

N° d'ordre: 23/2005-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de : **MAGISTER**

En : **Chimie**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : **MEYAR Meriem**

Sujet

ETUDE DU SYSTEME CHIMIQUE
BaTiO₃- SrF₂-LiF :
SYNTHESE ET CARACTERISATIONS

Soutenu le : 28 / 11 / 2005, devant le jury composé de :

Mr- M. KADI- HANIFI, Professeur, U.S.T.H.B

Mme- L. BENZIADA- TAÏBI, Professeur, U.S.T.H.B

Mme- S. DJEBBAR, Professeur, U.S.T.H.B

Mme- L. AMARA, Maître de Conférences, U.S.T.H.B

Mr- N. SOUAMI, Chargé de Recherche, C.R.N.A

Président

Directeur de thèse

Examineur

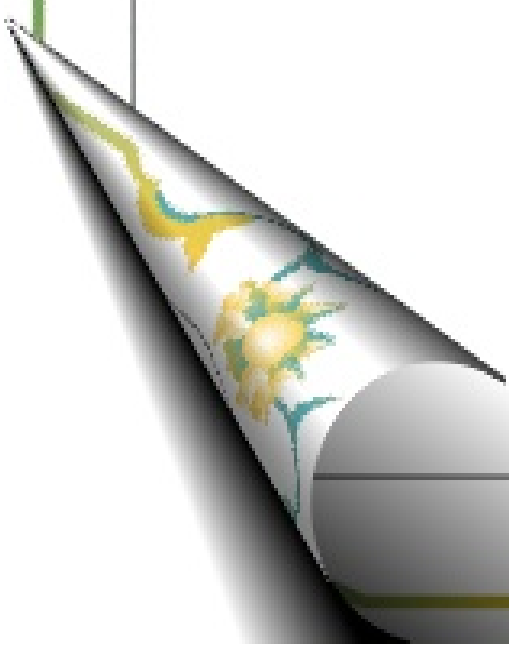
Examineur

Invité

Dédicaces

*A mes chers parents
A mon frère et ma sœur
A toute ma famille
A mes professeurs,
en particulier à la mémoire du Professeur A.
AKROUNE*

*A mes amis
Je dédie ce travail*



Remerciements

*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.*

*Toute ma gratitude à mon Directeur de mémoire, le Professeur **L. BENZIADA-TAÏBI** avec qui j'ai eu l'honneur de travailler. Je la remercie vivement pour avoir assuré la direction et le bon déroulement de ce travail ainsi que pour ses conseils précieux.*

*A Monsieur **M. KADI- HANIFI**, Professeur à la Faculté de Physique de l'U. S. T. H. B, j'exprime mes sincères remerciements pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie également Mesdames **S. DJEBBAR** (Professeur à l'U. S. T. H. B) et **L. AMARA** (Maître de Conférences à l'U. S. T. H. B) d'avoir accepté de juger ce travail.*

Je remercie vivement les nombreuses personnes qui nous ont aidé dans l'aboutissement de ce travail :

- Madame **C. RABIA**, Professeur à l'U. S. T. H. B pour la réalisation des tests catalytiques ;*
- Monsieur **M. BELKADI** du Centre de Recherche et Développement (C. R. D) de SONATRACH à Boumerdès pour la réalisation des spectres RX ;*
- Monsieur **N. SOUAMI** (Chargé de Recherche) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C. R. N. A), pour les manipulations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ;*
- Monsieur **A. MEZROUA** (Chargé de Cours) de l'Ecole Militaire Polytechnique (E. M. P) à Bordj El Bahri, pour les mesures diélectriques et les analyses DSC.*

Je tiens aussi à adresser ici mes remerciements à tous ceux qui nous ont permis d'utiliser leurs petits matériels :

- Madame le Professeur **A. GUEHRIA** pour avoir mis à notre disposition le fichier ASTM
- Madame le Professeur **R. KESRI** pour avoir mis à notre disposition un four pour les synthèses ;
- Monsieur le Professeur **O. BENALI-BAÏTICH** pour nous avoir autorisé d'effectuer les pesées dans son laboratoire ;
- Le Professeur **A. BENABOURA** pour nous avoir permis d'utiliser la presse hydraulique de son laboratoire ;
- Monsieur le Professeur **M. CHATER** pour nous avoir autorisé d'utiliser l'étuve de son laboratoire.

Enfin, je remercie ma fidèle amie **S. NEMOUCHI**, pour son soutien moral tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	1
 CHAPITRE I : Le titanate de baryum $BaTiO_3$: synthèse, structure, propriétés et applications	
INTRODUCTION.....	3
I - Méthodes de synthèse de $BaTiO_3$	3
1 - Réaction à l'état solide.....	4
2 - Méthode hydrothermale.....	5
3 - Méthode sol-gel.....	6
4 - Réaction par lyophilisation.....	6
II - Structure.....	6
1 - Structure de type pérovskite.....	6
2 - Influence de la température sur la structure de $BaTiO_3$	8
3 - Influence de la pression sur la structure de $BaTiO_3$	12
4 - Influence d'ajouts de fluorures sur les propriétés de $BaTiO_3$	13
III - Propriétés.....	13
1 - Notions sur les diélectriques.....	13
1 - 1 - Courant de charge.....	13
1 - 2 - Courant de fuite.....	14
1 - 3 - Facteur de dissipation.....	14
1 - 4 - Vieillissement.....	15
1 - 5 - Polarisation.....	16
a - Notion de la polarisation.....	16
b - Mécanismes de polarisation.....	16
2 - Propriétés non linéaires des diélectriques anisotropes.....	18
2 - 1 - Ferroélectricité.....	18
a - Définition.....	18
b - Cycle d'hystérésis.....	21
c - Domaines ferroélectriques.....	22
2 - 2 - Pyroélectricité.....	22

2 - 3 - Piézoélectricité.....	23
a - Définition.....	23
b - Caractéristiques des matériaux piézoélectriques.....	23
3 - Mise en évidence des transitions de phase dans $BaTiO_3$	24
IV - Applications	25
1 - Condensateurs céramiques.....	25
2 - Condensateurs multicouches.....	25
3 - Types de condensateurs céramiques.....	26
3- 1- Condensateurs de type I.....	26
3- 2- Condensateurs de type II.....	27
3- 3- Condensateurs de type III.....	28

CHAPITRE II : Procédures expérimentales

I - Synthèse de $BaTiO_3$ et préparation des céramiques.....	29
1 - Traitement des produits de départ.....	29
2 - Préparation des poudres.....	29
2- 1 - Préparation de $BaTiO_3$	29
2- 2- Préparation des poudres $(1-x)BaTiO_3 + xSrF_2 + xLiF$	29
3 - Préparation des céramiques $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$	30
II - Techniques de caractérisation et de mesure.....	31
1 - Analyse radiocristallographique sur poudre.....	31
1- 1- Principe de la méthode.....	31
1- 2- Appareillage utilisé	31
2 - Microscopie électronique à balayage	32
2- 1- Principe d'un microscope électronique à balayage	32
2- 2- Préparation des échantillons et appareillage utilisé	33
3 - Analyse Différentielle Calorimétrique D.S.C.....	34
3- 1- Principe de la D.S.C.....	34
3- 2- Préparation des échantillons et appareillage utilisé.....	35
4 - Mesures diélectriques	35
5 - Tests catalytiques	37

CHAPITRE III : Résultats et discussions

I - Etude radiocristallographique.....	39
II - Retrait et microstructures des céramiques.....	43
III - Etude des transitions de phases des oxyfluorures	
$(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$	45
1- Résultats des analyses différentielles calorimétriques DSC.....	46
2 - Résultats des mesures diélectriques.....	46
IV - Comportement catalytiques des oxyfluorures	
$(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$	52
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	53
BIBLIOGRAPHIE.....	54
ANNEXE 1 : Liste des figures.....	60
ANNEXE 2 : Liste des tableaux.....	62

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ est un matériau de choix de la famille des pérovskites ferroélectriques. Ce composé est utilisé depuis longtemps dans de nombreux secteurs industriels. L'un d'entre eux, en plein essor, est celui des Condensateurs Céramiques Multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors) [1-7]. Une application intéressante et très actuelle de $BaTiO_3$ concerne la réalisation de mémoires d'ordinateurs FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories) [8]. La fabrication de thermistors [9-14], la détection des gaz polluants comme CO [15] constituent aussi des applications de $BaTiO_3$. Cependant, les condensateurs multicouches occupent depuis longtemps la première place dans les applications de $BaTiO_3$.

Ce matériau peut être fritté par réaction à l'état solide entre $BaCO_3$ et TiO_2 à des températures très élevées ($T \geq 1400^\circ C$). L'inconvénient majeur de cette méthode conventionnelle est la difficulté de contrôler la taille des grains. De plus, dans la fabrication de condensateurs multicouches, les températures élevées nécessitent l'utilisation de métaux précieux comme électrodes (Pd ou Pt).

En raison de l'importance de $BaTiO_3$ dans le domaine de l'électronique d'une part et afin de répondre aux exigences de la miniaturisation des circuits intégrés d'autre part, de nouvelles techniques de préparation de ce titanate ont été développées et utilisées avec succès. Le but de ces techniques est d'obtenir $BaTiO_3$ à des températures inférieures à $1000^\circ C$, ce qui entraîne un gain appréciable d'énergie et permet d'utiliser comme électrodes des métaux ou alliages de prix de revient beaucoup plus modeste. Parmi ces méthodes, on peut citer : la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale, la lyophilisation des nitrates et l'Ambient Condition Sol (ACS) [16-19]. Elles permettent d'avoir une pureté élevée de $BaTiO_3$ avec des particules très fines.

Depuis approximativement deux décennies, la réaction à l'état solide a été développée également, soit dans le but de moduler et optimiser les propriétés

diélectriques de $BaTiO_3$ par des ajouts de fluorures [20, 21], soit pour avoir une poudre très fine de cette pérovskite avec un degré de cristallinité élevé [22].

L'objectif de notre travail est de synthétiser d'abord de nouvelles phases $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$, puis étudier l'effet de l'ajout SrF_2-LiF sur le frittage et les propriétés physiques de $BaTiO_3$.

Ainsi, des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur poudre pour l'identification des oxyfluorures mis en évidence.

Nous avons poursuivi nos investigations par des manipulations au Microscope Electronique à Balayage M. E. B afin d'observer la texture des grains.

Nous nous sommes ensuite intéressé aux transitions de phases des oxyfluorures $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$. Dans ce but, nous avons utilisé les méthodes DSC et les mesures diélectriques.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons procédé à l'investigation des propriétés catalytiques de ces matériaux.

CHAPITRE I :
Le titanate de baryum BaTiO_3 :
synthèse, structure, propriétés
et applications

INTRODUCTION

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ est le composé le plus intéressant parmi les sept phases formées dans le système binaire $BaO-TiO_2$; Ba_2TiO_4 , $BaTiO_3$, $BaTi_2O_5$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $BaTi_4O_9$ et $Ba_2Ti_9O_{20}$ [23-25]. Ce matériau se présente sous forme de poudre blanche et cristallise dans une structure dite pérovskite. Il est soluble dans divers acides : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF). Cependant, $BaTiO_3$ est insoluble dans l'eau et les solutions basiques.

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ pur est un isolant électrique, il devient semi-conducteur lorsque il est dopé avec de faibles quantités de métaux, notamment le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), le Samarium (Sm)....

Le tableau I regroupe quelques caractéristiques de $BaTiO_3$.

Tableau I : Caractéristiques de $BaTiO_3$

Caractéristiques	valeurs
Densité (g/cm^3)	6,02
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1650
Masse molaire ($g/mole$)	233,24
Module d'Young (Gpa)	67
Dureté (Molis)	5
Constante de déformation piézoélectrique (pC/N)	78

I- Méthodes de synthèse de $BaTiO_3$

Les céramiques techniques sont élaborées avec soin, depuis le choix et le traitement des matières premières (naturelles ou synthétiques) jusqu'aux étapes finales

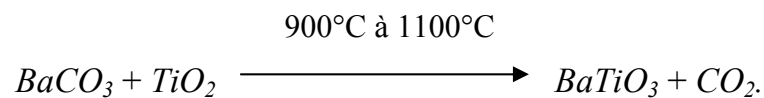
de fabrication, afin qu'on puisse contrôler rigoureusement les microstructures selon l'application envisagée.

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ est très largement utilisé dans le domaine de l'électronique. Il est synthétisé par différentes voies, entre autres : le processus de pechini [26], la co-précipitation des oxalates [27], la méthode sol-gel [17] et la méthode hydrothermale [16,28-31]. Cependant, la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide reste de loin la plus utilisée.

1- Réaction à l'état solide

Cette méthode est la plus ancienne et la plus conventionnelle pour synthétiser $BaTiO_3$.

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ est préparé à partir de $BaCO_3$ et TiO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



Après homogénéisation et broyage dans un mortier en porcelaine ou en agate, le mélange $BaCO_3 + TiO_2$ est calciné soit à $900^\circ C$ soit à $1100^\circ C$ pendant plusieurs heures dans une capsule en alumine ou en platine.

L'inconvénient majeur de cette méthode traditionnelle est la difficulté de contrôler la stoechiométrie et la taille des grains [21, 32].

La synthèse de $BaTiO_3$ par réaction à l'état solide a été récemment améliorée [22]. Elle peut donner des grains ayant des caractéristiques similaires à ceux obtenus par la technique hydrothermale ou sol-gel : la taille moyenne des particules peut atteindre $0,2\mu m$.

Les études menées par Kubo et al. et Niepce et al. [33, 34] ont montré que la formation de $BaTiO_3$ s'effectue en deux étapes. Dans la première étape, il y a décomposition de $BaCO_3$ et formation d'une couche mince de $BaTiO_3$ à la surface de TiO_2 . Dans la seconde étape, il y a diffusion progressive de l'ion Ba^{2+} à l'intérieur de TiO_2 .

La taille des particules de $BaCO_3$ a peu d'influence sur la réaction. Par contre, la vitesse de réaction dépend de la granulométrie de TiO_2 .

2- Méthode hydrothermale

Par cette méthode, le titanate de baryum $BaTiO_3$ est synthétisé à partir de TiO_2 et $Ba(OH)_2$ en solution aqueuse. La poudre TiO_2 réagit avec la solution $Ba(OH)_2$ pour former $BaTiO_3$ avec une taille de particules qui varie de 0,1 à 1,5 μm [16].

Cette méthode offre la possibilité de dépenser moins d'énergie et de travailler avec des produits non polluants, sans oublier la pureté élevée des poudres résultantes et la simplicité du système expérimental (Fig. 1).

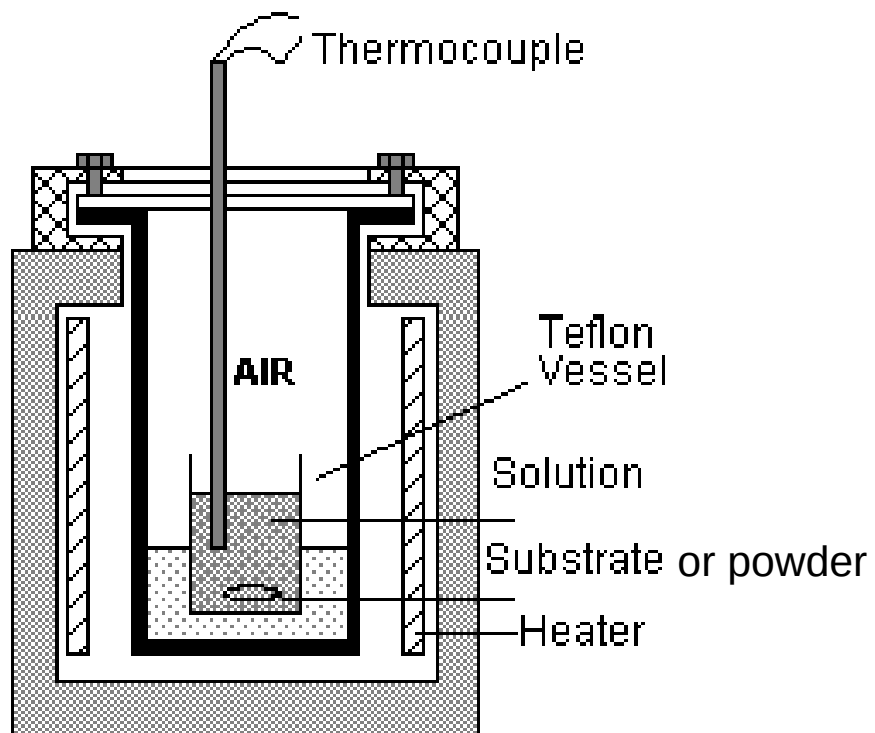


Figure 1 : Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale

[tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html]

3- Méthode sol-gel

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ peut être également synthétisé à basse température par la technique sol-gel, par réaction entre l'acétate de baryum $Ba(CH_3CO_2)_2$ et l'isopropoxide de titane (IV) $Ti(Opr)_4$ qui donne un gel de $BaTiO_3$.

La poudre $BaTiO_3$ est obtenue ensuite par séchage du gel résultant à l'étuve, à une température de $110^\circ C$, puis calcination à $900^\circ C$ [17].

4- Réaction par lyophilisation

Dans ce procédé, $BaTiO_3$ est préparé à partir de solutions de nitrate de baryum et de nitrate de titane, ce dernier étant obtenu par hydrolyse de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ puis traitement dans une solution d'acide nitrique HNO_3 .

