

N° d'ordre: 24/2005-M/CH

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



**MEMOIRE**

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

En: **Chimie**

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

Par: **NEMOUCHI Samira**

Sujet

**ETUDE DU SYSTEME CHIMIQUE  $\text{CaTiO}_3 - \text{MgF}_2 - \text{LiF}$ :  
ELABORATION DE CERAMIQUES, TRANSITIONS DE  
PHASES ET COMPORTEMENT CATALYTIQUE**

Soutenu le 30/11/2005, devant le jury composé de:

M<sup>me</sup> N. KESRI, Professeur, USTHB

M<sup>me</sup> L. BENZIADA-TAÏBI, Professeur, USTHB

M<sup>me</sup> C. RABIA, Professeur, USTHB

M<sup>r</sup> Z. LADJEROUD, Maître de Conférences, USTHB

M<sup>r</sup> A. MEZROUA, Chargé de Cours, EMP

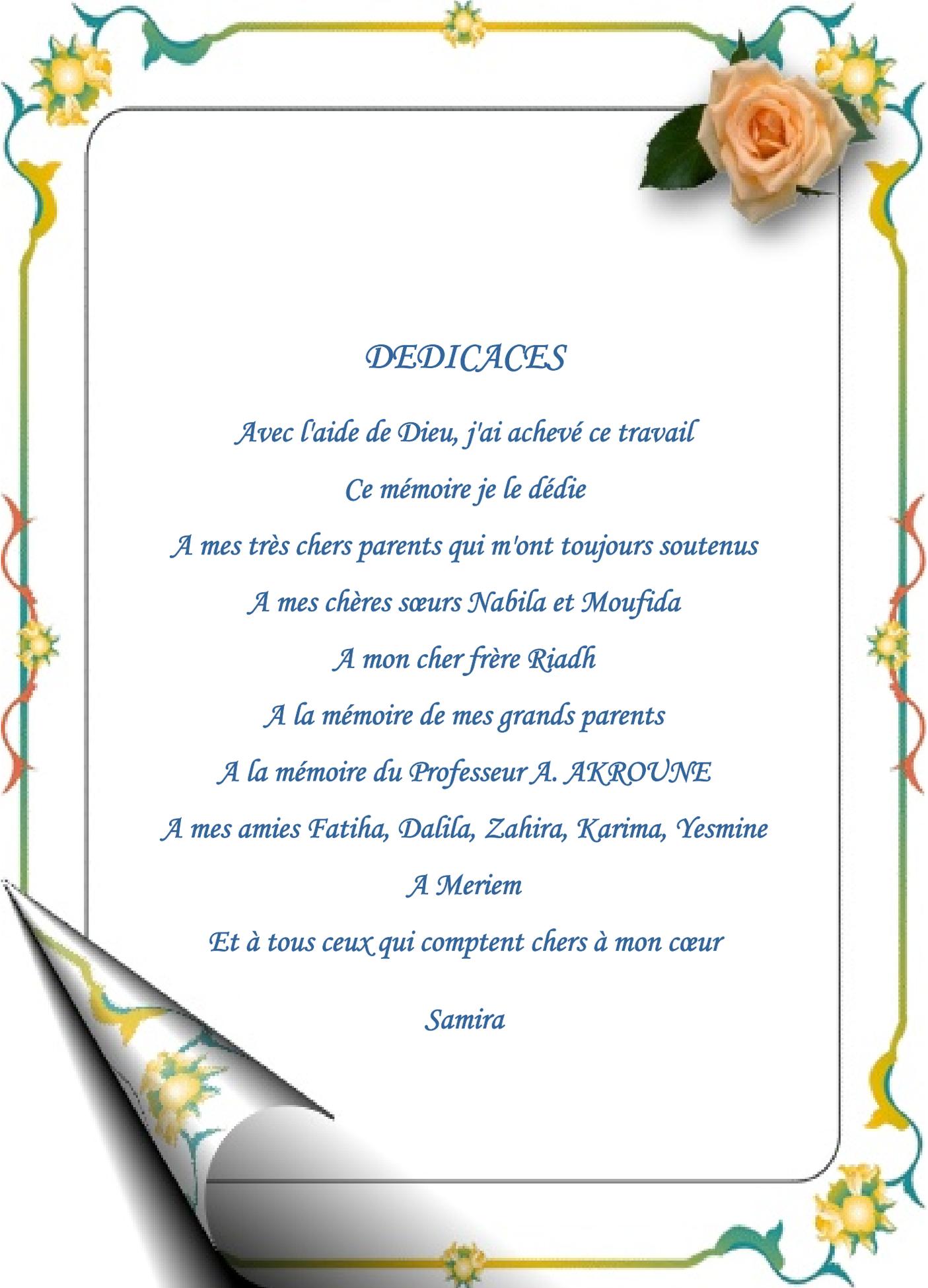
Président

Directeur de Thèse

Examineur

Examineur

Invité



*DEDICACES*

*Avec l'aide de Dieu, j'ai achevé ce travail*

*Ce mémoire je le dédie*

*A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenus*

*A mes chères sœurs Nabila et Moufida*

*A mon cher frère Riadh*

*A la mémoire de mes grands parents*

*A la mémoire du Professeur A. AKROUNE*

*A mes amies Fatima, Dalila, Zahira, Karima, Yesmine*

*A Meriem*

*Et à tous ceux qui comptent chers à mon cœur*

*Samira*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame L. BENZIADA-TAÏBI, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Madame L. BENZIADA-TAÏBI d'avoir accepté de diriger mon travail et de m'avoir fait bénéficier de ses larges connaissances dans le domaine des céramiques.*

*Je présente mes vifs remerciements à Mademoiselle N. KESRI, Professeur à la Faculté de Physique à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, ainsi qu'à Madame C. RABIA, Professeur à l'USTHB et Monsieur Z. LADJEROUD Maître de Conférences à l'USTHB qui ont bien voulu juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail:*

- *Madame C. RABIA, Professeur au laboratoire du gaz naturel à la Faculté de Chimie, pour la réalisation du test catalytique.*
- *Monsieur M. BELKADI, Ingénieur au Centre de Recherche et Développement (C.R.D) de SONATRACH à Boumerdès, pour la réalisation des spectres RX.*
- *Monsieur N. SOUAMI, Chargé de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A), pour les analyses au Microscope Electronique à Balayage (MEB).*

- *Monsieur A. MEZROUA, Chargé de cours à l'Ecole Militaire Polytechnique (E.M.P) pour les Analyses Calorimétriques Différentielles (DSC) et les mesures diélectriques.*

*Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui nous ont permis d'utiliser leurs petits matériels:*

- *Madame A. GUEHRJA-LAÏDOUDI, Professeur à l'USTHB, pour avoir mis à notre disposition le fichier A.S.T.M.*
- *Mademoiselle R. KESRI, Professeur à l'USTHB, pour nous avoir emprunté le four pour réaliser nos synthèses.*
- *Monsieur O. BENALI-BAÏTICH, Professeur à l'USTHB, pour nous avoir autorisé d'effectuer les pesées dans son laboratoire.*
- *Monsieur A. BENABOURA, Professeur à l'USTHB, pour nous avoir permis d'utiliser la presse hydraulique dans son laboratoire.*
- *Monsieur M. CHATER, Professeur à l'USTHB, pour nous avoir autorisé d'utiliser l'étuve de son laboratoire.*

*Je tiens également à remercier Mademoiselle M. MEYAR, pour l'aide qu'elle m'a prodiguée et le soutien moral qu'elle m'a toujours manifesté. J'associe à ces remerciements tous les membres de l'équipe de recherche: Monsieur Z. LADJEROUD et Mademoiselle D. TALANTIKITE pour leur amicale collaboration.*

*Enfin, je ne saurais oublier toutes mes amies F. DAOUDI, Z. BOUKHEMIKHEM, D. YOUNES, R. KHELOUF et K. SEBANE pour leur soutien constant.*

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	2
<b>CHAPITRE I: LE MATERIAU <math>CaTiO_3</math></b>	
I.1. INTRODUCTION .....	5
I.2. SYNTHÈSE DE LA PEROVSKITE $CaTiO_3$ .....	6
I.3. ÉTUDE STRUCTURALE DE LA PEROVSKITE $CaTiO_3$ .....	7
I.4. ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DE LA CÉRMIQUE $CaTiO_3$ ET DE SES DÉRIVÉES .....	10
I.5. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUES DES CÉRMIQUES À BASE DE $CaTiO_3$ .....	12
I.5.1. Le matériau diélectrique .....	12
a. Diélectriques isotropes à propriétés linéaires .....	12
b. Diélectriques anisotropes à propriétés non-linéaires .....	13
b.1. Ferroélectricité .....	14
b.2. Antiferroélectricité .....	17
b.3. Pyroélectricité .....	18
b.4. Piézoélectricité .....	18
b.5. Ferroélasticité .....	22
I.5.2. Caractéristiques diélectriques de $CaTiO_3$ et ses dérivés .....	23
I.6. APPLICATIONS DE $CaTiO_3$ ET DE SES DÉRIVÉS .....	25
<b>CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
II.1. PRÉPARATIONS .....	28
II.1.1. Produits de départ .....	28

II.1.2. Synthèse des poudres et élaboration des céramiques .....	28
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET D'ANALYSES ..	30
II.2.1. Diffraction par Rayons X (DRX) .....	30
II.2.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB) .....	31
II.2.3. Analyse Calorimétrique Differentielle (DSC) .....	32
II.2.4. Mesures diélectriques .....	34
II.2.5. Test catalytique .....	36
<b>CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE	
DES MATERIAUX OXYFLUORES DERIVES DE $CaTiO_3$ .....	39
III.1.1. Etude cristallographique .....	39
III.1.2. Etude microstructurale .....	47
III.2. TRANSITIONS DE PHASES ET PROPRIETES	
DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$	50
III.2.1. Transitions de phases des oxyfluorures	
$Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	50
III.2.2. Propriétés diélectriques des oxyfluorures	
$Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	52
III.3. COMPORTEMENT CATALYTIQUE DES OXYFLUORURES	
$Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	55
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	57
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	58

## **ANNEXES**

ANNEXE 1: Liste des tableaux ..... 68

ANNEXE 2: Liste des figures ..... 70

# *INTRODUCTION*

## INTRODUCTION

Les matériaux pérovskites suscitent un intérêt croissant dans l'industrie électronique en raison de leurs procédés de mise en œuvre relativement aisés, de leur faible coût de production et de leurs propriétés physico-chimiques. Ces dernières années, le développement des technologies micro-ondes a connu un essor considérable et a nécessité l'utilisation de nouvelles générations de matériaux pérovskites dérivés de  $BaTiO_3$ , de  $SrTiO_3$  ou des divers zirconates de plomb (*PZT*), qui sont largement utilisés dans la fabrication des appareils électroniques en basses fréquences.

Les matériaux céramiques jouent un très grand rôle dans le développement de la technologie des appareils de télécommunication sans fil, des filtres hautes fréquences et des résonateurs. De tels matériaux requièrent une grande permittivité relative ( $\epsilon'_r$ ) et de faibles pertes diélectriques ( $tg\delta$ ) associés à un grand facteur de qualité ( $Q = 1/tg\delta$ ) et un coefficient de fréquence de résonance  $\tau_f \cong 0$  ppm/K. De ce fait, la plupart des chercheurs se sont orientés vers l'amélioration des propriétés diélectriques de ces derniers plutôt que vers de nouvelles synthèses.

Parmi ces matériaux, le titanate de calcium  $CaTiO_3$  est connu depuis plusieurs années pour ses applications comme catalyseur dans la conversion des hydrocarbures légers [1] ainsi que dans le traitement et le stockage des déchets nucléaires [2]. Cependant, d'autres applications ont vu le jour:

- Condensateurs [3-5] ou résonateurs [6].
- Réalisation des disques optiques à très forte densité de stockage [7].
- Fabrication des prothèses médicales [8,9].

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouvelles céramiques oxyfluorées à base de  $CaTiO_3$  et de les caractériser par diverses techniques d'investigation telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'Analyse Calorimétrique Différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) et les mesures diélectriques. Par ailleurs, un test catalytique a été mené afin d'évaluer les propriétés catalytiques de ces matériaux.

A cet effet, nous avons en premier lieu synthétisé des composés oxyfluorés en atmosphère libre sous forme de céramiques massives. Nous avons ensuite étudié leurs propriétés structurales et microstructurales, leurs transitions de phases, leurs propriétés diélectriques ainsi que leur comportement catalytique.

# CHAPITRE I

## *LE MATERIAU*



## I.1. INTRODUCTION

Les pérovskites constituent une grande famille de matériaux cristallins de formule  $ABX_3$  ( $X = O, F$ ). Cette pérovskite fût découverte pour la première fois pour le titanate de calcium  $CaTiO_3$  en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose qui l'a nommé "*pérovskite*" en hommage au ministre russe Count Lev Aleksevich Von Perovski. Le tableau I regroupe certaines caractéristiques de  $CaTiO_3$ .

**Tableau I:** Caractéristiques du titanate de calcium  $CaTiO_3$

Température de fusion	1975 °C	Coefficient de dilatation de 0 à 1000°C	$2,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Masse moléculaire	135,96 g/mol	Température de frittage	1200 °C
Dureté	5,5	Densité électronique $\rho$	4,03 gm/cc
Densité	$4,044 g.cm^{-3}$	Photoélectricité PE	9,49 barns/électron

Contrairement, à beaucoup d'autres composés tels que le  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $LiAlO_3$ ..., le titanate de calcium  $CaTiO_3$  existe à l'état naturel. Il est associé à plusieurs minéraux tels que: chlorite, talc, serpentine et melilite. La figure 1 illustre le minéral  $CaTiO_3$  à l'état naturel.



pérovskite

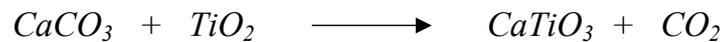
**Figure 1:** Minéral  $CaTiO_3$  à l'état naturel

[[webmineral.com/data/perovskite.shtml-36K-](http://webmineral.com/data/perovskite.shtml-36K-)]

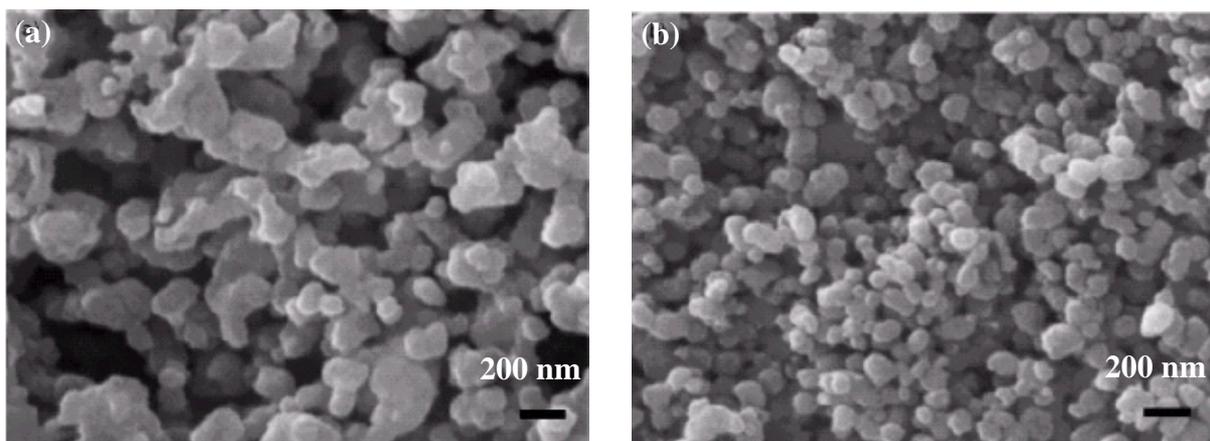
## I.2. SYNTHÈSE DE LA PÉROVSKITE $CaTiO_3$

La pérovskite  $CaTiO_3$  à l'état de poudre peut être préparée par de nombreuses techniques telles que: la réaction à l'état solide ou les méthodes sol-gel et hydrothermale. Ces deux dernières techniques ont l'avantage de donner des produits ultra pur avec des grains très fins qui accroissent la réactivité vis à vis des ajouts.

La réaction à l'état solide est de loin la plus simple de toutes les techniques et la plus utilisée, où le titanate de calcium  $CaTiO_3$  est préparé par réaction du carbonate de calcium  $CaCO_3$  sur le dioxyde de titane  $TiO_2$  selon la réaction suivante:



Le principal inconvénient de cette méthode traditionnelle, réside dans la difficulté de contrôler la stœchiométrie et la taille des grains. A cet effet, plusieurs études ont été menées afin d'améliorer la synthèse et le frittage de  $CaTiO_3$  et cela par ajout d'agents de frittage tels que le kaolin et le sable [10], ou par synthèse mécaniquement activée par un broyage du mélange réactionnel  $CaCO_3$  et  $TiO_2$  [11]. Comme le montre la figure 2, cette dernière méthode a permis de diminuer la taille des grains et d'abaisser la température de frittage de 1350 à 920 °C.



**Figure 2:** Microstructures de la céramique  $CaTiO_3$  frittée à 920 °C

(a) non activée et (b) activée [11]

Manik et al. [12] ont aussi réussi à synthétiser  $CaTiO_3$  nanocristallin avec une taille des grains de l'ordre de 125 nm par réaction entre  $CaO$  et  $TiO_2$  (anatase) à  $1000^\circ C$ .

Les méthodes sol-gel et hydrothermale ont été largement utilisées dans de nombreuses études [13-17] afin de synthétiser des poudres fines de haute pureté. Dans cette dernière technique,  $CaTiO_3$  est synthétisé par un mélange de  $TiO_2$  hydraté ( $TiO_2 \cdot x H_2O$ ,  $2 < x < 8$ ) et de monoxyde de calcium  $CaO$  [13].

### I.3. ETUDE STRUCTURALE DE LA PEROVSKITE $CaTiO_3$

La structure cristalline du titanate de calcium  $CaTiO_3$  à température ambiante a été déterminée par H.F. Naylor et O.A. Cook [18], et fût ensuite confirmée et affinée par plusieurs auteurs [19-23].

