



FACULTE DE SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat

Présenté par :

Mme LAMRANI Epouse AMAOUZ Nouara

SPECIALITE : Chimie

OPTION : Chimie des Matériaux

Sujet :

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX
DIELECTRIQUES A STRUCTURES PEROVSKITE
COMPLEXE DE TYPE $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_3$ (A=Sr, B=Zr, ...)***

Soutenue le : 22 /05/ 2011 à 10h

Devant le jury composé de :

Mr EL KECHAI Omar	<i>Professeur</i>	<i>U.M .M, Tizi-ouzou</i>	<i>Président.</i>
Mr ALIOUAT Mohamed	<i>Professeur</i>	<i>U.M.B, Boumerdes</i>	<i>Rapporteur</i>
Mr HOUIVET David	<i>Professeur</i>	<i>E.I.C Université de Caen, France</i>	<i>Examineur</i>
Mr BOUZID Abderrazak	<i>MC Classe A</i>	<i>C.U.Bordj Bou Arreridj</i>	<i>Examineur</i>
Mr MECHERI Mohand Ouamar	<i>Professeur</i>	<i>U.M.M.Tizi Ouzou</i>	<i>Examineur</i>
Mr TEZKRATT Said	<i>MC Classe A</i>	<i>U.M.M.Tizi Ouzou</i>	<i>Invité</i>

Je dédie cette thèse de doctorat

A mon mari et mes enfants Moumouh et Youyou

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

A mes beaux frères

et belles sœurs

A tous mes neveux et nièces.

Remerciements

*Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimiques « LCAGC » à l'Université de Tizi Ouzou, sous la direction de Monsieur **Saïd TEZKRATT**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Mohamed ALIOUAT**, Professeur à l'Université de Boumerdès et membre du laboratoire pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute et sa gentillesse.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Omar EL KECHAI**, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **David HOUIVET**, Professeur à l'Ecole d'Ingénieur de Cherbourg, l'Université de Caen, Basse-Normandie ESIX, qui a aimablement accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur.*

*Que Monsieur, **Abderrezak BOUZID**, Maître de conférence au Centre universitaire de Bourdj Bou Arriridj, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant qu'examinateur, à juger minutieusement ce mémoire et participer au jury.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Mohand Ouamar MECHERI**, Professeur à L'UMMTO pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire parti du jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent, une nouvelle fois, à Monsieur **Saïd TEZKRATT**, Maître de conférences à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO), pour ses conseils et ses encouragements tout au long de la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude.*

*C'est avec beaucoup de reconnaissance que je remercie Messieurs **Jérôme BERNARD** Maître de conférences et **David Houivet**, Professeur à l'école d'Ingénieur de Cherbourg, Université de Caen, membres et responsables de l'équipe « Céramique, Capteur et Composants passifs » à LUSAC pour m'avoir accueillie et permis de réaliser une partie des caractérisations dans leur équipe : votre disponibilité, votre gentillesse et vos qualités scientifiques et techniques ont été, pour moi, des aides précieuses lors de mes stages. Un grand merci à l'ensemble des chercheurs et personnels de LUSAC.*

*Je suis redevable à Monsieur **Sylvain MARINEL**, Professeur à l'Université de CAEN, pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer deux stages de formations dans son équipe céramique au sein du laboratoire CRISMAT, et aussi pour ses conseils et ses remarques.*

Je tiens à remercier également l'ensemble des personnels et doctorants du LCAGC, et toutes mes amies et tous mes collègues de l'UMMTO.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents, à mes frères et sœurs et à mes beaux frères et belles sœurs, qui m'ont toujours soutenue dans mes choix et m'ont permis d'arriver jusqu'ici. C'est à eux que je dois la réussite de ces années d'études. Enfin, toutes mes pensées vont à mon mari Ahcène qui m'a toujours soutenu et à nos deux garçons Ramdane dit Moumouh et Youcef, à qui je dédie cette thèse de doctorat.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES	4
I / LA CERAMIQUE.....	5
I-1 / Définitions de la céramique.....	5
I-2 / Présentation des céramiques	5
I-3 / Les différentes familles de céramiques techniques.....	7
II / LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES.....	8
II-1 / Introduction aux matériaux diélectriques.....	8
II-2 / Les différents types de diélectrique	8
II-3 / la polarisation et constante diélectrique.....	10
II-4 / les pertes énergétiques.....	14
II-4-1 / Les pertes diélectriques	14
II-4-2 / La résistance d'isolement ' La résistivité'.....	16
II-5 / Le coefficient de température	16
III / LES CONDENSATEURS.....	18
III-1 / Introduction	18
III-2 / Les différents types de condensateurs.....	19
III-2-1 / Les condensateurs électrolytiques.....	19
III-2-2 / Les condensateurs à diélectriques souples.....	20
III-2-3 / Les condensateurs céramiques	21
IV / STRUCTURES PEROVSKITE.....	26
IV-1 / Introduction.....	26
IV-2 / Description de la structure cristalline	26
IV-3 / Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	27
IV-3-1 / Facteur de tolérance.....	28
IV-3-2 / L'ionicté des liaisons anions-cations.....	29
IV-4 / Distorsions de la structure idéale.....	29
IV-5 / Propriétés des pérovskites.....	30
V / DESCRIPTION DES MATERIAUX DIELECTRIQUES ETUDIES.....	30
V-1 / le Titanate de Calcium (CaTiO ₃).....	30
V-2 / Le Titanate de Strontium (SrTiO ₃).....	32
V-3 / le Zirconate de Calcium (CaZrO ₃).....	33
VI / CONCLUSION.....	35
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION	36
I / LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHESE DE LA POUDRE DE CERAMIQUE.....	37

Sommaire

I-1 / Synthèse par la voie solide « Mélangeage-broyage ».....	37
I-2 / Synthèse par voie liquide ou chimique.....	39
II / PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES DU PROCEDE SOL-GEL.....	41
II-1 / Les précurseurs.....	41
II-2 / Mécanismes réactionnels.....	41
II-3 / Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel.....	43
III / CALCINATION OU CHAMOTTAGE	44
IV / MISE EN FORME : liantage et compactage des échantillons.....	45
V / FRITTAGE.....	46
V-1 / Définition et généralités.....	46
V-2 / Les différents stades du frittage.....	47
V-3 / Les mécanismes de diffusion.....	48
V-4 / Paramètres influençant le frittage	50
V-5 / Limitations de croissance des grains.....	51
VI / TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES.....	52
VI-1 / Analyses thermiques.....	52
VI-2/ Analyse radiocristallographie.....	54
VI-3/ Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique (Granulométrie laser, BET, Densité à hélium et MEB).....	55
VI-4 / Caractérisations électriques.....	59
V / CONCLUSION.....	61
CHAPITRE 3 : SYNTHES ET CARACTERISATION DES POUDRES	62
I / SYNTHESE DES POUDRES	63
I-1 / La synthèse des poudres de CaTiO_3 par voie sol-gel.....	63
I-2 / Introduction des substituants.....	64
I-3 / Synthèse des matériaux par voie solide.....	67
I-4 / Détermination de la température de chamottage des xerogels par ATG et TMA	67
II / CARACTERISATION DES POUDRES CaTiO_3	69
II-1 / Analyse structurale par diffraction aux rayons X.....	69
II-2 / Caractérisation morphologique des poudres.....	70
III / CARACTERISATION DES POUDRES $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (CST).....	72
III-1 / Analyses structurales.....	72
III-2 / Caractérisations texturales	76
III-2-1/ <i>Distribution granulométrique</i>	76
III-2-2/ <i>Analyse de la texture des poudres</i>	78

Sommaire

IV / CARACTERISATION DES POUDRES $\text{CaTi}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CTZ)	80
IV-1 / Analyses structurales.....	80
IV-2 / Caractérisations texturales	82
V / CARACTERISATION DES POUDRES $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ).....	84
V-1 / Analyses structurales	84
V-2 / Caractérisations texturales	88
VI / CONCLUSION.....	90
CHAPITRE 4 : ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES CERAMIQUES	91
I / ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE.....	92
II / CARACTERISATION DES CERAMIQUES A L'ISSUE DU FRITTAGE.....	95
II-1 / Caractérisations structurales des céramiques $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (CST).....	95
II-1-1 / Caractérisations structurales	95
II-1-2 / Caractérisations texturales.....	98
II-2 / Caractérisations des céramiques $\text{CaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CTZ).....	102
II-2-1 / Caractérisations structurales.....	102
II-2-2 / Caractérisations texturales.....	105
II-3- / Caractérisations des céramiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ).....	108
II-3-1 / Caractérisations structurales.....	108
II-3-2 / Caractérisations microstructurales.....	110
III / CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES.....	111
III-1 / Caractérisations électriques et diélectriques des céramiques CST.....	111
III-2 / Caractérisations électriques et diélectriques des céramiques CTZ.....	112
III-3 / Caractérisations électriques et diélectriques des céramiques CSTZ.....	114
IV / CONCLUSION.....	115
V / ETUDE DILATOMETRIQUE DES POUDRES $\text{CSTZ}_{(\text{solid})}$	117
VI / CARACTERISATIONS DES CERAMIQUES $\text{CSTZ}_{\text{solid}}$	118
VI-1 / Caractérisations structurales.....	118
VI-2 / Caractérisations texturales	120
VI-3 / Caractérisations électriques et diélectriques.....	121
VII / CONCLUSIONS.....	123
CONCLUSION GENERALE	124
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

Introduction Générale

INTRODUCTION

L'éventail d'applications des céramiques est immense et à côté des céramiques thermomécaniques, le domaine des céramiques pour l'électronique est une composante très vaste [1]. Parmi les composants électroniques les plus utilisés, les condensateurs.

Ces composants électroniques sont présents dans tous les secteurs de l'industrie. Les appareils fonctionnent grâce à une source d'énergie, électrique ou non, et grâce à des composants électroniques permettant de contrôler de manière précise l'énergie délivrée.

La diminution spectaculaire de la taille et de la masse des téléphones portables (à titre d'exemple) est une conséquence de la diminution de taille et de masse des composants électroniques les constituant. Il est aisé de comprendre l'importance de la recherche, fondamentale ou appliquée, portée sur les matériaux et les procédés de fabrication des composants électroniques. L'optimisation d'un composant passe donc par un grand principe devenu un enjeu majeur : c'est le principe de la miniaturisation.

La miniaturisation de plus en plus poussée, l'amélioration de la fiabilité et l'abaissement de coûts d'un composant électronique sont les principales préoccupations des industriels et des chercheurs dans le domaine.

L'utilisation croissante de condensateurs céramiques basés sur la technologie multicouche [2] implique un fort engouement de la recherche sur de nouveaux matériaux diélectriques et ou l'amélioration des propriétés des matériaux existants. La volonté de miniaturisation des condensateurs électroniques conduit à l'accroissement de la capacité volumique d'un condensateur multicouche en réduisant l'épaisseur du diélectrique sans augmentation de la surface des armatures. Cette réalisation est limitée pour des raisons technologiques (épaisseur minimale due au procédé de fabrication) et de tenue en tension des matériaux (la tension appliquée doit être inférieure à celle de claquage). Ce dernier paramètre contrôlable, pour accroître la capacité d'un condensateur et du diélectrique lui-même par une augmentation de sa permittivité relative.

Les matériaux diélectriques les plus utilisés actuellement sont principalement à base d'oxydes métalliques tels que les titanates, les niobates ou les zirconates à structure pérovskite. Ces oxydes sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables. Il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions appropriées : une substitution sur le site A ($AA'BO_3$) ; une substitution sur le site B ($ABB'O_3$) ou bien une substitution couplée sur les deux sites $AA'BB'O_3$ [3-6]. En fin, le

contrôle de la granulométrie des matériaux synthétisés, car les propriétés des céramiques sont granulo-dépendantes [7-10].

Ce travail s'inscrit dans cette thématique et le choix de l'oxyde pérovskite est arrêté sur le titanate de calcium.

Notre objectif est donc d'élaborer et de caractériser les céramiques à base de CaTiO_3 substituées et non substituées, mais également de relier leurs propriétés diélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'augmentation de la constante diélectrique tout en réduisant la valeur du coefficient de la stabilité de la permittivité en fonction de la température « $|\tau_\epsilon|$ » afin de pouvoir introduire ces matériaux dans la fabrication des condensateurs de type I et condensateurs multicouches à armatures en métaux non nobles.

Cette thèse s'articule autour de quatre parties principales.

Le premier chapitre est consacré à la bibliographie. Il décrit les différentes céramiques, les propriétés physiques des diélectriques et des condensateurs. Une brève présentation générale des pérovskites simples de type ABO_3 du point de vue de leurs structures cristallines ainsi que les propriétés physiques. Il expose finalement la problématique et les contraintes liées à cette étude.

Le deuxième chapitre revient sur les différents procédés de synthèse et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques élaborées.

Les compositions étudiées correspondent à la formulation suivante :

$\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}$, $0 \leq x \leq 0.5$, $\text{B} = \text{Zr}$, $0 \leq y \leq 0.5$) dénommées CST, CTZ et CSTZ. La synthèse des poudres par la méthode sol-gel et la méthode conventionnelle, leurs caractérisations structurales et texturales seront exposées en détail au troisième chapitre.

En fin le quatrième chapitre sera dédié à l'élaboration et à la caractérisation des céramiques. Dans un premier temps nous discuterons les résultats obtenus sur les céramiques issues des poudres sol-gel. Ensuite nous présenterons ceux des céramiques $\text{CSTZ}_{\text{solid}}$ (pour x variable et y constant) issues des poudres synthétisées par voie solide.

Chapitre 1 : Généralités

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par rappeler le concept de la céramique (définitions et différentes applications), puis nous introduisons quelques notions élémentaires pour la compréhension des propriétés physiques des diélectriques, en évoquant brièvement chacune des caractéristiques essentielles de ces matériaux. Au troisième paragraphe, nous rappelons l'origine et les propriétés des condensateurs. La description de la structure pérovskite sera exposée au quatrième paragraphe. Et enfin nous terminons par décrire, les matériaux diélectriques étudiés.

Les céramiques, ancestralement utilisées, ont connues depuis plus d'une cinquantaine d'années de nouvelles applications dans les domaines de technologie de pointe. Leur nouvelle forme n'a pour ainsi dire plus aucun rapport avec leur forme traditionnelle. Appelées dorénavant **céramiques techniques**, elles jouent un rôle important dans les défis technologiques lancés à l'industrie. On distingue deux types de céramiques : les céramiques **électroniques** « **fonctionnelles** » et les céramiques **structurales** dont l'utilisation est fragmentée sur de nombreux domaines (prothèses de hanche, échangeurs thermiques et chimiques, outils de coupe, ...). Dans cette étude nous nous intéressons aux céramiques **fonctionnelles**.

I / LA CERAMIQUE

I-1 / Définitions de la céramique

D'après LAROUSSE : La céramique est l'art de fabriquer des poteries, fondé sur les propriétés des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson.

Et d'après l'Académie des Sciences des Etats Unis : Les céramiques sont des matériaux non organiques, non métalliques, formés ou consolidés à haute température.

D'autres définitions plus explicites :

Un produit céramique est une pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement par un procédé spécifique (technologie céramique).

La technologie céramique est le procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.

Enfin, un matériau céramique est un matériau solide ; sa synthèse nécessite souvent des traitements thermiques. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et densifiées par un traitement thermique appelé le frittage.

I-2 / Présentation des céramiques

La *céramique* (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les *silicates*. Elles

étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les **oxydes** purs, les **carbures**, les **borures**, les **nitrides**, les **siliciures**, les **sulfures** ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques.

Il faut, tout de même, distinguer deux types de céramiques :

✚ **les céramiques traditionnelles** (aluminosilicates, les réfractaires) qui sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine), exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs), etc.



Figure I-1 : Exemples de céramiques traditionnelles

✚ **les céramiques techniques**, dont les principales applications sont rappelées dans la figure I-2, sont des associations métal-métalloïde. Elles sont obtenues le plus souvent par **frittage** (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granules de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid) ou par électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

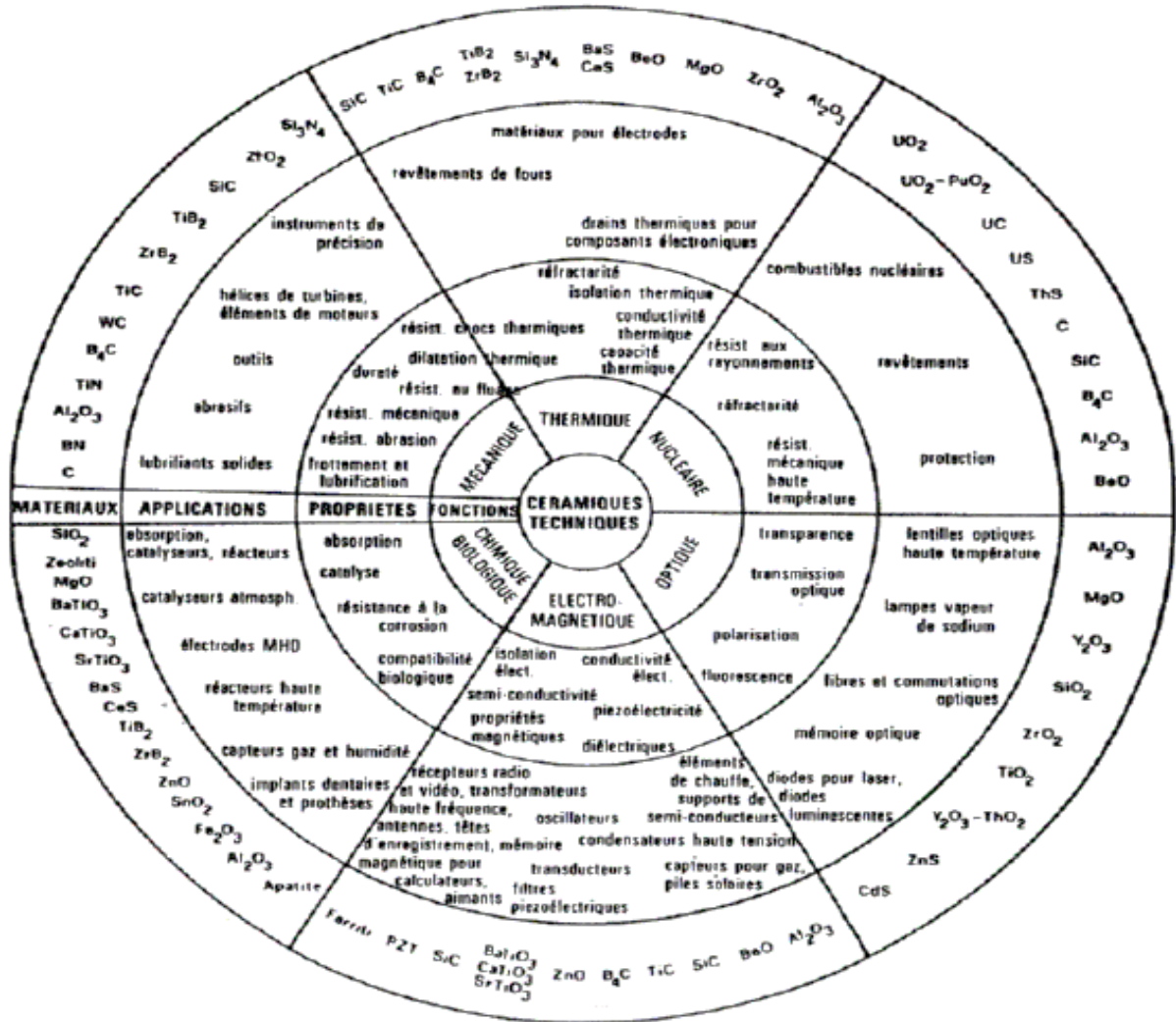


Figure I-2 : Céramiques techniques [1].

Les céramiques techniques sont apparues car les céramistes ont été sollicités pour développer de nouveaux matériaux fiables, très performants et utilisables dans les nouvelles technologies. Elles mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques, etc. Ces matériaux céramiques associent des liaisons covalentes et ioniques. Ce sont des solides ionocovalents mais qui peuvent avoir parfois un caractère métallique. Du point de vue de leur composition chimique, les composés céramiques sont des associations *métal-métalloïde*. Il convient de faire la différence entre un métal et un composé métallique qui peut être une céramique.

I-3 / Les différentes familles de céramiques techniques

Les céramiques peuvent être classées en plusieurs familles :

- ✚ la famille d'oxydes métalliques (Al₂O₃, CeO₂, Cr₂O₃...),

- ✚ les carbures (WC, VC, TaC, TiC...) et les nitrures (Be₃N₂, HfN, ScN.....),
- ✚ les borures (ZrB₂, ThB₆, CeB, LaB.....) et les sulfures (CeS, MgS, US.....),
- ✚ les halogènes (CaF₂, LiF) et les composites,
- ✚ les composés ternaires (LaCrO₃, BaTiO₃, CaTiO₃, SrTiO₃..),

II / LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES

II-1 / Introduction aux matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques¹ sont classiquement assimilés aux matériaux isolants². Les isolants sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite ; l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est par conséquent insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés.

A la différence d'un métal ou d'un milieu conducteur contenant des charges libres, les isolants et les semi-conducteurs ont des charges liées qui ne sont susceptibles d'effectuer que de faible déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le *phénomène de polarisation*³.

La **polarisation diélectrique** est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tout matériau possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures.

II-2 / Les différents types de diélectriques [2]

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables. Sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux **paraélectriques**.

¹ **Diélectrique** : corps à l'intérieur duquel peut s'établir un champ électrique sans perte d'énergie et qui par la suite ne conduit pas le courant.

² **Isolant** : corps qui ne laisse passer que difficilement les courants électriques.

³ L'effet de la polarisation diélectrique a été découvert par Michael Faraday en 1837.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères **piézoélectrique**, **pyroélectrique** et **ferroélectrique** ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux [3]. Les matériaux diélectriques sont donc classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champ ou par d'autres contraintes (figure I-3).

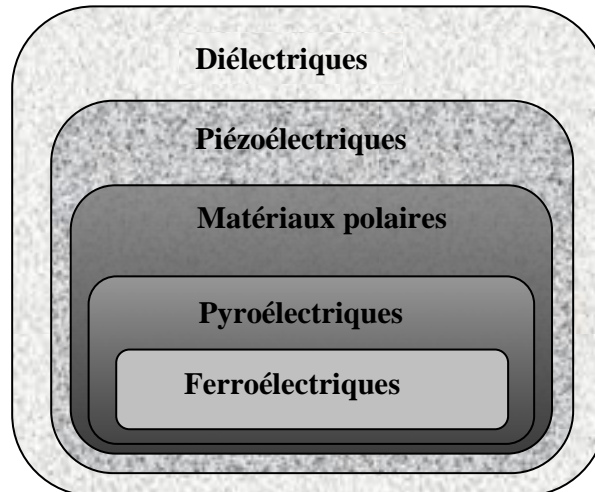


Figure I-3: Les différents types de diélectriques

Les **piézoélectriques**⁴, sont des matériaux polarisables également par contrainte mécanique, le plus célèbre d'entre eux est le PZT ($\text{Pb}[\text{ZrTi}]\text{O}_3$) [4-6]. Environ 50% de ces piézoélectriques sont caractérisés par une polarisation permanente spontanée (matériaux polaires).

Les **pyroélectriques**⁵ sont capables sous l'effet de la chaleur d'émettre un courant. Les matériaux pyroélectriques les plus couramment utilisés sont : BaTiO_3 [7-9] et LiTaO_3 [10-12]. La polarisation des **céramiques pyroélectriques** est une fonction monotone de la température.

Enfin, les **ferroélectriques**⁶ sont des matériaux pour lesquels l'intensité et la direction de la polarisation peuvent être changés de façon réversible par application d'un champ électrique. BaTiO_3

⁴ La **piézoélectricité** fut étudiée et caractérisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880 et présente un grand intérêt pratique (vibration à fréquence constante sous l'influence d'un champ électrique, phénomène utilisé dans les émetteurs radio ou montres à quartz).

⁵ L'existence de la **pyroélectricité** fut découverte sur la tourmaline, dès la fin du XVIII^{ème} siècle par l'Abbé René Just Haüy.

⁶ La **ferroélectricité** a été découverte dans le sel de La Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$) par J. Valasek (1921).

est le matériau ferroélectrique le plus utilisé [13-14]. Dans le tableau I-1, sont résumés les différents types de matériaux diélectriques et leurs caractéristiques.

Tableau I-1 : Les différents types de matériaux diélectriques.

Type	Permittivité	Caractéristiques	Propriétés
I	<300	Paraélectrique	Très stable en température et fréquence
II	>300	Ferroélectrique	Peu stable en température et fréquence
III	>10000	Mixte Isolant/Conducteur	Peu stable en température et fréquence

II-3 / la polarisation et constante diélectrique [15-17]

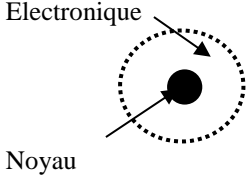
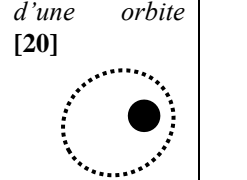
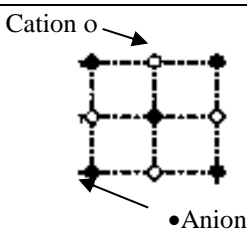
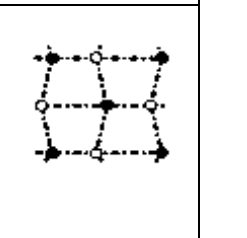
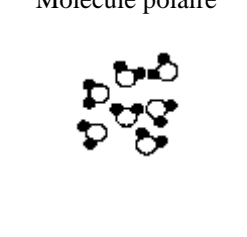
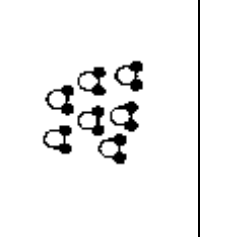
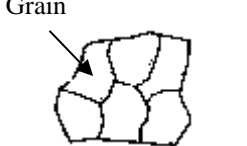
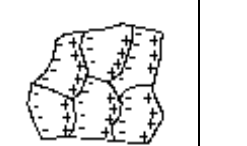
Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (I-1)$$

Où P_e , P_i , P_o et P_c représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charges d'espace. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le tableau I-2 [18-19].

✚ **La polarisation électronique** est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes (déformation du nuage électronique des atomes). Elle s'établit en quelques secondes (10^{15} s), et est donc indépendante de la fréquence jusqu'au domaine de l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur, mais est intégralement restitué une fois le champ électrique annulé. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent donc lorsque le champ est supprimé.

Tableau I-2 : Les différents types de polarisation.

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Fréquences
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage Electronique  Noyau	déformation d'une orbite [20] 	↑ domaine de l'UV 10^{15} kHz
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation o  •Anion		domaine de l'IR 10^{11} à 10^{12} kHz
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire 		domaine de l'M.W. 10^8 kHz (microonde)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain 		domaine de l'RH 1kHz à 10^3 kHz (Ondes radio)

✚ La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverses, de sorte que les ions tendent à s'écartier les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du cristal. Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène.

✚ La polarisation par orientation (dipolaire), (appelée polarisation de Debye), consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique: « le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives –la molécule est un dipôle électrique ». Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons ioniques, mais

également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique (exemple H₂O). Ce phénomène de polarisation décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

✚ **La polarisation interfaciale** est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints des grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ces phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau.

Pour des matériaux linéaires, la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) :

$$P = \varepsilon_0 \chi_{kj} E_j \quad (I-2)$$

Où χ_{kj} est le tenseur de susceptibilité électrique et ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ_e pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation (1) devient :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_{ij} \vec{E}_j \quad (I-3)$$

La susceptibilité diélectrique représente la facilité avec laquelle le matériau peut libérer une charge sous l'influence d'un champ électrique. La permittivité relative ε_r^* s'obtient en combinant cette équation avec la définition du vecteur induction électrique (déplacement électrique des dipôles) \vec{D} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (I-4) \\ \vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \quad ; \text{ Si on pose } \varepsilon_r^* = 1 + \chi_e \\ \vec{D} = \varepsilon_r^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (I-5) \end{array} \right.$$

La permittivité diélectrique ε^* , abusivement appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ε_0 par la permittivité relative ε_r^* :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \varepsilon_r^* \quad (I-6)$$

La permittivité ε^* est une grandeur complexe ($\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$), ce qui rend compte d'un déphasage entre la réponse du matériau et un champ excitateur. La figure I-4 représente l'évolution de chacune de ces composantes en fonction de la fréquence, montrant comment la capacité d'un

matériau à se polariser, sous l'action d'un champ électrique, résulte des diverses contributions que sont le déplacement des électrons, des dipôles, des ions, l'orientation des dipôles électriques et le déplacement des charges d'espace.

La permittivité absolue ϵ est finalement définie comme le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 , ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$) : (ce qui correspond à la partie réelle de ϵ^*). Mais la permittivité relative ou constante diélectrique relative (ϵ_r) est plus souvent mentionnée pour caractériser un matériau diélectrique.

La permittivité dépend de la température, de la tension appliquée et de la fréquence. Par convention, les valeurs de la permittivité sont classiquement données à température ambiante, à une fréquence de 1KHz, sous une tension de polarisation nulle et une tension d'oscillateur de quelques volts. Le tableau I-3 donne quelques exemples de permittivités relatives pour des isolants courants.

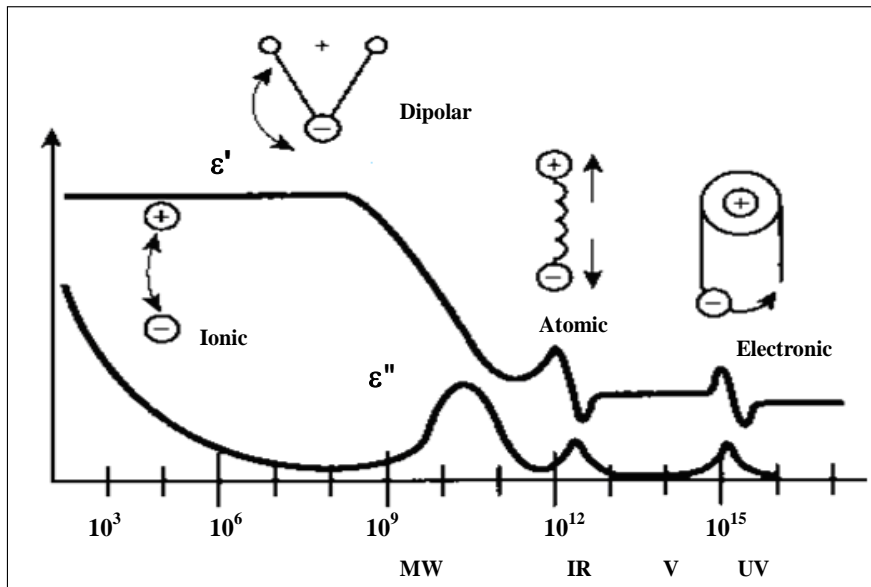


Figure I-4 : Représentation schématique de l'évolution des composantes réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de la permittivité en fonction de la fréquence, des ondes radio au rayonnement X. Les différentes contributions aux mécanismes diélectriques sont également rappelées.

Tableau I-3 : Constante diélectrique relative de quelques matériaux à 20°C [21].

Matériaux isolants	ϵ_r
Vide	1 (par convention)
Air	1.00059
Téflon	2.1
Polyéthylène	2.25
Polystyrène	2.4
Paraffine	2.1-2.5
Papier	3.5
Verre pyrex	4
Verres	4 à 19

Matériaux isolants	ϵ_r
Porcelaine	6-8
Alumine	9
SiO ₂	3-9
Si ₃ N ₄	9
MgO	9
Eau	80
Céramiques type I*	15 à 400
Céramiques type II*	1000 à 25000
Céramiques type III*	20000 à 1000000

II- 4 / Les pertes énergétiques

II- 4-1 / Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [22, 23]. La grandeur caractéristique des pertes diélectriques est classiquement introduite à l'aide du diagramme de Fresnel (figure I-5) explicitant le déphasage entre l'intensité et la tension alternative aux bornes du condensateur.

L'angle δ est défini comme étant égal à $\frac{\pi}{2} - \varphi$

. L'angle φ (ou $\cos\varphi$) traduit les pertes. Dans le cas le plus fréquent où les pertes sont très faibles, $\tan\delta \approx \cos\varphi$. En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'Ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\tan\delta = \frac{I_r}{I_c} \quad (I-7)$$

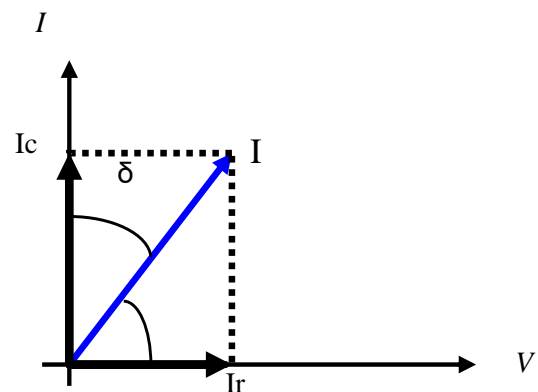


Figure I-5 : Diagramme de Fresnel

Où I_c est le courant capacitif de la charge du diélectrique et I_R est le courant de fuite (Composante réelle). $\tan\delta$ définit l'écart par rapport à l'idéal du déphasage courant-tension.

On définit aussi les pertes diélectriques comme étant le rapport de l'énergie dissipée $W_{dissipée}$ à l'énergie maximum stockée W_{totale} d'après KITTEL [23], où δ constitue le déphasage (le retard) entre la polarisation induite $\vec{P} = \vec{P}_0.e^{i(\omega t - \delta)}$ et le champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0.e^{i\omega t}$ appliqué, lors de l'excitation d'un matériau diélectrique avec un champ \vec{E} , (ω est la pulsation). L'induction électrique sera sinusoïdale avec le même retard δ par rapport au champ appliqué

$$\vec{D} = \vec{D}_0.e^{i(\omega t - \delta)} = \varepsilon_0.\varepsilon_r^*(\omega).\vec{E}.$$

Et d'après C. Huber [3], le rapport de $\varepsilon''(\omega)$ par $\varepsilon'(\omega)$, qui sont les composantes imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique ε^* (grandeur complexe), exprime un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique. Ces deux énergies sont données par les équations I-8 à I-10, [23-24].

$$W_{dissipée} = \int_{cycle} E.dD.dV \Rightarrow W_{dissipée} = \frac{V.\varepsilon'' .E_0^2}{2} \quad (I-8)$$

où V est le volume du diélectrique et dV est un élément de volume

$$W_{totale} = \frac{C.U_{max}^2}{2} \quad (I-9)$$

or $C = \frac{\varepsilon'.S}{e} \quad et \quad U_{max} = e.E_0 \Rightarrow W_{total} = \frac{V.\varepsilon' E_0^2}{2} \quad (I-10)$

ainsi $Coeff.pertes = \frac{W_{dissipée}}{W_{totale}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (I-11)$

L'inverse de $\tan\delta$ est appelée le facteur de qualité Q et ou facteur de sur tension et il est souvent utilisé pour caractériser les matériaux diélectriques possédants de très faibles pertes.

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (I-12)$$

Ce facteur de surtension est surtout utilisé pour la caractérisation des résonatrices hyperfréquences [25]. On définit aussi le facteur de mérite $Q.f$ qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de résonance. Comme les pertes augmentent linéairement avec la

fréquence de résonance, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelque soit la fréquence [26].

II-4-2 / La résistance d'isolement, La résistivité

La résistance d'isolement R_i traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un condensateur.

La résistivité électrique ρ_i est déduite directement de la valeur de la résistance R_i par la relation.

$$R_i = \rho_i \frac{e}{S} \quad (I-13)$$

La résistivité est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [17]. L'ordre de grandeur des résistivités des matériaux utilisés pour des applications condensateur doivent avoir une valeur supérieure à $10^{11} \Omega \text{cm}$. Les matériaux considérés comme très performants ont des valeurs de résistivité d'isolement de l'ordre de $10^{13} \Omega \text{cm}$ à $10^{14} \Omega \text{cm}$.

II-5 / Le coefficient de température

Le coefficient de température, calculé par HAVINGA [27], exprime la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température. Notée τ_ε , cette propriété diélectrique est définie comme suit:

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d \ln(\varepsilon)}{dT} \quad (I-14)$$

Cette dépendance en température est attribuée à divers phénomènes intervenant directement sur la constante diélectrique des matériaux soumis à une variation de température.

D'un point de vue macroscopique, pour des matériaux à symétrie cubique et pour des matériaux isotropes, l'équation de Clausius-Mosotti relie la constante diélectrique ε_r à la polarisabilité α_m (en F.m^2) d'une petite sphère de volume V (en m^3), ce volume étant nettement plus important que le volume d'une maille élémentaire [28]:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_m}{3\epsilon_0} \quad (I-15)$$

La polarisabilité α_m est certes proportionnelle au nombre de mailles élémentaires contenues par la sphère de volume V et également fonction de la polarisabilité individuelle des ions, elle-même dépendante des interactions ioniques au sein de la structure du matériau diélectrique.

En différenciant l'expression de Clausius-Mosotti, cette dépendance en température est scindée en trois composantes A, B et C [27, 29, 30] auxquelles peuvent s'ajouter deux contributions supplémentaires D [30, 31] et E [30].

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{\epsilon} (A + B + C) + D + E \quad (I-16)$$

Les termes A, B, C, D et E représentent les diverses contributions à la variation de la constante diélectrique en fonction de la température et sont définis comme suit :

✚ $A = -\frac{1}{3V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$: ce terme exprime la diminution du nombre de particules polarisables par unité de volume lorsque la température augmente, ceci étant une conséquence directe de l'expansion volumique provoquée par l'augmentation de la température. Dans le cas d'un matériau isotrope, $A = -\alpha_l$ puisque: $\frac{dV}{V} = 3\frac{dl}{l}$, (α_l est le coefficient de dilatation linéaire).

✚ $B = \frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\delta\alpha_M}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P$: ce terme rend compte de l'augmentation de la polarisabilité d'un nombre constant de particules polarisables lors de l'accroissement du volume disponible pour chaque dipôle, dû à l'augmentation de la température.

✚ $C = \frac{1}{3\alpha_M} \left(\frac{\delta\alpha_M}{\delta T} \right)_{P,V}$: ce terme représente la dépendance en température de la polarisabilité, à volume et pression constants. Ceci provient du déplacement des ions de leur position d'équilibre, dû à leur agitation thermique.

✚ $D \approx 0,05 \tan \delta$: un terme qui provient des différentes hétérogénéités telles que des défauts ou des lacunes présentes au sein du matériau. Ce terme étant proportionnel au facteur de pertes, il est négligeable pour les matériaux présentant de faibles pertes diélectriques.

✚ E : ce terme provient de certains dipôles permanents dont les temps de relaxation sont spécifiques (tels que dans le cas des matériaux ferroélectriques). Mais, en l'absence de dipôles permanents, cette contribution n'existe pas, et n'est, par conséquent, pas prise en compte.

D'un point de vue pratique, dans le cas des matériaux dont la permittivité relative varie linéairement en fonction de la température, et en tenant compte de la permittivité à température ambiante, le coefficient de température est donné par :

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r(T = 25^\circ\text{C})} \cdot \frac{d\varepsilon_r}{dT} \quad \text{soit} \quad \tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r(T = 25^\circ\text{C})} \cdot \frac{\Delta\varepsilon_r}{\Delta T} * 10^6 \text{ en ppm/C}^\circ \quad (\text{I-17})$$

Les quatre grandeurs introduites ci-dessus, ε , ρ_i , $\tan\delta$ et τ_ε , caractérisent la qualité du matériau diélectrique et seront systématiquement observées lors de cette étude.

III / LES CONDENSATEURS

III-1 / Introduction

Le condensateur⁷ appartient à la famille des composants passifs [32]. Il est principalement caractérisé par sa capacité $C = \frac{Q}{\Delta V}$, Q étant la charge portée par l'armature du condensateur, exprimée en Coulomb, et ΔV étant la différence de potentiel imposée entre les deux armatures, exprimée en Volts. L'unité de C est le Farad (F).

Le condensateur permet d'emmagasiner une énergie électronique entre les deux électrodes de surface (S) séparée par un corps possédant les propriétés isolantes et diélectriques d'épaisseur e et de permittivité relative ε [33] (fig.

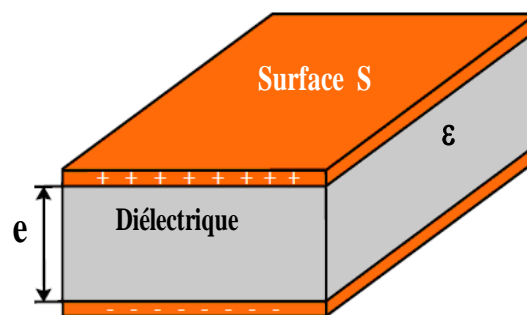


Figure I-6 : Représentation simplifiée d'un condensateur plan (monocouche)

⁷ Le premier condensateur fut inventé en 1745 par Petrus van Musschenbroek, physicien et mathématicien, à Leiden, en Hollande. Il s'agit de la bouteille de Leiden, constituée d'une bouteille en verre dont les parois internes et externes étaient recouvertes de feuilles métalliques. Le premier condensateur mica fut inventé en 1910 par William Dubilier.

I-6) les performances électroniques dépendent de la nature du diélectrique, de la structure électrode-isolant-électrode, de la forme et de la position des connexions. La capacité d'un tel condensateur est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad (I.18)$$

Les condensateurs sont utilisés dans tous les domaines de l'électronique, télécommunication, informatique, automobile, électrotechnique, spatial, etc. Ils sont classés en trois grandes familles technologiques :

- ✚ condensateurs électrochimiques,
- ✚ condensateurs a diélectriques ; souple (papier, film),
- ✚ condensateurs céramiques.

Le choix du type de condensateur à utiliser selon l'application visée s'effectue non seulement en tenant compte de la valeur de la capacité désirée mais aussi du comportement du diélectrique et des électrodes en fonction de la température, de la fréquence, de l'amplitude du signal à traiter, de la tension de polarisation, du courant efficace, des contraintes climatiques, etc.

III-2 / Les différents types de condensateurs

III-2-1 / Les condensateurs électrolytiques

Un condensateur électrolytique ou électrochimique est constitué de trois éléments : Une **anode métallique** (jouant le rôle d'armature positive) en aluminium ou en tantale (dont la surface a été augmentée par gravure électrochimique) ; **une couche diélectrique** en oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou l'oxyde de tantale (Ta_2O_3) et une **armature négative composée de l'électrolyte conducteur** lui-même et de **la cathode**, celle-ci ne servant que de liaison entre l'électrolyte et le circuit extérieur. Le composant est polarisé et le diélectrique est fabriqué in situ. Sa rigidité diélectrique⁸ est de l'ordre de 850V/m [34] ainsi que sa faible épaisseur (de 0,9 à 1,7nm/V) d'anodisation confère au condensateur électrolytique une capacité volumique importante.

La nature de l'électrolyte varie en fonction du métal constituant les électrodes. Il peut être liquide, solide ou gélifié. La conductivité ionique y est privilégiée. L'électrolyte doit présenter une

⁸ Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd d'une manière définitive ses propriétés d'isolation si le champ dépasse une valeur critique à laquelle correspond la tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé **rigidité diélectrique** et exprimé comme une tension par unité de longueur.

faible résistivité, une faible réactivité avec les électrodes, mais doit aussi privilégier la formation d'oxyde métallique (Al_2O_3 ou Ta_2O_5) au fur et à mesure de l'utilisation du condensateur. Du fait de sa conception, ce type de condensateur est polarisé, c'est-à-dire qu'il impose un sens de branchement et ne doit donc être utilisé qu'en courant continu.

En raison de leur grande énergie volumique (d'environ 400g/l), ces condensateurs peuvent être utilisés sur des appareils de fortes puissances. Cependant leur domaine d'utilisation en fréquence est très limité (<500KHz). De plus leur tenue au vieillissement est plus faible que les autres condensateurs. Ceci est dû à l'évaporation de l'électrolyte, ce qui rend ce type de composant responsable d'un grand nombre de pannes (exemple dans les alimentations).

Cette catégorie englobe également une gamme de composants spéciaux: les condensateurs à double couches, plus communément appelés supercondensateurs. Ces derniers utilisent les ions de l'électrolyte pour former une couche sur chacune des électrodes - d'où l'appellation « double couche » - et permettent d'atteindre de très fortes capacités, de l'ordre de la dizaine de farads [35].

