

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N°d'ordre:

Série:

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister

Spécialité: Sciences des matériaux

Option : Céramiques

Thème:

**Les effets de préparation sur les propriétés
diélectriques des céramiques du type
 $\text{BaTiO}_3 + x \% \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$**

Par: M^r BOUNOUIOUA RABAH

Devant le jury:

Président:	S. ACHOUR	Prof.	Université Mentouri
Rapporteur:	S. BARAMA	M.C	Université Mentouri
Examineurs:	A. HARABI	Prof	Université Mentouri
	A. BOUABELLOU	Prof	Université Mentouri
	S. ZERKOUT	M.C	Université Skikda

Soutenu le: 18 / 07 / 2006

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de céramique à l'unité de recherche de physique des matériaux et applications sous la direction de Mr. S. BARAMA, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour la confiance qu'il a eu à ma personne.

Je remercie sincèrement Mr .S .ACHOUR, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour sa grande disponibilité à mon égard, ces précieux conseils et pour l'honneur q'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également Mr. A.H. HARABI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour ces conseils et d'avoir accepter de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie Mr A. BOUABELLOU, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepter d'être membre de ce jury.

J'adresse aussi mes remerciements à Mr .S . ZERKOUT, Maître de conférence à l'Université de Skikda, d'avoir accepter de faire partie du jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également, à Mr. M.T. BENLAHRACHE, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, pour son aide technique, scientifique ainsi que ces multiples conseils.

Je remercie profondément tous les membres du laboratoire de céramique ; F. Bouzerara, N. Guarboua, H. Bensmira, F. Séridi, L. Fouguali, pour leur collaboration, leurs aides ainsi que leur amitié.

Je remercie ‘ enfin, toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Pages

CHAPITRE I: propriétés diélectriques des céramiques.

I- Céramiques diélectriques	02
I-1 Définitions des matériaux diélectriques	02
I-2 Classification des matériaux diélectriques.....	02
I-2-1 Matériaux piézoélectriques	02
I-2-2 Matériaux pyroélectriques.....	02
I-2-3 Matériaux ferroélectriques	02
I-3 Propriétés physiques associées aux diélectriques	03
I-3-1 Polarisation	03
I-3-2 Susceptibilité diélectrique.....	03
I-3-3 Constante diélectrique	03
I-3-4 Perte diélectrique	04
I-3-5 Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique ...	05
I-3-6 Coefficient de perte diélectrique	05
I-3-7 Conductivité électrique.....	05
I-3-8 Permittivité complexe	06
I-3-9 Conductivité électrique.....	06
I-3-10 Puissance dissipée par unité de volume	07
I-3-11 Variation de la permittivité relative en fonction de la température	07
I-3-12 Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence	07
I-4 Mesure expérimentale de la permittivité relative et l'angle de perte	10
A En courant continu	10
B En courant alternatif.....	11
I-5 Variation de la permittivité relative en fonction du temps (vieillessement diélectrique) ...	12
I-6/Céramique ferroélectrique	13
I-6-1 Matériaux céramiques ferroélectriques.....	13
I-6-2 Phénomène de la ferroélectricité.....	13
I-6-3 Aspect cristallographique de la ferroélectricité.....	14
I-6-4 Classification des céramiques ferroélectriques	14
I-6-4-1 Céramiques ferroélectriques du type ordre- désordre	14
I-6-4-2 Céramiques ferroélectriques du type displacifs	14

I-6-5 Domaines ferroélectriques.....	15
I-6-6 Application des céramiques ferroélectriques	15
I-7 Propriétés diélectriques de la céramique BaTiO₃	16
I-7-1 Structure pérovskite.....	16
I-7-2 Structure pérovskite de la céramique BaTiO ₃	16
I-7-3 Origine de la phase ferroélectrique dans la céramique BaTiO ₃	17
I-7-4 Transformation de phase de la céramique BaTiO ₃	18
I-7-5 Influence des transformations de phases sur les paramètres de maille de la céramique BaTiO ₃	18
I-7-6 Influence des transformations de phases sur la permittivité relative de la céramique BaTiO ₃	21
I-7-7 Diagramme de phase du système BaO-TiO ₂	22

CHAPITRE II: Etudes des facteurs influants sur les propriétés diélectriques de la céramique BaTiO₃

II- Effet de la méthode de préparation de la céramique BaTiO₃	24
II-1 L'oxyde de titane	24
II-1-a L'anatase.....	24
1-1-b Le rutile.....	24
II-2 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la densité relative des mélanges BaTiO₃ +x% mole Fe₂O₃	25
II-3 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur les phases formées dans les mélanges BaTiO₃ +x% mol. Fe₂O₃	27
II-4 Effet de nature de l'oxyde de titane sur la microstructure	28
II-1-4-1 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la microstructure du BaTiO ₃	28
II-4-2 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la microstructure des mélanges BaTiO ₃ +x% mole Fe ₂ O ₃	28
II-5 Effet de la température de frittage sur les propriétés des mélanges BaTiO ₃ +x% mol. Fe ₂ O ₃ ..29	
II-5-1 Effet de la température de frittage sur les phases formées dans les mélanges BaTiO ₃ +x% mol. Fe ₂ O ₃	29
II-6 Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques des mélanges BaTiO ₃ +x% mole Fe ₂ O ₃	30
II-6-1 Effet sur la permittivité diélectrique	30
II-6-2 Effet sur l'angle de perte diélectrique.....	31
II-6-3 Effet sur la résistivité électrique	32

II-7 Effets des différentes additions sur les propriétés de la céramique BaTiO₃	32
II-7-1 Effet de l'oxyde de bismuth (Bi ₂ O ₃) sur les propriétés de la céramique BaTiO ₃	32
II-7-2 Effet des cations La ³⁺ et Fe ³⁺ sur les propriétés diélectriques de la céramique BaTiO ₃	33
II-7-3 Effet d'une additions simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la cramique BaTiO ₃	33
II-7-4 Effet de MgO sur les propriétés de la céramique BaTiO ₃ +x% mol. Sb.....	34
II-7-5 Céramique diélectrique pour des applications micro-onde.....	35
II-7-6 Caractéristique diélectrique de la céramique (Ba, Ca) TiO ₃	36
II-7-7 La résistivité de la céramique BaTiO ₃ dopée avec différents oxydes.....	37
II-8 Diagramme de phase ternaire BaO- TiO₂-Fe₂O₃	38

CHAPITRE III: Méthodes expérimentales

III-1 Matières premières:	41
III-1-1 Caractéristique physique des matières premières utilisés	41
III-1-2 Préparation du TiO ₂ rutile	41
III-1-3 Additions.....	42
III-2 Préparation de la céramique BaTiO₃	42
III-2-1 Préparation de la céramique BaTiO ₃ du type anatase.....	42
III-2-2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	42
III-2-3 Calcination	42
III-2-4 Préparation de la céramique BaTiO ₃ du type rutile.....	44
III-3 Préparation des mélanges BaTiO₃+x% mol.Fe₂O₃	45
III-4 Préparation des pastilles	46
III-5 Le frittage	46
III-6 Mesure de la densité	46
III-7 Préparation des pastilles pour l'étude micrographique	46
III-8 Préparation des pastille pour les mesures diélectriques	47
III-9 Mesure des grandeurs diélectriques	47
III-9-1 Mesure de la permittivité relative et l'angle de perte.....	47
III-9-2 Mesure de la résistivité électrique.....	48
III-10 Caractérisation par diffraction des rayons X	49

CHAPITRE IV: Résultats et discussion

Introduction.....	50
IV-1-Matières premières	51
IV-1-a L'oxyde de titane du type anatase.....	51
IV-1-b Carbonate de baryum.....	52
IV-1-c L'oxyde de titane du type rutile	52
IV-1-d L'oxyde de fer.....	52
IV-2- Préparation de la céramique BaTiO₃	53
IV-2-1 Analyse thermique différentielle	53
IV-2-1-a Mélange BaCO ₃ + TiO ₂ (A)	53
IV-2-1-b Mélange BaCO ₃ + TiO ₂ (R)	53
IV-2-2 Calcination	55
IV-2-3 Analyse à l'aide la DRX	55
IV-2-4 Effet de la nature de TiO ₂ sur la densité relative des frittés	56
IV-3 Effets des additions en Fe₂O₃ sur la structure des comprimés (1-x)BaTiO₃+ x% % mol. Fe₂O₃.....	58
IV-3-1 Caractérisation à l'aide de la diffraction du rayon	58
IV-3-2 -Etude de la tétragonalité des solutions solides formées dans les frittés.....	63
IV-3-3 Effet des additions en oxyde de fer sur la densité relative	65
IV-4 Influence des additions en Fe₂O₃ sur la microstructure	65
IV-5 Propriétés diélectriques	75
IV-5-1 Effet de la température du frittage sur la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO ₃	75
IV-5-2 Effet des additions en oxyde de fer sur la permittivité relative.....	77
IV-5-2-1 Influence de la température de frittage.....	77
IV-5-2-2 Influence du taux d'addition en Fe ₂ O ₃ sur la permittivité relative.....	81
IV-5-3 Etude des pertes diélectriques.....	85
IV-5-3-1 Effets de la nature de l'oxyde de titane sur l'angle de perte diélectrique de la céramique BaTiO ₃ pur.....	85
IV-5-3-2 Effet des additions en oxyde de fer sur le coefficient de perte diélectrique.....	87
IV-5-4 Etude de la résistivité	90
Conclusion générale	94
Références	97

Introduction générale

Les céramiques diélectriques ont pris ces dernières années une importance considérable dans la fabrication des condensateurs destinés à divers applications électriques et électroniques. Les matériaux ferroélectriques constituent une famille de matériaux très performants pour les divers types d'applications diélectriques; condensateurs, convertisseurs électromécaniques, détecteurs infra- rouge, mémoires, micro-ondeetc.

Depuis la découverte du phénomène de la ferroélectricité, le titanate de baryum a été une composante essentielle dans la fabrication des condensateurs à cause de sa constante diélectrique très élevée et son coefficient de température positif tout deux liés à son caractère ferroélectrique . La préparation et la densification, à basse température, des frittés de BaTiO_3 peut conduire à l'obtention des propriétés idéales. Des substitutions ioniques appropriées permettent la modulation de la température de curie, la fréquence de relaxation, la morphologie des grains et les propriétés diélectriques.

Des études précédentes ont montré que le dopage de titanate de baryum avec différents oxydes modifie d'une façon notable, ses propriétés diélectriques. Des variations très importantes de la constante diélectrique par rapport à celle du BaTiO_3 non- dopé ont été ainsi obtenues. Dans notre étude nous investiguerons les effets de la préparation sur les propriétés diélectriques de la céramique $\text{BaTiO}_3 + x\% \text{mol. Fe}_2\text{O}_3$ et plus précisément les effets de la nature de l'oxyde de titane utilisé dans l'élaboration de la céramique BaTiO_3 sur les propriétés diélectriques des mélanges $\text{BaTiO}_3 + x\% \text{mol. Fe}_2\text{O}_3$; permittivité relative, angle de perte et résistivité.

Ce mémoire est articulé en quatre chapitres;

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude théorique (bibliographique) sur les céramiques diélectriques et les grandeurs physiques qui caractérisent cette classe de céramiques.

Dans le deuxième chapitre, nous passerons en revue les facteurs influant sur les propriétés diélectriques des céramiques $\text{BaTiO}_3 + x\% \text{mol Fe}_2\text{O}_3$.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les différentes techniques expérimentales et les manipulations correspondantes utilisées dans cette investigation.

En fin dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Ce mémoire sera terminé par une conclusion générale.

Chapitre I



PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES

INTRODUCTION:

Dans ce chapitre nous rappellerons les propriétés diélectriques des céramiques, ainsi que les définitions des grandeurs physiques qui caractérisent ces propriétés.

Les propriétés diélectriques des céramiques

Céramiques diélectriques:

I-1-Définition des matériaux diélectriques:

Un matériau diélectrique est un matériau isolant, qui ne possède pas de charges libres (électrons ou ions) qui peuvent se mouvoir librement à l'intérieur du matériau d'où le nom du diélectrique [1]

I-2-Classification des matériaux diélectriques:

Les diélectriques sont classées généralement en trois classes [2]:

I-2-1-Matériaux piézoélectriques:

Ce sont des matériaux qui ne possèdent pas un centre de symétrie, il est possible d'induire au sein de ses matériaux une polarisation sous l'effet d'une contrainte et inversement. Parmi les 32 groupes de symétrie ponctuelle, il y a 20 groupes piézoélectriques.

I-2-2-matériaux pyroélectriques :

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cette axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques.

I-2-3-Matériaux ferroélectriques:

Ces matériaux possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique, ces matériaux constituent un sous groupe des matériaux pyroélectriques.

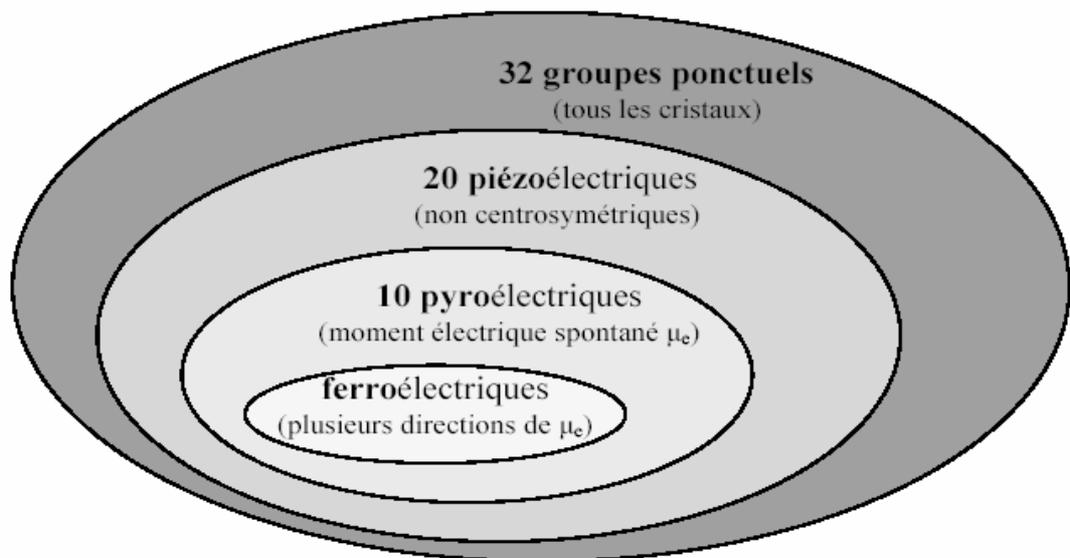


Figure I-1: classes des matériaux cristallins [2]

I-3-Propriétés physiques associées aux diélectriques

I-3-1 Polarisation:

La polarisation \vec{P} est par définition, le moment dipolaire par unité de volume, elle est donnée par la relation :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum q_n \vec{r}_n \quad (\text{I-1})$$

Avec:

V: volume de la maille

q_n : la n^{me} charge de la maille cristalline

\vec{r}_n : position de la n^{ieme} charge

I-3-2- Susceptibilité diélectrique :

La susceptibilité diélectrique χ d'un matériau traduit la facilité avec laquelle on peut polariser ce matériau. Elle relie le champ électrique macroscopique à l'intérieur d'un matériau à la polarisation par la relation:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I-2})$$

ε_0 : permittivité diélectrique du vide

χ : susceptibilité diélectrique.

Dans le cas général, pour un matériau diélectrique anisotrope, la susceptibilité diélectrique est un tenseur χ_{ij} de rang 2

I-3-3-Constante diélectrique :

La constante diélectrique (ε) d'un matériau traduit la capacité de stockage des charges électriques à l'intérieur de ce matériau.

La capacité d'un condensateur plan vide est donnée par la relation :

$$c_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{I-3})$$

ε_0 : constante diélectrique du vide

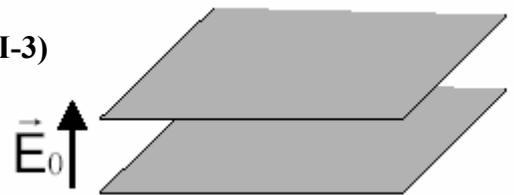


Figure I. 2 : condensateur sans diélectrique[6]

Lorsque on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur sa capacité devient :

$$c = \varepsilon \frac{S}{e} \quad (\text{I-4})$$

ε : constante diélectrique du matériau

La permittivité diélectrique relative est définie par :

$$\varepsilon_r = \frac{c}{c_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{I-5})$$

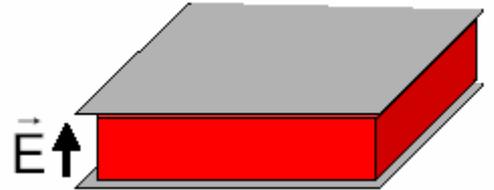


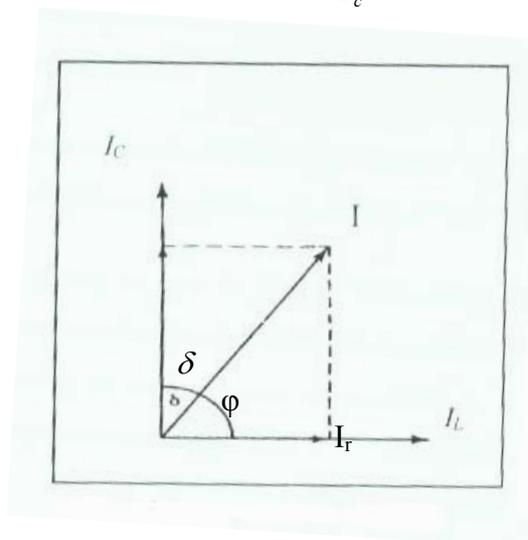
Figure I.3 : condensateur avec diélectrique [6]

I-3-4-Perte diélectrique:

Dans un diélectrique parfait, le courant est en quadrature avance par rapport à la tension, alors que dans un diélectrique réel le courant est en avance d'un angle $\varphi < \frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension.

La tangente de l'angle de perte diélectrique ($\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$) est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant (Fig.I.4).

$$\text{tg}(\delta) = \frac{I_r}{I_c} \quad (\text{I-6})$$



FigureI-4: Angle de perte dans un diélectrique réel

I-3-5- Puissance moyenne dissipée dans un diélectrique:

La puissance moyenne dissipée dans un diélectrique pendant une période est donnée par :

$$P = \frac{1}{2} U_0 I_0 \sin(\delta) \quad (\text{I-7})$$

U_0 : Tension maximale appliquée aux bornes du diélectrique

I_0 : Intensité maximale du courant.

La puissance moyenne dissipée par unité de volume :

$$P = \frac{P}{V} = \frac{\frac{1}{2} U_0 I_0 \sin(\delta)}{S d}$$

$$P = \frac{1}{2} E_0^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega \operatorname{tg}(\delta) \quad (\text{I-8})$$

E_0^2 : Intensité maximale du champ électrique appliqué

ω : Pulsation du champ électrique

I-3-6-Coefficient de perte diélectrique :

Le coefficient de perte diélectrique est défini comme étant le produit de la permittivité relative par le facteur de perte $\operatorname{tg}(\delta)$.

1-3-7 Conductivité électrique :

La puissance électrique dissipée dans un diélectrique est donné par:

$$P=U.I$$

La puissance moyenne dissipée dans un diélectrique par unité de volume :

$$\frac{P}{v} = \frac{U I}{d s} = E j = E \sigma E = \sigma E^2 \quad (\text{I-9})$$

Par identification avec la relation (I-8), on obtient :

$$\sigma = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \operatorname{tg}(\delta) \quad (\text{I-10})$$

I-3-8/ Permittivité complexe:

Dans la notation complexe, la permittivité d'un diélectrique est donnée par la relation:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

ε' : partie réel de la permittivité

ε'' : partie imaginaire de la permittivité

Lorsque on applique une tension complexe $U^* = U_0 e^{i\omega t}$ au borne d'un diélectrique, le courant qui le traverse est donnée par :

$$I^* = C^* \frac{dU^*}{dt} = i\omega U_0 e^{i\omega t} C^* = i\omega U^* C^*$$

en substituant $C^* = \varepsilon^* C_0$ dans l'expression de I^* on obtient :

$$I^* = \varepsilon'' \omega U^* C_0 + i\varepsilon' \omega U^* C_0$$

On remarque que le courant à deux composantes :

- une composante en phase avec la tension; c'est la composante résistive du courant

$$I_r = U^* \varepsilon'' \omega C_0 \quad (\text{I-11})$$

- une composante en quadrature avance par rapport à la tension; c'est la composante capacitive du courant:

$$I_c = U^* \varepsilon' \omega C_0 \quad (\text{I-12})$$

L'angle de perte diélectrique est donné alors par :

$$\text{tg}(\delta) = \frac{I_r}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I-13})$$

I-3-9 Conductivité électrique:

La densité du courant est donnée en notation complexe par :

$$j^* = \frac{I_r}{S} = \frac{U^* \varepsilon'' \omega C_0}{s} = E^* \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega = \sigma E^*$$

D'où :

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \text{tg}(\delta)$$

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \text{tg}(\delta) \quad (\text{I-14})$$

I-3-10 Puissance moyenne dissipée par unité de volume:

La puissance moyenne dissipée dans un diélectrique par unité de volume sera donnée, dans ce cas, par la relation :

$$\begin{aligned}
 dP &= \frac{I^* U^*}{v} dt = \frac{I^* U^*}{S d} = j^* E^* dt = \sigma E_0^2 e^{2i\omega t} dt \\
 P &= \frac{1}{T} \int_0^T dP dt = \frac{\sigma E_0^2}{T} \int_0^T e^{2i\omega t} dt = \frac{1}{2} \omega E_0^2 \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta) \\
 P &= \frac{1}{2} \omega E_0^2 \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta)
 \end{aligned}
 \tag{I-15}$$

I-3-11 Variation de la permittivité relative en fonction de la température:

Dans un diélectrique, la permittivité relative (ε_r) dépend de la température en raison de la variation du paramètre de la maille du diélectrique en fonction de ce paramètre. De plus, si le matériau est ferroélectrique, la permittivité relative augmente en fonction de la température (phase ferroélectrique), atteint un maximum à une température T_c appelé point de curie. Au dessus de cette température (phase paraélectrique) la permittivité relative obéit à la loi de curie- weisse:

$$\varepsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_0}
 \tag{I-16}$$

C : constante de curie –weisse

T_0 : température de curie (°K)

T : température absolue (°K)

I-3-12 Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence:

Lorsque on applique un champ électrique dans un diélectrique; la polarisation ne s'établit pas instantanément. Pour traduire ce fait on fait intervenir les forces de frottement qui s'opposent au mouvement des charges électriques, ces forces sont proportionnelles à la vitesse.

L'équation du mouvement des charges selon l'axe OX sera donnée par :

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 x}{dt^2} &= -\gamma \frac{dx}{dt} - Kx - qE_0 e^{i\omega t} \\
 \text{avec : } \omega &= \sqrt{\frac{K}{M}}
 \end{aligned}$$

(Le système de charges est assimilé à un oscillateur harmonique) la solution générale de cette équation différentielle est donnée par :

$$x = Ae^{\lambda_1 t} + Be^{\lambda_2 t} + \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} e^{i\omega t} \quad (\text{I-17})$$

Dans le régime stationnaire, la solution se réduit à :

$$x = \frac{qE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} e^{i\omega t} \quad (\text{I-18})$$

Le moment dipolaire d'un électron est donné par: $\vec{M} = e\vec{x}$

en substituant x par sa valeur, on obtient:

$$\vec{M} = e \frac{qE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} e^{i\omega t} \vec{u}$$

$$\vec{M} = e \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} \vec{E}$$

Si on suppose que chaque ion contient une charge $q = Ze$ on obtient alors:

$$\vec{M} = \frac{Ze^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} \vec{E} \quad (\text{I-19})$$

La polarisation: $\vec{P} = N\vec{M}$ / N : nombre d'ions par unité de volume, on a donc :

$$\vec{P} = \frac{NZe^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega} \vec{E} \quad (\text{I-20})$$

Sachant que $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ on obtient alors:

$$\chi = \frac{NZe^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\gamma}{m}\omega}$$

$$\chi = \frac{NZe^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\gamma}{m}\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}\omega)^2} \quad (\text{I-21})$$

La susceptibilité complexe est donnée par: $\chi^* = \chi' - i\chi''$

la permittivité relative complexe est donnée par : $\epsilon^* = \chi^* + 1$

Par identification on obtient :

$$\varepsilon^* = \left[\frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}\omega)^2} + 1 \right] - \left[\frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{i \frac{\gamma}{m} \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}\omega)^2} \right]$$

$$\varepsilon' = \frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}\omega)^2} + 1 \quad (\text{I-22})$$

$$\varepsilon'' = \frac{NZe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\frac{\gamma}{m} \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}\omega)^2}$$

Les variations de la partie réelle (ε') et de la partie imaginaire (ε'') de la permittivité complexe en fonction de la fréquence sont représentées sur la figure (I-5) [3].

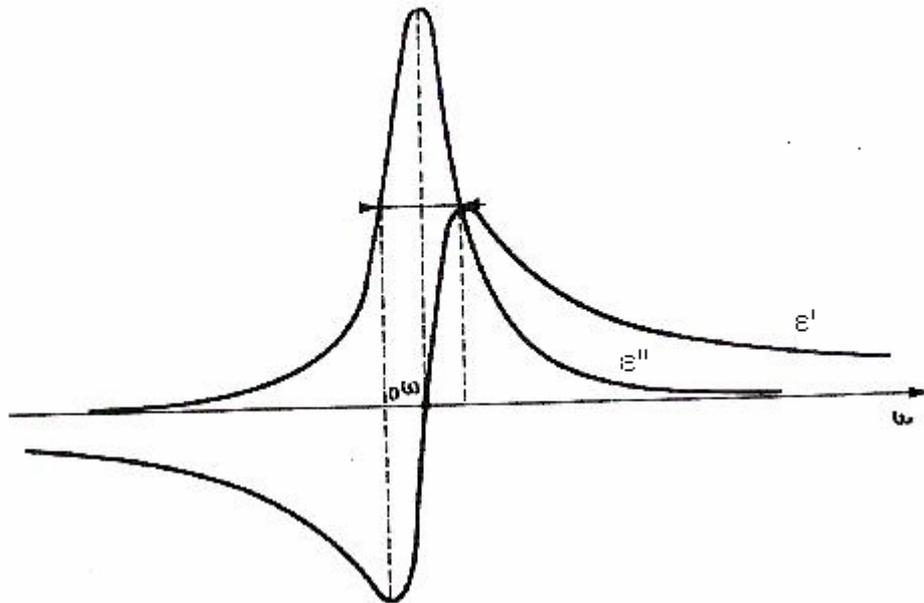


Figure I. 5 : Variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence [3].

I-4/ Mesure expérimentale de la permittivité et de l'angle de perte [3] :

Les méthodes de mesures sont diverses et dépendent de la gamme de fréquence utilisée, en générale la mesure de la permittivité relative s'effectue par la mesure de la variation de la capacité d'un condensateur lorsque on introduit un diélectrique entre ces armatures.

A- Mesure en courant continu:

On mesure la constante de temps de décharge d'un condensateur à travers une résistance connue, avec et sans diélectrique.

soit C_0 la capacité d'un condensateur à air chargé sous la tension V_0 , on le connecte à l'instant t_0 à une résistance élevée R , à l'instant t_1 la tension résiduelle V_1 est mesurée à l'aide d'un voltmètre de très haute impédance.

On en déduit une valeur expérimentale de la constante de temps τ_0 soit:

$$\tau = \frac{t_1 - t_0}{\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)} \quad (\text{I-23})$$

Puis on mesure la nouvelle constante de temps τ lorsque on introduit le diélectrique,

Sachant que $\tau_0 = R C_0$ et que $\tau = R C$, Le rapport τ / τ_0 est égale à la permittivité relative (ϵ_r)

$$\epsilon_r = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{R C}{R C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

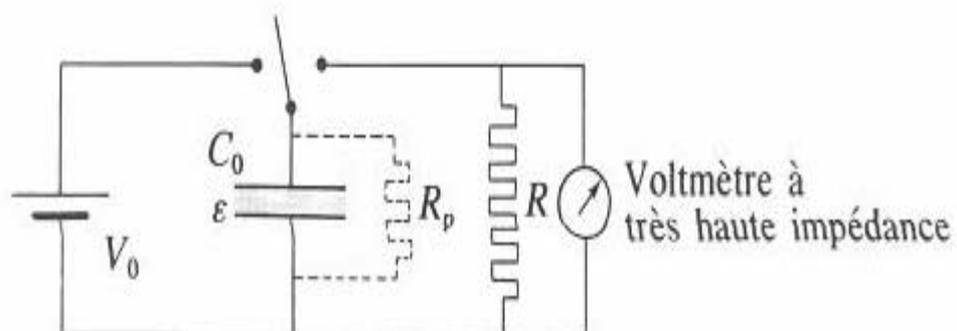


Figure I-6 : Mesure de la permittivité relative en courant continu [3]

En réalité le diélectrique n'est pas parfait, il possède une conductivité non nulle, on peut schématiser ces fuites par une résistance R_p connectée en parallèle avec le condensateur de capacité

C , dans ce cas la constante de temps s'exprime par :
$$\tau = \frac{c R R_p}{R + R_p} \quad (\text{I-24})$$

Pour déterminer R_p , on connecte en parallèle avec le condensateur étudié un condensateur étalon à air de capacité C' connue, la constante de temps sera donnée dans ce cas par:

$$\tau' = \frac{(C + C') R R_p}{R + R_p} \quad (\text{I-25})$$

On mesure expérimentalement τ' puis on en déduit R_p .

b- Mesure en courant alternatif :

Dans le domaine des fréquences comprises entre 10^2 et 10^7 Hz, on utilise le pont de Schering (Fig.I-7). Le condensateur de capacité C inconnue possède des pertes dynamiques que l'on peut schématiser par une petite résistance r placée en série.

On réalise l'équilibre du pont avec puis sans diélectrique, sachant que $R_1 = R_2$ à l'équilibre du pont on a : $C = C_3$, $r = R_1 C_2 / C_3$.

On déduit ε' et ε'' , de plus le condensateur de capacité C_2 peut être graduée directement en

$$\text{tg}(\delta) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$$

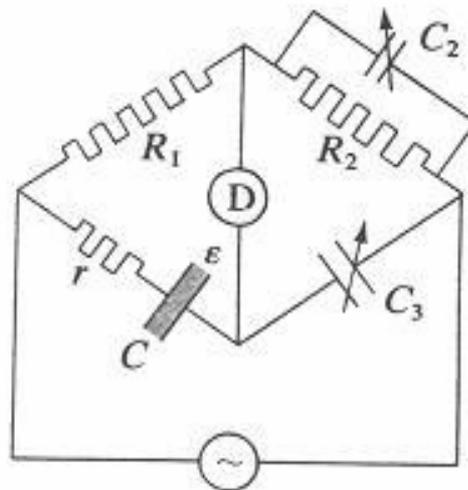


Figure I-7: Pont de Schering utilisé en courant alternatif [3]

I-5/ Variation de la permittivité relative en fonction du temps (Vieillessement diélectrique) :

Il y' a plusieurs facteurs qui influent sur le vieillissement du diélectrique telle que: la taille de grains, les pores, les joints de grains, les phases secondaires, les domaines ferroélectriques et leurs orientation.

La permittivité relative varie en fonction du temps suivant la loi empirique [4]:

$$\varepsilon_r(t) = \varepsilon_r(t_0) - m \log(t) \quad \text{(I-26)}$$

Avec:

$\varepsilon_r(t)$: permittivité relative à l'instant t

$\varepsilon_r(t_0)$: Permittivité relative à l'instant t_0

m : constante qui caractérise le matériau diélectrique

D'après la relation (I-26), on remarque que la permittivité relative diminue généralement en fonction du temps suivant une loi logarithmique

I-6/ Céramiques ferroélectriques :

I-6-1-Matériaux céramiques ferroélectriques :

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui possèdent une polarisation électrique spontanée. Un cycle d'hystérésis relie la polarisation et le champ électrique, ce comportement apparaît en dessous d'une température caractéristique du matériau appelée point de Curie [2].

I-6-2-Phénomène de la ferroélectricité :

Le phénomène " ferroélectricité" (par analogie avec "ferromagnétisme") a été observé pour la première fois dans le sel de ROCHELLE en 1920 par les frères Curie. Un matériau ferroélectrique, possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsque un matériau dans l'état ferroélectrique est polarisé, le centre de gravité des charges négatives ne coïncide plus avec le centre des charges positives, ce qui donne naissance à une polarisation spontanée du matériau. La courbe de polarisation du matériau présente un cycle d'hystérésis (Fig.I-8). Au dessus d'une certaine température la ferroélectricité disparaît et le matériau se trouve dans l'état paraélectrique caractérisé par une évolution linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

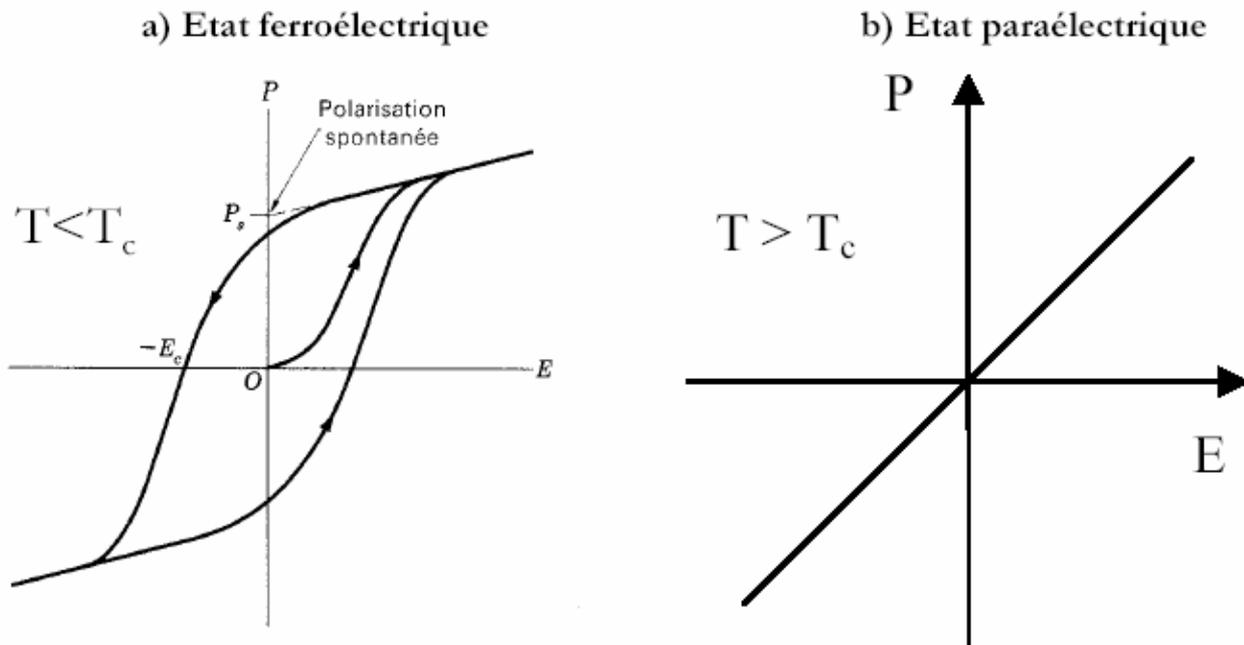


Figure I-8 : courbe de polarisation d'un matériau diélectrique [2] :
a) dans l'état ferroélectrique b) dans l'état paraélectrique.