On obtient ainsi des poudres de granulométrie très fine et de réactivité élevée qui, par un traitement thermique de 10min à $600^\circ C$ donne $BaTiO_3$ [18].

II- Structure

1- Structure de type pérovskite

La structure idéale des oxydes de type pérovskite ABO_3 peut être décrite comme étant une maille cubique dont les sommets sont occupés par les cations A , le centre par les cations B et les centres des faces par les anions d'oxygène O (Fig. 2). Cette structure peut être caractérisée également par l'association d'octaèdres BO_6 , créant ainsi des sites dodécaédriques à l'intérieur desquels se placent les cations A .

Les conditions de stabilité de cette structure sont données par les relations :

$$R_A + R_O = a\sqrt{2}/2 \quad \text{et} \quad R_B + R_O = a/2.$$

$$\text{Donc : } (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O) = 1.$$

où, R_A , R_B et R_O représentent respectivement les rayons des ions A , B et O , a étant le paramètre de la maille cubique.

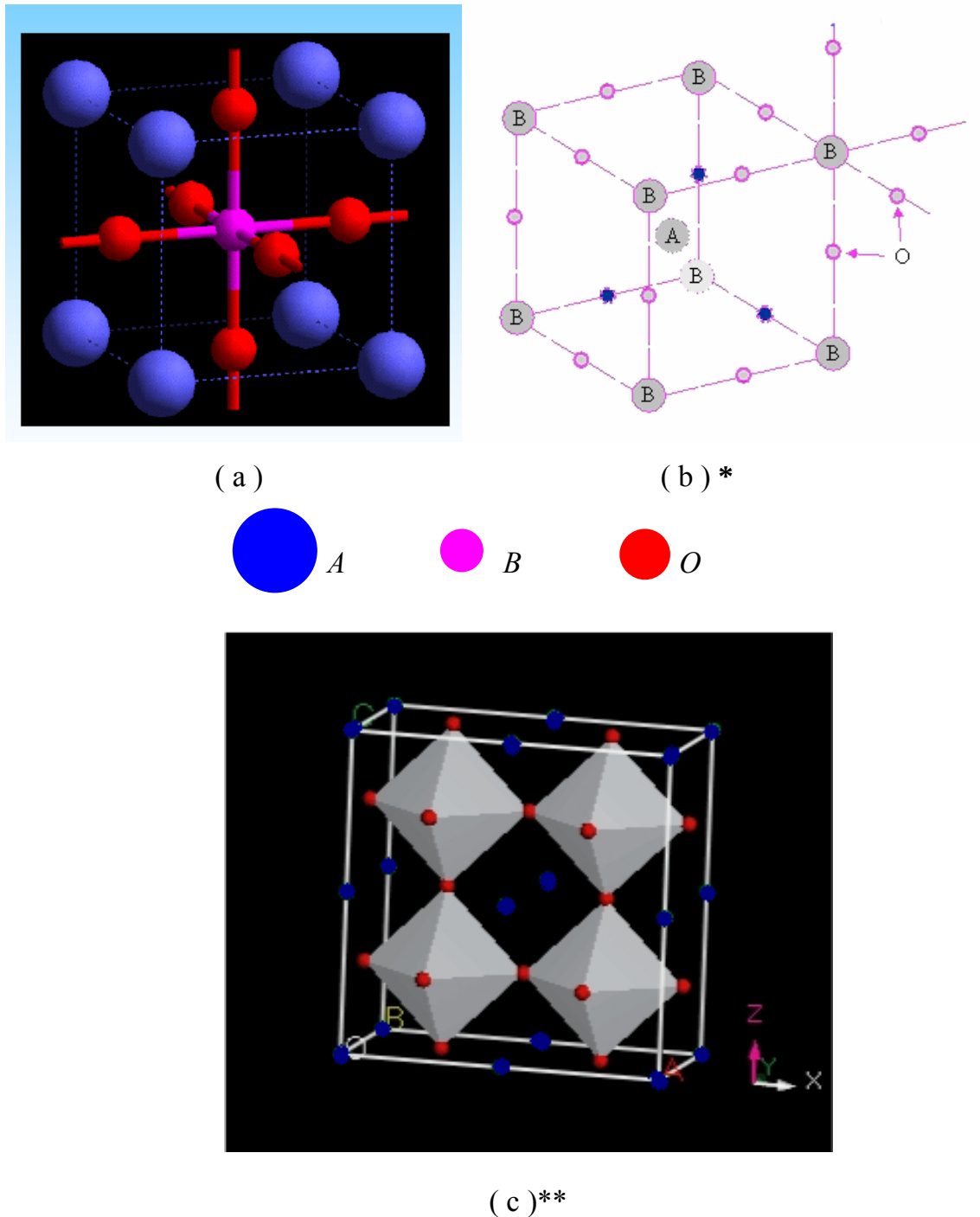


Figure 2: Structure de la pérovskite idéale ABO_3 :
 (a), (b) vues en perspective de la maille [35];
 (c) vue en perspective du réseau cristallin

* www.physics.uiuc.edu/research/ElectronicStructure/389/slides/389-lec3/sld027.htm

** www.solids.bnl.gov/materials/02-05-17/

La dernière relation est relative à une pérovskite idéale, dont les octaèdres ne sont pas déformés. Par contre si les octaèdres sont déformés, la relation précédente devient :

$$(R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O) = t \quad [36]$$

où t est appelé facteur de GOLDSCHMIDT.

Deux cas sont à envisager :

Si $0,95 \leq t \leq 1$, la structure idéale est conservée et les matériaux correspondants ne possèdent pas de propriétés ferroélectriques.

Lorsque t est compris entre 0,77 et 0,95, la pérovskite subit des distorsions (quadratique, orthorhombique, rhomboédrique...) provoquant une diminution de la symétrie et induisant des propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques [37].

2-Influence de la température sur la structure de $BaTiO_3$

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ subit des transformations cristallographiques en fonction de la température (Fig. 3) [35, 38].

Ainsi $BaTiO_3$ présente autour de 183K, une transition de phase d'une structure rhomboédrique ($R3m$) vers une structure orthorhombique ($Amm2$).

Vers 278K, il y a passage du système orthorhombique au système quadratique ($P4mm$).

Finalement à 393K, il y a transition de la structure quadratique vers la structure cubique ($Pm\bar{3}m$).

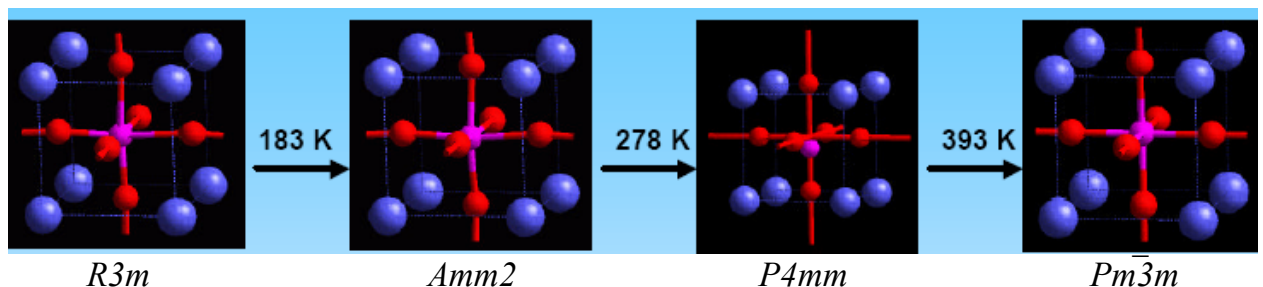


Figure 3 : Transitions de phases de $BaTiO_3$ [35]

Plusieurs travaux de recherche [39-41] ont confirmé l'existence de ces transitions de phase dans $BaTiO_3$. Les températures de transition sont cependant décalées de l'ordre de 10K par rapport à celles reportées précédemment.

D'un point de vue diélectrique, la dernière transition correspond à un passage ferroélectrique↔paraélectrique. La température correspondante est appelée température de Curie ferroélectrique T_C par analogie à la température de Curie ferromagnétique.

Des simulations faites en mécanique dynamique [38] ont montré la possibilité de prévoir la température T_C .

La figure 4 représente la variation des positions moyennes des atomes Ti en fonction du temps à différentes températures.

La position de Ti dans la structure cubique idéale est prise comme référence.

A $T=600K$, les atomes Ti se déplacent suivant l'axe c de part et d'autre de leurs positions primitives dans la structure cubique (c'est la position 0 sur la figure 4). Le résultat final de la polarisation est nul.

Lorsque $T=500K$, les positions moyennes des atomes Ti du côté négatif de l'axe c sont plus nombreuses que celles occupées du côté positif, mais à partir de l'instant $t=17ps$, il y a un déplacement prédominant des atomes Ti du côté positif de l'axe c , ce qui conduit à l'annulation de la polarisation moyenne.

En revanche, quand la température T est égale à 400K, les atomes Ti choisissent l'un des deux côtés de la position dans la maille cubique. Dans ce cas, la polarisation résultante n'est pas nulle. On dit qu'il existe une polarisation spontanée.

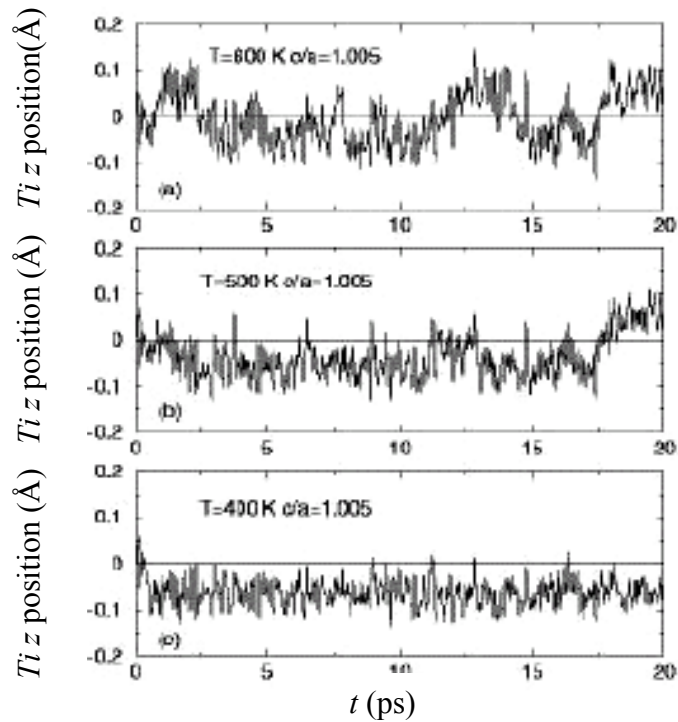


Figure 4 : Variation des positions moyennes de Ti en fonction du temps t [38]

La figure 5 donne l'évolution des positions moyennes de Ti avec le temps, dans la direction a .

Pour les trois valeurs de températures, la polarisation moyenne est égale à zéro.

Il est à noter que les résultats obtenus suivant la direction b sont analogues à ceux obtenus suivant a .

L'ensemble de ces résultats montre que la transition cubique $\leftrightarrow$ quadratique obtenue par simulation s'effectue à une température de 400K qui est proche de la valeur expérimentale (393K), la polarisation spontanée étant suivant c .

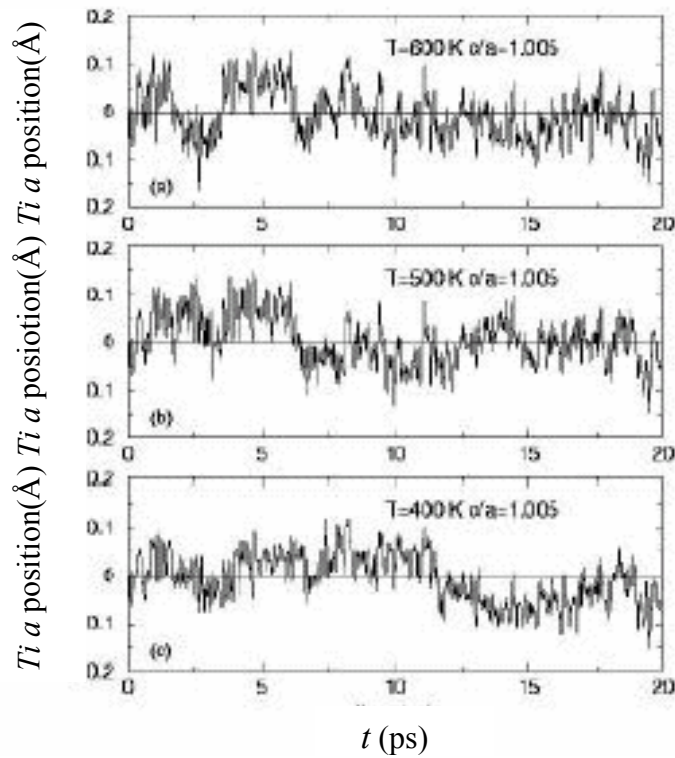


Figure 5: Evolution des positions moyennes de *Ti* avec le temps suivant la direction *a* [38]

A température ambiante, *BaTiO*₃ est donc quadratique avec le groupe d'espace *P4mm*. Les paramètres de la maille élémentaire sont [42]:

$$a = 3,986 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 4,026 (1) \text{ \AA}$$

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres *TiO*₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes *Ti*.

Les distances *Ti-O* les plus altérées sont celles qui se trouvent dans la direction *Oz* (Fig. 6) [35]. Les déplacements relatifs des atomes par rapport à leurs positions primitives sont :

$$\Delta d (Ti) = -0,0224.$$

$$\Delta d (O_1) = +0,0105. \quad \} \text{ Dans la direction de l'axe } Oz.$$

$$\Delta d (O_2) = +0,0244.$$

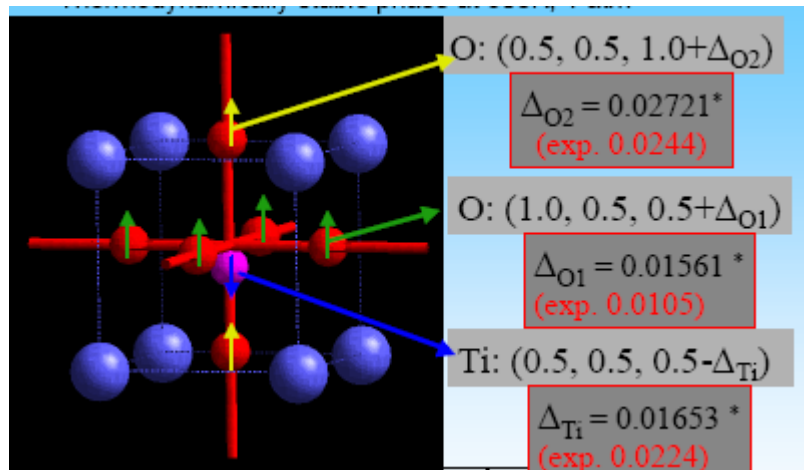


Figure 6: Déplacements des atomes de titane et d'oxygène de leurs positions respectives dans la structure cubique [35]

3- Influence de la pression sur la structure de *BaTiO₃*

Concernant le comportement du titanate de baryum *BaTiO₃* sous pression, des études théoriques [38] ont montré que les trois transitions de phases précédentes peuvent avoir lieu respectivement à 5, 6 et 7,5 GPa (Fig. 7). Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience [43].

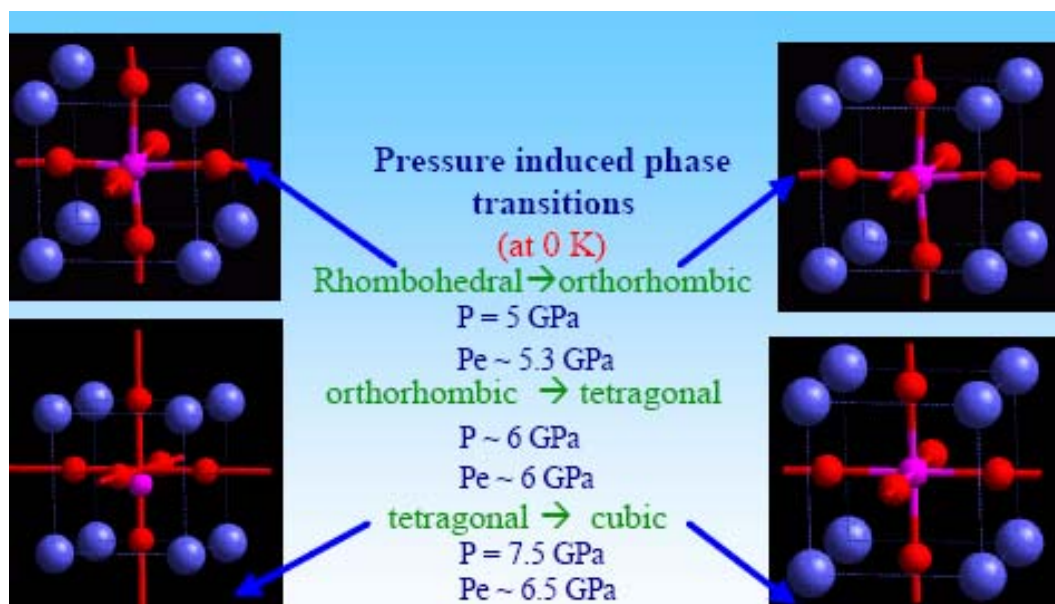


Figure 7 : Transitions de phases de *BaTiO₃* en fonction de la pression [35]

4-Influence d'ajouts de fluorures sur les propriétés de $BaTiO_3$

L'ajout de fluorures à $BaTiO_3$ permet d'abaisser sa température de Curie qui se situe autour de 393K. Ce résultat est dû à la diminution du caractère covalent des liaisons $M-X$ ($M=Ti, Li$; $X=O, F$) lorsque l'ion F^- est substitué à O^{2-} [20, 21, 44].