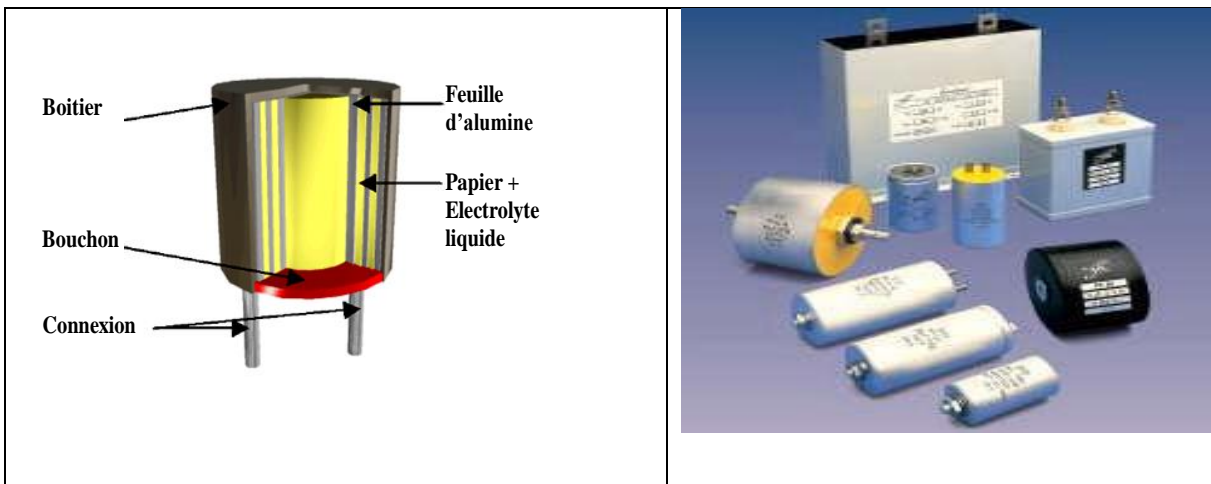


Figure I-7 : Structure d'un condensateur électrolytique à l'aluminium à électrolyte liquide

Figure I-8: Condensateurs à diélectriques souples bobinés et empilés

III-2-2 / Les condensateurs à diélectriques souples

Ces condensateurs sont réalisés à partir de films diélectriques métallisés ou à armatures (Fig. I-8). Mais en fonction de l'utilisation, plusieurs types de diélectriques et de technologies sont envisageables. Les condensateurs à diélectriques souples peuvent être classés suivant la nature du diélectrique utilisé, la technique de métallisation du film, la structure du condensateur et la nature de

l'électrode et de l'imprégnant (Tableau I-3). Ce type de condensateur est destiné à diverses applications :

- ✚ Filtre passe-bas pour éliminer les ondulations de tension des filtres d'entrée/sortie des convertisseurs,
- ✚ Protection des semi-conducteurs (circuit d'aide à la communication en absorbant le courant qui circule dans l'interrupteur au moment de son ouverture,
- ✚ Mise en forme de signaux impulsionnels associant condensateurs et inductances,
- ✚ Convertisseurs à résonance dans l'utilisation par exemple du chauffage par induction.

Tableau I-4 : Type de classification des condensateurs à diélectrique souple.

Nature du diélectrique	Papier, polypropylène, polyester, polystyrène, polycarbonate, polyéthylène naphthalate (PEN), polytéréphtalate d'éthylène
Structure du condensateur	Forme rectangulaire, bobiné ou empilé
Nature de l'électrode	Electrode sous la forme d'une armature ou un film directement métallisé par dépôt (épaisseur de l'ordre de 20nm)
Nature de l'imprégnant	Gaz, cire, huile minérale, de ricin, de castor...

III-2-3 / Les condensateurs céramiques

Le condensateur céramique est un condensateur pour lequel le diélectrique est un matériau inorganique fritté à haute température (une céramique). Ces matériaux sont généralement des composés à base d'oxyde de structure souvent dérivées de la pérovskite (titanates de baryum, strontium, calcium, plomb) [36-38]. Les condensateurs céramiques présentent de nombreux avantages tels que leurs caractéristiques diélectriques (pertes diélectriques réduites, importante résistivité d'isolement, capacités relativement élevées...) et leur large plage d'utilisation en fréquences. La diminution de leur résistivité en milieu humide est en revanche un inconvénient [39].

Indépendamment de la géométrie de ces différents condensateurs céramiques (disque, multicouche, lames, tubes ...), ceux-ci ont été classés dès 1958 par l'I.E.A (Electronic Industries Application) selon trois types (I, II, III) par référence aux performances du matériau diélectrique employé ainsi qu'au phénomène à l'origine de la constante diélectrique. De même les applications sont directement liées au type de diélectrique utilisé lors de la synthèse [40]. Les différentes caractéristiques des condensateurs céramiques sont résumées dans le tableau suivant (tableau I-5).

Il existe également un sous-classement des céramiques de types I et II permettant de préciser quelques-unes de leurs caractéristiques et de « normaliser » leur utilisation. Les diélectriques de type I sont dits « NPO » lorsque leur coefficient de température défini entre « -55 et +125°C » est inférieur à 30 ppm/°C, en valeur absolue. Les diélectriques de types I dits Pxxx ou Nxxx présentent des coefficients de température respectivement positif ou négatif, « xxx » renseignant sur la valeur du coefficient. Les diélectriques de type II présentent quant à eux deux principales familles, dites X7R ou Z5U lorsque leurs permittivités relatives sont respectivement comprises entre 1500 et 4000 avec un coefficient de température inférieur à 15% (défini entre -55 et +125°C), et entre 5000 et 25000, avec un coefficient de température compris entre -56% et 22% (également défini entre -55 et +125°C).

Tableau I-4 : Les différentes caractéristiques des condensateurs céramiques [40].

Caractéristique s	Type I dits « <i>linéaires ou paraélectriques</i> »	Type II dits « <i>non-linéaires ou ferroélectriques</i> »	Type III
ϵ_r (25°C)	15 à 400	1000 à 25000	20000 à 100000
$\epsilon_r = f(T)$	Assez stable avec T, variation linéaire	Forte variation non linéaire présentant un maximum	variation non linéaire avec la température, de forte amplitude
Tan δ (25°C)	$<3.10^{-3}$ stable en fréquence	3.10^{-3} à 3.10^{-2} instable en fréquence	$>10^{-2}$ très instable en fréquence
Tan $\delta = f(T)$	Relativement stable	Instable	Instable
ρ_i (T)	variation faible avec T (au maximum d'un facteur 10 entre 25 et 125°C)	variation forte avec T (d'un facteur 100 au moins)	-
Matériau « type »	Structure pérovskite dérivée de BaTiO ₃ , composés définis ou solution solides	Dérivés de BaTiO ₃ , pérovskite au plomb	matériaux de type II dont l'exploitation de phénomènes de barrières aux joints de grains accroît la constante diélectrique apparente.
Circuits (Fréquences d'utilisation)	Tous types de circuits	Basse et moyenne fréquence (<1 MHz)	Basse fréquence (<30kHz)
Application	Condensateurs d'accord de fréquence pour circuits oscillants, condensateurs à grande puissance réactive, résonateurs.	Eléments miniaturisés, condensateurs de couplage, découplage ou filtrage	Circuits de découplage et discrimination de fréquence.

Le condensateur peut être fabriqué en considérant deux technologies distinctes qui aboutissent à deux principaux types de condensateurs céramiques: les **condensateurs monocouches** et les **condensateurs multicouches**. Ces derniers présentent une capacité volumique accrue, mais sont également plus contraignants du point de vue de leur élaboration.

Le **condensateur monocouche** est constitué d'un disque céramique dont les deux faces sont métallisées. Après sa mise en forme, le diélectrique subit un traitement thermique à haute température et des électrodes métalliques (à base d'argent) y sont déposées en vis-à-vis, par sérigraphie. La figure I-6 est une représentation schématique d'un condensateur monocouche.

Etant donnée la géométrie d'un condensateur monocouche (équivalent à un condensateur plan), sa capacité est donnée par la relation suivante : $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{S}{e}$ (I-19),

où ϵ_r est la permittivité relative de la céramique diélectrique, S la surface des électrodes et e l'épaisseur de la céramique diélectrique.

Ces condensateurs sont aujourd'hui utilisés pour des applications sous très haute tension (>500DVC) et pour des fréquences supérieures à 1GHz. Environ 20% des condensateurs monocouches sont utilisés dans le cadre de programmes de recherche gouvernementaux et pour certains radars, c'est-à-dire pour des applications de très haute technicité. Les 80% restants sont essentiellement utilisés dans les moniteurs à tube cathodique, application beaucoup moins contraignante en termes de tension et de fréquence.

Pour augmenter la capacité d'un tel condensateur indépendamment des performances du matériau diélectrique qui le compose, la surface « S » des électrodes peut être augmentée et la distance inter électrodes « e », diminue. L'augmentation de la surface va à l'encontre du but recherché qui est la miniaturisation du composant électronique, tandis que la diminution de l'épaisseur du condensateur est limitée par la tension de claquage du matériau diélectrique et de la tension d'utilisation. Vu ces contraintes géométriques la capacité d'un condensateur ne peut augmenter que par l'augmentation de la constante diélectrique du matériau qui le constitue, c'est ainsi que le **condensateur multicouche** a été conçu. Il est constitué d'un empilement alterné de matériau diélectrique (dans notre cas de la céramique) et d'armatures métalliques (les électrodes) débouchant alternativement d'un bord et de l'autre du condensateur, comme le montre la figure I-9.

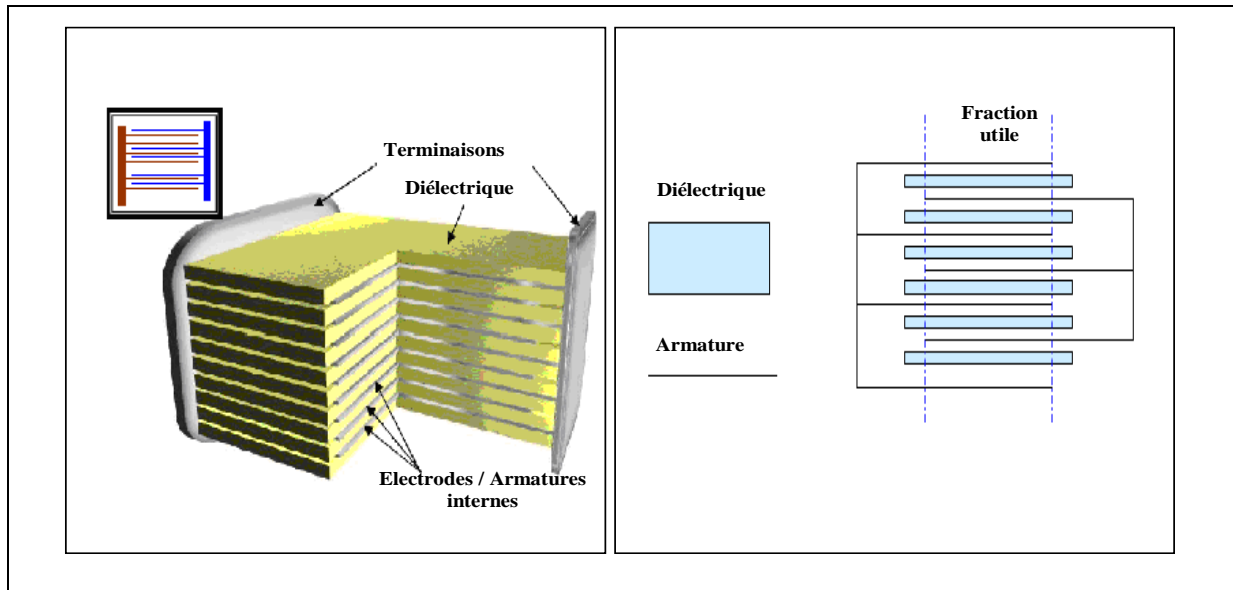


Figure I-9 : Représentation schématique d'un condensateur multicouche en coupe

Figure I-10 : vue en coupe d'un condensateur multicouche

La technologie multicouche⁹, schématisée sur la figure I-10, permet de superposer plusieurs condensateurs monocouches de faible épaisseur montés en parallèle, ainsi les valeurs des capacités s'additionnent pour donner la valeur de la capacité du nouveau composant.

Pour une monocouche diélectrique d'épaisseur « e » et de surface d'électrode « S », la capacité C_0

est :

$$C_0 = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (I-19)$$

Si sur cette même épaisseur « e », la monocouche diélectrique est remplacée par $(N+2)$ couches diélectriques d'épaisseur « e' » séparées par $(N+1)$ électrodes d'épaisseur « e'' » et de surface $(S - \delta S)$ pour tenir compte des parties non débouchantes des électrodes internes, le composant formé contient N condensateurs de capacité unitaire C_i :

$$C_i = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \frac{S - 2\delta S}{\frac{e'}{N}} \quad (I-20)$$

En première approximation, la perte de surface δS sur une électrode peut être négligée. De même, si l'épaisseur de l'électrode est faible devant celle du diélectrique (rapport de 10 entre les

⁹ Cette méthode fut envisagée dans les années 1940 (spécialement pour les équipements de communication militaires).

deux), et si le nombre de couches est important (une centaine), nous pouvons faire l'approximation :

$$\epsilon \approx \frac{e}{N} \quad \text{D'où} \quad C_i = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{SN}{e} \quad (\text{I-21})$$

Etant donné le montage en parallèle, Les capacités C_i s'ajoutent dans le composant final, et la capacité globale du condensateur multicouche devient $C_{tot} = N^2 * C_0$, (I-22) offrant ainsi un énorme gain de place susceptible de répondre au besoin de miniaturisation du composant.

Conception d'un condensateur multicouche

La méthode classique de fabrication d'un condensateur multicouche comprend 14 étapes [41].

1. Préparation d'un mélange de poudres précurseur.
2. Calcination du mélange.
3. Réduction de la taille de particule par broyage.
4. Mise en suspension de la poudre et d'un liant organique.
5. Coulage en bandes quelques microns d'épaisseur de la suspension et découpe de feuilles la méthode « doctor blade » [42].
6. Sérigraphie des feuilles avec une pâte /encre métallique,
7. Empilement des feuilles en quinconce, pour réaliser l'alternance des électrodes,
8. Mise sous (pression) presse,
9. Découpe des empilements pour obtenir les composants,
10. Chauffage pour éliminer les liants.
11. Le premier frittage pour densifier la céramique et les électrodes internes,
12. Dépôt des électrodes externes (terminales),
13. Deuxième frittage pour densifier les électrodes terminales et assurer le contact entre les électrodes internes et externes, formation des peignes métalliques,
14. Dépôt d'une barrière électrolytique en nickel/étain.

IV / STRUCTURE PEROVSKITE

IV-1 / Introduction

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral **CaTiO₃** 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**.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description (A^{II}B^{IV}O₃) correspond à la composition de référence CaTiO₃ dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions A^{III}B^{III}O₃ et A^IB^VO₃ sont également connues depuis longtemps [43, 44].

IV-2 / Description de la structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO₃ est cubique de groupe d'espace **Pm-3m**, avec un paramètre $a_p=3,9 \text{ \AA}$. 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 (Figure. I-11a). 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 **3c** (0, 1/2, 1/2) (Figure. I-11. b gauche). 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 arête, dans la position **3c** (0, 0, 1/2) (Figure. I-11. b droite).

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. Dans son ouvrage dédié à la structure et à la préparation des composés de type pérovskite, Galasso [26, 45], répertorie les pérovskites en deux grandes familles :

✚ Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ...

✚ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...

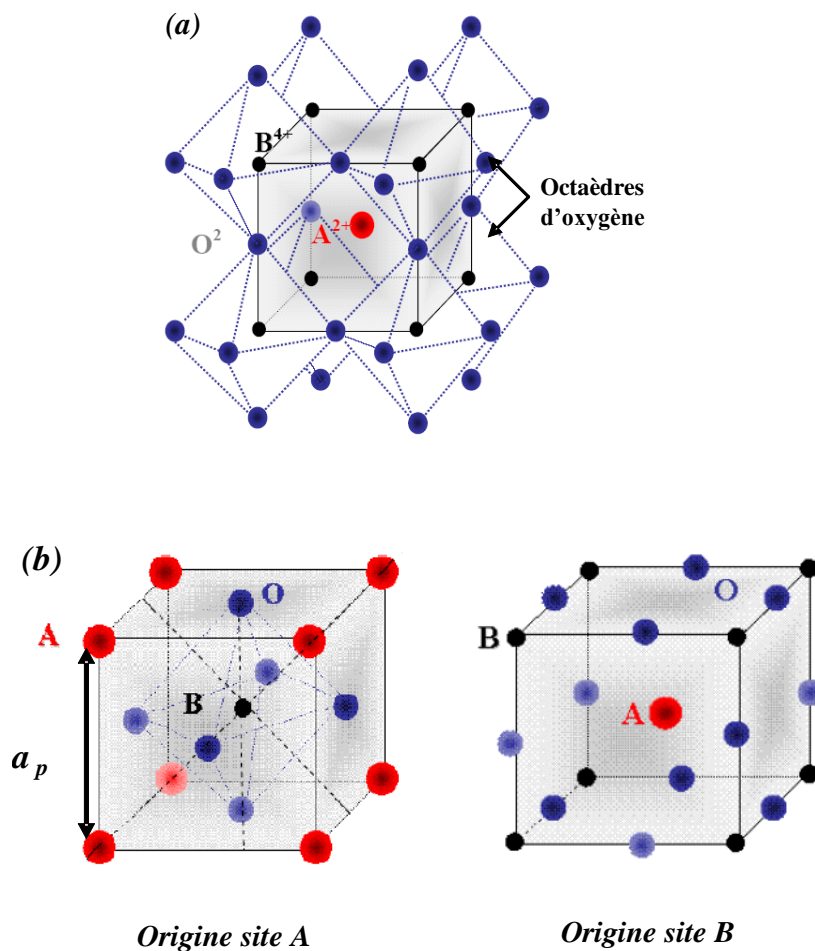


Figure I-11 : (a) - Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3)

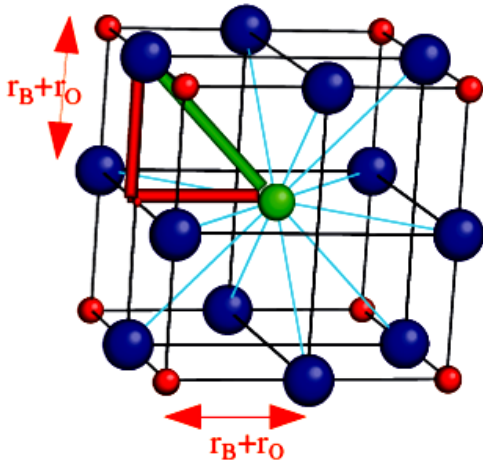
(b) - Maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 .

IV-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.

IV-3 -1 / Facteur de tolérance t

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite 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.12. 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 r_B+r_O et celle de l'hypoténuse r_A+r_O (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire:

Figure I-12 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

$$2(r_B+r_O)^2=(r_A+r_O)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B+r_O)=(r_A+r_O) \quad (I-23).$$

Le rapport $\frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}(R_B+R_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

Goldschmidt en 1927 [46] a défini ainsi un critère **dimensionnel**, appelé facteur de tolérance t (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la **taille** des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure perovskite comme:

$$t = \frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}(R_B+R_O)} \text{ ou } t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (I-24)$$

avec d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

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 [47]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I-5 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [48].

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

IV-3-2 / L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [49]:

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \tag{I-25}$$

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 à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ [50].

IV-4 / Distorsions 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 BO_6 [51]. Leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues 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. I.13) :

- ✚ -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.

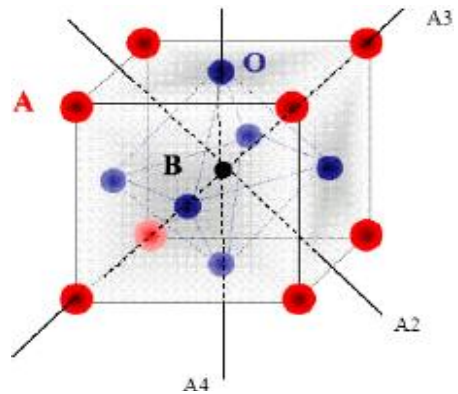


Figure I-13 : Directions de déformations

Ces déplacements des ions B sont dus 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 BaTiO_3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, (ceci induit la présence d'un moment électrique permanent, dans le solide, à l'origine des propriétés ferroélectriques du matériau). Tandis que BaSnO_3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn^{4+} 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 (CaTiO_3 , CaSnO_3 , etc.) [52-56].

IV-5 / Propriétés des pérovskites

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....

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. Pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelé **les caméléons chimiques** « *Perovskites-chemical chameleons* » [57].

V / DESCRIPTION DES MATERIAUX DIELECTRIQUES ETUDIES

V-1 / Le Titanate de Calcium (CaTiO_3)

Le titanate de calcium est le matériau type de la grande famille des céramiques pérovskites (Fig. I-14). Le CaTiO_3 est paraélectrique à l'instar de SrTiO_3 et KTaO_3 [58-61] avec une constante diélectrique de 168 à température ambiante et de 331 à très basses températures (vers 4,2K) [58], un facteur de dissipation de $\sim 10^{-3}$ et un coefficient de température de la permittivité $\tau\epsilon = -1800\text{ppm}/^\circ\text{C}$ [58, 62]. Ce matériau a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, notamment sur ses transitions de phases qui, jusqu'à présent, ne sont pas encore totalement définies [63-74].

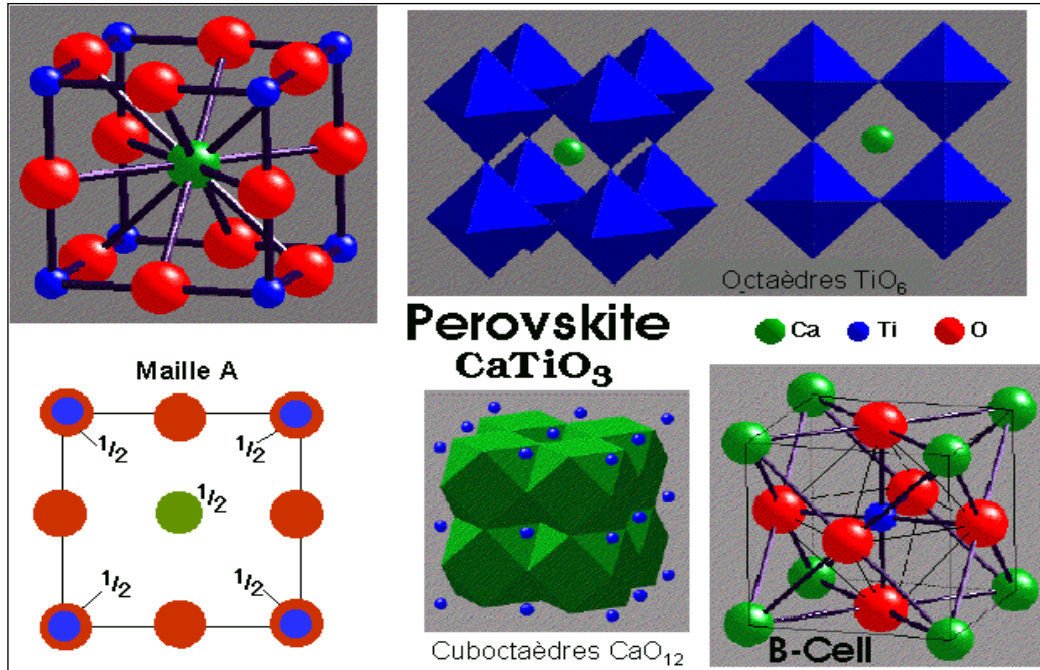
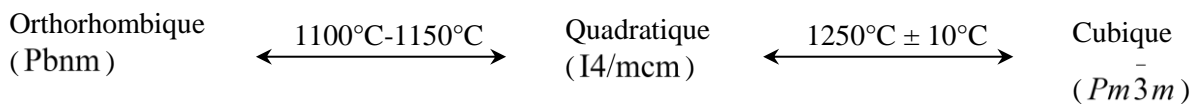


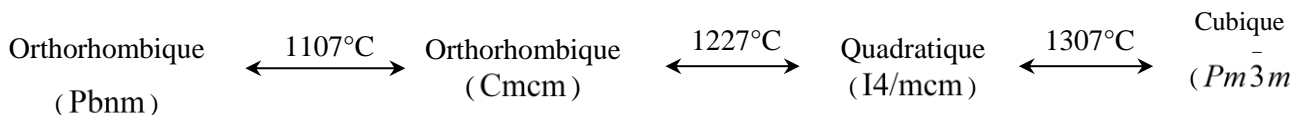
Figure I-14: Maille pérovskite de CaTiO₃.

Dans leurs travaux, Kay & Bailey [66] ont montré que le CaTiO₃ (facteur de tolérance $t=0,877$) a une structure orthorhombique (Pcmm) de paramètres de maille $a=5,3829\text{Å}$, $b=7,6458\text{Å}$, $c=5,4458\text{Å}$ et une densité moyenne $\rho=4,031\text{g/cm}^3$. Or Buttner et al. [67] dans leur étude sur la structure et la différence de densité électronique dans CaTiO₃ ont montré, après affinement des paramètres de maille, que le matériau est de structure orthorhombique mais de groupe d'espace Pbnm avec : $a=5.388$, $b=5.447$, $c=7.654$ (Å) et $\rho=4.02\text{g/cm}^3$.

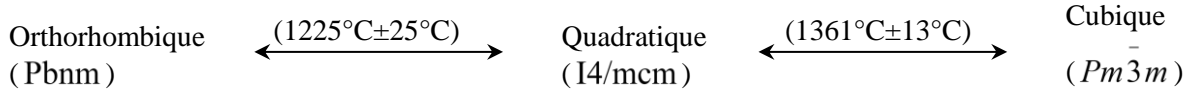
Redfern [71] en utilisant la diffraction X sur poudres à hautes températures (20-1250°C), a montré que cette pérovskite manifeste deux transitions de phases ; l'une entre 1100 et 1150°C et l'autre à 1250°C.



De leur côté Kennedy & al., en utilisant la diffraction neutronique sur poudres à haute températures, ont trouvé en plus des transitions décelées précédemment, une transition intermédiaire qui conserve la symétrie orthorhombiques 1107°C [73-74].



Plus récemment, Ali et Yashima [75], ont confirmé les résultats de Redfern, en utilisant la diffraction X et la diffraction neutronique sur poudres à hautes températures. Ils ont trouvé les mêmes séquences de transitions mais à des températures plus élevées.



V- 2 / Le Titanate de Strontium (SrTiO₃)

Le titanate de strontium à l'état naturel, est dénommé Tausonite. Il fait partie de la famille des pérovskites de type ABO₃. SrTiO₃ cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0,39092 \text{ nm}$ à température ambiante, et une densité théorique de $\rho = 5,101 \text{ g/cm}^3$ [76]. Le titane se situe au centre du cube formé par les ions Sr et de l'octaèdre formé des 6 oxygènes placés au centre des faces du cube où les cations peuvent occuper les sites *A* et *B*. La structure pérovskite idéale ABO₃ est de symétrie cubique (groupe d'espace Pm3m). Autour de 65K [77], le titanate de strontium subit une première transition de phase du quadratique à l'orthorhombique. Une deuxième transition de phase cubique au quadratique a lieu entre 105 et 110 K ($a = b \neq c$) avec une très faible variation du paramètre c ($c_{\text{max}} = 0,39 \text{ nm}$).

La pérovskite SrTiO₃ appartient à la famille des paraélectriques [61,78,79]. A température ambiante, SrTiO₃ a une permittivité diélectrique de 300 environ et un coefficient de température de constante diélectrique $\tau\epsilon = -3600\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ [80]. La variation thermique de la constante diélectrique relative réelle suit la loi de Curie-Weiss avec une température de transition de $T_0 = 35,5\text{K}$. A basse température, en dessous de 4K, la permittivité atteint une valeur ≥ 20000 [58, 81].

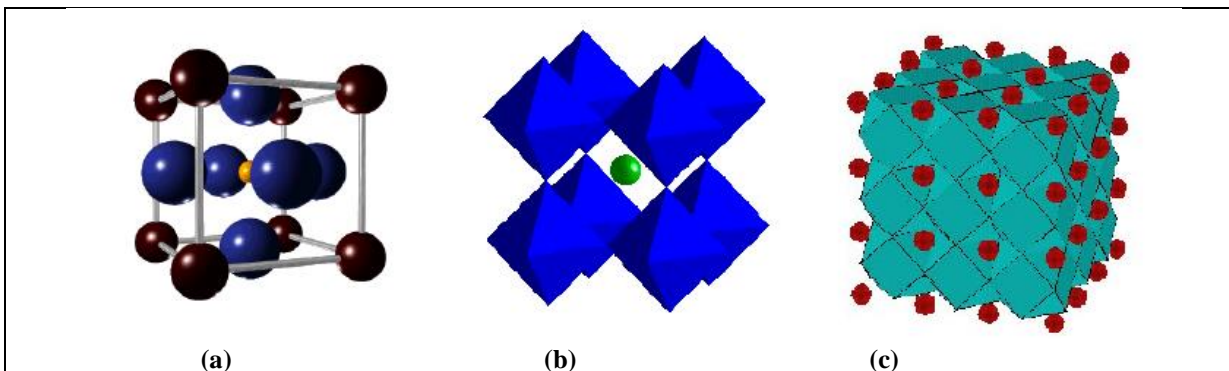


Figure I-15 : (a) Maille pérovskite ; (b) polyèdres de coordinence 6, octaédrique, du titane ; (c) polyèdre de coordinence 12, dodécaédrique, du strontium.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude du système $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, pour ses transitions de phases [82-84] et ses propriétés diélectriques. D'après les résultats de Ball & al., et Ceh & al. Ces deux pérovskites sont complètement miscibles et forment une solution solide $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [85, 86].

V-1 / le Zirconate de Calcium (CaZrO_3)

Koopmans & al. ont analysé cette structure par diffraction de neutrons et ont ainsi pu montrer qu'elle est isomorphe de celle de CaTiO_3 [87]. Son groupe d'espace est Pcmn et ses paramètres de maille sont $a=5.5912 \text{ \AA}$, $b=8.0171 \text{ \AA}$ et $c=5.7616 \text{ \AA}$. Son facteur de tolérance est de 0,77 ; inférieur à celui de SrTiO_3 de symétrie cubique. Cet abaissement de symétrie par rapport à la maille cubique résulte de l'inclinaison des octaèdres dont l'origine est stérique comme l'illustre le diagramme d'évolution de cette structure en fonction des rayons ioniques proposé sur la Figure I- 16.

La déformation observée dans CaZrO_3 est caractéristique et dans la systématique introduite par Glazer [88, 89] l'inclinaison des octaèdres est notée $a^- b^+ a^-$: cette notation rend compte de la phase et de l'amplitude de rotation des octaèdres. Les lettres donnent l'amplitude suivant les différents axes, les lettres a, b, c impliquant, par exemple, une rotation inégale suivant les trois axes x, y, z.

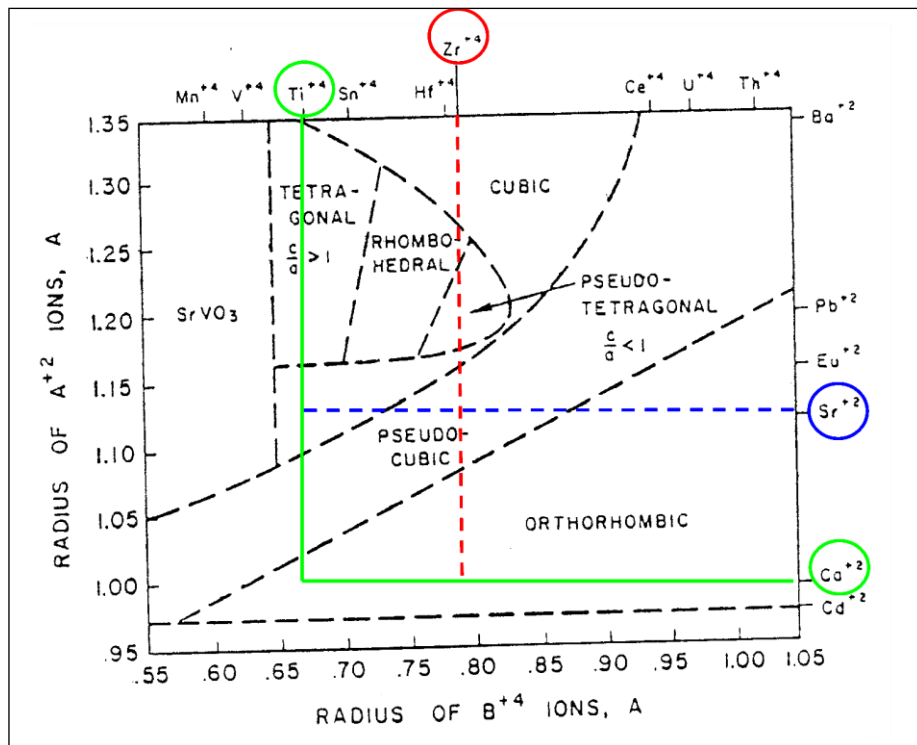


Figure I-16: Diagramme d'évolution de la structure pérovskite en fonction de

la taille des cations [90].

Le CaZrO_3 est un diélectrique paraélectrique avec une permittivité de l'ordre de 30 et un facteur de surtension supérieur à 1000 à température ambiante, et un coefficient de température de 40 ppm/K [91-94]. Il présente aussi l'avantage d'être *a priori* peu sensible à la réduction [95, 96], ce point permet d'éviter l'utilisation de tout système de compensation de charges lors de son frittage.

L'inconvénient majeur imposé par ce matériau tient des conditions rédhitoires qu'il exige pour se densifier, avec des températures de frittage variant suivant les auteurs [97-101] de 1550°C à 1700°C. Ces dernières années des études sont menées sur l'abaissement de cette température avec des ajouts de frittage [102-107] dans le but de l'intégrer dans des condensateurs multicouches à électrodes internes en métal non noble, et plus particulièrement en cuivre.

La pérovskite, est un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques que nous venons de présenter ci-dessus, avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques, magnétiques et électriques,...etc. Leurs applications sont diverses, nous résumons quelques une dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : principales applications des matériaux pérovskites

Matériau pérovskite	Applications
CaTiO ₃	<ul style="list-style-type: none"> – Catalyse et photocatalyse [108, 109], – Médecine comme prothèses biocompatibles [110], – Traitement et le stockage des déchets radioactifs [111-113], – Le domaine de télécommunication condensateurs. [114-116].
SrTiO ₃	<ul style="list-style-type: none"> – Catalyse et en photocatalyse [117], – Confinement des actinides (radioélément) [118-121], – Condensateurs céramiques [122, 123], – Les capteurs d’humidité, détecteurs de gaz [124, 125], – Les varistors [126], – Les substrats pour la croissance cristalline [127], – Domaines micro-ondes [128, 129].
CaZrO ₃	<ul style="list-style-type: none"> – Les piles à combustion [99, 130, 131], – Capteurs [132-134], – Résonateur pour micro-onde télécommunications [135-138], – Les filtres [139-141].

VI / LA PROBLEMATIQUE

L’amélioration des performances sur le plan propriétés électriques des composants pour l’électronique peut être obtenue :

- ✚ par la recherche de nouvelles méthodes de synthèse ;
- ✚ ou par modification des compositions existantes par adjonction d’un ou plusieurs éléments.

L’objectif de cette étude, est l’amélioration des propriétés diélectriques de CaTiO₃, par substitution de Ca²⁺ en site A ou de Ti⁴⁺ en site B ou bien la substitution couplée des deux sites par des cations Sr²⁺ et Zr⁴⁺, en vue d’application comme condensateurs multicouches ou condensateur de type I.

Nous exposerons au cours des chapitres suivants les processus suivis pour la formation des matériaux céramiques à base de CaTiO₃ substitués.

Chapitre 2 : Techniques de Synthèse et de Caractérisation

Dans ce chapitre, les différents procédés de synthèse des poudres et des céramiques sont passés en revue. L'accent sera mis sur la voie liquide et plus particulièrement sur le procédé sol gel. Ce chapitre décrit également les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux.

La fabrication de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre blocs :

- ✚ Préparation ou synthèse des poudres,
- ✚ Calcination ou chamottage : un traitement thermique,
- ✚ Mise en forme,
- ✚ Frittage.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.

I / LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES LA POUDRES

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- ✚ La synthèse par la méthode solide,
- ✚ La synthèse par la méthode liquide ou chimique.

I-1 / Synthèse par la voie solide « Mélangeage-broyage »

L'opération de mélange permet l'homogénéisation de la préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre du micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit [1]. En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux par exemple, il y a création de nouvelles surfaces, ce qui augmente la surface de contact et donc de réaction au cours du frittage. En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible.

Comme dans la plupart des broyages effectués aux laboratoires, l'attrition est la technique la plus utilisée. L'appareil utilisé est un attritor (**Fig. II-1**). Il se compose d'un moteur électrique entraînant la rotation d'une tige verticale comportant plusieurs axes perpendiculaires. Cette tige, recouverte de téflon pour éviter toute pollution métallique, tourne à l'intérieur d'un récipient en téflon également.

Le broyage est assuré grâce à l'addition de billes de zircone ($ZrSiO_4$), de diamètre environ 1,5 mm dans le récipient, en quantité telle que les billes surnagent à la surface du bûcher pendant le broyage : lorsque la tige est mise en rotation, les billes sont animées d'un mouvement de rotation sur elle mûmes, d'un mouvement de rotation de l'ensemble dans le mûme sens que celui de l'axe, et d'un mouvement de convection lent du haut vers le bas et du bord vers le centre. Tous ces mouvements soumettent les particules solides à des contraintes de cisaillement, de frottement et de compression qui vont réduire leurs tailles jusqu'à l'obtention d'une granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies [2, 3]. Ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisettes traditionnelles. En plus, elle peut aussi dans certains cas permettre de travailler avec des quantités plus conséquentes. Mûme s'il est bien connu que l'efficacité du broyage dépend de plusieurs paramètres dont le temps de broyage, la vitesse, etc. Il faut aussi garder à l'esprit, que l'usure des billes de broyage peut soulever d'autres problèmes notamment celui de la pollution du mélange.

A la fin du mélange-broyage, la barbotine est récupérée après séparation des billes à l'aide d'un tamis dans un grand plat en porcelaine afin d'éviter la ségrégation par sédimentation lors du séchage sous épi radiateur infrarouge. Une fois séchée, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier.

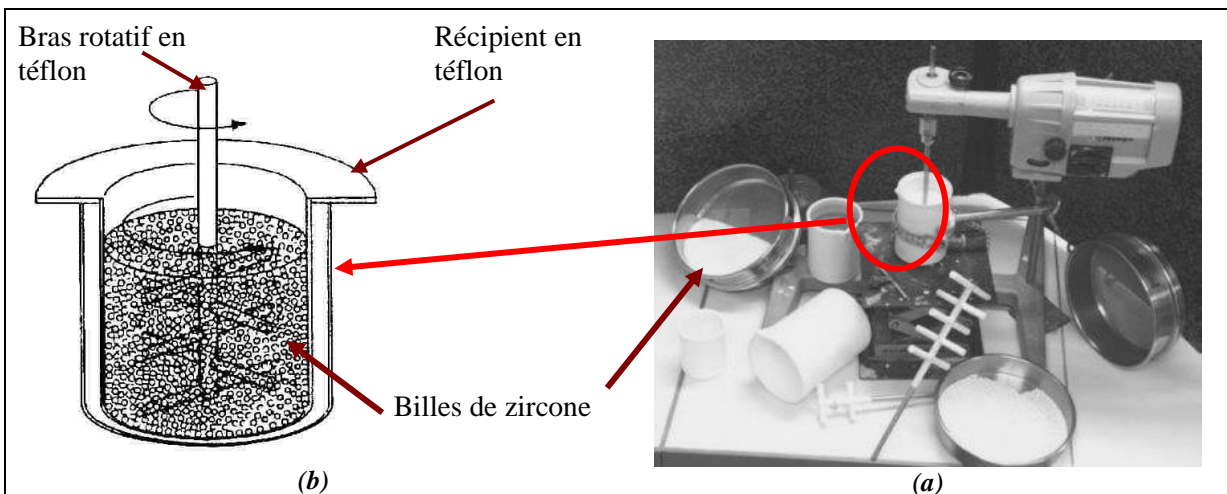


Figure II-1 : (a) Photographie de l'attritor ; (b) Schéma de bol d'attritor

I-2 / Synthèse par voie liquide ou chimique

La synthèse par voie liquide ou chimique est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la coprécipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel.

Coprécipitation d'oxalates et d'hydroxydes

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [4]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes [5-7]. Ce procédé de synthèse a été développé par L. Eyraud & al [8, 9]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

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 d'hydroxyde [10-12]. Typiquement la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT.

Procédé sol gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen, qui décrit dès 1845, (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845), la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide : « ***Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide*** ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel

date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott¹⁰, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « *solution-géification* ». Brièvement, un « *sol* » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « *sol* », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « *gel* ». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « *douce* ». Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices [13-17]) ou électro-optiques [18], les guides d'onde optiques [19, 20], l'électronique [21, 22], les biomatériaux [23, 24], les membranes [25], les matériaux ferroélectriques [26], supraconducteurs [27], les capteurs [28] et les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [28].

De toutes les méthodes présentées, la synthèse sol-gel sera utilisée pour préparer toutes les compositions de CaTiO_3 pure et substituées. Pour cette raison, une partie de ce chapitre sera dédiée à ce procédé.

II / PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES DU PROCEDE SOL-GEL

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

¹⁰ 1939 : premier brevet sol gel déposé en Allemagne par Schott Glaswerke

II-1 / Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques (appelés aussi organométalliques) de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

L'utilisation de précurseurs de type alcoxyde a fait l'objet d'un grand nombre d'études et a présenté un intérêt considérable pour la préparation des oxydes dès les années 50 [30]. Ces précurseurs seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les propriétés chimiques des composés organométalliques sont largement décrites par Bradley et al. [31].

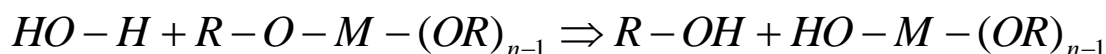
La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes des métaux ont été largement étudiés, par divers auteurs [32], parmi eux Bradley [33] et Mehrotra [34-36]. C'est pourquoi, il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

II-2 / Mécanismes réactionnels [37-40]

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

a) L'hydrolyse

Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN_2 d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$ [38], la figure II-2 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (ROH) (étape 3). La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus $(N-z)$ est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est

faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

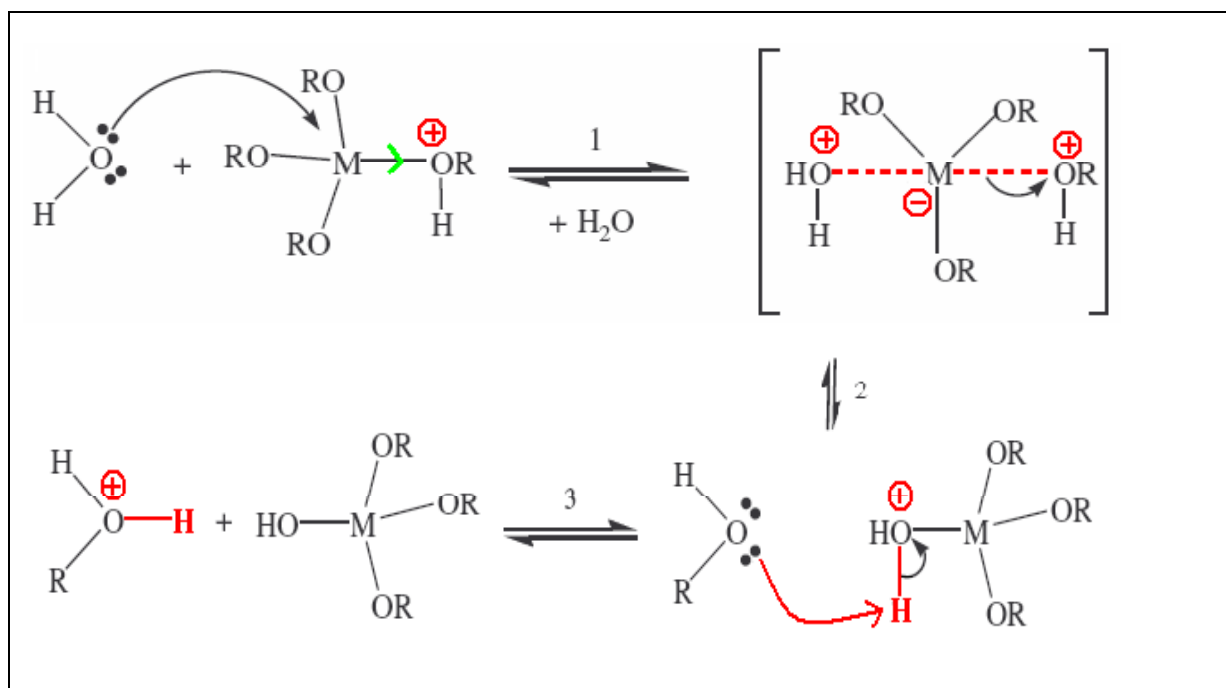
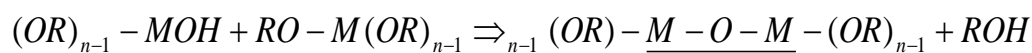


Figure II-2: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques.

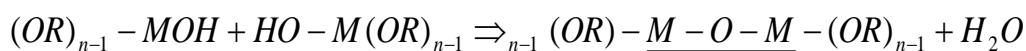
b)- La condensation :

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation [38], entraîner la création des ponts M-O-M.

✚ **L'alcoxolation** est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M). Le mécanisme réactionnel est identique à celui de l'hydrolyse en remplaçant le proton (H) par un atome métallique (M).



✚ **L'oxolation** suit le même mécanisme que l'alcoxolation mais, le groupe R de la molécule partante est un proton. On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. La réactivité chimique des alcoxydes augmente avec la charge positive de l'atome métallique δ_M et de l'aptitude du métal à augmenter sa coordinance et donc à former des oligomères.

II-3 / Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

✚ **Nature du centre métallique et des alcoxydes [41, 42]** : La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [43]. En général, la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs compte tenu de leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [43]. Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

✚ **La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n-1}$)** influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [44, 45]. En général la coordinance du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [36].

✚ **La température** est le premier paramètre à considérer, il intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de

condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

✚ **Le taux d'hydrolyse** ; c'est le paramètre essentiel du procédé sol gel, car les étapes de gélification ou/et de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante de groupements OH⁻ liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [43]. Le taux d'hydrolyse est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique

$$h = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}} \quad (2.1)$$

✚ **Le solvant** [46, 47]: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

A ces paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu [48-51], et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexants moléculaires (acide, acétylacétone...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

III / CALCINATION OU CHAMOTTAGE

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau dont on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité [52]. En effet ce matériau doit correspondre à l'élément constitutif principal de la céramique finale. La calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée ou tout du moins former un mélange de phases différent du mélange initial.

Le chamottage joue un double rôle très important. Il sert tout d'abord à décomposer les précurseurs de départ (les alcools, acétates, les hydroxydes...). Sans cette étape préalable les gaz de décomposition seraient libérés pendant le frittage, remettant ainsi en cause la cohésion du produit fritté. Il sert également à démarrer la réaction entre les différents constituants. En effet cette réaction se produit partiellement ou totalement pendant la calcination ; des agrégats de petites cristallites sont

alors formés, ce qui est très favorable pour la seconde étape de la synthèse. De plus, on ne peut souvent maîtriser l'introduction d'ajout que si ceux-ci sont mélangés avec le matériau déjà formé.