I-6-3 Aspect cristallographique de la ferroélectricité :

Le phénomène de la ferroélectricité apparaît dans un groupe des matériaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie. Le centre de gravité des cations ne coïncide pas avec le centre de gravité des anions dans la maille élémentaire du matériau ce qui donne naissance à des dipôles élémentaires.

I-6-4 Classification des céramiques ferroélectriques :

Les céramiques ferroélectriques peuvent être classées en deux principaux groupes [1].

I-6-4-1- céramiques ferroélectriques du type ordre –désordre :

Cette classe comprend les céramiques à liaison hydrogène pour lesquelles les propriétés ferroélectriques sont liées aux déplacements des protons. Le comportement des céramiques où l'hydrogène a été remplacé par du deutérium est intéressant car ce remplacement double quasiment la température de curie (T_c) bien que la variation de la masse moléculaire du composé soit inférieure à 2%. Cet effet isotopique important semble être un effet quantique faisant intervenir l'influence de la masse sur la longueur d'onde de Broglie. L'analyse par la diffraction des neutrons montre qu'au-dessus de la température de curie, la distribution du proton le long de la liaison hydrogène est allongée symétriquement. Au-dessous de la température de curie la distribution des ions est plus concentrée et asymétrique par rapport aux ions voisins.

Tableau I-1: Principaux cristaux ferroélectriques du type liaison hydrogène [1]

Composés	Température de curie (°K)
KH_2PO_4	123
KD_2PO_4	213
KH_2AsO_4	96
KD_2AsO_4	162

I-6-4-2 céramiques ferroélectriques du type displacifs:

Cette classe comprend les céramiques ayant des structures cristallines du type pérovskite et du type ilménite.

I-6-5 Domaines ferroélectriques:

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées "domaines" séparées par des parois (Fig.I-9). Dans chaque domaine le vecteur polarisation a une orientation bien définie différente de celle du domaine voisin.

La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines.

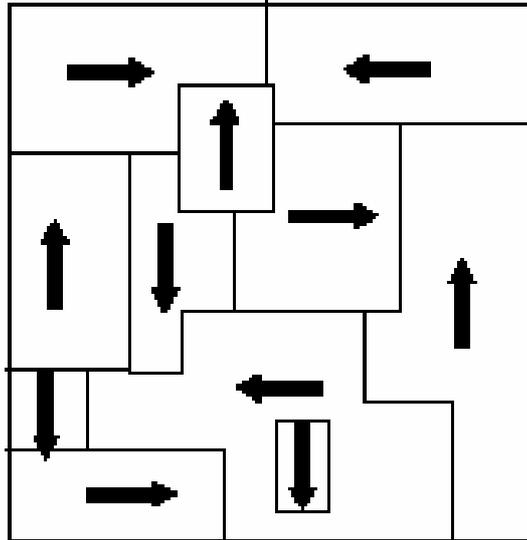


Figure I-9: Domaines dans un matériau ferroélectrique [5]

I-6-6 Application des céramiques ferroélectriques :

Les céramiques ferroélectriques possèdent en générale une forte permittivité relative (ϵ_r) qui peut être utilisée pour stocker l'information sous forme de charge, ces matériaux sont utilisés comme matière première pour l'élaboration des condensateurs de hautes qualités caractérisée par de faibles dimensions géométriques et une très grande capacité.

De nombreux travaux sont actuellement en cours dont le but d'intégrer des matériaux céramiques ferroélectriques dans les condensateurs DRM (dynamic random-Access memories) [2].

I-7- Propriétés diélectriques de la céramique BaTiO_3 :

I-7-1 Structure pérovskite:

Les pérovskites constituent une large famille de matériaux cristallins, de formule générale ABO_3 . A et B représentent deux cations de telle sorte que la somme de leurs charges électriques neutralise la charge des trois anions d'oxygènes, d'où les combinaisons possibles : A^{+1} et B^{+5} , A^{+2} et B^{+4} , A^{+3} et B^{+3} .

Dans le cas général, la maille pérovskite est cubique, les cations A occupent les sommets du cube et les anions d'oxygènes occupent les centres des faces. Le cation B occupe le site octaédrique constitué par les six anions d'oxygènes.

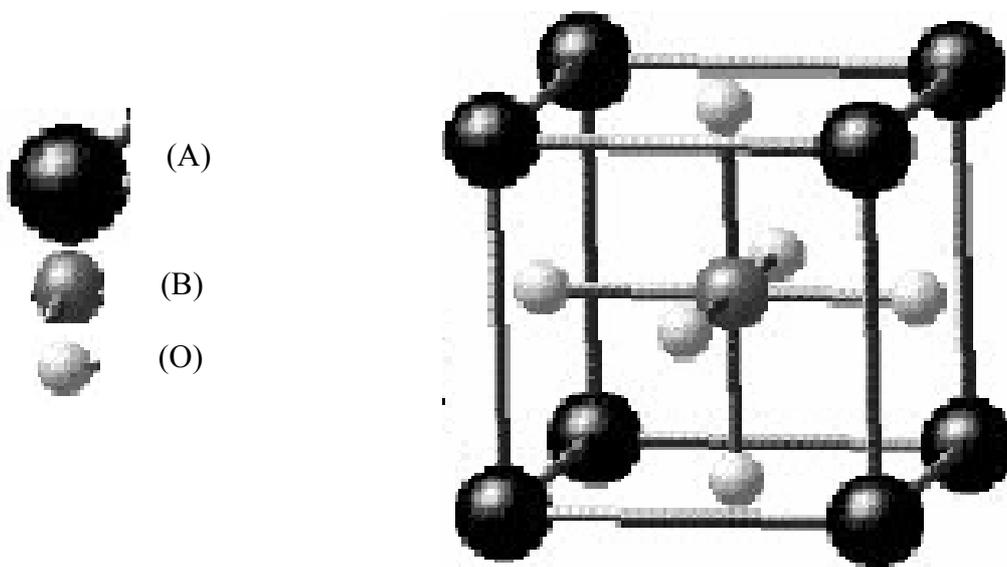
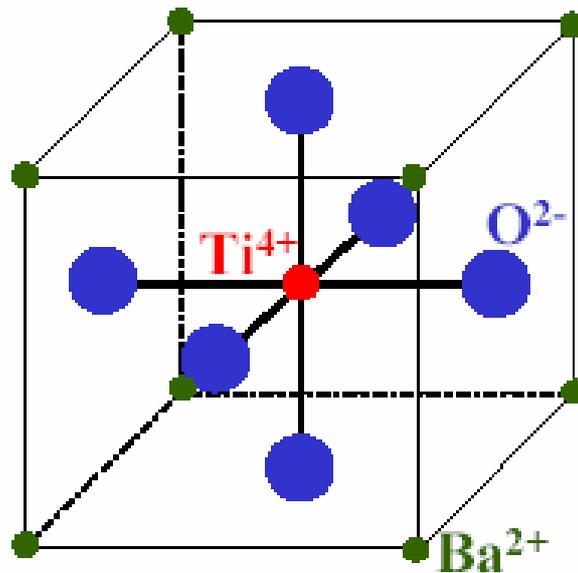


Figure I-10: Maille Pérovskite [2]

Plusieurs matériaux céramiques cristallisent dans la structure pérovskite c'est le cas de : BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , ...etc.

I-7-2 Structure pérovskite de la céramique BaTiO_3 :

On peut assimiler la structure cristalline de titanate de baryum (BT) à une structure cubique à faces centrées (CFC) dont les nœuds du réseau sont occupés par les cations Ba^{+2} , les centres de faces sont occupés par les anions d'oxygène (O^{-2}) et les cations Ti^{+4} occupent les sites octaédriques (Fig. I-11) [6].

Figure I-11: structure pérovskite de la céramique BaTiO₃ [6]

I-7-3 Origine de la ferroélectricité dans la céramique BT:

Le rayon du site octaédrique $r_i = 0.58 \text{ \AA}$ il est légèrement plus grand que le rayon ionique du cation Ti^{+4} ($r_6(\text{Ti}^{+4}) = 0.54 \text{ \AA}$) [2], par conséquent le cation Ti^{+4} peut se mouvoir à l'intérieur de ce site. A basse température, le cation Ti^{+4} est légèrement décalé par rapport au centre du cube, ce décalage fait que la structure est quadratique ($c > a$). Le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus dans cette structure avec le centre de gravité des charges négative, il y a, en conséquence, apparition d'un dipôle électrique. La maille devient polarisée même en l'absence d'un champ électrique extérieur, cette phase est appelée phase ferroélectrique.

A haute température, les vibrations des ions font que l'ion Ti^{+4} occupe en moyenne le centre du site octaédrique, la structure devient cubique, le centre de gravité des anions d'oxygènes coïncide alors avec le centre de gravité des cations, la maille devient non polarisée, le matériau devient paraélectrique. La température à la quelle a lieu la transformation ferro-paraélectrique est appelée point de curie.

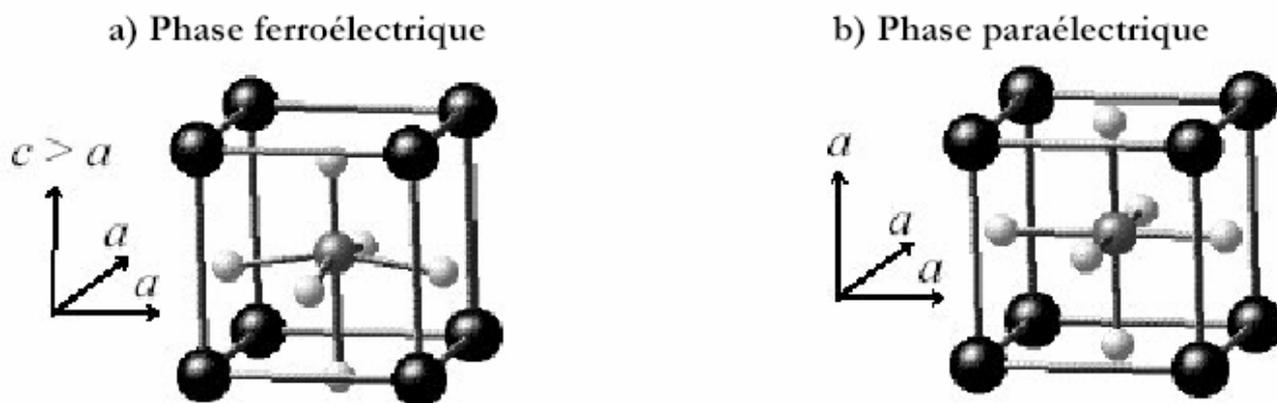


Figure I-12: maille pérovskite : a) phase ferroélectrique b) phase para électrique [2]

I-7-4- Transformation de phases de la céramique BT:

La céramique BT possède plusieurs transformations allotropiques (changement de structure cristalline) (Fig.I-13).

Au dessus de point de curie ($T_C = +127^\circ\text{C}$) la structure est cubique, et la céramique BT est paraélectrique.

$+0^\circ\text{C} < T < T_C^\circ\text{C}$, la structure est tetragonale (quadratique), la céramique BT est ferroélectrique, elle possède une polarisation spontanée selon la direction (001).

$-70^\circ\text{C} < T < +0^\circ\text{C}$, la structure est orthorhombique, la céramique BT est ferroélectrique et possède une polarisation spontané le long de la direction (011).

$T < -70^\circ\text{C}$, la structure est rhomboédrique, la céramique BT est ferroélectrique et la polarisation est selon la direction (111).

I-7-5 Influence des transformations de phases sur le paramètre de maille de la céramique BaTiO_3 :

Le paramètre de maille de la céramique BaTiO_3 varie en fonction de la température en raison de la distorsion de l'octaèdre TiO_6 lorsque la température diminue à partir d'une température élevée (Fig.I-14) qui correspond à la forme cubique. Les octaèdres distordus sont couplés ensemble, on est en présence d'une polarisation spontanée importante, ce qui donne naissance à de grandes valeurs de la constante diélectrique [4]

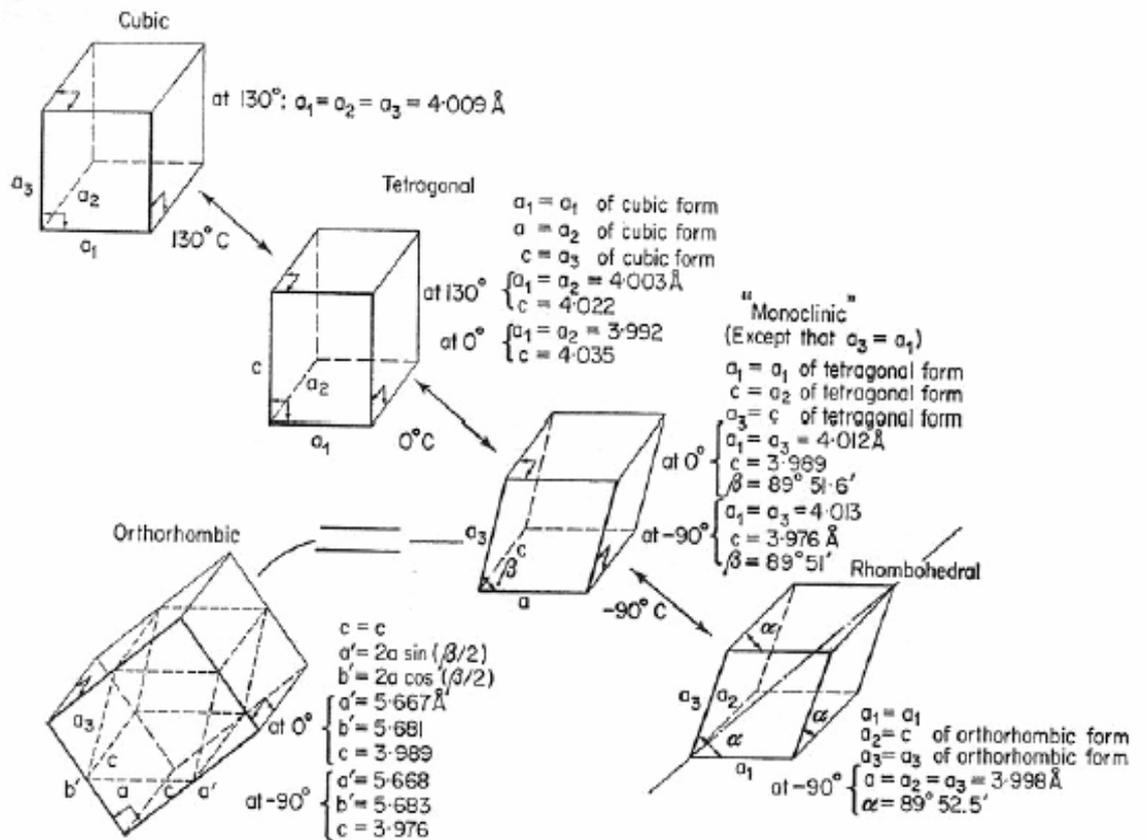


Figure I-13: transformation de phase de la céramique BaTiO₃ [2].

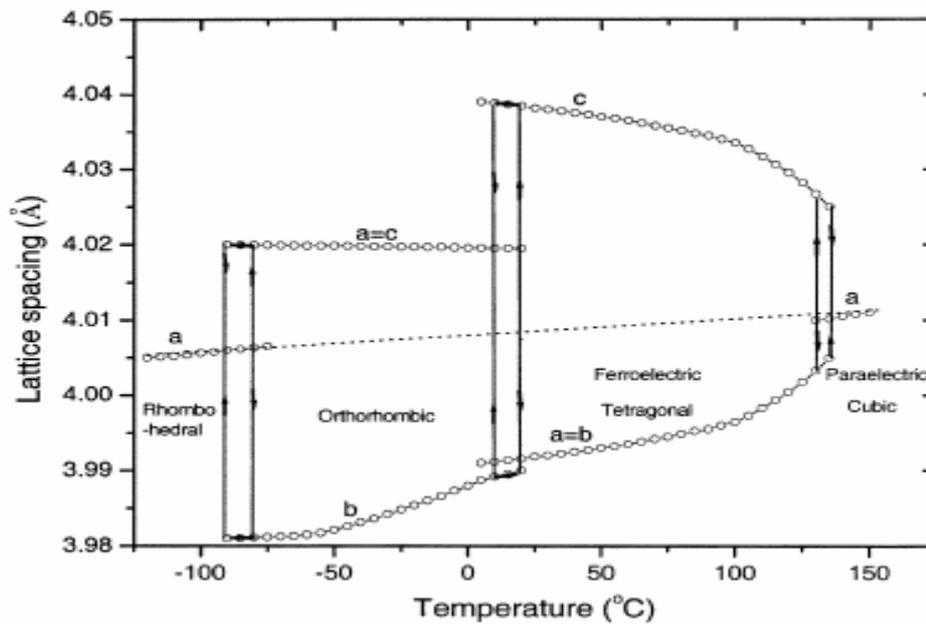
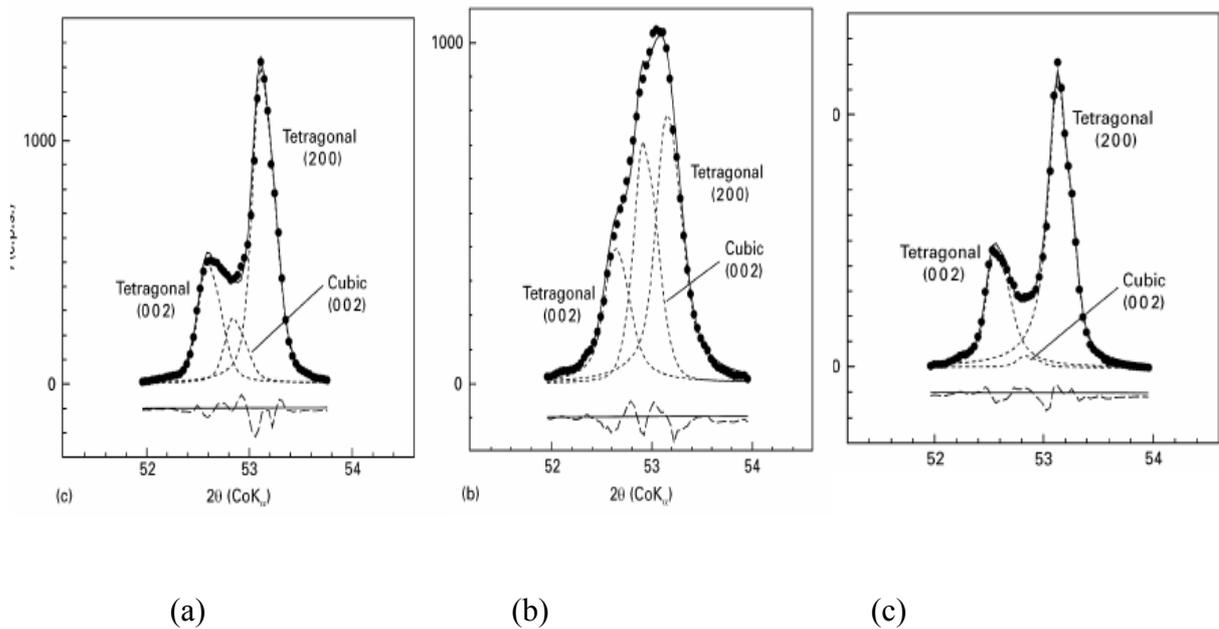


Figure I-14 : variation du paramètre de maille de la céramique BaTiO₃ en fonction de la température [3]

Takeuchi et al [7], ont étudié la transformation de phase Ferro \rightarrow para de la céramique BT à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Ils ont effectué des études sur le doublet diffracté sous l'angle $2\theta = 53^\circ$ (Fig.I-15). Ce pic composé est en fait constitué de deux pics (002) et (200) correspondant à la phase tetragonale (phase ferroélectrique) et un pic (0 0 2) qui correspond à la phase cubique (phase paraélectrique). Ils ont montré que le pic est asymétrique dans le cas de la phase tetragonale et symétrique dans le cas de phase cubique.

En conclusion ce pic doublé illustre bien la transition tetragonale – cubique et donc la transition ferroélectrique – paraélectrique.



FigureI-15: Evolution du pic de diffraction à $2\theta = 53^\circ\text{C}$ en fonction de la structure de la phase BaTiO₃ [7]

I-7-6 Influence des transformations de phase sur la permittivité relative de la céramique BaTiO₃ :

Les transitions de phases de la céramique BaTiO₃ influent sur la permittivité relative.

La variation de la permittivité relative en fonction de la température est représentée sur la figure(I-17) [4]. On distingue sur cette figure trois pics qui correspondent aux trois transitions de phases, la transformation de phase tetragonale - cubique a lieu aux environs de 120°C et se manifeste par une augmentation très importante de la permittivité relative.

La transformation de phase tetragonale – orthorhombique a lieu aux environ 0°C et se manifeste par une augmentation de la permittivité relative inférieure à celle de la transformation tetragonale–cubique. La transformation orthorhombique – rhomboédrique a lieu aux environ -100°C et se manifeste par un pic moins intense que les deux autres pics.

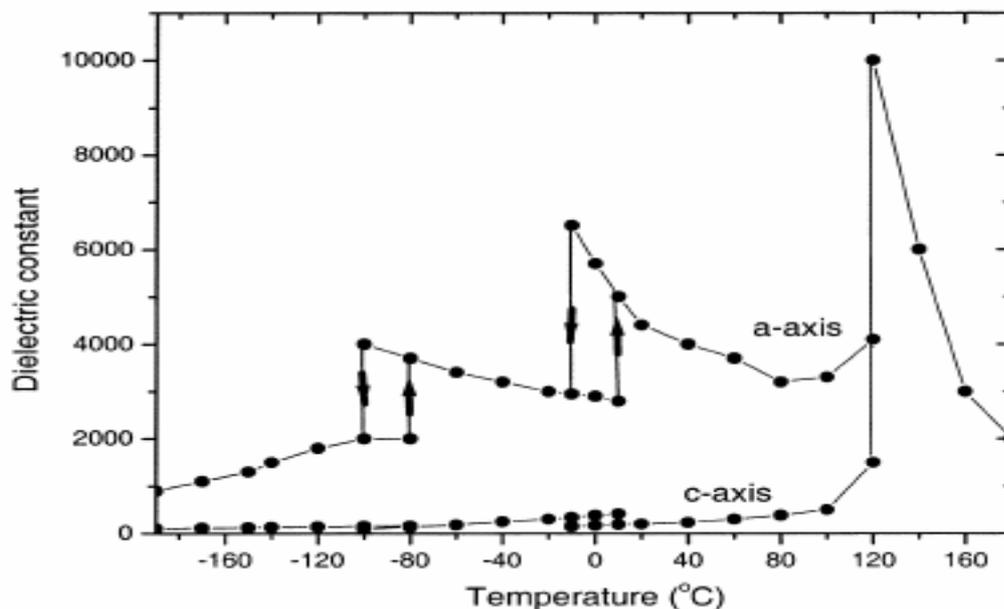


Figure I-17: Variation de la permittivité relative en fonction de la température [3].

On remarque également que la permittivité relative dépend de l'axe de polarisation, ainsi, à l'ambiante, la permittivité relative selon l'axe c est de l'ordre de 160 alors que selon l'axe a, elle est de l'ordre de 5000.

I-7-7 diagramme de phase du système BaO-TiO₂:

Nous avons reproduit sur la figure (I-18) le diagramme de phase du système BaO-TiO₂ [4]. Ce diagramme, montre l'équilibre les différentes phases du type titanate de baryum qui évoluent en fonction du rapport BaO / TiO₂ et en fonction de la température.

* La phase BaTiO₃ de structure cubique se forme lorsque on mélange 50% mol. BaO avec 50% mol. TiO₂, cette phase est stable entre 1200°C et 1450°C . Elle admet de très faible fluctuation de stochiométrie notamment du côté de TiO₂. La solubilité du TiO₂ dans cette phase augmente, cependant, avec la température.

* La phase BaTiO₃ de structure hexagonale est stable à partir de 1460°C jusqu'à 1600°C. La solubilité du TiO₂ dans cette phase est plus importante que dans la phase cubique.

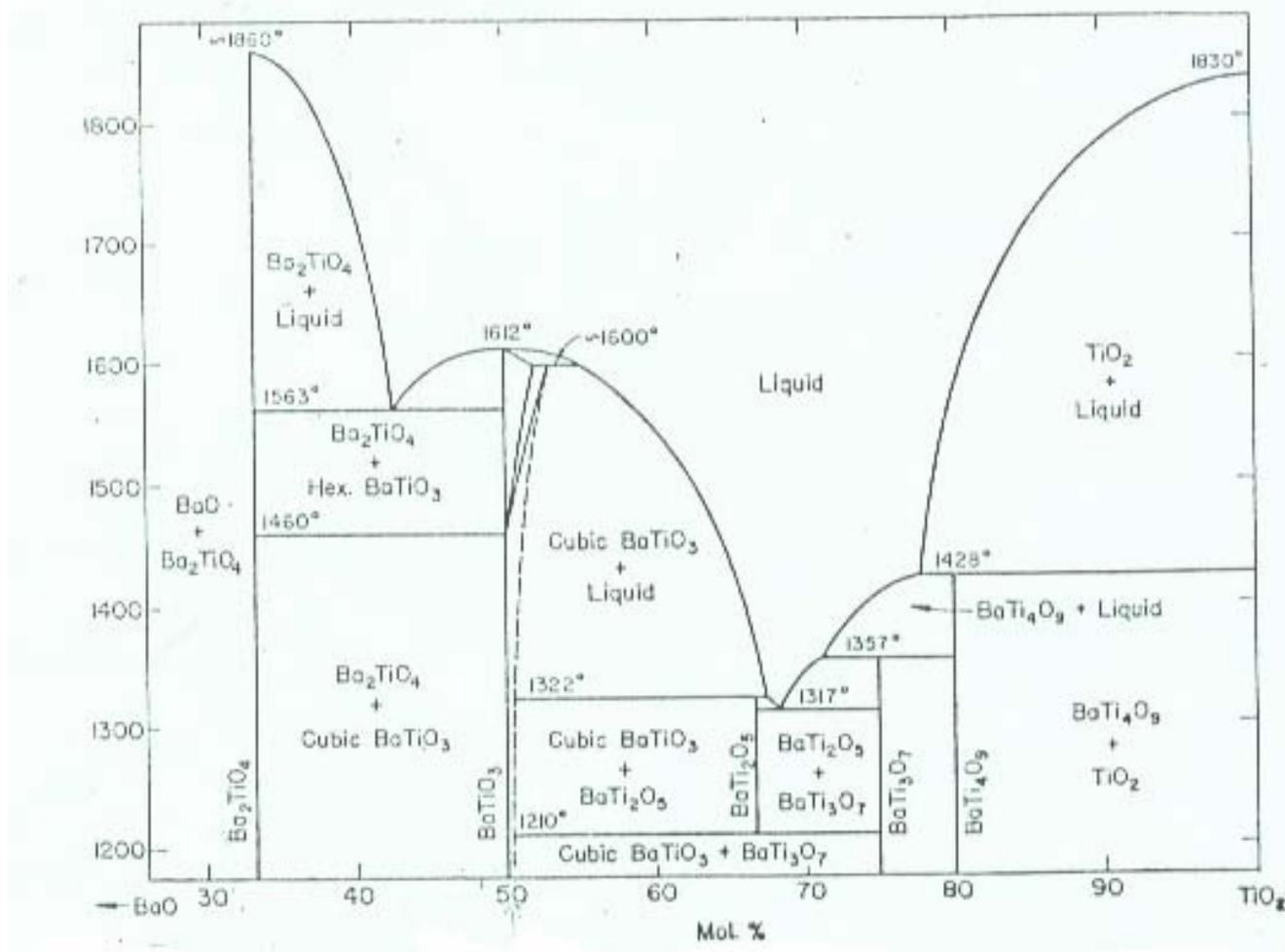
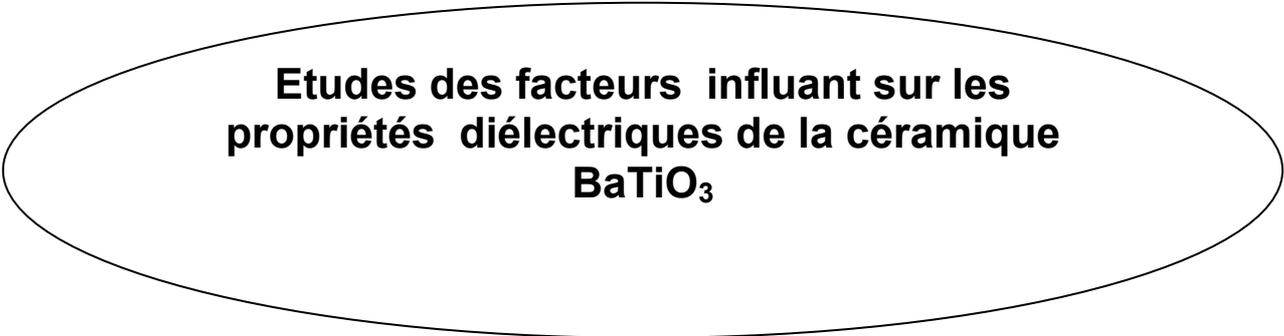


Figure I -18: diagramme de phase du système BaO-TiO₂ [4]

Chapitre II



**Etudes des facteurs influant sur les
propriétés diélectriques de la céramique
BaTiO₃**

Introduction:

Plusieurs facteurs influent sur les propriétés physiques (structurales et diélectriques) des céramiques du type BaTiO₃ +x % mol Fe₂O₃ telle que; la méthode de préparation, les matières premières utilisées, la température de frittage, la taille moyenne des grains, les additions,...

Dans ce chapitre, nous passerons en revue les effets de ces différents facteurs sur les propriétés des mélanges BaTiO₃ +x % mole Fe₂O₃ .

II- Effet de la méthode de préparation sur les propriétés de la céramique BaTiO₃:

II-1 L'oxyde de titane :

L'oxyde de titane est un semi conducteur qui existe sous différentes formes cristallines, l'anatase, le rutile, la brookite, ainsi qu'un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions [5].

II-1-1 L'anatase :

L'oxyde de titane anatase a une structure quadratique (fig.II-1-a) avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, les distances interatomiques Ti-O moyennes dans l'anatase sont d'environ 1.917 \AA [5].

II-1-2 le rutile :

L'oxyde de titane de type rutile à une structure quadratique de cations (fig.II-1-b), des octaèdres d'oxygènes entourent les cations, les distances inter atomiques moyennes dans le rutile sont de 1.959 \AA pour les liaisons Ti-O, 2.96 et 3.57 \AA pour la liaison Ti-Ti. [5].

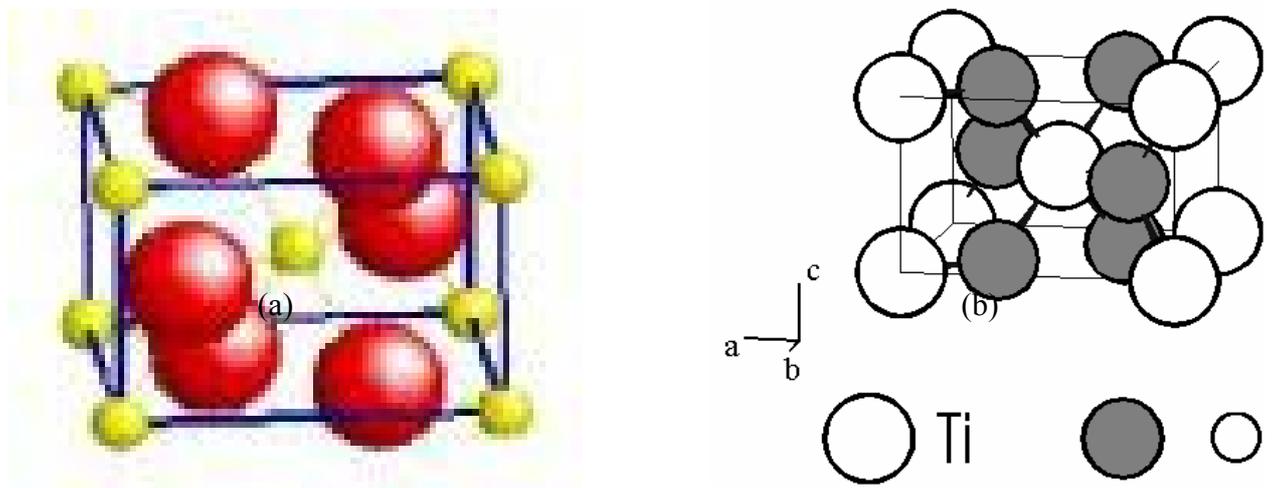


Figure II-1 : structures cristallines de l'oxyde de titane [33].

(a) - anatase (b)- rutile

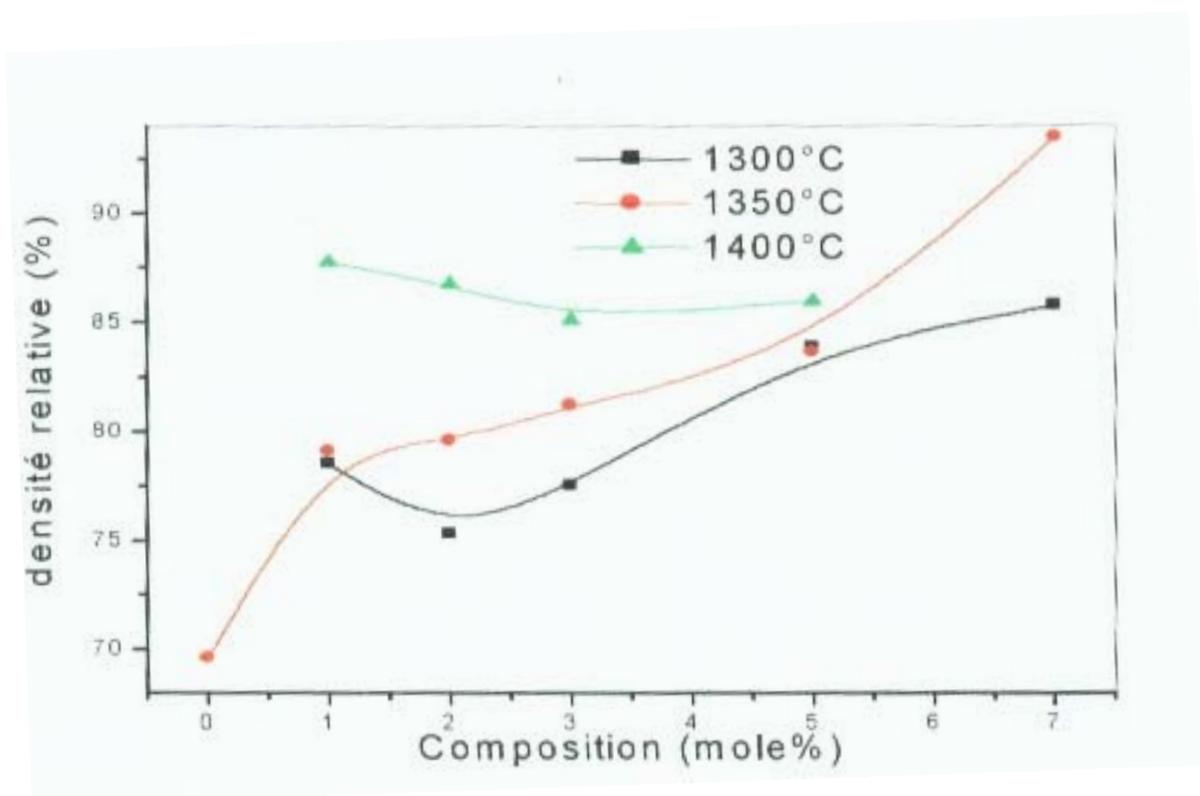
II-2 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la densification du mélange BaTiO₃ + x % mole Fe₂O₃ :

La préparation du BaTiO₃ selon la méthode conventionnelle, a lieu par réaction à l'état solide entre le BaO et le TiO₂ selon l'équation suivante :



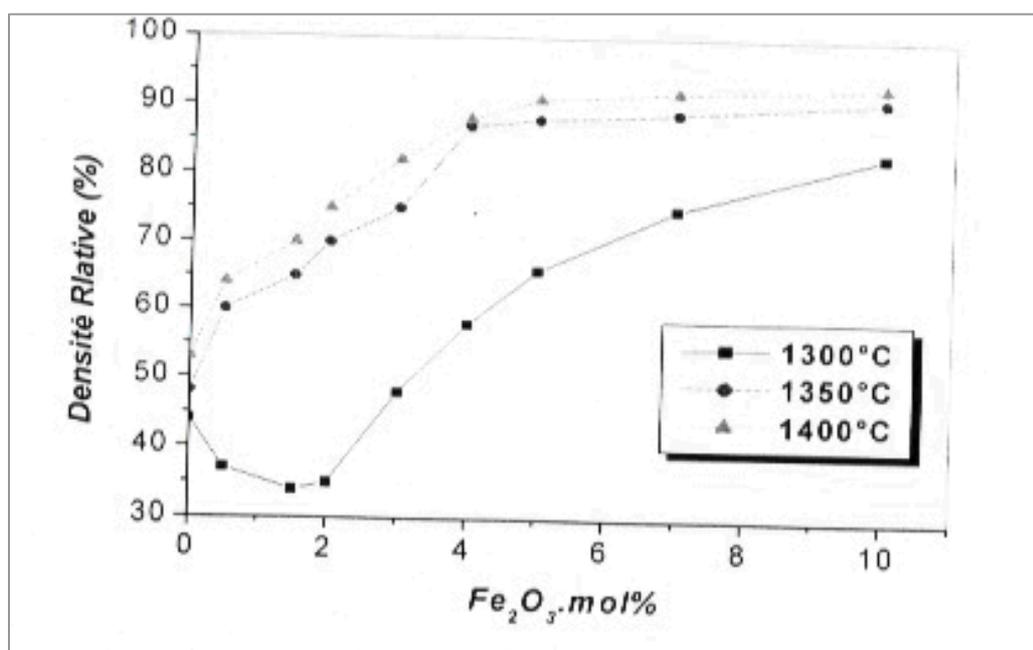
Lors de cette réaction, les cations de baryum Ba²⁺ diffusent dans la maille de l'oxyde de titane [8], raison pour laquelle la nature de l'oxyde de titane a une influence importante sur la densité relative de la céramique BaTiO₃.