III- Propriétés

1 – Notions sur les diélectriques

Le choix d'une céramique pouvant être appliquée dans le domaine de l'électronique est tributaire de certaines propriétés électriques et diélectriques [30, 45] qui sont:

- une permittivité diélectrique ϵ_r' élevée, afin de pouvoir emmagasiner le plus d'énergie dans un volume restreint ;
- un facteur de dissipation $tg\delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$ faible ;
- une tension de claquage élevée ;
- un faible courant de fuite.

1-1-Courant de charge

Lorsque un condensateur est branché à une source de tension variable ($V(t) = V_0 \exp j\omega t$, $\omega = 2\pi f$), il emmagasine la charge :

$$Q = C_0 V.$$

C_0 est la capacité du condensateur à vide, elle est exprimée par la relation :

$$C_0 = \epsilon_0 S / e \text{ avec :}$$

ϵ_0 : la permittivité du vide.

S : la surface des armatures du condensateur.

e : l'épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures.

Le courant de charge est alors :

$$I_C = j\omega C_0 V.$$

Ce même condensateur, lorsque il contient un diélectrique, sa capacité va augmenter, elle devient égale à $\varepsilon_r' C_0$, où ε_r' représente la permittivité relative réelle du diélectrique. Dans ce cas :

$$I_C = j\omega C V [46].$$

1-2-Courant de fuite

Le courant de fuite ou de perte contribue dans le calcul du courant global I traversant le condensateur. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$I_P = GV.$$

G est l'inductance ($G=1/R$) [46], où R représente la résistance du matériau.

La figure 8 donne la représentation de Fresnel des courants I_P , I_C et I

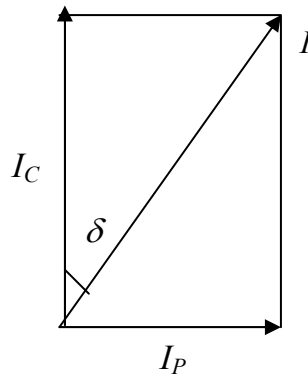


Figure 8: Représentation de Fresnel des courants I_P , I_C et I

1-3-Facteur de dissipation

Le facteur de dissipation (ou pertes diélectriques) $\tan \delta$ est par définition le rapport entre I_P et I_C :

$$\tan \delta = |I_P| / |I_C|.$$

Dans le cas d'une source de courant variable, la permittivité relative ϵ_r peut s'écrire sous la forme complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r''.$$

ϵ_r' : la permittivité relative réelle.

ϵ_r'' : la permittivité relative imaginaire.

Le facteur de dissipation ou pertes diélectriques s'exprime ainsi par le rapport :

$$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r' [46].$$

Il convient de noter ici que plus ce facteur est faible, plus on tend vers un condensateur idéal (sans pertes diélectriques).

1-4-Vieillessement

Le vieillissement d'un matériau se définit comme étant le changement de ses propriétés avec le temps et il peut être provoqué par des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques. Dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété p avec le temps t peut généralement être décrite sur plusieurs décades de temps par la relation suivante :

$$p(t) = p(t_0) + A \ln(t/t_0)$$

où t_0 est le point de départ de la mesure de p

A est une constante qui donne la vitesse de vieillissement, elle peut être positive ou négative.

La relation précédente n'est pas valable indéfiniment, sinon p prendrait une valeur infinie ou nulle [47].

1-5-Polarisation

a- Notion de la polarisation

Un corps isolant possède des charges électriques positives et négatives qui forment des dipôles de moment $\vec{\mu} = Q \vec{d}$, d étant la distance séparant deux charges de signe opposé $\pm Q$.

La polarisation P d'une substance se définit comme le moment dipolaire par unité de volume. Par conséquent, si N est le nombre de dipôles par unité de volume, la polarisation est donnée par la relation:

$$\vec{P} = N \vec{\mu}.$$

Dans le cas d'une substance d'épaisseur e et de surface S , le moment dipolaire total dans le volume eS est :

$$P(eS) = (PS)e$$

Comme par définition le moment dipolaire est une charge multipliée par une distance, donc PS représente la charge qui apparaît sur la surface des armatures, la polarisation s'identifie ainsi à la charge par unité de surface, c'est-à-dire à la densité de charges liées à la surface des armatures [48].

b- Mécanismes de polarisation

Il y a 4 types de polarisation qui contribuent à la variation de la permittivité diélectrique et le facteur de perte d'un matériau :

- Une contribution électronique P_e : qui se produit lorsque la fréquence f est inférieure à 10^{15} Hz (UV visible), elle est engendrée par les mouvements des électrons de valence par rapport aux noyaux sous l'influence d'un champ électrique E :

$$P_e = \alpha_e E \quad \text{où } \alpha_e \text{ est la polarisabilité électronique.}$$

- Une contribution ionique P_i : elle est due aux déplacements des cations ou des anions les uns par rapport aux autres. Cette polarisation apparaît quand $f \leq 10^{12}$ à 10^{13} Hz (IR) :

$$P_i = \alpha_i E \quad \text{où } \alpha_i \text{ est la polarisabilité ionique}$$

- Une contribution dipolaire P_d : ce mécanisme a lieu à $f \leq 10^{12}$ Hz (IR éloigné), elle provient des perturbations des dipôles ioniques ou moléculaires :

$$P_d = \alpha_d E \quad \text{où } \alpha_d \text{ est la polarisabilité dipolaire}$$

- Une contribution interfaciale P_c : elle est due à l'accumulation des charges mobiles à la surface du matériau, car le mouvement de ces dernières est arrêté par des barrières physiques (l'interface, les joints de grains...). Dans ce cas, le domaine de f se situe entre 10^{-3} et 10^3 Hz (ondes radio) [30].

La figure 9 schématise les 4 mécanismes de polarisation

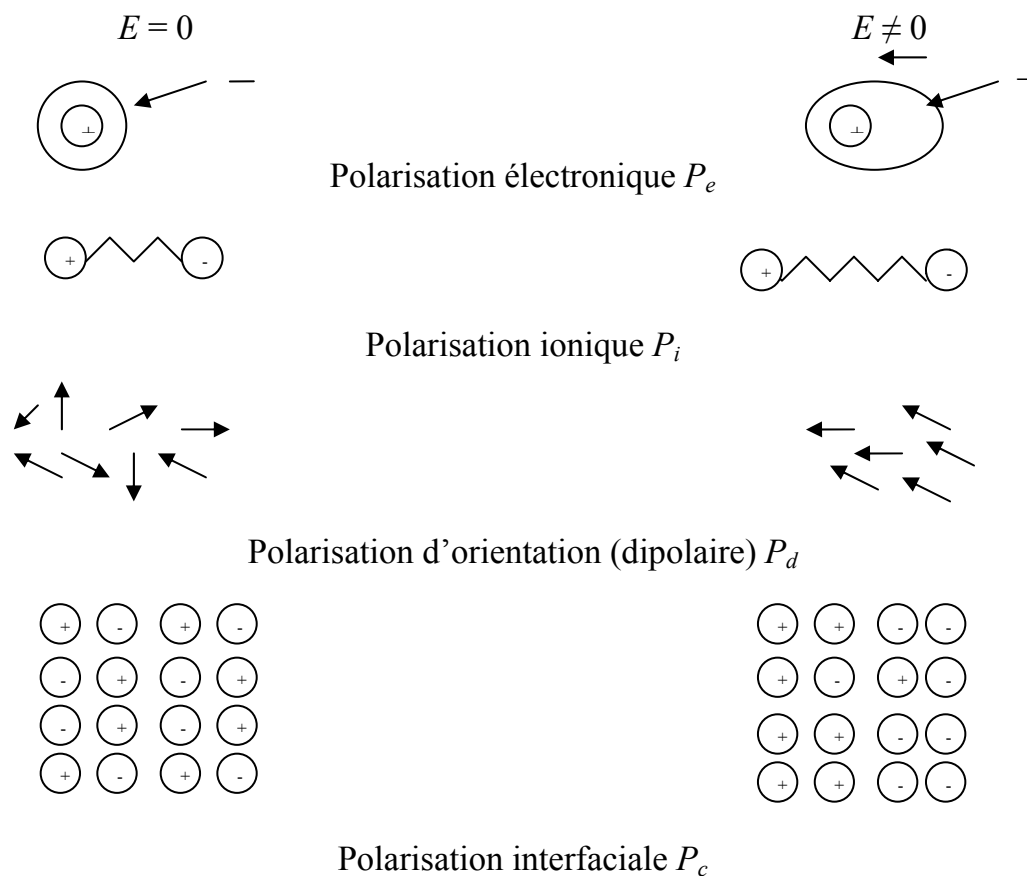


Figure 9: Mécanismes de polarisation [46,49]

2- Propriétés non linéaires des diélectriques anisotropes

Certains diélectriques sont caractérisés par des propriétés non linéaires très intéressantes telles que : la ferroélectricité, la pyroélectricité, la piézoélectricité, qui sont intimement liées à la structure cristalline du matériau isolant.

Les tableaux II et III donnent respectivement : les propriétés des diverses classes de symétrie et la liste des groupes spatiaux compatibles avec les propriétés ferroélectriques. On en déduit que tout matériau ferroélectrique est piézoélectrique.

2-1-Ferroélectricité

a- Définition

Dans certains réseaux cristallins, le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, en l'absence d'un champ électrique extérieur. Dans ce cas, il existe une polarisation spontanée P_S au sein du cristal. Si de plus, la polarisation est inversée par l'application d'un champ électrique extérieur E , le matériau est dit ferroélectrique.

Le premier cristal ferroélectrique découvert est le sel de Rochelle ou sel de Seignette de formule chimique $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ [50].

La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée température de Curie ferroélectrique T_C , le cristal devient alors paraélectrique.

Le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique se traduit par un maximum de la permittivité relative réelle ϵ_r' .

Tableau II : Propriétés des diverses classes de symétrie

PROPRIÉTÉS	SYSTEMES CRISTALLINS	CLASSES DE SYMETRIE CRISTALLINE			
		CLASSES NON CENTROSOMETRIQUES		CLASSES PIEZOELECTRIQUES	
		CLASSES CENTRO- SYMETRIQUES	CLASSES NON PIEZO- ELECTRIQUES	Non polaires	Polaires pyroélectriques ou ferroélectriques
Biaxes	Triclinique	$\bar{1}$			1
	Monoclinique	2/m			2 m
	Orthorhombique	mmm		222	mm2
Uniaxes	Quadratique	4/m 4/mmm		$\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 422	4 4mm
	Rhomboédrique	$\bar{3}$ $\bar{3}m$		32	3 3m
	Hexagonal	6/m 6/mmm		$\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622	6 6mm
Isotropes	Cubique	m3 $m\bar{3}m$	432	$\bar{4}3m$ 23	

Tableau III : Groupes spatiaux compatibles avec des propriétés ferroélectriques

SYSTEMES CRISTALLINS	GROUPES PONCTUELS	GROUPES SPATIAUX
Triclinique	1	P1
Monoclinique	2	P2 P ₂ ₁ C2
	m	Pm Pc Cm Cc
Orthorhombique	mm2	Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Imm2 Iba2 Ima2 Fmm2 Fdd2
Quadratique	4	P4 P4 ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁
	4mm	P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ cd
Rhomboédrique	3	P3 P3 ₁ P3 ₂ R3
	3m	P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
Hexagonal	6	P6 P6 ₁ P6 ₂ P6 ₃ P6 ₄ P6 ₅
	6mm	P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc

b- Cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques se distinguent des diélectriques à propriétés linéaires par le phénomène d'hystérésis.

En appliquant un champ électrique alternatif, un matériau ferroélectrique présente une polarisation qui décrit un cycle d'hystérésis (Fig. 10)

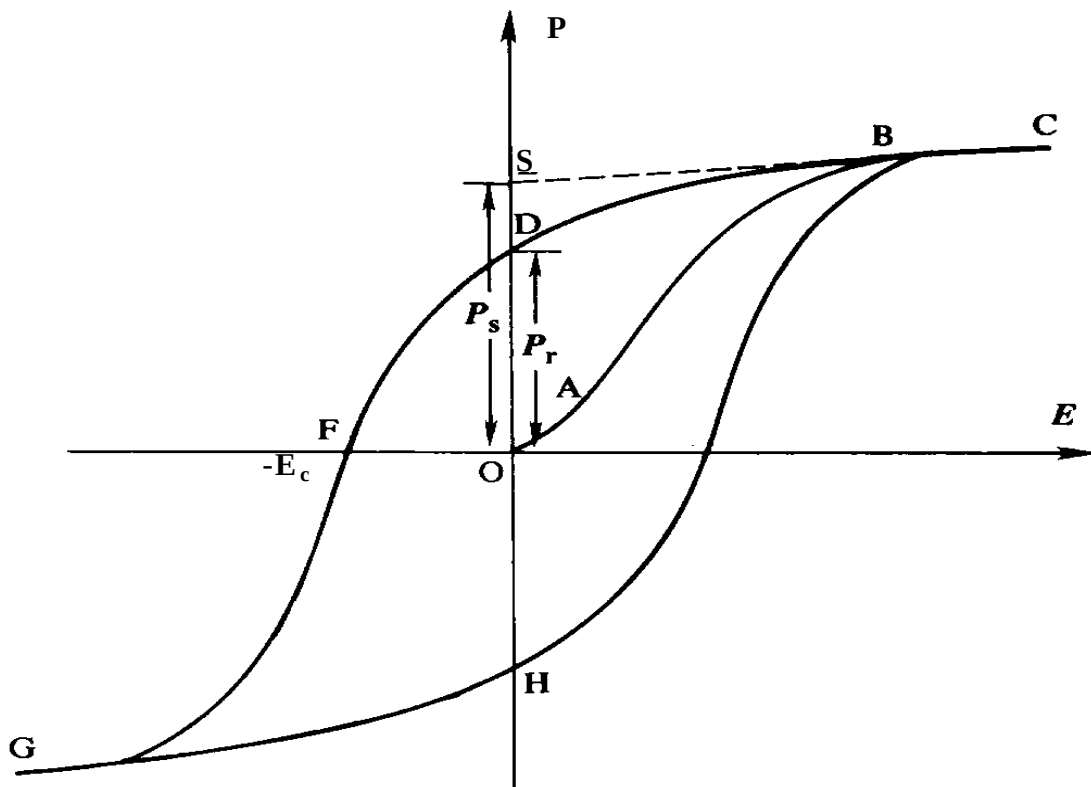


Figure 10 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique

La branche linéaire BC correspond à la saturation : tous les dipôles sont alignés dans le même sens et la variation de polarisation en fonction du champ appliqué devient linéaire, comme dans un diélectrique normal. Le segment OD représente la polarisation rémanente (P_r), OS la polarisation spontanée (P_s) et OF le champ coercitif (E_c) nécessaire pour annuler la polarisation rémanente. Le phénomène d'hystérésis constitue la marque d'un état ferroélectrique.

c- Domaines ferroélectriques

Un matériau ferroélectrique est constitué de régions homogènes appelées : domaines. Ces domaines sont séparés par des parois. Chaque domaine est caractérisé par son orientation.

En effet, la direction de polarisation est la même dans chaque domaine, mais différente des domaines adjacents (Fig. 11)

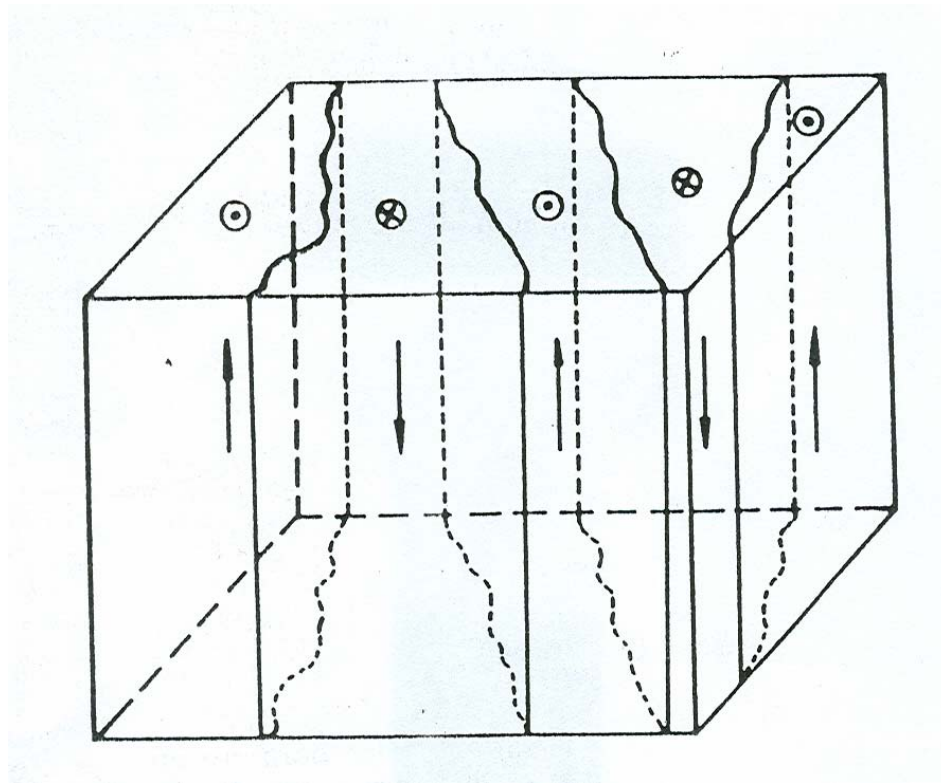


Figure 11 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques

2-2-Pyroélectricité

Un matériau pyroélectrique est un matériau polaire : lorsqu'il est soumis à une variation de température (ΔT), il apparaît des charges superficielles de signes opposés sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire. Cette variation de charge entraîne l'apparition d'un vecteur de polarisation électrique $\vec{P}$, orienté selon une direction privilégiée. Si de plus le sens de la polarisation spontanée est inversé par l'application d'un champ électrique opposé au moment dipolaire permanent, le matériau est ferroélectrique.