Les caractéristiques de la poudre obtenue dans cette étape sont décisives du point de vue de l'évolution microstructurale des céramiques frittées. Elle ne sera maîtrisée que si la physico-chimie du chamottage est bien établie.

IV / MISE EN FORME : liantage et compactage des échantillons

A l'issue du chamottage, les poudres sont désagglomérées manuellement dans le but de détruire les éventuels agglomérats ou agrégats. Un liant organique, (alcool polyvinylique Rhodoviol commercialisé par Prolabo à 5% en masse dans l'eau) est ajouté. Le rôle d'un liant est d'améliorer la coulabilité de la poudre lors du pressage, en favorisant l'agglomération des grains et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier. Le choix adéquat du liant a une grande influence sur la résistance à cru.

Harvey [53] a montré qu'il existe une limite supérieure de la concentration en liant, pour une pression donnée, à laquelle on obtient une résistance à cru maximale. De manière générale, il n'est pas conseillé de dépasser 3% massique d'addition de polymère. En effet, une faible quantité sera insuffisante, l'échantillon peut subir des fissures durant le pressage ou pendant le frittage. De même une grande quantité conduit à une structure poreuse. Ces matières organiques sont éliminées par traitement thermique, et si l'on veut éviter l'emprisonnement de gaz lors du frittage, pendant la fermeture des pores, leur concentration ne doit pas être trop grande [54].

Le mélange (poudre-APV) obtenu est séché sous épi radiateurs. La poudre est de nouveau désagglomérée puis comprimée dans une matrice cylindrique en acier de 8 mm de diamètre (6 mm pour les analyses dilatométrique), à l'aide d'une presse pneumatique uniaxiale. La pression utilisée varie entre 4T/cm² et 1T/cm² pendant 30 secondes.

Le compact (la pastille) ainsi réalisé est pesé et mesuré (par la méthode géométrique) afin de déterminer sa densité à vert (densité avant frittage). Toutes les densités seront exprimées en valeur relative par rapport à la densité théorique des mélanges. L'objectif de cette compaction est d'obtenir une pastille avec la meilleure densité à cru possible, soit une densité aux alentours de 50 à 60%.

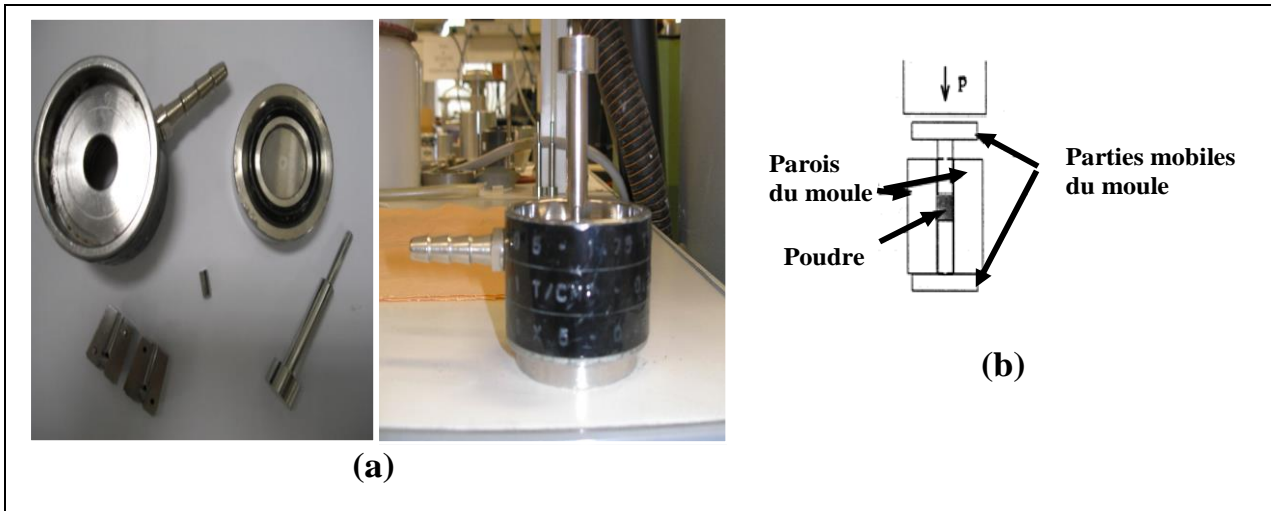


Figure II-3 : (a)- Moules de pressage. (b) Schéma du moule de pressage

V / FRITTAGE

V-1 / Définition et généralités

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement, sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la figure II-4.

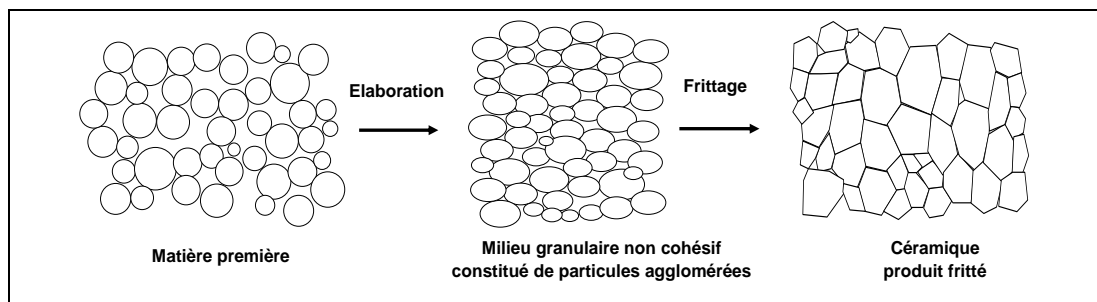


Figure II-4 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.

Le frittage peut être décrit comme étant la **consolidation** par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [55-57]. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une **densification** est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (**Figure II-5**). Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante

pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface. Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

✚ Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent ;

✚ Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

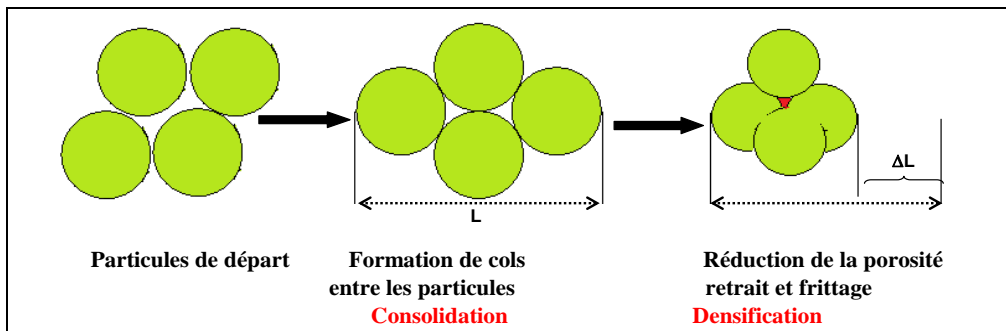


Figure II-5 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau

V-2 / Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**Figure II-6**) :

✚ **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ($D_r < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),

✚ **Stade intermédiaire** : pour $65\% < D_r < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),

✚ **Stade final** : pour $92\% < D_r < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

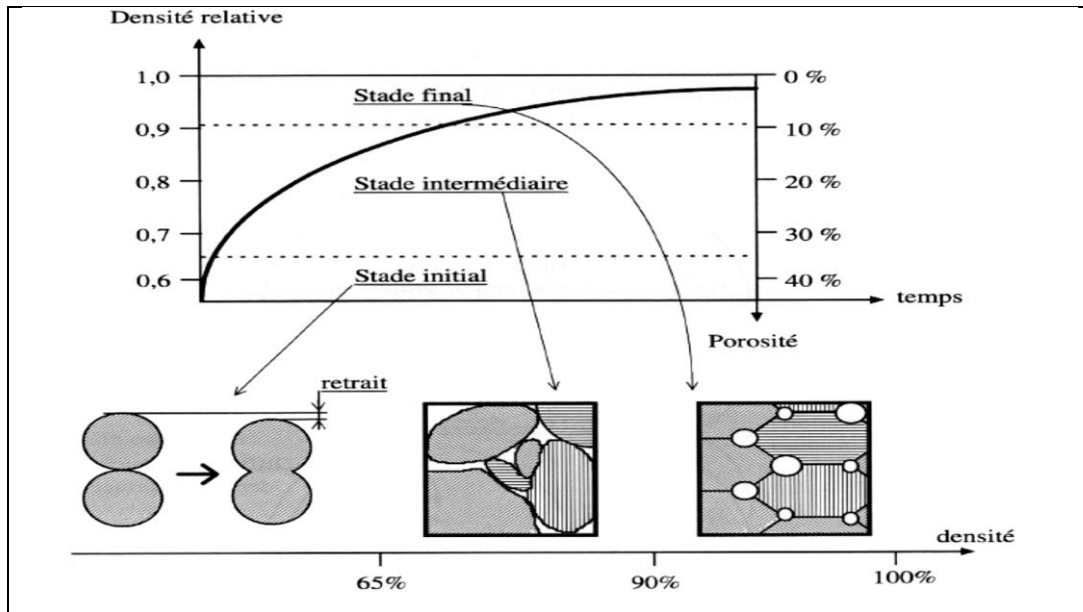


Figure II-6 : Les différents stades du frittage [58].

V-3 / Les mécanismes de diffusion

Le frittage résulte de la minimisation de l'enthalpie libre ΔG^{11} [55, 56, 59] de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de la matière. En effet, si nous considérons deux sphères liées (joint de grains, souvent assimilé à un tore), il existe des gradients de contraintes aux interfaces, qui agissent en faveur du frittage. Il se produit alors un transfert de matière. La diffusion n'aura pas les mêmes conséquences sur l'évolution microstructurale de l'échantillon suivant le chemin privilégié par la matière.

Deux types d'effet peuvent être mis en évidence [58]:

✚ **La coalescence** à densité constante, due à la diffusion superficielle (diffusion en surface depuis la surface et diffusion en volume depuis la surface) ou à la diffusion en phase gazeuse (**Figure II.7**) ; la consolidation se fait par formation de joint de grains, sans changement de dimension (le centre des grains reste immobile) sans retrait,

¹¹ $-\Delta G = \gamma_s \Delta A_s + \gamma_j \Delta A_j \leq 0$: γ_s est l'énergie superficielle des grains,

γ_j est l'énergie superficielle des joints de grains.

A_s et A_j sont les surfaces respectives des grains et des joints de grains.

✚ **La consolidation** avec retrait, due à la diffusion aux joints de grains ou à la diffusion en volume (**Figure II.7**) ; la matière vient du centre des joints, imposant peu à peu les centres à se rapprocher: il y a à la fois consolidation et retrait volumique.

Trois sources de matière sont envisageables :

◆ **Le volume** → ◆ **la surface** → ◆ **les joints de grains**

- **Evaporation-condensation** : A la surface des sphères, il existe un excès de pression, tandis qu'au joint de grain, on a un défaut de pression : il s'établit un transfert d'atomes en phase gazeuse depuis la surface de la sphère vers la surface du joint de grain.

- **Diffusion surfacique (diffusion en surface depuis la surface)** : au voisinage du joint de grain entre les sphères, il existe un excès de lacune. Par contre, loin du joint de grain à la surface des sphères, il ya un défaut de lacune. Ce gradient de lacunes provoque un flux de lacunes et donc un flux de matière. Les atomes excédentaires à la surface des sphères migrent en surface de façon à combler les lacunes du joint de grain. La diffusion de la matière se fait de la surface convexe vers la surface concave, ce qui entraîne une diminution de la surface globale des particules.

- **La diffusion en volume** : Ce mécanisme est également basé sur la présence de gradient de lacune entre le voisinage des sphères loin du joint de grain et le joint de grain. La matière diffuse cette fois dans le volume de la sphère, de la surface de la sphère vers le joint de grain.

- **Diffusion intergranulaire (diffusion au joint de grain depuis le joint de grain)**: Le flux de la matière s'effectue du centre du joint de grain vers sa périphérie (partie concave) ; les centres des particules se rapprochent progressivement. La densification augmente, les grains grossissent et la porosité diminue. Dans les céramiques massives, le retrait peut atteindre jusqu'à 15% et la densification 99%.

Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, densification et croissance de grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement de grains étant inévitable.

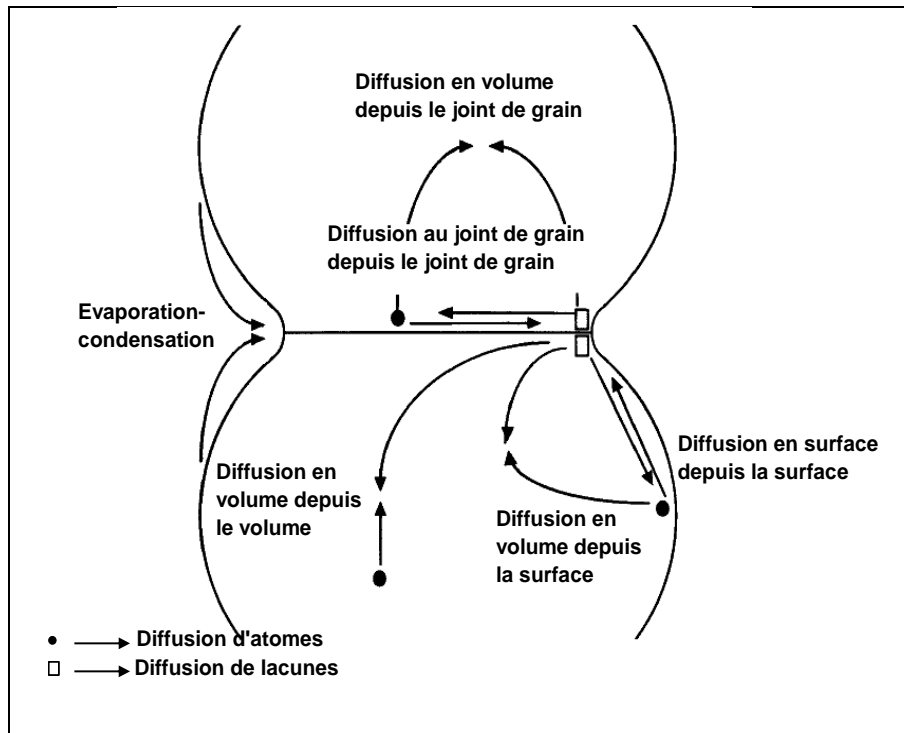


Figure II-7 : Les différents mécanismes de transfert de la matière lors du frittage

V-4 / Paramètres influençant le frittage

Le frittage, phase de consolidation des céramiques, est une étape primordiale dans l'élaboration des céramiques.

Le frittage est une opération essentielle mais délicate dans la l'élaboration des céramiques. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [60-63]. Ceci peut sans doute expliquer l'abondance de la littérature sur ce sujet. Beaucoup d'auteurs [56,64-66] ont largement travaillé sur la compréhension des différents mécanismes et paramètres de frittage.

✚ Caractéristiques des poudres de départ

La morphologie des poudres joue un rôle particulier. L'utilisation de particules de très petites tailles accélère la cinétique de frittage (la diffusion est plus facile). Par contre, la présence de fines particules favorise la formation d'agglomérats, qui peuvent être mal dispersée dans le mélange de poudres. L'emploi de poudre de forte granulométrie est déconseillé aussi : en effet, l'arrangement des


grains sera plus difficile et la porosité sera plus élevée. Donc l'empilement est maximal pour des poudres de granulométrie régulière.


Température


Le choix de la température joue un rôle déterminant dans le frittage. La maîtrise de la pente et de la durée du frittage est également essentielle. Les divers mécanismes décrits précédemment sont réalisés à différentes températures. A basse température, l'établissement de contact intergranulaire est prépondérant ; une prolongation abusive de celle-ci favorise les diffusions de surface (il n'y a pas de densification). Cela entraîne des hétérogénéités dans la céramique, ce qui provoque des trous au cours de la densification. De plus, si la durée de frittage (le temps) est exagérée, la croissance des grains devient trop importante, ce qui est défavorable aux propriétés mécaniques et électriques de la céramique.

V-5 / Limitations de croissance des grains

La maîtrise de la microstructure des céramiques et, en particulier, celle d'une microstructure fine et homogène est une préoccupation essentielle des céramistes en raison de l'impact important de cette caractéristique sur la plupart des propriétés. Plusieurs démarches ont été adoptées pour limiter la croissance des grains lors de la densification : le frittage traditionnel, favorise les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains conduisant à la densification et limite les mécanismes de diffusion en surface favorables à la croissance cristalline. Pour cette raison, la diminution de la température du frittage a été recherchée afin d'aboutir à des microstructures voir même des structures nanométriques. Différentes techniques de frittage sont employées pour densifier les céramiques denses, citons :

 **Technique d'aide au frittage (frittage en phase liquide)** : Les additifs, appelés parfois fondants, sont généralement des oxydes. Leur teneur dans les céramiques peut atteindre plusieurs pourcents en masse. A la température de frittage, leur présence conduit éventuellement à la formation d'une phase liquide qui améliore le transfert de matière et qui permet la densification de la céramique tout en limitant la croissance exagérée des grains.

 **La technique de frittage sous pression** (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP), utilisée généralement pour limiter la croissance des grains lors de la densification de poudres microniques.

 D'autres techniques non conventionnelles comme **la consolidation par explosion** «shock or dynamic consolidation », les techniques plus récentes de **frittage assisté par champ électrique**

(Field Assisted Sintering Technology FAST, Spark Plasma Sintering SPS) et également le *frittage micro-ondes* [67] qui, par réduction importante du temps de frittage (quelques secondes ou quelques minutes), permettent de limiter voire d'éviter le phénomène de croissance de grains.

✚ *Le micro onde laser hybride* « micro-wave laser hybride » a été utilisé pour le frittage de particules nanométriques de zircon de 23 nm jusqu'à une densité finale proche de la densité théorique pendant 3 mn à 1700°C [67]. Le frittage de la même poudre par frittage micro-onde seul nécessite un temps plus long de 20 à 30 mn aux températures de 1500 et 1400°C respectivement. Néanmoins, la taille des grains obtenus par ces frittages micro-onde augmente jusqu'à une taille submicronique [68].

✚ D'autre part, la technique de *frittage en deux étapes* a été appliquée suite aux travaux de Chen et Wang [69] sur le frittage de poudres nanométriques d'Y₂O₃. Les compacts sont dans ce cas traités initialement à une température élevée (1250 ou 1310°C) pendant un temps très court puis refroidis rapidement à une température plus basse (1150°C) et maintenus jusqu'à densification complète du compact, ce palier pouvant atteindre 20 heures. Aucune croissance cristalline n'a lieu lors du second palier alors que la densification se poursuit.

Ajoutons à ces différentes techniques les travaux récents de Bernard Granger & al. sur les poudres nanométriques de l'alumine [70]. Dans leur étude, ils ont montré qu'il existe une relation densité relative-taille des grains, indépendante du chemin de frittage suivi.

VI / TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

VI-1 / Analyses thermiques

Généralement, l'analyse thermique est définie comme «la mesure de la variation de certains paramètres et de certaines propriétés physiques en fonction de la température » ; les méthodes que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos matériaux sont :

- ✚ L'analyse thermogravimétrie « ATG »,
- ✚ L'analyse thermique différentielle « ATD »,
- ✚ L'analyse dilatométrique « TMA ».

a) Analyse thermogravimétrique « ATG »

L'ATG est la mesure de la variation de la masse (perte de masse) en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque « SETARAM- type TAG 24 » qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre (dans notre cas) ou de barreau jusqu'à une température maximale de 1750°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 99,99°C/mn. Cet appareil aussi de travailler sous atmosphère contrôlée.

b) Analyse thermique différentielle « ATD »

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction du temps. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon fait naître une différence de température avec le creuset de référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. L'ATD est sensible à la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux et les transformations allotropiques.

c) Analyse dilatométrique « TMA »

Les analyses dilatométriques permettent principalement de suivre, au cours d'un cycle thermique, les transformations physico-chimiques du matériau d'une part et de caractériser les différents stades du frittage des céramiques d'autre part (**Fig. II-8**). Le dilatomètre utilisé est un appareil Setaram TMA92, permettant de travailler jusqu'à 1750°C, sous atmosphère contrôlée.

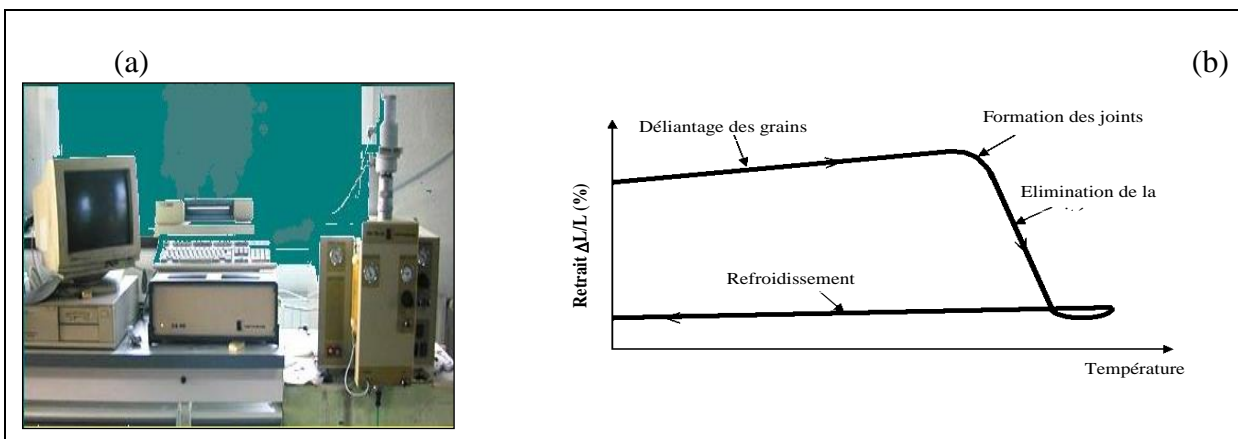


Figure II-8 : - (a) Dilatomètre Setaram TMA 92, (b)- Courbe de dilatométrie type d'un compact de poudre

VI-2 / Analyse radiocristallographie

Les rayons X sont émis en bombardant une anode de cuivre par des électrons sous une tension d'accélération de 40 kV. Le dépouillement des diffractogrammes obtenus permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau et sa structure cristalline. Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'*X'Pert HighScore*.

Le diffractomètre utilisé est un **Siemens D5005 (fig. II-9)** équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV l'anticathode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet des rayonnements « K_{α} » et « K_{β} » par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm, la raie $K_{\alpha 2}$ peut être supprimée du diagramme par logiciel et la raie K_{β} est absorbée par un filtre nickel.

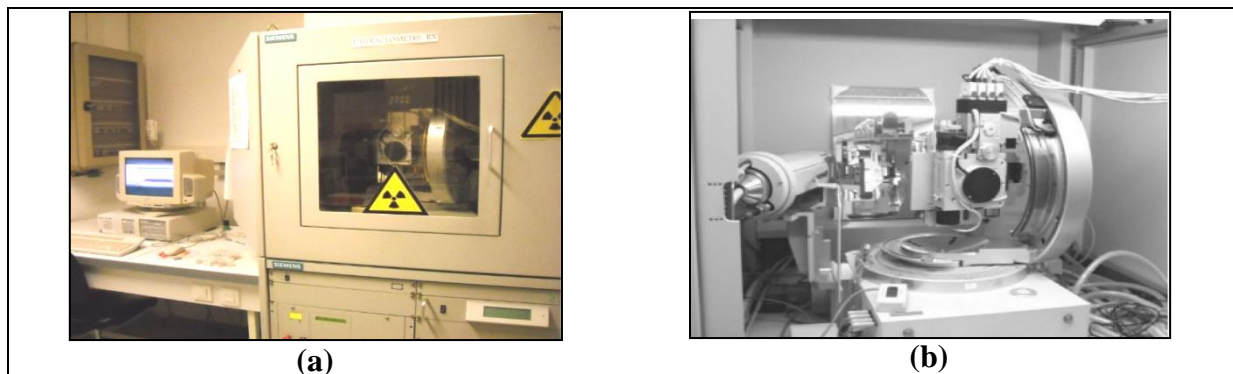


Figure II-9: (a) Diffractomètre Siemens D5005, (b) tube RX et goniomètre

VI-3 / Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique

a) Analyse granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises aux ultrasons. On prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve. Durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons. Une circulation entraîne ensuite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le Laser. La connaissance des propriétés optiques des poudres et celles du solvant est nécessaires [71].

L'appareil utilisé est un granulomètre Laser type **Horiba-partica**. Cet appareil permet de mesurer les tailles de particules dans la plage 0,04 μm à 4000 μm . Il est équipé de deux types de laser, ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules. Nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules pour les poudres chamottées. Il permet d'accéder aux informations telles que : la forme de la distribution, les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}), etc. Nous avons utilisé aussi un granulomètre Laser de marque **Malvern Mastersizer** dont le principe de fonctionnement est le même que le premier sauf que sa plage de mesure est limitée entre 0.1 μm à 300 μm uniquement.

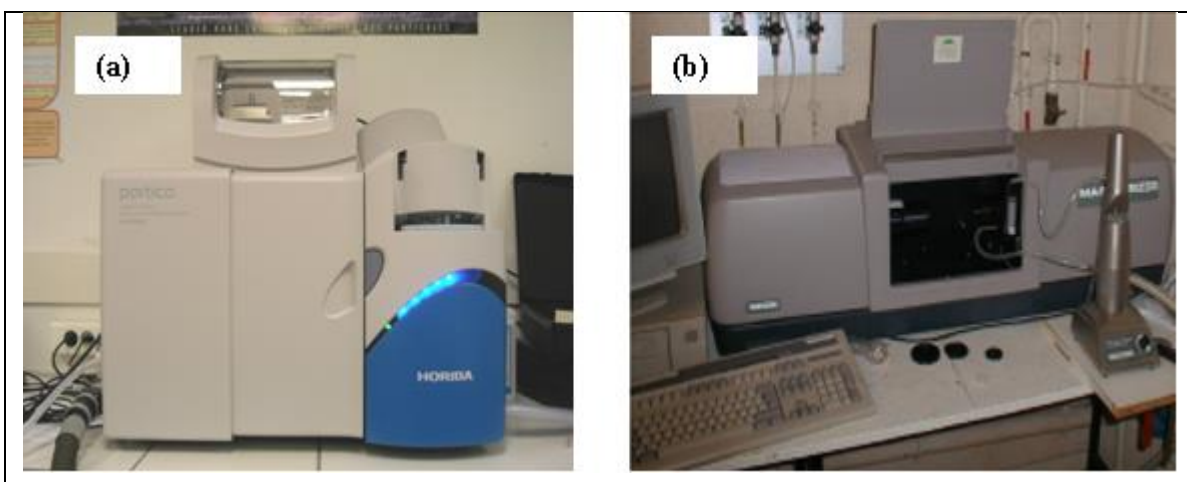


Figure II-10 : Granulomètre laser

(a)- Granulomètre Horiba Partica et (b): Granulomètre Malvern Mastersizer.

b) Analyses de la surface spécifique

La surface spécifique des mélanges synthétisés a été mesurée à l'aide d'un analyseur de surface spécifique monopoint de type Micromeritics FlowsorbII 2300. Cette mesure est basée sur la méthode d'adsorption de gaz selon la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) [72]. L'hypothèse de travail est basée sur le fait que la surface de la poudre est recouverte par une couche monomoléculaire de gaz.

La méthode consiste à faire passer une quantité connue d'adsorbat, l'azote, mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable, l'hélium, au travers d'un adsorbant préalablement dégazé. L'échantillon est balayé d'une façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à la pression atmosphérique. On mesure les variations de concentration en azote à la sortie de l'échantillon par un système de conductivité thermique. La cellule échantillon est tout d'abord immergée dans l'azote liquide. Ainsi refroidi, l'échantillon adsorbe l'azote et diminue sa concentration dans l'effluent. Après réchauffement à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant alors la concentration dans l'effluent. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume adsorbé puis désorbé par l'échantillon, puis calcule la surface S_{BET} de l'échantillon selon la

théorie BET.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_a \cdot S}{\tilde{V}} \quad (2.3)$$

S : la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat, N_a le nombre d'Avogadro, V_m le volume de gaz adsorbé sous forme de monocouche et \tilde{V} : le volume molaire du gaz dans les conditions normales.

Pour nos mesures, les échantillons ont été dégazés à 300°C afin de pouvoir désorbé la surface des particules. Connaissant la masse de l'échantillon, on déduit la surface spécifique (en m²/g) à partir de la surface mesurée. Une étude de reproduction (reproductibilité) donnée par le constructeur donne la précision de la mesure de surface à ± 0,7%.

A partir de la surface spécifique, on peut estimer la taille des grains appelée diamètre BET. Le diamètre calculé avec cette méthode n'est qu'approximatif puisqu'elle repose sur deux hypothèses : grains sphériques et taille des grains uniforme. Il est obtenu à partir de la surface spécifique (S_{BET}) et de la masse volumique absolue (ρ_a) selon l'équation 2.4.

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_a S_{BET}} \quad (2.4)$$

c) Mesure de la densité

La densité des échantillons solides est déterminée par pesée sur une balance de précision et par mesure du volume à l'aide d'un pycnomètre à hélium *AccuPyc 1330* de la marque **Micromeritics**[®], représenté dans la **figure II-11**. Le volume est déterminé en mesurant la variation de pression d'hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon et la chambre d'expansion. En utilisant l'hélium, on atteint par cette mesure la densité squelettique de la céramique quand celle-ci présente de la porosité ouverte. L'appareil peut mesurer un volume V allant jusqu'à 12 cm^3 , avec une précision de $\pm 0.01\%$ du volume de la chambre échantillon. La porosité d'un échantillon est donnée par la formule suivante :



Figure II-11 : Pycnomètre à hélium *AccuPyc 1330*.

$$Porosité(\%) = \frac{V_{apparent} - V_{squelettique}}{V_{apparent}} * 100 . \quad (2.5)$$

$V_{apparent}$ est le volume calculé à partir du diamètre et de l'épaisseur de la pastille et $V_{squelettique}$ est le volume mesuré par le pycnomètre. Le volume est en fait mesuré selon un cycle de 5 à 10 analyses

d) Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS).

✚ *Principe et imagerie*

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X, **figure II-12**.

Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires (SE) de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV). Ils ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). Les images présentent une bonne résolution et permettent d'appréhender le contraste topographique de l'échantillon dans une large gamme de grossissements.

Les électrons du faisceau primaire qui subissent des chocs quasi-élastiques sont rétrodiffusés (BSE) dans la direction inverse à l'émission et sont détectés par un autre dispositif placé au-dessus de l'échantillon. Les électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important, si bien que les zones de l'image comportant les éléments chimiques les plus lourds apparaissent plus claires [73]. On parle donc de contraste chimique ou de numéro atomique. Le MEB utilisé est un Hitachi S 3400-N[®] à filament de tungstène équipé d'un système de micro-analyse des rayons X (EDX) de marque Thermo[®].

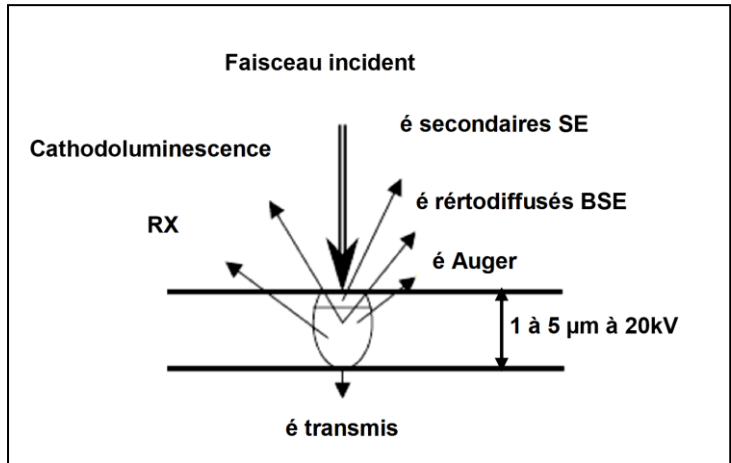


Figure II-12 : Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis

Microanalyse

La microanalyse utilise le système EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale. L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative.

Le système de micro-analyse des rayons X de marque Thermo[®] utilise un capteur qui est un cristal de Silicium-Lithium Pentafet + super ATN[®]. Le système est refroidi par effet Peltier. La distance de travail préconisée pour l'analyse est de 10mm et la tension d'accélération de 20kV. L'analyse qualitative et semi-quantitative a été réalisée grâce au logiciel Noran qui interface le MEB. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités.

✚ Préparation des échantillons

Pour l'observation de la microstructure des céramiques, les échantillons ont été soumis à un choc thermique sous air à température ambiante à partir de 1000°C pour révéler leur microstructure. Les analyses quantitatives des phases ont été réalisées sur disques polis, avec des pates diamantées jusqu'à 1µm, afin de ne pas perturber la composition. Pour l'observation au MEB, les échantillons (poudre et massif) observés étant isolants, il est nécessaire de les métalliser afin d'évacuer les électrons. Ceci est réalisé par pulvérisation d'or.

VI-4 / Caractérisations électriques

a) Préparation des échantillons

Les deux surfaces de base des pastilles cylindriques sont métallisées à l'or. Les électrodes en or ont été déposées à l'aide d'un pinceau sur les deux surfaces des disques. Pour favoriser l'adhésion céramique-métal les échantillons métallisés sont recuits à 850°C, suivant le cycle représenté dans la **figure II-13**, pour s'assurer de l'accroche de l'or sur la céramique. Certaines mesures ont été effectuées sur des pastilles métallisées simplement à In/Ga.

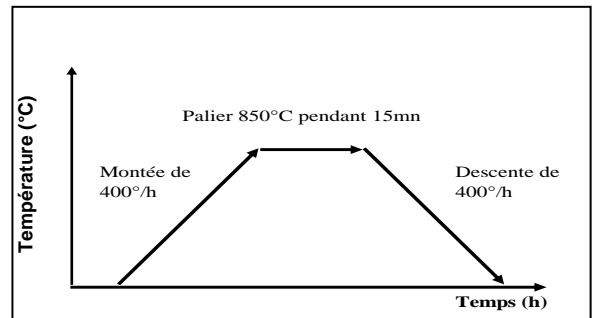


Figure II-13 : Cycle de re-cuisson céramique-électrode

b) Caractérisation à basse température [-60- 150°C]

L'objectif est de suivre les variations de la résistance en fonction de la température. Le banc de mesure est constitué de 5 éléments : une étuve chaud/froid permettant de modifier les conditions de mesure, un porte-échantillons (**Fig. II-14**), une sonde de température, une unité de commutation (multiplexeur) et un multimètre digital Enertec 7150 constitue la partie mesure. Le porte-échantillon

est constitué de deux étages à 7 ports, dont chacun est constitué de deux lames métalliques faisant contact par pincement de l'échantillon à mesurer. A son tour le multiplexeur est relié à un multimètre digital Enertec 7150. L'acquisition des mesures est pilotée à partir d'un ordinateur.

c) Détermination de la résistance d'isolement

Elle est mesurée à l'aide d'un électromètre «602 Keithley Instrument» placé en série avec le diélectrique étudié (Fig. II-14). Il permet de mesurer des courants variant du nano au picoampère lorsqu'une tension est appliquée au circuit. Cette tension est maintenue pendant 5 minutes au cours desquels on observe d'abord le courant de charge du diélectrique puis celui-ci devenant négligeable, le courant de fuite conduisant à la détermination de la résistance d'isolement par la loi d'Ohm et de la résistivité ($\rho = R_i S/e$. S et e représentant respectivement la surface métallisée et l'épaisseur de l'échantillon). Les mesures s'effectuent sous 1000V dans une cavité en aluminium assurant le blindage de l'ensemble échantillon-porte-échantillon.

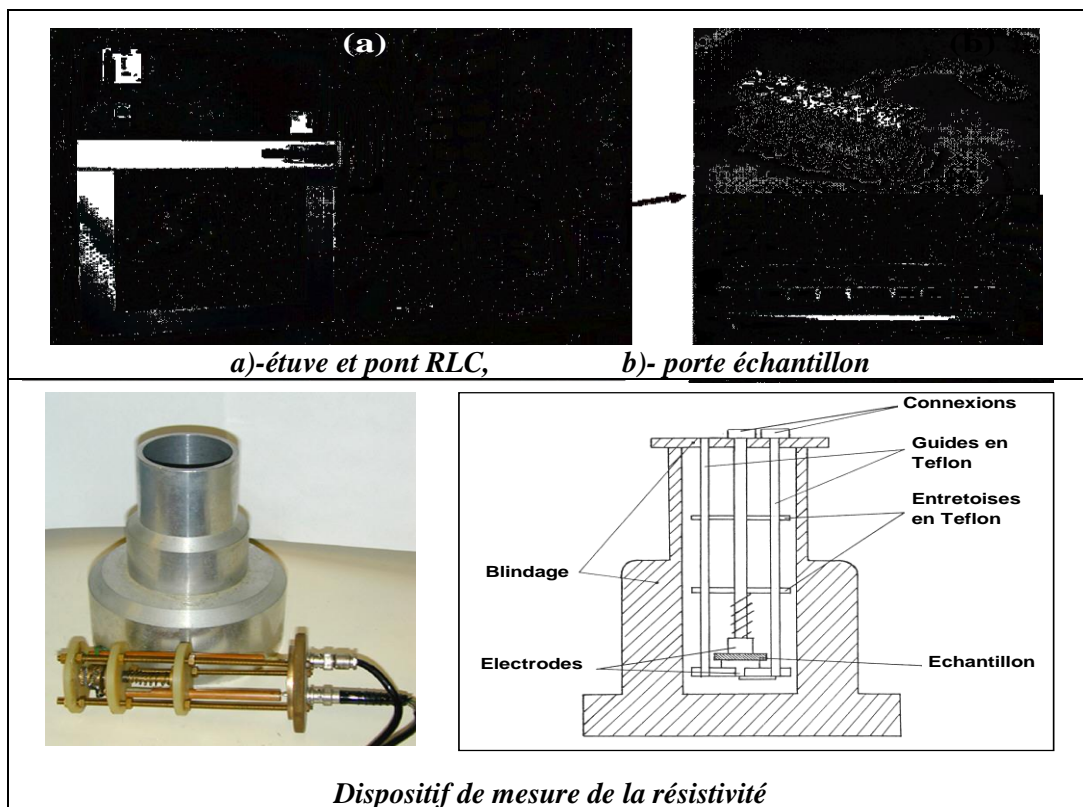


Figure II-14 : Appareillage de mesure des propriétés électrique et diélectriques

V / Conclusion

Les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons de décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet des prochains chapitres. Toutes les étapes de fabrication des céramiques ont été décrites dans ce chapitre. Cette étude souligne combien il est important de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans l'élaboration de matériaux denses.

Chapitre 3 : Synthèse et Caractérisation des poudres de matériaux

Dans cette partie nous présenterons les différentes étapes que nous avons suivies pour la synthèse des poudres pures et substituées et les résultats obtenus.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à synthétiser des poudres à base de CaTiO_3 seul et substitué au strontium et /ou au zirconium par voie liquide en utilisant la méthode sol-gel et par voie solide. Nous, présenterons dans cette partie, la description du procédé de synthèse des poudres de gel de CaTiO_3 , l'introduction des substituants, le rôle de l'acide acétique et les réactions ayant lieu lors de la synthèse. Par la suite, nous rappelons brièvement de la synthèse par voie solide des poudres de CaTiO_3 bisubstituées. Enfin, nous discuterons les différents résultats d'analyses effectuées.

I / SYNTHESE DES POUDRES

I-1 / Synthèse des poudres de CaTiO_3 par voie sol-gel

Les poudres de CaTiO_3 sont synthétisées au laboratoire à la température ambiante et mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique. Les alcoxydes de titane utilisés pour la préparation des poudres des systèmes $(\text{Ca}_{1-x} \text{A}_x)(\text{Ti}_{1-y} \text{B}_y)\text{O}_3$, sont des espèces très réactives et très sensibles à l'humidité comme il a été signalé précédemment. Ils se précipitent instantanément en présence d'une faible quantité d'eau. Pour cette raison, il est recommandé de les manipuler dans un milieu anhydre à l'intérieur d'une boîte à gants.

Le butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ est dilué dans le butanol-2, sous forte agitation magnétique à une température ambiante dans une boîte à gants, à fin d'éviter tout contact avec les faibles traces d'humidité qui pourraient provoquer une gélification précoce.

Ensuite, de l'acide acétique est ajouté pour stabiliser le précurseur $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ par augmentation de la coordinence de Ti et retarder l'hydrolyse des groupements acétate, on obtient ainsi la solution S1. Celle-ci est maintenue sous forte agitation pendant 40 min.

L'acétate de calcium est dissous dans l'eau bi-distillée sous forte agitation pendant 30min formant une solution saturée de sel de calcium, c'est la solution S2.

On verse goutte à goutte la solution S2 dans la solution S1 sous forte agitation magnétique, on obtient alors un sol limpide. L'augmentation de la viscosité du mélange conduit à un gel après environ 2 heures. Ce dernier sera séché à l'étuve pendant 48h. Les xerogels¹² séché obtenus sont des agglomérats. L'étape de séchage assure le départ du solvant et la poursuite des réactions de polycondensation qui entraînent l'élimination de l'eau jusqu'à la formation d'un réseau d'oxyde plus ou moins hydraté.

Dans le tableau ci-dessous, sont regroupées les matières premières utilisées pour la synthèse des poudres CaTiO_3 pures et substituées.

¹² Le xerogel est le gel simplement séché dans une étuve.

Tableau III-1 : Caractéristiques des matières premières.

Le nom du composé	La formule chimique	Le fournisseur	La pureté %
butoxyde de titane	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Aldrich	98
éthoxyde de zirconium	Zr(OC ₂ H ₅) ₄	Fluka	97
Butanol-2	C ₄ H ₉ OH	Prolabo	98
acide acétique	CH ₃ COOH	Prolabo	96
Acétate de calcium	Ca(CH ₃ COO) ₂	Merck	99
Acétate de strontium	Sr(CH ₃ COO) ₂	Merck	99

I-2 / Introduction des substituants

Les ions étrangers qui vont jouer le rôle de substituants sont introduits avant la calcination de la poudre de précurseurs. Le ou les substituants peuvent être introduits dans le milieu réactionnel en même temps que les autres cations (Ca²⁺ et Ti⁴⁺).

Introduction du Strontium en site A

Le sel d'acétate de strontium contenant les ions de Sr²⁺ ($r_{Sr^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$) est ajouté à la solution aqueuse contenant le sel d'acétate de calcium. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète des sels. On obtient ainsi une solution saturée (S2) contenant les deux ions (Ca²⁺ et Sr²⁺) qui sera ajoutée au mélange réactionnel contenant l'alcoxyde (S1).

Introduction du zirconium en site B

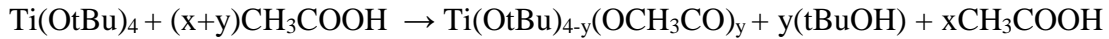
Le précurseur utilisé est l'éthoxyde de Zr; il est incorporé dans le milieu réactionnel (S1) en même temps que le butoxyde de titane. Dilués dans le butanol-2 en présence de l'acide acétique comme agent complexant. Comme dans le site A, la somme des cations dans le site B est égale à 1.

Le rôle de l'acide acétique (Stabilisation chimique des alcoxydes)

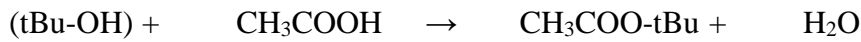
La difficulté principale dans la chimie des alcoxydes est liée principalement à la formation rapide de titane hydraté par condensation entre les entités Ti-OH. Il est donc difficile, sans modification préalable de l'alcoxyde, de pouvoir élaborer des gels homogènes.

Lors de l'ajout de l'acide acétique, on assiste à une réaction exothermique, qui peut être expliquée par le passage d'un environnement quadratique du $(2\text{Ti}(\text{OtBu})_4)$ à un environnement octaédrique $[2\text{Ti}(\text{OtBu})_4(\text{OCH}_3\text{CO})_2]$ (fig. II-3). Plusieurs phénomènes ont lieu par la suite comme cela est décrit par **CHAPUT [1]**.

✚ Substitution nucléophile partielle des groupements OR ($R=\text{C}_4\text{H}_9 = \text{tBu}$)



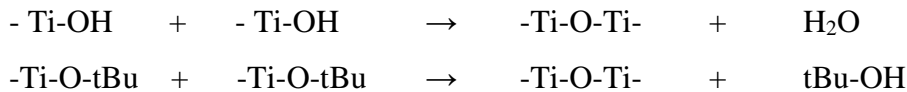
✚ Esterification



✚ Hydrolyse des groupements OR



✚ Condensation



Ce dernier mécanisme, résumé sur la figure III-1, conduit à la formation du gel.

