température ambiante. Une anomalie est observée sous forme d'épaulement sur la courbe  $\varepsilon_r' - T$  (Fig. 43). Cet épaulement est assez large, il s'étend entre 265 et 365 °C et son maximum se situe à 310 °C.

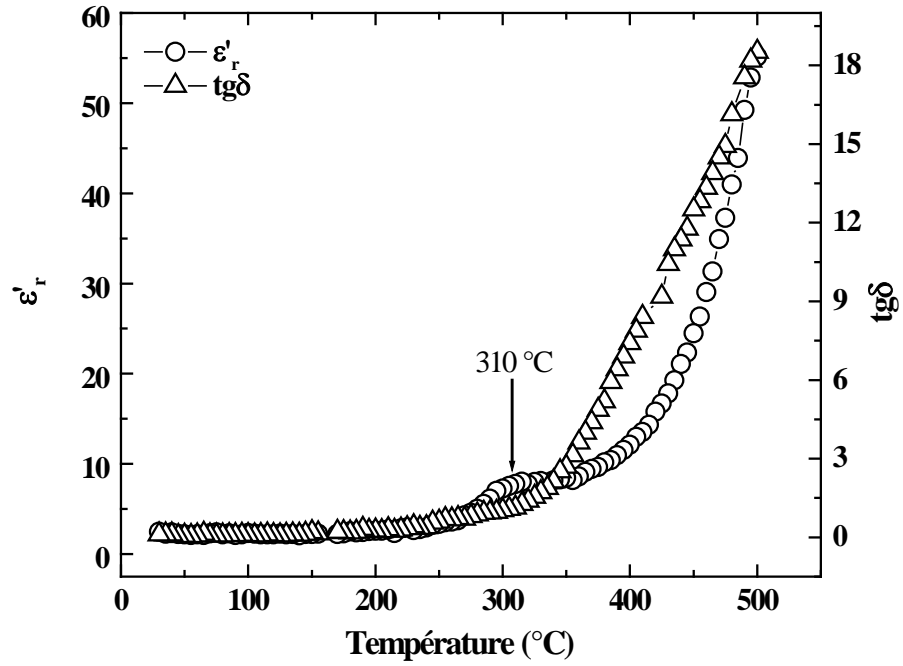
Les courbes  $\varepsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$  de la céramique de composition de départ  $0,825SrTiO_3 - 0,175KMgF_3$  sont différentes. Les pertes diélectriques augmentent assez rapidement jusqu'à 300 °C environ, cette croissance rapide est suivie par un palier qui s'étend sur une centaine de degrés. D'un autre côté, la courbe permittivité - température augmente doucement jusqu'à atteindre un palier qui apparaît dans le même domaine de température que pour  $tg\delta$ . A partir de 450 °C, la permittivité augmente très rapidement; cette croissance s'effectue entre 450 et 500 °C (Fig. 44). Les meilleures valeurs de la permittivité diélectrique sont trouvées pour cette céramique, quelque soit la fréquence ou la température.

Le comportement diélectrique de ces nouveaux oxyfluorures a déjà été observé pour les phases  $(Sr,M)(Ti,Li)(O,F)_3$ , (M = Ca, Sr ou Pb) [159], étudiées dans les précédents travaux de notre équipe de recherche. Bien que les valeurs obtenues pour les permittivités diélectriques de ces nouvelles céramiques soient conformes aux normes des condensateurs de type I, les facteurs de pertes sont encore importants et doivent être améliorés avant que ces céramiques ne trouvent des applications en tant que condensateurs.

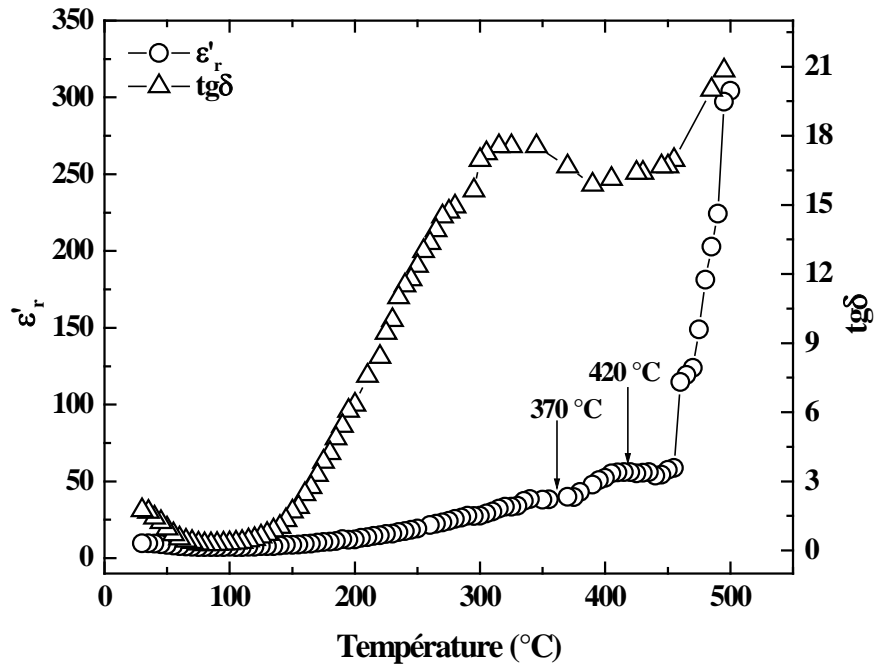
#### V. 4. ANALYSE CALORIMETRIQUE ET THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse calorimétrique différentielle a permis de déceler un, deux ou trois anomalies thermiques. Ces phénomènes apparaissent entre 200 et 450 °C et se traduisent de façon générale sur les courbes DSC par un changement de pente de la courbe. Les tableaux 19 et 20 donnent les résultats obtenus par l'analyse DSC. Ces phénomènes thermiques mettent en jeu de faibles énergies.

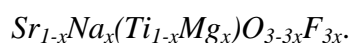
La figure 45 illustre l'exemple de la composition  $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ . L'analyse révèle une anomalie thermique à 322 °C. Les courbes ATG-DTG du même échantillon sont représentées sur la figure 46. La courbe ATG ne montre aucune perte de masse et aucun pic n'est observé sur la courbe DTG dans tout le domaine de température étudié.



**Fig. 43.** Variation thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ  $0,85\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{KMgF}_3$ , à 1 kHz.



**Fig. 44.** Variation thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ  $0,825\text{SrTiO}_3 - 0,175\text{KMgF}_3$ , à 1 kHz.

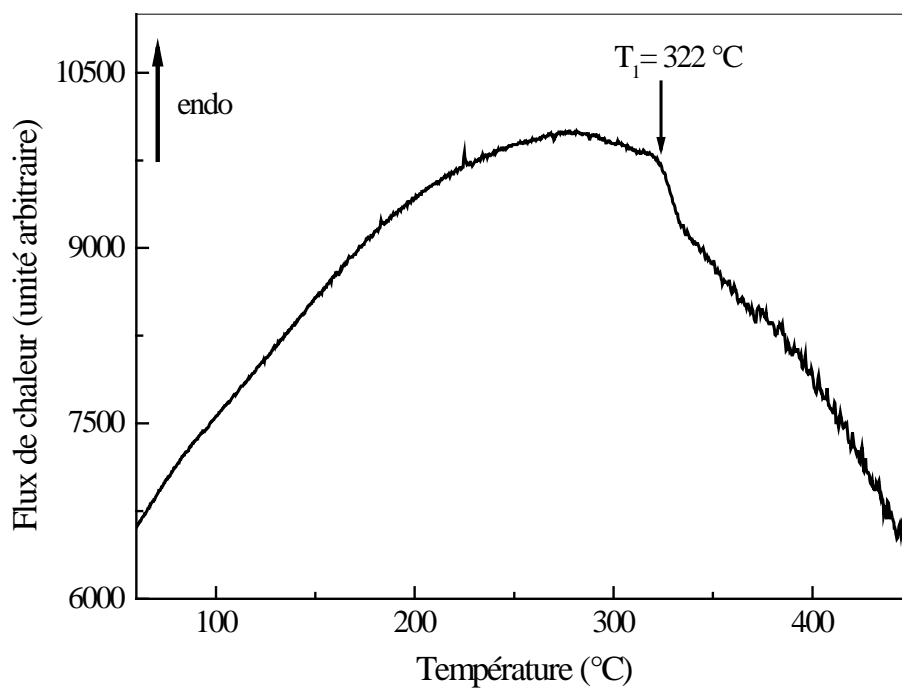
**Tableau 19** : Températures de transitions et enthalpies pour les oxyfluorures

