Table des matières

Introduction generale……...……..……1
CHAPITRE 1 :GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES……...3
Historique……..4
I. Notions sur les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectrique…….….5
1. Les céramiques…….…….5
2. Les diélectriques……..5
3. Constante diélectrique……..6
4. Polarisation des matériaux ferroéléctriques…….……6
a. Notion de la polarisation…….6
b. Mécanismes de polarisation…….6
5. Classification des matériaux diélectriques (considérations cristallographiques)……8
6. La piézoélectricité……8
7. Les matériaux piézoélectriques……...9
8. Les matériaux pyroélectriques……...10
9. La ferroélectricité……...10
II. Les caractéristiques des matériaux ferroélectriques…….……...11
1. Cycle d'hystérésis……...11
2. Température de Curie et transition de phase……..12
3. Domaine ferroélectriques……...13
III. Les pérovskites……...……...13
1. Définition……...13
2. Description de la Structure cristalline……13
3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite……15
a. Facteur de tolérance……...15
b. L'iconicité des liaisons anions-cations……..16
4. Distorsion de la structure idéale……16
5. Propriétés des pérovskites…..……17
IV. Céramiques ferroélectriques de type pérovskite……...……...18
V. Description et applications de pérovskite étudiée ($BaTiO_3$)……..……...20
1. Définition et structure……20
2. Transformation des phases……20
3. Influence de la température sur la permittivité relative……21
4. Applications……...21
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE SYNTHESES ET DE CARACTERISATIONS……..22
I. Techniques de synthèses……..……...….23
1. Synthèse par voie solide……23
2. Synthèse par voie sol-gel……...24
3. Synthèse par voie hydrothermale……...24
II. Techniques de caractérisation……27

1. Analyse radiocristallographique sur poudre (rayon X)……..27
2. La microscopie électronique à balayage MEB……...27
3. Spectroscopie Raman…….29
CHAPITRE 3 : ELABORATION PAR VOIE SOLIDE ET CARACTERISATION DE TITANATE DE BARYUM DOPE A L'YTTRIUM $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$…….....30
I. Synthèse de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ par voie solide…….……31
II. Caractérisation par diffraction de rayon x……..……..33
III. Caractérisation par spectroscopie Raman……...……..37
1. Les spectres Raman de BT calciné à différentes températures……..38
2. Les spectres Raman des poudres BY_xT…….39
IV. Caractérisation par microscope électronique à balayage…….……...40
1. Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques et le MEB…….40
2. Caractérisation par MEB de BT fritté à différentes températures……..40
V. Caractérisations diélectriques……42
1. Etude des propriétés diélectrique de BT élaboré par voie solide à différentes températures……43
a. Phase de montée en température de BT calciné à différentes températures 43
b. Phase de descente en température de BT calciné a différentes températures……45
2. Etude des propriétés diélectrique de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ élaboré par voie solide……46
a. Phase de montée en température de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)……46
b. Phase expérimentale de descente en température de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)……..47
c. Effet de l'yttrium sur l'évolution de Ɛr pour les composés BYxT……48
d. Type de comportements ferroélectriques……...48
Conclusion générale……52
Bibliographie……...53

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite sont très étudies en raison de leur structure relativement simple et la possibilité de modifier leurs caractéristiques physiques par des substitutions ioniques sur les différents sites structuraux de la structure ABO_3.

Le titanate de baryum est un matériau diélectrique avec des propriétés ferroélectriques intéressantes. Ceci est traduit par sa valeur élevée de la constante diélectrique (εr=9500). L'utilisation de cette valeur élevée de la permittivité est d'un grand intérêt dans le domaine de la fabrication des condensateurs [1].

$BaTiO_3$ n'est généralement pas utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Parmi ces additifs, on peut citer, $SrCO_3$ [2], Nb_2O_3 [3], La_2O_3 [4], Y_2O_3 [5].

Notre travail de stage de fin d'étude, sera alors mené d'une part sur l'étude physico-chimique de $BaTiO_3$, l'effet de température de calcination et aussi le dopage avec Y (yttrium) $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-X/4}O_3$, afin d'améliorer les propriétés Physico-chimiques de ce dernier.

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

Chapitre 1 : il est consacré à une présentation générale sur les matériaux ferroélectriques et les grandeurs physiques qui caractérisent cette classe de céramiques. Leurs structures type pérovskite et leurs applications industrielles sont mises en évidence.

Chapitre 2 : nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physicochimiques et diélectriques des matériaux.

Chapitre 3 : il est consacré à la synthèse par voie solide des composés $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-X/4}O_3$ (x=0, 0.05, 0.1), et leurs caractérisations, et à l'étude de l'effet de température de calcination sur les caractéristiques structurales de BT et l'effet de dopage par l'yttrium sur les propriétés physico-chimique de pérovskites.

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail

- L'objectif de notre travail est de :

-Synthétiser, $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-X/4}O_3$ par la voie solide (x=0, 0.05, 0.1).

-Caractériser ces poudres par diffraction aux rayons X pour identifier les phases obtenues.

-Analyser ces composés par la spectroscopie Raman pour mesurer les vibrations existantes.

- Observer la texture des grains par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

-Suivre les propriétés diélectriques des poudres obtenues.

CHAPITRE 1

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Historique

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

Le premier composé ferroélectrique $NaKC_4O_6H_2O$, connu sous le nom de sel de rochelle, fut fabriqué dans une pharmacie, en 1655, par le Dr.Seignette pour ses pouvoirs purgatifs, moins déplaisants que les feuilles de séné. Ce n'est qu'en 1920 que Valseak a mis en évidence les propriétés ferroélectriques de ce corps, c'est en 1935 que la ferroélectricité retrouve un second souffle par la découverte, de toute une famille basée sur les dihydrogènes de phosphates et d'arsenates avec différents types de cation, et en particulier le dihydrogènophosphate de potassium, KH_2PO_4(KDP). Les tous premiers modèles microscopiques purent être développés. Le modèle de Slater, basé sur la présence de liaisons hydrogènes, est mis en place dès 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte, en 1945, du titanate de baryum ($BaTiO_3$) par Wul et Goldman qui montrent ainsi que la liaison hydrogène n'est plus une condition nécessaire à la ferroélectricité.

La découverte de $BaTiO_3$ est particulièrement importante, car c'est le premier composé de la famille, très nombreuse, des pérovskites ferroélectriques dite simple de type ABO_3. La simplicité de la structure pérovskite a aussi permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension du phénomène de la transition ferroélectrique qui peut être displacive ou de type ordre- désordre.

Parmi ces composés à structure pérovskite vint s'ajouter, à la fin des années 50, une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe, de type $AA'BB'O_3$, dont le composé modèle est $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN). PMN présente une transition de phase très diffuse, caractéristique d'une nouvelle famille des ferroélectriques nommée ferroélectriques relaxeurs.

I. Notions sur les matériaux ferroélectriques et les propriétés diélectrique

1. Les céramiques

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifié plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [6].

La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joins des grains comme illustré sur la **figure 1** [7].

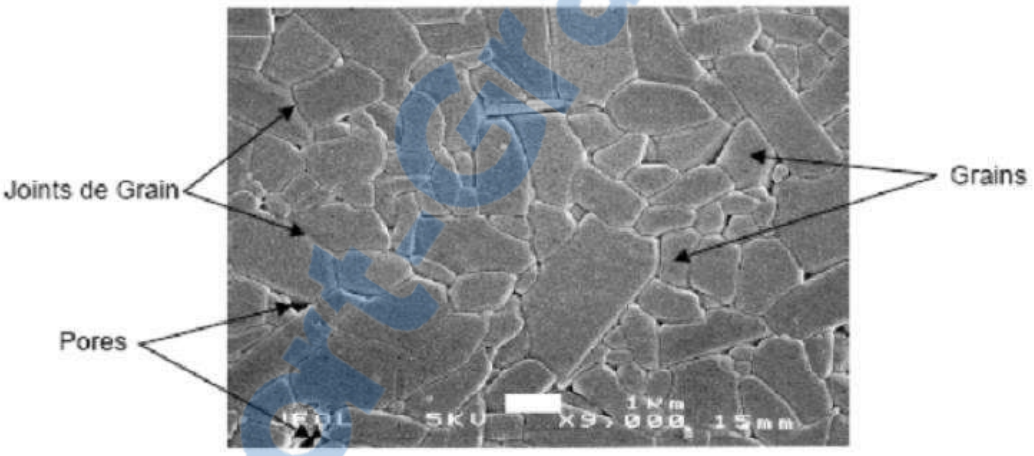


Figure 1: *Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores [7].*

2. Les diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libers qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique [7].

Rapport-Gratuit.com

3. Constante diélectrique

Aussi sous notation comme la permittivité diélectrique d'un matériau, il peut être défini comme la capacité de stockage des charges électrique à l'intérieur de ce matériau.

La capacité d'un condensateur (C_0) plan vide est donnée par la relation : [8]

$C_0 = \varepsilon_{0*} s/e$

ε_0: La permittivité du vide.

S: La surface des armatures du condensateur.

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

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur, sa capacité (C) devient :

$C = \varepsilon'_{r*} s/e$

ε'_r: Constante diélectrique du matériau

La permittivité diélectrique relative (εr) est définie par :

$$\boldsymbol{\varepsilon} r = C/C_0 = \boldsymbol{\varepsilon}'_r/\boldsymbol{\varepsilon}_0$$

4. Polarisation des matériaux ferroéléctriques

a. Notion de la polarisation

Les céramiques poly cristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction [9]. Ces dipôles possèdent des charges électriques positives et négatives.

La polarisation 'P' d'une substance se définit comme le moment dipolaire par unité de volume [10].Les polarisation spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. Il résulte alors de soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines.

b. Mécanismes de polarisation

La polarisation totale d'un matériau est le résultat de plusieurs contributions [1,6]. La figure 2 représente les différents types de polarisation.

- Une contribution électronique,
- Une contribution ionique,
- Une contribution dipolaire,
- Une contribution inter faciale

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc… créant une polarisation aux interfaces

Figure2 *: Type de polarisabilité* ***[6]****.*

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

5. Classification des matériaux diélectriques (considérations cristallographiques)

Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent ces caractéristiques (non Centro symétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques est polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [10].

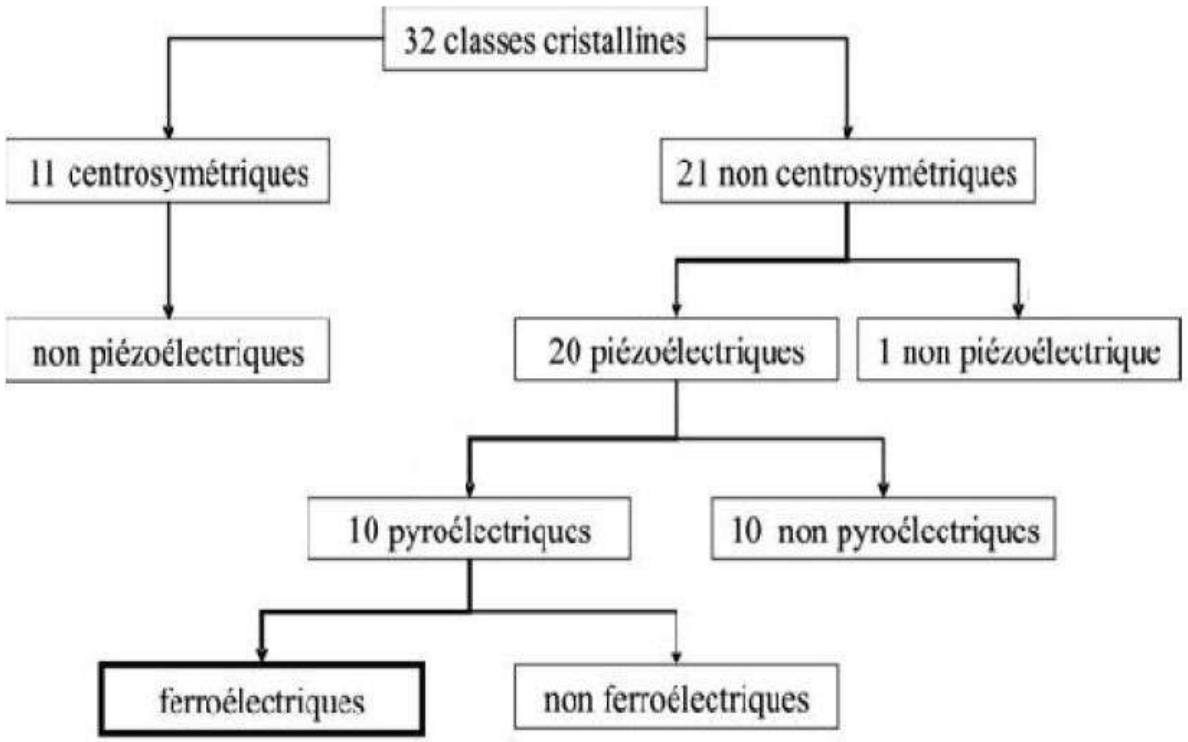
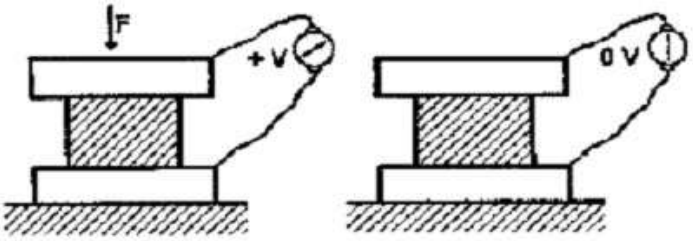


***Figure 3**: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés* [11].

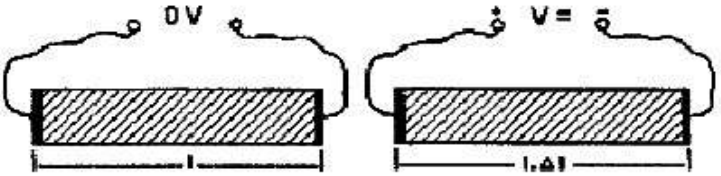
6. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cet effet s'appelé l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque, encore appelé effet piézoélectrique inverse; application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [12].

Ce sont les frères **Curie** qui ont observé et expliqué l'effet directe en **1880**, mais c'est **Lippmann** qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères **Curie** [12]. L'effet piézoélectrique est schématisé sur la figure 4**.**



a- On applique une force mécanique, on récolte une tension électrique.



b- On applique une tension électrique on récolte une déformation.

Figure 4*: Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité* [11].

7. Les matériaux piézoélectriques

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro symétrique (absence de centre de symétrie) [7].Sur la **figure 5** on peut voir que, par application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des Barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au contraire, dans le cristal de la **figure 6**, la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [12].