Benlahrache [8], a préparé la céramique BaTiO₃, par réaction à l'état solide en partant du TiO₂ type rutile. Il a mesuré la densité relative de la céramique BT(R) + x% mole Fe₂O₃ par la méthode directe (géométrique) pour différentes températures de frittages. Il a trouvé que pour x < 2% mol., la densité relative diminue en fonction des ajouts, et pour x > 2 % mol, la densité relative augmente en fonction des ajouts figure(II-2). Il a attribué cette variation à la limite de solubilité du fer dans le BT(R) qui est d'environ 2% mole.



FigureII-2 : Variation de la densité relative des échantillons (1-x)BaTiO₃(R) + x Fe₂O₃ frittés à différente température [8]

Bensmira [5], a préparé la céramique BaTiO₃ par réaction à l'état solide en partant du TiO₂ type anatase, elle a mesuré la densité relative de la céramique BaTiO₃ (A) + x % mole Fe₂O₃ par la méthode géométrique pour différentes températures de frittages (Fig.II-3). elle a trouvé que la densité relative diminue en fonctions des concentrations inférieures à 2% mol Fe₂O₃ dans le cas des échantillons frittés à 1300°C. Elle augmente pour les concentrations supérieures à 2% mole Fe₂O₃. A partir de 5% mole Fe₂O₃ elle devient quasi-constante. Pour d'autres températures de frittages (1350°C ,1400°C) elle a trouvé que la densité relative augmente pour toutes les concentrations de l'oxyde de fer considéré. Elle atteint 90% de la densité théorique pour une concentration de l'oxyde de fer égale 5 % mole qu'elle a considéré comme valeur optimale d'addition requise pour avoir une meilleure densification.



FigureII-3: Variation de la densité relative en fonction de la concentration en Fe₂O₃ Pour les différentes températures de frittages [5]

La différence entre les résultats obtenus par ces différents auteurs, est liée probablement à la nature du TiO₂ utilisé dans la préparation de la céramique BaTiO₃ ce qui constitué le thème de notre investigation.

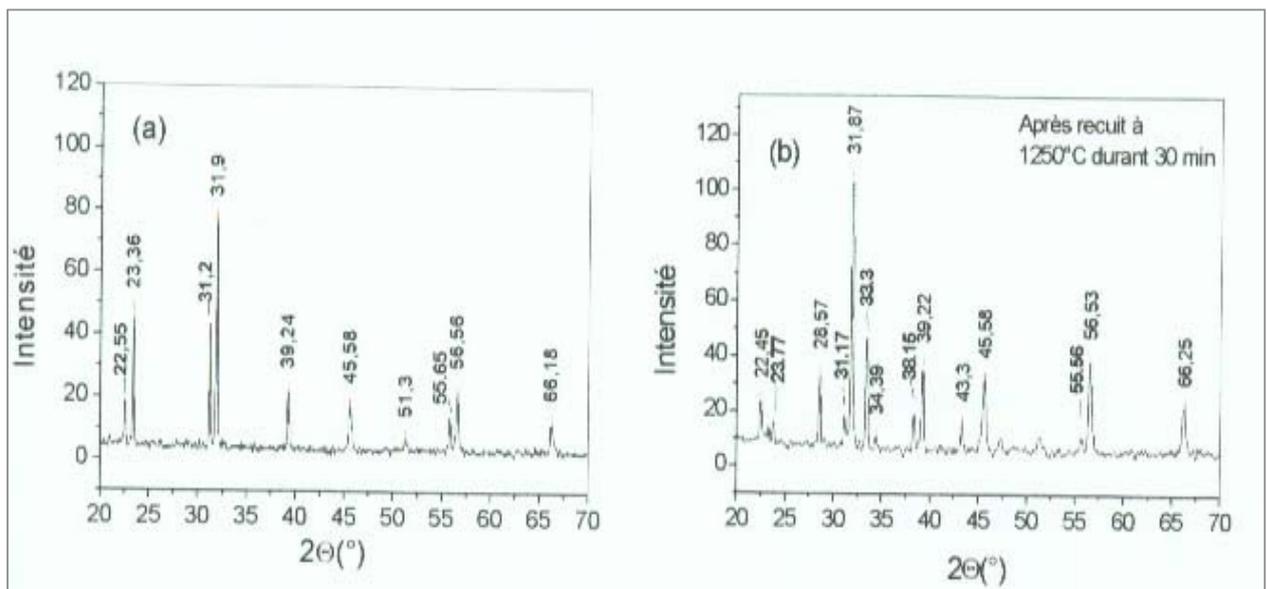
II-3 Effet de la nature de TiO₂ sur les phases formées dans les mélanges BaTiO₃ +x% mole Fe₂O₃ :

La caractérisation à l'aide de la diffraction du rayon X (DRX), montre que les phases formées dans le mélange (1-x) BaTiO₃ +x% mole Fe₂O₃ dépend de la nature de TiO₂ utilisé dans la préparation de la céramique BaTiO₃.

Benlahrache [8], a étudié les phases formées dans les mélanges (1-x) BaTiO₃(R) + x % mole Fe₂O₃ fritté à différentes températures (Fig.II-4). Son étude a montré l'existence de deux phases riches en fer en plus de celle du BaTiO₃(R).

Les échantillons préparés par ces auteurs sont caractérisés par des propriétés magnétiques plus manifestes avec la teneur en Fe₂O₃. La première phase apparaît à une température relativement basse et un temps de frittage relativement court, la deuxième phase apparaît à des températures plus élevées.

Bensmira [5], a étudié les phases formées dans les mélanges (1-x) BaTiO₃ (A) +x% mole Fe₂O₃, l'étude à l'aide de la DRX (Fig.II-5) a montré l'existence en plus de la phase BaTiO₃ (A) d'une phase BaFeO_{3-x}, cette phase n'est pas magnétique et elle est plus conductrice que la phase BaTiO₃ (A).



FigureII-4: spectres de diffractions des rayons X des mélanges BT(R) +x %mol Fe₂O₃ [8]

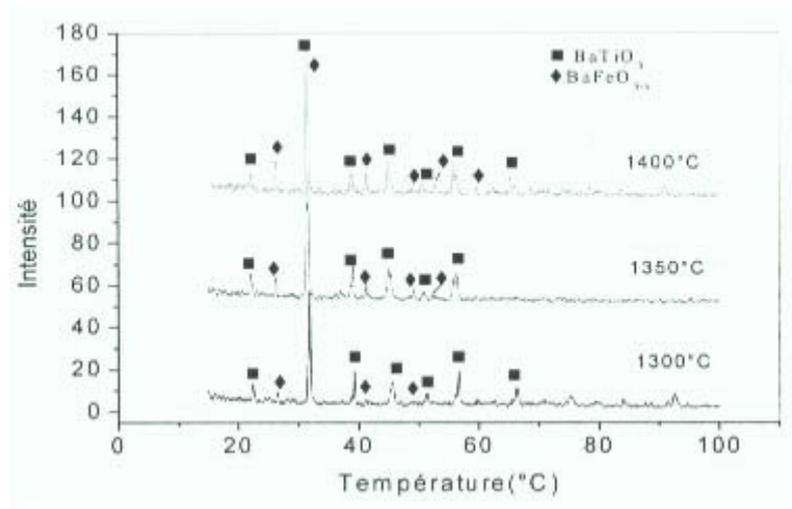


Figure II-5 : Diagrammes DRX obtenus à partir des échantillons contenant 5% mol. Fe₂O₃ et frittés à 1300, 1350 et 1400°C [5]

II-4 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la microstructure :

II-4-1 Effet de nature de l'oxyde de titane sur la microstructure du BaTiO₃:

Benhamla [9], a montré que l'oxyde de titane (TiO₂) du type anatase conduit à une croissance uniforme des grains pendant le frittage, alors que l'oxyde de titane (TiO₂) du type rutile conduit à une croissance non uniforme des grains.

L'auteur attribue ce fait aux impuretés contenues dans la poudre TiO₂(R) du départ.

II-4-2 Effet de la nature de l'oxyde de titane sur la microstructure des mélanges

(1-x) BaTiO₃ + x% mole Fe₂O₃:

Plusieurs facteurs influent directement ou indirectement sur la microstructure des frittées (Tailles des grains); tels que les impuretés, les pores, etc....

Benlahrache [8], a étudié la microstructure des céramiques (1-x) BT(R) + x% mole Fe₂O₃ frittées à différents températures. Dans cette étude, il a montré que la microstructure du mélange dépend d'une part de la température de frittage et d'autre part de la teneur de l'oxyde de fer. Il a suivi l'évolution de la microstructure de la céramique BT(R) + 5 % mole Fe₂O₃ en fonction de la température de frittage. Les micrographies prises au MEB ont montré que la microstructure de l'échantillon fritté à 1300°C était constituée des grains dont la taille moyenne était égale ou inférieure à 1µm, ces micrographies montraient également la présence d'une porosité résiduelle.

Dans le cas des échantillons frittés à 1350°C et 1400°C respectivement, les micrographies prises au MEB montraient une évolution manifeste de la densification puisque la porosité diminue, d'autre part les micrographies prises montraient la formation de deux phases, une phase sombre riche en fer, une phase claire qui correspondrait à une solution solide du fer dans le BT(R) et une phase minoritaire sous forme de lamelles riche également en fer.

Bensmira et al [5], ont étudié également la microstructure de la céramique BT (A) +x%mol Fe₂O₃, les résultats obtenus par ces auteurs montraient que la microstructure des échantillons dépendait de la température de frittage ainsi que de la teneur en Fe₂O₃.

Ces auteurs ont suivi l'évolution de la microstructure des frittés BT (A) + x%mol Fe₂O₃ (avec x = 7% et 10% respectivement) en fonction de la température de frittage :

-Dans le cas des échantillons frittés à 1300°C, les micrographies prises par microscope optique montraient qu'ils sont constitués de deux phases; Une phase sombre qui correspondrait à la solution solide du fer dans le BaTiO₃ (A) et une phase claire qui correspondait à la phase BaFeO_{3-x}. Les grains de cette dernière phase étaient répartis de façon hétérogène et possédaient une forme régulière. Les micrographies de ces échantillons révélaient également la présence de pores résiduels.

La micrographie d'un échantillon contenant 1%mol Fe₂O₃ et fritté à 1350°C montrait la présence d'une seule phase qui correspond à la solution solide du fer dans le BaTiO₃ (A), Ce résultat a été aussi observé par Benlahrache dans le cas d'un échantillon similaire mais préparé à partir du TiO₂(R).

II-5 Effets de la température de frittage sur les propriétés des mélanges BT+ x % mol. Fe₂O₃:

II-5-1 Effet de température de frittage sur les phases formées dans les mélanges BT+ x % mol. Fe₂O₃:

Benlahrache [8], a étudié l'effet de la température de frittage sur les phases formées dans les mélanges BT(R) +x% mole Fe₂O₃.

Les résultats obtenus par cet auteur montrent que les phases formées dans les mélanges BT(R) +x% mole Fe₂O₃ dépendent de la température de frittage et de la teneur des frittés en Fe₂O₃. Dans le cas des échantillons BaTiO₃(R) contenant plus de 2% mol. en Fe₂O₃, la diffraction du rayon X (DRX) met en évidence deux phases riches en fer en plus de celle correspondant à la solution solide du fer dans le BaTiO₃(R); l'une des deux phases apparaît aux environs 1270 °C et présente

des propriétés magnétiques qui rendent les frittés ferromagnétique surtout dans le cas des comprimés chargés en fer.

Bensmira [5], a étudié de leur part l'effet de la température de frittage sur les phases formées dans les mélanges BT (A) +x% mole Fe₂O₃.

Les résultats obtenus par cette auteur montrent également que les phases formées dans les mélanges BT (A) +x% mole Fe₂O₃ dépendent de la température de frittage et de la teneur des frittés en Fe₂O₃.

-Dans le cas des comprimés contenant moins de 2%mol. Fe₂O₃ et frittés à 1300°C, la diffraction du rayon X (DRX) ne met en évidence que la solution solide du fer dans le BaTiO₃.

-Dans le cas des comprimés frittés à 1350 °C et contenant 2% mole Fe₂O₃ la diffraction du rayon X (DRX) mettait en évidence la formation de la phase BaFeO_{3-x} en plus de la solution solide du fer dans le BaTiO₃.

-Dans le cas des comprimés frittés à 1400°C la diffraction du rayon X (DRX) mettait en évidence la formation de deux phases; la solution solide du fer dans BaTiO₃(A) et la phase BaFeO_{3-x}.

II-6 Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques des mélanges BT+x% mol. Fe₂O₃:

II-6-1 Effet sur la permittivité relative:

Seridi [11], a étudié l'effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques des mélanges BT(R) + x% mol. Fe₂O₃.

Les résultats obtenus par cette auteur montrent que la permittivité relative des mélanges (pour $T < T_C$) augmente généralement avec la température de frittage, elle atteint des valeurs comprises entre 1800 et 2500 à la température ambiante.

L'auteur a remarqué, cependant, une diminution de la permittivité relative dans le cas des comprimés contenant 2% mol. Fe₂O₃ en fonction de la température de frittage.

-Dans le cas des comprimés frittées à 1300°C, la permittivité relative diminue en fonction des ajouts en Fe₂O₃ pour des teneur en Fe₂O₃ ≤ 2.5%mol. Puis elle augmente par la suite en fonction des ajouts en oxyde du fer

Bensmira [5], a étudié l'effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques des mélanges BT (A) +x% mol. Fe₂O₃. Les résultats obtenus par cette auteur montrent que:

- La permittivité relative pour des comprimés contenant moins de 4% mole et frittés à 1300°C pendant 2h, est comprise entre 600 et 800, alors qu' elle est comprise entre 1200 et 1800 dans le cas des comprimés contenant plus de 4% mole Fe₂O₃ et frittés dans les mêmes conditions.

-Dans le cas des comprimés frittés à 1350°C et contenant moins de 5% mole Fe₂O₃, la permittivité relative est de l'ordre de 1500. De plus les courbes $\epsilon_r(T)$ obtenues dans ce cas ne permettaient pas de mettre en évidence la transformation ferro-paraélectrique.

-Dans le cas des comprimés frittés à 1350°C, et contenant respectivement 3 et 7 %mol. en Fe₂O₃, la permittivité relative est de l'ordre de 2000, les courbes $\epsilon_r(T)$ permettaient dans ce cas de mettre en évidence le point de curie.

-Dans le cas des comprimés frittés à 1400°C et contenant 7% mol. Fe₂O₃, la permittivité relative est de l'ordre de 4000 et augmente nettement après le point de curie.

II-6-2 Effet sur l'angle de perte diélectrique:

Séridi [11], a étudié également l'effet de la température de frittage sur l'angle de perte diélectrique ($tg(\delta)$) dans les mélanges BT(R) + x % mol. Fe₂O₃.

Les résultats obtenus par cette auteur montrent que le coefficient de perte diélectrique dans les comprimés contenant différentes concentrations en Fe₂O₃ et frittés à 1350°C est comprise entre 10% et 20% à la température ambiante. Il a remarqué qu'il y a une légère augmentation de l'angle de perte en fonction de la température de frittage. Par ailleurs Les valeurs obtenues étaient inférieures à celles correspondent au céramique BT(R) pur pour des températures inférieures à 70°C. Mais elles deviennent supérieures à celles correspondant au BT(R) pur dans le cas des températures supérieures à 70°C.

Benlahrache [8], a également étudié l'effet de la température de frittage sur les pertes diélectriques des mélanges BT(R) +x % mol. Fe₂O₃. Les résultats obtenus par cet auteur montrent que l'angle de perte diélectrique ($tg(\delta)$) augmente généralement en fonction de la température de frittage. Cette augmentation est liée d'après cet auteur au nombres de lacunes d'oxygène créés et qui augmente en fonction de la température de frittage.

De leur côté, Bensmira [5], a constaté que le coefficient de perte diélectrique des mélanges BT (A) +x% mol. Fe₂O₃ augmente en fonction de la température de frittage dans les comprimés contenant une teneur en Fe₂O₃ supérieure à la limite de la solubilité du fer dans BT (A) (2 % mole). Cette autour attribué cette augmentation à la formation de la phase BaFeO_{3-x}.

II-6-3 Effet sur la résistivité électrique:

D'après Bensmira [5], la résistivité électrique des mélanges BT (A) +x% mol.Fe₂O₃ diminue en fonction de la température de frittage, ce phénomène est lié à la formation de la phase BaFeO_{3-x} probablement plus conductrice que le BT (A) pur et dont la proportion augmente en fonction de la température de frittage.

Pour sa part M.T.Benlahrache [8], a étudié les effets de la température de frittage sur la résistivité électrique des mélanges BT(R) +x % mole Fe₂O₃.

Il a remarqué que la résistivité électrique dans les comprimés contenant moins de 2% mol. en Fe₂O₃ augmente en fonction de la concentration en Fe₂O₃. elle diminue en fonction du pourcentage en Fe₂O₃ lorsque celui devient supérieur à 2 % mol.

En plus, ce même auteur a remarqué que la résistivité pour une teneur donnée diminue en fonction de la température de frittage, ce qui est lié fort probablement à la densification de plus en plus importante des frittés.

II-7 Effets de différentes additions sur les propriétés de la céramique BT :

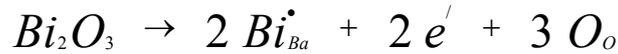
II-7-1 Effet de Bi₂O₃ sur les propriétés de la céramique BT:

Steigelman et al [13], ont étudié les effets de Bi₂O₃ sur les propriétés de la céramique BT préparée selon la méthode conventionnelle à partir de BaCO₃, TiO₂ et Bi₂O₃.

Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que l'oxyde de bismuth a un effet positif sur la température de frittage. L'étude dilatométrique qu'il ont effectué montre que la température de frittage diminue en fonction de la teneur en Bi₂O₃. Ce résultat est attribuée par les auteurs à la formation d'une phase liquide en raison du point eutectique ce qui conduit à une forte densification à une température relativement plus basse par rapport à celle correspondant à la céramique BT pure. Par ailleurs, les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) par ces auteurs montrent que dans le cas des faibles concentrations en Bi₂O₃ il se forme une solution solide de Bi dans le BaTiO₃. Dans le cas des concentrations en Bi₂O₃ plus élevées ils ont obtenu, en plus de la solution solide, une nouvelle phase identifiée comme étant le Ba₄Ti₁₃O₄₀.

L'étude faite par ces auteurs montrent également que la limite de solubilité du bismuth dans le BaTiO₃ est d'environ 5% mol. Pour les faible concentration de Bi (< 5%), l'incorporation du bismuth dans le réseau pérovskite déplace le point de curie vers les hautes température, alors que pour des concentration > 5% mole, le point de curie est déplacé vers les basse température. ces différents effets sur le point de curie est liée d'après ces auteurs au mécanisme de compensation de charges qui accompagne la substitution du Ba par du Bi.

Ainsi dans le cas des teneurs < 5% mole le mécanisme de compensation est un mécanisme électronique qui s'effectue selon la réaction :



et dans le cas des teneurs > 5% mole le mécanisme de compensation est un mécanisme lacunaire qui s'effectue selon la réaction :



D'un autre côté l'apparition de la phase liquide qui conduit à une forte densification de la céramique a pour conséquence une augmentation sensible de la permittivité relative des mélanges BaTiO₃+x%mol. Bi₂O₃.

De son côté Erkalfa [14], a étudié l'effet de Bi₂O₃ sur la taille des grains de la céramique BT+0.25% mole Sb₂O₃ (facteur de tolérance = 0.98) préparée selon la méthode conventionnelle, les résultats obtenus par cet auteur montrent que l'addition de 0.5% mole en Bi₂O₃ fait retarder la croissance des grains alors que l'addition d'une teneur supérieur à 0.5% mole Bi₂O₃ (1% mole et 2 % mole) augmente la taille de grains.

II-7-2 Effet des cations La³⁺(donneurs) et Fe³⁺(accepteurs) sur les propriétés diélectriques de la céramique BT:

Tripathi et al [15], ont étudié l'effet des cations Li³⁺ et Fe³⁺ (sachant que Li³⁺ substitue Ba²⁺ et Fe³⁺ peut substituer Ti⁴⁺ dans la pérovskite BaTiO₃) sur les propriétés diélectriques de la céramique BT préparée par la méthode sol gel. Les résultats obtenus montrent que l'addition des cations Li³⁺ et Fe³⁺ affine les grains de céramique frittée. Les mesures de la permittivité relative (ε_r) et de l'angle de perte tag (δ) entre 20°C et 140°C, ont montré que la transition ferro-parraélectrique est déplacée vers les basses températures (90°C). Le pic qui caractérise cette transition s'élargit du fait de l'affinement des grains de la céramique dopée avec Li³⁺ et Fe³⁺.

Par ailleurs, les mesures de l'angle de perte effectuées par ces auteurs donnent une valeur de 1.5 qui ne varie pas tellement avec la température et la fréquence.

II-7-3 Effets d'une addition simultanée de CuO et du BaO sur la croissance de grains de la céramique BaTiO₃ :

Fuyang et al [16], ont étudié l'effet du mélange CuO-BaO sur la croissance des grains de la céramique BaTiO₃. Ils ont préparé la céramique BaTiO₃ selon la méthode conventionnelle. L'analyse par DRX des frittés a montré que seule la phase BaTiO₃ quadratique est formée au cours du frittage.

La taille des grains des comprimés BaTiO₃ +x % mole (CuO-BaO) avec x= 0.5, 1.0, 1.5, et 2.0 et frittés à 1150°C croit rapidement en fonction des additions et atteint un maximum pour x = 1.5 mole. Elle décroît pour des taux d'addition supérieurs en raison de l'apparition de la phase liquide au dessus du point eutectique du système binaire CuO – BaO.

II-7-4 Effet de MgO sur les propriétés de la céramique BaTiO₃ +x% mole Sb:

Chiou et al [17], ont étudié les effets de MgO sur les propriétés de la céramique BaTiO₃ +x % mol. Sb. Ces auteurs ont préparé la céramique selon le processus conventionnel par réaction à l'état solide des composés: BaCO₃, TiO₂, Sb₂O₃, MgO et MnO₂.

Les paramètres de la maille pérovskite a et c ont été calculés respectivement à l'aide de la DRX, les résultats obtenus par ces auteurs montrent que "a" augmente en fonction de la teneur en Sb₂O₃, alors que "c" diminue figure (II -6).

Les valeurs de a et c mesurés à température ambiante dans le cas du BaTiO₃ pur étaient respectivement de 3,992 Å et 4,035 Å.

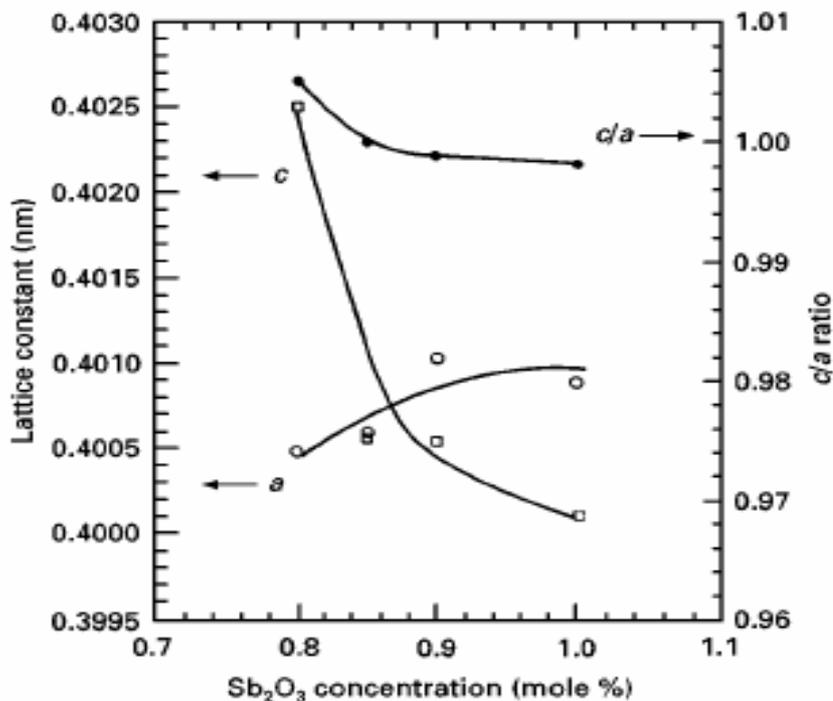


Figure II-6: variation des paramètres de maille du BaTiO₃ dopé en fonction de la Concentration en Sb₂O₃ [17].

Les auteurs ont trouvé par ailleurs que les additions en Sb₂O₃ inhibe la croissance de grains de la céramique BaTiO₃ lors du frittage. La taille moyenne des grains obtenue dans le cas des comprimés contenant 0.8, 0.9, et 1.0 mol. Sb₂O₃ respectivement était de 9.2, 7.0, et 5.0 μm.

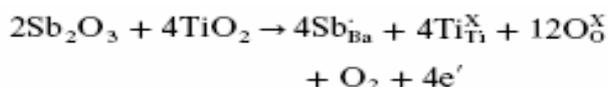
De plus, Sb₂O₃ a également un effet positif sur la densification de la céramique étant donné que 1 % mole Sb₂O₃ permet d'obtenir une densité relative d'environ 97.5%.

L'étude de la variation de la permittivité relative de la céramique BaTiO₃ + 1% mole MgO + 0.05 % mole MnO₂ et dopée avec différents pourcentages en Sb₂O₃ par ces mêmes auteurs a montré que le point de curie est déplacé vers les basses températures en fonction de la concentration en Sb₂O₃, ainsi pour une teneur de 0.85% mole Sb₂O₃, T_C = 64°C, alors que pour une addition en Sb₂O₃ de 1.0 % mole T_C = 55°C.

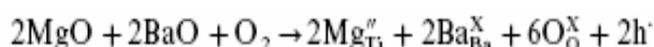
La variation de la résistivité électrique en fonction de la température a été également étudiée par les mêmes auteurs. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la résistivité électrique diminue, au début, puis augmente en fonction de la concentration de Sb₂O₃. A température ambiante, la valeur minimale de la résistivité d'environ 240 Ω cm est obtenue pour x = 0.9% mole Sb₂O₃. Les effets de Sb₂O₃ et de MgO sur les différentes propriétés de la céramique sont liés à leurs rayons ioniques respectifs :

cations	Ba ²⁺	Ti ⁴⁺	Sb ³⁺	Mg ²⁺
r _i (nm)	0.135	0.065	0.076	0.069

D'après ces valeurs le cation trivalent Sb³⁺ peut remplacer de préférence le cation bivalent Ba²⁺. Cette réaction a lieu selon le schéma suivant:



On remarque que le Sb⁺³ joue le rôle d'un donneur. Le cation bivalent Mg²⁺ remplace le cation tétravalent Ti⁴⁺ selon le schéma :



Le Mg⁺² joue le rôle d'un accepteur.

II-7-5 Céramiques diélectriques pour des applications micro-onde

Récemment les céramiques diélectriques ont trouvé une large application dans le domaine des micro-ondes (résonateur diélectrique accordable ou déphaseur), ces diélectriques doivent vérifier les conditions suivantes :

- une permittivité relative modérée (de 30 à 1000)
- un facteur de perte le plus faible possible.

Dans ce but, Nenez et al [18], ont étudié des céramiques composite à base de Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ et d'un oxyde non ferroélectrique de faible permittivité (MgTiO₃ ou MgO)

Il s'agissait de corrélérer la microstructure des céramiques et leurs propriétés diélectriques, notamment la température de curie et les relaxations diélectriques.

Pour cela, ils ont préparé des céramiques à grains micrométriques selon le processus de frittage conventionnel et des céramiques à grains nanométriques préparés par pressage à chaud des poudres broyées par attrition.

L'étude comparative entre les propriétés des deux types des céramiques effectuées par ces auteurs montre que l'hypothèse selon laquelle les céramiques à grains nanométriques amélioreraient les performances des dispositifs à micro-onde n'est pas tout à fait plausible: si on a une modération de la permittivité, on a, en contre partie, de forte perte. Ces auteurs concluent donc que les céramiques à grains micrométriques ont de meilleures performances.

Par ailleurs les températures de curie (T_C) chutent drastiquement lors de l'ajout de MgTiO₃ ou MgO, en raison d'un faible inter diffusion entre les oxydes.

II-7-6 Propriétés diélectriques des céramiques (Ba, Ca) TiO₃ :

Chen et al [26], ont étudié les caractéristiques diélectriques des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ dans le but d'une application dans le domaine de la micro-onde à cause de leurs propriétés ferroélectriques non linéaires.

Pour cela, ils ont préparé de la céramique Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ par réaction à l'état solide du BaCO₃, CaCO₃ et TiO₂. L'analyse des phases formés à l'aide de la DRX a montré que :

-pour x= 0.1, on a la formation d'une solution solide de Ca dans le BaTiO₃ tétragonale, quand on fait augmenter x on a une transition de la phase tétragonale à la phase cubique. Pour x ≥ 0.3 il y' a apparition d'une solution solide du Ba dans le CaTiO₃ cubique, cette phase devient majoritaire pour x ≥ 0.7. L'étude microstructurale des comprimés à l'aide du SEM a montré, par ailleurs, que pour 0.1 ≤ x ≤ 0.7 les grains sont fins et homogènes, alors que pour x = 0.9 les grains deviennent grossiers et hétérogènes. Les mesures effectuées par ces auteurs montrent que la permittivité relative de la céramique Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ décroît en fonction de x pour les différentes fréquences utilisés. Ainsi, pour x < 0.7% mole, ε_r dépend de la fréquence alors que pour x ≥ 0.7 ε_r ne dépend plus de la fréquence ce qui reflète la transition de phase ferro-paraélectrique.

Par ailleurs Les résultats obtenus par ces auteurs, montrent que la permittivité relative décroît en fonction de x dans le domaine de température considéré (-40, 120°C). Ainsi, pour x= 0.3 ou 0.5 le pic qui caractérise le point de curie est apparent, à l'opposé ce pic disparaît pour x ≥ 0.7. La diminution de la permittivité relative en fonction de x est liée au changement de phases qui ont lieu au sein de ces comprimés ce qui conduit à des grandes valeurs de la permittivité relative.

Pour $x \geq 0.7$, la solution solide possède une structure cubique ce qui conduit à des faibles valeurs de la permittivité relative. En fin, les résultats obtenus par ces auteurs montre que l'angle de perte diélectrique des céramiques Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ décroît lui aussi en fonction de x et ce pour les différentes fréquences considérées.

II-7-7 La résistivité de la céramique BaTiO₃ dopés avec différents oxydes:

Zhi Cheng li et al [31], ont étudié la résistivité de la céramique BaTiO₃ dopés avec différents oxydes : Sm₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃ et Ta₂O₅.

Ils ont préparé la céramique BaTiO₃ par réaction du BaCO₃ et du TiO₂ de haute pureté. Puis ils ont dopé la céramique BaTiO₃ avec les oxydes (Sm₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃ et Ta₂O₅ respectivement), la concentration des dopants varie entre 0.1% et 0.6% mole, sachant que les cations Sm³⁺, Ho³⁺, Bi³⁺, La³⁺, Ce⁴⁺ et Ta⁵⁺ peuvent substituer soit Ba²⁺ soit Ti⁴⁺. Les mélanges ont été broyés avec du méthanol pendant 24 h puis calcinés à 1000°C pendant 6 h. Les pastilles ont été frittées à 1350°C pendant 2h sous air. Les résultats obtenus par ces auteurs figure(II-7) montrent que la résistivité de la céramique BaTiO₃ dopée respectivement en Bi et La décroît de façon monotone en fonction de la concentration en dopant, pour les autres oxydes la résistivité décroît pour les faibles concentrations, atteint des minimums, puis croît pour les fortes concentrations. Ce phénomène est lié d'après les auteurs au changement du mécanisme de compensation de charges qui est électronique dans le cas des cations trivalents donneurs substituant les cations Ba²⁺ et lacunaire dans le cas des cations pentavalent qui substituent les cations Ti⁴⁺.

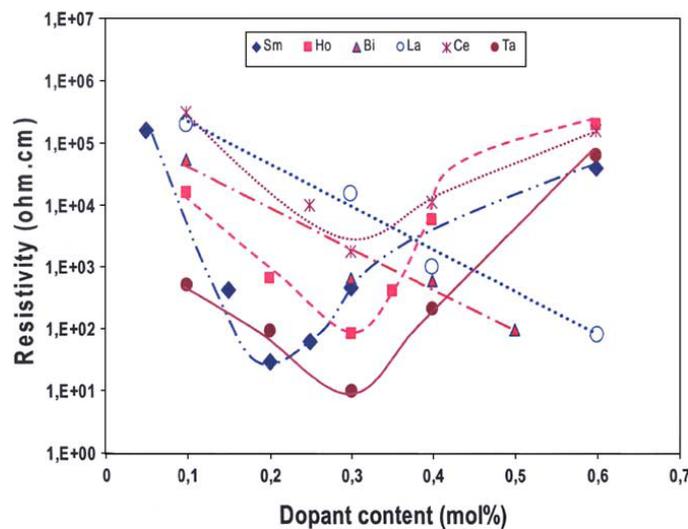


Figure II-7: effets de différents oxydes sur la résistivité électrique de la céramique BaTiO₃ [31].