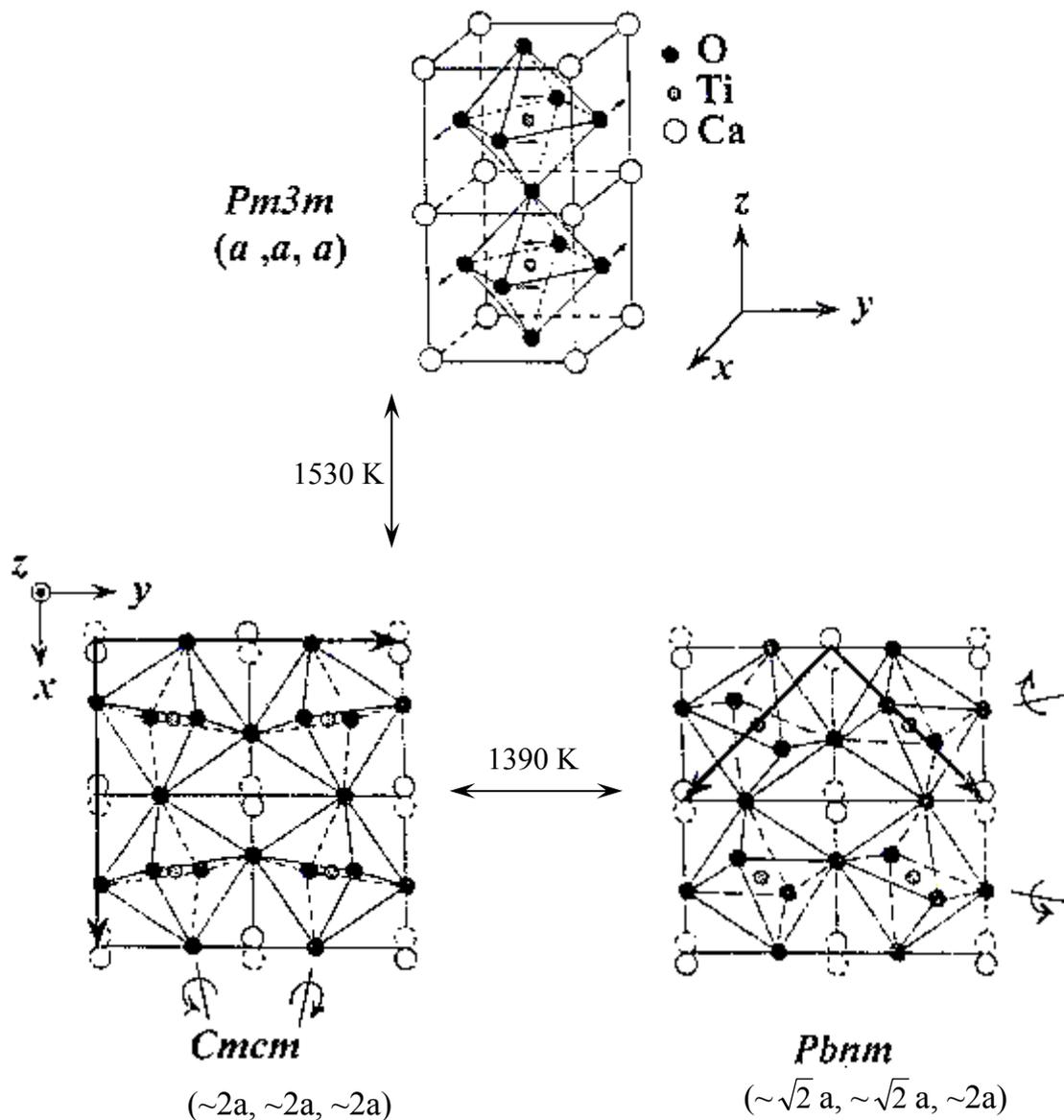
$CaTiO_3$  cristallise à température ambiante, dans une maille orthorhombique ( $Pbnm$ ) de paramètres cristallins:

$$a_0 \approx 5,441 \text{ \AA} \quad b_0 \approx 7,644 \text{ \AA} \quad c_0 \approx 5,381 \text{ \AA}$$

Ces paramètres sont reliés au paramètre  $a_c$  de la pérovskite cubique idéale par les relations:

$$a_0 \approx c_0 \approx a_c \sqrt{2} \quad b_0 \approx 2 a_c \quad [20]$$

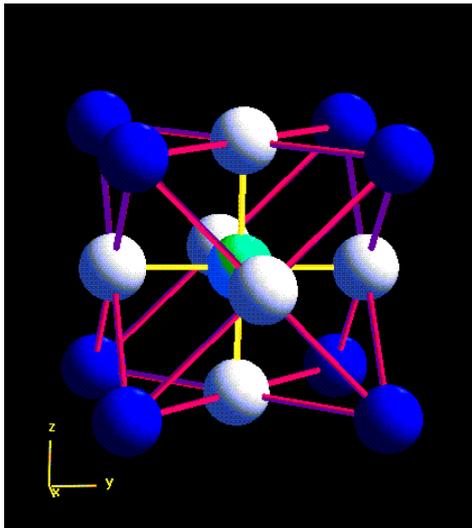
La stabilité de cette structure dépend des tailles des ions  $Ca^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$ , qui peuvent varier par application d'une pression ou par abaissement ou élévation de la température. La figure 3 montre les modifications de cette structure sous l'influence de la température.



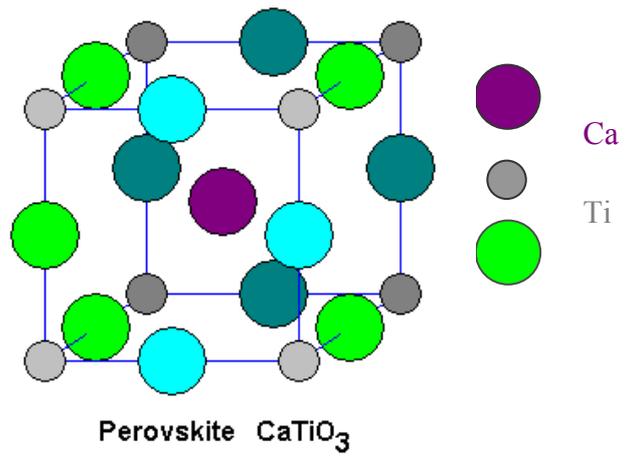
**Figure 3:** Variation de la structure de  $CaTiO_3$  avec la température [21]

La pérovskite cubique idéale est une maille de groupe spatial  $Pm3m$  et de paramètre  $a_c = 3,795 \text{ \AA}$ . Les atomes de titane se situent aux sommets, ceux d'oxygène occupent les milieux des arêtes, et celui du calcium occupe le centre de la maille (Fig. 4).

Cette pérovskite peut également être décrite par un empilement d'octaèdres  $TiO_6$  liés par les sommets. Ceci délimite des cavités dodécaédriques où viennent se placer les cations de calcium (Fig. 5).



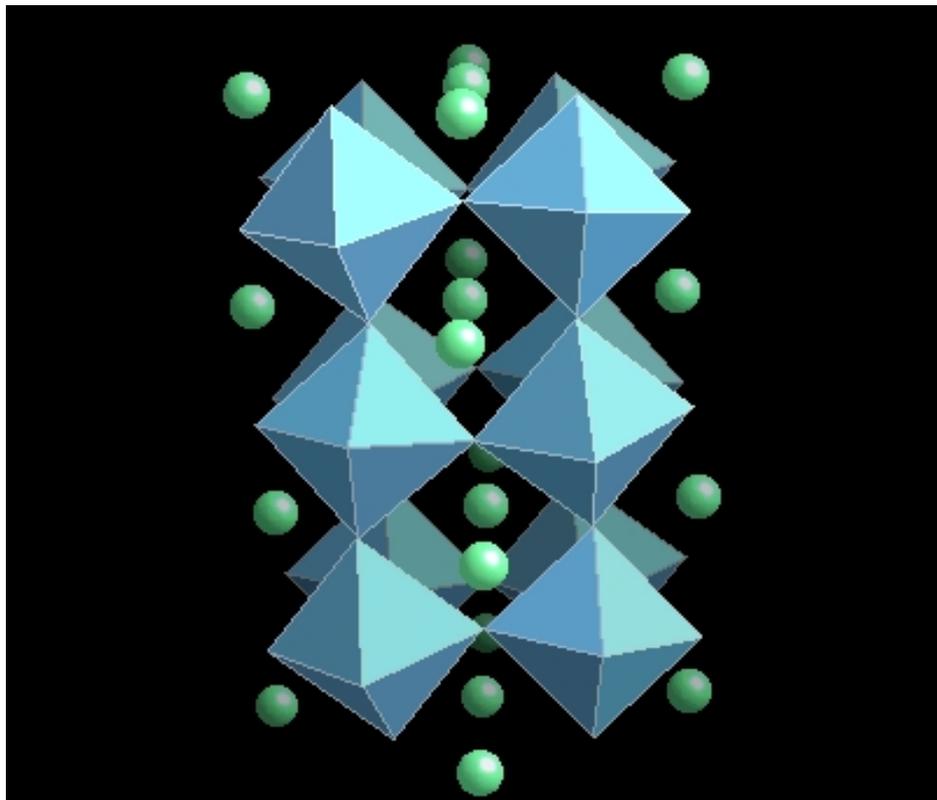
(A)



(B)

**Figure 4:** Vue en perspective de la maille pérovskite idéale  $\text{CaTiO}_3$

[(A): [phycomp.technion.ac.il/~ira/types.html](http://phycomp.technion.ac.il/~ira/types.html) – 17k-, (B): Steven Dutch, Natural and Applied Sciences, University of Wisconsin – Green Bay]



**Figure 5:** Vue en perspective du réseau cristallin  $\text{CaTiO}_3$

[[www.chem.ox.ac.uk/inorganicchemistry3/Ca/CaTiO3.html](http://www.chem.ox.ac.uk/inorganicchemistry3/Ca/CaTiO3.html) - 3k -]

## I.4. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DE LA CERAMIQUE

### *CaTiO<sub>3</sub>* ET DE SES DERIVEES

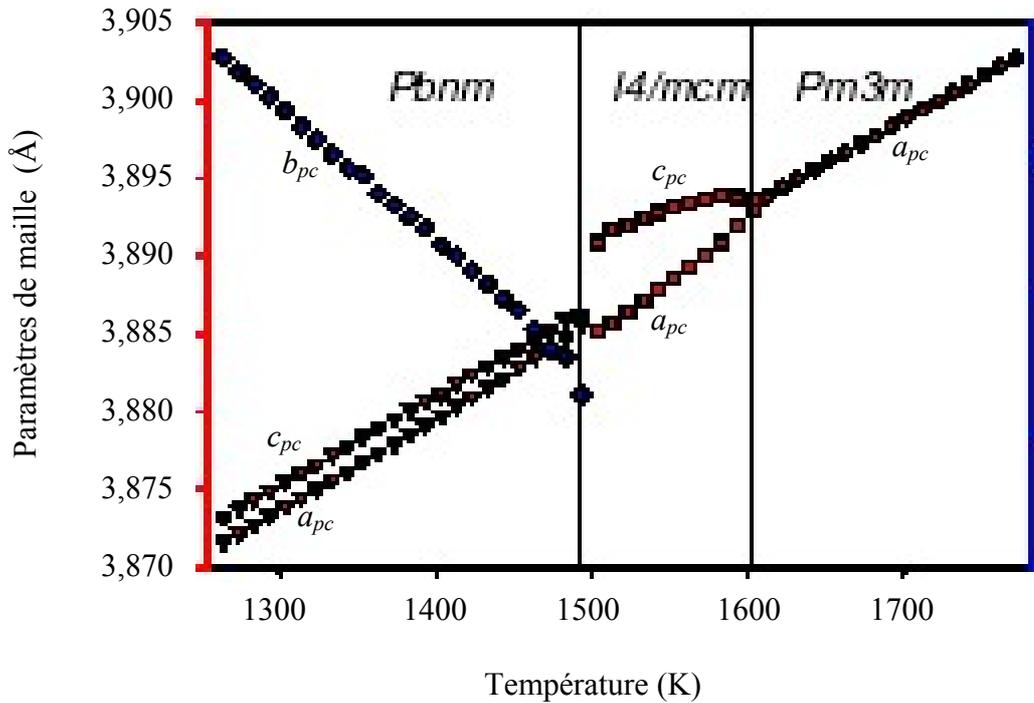
Contrairement à plusieurs pérovskites telles que le titanate de baryum *BaTiO<sub>3</sub>*, le titanate de strontium *SrTiO<sub>3</sub>* et les matériaux *PZT [Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>]*, la détermination des transitions de phase de la pérovskite *CaTiO<sub>3</sub>* fait encore l'objet d'intenses investigations, et ce en utilisant plusieurs techniques, parmi lesquelles on peut citer:

- la Diffraction de Rayons X (DRX) sur poudre [21].
- l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) [21].
- la Diffractométrie sur Poudre à Haute Résolution (HRPD) [24,25].
- les mesures de chaleur spécifique [18,26].
- l'étude calorimétrique [26].
- la spectroscopie Raman [27].

*CaTiO<sub>3</sub>* présente deux transitions de phases du 1<sup>er</sup> ordre, réversibles et de nature displacive (avec faible variation d'entropie  $\Delta S$ ) [24]. Les deux phases transitoires sont ordonnées et ce sont des déplacements minimes d'atomes qui sont responsables du changement de symétrie.

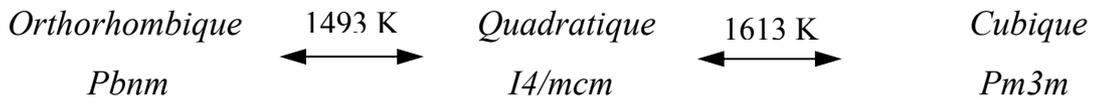
Le titanate de calcium possède une symétrie orthorhombique à température ambiante (*Pbnm*) [21,24,26,28], et se transforme ensuite en une structure cubique idéale (*Pm3m*) à haute température en passant par une phase tétragonale intermédiaire (*I4/mcm*) [24].

La figure 6 présente ces transitions en fonction de la température. L'étude a été réalisée par comparaison des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de la maille *Pbnm* avec ceux d'une maille pseudo-cubique  $a_{pc}$ ,  $b_{pc}$  et  $c_{pc}$  [24,29].



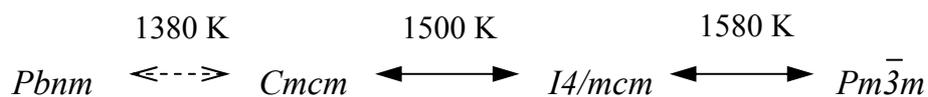
**Figure 6:** Transitions de phases et paramètres cristallins de  $CaTiO_3$  [29]

Le schéma suivant résume les transitions de phase de  $CaTiO_3$  [24]:



Les deux phases cristallines orthorhombique et quadratique sont obtenues à partir de la phase cubique par rotation des octaèdres  $TiO_6$  par rapport à l'un des axes principaux (l'axe z et y dans le plan (xy)) [21,30-32].

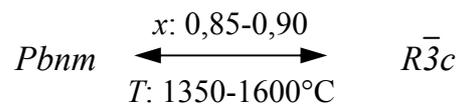
Certains auteurs ont signalé une 3<sup>ème</sup> transition de phase [24,26,27,33]. D'après Kennedy et al [33],  $CaTiO_3$  subirait la séquence de transition suivante:



Cependant cette 3<sup>ème</sup> transition correspondant à la transformation structurale  $Pbnm \longleftrightarrow Cmcm$  reste incertaine [25,32,34-36].

D'autres auteurs se sont intéressés aux transitions de phases des dérivés de  $CaTiO_3$  tels que:  $(Ca_{1-x}Nd_x)TiO_3$  [21],  $(Ca_{1-x}Sr_x)TiO_3$  [32,34-39],  $Ca(Fe_xTi_{1-x})O_{3-x/2}$  [25,40],  $(Ca_{1-x}Ce_x)TiO_3$  et  $(Ca_{1-x}La_x)TiO_3$  [41]. Ces études n'ont montré aucun changement dans la séquence des transitions de phases de  $CaTiO_3$  pur ( $Pbnm \leftrightarrow I4/mcm \leftrightarrow Pm3m$ ).

Par contre l'étude du système  $(1-x) CaTiO_3 - x NdAlO_3$  [42] n'a décelé qu'une seule transition de phase:



## I.5. ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES À BASE DE $CaTiO_3$

### I.5.1. Le matériau diélectrique

Un matériau diélectrique se caractérise par la relation macroscopique suivante:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad [43]$$

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

$\vec{D}$  est le vecteur déplacement électrique

$\vec{P}$  est le vecteur polarisation électrique

$\vec{E}$  est le vecteur champ électrique

On distingue deux types de diélectriques:

- les diélectriques isotropes.
- les diélectriques anisotropes.

#### a. Diélectriques isotropes à propriétés linéaires

Un diélectrique isotope à propriétés linéaires généralement appelé *diélectrique de type I* est décrit par les équations classiques suivantes:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad [43]$$

où:  $\chi$  est la susceptibilité électrique du matériau tel que  $\chi = \varepsilon_r^{-1}$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}$$

où:  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du matériau ( $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ )

$\varepsilon$  est la permittivité absolue du matériau.

Les grandeurs  $\varepsilon_r$  et  $\chi$  sont des scalaires qui ne dépendent pas du système de coordonnées.

Pour ce type de diélectriques, la permittivité diélectrique varie entre 6 et 300.

### b. Diélectriques anisotropes à propriétés non-linéaires

Dans ce type de diélectrique appelé aussi *diélectrique de type II*, le tenseur de déformation spontanée, la permittivité diélectrique et la susceptibilité électrique sont représentés par un tenseur symétrique de rang 2 [43]:

$$\begin{pmatrix} \vec{P}_x \\ \vec{P}_y \\ \vec{P}_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \vec{D}_x \\ \vec{D}_y \\ \vec{D}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{pmatrix}$$

Le tenseur de permittivité diélectrique  $\varepsilon$  peut être diagonalisé par un changement de système de coordonnées, et sera constitué de 3 composantes. Ce nombre diminue lorsque la symétrie du cristal augmente (Tableau II).