<i>Composition</i>	$T_1$ (°C)	$\Delta H$ (kJ.mol. <sup>-1</sup> )	$T_2$ (°C)	$\Delta H$ (kJ.mol. <sup>-1</sup> )
$Sr_{0,95}Na_{0,05}(Ti_{0,95}Mg_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	227	19,02	412	2,68
$Sr_{0,90}Na_{0,10}(Ti_{0,90}Mg_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	239	6,14	395	0,18
$Sr_{0,85}Na_{0,15}(Ti_{0,85}Mg_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	252	2,97	394	0,14
$Sr_{0,80}Na_{0,20}(Ti_{0,80}Mg_{0,20})O_{2,40}F_{0,60}$	415	0,89	-	-

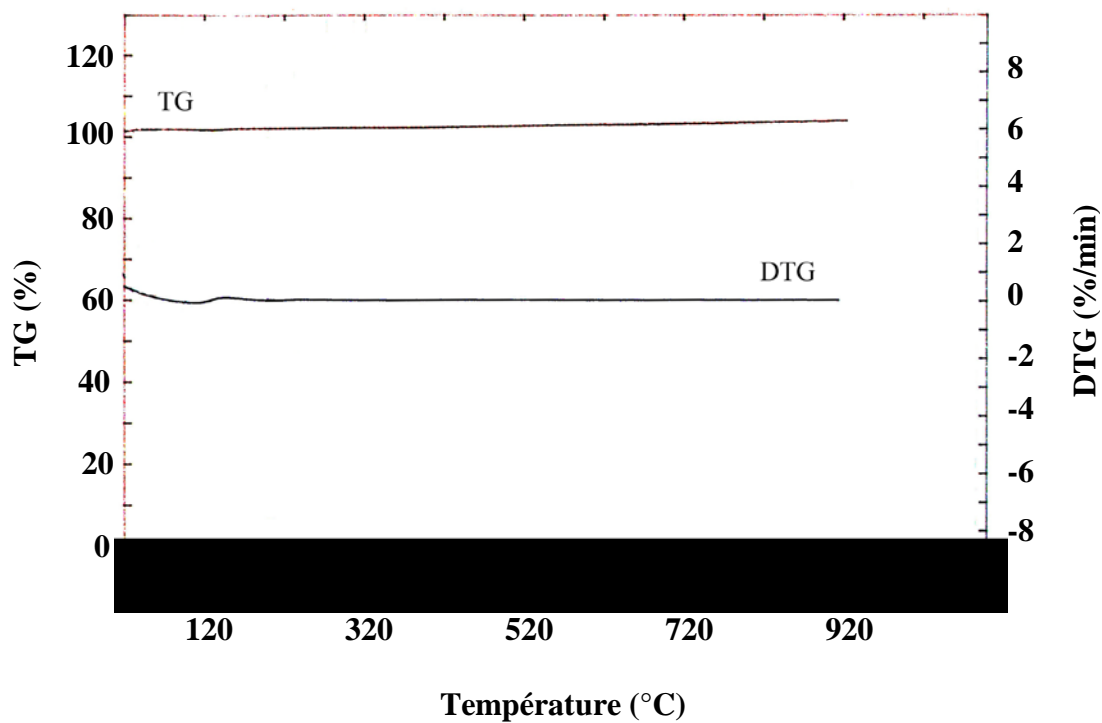
**Tableau 20** : Températures de transitions et enthalpies pour les oxyfluorures

<i>Composition(x)</i>	$T_1$ (°C)	$\Delta H_1$ (k.,mo., <sup>-1</sup> )	$T_2$ (°C)	$\Delta H_2$ (kJ.mol. <sup>-1</sup> )	$T_3$ (°C)	$\Delta H_3$ (kJ.mol. <sup>-1</sup> )
<b>0,05</b>	224	0,348	338	0,182	456	0,153
<b>0,10</b>	350	0,893	458	0,503	-	-
<b>0,15</b>	322	0,331	-	-	-	-
<b>0,175</b>	375	1,420	451	0,146	-	-

On peut donc dire que les phénomènes thermiques qui apparaissent à  $T_1$ ,  $T_2$  ou  $T_3$  sur les courbes diélectriques et DSC peuvent être attribués à des transitions de phase. Cependant, Les faibles valeurs de  $\Delta H$ , et l'absence de maximum diélectriques impliquent que ces transitions sont du second ordre.



**Fig. 45.** Courbe DSC de la composition:  $0,85\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{KMgF}_3$ .

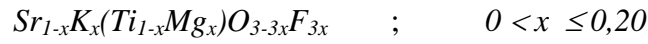
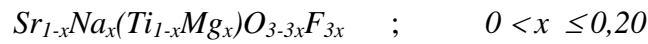


**Fig. 46.** Courbes ATG-DTG de la composition:  $0,85\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{KMgF}_3$

L'écart entre les températures de transition trouvées par les mesures diélectriques et par les analyses DSC peut être dû tout simplement à la nature différente entre les deux techniques. De plus, ces différences ont déjà été observées par notre équipe de recherche et par d'autres auteurs [59-62,8,27].

## V. 5. CONCLUSION

La caractérisation cristallographique des systèmes  $SrTiO_3 - MMgF_3$  ( $M = Na, K$ ), nous a permis de mettre en évidence deux solutions solides oxyfluorées de compositions:



La substitution simultanée du strontium par du sodium ou du potassium, du titane par le magnésium et de l'oxygène par le fluor, dans le réseau cubique de  $SrTiO_3$  a pour conséquence la formation d'un super réseau de type pérovskite. Ce dernier est isomorphe de celui de  $NaNbO_3$  orthorhombique à température ambiante.

Les valeurs des permittivités et des pertes diélectriques sont meilleures pour les phases à base de Sodium. A hautes températures, les pertes diélectriques diminuent avec la composition  $x$  pour les phases  $(Sr,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ , mais augmentent avec la composition  $x$  pour les phases  $(Sr,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$ .

Ces différences sont probablement dues au phénomène d'hydrolyse, qui provoque une diminution du fluor lors de traitements thermiques à l'air et qui est surtout notable dans le cas des composés au potassium. Ces résultats concordent avec ceux obtenus dans le cas des systèmes  $BaTiO_3 - NaMgF_3$  et  $BaTiO_3 - KMgF_3$ .

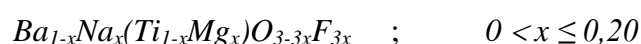
Aucun maximum diélectrique n'est observé sur les courbes  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$ , mais la DSC a permis d'observer deux à trois phénomènes thermiques. Les faibles énergies mises en jeu lors de ces anomalies nous font supposer que ces transitions sont du second ordre, d'autant plus qu'aucune perte de masse n'est associée à ces phénomènes ni aucun pic n'est décelé sur les courbes ATG-DTG.

# **CHAPITRE VI**

## **LES PHASES (Ba,Na)(Ti,Mg)(O,F)<sub>3</sub>**

## VI. 1. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude par diffraction X sur poudre, à température ambiante, des différentes compositions synthétisées nous a permis d'identifier une nouvelle solution solide de composition:



La figure 47 donne les diffractogrammes de la pérovskite quadratique  $BaTiO_3$  et des phases de compositions de départ  $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$  obtenues après un traitement thermique de 950 °C pendant 2 h. La symétrie quadratique disparaît pour de faibles taux de fluorures et fait place à la phase cubique paraélectrique. Le dédoublement de la raie à  $2\theta \approx 45^\circ$  qui correspond aux réflexions des plans (002) et (200) dans le  $BaTiO_3$  quadratique fait place à un seul pic à partir de la composition  $x \geq 0,010$ .

Ce résultat peut être attribué à la diminution du degré de covalence des liaisons au sein de l'octaèdre  $TiO_6$  quand le  $Ti^{4+}$  est remplacé par  $Mg^{2+}$  et  $O^{2-}$  par  $F^-$ . Ces résultats concordent avec ceux déjà obtenus dans de précédents travaux sur le système  $BaTiO_3 - NaMgF_3$  [21, 160].

Les spectres RX de ces phases sont indexés par comparaison avec la phase cubique de  $BaTiO_3$  à température ambiante. Le tableau 21 donne les coefficients de retraits, les paramètres de maille et le volume des phases  $(Ba,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ . Les retraits augmentent faiblement avec le taux du fluor.