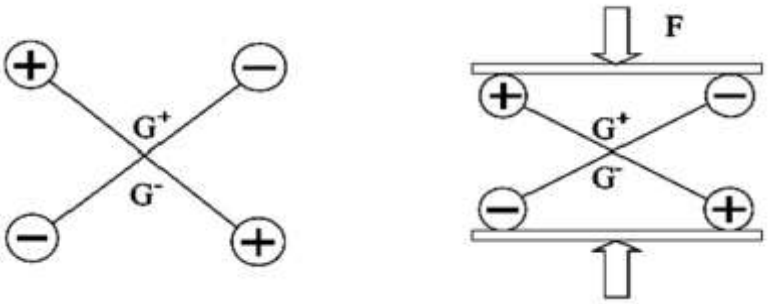


Figure 5*: Cristal possédant un centre de symétrie*

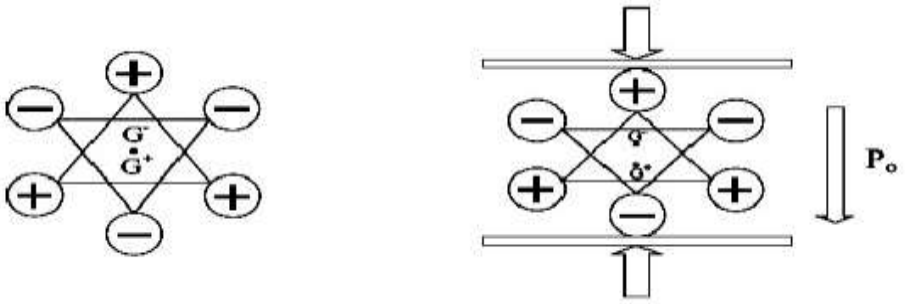


***Figure 6**: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des Charges se déplace, créant une Polarisation P*

8. Les matériaux pyroélectriques

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques (**Figure 7)**.

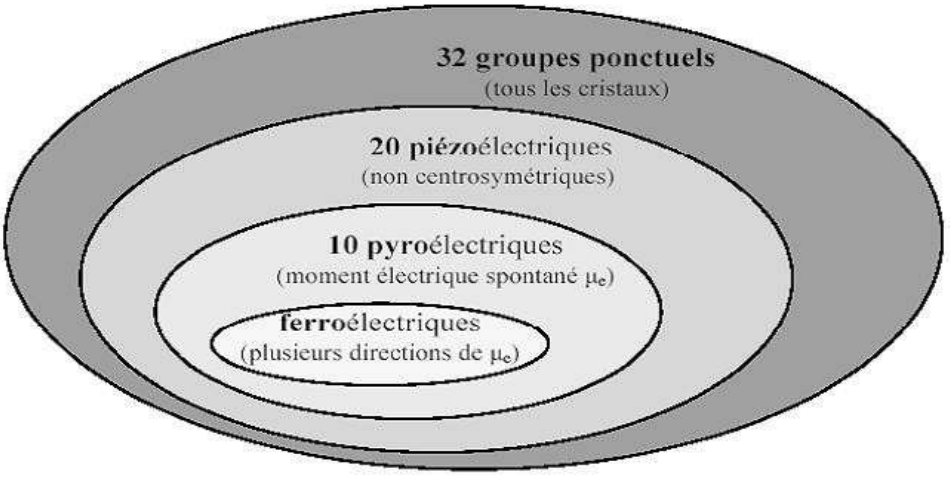


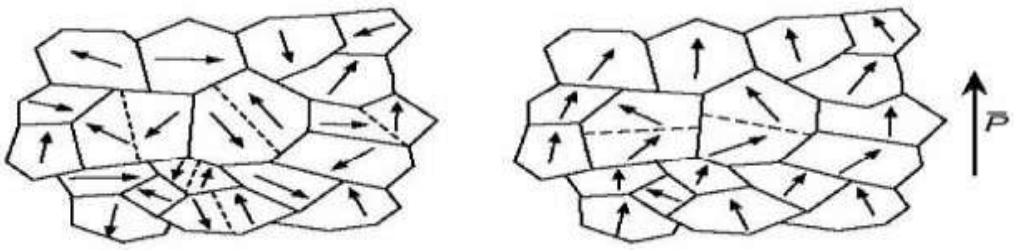
***Figure 7**: Classe des matériaux cristallins.*

9. La ferroélectricité

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la **figure 7**, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense [13].La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [14].

Les céramiques poly-cristallines sont composées par des grains et joints des grains. Un grain est composé par des domaines. domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction . Chaque domaine présente donc une polarisation spontanée. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée, on doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans la direction de polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs: 180°, 71°, 90° et 109° [1]. Les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas une déformation structurale, en revanche, les domaines à 71°, 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (figure 8) [15].

Sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [15].



Sans polarisation **Avec polarisation**

***Figure 8**: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ*

II. Les caractéristiques des matériaux ferroélectriques

1. Cycle d'hystérésis

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe **P=f(E)** (**figure I.9).** Où **P(C/m²)** représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et **E (V/m)** est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente **Pr** est la valeur de la polarisation à champ nul, la valeur du champ à polarisation

nulle est le champ coercitif noté $\mathbf{E_c}$, la polarisation **Ps** est la polarisation de saturation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés [16].

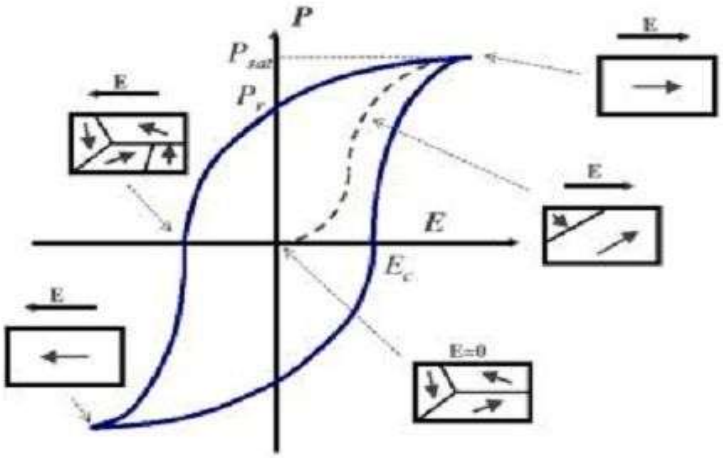


***Figure 9**: cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique*

2. Température de Curie et transition de phase

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé il existe une température nommé température de Curie notée TC, le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique, au-dessus de cette température le matériau piézoélectrique se trouve dans un état para-électrique non polaire, le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température, plus on se rapproche de la phase para-électrique plus la polarisation spontanée est petite [1]. La Figure 10 montre l'évolution de cycle d'hystérésis de céramique massive ferroélectrique avec la température.

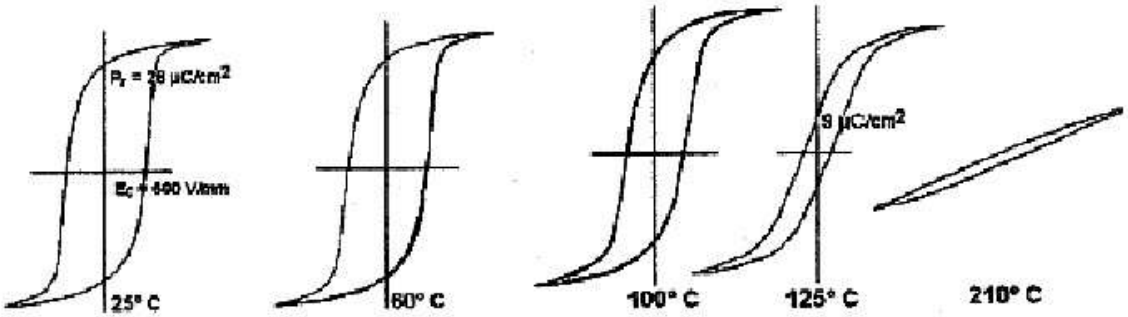


***Figure 10**: Le cycle d'hystérésis à différents températures* [14].

3. Domaine ferroélectriques

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou poly cristallin pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (**Figure 11).** La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. **Matthias** [17].a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans $BaTiO_3$ dépend fortement du champ électrique appliqué.

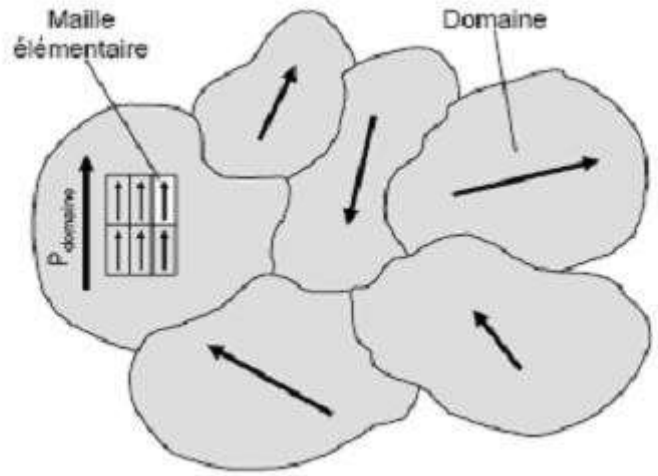


Figure 11*: Illustration de la notion de domaine ferroélectrique*

III. Les pérovskites

1. Définition

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium $CaTiO_3$. Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3, où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [1].

2. Description de la Structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale est cubique de groupe d'espace pm-3m, avec un paramètre ap= 3.9A°. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des

faces carrées. En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3d (0, 1/2,1/2) (Figure 12.a). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0), les oxygènes se trouvant au milieu de chaque arrête, dans la position 3c (1/2, 0, 0) (Figure 12.b).

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. [1]

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

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO3, KNbO3, NaTaO3, PbTiO3....

- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : PbMg1/3Nb2/3O3, PbSc1/2Ta1/2O3, Na1/2Bi1/2TiO3,...

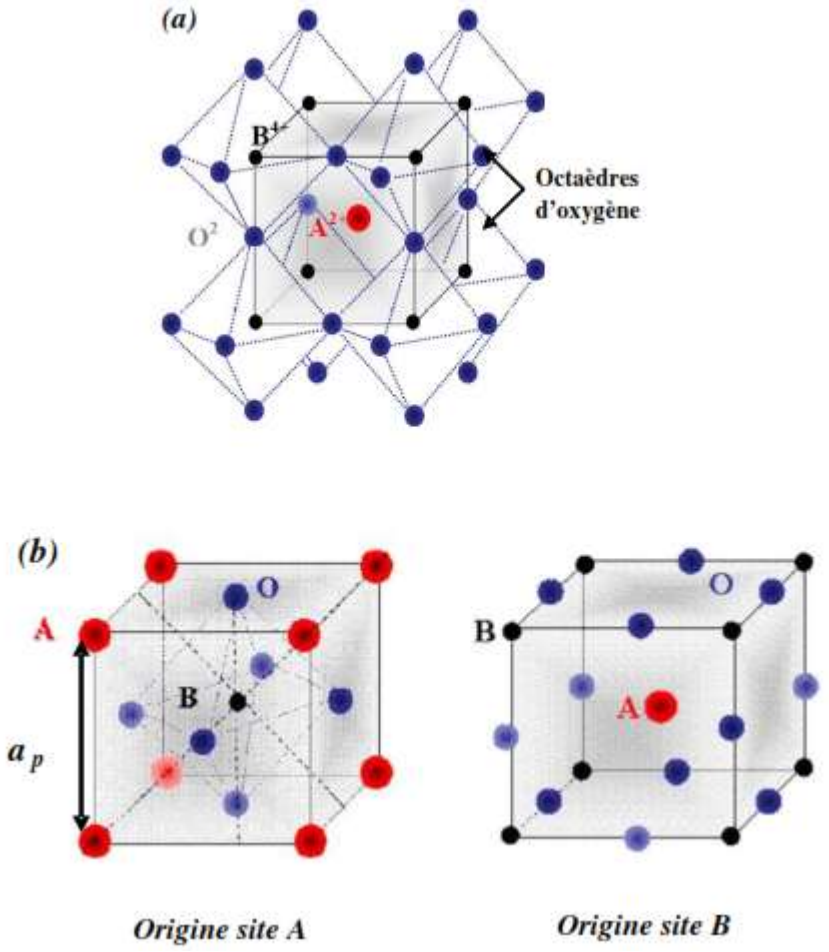


***Figure 12** : représentation de la structure de type pérovskite ABO_3*

3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Facteur de tolérance t et L'ionicité des liaisons anions-cations

a. Facteur de tolérance

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure I.2. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est rB+rO et celle de l'hypoténuse rA+rO (r est rayon de chaque ion).on peut alors écrire :

$\mathbf{2(r_B+r_O)^2=(r_A+r_O)^2}$, soit $\mathbf{\sqrt{2}(r_B+r_O)=(r_A+r_O)}$

Le rapport $\mathbf{(r_A+r_B) / (\sqrt{2}(r_B+r_A))}$ vaut 1 pour la structure cubique.

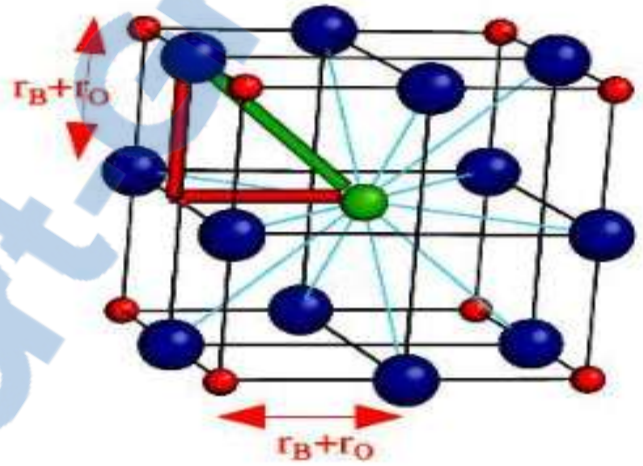


***Figure13** : maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique*

Goldschmidt en 1927 a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

$$t=\frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}\,(R_B+R_O)} \quad \text{ou} \quad t=\frac{d_{A\text{-}O}}{\sqrt{2}*d_{B\text{-}O}}$$

Avec $d_{A\text{-}O}$ et $d_{B\text{-}O}$ les distance cation-oxygène [6].

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06.ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa

Rapport-Gratuit.com

valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

t<0.75 ilménite	**0.75<t<1.06 pérovskite**			t>1.06 hexagonal
	0.75<t<0.95 Distorsion Orthorhombique	0.96<t<0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99<t<1.06 cubique	

Tableau 1 : *Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance* [6].

b. L'iconicité des liaisons anions-cations

Le second critère de stabilité de la structure type pérovskite est l'iconicité des liasons.la quantité de liaisons est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$.

4. Distorsion de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO6, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dûes à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure 14) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

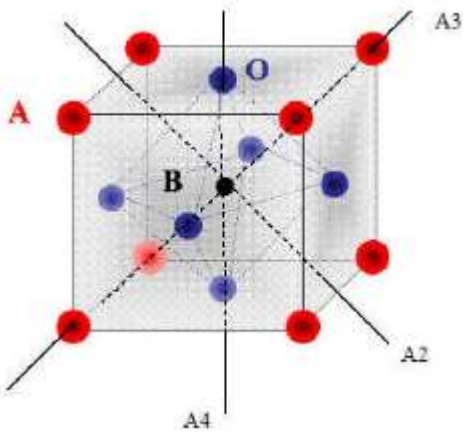


Figure 14 *: directions de déformations*

Ces déplacements des ions B sont dûs essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre des oxygènes. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient BaTiO3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti4+ est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, tandis que BaSnO3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn4+ plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et paraélectriques (CaTiO3, CaSnO3 etc.).

5. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques «sur mesure» dans certaines mesures :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. [6]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Les exemples cités ci-dessus étaient destinés à montrer combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objectif de chimiste du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application.

IV. Céramiques ferroélectriques de type pérovskite

L'intérêt des matériaux de type pérovskite réside dans la forte valeur de la permittivité à la température de curie Tc. Il est intéressant de connaître quelques règles générales de variation de Tc en fonction des diverses substitutions afin de pouvoir introduire Tc dans la gamme des températures d'utilisation des condensateurs de type II, en particulier.

La diminution de la taille de l'ion An+ (An+ : cations se plaçant en sites dodécaédriques des composés pérovskite de formule AMX_3), entraîne une chute de Tc (Tc [$BaTiO_3$] = 393 K ; $SrTiO_3$ n'est pas ferroélectrique). La température de Curie décroît continûment le long de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (Figure 15) [18].

Les composés comportant des cations à doublets non engagés (Tl+, Pb2+, Bi3+) localisés en site de coordinence 12 ont des températures de curie élevées (Tc[$PbTiO_3$] = 763 K). C'est ainsi que la température de curie de la solution solide Ba1-xPbxTiO3 croit avec x, bien que la taille de l'ion Pb2+ soit inférieur à celle de Ba2+ (Figure 15) [19].

L'augmentation de la taille de l'ion Mn+ provoque une chute de Tc en total accord avec l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites. Le déplacement du cation Mn+ hors du centre de gravité de l'octaèdre est d'autant plus aisé que ce cation possède une taille plus faible (Tc [BaTiO3] = 393 k, mais $BaZrO_3$ n'est pas ferroélectrique). La température de curie de la solution solide de formule $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O3$ décroît avec x (Figure 15) [20].

La valeur de Tc est fortement liée au degré de covalence des liaisons M-X. Les deux exemples suivant sont significatifs. Le remplacement de l'ion Nb5+ par Ta5+ (de taille très voisine) provoque une très forte chute de Tc en raison de la covalence plus élevée des liaisons Nb-X (Tc [$KNbO_3$] = 691 K alors que $KTaO_3$ n'est pas ferroélectrique). Un autre moyen de diminuer la covalence des liaisons M-X consiste à remplacer l'oxygène par le fluor (Tc [BaTiO3] = 393 k, mais BaLiF3 n'est pas ferroélectrique). Les points de curie des solutions solides $K(Nb_{1-x}Ta_x)O3$ et Ba(Ti1-xLix)O3-xF3 décroissent très fortement avec x (Figure 15) [21,22].

Lorsque deux ou plusieurs cations sont localisés en site octaédrique, la transition ferroélectrique – para électrique devient diffuse. Cet état se traduit par un maximum de εr étalé en température. L'ordre partiel ou total qui peut apparaître entre ces cations grâce à un long recuit à basse température peut modifier l'allure de la courbe de variation thermique de εr. L'état diffus s'atténue avec le degré d'ordre et la température de curie augmente légèrement. Citons la différence de comportement entre deux céramiques de composition $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$, l'une frittée à 1450°C (Tc = 278 K, étalement du pic de εr sur plus de 100 degrés), l'autre frittée à 1300°C puis recuite à 1050°C pendant 110 heures (Tc = 298 K, étalement de pic de εr sur 50 degrés seulement (Figure 16) [23].

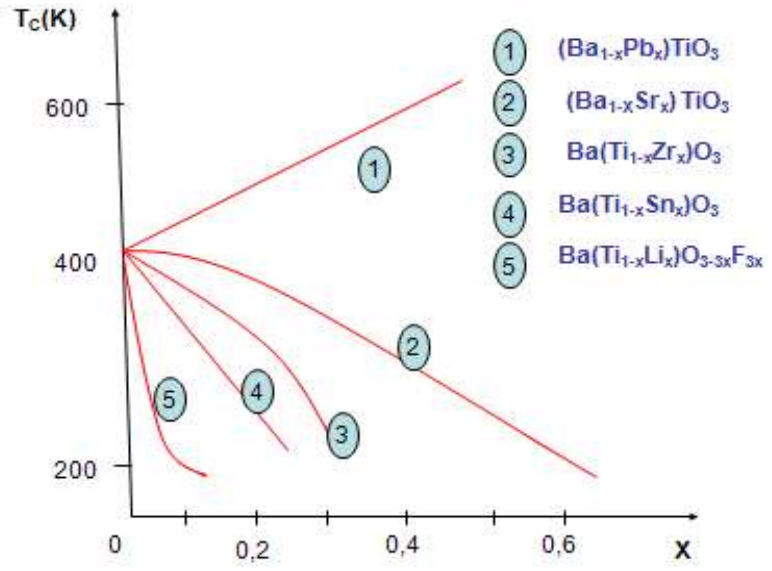


Figure 15 *: Variation de la température de curie de $BaTiO_3$ après diverses substitutions ioniques*

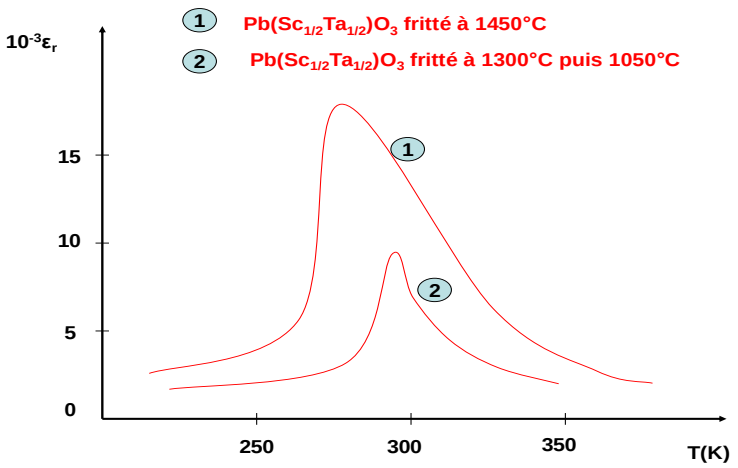


Figure 16 : *Variation thermique de la permittivité pour deux céramiques toute deux de composition $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ mais préparées de manière différente*

V. Description et applications de pérovskite étudiée ($BaTiO_3$)

1. Définition et structure

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [12] est quadratique de groupe d'espace *P4mm* avec les paramètres de maille : *a=3,986*A° et *c=4,026* A°

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [1].

2. Transformation des phases

Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques :

Rhomboédrique $\xleftrightarrow{-90\ °C}$ Orthorhombique $\xleftrightarrow{5\ °C}$ Quadratique $\xleftrightarrow{120\ °C}$ Cubique

R*3m* *A mm2* *P mm4* *P m3m*

La phase cubique stable à haute température est non polaire. La symétrie de cette phase est centrosymetrique et non piézoélectrique [11], alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La *figure 17* montre les différents changements de phase et la maille quadratique et cubique.

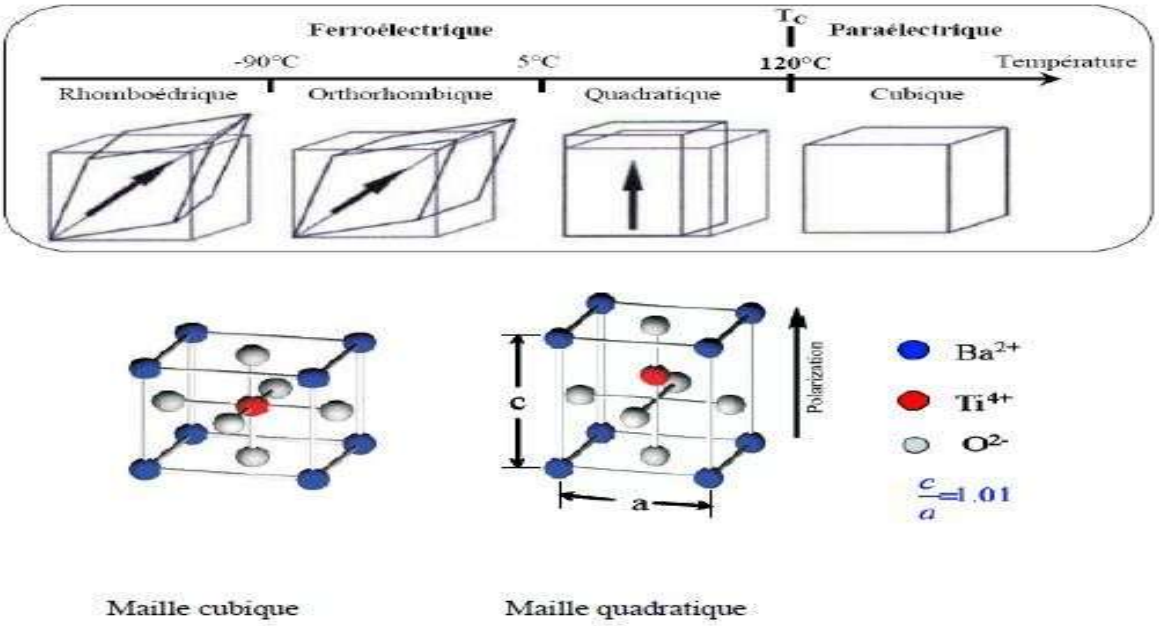


Figure 17 *: Transitions de phases et structure des mailles cubique et quadratique de* $BaTiO_3$ [11].

3. Influence de la température sur la permittivité relative

La figure 18 révèle la variation de la permittivité relative en fonction de la température.

Sur la figure on remarque trois pics qui correspondent aux trois transitions de phases :

- La transition de la phase quadratique à cubique a lieu aux alentours de 130°C et est caractérisé par une augmentation très importante de la permittivité relative.
- La transition de la phase quadratique à orthorhombique a lieu aux alentours de 0°C et se caractérise par une augmentation de la permittivité relative inferieur à celle de la transition quadratique à cubique.
- La transition orthorhombique à rhomboédrique a lieu aux alentours de -75°C et est caractérisé par un pic moins intense que les deux autres pics.

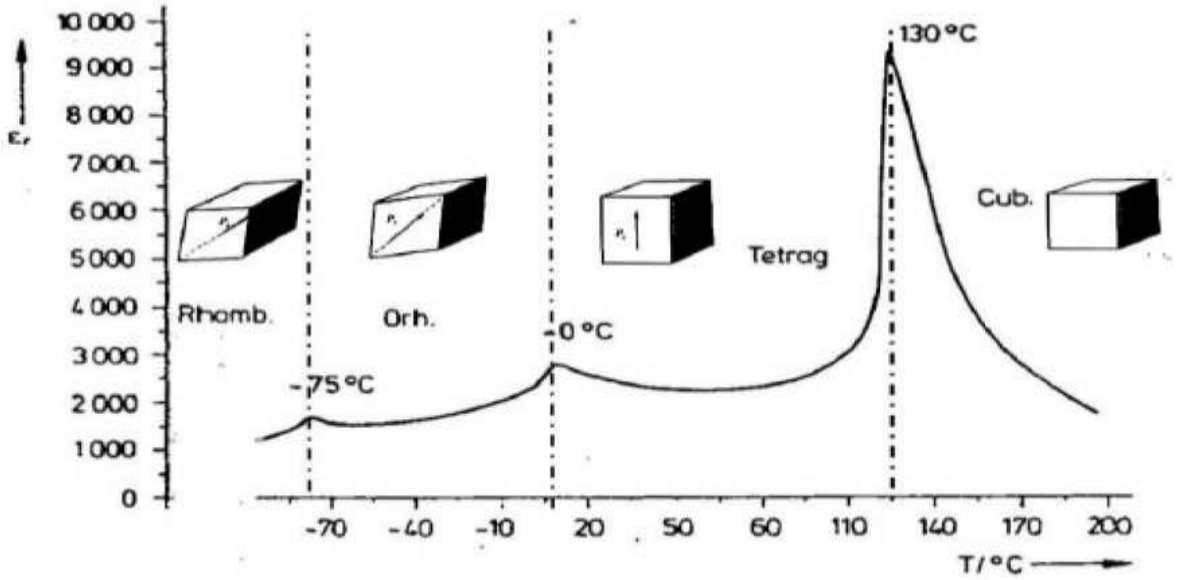


***Figure 18**: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de $BaTiO_3$* [6].

4. Applications

Le titanate de baryum est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des condensateurs multicouches (MLCC's), des condensateurs à couches d'arrêt(BLC), des thermistors PTCR, des détecteurs de gaz et des détecteurs d'humidité. BaTiO3 n'est pas généralement utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Ces dopants ont pour rôle de créer des défauts électroniques au sein de la pérovskite. A température ambiante, la permittivité du titanate de baryum est de l'ordre de 2000 et peut atteindre les 100000 avec certains ajouts tels que Nb_2O_5ou Sb_2O_3 [11].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES DE SYNTHESES ET DE CARACTERISATIONS

I. Techniques de synthèses

Introduction

Les procédés d'élaboration des poudres céramiques de type pérovskite fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en quatre phases :

Il s'ensuit que la synthèse de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans la fabrication des céramiques.

1-eleboration de la poudre

2-mise en forme des échantillons

3-frittage à haute température

4-rectification, finition

Le choix d'une méthode de préparation est l'une des étapes la plus décisive qui requiert beaucoup d'attention. En effet, c'est à ce stade que se dessine la plupart des caractéristiques de la céramique (qualité, coût et la possibilité de mise en œuvre el limite d'application).

1. Synthèse par voie solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients:

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide [11].

2. Synthèse par voie sol-gel

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot gel signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques. La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C.

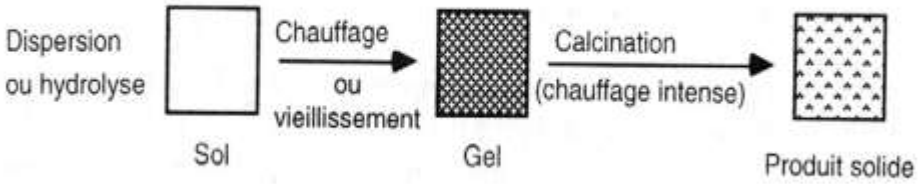


Figure 19: *Etapes de la voie de synthèse sol-gel*

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [8]:

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3.
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule Organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

3. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes.

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa [16]. Il est important de noter que la pression générée par le

système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés.

D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs [17].

Figure 20 *: Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale.*

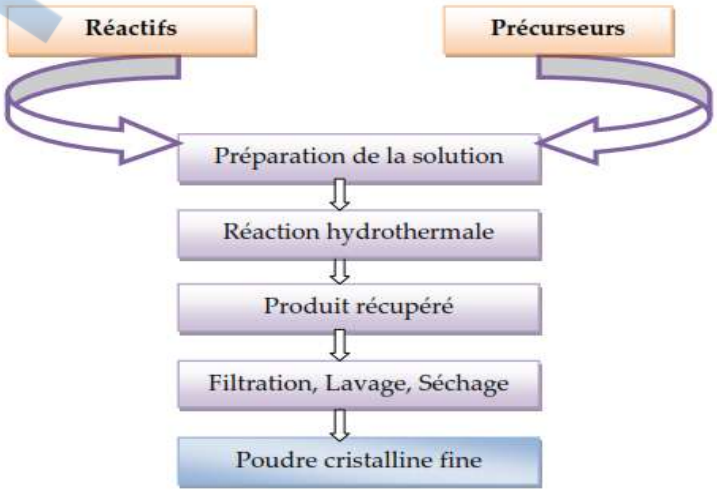


Figure 21*: Procédure de la synthèse hydrothermale*

Rapport-Gratuit.com

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent :

- les réactifs utilisés,
- les conditions de la température et de la pression,
- le temps de réaction,
- les conditions de pH du milieu…
  - du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits poly phasiques [17].