Les diélectriques de type II sont des matériaux ferroélectriques et sont caractérisés par une permittivité diélectrique  $\varepsilon'$ , supérieure à 1500. D'où leur utilisation dans la fabrication des condensateurs céramiques multicouches.

**Tableau II:** Tenseur de permittivité diélectrique

Système cristallin	Tenseur de permittivité diélectrique $\epsilon$	Caractéristique optique
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Triclinique</li> <li>▪ Monoclinique</li> <li>▪ Orthorhombique</li> </ul>	$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$	Biaxes
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Quadratique</li> <li>▪ Rhomboédrique</li> <li>▪ Hexagonal</li> </ul>	$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$	Uniaxes
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cubique</li> </ul>	$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix}$	Isotrope

Les matériaux à propriétés non-linéaires sont très souvent décrits par des propriétés ferroïques, qui sont:

- la ferroélectricité;
- l'antiferroélectricité;
- la pyroélectricité;
- la piézoélectricité;
- la ferroélasticité.

### ***b.1. Ferroélectricité***

Un matériau est dit ferroélectrique s'il présente à l'échelle atomique une polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  dont le sens peut être inversé par l'application d'un champ électrique extérieur. Autrement dit, à l'échelle atomique et en absence d'un champ électrique extérieur, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Il en résulte ainsi un moment dipolaire électrique

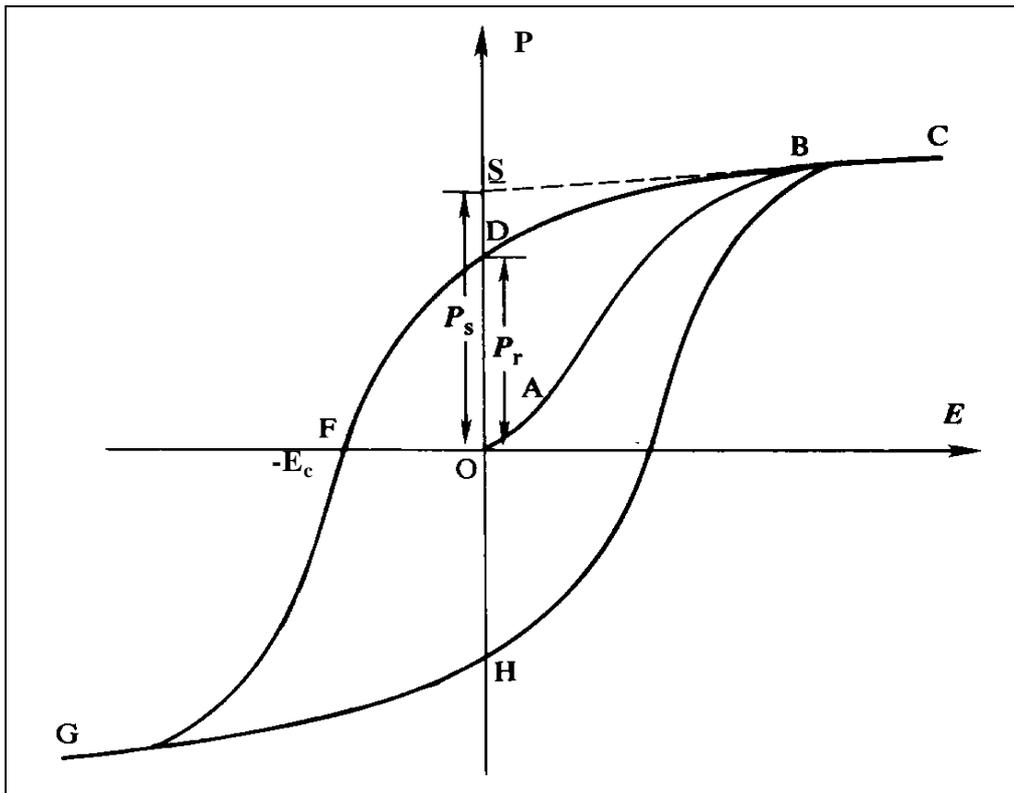
permanent  $\vec{\mu}$  au sein du matériau. Cet effet persiste même lorsque le champ extérieur est supprimé.

La ferroélectricité est caractérisée par une grandeur vectorielle  $\vec{P}_s$  décrite par un vecteur polaire, c'est donc une propriété vectorielle qui est reliée à la symétrie du cristal. En effet, conformément au principe de Newman, la polarisation spontanée appartient au groupe limite ( $\infty m$ ), il s'ensuit que les cristaux ferroélectriques appartiennent à un sous-groupe de  $\infty m$  c'est à dire à des groupes ponctuels polaires non centrosymétriques (Tableau III).

**Tableau III:** Caractéristiques des 10 classes cristallines polaires non-centrosymétriques

Propriétés optiques	Systèmes cristallins	Classes de symétrie cristalline	Directions cristallographiques polaires	Propriétés possibles		
Biaxes	Triclinique	1	x,y,z	FERROELECTRICITE	PYROELECTRICITE	PIEZOELECTRICITE
	Monoclinique	2 m	y x et z			
	Orthorhombique	mm2	z			
Uniaxes	Quadratique	4 4mm	z			
	Rhomboédrique	3 3m	x,y,u,z z			
	Hexagonal	6 6mm	z			

La caractéristique essentielle d'un ferroélectrique est qu'il présente un *cycle d'hystérésis* polarisation - champ électrique (Fig. 7).



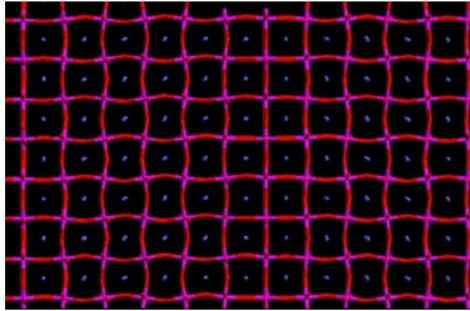
**Figure 7:** Cycle d'hystérésis polarisation – champ électrique

Cette courbe permet de déterminer les grandeurs suivantes:

- la polarisation rémanente  $P_r = OD$ .
- la polarisation spontanée  $P_s = OS$ .
- le champ coercitif  $E_c = OF$ , c'est le champ nécessaire pour inverser la polarisation spontanée  $P_s$ .

La ferroélectricité disparaît au-dessus d'une certaine température appelée *Température de Curie ferroélectrique*  $T_C$ . Le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique avec un changement de symétrie cristalline et la disparition de l'axe polaire. Le terme paraélectrique suggère une analogie avec le paramagnétisme et implique une décroissance rapide de la permittivité diélectrique lorsque la température augmente.

Une autre caractéristique des matériaux ferroélectriques est la structure en domaines (Fig. 8). En effet, un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions appelées *domaines* séparés par des parois fictives à l'intérieur desquelles la polarisation a une même direction mais différente de celle des domaines adjacents. Ces domaines disparaissent totalement à la température de Curie ferroélectrique  $T_C$ .



**Figure 8:** Parois en domaines de  $CaTiO_3$

[[www.esc.cam.ac.uk/~mcal00/perovskite/order.html-1k-](http://www.esc.cam.ac.uk/~mcal00/perovskite/order.html-1k-)]

### ***b.2. Antiferroélectricité***

Un matériau antiferroélectrique ne manifeste pas de polarisation spontanée à l'échelle macroscopique. Cependant, il possède à l'échelle microscopique des moments dipolaires opposés entraînant à l'échelle macroscopique une résultante nulle. D'un autre côté, sous l'effet d'un champ électrique alternatif, un matériau antiferroélectrique ne manifeste pas de cycle d'hystérésis polarisation – champ électrique et la polarisation spontanée est toujours nulle. Ce comportement différencie un antiferroélectrique d'un ferroélectrique [44].

La permittivité diélectrique  $\varepsilon'_r$  des matériaux ferroélectriques obéit à la loi de Curie-Weiss à une température  $T$  inférieure à  $T_C$  :

$$\varepsilon'_r = C / (T - T_C) \quad (1)$$

Alors que pour les matériaux antiferroélectriques, la permittivité diélectrique obéit à la relation :

$$\varepsilon' = 1/[g + \lambda (T - T_0)] \quad (2)$$

où :  $\varepsilon'$  est la permittivité diélectrique.

$g$  est la constante de couplage des polarisations du réseau (antipolaire).

$\lambda$  est l'inverse de la constante de Curie  $C$  ( $\lambda = 1/C$ )

L'équation (2) peut être reliée à l'équation (1) par substitution de  $1/\lambda$  à  $C$  et  $T_0 - g/\lambda$  à  $T_C$ . Contrairement aux ferroélectriques où  $T_0$  doit être impérativement positive, la température de Curie  $T_C$  des antiferroélectriques peut être positive ou négative, selon que  $T_0 < gC$  ou  $T_0 > gC$  respectivement [45,46].

### ***b.3. Pyroélectricité***

Dans certains diélectriques, la polarisation spontanée varie avec la température: une variation de température  $\Delta T$  entraîne une variation de polarisation  $\Delta \vec{P}_s$ . De tels matériaux sont dits *pyroélectriques* [44].

Le matériau pyroélectrique est défini par les relations suivantes:

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

avec  $\vec{p}$ : vecteur des coefficients pyroélectriques.

La polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  s'obtient par intégration de la relation précédente:

$$\vec{P}_s = \int \vec{p} \cdot dT$$

### ***b.4. Piézoélectricité***

Une contrainte mécanique  $Z$  appliquée au matériau fait apparaître des charges électriques sur sa surface (transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique). Ce phénomène est appelé *effet piézoélectrique direct* (Fig. 9). De même, un champ électrique  $E$  appliqué au matériau fait apparaître une variation dans ses

dimensions (transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique), c'est *l'effet piézoélectrique inverse ou électrostriction* [44]. Tous les matériaux ferroélectriques sont aussi pyroélectriques et piézoélectriques.

En notation unidimensionnelle schématique, les équations de la piézoélectricité sont:

$$P = Z d + E \chi ; e = Z s + E d \quad (\text{CGS}) \quad [44]$$

où P est la polarisation.

Z est la contrainte.

d est la constante piézoélectrique.

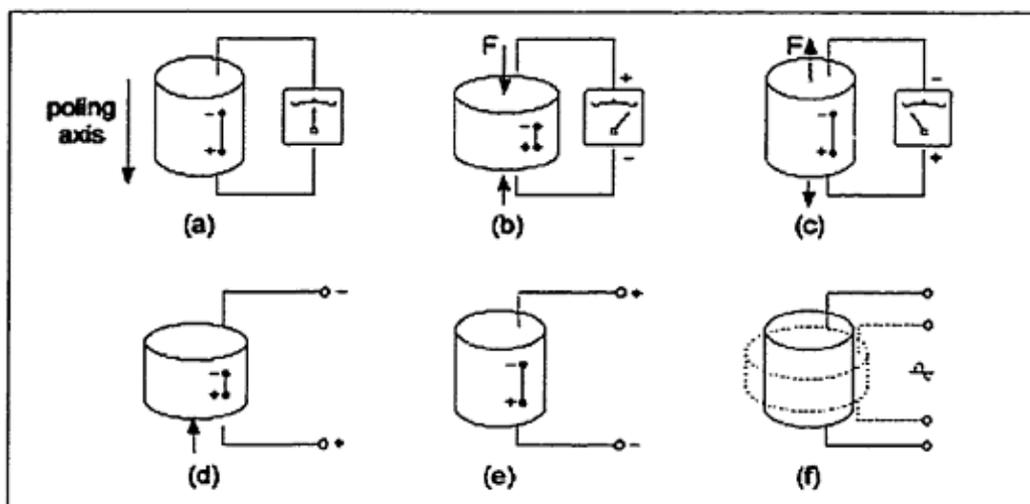
E est le champ électrique.

$\chi$  est la susceptibilité diélectrique.

e est la déformation élastique.

s est coefficient d'élasticité.

L'effet piézoélectrique se manifeste dans toutes les classes cristallines à l'exception des 11 classes de Laüe et de la classe 432 [44]. Le tableau IV et la figure 10 illustrent la relation qui existe entre la piézoélectricité et les groupes ponctuels de symétrie.

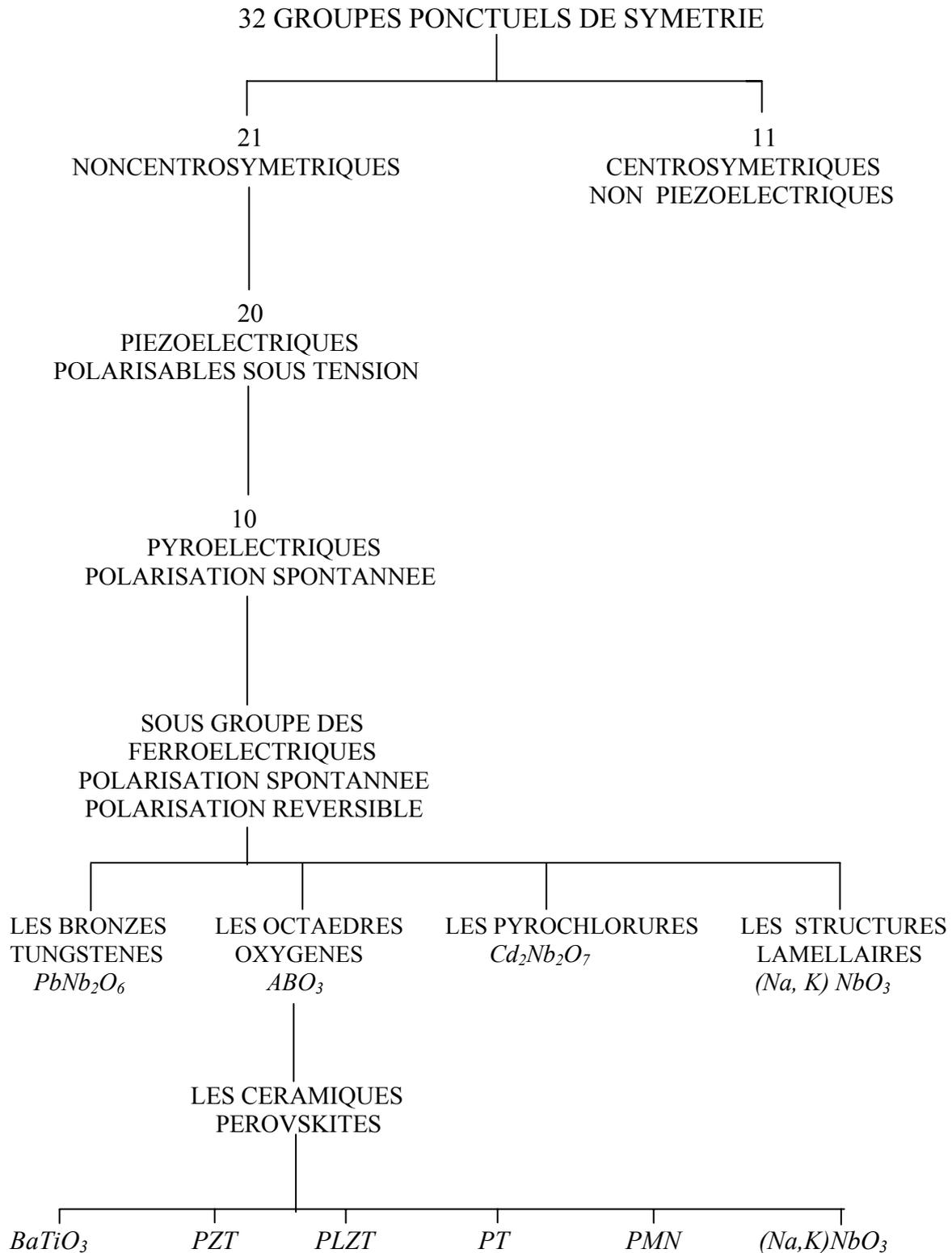


**Figure 9:** Effet piézoélectrique direct et inverse dans un cylindre à base de PZT

[APC International Ltd.: Piezoelectric Ceramics and Application Notes]

**Tableau IV:** Caractéristiques des 11 classes non-centrosymétriques

Système cristallin	Classe cristalline	Directions cristallographiques polaire	Propriété possible
Orthorhombique	222	Aucune	<b>PIEZOELECTRICITE</b>
Rhomboédrique	32	x,y,u (axes binaires)	
Quadratique	$\bar{4}$	Aucune	
	$\bar{4}2m$		
	422		
Hexagonal	$\bar{6}$	x,y,z	
	$\bar{6}2m$	Les 3 axes binaires	
	622	Aucune	
Cubique	23	Les 4 axes ternaires	
	$\bar{4}3m$		
	432	Aucune	Non piézo-électrique



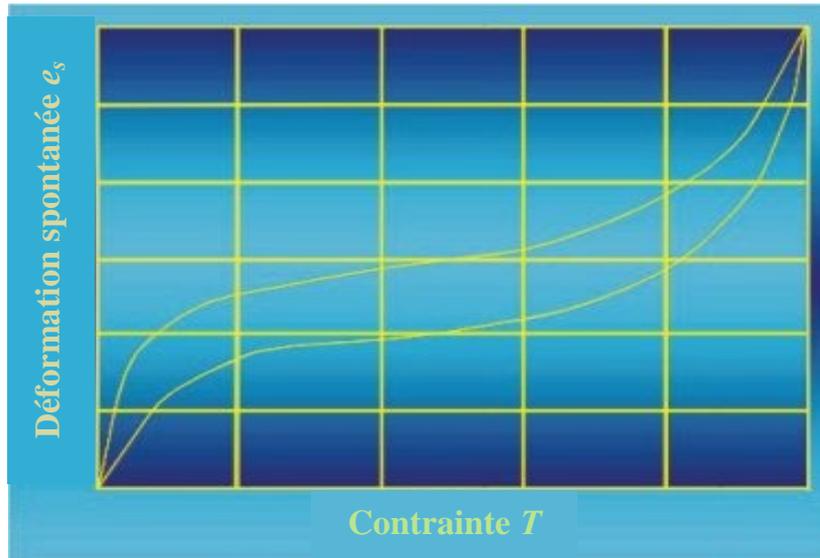
**Figure 10:** Relation entre la piézoélectricité et les groupes ponctuels de symétrie

### ***b.5. Ferroélasticité***

Un matériau est ferroélastique s'il possède au moins 2 états stables à l'échelle microscopique, énergiquement équivalents mais différents par leurs orientations en absence de toute force extérieure (contrainte mécanique ou champ électrique). On peut passer d'un état  $E_1$  à  $E_2$  par l'application d'une contrainte mécanique extérieure suffisamment faible pour ne pas entraîner la rupture du matériau et les variations du déplacement qui en résulte ne dépassent pas les dixièmes d'angström, ces différents états vont constituer le réseau cristallin.