Ainsi, on retrouve pour les cristaux pyroélectriques les mêmes caractéristiques de symétrie que celles des ferroélectriques (Tableau III).

La pyroélectricité est un tenseur de rang 1 (vecteur), elle est décrite par la relation :

$$P = p \Delta T.$$

où P est la polarisation.

ΔT : le changement de température.

p : le coefficient pyroélectrique (tenseur de rang 1).

2-3-Piézoélectricité

a- Définition

En 1880, Jacques et Pierre Curie ont montré que lorsque le quartz est soumis à une contrainte mécanique, il y a apparition de charges électriques à sa surface. Ils ont nommé ce phénomène « effet piézoélectrique direct » (transformation d'énergie mécanique en énergie électrique).

Plus tard, ils ont vérifié qu'il y a une variation dans les dimensions de certains cristaux, quand on leur applique un champ électrique. C'est l'effet piézoélectrique inverse (transformation d'énergie électrique en énergie mécanique).

De nos jours, les matériaux piézoélectriques sont largement utilisés dans la vie courante pour convertir une énergie électrique en énergie mécanique ou inversement. Par exemple : les briquets, les allumeurs de gaz et les réveils matins.

b- Caractéristiques des matériaux piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques présentent diverses constantes suivant les axes cristallographiques. Ces constantes sont exprimées sous forme de tenseurs [50].

La relation décrivant l'effet piézoélectrique direct est :

$$\vec{P} = d_{ikl} \cdot \sigma_{kl}$$

où, P est la polarisation (tenseur d'ordre 1).

d est le coefficient piézoélectrique (tenseur d'ordre 3).

σ est la contrainte mécanique (tenseur d'ordre 2).

Quant à l'effet piézoélectrique inverse, il est exprimé comme suit :

$$S_{ik} = d_{ikl} \cdot \vec{E}_l$$

Avec, S : la déformation (tenseur d'ordre 2).

E : le champ électrique (tenseur d'ordre 1).

3-Mise en évidence des transitions de phases dans $BaTiO_3$

L'étude de l'évolution thermique de la permittivité de $BaTiO_3$ pur [51, 52] a permis de déceler trois pics diélectriques (Fig. 12) correspondants aux transformations cristallographiques précédemment représentées (Fig.3).

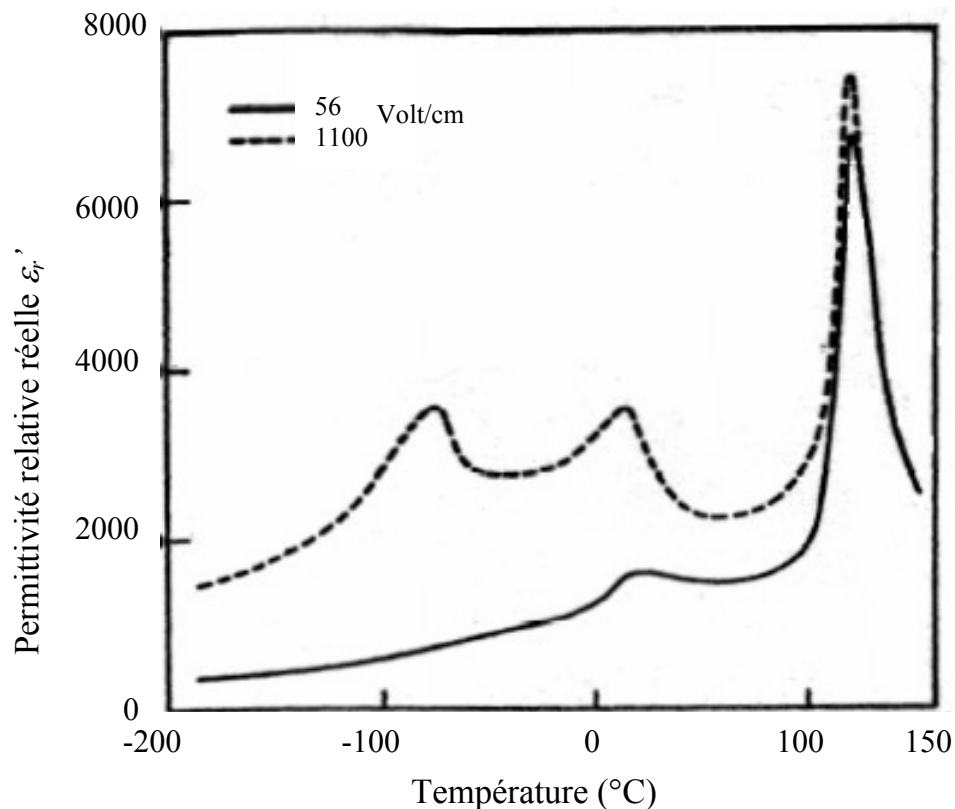


Figure 12: Variation de la permittivité de $BaTiO_3$ en fonction de la température [46]

IV- Applications

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ intervient dans la réalisation d'un grand nombre de composants électroniques :

- les condensateurs multicouches ;
- les détecteurs de gaz polluants ;
- les accéléromètres;
- les capteurs et émetteurs d'ultrasons ;
- les cellules de lecture des tourne disques ;
- les appareils électro-optiques ;
- les transducteurs piézoélectriques ;
- les thermistors ;
- les mémoires non-volatiles FRAMs;

Cependant, les condensateurs multicouches MLCCs restent de loin l'application la plus importante de $BaTiO_3$.

1- Condensateurs céramiques

Les condensateurs céramiques occupent la part la plus importante du marché mondial des condensateurs et connaissent la plus forte croissance de ce marché. En outre, ils possèdent le prix le plus faible.

L'évolution actuelle de la technologie est orientée vers la miniaturisation et la réduction du coût de fabrication ce qui a induit la recherche de nouveaux diélectriques avec des permittivités élevées à température ambiante et une température de frittage $\leq 1000^\circ\text{C}$.

2- Condensateurs multicouches

Les condensateurs céramiques multicouches correspondent au dernier développement de la technologie des condensateurs [53, 54]. Ils sont obtenus par un empilement de couches diélectriques séparées entre elles par des électrodes internes,

ce qui forme une série de condensateurs en parallèle. La figure 13 donne le schéma d'un condensateur céramique multicouche.

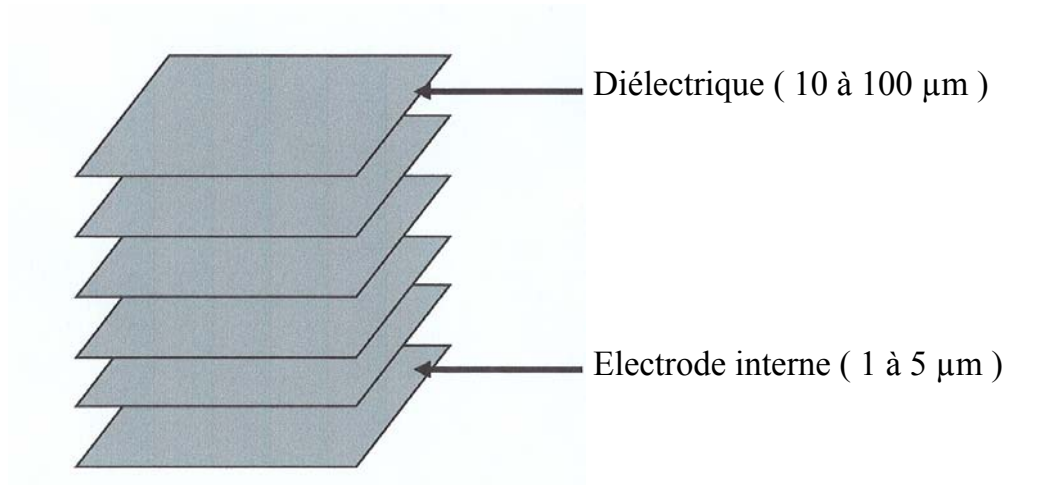


Figure 13 : Schéma d'un condensateur céramique multicouche

3- Types de condensateurs céramiques

Il existe trois types de condensateurs céramiques :

- Condensateurs de type I ou H.Q (High Quality)
- Condensateurs de type II ou H. K (High Constant)
- Condensateurs de type III ou à couches d'arrêt

3- 1- Condensateurs de type I

Les condensateurs de type I sont caractérisés par :

- des diélectriques paraélectriques ;
- ϵ_r' (293K) : 6 à 300 ;
- $\text{tg}\delta$ (293K) $< 3.10^{-3}$ (stable en fréquence) ;
- $\epsilon_r' = f(T)$: relativement stable avec T ;
- $\text{tg}\delta = f(T)$: relativement stable ;
- $(\epsilon_r'(T) - \epsilon_r'(293K)) / \epsilon_r'(293K)$ de -3000 à +300 ppm /°C ;
- Vieillessement : négligeable.

Ces condensateurs sont destinés à tous les circuits. Ils sont utilisés comme condensateurs d'accords de fréquence pour circuits oscillants, condensateurs à grande puissance réactive ou résonateurs.

3- 2- Condensateurs de type II

Les condensateurs de type II sont caractérisés par :

- des diélectriques ferroélectriques ;
- $\epsilon_r' (293K) : 300 \text{ à } 20000$
- $tg\delta (293K) < 3.10^{-2}$ (instable en fréquence)
- $\epsilon_r' = f(T)$: forte variation non linéaire, présence d'un maximum ;
- $tg\delta = f(T)$: instable ;
- $(\epsilon_r' (T) - \epsilon_r' (293K)) / \epsilon_r' (293K)$ (selon la classe) ;
- Vieillessement : $\sim 5\%$ par décennie.

Ce type de condensateurs est subdivisé en trois classes principales :

- classe X7R
- classe BX
- classe Z5U

Les caractéristiques de ces classes sont regroupées dans le tableau IV.

On utilise les condensateurs de type II pour réaliser des condensateurs céramiques multicouches MLCCs et des condensateurs de couplage, de découplage ou de filtrage dans des circuits à basses et moyennes fréquences.

Tableau IV : Caractéristiques des classes de condensateurs de type II

Classe	$\epsilon_r' (293K)$	$(\epsilon_r' (T) - \epsilon_r' (293K)) / \epsilon_r' (293K)$
X7R	[1800 - 2500]	$\pm 15\%$ dans l'intervalle 218-392K
BX	[1500 - 2000]	+15% , -25% dans l'intervalle 218-392K
Z5U	[5000 - 9000]	+22%, -56% dans l'intervalle 283-358K

3- 3- Condensateurs de type III

Les condensateurs de type III, utilisés dans les circuits de découplage et de discrimination de fréquences, sont caractérisés par :

- des diélectriques semi-conducteurs ;
- ϵ_r' (293K) : 20000 à 100000 ;
- $\tan \delta$ (293K) $> 10^{-2}$ (très instable en fréquence) ;
- $\epsilon_r' = f(T)$: forte variation non linéaire ;
- $\tan \delta = f(T)$: instable ;
- Circuits : basse fréquence ($< 30\text{kHz}$).

CHAPITRE II :
Procédures expérimentales

I- Synthèse de $BaTiO_3$ et préparation des céramiques

Avant de procéder à toute synthèse, nous avons au préalable effectué l'étalonnage du four à l'aide d'un pyromètre constitué d'un thermocouple en chrome-aluminium relié à un afficheur de température.

1- Traitement des produits de départ

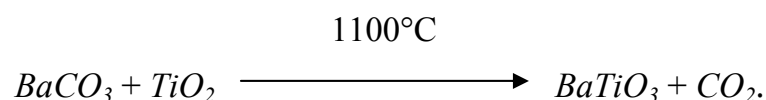
Les produits de départ que nous avons utilisés $BaCO_3$, TiO_2 , SrF_2 et LiF sont tous des produits MERCK.

Le carbonate de baryum $BaCO_3$ et l'oxyde de titane TiO_2 de pureté égale à 99,9% sont desséchés à 300°C dans une étuve durant 3 jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Les fluorures SrF_2 et LiF de qualité suprapur sont dégazés sous vide à 150°C pendant plusieurs heures pour minimiser leur hydrolyse au cours du processus de frittage. Tous ces produits sont ensuite conservés dans un dessiccateur.

2- Préparation des poudres

2- 1- Préparation de $BaTiO_3$

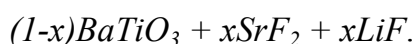
Le titanate de baryum $BaTiO_3$ peut être synthétisé par différentes techniques (Chapitre I). Dans notre cas, nous avons utilisé la réaction à l'état solide dans laquelle, $BaCO_3$ réagit avec TiO_2 selon la réaction suivante :



Après homogénéisation et broyage dans un mortier en porcelaine, le mélange $BaCO_3 + TiO_2$ est calciné à 1100°C pendant plusieurs heures dans une capsule en alumine jusqu'à élimination de CO_2 (Fig. 14).

2- 2- Préparation des poudres $(1-x)BaTiO_3 + xSrF_2 + xLiF$

Plusieurs mélanges sont constitués à partir de $BaTiO_3$ préalablement préparé et des fluorures SrF_2 et LiF :



Les mélanges sont ensuite broyés et homogénéisés à sec dans un mortier en agate pendant 1/2 heure (Fig. 14).

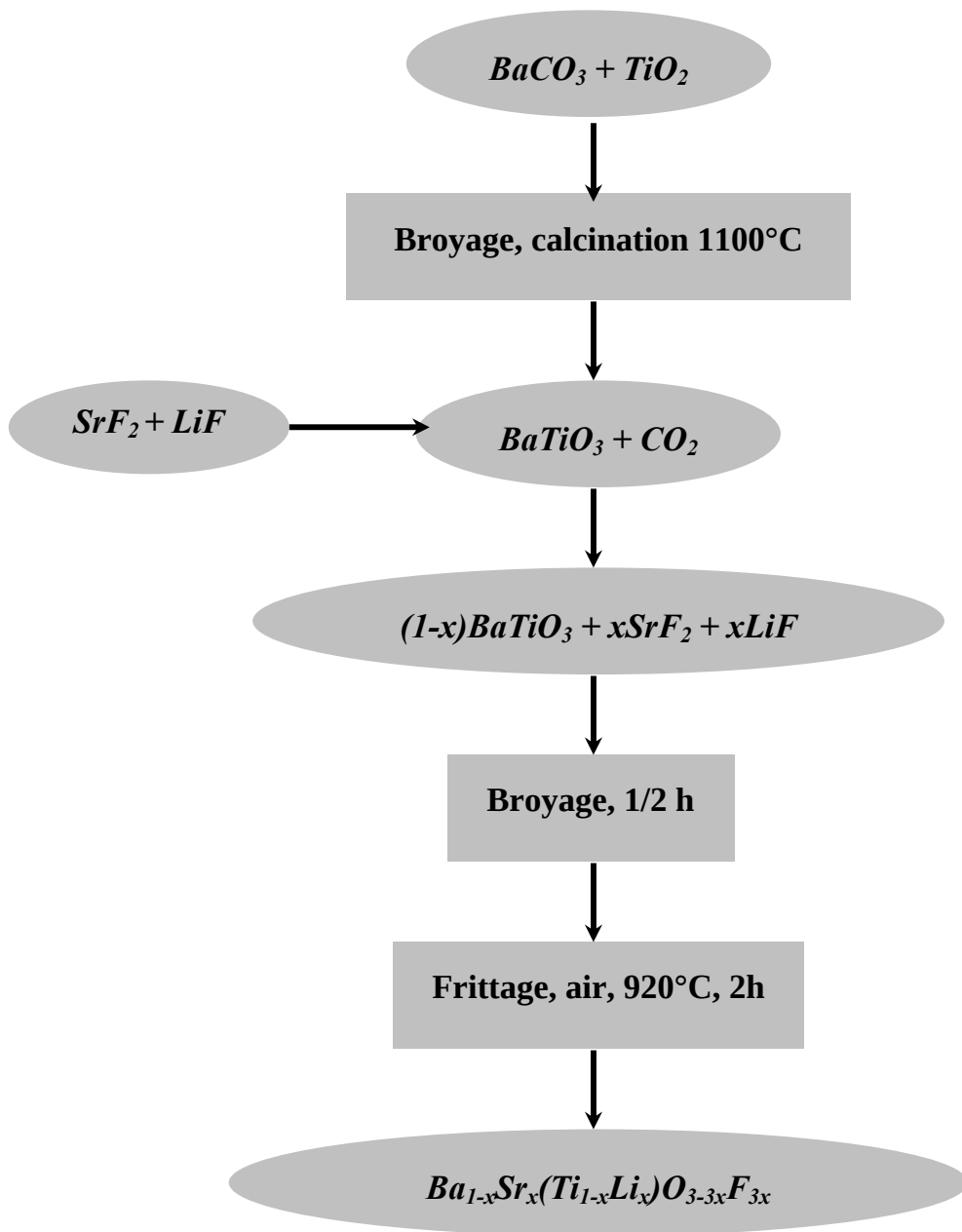


Figure 14 : Organigramme de préparation de $BaTiO_3$ et des céramiques $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

3- Préparation des céramiques $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$

Les céramiques $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$ ont été préparées à partir des poudres $(1-x)BaTiO_3 + xSrF_2 + xLiF$.