Cette méthode a des avantages suivant [11] :

- L'utilisation de températures inferieurs à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé,
- La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et a températures élevées.
- Homogénéité
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

II. Techniques de caractérisation

1. Analyse radiocristallographique sur poudre (rayon X)

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

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

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

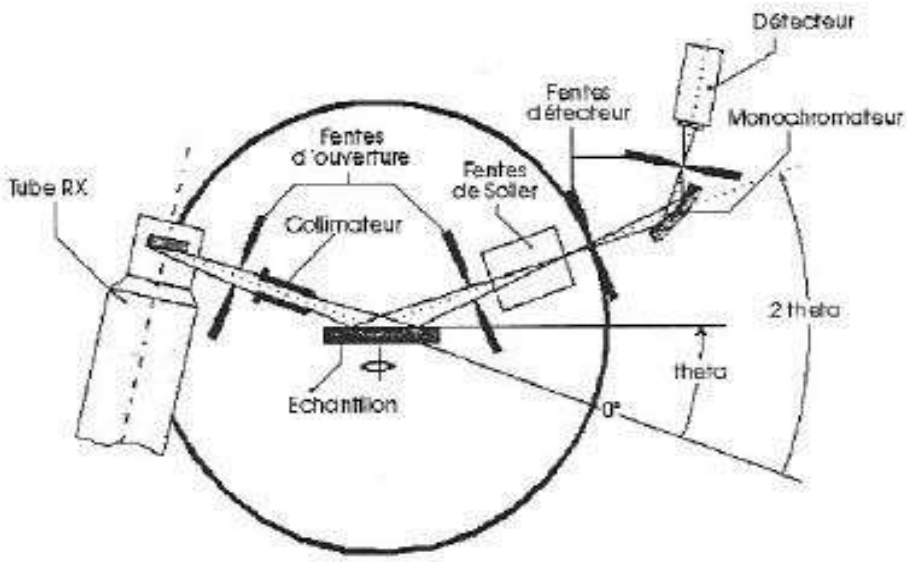


***Figure 22** : Principe du diffractomètre à poudre*

2. La microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est aussi un outil important dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition et à l'étude de l'homogénéité du solide. La préparation des échantillons est relativement facile, puisque la plupart des MEB seulement exige de l'échantillon à être conducteur. La fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produit par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière[19].Ces interactions donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surfaces de poudres [17].

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30KV) crée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4nm. Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes :

- les électrons secondaires : image de la surface dont un contraste topographique, les pointes et les surfaces inclinées apparaissent plus brillantes que les surfaces plane.
- les électrons rétrodiffusés : ils donnent un contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique Z.
- émission de photons X : Des analyses qualitatives, identifications des éléments présents dans le matériau.

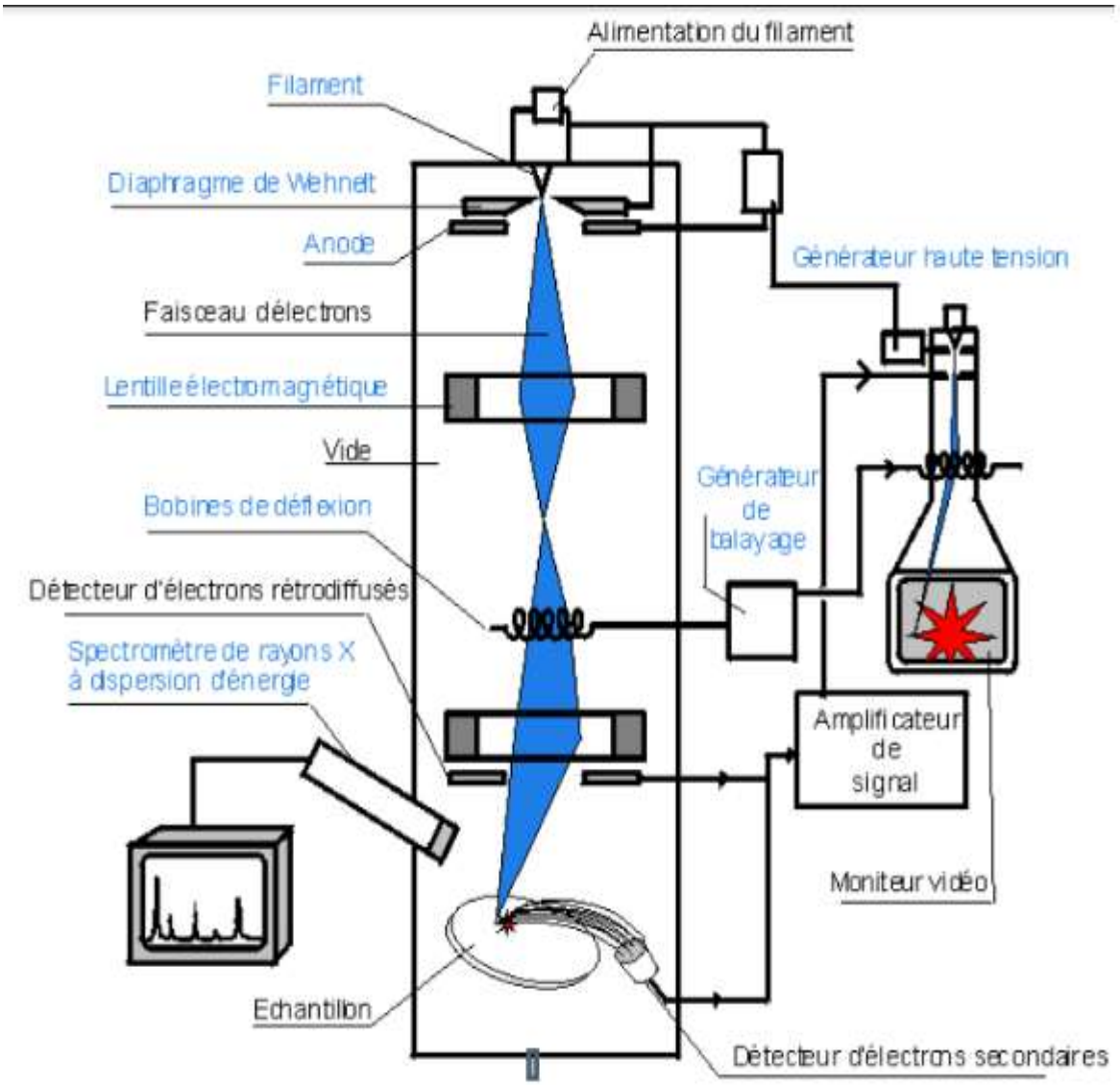


Figure 23 : *Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage*

3. Spectroscopie Raman

Cette technique d'analyse non destructive est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman quel que soit l'état sous lequel ils se présentent et sans préparation préalable particulière. Ce que va nous concerner par la suite c'est la détermination de la nature chimique d'une espèce.

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence, est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- -une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique),
- -une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique), elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

Si la fréquence du photon diffusé est inférieur à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) on parle de **raie Stokes**. En diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intense et pas les raies **anti Stokes** ayant une fréquence

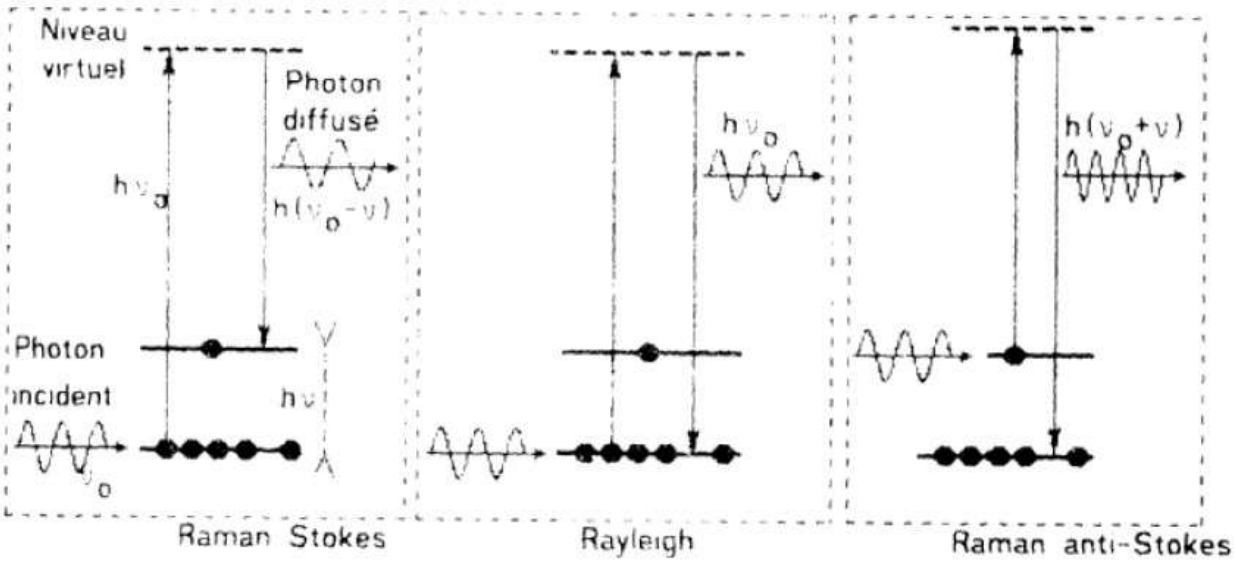


Figure24 *: Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman*

CHAPITRE 3

ELABORATION PAR VOIE SOLIDE ET CARACTERISATION DE TITANATE DE BARYUM DOPE A L'YTTRIUM $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$

I. Synthèse de $Ba_{1-x}Y_x Ti_{1-x/4}O_3$ par voie solide

Produits de départ :

La synthèse des poudres est réalisée sous forme de poudres à l'état solide de *$BaCO_3$*, *TiO_2* et Y_2O_3 qui sont des produits commerciaux dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau suivant;

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
$BaCO_3$	197.35	99	Polyscience Inc.
TiO_2	79.90	99	Riedel-de Haen
Y_2O_3	225.81	99	Riedel-de Haen

Tableau 2 : *Produits utilisées lors de la synthèse.*

La synthèse de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0 ; 0.05 ; 0.1) par réaction à l'état solide est décrit par la réaction suivante :

$$(1-x)BaCO_3 + x/2\ Y_2O_3 + (1-x/4)\ TiO_2 \longrightarrow Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3 + (1-x)\ CO2 \quad (1)$$

Les produits de départ sont pris en quantités stœchiométriques selon la réaction (1), Le mélange est ensuite broyé et homogénéisé pendant une heure et demie dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange [24].

Le mélange est ensuite soumis au chamottage à 300°C pendant 2h avec une montée de de température du four de 5 °C/min. Les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage et homogénéisation durant une heure.

Le produit obtenu est ensuite calciné à 1000°C pendant huit heures, avec une montée de température de 5°C/min. après avoir sortir le produit du four on procéde à un autre broyage pendant 30 min.

Pour x=0 Le produit obtenu à divisé en des échantillons en petites quantités qui seront calciné a différentes températures allant de 800 jusqu'à 1000°C pendant huit heures.

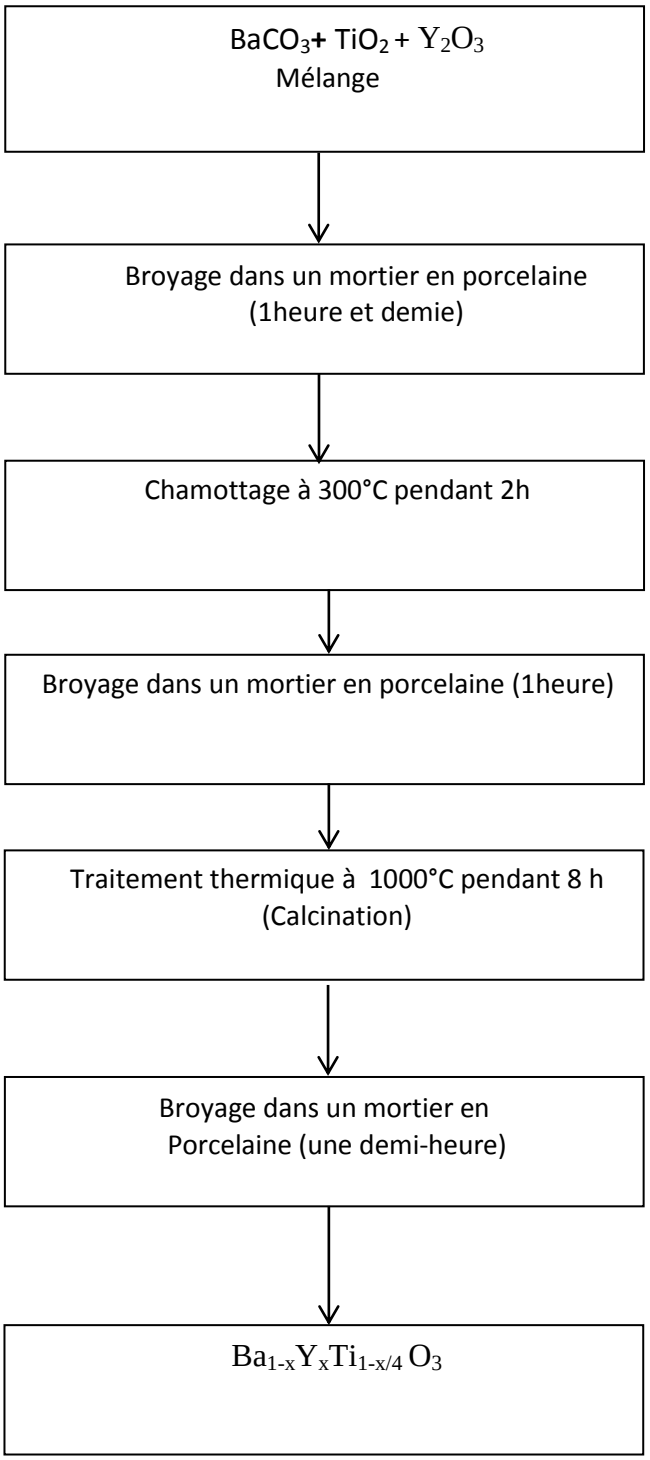


Figure 25 *: procédé de synthèse par voie solide des phases* ***BYT***

II. Caractérisation par diffraction de rayon x

L'analyse des rayons X a été effectué à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque PANalytical-XPert PRO, utilisant un générateur de 3kW. L'analyse est effectuée au rayonnement d'une anticathode de cuivre.

La figure 26 donne le spectre de rayon x de la phase BT préparé par voie solide à différentes températures de calcination.

Le spectre RX de la poudre préparé à 800 °C est caractérisé par l'apparition de la phase pyrochlore Ba_2TiO_4 [26].

A des températures 900 °C et 1000 °C, on remarque la disparaissions de la phase pyrochlore et l'apparition de la phase pérovskite pure.