## VI. 2. ETUDE DIELECTRIQUE

Le tableau 22 résume les caractéristiques diélectriques des mesures à 1 kHz. Les permittivités relatives et les pertes diélectriques sont meilleures que celles trouvées pour les systèmes  $CaTiO_3 - NaF - MgF_2$ ,  $CaTiO_3 - KMgF_3$ ,  $SrTiO_3 - NaMgF_3$  et  $SrTiO_3 - KMgF_3$  précédemment étudiés.

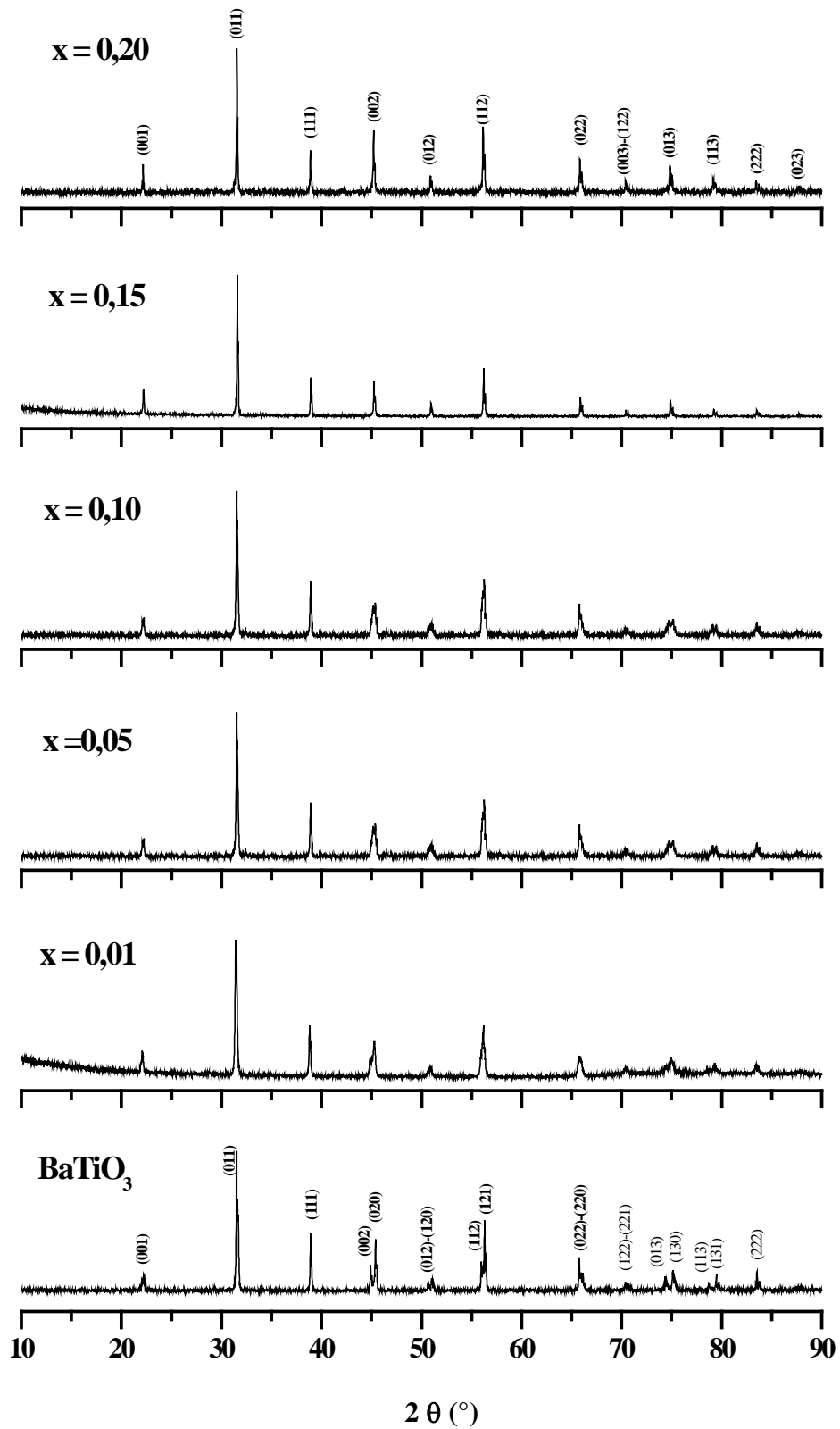


Fig. 47. Diffractogrammes de  $BaTiO_3$  et des des phases de composition de départ  $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .

**Tableau 21:** Coefficient de retrait, paramètres de maille et volume à température ambiante des compositions  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$

<i>Composition</i>	$\Delta\Phi / \Phi(\%)$	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>BaTiO<sub>3</sub></i>	-	3,998(1)	4,032(1)	64,448(1)
<i>Ba<sub>0,99</sub>Na<sub>0,01</sub>(Ti<sub>0,99</sub>Mg<sub>0,01</sub>)O<sub>2,97</sub>F<sub>0,03</sub></i>	3,9	3,996(1)		63,808(1)
<i>Ba<sub>0,95</sub>Na<sub>0,05</sub>(Ti<sub>0,95</sub>Mg<sub>0,05</sub>)O<sub>2,85</sub>F<sub>0,15</sub></i>	4,2	3,989(2)		63,473(2)
<i>Ba<sub>0,90</sub>Na<sub>0,10</sub>(Ti<sub>0,90</sub>Mg<sub>0,10</sub>)O<sub>2,70</sub>F<sub>0,30</sub></i>	4,9	4,004(1)		64,192(1)
<i>Ba<sub>0,85</sub>Na<sub>0,15</sub>(Ti<sub>0,85</sub>Mg<sub>0,15</sub>)O<sub>2,55</sub>F<sub>0,45</sub></i>	4,9	4,011(1)		64,529(1)
<i>Ba<sub>0,80</sub>Na<sub>0,20</sub>(Ti<sub>0,80</sub>Mg<sub>0,20</sub>)O<sub>2,40</sub>F<sub>0,60</sub></i>	5,1	4,014(1)		64,674(1)

**Tableau 22:** Caractéristiques diélectriques à température ambiante et 1 kHz de la solution solide de composition  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$

<i>Composition</i>	$\epsilon'_r$ (300 K)	<i>tg δ</i> (300 K)
<i>Ba<sub>0,95</sub>Na<sub>0,05</sub>(Ti<sub>0,95</sub>Mg<sub>0,05</sub>)O<sub>2,85</sub>F<sub>0,15</sub></i>	180	0,014
<i>Ba<sub>0,90</sub>Na<sub>0,10</sub>(Ti<sub>0,90</sub>Mg<sub>0,10</sub>)O<sub>2,70</sub>F<sub>0,30</sub></i>	170	0,016
<i>Ba<sub>0,85</sub>Na<sub>0,15</sub>(Ti<sub>0,85</sub>Mg<sub>0,15</sub>)O<sub>2,55</sub>F<sub>0,45</sub></i>	163	0,014
<i>Ba<sub>0,80</sub>Na<sub>0,20</sub>(Ti<sub>0,80</sub>Mg<sub>0,20</sub>)O<sub>2,40</sub>F<sub>0,60</sub></i>	59	0,02

Les figures 48 et 49 montrent l'évolution thermique respectivement, des permittivités relatives et des pertes diélectriques pour les céramiques de composition  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ , à 1 kHz. Les courbes  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$  ont même allure pour les différentes compositions. Les permittivités diélectriques diminuent de la température ambiante à 250 °C environ, deviennent assez constantes autour de 250 – 350 °C puis augmentent à hautes températures. Les pertes diélectriques sont constantes de la température ambiante à 300 °C puis augmentent jusqu'à 500 °C, limite de la cellule de mesure.