Le mélange finement broyé est comprimé sous forme de pastille de 13mm de diamètre et de 1 à 2mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique. La pression appliquée est de l'ordre de 10^8 Pa. Les pastilles ainsi obtenues sont ensuite frittées à 920°C pendant 2 heures sur des supports en zircone (Fig. 14).

Après traitement thermique, le diamètre des céramiques frittées Φ_{final} est mesuré au moyen d'un pied à coulisse. Les coefficients de retrait sont calculés par la relation :

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

où $\Phi_{initial}$ représente le diamètre de la céramique crue (avant frittage).

II- Techniques de caractérisation et de mesure

1- Analyse radiocristallographique sur poudre

1- 1- Principe de la méthode

L'analyse radiocristallographique sur poudre est une technique de base de la caractérisation des matériaux cristallins. Elle permet la détermination des diverses phases cristallines présentes dans un produit de synthèse et de délimiter ainsi la limite de phase lors de l'étude de tout système chimique.

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique, produit grâce à une anticathode métallique.

L'intensité du rayonnement X diffracté est mesurée au moyen d'un détecteur, il tourne à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

1- 2- Appareillage utilisé

L'analyse radiocristallographique sur poudre est réalisée à température ambiante en utilisant un appareil PHILIPS PW1710 et la raie $K\alpha_1$ d'une anticathode

en cuivre ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). Les spectres de diffraction ont été enregistrés en 2θ entre 5 et 80 degrés.

Le traitement et l'indexation des raies de diffraction ont été effectués à l'aide des fiches élaborées par l'ASTM (American Society for Testing Materials), en comparant les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl} (h, k, l : indices de Miller) obtenues aux valeurs classées dans ces fiches. Ensuite, le paramètre de la maille élémentaire a été déterminé et affiné sur un micro ordinateur à l'aide d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés.

2- Microscopie électronique à balayage

2- 1- Principe d'un microscope électronique à balayage

L'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et un matériau conduit à l'émission d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X et électrons Auger. Les électrons secondaires sont faiblement énergétiques (leur énergie est inférieure à 50eV) et proviennent de la zone superficielle de la cible (quelques nanomètres).

Le principe du Microscope Electronique à Balayage MEB est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction faisceau incident-matière (en particulier les électrons secondaires) sont transformées en signal électrique. Ce signal est traduit sur l'écran par une image.

Un microscope électronique à balayage comprend :

- Une source d'électrons ;
- Une colonne avec un groupe de pompage pour faire le vide et un ensemble de lentilles électromagnétiques ;
- Platine porte échantillon ;
- Un ensemble de détecteurs.

Le MEB classique pose quelques problèmes quand les échantillons à observer ne sont pas conducteurs ou ne supportent pas le vide et le bombardement électronique intense; autrement dit :

- L'effet d'accumulation de charges sur l'échantillon non ou mauvais conducteur oblige à métalliser. Généralement, la métallisation se fait au moyen d'une mince couche d'or ou de carbone.
- La pression réduite peut provoquer des déformations ou des endommagements de l'échantillon.

Dans notre cas, nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage Environnemental MEBE « ESEM Environnemental Scanning Electron Microscope » associé à un analyseur E. D. A. X (Analyseur X à Energie Dispersive). C'est un microscope plus performant que le MEB classique et il permet d'observer l'échantillon sans métallisation avec la même qualité d'image donnée par le MEB conventionnel. Les charges sont évacuées grâce à l'ionisation de l'atmosphère de la chambre.

Le MEBE est aussi le seul microscope permettant de travailler dans trois modes de vide différents : High vacuum (pression de l'atmosphère de la chambre $\sim 10^{-6}$ mbar), Low vacuum (0,1-1,33 mbar) pour les semi-conducteurs et Environnemental (1,33-26 mbar) pour les isolants et ce, dans le cas d'un filament de tungstène ou un canon à émission de champ.

Le détecteur employé dans la technique MEBE est un GSED (Gaseous Secondary Electron Detector) qui utilise un effet d'avalanche sur les molécules de vapeur d'eau pour amplifier le signal. Il permet de détecter tous les éléments à partir du bore.

Par ailleurs, l'analyse chimique des éléments est effectuée en exploitant les spectres obtenus par l'E.D.A.X. L'interprétation de ces spectres est facilitée par une carte de répartition qui sert à localiser les éléments détectés.

2- 2- Préparation des échantillons et appareillage utilisé

Les examens micrographiques par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental MEBE ont été effectués sur des fractures de céramiques afin

d'observer la texture des grains dans un premier temps. Ensuite, nous avons effectué des microanalyses. L'appareil utilisé est un microscope PHILIPS ESEM FEG XL 30 associé à un analyseur E.D.A.X (Analyseur X à Energie Dispersive).

3- Analyse Différentielle Calorimétrique D.S.C

3- 1- Principe de la D.S.C

Le principe de la DSC consiste à chauffer l'échantillon dans un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de température à vitesse constante (Généralement à 10°C/min). Le four contient deux récipients :

- le récipient témoin pour l'échantillon
- le récipient de référence : il contient une capsule en aluminium qui compense la masse de l'échantillon.

Chaque récipient contient un thermocouple en platine relié à un ordinateur (Fig. 15) qui calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux d'énergie (HEAT FLOW).

Le flux de chaleur à température donnée T est exprimé en unité de chaleur / unité de temps, et la valeur de ΔH d'une transformation peut être obtenue par l'aire du pic de la courbe $d\Delta H/dt = f(T)$ entre deux températures différentes T_1 et T_2 :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H/dt \, dT$$

La chaleur spécifique C_p de l'échantillon est directement proportionnelle au flux de chaleur $d\Delta H/dt$. Elle est donnée par la relation :

$$d\Delta H/dt = m C_p dT_p/dt$$

où : m représente la masse de l'échantillon

dT_p/dt vitesse de chauffe programmée

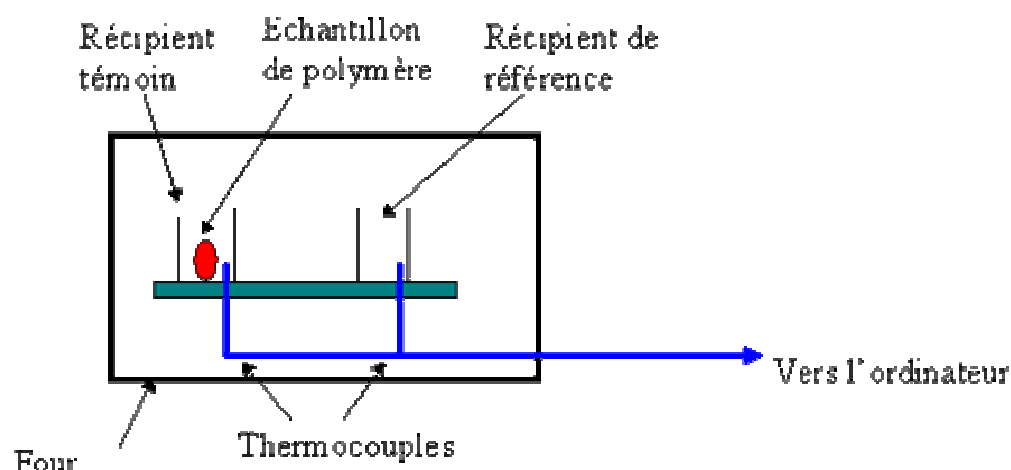


Figure 15: Schéma représentatif d'un appareil de DSC

[Materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html]

3- 2- Préparation des échantillons et appareillage utilisé

Les mesures d'analyse différentielle calorimétrique (DSC) ont été réalisées de la température ambiante à 600°C au moyen d'un appareil « PERKIN-ELMER ». La vitesse de chauffe est de 10°C/min. Les oxyfluorures à analyser sont réduits en poudre et placés dans des coupelles d'aluminium scellées sous azote (N_2).

4- Mesures diélectriques

Dans une première étude, des électrodes d'argent sont déposées sur les faces circulaires des céramiques pour assurer le contact électrique, ce qui donne naissance à un condensateur plan. Celui-ci est placé entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique. L'ensemble est introduit dans une cellule de mesure en verre pyrex qui permet des manipulations sous vide dynamique ou sous atmosphère inerte. La cellule de mesure est chauffée à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur de température de type CORECI-MICROCOR 4.

Les mesures diélectriques sont effectuées à l'aide d'un pont automatique de type LCR DATA-BRIDGE 9341, RACAL DANA (Fig. 16) aux fréquences 100Hz et 1kHz.

Les variations thermiques de la permittivité ε'_r et des pertes diélectriques $tg\delta$ ont été enregistrées de 500°C à la température ambiante et sous azote gazeux (N_2). La vitesse de refroidissement est de 5°C/min.

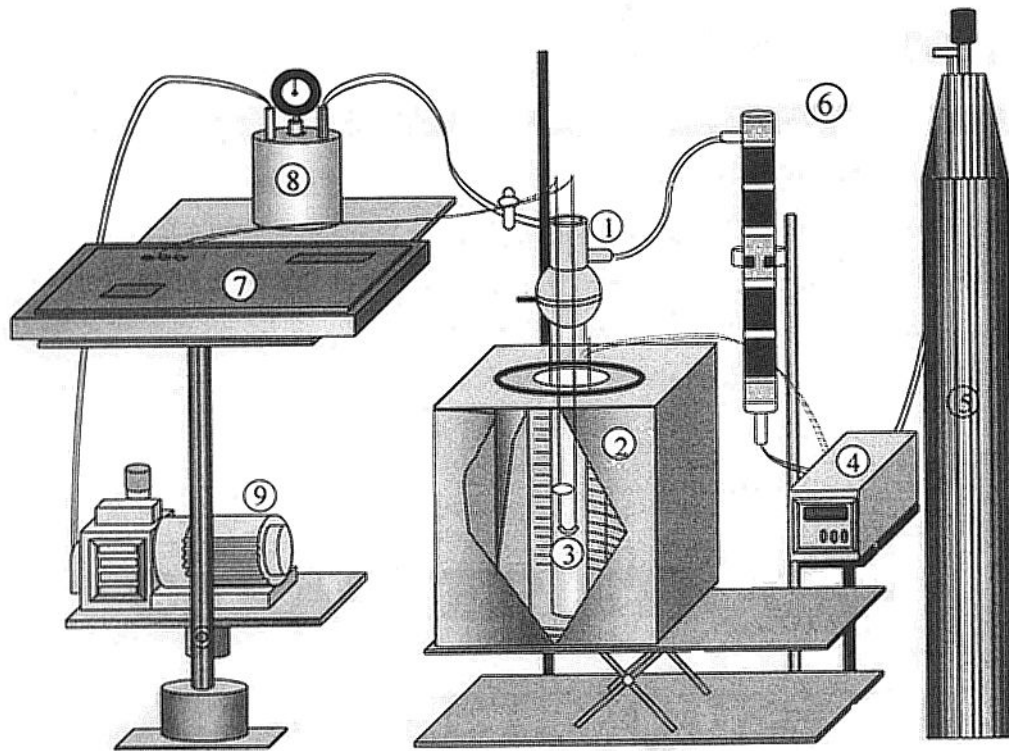


Figure 16 : Dispositif expérimental de mesures diélectriques [55]

- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| 1- Cellule de mesure | 6- Colonne d'adsorption |
| 2- Four | 7- Pont de mesure LCR |
| 3- Echantillon | 8- Piège à azote |
| 4- Régulateur de température | 9- Pompe à vide |
| 5- Azote (N_2) | |

Une seconde étude diélectrique a été réalisée sur la céramique correspondant à $x = 0,05$. Les surfaces circulaires ont été polies puis recouvertes d'électrodes en or par pulvérisation. Les mesures diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un pont

HP 4284A LCR à différentes fréquences : 20, 10^2 , 10^3 , 10^4 et 10^5 Hz. Les enregistrements de ε'_r et $\tan\delta$ ont été réalisés sous azote de 225 à -175°C avec une vitesse de refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les permittivités diélectriques relatives réelle et imaginaire (ε'_r , ε''_r) et le facteur de perte ($\tan\delta$) sont reliés aux dimensions de la céramique (e , S) et à la capacité mesurée (C_x) par les relations suivantes :

$$\varepsilon'_r = (C_x - C_P) / C_0 \quad \text{avec} \quad C_0 = \varepsilon_0 S / e$$

soit

$$\varepsilon''_r = (e / S) \cdot (C_x - C_P) / C_0 \quad \text{et} \quad \tan\delta = \varepsilon''_r / \varepsilon'_r$$

où : ε_0 est la permittivité du vide = $8,85\text{pF/m}$

C_P est la capacité des armatures sans échantillon et les capacités parasites dues à l'effet de bord

C_0 est la capacité dans le vide du condensateur

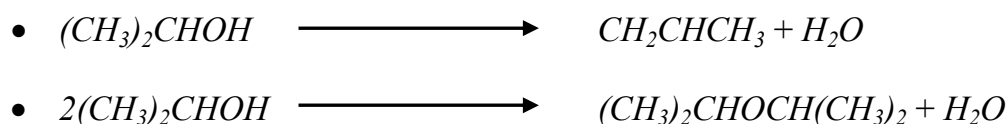
S est la surface de l'échantillon

e est l'épaisseur de l'échantillon

5- Tests catalytiques

Dans le but d'évaluer les propriétés catalytiques des phases oxyfluorées, nous avons testé l'une d'entre elles dans la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol.

En présence de sites acides (Lewis ou Brønsted) du solide, l'isopropanol subit une déshydratation en propène et/ou éther diisopropylique selon les réactions suivantes :



et en présence de sites basiques et/ou redox, l'alcool peut subir une déshydrogénation en acétone suivant la réaction :



Avant réaction à 200°C, le composé $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ préalablement broyé subit un prétraitement à 200°C pendant 1h sous un courant d'azote. Le réactif (alcool) et les produits (propène, éther diisopropylique et acétone) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID (Détecteur à Ionisation de Flamme).

Le taux de conversion et les sélectivités se calculent selon les relations suivantes :

- $\% TTG = (K_{fi}S_i / (S_r + \sum K_{fi}S_i)) * 100$
- $\% Sel. = (K_{fi}S_i / \sum K_{fi}S_i) * 100$

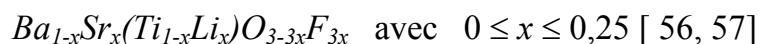
où S_i et S_r représentent respectivement les surfaces du pic de produits et du réactif relevé sur le chromatogramme
et K_{fi} constante de formation de produits.

Pour le propène $K_f = 1$, pour l'éther $K_f = 2$ et pour l'acétone $K_f = 1,37$.

CHAPITRE III :
Résultats et discussions

I- Etude radiocristallographique

L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante du système $BaTiO_3$ - SrF_2 - LiF a permis de mettre en évidence une nouvelle solution solide de structure pérovskite et de composition :



Les spectres des phases obtenues ont été indexés par isotypie avec $BaTiO_3$ cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. A température ambiante, la symétrie quadratique de $BaTiO_3$ pur disparaît à partir d'un très faible taux de substitution ($x = 0,05$), conduisant ainsi à une structure pérovskite idéale.

A partir de $x = 0,30$, des raies relatives à SrF_2 apparaissent et le système devient polyphasé.

L'indexation et l'intensité des raies de diffraction RX des différentes compositions sont reportées dans les tableaux [V-IX].