L'analyse des spectres de RX montre la juxtaposition des deux pics (002) et (200) à la position 2θ = 45.37 pour la température de 800 °C (figure 27). Lorsque la température de calcination augmente (T=1000 °C) les deux pic se séparent. La présence de ces deux pic montre une transition vers la phase quadratique en fonction de la température (le taux x de Y est égal à 0) [27].

D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction sont rassemblées dans le tableau 3 .Pratiquement aucun changement remarquable de volume n'est détecté lors des changements de la température de calcination, tandis que le rapport c/a augmente avec l'élévation de la température de calcination.

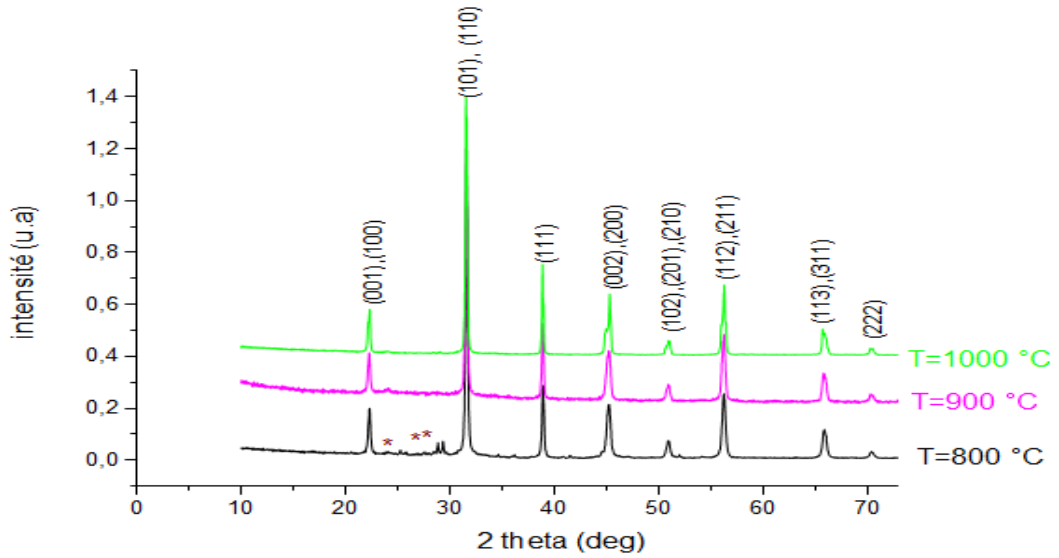


***Figure 26** : diagrammes de diffraction des rayons x de la phase BT obtenue à différentes températures de calcination pendant 8h*

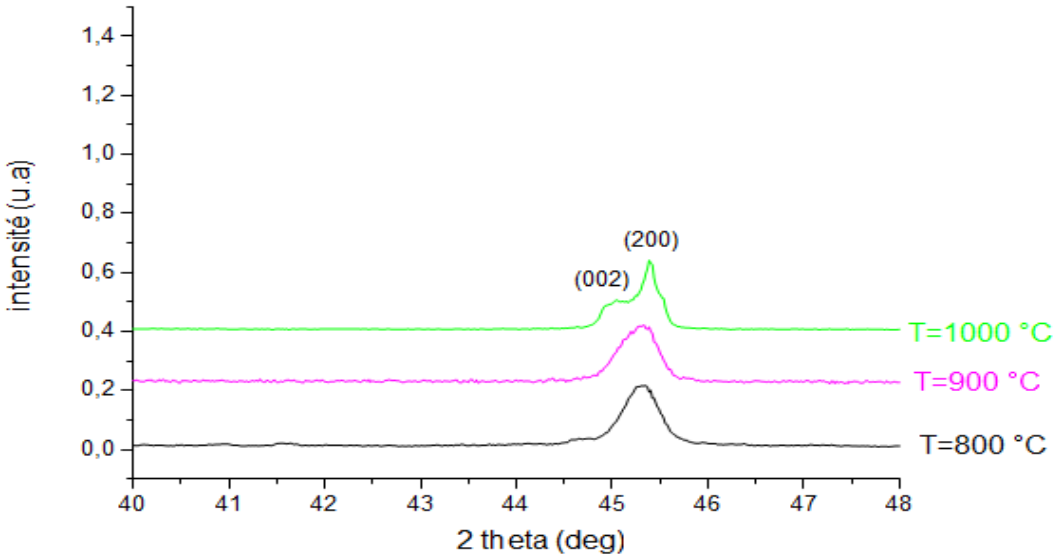


Figure27*: *zom de pic (200) dans l'intervalle [40°,48°]

Température de calcination (°C)	a=b (A°)	c (A°)	c/a (tetragonalité)	Volume $(A°)^3$
800	4.0024	4.0100	1.0018	64.2387
900	4.0014	4.0195	1.0045	64.3572
1000	3.9970	4.0212	1.0060	64.2445

Tableau 3 : *paramètres a et c, le rapport c/a et le volume de la maille de BT élaboré à différentes températures par voie solide* pendant 8h

La figure 28 montre les spectres de DRX des composés de BY_xT (x=0 ; 0.05 ; 0.1) calciné à 1000 °C pendant 8h. Ces spectres présentent les pics principaux de la phase pérovskite de BT pur avec l'apparition d'un pic secondaire à la position 2θ=29.15.

Un zoom sur le pic (111) montre un déplacement de la position de ce dernier vers les plus petites angles, ce qui met en évidence l'incorporation et l'effet du Y sur le BT [2],

Pour x=0, on remarque bien la présence du pic (200) a la position 2θ = 45.37 et du pic (002) à la position 2θ = 45.05°, qui sont caractéristiques de la phase quadratique [26]. Avec l'augmentation du taux de Y, ces deux pics ont tendance à fusionner en un seul pic. Ce qui indique une diminution de la quadracité de la maille et donc une transition de la phase quadratique ver la phase pseudo cubique [2].

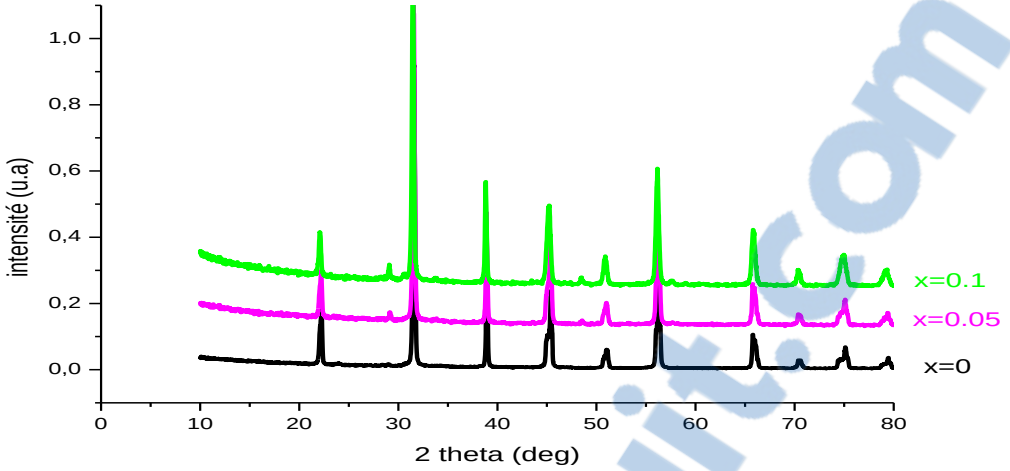


Figure28 *: Diffractogrammes des rayons X des poudres* $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ *Calcinées à 1000°C/8h*

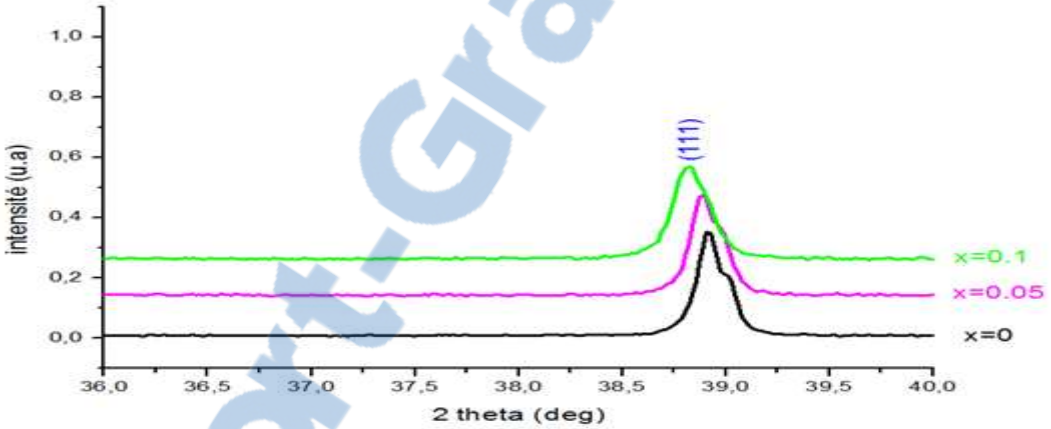


Figure 29 *:zom de pic (111) dans l'intervalle [36°,40°]*

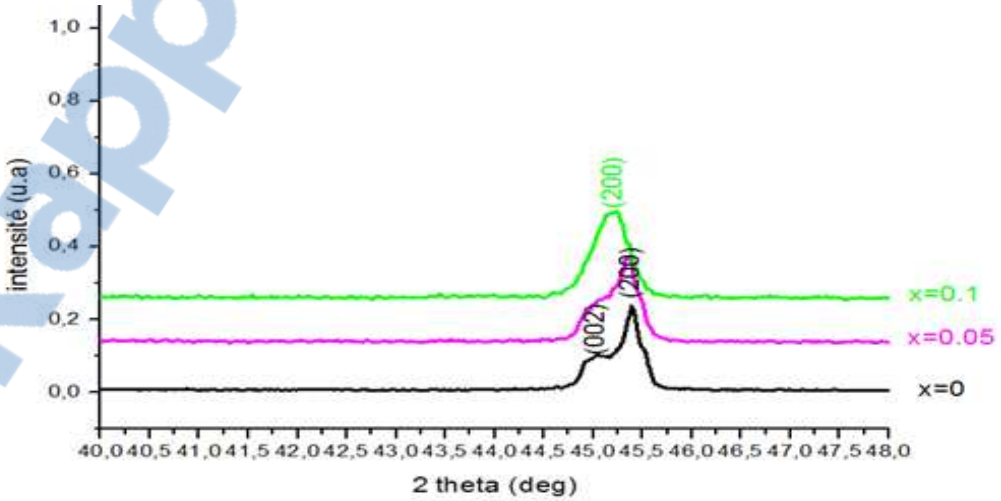


Figure 30 *:zom de pic (200) dans l'intervalle [40°,48°]*

Rapport-Gratuit.com

Pour mieux mettre en évidence l'effet du Y sur les propriétés structurales du BT, nous présentons dans le tableau 4 les caractéristiques des différents pics, et la position de pics, de BY_XT pour les deux taux de Y (x=0 et 0.1), Nous nous focalisons sur les doublets (001)/(100) et (002)/(200). Si ces deux doublets sont bien présents dans le cas du BT pur (x=0) de symétrie quadratique, pour le BY_xT(x=10%), chaque doublet se réduit à un seul pic. il y'a disparition d'un des pics, (001) ou (002), au profit de l'autre, (100) ou (200) respectivement. Seuls subsistent les pics (001) et (200). Ceci met en évidence la transition de la phase quadratique vers la phase pseudo cubique [2].

Pic	$BaTiO_3$		$Ba_{0.90}Y_{0.1}Ti_{0.975}O_3$	
	hkl	angle (2θ)	hkl	angle (2θ)
1	001	22.1001	-	
2	100	22.2419	100	22.0646
3	101	31.5267	101	31.4629
4	110	31.6594	-	
5	111	38.9080	111	38.7969
6	002	45.0506	002	45.0875
7	200	45.3786	200	45.2566

Tableau 4 : *Les pics de diffraction RX et leurs positions pour $BaTiO_3$ et $Ba_{0.90}Y_{0.1}Ti_{0.975}O_3$*

<u>L'effet du yttrium sur les paramètres de maille de $BaTiO_3$</u>

Pour mettre en évidence, l'influence du yttrium sur la structure de $BaTiO_3$, nous avons déterminé les paramètres de mailles a et ***c*** du BY_xT à partir des données de DRX, en utilisant le programme unitcellIII.

	a (°A)	c (°A)	c/a	Volume (°A)
X=0	3.9970	4.0212	1.0060	64.2445
X=0.05	3.9997	4.0129	1.0033	64.1977
X=0.1	4.0074	4.0204	1.0032	64.5640

Tableau 5 : *paramètres a et c, le rapport c/a et le volume de la maille de BYT calciné à 1000 °C*

L'évolution de la quadracité c/a, montre que plus le taux en yttrium augmente plus la tétragonalité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille a et c. On déduit d'après les résultats DRX que l'introduction d'yttrium à une influence sur la structure de BT.

III. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les propriétés vibrationnelles du titanate de baryum sont connues depuis une cinquantaine d'années grâce aux études de Bobovich et Bursian [28], Ikegami [29] et Perry et Hall [30], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk [31] en 1967 pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum.

le tableau 6 presente l'attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique *[32]*.

Fréquence (cm^{-1})	**Symétrie**
36	E(TO)
170	A_1(TO)
180	E(TO), E(LO)
185	A_1(LO)
270	A_1(TO)
305	E(TO + LO)
305	B_1
463	E(LO)
475	A_1(TO)
486	E(TO)
518	E(TO)
520	A_1(TO)
715	E(LO)
720	A_1(LO)

Tableau 6: *Attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [32].*

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1. Les spectres Raman de BT calciné à différentes températures

Les spectres Raman du BT préparé par voie solide à différentes températures de calcination pendant 8 heures sont représentés dans la figure 31.