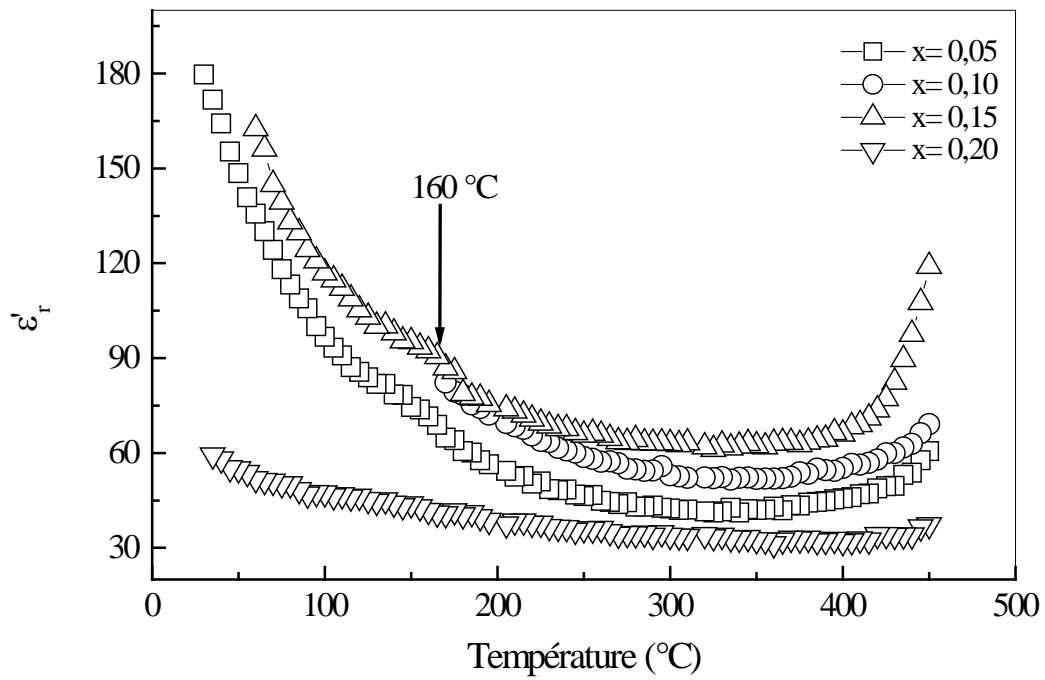
L'accroissement des courbes  $\epsilon_r' - T$  et  $tg\delta - T$  à hautes températures est causé par l'accumulation des ions chargés à la surface, qui provoque une conductivité électrique assez importante au sein de la céramique. Cet accroissement est plus rapide et plus important à 100 Hz qu'à 1 kHz.

L'allure des courbes  $\epsilon_r' - T$  à basses températures peut s'expliquer par l'existence de la transition de phase quadratique – cubique située en dehors des limites de la cellule de mesures. Les études antérieures de notre équipe de recherche sur le système  $BaTiO_3 - NaMgF_3$  [25], avaient montré que cette transition a lieu à basses températures (inférieures à la température ambiante).

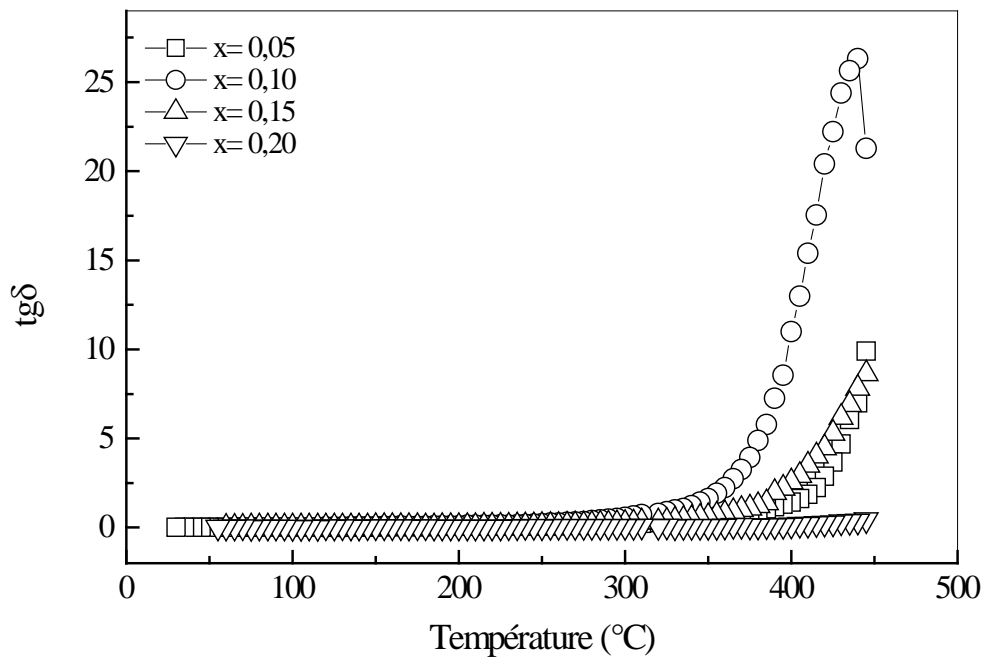
Aucun maximum diélectrique n'est observé, mais les courbes  $\epsilon_r' - T$  des céramiques de compositions  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$  ( $x = 0,05$  et  $x = 0,15$ ), montrent un épaulement vers 160 °C. Cette anomalie est sûrement due à la transition quadratique – cubique de  $BaTiO_3$ .

### VI. 3. ANALYSE CALORIMETRIQUE

La transition quadratique – cubique qui existe à basses températures pour le système  $BaTiO_3 - NaF - MgF_2$  n'a pas pu être décelée par DSC puisque les analyses ont été effectuées entre la température ambiante et 600 °C. Néanmoins, la transition du second ordre quadratique–cubique de  $BaTiO_3$ , observable sous forme d'épaulement sur les courbes  $\epsilon_r' - T$  (Fig. 48.) a été détectée. La présence de  $BaTiO_3$  dans ces compositions est dû à un gradient de composition qui peut être évité en effectuant le frittage à des températures supérieures à 950 °C.



**Fig. 48.** Variation thermique de la permittivité diélectrique à 1 kHz pour les céramiques de composition  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$

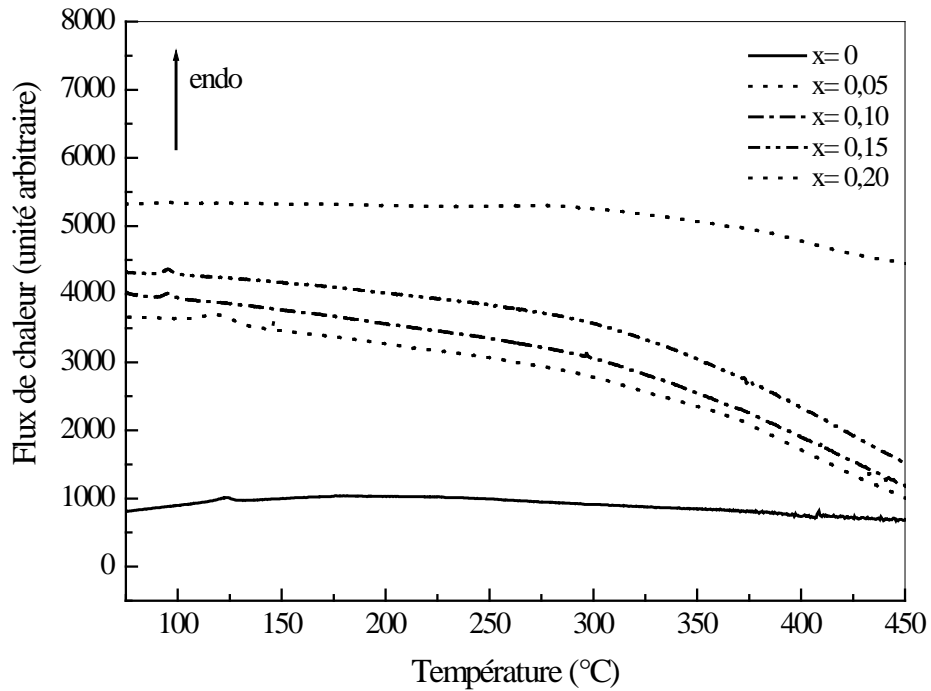


**Fig. 49.** Variation thermique des pertes diélectriques à 1 kHz pour les céramiques de composition  $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$

Le tableau 23 donne les températures de transitions et les enthalpies déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). On retrouve la température de transition de  $BaTiO_3$ , qui est donnée en général dans la littérature, entre 120 et 135 °C. Les enthalpies mises en jeu lors de cette transition quadratique – cubique sont assez faibles. La figure 50 donne les courbes DSC obtenues pour  $BaTiO_3$  et quelques compositions du système  $BaTiO_3 - NaF - MgF_2$ .