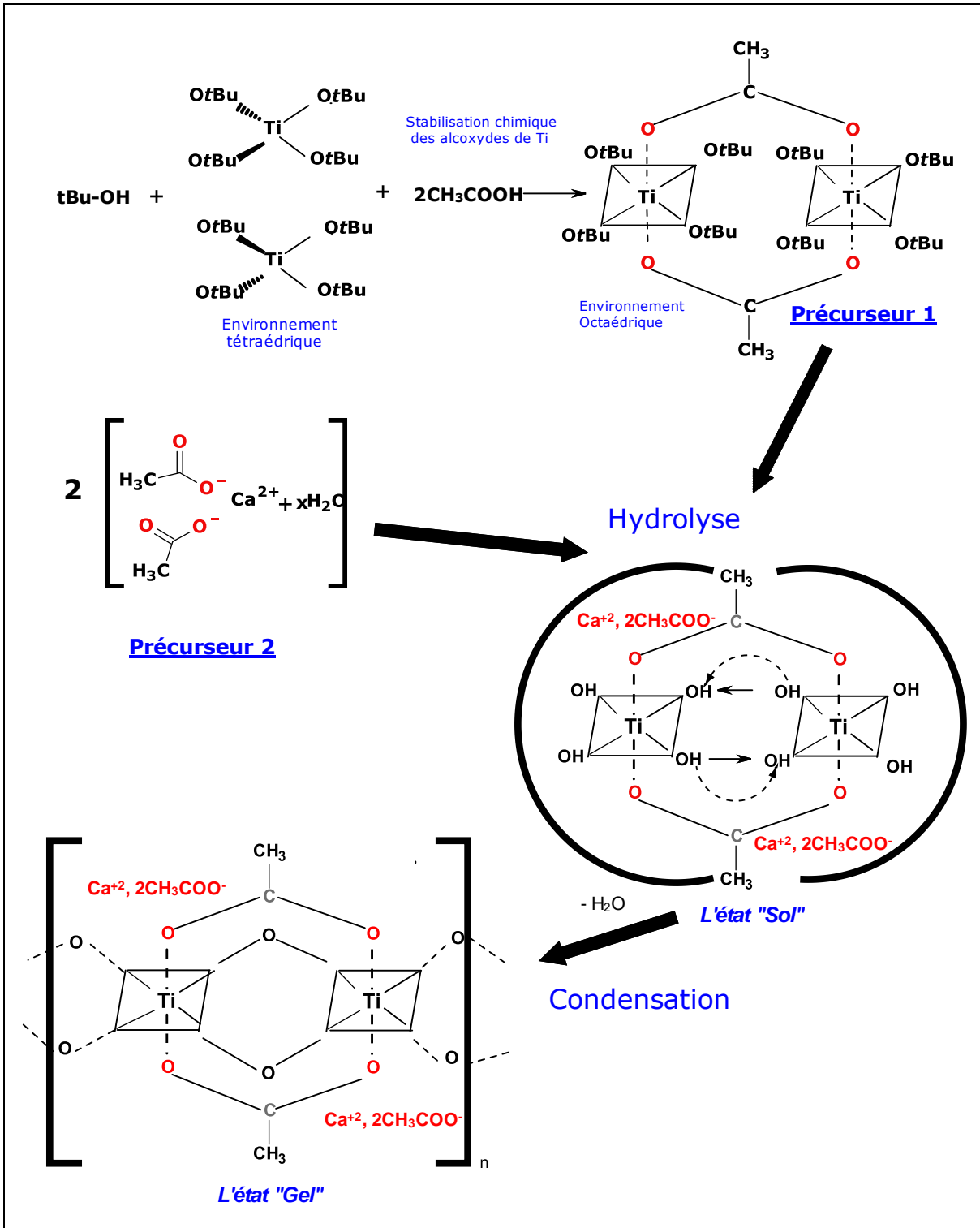


Figure III-1 : Mécanisme réactionnel conduisant à la formation du gel de CaTiO_3

I-3 / Synthèse des poudres par voie solide

Les précurseurs utilisés au cours de ce travail sont généralement sous forme d'oxydes ou de carbonates. L'origine et la pureté des matières premières sont indiquées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractéristiques des matières premières.

Le nom du composé	La formule chimique	L'origine	La pureté %
Carbonate de calcium	CaCO ₃	Aldrich	99
Carbonate de Strontium	SrCO ₃	Aldrich	99.93
Oxyde de titane	TiO ₂	Aldrich	99.76
oxyde de zirconium	ZrO ₂	Aldrich	99.8
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Prolabo	96

Le mélangeage-broyage des précurseurs (tel que $[Ca+Sr]/[Ti+Zr=1]$) est réalisé par attrition en solution basique (pH=11) pendant 3 heures en présence d'alcool éthanol. La barbotine est séchée à 400°C sous épi radiateurs. La poudre obtenue est ensuite désagglomérée manuellement dans un mortier en agate puis chamottée.

I-4 / Détermination de la température de chamottage des xerogels par ATG et TMA

Il a été montré que le départ de produits organiques (acétates, carbonates) au cours du frittage était préjudiciable à la bonne densification du matériau puisqu'il entraîne un gonflement des échantillons [2]. L'utilisation de précurseurs organiques carbonatés pour la synthèse de la phase CaTiO₃ impose donc une étape de calcination pour éliminer le dioxyde de carbone (CO₂).

L'analyse thermogravimétrie a été effectuée sur les xerogels de CaTiO₃, afin de suivre le processus de décomposition des précurseurs et estimer la température de chamottage. L'analyse a été réalisée sous air entre 30 et 1100°C avec une vitesse de 10°/min. La courbe ATG obtenue est représentée dans la figure III-2a. La décomposition thermique des précurseurs se produit en trois étapes. La première perte de masse est observée entre 30 et 200°C ; elle correspond sans doute à la déshydratation de l'eau adsorbée en surface. Une deuxième perte survient à partir de 200°C et s'accélère rapidement pour se terminer à 500°C. La perte totale de masse à cette température est de 37% ; elle ne peut être attribuée qu'à la décomposition des précurseurs de départ. Une dernière perte de masse de 10% débute à 590°C pour s'achever au voisinage de 700°C. A cette température la perte de masse correspond probablement à l'élimination des OH internes liés, c'est à dire l'eau résiduelle

piégé dans les pores, et au début de la cristallisation (changement de structure, i.e. le passage de l'état amorphe à l'état cristallin).

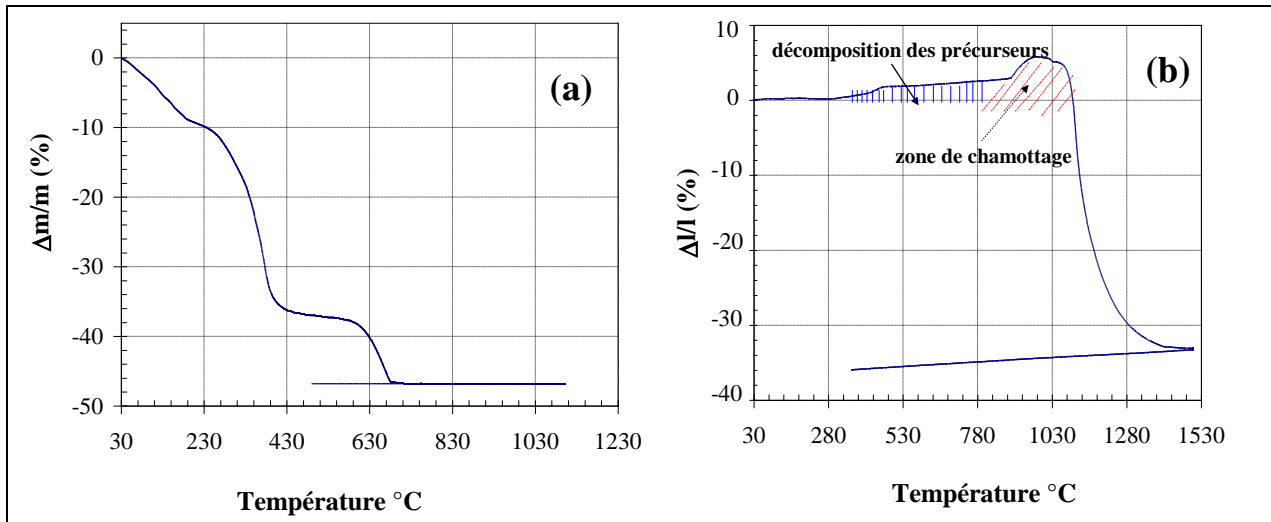


Figure III-2 : Etudes thermiques des xerogels de CaTiO_3 :
 a- courbe ATG de la poudre de gel
 b- courbe dilatométrique du xerogel

Afin de confirmer ces résultats, une étude dilatométrique a été menée sur une quantité de xerogels (poudre de gel non calcinée). La courbe TMA, représentant le retrait en fonction de la température (fig. III-2b), montre une dilatation assez rapide entre 200 et 500°C qui se poursuit lentement jusqu'à 900°C. A partir de cette température on observe une forte dilatation. Il semble que la formation complète de la pérovskite CaTiO_3 ne peut avoir lieu qu'au voisinage de 1100°C.

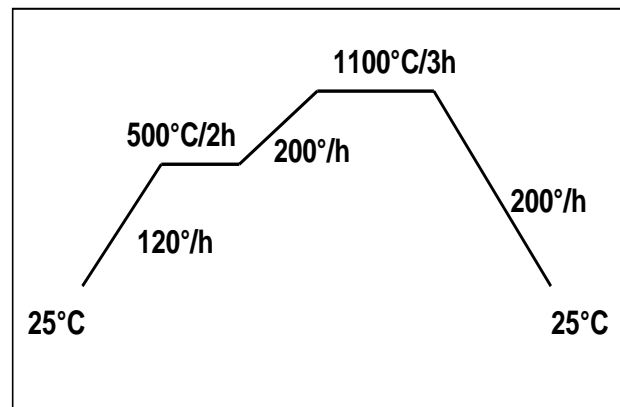


Figure III-3 : Cycle de chamottage

En tenant compte de résultats des analyses thermiques un cycle de calcination des poudres, composé deux paliers a été retenu (fig. III-3).

II / CARACTERISATION DES POUDRES DE CaTiO_3 (CT)

II-1 / Analyse structurale par diffraction aux rayons X

La figure III-4 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées à 700, 900 et 1100°C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes et leur évolution avec la température, le logiciel utilisé pour le dépouillement est le *X'Pert HighScore*. Sur le diffractogramme de la poudre calcinée à 700°C, nous pouvons identifier la phase CaTiO_3 de structure orthorhombique [42-0423], dont le pic principal $\langle 121 \rangle$ apparaît à $2\theta = 33,115^\circ$, accompagnée de trois phases secondaires : Ca(OH)_2 [44-1481], à $2\theta=17,97 ; 28,60 ; 34,024$ et $50,73^\circ$. TiO_2 Rutile [21-1276] apparaît à $2\theta=27,367^\circ$ et $35,989^\circ$. Le pic à $29,74^\circ$ correspond à la CaO [28-0775]. Ces phases secondaires sont les produits issus de la décomposition des précurseurs de départ ; ceci indique qu'à cette température la formation de composition CaTiO_3 n'est pas complète.

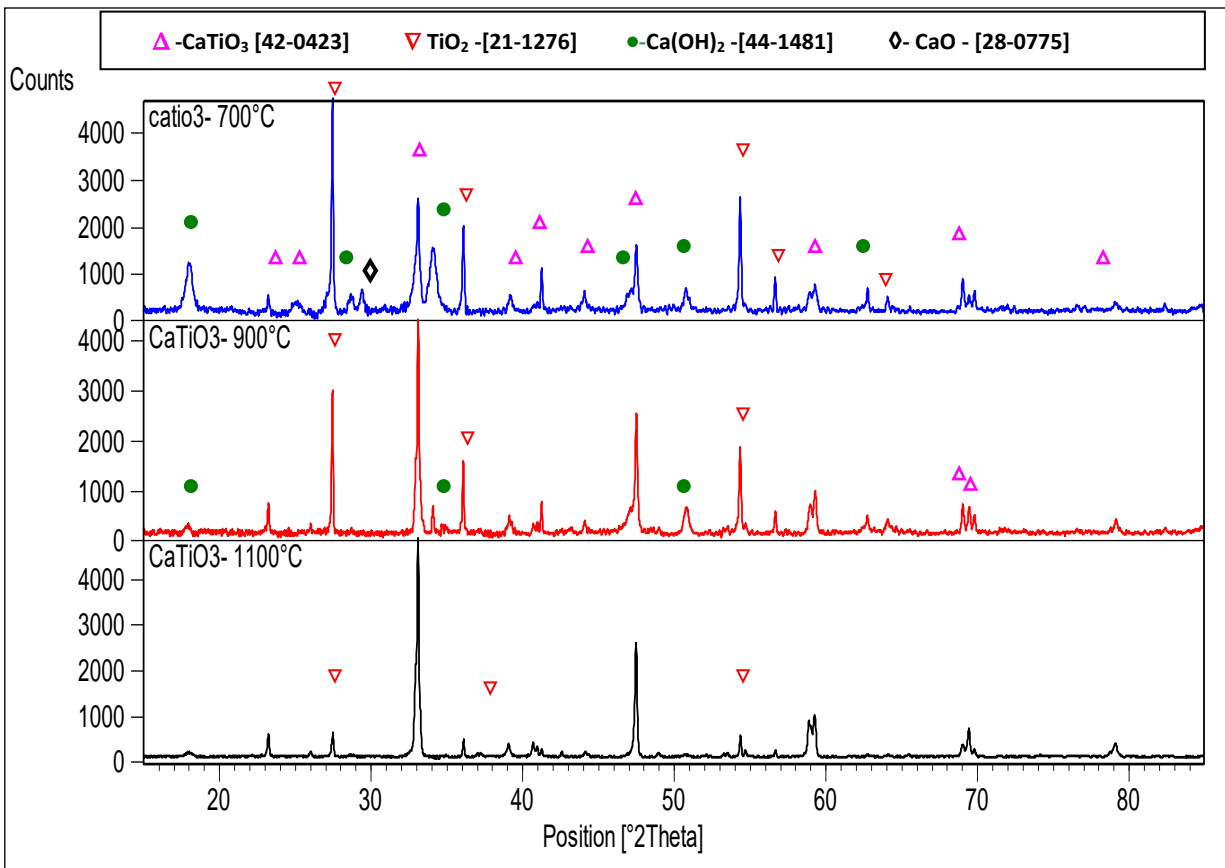


Figure III-4 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre CaTiO_3 non substituée, en fonction de la température de chamottage.

A 900°C, il en reste encore des traces de Ca(OH)₂ qui disparaîtront totalement à 1100°C. Parallèlement, l'intensité des pics de la pérovskite augmente et leur largeur diminue. En revanche, il est intéressant de noter la subsistance de la raie <110> à 27,46° caractéristique de la phase TiO₂ rutile à cette température. Dans le tableau III-3, sont rapportés les pourcentages de chaque phase en fonction de la température de chamottage.

Tableau III-3 : Taux de phases présentes en fonction de la température de calcination.

Phases présentes	700°C (%)	900°C (%)	1100°C (%)
CaTiO ₃ [42-0423]	32.52	43.53	83.50
TiO ₂ [21-1276]	35.77	41.76	16,60
Ca(OH) ₂ [44-1481]	31.70	14.71	0.0
CaO [28-0775]	0.01 (Unmatched)	0	0

En tenant compte de ces résultats, la température T=1100°C à été fixée pour la calcination des poudres dans la suite de ce travail. La présence de la phase TiO₂ rutile dans les poudres chamottées à haute température à été observée par plusieurs auteurs dans les travaux antérieurs sur les différents systèmes notamment dans le système ZrO₂-SnO₂-TiO₂ [3-8].

II-2 / Caractérisation morphologique des poudres

A l'issue du chamottage à 1100°C, la poudre a été dispersée dans l'eau déionisée dans un bécher sous agitation magnétique pendant 15min. La répartition granulométrique des poudres a été mesurée avec un granulomètre laser (sans faire appel aux ultrasons de l'appareil).

Les résultats portés sur la Figure III-5, montrent une répartition granulométrique trimodale en nombres de particules dont le diamètre moyen $D(50) = 2\mu\text{m}$. Le premier mode représente 15% de la distribution volumique est très étroit (0.01 à 0.1 μm). Il suit le deuxième mode de 3% uniquement de la distribution dont le diamètre des particules est compris entre 0.45 et 0.7 μm . Enfin, le troisième mode dont le maximum est centré à 2 μm représente la distribution des particules de diamètre allant de 1.3 à 3.4 μm .

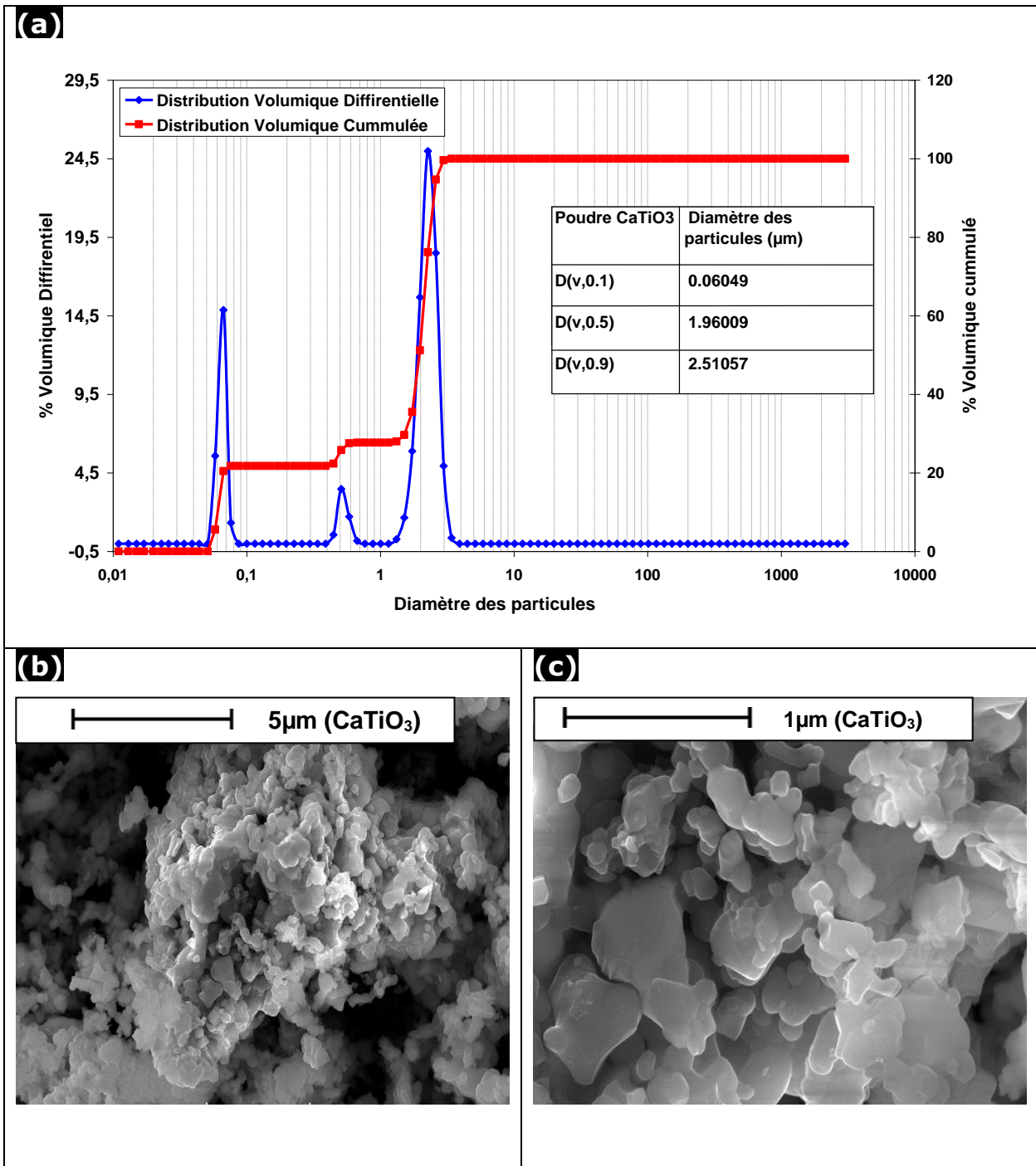


Figure III-5 : Caractérisations texturales de la poudre CaTiO_3 chamottée à 1100°C

a. - Distribution granulométrique laser

b- - Micrographies de la poudre

D'après ces résultats on peut supposer que la poudre est constituée d'agglomérats et non pas de gros grains, et pour confirmer cette supposition cette poudre a été observée au microscope électronique à balayage (MEB).

En effet, les micrographies de la figure III-5, montrent bien que la texture granulaire des poudres est formée de grains de taille différente, disposés en amas en formant des agglomérats (tailles inférieures à 1 μ m) et peut être même des agrégats, laissant un espace libre intergranulaire important (ayant un aspect d'une roche poreuse).

III / CARACTERISATIONS DES POUDRES $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (CST)

III-1 / Analyse structurale

Les résultats de la diffraction aux rayons X des poudres CST calcinées à 1100°C, sont rassemblés dans les figures (**fig. III-6**). Ils sont comparés à celui de la poudre CT chamottée à la même température. Les poudres CST présentent les mêmes pics de diffractions observés sur le profil de diffraction X de la poudre CT, sauf qu'ils sont légèrement décalés de (-0.11° à -0.49°) vers les faibles angles 2 θ par rapport à la structure pérovskite orthorhombique [42-0423] de groupe d'espace Pnma (62). Ball & al, [9] et Ceh & al [10], ont montré que ces deux pérovskites sont complètement miscibles pour former une solution solide de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, dans laquelle certaines positions de calcium sont occupées par le strontium.

La différence entre les intensités est due au logiciel de traitement qui affecte à chaque diagramme une origine de repère différente et une graduation qui lui est propre.

La substitution du calcium par le strontium entraîne une distorsion des sites tétraédriques au niveau de la maille. Cette distorsion s'explique par le fait que le rayon ionique de strontium ($R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44\text{\AA}$) soit supérieur à celui de calcium ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34\text{\AA}$). Elle se traduit par un élargissement de la maille donc augmentation de son volume, comme nous pouvons le remarquer sur le tableau ci-dessous.

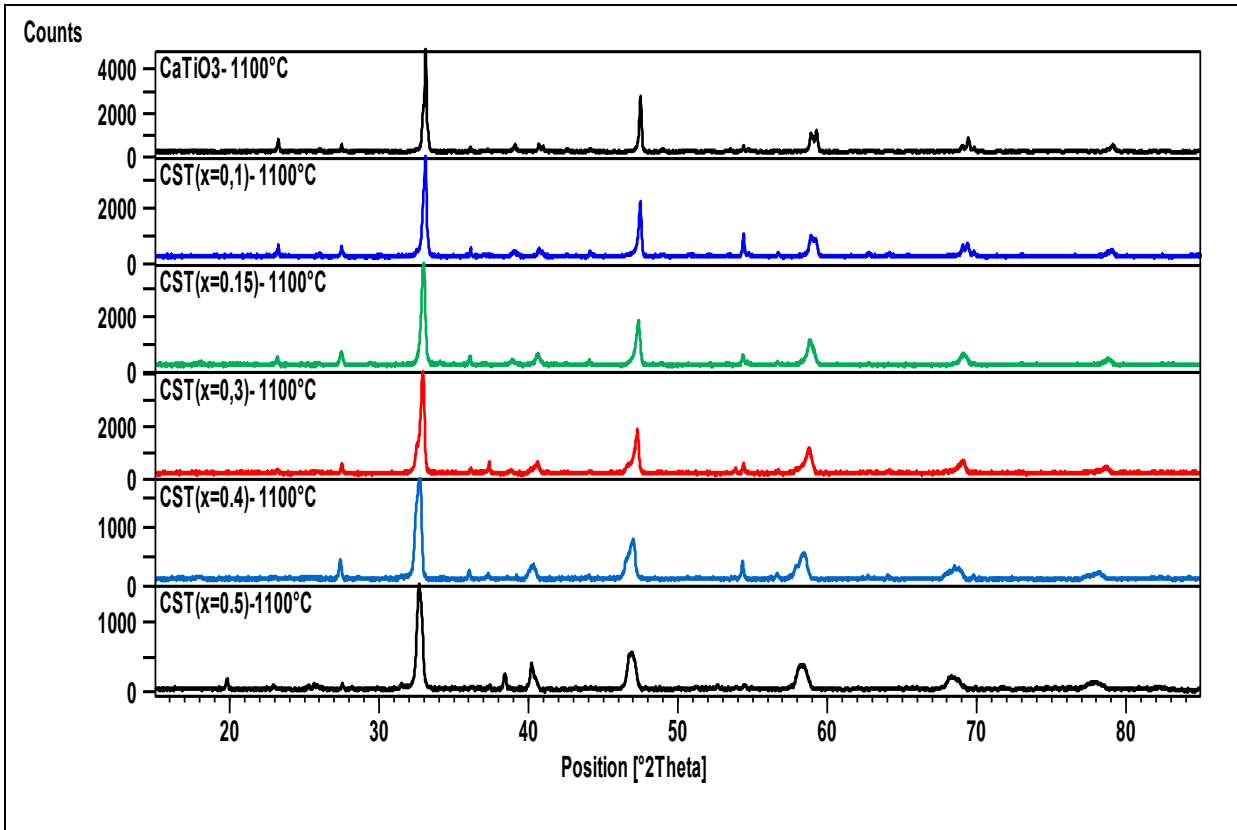


Figure III-6 : Diagrammes de diffraction X des poudres $Ca_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ chamottées à 1100°C .

Tableau III- 4 : Paramètres de maille en fonction de la valeur de x.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	V(Å ³) [11]	G.S.	GS [11]
0	5.4414	7.6321	5.3941	224.0132	223.690(6)	223.78* Pnma	Pbnm
0.1	5.4417	7.6493	5.4069	225.0620	225.434(8)	Pnma	Pbnm
0.15	5.4441	7.6624	5.4167	225.9532	226.265(8)	Pnma	Pbnm
0.3	5.4488	7.6799	5.4288	227.1749	228.860(12)	Pnma	Pbnm
0.4	5.4537	7.7173	5.4590	229.7575	229.990(6)	Pnma	Pbnm
0.5	7.4696	7.7651	7.6195	441.9477	463.593(12)	464.07** Bmmb	Bmmb

* fiche JCPDF [42-0423], ** fiche JCPDF [89-7049]

Sur la figure III-7a, nous avons représenté le diffractogramme de la poudre CST10. Le logiciel X’Pert, utilisé pour le dépouillement permet d’indexer les pics et de calculer les fractions de toutes les phases présentes dans la structure de la poudre CST10. D’après ces valeurs lues directement sur

le cliché RX, la pérovskite CaTiO_3 est présente avec un pourcentage de 82% avec les pics légèrement décalés d'un $\Delta 2\theta$ égale à $-0,11^\circ$ par rapport à la pérovskite [42-0423]. Cette pérovskite est accompagnée de la tausonite synthétique [35-0734] avec une quantité de 16% ($\Delta 2\theta = +0,14^\circ$) et de la rutile représentant 8% ($\Delta 2\theta = -0,11^\circ$). Il est important de noter la subsistance des raies $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ et $\langle 220 \rangle$ à $2\theta = 27,50$; $36,157$ et $56,72^\circ$ caractéristiques de la phase TiO_2 [21-1276], dont l'intensité relative ne dépasse pas 9 %. Toutefois, ces valeurs des pourcentages restent des estimations qualitatives, car lors de l'indexation, certaines raies de ces trois phases, se confondent entre elles, tel est le cas, par exemple, des raies $\langle 112 \rangle$, $\langle 331 \rangle$ et $\langle 414 \rangle$ de CaTiO_3 avec les raies $\langle 220 \rangle$, $\langle 221 \rangle$ et $\langle 212 \rangle$ de la rutile respectivement ou encore les raies $\langle 013 \rangle$ et $\langle 124 \rangle$ de CaTiO_3 avec les raies $\langle 210 \rangle$ et $\langle 310 \rangle$ de SrTiO_3 .

Le diffractogramme de la poudre CST50 (Fig. III-7b) présente un très faible taux de TiO_2 ($<1\%$). Il semblerait que la poudre est bien cristallisée dans la phase $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ [89-7049] de symétrie orthorhombique [9].

Dans le tableau III-5, nous résumons l'ensemble des résultats de dépouillement des clichés de diffraction des poudres CST. On note que le taux de TiO_2 est quasiment constant pour les valeurs de $0,1 \leq x \leq 0,3$ tandis que le taux de SrTiO_3 augmente en fonction du taux de substitution au détriment de CaTiO_3 .

Tableau III-5 : Rapport de phases présentes dans les poudres CST calcinées.

Système	CaTiO_3 [42-0423]	SrTiO_3 [35-0734]	TiO_2 [21-1276]	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ [89-7049]
CST10	82 ($\Delta 2\theta = -0.11^\circ$)	30 ($\Delta 2\theta = 0.60^\circ$)	4 ($\Delta 2\theta = -0.18^\circ$)	_____
CST15	83 ($\Delta 2\theta = -0.13^\circ$)	54 ($\Delta 2\theta = 0.72^\circ$)	2 ($\Delta 2\theta = -0.57^\circ$)	_____
CST30	73 ($\Delta 2\theta = -0.34^\circ$)	62 ($\Delta 2\theta = 0.34^\circ$)	7 ($\Delta 2\theta = 0.18^\circ$)	_____
CST40	69 ($\Delta 2\theta = -0.42^\circ$)	63 ($\Delta 2\theta = 0.20^\circ$)	No matching lines $<1\%$ ($\Delta 2\theta = 0.58^\circ$)	_____
CST50	66 ($\Delta 2\theta = -0.47^\circ$)	66 ($\Delta 2\theta = 0.28^\circ$)	No matching lines $<1\%$ ($\Delta 2\theta = -0.55^\circ$)	82($\Delta 2\theta = -0.07^\circ$)

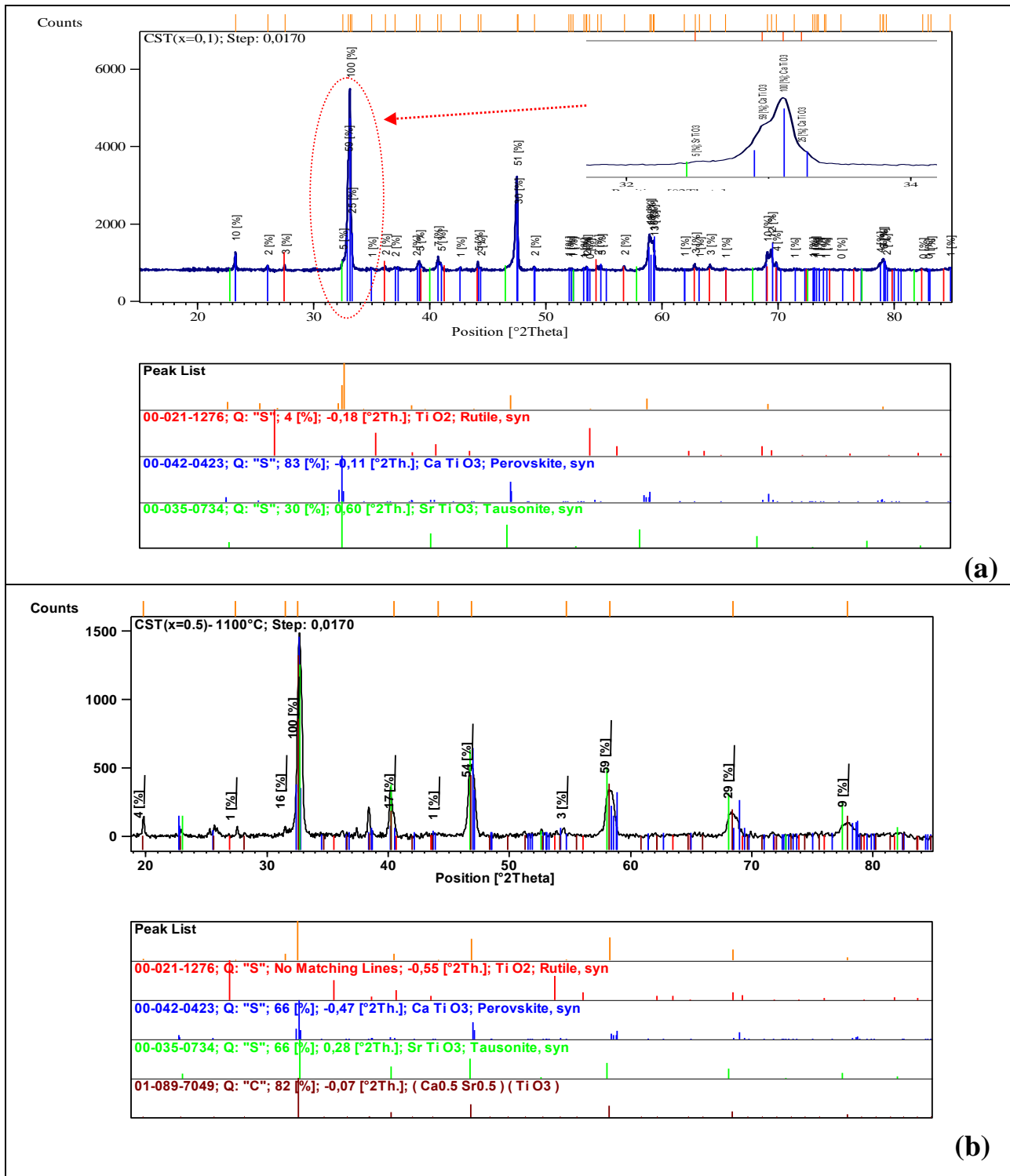


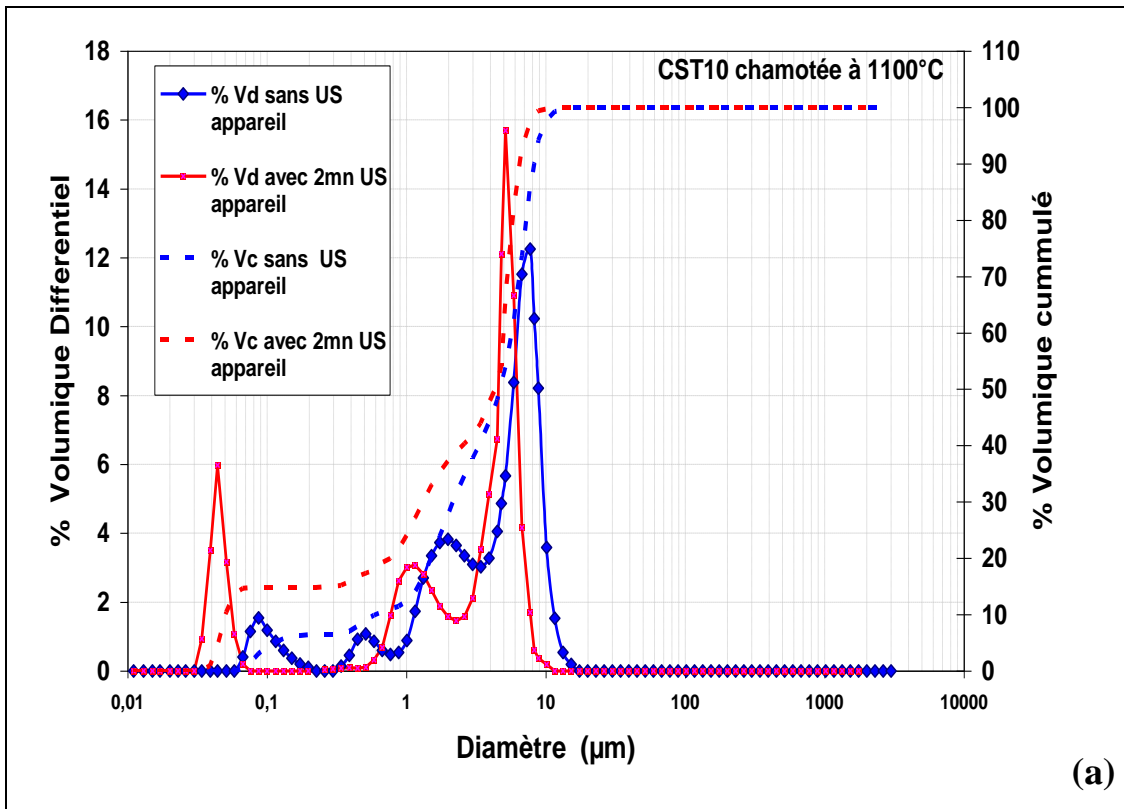
Figure III-7 : Indexation des pics de DRX des poudres calcinées à 1100°C.

a)- CST10 (x=0,1)-b)- CST50(x=0.5).

III-2 / Caractérisations texturales

III-2-1 / Distribution granulométrique

Les poudres CST dispersées dans l'eau dé-ionisée sous agitation magnétique, présente une distribution à plusieurs modes en taille de grains (Fig. III-8 (courbes bleu). Les grains pouvant dépasser les dizaines de microns, en revanche, d'autre n'excèdent pas les 1µm ou même 0.067µm. Une telle distribution de tailles semble bien être le résultat des poudres agglomérées. Afin de briser ces gros grains, nous avons utilisé la dispersion par agitation magnétique combinée aux ultrasons pour une durée de temps de 2min. Les résultats obtenus vont dans le même sens pour toutes les compositions CST, c'est pourquoi nous nous présentons uniquement deux exemples de distribution.



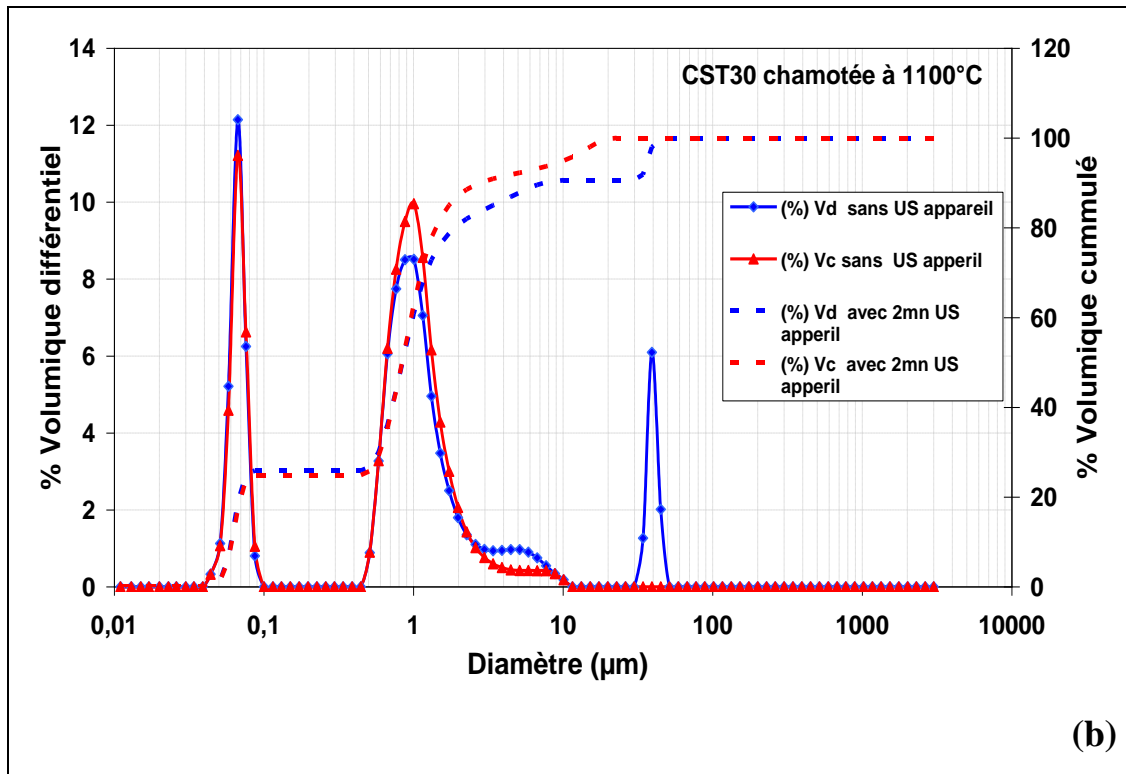


Figure III-8: Distribution granulométrique des poudres CST chamottées à 1100°C.

Comme on pouvait s’y attendre, l’effet des ultrasons de l’appareil se traduit par un léger décalage des modes vers les faibles granulométries et disparition du mode à 0,51µm observé dans la courbe de distribution sans ultrason de l’appareil pour la poudre CST10 (courbe III-8a, courbe rouge). En effet, les agglomérats ont été bien réduits au bout de 2min d’agitation sous ultrasons. Cette opération de dispersion permet d’obtenir une nette réduction de la taille de grains. Après un temps de 2min de dispersion, la distribution granulométrique est bimodale en taille des grains pour la poudre CST30, (Fig. III-8b). La taille des plus gros grains ne dépasse pas les 3µm ($D(90)=2.81\mu\text{m}$). La répartition est bimodales en nombre de particules dont le diamètre moyen $D(50)=0.840\mu\text{m}$ après la disparition du troisième mode dont le pic est centré à 39.234µm (courbe bleu, Fig. III-8b). Nous résumons dans le tableau III-6 les diamètres des particules des poudres CST10 et CST30.

Tableau III-6 : Diamètres des particules des poudres CST10 et CST30.

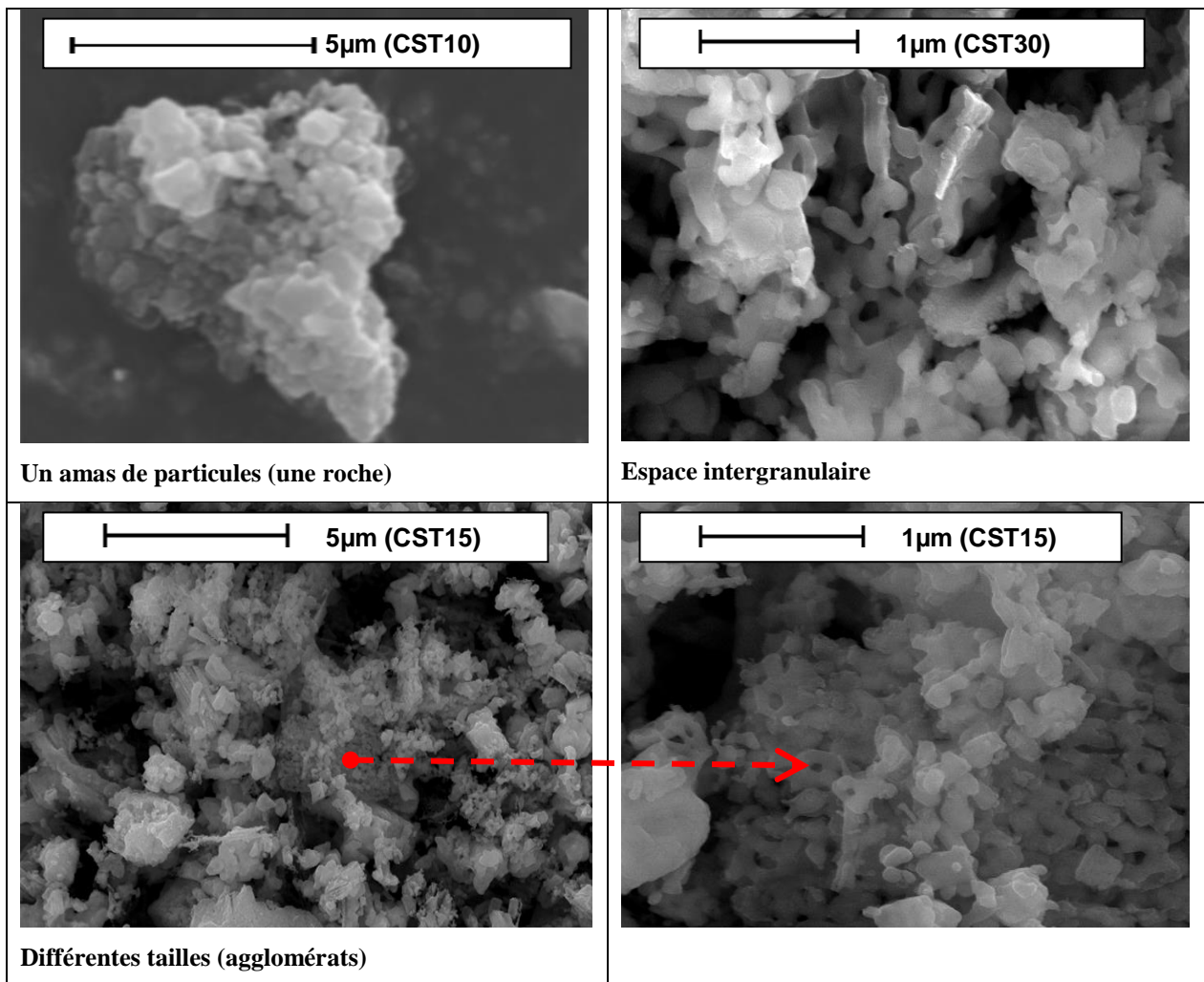
Diamètre (µm)	CST10 (x=0.10)	CST10 avec US 2mn	CST30 sans US	CST30 avec US 2min
D (v, 0.1) µm	0.06593	0.05193	0.06031	0.06099
D (v, 0.5) µm	4.67617	4.18853	2.15145	0.83994
D (v, 0.9) µm	8.22902	6.72495	4.51052	2.81801

Pour apporter plus d'informations sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats, nous avons observé nos échantillons au microscope électronique à balayage.

III-2-2/ Analyse de la texture et de la morphologie des poudres

Les observations microscopiques (Fig. III-9), confirment les hypothèses émises après les mesures granulométriques. La texture granulaire des poudres est formée de grains de tailles différentes disposés en amas en formant des agglomérats et peut être même des agrégats, laissant un espace intergranulaire important.

La taille des petits grains est inférieure à $0.100\mu\text{m}$ tandis que celle des particules formant les gros grains (des agglomérats) n'excède pas les $5\mu\text{m}$, on peut souligner que ce type de texture conduit à une meilleure densité à cru. En effet, les particules de petites tailles s'inséreront dans les vides laissés par les grosses [12, 13].