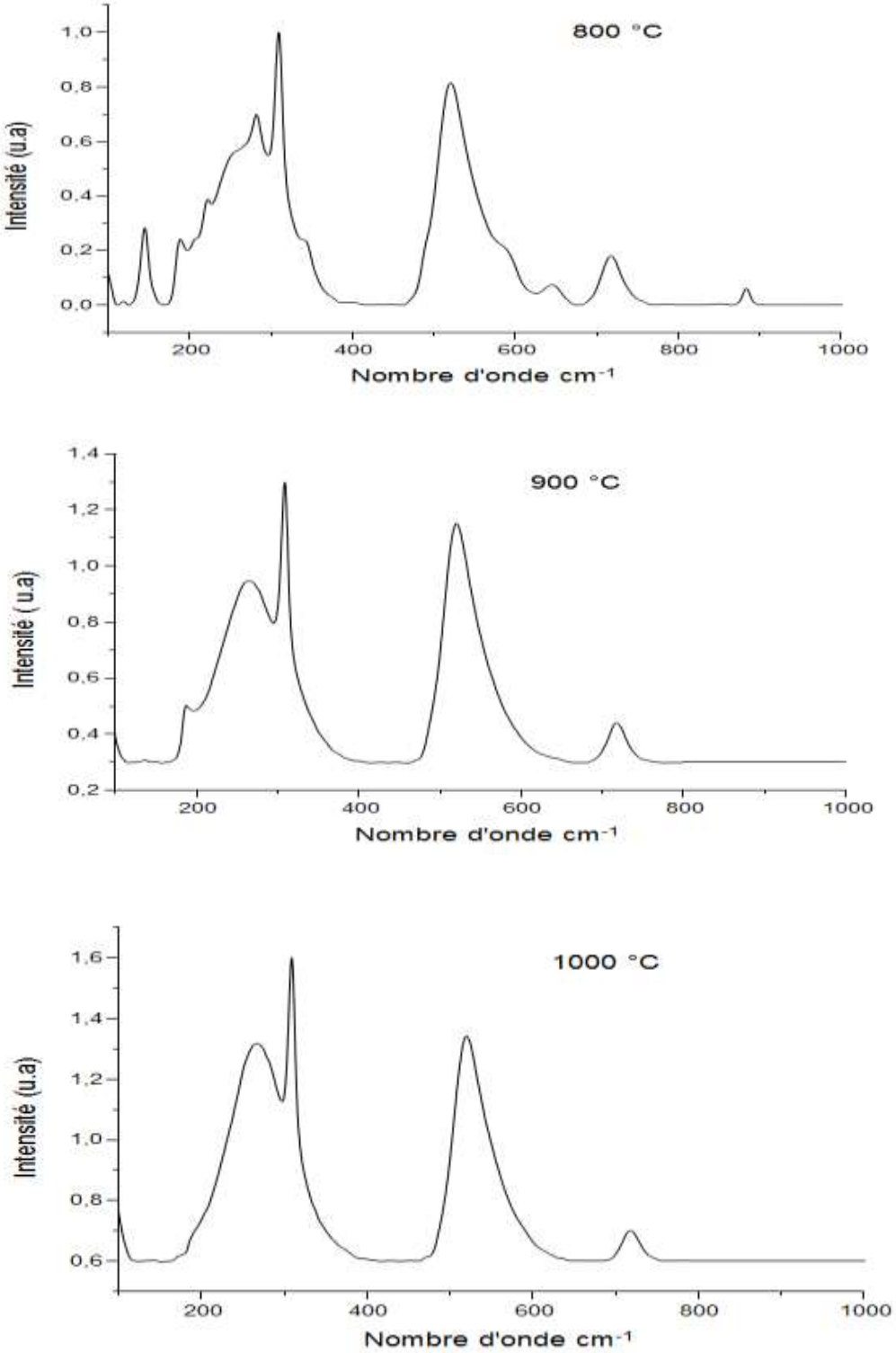


Figure 31 *: spectres Raman à température ambiante de BT calciné a différentes températures dans la gamme de fréquence 100-1000 cm^{-1}.*

Le spectre Raman obtenu pour l'échantillon calciné à 800°C présente plusieurs bandes d'absorption qui ne sont pas cité dans le tableau, (150cm^{-1},650 cm^{-1},900cm^{-1}) .

Sur le spectre Raman du titanate de baryum calcine à 900 et 1000 °C nous observons une bande intense large et asymétrique due au recouvrement des modes A(TO_1), A(LO_1) et A(TO_2), entre 200cm^{-1}et 280cm^{-1}.

On y observe aussi une bande étroite à 305cm^{-1}associée aux modes B_1 et E(TO_3+LO_2), et une bande large et asymétrique à 520 cm^{-1} associée aux modes A_1(TO_3) et E(TO_4) et une autre bande large (peu intense) à 720 cm^{-1} associée aux modes A_1(LO_3) et E(LO_4).

En effet, un grand nombre de chercheurs se mettent d'accord sur le fait que la présence du mode E(TO3) vers 305cm^{-1}qui provient du mode inactif F2u de la phase cubique, est une caractéristique de la phase tétragonale de la maille de BT.

Aussi les modes observés sur nos spectres Raman nous confirment que notre échantillon BT cristallise dans la phase quadratique. Cela en accord avec les résultats de DRX.

2. Les spectres Raman des poudres BY_xT

La figure 32 présente les spectres Raman de BT dopé à l'yttrium. Nous observons les divers modes de phonons actifs caractéristiques de la phase quadratique, cela nous permet de confirmer la cristallisation complète pour ces taux de dopage d'yttrium dans la phase pérovskite quadratique.

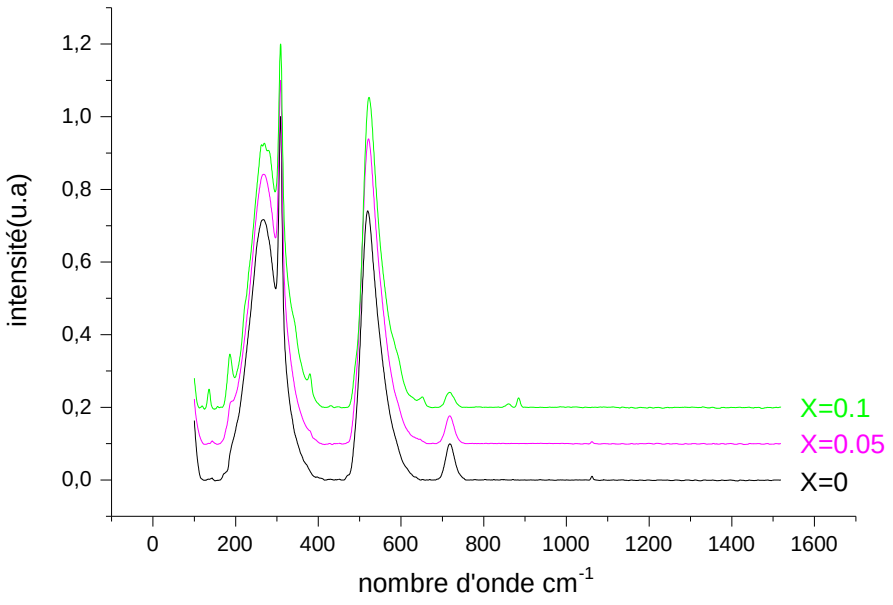


Figure 32: *spectres Raman des poudres BY_xT*

IV. Caractérisation par microscope électronique à balayage

1. Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques et le MEB

La poudre été broyée pour obtenir une poudre fine et homogène. Avant la mise en forme des pastilles, les échantillons sont plastifiés de l'alcool polyvinylique (APV) préparé à 10% de la masse de la poudre et dilué à 2% avec de l'eau distillée (qui sert à éliminer l'apparition des fissures à la surface des pastilles lors de l'utilisation de la pastilleuse).La poudre est ensuite séchée à l'étuve à une température de 70°C.

Le mélange (poudre BY_xT+APV) est compacté par pressage uni-axial à une pression 8 Tonnes, sous forme de pastilles de 12.5 mm de diamètre, et d'épaisseur proche de 1mm. Après le compactage, nos pastilles ne présentent ni fissuration ni feuilletage. La pastille ainsi obtenue est prête à être densifiée, cette étape est appelée le frittage.

Le frittage est alors défini comme une consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus au moins compact, sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Cette évolution entraine une diminution importante(ou bien complète) de la porosité initiale. Le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.

La pastille est alors frittée dans le four à 1000°C pendant 4 heures. Dans le cas des mesures diélectriques, les faces opposées de la pastille sont finalement recouvertes d'une très fine couche de laque à l'argent. La pastille réalisée se place entre les bornes de l'impédance-mètre, l'échantillon est assimilé à un circuit.

2. Caractérisation par MEB de BT fritté à différentes températures

La figure 33 présente la microstructure des différents échantillons du composé BT élaboré par voie solide et fritté a différentes températures (800, 900, 1000 °C) montre que la texture est uniforme et que les grains sont bien répartis et dense. La dimension des grains augmente en fonction de la température.

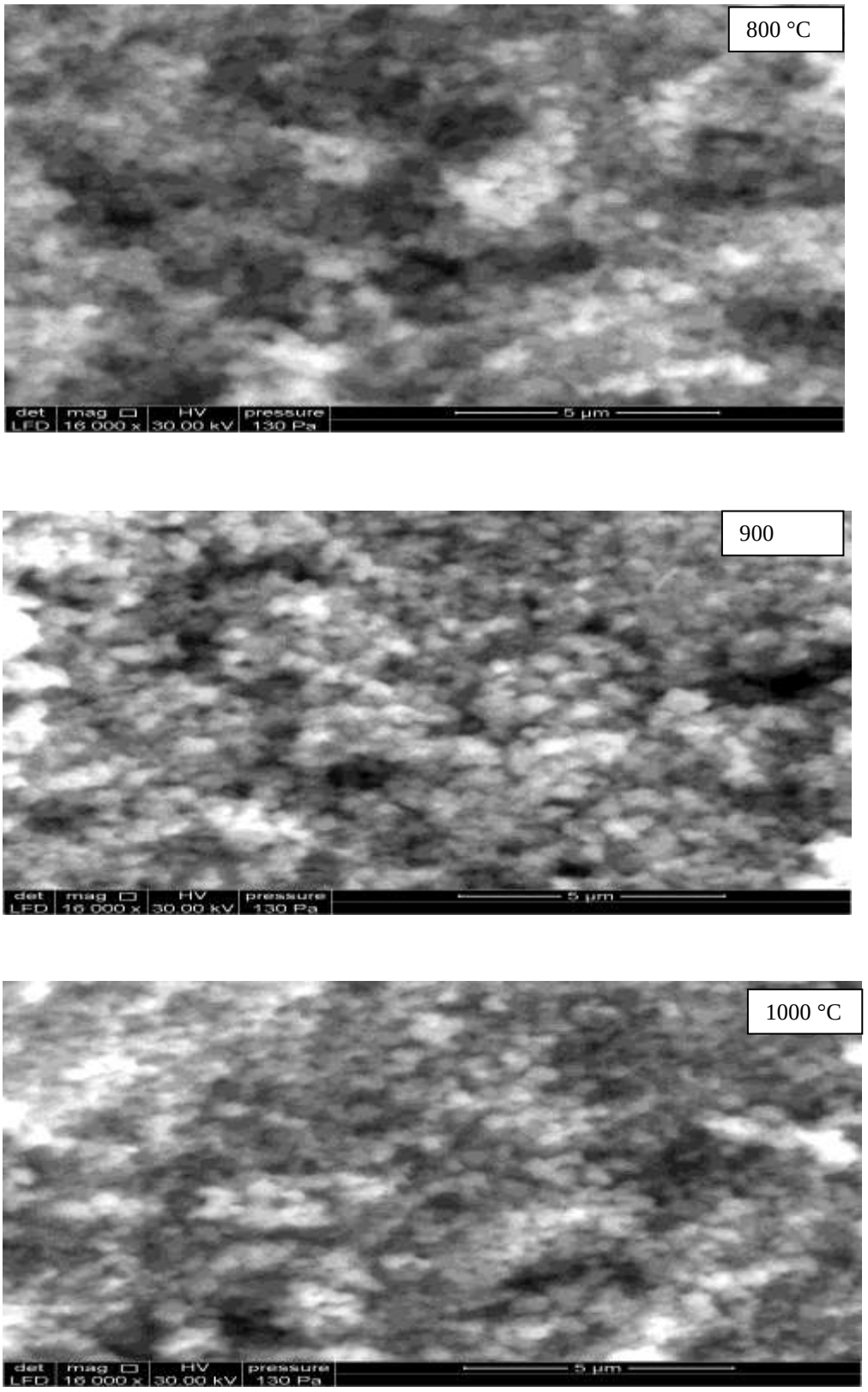


Figure33 : *microstructure du composé BT Elaboré par voie solide et calciné à differentes températures pendant 8h*

La taille des particules augmente avec l'élévation de la température de calcination. Cette évolution est en accord avec celles obtenues par Teraoka et col [33] et Lombardo et col [34] : une température de calcination plus élevée entraîne la formation de grains de plus grande taille En particulier, l'augmentation de la taille de particule est relativement grand pour l'échantillon calciné à 1000°C dans le tableau 7, la taille moyenne estimée est respectivement de 260 et 395 nm pour les échantillons calcinés à 800 et 1000 °C.

Température calcination (°C)	800	900	1000
Taille des grains (nm)	260	320	395

Tableau 7 : *l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de calcination*.

V. Caractérisations diélectriques

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une impédance mètre de type E4980A Précision LCR mètre ,20Hz jusqu'a 2MHz, aux fréquences suivant (1kHz, 50kHz, 100kHz, 500kHz,1MHz ,2Mz). La figure 34 donne l'appareil utilisé pour les mesures diélectriques effectué.

Figure 34 : *l'appareil utilisé pour les mesures diélectriques*

Comme décrit auparavant une fois la pastille est récupérée du four après le frittage, les surfaces sont métallisées avec du laque d'argent pour permettre le contact électrique. Ceci forme un condensateur .La cellule de mesure est chauffée à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur de température (thermocouple).

Les mesures relaissées sont à température variable et à fréquence constant. La pastille est d'abord chauffé jusqu'à 250°C, puis refroidi selon l'inertie de four.

L'impédance-mètre permet à la détermination de la capacité (C_p), et les pertes diélectriques (tanδ) en fonction de la température à différentes fréquences.

$$\varepsilon_r = Cp/C_0$$

Avec $C_0 = \varepsilon_0 * S/e$

Cp: Capacité de la pastillé à différents températures.

ε_r: Permittivité relative.

C_0: Capacité dans le vide du condensateur.

ε_0: Constante diélectrique du vide $8.85.10^{-12}$ Fm^{-1}

S: La surface des armatures du condensateur.

1. Etude des propriétés diélectrique de BT élaboré par voie solide à différentes températures

a. Phase de montée en température de BT calciné à différentes températures

La figure 35 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques BT calciné à 900 et 1000 °C en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de montée.

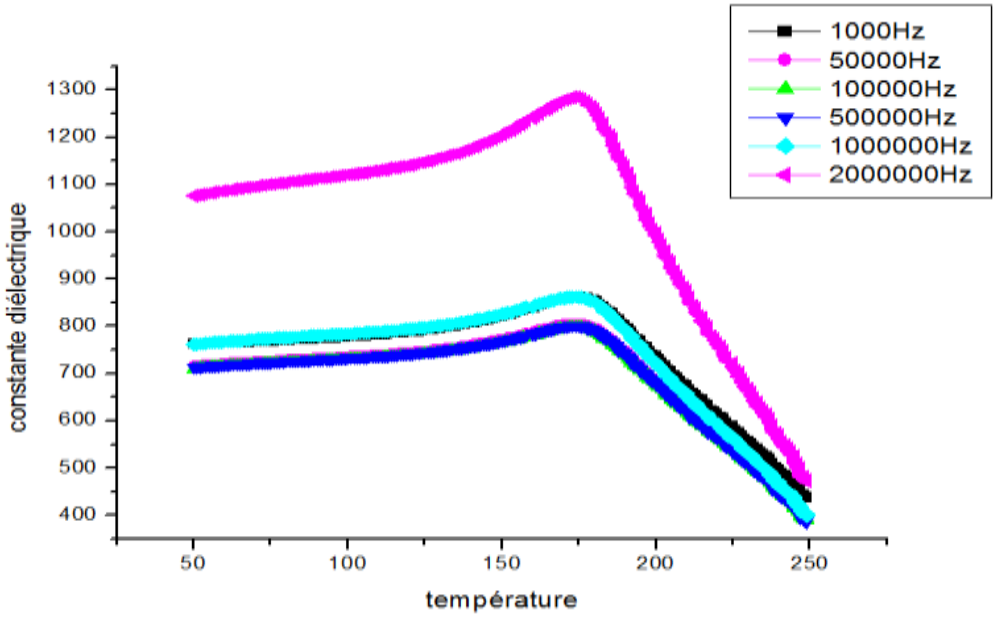
Lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente de façon régulière puis, au voisinage de la température de curie (T_c=174°C pour BT calcine a 900 °C et Tc=186°C pour BT calciné à 1000°C), elle augmente brutalement. Elle passe par un maximum, à cette température pour ensuite décroitre rapidement. La position thermique de cette maximum est indépendante de la fréquence. L'allure de cette transition est typique à celle d'une transition de Curie Weiss ferroélectrique- paraélectrique de type classique.