II-8/ Diagramme de phase ternaire BaO-TiO₂- Fe₂O₃:

Vanderah et al [12], ont étudié le diagramme de phase ternaire BaO-TiO₂-Fe₂O₃, (Fig. II-9). Les résultats obtenus par ces auteurs montrent qu'il y a plusieurs phases qui se forment dans ce système ou la maille principale est constituée par des empilement compact de plans d'oxygènes et de plans de BaO en alternance où le titane occupe les sites octaédrique alors que le fer peut occuper soit les sites octaédriques soit les sites tétraédriques.

Dans ce système, les auteurs ont groupé les phases ayant des propriétés similaires dans des zones caractérisées chacune par une couleur. Ils ont obtenus plusieurs phases nouvelles, qui sont illustré dans le tableau ci-dessous.

BaO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂					
Ba ₂ Fe ₂ Ti ₄ O ₁₃	-	-	<i>C2/m</i>	$a = 15.216, b = 3.898, c = 9.135$	A, ^[52] framework $\beta = 98.46^\circ$
Ba ₃ Fe ₁₀ TiO ₂₀	-	-	<i>I2/m</i>	$a = 15.379, b = 11.837, c = 5.1845$	B, ^[32] framework $\beta = 91.237^\circ$
BaFe ₄ Ti ₂ O ₁₁	6 (<i>h</i>) ₆	2.264	<i>P6₃/mmc</i>	$a = 5.843, c = 13.604$	1:2:2 ^[38]
Ba ₁₂ Fe ₂₈ Ti ₁₅ O ₈₄	8 (<i>cchc</i>) ₂	2.365	<i>C2/m</i>	$a = 9.988, b = 17.298, c = 19.170$	12:14:15 ^[39] $\beta = 99.33^\circ$
Ba ₄ Fe ₂ Ti ₁₀ O ₂₇	8 (<i>cchh</i>) ₂	2.346	<i>C2/m</i>	$a = 19.870, b = 11.449, c = 9.909$	C ^[32] $\beta = 109.19^\circ$
Ba ₆ Fe ₄₅ Ti ₁₇ O ₁₀₆	8 (<i>ch</i>) ₄	2.338	<i>C2/m</i>	$a = 19.39, b = 20.26, c = 10.076$	D ^[42] $\beta = 105.27^\circ$
BaFe ₁₁ Ti ₃ O ₂₃	8 (<i>ch</i>) ₄	2.355	<i>C2/c</i>	$a = 19.561, b = 8.661, c = 10.120$	D' ^[42] $\beta = 105.62^\circ$
Ba ₄ Fe ₄ Ti ₃ O ₁₆	10	2.374		$a = 5.7618, c = 23.738$	E
Ba ₄ Fe ₂₈ Ti ₅ O ₅₆	5 (<i>chcch</i>)	2.359	<i>C2/m</i>	$a = 10.032, b = 17.441, c = 12.235$	F ^[40] $\beta = 105.43^\circ$
Ba ₄ Fe ₂₈ Ti ₅ O ₅₆	10 (<i>chcch</i>) ₂	2.366	<i>C2/c</i>	$a = 10.024, b = 17.378, c = 24.627$	F' ^[40] $\beta = 106.15^\circ$
Ba ₁₁ Fe ₂ Ti ₂₆ O ₆₆	10 (<i>ccchh</i>) ₂	2.332	<i>C2/c</i>	$a = 23.321, b = 11.384, c = 9.847$	G ^[34] $\beta = 90.09^\circ$
Ba ₅ Fe ₄ Ti ₁₀ O ₃₁	18 (<i>chhhhhhhc</i>) ₂	2.346	<i>P6₃/mmc</i>	$a = 9.9886, c = 42.226$	I ^[41]
Ba ₂₇ Fe ₁₆ Ti ₃₃ O ₁₁₇	54 (<i>cchcchhhcchhhcch</i>) ₃	2.354	<i>R$\bar{3}m$</i>	$a = 5.750, c = 127.10$	J ^[37]
Ba ₈ Fe ₁₀ Ti ₈ O ₃₉	26 -	2.362	-	$a = 9.977, c = 61.41$	K ^[1]
Ba ₆ Fe ₄ Ti ₇ O ₂₆	42 -	2.353	-	$a = 5.736, c = 98.84$	L ^[1]
Ba ₁₁ Fe ₈ Ti ₉ O ₄₁	26 (<i>chcchcchcchc</i>) ₂	2.365	<i>P6₃/mmc</i>	$a = 5.754, c = 61.482$	M ^[35]
Ba ₂ Fe ₂ Ti ₂ O ₉	-	-	-	-	N ^[1]

Les résultats obtenus par ces auteurs mettent donc en évidence la complexité du système BaO-TiO₂-Fe₂O₃. De plus les phases obtenues dans leurs cas étaient formées dans des conditions d'équilibre thermique. Il serait donc difficile de prévoir les phases qu'on peut former lors d'un traitement hors d'équilibre comme c'est le cas lors du frittage.

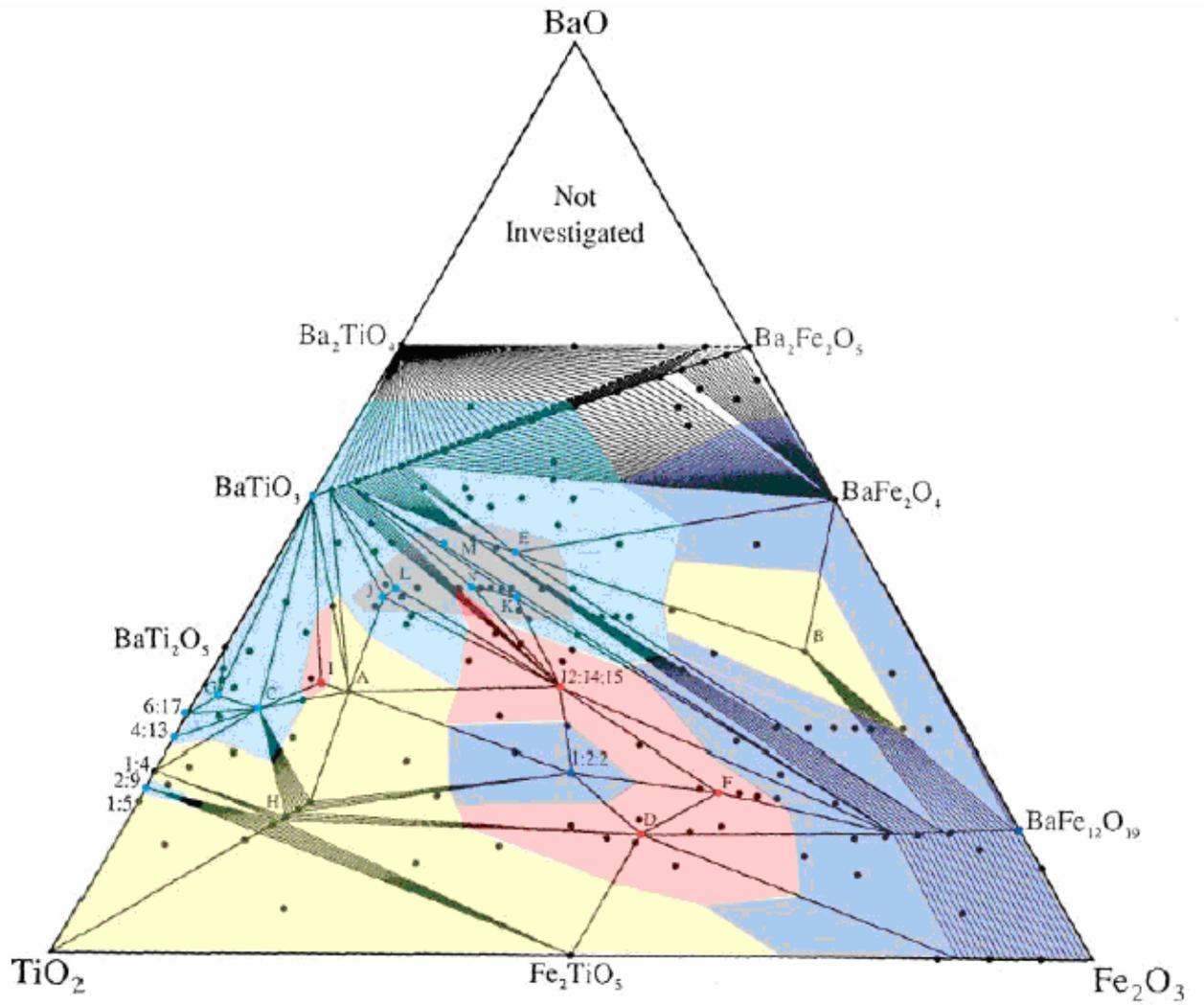


Figure II-8 : Diagramme de phase ternaire BaO-TiO₂-Fe₂O₃ [12]

Chapitre III



METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION:

Dans ce chapitre, nous exposerons les méthodes expérimentales utilisée pour la préparation de la céramique BT (A) et BT(R) et les différentes techniques utilisées dans l'étude des effets de la nature de TiO_2 sur les propriétés diélectriques des céramiques $\text{BaTiO}_3 + x \text{ \% mole Fe}_2\text{O}_3$.

Méthodes expérimentales

III-1 Matières premières:

III-1-1 Caractéristiques physiques des matières premières utilisées:

Les matières premières utilisées pour la préparation de la céramique BaTiO_3 par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) sont: le carbonate de baryum (BaCO_3) et l'oxyde de titane anatase (TiO_2). Ces matières premières ont les caractéristiques résumées dans le tableau ci dessous:

Matière première	BaCO_3	TiO_2 (anatase)
Masse molaire (g/mole)	197.35	79.90
Masse volumique (g/cm^3)	4.43	4.05
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1923	1850
puretés	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$

III-1-2 Préparation du TiO_2 rutile:

Le TiO_2 rutile est préparé à partir du TiO_2 type anatase par chauffage dans un creuset en alumine à 1050°C pendant 4 heures (Fig.III-1).

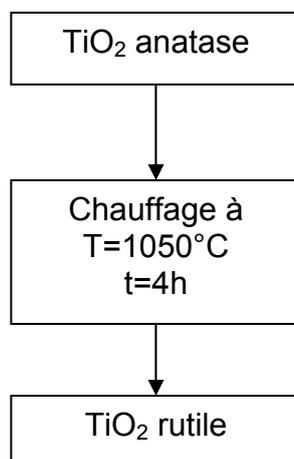


Figure III-1: Procédé de préparation du TiO_2 rutile

La formation du TiO_2 type rutile est confirmée par analyse à l'aide la diffraction du rayon X (DRX)

III-1-3 Additions:

Dans le but d'améliorer les propriétés diélectriques de la céramique BT (titanate de baryum) on a utilisé l'oxyde de fer dont les caractéristiques suivantes :

Masse molaire (g/mole)	159.86
Masse volumique (g/cm ³)	5.24
Température de fusion (°C)	1650
pureté	≥ 98%

III-2 Préparation de la céramique BaTiO₃:

III-2-1 Préparation de la céramique BaTiO₃ du type anatase:

La céramique BaTiO₃ du type BT (A) est préparée par la méthode conventionnelle (réaction à l'état solide) selon la réaction chimique suivante :



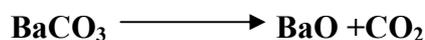
D'après cette équation chimique, il faut partir d'un mélange d'une mole de BaCO₃ et une mole de TiO₂ anatase pour avoir une mole de BaTiO₃. Le pesage a été fait à l'aide d'une balance électronique du type KERN, de sensibilité 10⁻⁴g.

Le broyage du mélange a été effectué en milieu aqueux (méthanol) dans un mélangeur en agate pendant 20 heures.

Le séchage de la barbotine a été réalisé dans un four électrique à 80°C.

III-2-2 Analyse thermique différentielle (ATD):

L'analyse thermique différentielle réalisée pour le mélange BaCO₃+TiO₂ (anatase) montre un pic endothermique à T=850°C qui correspond probablement à la décomposition du BaCO₃ selon la réaction schématisé par l'équation suivante:



. Ce pic nous aide dans le procédé de la calcination du mélange

III-2-3 Calcination:

En se basant sur les résultats obtenus par analyse thermique différentielle qui ont montré un pic de calcination à 850°C (FigIV-3) nous avons procédé à une première calcination des poudres à 950°C pour former le BaO.

La deuxième calcination a été effectuée à 1100°C pour former la phase BaTiO₃. Les analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X ont mis, cependant, en évidence la formation de la phase Ba₂TiO₄ en plus de la phase BaTiO₃.

Afin d'éviter la formation de la phase Ba₂TiO₄ nous avons procédé à un deuxième broyage des mélanges en milieu humide (avec le méthanol) puis une troisième calcination.

Après ces différents traitements, les analyses en DRX montrent la formation de la seule phase BaTiO₃.

Le procédé final de la préparation de la phase BaTiO₃ s'établit donc selon le schéma suivant (Fig.III-2) :

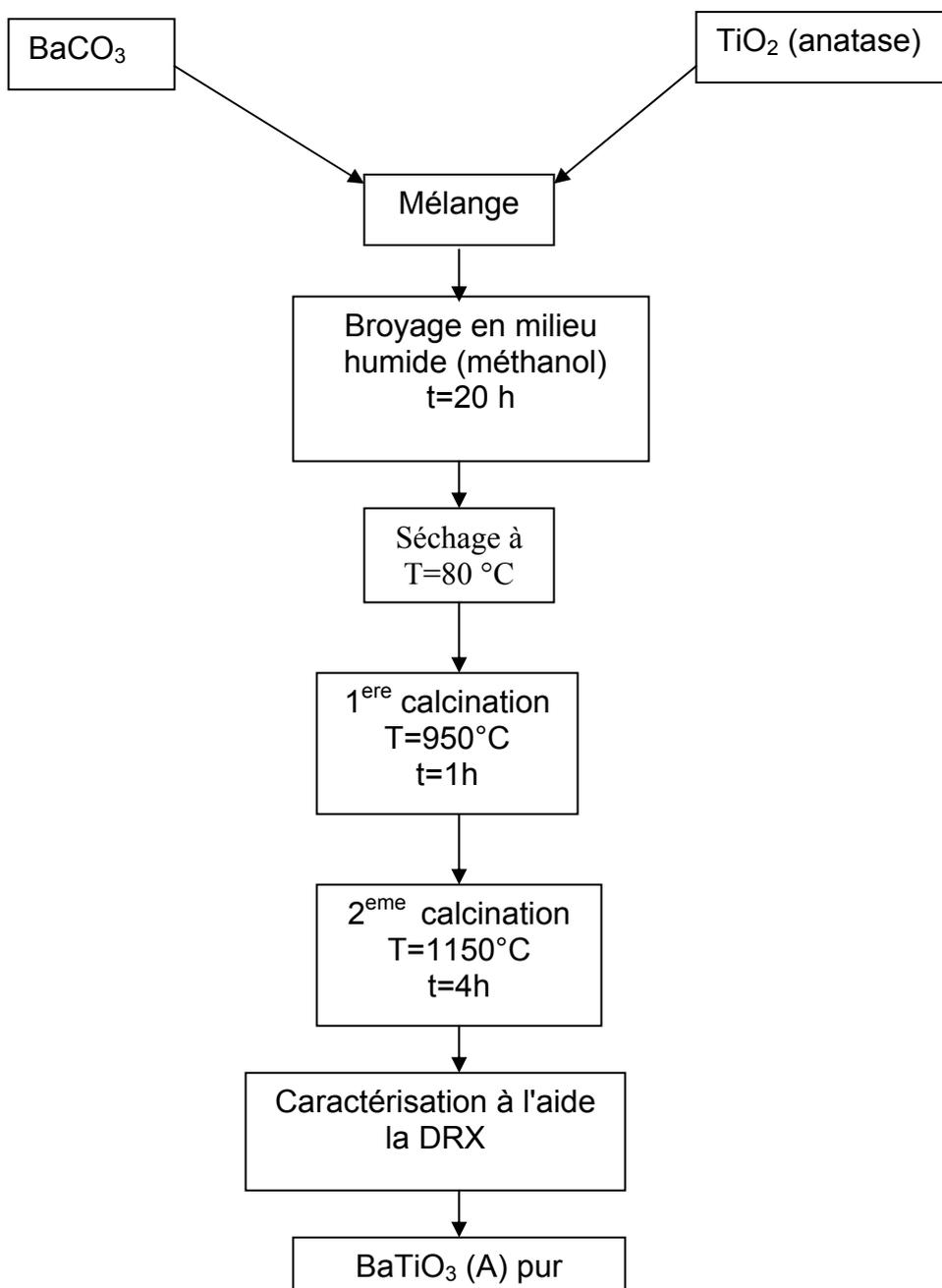


Figure III-2 : Procédé de préparation du BaTiO₃ (A)

III-2-4 Préparation de la céramique BaTiO_3 du type rutile:

La céramique BaTiO_3 de type rutile (BT(R)) est préparé selon le même procédé à partir de la poudre TiO_2 du type rutile(Fig.III-3).

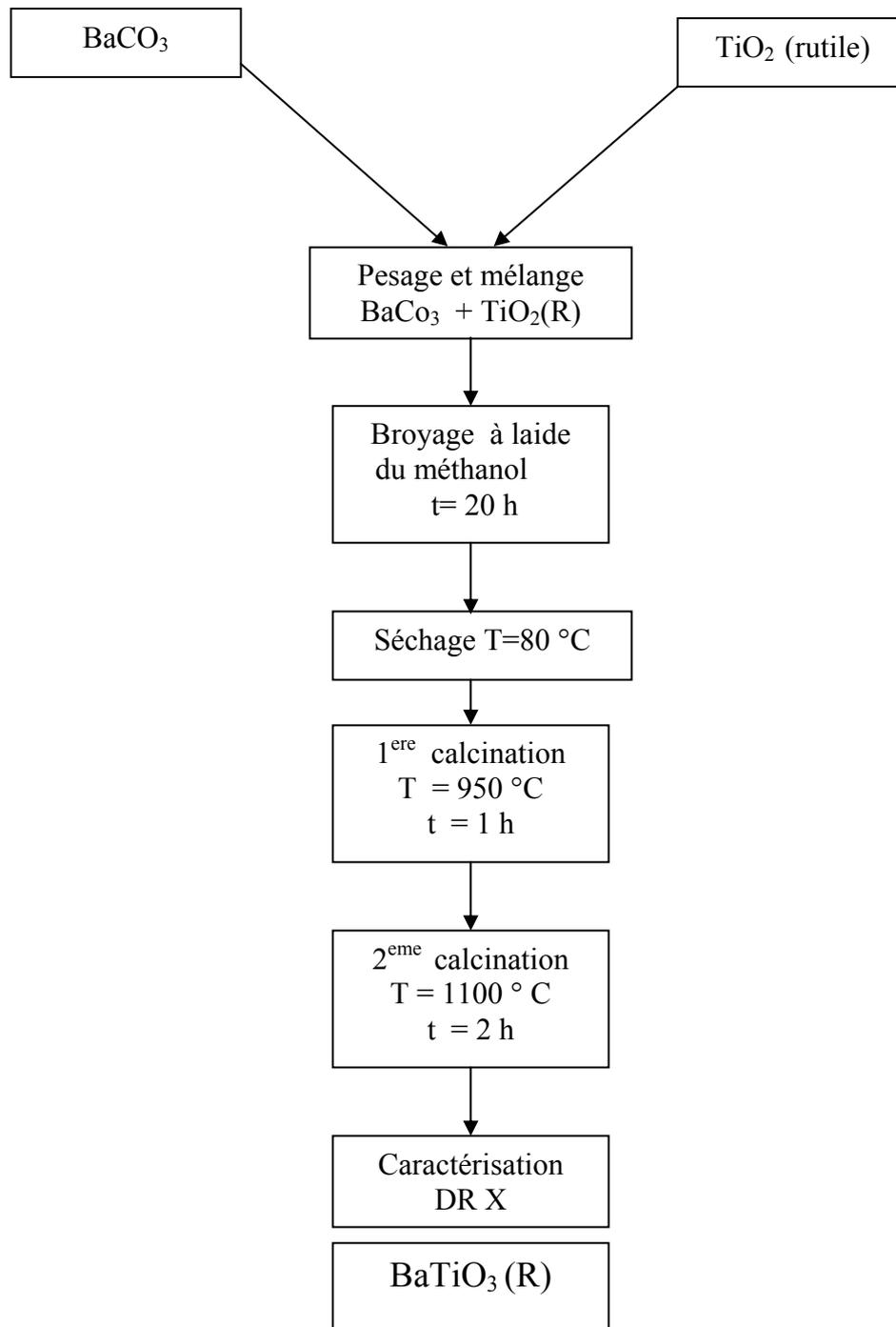


Figure III-3 : Procédé de préparation du BT(R)

III-3 Préparation des mélanges $\text{BaTiO}_3 + x\% \text{ mol. Fe}_2\text{O}_3$:

La préparation des mélanges $(1-x)\% \text{ BT (A ou R)} + x\% \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$ (Fig.III-4) avec $x=1, 2, 5$ et 7 a été effectuée après pesage et mélange des poudres BaTiO_3 et Fe_2O_3 dans le mélangeur en agate après ajout au mélange du méthanol pendant 6 heures, la barbotine a été séchée pendant un temps suffisant à 70°C .

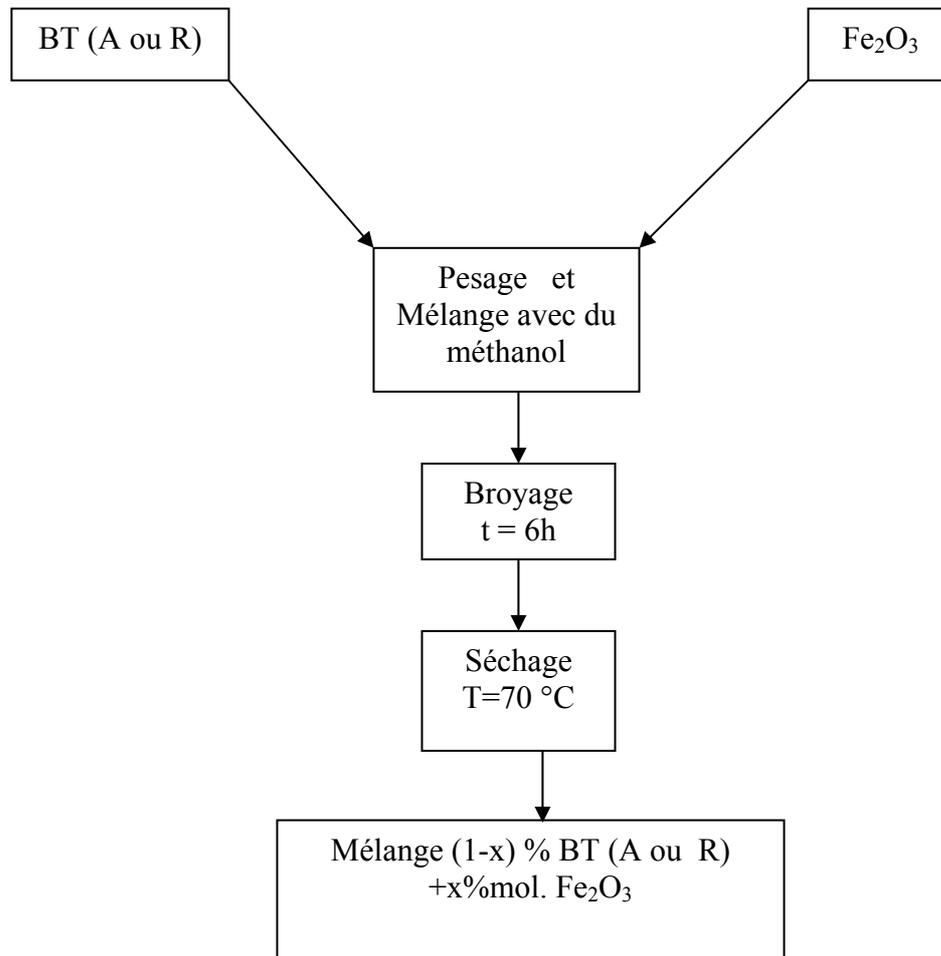


Figure III-4 : Procédé de préparation des mélanges $(1-x)\% \text{ BT (A ou R)} + x\% \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$

III-4 Préparation des pastilles:

Les pastilles sont préparées à l'aide d'une pastilleuse hydrostatique uniaxiale sous forme cylindrique de diamètre 13 mm et d'épaisseur d'environ 2 mm.

Pendant la préparation des pastilles nous avons trouvé des difficultés à cause de l'apparition des fissures sur les pastilles. Pour éviter ce problème nous avons utilisé un liant organique (blanc d'œuf) [20].

III-5 Le frittage:

Le frittage des pastilles a été effectuée dans un four programmable du type NABERTHERM en utilisant des supports en platine et en couvrant les pastilles avec des creusets en alumine [21].

Différents températures de frittage: 1300°C, 1350 °C, et 1400°C ont été choisis.

III-6 Mesure de la densité:

Pour mesurer la densité des frittés, nous avons mesuré la masse des frittés à l'aide de la balance du type KERN, puis on mesure le diamètre et l'épaisseur du pastille à l'aide d'un palmer, Puis on calcul son volume par l'application de la relation :

$$V = \pi r^2 e$$

Avec: r: rayon du pastille

e : épaisseur du pastille

Puis on calcul sa densité volumique:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{g/cm}^3)$$

La densité relative :

$$d_r = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{(III-1)}$$

On a :

$$\rho_{th}(BT_{pur}) = 6.03 \quad (\text{g/cm}^3)$$

$$\rho_{th}(\text{mélange}) = (1-x)\rho_{th}(BT) + x\% \rho_{th}(\text{addition})$$

III-7 Préparation des pastilles pour l'étude micrographique :

Les pastilles destinées à l'étude micrographique ont été polies sur deux faces à l'aide du papier abrasif de différent grade (500 ,800 ,1000) puis ont subis une attaque thermique pendant 30 minutes a une température inférieure de 50°C à celle du frittage pour faire apparaître les joints de grains.

III-8 Préparation des pastilles pour les mesures électriques :

La préparation des pastilles pour les mesures diélectriques (mesure de la permittivité relative, angle de perte diélectrique, mesure de la résistivité) a été réalisée après polissage et métallisation des deux faces à l'aide de la laque d'argent. Après métallisation les pastilles ont été séchées dans un four à 700 °C pendant 30 minutes.

III-9 Mesures des grandeurs diélectriques :

III-9-1 Mesure de la permittivité relative (ϵ_r) et de l'angle de perte ($tg(\delta)$):

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température en mesurant la capacité du condensateur correspondant à la pastille.

La constante diélectrique a été déterminé à l'aide de la relation :

$$C = \frac{\epsilon e}{S} \quad \text{(III-2)}$$

S: air de l'armature du condensateur correspondant à la pastille

e: épaisseur de la pastille

La permittivité relative est calculée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{(III-3)}$$

avec $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ (F.m)

L'angle de perte diélectrique $tg(\delta)$ est donné directement par le RLC mètre.

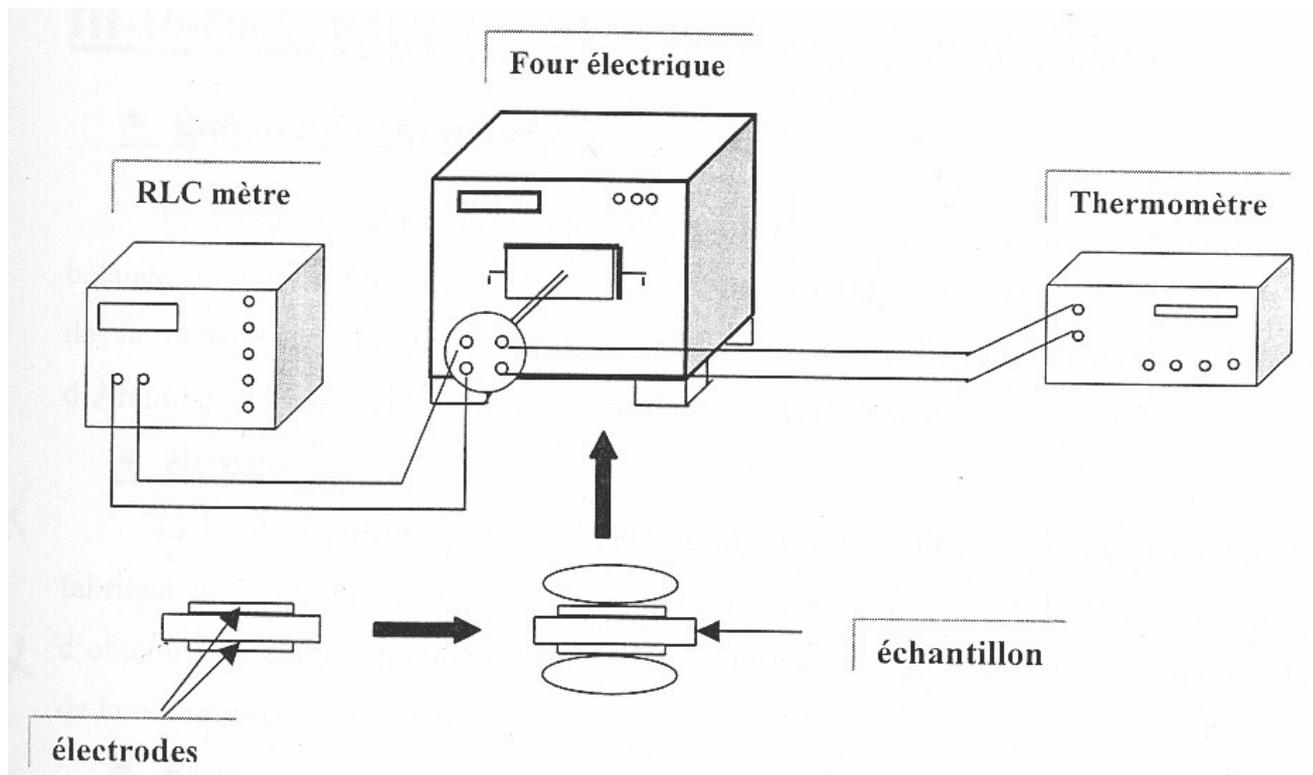


Figure III-5: schéma de mesures de la permittivité relative et l'angle de perte diélectrique [5]

III-9-2/ Mesure de la résistivité électrique :

Pour mesurer la résistivité électrique, on a utilisée le même dispositif précédent (fig. III-6). En appliquant un tension de 100V généré par un générateur de tension on mesure le courant qui traverse la pastille, les valeurs de la résistance de la pastille est obtenu à partir de la loi d'Ohm:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{(III-4)}$$

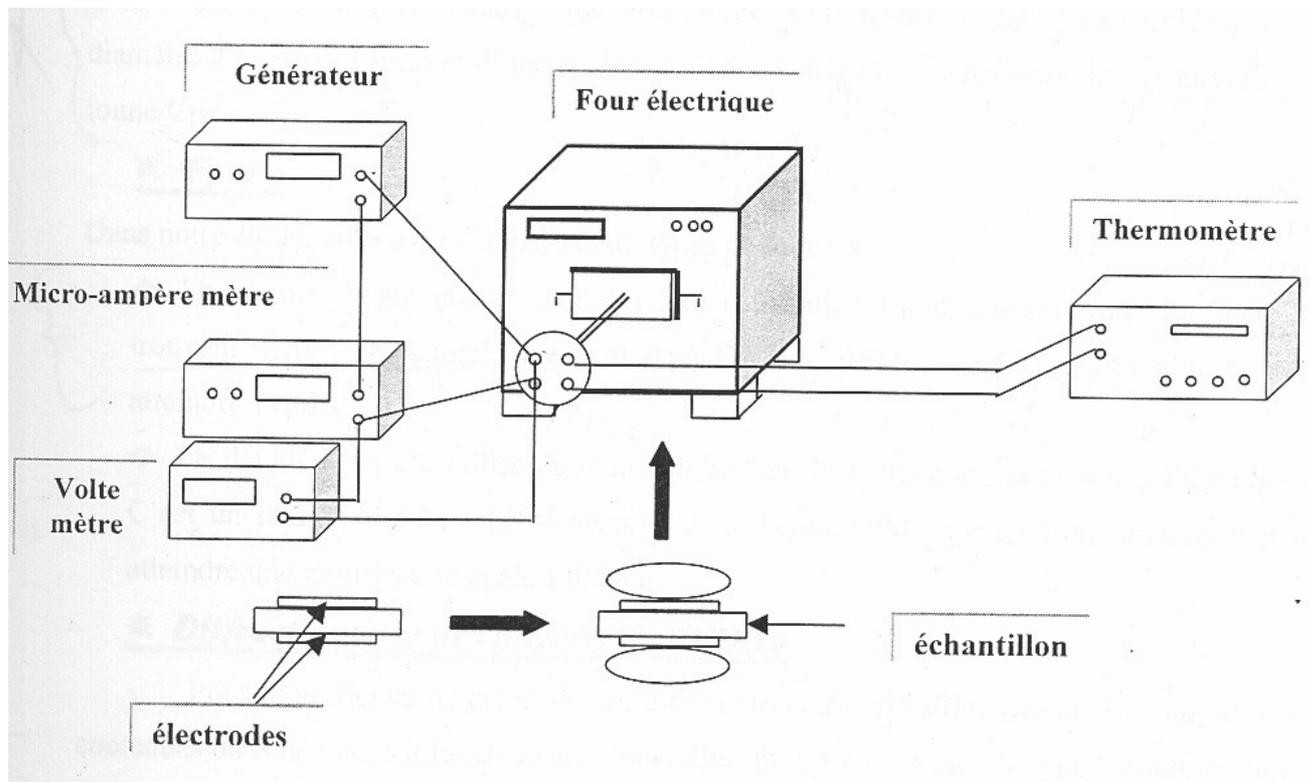
On calcule la résistivité à partir de la relation :

$$\rho = \frac{S R}{e} \quad \text{(III-5)}$$

S : surface de l'électrode (m²)

e : épaisseur du pastille (m)

R :résistance (Ω)



FigureIII-6: montage des mesures de la résistivité électrique [5]

III-10/ Caractérisation par diffraction du rayon X:

Pour identifier les phases formées dans les différents mélanges après frittage, nous avons utilisé un diffractomètre du type BRKER-SIEMENS on utilisant une anticathode en cuivre caractérisé par une longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha}(Cu)} = 1.5418 \text{ \AA}$ sous une tension continue de 40 kV et un courant de chauffage de 30 mA.

L'identification des phases a été faite par comparaison entre les spectres de diffraction obtenus à partir des différents échantillons et des spectres répertoriés en fichiers ASTM.

L'évolution de certaines phases a nécessité une amplification en angles et en intensités de certaine partie des spectres.

Chapitre IV



Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus dans notre travail ainsi que leurs interprétations.