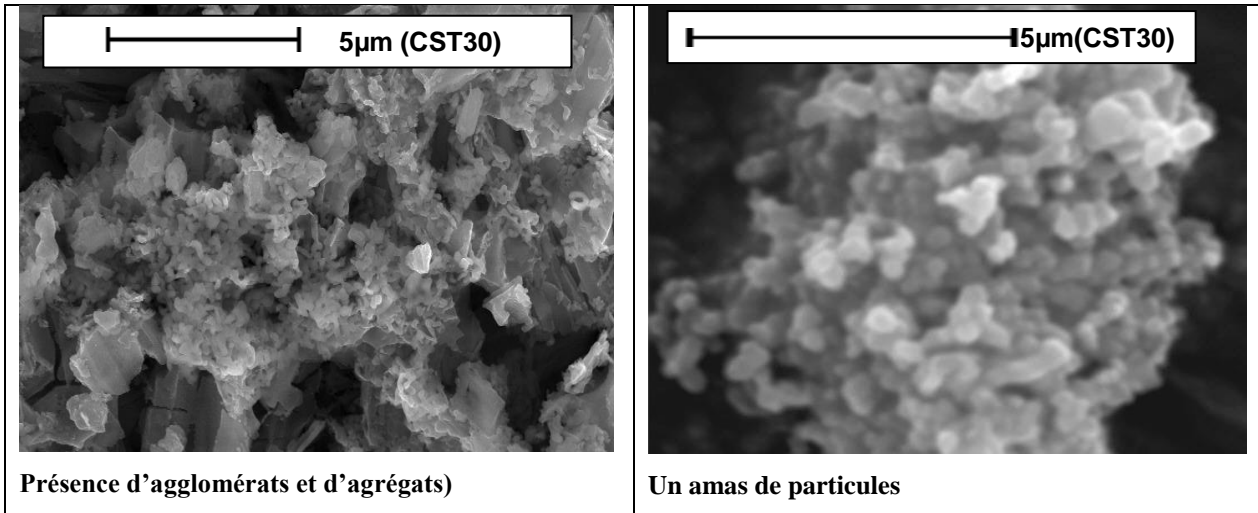


Figure III-9 : Micrographies des poudres de CST chamottées à 1100°C.

Dans le tableau ci-dessous nous résumons la taille moyenne des particules CaTiO_3 et CST données par les trois méthodes (DRX, MEB et granulométrie).

Tableau III-7 : Taille moyenne des particules CaTiO_3 et CST calcinées à 1100°C.

Méthode de mesure	DRX	MEB	BET	Granulométrie laser sans dispersion	Granulométrie laser avec dispersion
Taille moyenne (nm)	127,66	Poudres fines (≤ 100)	400	$\leq 3290,5$	$\leq 839,94$

Les résultats donnés par la diffraction aux rayons X sont en bon accord avec ceux obtenus par le MEB, contrairement aux résultats des mesures granulométriques. Cela nous permet de confirmer l'hypothèse émise précédemment, les grosses particules correspondent bien aux agglomérats et agrégats comme l'ont montré les micrographies (Fig. III-9).

IV / CARACTERISATIONS DES POUDRES $\text{CaTi}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CTZ)

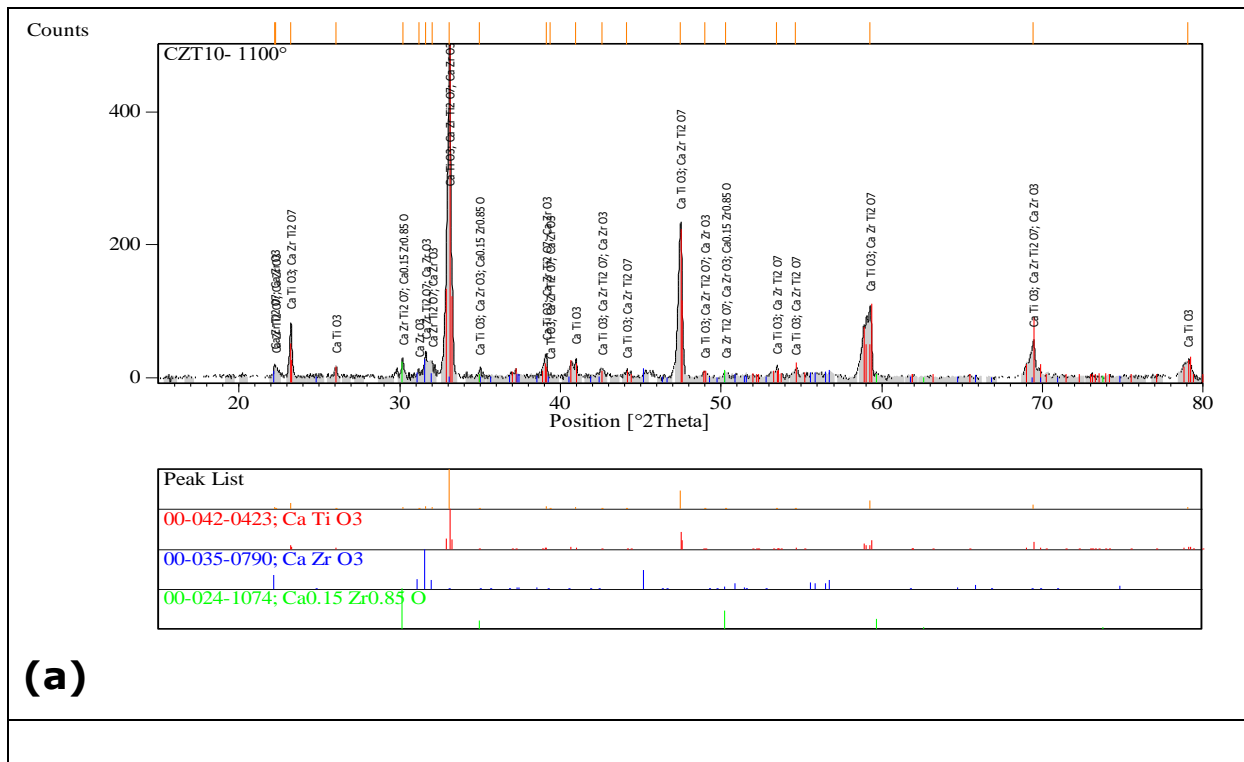
IV-1 / Analyse structurale

Sur la figure III-10, nous avons représenté le diagramme de diffraction X indexé de la poudre CTZ10 et les diffractogrammes superposés des poudres $\text{CaTi}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ calcinées à 1100°C, pour y variant de 0.1 à 0.5.

Nous remarquons sur ces diagrammes, l'absence des raies caractéristiques de TiO_2 , en revanche nous pouvons noter la présence de pics au voisinage de 30.19° à 30.38° accompagnant ceux

des pérovskites CaTiO_3 [42-0423] et CaZrO_3 [35-0790] dans les clichés DRX de CTZ10 et CTZ20. Ces pics peuvent être identifiés à $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [48-0072], la Zirconolite de structure monoclinique [14].

La Zirconolite est le produit de la réaction entre CaCO_3 , ZrO_2 et TiO_2 à 800°C , à l'état solide, pendant 12 heures. Ces pics secondaires de $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ont tendance à disparaître dans la structure des compositions dont y est supérieur à 0.2 ($y \geq 0.3$), laissant apparaître un mélange de deux phases CaTiO_3 et CaZrO_3 avec des rapports équivalents aux taux de substitution, comme le montre le tableau III-8.



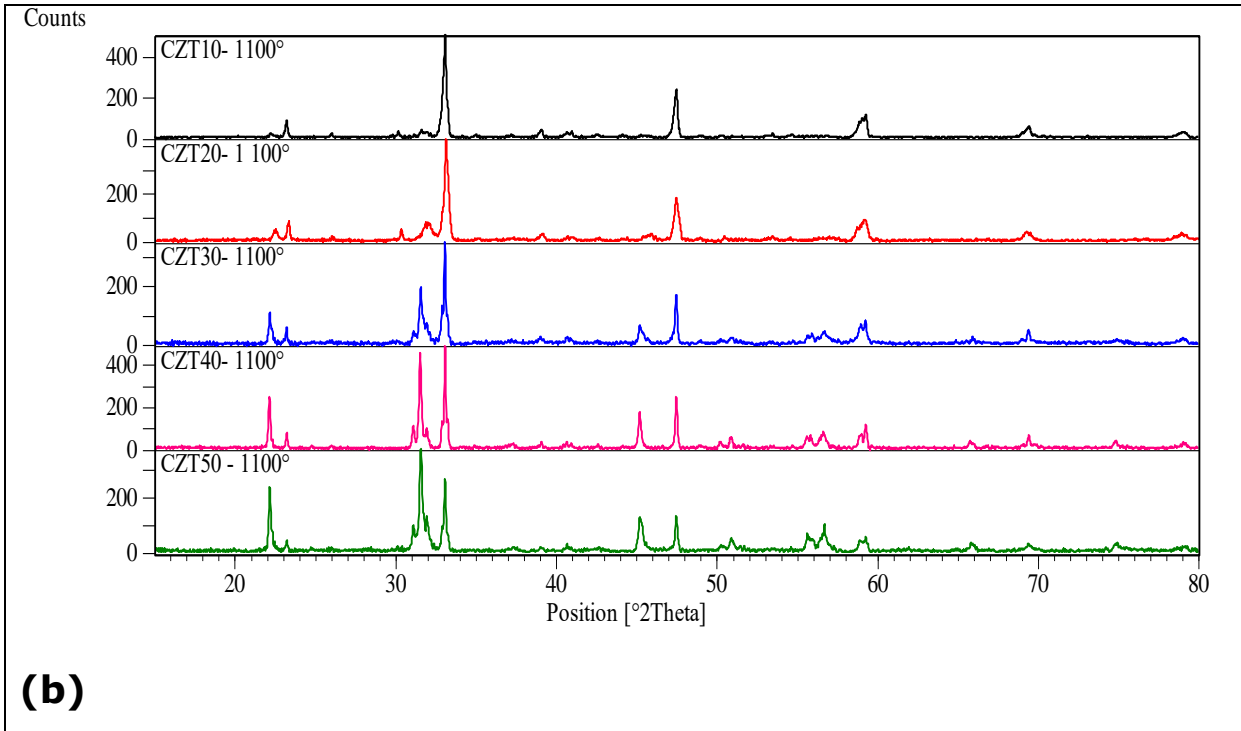


Figure III-10: Diagrammes de diffraction X des poudres $CaTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ chamottées.
 (a)- Indexation des pics de DRX de la poudre CTZ10 ($y=0.1$).
 (b)- Diffractogrammes superposés des poudres CTZ.

Tableau III-8 : Taux de phases présentes dans la structure des poudres CTZ calcinées à $1100^\circ C$.

Système	$CaTiO_3$ [42-0423]	$CaZrO_3$ [35-0790]	$CaZrTi_2O_7$ [48-0072]
CTZ10	56	unmatched	1
CTZ20	53	1	1
CTZ30	42	22	_____
CTZ40	37	30	_____
CTZ50	26	38	_____

IV-2 / Caractérisations texturales

La figure III-11 présente les courbes granulométriques des poudres CTZ chamottées accompagnées de leurs micrographies. Ces poudres présentent une répartition trimodale en taille de grains dont le diamètre médian est au voisinage de $2.7\mu m$. Le premier pic est centré sur $0.076\mu m$, il représente 9% de la distribution volumique. Par contre le deuxième maximum est centré sur une

taille de grain voisine de 5µm représentant ainsi 20% de la distribution. L'observation au microscope électronique à balayage permet de mettre en évidence des agglomérats accompagnés de grains isolés de taille inférieure à 0.500 µm. Ces agglomérats sont constitués de petits grains reliés entre eux, formant ainsi des roches (amas de particules).

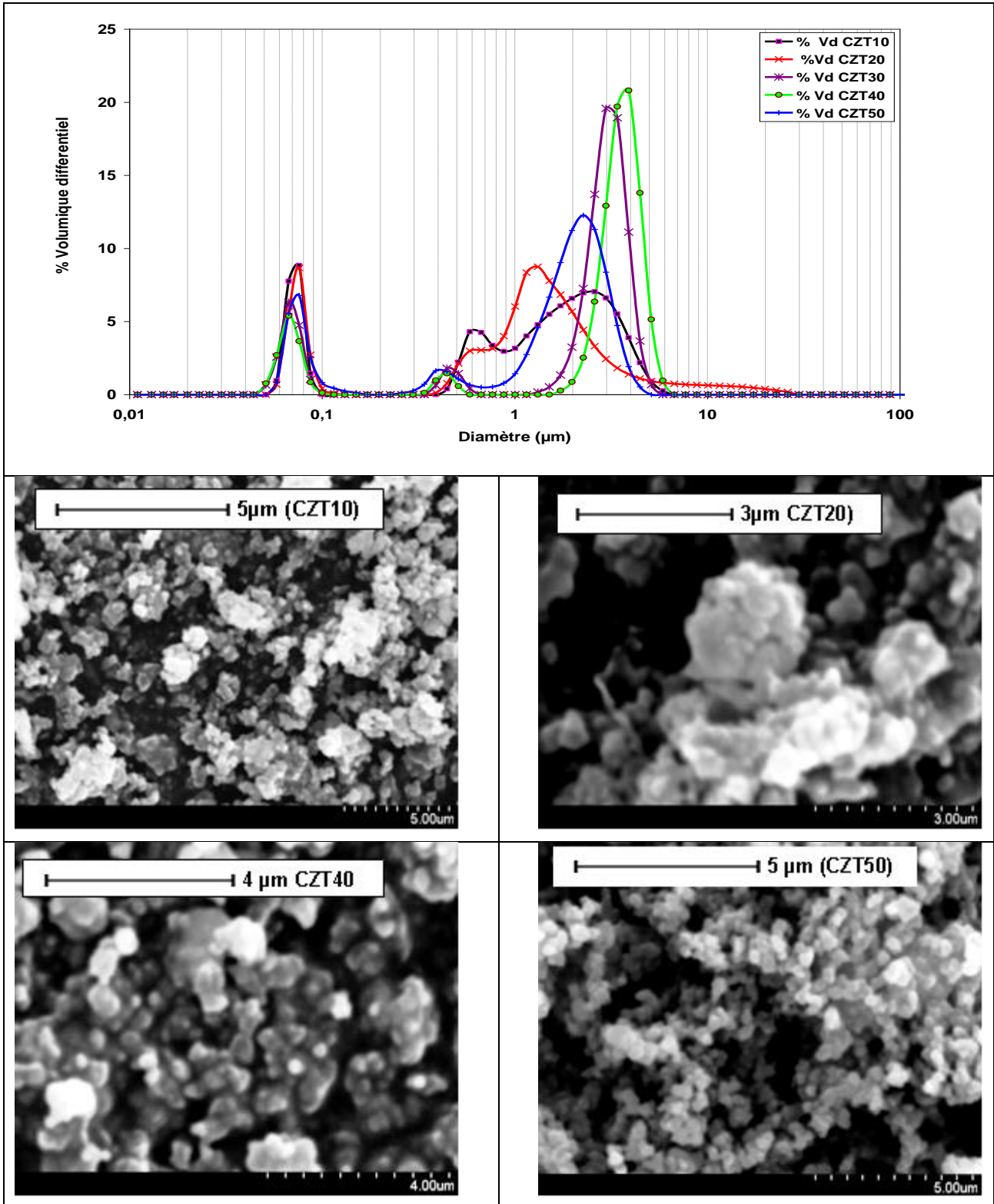


Figure III-11 : Granulométries des poudres $CaTi_{(1-y)}Zr_yO_3$, chamottées à 1100°C.

Les tailles moyennes des particules CTZ données par les trois méthodes (DRX, MEB et granulométrie), sont regroupées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Taille moyenne des particules CTZ calcinées à 1100°C.

Méthode de mesure	DRX	MEB	Granulométrie laser sans ultrason appareil
Taille moyenne (nm)	95	Poudres fines (≤ 500)	$\ll 2700$

En tenant compte de ces résultats, nous pouvons conclure que les poudres sont constituées de particules de tailles de 0.100 μm , certaines sont enrobées entre elles formant ainsi des agglomérats d'une taille avoisinante 3 μm .

V / CARACTERISATIONS DES POUDRES $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ)

V-1 / Analyse structurale

Les poudres CaTiO_3 bisubstituées calcinées à 1100°C ont été analysées par diffraction aux rayons X, les diffractogrammes obtenus sont rassemblés dans la figure III-12. Ils sont comparés à celui de la poudre non substituée chamottée à la même température. Il apparaît que ces échantillons sont multiphasés. Il semble aussi que la substitution simultanée en site A et en site B est sans influence sur la nature de la phase principale formée. Le dépouillement de ces diffractogrammes permet d'attribuer cette phase majoritaire à la structure pérovskite orthorhombique proche de CaTiO_3 [JCPDF 00-042-0423] et d'indexer les pics supplémentaires comme étant les phases SrZrO_3 [JCPDF 00-044-0161], CaZrO_3 [JCPDF 00-035-0790] et SrTiO_3 [JCPDF 00-035-0734].

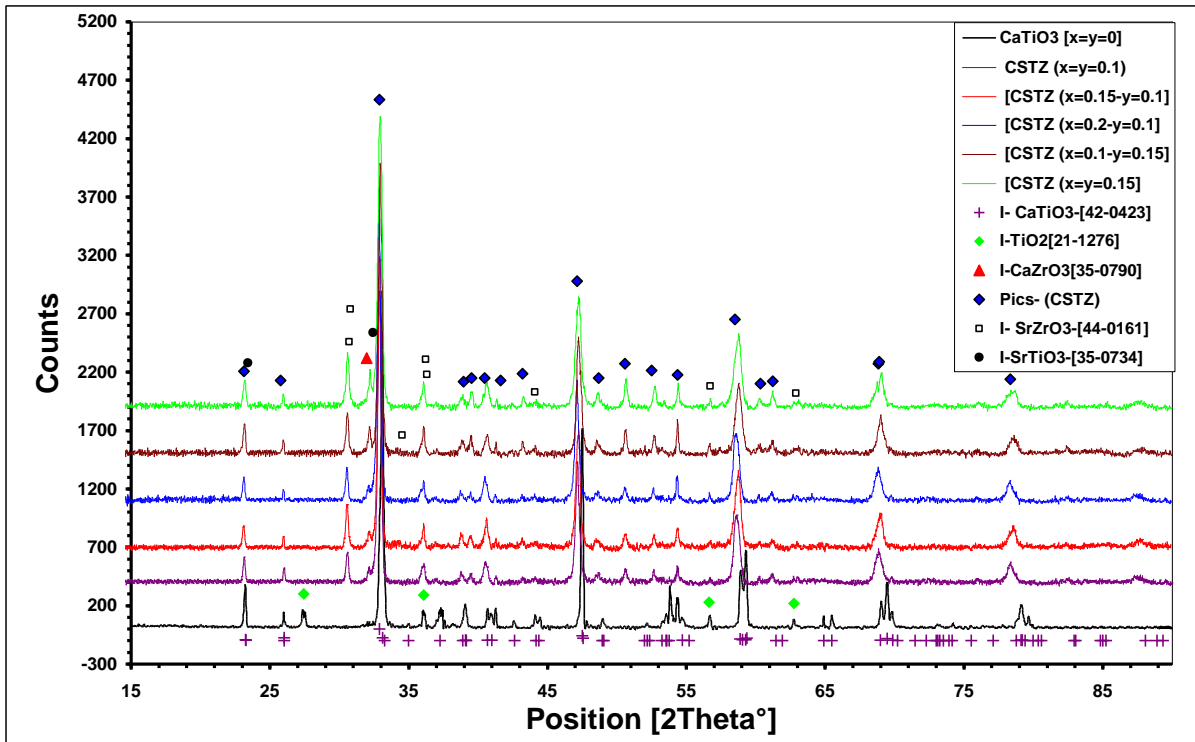


Figure III-12 : Diagrammes de diffraction X des poudres $Ca_{(1-x)}Sr_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ calcinées à 1100°C

La substitution du calcium et du titane simultanément par le strontium et le zirconium, entraîne une distorsion à la fois des sites quadratiques et octaédriques au niveau de la maille initiale. Cette distorsion s'explique par le fait que les rayons ioniques des atomes de Sr et Zr de la cinquième ligne du tableau périodique soient supérieurs à ceux de Ca et Ti de la quatrième ligne respectivement, pour des valences de coordinences égales. Cette modification des paramètres de maille engendre une augmentation du volume de la maille initiale donc élargissement de la maille, ce qui explique le décalage, vers les faibles valeurs de 2θ , des raies principales $\langle 121 \rangle$, $\langle 202 \rangle$...

En faisant l'hypothèse restrictive selon laquelle, l'intensité des pics est fonction de la quantité de phase présente, nous pourrions dire que la phase $SrZrO_3$ aura le taux le plus élevé des phases secondaires $SrTiO_3$ et $CaZrO_3$.

Sur la figure III-13, est représenté, à titre d'illustration et d'explication, un segment de diagramme X de la composition ($x=y=0.15$) avec le score de chaque phase présente dans la structure des poudres CSTZ indexée par le logiciel *X'Pert* et leur semi-quantification.

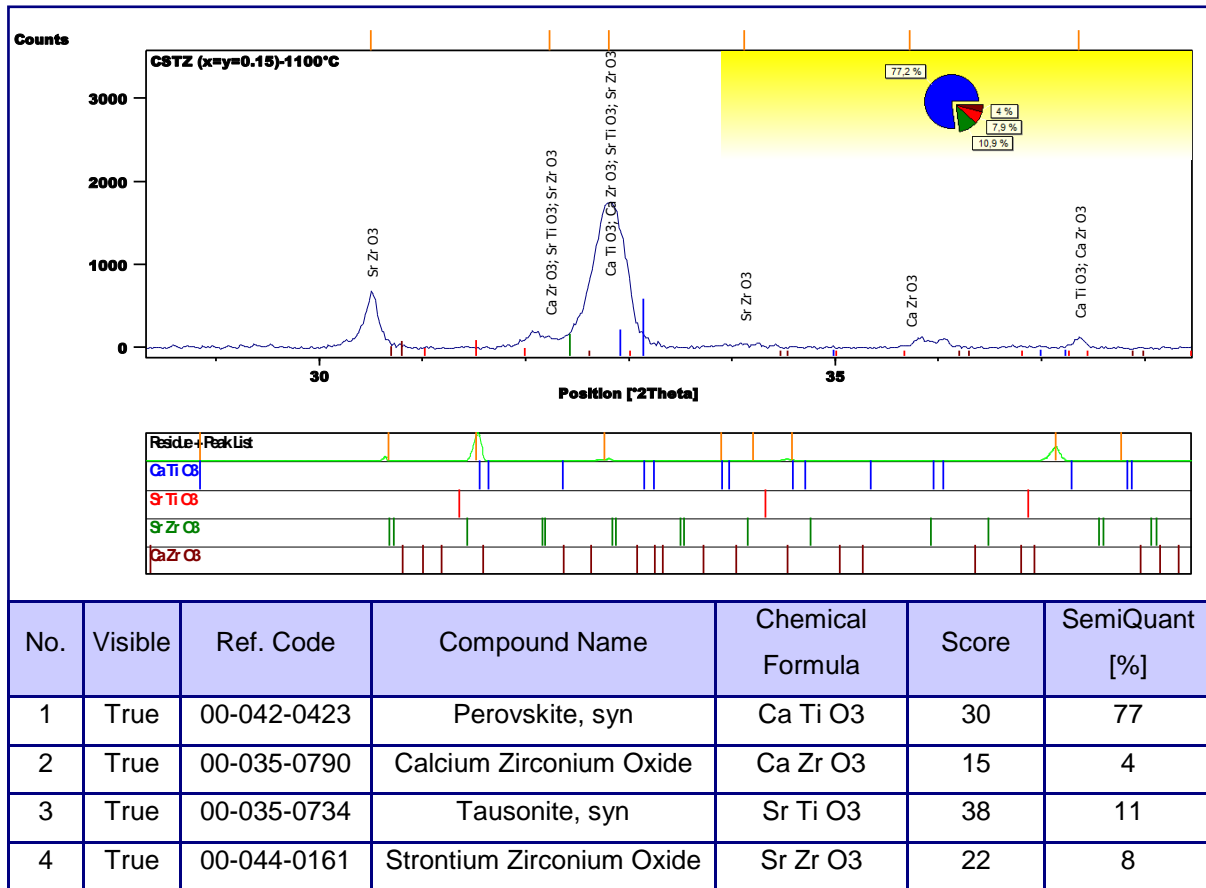


Figure III-13 : Indexation des raies du diagramme de diffraction de la poudre CSTZ pour (x=y=0.15) calcinée à 1100°C.

Les valeurs des scores obtenus pour chaque phase restent des résultats semi-quantitatifs. Nous pouvons expliquer, par exemple, le score élevé (11%) de la phase secondaire SrTiO₃ par rapport à SrZrO₃ et CaZrO₃ par le fait que certaines raies de la pérovskite SrTiO₃ coïncident avec celles de CaTiO₃ ; exemple la raie <112> à 2θ = 39°. Par contre, nous pourrions expliquer le score de SrZrO₃ 8% contre 4% de CaZrO₃ par la valeur du facteur de tolérance. Ce facteur est de 0,87 pour les zirconates de strontium alors qu’il est de 0,81 pour les zirconates de calcium, ce qui rend la première pérovskite SrZrO₃ plus stable.

Afin de confirmer nos interprétations, cette étude structurale a été complétée par l’analyse EDS (energy dispersive spectroscopy) sur les poudres métallisées et observées au microscope électronique à balayage. Les résultats observés sur toutes les compositions CSTZ sont similaires. Dans le tableau III-10 sont rapportés les résultats de la composition (x=y=0,15).

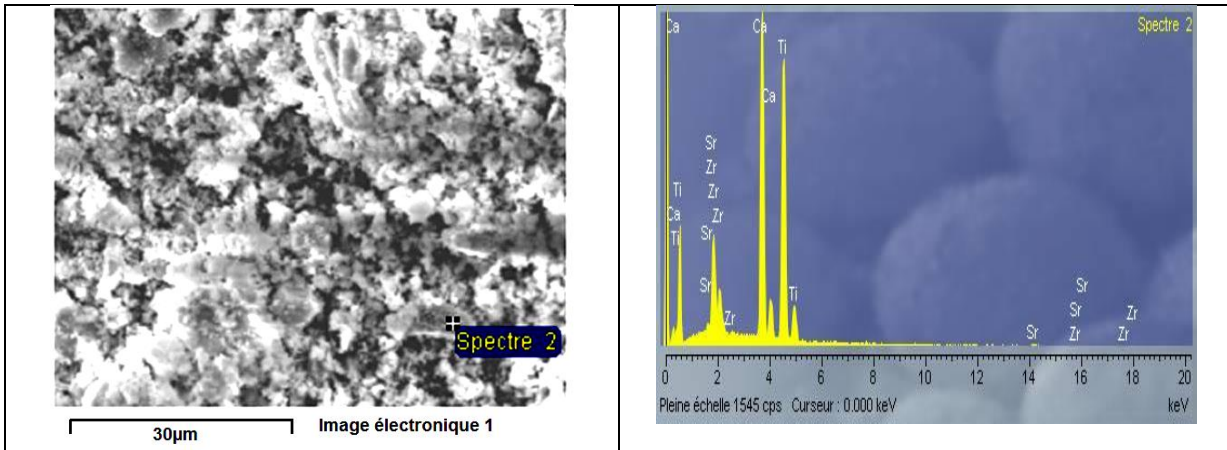


Figure III-14 : Micrographie et spectre EDS de la poudre CSTZ ($x=y=0,15$) chamottée à 1100°C

Tableau III-10 : Résultats quantitatifs de l'analyse EDS au point 2 pour la composition ($x=y=0,15$).

Élément	% Atomique	CSTZ ($x=y=0,15$)	% Atomique non réagit	CaZrO ₃	SrTiO ₃	SrZrO ₃	Sr
O (K)	Absent						
Ca (K)	43.35		0.15				
Ti (K)	42.78		0.14				
Sr (L)	7.32		4.49				
Zr (L)	6.55		4.02				
Totaux	100.00	91.2	8.80	0,15	0,14	3.87	0,73

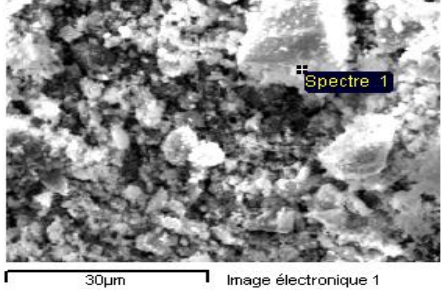
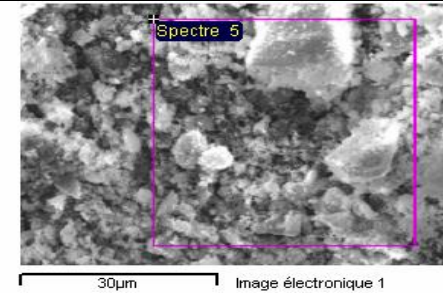
Si nous supposons que la réaction de diffusion entre tous les éléments a eu lieu selon la stœchiométrie souhaitée, alors nous estimerons que 91.2% seront le produit de cette réaction à savoir Ca_{0,85}Sr_{0,15}Ti_{0,85}Zr_{0,15}O₃. Et d'après les valeurs de facteurs de tolérance (tableau III-11) de ces quatre pérovskites, celui de SrTiO₃ est le plus élevé, pour cette raison nous supposons que la totalité du titane restant réagira avec le strontium pour donner 0,14% de SrTiO₃. Celle-ci sera donc, la première phase secondaire formée. De la même façon le calcium libre réagira avec le zirconium pour former 0,15% de CaZrO₃.

Tableau III-11 : Facteur de tolérance des différentes pérovskites.

Système	Tolérance	Système	Tolérance
SrTiO ₃	0.92	CaTiO ₃	0.85
SrZrO ₃	0.87	CaZrO ₃	0.81

Les micrographies réalisées sur la composition CSTZ ($x=0,15$ $y=0,1$), les pourcentages atomiques de chaque élément ainsi que le taux de chaque phase estimée à partir des pourcentages atomiques calculés théoriquement, sont rassemblés dans le tableau III-12.

Tableau III-12 : Micrographies et analyses EDS pointées de la poudre CSTZ ($x=0,15$ - $y=0,1$).

	Ca K	Ti K	Sr L	Zr L	
	42,29	46,22	6,92	4,57	
	% CT [CSTZ]	% CZ	%SZ	% ST	% Sr
	89,2	1,0	4,2	0,5	0,3
	Ca K	Ti K	Sr L	Zr L	
	50,02	41,12	5,51	3,36	
	% CT [CSTZ]	% CZ	%SZ	% ST	% Sr
	88,9	1,1	2,8	0,4	0,8

Abréviations : CSTZ la pérovskite bi-substituée ; CT : CaTiO_3 ; CZ : CaZrO_3 ; SZ : SrZrO_3 et ST : SrTiO_3 .

Nous constatons, d'après ces résultats que la phase SrZrO_3 a le taux le plus élevé des phases secondaires, ceci peut confirmer les interprétations émises plus haut. L'analyse pointée montre aussi la présence de strontium libre dans la structure des poudres CSTZ ; or le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités. C'est le cas qui se présente ici pour le strontium (raie La1 à 1,882 keV) et le zirconium (raie La1 à 2,042 keV). Voir impossible de confirmer le résultat obtenu à savoir 0.3% de Sr par exemple.

V-2 / Caractérisations texturales

Les mesures granulométriques ont été effectuées sur un granulomètre laser type MALVERN. La poudre a été dispersée dans de l'eau déionisée sous ultrasons pendant 15 min. Les figures obtenues montrent des diamètres très élevés. Or sur les figures présentées plus haut, nous pouvons identifier des grains de tailles très différentes. De gros grains atteignant parfois les $15\mu\text{m}$ et d'autres de taille très petite. Il semble que ce sont des agglomérats comme il a été montré avec les poudres non et

monosubstituées. Une dispersion prolongée de la suspension (la poudre + le solvant) sous ultrasons, a permis de réduire la taille de ces agglomérats. Les valeurs des diamètres moyens sont résumées dans le tableau III-13.

Tableau III-13: Diamètre moyen en fonction de la durée de dispersion de la poudre dans le solvant.

Temps de la suspension	D [V,0.5] μm	Observation
15 min	12.53	Gros grains, agglomérats ou agrégats
30min	10.19	
60min	0.85	Il semble que les agglomérats sont brisés après un emps prolongé de la suspension des poudres dans le solvant
Reprendre la mesure après 24h de suspension	0.37	

Les observations MEB ci-dessous, prises avant et après un rebroyage manuel au mortier montrent que les grosses particules ne sont que des agglomérats de très petits grains reliés entre eux par des liaisons physiques.

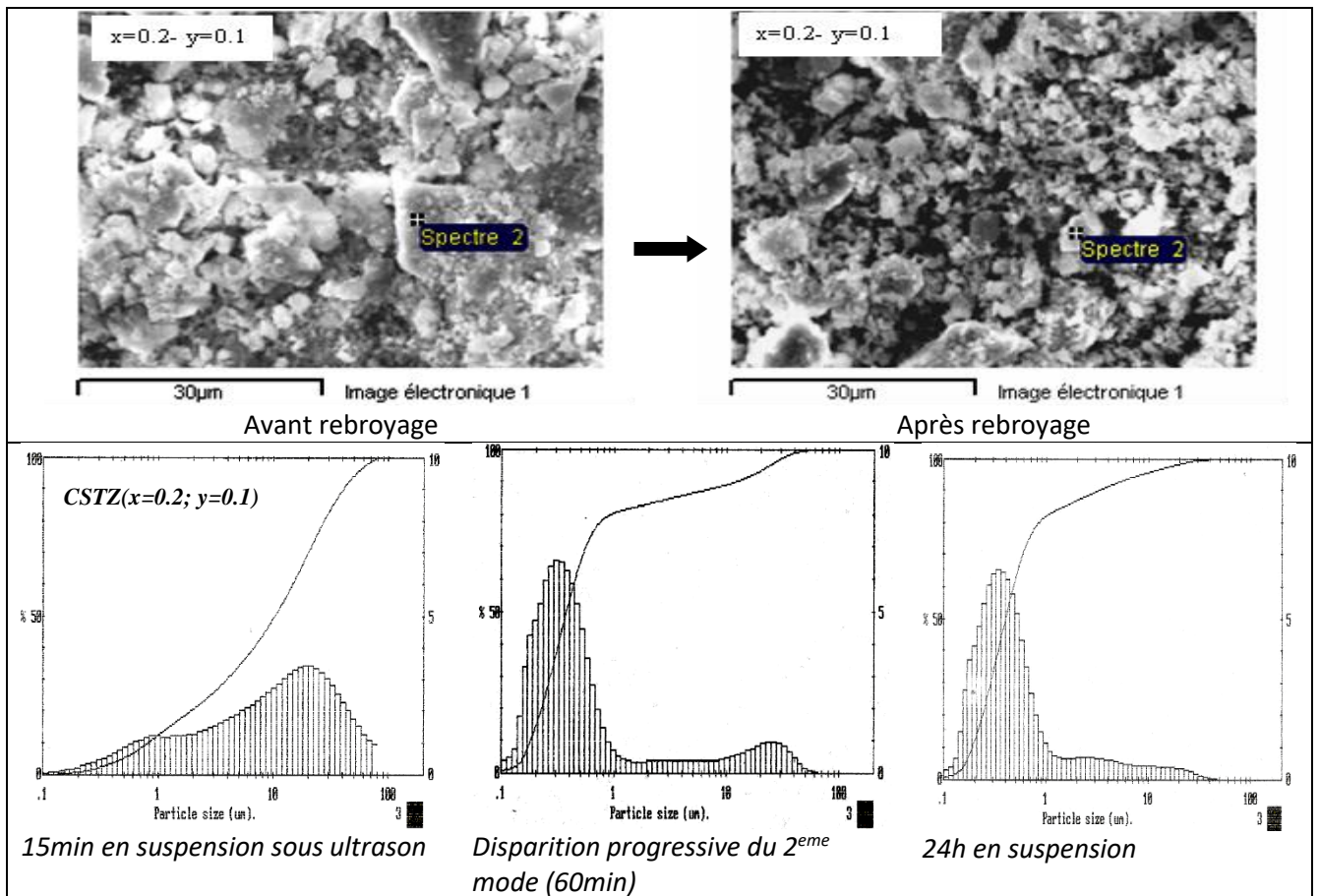


Figure III-15: Micrographies MEB et distribution granulométrique des poudres chamottées

Remarque :

Les poudres synthétisées par les deux méthodes ne sont différentes que par la taille des grains.

VI / CONCLUSION

- La formation de la structure pérovskite commence dès la température 700°C mais la pureté des poudres est loin d'être optimisée puisqu'on note la persistance de la phase TiO₂ rutile dans les poudres CT et CST jusqu'à x=0.3, chamottées à 1100°C, alors que celle-ci disparaît dans les poudres CTZ et CSTZ.
- Les substitutions cationiques de Ca²⁺ et / ou Ti⁴⁺ respectivement par Sr²⁺ et Zr⁴⁺ de la pérovskite CaTiO₃ conduisent toutes à une structure de symétrie orthorhombique.
- Les poudres obtenues sont caractérisées par une granulométrie très étroite. Elles possèdent un rapport surface/volume plus important. Afin de minimiser l'énergie totale d'interface du système, les particules sont susceptibles de former des liaisons de Van Der Waals entre elles. Les attractions de Van Der Waals provoquent alors la formation des agglomérats ou des agrégats.

Chapitre 4 : Elaboration et caractérisations des céramiques

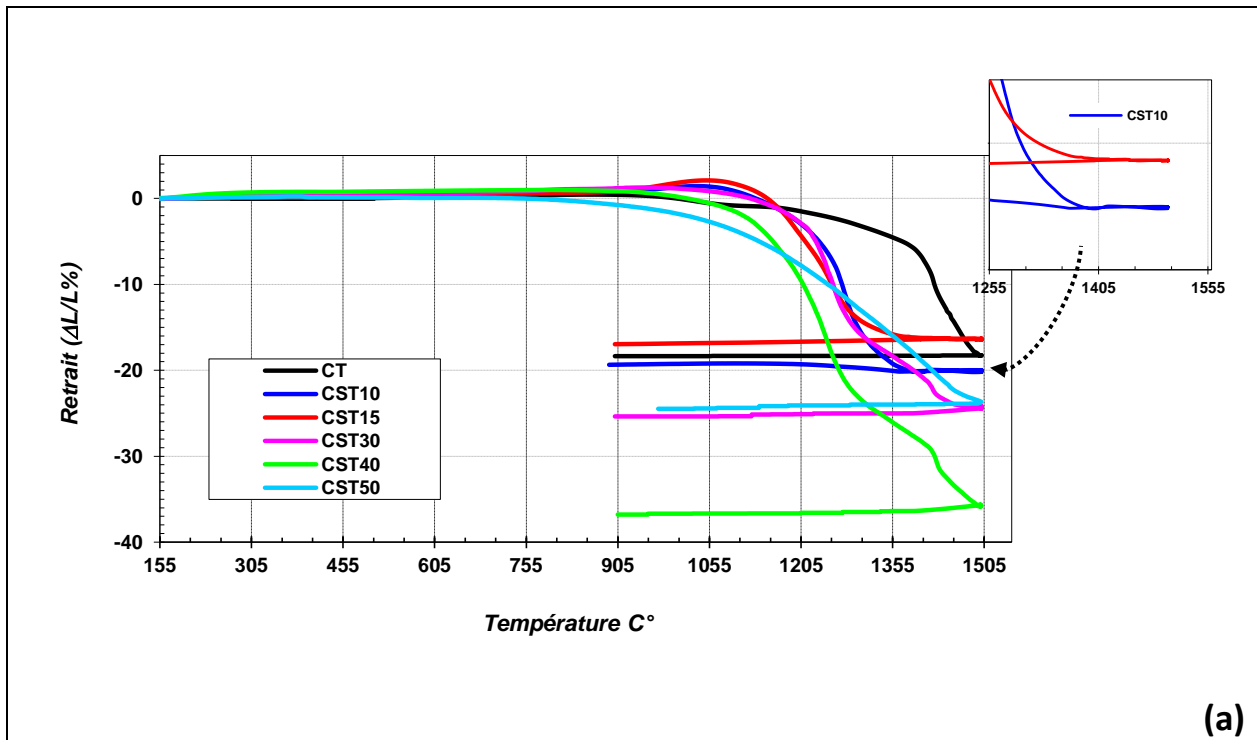
Ce chapitre sera divisé en deux parties, la première sera dédiée à la densification et à la caractérisation des céramiques issues des poudres synthétisées par la méthode sol gel. Dans la deuxième partie nous développerons les résultats obtenus sur les céramiques $Ca_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ issues des poudres obtenues par la méthode conventionnelle

Céramiques élaborées par voie sol-gel

Après avoir exposé les caractérisations structurales et texturales des poudres de CaTiO_3 substitué et non substitué, une étude dilatométrique a été effectuée à fin d'étudier l'influence de la substitution sur la température de frittage des échantillons. Dans cette étude des cylindres de 5mm de diamètre et 3 à 4 mm d'épaisseur ont été obtenus par un pressage uniaxial. L'analyse a été effectuée jusqu'à la température 1500°C avec une vitesse de montée et de descente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

I / ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE

De manière générale, les courbes dilatométriques représentées dans les figures ci-dessous, révèlent une température de la fin de densification (1500°C) quasiment identique pour tous les échantillons.



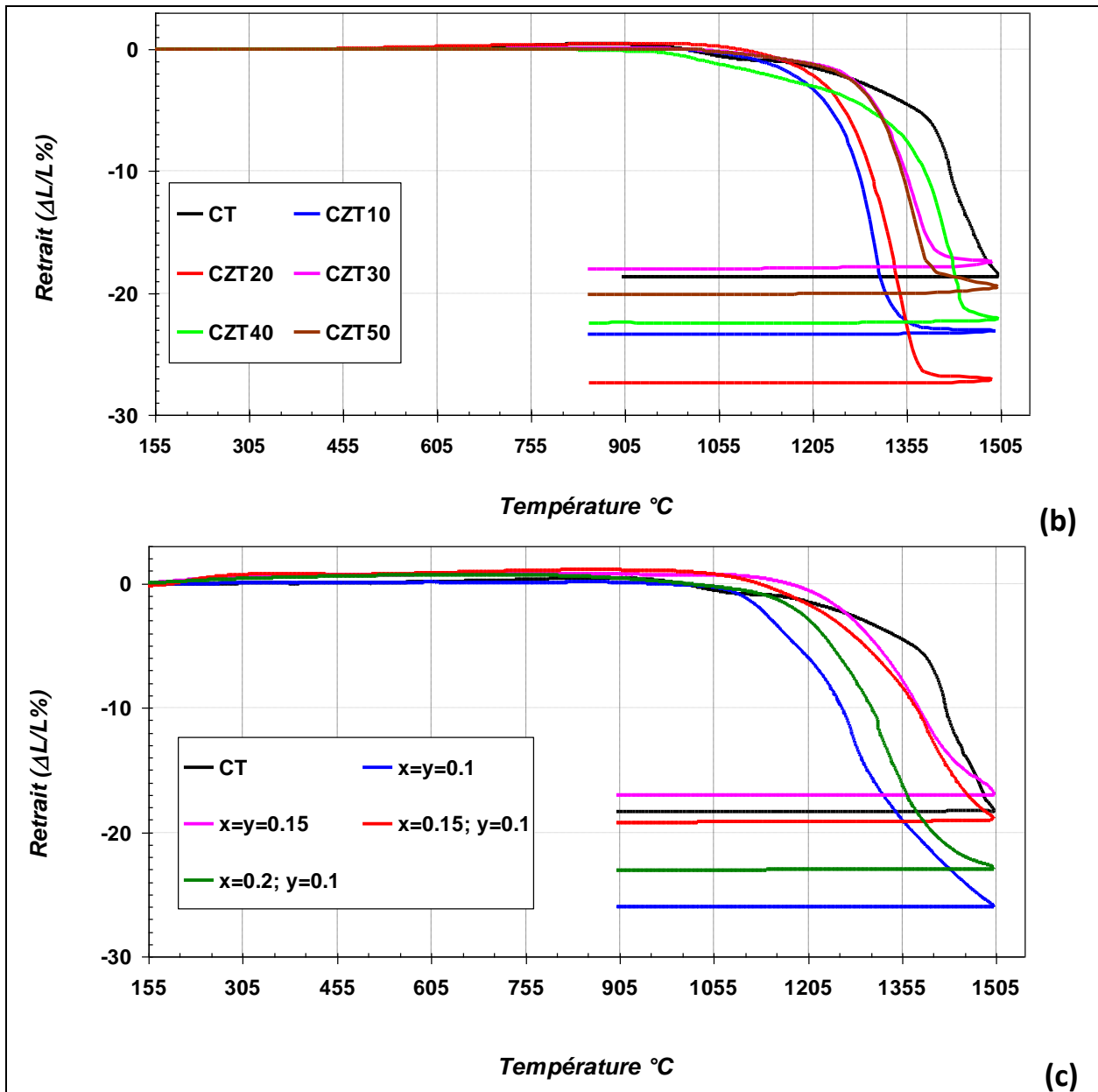


Figure IV-1 : Courbes dilatométriques,
 (a)- Compositions CST ; (b)- Compositions CTZ ; (c)- Compositions CSTZ

Ces profils dilatométriques se distinguent entre eux par la température de début de retrait et par l'allure des courbes. Tous les échantillons prennent une légère dilatation dès que la température s'élève ; vraisemblablement, cette dilatation est due à la décarbonation (dégradation) du liant organique « le rhodoviol » ajouté aux pastilles à fin d'assurer une bonne cohésion à crue. Les courbes dilatométriques obtenues appellent les remarques suivantes :

1- Pour la composition CT pure le frittage est long. Le début de retrait se produit au voisinage de 1000°C, puis le processus de densification est ralenti dans le plateau 1150-1380°C. A

partir de cette température, le frittage est accéléré pour s'achever à 1500°C, avec un retrait final de 18% par rapport à la longueur initiale.

2- Pour les compositions CST10, CST15 et CST30 même si le début de retrait ne se produit pas avant 1100°C, le frittage est accéléré à partir de 1160°C et les courbes correspondantes à ces échantillons sont décalées vers les basses températures. Nous pouvons noter que les deux premières compositions peuvent être frittées à 1350°C sauf qu'elles présentent les retraits les plus faibles. Les $\Delta L/L$ n'excèdent pas les 20%. Sur le profile dilatométrique de CST40, nous remarquons que la température de début de retrait est voisine de celle de CT, mais le phénomène de densification est plus rapide et la courbe est largement décalée vers les faibles températures avec un retrait final de 37%. Et enfin, en ce qui concerne la composition CST50, la courbe dilatométrique se différencie des autres par un début de retrait précoce qui se produit à 760°C et un frittage accéléré, mais cela ne modifie en rien la température de fin de densification qui est de 1500°C.