On remarque aussi que la température de transition T_c augmente avec l'augmentation du température de calcination. Ceci montre que la température de calcination influe sur T_c.

Par contre, la valeur maximale de la permittivité diélectrique diminue avec la diminution de la température de calcination.

On peut être expliquée comme suit : Lorsque la taille des grains est grande, la valeur de la permittivité est importante, D'après nos résultats de MEB des pastilles BT, nous avons remarqué que la taille des grains augmente en fonction de la température de calcination.

Le tableau 8 représente les différentes valeurs de la permittivité relative (Ɛr) et la température de curie Tc, à différents fréquences en phase de montée pour BT calciné à 900°C et 1000 °C.



BT 1000 °C

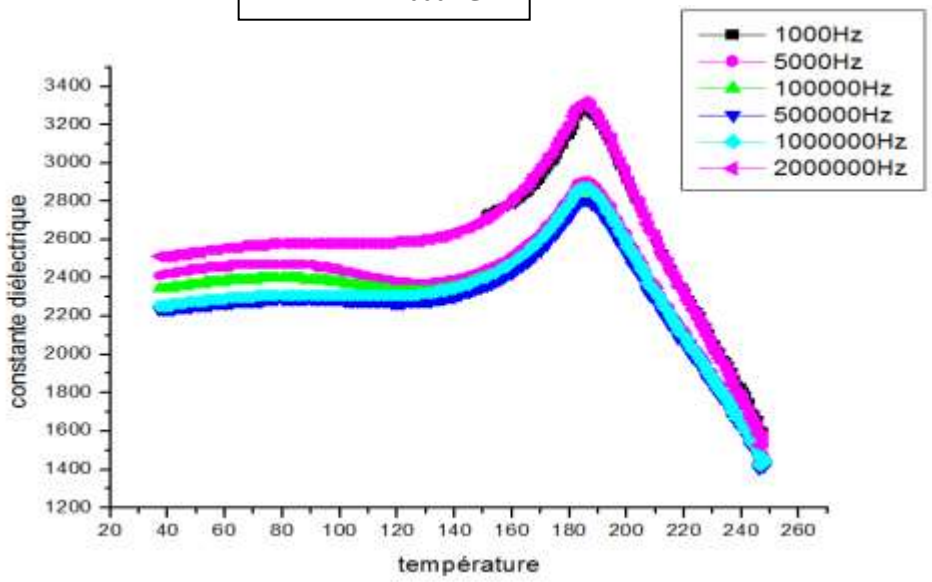


Figure 35 *: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température sous différentes fréquences (1KHz< f<2MHz) en phase de montée pour BT calciné a 900°C et 1000 °C*

	Tc (°C)		ε_r	
Fréquence(Hz)	BT(900)	BT(1000)	BT(900)	BT(1000)
1000	174	185	863.07	3274.8
50000	174	185	805.45	2904.7
100000	174	184	798.41	2859.9
500000	174	184	801.22	280.38
1000000	173	185	863.07	2871.1
2000000	173	185	1284.77	3319.7

Tableau 8 *: les différentes valeurs de la permittivité relative (εr) et la température de curie Tc à différentes fréquences en phase de montée pour BT calciné à 900°C et 1000 °C*

b. Phase de descente en température de BT calciné a différentes températures

La figure 36 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques BT calciné à différents températures en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de descente en température.

Étant donné que dans le processus de refroidissement le matériau devient plus stable et plus homogène. Donc l'évolution de la permittivité diélectrique en descente, sera plus précise que dans le cas de la montée de température.

Lors du refroidissement et pour différents température de calcination le tableau montre aussi que la température de transition Tc augmente avec la température de calcination, et la valeur maximale de la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

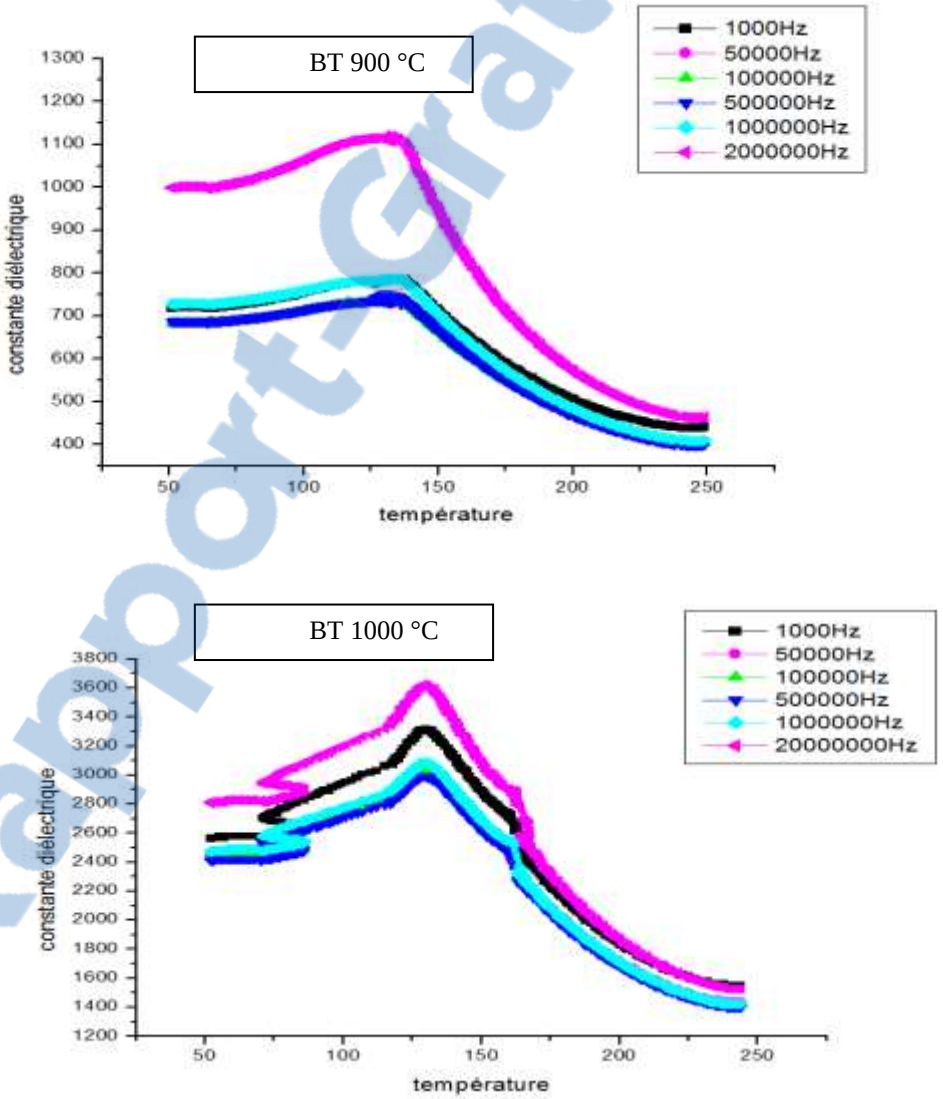


***Figure 36** : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température sous différentes fréquences (1KHz< f<2MHz) en phase de descente pour BT calciné à 900°C et 1000 °C*

Rapport-Gratuit.com

Le tableau 9 représente les différentes valeurs de la permittivité relative (ε_r) et la température de curie Tc à différentes fréquences.

	Tc (°C)		ε_r	
Fréquence(Hz	BT(900)	BT(1000)	BT(900)	BT(1000)
1000	127	130	728.54	3319.7
50000	127	130	777.18	3061.8
100000	127	130	771.47	3039.3
500000	127	130	773.70	2994.5
1000000	127	130	727.42	3084.2
2000000	127	130	1113..52	3622.5

Tableau 9 : *les différentes valeurs de la permittivité relative (ε_r) et la température de curie Tc à différentes fréquences en phase de descente pour BT calciné à 900°C et 1000 °C*

2. Etude des propriétés diélectrique de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ élaboré par voie solide

a. Phase de montée en température de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)

La figure 37 montre l'évolution de la permittivité diélectrique de céramique **$Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)** préparé par la voie solide calciné a 1000°C pendant 8 h en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de monté en température.

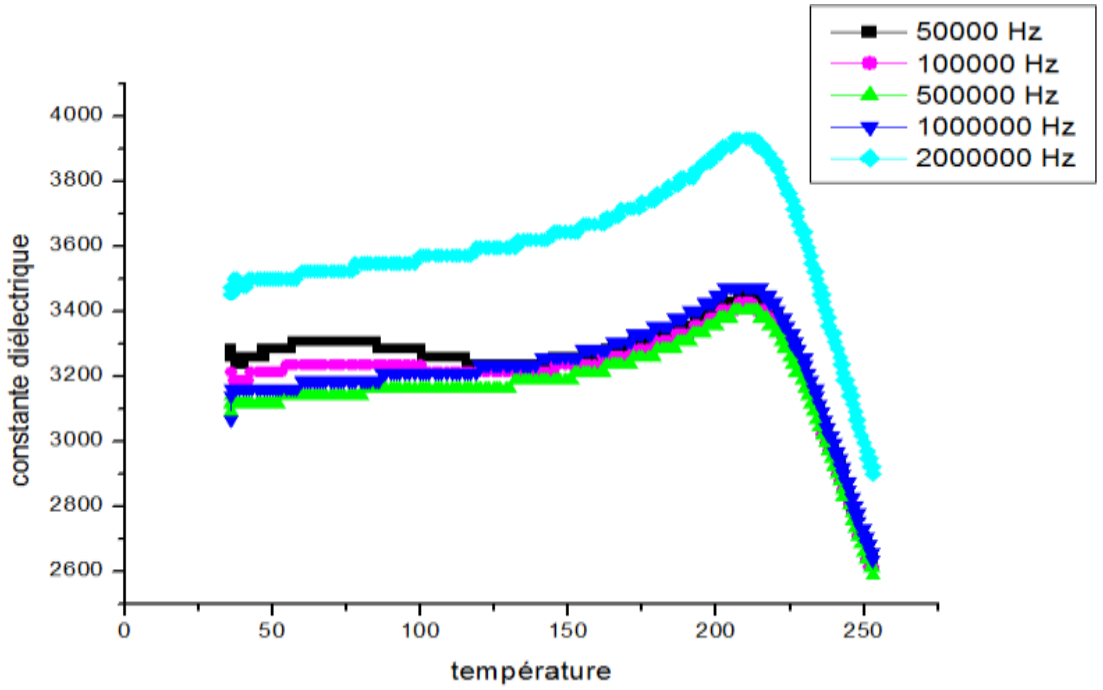


Figure 37 *: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température sous différentes fréquences (50KHz< f<2MHz) en phase de montée pour $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$(x=0.05)*

Le tableau 10 présente les différentes valeurs de la permittivité relative (εr) et la température de curie Tc à différentes fréquences en phase de monté en température.

Fréquence(Hz)	50000	100000	200000	1000000	2000000
Tc (°C)	208	208	206	204	206
ε_r	3451.29	3427.32	3403.35	3475.26	3930.64

Tableau 10 *: les différentes valeurs de la permittivité relative (εr) et la température de curie Tc à différentes fréquences en phase de monté en température pour $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)*

b. Phase expérimentale de descente en température de $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)

La figure 38 montre l'évolution de la permittivité diélectrique de céramique **$Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)** préparé par la voie solide calciné a 1000°C pendant 8 h en fonction de l température et pour différentes fréquences dans la phase de descente en température.

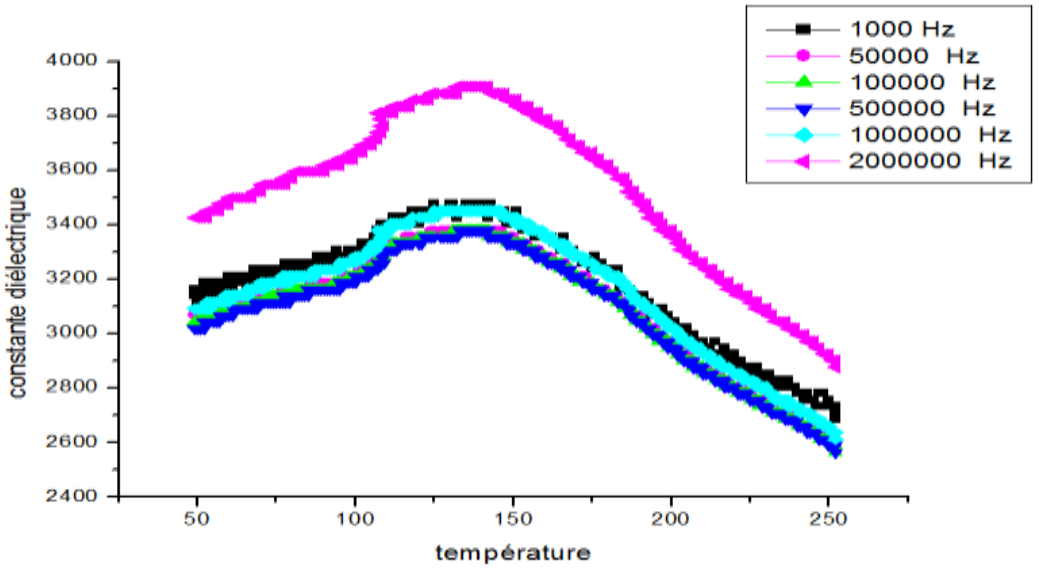


Figure 38 *: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température sous différentes fréquences (1KHz< f<2MHz) en phase de descente pour $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ (x=0.05)*

Le tableau 11 représente les différentes valeurs de la permittivité relative (εr) et la température de curie Tc à différentes fréquences dans la phase de descente en température

Fréquence(Hz)	1000	50000	100000	200000	1000000	2000000
Tc (°C)	125	124	131	133	125	132
ε_r	3475.26	3379.39	3379.39	3403.35	3451.29	3906.67

Tableau 11 *: les différentes valeurs de la permittivité relative (εr) et la température de curie Tc à différentes fréquences en phase de descente en température pour $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$(x=0.05)*

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

c. Effet de l'yttrium sur l'évolution de Ɛr pour les composés BYxT

On se basant sur la phase de descente qui est plus précise on observe que la permittivité relative maximale ε_r max augmente et Tc diminue avec Le taux d'yttrium.

$Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$	X=0	X=0.05
ε_r	3622	3906.67
Tc	130	125

***Tableau 12** : l'évolution de Ɛr et Tc pour les composés BY_xT*

d. Type de comportements ferroélectriques

❖ Ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase abrupte, à Tc de la phase polaire vers la phase non polaire, traduite par la discontinuité de ε_r au-dessus de T_C la loi de Curie Weiss. La température de transition Tc est indépendante de la fréquence. Le comportement paraélectrique d'un ferroélectrique normal est parfaitement décrit par la loi habituelle de Curie - Weiss:

$$1/\ \varepsilon r=1/C*(T-T_0)$$

Où C et T_0 sont respectivement la constante et la température de Curie - Weiss.