La ferroélasticité est décrite par une grandeur physique appelée *déformation spontanée*  $e_s$ , elle est caractérisée par un tenseur symétrique de rang 2. Cette grandeur représente le matériau ferroélastique à contrainte nulle, et s'annule dans une phase dite *paraélastique* qui se produit à une température de transition appelée *Température de Curie ferroélastique*  $T_C$ .

Sous l'action d'une contrainte mécanique, un matériau ferroélastique décrit un cycle d'hystérésis déformation spontanée ( $e_s$ ) – contrainte  $T$  (Fig. 11). Il présente une déformation spontanée  $e_s$  à contrainte nulle. En outre, toute transition ferroélastique – paraélastique se produit nécessairement avec un changement du système cristallin [47], cette condition distingue les ferroélastiques des ferroélectriques dont les transitions de phases peuvent être associées à des groupes ponctuels appartenant au même système cristallin (transition du second ordre).



**Figure 11:** Cycle hystérésis déformation spontanée – contrainte

[schools.matter.org.uk/Content/HookesLaw/deformation.html]

### I.5.2. Caractéristiques diélectriques de $CaTiO_3$ et ses dérivés

Le développement rapide de l'industrie des télécommunications sans fil a créé une demande accrue de matériaux céramiques micro-onde. Ces matériaux doivent présenter une valeur élevée de la permittivité diélectrique  $\epsilon'_r$ , de faibles pertes diélectriques  $tg\delta$  et un coefficient de fréquence de résonance  $\tau_f \cong 0$  ppm/°C.

En augmentant les valeurs de  $\epsilon'_r$ , on peut réduire les dimensions de la céramique de l'état massif à une couche mince et par conséquent les appareils de télécommunication peuvent être miniaturisés. Alors qu'en augmentant les valeurs de  $Q$  des résonateurs et des filtres on peut améliorer la qualité des signaux magnétiques. A ce titre, la plupart des chercheurs se sont orientés vers l'optimisation des propriétés diélectriques de ces matériaux plutôt que vers de nouvelles synthèses. C'est ainsi que les céramiques à base de  $CaTiO_3$  se sont avérées des candidats potentiels pour la fabrication de composants électroniques de haute qualité dans le domaine des micro-ondes.

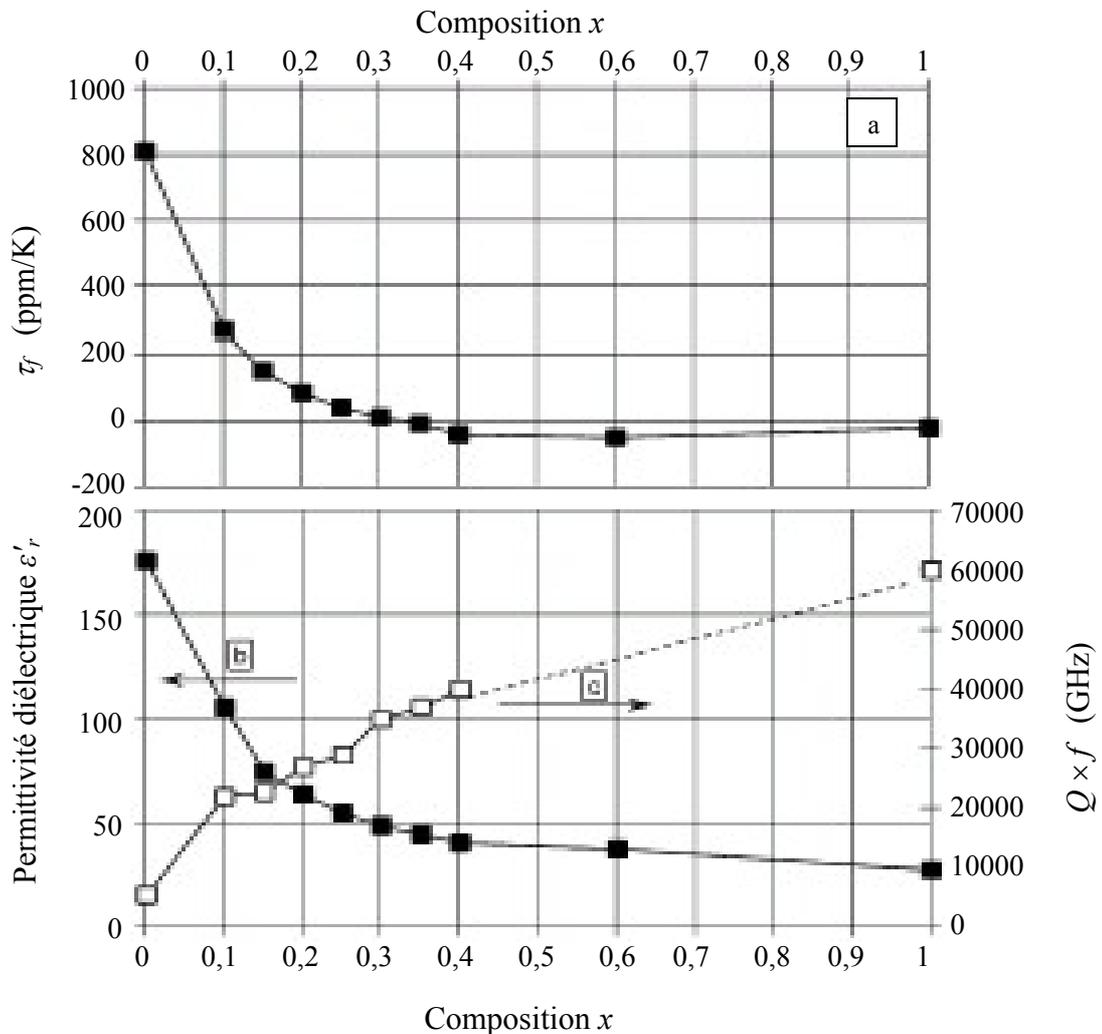
Des études récemment réalisées ont montré que  $CaTiO_3$  se caractérise par une grande permittivité diélectrique  $\epsilon'_r = 160$  et un coefficient de température de la permittivité diélectrique  $\tau_\epsilon = -1720$  ppm/°C [48]. Toutefois, son inconvénient majeur

est la grande valeur de son coefficient de fréquence de résonance  $\tau_f$  qui est d'environ +800 ppm/k [48]. Ce dernier est relié au coefficient de température de la permittivité diélectrique  $\tau_\varepsilon$  et au coefficient linéaire d'expansion thermique  $\alpha_L$  par la relation suivante:

$$\tau_f = -(\frac{1}{2} \tau_\varepsilon + \alpha_L) \quad [48] \quad \text{avec} \quad \tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)_P \quad [49]$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité absolue du matériau.

Durant la dernière décennie, les études se sont concentrées sur les solutions solides dérivées de  $CaTiO_3$  dans le but de diminuer  $\tau_f$  [3-6,42,49-59]. La figure 12 présente les variations de  $\tau_f$ ,  $\varepsilon'_r$  et  $Q \times f$  dans le système  $(1-x) CaTiO_3 - x NdAlO_3$  [42]. La grande valeur de  $\tau_f$  a été supprimée à une composition  $x = 0,35$ .



**Figure 12:** Variation des propriétés diélectriques micro-ondes dans le système  $(1-x) CaTiO_3 - x NdAlO_3$  à  $\sim 5$  GHz (a:  $\tau_f$ ; b:  $\varepsilon'_r$  et c:  $Q \times f$ ) [42]

Un comportement similaire a été aussi observé dans d'autres solutions solides à base de  $CaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  [50,60]. Ces deux pérovskites présentent un mode polaire soft mais ne subissent jamais de transitions de phases ferroélectriques. De tels diélectriques sont appelés "quantum paraelectrics" ou "incipient ferroelectrics", et sont caractérisés par de grandes valeurs de la permittivité diélectrique  $\epsilon'_r$ , du coefficient de température de la permittivité diélectrique  $\tau_\epsilon$  et du coefficient de fréquence de résonance  $\tau_f$  [61].

$CaTiO_3$  est le plus récent des matériaux appartenant à la famille des " quantum paraelectrics" [61,62]. Il est caractérisé par une permittivité de saturation à une température inférieure à 30 K [61,63], et suit la loi de Barrett [64] avec une  $T_I = 104$  K [65]:

$$\epsilon = A + C / [(T_I/2) \coth (T_I/2T) - T_0]$$

où:  $\chi$  est la susceptibilité magnétique.

$T_I$  est la température à laquelle les effets du quantum sont importants et la permittivité diélectrique montre une déviation de loi classique de Curie-Weiss.

## I.6. APPLICATIONS DE $CaTiO_3$ ET DE SES DERIVES

Le matériau  $CaTiO_3$  est très utilisé dans de nombreux domaines les plus connus étant:

- la conversion des hydrocarbures légers; et ce en raison de son fort pouvoir oxydant [1].
- le traitement et le stockage des déchets nucléaires: le titanate de calcium  $CaTiO_3$  est connu depuis longtemps comme étant le composé principal du produit synthétique SYNROC qui contient en outre  $BaAl_2Ti_2O_6$ ,  $CaZrTi_2O_7$  et  $TiO_2$ ; et ce, en raison de leur aptitude à former des solutions solides avec les terres rares: les lanthanides et les actinides [2].
- la fabrication des condensateurs [3-5] et des résonateurs [6] pour les circuits intégrés.

- la prévention par le marquage contre la falsification, la numérisation en imagerie ou la réalisation des disques optiques à très forte densité de stockage [7,66].
- la fabrication des prothèses orthopédiques avec des propriétés de surface très élevées [8,9].

# CHAPITRE II

*TECHNIQUES*

*EXPERIMENTALES*

## II.1. PREPARATIONS

### II.1.1. Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont:  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$  (rutile),  $MgF_2$  et  $LiF$ .

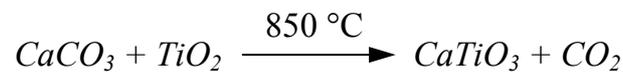
Le carbonate de calcium  $CaCO_3$  et l'oxyde de titane  $TiO_2$  sont des produits Merck titrant au moins de 99,9 %. Afin d'éliminer toute trace d'humidité, ils sont préalablement desséchés à 150 °C dans une étuve pendant 72 heures.

Les fluorures  $LiF$  et  $MgF_2$  sont des produits Merck de qualité suprapur. Ils sont dégazés sous vide à 150 °C pendant 4 heures afin de minimiser l'hydrolyse lors du frittage.

Tous ces composés sont conservés dans un dessiccateur.

### II.1.2. Synthèse des poudres et élaboration des céramiques

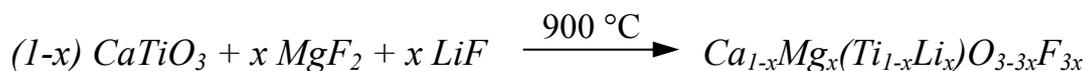
Le titanate de calcium  $CaTiO_3$  est préparé par réaction à l'état solide entre  $CaCO_3$  et  $TiO_2$  (rutile) selon la réaction suivante:



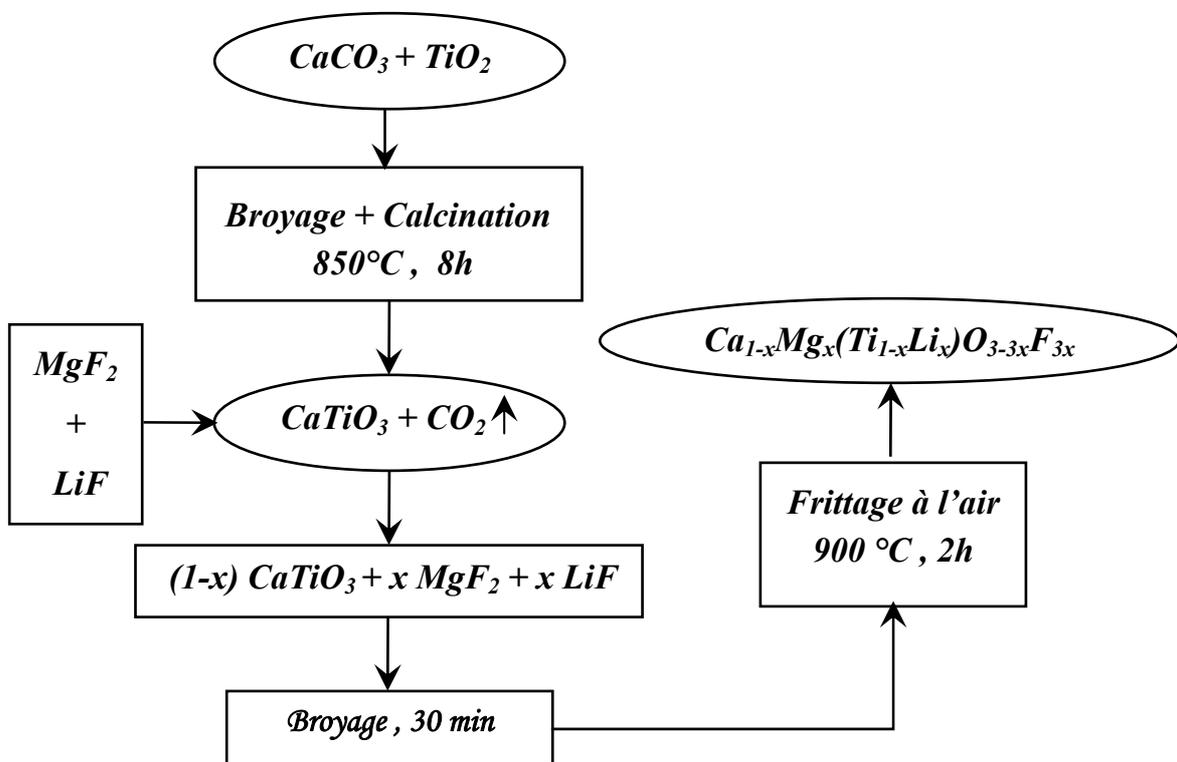
Après pesées en proportions stœchiométriques, le mélange des deux produits est d'abord homogénéisé puis longuement et finement broyé dans un mortier en agate. La poudre obtenue est calcinée à 850 °C pendant 8h dans une capsule en platine.

La perte de masse calculée après le traitement thermique correspond au départ du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et la pureté du produit synthétisé est contrôlée par diffraction des rayons X.

Les phases oxyfluorées sont synthétisées par réaction de  $CaTiO_3$  sur les fluorures  $MgF_2$  et  $LiF$  selon la réaction suivante:



Les différents mélanges de poudre sont d'abord homogénéisés puis finement broyés à sec dans un mortier en agate durant 30 minutes. Ensuite ils sont comprimés sous forme de disque de 13 mm de diamètre et d'environ 1 à 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique; la pression appliquée est de l'ordre de  $10^8$  Pa. La pastille obtenue est ensuite frittée en atmosphère libre à 900 °C pendant 2 heures sur des supports en zircone. La vitesse de chauffe est de 200 °C/h. La figure 13 résume le protocole de préparation de  $CaTiO_3$  et d'élaboration des céramiques  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .



**Figure 13:** Protocole de préparation de  $CaTiO_3$  et d'élaboration des céramiques  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

Après refroidissement des céramiques, les coefficients de retrait sur le diamètre ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) sont calculés par la relation:

$$\Delta\Phi/\Phi (\%) = [(\Phi_{initial} - \Phi_{final}) / \Phi_{initial}] \cdot 100$$

où:  $\Phi_{initial}$  et  $\Phi_{final}$  sont respectivement le diamètre de la céramique avant et après frittage.

## II. 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET D'ANALYSES

### II.2.1. Diffraction par Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette technique ne s'applique qu'à des milieux cristallins où les motifs sont répartis de façon ordonnée en plans réticulaires ( $hkl$ ) plus ou moins denses. Cette méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés.

L'analyse radiocristallographique faite sur les céramiques réduites en poudre que nous avons préparé, a permis d'identifier les différentes phases cristallines synthétisées et de contrôler leur pureté. L'identification est faite par comparaison des spectres DRX des phases synthétisées avec celui de  $CaTiO_3$ .

Le dépouillement des spectres est fait par un logiciel à partir la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

où:  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire.

$\lambda$  est la longueur d'onde de l'anticathode utilisée ( $\lambda_{Cu K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

$\theta$  est l'angle de diffraction.

$n$  est l'ordre de la réflexion.

Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons céramiques broyés en poudre fine à l'aide d'un diffractomètre de type "Philips PW 1710", utilisant la raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) émise par une anticathode de cuivre. L'enregistrement a été réalisé pas à pas, avec un temps de comptage d'une seconde par pas dans la gamme  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

La poudre à analyser est étalée sur une plaque porte-échantillon en aluminium. L'indexation des raies a été réalisée par isotypie avec  $CaTiO_3$  orthorhombique dans le réseau primitif ( $P$ ) à partir de la relation suivante:

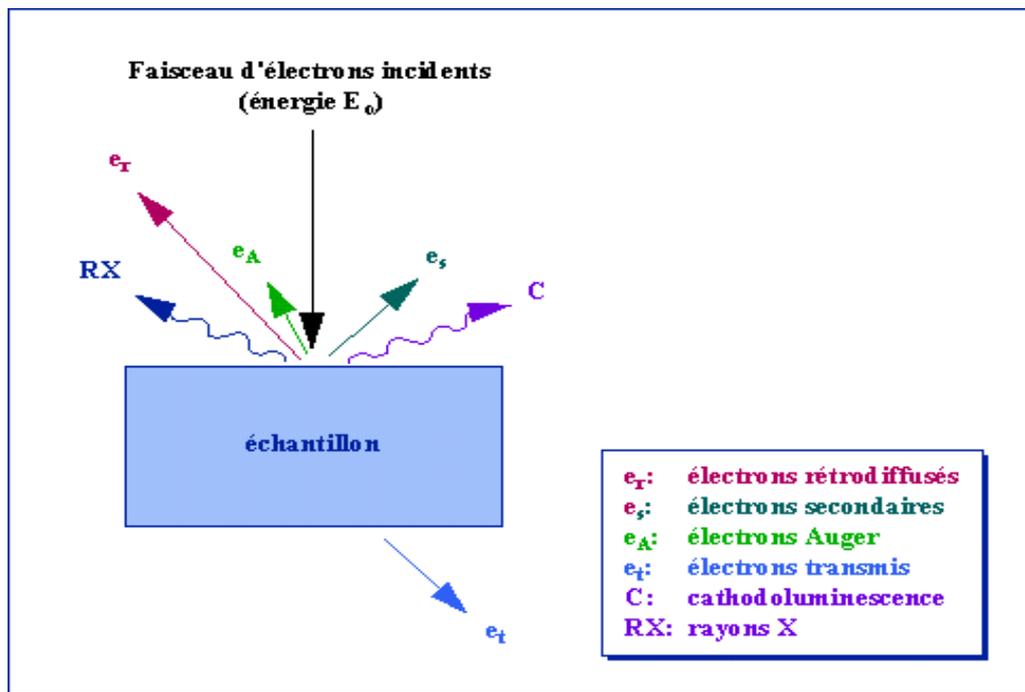
$$d_{hkl} = 1 / [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{1/2}$$

Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont calculés à partir des  $d_{hkl}$  obtenus, puis affinés sur ordinateur à l'aide d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés.

## II.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons incidents très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (Fig. 14).

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons incidents: des électrons Augers, des électrons rétrodiffusés (BSE), des électrons secondaires (SE) et des rayons X (RX) sont émis par l'échantillon puis sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



**Figure 14:** Représentation schématique de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon

[[www.unilim.fr/.../2003limo0048/these\\_body.html](http://www.unilim.fr/.../2003limo0048/these_body.html)]

Sous l'effet de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques de l'atome, certains électrons incidents de faible énergie ( $< 50$  eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires (SE) produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm) et qui nous donnera une information topographique de l'échantillon. A cet effet, la microscopie électronique à balayage est un outil de choix dans l'analyse granulométrique.

Les examens micrographiques par MEB ont été réalisés à l'aide d'un appareil "Philips ESEM FEG XL30" sur des fractures de céramiques sous faible pression de vapeur d'eau. Cette pression permet d'éviter la métallisation et d'atténuer les effets de charge d'espace. Elle permet aussi d'évacuer la chaleur due à l'échauffement de l'échantillon sous l'effet du faisceau électronique (effet Joule).

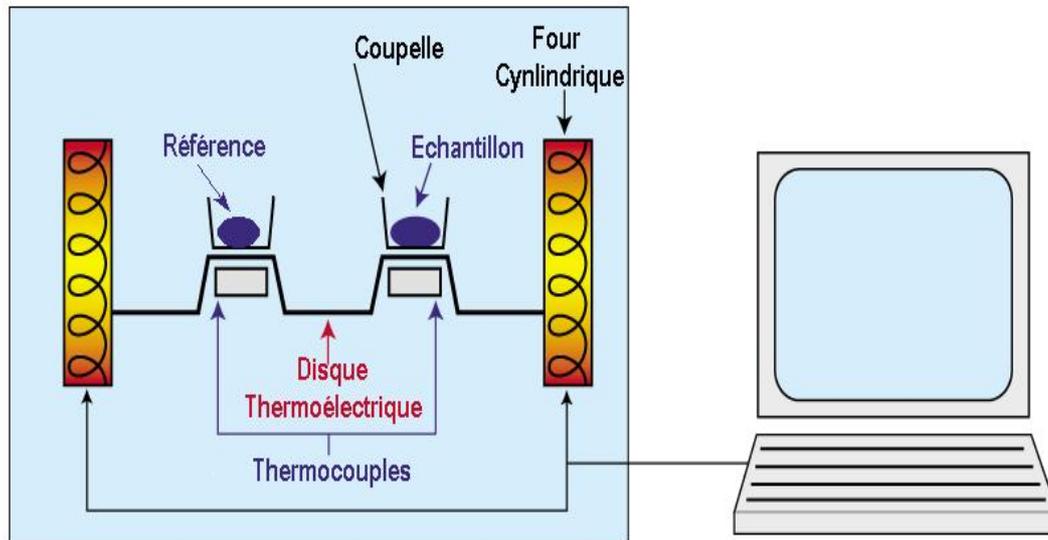
Par ailleurs, une analyse semi-qualitative des grains est effectuée à l'aide d'un EDAX (analyseur X à énergie dispersive) en exploitant les rayons X, les photons ou bien les électrons Auger et elle nécessite la mesure de l'intégrale des pics qui est proportionnelle à la concentration de l'élément concerné et ce en extrayant le fond continu du spectre obtenu. Cette analyse est faite en prenant en considération les corrections de numéro atomique, celle de l'absorption et de la fluorescence (correction ZAF).

### **II.2.3. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)**

Parmi les méthodes thermiques d'analyse, l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD), plus connue sous le nom de DSC (Differential Scanning Calorimetry), connaît un essor exceptionnel lié à plusieurs avantages: sa commodité de mise en œuvre, la faible masse d'échantillon utilisé, le spectre très simple et la gamme très large des phénomènes enthalpiques qui peuvent être étudiés.

La DSC consiste à maintenir une différence de température nulle entre la substance étudiée et une substance inerte de référence, placées dans des chambres séparées, et soumises à la même variation linéaire ou isothermale de température et au

même environnement, et à mesurer l'énergie nécessaire fournie soit à l'échantillon étudié soit à la référence (généralement par effet Joule) (Fig. 15).



**Figure 15:** Principe de l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

[[www.bolton.ac.uk/fire/DSC.png](http://www.bolton.ac.uk/fire/DSC.png)]

Comme pour l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), les surfaces des pics enregistrés en fonction de la température, sont liées aux effets thermiques: réaction exothermique (cristallisation) ou endothermique (fusion), et peuvent être calibrées soit par effet Joule soit par comparaison avec un pic obtenu lors d'une transformation d'enthalpie connue.

La DSC permet d'observer les températures de transitions de phase du premier et du second ordre qui mettent en jeu de très faibles énergies, ainsi que les températures de transformation telles que la fusion et la cristallisation. Elle permet en outre, de déterminer les variations thermodynamiques accompagnant ces transitions telles que les variations d'entropie ( $\Delta S$ ), les variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et les chaleurs spécifiques  $C_p$ , et cela par calcul de l'aire du pic de la courbe  $d(\Delta H)/dt = f(T)$ , entre deux différentes températures  $T_1$  et  $T_2$ , au moyen de la relation suivante:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\Delta H}{dt} dt$$

La chaleur spécifique  $C_p$  est reliée à la vitesse du flux de chaleur  $d(\Delta H)/dt = f(T)$  de l'échantillon par la relation qui suit:

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

où:  $m$  est la masse de l'échantillon.

$dT_p/dt$  est la vitesse de chauffe programmée.

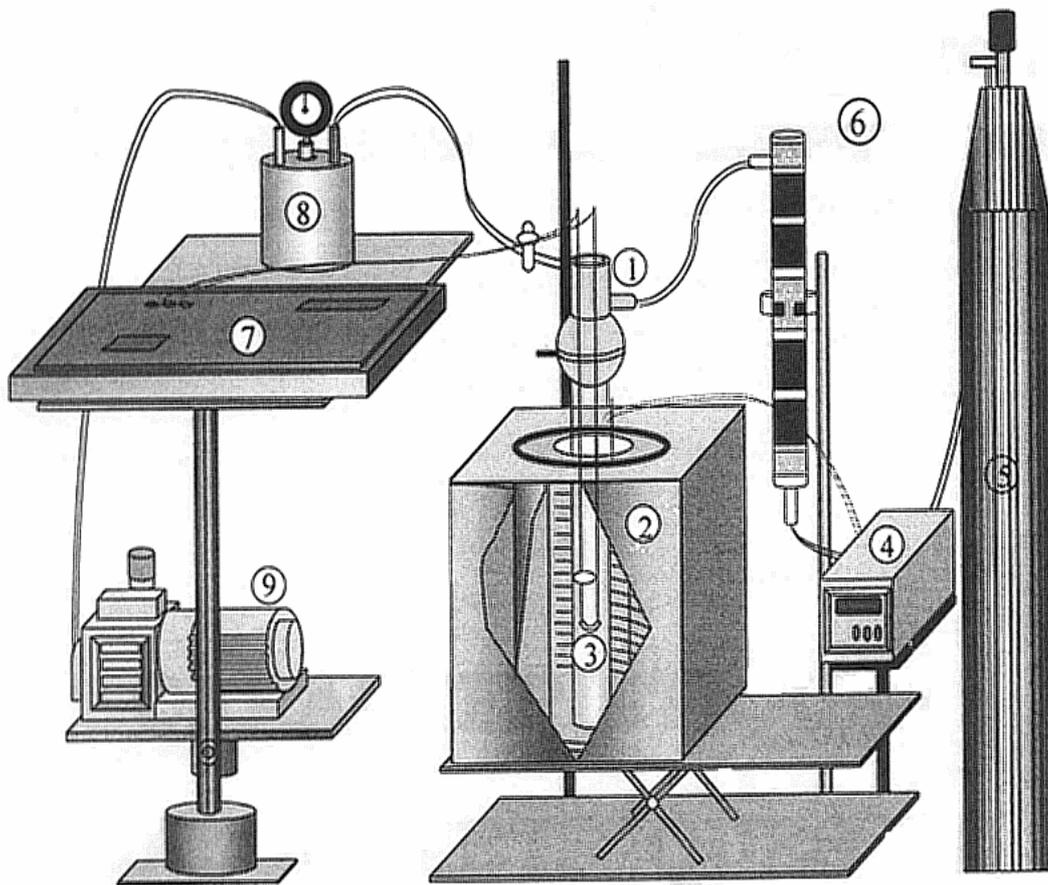
L'échantillon à analyser est placé dans une coupelle d'aluminium scellée sous azote ( $N_2$ ). La mesure différentielle du flux de chaleur est effectuée à l'aide de deux thermocouples reliés à un enregistreur.

Les analyses DSC ont été effectuées sur des échantillons céramiques broyées en poudre très fine. Les mesures ont été réalisées à la chauffe de la température ambiante à 600 °C avec une vitesse de 10 °C/min, sous un courant d'azote de 20 ml/min. L'appareil utilisé est de type "PERKIN-ELMER" (DSC 7).

#### **II.2.4. Mesures diélectriques**

Les faces circulaires de la céramique sont préalablement polies puis recouvertes d'une mince couche d'argent. Cette céramique est ensuite placée entre deux électrodes cylindriques en nickel qui assurent le contact électrique, ce qui donne naissance à un condensateur plan. L'ensemble est introduit dans une cellule de mesure en verre pyrex qui permet des manipulations sous vide dynamique ou sous atmosphère inerte. La cellule de mesure est chauffée à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur de température de type CORECI-MICROCOR 4.

Les mesures diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un pont de mesure de type LCR DATA-BRIDGE 9341, RACAL DANA à deux fréquences 100 Hz et 1 kHz dans une gamme de températures allant de 500°C à l'ambiante. La vitesse de refroidissement est de 5°C/min (Fig. 16).



**Figure 16:** Dispositif expérimental de mesures diélectriques [67]

- |                              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| 1- Cellule de mesure         | 6- Colonne d'absorption (filtre) |
| 2- Four                      | 7- Pont de mesure LCR            |
| 3- Echantillon               | 8- Piège à azote                 |
| 4- Régulateur de température | 9- Pompe à vide                  |
| 5- Azote (N <sub>2</sub> )   |                                  |

Les permittivités relatives réelle et imaginaire ( $\epsilon'_r$ ,  $\epsilon''_r$ ) et le facteur de perte diélectrique ( $\text{tg}\delta$ ) sont reliés aux dimensions de la céramique ( $e, S$ ), à la capacité mesurée ( $C_x$ ) et au facteur de qualité ( $Q$ ) par les relations suivantes:

$$\epsilon_r = (C_x - C_p) / C_0 \quad \text{avec} \quad C_0 = \epsilon_0 S / e$$

soit

$$\epsilon_r = (e/S) \cdot (C_x - C_p) / \epsilon_0 \quad \text{et} \quad \text{tg}\delta = \epsilon''_r / \epsilon'_r = 1/Q$$

où:  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  (F/m).

$C_p$  est la capacité des armatures sans échantillon.

$C_0$  est la capacité du condensateur à vide.

$S$  est la surface de l'échantillon.

$e$  est l'épaisseur de l'échantillon

## II.2.5. Test catalytique

Un test catalytique a été effectué sur 200 mg d'échantillon céramique, broyé en poudre, afin d'évaluer les propriétés catalytiques de nos matériaux. L'échantillon est prétraité sous un flux d'azote ( $N_2$ ) avec un débit de 2 l/h pendant 1 heure à 200 °C.

Après activation sous azote, le catalyseur est porté à la température de la réaction (200°C), l'azote est remplacé par le mélange réactionnel (isopropanol et azote) avec un débit 1 l/h. le test catalytique a duré 5 heures.

A la sortie du réacteur, les produits et le réactif sont séparés et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID (Détecteur à Ionisation de Flammes). Un système d'échantillonnage automatique permet de suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps.

Le taux de conversion de l'alcool (% *TTG*) est calculé au moyen de la relation suivante:

$$\% \text{TTG} = \frac{\sum K_{fi} \cdot S_i}{S_r + \sum K_{fi} \cdot S_i} \cdot 100$$

où:  $S_i$  et  $S_r$  sont la surface du pic du produit et du réactif relevée sur le chromatogramme.

$K_{fi}$  est la constante de formation du produit ( $i$ ).

$K_{fpropène} = 1$ ,  $K_{féthér} = 2$  et  $K_{facétone} = 1,37$

Alors que la sélectivité (% *Sel*) en produit ( $i$ ) est donnée par la relation:

$$\% Sel = \frac{K_{fi} \cdot S_i}{\sum K_{fi} \cdot S_i} \cdot 100$$

## CHAPITRE III

# *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

## III.1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES MATERIAUX OXYFLUORES DERIVES DE $CaTiO_3$

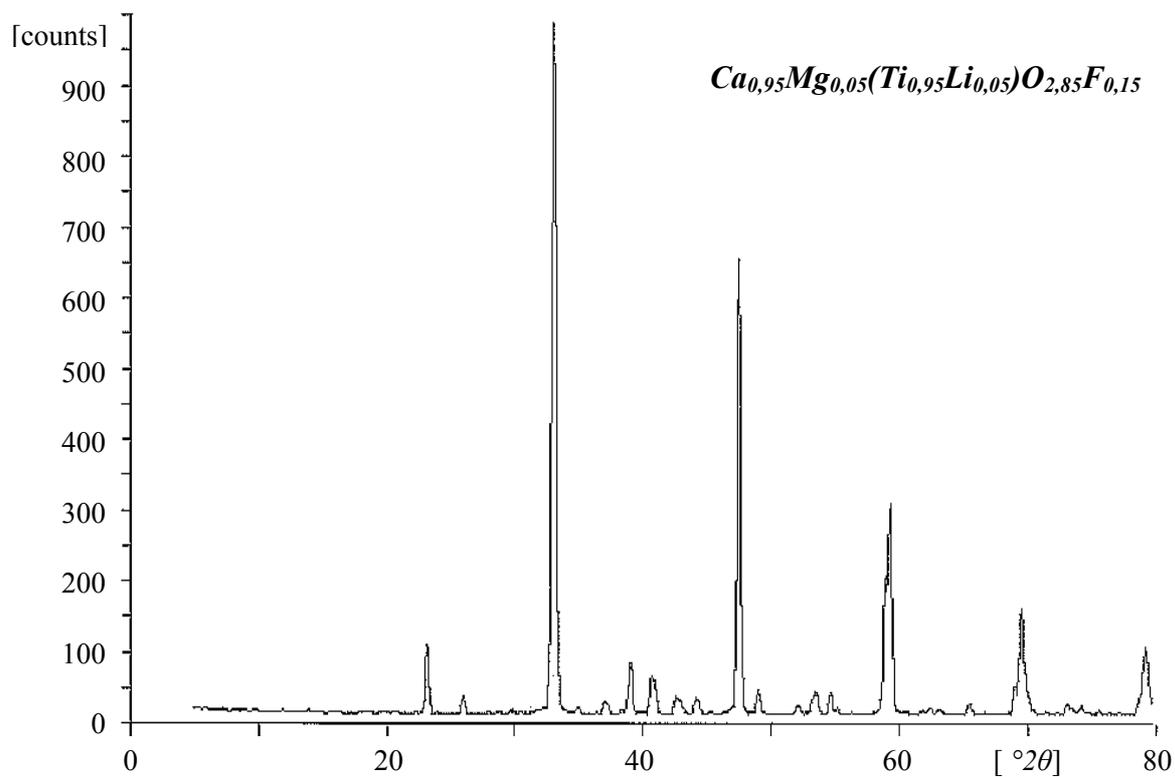
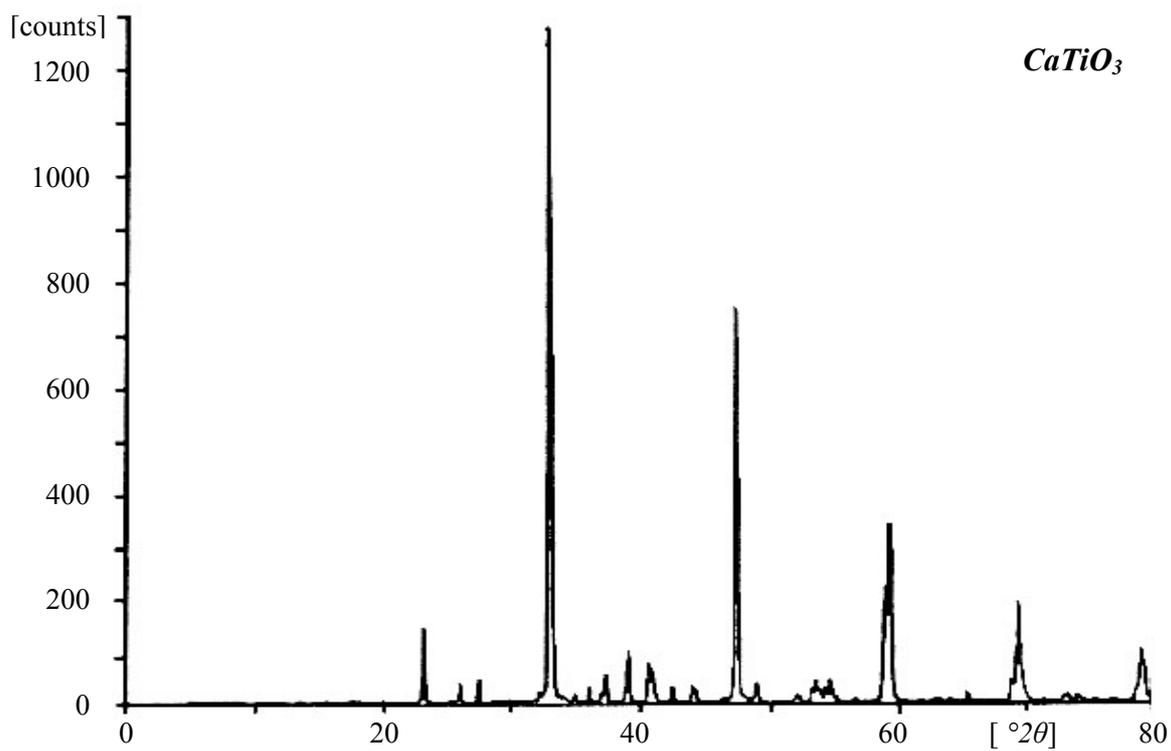
### III.1.1. Etude cristallographique

L'étude du système chimique  $(1-x) CaTiO_3 - x MgF_2 - x LiF$  a permis d'isoler de nouvelles phases oxyfluorées de composition  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  dans la gamme de composition  $0 \leq x \leq 0,25$  [68,69].