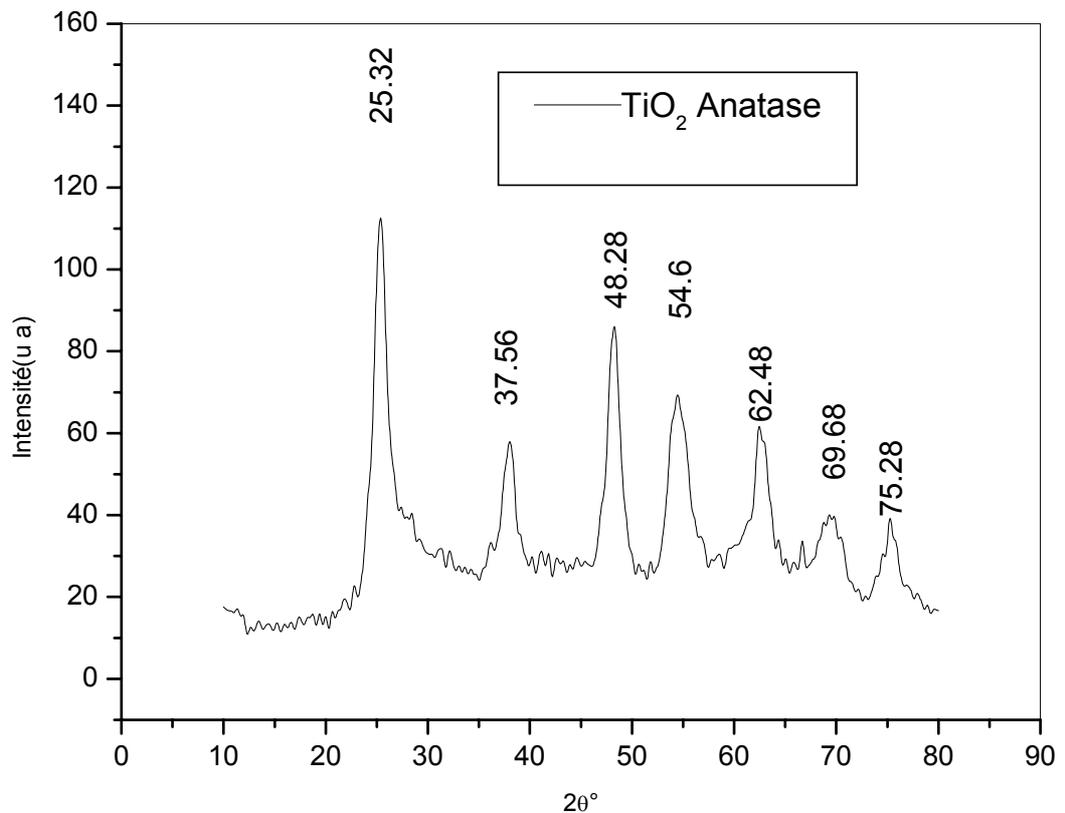
Ce chapitre est constitué de deux parties; la première partie est réservé à la méthode de l'élaboration de la céramique BaTiO₃ à partir de l'oxyde de titane de types anatase et rutile respectivement et du carbonate de baryum.

Dans la deuxième partie sont exposé les résultats obtenus sur l'influence de la nature de TiO₂ sur les propriétés structurelles, morphologiques et diélectriques des mélanges BaTiO₃ + x% mol.Fe₂O₃.

IV-1 Matières premières :

IV-1-a L'oxyde de titane du type anatase :

L'oxyde de titane de base utilisé dans notre travail est une poudre de laboratoire "FLUKA" caractérisée par une surface spécifique $s = 300 \text{ m}^2/\text{g}$ et une perte pendant la calcination $\leq 10 \%$. La caractérisation à l'aide de la DRX confirme que la poudre utilisée est l'oxyde de titane du type anatase figure(IV-1), les pics correspondant son assez larges ce qui signifie que les grains son très fins. Ce résultat est confirmé par le calcul de la taille moyenne des grains à l'aide la relation de Scherrer qui donne une taille moyenne de $0,15 \mu\text{m}$.



FigureIV-1: spectre de diffraction du rayon X (DRX) réalisé à partir de la poudre de l'oxyde de titane utilisé

IV-1-b Carbonate de baryum (BaCO_3):

Le carbonate de baryum utilisé dans notre travail, est une poudre du laboratoire "UCb", caractérisé par une masse molaire $M = 197.43 \text{ g/mole}$ est une haute pureté (99%).

IV-1-c L'oxyde de titane du type rutile :

L'oxyde de titane du type rutile utilisé dans notre travail a été préparé par calcination de l'oxyde de titane du type anatase dans une four de type NABERTHERM à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 4heures

La caractérisation de la poudre obtenus à l'aide de la DRX confirme la formation de l'oxyde de titane du type rutile (Fig. IV -2).

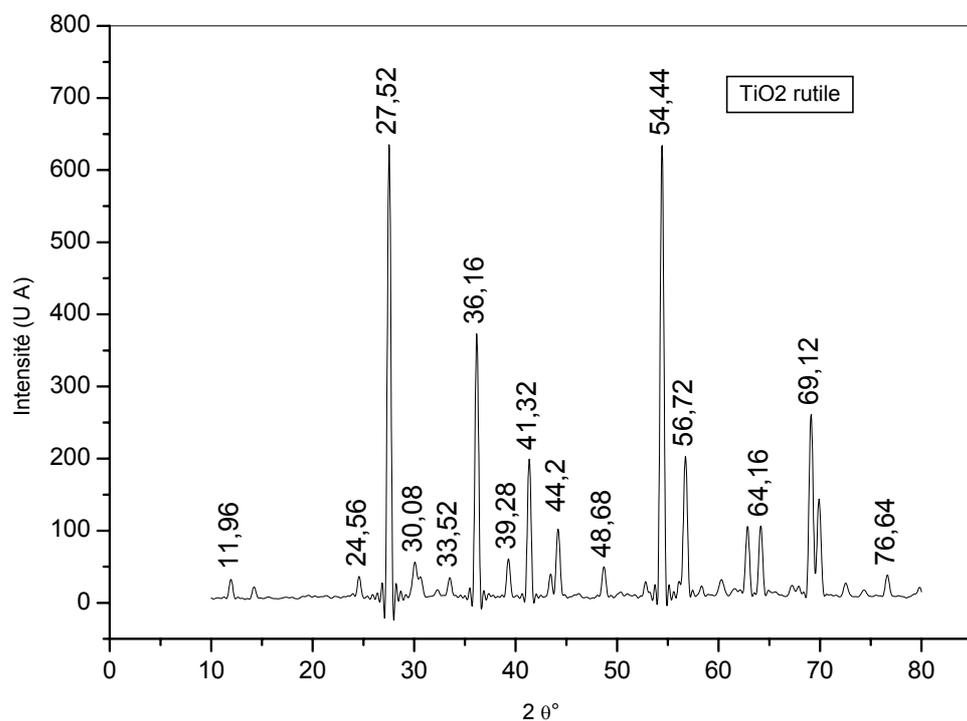


Figure IV -2 : Spectre de diffraction du rayon X (DRX) de l'oxyde de titane du type rutile

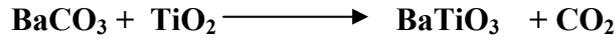
La taille moyenne des grains calculés à l'aide de relation de Scherrer est d'environ $0,43 \mu\text{m}$.

IV-1-d L'oxyde de fer :

Nous avons utilisé dans notre travail une poudre de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) d'une grande pureté ($> 98\%$) et d'une densité apparente $\rho = 5,240 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

IV-2 Préparation de la céramique BaTiO₃ :

La céramique BaTiO₃ est préparée selon la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide du BaCO₃ et TiO₂ selon l'équation :



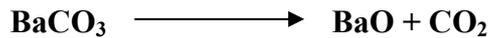
Conformément à cette équation une mole de BaCO₃ et une mole de TiO₂ ont été broyées pendant 24 h dans un broyeur à billes d'alumines, la barbotine fut en suite séchée dans un four électrique à 80°C pendant un temps suffisant.

IV-2-1 Analyse thermique différentielle :

Pour étudier le processus de formation du BaTiO₃, nous avons réalisé des cycles en analyse thermique différentielle (ATD), les mélanges ont été chauffés de l'ambiante jusqu'à 1200°C avec une vitesse de 5°C /min .

IV-2-1-a mélange BaCO₃ + TiO₂ (A) :

Les courbes ATD réalisées à partir des précédents mélanges montrent deux pics endothermiques (fig.IV -3), le premier pic apparaît à T = 822.1°C est correspond probablement à la calcination du BaCO₃ selon la réaction :



Le deuxième pic plus confus apparaît à T = 989.36°C est correspond probablement à la formation du BaTiO₃ selon la réaction :



Ce résultat confirme celui obtenu par Amin et al [34]

IV-2-1-b mélange BaCO₃ +TiO₂(R):

La courbe ATD enregistrée à partir de ce mélange montre également deux pics endothermiques (Fig.IV – 4). Le premier pic apparaît à T = 830.2 °C est correspond à la calcination du BaCO₃ selon la réaction :

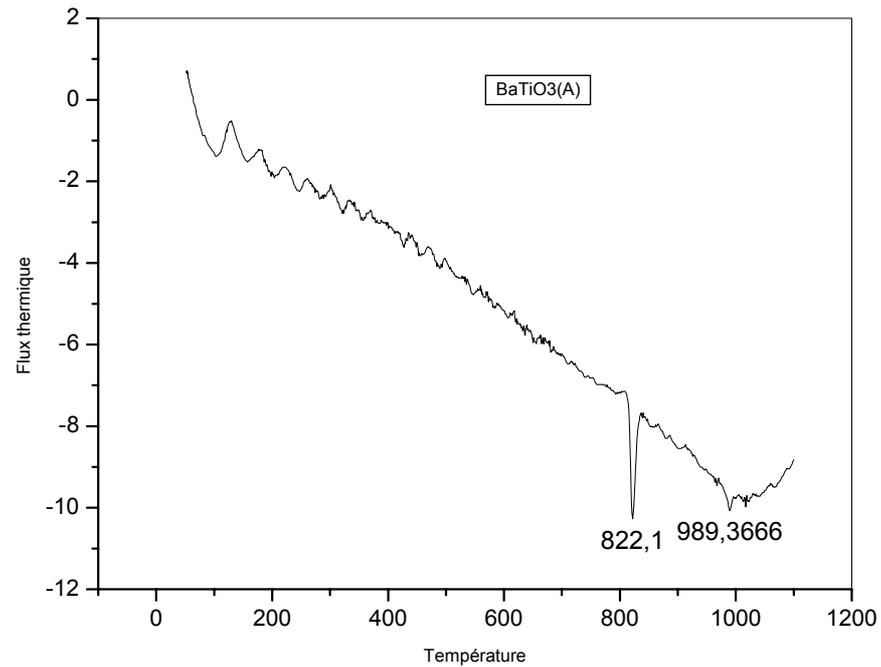


On remarque que ce pic et du fait de la première calcination est beaucoup moins intense.

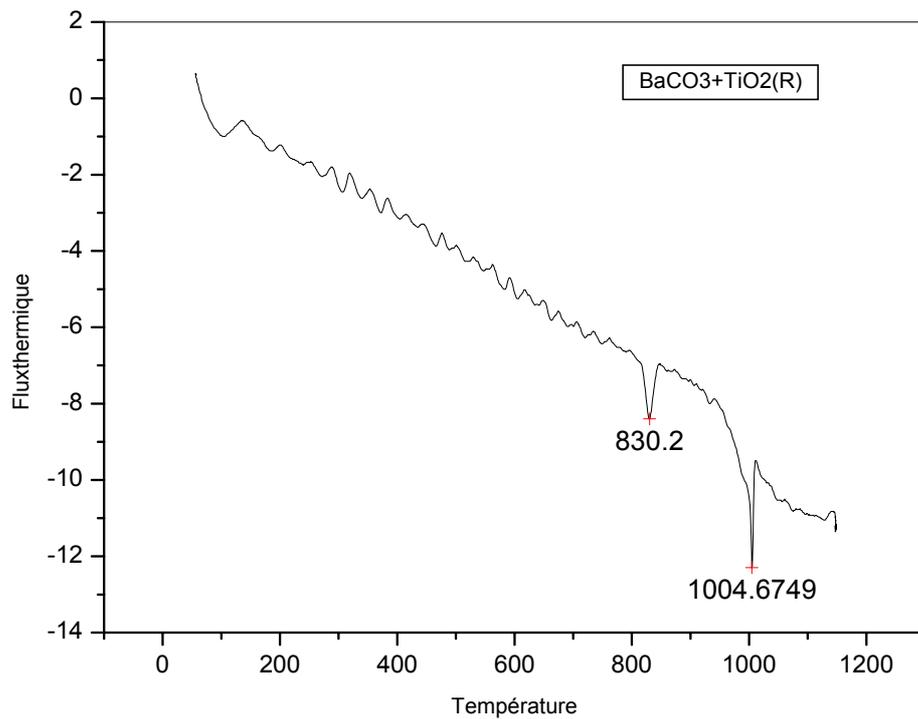
Le deuxième pic apparaît à T = 1004.7 °C il est beaucoup plus net que celui correspondant aux mélanges BaCO₃+TiO₂ (A). Ce pic traduit probablement la formation du BaTiO₃ selon la réaction:



Ce résultat est différent de celui obtenu par Amin et al. il confirme plutôt celui obtenu par Gomef yanez et al. [35].



FigureIV -3 : courbe ATD réalisé à partir d'une mélange BaCO₃ + TiO₂ (A)



FigureIV - 4 : courbe ATD réalisé à partir d'une mélange BaCO₃ + TiO₂ (R).

IV-2-2 calcination :

La calcination s'effectué dans un four du type NABERTHERM, d'après les résultats obtenus par l'analyse thermiques différentielles, est après plusieurs essais, nous avons fixé les conditions expérimentales de calcination suivantes :

- le mélange $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (A ou R) est chauffé dans un creuset couvert d'alumine [28] de l'ambiante jusqu'à 950°C avec une vitesse de $5^\circ/\text{min}$, puis un maintien à 950°C pendant 1h, puis un autre palier de 950°C à 1100°C pour le mélange

$\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2(\text{R})$ avec la même vitesse précédente, puis un maintien à 1100°C pendant 1h. Pour le mélange $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (A) le deuxième palier de 950°C à 1150°C avec la même vitesse, puis un maintien à cette température pendant 4h.

IV-2-3 Analyse à l'aide de la DRX :

La caractérisation des deux poudres obtenues après traitement à l'aide la diffraction du rayon X (DRX) montre dans le cas du mélange $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2(\text{R})$ la formation de la seule phase BaTiO_3 quadratique (fig.IV – 5)

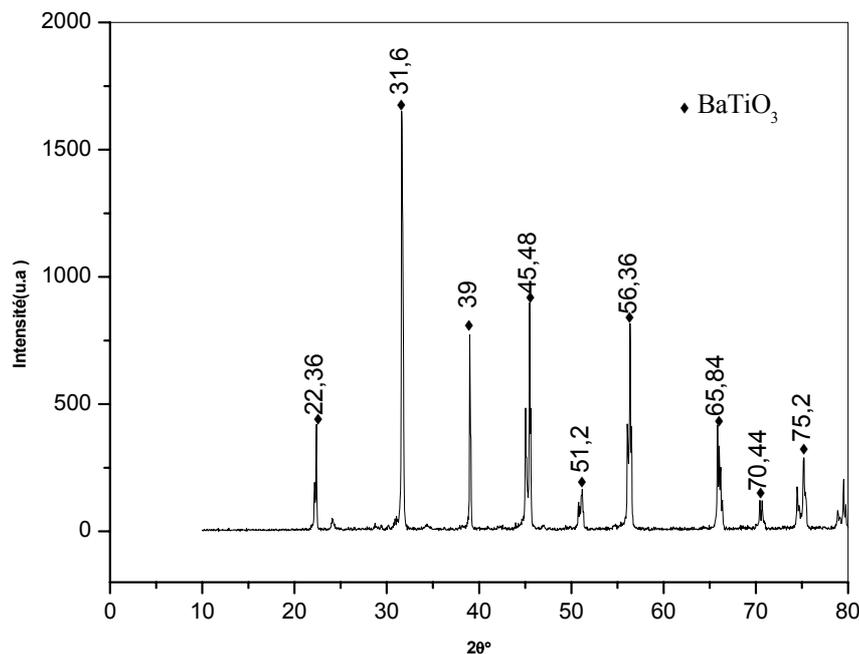


Figure IV –5: Spectre DRX de la céramique BaTiO_3 (R) pur

Dans le cas du mélange $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (A) l'analyse par la diffraction du rayon X (DRX) montre la formation de la phase BaTiO_3 (A) quadratique ainsi que la phase Ba_2TiO_4 (fig.IV – 6), Pour éviter la formation de cette phase, nous avons augmenté la température de frittage et le temps de maintien. Les analyses réalisées montrent toute fois que cette phase persiste. Ces résultats confirment ceux obtenus par Goave-Yacey et al, mais contradictoire avec ceux obtenus par J.F.Fernandez.

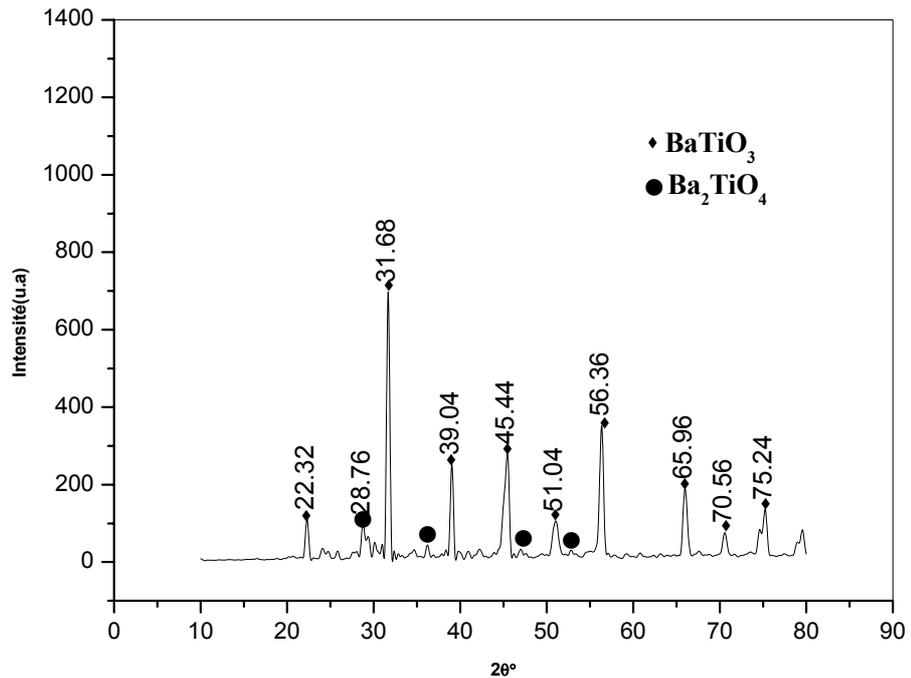


Figure IV-6: spectre DRX de la céramique BaTiO₃ (A) pur

IV-2-5 Effet de la nature de TiO₂ sur la densité relative des frittés :

La variation de la densité relative des céramiques BaTiO₃ (A) et BaTiO₃(R) en fonction de la température de frittage est représentée respectivement sur les figures (IV- 7-a) et (IV-7-b). Ces courbes montrent que la densité relative de la céramique BaTiO₃ (A) croît régulièrement avec la température de frittage, résultats qui confirment ceux obtenus par H. Bensmira [5]. A l'inverse la densité relative de la céramique BaTiO₃(R) décroît au début avec la température de frittage et ce jusqu'à à 1350°C puis elle augmente avec la température. Ce résultat est différent de celui obtenu par Sérirdi [11] probablement en raison de la nature de la poudre utilisée.

Ces résultats illustrent l'influence des deux types d'oxyde de titane utilisés dans la préparation de la poudre BaTiO₃ sur la densité des frittés à différentes températures de frittages. Les résultats obtenus montrent que les frittés obtenus à partir de TiO₂ du type rutile sont plus denses que ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir de TiO₂ du type anatase.

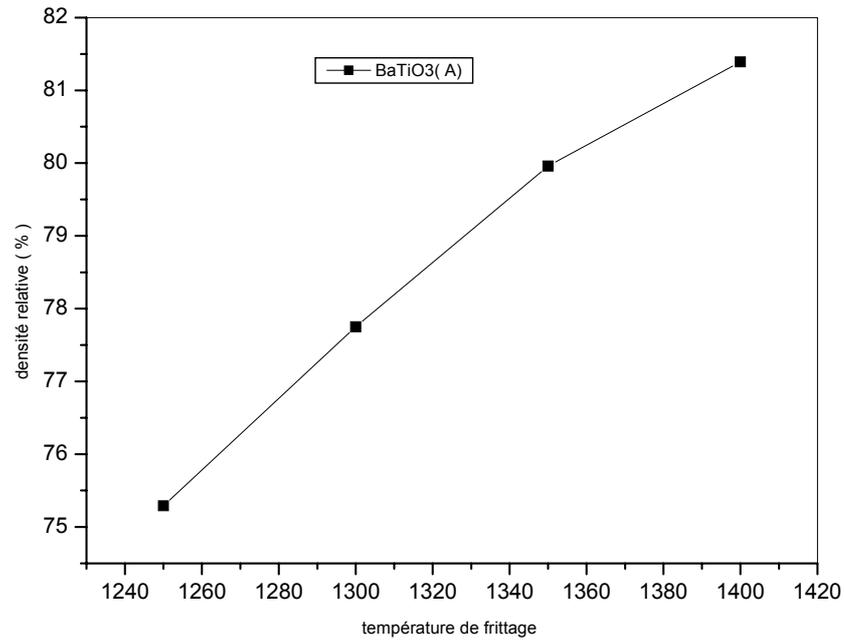
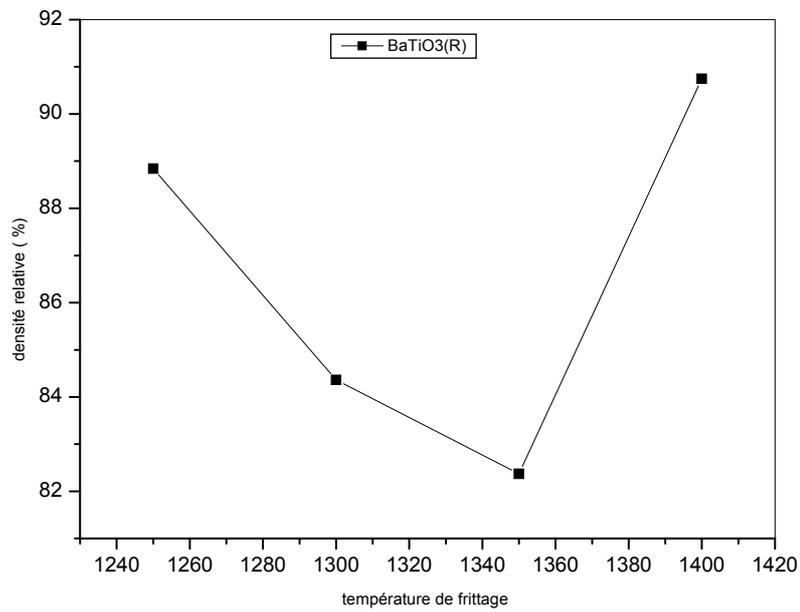


Figure IV-7 a : Variation de la densité relative de la céramique BaTiO₃ (A) en Fonction de la température de frittage



FigureIV – 7 : (b) –variation de la densité relative de la céramique BaTiO₃ (R) en Fonction de la température de frittage.

IV-3 Effet des additions en Fe_2O_3 sur la structure des comprimés

$(1-x)\%\text{BaTiO}_3 + x\%$ mole Fe_2O_3 :

IV-3-1 Caractérisation à l'aide la diffraction des rayons X (DRX):

Pour identifier les phases formées dans les mélanges $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\%$ mole Fe_2O_3 et frittés à différentes températures, nous avons procédé à des analyses à l'aide la diffraction des rayons X.

Les spectres enregistrés à partir des comprimés BaTiO_3 (A) et BaTiO_3 (R) frittés à 1400°C mettent en évidence la formation de la phase BaTiO_3 quadratiques dans les deux types d'échantillonnages.

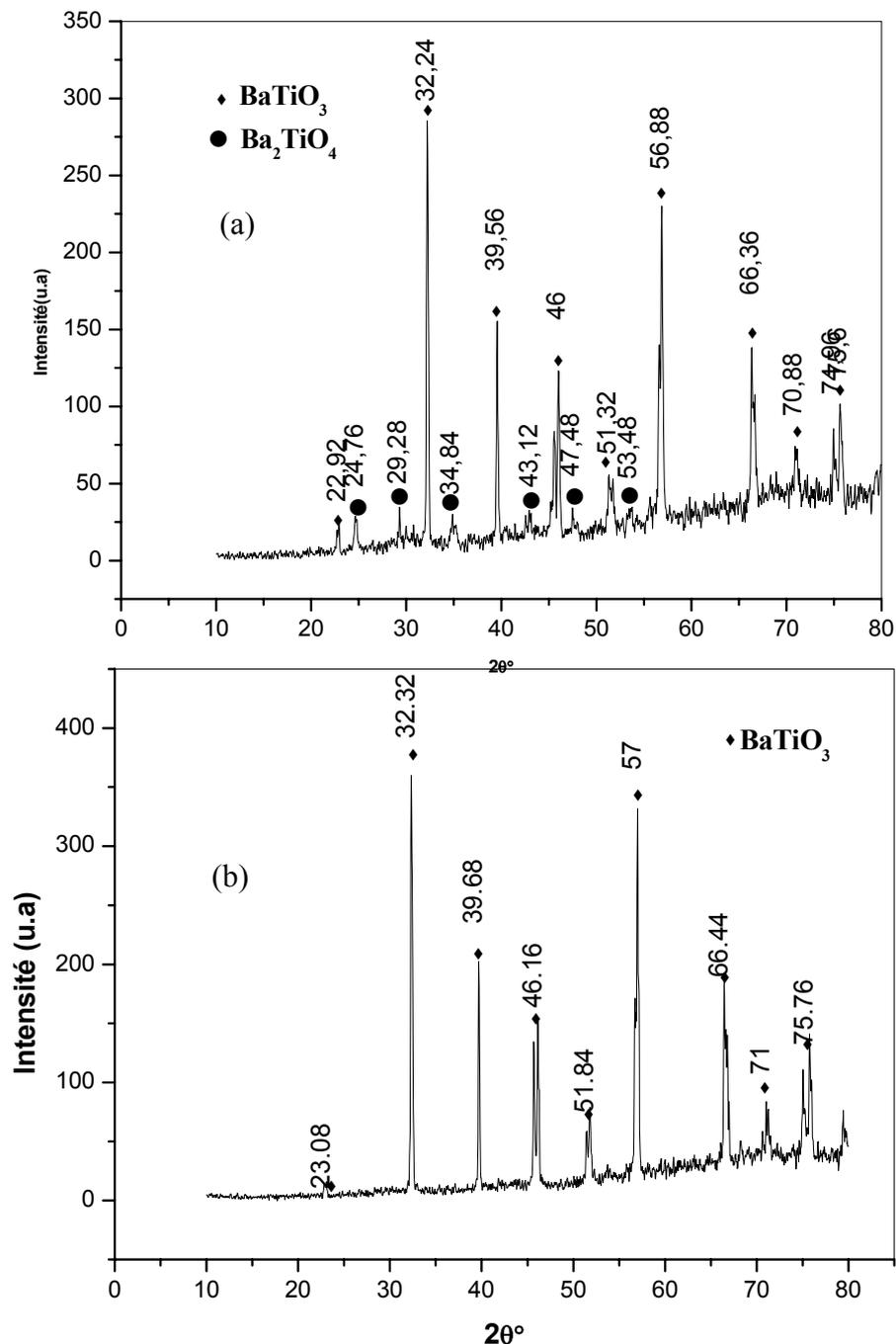


Figure IV-8 : Spectres de diffractions des rayons X enregistrés à partir des Comprimés frittés à 1400°C (a)- BaTiO_3 (A) (b)- BaTiO_3 (R)

On remarque, toutefois, que les raies de la phase BaTiO_3 quadratique enregistrées à partir du comprimé du type (R) sont plus intenses que celles correspondant au comprimé du type (A). Ce fait traduit donc une meilleure cristallisation de la phase dans les premiers échantillons.

Nous notons, par ailleurs, sur les premiers spectres l'apparition de certaines raies correspondant à la phase Ba_2TiO_4 résultats qui confirment ceux obtenus par l'analyse thermique différentielle. Il faut remarquer, en fin, que le doublet (002), (200) correspondant à l'angle de diffraction $2\theta^\circ = 46.16$ et plus nette dans les comprimés préparés à partir du TiO_2 (R). Nous pouvons conclure, en conséquence, que la tétragonalité de la phase BaTiO_3 est plus prononcée dans les comprimés du type (R).

D'autre part, les spectres enregistrés à partir des comprimés contenant 1% mole Fe_2O_3 pour les deux types d'échantillonnages mettent en évidence la formation d'une solution solide du fer dans le réseau de la phase BaTiO_3 quadratique. Cette mise en solution est traduite par un déplacement des raies de cette phase vers les faibles angles.

Nous pouvons remarquer, par ailleurs, sur ces spectres des raies correspondant à la phase Ba_2TiO_4 dans le cas des comprimés du type (A) ainsi que des raies, dans les deux types d'échantillons, correspondant à la phase $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-x}$. Il faut remarquer que la présence de cette phase, bien que l'on soit en deçà de la limite de solubilité du fer dans le BaTiO_3 , traduit une certaine inhomogénéité des mélanges des poudres. La formation de cette phase a lieu fort probablement dans les régions contenant un excès en Fe_2O_3 ou de gros particules de Fe_2O_3 .

Dans le cas des comprimés contenant 7% mol. Fe_2O_3 et frittés à 1400°C les spectres de diffraction enregistrés mettent en évidence les faits suivants:

-formation dans les comprimés du type (A) d'une solution solide BaTiO_3 contenant du fer en solution ainsi que de la phase Fe_2O_3 libre, ce qui traduit une réaction incomplète entre le BaTiO_3 et le Fe_2O_3 dans le cas de ces concentrations.

-Dans le cas des comprimés du type (R) les spectres enregistrés montrent la formation de la phase $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-x}$ qui devient la phase majoritaire dans ces comprimés.

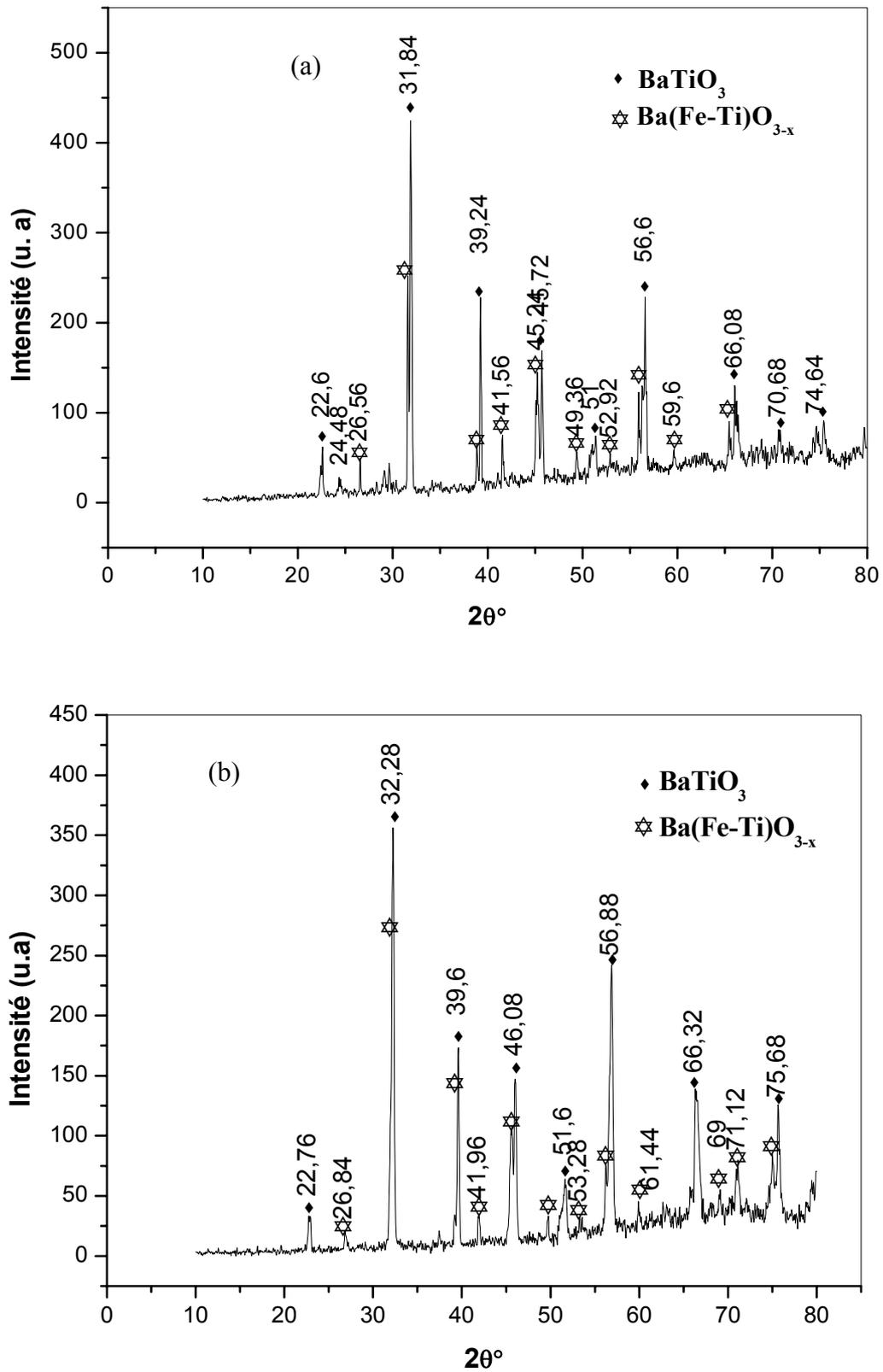


Figure IV- 9: Spectres DRX réalisée à partir de comprimés frittés à 1400°C :

(a)- BaTiO_3 (A) +1% mole Fe_2O_3 (b) - BaTiO_3 (R) +1% mole Fe_2O_3

Dans le cas des comprimés contenant 7% mol. Fe_2O_3 et frittés à 1400°C les spectres de diffraction enregistrés mettent en évidence les faits suivants:

-la phase $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-x}$ est majoritaire dans les échantillons du type (A). Nous pouvons remarquer, d'autre part, que les raies correspondant à la phase BaTiO_3 se trouvent à des angles plus grands que dans le cas des échantillons contenant 1% mole Fe_2O_3 . Ce fait pourrait traduire donc la formation de la phase $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-x}$ au dépens de la solution solide du fer dans le BaTiO_3 .

-Dans le cas des échantillons du type (R) la solution solide du fer dans le BaTiO_3 reste majoritaire bien que l'on note la présence de la phase $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-x}$. Il faut remarquer, en fin, que les raies correspondant à la phase BaTiO_3 se trouvent dans ce cas à des angles encore plus faibles par rapport à ceux mesurés dans le cas des échantillons contenant 1 % mole Fe_2O_3 . Il faudra en conclure que cette phase contient un taux en fer en solution plus élevés.