**Tableau 23** : Températures de transitions et enthalpies pour les compositions  $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$

Composition	T (°C)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$BaTiO_3$	122	0,077
$0,95BaTiO_3 - 0,05NaF - 0,05MgF_2$	120	0,315
$0,90BaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$	95	0,065
$0,85BaTiO_3 - 0,15NaF - 0,15MgF_2$	94	0,071
$0,80BaTiO_3 - 0,20NaF - 0,20MgF_2$	93	0,054

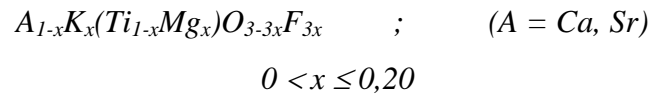
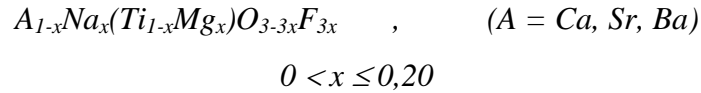


**Fig. 50.** Courbes DSC pour les compositions de départ  $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$

CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES

L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élaboration de nouvelles phases oxyfluorées inédites, dérivées des pérovskites  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et  $BaTiO_3$ , et l'amélioration de leurs performances. Nous avons donc préparé en atmosphère libre et à basse température, plusieurs compositions, sous forme de poudres et de céramiques massives.

L'analyse radiocristallographique sur poudre, à température ambiante a permis de mettre en évidence plusieurs solutions solides inédites, de structure pérovskite :



Les nouvelles phases oxyfluorées  $(Ca,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$  et  $(Ca,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$  ont été indexées par isotypie avec la phase orthorhombique  $CaTiO_3$ .

Les phases inédites  $(Sr,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$  et  $(Sr,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$  ont été indexées par isotypie avec la pérovskite orthorhombique  $NaNbO_3$ . La structure de  $SrTiO_3$  pur est fortement modifiée par l'incorporation des fluorures. Ceci est la conséquence de la formation d'une pérovskite complexe dont la structure est isomorphe avec  $NaNbO_3$  orthorhombique. Cet important changement structural est probablement dû à des pivotements complexes des octaèdres réguliers  $TiO_6$  et  $MgF_6$ , les uns par rapport aux autres, autour d'un des axes d'ordre 4. Cette rotation est induite par les interactions entre les ions voisins.

Dans le système  $BaTiO_3 - NaF - MgF_2$ , la symétrie quadratique à température ambiante de la pérovskite  $BaTiO_3$  disparaît pour de faibles taux des mélanges  $(NaF + MgF_2)$ . Cette disparition fait place à la phase cubique paraélectrique pour des valeurs de  $x \geq 0,010$ . Ce résultat peut être attribué à la diminution du degré de covalence des liaisons au sein de l'octaèdre  $TiO_6$  quand le  $Ti^{4+}$  est remplacé par  $Mg^{2+}$  et  $O^{2-}$  par  $F^-$ .

Les mesures de retrait montrent que les oxyfluorures  $A_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$  ( $A = Ca, Sr$ ) sont plus densifiés que les céramiques synthétisées avec le fluorure  $KMgF_3$ .

L'examen des micrographies des céramiques n'a révélé aucune phase secondaire pour toutes les phases. Les échantillons sont plus ou moins poreux. La taille des grains varie entre 0,5 et 5  $\mu m$ . Les grains sont de taille et de forme différentes pour les phases dérivées de  $CaTiO_3$  et plus ou moins homogènes pour les oxyfluorures dérivés de  $SrTiO_3$ .

Les oxyfluorures dérivés des pérovskites  $CaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  ont le même comportement diélectrique. Pour la plupart des compositions, les permittivités et les pertes diélectriques sont pratiquement constantes de la température ambiante à 300 °C environ. Au-delà, une augmentation plus ou moins rapide est observée. Cet accroissement à hautes températures est dû à une augmentation de la conductivité électrique dans la céramique.

Les valeurs des permittivités et des pertes diélectriques sont meilleures pour les phases à base de Sodium. Cette différence est expliquée par un phénomène d'hydrolyse, qui provoque une diminution du fluor lors de traitements thermiques à l'air et qui est surtout notable dans le cas des composés au potassium.

En outre, aucun maximum diélectrique n'est observé dans le domaine de température étudié. Cependant, un, deux ou trois anomalies diélectriques apparaissent entre 250 et 450 °C. Ces phénomènes thermiques sont confirmés par les analyses calorimétriques différentielles. De faibles enthalpies sont associées à ces transitions de phases, qui sont du second ordre, puisqu'elles ne s'accompagnent d'aucun changement dans le système cristallin

Bien que les valeurs obtenues pour les permittivités diélectriques soient conformes aux normes des diélectriques de type I, les facteurs de pertes trouvés sont assez importants et doivent être améliorés avant que ces nouvelles céramiques ne trouvent leurs applications dans la fabrication des condensateurs de type I.

Les caractéristiques diélectriques des phases  $(Ba,Na)(Mg,Ti)(O,F)_3$ , sont meilleures que celle trouvées pour les autres systèmes. La transition quadratique - cubique n'est pas mise en évidence parce qu'elle apparaît à basses températures. Néanmoins, La DSC a détecté la transition du second ordre quadratique - cubique de  $BaTiO_3$ , observable sous forme d'épaulement sur les courbes  $\epsilon_r' - T$ . La présence de  $BaTiO_3$  dans ces compositions est due à un manque de réactivité, qui peut être évité si le frittage est effectué à des températures supérieures à 950 °C.

Le travail effectué doit être complété et approfondi pour essayer d'améliorer les propriétés des nouvelles phases oxyfluorées obtenues. Dans cette optique, nos travaux vont nous permettre:

- \* d'améliorer les conditions de frittage;
- \* d'effectuer des mesures diélectriques en fréquences, pour étudier d'éventuels phénomènes de résonance ou de relaxation. Les travaux antérieurs de notre équipe de recherche sur les oxyfluorures dérivés des pérovskites  $ATiO_3$  ont montré déjà des phénomènes de résonance;
- \* de réaliser des analyses de diffractions X à hautes températures.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] K.Hayashi, T.Yamamoto, T. Sakuma, Key Eng. Mater., **157-158** (1999) 199-206.
- [2] X.X. Xi, H.C. Li, W. Si, A.A. Sirenko, L.A. Akimov, J.R. Fox, J. electr. **4 :2/3**  
(2000) 393-405.
- [3] M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, J. European Ceram. Soc., **21** (2001) 1981-1984.
- [4] H. Shen, Y. Song, H. Gu, P. Wang, Y. Xi, Mater. Letters, **56** (2002) 802-805.
- [5] W. Zhu, Z. Wang, K. Yao, X. Yao, Key Eng. Mater., **228-229** (2002) 31-36.
- [6] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart, Mater. Science and Eng., **C23**  
(2003) 447-450.
- [7] L. Benziada-Taïbi, A. Mezroua, R. Von Der Muhll, Ceramics Silikàty, **48(4)**  
(2004) 180-184.
- [8] E. Brzozowski, M.S. Castro, J. European Ceram. Soc., **24** (2004) 2499-2507.
- [9] L. Li, J. Zhao, Z. Gui, Ceramics International, **30** (2004) 1073-1078.
- [10] K. Park, D.J. Seo, Mater. Chem. Phys. **85** (2004) 47-51.
- [11] D.H. Yoon, B.I. Lee, J. European Ceram. Soc., **24** (2004) 739-752.
- [12] D.H. Yoon, B.I. Lee, J. European Ceram. Soc., **24** (2004) 753-761.
- [13] Y. Yuan, S. Zhang, W. You, Mater. Letters, **58** (2004) 1959-1963.
- [14] D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu, Y. Hu, S. Gong, Sensors and Actuators, **A116**  
(2004) 450-454.
- [15] L. Taïbi – Benziada, Mater. Science Forum, **492 – 493** (2005) 109-114.
- [16] T. Hu, A. Uusimäki, H. Jantunen, S. Leppävuori, K. Soponmanee, S. Sirisoonthorn,  
Ceramics International, **31** (2005) 85-93.
- [17] B.D. Lee, H.R. Lee, K.H. Yoon, Y.S. Cho, Ceramics International, **31**  
(2005) 143-146.
- [18] W.W. Cho, H. Ohsato, G. Zouganelis, J. European Ceram. Soc., **26** (2006) 1865-1868.