La figure 39 représente 1/ Ɛr en fonction de la température pour une fréquence de 1 KHz, Cette figure montre que La loi de Curie Weiss est bien respectée pour le titanate de baryum pur, car les courbes de 1/ Ɛr (T) sont des quasi droites, donc la transition est typique de celle de Curie – Weiss, alors le matériau en question est un ferroélectrique classique. Mais l'insertion d'yttrium dans la matrice de $BaTiO_3$ indique une déviation des points expérimentaux, par rapport à la loi standard de Curie-Weiss ce qui montre qu'on s'écarte de cette loi.

En effet le pic de la transition ferroélectrique-paraélectrique est assez large, ce qui empêche de bien définir la température de transition pour laquelle la céramique bascule de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique [35]. Ce caractère diffus peut être expliqué par l'existence de microrégions polaires dans la phase paraélectrique à une température supérieure à T_m [36,37]. Pour déterminer la température de Curie, nous avons recours à la loi de puissance en forme linéaire pour décrire le caractère diffus des transitions.

A partir des mesures, on peut déterminer les valeurs de la constante de Curie C, elles sont reportées dans le tableau 13 et représentées sur la figure 39. On y observe que la constante de Curie de BaTiO3 pour 1 KHz augmente avec l'augmentation de température de calcination. Et augmente aussi avec le dopage par l'yttrium.

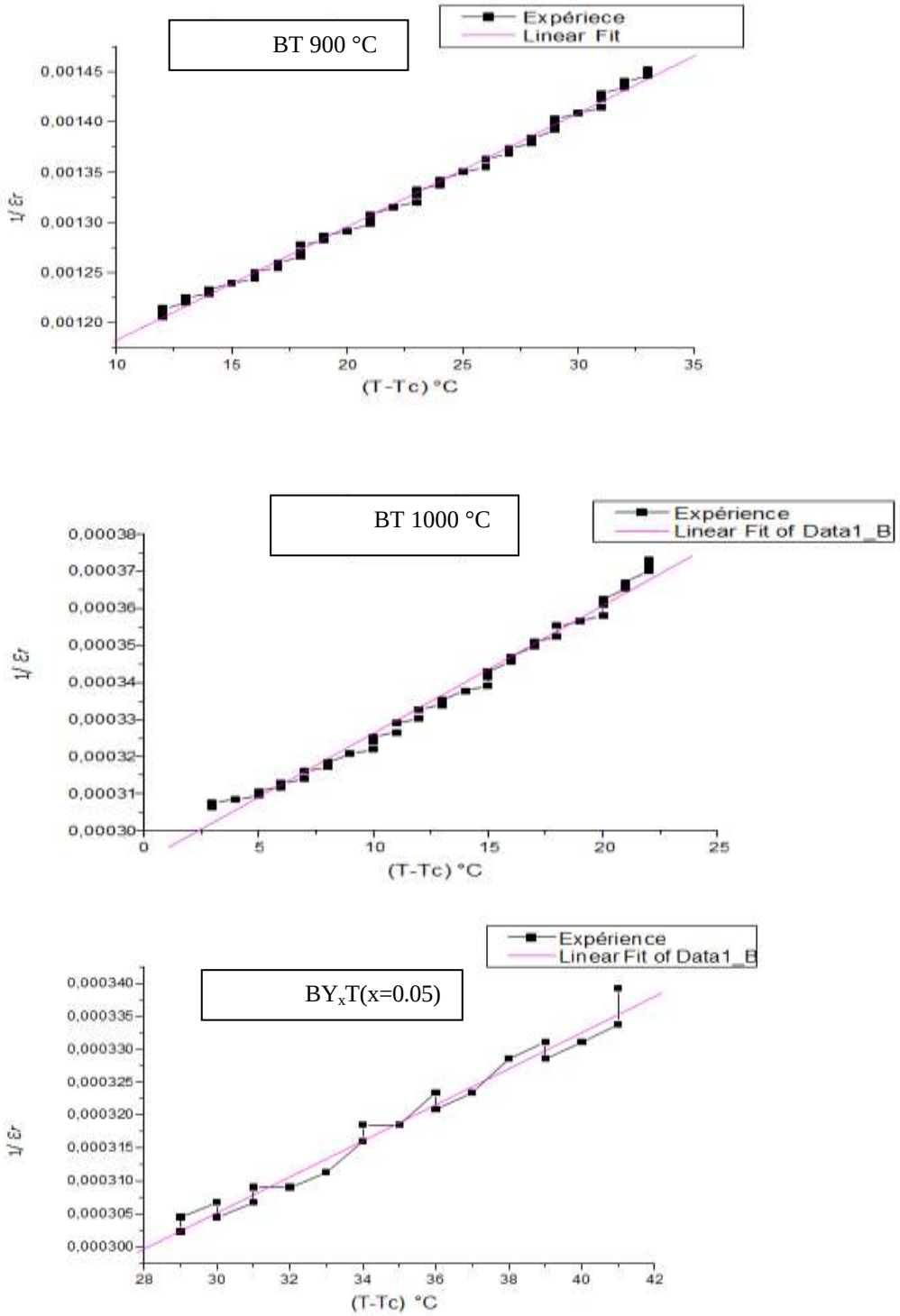


Figure 39 *: Comportement ferroélectrique du composé BT calciné a 900 et 1000 °C et de BY_xT (x=0.05) dans le domaine para-électrique(T>Tm) à 1KHz*

Composé	**BT 900**	**BT 1000**	**BY_xT(x=0.05)**
Constante de curie -weisse (C)	**88422.02**	**291120.81**	**366883.61**

Tableau 13 *: la constante de Curie (C) du composé BT calciné a 900 et 1000 °C et de BYxT (x=0.05) pour une fréquence de 1KHz*

❖ Transition diffuse

La loi de Uchino

Entre les ferroélectriques classiques et relaxeurs, il existe une autre famille qui manifeste un maximum très diffus de la constante diélectrique, insensible à la variation de la fréquence.

La variation thermique de la constante diélectrique, dans la région paraélectrique ($T>T_m$), pour ces matériaux, est gouvernée:

1. par la loi de puissance généralisée d'Uchino [38]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r\max}}\left[1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^2}\right]$$

L'exposant critique γ est un coefficient empirique qui décrit le caractère diffus de la transition:

- $\gamma = 1$ pour une transition classique;
- $1 < \gamma < 2$ pour une transition diffuse;
- $\gamma = 2$ pour un ferroélectrique relaxeur, ou totalement diffus.

δ : renseigne sur le degré d'étalement du pic

2. Ou par la loi d'Uchino modifiée (sans dimension) [39]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r\max}}\left[1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma}\right]$$

Application de la loi de Uchino

Nous avons vu que $\mathbf{BY_{0.05}T}$ montre un comportement diélectrique non classique. Ce comportement se traduit par une déviation des points expérimentaux par rapport à la loi standard de Curie – Weiss. La figure 40 illustre le comportement ferroélectrique de ce composé suivant la loi d'Uchino modifiée, sous forme d'une droite d'équation ci-dessous.

$$Ln\left[(\varepsilon_{\max}/\varepsilon_r) - 1)\right] = \gamma Ln\left[T - T_m\right] - \gamma Ln(2\delta)$$

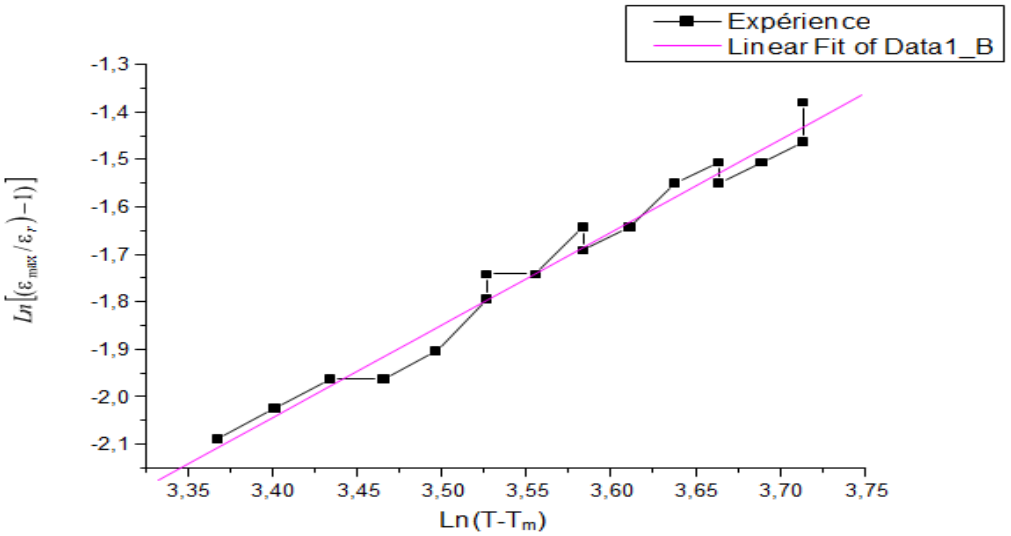


Figure 40 *: évolution de la loi d'Uchino de* $BaY_{0.05}TiO_3$ *dans le domaine para-électrique (T>Tm) à 1 KHz*

Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite. Ce qui montre que ce composé suive bien cette loi de puissance modifiée, dont l'approche théorique permet la détermination du coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss (Si γ=1 on se ramène à la loi standard de Curie-Weiss).

- La valeur de γ=1.95 et δ=42.81 cela entraine que notre composé passe vers un état de relaxation. Le comportement diffus de la transition est considéré comme résultat des contraintes inter-cristallines qui se manifeste lors de la transition.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques des matériaux de type pérovskite.

L'intérêt de notre travail, a porté, sur l'incorporation de l'yttrium dans la structure cristalline de BT et l'étude de ses effets sur les propriétés structurales et diélectriques. L'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales et diélectrique de pérovskite $BaTiO_3$ a été réalisée.

Les matériaux $Ba_{1-x}Y_xTi_{1-x/4}O_3$ ont été obtenu pur et cristallisent bien dans la phase de type pérovskite. Ces composés ont été caractérisé par : diffraction de rayon x, spectroscopie Raman et MEB

Suite à ces analyses, on a obtenu les résultats suivant :

- Le $BaTiO_3$ obtenu par voies solide à 1000°C pendant 8 heures est bien une phase pur avec une structure quadratique. La température de calcination à un effet sur la symétrie de

- Pour des taux faible de Y (x=0, 0.05, 0.1) l'yttrium s'insère bien dans la phase BT conduisant a une transition de phase : quadratique vers la pseudo cubique.

- L'analyse par MEB de BT calciné à 800,900, et 1000 °C montre l'effet de la température de calcination sur la taille des grains. En particulier, l'augmentation de la taille de particule est relativement forte pour l'échantillon calciné à 1000°C.

- La caractérisation diélectrique de BT montre que lorsque la taille des grains augment, la valeur de la permittivité $\varepsilon_{r\ max}$ devient importante.

- Par ailleurs, l'insertion de Y diminue la température de transition et augmente la valeur du maximum de la constante diélectrique εr max. et entraine l'apparition d'un caractère diffus.

.

Bibliographie

[1] Mme Meyar Meriem, Mémoire de Magister, Etude du système chimique BaTiO-SrF-LiF: synthèse et caractérisation, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2005).

[2] Abdelhalim ELBASSET, Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium, thèse doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014).

[3] E. Patiño, A. Stashans, R. Nieminen, Key Eng. Mater., 206-213 (2002) 1325-1328.

[4] T.J. Hwang, G.M. Choi, Sensord and Actuators, B40 (1997) 187-191.

[5] J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, J. Am. Ceram. Soc., 82(5) (1999) 1345-1348.

[6] B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN and al, appl. Phys. Lett, vol.74, (1999), 20592061.

[7]-Abdelhedi Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO3-NaNbO3 (M =Ba,Ca), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).

[8] Mme Soumiya Moussaouit, Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation physicochimique De Ba1-xMgxTiO avec: x = 0; 0.2; 0.4; 0.6 ; 0.8; 1, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014).

[9] Mr David Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procède d chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières,Université de CAEN (2006).

[10] Mr Jean Ravez, Les Diélectriques de types pérovskites pour condensateurs céramiques, Cours de la libération, Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I (1986).

[11] Eric Boucher, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat, université de Lyon (2002).

[12]-Frèdiric Giraud, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doctorat, (2002).

[13]-R. Bounouia, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).

[14]-Gaël Sebald, Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation, Thèse doctorat, (2004).

[15] William Summer Oates, Fracture of ferroelectric materials, Thesis presented to the academic faculty, Georgia institute of technology, (2004).

[16] Abed lmadjid Benayad, Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse doctorat, (2005).

[17] B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium, (2003).

[18] smolenski (G.A), Rozgachev(K.I.) .Zh. Tekh. Fiz , 195 , 24 , 1751.

[19] Shirane (G) , Suzuki (K), J . Phys . soc . Jpn , 6 , 274 (1951).

[20] Kell (R.C) . Hellicar (N.J.), Acoustica , 6 , 253 (1956).

[21] Triebwasser (S), Phys . Rev , 114, 63 (1959)

[22] Ravez (J) . Hagenmuller (P) .J. Fluor. Chem, 26, 395 (1984).

[23] Jean Ravez, l'actualité chimique , les diélectrique de type pérovskite, septembre (1986).

[24] Mr Lidjici Hamza, Thèse de doctorat, Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2011)

[25] D.H. cruz. Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval,(2004).

[26] J. A. Bland , The crystal structure of barium orthotitanate, Ba2TiO4

[27]. J. Zhang, J. Zhai, X. Chou, J. Shao, X. Lu, X. Yao, Acta Materialia 57, 4491–4499, (2009).

[28] Y. S. Bobovich and E. V. Bursian, Opt. and Spectroscopy, Vol. 11, P. 69, (1961).

[29] S. Ikegami, J. Phys. Soc. Jap., Vol. 19, P. 19, (1964).

[30] C. H. Perry, and B. Hall, Phys. Rev. Lett., Vol. 15, P. 700, (1965).

[31] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, Solid State Communications, Vol. 5, P. 429, (1967)

[32] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz, Sol. St. Commun, Vol. 5, P. 429, (1967).

[33] Y.Teraoka, H.Kakebayashi, I.Moiguchi, S.Kagawa, Chem.Lett. (1991) 673.

[34] E.A.Lombardo, K.Tanaka, I.Toyoshima, J.Catal. 80 (1983) 340.

[35] L. D. Landau and E. M. Lishfitz, « Statistical Physics » Pergamon, London-Paris (1959).

[36] G. Burns and F. H. Docal, Phys. Rev. B Vol. 28, P. 25-27, (1983).

[37] X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, J. Appl. Phys., Vol. 79, (1996).

[38] K. Uchino and S. Nomra, Ferooelectric lett., Vol. 44, P. 55-61, (1982).

[39] N. S.Echatoui, T. Lamcharfi, S.Sayouri, L, Hajji, A. Alimoussa, Phys.Chem.News, Vol 26, 40-46,(2005).

Rapport-Gratuit.com