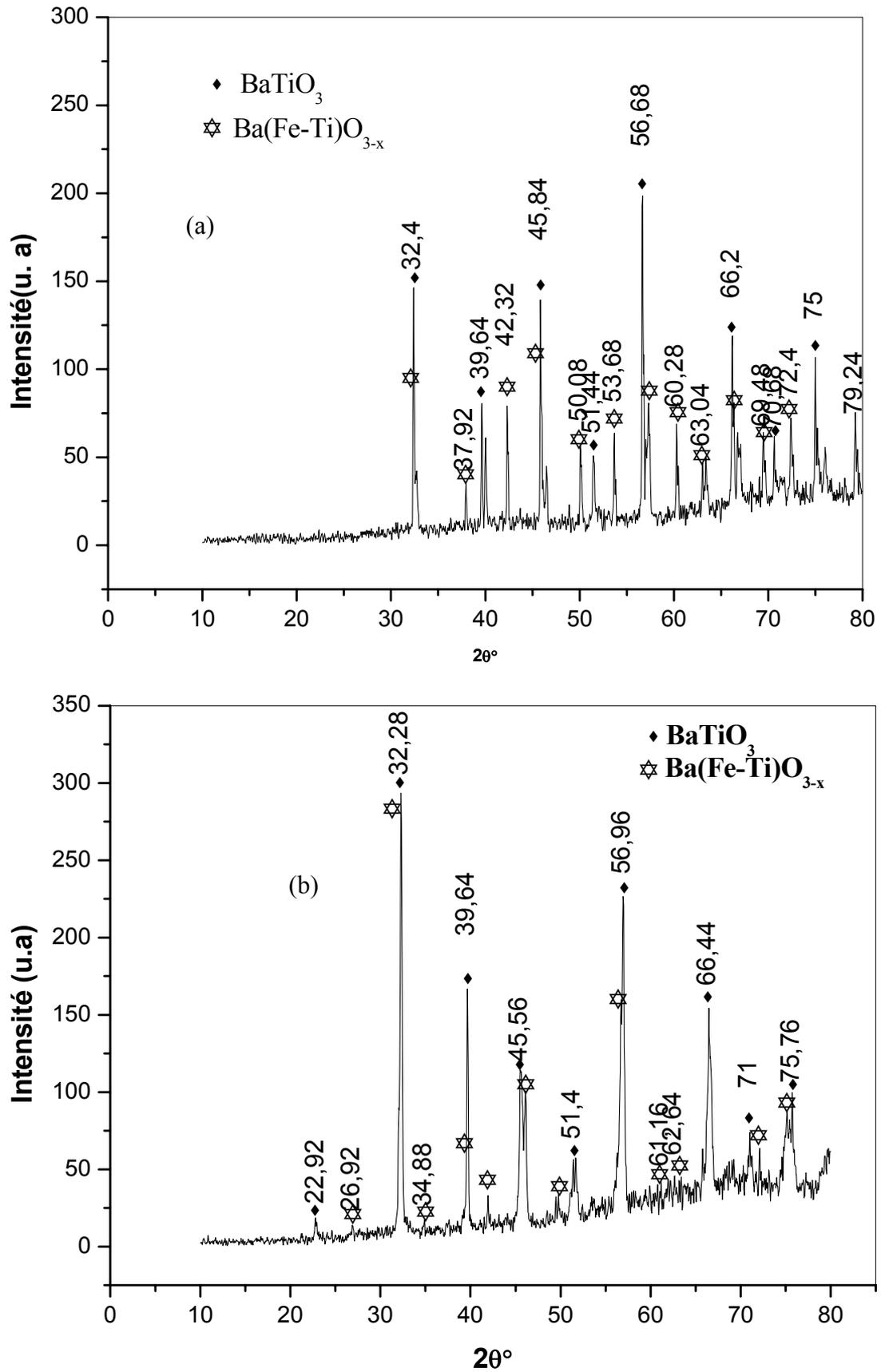


Figure IV-10 : Spectres DRX réalisée à partir de comprimés frittés à 1400°C:

(a)- BaTiO_3 (A) +7% mole Fe_2O_3 (b) $-\text{BaTiO}_3$ (R) +7% mole Fe_2O_3

IV-3-2 Etude de la tétragonalité des solutions solides formées dans les frittés:

Pour étudier la tétragonalité des solutions solides formées dans les comprimés frittés à 1400°C, nous avons tracé l'évolution du doublet situé aux environs de l'angle de diffraction $2\theta = 45^\circ$. Ce doublet correspond aux deux raies (002) et (200) de la phase tétragonale, il faut remarquer toutefois que la phase $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$ diffracte également par les plans (204) sous un angle assez voisin.

Les courbes enregistrées à partir des comprimés du type (R) contenant différents pourcentages en Fe_2O_3 et frittés à 1400°C (Fig. IV-11) montrent deux pics bien nets d'intensité et de largeur assez comparable traduisant une tétragonalité assez nette de la phase BaTiO_3 dans le comprimé pur. Dans le cas de l'échantillon (R) contenant 1% mole Fe_2O_3 , le premier pic devient relativement moins intense mais beaucoup plus large que le deuxième pic. Il s'agit en fait d'un chevauchement des deux raies correspondant respectivement aux phases BaTiO_3 et $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$.

On remarque également un déplacement assez net du second pic vers les faibles angles concomitant avec le passage en solution du cation Fe^{3+} dans le réseau du BaTiO_3 .

Dans le cas du comprimé (R) contenant 7% mole Fe_2O_3 , nous pouvons remarquer que la largeur des deux pics est plus grande que dans le cas des précédents comprimés. Par ailleurs, l'intensité du premier pic est relativement plus importante que celle du second.

Remarquons enfin que le deuxième pic diffracte sous un angle relativement plus grand que celui obtenu dans les comprimés contenant 1% mole Fe_2O_3 . A partir de ces différents résultats nous pouvons donc conclure qu'une augmentation du taux d'addition en Fe_2O_3 conduit dans le cas des comprimés du type (R) à une augmentation de la proportion de la phase $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$, à une diminution de la tétragonalité de la phase BaTiO_3 et en fin à un appauvrissement de la solution solide BaTiO_3 en fer lié fort probablement à la transformation des solutions solides saturées BaTiO_3 en Fe^{3+} en solution solides $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$. Signalons que Vanderah et al [12] dans leur étude sur le système ternaire $\text{BaO-TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ dans des conditions d'équilibre thermique ont mis en évidence la présence de la solution solide $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$ (avec $x = 0.06$ jusqu'à 0.84).

En se basant sur ce résultat nous pouvons conclure que dans le cas des solutions les plus saturées ($x = 0.84$) la teneur du fer ($0.5 \times 0.84 = 0.42$) est beaucoup plus importante que celle ajoutée initialement dans les mélanges. Ce fait explique la raison pour la quelle la formation de la phase $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ conduit à un appauvrissement de la phase BaTiO_3 en fer. Remarquons, enfin, que les résultats obtenus dans le cas des comprimés du type A furent assez similaires à ceux obtenus dans les comprimés du type R.

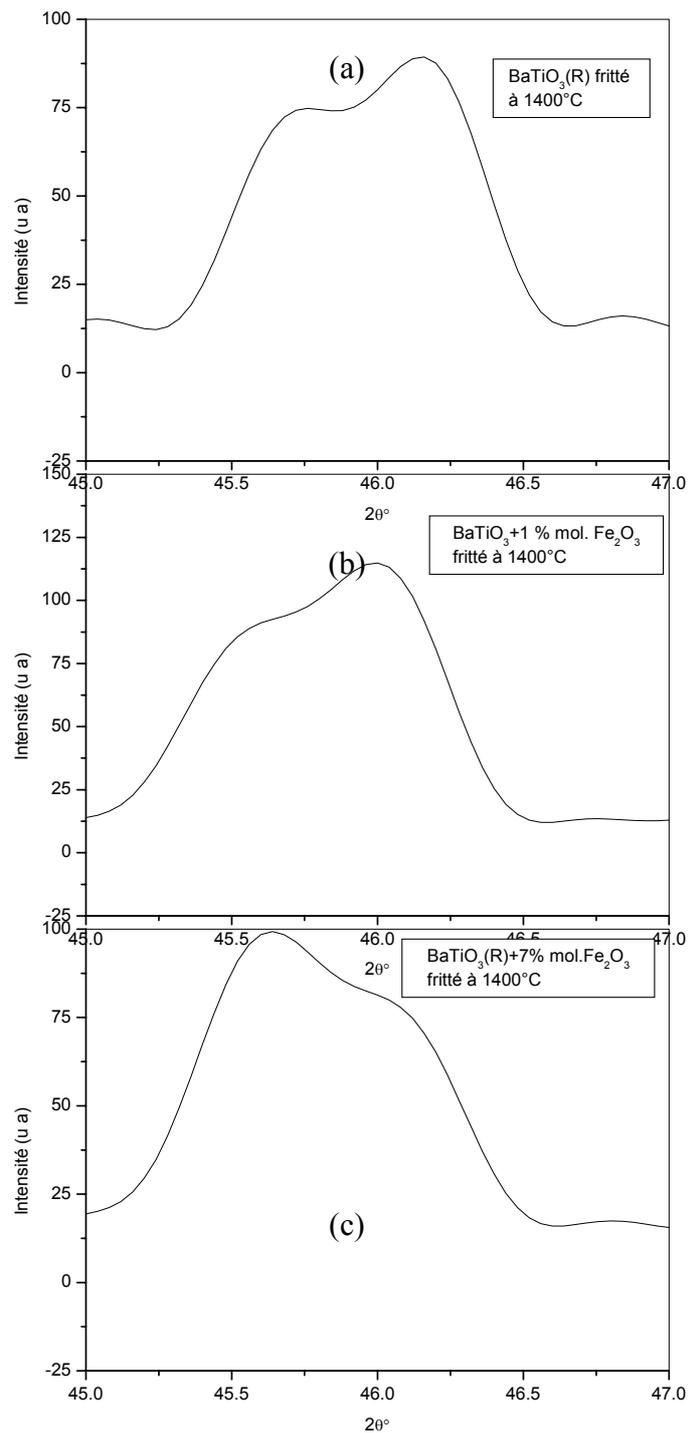


Figure IV-11: Parties de spectres DRX enregistrées à partir de comprimés frittés à 1400°C :

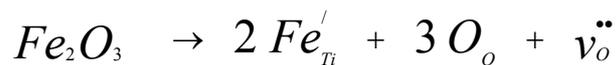
(a)-BT(R) (b)- BT(R) +1% mole Fe_2O_3 (c)- BT(R) +7% mole Fe_2O_3 ,

IV-3-3 Effet des additions en oxyde de fer sur la densité relative des frittés:

La variation des densités relative des comprimés $(1-x) \text{BaTiO}_3(\text{A}) + x\% \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$ et $(1-x)\text{BaTiO}_3(\text{R}) + x\% \text{ mol. Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration de l'oxyde de fer sont représentées respectivement sur les figures(IV-12) (a) et (b).

Dans les deux types d'échantillonnages, nous remarquons que l'oxyde de fer a au début un effet négatif sur la densification des frittés et ce jusqu'à des teneurs d'environ 2% molaire. Au dessus de cette valeur les résultats obtenus montrent un effet positif de l'oxyde de fer sur la densification. Les résultats confirment en partie ceux obtenus par F.Séridi [11] et Benlahrache [8] dans le cas des comprimés du type (R) frittés à 1300°C et 1400°C mais différents de ceux obtenus dans le cas des comprimés frittés à 1350°C .Il sont également en accord avec ceux obtenus par H. Bensmira dans le cas des comprimés du type (A).

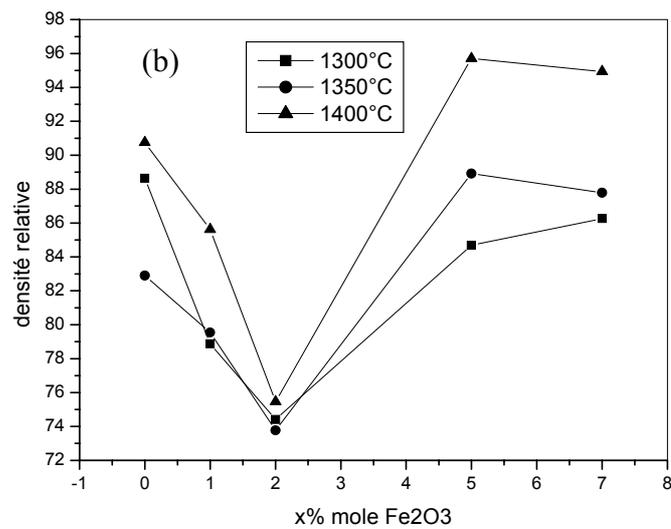
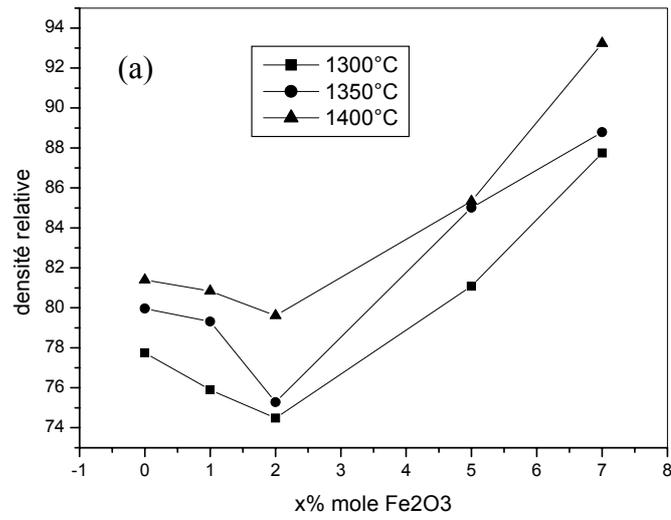
L'effet négatif des additions en Fe_2O_3 inférieurs à 2 % mole pourrait être lié au mécanisme de dissolution du cation Fe^{3+} dans le réseau pérovskite. Cette dissolution est traduite généralement par l'équation suivante:



On remarque l'apparition d'une lacune d'oxygène pour deux sites de titane substitués. Il faut ajouter, par ailleurs, que les cations Fe^{3+} (rayon ionique $r_i = 0.78 \overset{0}{\text{Å}}$) et relativement plus large que le cation Ti^{4+} ($r_i = 0.65 \overset{0}{\text{Å}}$). Les deux facteurs conduisent donc à une diminution de la densité en fonction des ajouts en Fe_2O_3 dans le cas des faibles concentrations.

Dans le cas des concentrations en Fe_2O_3 supérieurs à 2% mol. l'apparition de la phase $\text{BaT}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ conduit probablement à un affinement de grains et donc à une meilleur densification.

Remarquons enfin que la densité des comprimés du type (R) est généralement plus élevée que celle correspondant aux comprimés du type (A).



FigureIV-12 : Variation de la densité relative en fonction des additions en oxyde de fer pour les trois températures de frittages considérées
(a)-BaTiO₃(A) + x% mole Fe₂O₃ (b) BaTiO₃(R) +x %mole Fe₂O₃

IV-4 Influence des additions en Fe_2O_3 sur la microstructure:

Pour confirmer les résultats obtenus par les mesures de densité, nous avons réalisé des micrographies en microscopie optique sur différentes structures des comprimés frittés. Les résultats obtenus montrent une évolution de la structure des comprimés aussi bien en fonction de la température de frittage qu'en fonction des additions en Fe_2O_3 .

Les micrographies (figures IV-13-a et IV-14-a) relatives aux comprimés BaTiO_3 purs du type (A) montrent une diminution assez claire de la porosité lorsque la température de frittage augmente de 1300 à 1350°C.

Il faut remarquer que ces images ne sont pas assez nettes en raison probablement de la porosité élevée dans ces comprimés, ce qui rend la mise au point sur la surface très difficile. La même remarque peut être faite quant aux comprimés BaTiO_3 type ®.

Dans le cas des comprimés contenant 1% mole en Fe_2O_3 , les micrographies réalisées mettent en évidence une nette diminution de la porosité en fonction de la température dans le cas des comprimés du type (A) (Fig.IV-13-b et Fig.IV-15-b). La micrographie correspondant à l'échantillon traité à 1300°C montre que l'échantillon n'est pas fritté. La structure dans ce cas est constituée d'un mélange de granules de taille différente. Lorsque on augmente la température de frittage, la structure devient plus fine et la taille de grain plus homogène.

Les micrographies réalisées à partir des comprimés du type ® et contenant 1% mole en Fe_2O_3 montrent que le frittage dans ces comprimés a lieu à des températures relativement plus basses que dans le cas des comprimés du type (A). Nous remarquons ainsi que la structure du comprimé $\text{BaTiO}_3(\text{R}) + 1\text{mol.}\text{Fe}_2\text{O}_3$ fritté à 1300°C est assez proche de celle du comprimé $\text{BaTiO}_3(\text{A}) + 1\text{mol.}\text{Fe}_2\text{O}_3$ fritté à 1400°C.

Dans le cas des comprimés contenant 7% mol. En Fe_2O_3 , les micrographies réalisées permettent de tirer les conclusions suivantes:

Le frittage des comprimés du type (A) s'établit à partir de 1300°C.

La structure des comprimés est dans ce cas apparemment constituée de grain BaTiO_3 entourés d'une "lisière" en Fe_2O_3 . On peut remarquer également la présence de grosses particules probablement formées par coalescence des particules Fe_2O_3 du départ. La micrographie du comprimés $\text{BaTiO}_3(\text{A}) + 7\text{mol.}\text{Fe}_2\text{O}_3$ et fritté à 1400°C révèle une croissance assez nette des grains. On peut remarquer, par ailleurs, la présence de deux types de grains :

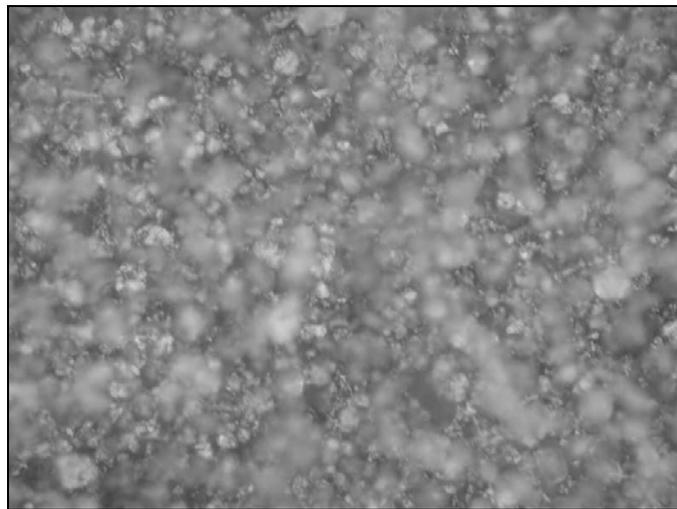
-des grains dont le contour est de géométrie rectiligne (correspondant probablement à la phase $\text{Ba}(\text{Ti-Fe})\text{O}_{3-x}$ hexagonale.

-des grains de contours irréguliers correspondant à la solution solide du fer dans le BaTiO_3 tétragonal.

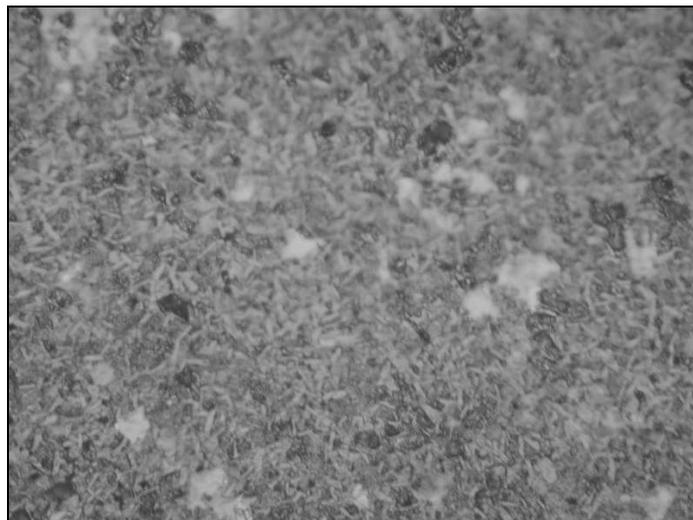
Les micrographies correspondant aux comprimés du type ® et contenant 7% mol. Fe_2O_3 montrent une porosité importante dans le comprimé fritté à 1300°C. La porosité diminue de façon conséquente à 1400°C, la structure de l'échantillon est dans ce cas constituée de grains de forme arrondie et de taille comprise entre 2 et 10 μm .



BaTiO₃(A) fritté à 1300°C (500)

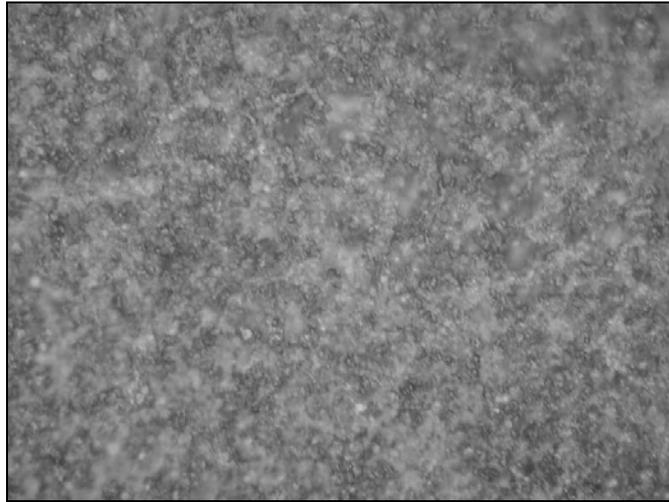


BaTiO₃(A) + 1% Fe₂O₃ fritté à 1300°C (500)

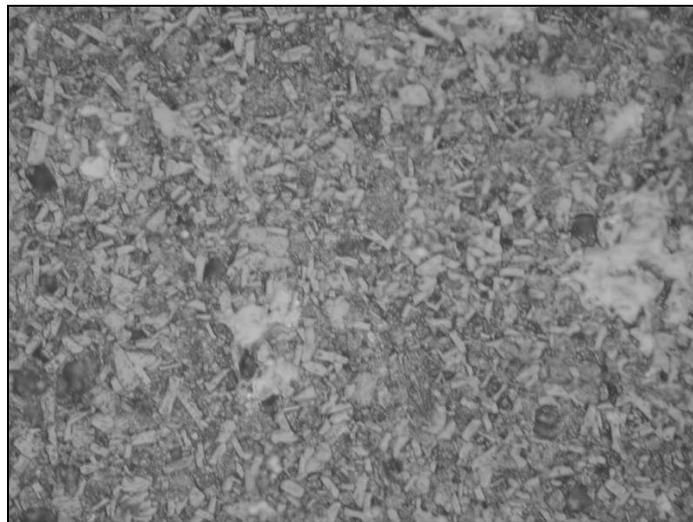


BaTiO₃(A) + 7 % Fe₂O₃ fritté à 1300°C (500)

**Figure IV-13: microstructures des céramiques BaTiO₃(A)+x%mol.Fe₂O₃
Frittés à 1300°C pendant 2h (500)**

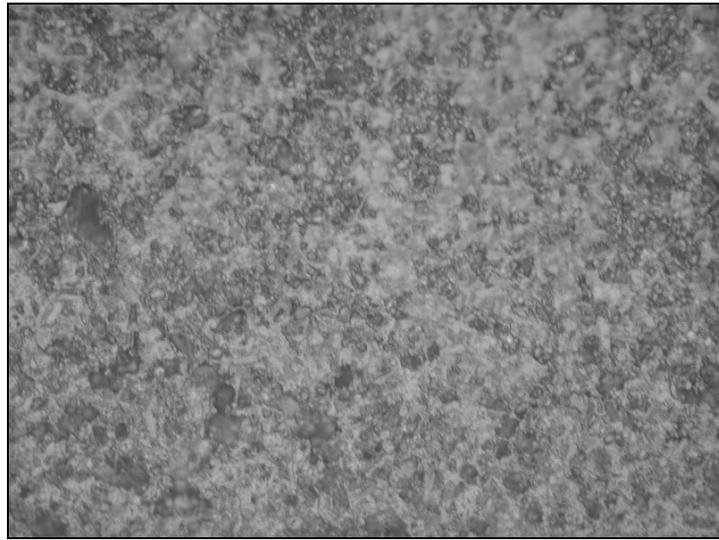


BaTiO₃(A)+1% mol. Fe₂O₃ fritté à1350°C (500)

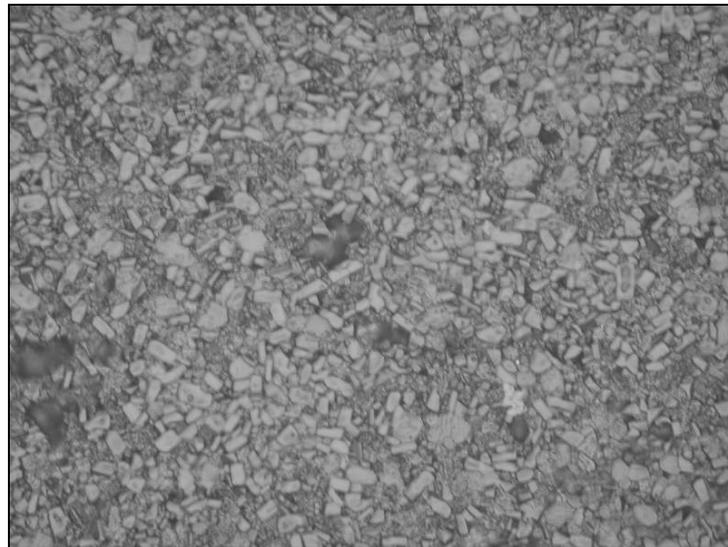


BaTiO₃(A)+7 % mol.Fe₂O₃ fritté à1350°C (500)

**Figure IV-14: microstructures des céramiques
BaTiO₃(A) +X% mol. Fe₂O₃ Frittés a 1350°C pendant 2h (500)**

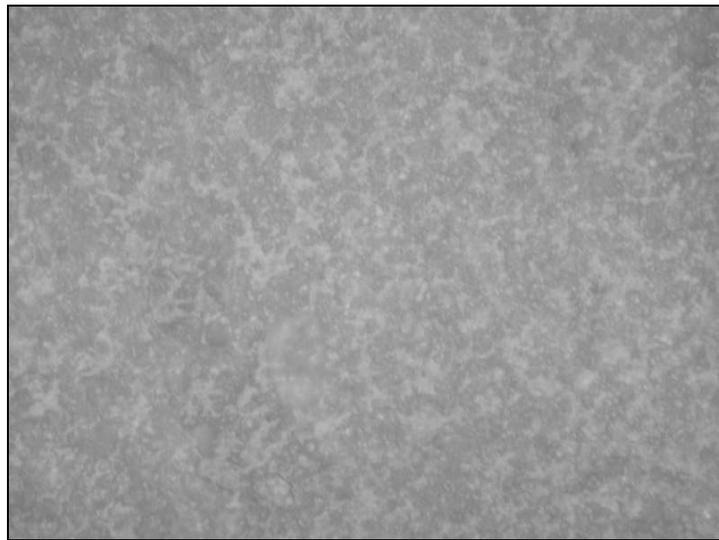


BaTiO₃(A)+1% mol.Fe₂O₃ fritté à1400°C (500)

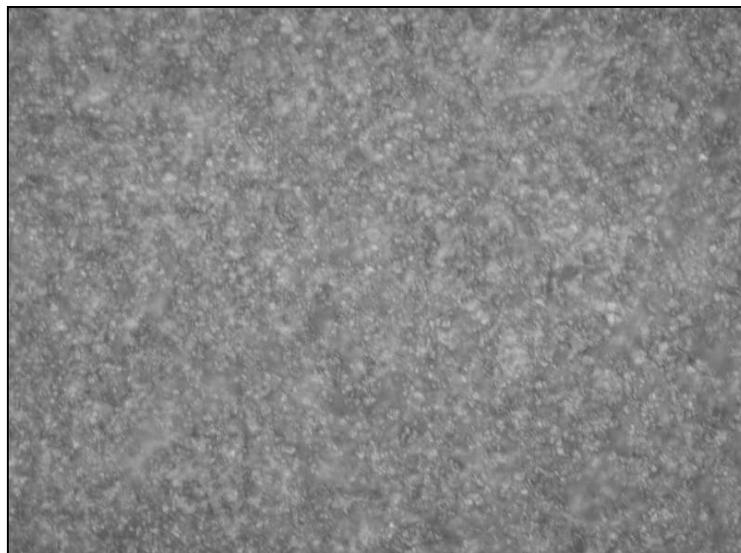


BaTiO₃(A)+7 % mol.Fe₂O₃ fritté à1400°C (500)

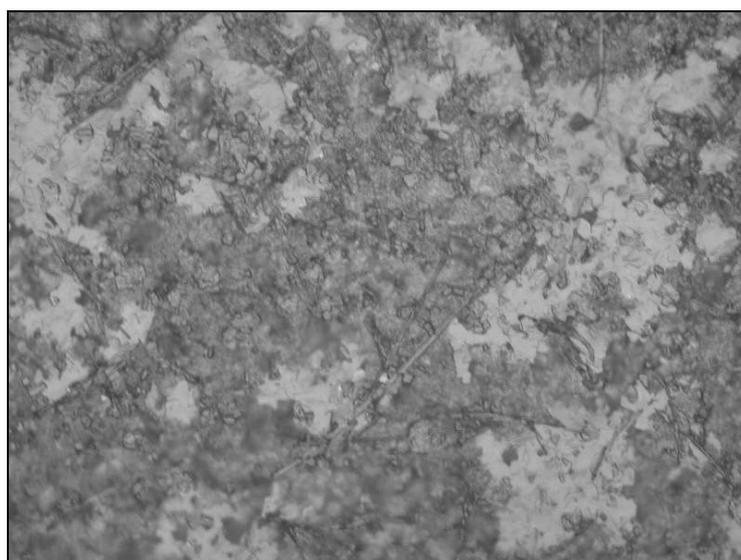
**Figure IV-15 : microstructures des céramiques
BaTiO₃(A) +X% mol. Fe₂O₃ Frittés a 1400°C pendant 2h (500)**



BaTiO₃® fritté a 1300°C (500)

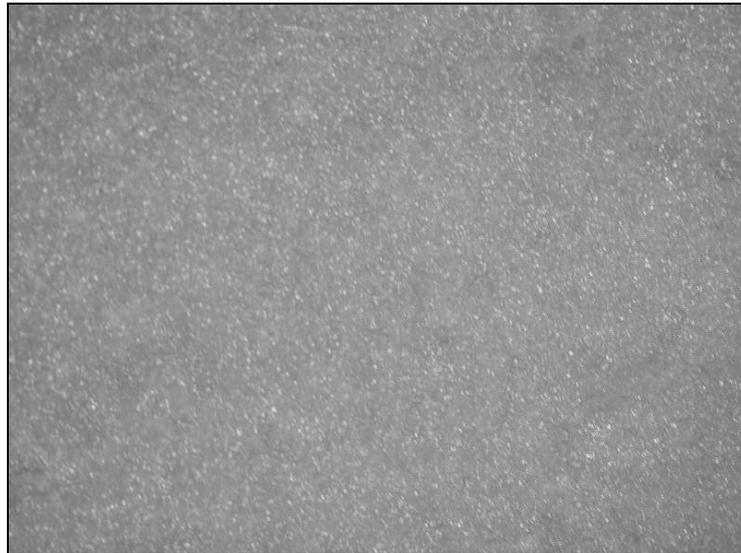


BaTiO₃®+1% mol.Fe₂O₃ fritté à1300°C (500)

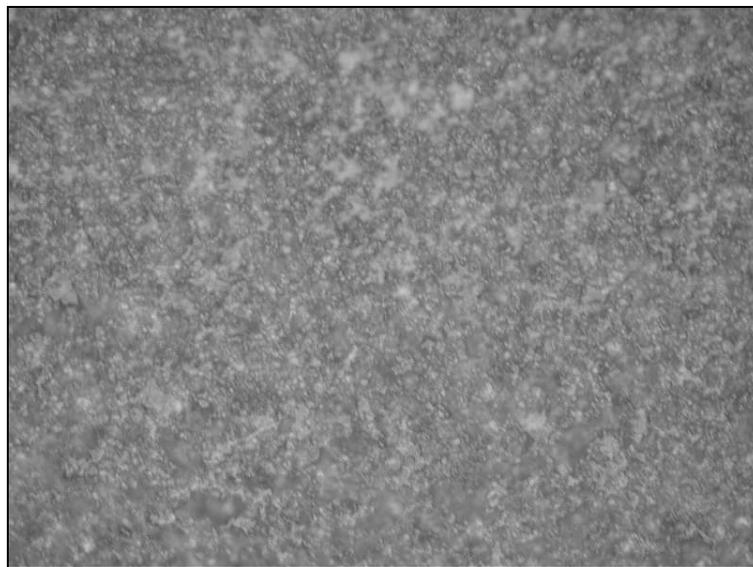


BaTiO₃®+7% mol.Fe₂O₃ fritté à1300°C (500)

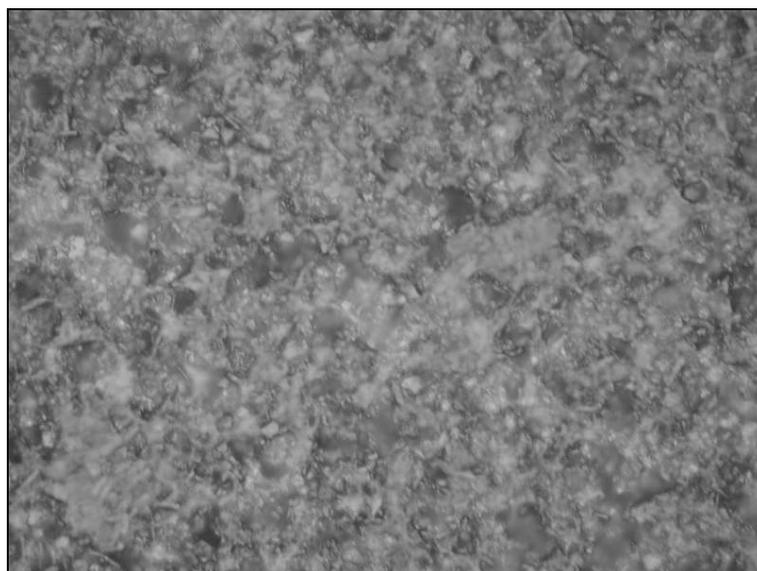
Figure (IV-16) : microstructures des céramiques BT®+x% mol.Fe₂O₃ frittées a 1300°C Pendant 2h.