- [19] S. Kumagai, K. Wakino, A. Ando, T. Kitazawa, *J. European Ceram. Soc.*, **26** (2006) 1817-1820.
- [20] S. Wang, S. Zhang, X. Zhou, B. Li, Z. Chen, *Mater. Letters*, **60** (2006) 909-911.
- [21] L. Benziada –Taïbi, Thèse de Doctorat ès Science, USTHB (1987).
- [22] L. Benziada, J. Ravez, *J. Fluor. Chem.*, **73** (1995) 69-71.
- [23] M. Meyar, L. Benziada, *J. European Ceram. Soc.*, **27** (2007) 1097-1100.
- [24] Z. Ladjeroud, L. Benziada, J. Ravez, *Ferroelectrics*, **154** (1994) 207-212.
- [25] L. Benziada, Z. Ladjeroud, J. Ravez, *Ferroelectrics*, **124** (1991) 73-78.
- [26] L. Taïbi-Benziada, *Solid State Phenomena*, **90-91** (2003) 433-438.
- [27] A. Mezroua, L. Taïbi-Benziada, *K. Eng. Mater.*, **264-268** (2004) 1281-1284.
- [28] L. Taïbi-Benziada, H. Cherfouh, *J. Phys. Chem. Solids*, **68** (2007) 1003-1007.
- [29] H. Kermoun, L. Benziada-Taïbi, *J. Fluor. Chem.*, **99** (1999) 119-122.
- [30] D. Talantikite, Z. Ladjeroud, L. Taïbi-Benziada, *K. Eng. Mater.*, **264-268** (2004) 1189-1192.
- [31] J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Ed. Dunod, Paris (2000).
- [32] V.M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I, Mat. Natur.*, **2** (1926) 7.
- [33] H.F. Kay, *Brit. Elec. Res. Assoc., Ref LT 257* (1951).
- [34] K. Fujino, S. Karato, Z. Wang, *EOS n° 74, Suppl 4* (1993) 543.
- [35] F. Guyot, P. Richet, P. Courtial, P. Gillet, *Phys. Chem. Miner.*, **20** (1993) 141-146.
- [36] Y. Wang, R.C. Lieberman, *Phys. Chem. Miner.*, **20** (1993) 147-158.
- [37] S.A.T. Redfern, *J. Phys. Condens. Matter*, **8** (1996) 8267-8275.
- [38] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, T. Nagasaki, *J. Nucl. Mater.* **247** (1997) 72-75.
- [39] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, *J. Phys. Condens. Matter*, **11** (1999) 1479-1488.

- [40] R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 2867-2872.
- [41] R.H. Buttner, E.N. Maslen, *Act. Crystallogr.*, **B48** (1992) 644-649.
- [42] S.K. Manik, S.K. Pradhan, *Mater. Chem. Phys.*, **86** (2004) 284-292.
- [43] M. Hu, H.R. Wenk, D. Sinitsyna, *J. Am. Mineral.*, **77** (1992) 359-.
- [44] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, *Solid State Communications*, **110** (1999) 611-614.
- [45] Y.X. Wang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, *Solid State Communications*, **117** (2001) 461-464.
- [46] C.J. Ball, R.G. Blake, D.J. Cassidy, J. L. Woolfrey, *J. Nucl. Mater.*, **151** (1988) 151-161.
- [47] Y. Arita, K. Nagarajan, T. Ohashi, T. Matsui, *J. Nucl. Mater.*, **247** (1997) 94-97.
- [48] Y. Hanajiri, H. Yokoi, T. Matsui, Y. Arita, T. Nagasaki, H. Shigematsu, *J. Nucl. Mater.*, **247** (1997) 285-288.
- [49] T.V. Barinova, I.P. Borovinskaya, V.I. Ratnikov, *Key Eng. Mater.*, **217** (2002) 193-200.
- [50] O.P. Shrivastava, R. Srivastava, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **45** (2002) 103-106.
- [51] O. P. Shrivastava, N. Kumar, I.B. Sharma, *Bull. Mater. Sci.*, **27** (2004) 121-126.
- [52] Y. Li, S. Qin, F. Seifert, *J. Solid State Chem.*, **180** (2007) 824-833.
- [53] A.G. Andersen, T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, M. Shimizu, K. Takehira, *Catal. Lett.*, **18** (1993) 37-48.
- [54] H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Materials Research Bulletin*, **37** (2002) 2401-2406.
- [55] M. Preda, M. Caldararu, M.A. Dragan, *Key Eng. Mater.*, **206-213** (2002) 147-150.
- [56] C.L. Huang, C.L. Pan, S.J. Shium, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2002) 111-115.

- [57] B. Jančar, D. Suvorov, M. Valant, Key Eng. Mater., **206-213** (2002) 1289-1292.
- [58] <http://galen1.us.es/web.personales/ilagares/fisica/trabajos.de.facultad/titanato.de.bario/explicacion.de.las.transiciones.de.fase/index.htm>.
- [59] N. V. Krainyukova, V.V. Butskii, Applied Surface Science, **235** (2004) 43-48.
- [60] T. Sakudo, H. Unoki, Phys.Rev. Letters., **26** (1971) 851-853.
- [61] G. Shirane, K. Yamada, Phys. Rev., **177** (1969) 858-863.
- [62] W. Zhong, D. Vanderbilt, Phy. Rev., **53(9)** (1996) 5047-5050.
- [63] Y.L. Du, G. Chen, M. S. Zhang, Solid State Communications **130** (2004) 577-580.
- [64] Z. Salman, R.F. Kiefl, K.H. Chow, M.D. Hossain, T.A. Keeler, S.R. Kreitzman, C.D.P. Levy, R.I. Miller, T.J. Parolin, M.R. Pearson, H. Saadaoui, J.D. Schultz, M. Smadella, D. Wang, W.A. MacFarlane, Cond. Mat., (2006) 1-5.
- [65] K.A. Müller, H. Burkard, Phys. Rev. **B19** (1979) 3593-3602.
- [66] M. Yuan, C.L. Wang, Y.X. Wang, R. Ali, J.L. Zhang, Solid State Communications, **127** (2003) 419-421.
- [67] P.A Fang, H. Shen, Y.W. Song, P.C. Wang, M. Ceh, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 2509-2513.
- [68] C.Y. Liu, T.Y. Tseng, Ceramics International, **30** (2004) 1101-1106.
- [69] W. Meneskiou, H.J. Schreiner, K.H. Härdtl, E. Ivers-Tiffée, Sensors and Actuators, **B59** (1999) 184-189.
- [70] R. Meyer, R. Waser, Sensors and Actuators, **B101** (2004) 335-345.
- [71] K. Ueno, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S.I. Hirano, Key Eng. Mater., **264-268** (2004) 1129-1134.
- [72] J. Li, S. Luo, M.A. Alim, Mater. Letters, **60** (2006) 720-724.
- [73] A. Visinoiu, M. Alexe, H.N. Lee, D.N. Zakharov, A. Pignolet, D. Hesse, U. Gösele, J. Appl. Phys., **91(12)** (2002) 10157-10162.
- [74] Y.W. Li, J.L. Sun, J. Chen, X. J. Meng, J. H. Chu, J. Crystal Growth, **285**

- (2005) 595-599.
- [75] J. Wang, S. Yin, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry, **165** (2004) 149-156.
- [76] K. Sahner, M. Fleischer, E. Magori, H. Meixner, J. Deerberg, R. Moos, Sensors and Actuators, **B114** (2006) 861-868.
- [77] A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamchane, S. Gevorgian, J. European Ceram. Soc. **23** (2003) 2711-2715.
- [78] J.J. Wang, C.L. Huang, Mater. Letters, **60** (2006) 1280-1283.
- [79] F. Leccabue, B.E. Watts, G. Bocelli, Ferroelectrics Thin Films, Edizioni ETS, Parma (Italy) (1997).
- [80] T. Shiosaki, in proceedings of Ferroelectrics Thin Films, Edizioni ETS, Parma (Italy) (1997) 19-44.
- [81] M. Alexe, J.F. Scott, Key Eng. Mater., **206-213** (2002) 1267-1270.
- [82] J.F. Scott, Mater. Science and Eng., **B120** (2005) 6-12.
- [83] H.D. Megaw, Nature, **154** (1945) 484.
- [84] P. Vousden, Acta Cryst., **4** (1951) 373-376.
- [85] H.T. Evans, Acta Cryst. **14** (1961) 1019-1026.
- [86] B. Matthias, A. Von Hippel, Physic. Rev., **73** (1948) 1378-1384.
- [87] M.E. Caspari, W.J. Merz, Physic. Rev., **80** (1950) 1082-1089.
- [88] Y. Okino, N. Kohzu, Y. Mizuno, M. Honda, H. Chazono, H. Kishi, K. Eng. Mater., **157-158** (1999) 9-16.
- [89] H. Konaka, H. Sano, T. Konoike, K. Eng. Mater., **181-182** (2000) 3-6.
- [90] K. Park, J.G. Kim, J. Kim, W.S. Cho, Mater. Sci. Eng., **B88** (2002) 9-13.
- [91] N. Ule, D. Makovec, M. Drofenik, K. Eng. Mater., **206-213** (2002) 1413-1416.
- [92] M. Kuwabara, T. Ide, Ceram. Bulletin, **66(9)** (1987) 1401-1405.
- [93] W. Zhu, J. Deng, O. K. Tan, X. Chen, K. Eng. Mater., **214-215** (2002) 183-188.