3- Sur les profiles dilatométriques des compositions substituées en site A et en site B, nous constatons de la même façon que le strontium, le zirconium fait déplacer les courbes de retrait vers les faibles températures. Les compositions moins substituées en Zr présentent un décalage vers les faibles températures plus important que celles fortement dopées. Le début du retrait pour les compositions CTZ10, CTZ30 et CTZ50, se produit à la même température que CT tant dis que il est précoce pour l'échantillon CTZ40 où la densification commence vers 875°C mais le frittage ne prend fin qu'au voisinage de 1500°C puisque le processus de consolidation est ralenti vers 1315°C. Pour ce qui est de la composition CTZ20, le début de retrait est retardé jusqu'à 1087°C, mais le processus de densification est rapidement accéléré pour se rapprocher de celui de CTZ10. Notons que cette composition présente le meilleur retrait.

4- De la même façon que précédemment, les profiles dilatométriques des compositions bisubstituées sont décalés vers les faibles températures. Après une légère dilatation usuelle, les courbes prennent du retrait qui se poursuit rapidement jusqu'à 1500°C. Un début de densification précoce est observé au voisinage de 970°C pour les échantillons ($x=y=0.1$) et ($x=0.2-y=0.1$) avec un retrait supérieur à 25%, tandis qu'il est retardé jusqu'à 1090°C pour les compositions ($x=y=0.15$) et ($x=0.15-y=0.1$) où le retrait final n'excède pas les 17%.

Il n'est pas commode de statuer sur le retrait final des diverses céramiques à cause des différences de densités à cru, il ressort cependant de cette étude dilatométrique que la substitution du

calcium par le strontium déplace plus les courbes de retraits vers les faibles températures même si la température de fin de densification reste élevée.

Nous avons remarqué dans le chapitre 3, que les poudres sont constituées de grains fins qui ont tendance à s'agglomérer ou même à former des agrégats. Or la présence d'agglomérats dans le compact a un effet néfaste sur la densification. En effet, plus la taille des agglomérats est grande, plus la taille des pores inter-agglomérat est large, ce qui augmente la distance de diffusion et par conséquent diminue la vitesse de densification. Une température élevée serait ainsi nécessaire pour avoir une bonne densification ce qui explique la température élevée (1500°C) de la fin de densification donnée par l'analyse dilatométrique. Cependant, avec une température élevée, la croissance des grains est favorisée, ce qui rend difficile le maintien d'une microstructure submicronique des grains. Nous aurons, donc tendance à obtenir des microstructures à gros grains.

II / ETUDE ET CARACTERISATION A L'ISSUE DU FRITTAGE

Suite aux résultats des analyses dilatométriques, les échantillons ont été frittés dans un four tubulaire et dans un lit de poudres à la même température. Le cycle thermique effectué sous air comprend des vitesses de montée et de descente en température égales à 150°C/h et un palier de 4 heures est fixé à 1500°C°. Des essais de frittage à 1350°C ont été effectués pour les compositions CST10 et CST15.

II-1 / Caractérisations des céramiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (CST)

II-1-1 / Caractérisation structurale

Lors du chamottage, nous avons observé que les poudres synthétisées étaient composées majoritairement d'un mélange de $(\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3)$ accompagné de TiO_2 rutile. Cependant, après frittage, des solutions solides de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sans phase secondaire sont obtenues, comme le montrent les diffractogrammes X de la figure VI-2.

Les compositions CST10 et CST15 frittées à 1350° et 1500°C présentent la même structure, nous se contenterons de présenter uniquement les diagrammes obtenus à 1500°C pour pouvoir les comparer aux autres compositions frittées à la même température.

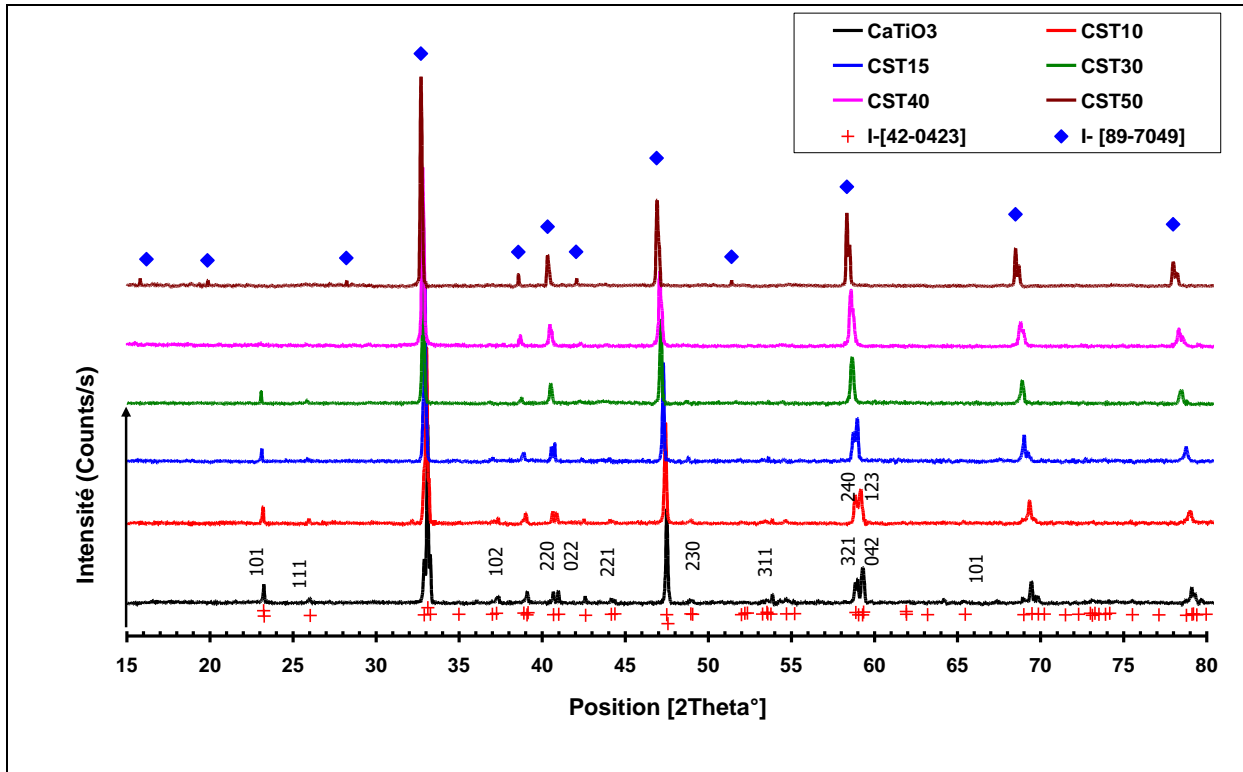


Figure IV-2: Diffractogrammes des rayons X réalisés sur des céramiques CST Frittées

Ces diffractogrammes montrent que les céramiques CST ($0 \leq x \leq 0.5$), ont toutes la symétrie orthorhombique. Jusqu'à $x=0.3$, ces profils permettent d'indexer toutes les raies de ces compositions sur la base de paramètres d'une maille orthorhombique isotype de celle de CaTiO_3 [42-0423] de groupe d'espace $Pnma$ (62), comme le montrent les résultats d'indexation des profils de CST10 et CST30, rassemblés dans le tableau VI-1.

En fonction de la composition, certains pics ou groupe de pics disparaissent (200, 002, 210, 211, 031...) et d'autres se fusionnent en un seul pic (202, 040, 222, 141, 103...). Nous constatons aussi qu'à partir de $x > 0.3$, les pics à $2\theta^\circ$ égalent à 40.34° ; 58.34° et 68.5° augmentent en intensité, ceci permet de rapprocher le profil de diffraction de la composition $x=0.5$, de symétrie orthorhombique, à la fiche JCPDF [89-7049].

Tableau IV-1 : Distances interréticulaires et indexations des différentes raies des compositions CST10 et CST30 comparées à celles de CaTiO₃ [42-0423].

Paramètres cristallins	d-spacing [Å] *	d-spacing [Å] CST10	d-spacing [Å] CST30	h*	k*	l*
* CaTiO ₃ [42-0423]	3.82597	3.83518	3.86069	1	0	1
Rad CuKa : 1,5418 Å	3.42042	3.4367	3.45232	1	1	1
système: Orthorhombique	2.72019	2.71117	2.73517	2	0	0
a (Å)=5.4424	2.42764	2.41177	2.42912	2	0	1
b (Å)=7.6417	2.3139		2.31782	2	1	1
c (Å)=5.3807	2.30252	2.30887		0	3	1
	2.21611	2.22006	2.22328	2	2	0
	2.20007	2.20815		0	2	2
	2.1201	2.12666		1	3	1
Ca _{0.9} Sr _{0.1} TiO ₃	2.04921	2.0527		2	2	1
système: Orthorhombique	1.913	1.91744	1.92748	2	0	2
a (Å)=5.4417	1.8593	1.8582	1.86749	2	3	0
b (Å)=7.6493	1.71052	1.71357		2	2	2
c (Å)=5.4069	1.70345	1.70358		1	0	3
	1.67666	1.67674		3	1	1
	1.56721	1.56992	1.57159	3	2	1
Ca _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	1.55591	1.56097		1	2	3
système: Orthorhombique	1.36015		1.36401	4	0	0
a (Å)=5.4488	1.35175	1.35542		2	4	2
b (Å)=7.6799	1.211384		1.2201	4	0	2
c (Å)=5.4288	1.20961	1.21055		3	2	3

Les paramètres de maille et le volume des différentes compositions, résumés dans le tableau IV-2, sont calculés à partir des distances interréticulaires (d_{hkl})¹³ données directement par le logiciel de dépouillement *X'Pert*. De manière générale, les paramètres « a », « b » et « c », augmentent avec le taux de substitution. Jusqu'à x=0.3, les paramètres « a » et « b » varient très peu comparés au paramètre « c ». Le rapport d'orthorhombicité « b/a » est quasiment constant par contre le rapport « c/a » augmente avec la valeur de x; ceci permet de conclure que la maille subit une dilatation dans la direction « c ». Le calcul du volume à partir des paramètres de maille montre une augmentation du

¹³ " $(d_{hkl})^2 = \frac{1}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}}$ "

volume de la maille avec l'augmentation de la teneur en strontium. Cette augmentation est due à la substitution de Ca^{2+} par Sr^{2+} de rayon plus grand.

Tableau IV-2 : Paramètres de maille de la pérovskite en fonction de taux de substitution.

Taux de substitution x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	c/a	V (Å ³)
0	5.4416	7.6475	5.3858	1.4054	0.9897	224.12
0.1	5.4417	7.6493	5.4069	1.4057	0.9936	225.06
0.15	5.4441	7.6624	5.4167	1.4075	0.9950	225.96
0.3	5.4488	7.6799	5.4288	1.4095	0.9963	227.17
0.4	5.4537	7.7173	5.4590	1.4151	1.0010	229.76
0.5	7.7403	7.7516	7.7482	1.0015	1.0010	464.89
CaTiO₃ [42-0423]	5.4424	7.6417	5.3807	1.4041	0.9890	223.78
Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃[89-7049]	7.7378	7.7440	7.7446	1.0008	1.0009	464.07

II-1-2 / Caractérisations texturales des céramiques dopées en strontium

A/ densité et retrait des pastilles

Le retrait diamétral est obtenu en mesurant les diamètres des pastilles avant et après frittage, quand à la densité relative ou le taux de densification ($\tau = D$), il est défini comme étant le complémentaire de la porosité P . Cette dernière est calculée à partir de la masse volumique apparente (géométrique) par rapport à la masse volumique absolue ou encore la masse volumique théorique dans la mesure où le calcul des paramètres de maille est possible (ceci est faisable dans le cas des matériaux monophasés).

$$p\% = \frac{\rho_{abs} - \rho_{app}}{\rho_{abs}} * 100 = \frac{\rho_{théo} - \rho_{app}}{\rho_{théo}} * 100$$

Et le taux de densification τ est égale à : $\tau\% = 100 - P\%$

Compte tenu de la géométrie de nos pastilles, celles-ci peuvent être assimilées à des cylindres de diamètre « d » et d'épaisseur « e ». La masse volumique géométrique apparente est donnée par la

relation :

$$\rho_{app} = \frac{m}{\frac{\pi d^2}{4} * e}$$

La masse volumique apparente (ρ_{app}) prend en compte le volume total de la céramique (c'est-à-dire le volume du solide + le volume des pores ouverts et fermés). Par contre la masse volumique absolue (ρ_{abs}), elle est donnée par la méthode de pycnométrie à hélium, où le volume utilisé est la

différence entre le volume total du solide et le volume des pores ouverts. Quant à la masse volumique théorique ($\rho_{théo}$), elle prend uniquement le volume du solide sans ceux des pores ouverts et fermés.

$$\rho_{théo} = \frac{\sum_i M_i}{\mathcal{N} * a * b * c} * n$$

Où M_i : les masses atomiques molaires ; n : est le nombre de motifs par maille ; \mathcal{N} : est le nombre d'Avogadro et « a », « b » et « c » sont les paramètres de la maille cristalline.

Si les compositions CST10 et CST15, frittées à 1350 et 1500°C, sont identiques du point de vue structure, cela n'est pas le cas du point de vue microstructure car celles élaborées à 1350°C, présentent des densités inférieures à 90%. Or le but de ce travail est porté sur la synthèse des céramiques denses ; pour cette raison, et pour pouvoir les comparer nous avons jugé important de fritter toutes les compositions à la même température soit 1500°C et suivant le même cycle thermique. Les résultats de la mesure du retrait et de la densité relative en fonction de la teneur en strontium et de la température de frittage sont présentés dans le tableau IV-3.

Les résultats issus de la pycnométrie sont en bon accord avec ceux obtenus à partir de la masse volumique théorique. Toutefois, nous pouvons noter que les valeurs de la porosité calculées à partir de la densité théorique ($\rho_{théo}$) sont légèrement supérieures à celles obtenues à partir de la densité absolue (ρ_{abs}). Ceci peut s'expliquer par la présence de micropores fermés dans lesquels l'hélium ne pénètre pas.

Nous pouvons aussi noter une grande différence de retrait entre les disques frittés à 1350° et 1500°. En effet, les céramiques CST10 et CST15 élaborées à 1350° présentent des densités relatives inférieures à 88%, elles sont nettement moins denses que celles obtenues à 1500°C de densités relatives égales à 95% compactées à la même pression. Ainsi, en élevant la température de frittage, la densité relative augmente de 7%.

$$\begin{array}{ll} \text{Porosité :} & P_1 \% = (\rho_{théo} - \rho_{app}) * 100 / \rho_{théo} \text{ et} & P_2 \% = (\rho_{abs} - \rho_{app}) * 100 / \rho_{abs} \\ \text{Densité :} & \tau_1 \% = 100 - P_1 \% ; & \text{et} & \tau_2 \% = 100 - P_2 \% . \end{array}$$

Tableau IV-3 : Retrait et porosité des pastilles CST frittées

Valeur de x	T _{frittage}	Retrait (%)	ρ_{appa}	$\rho_{\text{théo}}$	ρ_{abs}	%P ₁	%P ₂	% τ_1	% τ_2
0	1500	17	3.78	4.03	3.9	6	3	94	97
0.1	1350	12	3.72	4.35	4.27	14	13	86	87
0.1	1500	15	3.84	4.14	4.04	7	5	93	95
0.15	1350	11	3.50	4.14	4.09	15	14	85	86
0.15	1500	16	3.91	4.19	4.08	7	4	93	96
0.3	1500	15	4.01	4.36	4.19	8	4	92	96
0.4	1500	18	4.14	4.45	4.36	7	5	93	95
0.5	1500	19	4.25	4.56	4.44	7	5	93	95

B / microstructure des échantillons

Les microstructures des céramiques élaborées à 1500°C, ne présentent pas de différences fondamentales, nous ne présenterons que quelque une. Les micrographies de la figure IV-3, confirment les résultats du tableau IV-3. En effet, l'état de surface des céramiques frittées à 1350°C est très poreux (un aspect d'alvéoles d'abeilles ou nid-abeilles). Les micrographies (Fig. IV-3 a, c) mettent en évidence une granulométrie fine, les grains ont une taille moyenne inférieure à 2 μm . En revanche celles élaborées à 1500°C, sont correctement densifiées. Les grains observés sur les micrographies « b, d et e » de la figure IV-3 sont plus gros. La différence de 150°C du palier de frittage permet d'expliquer ce grossissement des grains. Les analyses EDS sur ses échantillons, n'ont pas révélé la présence de phase secondaire et montrent que les proportions obtenues sont très proches des valeurs théoriques. Le tableau ci-dessous illustre les résultats des analyses pointées effectuées sur l'une des compositions (CST50 de figure IV-3 f).

Tableau IV-4 : Résultats d'analyse EDS effectuée sur la composition CST50

Élément Line	Atom % pt1	Atom % Error pt1	Atom % pt2	Atom % Error pt2	Atom % pt3	Atom % Error pt3
Ca K	24.66	+/- 0.18	24.50	+/- 0.18	23.97	+/- 0.18
Ti K	53.83	+/- 0.25	53.92	+/- 0.25	51.52	+/- 0.24
Sr L	21.51	+/- 0.13	21.58	+/- 0.13	24.50	+/- 0.15
Total	100.00		100.00		100.00	

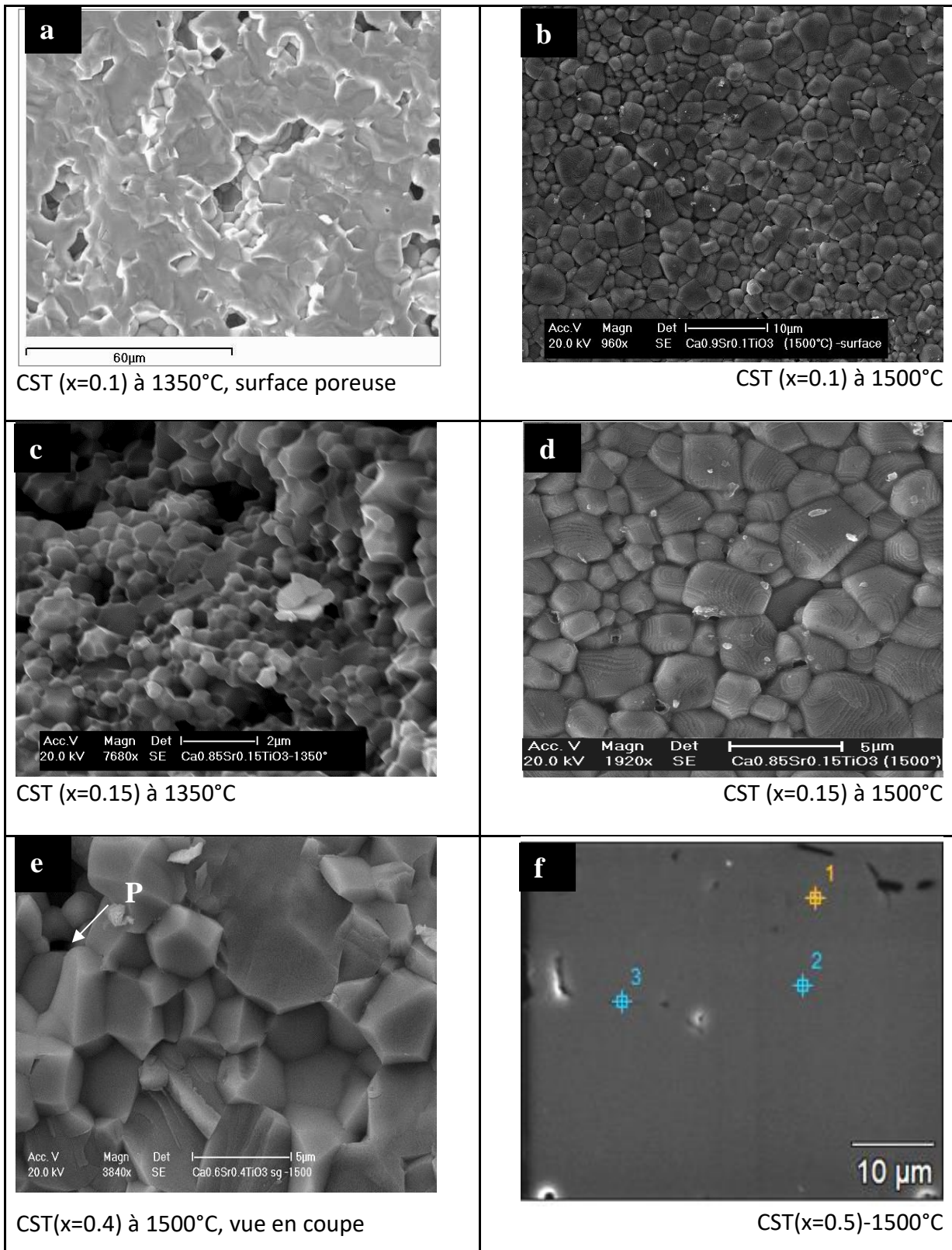


Figure IV-3: Micrographies des échantillons CST Frittés

II-2 / Caractérisations des céramiques $\text{CaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CTZ)

II- 2-1 / Caractérisation structurale

Les diffractogrammes réalisés sur les disques frittés à 1500°C pendant 4h (Fig. IV-4), permettent de mettre en évidence la formation d'une phase unique isotype de CaTiO_3 [JCPDF 42-0423], et qui conserve sa symétrie orthorhombique avec un déplacement des raies par rapport à celles de CaTiO_3 . Nous constatons sur le diagramme de CTZ10 (Fig. IV-4a), des pics de faibles intensités à $2\theta = 22.0598 ; 31.55 ; 45.112$ et 50.074° . Le dépouillement de ce profil permet de les attribuer à la pérovskite CaZrO_3 [JCPDF 35-0790]. La présence de CaZrO_3 est due peut-être aux traces de la poudre dans laquelle la pastille était enrobée pendant le frittage. Rappelons que le frittage a eu lieu dans un lit de poudres. Ces observations seront confirmées au MEB et par une analyse EDS. À partir de la composition $y=0.2$, on obtient des structures pures sans phases secondaires.

D'après la figure IV-4b, il y a un déplacement de la position des pics en fonction de la valeur de y . L'augmentation de la teneur en zirconium s'accompagne d'un léger décalage des pics vers les faibles angles. Cela se traduit par une variation conséquente des paramètres de maille comme nous pouvons le voir dans le tableau IV-5. Le paramètre « **a** » passe de 5.4416 pour $y=0$ à 5.5853 Å pour $y=0.5$ et « **b** » de 7.6475 à 7.8414 Å et « **c** » de 5.3858 à 5.5177 Å respectivement. Nous pouvons remarquer aussi que le paramètre d'orthorhombicité « **b/a** » et le rapport « **c/a** » sont quasiment constants.

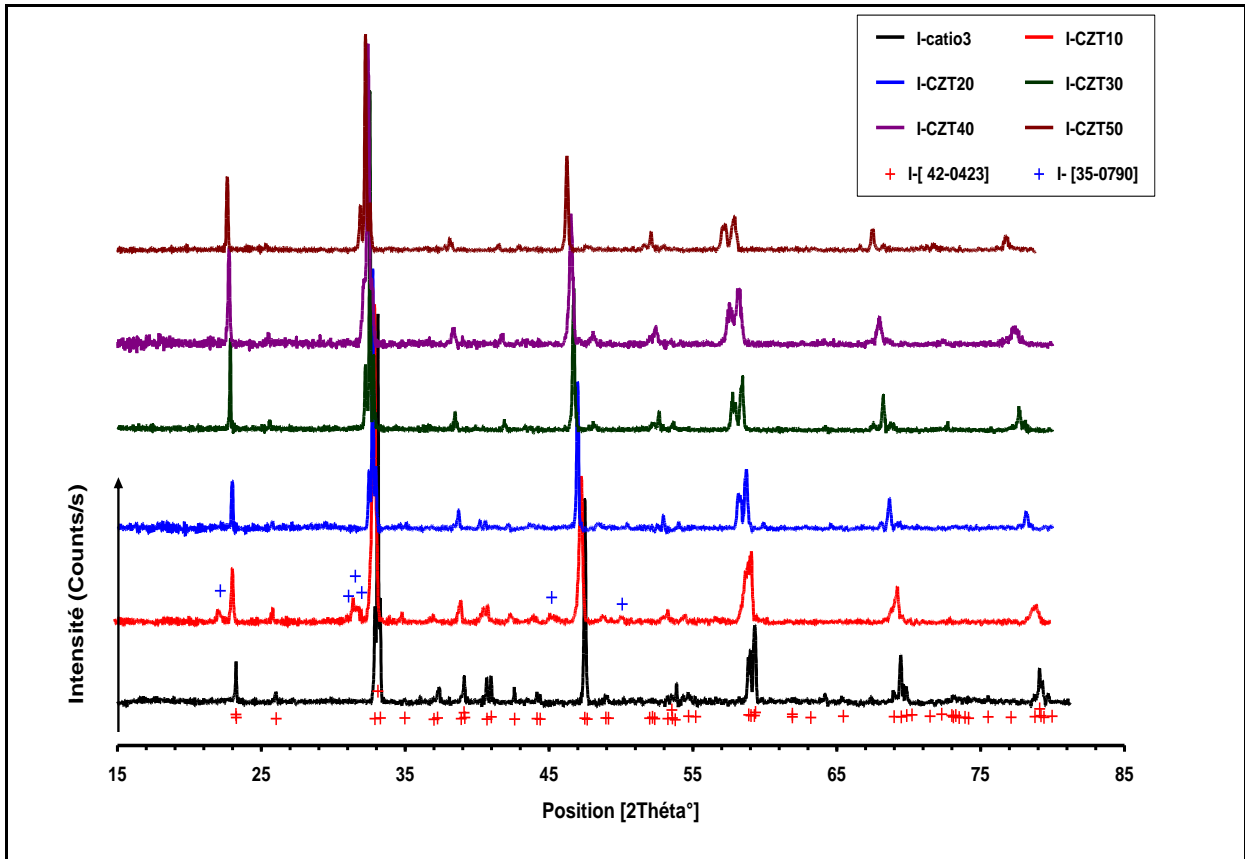


Figure IV-4a: Diffractogrammes des rayons X réalisés sur des céramiques CTZ Frittées

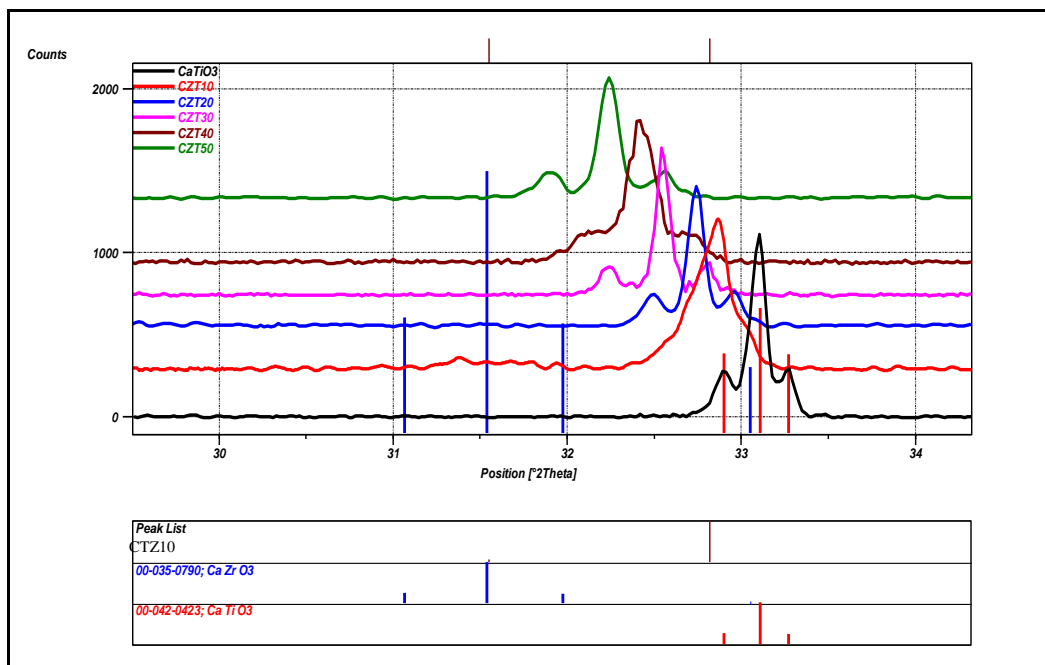


Figure IV-4b: Décalage du pic à $2\theta=33^\circ$ de la pérovskite en fonction de la valeur de y .

Tableau IV-5 : Paramètres de maille de la phase pérovskite des différentes compositions de $\text{CaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$

Valeur de y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	c/a	V (Å ³)
0	5.4416	7.6475	5.3858	1.4054	0.9897	224.12
0.1	5.4595	7.6842	5.4362	1.4075	0.9957	228.06
0.2	5.4851	7.7255	5.4484	1.4084	0.9933	230.88
0.3	5.5369	7.7593	5.4777	1.4014	0.9893	235.34
0.4	5.5513	7.8008	5.5041	1.4052	0.9915	238.35
0.5	5.5853	7.8414	5.5177	1.4039	0.9879	241.65
CaTiO ₃ [24-0423]	5.4424	7.6417	5.3807	1.4041	0.9887	223.78
CaZrO ₃ [35-0790]	5.7558	8.0101	5.5929	1.3917	0.9717	257.86

Le calcul du volume à partir des paramètres de maille montre une augmentation du volume de la maille avec l'augmentation de la fraction en zirconium (de 224.12 à 241.78 Å³). La droite de régression (figue IV.5) montre que l'écart avec les points expérimentaux est assez régulier. En se référant à la loi de Vegard [1] qui stipule que : *dans les solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique*, cela laisse présager que la phase principale formée serait probablement une solution solide dans laquelle les atomes de zirconium occupent certaines positions du titane dans le réseau cristallographique de CaTiO₃. Cette augmentation du volume est due à l'effet de taille de l'atome substituant. En effet le rayon ionique de Zr⁴⁺ (0,72 Å) étant supérieur à celui du Titane (0,605 Å), il en découle une légère dilatation de la maille. Ce type de variation est typique de celui observé par certains auteurs dans les composés CaTi_{1-2x}Fe_xNb_xO₃ [2], (1-x)CaWO_{4-x}LaNbO₄ [3].

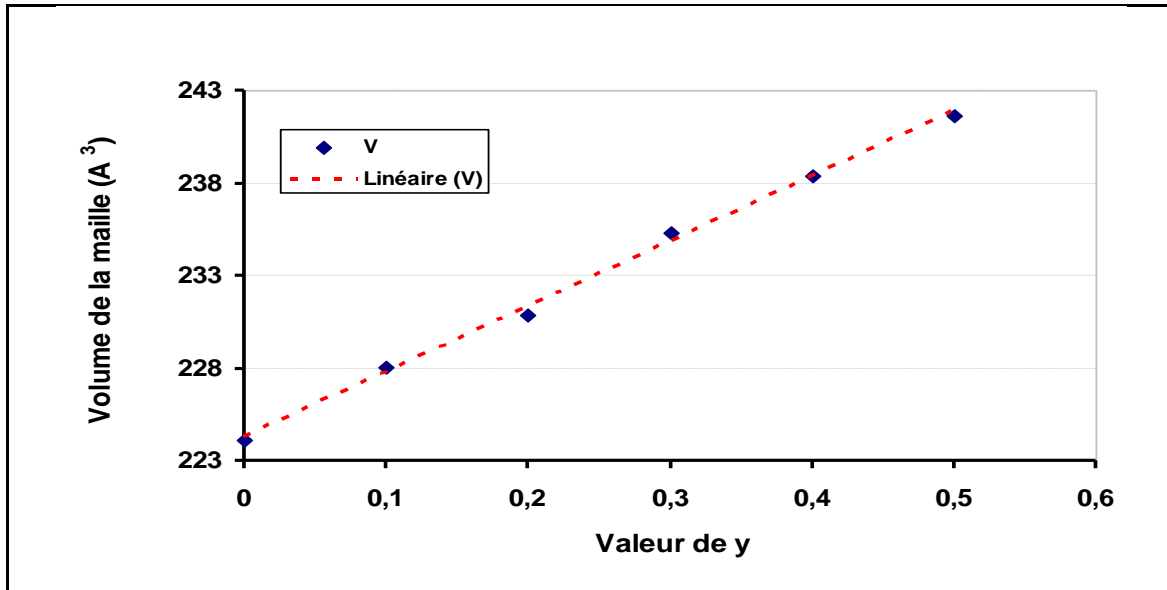


Figure IV- 5 : variation du volume de la maille en fonction de la substitution de Ti par Zr.

II-2-2/ Caractérisations texturales

Les résultats des retraits et de la porosité des différentes compositions frittées à 1500°C sont rassemblés dans le tableau IV-6. D'après ces valeurs, tous ces échantillons semblent être bien densifiés, mais nous pouvons noter que des porosités résiduelles de 6 à 7% sont obtenues pour les compositions correspondantes aux valeurs de y comprises entre 0.1 et 0.3. Ces résultats sont complétés par des observations au microscope électronique à balayage.

Les micrographies (Fig. IV-6) réalisées sur des disques polis et sur des surfaces arrachées révèlent des textures assez denses pour les compositions dont y est égale à 0.4 et 0.5 par contre une porosité résiduelle est clairement observée en surface et peut-être même à cœur pour des valeurs de y comprises entre 0.1 et 0.3.

Tableau IV-6 : retrait et porosité des disques frittés

Valeur de y	T° (Frittage)	Retrait (%)	$\rho_{(appa)}$	$\rho_{(abs)}$	P (%)	$\tau=D$ (%)
0	1500	17	3.66	3.78	3	97
0.1	1500	15	3.85	4.08	6	94
0.2	1500	15	3.9	4.16	6	94
0.3	1500	14	3.97	4.24	7	93
0.4	1500	17	4.2	4.34	3	97
0.5	1500	17	4.19	4.36	4	96

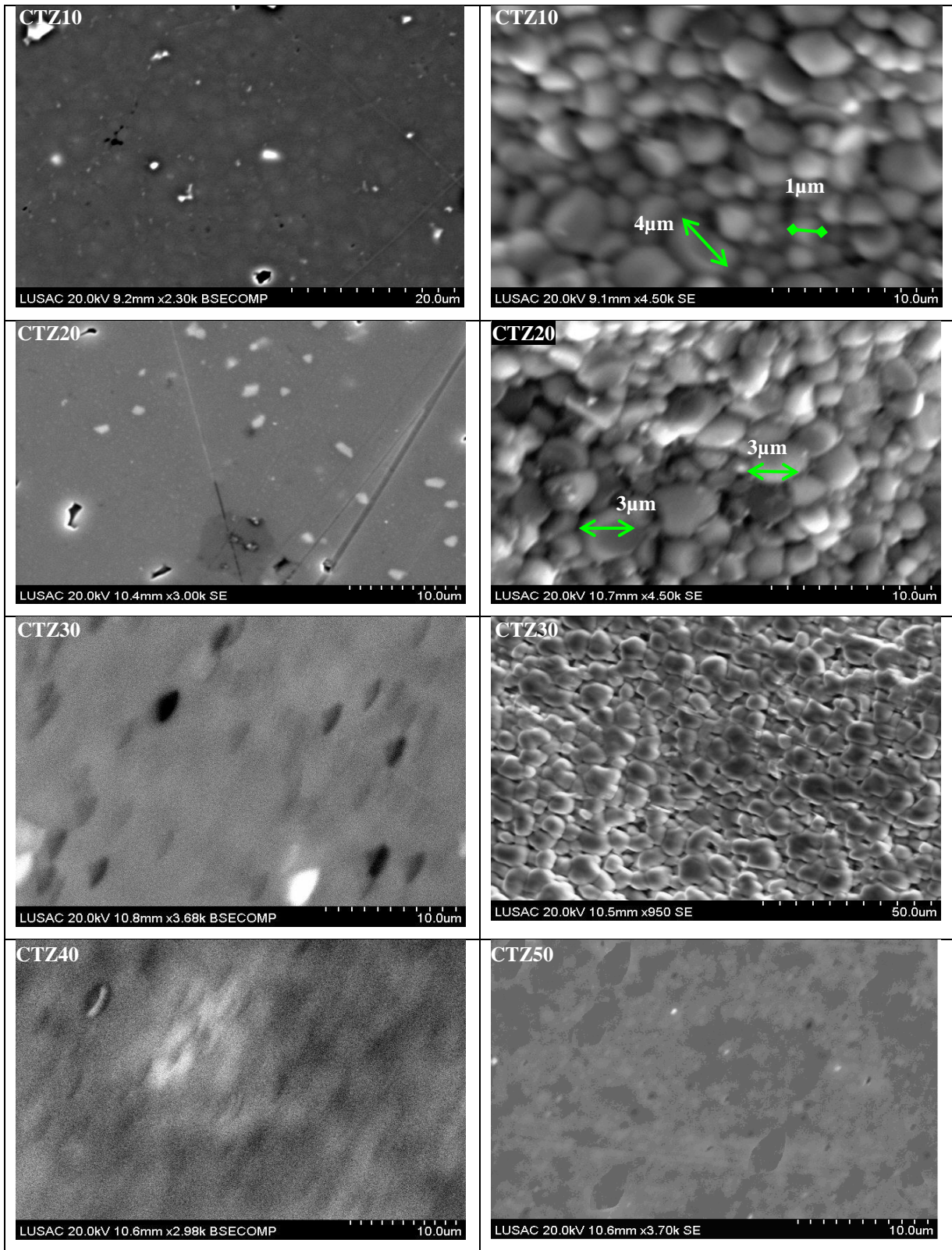


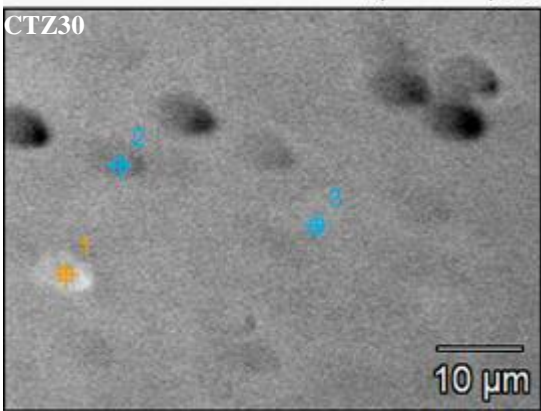
Figure IV-6: Micrographies à cœur et en surface des échantillons CTZ Frittés

Les observations au microscope électronique à balayage, à cœur mettent en évidence des grains de taille moyenne inférieure à 5μm. Les petits grains s'insèrent correctement entre les gros

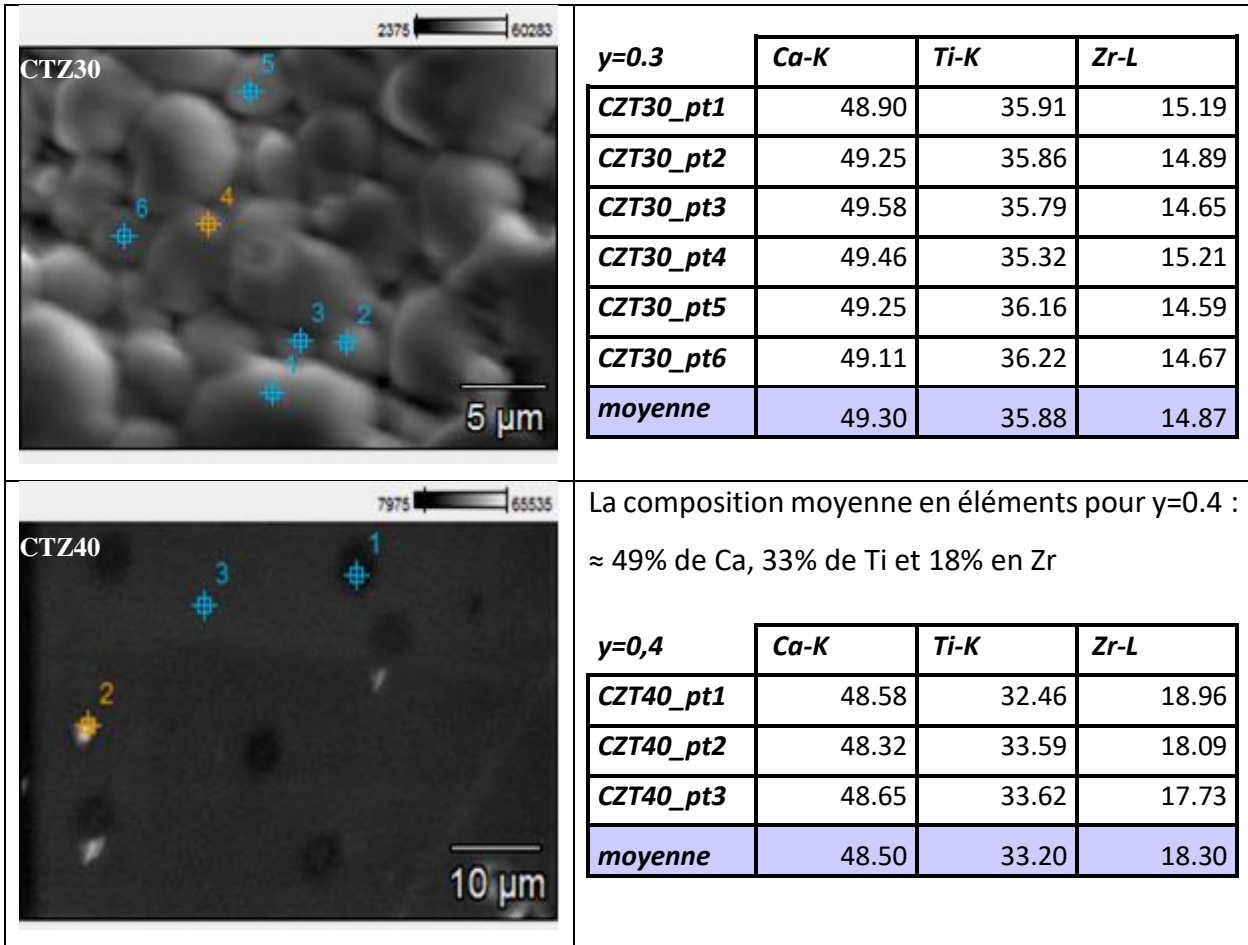
grains réduisant ainsi la porosité. Nous pouvons remarquer sur les micrographies en surface, et cela quelle que soit la composition, la présence de plusieurs niveaux de gris (les zones de teint moyen, foncé et claire ou blanc). L'analyse EDS pointée sur les grains (à cœur) et sur les différentes zones, montre que la composition est quasiment identique pour l'ensemble des échantillons en particulier pour la composition CTZ10 où nous enregistrons des proportions de 49% de Ca, 46% de Ti et 5% de Zr. Par conséquent les traces de CaZrO_3 ne sont pas observées ni sur les surfaces polies ni à cœur de l'échantillon ceci confirme l'hypothèse émise plus haut. Nous portons à la connaissance du lecteur que les analyses de diffraction ont été faites sur les surfaces brutes des pastilles.

Globalement, si nous superposons les proportions théoriques de différentes solutions solides avec les pourcentages molaires des éléments déterminés par l'analyse EDS, nous pouvons voir sur le tableau IV-7 que les données expérimentales sont en accord avec les données théoriques. A titre d'exemple ; pour $y=0.3$ les grains sont composés en moyenne de 48% de calcium, 37% de titane et 15% de zirconium. Ces valeurs viennent confirmer les résultats de la diffraction aux rayons X.

Tableau IV-7 : Analyse EDS pointée sur les compositions CTZ30 et CTZ40 frittées.

	y=0,3	Ca-K	Ti-K	Zr-L
	CZT30_pt1	47.62	35.73	16.65
	CZT30_pt2	48.51	37.08	14.4
	CZT30_pt3	48.02	37.49	14.48
	moyenne	48.05	36.77	15.18

la composition en surface, moyenne est : 48%, 37% et 15% en Ca, Ti et Zr respectivement.



II-3 / Caractérisations des céramiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ)

II- 3-1 / Caractérisation structurale

Les diffractogrammes présentés sur la figure IV-7, ont été enregistrés sur des disques frittés à 1500°C . Ils permettent d'identifier la phase CSTZ comme une phase orthorhombique se rapprochant de CaTiO_3 de la fiche JCPDF [42-0423]. Tous les échantillons présentent un diagramme exempt de phases secondaires, observées sur les diagrammes des poudres CSTZ chamottées à 1100°C . L'augmentation de la substitution sur les deux sites s'accompagne d'un léger décalage des pics vers les faibles angles. Cela se traduit par une variation conséquente des paramètres de maille comme nous pouvons le voir dans le tableau IV-8. En fonction du taux de substitution, certains groupes de pics se fusionnent en un seul pic $\langle 220, 022 \rangle$; $\langle 321, 240, 042 \rangle$; $\langle 400, 240, 004 \rangle$.