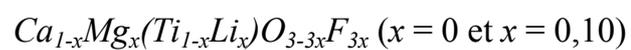
A température ambiante, les spectres des phases obtenues ont été indexés par isotypie avec  $CaTiO_3$  orthorhombique. Les figures 17, 18 et 19 illustrent le spectre DRX à 300 K du  $CaTiO_3$  pur et ceux des phases oxyfluorées obtenues. Les tableaux V, VI et VII regroupent des données radiocristallographiques ( $(hkl)$ ,  $d_{hkl}$ ,  $I/I_0$ ) des phases  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .

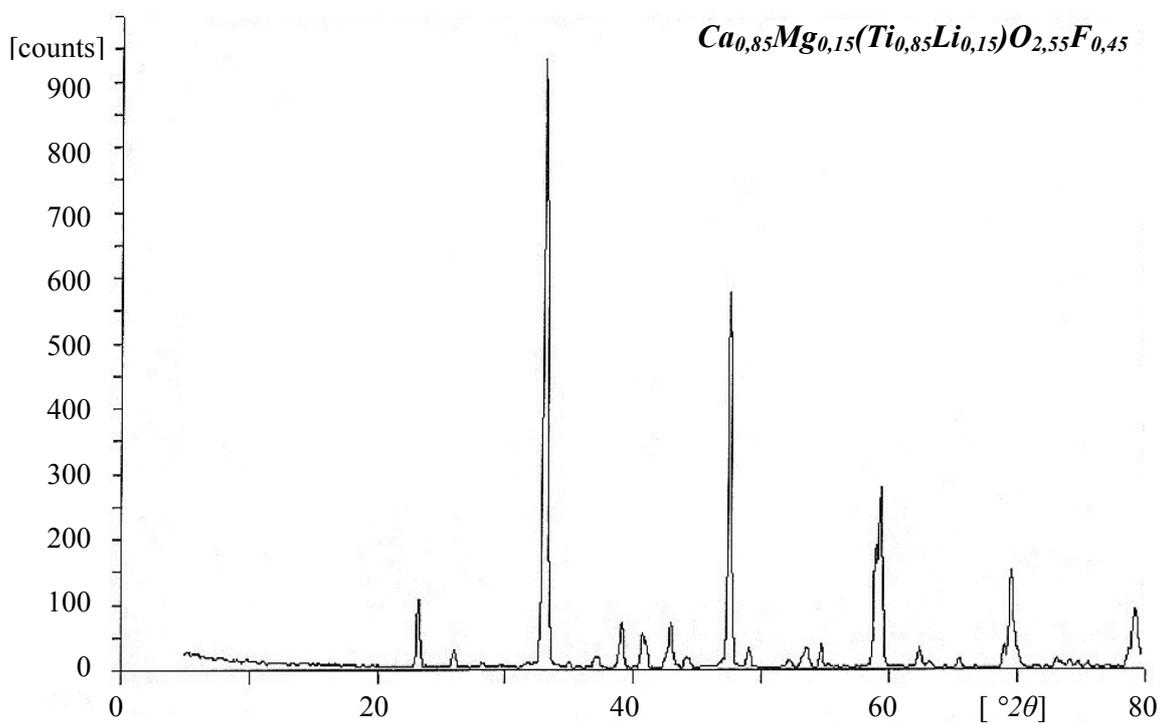
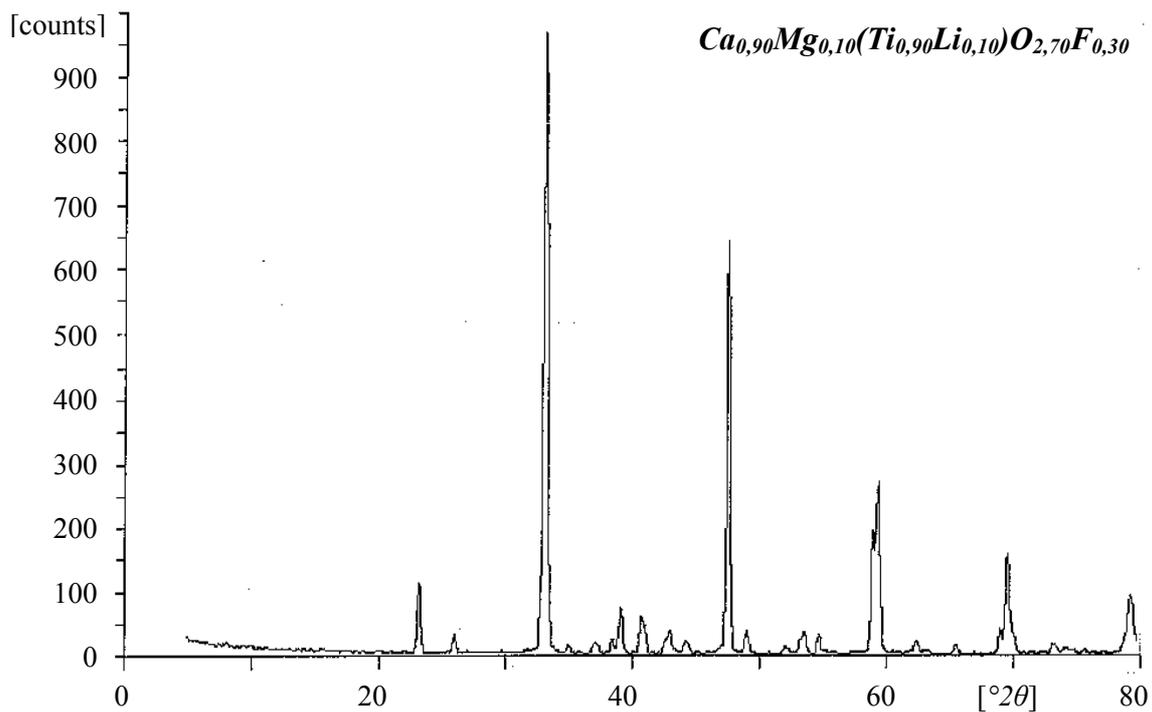
Le tableau VIII donne les valeurs des paramètres cristallins ( $a, b, c$ ) et celles du volume de maille  $V$  avec les écarts type à 300 K. La figure 20 présente la variation de ces paramètres en fonction de la composition  $x$ .

Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont pratiquement constants avec la composition  $x$ , ceci est dû aux octaèdres  $TiO_6$  et  $LiF_6$  qui possèdent une taille voisine; la légère augmentation de la taille de  $Ti^{4+}$  à  $Li^+$  est compensée par la diminution du rayon ionique de  $O^{2-}$  par rapport à celui de  $F^-$  ( $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ ;  $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$ ;  $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ;  $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ) (en coordinence 6) [70].

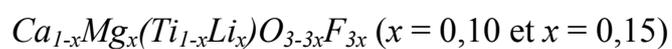


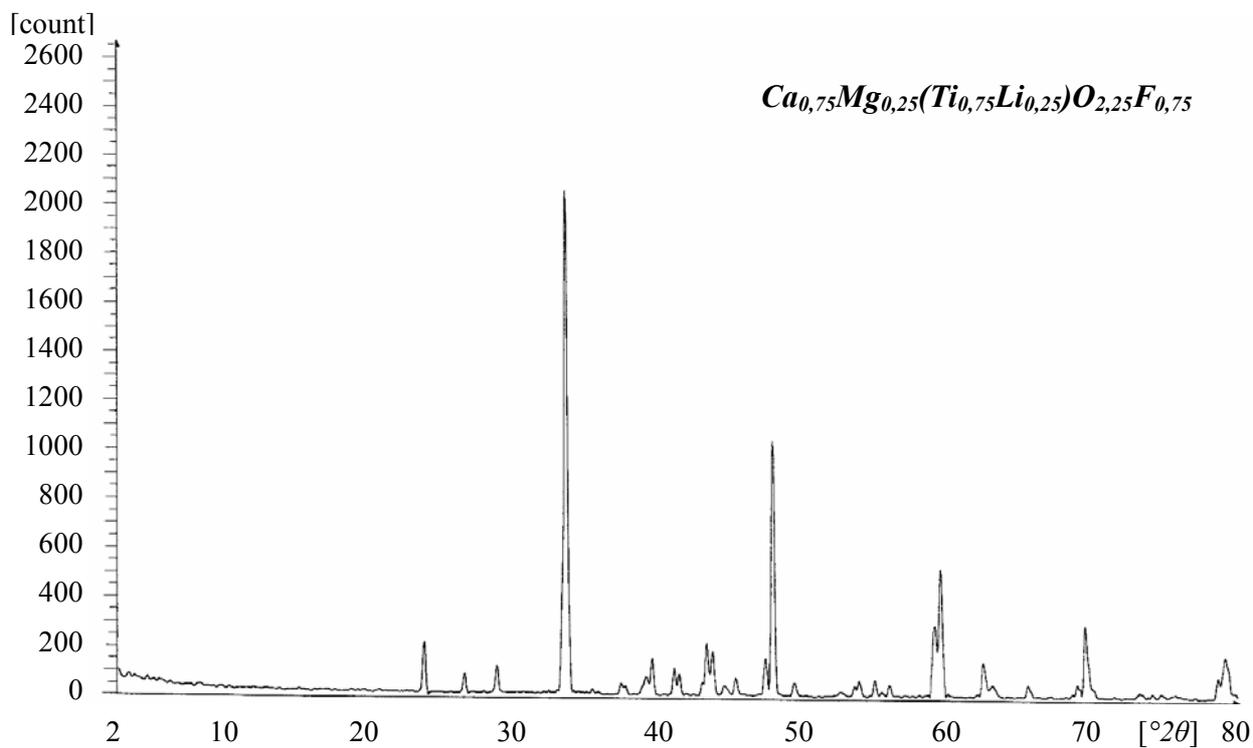
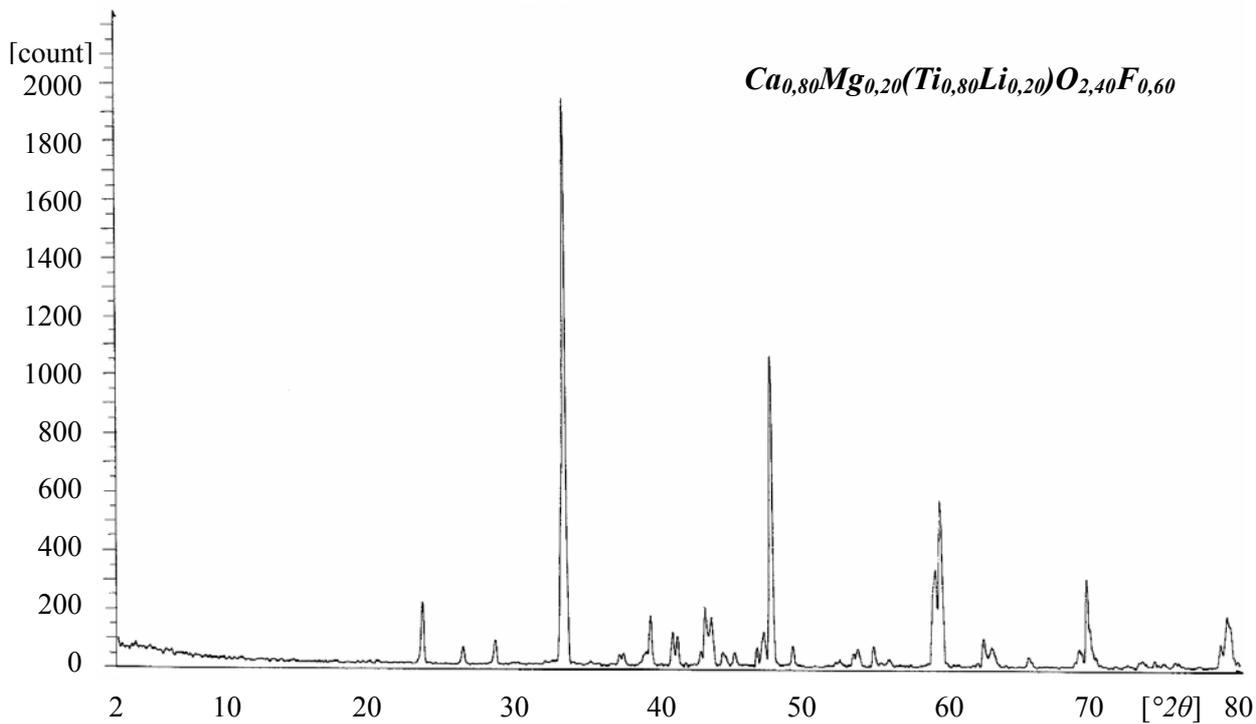
**Figure 17:** Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition



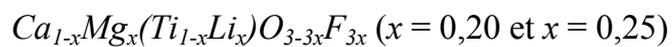


**Figure 18:** Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition





**Figure 19:** Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition



**Tableau V:** Indexation et intensités des raies DRX à 300 K

<i>CaTiO<sub>3</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cat</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
020	3,828	3,826	15,5
111	3,423	3,421	3,7
200	2,724	2,721	25,6
121	2,705	2,705	100
210	2,566	2,564	1
102	2,408	2,410	3,5
031	2,304	2,305	6,5
220	2,219	2,218	4,6
022	2,202	2,199	3,7
131	2,124	2,122	1,7
122	2,039	2,039	1
040	1,914	1,913	39,9
230	1,858	1,861	2
132	1,749	1,752	<1
301	1,720	1,719	1,1
222	1,710	1,710	1,9
311	1,677	1,677	1,7
023	1,625	1,623	<1
321	1,569	1,568	6,6
240	1,565	1,565	10
042	1,558	1,559	15,1
241	1,502	1,503	<1
051	1,470	1,472	<1
331	1,425	1,425	<1
400	1,360	1,360	1,7
242	1,353	1,352	7,3
152	1,292	1,292	<1
060	1,277	1,275	<1
323	1,209	1,209	3,4

<i>Ca<sub>0,95</sub>Mg<sub>0,05</sub>(Ti<sub>0,95</sub>Li<sub>0,05</sub>)O<sub>2,85</sub>F<sub>0,15</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cat</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
101	3,825	3,828	14,3
111	3,424	3,423	3,2
200	2,723	2,722	28,1
121	2,705	2,704	100
210	2,567	2,564	<1
102	2,414	2,413	1,2
031	2,304	2,302	7,1
220	2,22	2,21	5,3
022	2,202	2,200	5
131	2,1206	2,1207	2,5
221	2,052	2,050	1,5
202	1,916	1,914	37,1
040	1,912	1,910	35,4
230	1,85	1,86	1,8
231	1,755	1,758	<1
301	1,72	1,71	1,1
222	1,7118	1,7115	1,8
311	1,679	1,677	2,1
113	1,6635	1,6638	<1
321	1,569	1,568	8,5
240	1,565	1,563	11,5
042	1,557	1,558	15,1
123	1,554	1,556	7,8
051	1,4702	1,4702	<1
331	1,426	1,425	<1
400	1,362	1,361	1,8
242	1,353	1,352	8,3
004	1,349	1,346	4,7
401	1,3190	1,3197	<1
332	1,2955	1,2957	<1
341	1,279	1,278	<1
313	1,257	1,258	<1
402	1,215	1,214	1
323	1,2100	1,2105	3,2
204	1,2065	1,2067	2,6

**Tableau VI:** Indexation et intensités des raies DRX à 300 K

<i>Ca<sub>0,90</sub>Mg<sub>0,10</sub>(Ti<sub>0,90</sub>Li<sub>0,10</sub>)O<sub>2,70</sub>F<sub>0,30</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
101	3,82	3,81	14,9
111	3,42	3,40	3,3
200	2,72	2,71	29,9
121	2,7	2,6	100
210	2,56	2,55	1
201	2,43	2,42	<1
102	2,4	2,3	1,1
211	2,34	2,30	1,6
130	2,306	2,301	5,9
220	2,22	2,21	6,8
022	2,2	2,1	4,1
131	2,12	2,11	1,8
221	2,05	2,04	1,4
122	2,03	2,02	<1
202	1,91	1,90	35,8
230	1,86	1,85	1,9
310	1,761	1,762	<1
301	1,72	1,71	1,1
141	1,71	1,70	2
311	1,68	1,67	2,4
321	1,569	1,564	9,6
240	1,565	1,560	10,3
042	1,557	1,551	14,4
123	1,55	1,54	6,1
331	1,426	1,421	<1
400	1,36	1,35	2,1
242	1,35	1,34	10,1
004	1,34	1,33	5,1
332	1,294	1,291	<1
341	1,278	1,274	<1
313	1,257	1,252	<1
421	1,247	1,244	<1
124	1,21	1,22	1
402	1,211	1,210	3,2
323	1,209	1,205	3,5
204	1,2	1,1	2,4