- [94] T. Rayane, Y. Boucheffa, A. Mezroua, K. Eng. Mater., **264-268** (2004) 2215-2218.
- [95] T.J. Hwang, G.M. Choi, *Sensors and Actuators*, **B40** (1997) 187-191.
- [96] J. Yuk, T. Troczynski, *Sensors and Actuators*, **B94** (2003) 290-293.
- [97] L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82(4)** (1999) 1064-1066.
- [98] O. Steigelmann, P. Goertz, *K. Eng. Mater.*, **264-268** (2004) 1161-1164.
- [99] E. Patiño, A. Stashans, R. Nieminen, *Key Eng. Mater.*, **206-213** (2002) 1325-1328.
- [100] D. Nagano, M. Sugiura, N. Wakiya, H. Funakuo, K. Shinozaki, N. Mizutani, *K. Eng. Mater.* **216** (2002) 87-90.
- [101] J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82(5)** (1999) 1345-1348.
- [102] J. Li, M. Kuwabara, *Key Eng. Mater.*, **248** (2003) 129-132.
- [103] C.M. Ditung, T.W. Button, *Key Eng. Mater.*, **206-213** (2002) 1263-1266.
- [104] S.G. Lee, S.S. Lim, Y.H. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **11(2)** (2002) 236-240.
- [105] Y.R. Liu, P.T. Lai, G.Q. Li, B. Li, J.B. Peng, H.B. Lo, *Mater. Chem. Phys.*, **94** (2005) 114-118.
- [106] <http://www.p11.physik.uni-stuttgart.de/indexjs.html>
- [107] Y. Xiao, Thèse de doctorat en philosophie, Pasadena, Californie (2004).
- [108] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>ème</sup> édition Dunod (1998).
- [109] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82(4)** (1999) 797-817.
- [110] T.A. Asare, Master of Science, Blacksburg, Virginia (2004).
- [111] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Ed. Masson, Paris (1997).
- [112] G. Godefroy, *Ferroélectricité*, *Techniques de l'ingénieur*, **E1870** (1999).
- [113] K. Aizu, *Phys. Rev.*, **B2** (1970) 754-772.
- [114] M.S. Tsai, S.C. Sun, T.Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82(2)** (1999) 351-358.
- [115] D.F.K. Hennings, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7** (2001) 1-6.

- [116] J. Kim, S.Y. Koo, S.J.L. Kang, *Key Eng. Mater.*, **214-215** (2002) 61-66.
- [117] A. Lookman, J. McAneney, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rios, A. Ruediger, M. Dawber, J.F. Scott, *Appl. Phys. Letters*, **85(21)** (2004) 5010-5012.
- [118] A.R. Von Hippel, *Dielectrics Materials and Applications*, M.I.T. Press, Massachusetts (1966).
- [119] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2002).
- [120] J.P. Bâillon, J.M. Dorlot, *Des Matériaux*, Presses Internationales polytechnique, Montréal (2000).
- [121] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Matériaux, Microstructure et Mise en Œuvre*, Ed. Dunod, Paris (1991).
- [122] C. Janot, B. Ilchner, *Traité des Matériaux, Matériaux Emergents*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2001).
- [123] J.M. McHale, P.C. McIntyre, K.E. Sickafus, N.V. Coppa, *J. Mater. Res.*, **11(5)** (1996) 1199-1209.
- [124] R. Castro-Rodríguez, M. Quadrelli, E. Vasco, F. Calderón, F. Leccabue, B.E. Watts, *Mater. Letters*, **34** (1998) 326-331.
- [125] R.K. Roeder, E.B. Slamovich, *J. Am. Soc.*, **82(7)** (1999) 1665-1675.
- [126] K. Suzuki, W. Sakamoto, T. Yogo, S.I. Hirano, *J. Am. Soc.*, **82(6)** (1999) 1463-1466.
- [127] P. Bowen, M. Donnet, A. Testino, M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Nanni, *Key Eng. Mater.*, **206-213** (2002) 21-24.
- [128] C.C. Ge, F R. Hu, *K. Eng. Mater.* **217** (2002) 185-192.
- [129] A.V. Polotay, A.V. Ragulya, *Key Eng. Mater.*, **206-213** (2002) 2193-2196.
- [130] O.P. Thakur, C. Prakash, D.K. Agrawal, *Mater. Letters*, **56** (2002) 970-973.
- [131] S. Miyake, S. Baba, A. Niino, K. Numata, *Surface coatings Technology*, **169-170**

- (2003) 27-31.
- [132] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, *Key Eng. Mater.*, **248** (2003) 19-22.
- [133] X. Ding, Y. Li, D. Wang, Q. Yin, *Ceramics International*, **30** (2004) 1885-1887.
- [134] C.Y. Liu, T.Y. Tseng, *J. European Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1449-1453.
- [135] V.M. Vukotić, T. Srećković, Z.V. Marinković, G. Branković, M. Cilense, D. Arandjelović, *Key Eng. Mater.*, **453-454** (2004) 429-434.
- [136] J.Q. Qi, Y. Wang, W.P. Chen, L.T. Li, H.L. Wah Chan, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 279-284.
- [137] [tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html](http://tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html)
- [138] S. Kazaoui, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1991).
- [139] D. Bernache-Assolant, *Chimie Physique du frittage*, Ed. HERMES, Paris (1993).
- [140] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, Ed. HERMES Science, Paris (2001).
- [141] A. Mansingh, *Ferroelectrics*, **102** (1990) 69-84.
- [142] R.F. Jones, Jr.P. Zurcher, P. Chu, Y.T. Lii, B. Jiang, P.D. Maniar, S.J. Gillespie, *Microelectronic Eng.*, **29** (1995) 3-10.
- [143] D. Seuret, A. Diodati, F. Leccabue, B.E. Watts, E. Melioli, R. Panizzieri, G. Meletti, G. Bocelli, H. Rodríguez, MASPEC/CNR Internal Report n.79, May (1995).
- [144] *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, Ed. ASM International (1991).
- [145] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. DUNOD, Paris (1997).
- [146] A. Mezroua, Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique, Alger (2001).
- [147] R.D. Shannon: *Acta Cryst*, **A32** (1976) 751-766.
- [148] S. Nemouchi, Mémoire de Magister, USTHB (2005).
- [149] H. Cherfouh, Thèse de Magister, USTHB (2000).
- [150] C.J. Howard, H.T. Stokes, *Acta Cryst.* **A61** (2005) 93-111.

- [151] S.K. Mishra, N. Choudhury, S.L. Chaplot, P.S.R. Krishna, R. Mittal, *Phys. Rev.*, **B76** (2007) 024110.
- [152] A.C. Sakowski-Cowley, K. Lukaszewicz, H.D. Megaw, *Acta Cryst*, **B25** (1969) 851-865.
- [153] H. Kermoun, Thèse de Magister, USTHB (1998).
- [154] W. Zhu, C.C. Wang, S.A. Akbar, R. Asiaie, *J. Mater. Scie.*, **32** (1997) 4303-4207.
- [155] M.B. Park, S.J. Hwang, N.H. Cho, *Mater. Sci. Eng.*, **B99** (2003) 155-158.
- [156]. X.H. Wang, R.Z. Chen, Z.L. Gui, L.T. Li, *Mater. Sci. Eng.*, **B99** (2003) 199-202.
- [157] T. Hiramatsu, T. Tamura, N. Wada, H. Tamura, Y. Sakabe, *Mater. Scie. Eng.*, **B120** (2005) 55-58.
- [158] W. Zhu, S.A. Akbar, R. Asiaie, P.K. Dutta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 214-221.
- [159] L. Benziada – Taïbi, H. Kermoun, *J. Fluor.* **96** (1999) 25-28.
- [160] L. Benziada, R. Von Der Müll, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Rev. Chem. Minér.*, **23** (1986) 858-869.