Tableau V : Indexation et intensité des raies de diffraction RX de :
 $0,95BaTiO_3 + 0,05SrF_2 + 0,05LiF$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$	$I/I_{max}(\%)$
0 0 1	3,98	3,99	20,18
0 1 1	2,8214	2,8214	100,00
1 1 1	2,306	2,303	26,91
0 0 2	1,998	1,995	22,10
0 1 2	1,788	1,784	6,20
1 1 2	1,63	1,62	25,35

Tableau VI : Indexation et intensité des raies de diffraction RX de :
 $0,90BaTiO_3 + 0,10SrF_2 + 0,10LiF$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$	$I/I_{max}(\%)$
0 0 1	3,98	3,99	18,29
0 1 1	2,8218	2,8218	100,00
1 1 1	2,306	2,304	26,84
0 0 2	1,996	1,995	27,31
0 1 2	1,787	1,784	6,87
1 1 2	1,63	1,62	28,42

Tableau VII: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de :
 $0,85BaTiO_3 + 0,15SrF_2 + 0,15LiF$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$	$I/I_{max}(\%)$
0 0 1	3,9798	3,9798	19,21
0 1 1	2,8142	2,8141	100,00
1 1 1	2,3	2,2	26,22
0 0 2	1,99	1,98	26,22
0 1 2	1,78	1,77	6,48
1 1 2	1,6273	1,6274	26,53

Tableau VIII: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de :
 $0,80BaTiO_3 + 0,20SrF_2 + 0,20LiF$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$	$I/I_{max}(\%)$
0 0 1	3,94	3,95	15,33
0 1 1	2,7980	2,7980	100,00
1 1 1	2,285	2,284	27,79
0 0 2	1,98	1,97	30,51
0 1 2	1,77	1,76	7,57
1 1 2	1,62	1,61	32,02

Tableau IX: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de :
 $0,75BaTiO_3 + 0,25SrF_2 + 0,25LiF$

$h\ k\ l$	$d_{obs}\ (\text{\AA})$	$d_{cal}\ (\text{\AA})$	$I/I_{max}(\%)$
0 0 1	3,99	3,96	25,77
0 1 1	2,8005	2,8005	100,00
1 1 1	2,29	2,28	24,67
0 0 2	1,97	1,98	25,33
0 1 2	1,78	1,77	7,18
1 1 2	1,618	1,619	26,89

D'après ces tableaux, on constate que le nombre de raies de diffraction est limité. Ce résultat est relié à la symétrie maximale du système cubique. Autrement dit, l'augmentation de la symétrie entraîne la diminution du nombre de raies de diffraction. Par exemple, les diffractions (100), (010) et (001) sont équivalentes dans un système cubique, ce qui n'est pas le cas dans un autre système de basse symétrie comme le système quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique.

Le paramètre cristallin a est calculé à partir des distances interréticulaires des plans (100) et (110), puis affiné sur ordinateur par un programme basé sur la méthode des moindres carrés. Le tableau X regroupe les valeurs de a et du volume V avec les écarts-type.

Tableau X: Valeurs du coefficient de retrait, du paramètre cristallin a et du volume V

Composition	$\Delta\Phi/\Phi$	$a\ (\text{\AA})$	$V\ (\text{\AA}^3)$
$BaTiO_3$	5,38	4,0638(5)	67,1115
$Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	14,5	4,0049(6)	64,2359
$Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	15,4	3,9991(6)	63,9587
$Ba_{0,85}Sr_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	15,8	3,9912(8)	63,5813
$Ba_{0,80}Sr_{0,20}(Ti_{0,80}Li_{0,20})O_{2,40}F_{0,60}$	16,8	3,9864(4)	63,3508
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}(Ti_{0,75}Li_{0,25})O_{2,25}F_{0,75}$	17,1	3,96(1)	62,4299

Les figures 17 et 18 montrent respectivement, l'évolution du paramètre a et la variation du volume V avec le taux de substitution x .

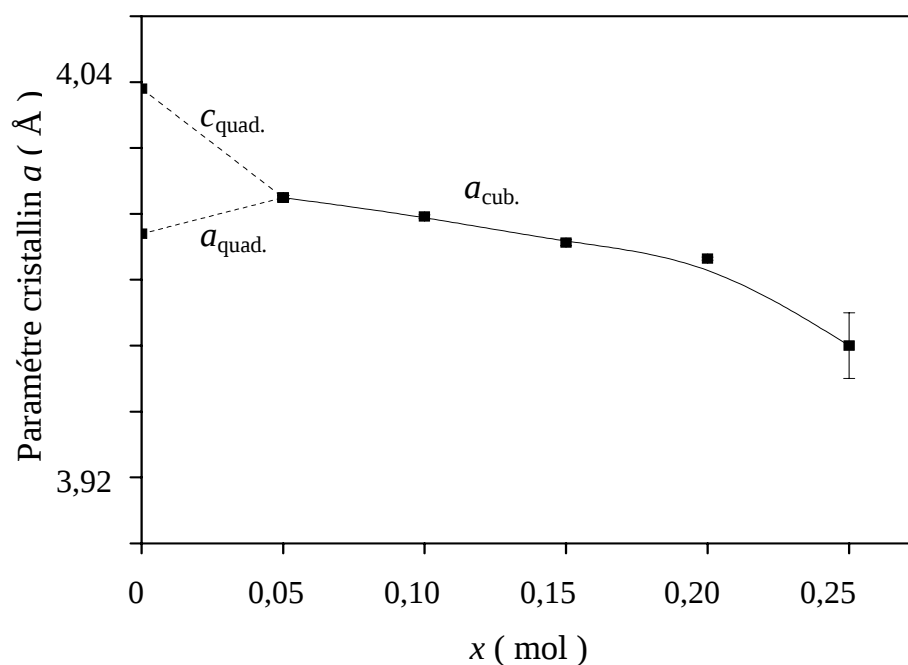


Figure 17: Variation du paramètre cristallin avec la composition

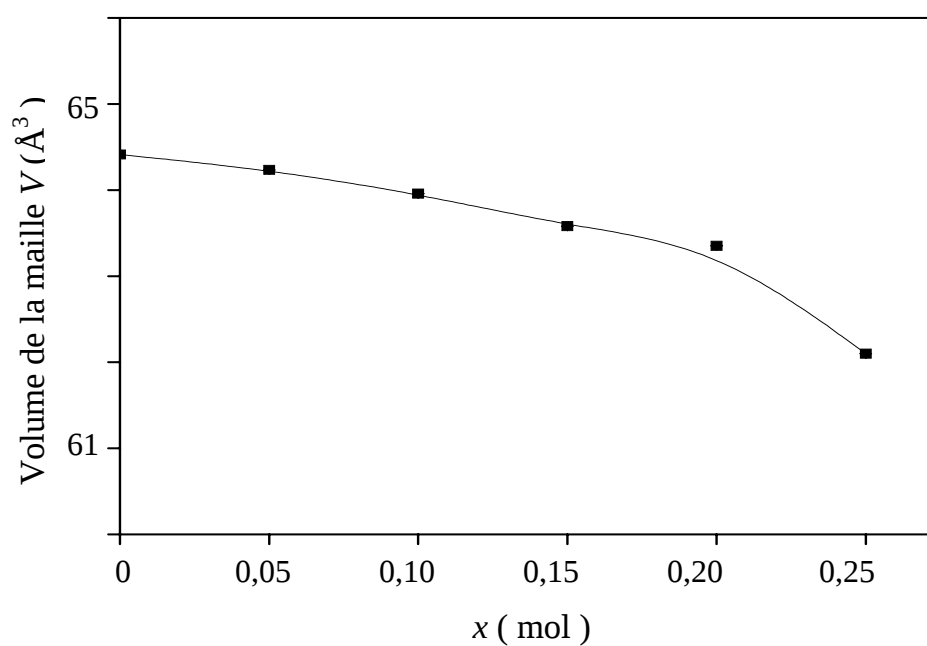


Figure 18: Variation du volume de la maille avec la composition

Les variations de a et V sont insignifiantes. L'augmentation de taille de Ti^{4+} à Li^+ en site octaédrique est compensée par la diminution de taille de O^{2-} à F^- ($r(Ti^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$, $r(Li^+) = 0,76 \text{ \AA}$, $r(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ et $r(F^-) = 1,33 \text{ \AA}$) [58]. La légère diminution du paramètre et du volume est attribuée à la diminution de taille des cations dans les sites en coordinence 12 ($r(Ba^{2+}) = 1,61 \text{ \AA}$, $r(Sr^{2+}) = 1,44 \text{ \AA}$) [58].

II- Retrait et microstructures des céramiques

Les valeurs de $\Delta\Phi/\Phi$ sont élevées pour toutes les céramiques $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ frittées à 920°C pendant 2h. Par contre, la valeur de $\Delta\Phi/\Phi$ est faible dans le cas de $BaTiO_3$ pur fritté dans les mêmes conditions (Tableau X) et la céramique correspondante est friable. Plus la concentration en fluor est importante, plus la densité et la dureté du matériau augmente.

Durant le processus de frittage, l'ajout ($SrF_2 + LiF$) joue simultanément le rôle de substituant dans le réseau cristallin de $BaTiO_3$ où les ions Sr^{2+} , Li^+ et F^- remplacent respectivement les ions Ba^{2+} , Ti^{4+} et O^{2-} et le rôle d'agent de frittage de $BaTiO_3$ à basse température. La température de frittage T_{fritt} du titanate de baryum est abaissée de $\sim 1400^\circ\text{C}$ à 920°C .

Aucune phase secondaire n'a été observée à la surface des grains, ce qui confirme les résultats de la DRX. La porosité est de type intergranulaire et la taille des grains n'est pas régulière et ce, pour toutes les compositions. La porosité diminue progressivement avec l'augmentation du taux en fluor. Les figures 19 et 20 représentent à titre d'exemples les microstructures des céramiques $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ et $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$. Les micrographies présentent des pores intergranulaires. La céramique $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ est plus poreuse et moins dense que la céramique $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ dont la taille des grains varie entre $0,5\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$.

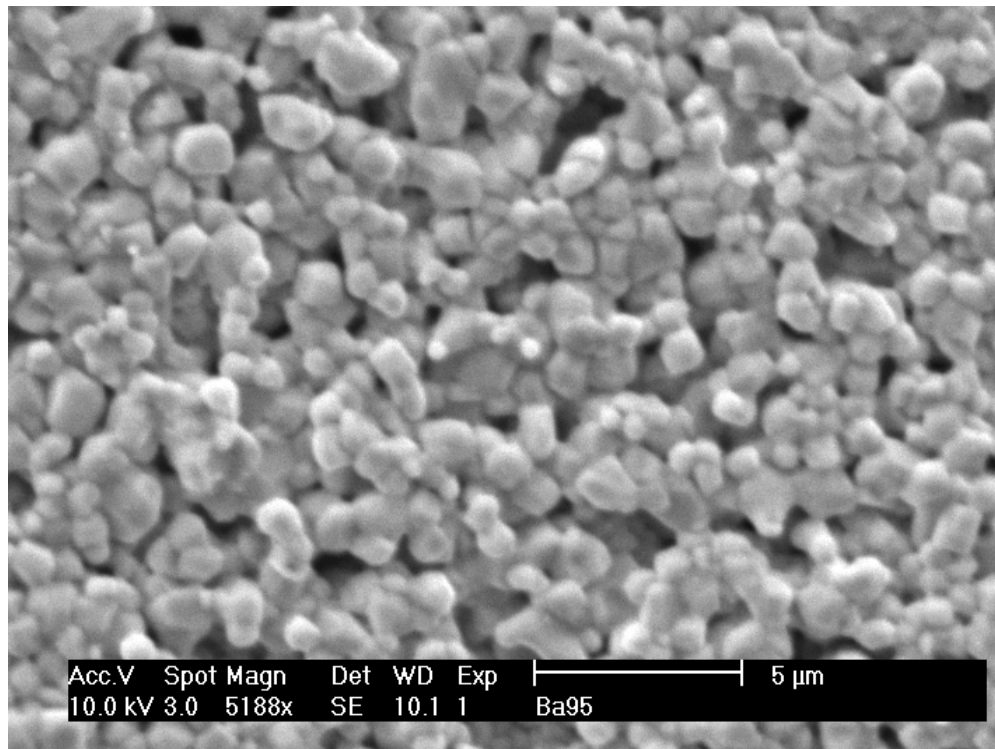


Figure 19: Micrographie de la céramique $Ba_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.95}Li_{0.05})O_{2.85}F_{0.15}$

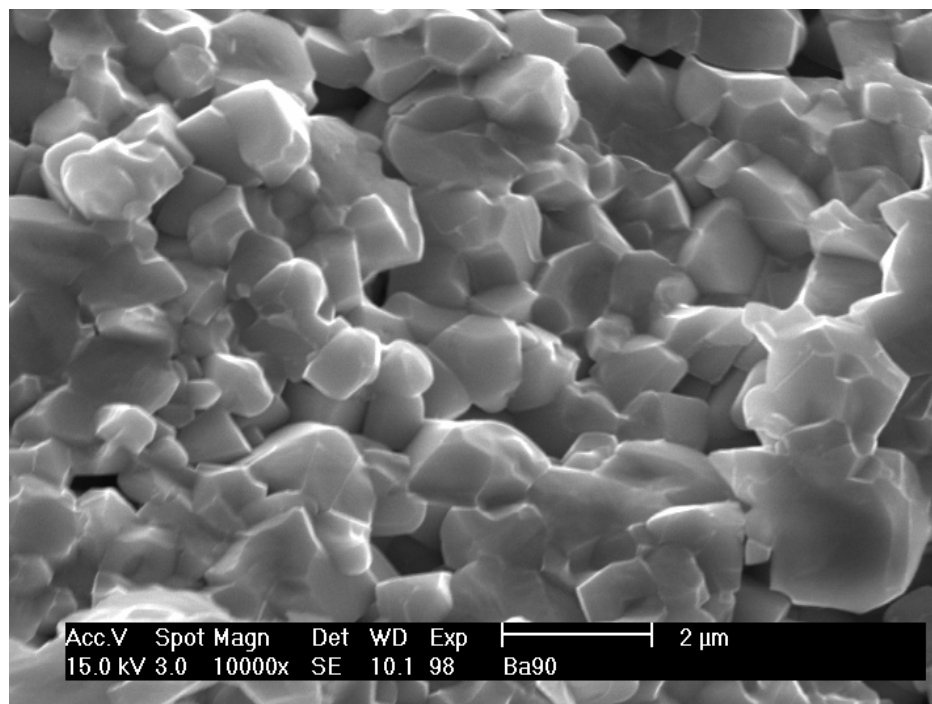


Figure 20: Micrographie de la céramique $Ba_{0.90}Sr_{0.10}(Ti_{0.90}Li_{0.10})O_{2.70}F_{0.30}$

La figure 21 représente à titre d'exemple le spectre de microanalyse correspondant à la céramique $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ frittée à 920°C pendant 2h.

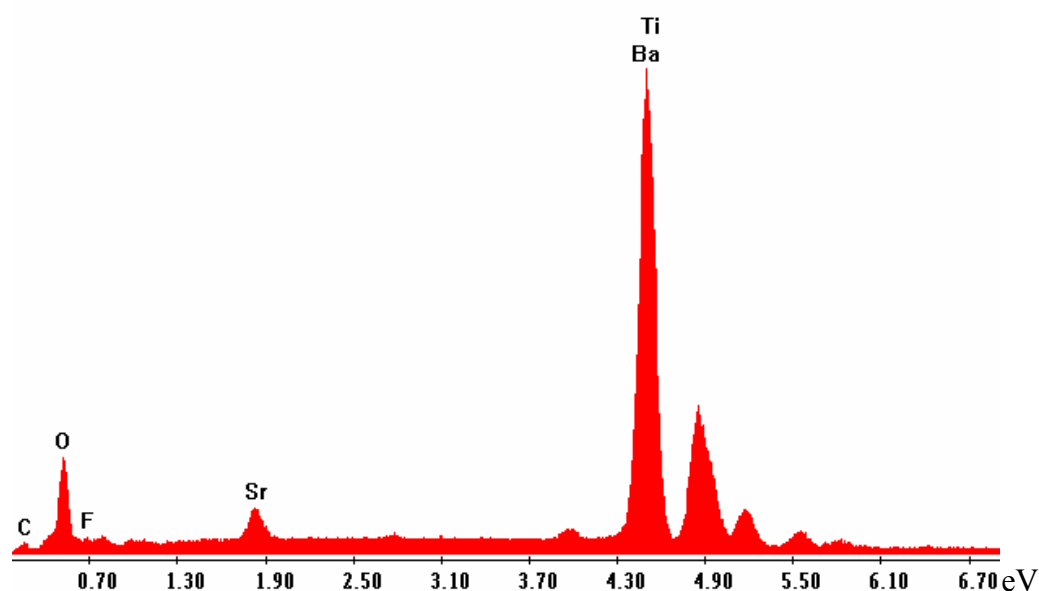


Figure 21: Spectre de la microanalyse de la céramique de composition $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ frittée à 920°C pendant 2h

L'intensité d'un pic ne donne pas le pourcentage réel de l'élément correspondant, car en réalité il faut tenir compte dans le calcul des teneurs des éléments de plusieurs paramètres: le numéro atomique Z , l'absorption A et la fluorescence F . Le carbone n'est pas pris en considération dans le calcul des teneurs puisque il est dû à l'effet de contamination.

III- Etude des transitions de phase des oxyfluorures $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$

Deux techniques ont été utilisées pour l'investigation des transitions de phases dans les oxyfluorures $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$: la DSC et les mesures diélectriques.

1- Résultats des analyses différentielles calorimétriques DSC

Les variations thermiques de l'enthalpie (ΔH) n'ont décelé aucun phénomène entre la température ambiante et 600°C. Ce résultat laisse prévoir que la température de Curie de ces oxyfluorures est inférieure à l'ambiante ($T_C < 25^\circ\text{C}$). Ces nouveaux matériaux sont ainsi paraélectriques à la température ambiante, ce qui est conforme avec la symétrie cubique observée par DRX.

La figure 22 illustre la courbe DSC de la phase $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ à titre d'exemple.