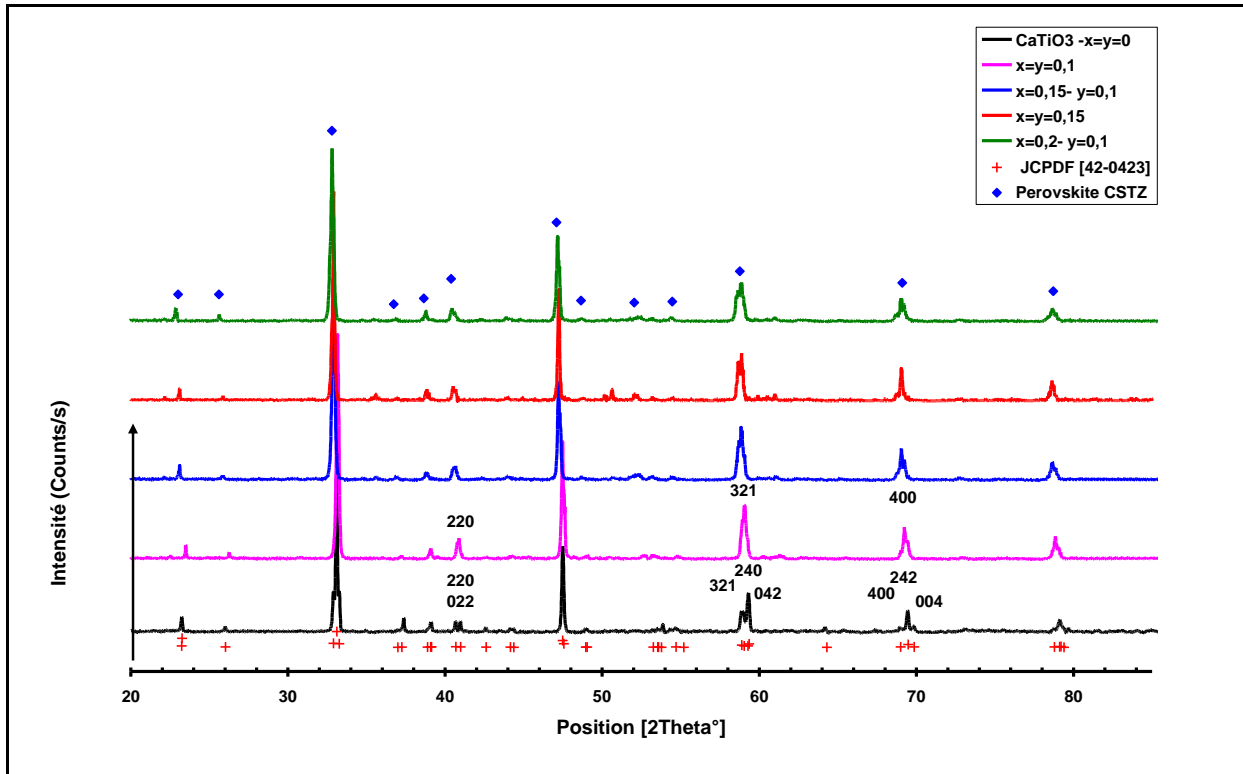


Figure IV-7: Diffractogrammes des céramiques CSTZ frittées

Les paramètres augmentent avec la teneur des substituants comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau IV-8. Nous remarquons aussi que le paramètre d'orthorhombicité « b/a » et le rapport « c/a » augmentent légèrement, ceci permet de dire que la maille initiale subit une dilatation (distorsion) plus importante suivant l'axe b que suivant l'axe c .

Tableau IV-8 : Paramètres de maille de la phase pérovskite des différentes compositions de $Ca_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$

Valeur de x et y	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)	b/a	c/a
0-0	5.4416	7.6475	5.3858	224.12	1.4054	0.9897
0.1-0.1	5.4461	7.6913	5.4167	226.89	1.4123	0.9946
0.15-0.1	5.4475	7.7122	5.4411	228.59	1.4157	0.9988
0.2-0.1	5.4495	7.7244	5.4469	229.28	1.4175	0.9995
0.1-0.15	5.4485	7.6986	5.4260	227.60	1.4130	0.9959
0.15-0.15	5.4477	7.7116	5.4366	228.39	1.4156	0.9980
CaTiO3 [24-0423]	5.4424	7.6417	5.3807	223.78	1.4041	0.9887

II-3-2 / Caractérisations microstructurales

Les micrographies présentées sur la figure IV-8 font apparaitre de gros grains avec une taille moyenne allant de 2 à 5 μm . Ceci est dû à l'effet de la température de frittage comme il a été déjà signalé plus haut pour les céramiques CST. La microstructure fait état d'une absence de porosité. Les grains sont parfaitement joints entre eux. Ceci est en parfait accord avec les résultats de la mesure de la densité à hélium. Des densités relatives égales en moyenne à 94% de la densité théorique, sont obtenues.

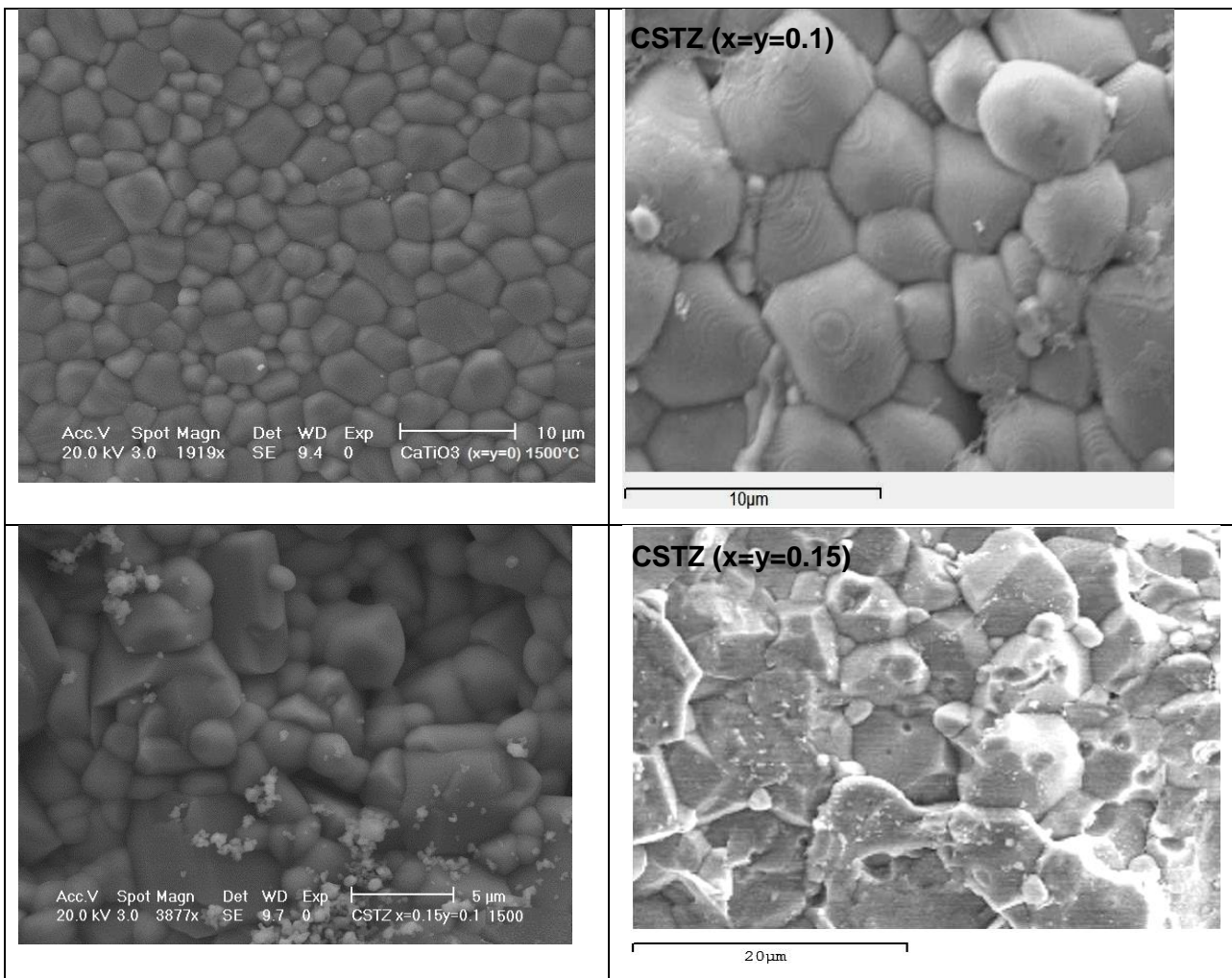


Figure IV-8: Micrographies des céramiques CSTZ frittées

Des analyses EDS ont été menées sur tous les échantillons et les résultats sont regroupés dans le tableau IV-9. Ces analyses n'ont révélé la présence d'aucune phase secondaire. Plusieurs analyses ponctuelles ont été effectuées sur des zones plus ou moins étendues et la composition obtenue correspond systématiquement aux analyses globales obtenues sur toute la surface. Les proportions relatives en cation concordent de façon satisfaisante avec les rapports théoriques entre les éléments

constituants CSTZ. Ce constat est validé par l'analyse par diffraction de rayons X, puisque toutes les raies observées sur les diffractogrammes sont toutes attribuables à la phase pérovskite orthorhombique CSTZ. Les valeurs moyennes calculées à partir de l'ensemble de ces analyses, sont regroupées dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Analyses EDS sur les compositions $Ca_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ frittées sous air.

Composition nominale	Proportion en Ca (%)	Proportion en Ti (%)	Proportion en Sr (%)	Proportion en Zr (%)
$CaTiO_3$	51.01	48.99		
$Ca_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$	43.9	46.1	4.88	5.12
$Ca_{0,85}Sr_{0,15}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$	42.22	45.3	7.45	5.03
$Ca_{0,85}Sr_{0,15}Ti_{0,85}Zr_{0,15}O_3$	43.08	41.92	7.58	7.42
$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$	39.17	45.93	9.8	5.1

III / CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES

III-1 / Caractérisations des céramiques CST

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques entre $-60^{\circ}C$ et $+160^{\circ}C$ sont représentées sur la figure IV-9. La constante diélectrique augmente avec la teneur en strontium tout en conservant le comportement de type II, une évolution linéaire dans la gamme de température étudiée, mais caractérisée par une forte instabilité en température puisque le coefficient de température passe de $-1467\text{ppm}/^{\circ}C$ pour $CaTiO_3$ à $-1650\text{ppm}/^{\circ}C$ pour CST50 ($x=0.5$). Ces valeurs sont prévisibles si l'on se réfère à celles rapportées dans la littérature $\tau_{\epsilon(CaTiO_3)} = -1800\text{ppm}/^{\circ}C$ et $\tau_{\epsilon(SrTiO_3)} = -3600\text{ppm}/^{\circ}C$ [4, 5].

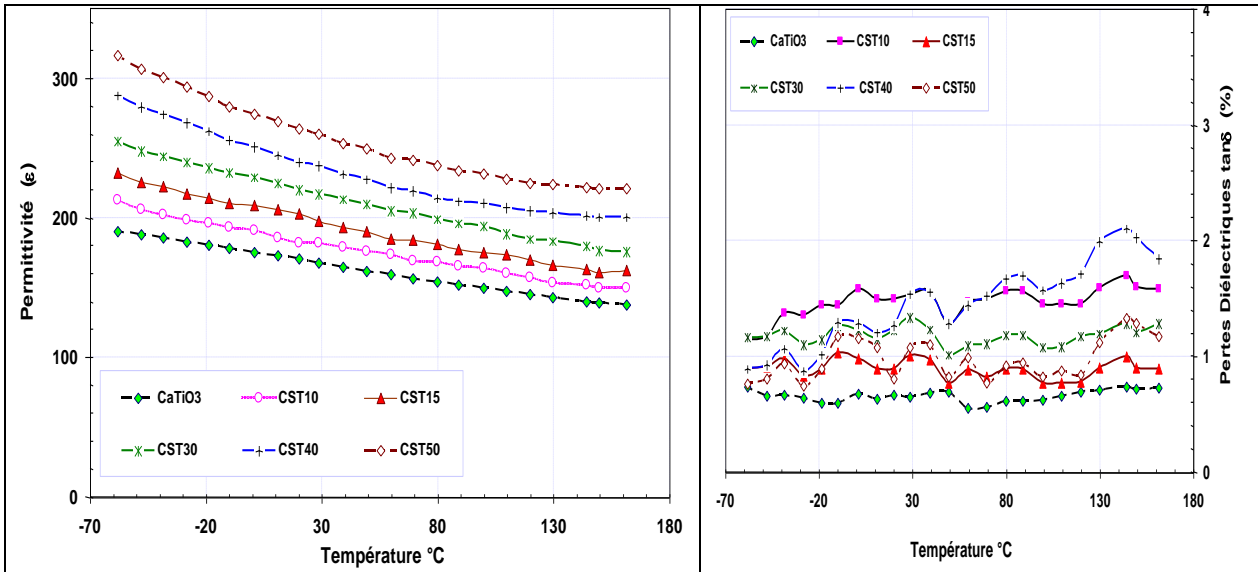


Figure IV-9: Dépendance en température de la permittivité et des pertes diélectriques des échantillons de CST et de CT frittés.

Tableau IV-10 : Propriétés électriques et diélectriques des céramiques CST et CT.

Composition	0	0.1	0.15	0.3	0.4	0.5
Epsilon (20°C)	176	182	203	220	240	264
τ_{epsilon}	-1468	-1536	-1596	-1634	-1677	-1652
tanδ (%)	≤ 0,6	≤ 1,5	≤ 0,9	≤ 1,2	≤ 1,3	≤ 0,8
ρ_i (Ω.cm)	$2.4 \cdot 10^{+12}$	$1.4 \cdot 10^{+12}$	$2.8 \cdot 10^{+13}$	$1.6 \cdot 10^{+13}$	$0.4 \cdot 10^{+12}$	$8.4 \cdot 10^{+12}$

Les pertes diélectriques sont relativement faibles, légèrement supérieures à celles de CaTiO_3 non substitué et fritté dans les mêmes conditions. Nous pouvons constater aussi, qu'elles augmentent pour les compositions CST10 et CST40 aux températures plus élevées. Elles sont de l'ordre de 2 % pour CST40, ceci pouvant laisser présager l'existence d'une faible conduction ionique ou un mauvais contact. La mesure de la résistance d'isolement donne des résultats satisfaisant, puisque des résistivités supérieures ou égales à 10^{+12} (Ω.cm), sont obtenues pour l'ensemble des échantillons comme nous pouvons le voir sur le tableau IV-10. Ces résultats confirment le caractère isolant de ces céramiques.

III-2 / Caractérisations des céramiques CTZ

Les résultats de mesures des propriétés diélectriques sont rapportés sur la figure (IV-10), ils sont comparés à ceux de CaTiO₃ pur. Les courbes Epsilon=f(T) obtenues pour les céramiques CTZ, montrent encore une fois, le comportement linéaire caractéristique est bien conservé.

Les propriétés diélectriques de CTZ mesurées sont en baisse par rapport à celles obtenues pour CST ; en effet, la permittivité relative diminue sensiblement avec la teneur en zirconium. Elle passe de 176 pour CT à 109 pour CTZ50 tandis que la stabilité en température augmente (tableau IV-10). Les pertes diélectriques sont quasiment nulles contrairement aux céramiques CST où nous avons observé des pertes avoisinantes 2% aux températures élevées pour certaines compositions. La résistance d'isolement n'est pas altérée par cette substitution, des valeurs de ρ_i d'environ (10¹¹ Ω.cm) sont obtenues.

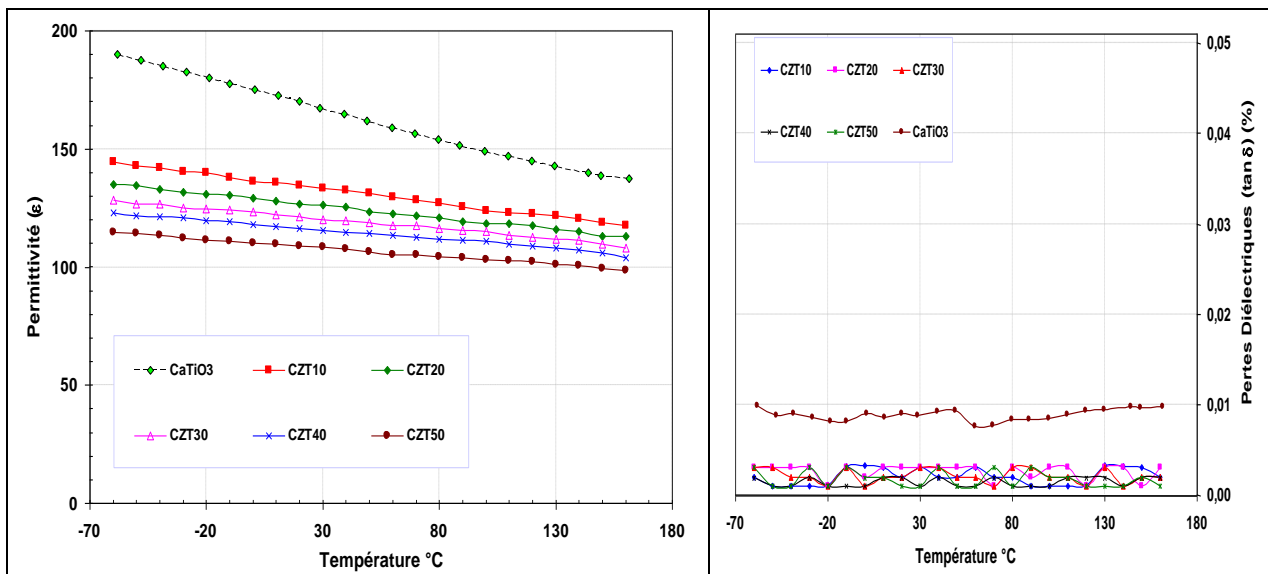


Figure IV- 10: Evolution des propriétés diélectriques des céramiques CTZ en fonction de la substitution et de la température

Tableau IV-11 : Propriétés électriques et diélectriques des céramiques CTZ.

Composition	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Epsilon (20°C)	176	134	127	120	116	109
τ _{epsilon}	-1468	-911	-792	-710	-694	-653
Tanδ (%)	<0,6	0,1	0,16	0,11	0,05	0,07
ρ _i (Ω.cm)	2,4.10 ⁺¹²	4.10 ⁺¹¹	2,8.10 ⁺¹¹	10 ⁺¹¹	0,5.10 ⁺¹¹	1,4.10 ⁺¹¹

III-3 / Caractérisations des céramiques CSTZ

Les courbes de permittivité en fonction de la température confirment le fait que le matériau garde bien des caractéristiques de type II (fig. IV-11). Dans les deux cas de la substitution (fig. IV-11 a, c) la constante diélectrique augmente avec le taux de strontium mais la stabilité en température est loin d'être améliorée. Toute fois nous pouvons constater que les valeurs de τ_{Epsilon} , même si elles sont élevées, elles sont stabilisées au tour de $-1225 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ avec la substitution simultanée de Ca et Ti.

Il semble aussi que la bi-substitution ne modifie pas le comportement résistif de la phase pérovskite. En effet, les mesures réalisées sur les pastilles métallisées, en atmosphère libre, résumées dans le tableau IV-12, montrent des résistances d'isolement supérieures à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ et des pertes diélectriques inférieures à 1.3%. Ces valeurs de ρ_i et $\tan\delta$ confèrent aux matériaux le caractère isolant.

Tableau IV-12 : Propriétés électriques et diélectriques des céramiques CSTZ

Composition en x et y	0	0.1-0.1	0.15-0.1	0.2-0.1	0.1-0.15	0.15-0.15
Epsilon (20°C)	176	144	177	188	135	152
τ_{Epsilon}	-1468	-1226	-1228	-1229	-1107	-1226
Tan δ %	<0,6	0,1	0,16	0,11	0,05	0,07
ρ_i ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$2,4 \cdot 10^{+12}$	$4,5 \cdot 10^{+12}$	$8 \cdot 10^{+13}$	10^{+14}	$4,4 \cdot 10^{+14}$	$1,2 \cdot 10^{+14}$

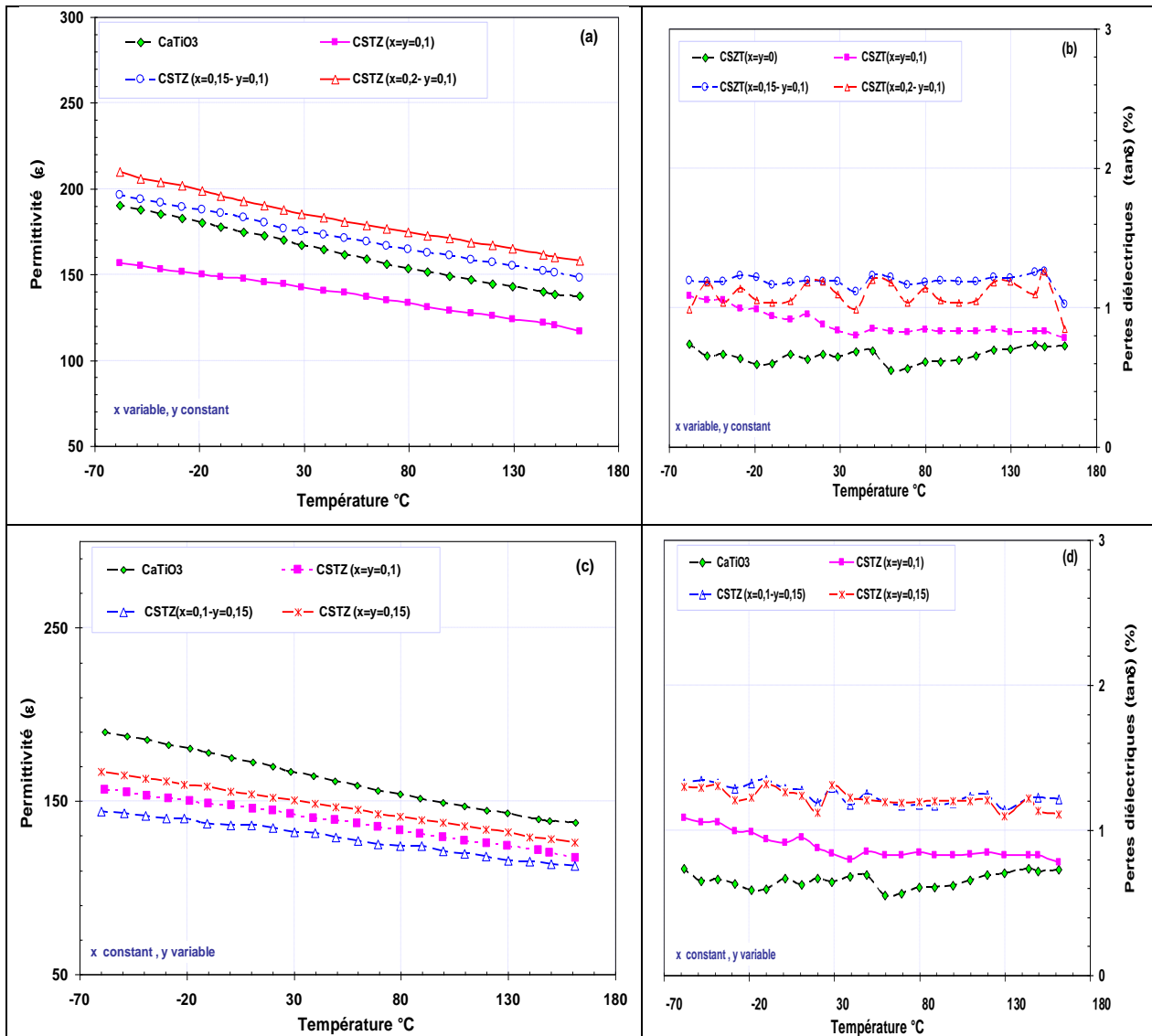


Figure IV- 11: Evolution des propriétés diélectriques des céramiques CSTZ en fonction de la substitution et de la température

IV / CONCLUSION

✚ La substitution en site A et en site B de la pérovskite CaTiO_3 par respectivement, les ions Sr^{2+} et Zr^{2+} ne change en rien la température de la fin de densification des céramiques qui est de 1500°C , ceci est dû à la granulométrie étroite des poudres qui ont tendance à s'agglomérer.

✚ Les poudres calcinées à 1100°C présentent des structures biphasées, quant aux céramiques frittées à 1500°C , conduisent à des structures pures monophasées, avec des densités supérieures à 90%. Toutes les compositions étudiées conservent la structure pérovskite de symétrie apparente de type orthorhombique.

- ✚ Les valeurs de permittivités élevées sont obtenues pour les compositions CST et CSTZ tandis qu'elles diminuent de façon remarquable pour les céramiques CTZ.
- ✚ La stabilité de la constante diélectrique en fonction de la température est améliorée avec la substitution des ions Ti^{4+} par Zr^{4+} .
- ✚ Même si les permittivités sont améliorées, la stabilité en température est loin d'être maîtrisée. Néanmoins la valeur de τ_ε est stabilisée au voisinage de $|-1200|$ ppm/°C
- ✚ Les céramiques présentent des résistivités acceptables ($\rho_i > 10^{12} \Omega.cm$) et de faibles pertes diélectriques ($\tan\delta < 2.10^{-2} \%$) ce qui leur confère un bon comportement d'isolant.

Céramiques élaborées par voie conventionnelle

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des céramiques CSTZ par voie solide (noté CSTZ_{solide}). Nous discuterons les résultats des caractérisations structurales et texturales obtenues. Le dernier paragraphe sera dédié à la caractérisation électrique et diélectrique des céramiques denses. Nous présenterons dans cette partie les résultats obtenus pour les compositions dont la formule est : $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.

V / CARACTERISATION DILATOMETRIQUE DES POUDRES CSTZ_(solide)

L'étude dilatométrique a été réalisée sur des échantillons compactés sous forme de cylindres. Sur la figure IV-12, sont représentées quelques les courbes TMA. Nous remarquons qu'après une légère dilatation usuelle, les échantillons prennent du retrait au voisinage de 900°C qui se poursuit et s'accélère rapidement pour se terminer à 1500°C pour CaTiO_3 pur sans aucune anomalie, par contre pour $x=0.15$, la fin de densification est précoce puisque le frittage s'arrête à 1400°C, et au-delà de cette température nous assistons à l'apparition de la porosité secondaire. Pour la composition $x=0.1$, le retrait est plus tardif et ne commence qu'à partir de 1125°C puis il s'accélère rapidement pour s'arrêter à 1450°C. Au-delà de cette température le retrait reprend à nouveau et se poursuit jusqu'à 1500°C et une anomalie est observée lors du refroidissement : entre 1500°C et 1400°C, le retrait se poursuit et brusquement une large dilatation est observée vers 1380°C. Nous pensons que cette anomalie est peut-être due à l'apparition de phases secondaires.

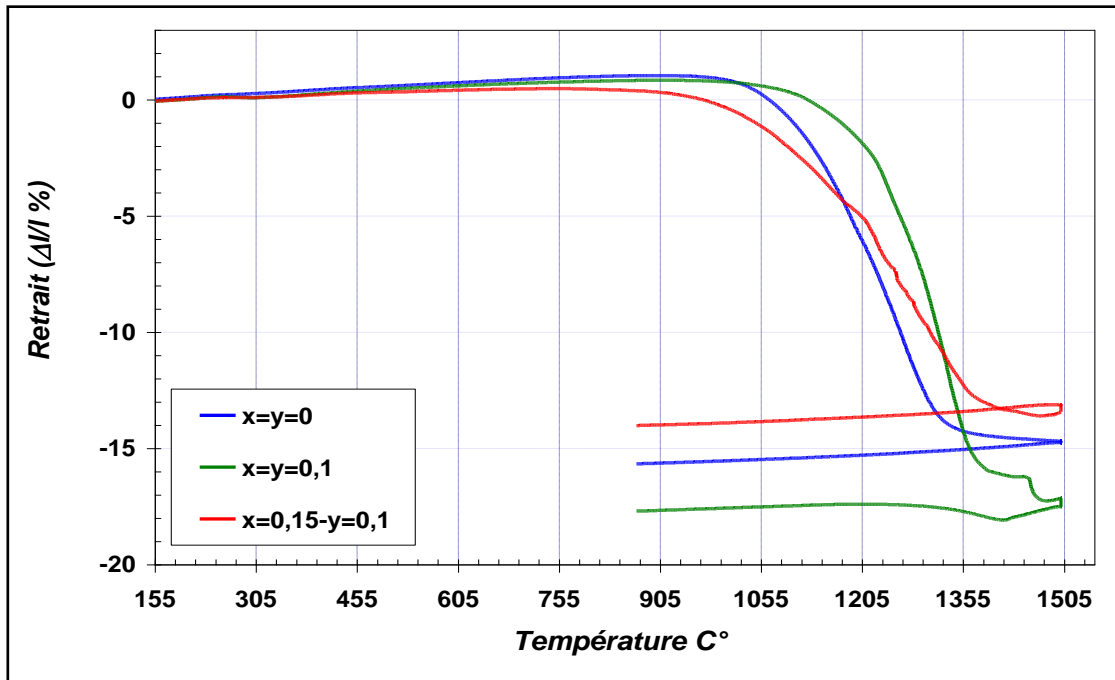


Figure IV-12 : Courbes dilatométriques des compositions $CSTZ_{solide}$

VI / CARACTERISATIONS DES CERAMIQUES $CSTZ_{solid}$

VI-1 / Caractérisation structurale

La figure IV-13 montre l'évolution de la structure cristalline des matériaux $Ca_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ frittés à 1500°C en fonction de la substitution. Les diagrammes de diffractions montrent la formation de $CaTiO_3$ de symétrie orthorhombique [42-0423], sans phase secondaire, pour la valeur de $x = y = 0$. En augmentant la teneur en strontium pour $y=0.1$, les clichés DRX montrent la présence de pics supplémentaires à $2\theta = 27,472^\circ$, $30,498^\circ$, $32,164^\circ$, $35,972^\circ$ et $50,94^\circ$ accompagnant ceux de la pérovskite CSTZ. Ces derniers peuvent être attribués à $ZrTiO_4$ la *Srilankite* [74-1504] de structure orthorhombique de type $\alpha-PbO_2$ de groupe d'espace $Pbcn$ [6]. La présence de $ZrTiO_4$ peut expliquer l'anomalie observée sur la courbe dilatométrique (Fig. IV-12). Nous pouvons noter un net déplacement des pics principaux vers les faibles angles indiquant l'augmentation du volume de la maille (tableau IV-13). Ceci étant dû au petit rayon ionique de Ca^{2+} par rapport à celui de Sr^{2+} .

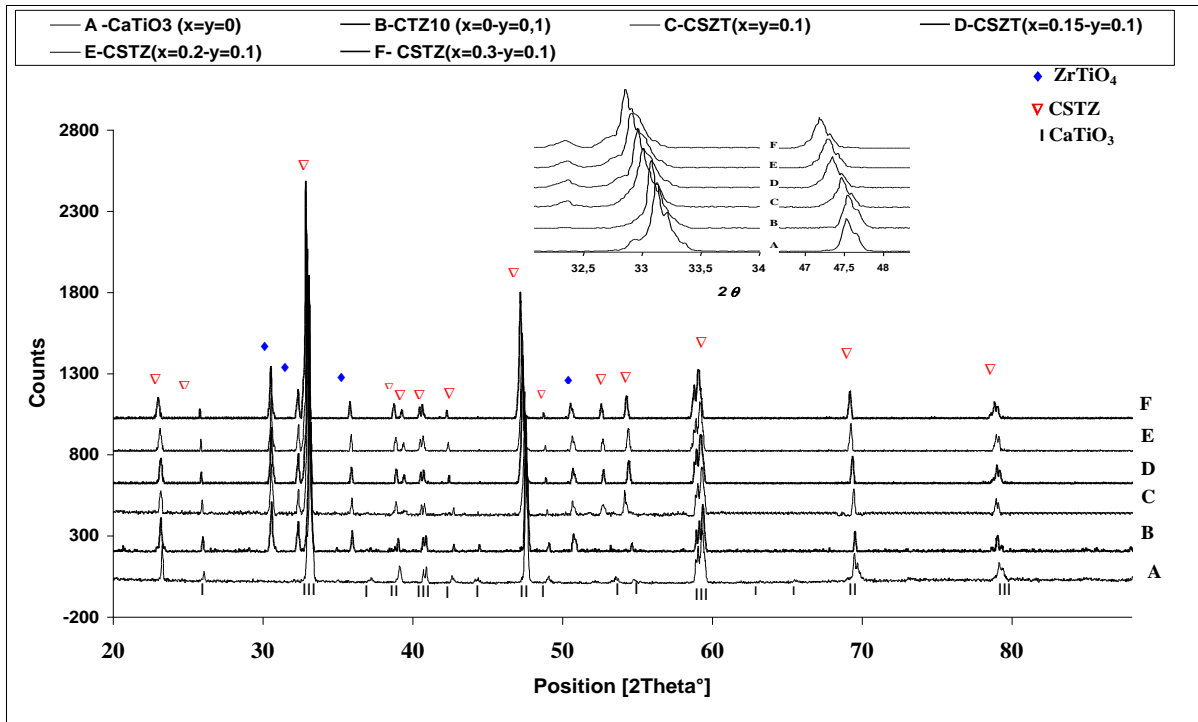


Figure IV-13: Profils de diffraction des céramiques CSTZ_{solid} frittées à 1500°C

Tableau IV-13: Paramètres de maille des systèmes CSTZ_{solid}

Composition	Paramètres de maille		
	a (Å)	b(Å)	c(Å)
CaTiO ₃	5.4032	7.6475	5.4241
CZT10	5.4362	7.6242	5.4593
Ca _{0.9} Sr _{0.1} Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	5.3915	7.6529	5.4443
Ca _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	5.4239	7.6855	5.4529
Ca _{0.8} Sr _{0.2} Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	5.4562	7.7183	5.4615
Ca _{0.7} Sr _{0.3} Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	5.4632	7.7823	5.4725
ZrTiO ₄	5.0358	5.4874	4.8018

VI-2 / Caractérisations texturales

D'après les résultats dilatométriques, la température 1500°C a été fixée pour le frittage de nos échantillons. Et pour satisfaire notre curiosité nous avons fritté la composition $x=0.15$ pour $y=0.1$ à 1400°C. Mais la micrographie présentée en figure IV-14 montre une microstructure assez poreuse, nous avons donc conclu que la température 1400°C n'est pas suffisante pour avoir des céramiques denses en adoptant le même cycle de frittage que celui utilisé pour fritter les matériaux sol-gel.

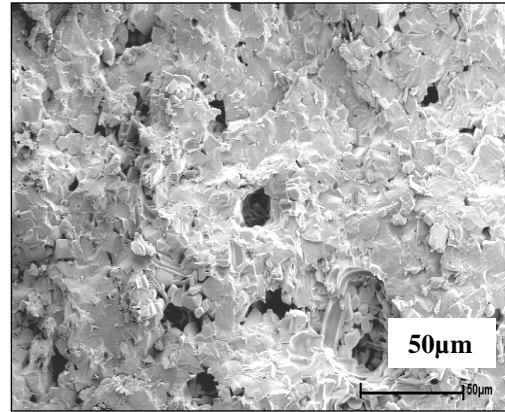


Figure IV-14 : Micrographie MEB (en cœur) des céramiques CSTZsolide frittées à 1400°C (x=0.15-y=0.1)

La densité relative mesurée pour l'ensemble des céramiques frittées à 1500°C est supérieure à 95%. Ces valeurs sont en parfaite accord avec les observations microscopiques à balayage (figure IV-15), effectuées en surface et en cœur des matériaux massifs. En effet, toutes les céramiques ont une structure dense et présentent une faible porosité intergranulaire. On voit clairement que les grains ont des tailles et des formes différentes (de 2-12 microns). Les observations en surface mettent en évidence l'existence d'une phase secondaire mineure, caractérisée par des grains allongés. L'analyse EDS montre que la composition de ces grains est riche en Ti et Zr. Elle peut être identifiée comme étant la phase secondaire $ZrTiO_4$, observée dans les profils de diffraction des rayons X (Fig. IV-13). Les résultats de l'analyse structurale et les observations aux MEB-EDS confirment l'hypothèse émise précédemment sur la possibilité de présence de phase secondaire dans la structure des céramiques CSTZ frittées responsable de l'anomalie observée sur le profil de la courbe dilatométrique.

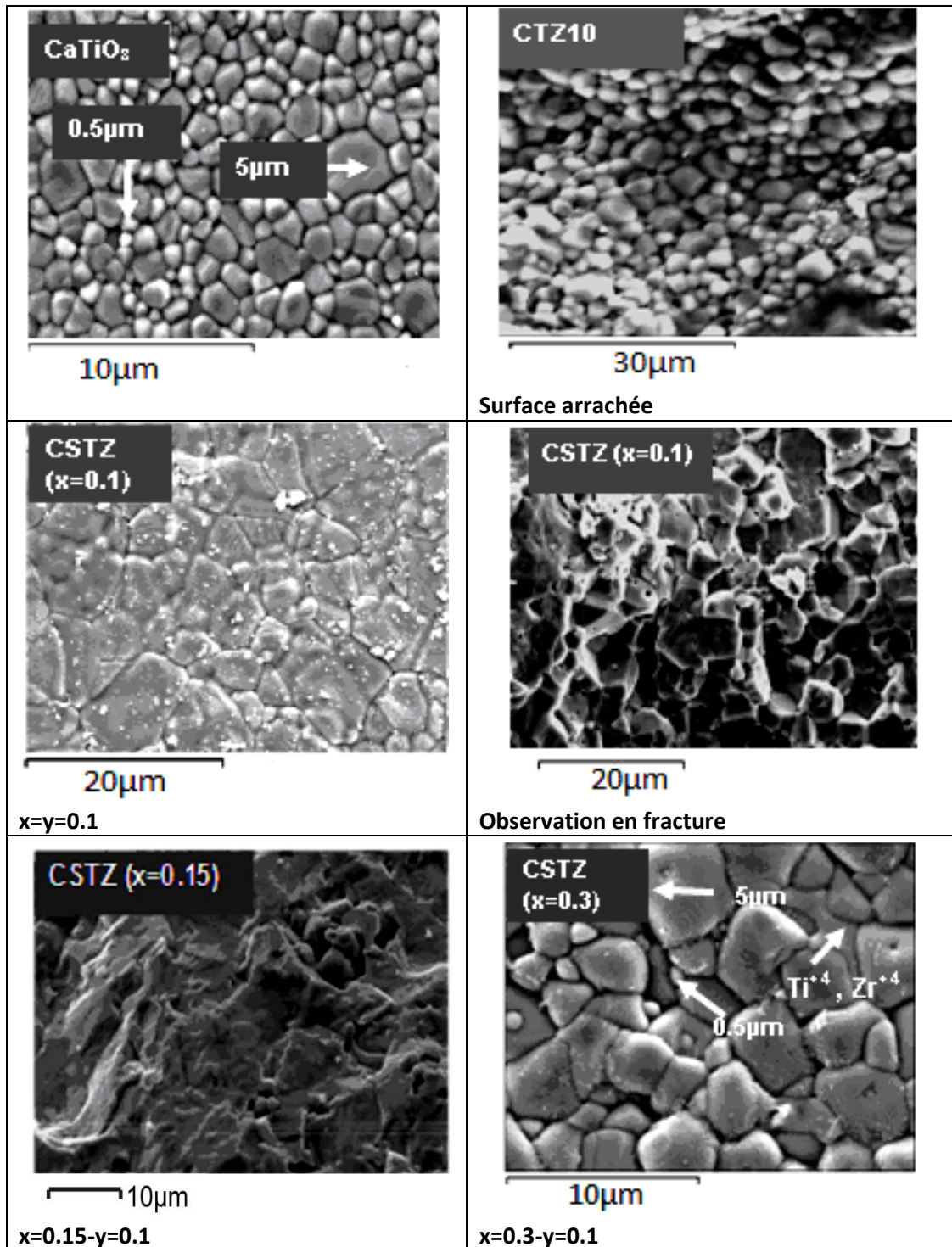


Figure IV-14: Micrographies MEB de céramiques frittées à $1500\text{ }^\circ\text{C}$

VI-3 / Caractérisations électriques et diélectriques

L'évolution de la permittivité relative, et des pertes diélectriques mesurées à 1 MHz, dans la gamme de température (-60 à 160°C), est donnée en (Fig. IV-15). Les courbes $\text{Epsilon}=\text{f}(\text{T})$

manifestent une variation linéaire en fonction de la température, quant aux pertes diélectriques elles sont stables et inférieures à 0.01%.

Les résultats des mesures électriques et diélectriques pour les différents matériaux sont résumés dans le tableau IV-14. Le CaTiO_3 présente une permittivité de 190 (légèrement supérieure à celle donnée dans la littérature) [7], mais la substitution avec 10% en zirconium entraîne une diminution de celle-ci à $\epsilon=145$ pour le système CTZ10. Cependant, pour une valeur de $y = 0,1$, la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la teneur en strontium dans les céramiques CSTZ. La présence de la phase secondaire ZrTiO_4 , ayant une faible constante diélectrique, n'est pas destructive pour les propriétés diélectriques de la céramique $\text{CSTZ}_{\text{solid}}$. Le coefficient de température de la permittivité $|\tau_\epsilon|$ semble stabilisé à 1132 ppm/°C). Les valeurs exceptionnelles des pertes diélectriques et des résistivités confèrent à ces céramiques un bon caractère isolant.

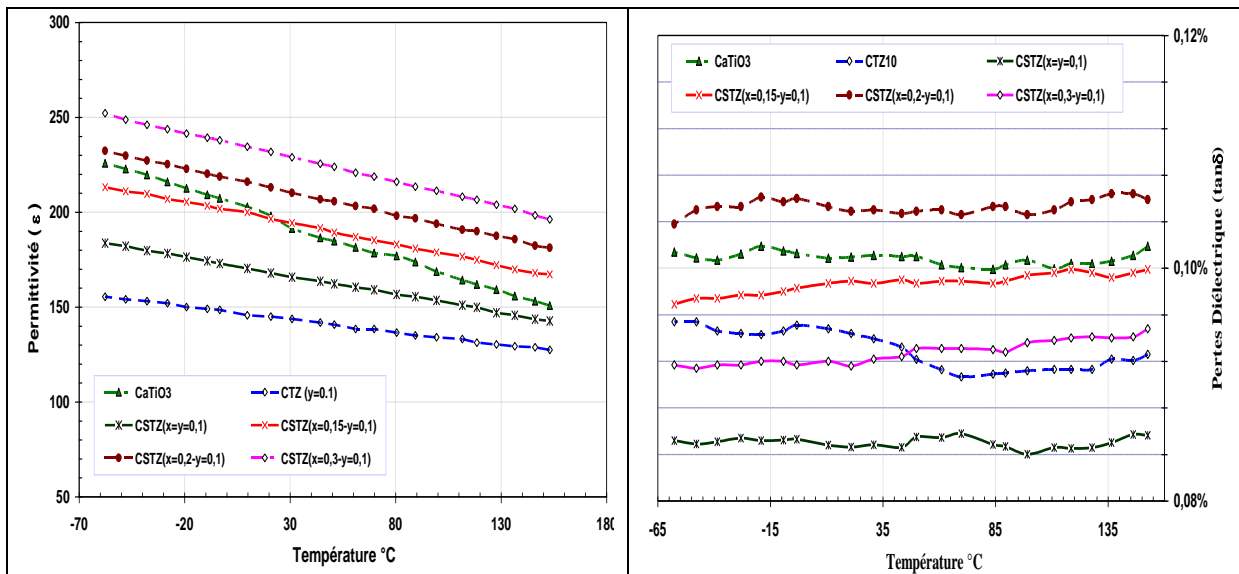


Figure IV-15: Propriétés diélectriques des céramiques $\text{CSTZ}_{\text{solid}}$ en fonction de la température à 1 MHz.

Tableau IV-14: les propriétés électriques et diélectriques des matériaux massifs CSTZ_{solid}.

Composition		ϵ (20°)	$\tan\delta$	ρ_i ($\Omega.cm$)	τ_ϵ
CaTiO ₃		199	$<10^{-3}$	10^{+14}	-1828
CZT10		145	$<10^{-3}$	10^{+13}	-917
x	y				
0.1	0.1	168	$<10^{-3}$	10^{+13}	-1070
0.15	0.1	196	$<10^{-3}$	10^{+12}	-1132
0.2	0.1	213	$<10^{-2}$	10^{+12}	-1123
0.3	0.1	232	$<10^{-3}$	10^{+12}	-1120

VI / CONCLUSION

Les systèmes CSTZ_{solid} ont été préparés par la voie solide et frittés à 1500 ° C.

✚ Les microstructures finales de la céramique diélectrique CSTZ_{solid} après densification, ont révélé des traces de la phase ZrTiO₄.

✚ Tous les échantillons ont une densité relative supérieure à 95%. Leurs permittivités augmentent avec l'augmentation de la teneur en strontium. Enfin la substitution simple ou couplée des céramiques CaTiO₃ par les ions de Sr²⁺ et /ou Zr⁴⁺ a pour effet l'amélioration des propriétés diélectriques du matériau initial.

✚ Le caractère isolant des céramiques CSTZ_{solid}, est mis en évidence par les valeurs de résistivités très élevées associées aux pertes diélectriques faibles.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de céramiques de titanate de calcium substituées au strontium et/ou au zirconium, en vue de leur intégration au sein des condensateurs multicouches, les résultats obtenus peuvent être résumés en ces points :

- La substitution ne change en rien la température de la fin de densification des céramiques élaborées à partir des poudres obtenues par la technique sol gel, ceci est dû à la granulométrie étroite des poudres qui ont tendance à s'agglomérer. La présence d'agglomérats dans le compact influence la densification. En effet, plus la taille des agglomérats est grande, plus la taille des pores inter-agglomérat est large, ce qui augmente la distance de diffusion et par conséquent diminue la vitesse de densification, d'où la température élevée de la fin de densification (1500°C). Cependant, avec une température élevée, la croissance des grains est favorisée. Durant le frittage, les pores intra-agglomérats (plus petits en taille) s'éliminent plus rapidement au détriment des pores inter-agglomérats. Ainsi, au cours de la dernière étape de frittage, les grosses porosités hétérogènes issues des pores inter-agglomérats favoriseront la croissance des grains.

- Pour les matériaux synthétisés par la méthode conventionnelle, la température de frittage élevée, était prévisible vu les valeurs des températures de densification rapportées dans la littérature qui sont supérieures à 1400°C et 1700°C pour les titanates et les zirconates respectivement.

- Les poudres sol gel calcinées à 1100°C présentent des structures biphasées, mais après un frittage à 1500°C, les céramiques présentent des structures pures monophasées, avec des densités supérieures à 90%. Ce qui n'est pas le cas pour les céramiques issues de poudres CSTZ élaborées par voie solide, où nous identifions la présence de la phase $ZrTiO_4$ dans les profils de diffraction de ces céramiques à 1500°C.

- Du point de vue propriétés électriques, les matériaux synthétisés par les deux méthodes manifestent des valeurs de résistivités supérieures à $10^{+12} \Omega.cm$ et des pertes diélectriques inférieures à 0,2%, ce qui leurs confèrent la propriété de bons isolants électriques.