<i>Ca<sub>0,85</sub>Mg<sub>0,15</sub>(Ti<sub>0,85</sub>Li<sub>0,15</sub>)O<sub>2,55</sub>F<sub>0,45</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
020	3,824	3,823	17
111	3,41	3,42	3,6
002	2,7230	2,7236	29,1
121	2,704	2,705	100
102	2,432	2,430	1,3
201	2,4141	2,4144	1,4
211	2,303	2,302	5,9
022	2,2187	2,2182	4,4
220	2,204	2,201	4,2
131	2,120	2,121	1,4
122	2,053	2,051	1,4
202	1,9158	1,9151	33,6
040	1,9113	1,9115	30,3
212	1,858	1,857	1,5
231	1,750	1,752	<1
103	1,721	1,720	1,2
222	1,7123	1,7123	2,1
311	1,6643	1,6644	<1
123	1,5694	1,5690	8,3
042	1,565	1,564	10,2
321	1,5573	1,5574	14,2
312	1,470	1,471	<1
133	1,4263	1,4260	<1
004	1,362	1,361	2,1
242	1,3529	1,3529	8,6
400	1,349	1,346	4,6
043	1,3161	1,3165	<1
340	1,31	1,30	<1
401	1,3072	1,3073	<1
332	1,291	1,292	<1
143	1,279	1,278	<1
420	1,26	1,27	<1
313	1,2591	1,2593	<1
204	1,2157	1,2153	1,1
161	1,2092	1,2092	3,5
402	1,206	1,207	2,6

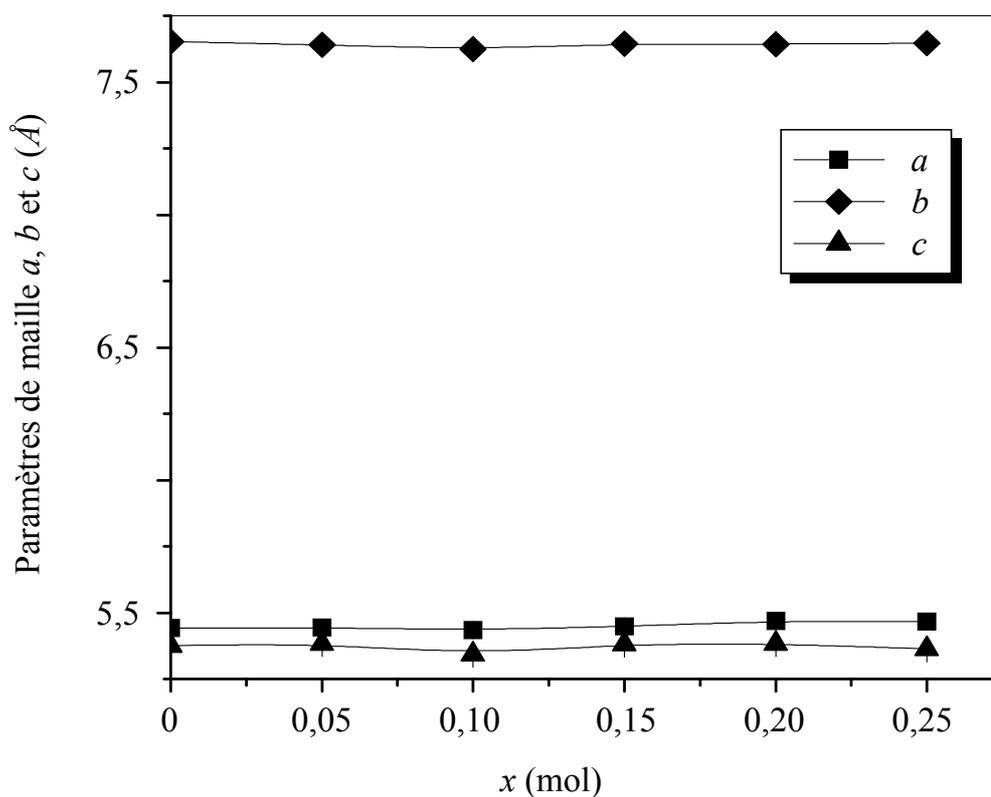
**Tableau VII:** Indexation et intensités des raies DRX à 300 K

<i>Ca<sub>0,80</sub>Mg<sub>0,20</sub>(Ti<sub>0,80</sub>Li<sub>0,20</sub>)O<sub>2,40</sub>F<sub>0,60</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
101	3,830	3,836	11,4
111	3,420	3,428	3,6
120	3,16	3,13	4,9
121	2,700	2,707	100
201	2,430	2,437	2,3
102	2,410	2,415	2,6
211	2,320	2,322	2,9
031	2,300	2,302	9,1
220	2,220	2,223	6,4
022	2,2000	2,2007	5,6
131	2,11	2,12	10,2
221	2,050	2,055	2,8
122	2,02	2,04	2,8
202	1,93	1,91	6,4
040	1,9100	1,9109	54,6
230	1,860	1,863	4
301	1,720	1,726	2,7
222	1,710	1,714	3,6
311	1,680	1,684	4
113	1,65	1,66	1,7
321	1,570	1,573	17,4
240	1,560	1,566	29,6
203	1,4	1,5	5,5
330	1,480	1,482	3,9
331	1,43	1,42	2,3
400	1,360	1,367	3,6
242	1,350	1,353	15,9
341	1,280	1,281	1,7
402	1,22	1,21	4,6
323	1,210	1,212	9,4
204	1,21	1,20	7,8

<i>Ca<sub>0,75</sub>Mg<sub>0,25</sub>(Ti<sub>0,75</sub>Li<sub>0,25</sub>)O<sub>2,25</sub>F<sub>0,75</sub></i>			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>I/I<sub>0</sub></i> (%)
101	3,83	3,82	10,5
111	3,420	3,423	4,5
120	3,16	3,13	5,9
121	2,700	2,705	100
210	2,570	2,574	1,6
201	2,430	2,435	2,7
211	2,33	2,32	4,1
031	2,300	2,302	7,7
220	2,220	2,223	5,7
022	2,2	2,1	4,6
131	2,11	2,12	10,6
221	2,050	2,054	2,4
122	2,02	2,03	3,8
202	1,93	1,91	7,8
040	1,910	1,911	50,7
230	1,860	1,864	3
132	1,7500	1,7503	1,3
222	1,710	1,711	3,4
311	1,680	1,683	3,7
113	1,6	1,5	2,8
321	1,570	1,572	14,5
240	1,560	1,566	25,6
203	1,490	1,496	7,2
330	1,480	1,482	2,8
331	1,43	1,42	2,8
400	1,360	1,366	2,9
242	1,350	1,352	14,6
233	1,2900	1,2904	1,6
143	1,2700	1,2701	1,3
402	1,22	1,21	4,6
323	1,2100	1,2106	8,6

**Tableau VIII:** Paramètres cristallins et volume à 300 K

Composition	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$CaTiO_3$	5,443(7)	7,653(1)	5,376(8)	223,93878
$Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	5,4448(7)	7,641(11)	5,384(71)	224,03459
$Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	5,434(20)	7,621(32)	5,344(22)	221,36972
$Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	5,443(12)	7,643(18)	5,381(12)	223,88051
$Ca_{0,80}Mg_{0,20}(Ti_{0,80}Li_{0,20})O_{2,40}F_{0,60}$	5,468(26)	7,643(41)	5,383(27)	225,00704
$Ca_{0,75}Mg_{0,25}(Ti_{0,75}Li_{0,25})O_{2,25}F_{0,75}$	5,467(24)	7,646(36)	5,363(27)	224,24293



**Figure 20:** Variation des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  des phases

$Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  en fonction de  $x$

### III.1.2. Etude microstructurale

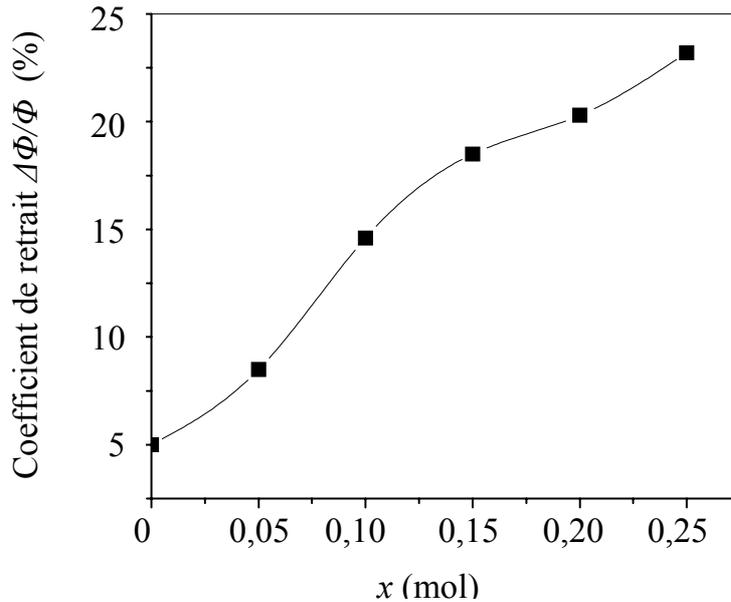
Les valeurs du retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) calculées sont reportées sur le tableau IX.

**Tableau IX:** Valeurs du coefficient de retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ )

Composition	$\Delta\Phi/\Phi$ (%)
$CaTiO_3$	5
$Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	8,5
$Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	14,6
$Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	18,5
$Ca_{0,80}Mg_{0,20}(Ti_{0,80}Li_{0,20})O_{2,40}F_{0,60}$	20,3
$Ca_{0,75}Mg_{0,25}(Ti_{0,75}Li_{0,25})O_{2,25}F_{0,75}$	23,2

Après frittage à 900 °C pendant 2 h, la céramique  $CaTiO_3$  pur est très fragile. Les oxyfluorures  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  par contre sont très durs et difficile à fracturer et à broyer.

La figure 21 montre que le retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) augmente avec l'ajout du mélange fluoré  $MgF_2 + LiF$ . Ce résultat permet de conclure que ces fluorures jouent un rôle très favorable sur le frittage de  $CaTiO_3$ . Par conséquent, la céramique sera de plus en plus dense au fur et à mesure que l'addition des composés fluorés augmente.

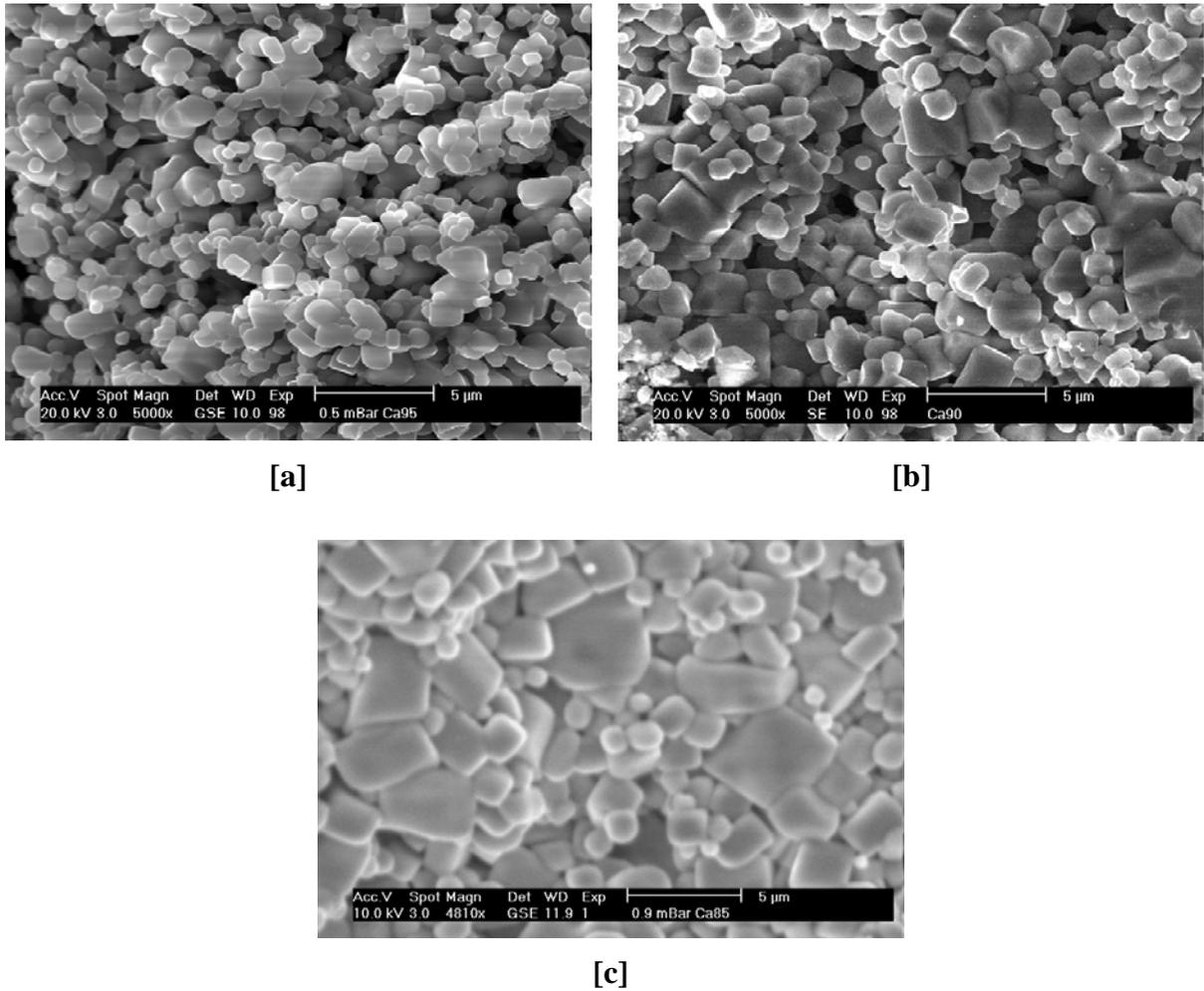


**Figure 21:** Variation du coefficient de retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) avec la composition  $x$

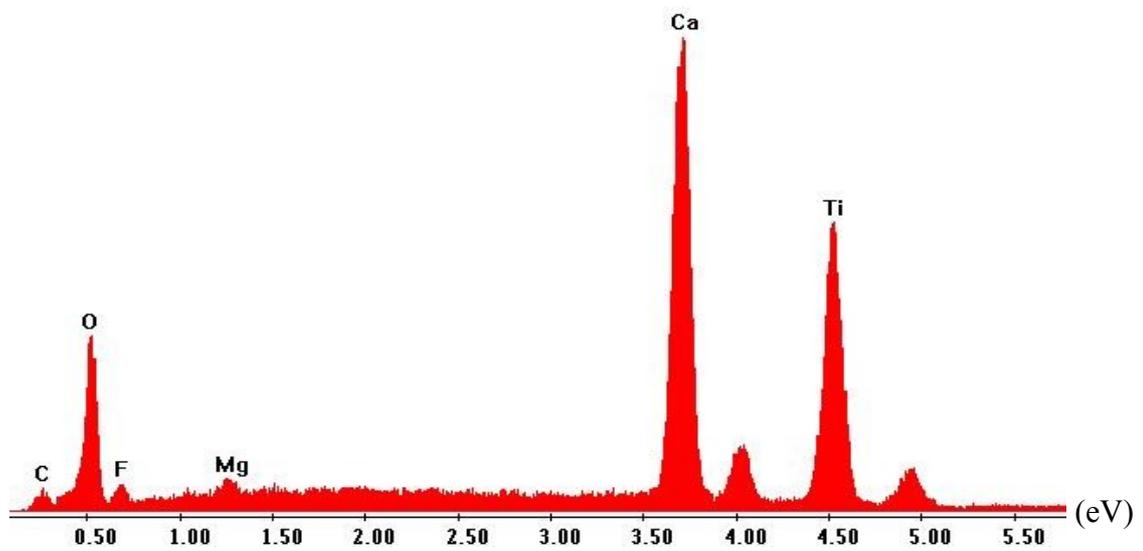
L'examen micrographique comparatif des trois microstructures de composition  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ ,  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$  et  $Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$  (Fig. 22) montre une morphologie non régulière des grains avec une porosité intergranulaire. En outre, on relève une répartition non homogène des grains, plus prononcée dans la céramique correspondant à  $x = 0,05$  (Fig. 22[a]); puis elle diminue graduellement avec le taux en fluorure. On constate également une augmentation de taille et une structuration des grains lorsque la concentration en fluor augmente. Ces résultats confirment ceux obtenus pour le retrait.

La céramique  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$  (Fig. 22[a]) présente des grains avec une taille qui varie entre 0,5 et 2,5  $\mu\text{m}$ . Pour  $x = 0,10$  (Fig. 22[b]) et  $x = 0,15$  (Fig. 22[c]) la taille des grains varie de 0,5 à 4  $\mu\text{m}$  et de 1 à 5  $\mu\text{m}$  respectivement.

La figure 23 illustre à titre d'exemple le spectre de microanalyse globale réalisé sur la céramique  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ . Le lithium  $Li^+$  n'apparaît pas dans tous les spectres des céramiques analysées car les éléments légers dont le numéro atomique  $Z$  est inférieur à celui du bore ( $Z = 5$ ) ne sont pas détectés par l'EDAX relié au MEB même si leur concentration est élevée dans l'échantillon analysé. Le carbone  $C$  n'est pas pris en compte dans le calcul des teneurs car il est dû à l'effet de contamination.