# ANNEXE 1

## LISTE DES TABLEAUX

	<b>Pages</b>
<b>Tableau 1</b> : Transitions de phases et caractéristiques cristallographiques de $CaTiO_3$ ...	8
<b>Tableau 2</b> : Paramètres de maille et volume de $CaTiO_3$ à température ambiante.....	9
<b>Tableau 3</b> : Transitions de phases, symétrie cristalline et paramètre de maille de $SrTiO_3$	14
<b>Tableau 4</b> : Classes de matériaux diélectriques et compositions typiques.....	30
<b>Tableau 5</b> : techniques de dépositions variées pour la préparation des couches Minces Ferroélectriques.....	39
<b>Tableau 6</b> : Applications des céramiques massives et des couches minces dans les composés électroniques .....	43
<b>Tableau 7</b> : Applications des couches minces ferroélectriques .....	44
<b>Tableau 8</b> : Coefficient de retraits, paramètres de maille et volume à température ambiante pour les phases $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	59
<b>Tableau 9</b> : Caractéristiques diélectriques des céramiques de composition de départ $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ à température ambiante.....	61
<b>Tableau 10</b> : Caractéristiques diélectriques à $T_1$ et $T_2$ des céramiques de composition de départ $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .....	61
<b>Tableau 11</b> : Températures de transitions et enthalpies pour les phases de compositions de départ $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .....	64
<b>Tableau 12</b> : Coefficient de retrait, paramètres de maille et volume pour les solutions solides $Ca_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	68
<b>Tableau 13</b> : Caractéristiques diélectriques à température ambiante et à 1 kHz des phases $(Ca,Na)(Ti,Mg)(O,F)_3$ et $(Ca,K)(Ti,Mg)(O,F)_3$ .....	70
<b>Tableau 14</b> : Températures de transitions et enthalpies pour les oxyfluorures de compositions $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ .....	72

<b>Tableau 15</b> : Coefficient de retrait, symétrie cristalline, Paramètres de maille et volume à température ambiante pour $SrTiO_3$ , $NaMgF_3$ et les compositions $(1-x)SrTiO_3 - xNaMgF_3$ .....	78
<b>Tableau 16</b> : Coefficient de retrait, symétrie cristalline, Paramètres de maille et volume à température ambiante pour $SrTiO_3$ , $KMgF_3$ et les compositions $(1-x)SrTiO_3 - xKMgF_3$ .....	78
<b>Tableau 17</b> : Caractéristiques diélectriques à température ambiante de la solution solide de composition $(1-x)SrTiO_3 - xNaMgF_3$ .....	83
<b>Tableau 18</b> : Caractéristiques diélectriques, à température ambiante, de la solution solide de composition $(1-x)SrTiO_3 - xKMgF_3$ .....	83
<b>Tableau 19</b> : Températures de transitions et enthalpies pour les oxyfluorures $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	87
<b>Tableau 20</b> : Températures de transitions et enthalpies de la solution solide $Sr_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	87
<b>Tableau 21</b> : Coefficient de retrait, paramètres de maille et volume à température ambiante des compositions $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	93
<b>Tableau 22</b> : Caractéristiques diélectriques à température ambiante et 1 kHz de la solution solide de composition $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	93
<b>Tableau 23</b> : Températures de transitions et enthalpies pour les compositions $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .....	96

## **ANNEXE 2**

### **LISTE DES FIGURES**

	<b>Pages</b>
<b>Fig. 1.</b> Structure de la pérovskite idéale $CaTiO_3$ .....	6
<b>Fig. 2.</b> Octaèdres d'oxygènes dans $CaTiO_3$ à température ambiante.....	10
<b>Fig. 3.</b> Mailles cubique et quadratique de $SrTiO_3$ .....	13
<b>Fig. 4.</b> Transitions de phases dans $BaTiO_3$ [a] et structures des mailles cubique et quadratique [b].....	15
<b>Fig. 5.</b> Relation entre la piezoélectricité et les sous groupes de symétrie.....	17
<b>Fig. 6.</b> Processus de polarisation.....	19
<b>Fig. 7.</b> Cycle d'hystérésis ferroélectrique.....	20
<b>Fig. 8.</b> Représentation schématique des domaines ferroélectriques dans $BaTiO_3$ .....	21
<b>Fig. 9.</b> Transitions ferroélectriques : résumé de la théorie de Landau.....	24
<b>Fig. 10.</b> Schéma de principe de la ferroélasticité.....	25
<b>Fig. 11.</b> Schéma d'un condensateur céramique multicouche.....	29
<b>Fig. 12.</b> Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.....	33
<b>Fig. 13.</b> Etapes de la voie de synthèse sol-gel.....	35
<b>Fig. 14.</b> Organigramme de l'élaboration d'une céramique.....	37
<b>Fig. 15.</b> Réacteur pour le dépôt en phase vapeur.....	40
<b>Fig. 16.</b> Dispositif expérimental d'un laser pulsé.....	41
<b>Fig. 17.</b> Principe de la pulvérisation cathodique.....	42
<b>Fig. 18.</b> Organigramme de synthèse et d'élaboration des céramiques oxyfluorées.....	48
<b>Fig. 19.</b> Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	51

<b>Fig. 20.</b> Dispositif expérimental utilisé pour les mesures diélectriques.....	52
<b>Fig. 21.</b> Schéma de principe de la DSC.....	54
<b>Fig. 22.</b> Schéma de principe du montage thermogravimétrique.....	55
<b>Fig. 23.</b> Diffractogrammes des phases de composition $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$	58
<b>Fig. 24.</b> Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition pour la solution solide $Ca_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	59
<b>Fig. 25.</b> Microstructure et spectre EDAX de la céramique de composition de départ $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .....	60
<b>Fig. 26.</b> Variation en fonction de la température de la permittivité diélectrique et du facteur de perte pour la céramique de composition de départ $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ à 100 Hz [a] et 1 kHz [b].....	63
<b>Fig. 27.</b> Courbe DSC de la phase de composition de départ $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .....	65
<b>Fig. 28.</b> Courbes ATG-DTG de la phase de composition de départ $0,90CaTiO_3 - 0,10NaF - 0,10MgF_2$ .....	65
<b>Fig. 29.</b> Diffractogrammes de $KMgF_3$ et des phases de composition $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ .....	67
<b>Fig. 30.</b> Variation du volume en fonction de la composition x pour les phases $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ .....	68
<b>Fig. 31.</b> Variation du retrait en fonction de la composition pour les céramiques: $(1-x)CaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ [a]; $(1-x)CaTiO_3 - xKMgF_3$ [b].....	69
<b>Fig. 32.</b> Micrographie et spectre EDAX de la céramique de composition de départ $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	69

<b>Fig. 33.</b> Variation thermique de la permittivité diélectrique pour la céramique de composition de départ $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	71
<b>Fig. 34.</b> Variation thermique des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	71
<b>Fig. 35.</b> Courbe DSC de $CaTiO_3$ pur.....	73
<b>Fig. 36.</b> Courbe DSC de la phase de composition de départ $0,85CaTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	73
<b>Fig. 37.</b> Mailles de $SrTiO_3$ [a] et de $NaNbO_3$ [b].....	77
<b>Fig. 38.</b> Variation des volumes en fonction de la composition $x$ pour les phases: $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ [a] ; $Sr_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ [b].....	79
<b>Fig. 39.</b> Micrographie et spectre EDAX de la céramique de composition de départ $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$ .....	81
<b>Fig. 40.</b> Micrographie et spectre EDAX de la céramique de composition de départ $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	81
<b>Fig. 41.</b> Variation thermique de la permittivité diélectrique pour la céramique de composition de départ $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$ .....	84
<b>Fig. 42.</b> Variation thermique des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ $0,85SrTiO_3 - 0,15NaMgF_3$ .....	84
<b>Fig. 43.</b> Variation thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ , à 1 kHz.....	86
<b>Fig. 44.</b> Variation thermique de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour la céramique de composition de départ $0,825SrTiO_3 - 0,175KMgF_3$ , à 1 kHz....	86
<b>Fig. 45.</b> Courbe DSC de la composition $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	88
<b>Fig. 46.</b> Courbes ATG-DTG de la composition: $0,85SrTiO_3 - 0,15KMgF_3$ .....	88

<b>Fig. 47.</b> Diffractogrammes de $BaTiO_3$ et des phases de composition de départ $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .....	92
<b>Fig. 48.</b> Variation thermique de la permittivité diélectrique à 1 kHz pour les céramiques de composition $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	95
<b>Fig. 49.</b> Variation thermique des pertes diélectriques à 1 kHz pour les céramiques de composition $Ba_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	95
<b>Fig. 50.</b> Courbes DSC pour les compositions de départ $(1-x)BaTiO_3 - xNaF - xMgF_2$ .....	96