- Les matériaux massifs de titanate de calcium CT, issus de la méthode sol gel présente une meilleur stabilité de la permittivité en fonction de la température avec un $|\tau_\epsilon|$ de 1468ppm/°C contre 1828ppm/°C pour le $CaTiO_3$ élaboré par la méthode conventionnelle.

- Les céramiques massives substituées au Strontium (CST), issues des poudres obtenues par sol-gel suivie d'un traitement thermique présentent des valeurs de constantes diélectriques très

encourageantes mais leur instabilité en fonction de la température reste un inconvénient pour envisager leur intégration dans les condensateurs type I.

- D'autre part la substitution en zirconium (CTZ), entraîne une dégradation des permittivités relatives tout en améliorant la stabilité en fonction de la température même si les valeurs des $|\tau\varepsilon|$ restent supérieures à 100. Toute de même, des valeurs de « epsilon » supérieures à 100 sont obtenues.

- La substitution complexe dans les deux sites de la pérovskite, et pour des teneurs faibles en Zr, peut faire face à ces deux problèmes de permittivité et de stabilité. En effet les études effectuées sur les céramiques massives CSTZ issues des deux procédés de synthèses permettent d'avoir des permittivités supérieures à 220 et des valeurs de $|\tau\varepsilon|$ stables au voisinage de 1130ppm/°C. Les propriétés intéressantes de ces matériaux massifs élaborés rendent leur intégration dans les condensateurs multicouches, à électrodes internes en métaux nobles, possibles.

En perspectives :

- Le frittage des céramiques CST ($x=0.5$) et CSTZ ($y=0.1$, x variable) en présence d'additifs de frittage (des sels de lithium, des phases vitreuses...) est envisagé pour abaisser la température de densification.

- Envisager un cofrittage avec les métaux non nobles (Ag, Cu, ...).
- Relier les propriétés diélectriques et électriques à la granulométrie
- Envisager un frittage sans chamottage en jouant sur le paramètre compactage.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction

- 1- **J.M. Haussonne**, « Ceramics for components », Tech.Ing. Electron., 1986, pp 1-16.
- 2- **T. Nishiyama & al.** Res. And Devlop. N°90, July 1988.
- 3- **V.M. Ferreira, F. Azough, R. Freer, J.L. Baptista**, « *The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics* », J. Mater Res 12 (1997) 3293-3299.
- 4- **E.R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C. C. Tang**, « *Structural study of Ca_{0.7}Nd_{0.3}Ti_{0.7}Al_{0.3}O₃ dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction* » J. Eur. Ceram Soc 23 (2003) 2677-2682.
- 5- **L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista**, «*Solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate*», J.Am. Ceram Soc 82[4] (1999) 1064-1066.
- 6- **K.D. Madal, L. Behera, K. Ismail**, « *Electrical conduction and dielectric behavior of the Gd_{1-x}Ca_xCoO₃ system synthesized by the chemical route (x=0.10, 0.20, 0.30)* », J. Alloys Comp 352[1-2](2003)309-314.
- 7- **N.J. Shaw**, «*Densification and Coarsening during Solid-State Sintering of Ceramics - a Review of the Models* », Powder Metallurgy International, 21[3] (1989) 16-29.
- 8- **H. Gleiter**, «*Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure* », Acta Materialia, 48[1] (2000) 1-29.
- 9- **A. Poulon-Quintin**, « Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques Alumine-Zircone pour applications à haute température », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 26 Avril 2002.
- 10- **S. DAGDAG**, « *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVS et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute pression* », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 20Decembre 2005

Chapitre 1

- 1- **C. Palmonari, G. Timellini**, «*Special ceramics*», Ceramica (Florence), 39[1] (1986) 2-14.
- 2- **J.M. Haussonne**, « *Céramiques pour composants électroniques* », Techniques de l'ingénieur E1-820.
- 3- **C. Huber**, « *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences* ».thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- 4- **R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray**, «*Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding*», Materials research bulletin, 35[9](2000) 1381-1390.
- 5- **L. Bellaiche, D. Vanderbilt**, «*Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT*», Physical Review Letters, 83[7] (1999)1347-1350.

- 6- **R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane**, «*Origin of the High Piezoelectric Response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* », Physical Review Letters, 84[23](2000) 5423-5426.
- 7- **A.G. Chynoweth**, «*Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate*», Physical Review, 102(1956)705-714.
- 8- **J.H. Yoo, W. Gao, K.H. Yoon**, «*Pyroelectric and dielectric bolometer properties of Sr modified $BaTiO_3$ ceramics*», Journal of Materials Science, 34[21] (1999) 5361-5369.
- 9- **D.S. Kang, M.S. Han, S.G. Lee, S.H. Song**, «*Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics* », Journal of the European Ceramic Society, 23[3](2003) 515-518.
- 10- **A.M. Glass**, «*Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric $LiTaO_3$* », Physical Review, 172 (1968)564-571.
- 11- **G.D. Boyd, M.A. Pollack**, «*Microwave Nonlinearities in Anisotropic Dielectrics and Their Relation to Optical and Electro-Optical Nonlinearities*», Physical Review B, 7[12] (1973)5345-5359.
- 12- **A.M. Glass, M.E. Lines**, «*Low-temperature behavior of spontaneous polarization in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$* », Physical Review B, 13[1] (1976)180-191.
- 13- **D.H. Kim, H.S. Kwok**, «*Pulsed laser deposition of $BaTiO_3$ thin films and their optical properties* », Applied Physics Letters, 67 [13] (1995), 1803-1805.
- 14- **K.D. Lim, D.W. Kim, D.H. Choi, C. Kim, T.W. Noh**, «*Growth of $BaTiO_3/SrTiO_3$ Superlattices by Laser Molecular Beam Epitaxy*», Journal of the Korean Physical Society, 35 (1999) S1184-S1187.
- 15- **C. Kittel**, «*Physique de l'état solide* », Edited by Dunod–7ème édition – Paris (1998) [ISBN 2-10-003267-4].
- 16- **O. Madelung**, «*Introduction to solid state theory* », Edited by Springer-Verlag – 1st edition, 2d printing – Berlin (1981) [ISBN 3-540-08516-5].
- 17- **R. Fournié, R. Coehlo**, «*Diélectriques–Bases théoriques* », Techniques de l'ingénieur ; D2-300.
- 18- **S. Orłowska**, «*Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale* », Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, soutenue le 31 janvier 2003.
- 19- **P. Robert**, «*Matériaux pour l'électronique* ». Chap. 4 p 225, Dunod.
- 20- **J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave**, «*Des matériaux* », Editions de l'Ecoles Polytechnique de Montréal, (1989) 267-269.
- 21- **J.C. Niepce et J.M. Haussonne**, « *$BaTiO_3$: matériau de base pour les condensateurs céramiques* », collection forceram, Editions Septima, 1994.
- 22- **J.C. Mage, M. Labeyrie**, «*Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences* ». L'onde électrique, 70[5] (1990) 6-13.
- 23- **C. Kittel**, «*Introduction to solid state physics*», John Wiley and son, New York , (1961).

- 24- **V. Tolmer**, « *Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃* », Thèse, Université de Caen, (1996).
- 25- **R.D. Richtmyer**, « *Dielectric Resonators* », Jour. Applied Physics, 10 (1939) 391-398.
- 26- **J. C. Mage**, « *Les résonateurs diélectriques* », Revue technique Thomson-CSF, 14[1](1982) 19-26.
- 27- **E. E. Havinga**, « *The temperature dependence of dielectric constants* », J.Phys. Chem. Slids, 18[2-3] (1961) 253-255.
- 28- **N.W. Ashcroft, N.D. Mermin**, « *Solid State Physics* », Edited by the Saunders College–USA (1976) [ISBN 0-03-083993-9].
- 29- **A.J. Bosman, E.E. Havinga**, « *Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds* », Physical Review, 129[4] (1963) 1593-1600.
- 30- **A.G. Cockbain., P.J. Harrop**, « *The temperature coefficient of capacitance* », British Journal of Applied Physic (Journal of Physics D), 1[2] (1968) 1109-1115.
- 31- **P.J. Harrop**, « *Temperature coefficient of capacitance of solids* », Journal of Material Science, 4 (1969) 370-374.
- 32- **A. Langrage**, « *Condensateurs* », Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique.
- 33- **S.J. Fiedzuiszko, I.C. Hunter, T. Itoh, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S.N. Stitzer, K. Wakino**, « *Dielectric materials, devices and circuits* ». IEEE Transactions on microwave theory and techniques, 50[3] (2002), 706-720.
- 34- **G. Mouriès**, « *Condensateurs utilisés en électronique de puissance* », Techniques de l'ingénieur, 1989, D3-280.
- 35- **S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, H. Yoneda**, « *Advanced capacitors and their applications* », Journal of Power Sources, 97-98 (2001) 807-811.
- 36- **D. Hennings**, « *Barium titanate based ceramic materials for dielectric use* », International Journal of High Technology Ceramics, 3 (1987) 91-111.
- 37- **N. Iwata, K. Yamaguchi, T. B. Nishimura, K. Takemura, Y. Miyasaka**, « *Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO₃ capacitors and heterojunction FETs for PDC and CDMA cellular phones* », Solid State Electronics, 43 (1999) 747-753.
- 38- **S. G. Lu, K. Li, H.L.W. Chan, C. L. Choy**, « *Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes* », Materials Chemistry and Physics, 88 (2004) 113-118.
- 39- **J. Bernard, D. Houivet, J. El Fallah, J.M Haussonne**, « *Effect of hygrometry on dielectric materials* », Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1509-1511.
- 40- **J. Ravez**, « *Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques* », L'actualité chimique, 9 (1986) 3-14.
- 41- **Brevet international WO 98/25281**.
- 42- **R.E. Mistler, E.R. Twiname**, « *Tape Casting: Theory and Practice* », Edited by the American Ceramic Society - Newman (2000) [ISBN 1-57-498029-7].
- 43- **R. Ward**, « *Mixed Metal Oxides* », Clarendon Press, Oxford (1966).

- 44- A.F. Wels, «*Structural Inorganic Chemistry*», Clarendon Press, Oxford (1962).
- 45- F.S. Galasso, «*Structure properties and preparation of perovskite-type compounds*», pergamon press, (1969) pp. 207.
- 46- V.M. Goldschmidt, «*Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII*» (1927/1928).
- 47- Landolt-Bornstein, «*Magnetic oxides and related compounds III/4a*», Springer Verlag (1970).
- 48- J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, «*Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A=Sr, Ba, \text{ and } Ca$)*» *Phys. Rev. B* 68[14] (2003) 144431 (13pages).
- 49- L. Pauling, «*The nature of chemical bonds*». New York: Cornell University Press. (1967) p.267.
- 50- T.R. ShROUT, A. Halliyal, «*Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors*». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [4] (1987) 704-711.
- 51- J.B. Goodenough, J. Longo, «*Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds*», Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- 52- H.F. Kay, «*Preparation and properties of crystals of barium titanate, $BaTiO_3$* ». *Acta Cryst*, 1(1948) 229-237.
- 53- M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki. «*Flux growth of bulky hexagonal $BaTiO_3$ single crystal*» *Mineralogical Journal*, 10[3] (1980) 143-147.
- 54- H. T. Evans, R.D. Burbank. «*The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate*» *Journal Chem.*, 16 (1948) 643 (1page).
- 55- G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky, «*Neutron Diffraction Study of Orthorhombic $BaTiO_3$* », *Phys. Rev.* 105[3] (1957) 856-860.
- 56- B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, «*Single-Crystal Neutron Analysis of Tetragonal $BaTiO_3$* », *Phys. Rev.* 100[2] (1955) 745-746.
- 57- A. Reller, T. Williams, «*Perovskites-chemical chameleons = Perovskites - caméléons chimiques*», *Chemistry in Britain*, 25[12] (1989) 1227-1230.
- 58- V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E. Psmnova, M. Weihnacht, R. Kunze, «*Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric*», *Solid State Commun.* 110 (1999) 611-614.
- 59- I.S. Kim, M. Itoh, T. Nakamura, «*Electrical conductivity and metal-non-metal transition in the perovskite-related layered system $Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1-\delta}$ ($n = 2, 3, \text{ and } \infty$)*» *J. Solid States Chem.* 101[1] (1992) 77-86.
- 60- T. Nakamura, P.-H. Sun, Y. J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh, I.-S. Kim, J.-H. Sohn, M. Ikeda, T. Kitamura, H. Konagaya, *Ferroelectrics* 196 (1997) 205.
- 61- Y.X. Wang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, «*First-principles study on the tendency to ferroelectricity of $CaTiO_3$* », *Solid State Communications*, 117 [8] (2001) 461-464.
- 62- S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze, «*Orthorhombic perovskite $CaTiO_3$ and $CdTiO_3$: structure and space group*». *Acta Cryst.* C43 [9] (1987) 1668-1674.

- 63- **S. Naray-Szabo**, « *Structural Type of Perovskite. (CaTiO₃)* », *Naturwissenschaften*, 31 (1943) 202-203.
- 64- **H.D. Megaw**, « *Crystal structure of double oxides of the perovskite type* », *Proc. Phys. Soc. London*, 58, (1946). 133-152.
- 65- **H.F. Kay**, « *Report on research with ferroelectric materials* » Brit. Elec. Res. Assoc. Ref LT 257 (1951).
- 66- **H.F. Kay, P.C. Bailey**, « *Structure and properties of CaTiO₃* », *Acta Cryst.* 10(1957) 218-226.
- 67- **R.H. Buttner, E.N. Maslen**, « *Electron Difference Density and Structural Parameters in CaTiO₃* », *Acta Cryst.* B48 (1992) 644-649.
- 68- **K. Fujino, S. Karato, Z. Wang**, « *The effects of structural phase transformations on high temperature creep in CaTiO₃* », *EOS n°74, Suppl4* (1993)543.
- 69- **F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial, Ph. Gillet**, « *High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO₃ perovskite* », *Phys. Chem. Miner.* 20 (1993)141-146.
- 70- **Y. Wang, R.C. Lieberman**, « *Electron microscopy study of domain structure due to phase transitions in natural perovskite* » *Phys. Chem. Miner.* 20 (1993) 147-158.
- 71- **S.A.T. Redfern**, « *High-Temperature Structural Phase Transitions in Perovskite. CaTiO₃* », *J. Phys. Condens. Matter* 8[43] (1996)8267-8275.
- 72- **T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, T. Nagasaki**, « *High temperature phase transitions of CaTiO₃ and (Ca_{0.85}Nd_{0.15})TiO₃ by X-ray diffractometry and differential thermal analysis* ». *J. Nucl. Mater.* 247(1997)72-75
- 73- **B.J. Kennedy, C.J. Howard et B.C. Chakoumakos**, « *Phase transitions in perovskite at elevated temperatures-a powder neutron diffraction study* », *J.,Phys. Condes. Matter.* 11[6](1999)1479-1488.
- 74- **B.J. Kenneday, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos**, « *High-temperature phase transitions in SrZrO₃* », *Phys. Rev. B* 59 (1999)4023-4027.
- 75- **R. Ali, M. Yashima**, « *Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K* », *J. Solid Chem.* 178(2005)2867-2872.
- 76- **N.V. Krainykova, V.V. Butskii**, « *Incommensurability imposed by the low-temperature phase transition at the (0 0 1) surface of SrTiO₃* », *Applied Surf. Sci.*, 235[1-2] (2004)43-48.
- 77- **T. Sakudo, H. Unoki**, « *Dielectric Properties of SrTiO₃ at Low Temperatures* », *Phys. Rev. Letters.*, 26[14] (1971) 851-853.
- 78- **W. Zhong, D. Vanderbilt**, « *Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO₃ and BaTiO₃* », *Phys. Rev.*, 53[9](1996)5047-5050.
- 79- **K.A. Müller, H. Burkand**, « *SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K* », *Phys. Rev.* B19[7](1976)3593-3602.
- 80- **P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell**, « *Structure-microwave property relations in (Sr_xCa_(1-x))_{n+1}Ti_nO_{3n+1}* ». *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21(2001)1723–1726.

- 81- M. Yuan, C.L. Wang, Y.X. Wang, R. Ali, J.L. Zhang, « *Effect of zero-point energy on the dielectric behavior of strontium titanate* » Solid State Communications, 127[6](2003)419-421.
- 82- S. Qin, A.I. Becerro, F. Seifert, J. Gottsmann, J. Jiang, « *Phase transitions in $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskites: effects of composition and temperature* », J Mater Chem. 10 (2000)1609-1615.
- 83- C.J. Howard, R.L. Withers, B.J. Kennedy, « *Space Group and Structure for the Perovskite $Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$* », J Solid State Chem. 160[1](2001)8-12.
- 84- T. Yamanaka, N. Hirai, Y. Komatsu, « *Structure change of $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite with composition and pressure* », Am Mineral 87(2002)1183-1189.
- 85- C.J. Ball, B.D. Begg, D.J. Cookson, G.J. Thorogood, E.R. Vance, « *Structures in the system $CaTiO_3/SrTiO_3$* ». J. Solid State Chem., 139(1998)238–247.
- 86- M. Ceh, D. Kolar, L. Golic, « *The phase diagram of $Catio_3-SrTiO_3$* », J. Solid State Chem. 68[1] (1987)68-72.
- 87- H.J.A. Koopmans, G.M.H. Van de Velde, P.J. Gellings, « *Powder Neutron Diffraction Study of the Perovskites $CaTiO_3$ and $CaZrO_3$* », Acta Crystallographica C, 39 (1983)1325-1325.
- 88- B.P. Borglum, R.C. Buchanan, « *SEM Determination of Optimum Processing Conditions for Microwave Dielectrics in the (Ca,Sr,Ba) Zirconate System* », G.W. Bailey, Ed., Proceedings of the 45th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, San Francisco Press (1987)372-373.
- 89- A.M. Glazer, « *The classification of tilted octahedra in perovskites* », Acta Crystallographica B, 28(1972)3384-3392.
- 90- A.M. Glazer, « *Simple ways of determining perovskites structures* », Acta Crystallographica A, 31 (1975) 756-762.
- 91- S.K. Lim, H.Y. Lee, J.C. Kim, C. An, « *The design of a temperature-stable stepped impedance resonator using composite ceramic materials* », IEEE Microwave and Guided Wave Letters, 9[4] (1999) 143-144.
- 92- K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Iguchi, « *Electrical Transport properties of calcium zirconate at high temperature* », Solid State Ionics, 108 (1998) 355-362.
- 93- T. Yamagushi, Y. Komatsu, T. Ootobe, Y. Murakami, « *Newly Developed Ternary (Ca,Sr,Ba) Zirconate Ceramic System for Microwave Resonators* », Ferroelectrics, 27 (1980) 273-276.
- 94- B.P. Borglum, R.C. Buchanan, « *SEM Determination of Optimum Processing Conditions for Microwave Dielectrics in the (Ca,Sr,Ba) Zirconate System* », G.W. Bailey, Ed., Proceedings of the 45th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, San Francisco Press (1987) 372-373.
- 95- R.A. Davies, M.S. Islam, J.D. Gale, « *Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates* », Solid State Ionics, 126 (1999) 323-335.
- 96- M.R. Nadler, E.S. Fitzsimmons, « *Preparation and properties of Calcium Zirconate* », J. Am. Ceram. Soc., 38 [6] (1955), 214-217.

- 97- V. Longo, F. Ricciardiello, O. Sbaizero, « *Thermal shock resistance of CaZrO₃ and SrZrO₃-based ceramics* », Science of Ceramics, 11 (1981) 467-472.
- 98- A. De Pretis, F. Ricciardiello, O. Sbaizero, « *Mechanical properties of polycrystalline CaZrO₃* », Advanced Ceramics, 18[6] (1986) 427-430.
- 99- W.Engelen, A. Buekenhoudt, J. Luyten, F. De Shutter, « *Humidity sensitivity of electrochemical hydrogen cells using calcium zirconate ceramics* », Solid State Ionics, 96 [1-2] (1997) 55-59.
- 100- D. Chen, H. Zhao, X. Zhong, J. Wang, « *Preparation and microstructure of CaZrO₃ Materials* », Journal of University of Science and Technology Beijing, 22[1] (2000) 1-3 (in Chinese).
- 101- M. Pollet, S. Marinel, « *Lowering of CaZrO₃ sintering temperature using lithium-calcium fluoride flux addition* », Materials Science and Engineering A, 362 [1-2] (2003), 167-173.
- 102- M. Pollet, « *Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques pour la conception de condensateurs multicouches à électrodes internes en métaux non nobles* », Thèse de doctorat de l'université de Caen, soutenue le 17 octobre 2003.
- 103- M. Pollet, S. Marinel, G. Desgardin, « *CaZrO₃, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications* », Journal of the European Ceramic Society, 24[1] (2004) 119-127.
- 104- B.H. Kim, G.Y. Lee, W.J. Lee, J.H. Kim, « *Dielectric properties in (1-x)CaZrO₃-0.1CaTiO₃-xTiO₂ system* », Mat. Sci. Eng. B 113 (2004) 198-202.
- 105- W.J. Lee, A. Wakahara, B.H. Kim, « *Decreasing of CaZrO₃ Sintering temperature with glass frit addition* », Ceram. Inter. 31(2005) 521-524.
- 106- M. Pollet, S. Marinel, F. Roulland, « *High decrease in CaZrO₃ sintering temperature using complex fluoride fluxes* », J. Eur. Ceram. Soc. 25(2005) 2773-2777.
- 107- S. Serena, A. Caballero, X. Turrillas, D. Martin, M.A. Sainz, « *Effect of ceramic nanoparticles on the solid-state reaction mechanism of dolomite-zirconium oxide followed by neutron thermodiffraction measurements* », J. Nanopart Res. 11(2009) 869-878.
- 108- H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, « *Decomposition of water by a CaTiO₃ photocatalyst under UV light irradiation* », Materials Research Bulletin, 37 (2002) 2401-2406.
- 109- M. Preda, M. Caldararu, M.A. Dragan, « *Concerning about Synthesis and Sintering of CaTiO₃ in Presence of Mineralisers* », Key. Eng. Mater. 206-213 (2002)147-150.
- 110- M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart, « *Testing sol-gel CaTiO₃ coatings for biocompatible applications* », Mater. Science and Eng., C23[3] (2003) 447-450.
- 111- T. Sato, S. Yamazaki, T. Yamashita, T. Matsui, T. Nagasaki, « *Enthalpy and heat capacity of (Ca_{1-x} Pu_x)TiO₃ (x=0 and 0,2)* », J. Nucl. Mat. 294 (2001) 135-140.
- 112- O.P. Shrivastava, N. Kumar, I.B. Sharma, « *Solid state synthesis and structural refinement of polycrystalline La_xCa_{1-x}TiO₃ ceramic powder* », Bull. Mater. Sci. 27[2] (2004)121-126.

- 113- **Y. Li, S. Qin, F. Seifert**, « *Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The $(Ca_{1-2x}Na_xLa_x)TiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solution* », J. Solid Stat Chem., 180 (2007) 824-833.
- 114- **Y. Yuan, S. Zhang, W. You**, « *Preparation of $BaTiO_3$ -based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method* », Mater. Letters, 58 (2004) 1959-1963.
- 115- **D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu, Y. Hu, S. Gong**, « *Fabrication and characterization of the multilayered PTCR ceramic thermistors by slip casting* », Sensors and Actuators, A116 (2004)450-454.
- 116- **C.L. Huang, C.L. Pan, S.J. Shium**, « *Liquid phase sintering of $MgTiO_3$ – $CaTiO_3$ microwave dielectric ceramics* », Mater. Chem. Phys. 78 (2002)111-115.
- 117- **K. Sahner, M. Fleischer, E. Magori, H. Meixner, J. Deerberg, R. Moos**, « *HC-sensor for exhaust gases based on semiconducting doped $SrTiO_3$ for On-Board Diagnosis* », Sensors and Actuators, B114[2] (2006) 861-868.
- 118- **A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W. Hibberson, A. Major**, « *Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC* », (Australian National Univ., Canberra. Inst. of Advanced Studies) in Nature-London-UK, 278 (1979) 219-223.
- 119- **J.C. Dran, J.C. Dran**, « *Radiation effects in radioactive waste storage materials*», Solid state Phenomena, 30-31(1992) 367-368.
- 120- **S. Soulet, J. Chaumont, C. Sabathier, J.C. Krupa**, « *Irradiation disorder creation in $SrTiO_3$* », J. Mater. Res., 17 (2002) 9-13.
- 121- **C. SABATHIER**, « *Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides* ». Thèse de Doctorat. Université PARIS XI ORSAY. Juillet (2003).
- 122- **P.A. Fang, H. Shen, Y.W. Song, P.C. Wang, M. Ceh**, « *A novel interfacial microstructure in $SrTiO_3$ ceramics with Bi_2O_3 -doping* », J. Eur. Ceram. Soc., 24[8] (2004) 2509-2513.
- 123- **C.Y. Liu, T.Y. Tseng**, « *Correlation between deep depletion and current–voltage saturation of $SrTiO_3$ gate dielectric capacitor* », Ceramics International, 30[7] (2004)1101-1106.
- 124- **W. Meneskiou, H.J. Schreiner, K.H. Härdtl, E. Ivers-Tffée**, « *High temperature oxygen sensors based on doped $SrTiO_3$* », Sensors and Actuators B59 [2-3] (1999) 184-189.
- 125- **R. Meyer, R. Waser**, « *Resistive donor-doped $SrTiO_3$ sensors: I, basic model for a fast sensor response* », Sensors and Actuators B101 (2004) 335-345.
- 126- **J. Li, S. Luo, M.A. Alim**, « *The role of TiO_2 powder on the $SrTiO_3$ -based synthesized varistor materials* », Mater. Letters, 60[6] (2006) 720-724.
- 127- **Y.W. Li, J.L. Sum, J. Chen, X.J. Meng, J.H. Chu**, « *Preparation and characterization of $BiFeO_3$ thin films grown on $LaNiO_3$ -coated $SrTiO_3$ substrate by chemical solution deposition* », J. Crystal Growth, 285[4] (2005)595-599.
- 128- **A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamchane, S. Gevorgian**, « *Microwave properties of $SrTiO_3/SrRuO_3/CeO_2/YSZ$ heterostructure on low-resistivity silicon* », J. Eur. Ceram. Soc. 23[14] (2003) 2711-2715

- 129- **J.J. Wang, C.L. Huang**, « *New dielectric materials of $x\text{SrTiO}_3-(1-x)\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic system at microwave frequency* », Mater. Letters, 60[9-10] (2006) 1280-1283.
- 130- **W. Engelen, A. Buekenhoudt, J. Luyten, F. De Shutter**, « *Humidity sensitivity of electrochemical hydrogen cells using calcium zirconate ceramics* », Solid State Ionics, 96 (1997), 55-59
- 131- **K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Iguchi**, « *Electrical Transport properties of calcium zirconate at high temperature* », Solid State Ionics, 108(1998) 355-362.
- 132- **T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, S. Shin**, « *Photoemission Study of the Exchange Mechanism of Proton and Hole* », Japanese Journal of Applied Physics, 39 (2000) L133-L136.
- 133- **T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohashi and H. Iwahara**, « *A new hydrogen sensor for molten aluminum* », Sensors Actuators B14[1-3] (1993) 697-699.
- 134- **S.S. Bandit, A. Weyl, D. Janke**, « *High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds* », Solid State Ionics 69 (1994) 93-99.
- 135- **Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji**, « *New Uniformly Porous $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite* », J. Am. Ceram. Soc. 83 (8) (2000) 2091-2093.
- 136- **R.C. Kell, A.C. Greenham, G.C.E. Olds**, « *High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave* », J. Am. Ceram. Soc. 56 (7) (1973) 352-354.
- 137- **T. Yamaguchi, Y. Komatsu, T. Otobe, Y. Murakami**, Ferroelectrics 27 (1980) 273.
- 138- **H. Iwahara, T. Uchida, N. Maeda**, « *Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production* », Solid State Ionics 3-4 (1981) 359-363.
- 139- **S. Sato, Y. Nakano, A. Sato, T. Nomura**, « *Effect of Y-Doping on Resistance Degradation of Multilayer Ceramic Capacitors with Ni Electrodes under the Highly Accelerated Life Test* », Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6016-6020.
- 140- **A. De Pretis, F. Ricciardiello, O. Sbaizero**, « *Mechanical properties of polycrystalline CaZrO_3* », Advanced Ceramics, 18[6] (1986) 427-430.
- 141- **Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji**, « *New Uniformly Porous $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite* », Journal of the American Ceramic Society, 83 [8] (2000) 2091-2093.

Chapitre 2

- 1- **T. Chartier**, « *Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques* », Paris, Hermès Science Publications, (2001)141-243.
- 2- **W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann**, « *Introduction to ceramics* », John Wiley & Sons, New York, (1975).

- 3- **M.C.Kerr, J.S. Reed**, «*Comparative grinding kinetics and grinding energy during ball milling and attrition milling*», *American Ceramic Society, Ceramic Bulletin*, 71[12] (1992) 1809-1816.
- 4- **A. Rousset**, «*Chimie douce et science des matériaux* », *Actualité chimique*, 4 (2000) 27-37.
- 5- **J. Choy, Y. Han, J. Kim**, «*Hydrolyse coprecipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)*», *J. Mater Chem.*, 5 (1995) 65-69.
- 6- **J. Choy, Y. Han, S. Kim**, «*Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide*», *J. Mater. Chem.*, 7[9] (1997) 1807-1813.
- 7- **K.R.M. Rao, A.V. Prasada Rao, S. Komarneni**, «*Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*», *Mater. Lett.*, 28 (1996) 463-467.
- 8- **L. Eyraud, P. Eyraud, P. Gonnard, M. Troccaz**, «*Influence of the initial lead content on the properties of doped PZT ceramics prepared by wet or dry methods*», *Ferroelectrics*, 34 (1981) 133-138.
- 9- **L. Eyraud, P. Eyraud, F. Bauer**. «*Current research in the field of PZT ceramics and ferroelectric polymers*», *Adv. Ceram. Mater.*, 1[3] (1986)223-231.
- 10- **A. Rabenan**. «*The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry*», *Angew. Chem.*, 97[12] (1985) 1017-1032.
- 11- **R. A. Laudise**. «*Hydrothermal synthesis of crystals*», *J. Chem.Eng. News.*, 9(1987) 30-43.
- 12- **H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui**, «*Reaction Mechanisms in the Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal Conditions* », *J. Am. Ceram. Soc.* 76[3] (1993) 625-629.
- 13- **J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup**, «*Des hybrides organo-minéraux pour l'optiques* », *Images de la Physique*, (1998) 44-51.
- 14- **B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce**, «*Novel photorefractive sol-gel materials* », *Optical Materials*, 9, [1-4] (1998) 265-270.
- 15- **T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano**, «*Strong Coupling of CdS Quantum Dots to Confined Photonic Modes in ZnSe-based Microcavities*», *Physica E.*, 13[2-4] (2002) 403-407.
- 16- **M.V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein**, «*Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission* », *Nano letters*, 1[6](2001) 309-314.
- 17- **O. De Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini, C. Parodi, Marajofsky, A. Durán**, «*Revêtements de protection en verre sur des substrats métalliques* », *J. Non-Cryst. Solid.* 121[1-3] (1990) 338-343.
- 18- **G. Brambilla, P. Gerontopoulos, D. Neri**, «*The SNAM process for the preparation of ceramic nuclear fuel microspheres*», *Ener. Nucl. (Melano)*, 17(1970) 217.

- 19- **J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier, J. Serughetti**, «*Effect of annealing temperature on TiO₂ monolayer thin films as studied by waveguide raman spectroscopy and electron microscopy*», *J. Mat. Sci. Lett.*, 11(1992) 875-877.
- 20- **M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna**, «*Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses*», *Philo. Magazine Part B*, 65[2] (1992).251-260.
- 21- **L. Banyai, S.W. Koch**, «*Semiconductors Quantum Dots* », World Scientific Publishing, Singapore (1993).
- 22- **D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabinyk, G.M Whitesides**, «*Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing*», *Appl. Phys. Lett.*, 80[12] (2002) 2222-2224.
- 23- **V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E.Lang, B. Bunsenges**. «*Quantized Aggregation Phenomena in II-VI Semiconductor Colloids*», *Phys. Chem*, 102(1998) 85-95.
- 24- **J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong**, «*Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor*», *Analytica Chimica Acta.*, 388[1-2] (1999) 71-78.
- 25- **C. Yu and L. C. Klein**, «*Supported alumina membranes by an in-situ sol-gel method*», *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [9] (1992) 2613-2614.
- 26- **G. H. Haertling**, «*Ferroelectric thin films for electronic applications*» *J. Vac. Sci. Technol.*, A9 [3] (1991) 414-420.
- 27- **G. Kordas**, «*Sol-gel processing of ceramic superconductors* ». *J. Non-Cryst. Solids*, 121[1-3] (1990) 436-442.
- 28- **G. Yi and M. Sayer**, «*Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films* ». *Ceram. Bull.*, 70[7] (1991) 1173-1179.
- 29- **M.P. Piléni**, «*Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals*», *Adv. Funct. Mater.*, 11[5] (2001) 323-336.
- 30- **G. Wilson, A. Patel**, «*Recent advances in sol-gel processing for improved materials synthesis*», *Mat. Sci. and Technol.*, 9[11] (1993) 937-944.
- 31- **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur**, «*Metal Alcoxides*», Academic Press, London, (1981).
- 32- **L.M. Brown, K.S. Mazdiyasni**, «*Synthesis and some properties of yttrium and lanthanide isopropoxides*», *Inorg. Chem.*, 9(12) (1970)2783-2786.
- 33- **D. C. Bradley** «*Metal alkoxides*», *Advan. Chem. Ser.*, 23 (1959) 10-36
- 34- **R. C. Mehrotra**, «*Alkoxides and alkylalkoxides of metals and metalloids* » *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 99-112.
- 35- **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur**, «*Metal alkoxids*», Academic press, London (1978).
- 36- **R.C. Mehrotra**, «*Synthesis and reactions of metal alkoxides* » *J. of Non-Cristalline Solids* vol. 100[1-3] (1988) 1-15.

- 37- **D.C. Bradley**, «*A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers* », *Nature* 182(1958) 1211-1214.
- 38- **C.J. Brinker, G.W. Scherer**, «*Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*», Academic Press. (1990).
- 39- **J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein**, «*Ionic properties of oxide gels*», *Solid State Ionics*, 135 (1989) 131.
- 40- **D.L. Segal**, «*Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates* », *J. Non-Cryst. Sol.*, 63[1-2] (1984) 183-191.
- 41- **C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau**, «*Chemical modification of alkoxide precursors* », *J. of Non-Crys. Sol.*, 100[1-3] (1988) 65-76.
- 42- **Y. Kagaruma**, «*Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape* », *Phys. Rev. B* 38[14] (1988) 9797-9805.
- 43- **J. Livage**, «*Sol-gel synthesis of solids*», *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, R. Bruce King and John Wiley edition, New-York, (1994) 3836-3851.
- 44- **G. Winter**. *J. Oil and Color Chemist's Association*, 34 (1953) 30.
- 45- **E. Bistan, I. Gomory**, *Chem. Zvesti*, 10 (1956) 91.
- 46- **D. Gallagher, T.A. Ring**, «*Sol-gel processing of ceramic films*», *Chimia* 43[10] (1989) 298-304.
- 47- **D. C. Bartley, W. Wardlaw**, *Nature*, (London) 165 (1950) 75.
- 48- **E.J.A. Pope, J.D. Machenzie**, «*Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst*» *J. of Non-Cristalline Solids*, 87[1-2] (1986) 185-198.
- 49- **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez**, «*Sol-gel chemistry of transition metal oxides*», *Prog. Solids St. Chem.* 18 (1988) 259-341.
- 50- **L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang**, «*Core-shell structure and quantum effect of CdSe/HgSe/CdSe quantum dot quantum well* », *Superlattices and Microstructures*, 29 (2001)67-72.
- 51- **O. Wind, F. Gingele, U. Woggon**, «*Excited state luminescence and fine structure in CdSe quantum dots* », *J. of Lum.* 72-74 (1997) 300-301.
- 52- **J.M. Haussonne**, «*Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2002) p. 272.
- 53- **J. W. Harvey, D. W. Jr. Johnson**, «*Binder Systems in Ferrites*», *Am. Ceram. Soc.Bull*, 59[6] (1990) 637-639.
- 54- **Y. Agniel**, «*Rôle des Propriétés des Granules pour la Fabrication de Pièces de Poudres Céramiques Granulées sans Défaut de Compaction* », Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France, (1992)
- 55- **G. Cizeron**, «*Le frittage sous son aspect physico-chimique* » *L'industrie Céramique*, 611 (1968) 713-729.
- 56- **D. Bernache-Assolant**, «*Chimie Physique du Frittage* », Coordonnateur, Ed Hermès, Paris 1993 p.348.

- 57- **J-M Haussonne**, « *Céramiques pour composants électroniques* », Techniques de l'Ingénieur, (1996) E1820.
- 58- **E. Papin**, « *Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine α* », Thèse de, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, N° ordre 172 CD (1997).
- 59- **R.M. German**, « *Sintering theory and practice* », Ed. J. Wiley and Sons, New York, (1996).
- 60- **L.E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani**, « *Structure modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family* » In Proceedings of the Symposium of Material Research Society, Boston-USA, December 2-5 1996. Pittsburgh: Material Research Society, 453(1997) p. 461-466.
- 61- **F.F Lange**, « *Sinterability of Agglomerated Powders* », J. Am. Ceram. Soc., 67[2] (1984) 83-89.
- 62- **J. Zhao, M.P. Harmer**, « *Effect of pore Distribution on Microstructure Development* », J. Am. Ceram. Soc., 71[12] (1988) 113-120.
- 63- **J. Zheng, J. S. Reed**, « *Effect of particules Packing Characteristics on Solid-State Sintering* », J. Am. Ceram. Soc., 72[5] (1989) 810-817.
- 64- **D. Bernache-Assolant, J.P. Bonnet**, « *Techniques de l'Ingénieur* », AF-6620, (2005).
- 65- **D. Bernache-Assolant, J. P. Bonnet**, « *Techniques de l'Ingénieur* », AF-6621, (2005).
- 66- **R.L. Coble, J.E. Burke**, « *Sintering in Ceramics* », Prog. Ceram. Sci., 3 (1963) 197-251.
- 67- **R. Peelman, A. Badzian, R. Roy, R.P. Martukanitz**, « *Sintering of zirconia nanopowder by microwave-laser hybrid process* », Journal of the American Ceramic Society, 87[9] (2004) 1806-1809.
- 68- **C. García-Gañán, J. Meléndez-Martínez, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez**, « *Microwave sintering of nanocrystalline Yt₂O₃ (3 Mol%)* », Journal of Materials Science, 41[16] (2006) 5231-5234.
- 69- **I. W. Chen, X.H. Wang**, « *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth* », Nature, 404[6774] (2000) 168-171.
- 70- **G. Bernard-Granger, C. Guizard**, « *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders* », Acta Materialia, 56[20] (2008) 6273-6282.
- 71- **J. L. Chermant**, « *Caractérisation des poudres et des céramiques* », Forceram, Hermès, (1992) 264.
- 72- **S. Brunauer, P.H. Emmett, & E. Teller**, Journal of the American Chemical Society, 60, 309A, (1938).
- 73- **E.W. Washburn**, « *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material* », Proceedings National Academy of Science, 7 (1921) 115-116.

Chapitre 3

- 1- **F. Chaput, J. P. Boilot**, the 6th CIMETEC Congr. On High Techn. Ceramics, Millan, June 23-28, (1986) 1459-1468.
- 2- **M. Pollet**, « *CaZrO₃ dans l'élaboration de condensateurs multicouches à électrodes internes en métaux de base* », Mémoire de stage DEA, laboratoire CRISMAT (2000).
- 3- **G. Wolfram, H.E. Göbel**, « *Existence range, structural and dielectric properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ ceramics (x+y+z=2)* », Mater. Res. Bull., 16[11] (1981) 1455-1463.
- 4- **A.E. Mc Hale, S.R. Roth**, « Investigation of the phase transition in ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ solid solution », J. Am. Ceram. Soc. , 1983, 66, 2, ppC18-20.
- 5- **K.H. Yoon, Y.S. Kim, E.S. Kim**, « *Microwave dielectric properties of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics with pentavalent additives* », J. Mater. Res. 10[8] (1995) 2085-2090.
- 6- **K.R. Han, J.W. Jang, S.Y. Cho, D.Y. Jeong, K.S. Hong**, « *Preparation and dielectric properties of low temperature-sinterable (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ powder* », J. Am. Ceram. Soc., 81[5] (1998) 1209-1214.
- 7- **E. Andronescu, A. Folea, G. Badila**, « *Dielectric ceramics in the système SnO₂-ZrO₂-TiO₂* », Proceeding of Electroceramics IV 4th Int. Conf. on Electronic Ceramics é Application, Achen, ed. R. Waser, 1(1994) 59-63.
- 8- **D. Houivet**, « *Etude du matériau diélectrique céramique (Zr,Sn)TiO₄ pour filtre hyperfréquences: optimisation du mélange- broyage par attrition, réduction des pertes diélectriques* », Thèse de Doctorat, Ecole d'Ingénieur de Cherbourg, Université de Caen Juillet (2000).
- 9- **C. J. Ball, B.D. Begg, D.J. Cookson, G. J. Thorogood, E.R. Vance**, « *Structures in the system CaTiO₃/SrTiO₃* ». J. Solid State Chem., 139 (1998) 238–247.
- 10- **M. Ceh, D. Kolar, L. Golic**, « *The phase diagram of CaTiO₃-SrTiO₃* », J. Solid State Chem. 68[1] (1987) 68-72.
- 11- **S. Qin, A. I. Becerro, F. Seifert, J. Gottsmann, J. Jiang**, « *Phase transitions in Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskites: effects of composition and temperature* », J. Mater. Chem., 10 (2000) 1609-1615.
- 12- **J.L. Chermant**, « *Caractérisation des poudres et des céramiques* », Forceram, Hermès, (1992) 264.
- 13- **I. Aksay**, « *Forming of Ceramics* » in *Advances in Ceramics Vol.9:* (J.A. Mangels and G.L. Messing, eds.) American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 94, (1983).
- 14- **A. Aksay**, « *Microstructure Control through Colloidal Consolidation in Forming of Ceramics* », *Advances in Ceramics, Vol. 9*, edited by J. A. Mangels and G. L. Messing (American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984) (1984) 94-104.
- 15- **J. Skakle, I. Gibson, A. West**, Univ. of Aberdeen, Scotland, UK., *ICDD Grant-in-Aid*, (1996).

Chapitre 4

- 1- **H.J.A. Koopmans, G.M.H. Van de Velde, P.J. Gellings**, « *Powder Neutron Diffraction Study of the Perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3* », *Acta Crystallographica C*, 39 (1983) 1325-1325.
- 2- **G. Fournet**, « *Etude de la loi de Vegard* », *le Journal de Physique et le Radium*, 14(1953) 374-400.
- 3- **A.R. Chakhmouradian, R.H. Mitchell**, « *A Structural Study of the Perovskite Series $\text{CaTi}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{O}_3$* », *J. Solid State Chem.*, .138 [2] (1998) 272-277.
- 4- **E. S. Kim, S. H. Kim**, « *Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LaNbO}_4$ ceramics* », *J. Electrocerm.* 17[2-4] (2006) 471-477.
- 5- **S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze**, « *Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group* ». *Acta Cryst.* C43 [9] (1987) 1668-1674.
- 6- **R.E. Newnham**, « *Crystal Structure of ZrTiO_4* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 50[4] (1967) 216.
- 7- **V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E. Psmnova, M. Weihnacht, R. Kunze**, « *Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric* », *Solid State Commun.*, 110 (1999) 611-6104.

Résumé :

L'oxyde CaTiO_3 de structure pérovskite est utilisé industriellement dans différents domaines notamment en électronique en raison de ses propriétés diélectriques et électromagnétiques intéressantes. Cependant pour des applications spécifiques (exemple condensateur multicouches) il est nécessaire de développer des céramiques reproductibles possédant des caractéristiques stables et en fonction de la température.

Dans cet objectif l'étude, est portée sur l'élaboration et la caractérisation des poudres précurseurs et des céramiques à base de CaTiO_3 pures et substituées au strontium et (ou) au zirconium. Mais également de relier leurs propriétés diélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure.

Plusieurs compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$ « CST ») et $\text{CaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.5$ « CZT ») ont été synthétisées par différentes voies (sol gel et solide) et caractérisées du point de vue propriétés structurale, microstructurale, électrique et diélectrique.

La caractérisation de la céramique $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ) diélectrique, après densification, a révélé des traces de la phase ZrTiO_4 . La présence de cette phase, ayant une faible constante diélectrique n'est pas destructive pour des propriétés diélectriques de la céramique CSTZ.

Mots-clés :

Pérovskite ; les titanates de calcium ; matériaux diélectrique ; permittivité ; coefficient de stabilité de la permittivité ; procédé sol-gel ; caractérisation structurales, granulométrie.....

Abstract:

The CaTiO_3 oxide with perovskite structure is used in various fields in particular in electronics because of its interesting dielectric and electromagnetic properties. However for specific applications (ex. multilayer's capacitors), it is necessary to develop reproducible ceramic with stable characteristics according to the temperature.

In this objective, the study focused on the development and the characterization of powders precursors and based CaTiO_3 pure and substituted with strontium and (or) zirconium. But also to link their dielectric properties on their composition, in particular on the nature of substitutions in A-site and B-site, as well as in their chemical homogeneity and in their microstructure.

Several composition $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; "CST") and $\text{CaTi}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.5$ "CZT") was synthesised by different routes (sol-gel and solid), and characterized by the point of structural, microstructure, electric and dielectric view.

The characterization of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (CSTZ) dielectric Ceramics, after sintering, shows traces of ZrTiO_4 phases. This phase presents a low dielectric constant; then it is not destructive for the dielectric properties of CSTZ ceramics.

Keywords:

Perovskite; calcium titanate; dielectric materials, permittivity, stability coefficient of the permittivity, sol-gel process, structural characterisation, granulomerty...