BaTiO₃® fritté à 1350°C (100)



BaTiO₃®+1% mol. Fe₂O₃ fritté à 1350°C (500)

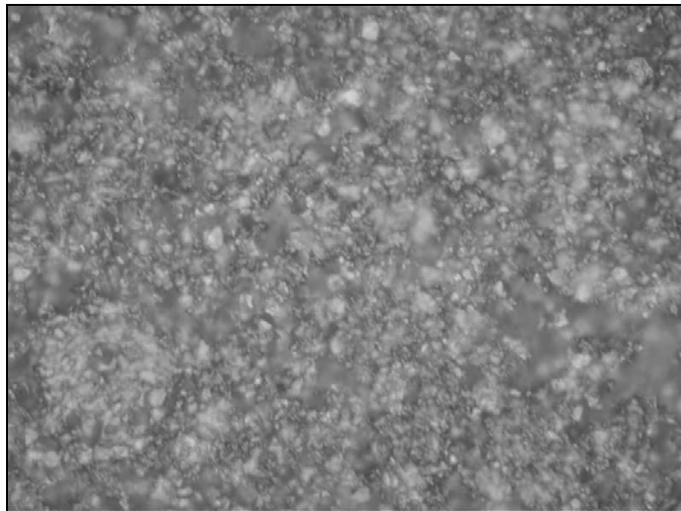


BaTiO₃®+7 % mol. Fe₂O₃ fritté à 1350°C (500)

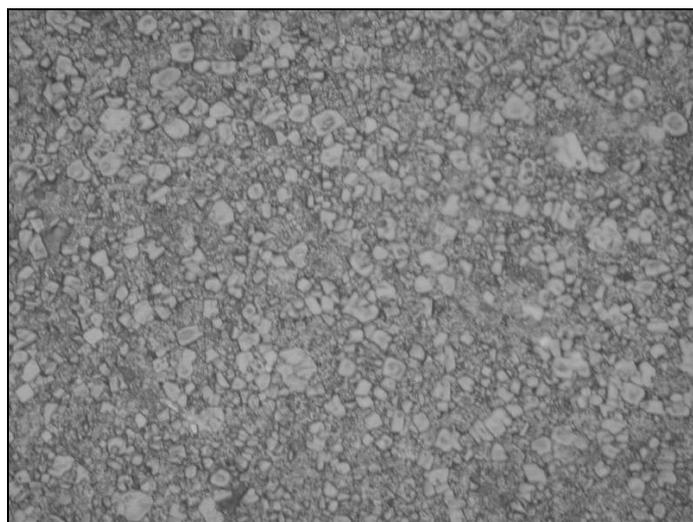
Figure(IV-17) : microstructures des céramiques BT®+x% mol. Fe₂O₃ frittées a 1350°C pendant 2h.



BaTiO₃® fritté à 1400°C (100)



BaTiO₃®+1% mol.Fe₂O₃ fritté à 1400°C (500)



BaTiO₃®+7 % mol.Fe₂O₃ fritté à 1400°C (500)

Figure(IV-18) : microstructures des céramiques BT®+x% mol.Fe₂O₃ frittées a 1400°C pendant 2h.

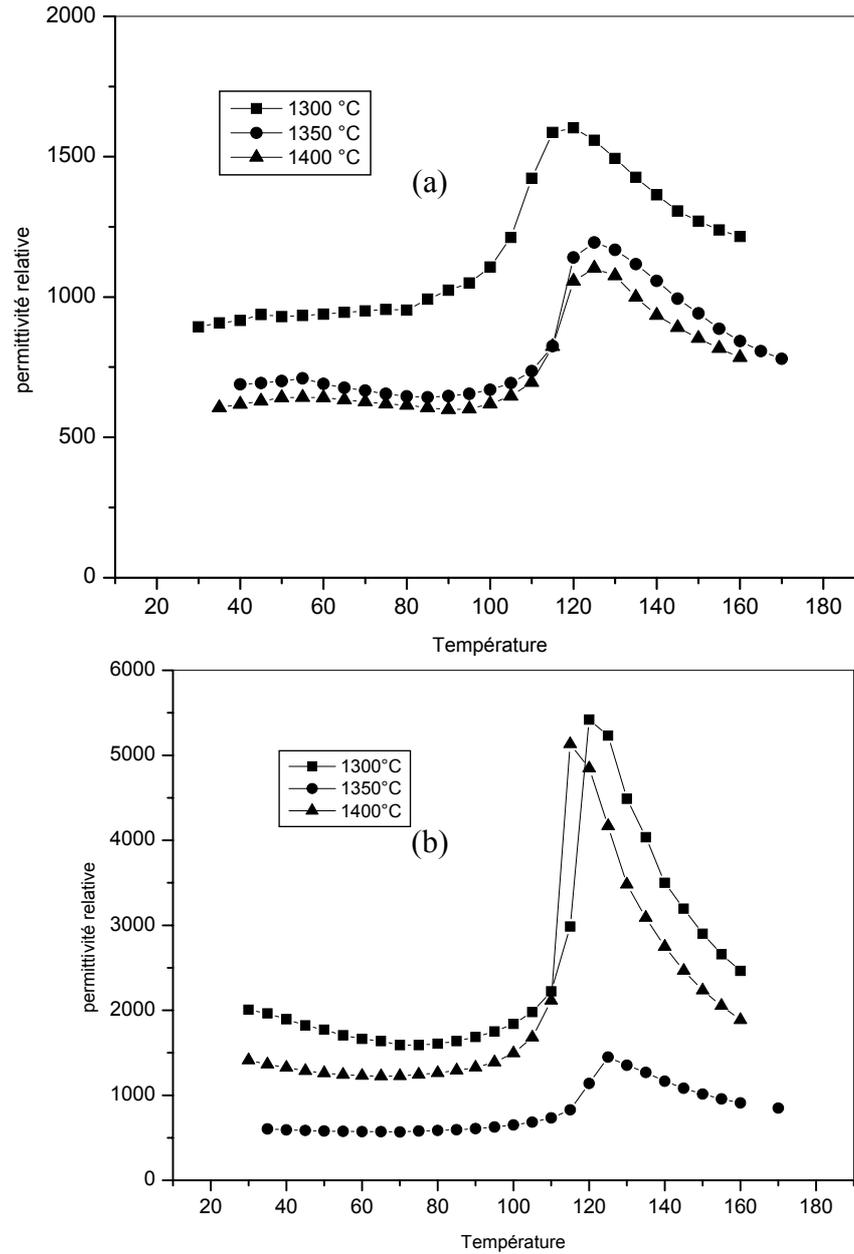
IV-5/ Propriétés diélectriques :

IV-5-1/ Effet de la température de frittage sur la permittivité diélectrique de la céramique BaTiO₃ :

Sur les figures (IV-19, a et b) nous avons reporté respectivement la variation de la permittivité relative en fonction de la température dans des céramiques BaTiO₃ (A) et BaTiO₃(R) frittées à différentes températures. La figure (IV-19, a) montre que la permittivité relative de la céramique BaTiO₃ (A) diminue en fonction de la température de frittage. Ce résultat traduit probablement l'effet prépondérant de la taille de grains sur celui de la densification. Il faut remarquer que les valeurs obtenus dans notre cas sont comparables à celle obtenus par Arlet et al [34] sur des échantillons dont la taille de grains est de l'ordre de 60 µm. Nous pouvons remarquer, enfin, que l'effet de taille de grains est plus manifeste entre 1300°C et 1350°C.

La figure (IV-19, b) montre que l'évolution de la permittivité relative de la céramique BaTiO₃(R) en fonction de la température de frittage est assez différente de celle de la céramique BT (A). La permittivité relative évolue dans le cas de ces comprimés dans le même sens que la densité relative en fonction de la température de frittage.

Les comprimés possédant la plus grande permittivité relative sont, en effet, dans ce cas les comprimés les plus denses. Signalons, en fin, que les valeurs de la permittivité relative mesurées sur des comprimés du type (R) sont plus grandes que celle mesurée à partir des comprimés du type (A). Ce résultat ne peut être lié qu'à une taille de grains plus réduite en raison du procédé de fabrication des échantillons du type (R), qui a pour conséquence de faire diminuer la taille de la poudre TiO₂ après calcination et broyage.



FigureIV-19: Variation de la permittivité relative en fonction de la température pour les trois températures de frittages considérées.

(a)- BaTiO3 (A) (b) –BaTiO3(R)

IV-5-2 / Effet des additions en oxyde de fer sur la permittivité relative :**IV-5-2-1/ Influence de la température de frittage**

Dans cette étude, nous avons considéré deux taux d'addition en Fe_2O_3 ; le premier égal à 1% molaire est inférieur à la limite de solubilité de Fe_2O_3 dans BaTiO_3 [8]. Le second égal à 7% molaire est supérieur à la limite de solubilité du Fe_2O_3 dans BaTiO_3 .

Les figures (IV-20, a et b) illustrent respectivement l'évolution de la permittivité relative dans des comprimés $\text{BaTiO}_3(\text{A})+1\% \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{BaTiO}_3(\text{R})+1\% \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$ respectivement en fonction de la température pour différentes température de frittages (1300°C , 1350°C et 1400°C).

Les résultats obtenus dans le cas des échantillons du type (A) montrent une évolution de la permittivité en fonction de la température de frittage similaire à celle correspondant à des comprimés pur. On remarque ainsi que la permittivité relative diminue légèrement en fonction de température de frittage. Cette diminution est cependant moins importante que dans le cas des comprimés BaTiO_3 (A) pur. Ces résultats traduisent donc l'effet toujours prépondérant de la croissance de grains sur celui de la densification. Signalons, d'autre par, que les valeurs de la permittivité relative obtenues dans le cas de ces comprimés sont inférieures à celles obtenus à partir des comprimés du type (A) purs, phénomène qu'on peut lier aussi bien à l'effet de Fe_2O_3 sur la densité des frittés qu'au rôle de Fe^{3+} en tant qu'accepteur.

Les résultats obtenus dans le cas des comprimés du type (R) et contenant 1% mol. Fe_2O_3 sont très différents. L'effet assez néfaste d'un ajout de 1% mol. en Fe_2O_3 sur la densité des comprimés frittés entre 1300 et 1350°C respectivement se traduit par une diminution de la permittivité relative. On peut remarquer, par ailleurs, que les comprimés frittés à 1300 et 1350°C ayant quasiment la même densité relative ont également la même permittivité relative. Ce fait traduit, donc, une évolution minime dans la structure des comprimés entre 1300 et 1350°C.

A l'opposé, les mesures établies à partir des comprimés frittés à 1400°C révèlent une augmentation remarquable de la permittivité relative (qui passe de 1000 à 5000 environ). Cette croissance de la permittivité va, d'ailleurs, dans le même sens que l'évolution de la densité relative (qui passe de 79 à 86 %). L'augmentation de la densité de ces comprimés ne peut cependant expliquer à elle seule cette évolution remarquable de la permittivité relative étant donné que les échantillons purs $\text{BaTiO}_3(\text{R})$ plus dense (environ 91%) (fig.IV-7-b) possèdent une permittivité relative beaucoup plus faible (environ 1500). En se référant à la micrographie correspondant à cet échantillon (fig.IV-20) nous pouvons remarquer que la structure de ce comprimé est principalement constituée de grains dont la taille est inférieure à 1 μm . Ce qui peut être à l'origine cette augmentation sensible de la permittivité relative.

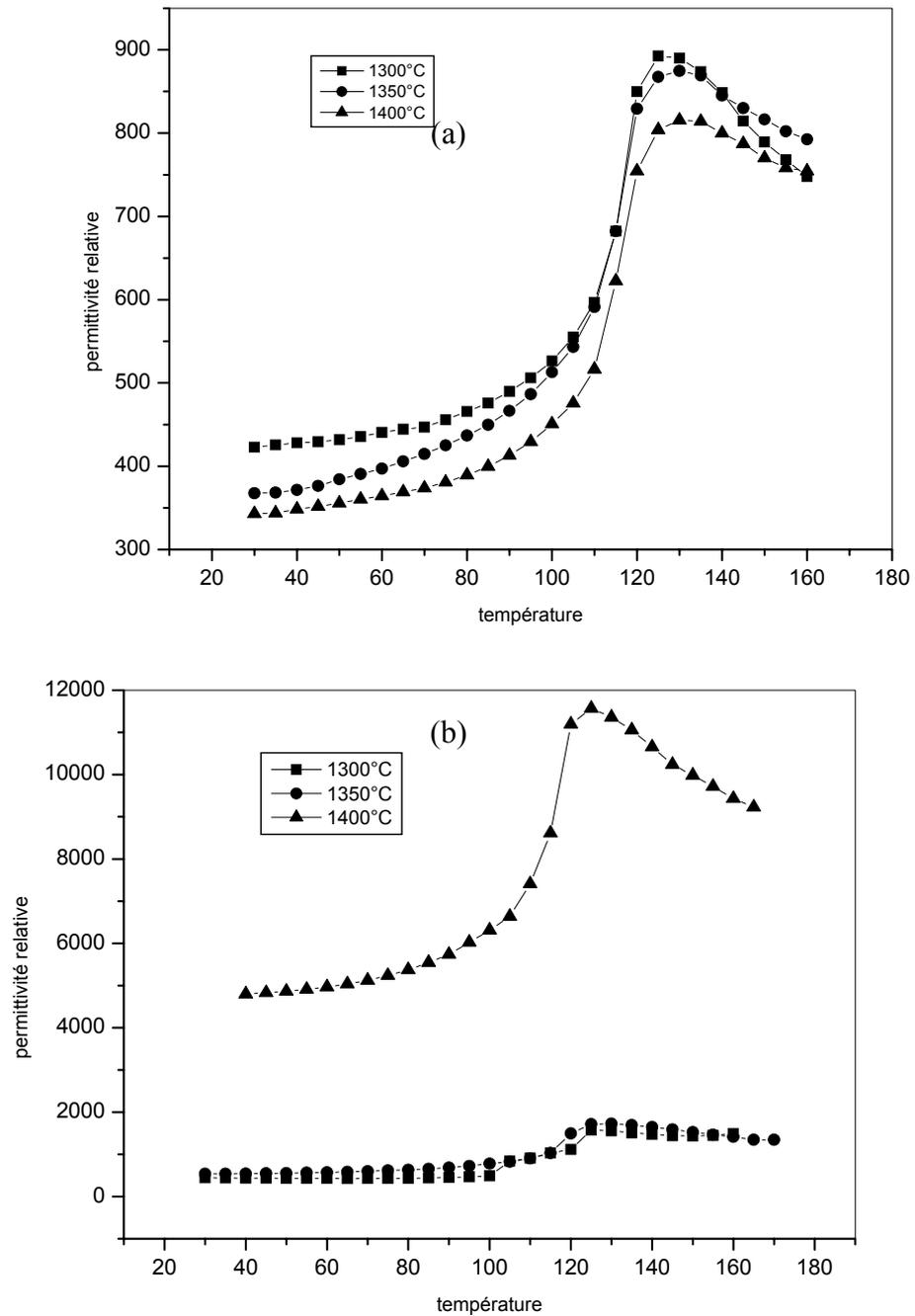


Figure IV-20 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température

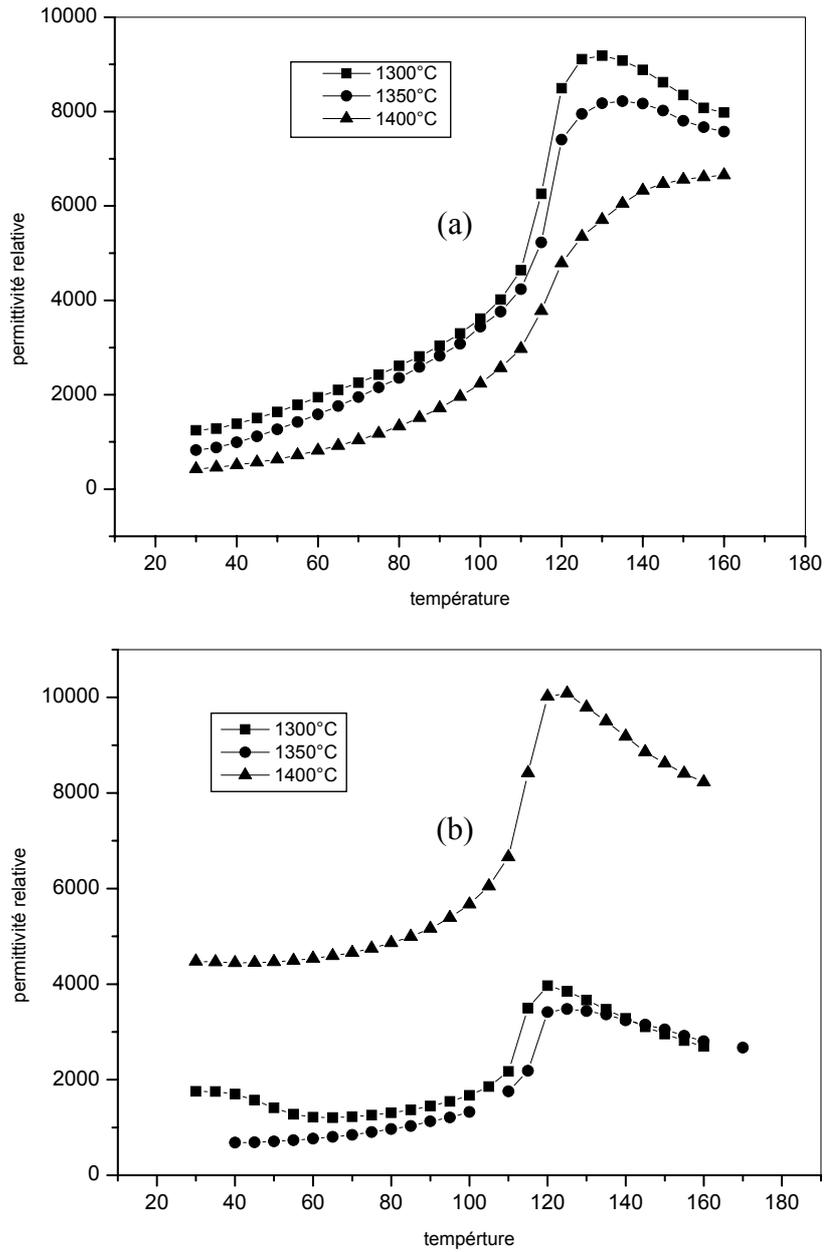
Pour les trois températures de frittages considérées

(a)- BaTiO₃ (A) +1% mole Fe₂O₃ (b) – BaTiO₃(R) + 1% mole Fe₂O₃

Les valeurs de la permittivité relative mesurées en fonction de la température à partir des comprimés BaTiO_3 (A) +7% mole Fe_2O_3 et BaTiO_3 (R) +7% mole Fe_2O_3 et frittés à différentes températures sont respectivement reportées sur les figures (IV-21, a et b). La permittivité relative des comprimés BT(A) contenant 7% mole Fe_2O_3 (IV-23, a) évolue en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés moins chargés.

Cette évolution va dans le sens tout à fait opposé de celle de la densité des comprimés qui elle augmente avec la température de frittage (fig.IV-14). Ce phénomène peut être lié aussi bien à la croissance de grains telle que révélée par microscopie optique qu'à la formation de phases secondaires para-électriques. Les valeurs mesurées montrent, toutefois, que la permittivité relative de ces comprimés au voisinage du point de curie est remarquablement plus élevée que celle correspondant des comprimés BT (A) purs et BT (A) +1%mol. Fe_2O_3 frittées à la même température. Résultat que nous ne pouvons pas lier uniquement à la densité plus grande des comprimés contenant 7%mol. Fe_2O_3 mais probablement à la formation de phases conductrices isolées au sein de la matrice et conduisant de ce fait à un phénomène de polarisation en surface.

La permittivité relative des comprimés BT(R) contenant 7% mole Fe_2O_3 (IV-21, b) évolue, également, en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés moins chargés. Nous remarquons ainsi que la permittivité est minimale dans les comprimés frittés à 1350°C. Les valeurs obtenues sont par ailleurs assez proches de celles mesurées dans le cas des comprimés contenant 1%mol. Fe_2O_3 .



FigureIV-21: Variation de la permittivité relative en fonction de la température

Pour les trois Températures de frittages.

(a)- BaTiO₃(A) +7% mole Fe₂O₃ (b)-BaTiO₃(R) +7% mole Fe₂O₃

IV-5-2-2/ Influence du taux d'addition en Fe_2O_3 sur la permittivité relative:

Sur les figure (IV-22, a, b et c) nous avons reporté les valeurs mesurées de la permittivité relative dans des comprimés BT(A) contenant différent pourcentage en Fe_2O_3 et frittés respectivement à 1300°C , 1350°C et 1400°C .

Les résultats obtenus dans le cas des comprimés frittés à 1300°C (fig. IV-22, a) montrent que la permittivité évolue dans le cas de ces comprimés dans le même sens que la densité relative obtenue après frittage des échantillons. Elle décroît, ainsi, en fonction des faibles ajouts en Fe_2O_3 et augmente, à l'opposé, dans le cas des fortes teneurs en Fe_2O_3 . La même évolution de la permittivité en fonction des ajouts est obtenue dans le cas des comprimés frittés à 1350 et 1400°C respectivement. Les faibles valeurs de la permittivité relative obtenue dans les comprimés contenant 1% mol. Fe_2O_3 sont liées au faite que l'oxyde de fer stabilise la phase cubique para électrique qui à pour conséquence la décroissance de la permittivité relative.

La croissance manifeste de la permittivité dans les comprimés contenant 7% mol. notamment au voisinage du point de curie est fort probablement liée à la formation de phases plus conductrices induisant un mécanisme de polarisation surfaciques. On peut remarquer, d'ailleurs, que la permittivité au voisinage du point de curie diminue en fonction de la température de frittage. La chute de la permittivité après ce point est cependant d'autant plus faible que la température de frittage est élevée. Dans le cas des échantillons frittés à 1400°C la permittivité continue à augmenter même au delà du point de curie, phénomène qui nous semble lié à la croissance des phases conductrices.

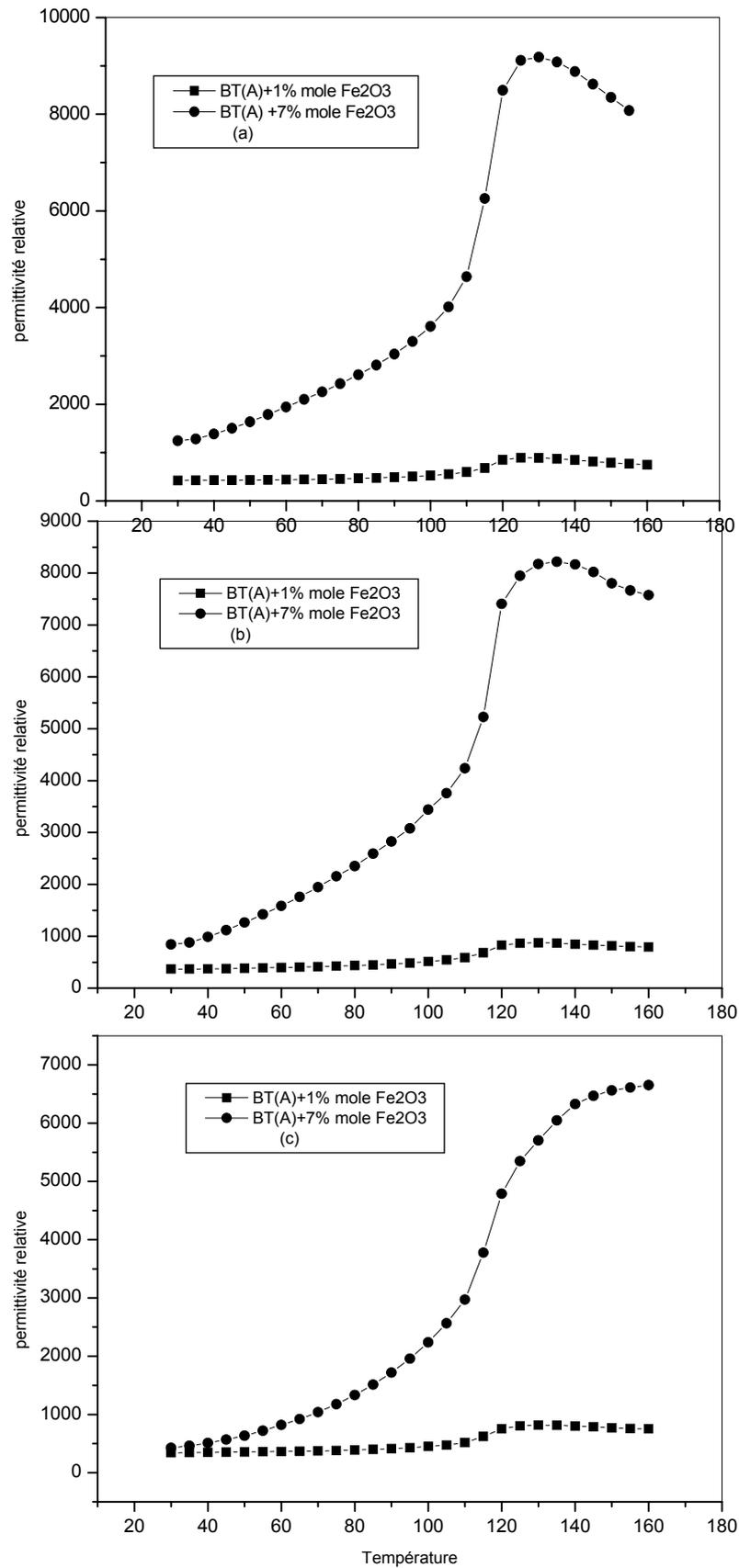
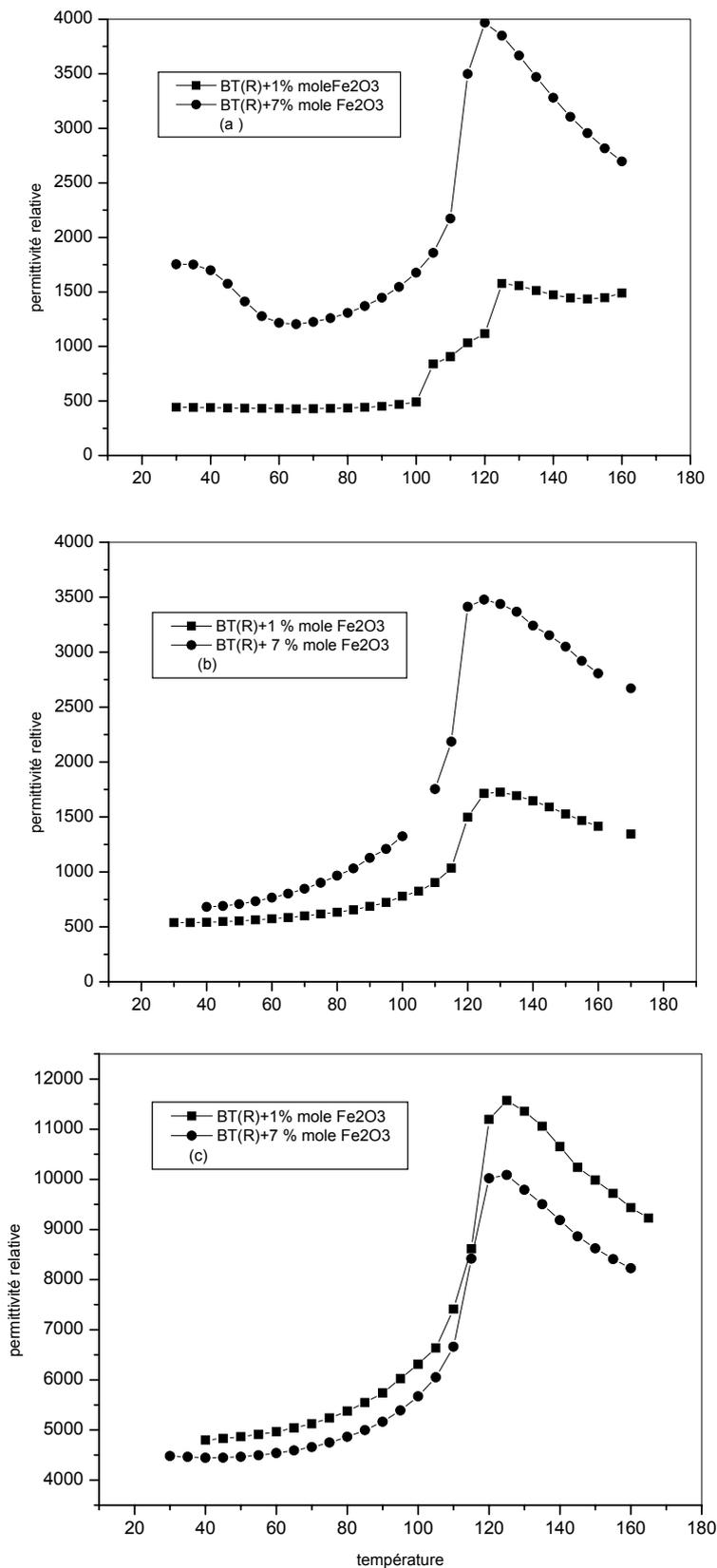


Figure IV-22 : variation de la permittivité relative dans des comprimés BT(A) contenant différents pourcentages en Fe₂O₃ et frittés à :
 (a)-1300°C (b)- 1350°C (c)- 1400°C

Sur les figures (IV-23, a, b et c) nous avons reporté les valeurs de la permittivité relative dans des comprimés BT(R) contenant différents pourcentages en Fe_2O_3 et frittés respectivement à 1300°C , 1350°C et 1400°C .

La figure (IV-23-a) montre que la permittivité relative des comprimés frittés à 1300°C , décroît dans le cas des faibles teneurs en Fe_2O_3 en raison principalement de la diminution de la densité relative des frittés et de la stabilité de la phase BT cubique. Dans le cas des fortes teneurs en oxyde de fer la permittivité relative croit en fonction des additions en raison de la formation des phases secondaires qui peuvent être le lieu d'une polarisation surfacique. Remarquons que les valeurs obtenues dans le cas des comprimés frittés à 1300°C sont comparables à celle obtenues dans le cas des frittés purs, ce qui démontre une réactivité limitée entre les phases en présence dans le domaine de ces températures.

Le même phénomène est observé dans le cas des échantillons frittés à 1350°C (Fig. IV-23-b). A l'opposé, les mesures établies à partir des comprimés frittés à 1400°C (Fig. IV-23 c) montrent une grande influence des additions sur la permittivité relatives. Celle-ci passe de 1500 dans le cas d'un comprimé pur à 4500 dans le cas des frittés contenant des additions en Fe_2O_3 . Remarquons, par ailleurs, que les valeurs de la permittivité mesurées dans les comprimés contenant 1 et 7% mol. en Fe_2O_3 sont assez proches. Il semblerait donc que l'effet de l'oxyde de fer sur la taille des grains et dans ce cas plus important que la polarisation surfacique liée aux phases secondaires.



FigureIV-23 : variation de la permittivité relative respectivement de la céramique

$BaTiO_3(R)+1\% \text{ mole } Fe_2O_3$

$BaTiO_3(R)+7\% \text{ mole } Fe_2O_3$

Frittés à : (a)-1300°C (b)- 1350°C (c)-1400°C

IV-5-3/ Etude des pertes diélectriques:**IV-5-3-1/ Effets de la nature de l'oxyde de titane sur les pertes diélectriques de la céramique BT pure:**

Les figures (IV-24,a et b) représentent la variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans des comprimés BT(A) purs frittés à 1300°C, 1350°C et 1400°C respectivement. Les valeurs obtenues dans notre cas sont assez comparables à celles obtenues par Seridi [11]. Pour les trois températures de frittage considérées, le coefficient de perte varie peu en fonction de la température dans le domaine ferroélectrique (de 0.15 à 0.25) mais augmente de façon notable au delà du point de curie. Remarquons, par ailleurs, que le coefficient de perte évolue dans le même sens que la densité, résultat qui démontre le rôle de la porosité résiduelle dans la résistivité électrique de ces matériaux.

L'évolution du coefficient de perte dans les comprimés BT(R) a la même allure générale que dans le cas des comprimés BT(A). On remarque ainsi que les pertes évoluent peu dans le domaine ferroélectrique mais qu'elles augmentent de façon sensible dans le domaine paraélectrique. L'évolution en fonction de la température de frittage est cependant assez distincte. La densité relative des frittés n'est pas, dans ce cas, le seul facteur qui influe sur le coefficient de perte. On remarque, en effet, que ce dernier diminue en fonction de la température de frittage, alors que la densité relative évolue de façon différente (Fig. IV. 12 b). On peut noter, par ailleurs, que le comprimé le plus dense (celui qui est fritté à 1400°C) exhibe le coefficient de perte le plus faible. Signalons, enfin, que les valeurs du coefficient de perte obtenus dans les comprimés BT(R) sont inférieures à celles correspondant dans les comprimés BT(A) sauf dans les échantillons frittés à 1300°C.

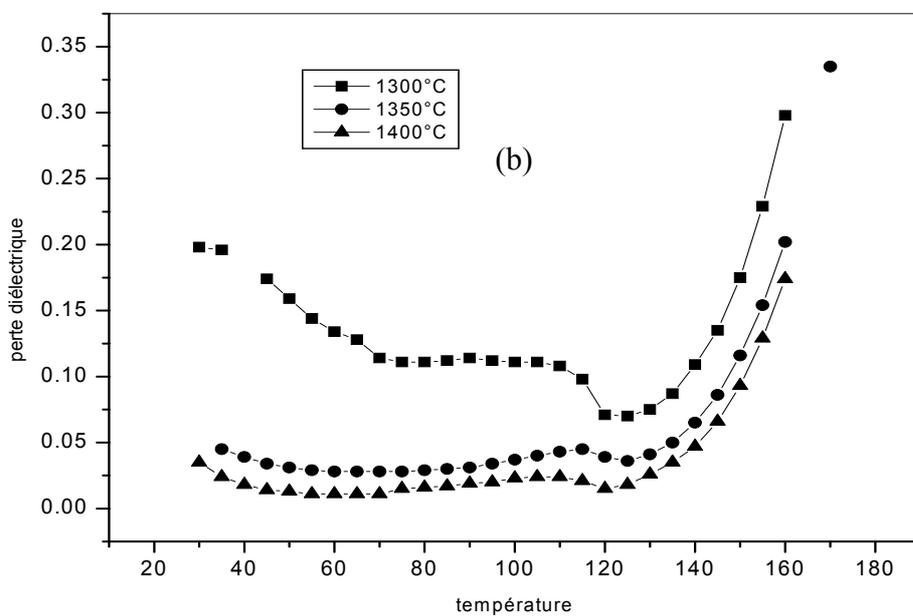
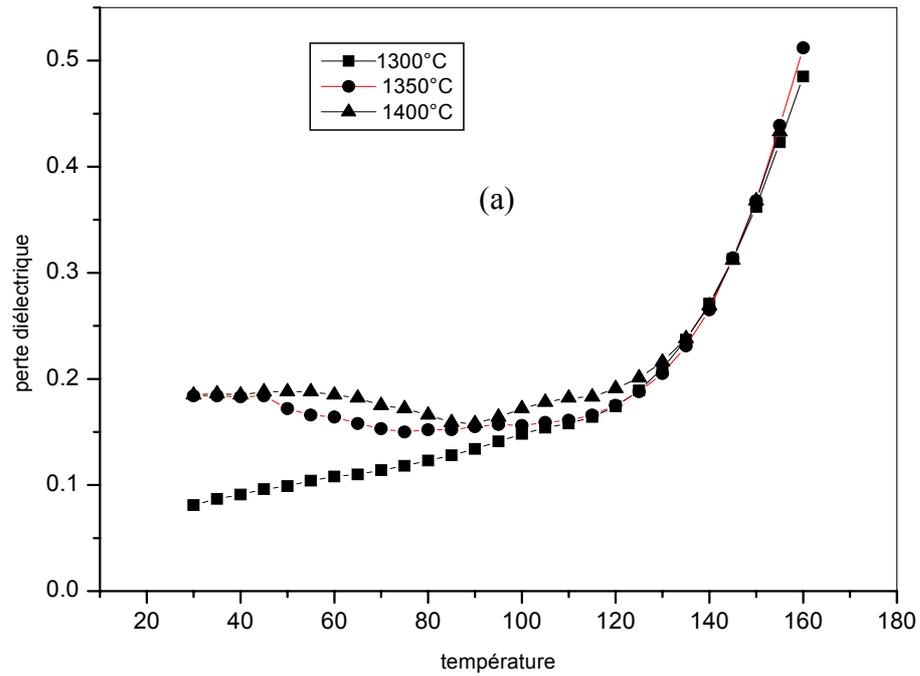


Figure IV-24: variation du coefficient de perte diélectrique (à 1 KHz) en fonction de la Température dans des comprimés purs frittés à différentes températures.