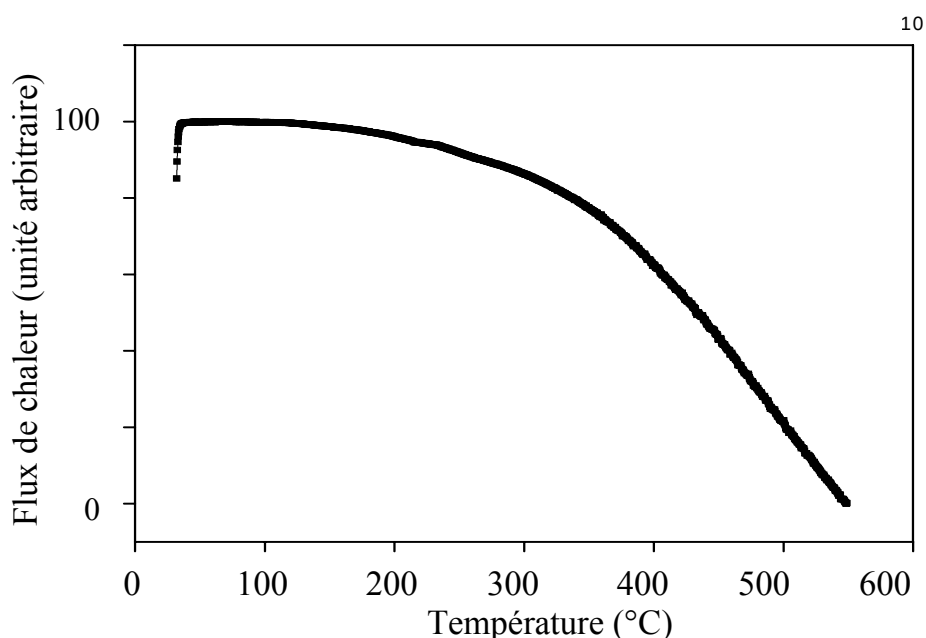


Figure 22 : Courbe DSC de la phase oxyfluorée de composition $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$

2- Résultats des mesures diélectriques

L'allure des courbes ε'_r -T et $\tan\delta$ -T est la même et ce, quelle que soit la composition de l'échantillon et la fréquence de mesure. La permittivité ε'_r et les pertes diélectriques $\tan\delta$ sont constantes dans un large domaine de température (25°C~300°C), puis les courbes deviennent croissantes autour de 300 à 400°C.

La variation de ε'_r avec la température ne présente aucune anomalie pouvant indiquer une transition de phase ferroélectrique $\leftrightarrow$ paraélectrique. Ceci confirme le caractère paraélectrique des phases $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ et les résultats obtenus par DRX et DSC.

L'allure croissante des courbes vers les hautes températures est attribuée à une conductivité électrique dans ces matériaux. Cette conductivité est due à la migration d'ions chargés qui s'accumulent sur la surface (les ions Li^+ en particulier, leur conductivité électrique est importante, elle est de l'ordre de $10,8.10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$), il en résulte une polarisation du matériau et donc une augmentation de sa permittivité relative ε'_r .

Les figures 23 et 24 représentent les variations thermiques de ε'_r et $tg\delta$ pour les céramiques $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$, $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ et $Ba_{0,85}Sr_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$ aux fréquences 100Hz et 1kHz.

Le tableau XI regroupe les valeurs de ε'_r et $tg\delta$ à température ambiante respectivement à 100Hz et 1kHz.

Tableau XI: Valeurs de ε'_r et de $tg\delta$ à température ambiante

Composition	100Hz		1kHz	
	ε'_r	$tg\delta$ (%)	ε'_r	$tg\delta$ (%)
$Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	525	13	487	22
$Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	1038	26	926	44
$Ba_{0,85}Sr_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	511	9	118	5

Compte tenu de ces résultats, ces matériaux oxyfluorés peuvent être utilisé dans la fabrication de condensateurs de type I. Cependant, les valeurs de $tg\delta$ sont trop élevées et restent à améliorer.

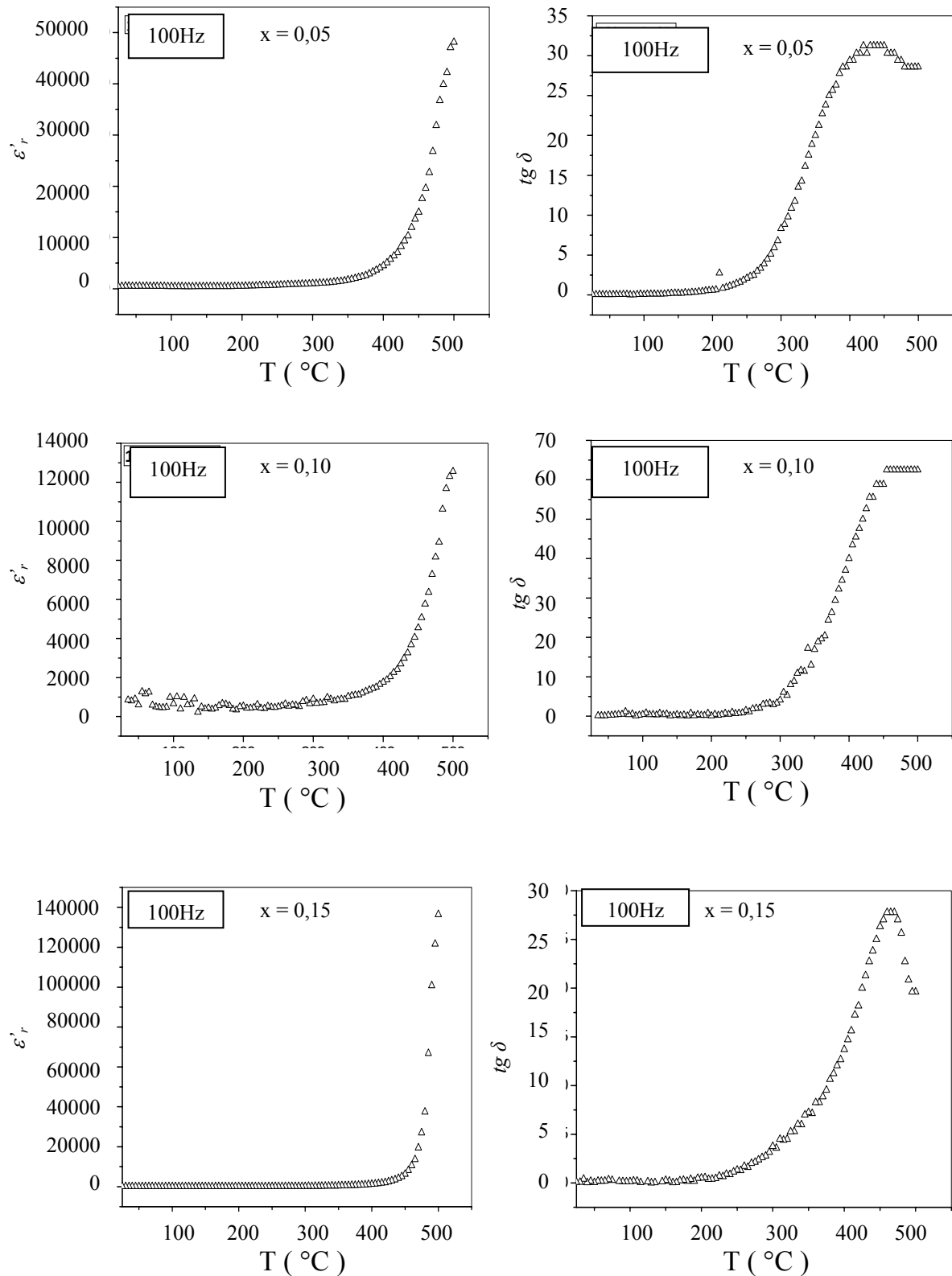


Figure 23: Variation thermique de ϵ' et $\text{tg}\delta$ pour les céramiques de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ à 100Hz

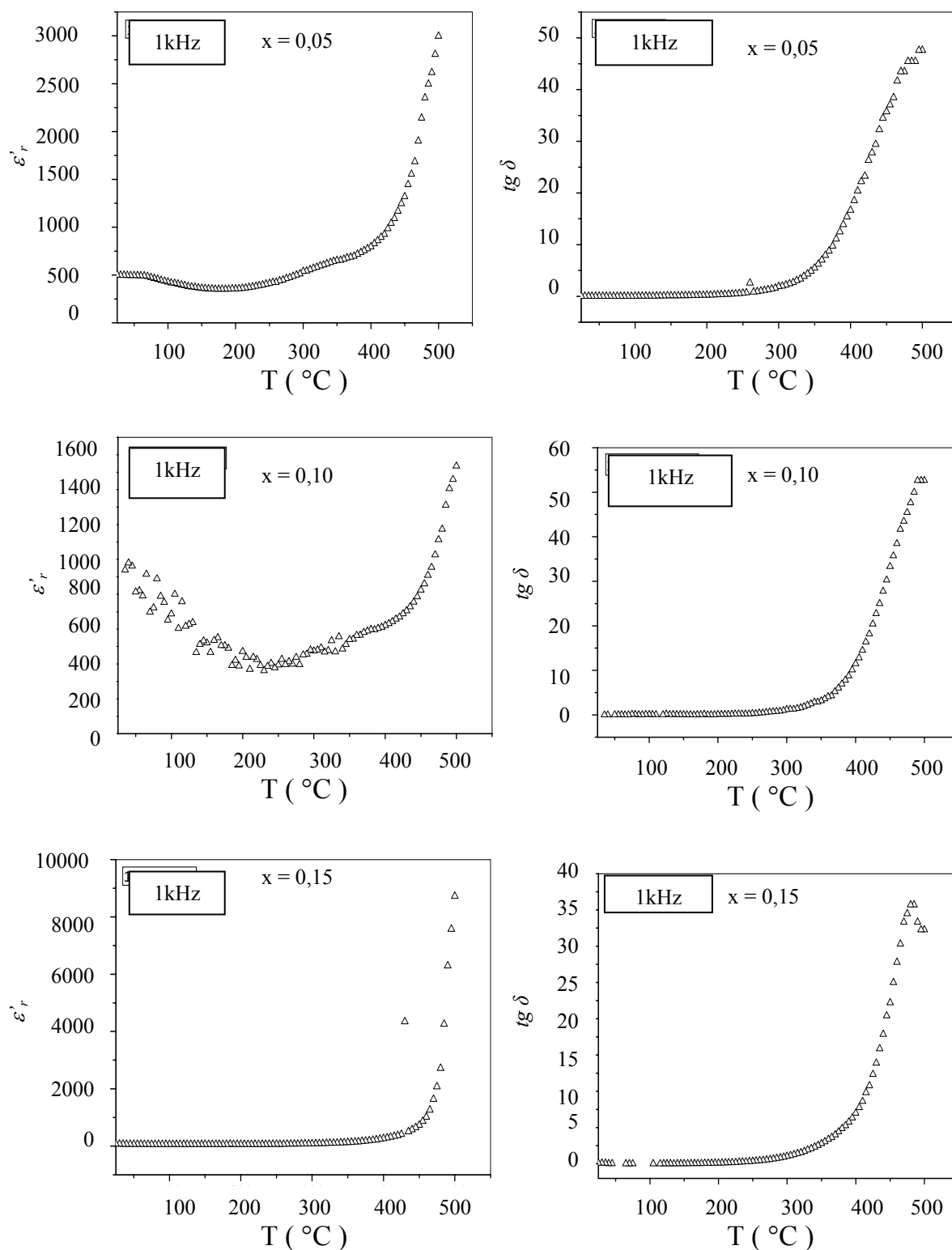


Figure 24: Variation thermique de ϵ'_r et $\text{tg}\delta$ pour les céramiques de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ à 1kHz

L'allure des courbes $tg\delta - T$ entre 300 et 500°C laisse prévoir un phénomène de relaxation dans ces oxyfluorures qui apparaît probablement au delà de 500°C sur les courbes $\varepsilon'_r - T$. Ce phénomène a été annoncé dans les pérovskites ABO_3 à des températures comprises entre 300 et 400°C.

Dans notre cas, le phénomène est plus visible pour la composition $x = 0,15$. Quand la fréquence augmente, les valeurs de ε'_r diminuent et l'intensité des pics relevés pour $tg\delta$ augmente. De plus, ces pics se déplacent vers les hautes températures [59].

Toutes les phases $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ sont paraélectriques à température ambiante. Le maximum de ε'_r de $BaTiO_3$ pur ($T_C \approx 120^\circ\text{C}$) est probablement déplacé vers des températures inférieures à la température ambiante. Ce déplacement est dû essentiellement à la substitution $O - F$, comme il a été démontré dans nos travaux antérieurs [20, 21].

Afin de confirmer cette hypothèse, une seconde étude diélectrique a été réalisée sur la céramique correspondant à $x = 0,05$ dans la gamme de température -175°C - 200°C . Comme le montre la figure 25, un maximum diffus apparaît autour de -65°C suivi d'un épaulement vers 105°C dû à $BaTiO_3$ n'ayant pas réagi. Les valeurs de T_C pour $x > 0,05$ sont évidemment beaucoup plus basses.

Lorsque la fréquence augmente, les maxima de ε'_r se conservent et diminuent très faiblement en intensité. Ce résultat est caractéristique d'une transition ferroélectrique $\leftrightarrow$ paraélectrique et exclut tout phénomène de relaxation diélectrique dans le domaine de température exploré.

Le comportement diffus de la variation thermique de ε'_r a été observé lors des travaux antérieurs sur les oxyfluorures [32] et a été attribué à un gradient de composition au sein des grains. En effet, la présence de deux ions différents dans un même site cristallographique provoque des fluctuations de concentrations en ions substitués. Ces hétérogénéités de composition chimique conduisent à la coexistence de zones de températures de Curie différentes et donc à un élargissement du pic.

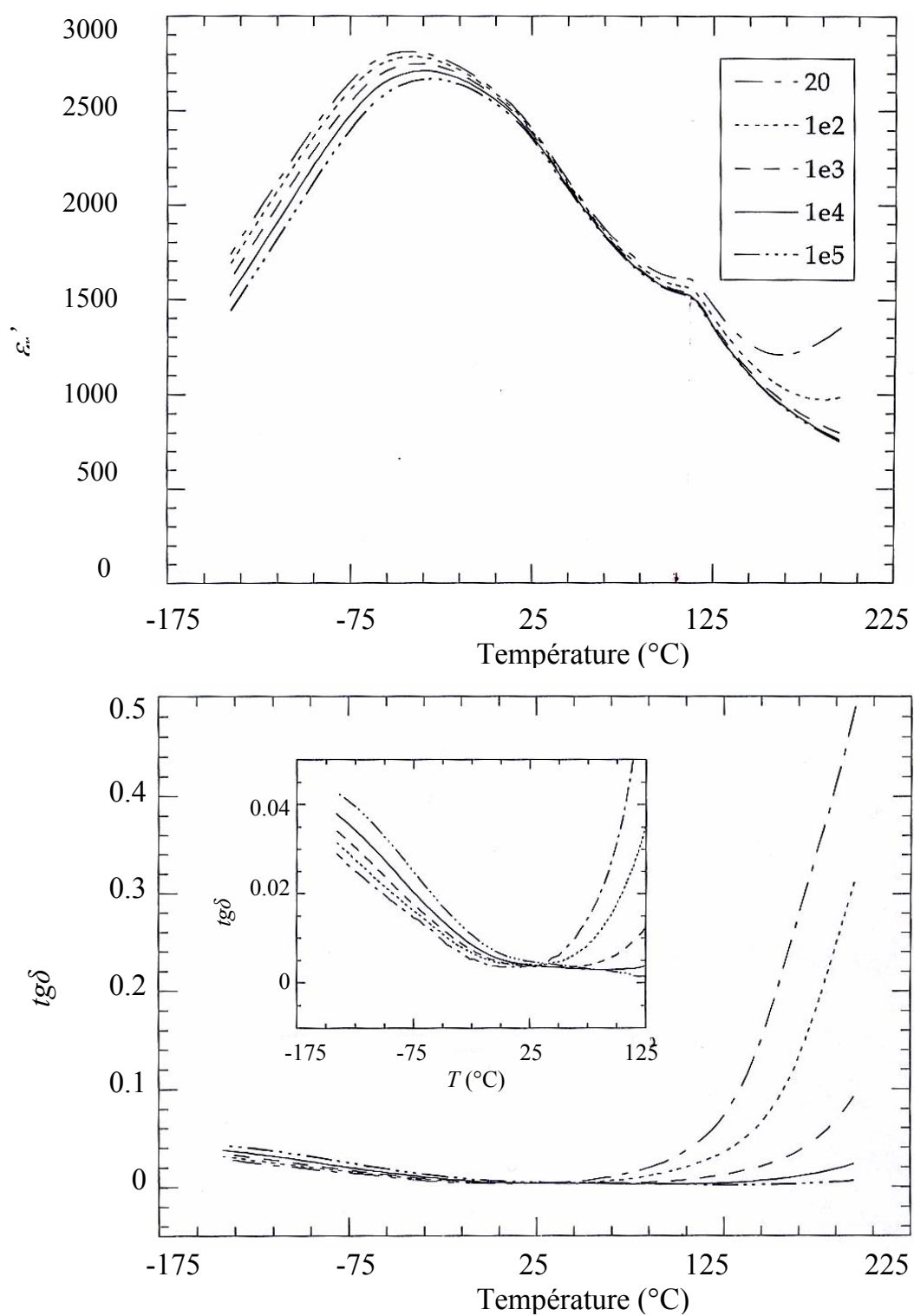


Figure 25: Variation thermique de ϵ_r' et $tg\delta$ à différentes fréquences pour la céramique $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$

IV- Comportement catalytique des oxyfluorures $(Ba,Sr)(Ti,Li)(O,F)_3$

Les résultats du test catalytique effectué sur le composé $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ ont montré qu'un taux de conversion de l'alcool de 6,9% est obtenu et que le propène est le seul produit de déshydratation de l'alcool, ce qui suggère que le solide est très sélectif (100% de sélectivité en propène) et qu'il présente un caractère acide. Ce résultat permet de prévoir l'application de ces nouvelles phases dans le domaine de la catalyse acide [60].

*CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES*

Les investigations menées sur le système $BaTiO_3$ - SrF_2 - LiF ont permis d'isoler une solution solide inédite de structure pérovskite et de formule générale $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,25$.

La symétrie quadratique de $BaTiO_3$ pur devient cubique grâce à l'ajout SrF_2+LiF . Ce résultat dû à la triple substitution $Ba-Sr$, $Ti-Li$ et $O-F$ est en accord avec nos travaux antérieurs. Le remplacement de l'oxygène par le fluor a permis d'abaisser à la fois, la température de frittage de $BaTiO_3$ pur de 1400°C à 920°C et la température de Curie ferroélectrique d'approximativement 120°C à des valeurs inférieures à 25°C .

Les analyses par DSC n'ont décelé aucune transition de phase entre la température ambiante et 600°C . Ce résultat est en excellent accord avec celui de la DRX.

Les courbes ε'_r - T et $\text{tg}\delta$ - T ne présentent aucune transition de phase dans le domaine de température 25°C - 500°C . Par contre, un pic diélectrique est observé en basses températures ($T < 25^\circ\text{C}$). Les variations thermiques de ε'_r et $\text{tg}\delta$ sont conformes aux caractéristiques des matériaux pour la fabrication des condensateurs de type I. Cependant les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont trop élevées et restent à améliorer.

Les tests catalytiques effectués sur la céramique $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ ont permis de prévoir des applications dans le domaine de la catalyse acide pour ces oxyfluorures.

La suite de ce travail consistera :

- à approfondir nos recherches sur ces matériaux en réalisant des mesures diélectriques en hautes fréquences en vue d'applications dans le domaine de l'électronique. Dans ce but, on s'intéressera également au vieillissement de ces matériaux.
- à mener une étude catalytique plus approfondie en vue d'applications dans la catalyse.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. A. WERESZCZAK, K. BREDER, M. K. FERBER, R. J. BRIDGE, L. RIESTER and T. P. KIRKLAND, “ Failure probability prediction of dielectric ceramics in multilayer capacitors”. In *Proceedings of the International Symposium on Multilayer Ceramic Division*, Transactions of the AcerS, 100th Annual Meeting and Exhibition of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH (1998).
2. Y. I. SHIN, K. M. KANG, Y. G. JUNG, J. G. YEO, S. G. LEE, U. PAIK, “Internal stresses in $BaTiO_3$ /Ni MLCCs”. *J. Euro. Ceram. Soc*, **23**, 1427- 1434 (2003).
3. Y. NAKANO, T. NOMURA and T. TAKENAKA, “Residual stress of Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs)”. *Key Engineering Materials*, **248**, 179- 182 (2003).
4. D. H. YOON, B. I. LEE, “Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part II : Comparison of the properties”. *J. Euro. Ceram. Soc*, **24**, 753-761(2004).
5. H. YOKOI, N. WAKIYA, K. SHINOZAKI and N. MIZUTANI, “Dielectric properties and its frequency dependence of $BaTiO_3$ thin film single-layer capacitor that is applicable to multilayer structure”. *Key Engineering Materials*, **269**, 229-232 (2004).
6. L. TAÏBI-BENZIADA, “Ferroelectric ceramics related to $BaTiO_3$ for Z5U multilayer capacitors”. *Materials Science Forum*, **492- 493**, 109- 114 (2005).
7. D. H. PARK, Y. G. JUNG, U. PAIK, “Crack suppression behavior with post-process parameters in $BaTiO_3$ -based Ni-MLCCs”. *Ceramics International*, **31**, 655–661 (2005).
8. J. F. SCOTT, “ New developments on FRAMs :[3D] structures and all-perovskite FETs”. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for advanced Technology*, **120 (1-3)**, 6- 12 (2005).
9. D. ZHOU, Y. CHEN, D. ZHANG, H. LIU, Y. HU, S. GONG,” Fabrication and characterization of the multilayered PTCR ceramic thermistors by slip casting”. *Sensors and Actuators A*, **116**, 450–454 (2004).
10. K. PARK, “Characteristics of porous $BaTiO_3$ -based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders”. *Materials Science and Engineering B*, **107**, 19–26 (2004)

11. D. ZHANG, D. ZHOU, S. JIANG, X. WANG, S. GONG, “ Effects of porosity on the electrical characteristics of current-limiting $BaTiO_3$ -based positive-temperature-coefficient (PTC) ceramic thermistors coated with electroless nickel–phosphorous electrode”. *Sensors and Actuators A*, **112**, 94–100 (2004).
12. J. QI, W. CHEN, H. WANG, Y. WANG, L. LI, H. L. W. CHAN, “ Low temperature sintering behavior of B_2O_3 vapor in $BaTiO_3$ -based PTCT thermistors”. *Sensors and Actuators A*, **116**, 215–218 (2004)
13. Z. C. LI, B. BERGMAN, “ Thermal cycle characteristics of PTCT ceramic thermistors”. *Sensors and Actuators A*, **118**, 92- 97 (2005).
14. D. ZHOU, H. LIU, S. GONG and D. ZHANG, “ Preparation of multilayer Barium Titanate PTC thermistor with low room temperature resistance”. *Key Engineering Materials*, **280- 283**, 1921- 1924 (2005).
15. Z. G. ZHOU, Z. L. TANG and Z. T. ZHANG, “Impedance analysis study on the sensing process of $BaTiO_3$ based PTC ceramics in CO gas”. *Key Engineering Materials*, **280- 283**, 369- 372 (2005).
- 16- T. R. N. KUTTY and R. VIVEKANANDAN, P. MURUGARAJ, “Precipitation of rutile and anatase (TiO_2) fine powders and their conversion to $MTiO_3$ ($M= Ba, Sr, Ca$) by the hydrothermal method”. *Materials Chemistry and physics*, **19**, 533-546 (1988)
17. G. PFAFF, “Sol-gel synthesis of barium titanate powders of various compositions”. *J. Mater. Chem.*, **2(6)**, 591-594 (1992).
18. J. M. McHALE, P. C. McINTYRE, K. E. SICKAFUS and N. V. COPPA, “Nanocrystalline $BaTiO_3$ from freeze-dried nitrate solutions”. *J. Mater. Res.*, **11(5)**, 1199-1209 (1996).
19. B. I. LEE, M. X. WANG, and D. H. YOON, “Some current processing issues in barium titanate powders”. *Key Engineering Materials*, **264-268**, 9-14 (2004).
20. L. BENZIADA, J. RAVEZ, “Ferroelectric $BaTiO_3$ ceramics sintered at low temperature with the aid of a mixture of CaF_2 and LiF ”. *J. Fluo. Chem*, **73**, 69-71 (1995).

21. L. BENZIADA and J. CLAVERIE, "Influence of the eutectic composition $1CaF_2-4LiF$ on the sintering and the dielectric properties of $BaTiO_3$ ". *Ferroelectrics*, **189**, 129-138 (1996).
22. C. ANDO, H. CHAZONO and H. KISHI, "Effect of particle size and mixing homogeneity of starting powder on solid state synthesis of $BaTiO_3$ ". *Key Engineering Materials*, **269**, 161-164 (2004).
23. D. E. RASE and R. ROY, "Phase equilibria in the system $BaO-TiO_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.* **38**[3], 102-113 (1955)
24. T. NEGAS, R. S. ROTH, H. S. PARKER and D. MINOR, " Subsolidus phase relations in the $BaTiO_3-TiO_2$ system". *J. Solid State Chem.*, **9**, 297-307 (1974).
25. T. R. N. KUTTY, P. MURUGARAJ, "Hydrothermal precipitation and characterizations of polytitanates in the system $BaO-TiO_2$ ". *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 601-603 (1988).
26. M. P. PECHINI, " Method of preparing Lead and Alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". *U. S. Patent* No. 3330697, July 11 (1967)
27. M. STOCKENHUBER, H. MAYER and J. A. LERCHER, "Preparation of barium titanates from oxalates". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1185-1190 (1993)
28. P. K. DUTTA, R. ASIAIE, S. A. AKBAR and W. ZHU, " Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal $BaTiO_3$ ". *Chem. Mater.*, **6**, 1542-1548 (1994)
29. W. ZHU, S. A. AKBAR, R. ASIAIE and P. K. DUTTA, " Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal $BaTiO_3$ powders". *J. Appl. Phys.*, **36**, 214-221 (1997)
30. A. T. CHIEN, X. XU, J. H. KIM, J. SACHLEBEN, J. S. SPECK and F. F. LANGE, "Electrical characterization of $BaTiO_3$ heteroepitaxial thin films by hydrothermal synthesis". *J. Mater. Res.*, **14** (8), 3330-3339 (1999)
31. M. Z. C. HU, V. KURIAN, E. A. PAYZANT, C. J. RAWN, R. D. HUNT, "Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particules-hydrothermal

conversion of TiO_2 microspheres to nanocrystalline $BaTiO_3$ ”. *Powder Technology*, **110**, 2-14 (2000).

32. A. BENZIADA-TAÏBI, “ Oxyfluorures ferroélectriques de type pérovskite, application aux diélectriques pour condensateurs”. Thèse de doctorat ès science chimique, U.S.T.H.B (1987)

33. T. KUBO, M. KATO and T. FUGITA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, p.847 (1967)

34. J. NIEPCE and G. THOMAS, *Solid State Ionics*, **43**, p.69 (1990)

35. W. A. GODDARD, Q. ZHANG, M. ULUDOGAN, A. STRACHAN, T. CAGIN, ”Atomistic simulations of ferroelectrics : polarizable Reactive Force Fields molecular dynamics simulation of phase transitions”. *Engineering Microstructural Complexity in Ferroelectric Devices, Review I* : October 9, 2002.

36. V. M. GOLDSCHMIDT, *Akad. Oslo I. Mat. Natur.* **2**, 7 (1926)

37. N. RAMDAS, *Mat. Sci, and Eng*, **36**, 231 (1978).

38. W. A. GODDARD, Q. ZHANG, M. ULUDOGAN, A. STRACHAN, T. CAGIN, “The ReaxFF polarizable reactive force fields for molecular dynamics simulation of ferroelectrics”. *Fundamental Physics of Ferroelectrics*, 2002.

39. W. ZHONG, D. VANDERBILT, K. M. RABE, ”First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites : the case of $BaTiO_3$ ”. *Phys Rev B* **52(9)**, 6301-6312 (1995).

40. S. TINTE, M. G. STACHIOTTI, M. SEPLIARSKY, R. L. MIGONI, C. O. RODRIGUEZ, ” Atomistic modeling of $BaTiO_3$ based on first-principles calculations”. *J Phys-Condens Mat.*, **11**, 9679-9690 (1999).

41. A. KOJIMA, Y. KAWAKATSU, H. SASOU, Y. YOSHIMURA, N. TOKUNAGA, H. IWASAKI and K. TOZAKI, “Novel feature of the phase transitions in $BaTiO_3$ revealed by « mK-stabilized cell »”.

42. H. D. MEGAW, ” Crystal structure of barium titanate”. *Nature*, **154**, 484 (1945)

43. T. ISHIDATE, S. ABE, H. TAKAHASHI, and N. MORI, “ Phse diagram of $BaTiO_3$ ”. *Phys Rev Lett.* **78**, 2397- 2400 (1997).

44. L. BENZIADA-TAÏBI, J. RAVEZ and P. HAGENMULLER, “ Influence de l’ajout de $BaLiF_3$ sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de $BaTiO_3$ ”. *J. Fluo. Chem.*, **26**, 395-404 (1984).
45. J. M. DORLOT, J. P. BİLON, J. MASOUNAVE, “Des matériaux”. 2^{ième} édition, Montréal, 1980, 1986
46. R. VON HIPPEL, *Dielectric materials and applications*, M. I. T. Press 1966.
47. B. GUIFFARD, “ Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore”. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1999)
48. M. ALONSO et E. J. FINN, *Physique générale Tome II : champs et ondes*. Paris (1977)
49. W. D. KINGERY, H. K. BOWEN and D. R. UHLMANN , *Introduction to ceramics* (2nd. Ed). JHON WILEY, New York (1976)
50. B. JAFFE, W. R. COOK JR and H. JAFFE , *Piezoelectric ceramics*. academic press, (1971)
51. B. MATTHIAS and A. VONHIPPEL, *Physic. Rev.*, **73**, 1378 (1948)
52. M. E. CASPARI and W. J. MERZ, *Physic. Rev.*, **80**, 1082 (1950)
53. J. RAVEZ, “les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques”. *L’actualité chimique*, Septembre 1986 p3-15.
54. A. TAÏBI-BENZIADA, “ les matériaux diélectriques : Application à la réalisation de condensateurs céramiques”. Conférence plénière aux journées scientifiques nationales des matériaux, Tizi-Ouzou, Algérie, 29-30 Novembre 2004
55. A. MEZROUA, “ Céramiques diélectriques à base de la pérovskite $CaTiO_3$ ”. Mémoire de Magister, EMP (2001)
56. M. MEYAR, L. TAÏBI-BENZIADA, *Multifunctional ceramics $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$* , Ninth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ESERS IX), 19-23 June 2005, Portoroz, Slovenia.
57. M. MEYAR, L. TAÏBI-BENZIADA, *Multifunctional ceramics $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$* , Journal of the European Ceramic Society (soumise).

58. R. D. SHANNON, ‘‘Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides’’. *Acta Cryst. A*, **32**, 751-767 (1976)
59. L. E. CROSS, *Relaxor ferroelectrics. An overview*, **151**,305-320 (1994)
60. M. MEYAR, L. TAÏBI-BENZIADA, *Influence de l’ajout $\text{SrF}_2 + \text{LiF}$ sur les transitions de phases et les propriétés catalytiques de BaTiO_3* , 7^{ème} Congrès National de la Société Algérienne de Chimie, 22-24 Novembre 2005, Oran, Algérie (acceptée).

ANNEXE 1 :
Liste des figures

Figure 1 : Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.....	5
Figure 2: Structure de la pérovskite idéale ABO_3 : (a), (b) vues en perspective de la maille; (c) vue en perspective du réseau cristallin.....	7
Figure 3 : Transitions de phases de $BaTiO_3$	8
Figure 4 : Variation des positions moyennes de Ti en fonction du temps t	10
Figure 5: Evolution des positions moyennes de Ti avec le temps suivant la direction a	11
Figure 6: Déplacements des atomes de titane et d'oxygène de leurs positions respectives dans la structure cubique.....	12
Figure 7 : Transitions de phases de $BaTiO_3$ en fonction de la pression.....	12
Figure 8: Représentation de Fresnel des courants I_P , I_C et I	14
Figure 9: Mécanismes de polarisation.....	17
Figure 10 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.....	21
Figure 11 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.....	22
Figure 12: Variation de la permittivité de $BaTiO_3$ en fonction de la température.....	24
Figure 13 : Schéma d'un condensateur céramique multicouche.....	26
Figure 14 : Organigramme de préparation de $BaTiO_3$ et des céramiques $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$	30
Figure 15: Schéma représentatif d'un appareil de DSC.....	35
Figure 16 : Dispositif expérimental de mesures diélectriques.....	36
Figure 17: Variation du paramètre cristallin avec la composition.....	42
Figure 18: Variation du volume de la maille avec la composition.....	42
Figure 19: Micrographie de la céramique $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	44
Figure 20: Micrographie de la céramique $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	44
Figure 21: Spectre de la microanalyse de la céramique de composition $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ frittée à 920°C pendant 2h.....	45

Figure 22 : Courbe DSC de la phase oxyfluorée de composition $Ba_{0,90}Sr_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	46
Figure 23: Variation thermique de ε_r ' et $tg\delta$ pour les céramiques de composition $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ à 100Hz.....	48
Figure 24: Variation thermique de ε_r ' et $tg\delta$ pour les céramiques de composition $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ à 1kHz.....	49
Figure 25: Variation thermique de ε_r ' et $tg\delta$ à différentes fréquences pour la céramique $Ba_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	51

ANNEXE 2 :
Liste des tableaux

Tableau I : Caractéristiques de $BaTiO_3$	3
Tableau II : Propriétés des diverses classes de symétrie.....	19
Tableau III : Groupes spatiaux compatibles avec des propriétés ferroélectriques	20
Tableau IV : Caractéristiques des classes de condensateurs de type II.....	27
Tableau V : Indexation et intensité des raies de diffraction RX de : 0,95 $BaTiO_3$ + 0,05 SrF_2 + 0,05 LiF	39
Tableau VI : Indexation et intensité des raies de diffraction RX de : 0,90 $BaTiO_3$ + 0,10 SrF_2 + 0,10 LiF	40
Tableau VII: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de : 0,85 $BaTiO_3$ + 0,15 SrF_2 + 0,15 LiF	40
Tableau VIII: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de : 0,80 $BaTiO_3$ + 0,20 SrF_2 + 0,20 LiF	40
Tableau IX: Indexation et intensité des raies de diffraction RX de : 0,75 $BaTiO_3$ + 0,25 SrF_2 + 0,25 LiF	41
Tableau X: Valeurs du coefficient de retrait, du paramètre cristallin a et du volume V	41
Tableau XI: Valeurs de ε'_r et de $tg\delta$ à température ambiante.....	47