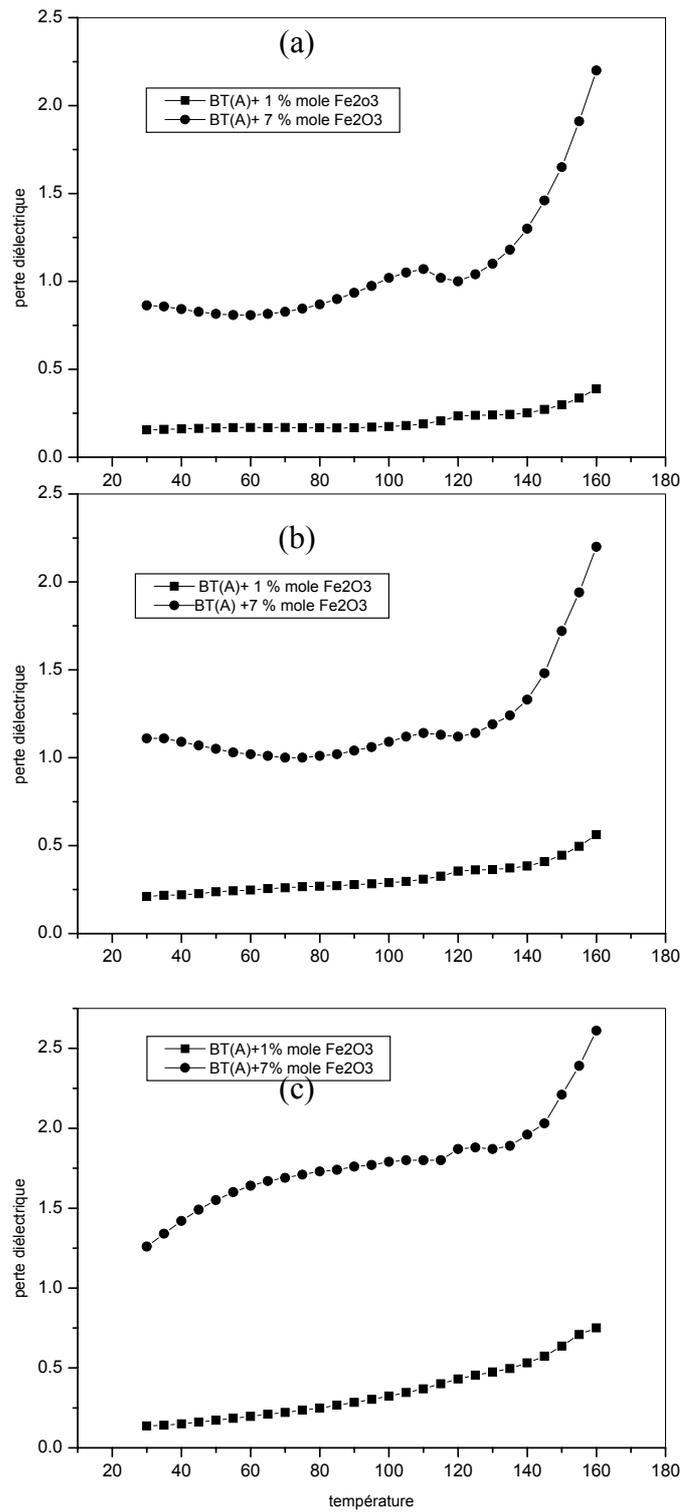
(a)- BaTiO₃(A)

(b) – BaTiO₃(R)

IV-5-3-2/Effets des additions en oxyde de fer sur le coefficient de perte diélectrique:

En se basant sur les résultats reportés sur les figures (IV-25, a, b, et c) nous pouvons remarquer que l'oxyde de fer agit différemment sur les pertes diélectriques des comprimés du type A et ce selon sa concentration dans les mélanges initiaux. Dans le cas des additions inférieures à la limite de solubilité, l'effet accepteur de l'ion Fe^{3+} fait apparemment augmenter la résistivité en piégeant les électrons libres et diminue en conséquence les pertes diélectriques. On peut remarquer que le coefficient de perte reste faible même dans le domaine des températures supérieures au point de curie puisqu'il ne dépasse guère la valeur de 0.5 pour les trois températures de frittage considérées. Dans le cas des taux d'additions supérieures à la limite de solubilité du fer dans le BaTiO_3 , nous remarquons, au contraire, une forte croissance des pertes notamment dans le domaine paraélectrique. Cette augmentation de perte diélectrique va de paire avec la température de frittage suspectant ainsi le rôle joué par la phase $\text{Ba}(\text{Ti-Fe})\text{O}_{3-x}$ dans ce phénomène.

Les valeurs du coefficient de pertes diélectriques établies à partir de comprimés BT(R) frittés à différentes températures (Figures.IV-26, a, b et c) révèlent une influence plus modérées des additions en Fe_2O_3 . Nous remarquons ainsi que le coefficient de perte reste assez faible et ne dépasse guère la valeur de 0.9 même dans le cas des comprimés les plus chargés en oxyde de fer et frittés à 1400°C . Les résultats obtenues mettent, par ailleurs, en évidence une augmentation manifeste des pertes en fonction de la température sauf dans le cas du comprimé contenant 7% mol Fe_2O_3 où on remarque une diminution des perte jusqu'à $T= 60^\circ\text{C}$.



FigureIV-25: variation du coefficient de perte diélectrique dans des comprimés

BT (A) +x % mole Fe₂O₃ frittés à différentes températures:

(a) -1300°C (b)- 1350°C (c) – 1400°C

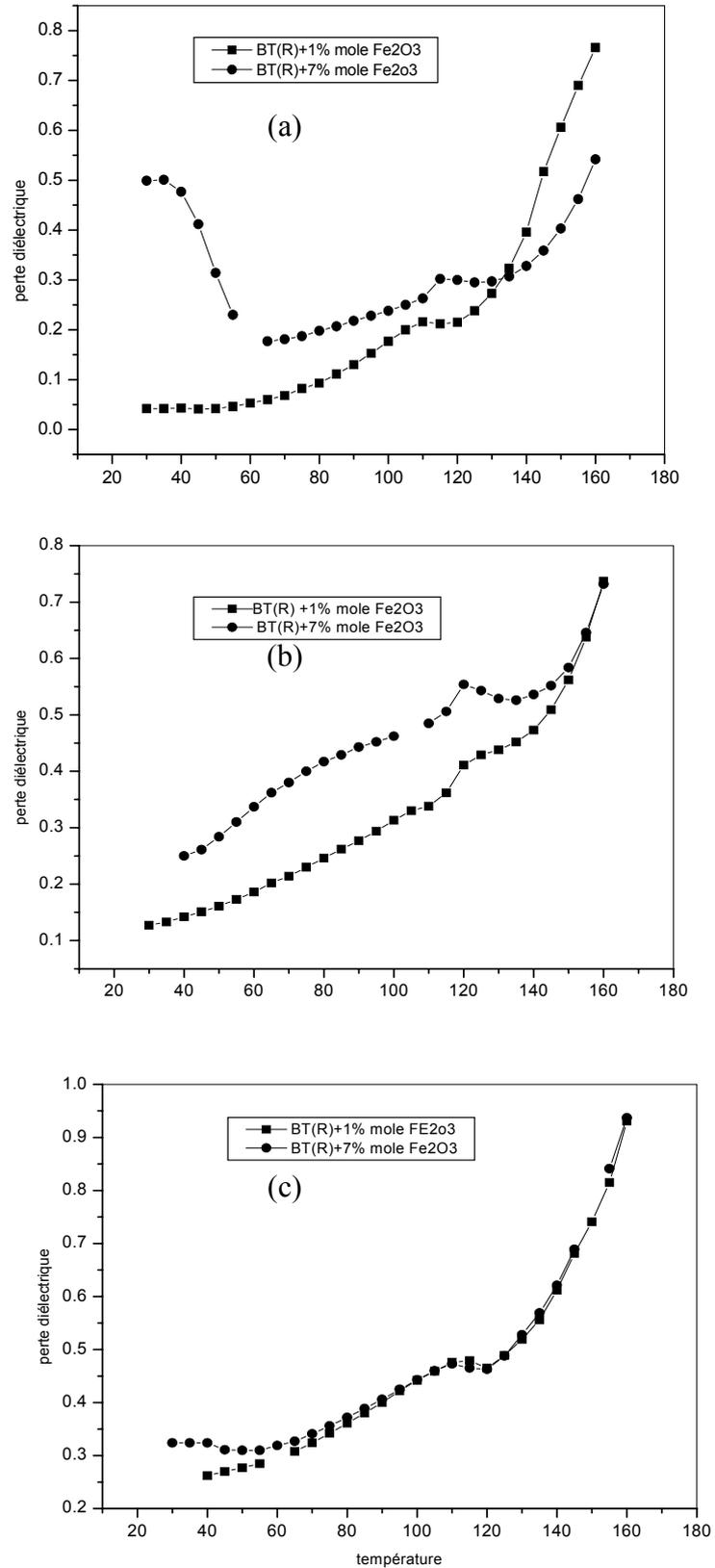


Figure IV-26 : variation du coefficient de perte diélectrique dans les comprimés

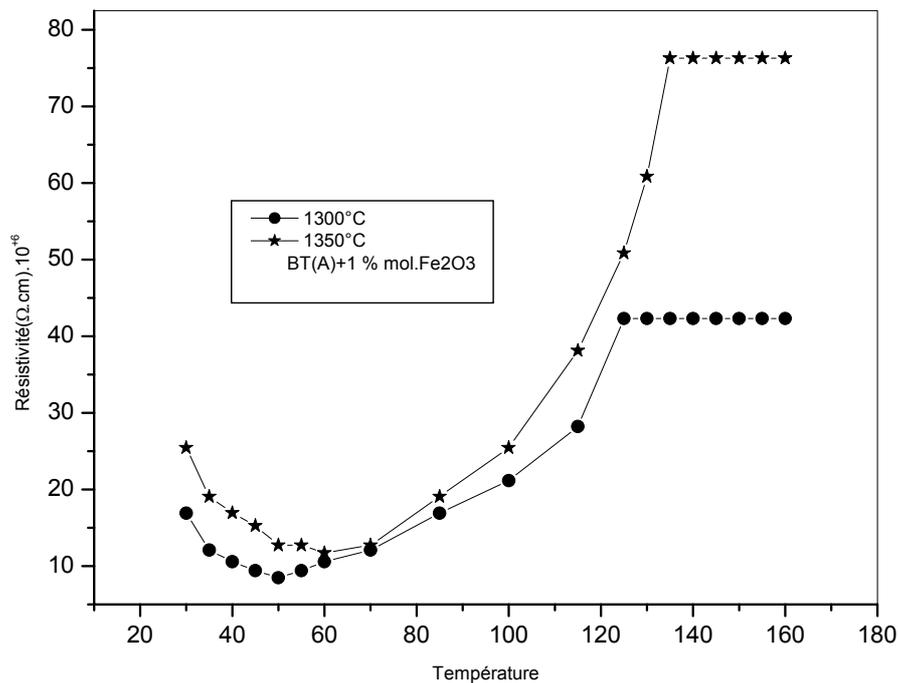
BT(R) +x% mole Fe₂O₃ frittés à :

(a)-1300°C (b)- 1350°C (c)- 1400°C.

IV-5-4 / Etude de la résistivité:

Dans cette étude nous nous sommes limités à étudier l'influence de la température de frittage sur la résistivité des comprimés contenant 1 et 7% mol. Fe_2O_3 respectivement.

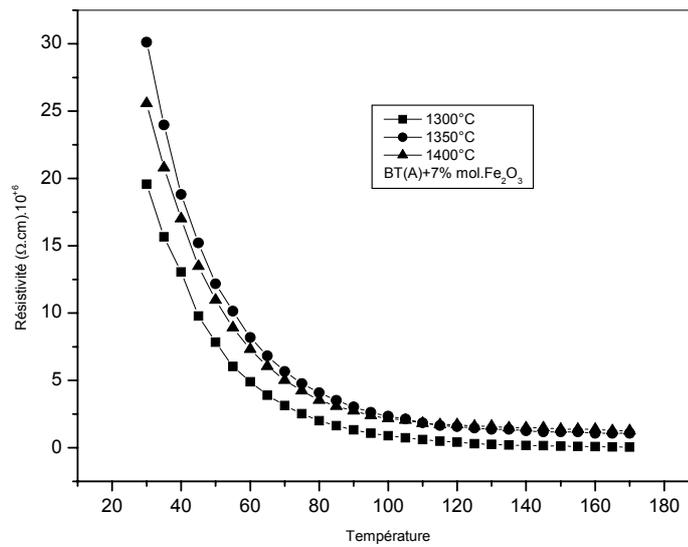
Les résultats obtenus dans le cas des comprimés du type A contenant 1% mol en Fe_2O_3 mettent en évidence (Fig. IV-27) un faible effet PTCR (Positive temperature coefficient of resistivity), résultat qui confirme celui obtenu par Seridi [11] en dépit du fait que les valeurs de la résistivité obtenues dans le cadre de ce travail soient plus faible.



FigureIV-27: variation de la résistivité en fonction de la température dans les comprimés BT(A) contenant 1%mol. Fe_2O_3 et frittés à 1300 et 1350°C respectivement.

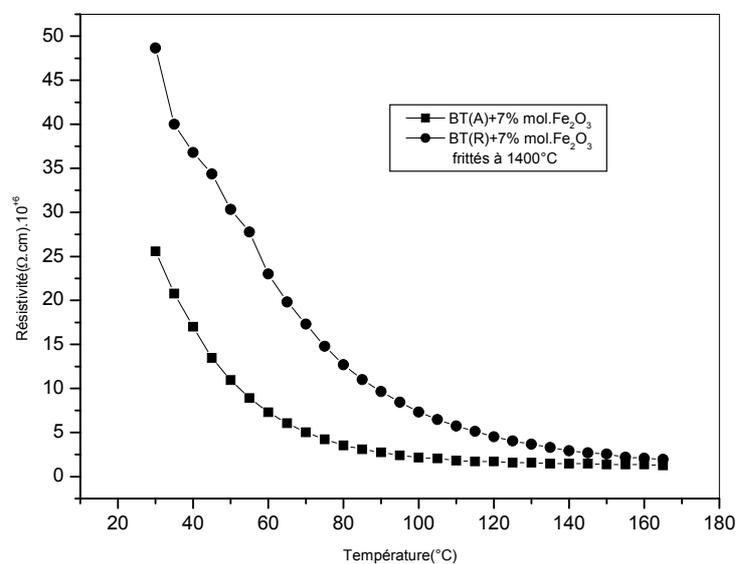
Nous pouvons remarquer, par ailleurs, que la température de frittage n'a pas une grande influence sur la résistivité de ces matériaux sauf au voisinage du point de curie où on remarque une augmentation sensible de la résistivité en fonction de la température de frittage.

L'évolution de la résistivité dans les comprimés BT(A) + 7% mol. Fe_2O_3 en fonction de la température (Fig. IV-28) confirme également les résultats obtenus par Sérìdi bien que les valeurs soient également plus faibles. On remarque ainsi que la résistivité diminue en fonction de la température ce qui traduit le caractère semi-conducteur de ces échantillons. Les résultats obtenus ne montraient aucune influence apparente de la température de frittage sur la résistivité.



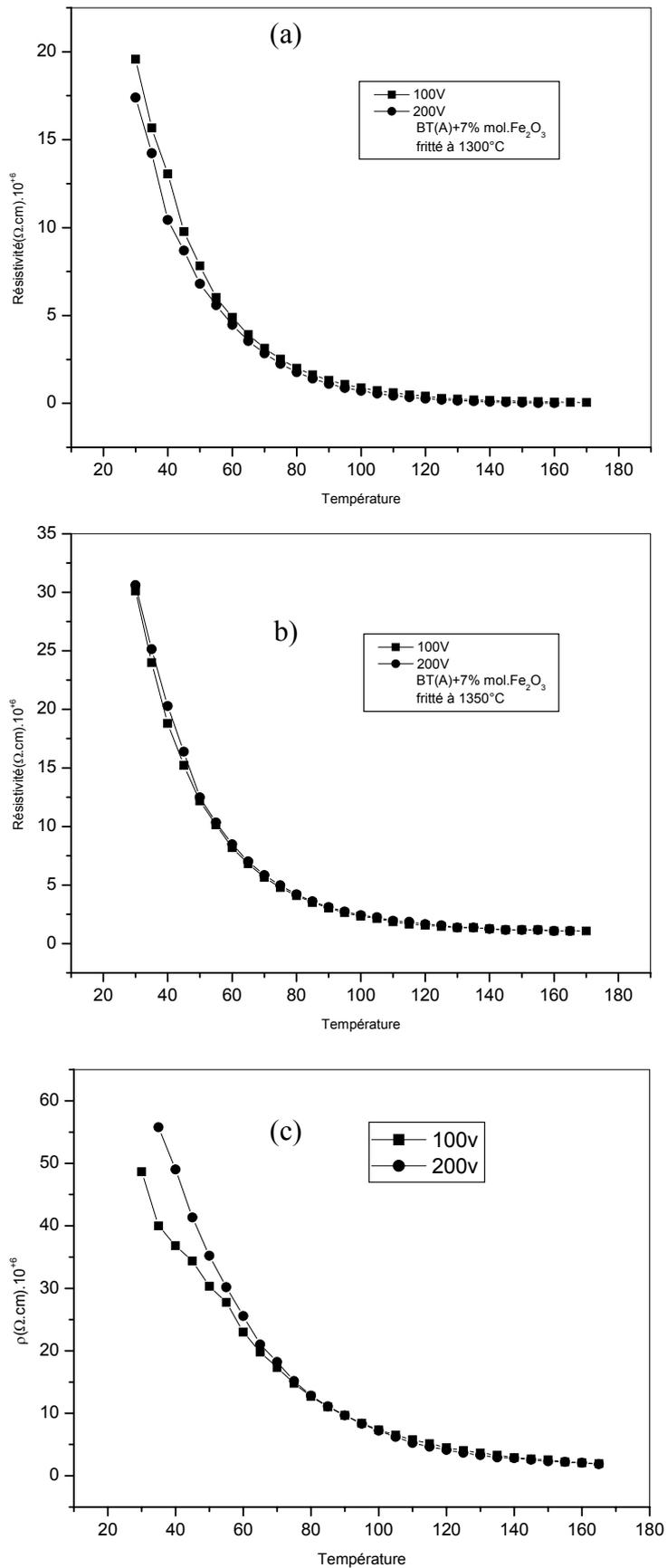
FigureIV-28: Variation de la résistivité des mélanges BT (A) +7%mol.Fe₂O₃ en fonction de la température pour les trois températures de frittages considérées

L'évolution de la résistivité dans les comprimé BT(R) contenant 7% mol. Fe₂O₃ est similaire à celle obtenue dans le cas des comprimés BT(A) (Fig. V-29). On remarque, toutefois que les valeurs de la résistivité sont relativement plus grandes.



FigureIV-29: variation de la résistivité en fonction de la température dans des comprimés BT (A) +7%mol.Fe₂O₃ et BT(R) +7%mol.Fe₂O₃ frittés à 1400°C

Enfin, nous avons essayé, de faire une approche sur l'effet de la tension appliqué sur la résistivité. Les résultats obtenus (Fig.IV-30 a, b et c) montrent que la résistivité des comprimés BT(A)+7% mol.Fe₂O₃ reste ohmique et qu'elle ne dépend pas de la tension appliquée et ce quelque soit la température considérée. Nous pouvons remarquer de plus que la température de frittage n'a aucun effet sur la dépendance entre la résistivité et la tension appliquée.



FigureIV-30: variation de la résistivité mesurée sous différente tension dans des comprimés BT (A) +7%mol. Fe_2O_3 frittés à différentes températures: (a)-1300°C (b)-1350°C (c)-1400°C

Conclusion generale

Conclusion générale

Les résultats obtenus, dans cette étude nous ont permis de préciser l'effet de la nature de l'oxyde de titane sur les propriétés structurales et diélectriques de la céramique BaTiO_3 contenant des additions en Fe_2O_3 .

L'analyse par diffraction des rayons X, a montré que l'oxyde de titane du type rutile conduit à la formation de titanate de baryum (BaTiO_3) pur, alors que l'oxyde de titane du type anatase conduit à la formation de titanate de baryum ainsi qu'à la phase Ba_2TiO_4 . Pour éviter la formation de cette phase, il fallait augmenter la température de calcination ainsi que le temps de maintien.

Les mesures de la densité ont montré que la densité relative de la céramique $\text{BaTiO}_3(\text{A})$ croît régulièrement avec la température de frittage. A l'inverse, la densité relative de la céramique $\text{BaTiO}_3(\text{R})$ décroît au début avec la température de frittage et ce jusqu'à 1350°C puis elle augmente avec la température. Les résultats obtenus montrent, par ailleurs, que les frittés obtenus à partir de TiO_2 du type rutile sont plus denses que ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir de TiO_2 du type anatase.

Dans le cas des comprimés contenant des additions en Fe_2O_3 , L'analyse par diffraction des rayons X, révèle la formation de la phase $\text{Ba}(\text{Fe-Ti})\text{O}_{3-x}$ pour les deux types d'échantillonnages même pour des faibles teneurs de l'oxyde de fer.

Les mesures de la constante diélectrique effectuées à partir des comprimés purs ont montré que la permittivité relative des céramiques $\text{BaTiO}_3(\text{A})$ diminue en fonction de la température de frittage. Ce résultat traduit probablement l'effet prépondérant de la taille de grains sur celui de la densification. A l'opposé, la permittivité relative de la céramique $\text{BaTiO}_3(\text{R})$ en fonction de la température évolue dans le même sens que la densité relative en fonction de la température de frittage.

Dans le cas des comprimés du type A contenant 1 %mol. Fe_2O_3 les valeurs de la permittivité obtenues à température ambiante varient entre 350 et 500. La permittivité relative diminue légèrement en fonction de température de frittage. Cette diminution est cependant moins importante que dans le cas des comprimés $\text{BaTiO}_3(\text{A})$ pur. Les résultats obtenus dans le cas des comprimés du type (R) et contenant 1% mol. Fe_2O_3 sont très différents. L'effet assez néfaste d'un ajout de 1% mol. en Fe_2O_3 sur la densité des comprimés frittés entre 1300 et 1350°C respectivement se traduit par une diminution de la permittivité relative. A l'opposé, les mesures établies à partir des comprimés frittés à 1400°C révèlent une augmentation remarquable de la permittivité relative (qui passe de 1000 à 5000 environ) en raison d'une forte décroissance de la taille de grain.

La permittivité relative des comprimés BaTiO_3 (A) +7% mole Fe_2O_3 et BaTiO_3 (R) +7% mole Fe_2O_3 évolue en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés moins chargés. Cette évolution va dans le sens tout à fait opposé à celle de la densité dans les comprimés du type A, phénomène qui peut être lié aussi bien à la croissance de grains qu'à la formation de phases secondaires paraélectrique.

Dans le cas des comprimés du type R, la permittivité relative évolue, également, en fonction de la température de frittage comme dans le cas des comprimés moins chargés, est minimale dans les comprimés frittés à 1350°C . Les valeurs obtenues sont par ailleurs assez proches de celles mesurées dans le cas des comprimés contenant 1% mol. Fe_2O_3 .

Les valeurs du coefficient de perte diélectrique obtenues aussi bien dans les comprimés BT(A) que dans les comprimés BT(R) sont assez comparables à celles obtenues par d'autres auteurs. Pour les trois températures de frittage considérées, le coefficient de perte varie peu en fonction de la température dans le domaine ferroélectrique (de 0.15 à 0.25) mais augmente de façon notable au delà du point de curie.

Dans le cas des comprimés du type A contenant des additions en Fe_2O_3 inférieures à la limite de solubilité, l'effet accepteur de l'ion Fe^{3+} fait diminuer les pertes diélectriques. Le coefficient de perte reste faible même dans le domaine des températures supérieures au point de curie puisqu'il ne dépasse guère la valeur de 0.5 pour les trois températures de frittage considérées. Dans le cas des taux d'additions supérieures à la limite de solubilité, le coefficient de perte diélectrique augmente notamment dans le domaine paraélectrique. Cette augmentation de perte diélectrique va de paire avec la température de frittage.

Les valeurs du coefficient de pertes diélectriques mesurées dans des comprimés BT(R) frittés à différentes températures révèlent une influence plus modérées des additions en Fe_2O_3 . Le coefficient de perte reste assez faible et ne dépasse guère la valeur de 0.9 même dans le cas des comprimés les plus chargés en oxyde de fer et frittés à 1400°C .

Les mesures de la résistivité dans des comprimés du type A contenant 1% mol. en Fe_2O_3 ont mis en évidence un faible effet PTCR (Positive temperature coefficient of resistivity), résultat qui confirme celui obtenu par Seridi, en dépit du fait que les valeurs de la résistivité obtenues dans le cadre de ce travail soient plus faible. Dans le cas des comprimés les plus chargés, la résistivité diminue en fonction de la température aussi bien dans les comprimés du type A que dans les comprimés du type R ce qui traduit le caractère semi-conducteur de ces échantillons. Les résultats obtenus ne mettaient en évidence aucune influence apparente de la température de frittage sur la résistivité.

References

Références

- [1]- C. Kittler; " Physique de l'état solide " , Dunod, Paris (1983) 399-433.
- [2] –M. Nemoz, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble France, (2004)
- [3]- M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault, " milieu diélectrique et milieu aimanté " Dunod, Paris (1984).
- [4]- W. D. Kingery, "introduction to ceramic ", A .Wiley, Intersciences publication. John weiley & sons, New York (1996).
- [5]- H. Bensmira, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2004).
- [6]- J. M .Gay. Matériaux esil. (2003).
- [7]- T. Take chi, A.Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O .Nakamura, H. Kageyama "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol–crystal method" Journal of materials science 32 (1997) 4053- 4060.
- [8]-M.T. Benlahrache, thèse de doctorat d'état, université Mentouri –Constantine (2003).
- [9] – N. Benhamla, Thèse de magister, université Mentouri-Constantine (1994).
- [10]- D .Voltzke, H. P. Abiht, "Mechanistic investigations on the sintering of BaTiO₃ Ceramics" journals of materials sciences letters (2000).
- [11]- F. Séridi, thèse de magister université Mentouri-Constantine (2002).
- [12]-Theo Siegrist and Terrell. A .Vanderah, " combining magnets and dielectrics crystal chemistry in the BaO --TiO₂ – Fe₂O₃ system "Eur J .Inorg . Chemin (2003)1483-1501.
- [13]- O.Steigelmann, and p.Goertz, "effect of the substitution of Bi₂O₃ on the dielectric properties of barium titanate based ceramics ". Journal of the European ceramics society (2004) 1161- 1164 .
- [14]- H. Erkalfa, B. Yuksel and T.O.Ozkan "the effect of Bi₂O₃ additions on the sintering of Sb₂O₃ doped BaTiO₃" journals of the European ceramics society (2004)1331-1336.
- [15]- A.K.Tripathi, T. Goel. "Preparation and characterization of donor (La³⁺) and acceptor (Fe³⁺) modified BaTiO₃ transparent films" journal of materials science letters 17 (1998)729-731.
- [16]- Cheng .Fu. Yang." effect of CuO- BaO mixture content on the grains growth of BaTiO₃" journal of materials science in electronics 9 (1998) 167-172.
- [17]-BI .Shiou Chiou, I. Horn Wang. "Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb doped BaTiO₃ ceramics" journal of materials in electronics (1998) 145-150.

- [18]-Sdrine Nenez, thèse d'université de Bourgogne, France (2001).
- [19]-M.T.Benlahrache, S.Achour, S.E. Barma, F.Seridi, A.Harabi, " effect of Fe₂O₃ additions on dielectrics properties of BaTiO₃-NaNbO₃ ceramics "key engineering materials v.264-268 (2004) 1273 -1276.
- [20]-Youcef Boucheffa. Miloud Boualili. "Élaboration des céramiques poreuses à base du BaTiO₃" matériaux (2002).
- [21]- B.A.Marinkvic ,B.D. Stojanovic ,V.B. Pavlovic , V.P. Pvlovic , M.M. Ristic , "correlation of microstructure and dielectricals properties of BaTiO₃ sintered from mechanically activated powders "Materials structures,vol 6 number 2 (1999).
- [22]-Norbert Broll, "caractérisation des solides cristallisés par diffraction x " technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation P.E.1080 (1-17).
- [23]-G.Alipandi, "matériaux réfractaire et céramique technique " Edition Septima Paris (1996).
- [24]- w.w.w. redoptrnics .com/ BaTiO₃ –crystal .html .
- [25]-J. Louis Chermant. "Les ceramiques thermomécaniques" Cnrs 1989.
- [26]- X.M. Chen, T. Wang, J. Li, Dielectric characteristics and their field dependence of (Ba, Ca)TiO₃ ceramics, Materials Science and Engineering B 113 (2004) 117–120
- [27]- Zhi Cheng Li□, Bill Bergman, Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO₃ ceramics doped by single dopants, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 441–445.
- [28]- W. Zhu, C. C. Wang, S. A. Akbar, R. Asiaie "Fast-sintering of hydrothermally synthesized BaTiO₃ powders and their dielectric properties "Journal of materials sciences 32 (1997) 4303 Đ 4307 .
- [29]- Y. Kuroiwa¹, S. Aoyagi¹, A. Sawada¹, H. Ikawa², I. Yamashita³, N. Inoue³ and T. Atake³ " Structural study of perovskite –type fine particles by synchrotron radiation powder diffraction " Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 69 (2002) 933–938
- [30]- Yoed Tsur, Timothy. Dunbar Clive A. Randall "Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO₃" Journal of Electroceramics, 7, (2001) 25–34.
- [31]- Zhi Cheng Li, Bill Bergman "Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO₃ ceramics doped by single dopants" Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 441–445
- [32]- Dang-Hyok Yoon and Burtrand L .Leé " BaTiO₃ properties and powder characteristics for ceramic capacitors " Journal of ceramic processing Research.vol.3 no.2, pp 41-47.
- [33]- w w w .chemistry-chio-strate-eduo-woodward-ch 754-TiO₂ gif –fishier

Effects of processing on the dielectric properties of $\text{BaTiO}_3 + x \text{ mol. \% Fe}_2\text{O}_3$ ceramics.

Abstract

The barium titanate (BaTiO_3) is a ferroelectric material with a perovskite structure which is largely studied because of its electric properties; ferroelectricity, positive temperature coefficient and piezoelectricity.

The main objective of the present investigation was to study the effects of processing on the dielectric properties of $\text{BaTiO}_3 + X \text{ mol. \% Fe}_2\text{O}_3$ samples.

In this study, the effect of TiO_2 type (anatase or rutile) on the properties of the BaTiO_3 ceramics containing different amounts of Fe_2O_3 was investigated.

Pure BaTiO_3 ceramics was prepared by a solid state reaction between BaCO_3 and both TiO_2 (anatase type (A) and rutile type (R), respectively). The first mixture prepared from TiO_2 (A) was calcined at 1150°C during 2h. The second mixture prepared from TiO_2 (R) was calcined at 1100°C during 2h. The formation of pure BaTiO_3 was confirmed by X rays diffraction analysis.

Ceramics mixture with $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$ (where $x=1, 2, 5$ and 7 wt \%) compositions were prepared by wet milling. Afterwards, different pellets were fabricated by uniaxial compression and sintered at different temperatures ($1300, 1350$ and 1400°C)

Relative densities of the sintered samples were measured by the direct method. Dielectric characteristics; relative permittivity, dielectric loss angles were measured in the temperature rang ($30\text{-}200^\circ\text{C}$), after metallization of both surface of samples by Ag paste.

Key words: barium titanate, TiO_2 anatase type, TiO_2 rutile type, iron oxide, dielectric constant, dielectric loss.

تأثير طرق التحضير على الخواص الكهرعزلية للخزفيات ذات الأساس $BaTiO_3$ و المحتواة على مختلف النسب من Fe_2O_3

ملخص

قمنا بدراسة بعض الخواص العزلية المثملة في ثابت العزل النسبي, و زاوية فقدان العازلية و المقاومة الكهربائية لتيتانات الباريوم المحضرة انطلاقاً من بعض أنواع أكسيد التيتان و المطعمة بأوكسيد الحديد . مساحيق تيتانات الباريوم تم تحضيرها بمفاعله مركب $BaCO_3$ مع $TiO_2(A)$ ثم مع $TiO_2(R)$ في الحالة الصلبة على الترتيب . تم مزج مساحيق تيتانات الباريوم $BaTiO_3(A)$ و $BaTiO_3(R)$ بتراكيز مختلفة من أوكسيد الحديد تتغير بين 1 و 7 % مول. قمنا بقياس الخواص العزلية لمختلف العينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة 1300 , 1350 و $1400^{\circ}C$ بعد معدنة سطحها بالفضة .

درسنا تأثير درجة الحرارة على الخواص العزلية في المجال من 30 إلى $200^{\circ}C$ عند التردد 1 KHZ النتائج المحصل عليها توضح أن ثابت العزل النسبي بالنسبة لتيتانات الباريوم المحضرة انطلاقاً من أوكسيد التيتان (anatase) تتغير في المجال من 500 إلى 1000 و زاوية فقدان العازلية تبلغ 1.25 عند درجة حرارة الغرفة بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة $1400^{\circ}C$ و المطعمة ب7 % وزناً من أوكسيد الحديد, أما بالنسبة لتيتانات الباريوم المحضرة انطلاقاً من أوكسيد التيتان (rutile) فيتغير في المجال من 1500 إلى 4500 و زاوية فقدان العازلية تبلغ حوالي 40% عند درجة حرارة الغرفة بالنسبة لعينات ملبدة عند درجة حرارة $1400^{\circ}C$ و المطعمة ب7 % وزناً من أوكسيد الحديد.

الكلمات المفتاحية : , تيتانات الباريوم, TiO_2 أنتاز, TiO_2 روتيل, أوكسيد الحديد, ثابت العزل النسبي, زاوية فقدان العازلية .

Résumé

Cette étude a porté sur les effets de la préparation sur les propriétés diélectriques des matériaux céramiques du type $\text{BaTiO}_3 + x\% \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$.

Dans un premier temps, nous avons étudié les effets de la nature de l'oxyde de titane sur la densification des matériaux frittés.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature de l'oxyde de titane sur les propriétés diélectriques et en particulier sur la constante diélectrique, les pertes diélectriques et la résistivité.

Les poudres de titanate de baryum utilisées dans notre investigation ont été obtenues par réaction à l'état solide du BaCO_3 et du TiO_2 du type anatase (A) et du type rutile (R).

Les deux mélanges (le premier préparé à partir du TiO_2 (A) et le deuxième préparé à partir du TiO_2 (R)) ont été calcinés à 1150°C et 1100°C pendant 2h respectivement.

L'obtention du BaTiO_3 pur a été confirmée par diffraction des rayons X pour les deux mélanges.

Nous avons procédé par la suite à la préparation des mélanges du type $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x\% \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$ avec $x = 1, 2, 5, \text{ et } 7\%$ mole.

Les comprimés préparés à partir des différents mélanges ont été frittés à différentes températures 1300°C , 1350°C et 1400°C respectivement.

Les mesures électriques, ont été effectuées sur les différents échantillons après métallisation des deux faces par la laque d'argent. L'influence de la température a été étudiée entre 30 et 200°C pour tous les échantillons à 1KHZ .

Mots clés: titanate de baryum, TiO_2 anatase, TiO_2 rutile, oxyde de fer, constante diélectrique