**Figure 22:** Microstructures des céramiques  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  frittées à 900 °C pendant 2h ([a]  $x = 0,05$ ; [b]  $x = 0,10$ ; [c]  $x = 0,15$ )



**Figure 23:** Spectre de microanalyse de la phase  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$

## III.2. TRANSITIONS DE PHASES ET PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

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

### III.2.1. Transitions de phases des oxyfluorures $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

Les analyses DSC ont décelé une à deux anomalies thermiques selon la composition. Les faibles énergies ( $\Delta H < 0,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) mises en jeu laissent supposer que les transitions de phases sont du second ordre. Ces transitions engendrent des changements de groupes ponctuels sans modification du système cristallin.

Deux transformations ont été détectées dans le domaine de compositions  $0,05 < x \leq 0,25$ , alors qu'une seule transition a été observée pour l'oxyfluorure  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ . La seconde apparaît probablement à une température supérieure à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (limite de la cellule de mesure).

Le tableau X regroupe les températures de transitions et les enthalpies  $\Delta H$  correspondantes. La figure 24 illustre les courbes DSC obtenues pour les oxyfluorures  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  ( $x = 0,05; 0,10$  et  $0,15$ ). Ces températures ont été déterminées en effectuant des zoom successifs de  $80$  à  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ , de  $110$  à  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  et de  $200$  à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivement.

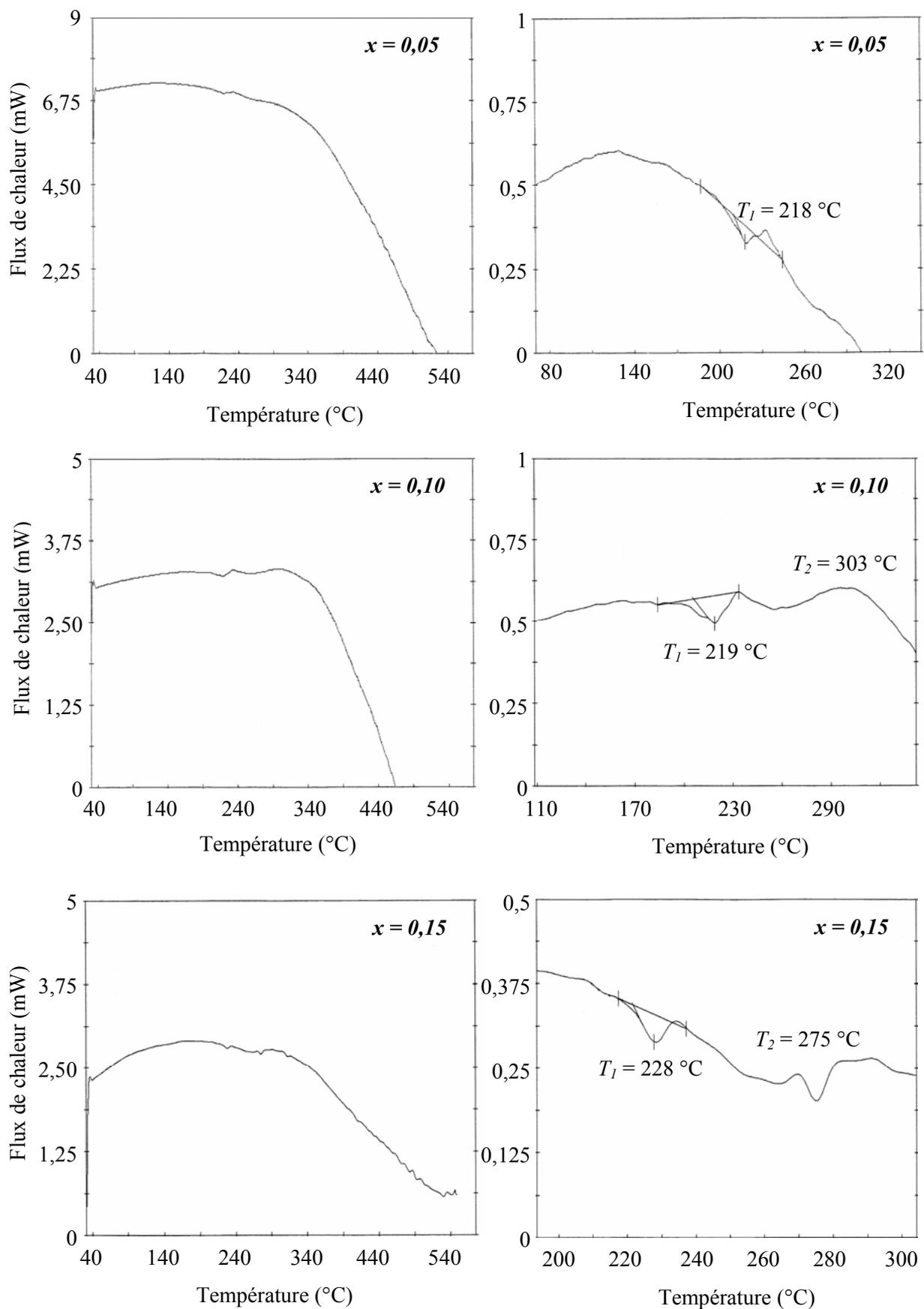
**Tableau X:** Températures des transitions de phases et variation d'enthalpie

Composition	$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_1$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_2$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$	218	- 0,0014	*	-
$Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$	219	- 0,062	303	0,118
$Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$	228	-	275	-

\*: Température non décelée.

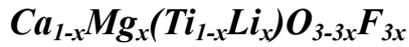
-: Enthalpie non décelée.

Les valeurs de  $T_1$  sont pratiquement constantes alors que celles de  $T_2$  diminuent. Cette diminution est principalement due à la substitution de l'oxygène  $O$  par le fluor  $F$  [71].

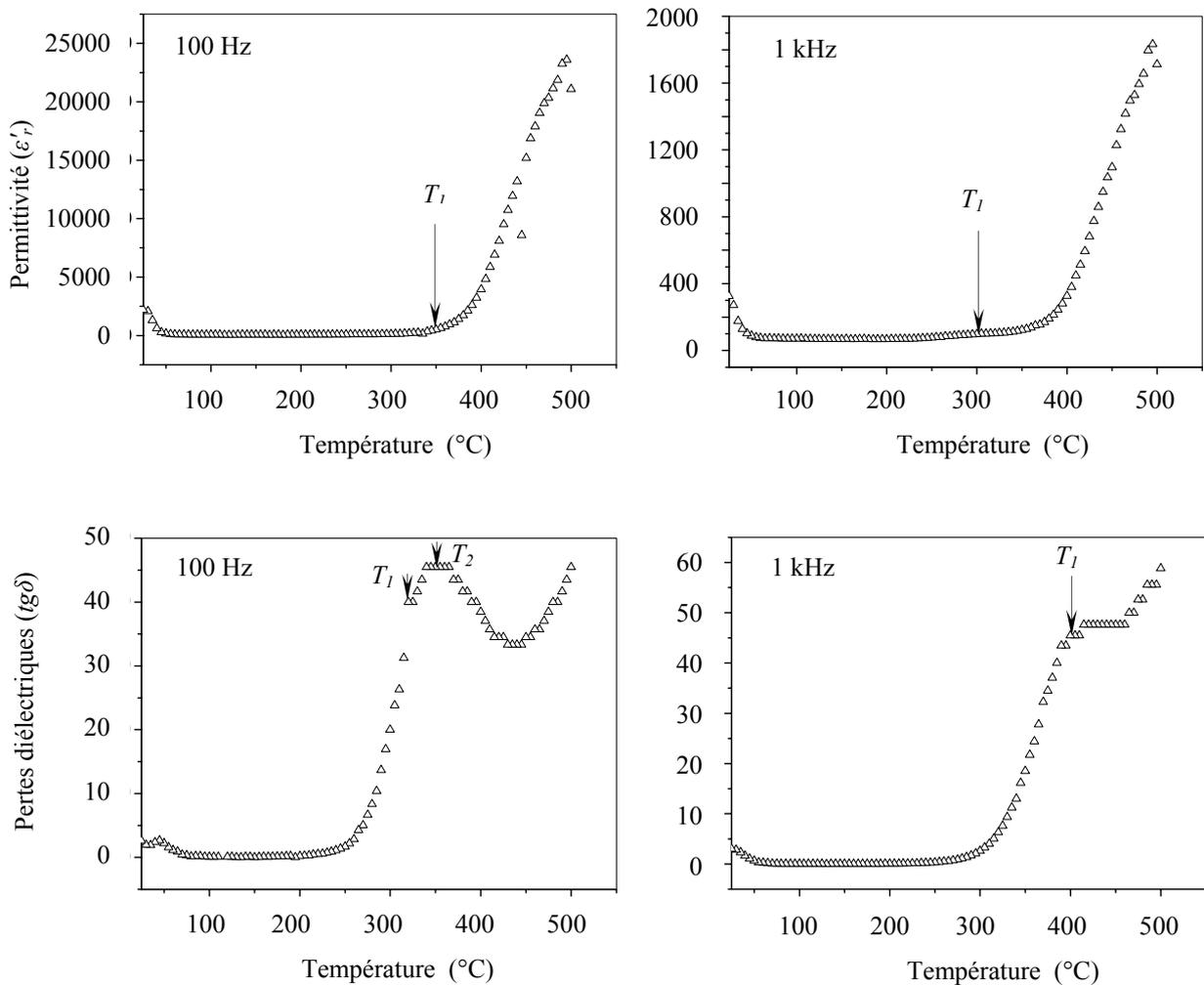


**Figure 24:** Courbes DSC des oxyfluorures  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  frittés à 900 °C pendant 2h

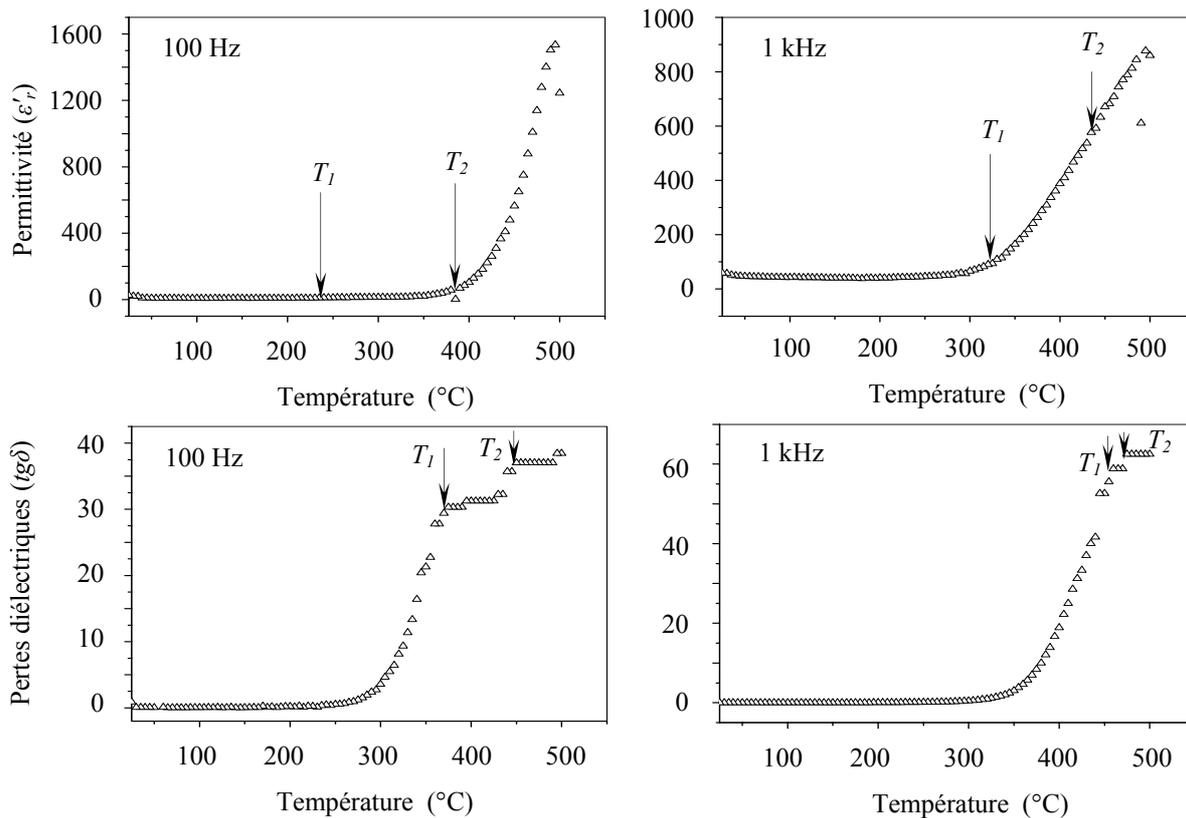
### III.2.2. Propriétés diélectriques des oxyfluorures



Les mesures diélectriques ont décelé une à deux anomalies diélectriques selon la composition. Les phénomènes apparaissent plutôt sous forme d'épaulement et sont plus évidents sur les courbes  $tg\delta-T$ . Ces résultats confirment ceux obtenus par DSC. Les figures 25, 26 et 27 donnent les courbes diélectriques obtenues pour les céramiques  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  ( $x = 0,05; 0,10$  et  $0,15$ ) à 100 Hz et 1 kHz.

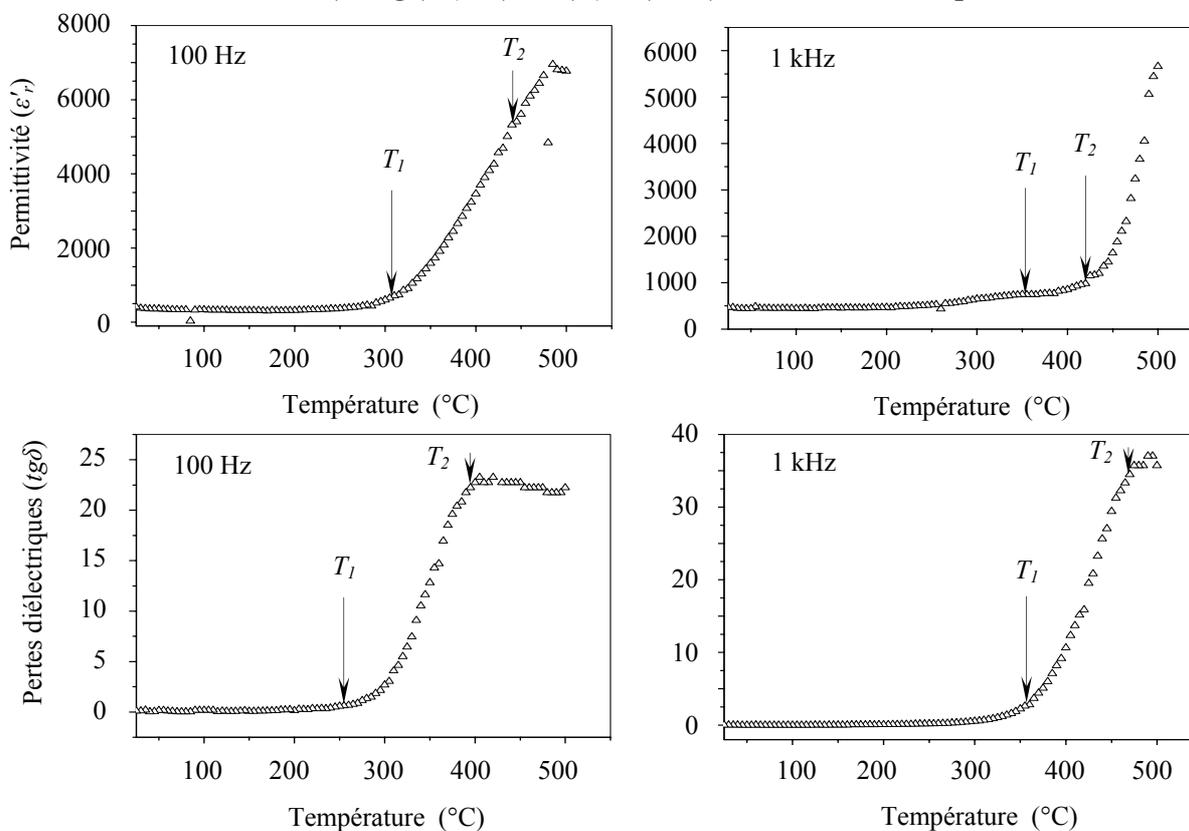


**Figure 25:** Variations de  $\epsilon'_r$  et  $tg\delta$  avec la température de l'oxyfluorure  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$  fritté à 900 °C pendant 2 h



**Figure 26:** Variations de  $\epsilon'_r$  et  $tg\delta$  avec la température pour l'oxyfluore

$Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$  fritté à 900 °C pendant 2 h



**Figure 27:** Variations de  $\epsilon'_r$  et  $tg\delta$  avec la température pour l'oxyfluore

$Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{0,55}F_{0,45}$  fritté à 900 °C pendant 2 h

Les courbes  $\varepsilon'_r-T$  et  $tg\delta-T$  présentent pratiquement la même allure pour toutes les compositions. Les valeurs de  $\varepsilon'_r$  et  $tg\delta$  sont faibles et pratiquement stables en température entre 25 et  $\sim 250$  °C. Ces variations sont conformes aux caractéristiques des matériaux pour la fabrication des condensateurs de type I. Cependant, les valeurs de  $tg\delta$  sont trop élevées et restent à améliorer (pour ce type de condensateurs les valeurs de  $tg\delta$  doivent être inférieures à  $3.10^{-3}$ ). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans nos recherches antérieures [4,5,56]. Le tableau XI regroupe les températures de transitions, ainsi que les valeurs de  $\varepsilon'_r$  et  $tg\delta$  à 25 °C.

**Tableau XI:** Températures de transitions et valeurs de  $\varepsilon'_r$  et  $tg\delta$  à 25 °C

$Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$						
100 Hz				1 kHz		
$x$	$T_1, T_2$ (°C)	$\varepsilon'_r$	$tg\delta$	$T_1, T_2$ (°C)	$\varepsilon'_r$	$tg\delta$
0,05	317 , *	2216	3	405 , *	326	3
0,10	373 , 448	932	1	455 , 473	67	0,4
0,15	259 , 395	629	0,2	359 , 464	474	0,1

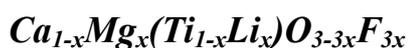
\*: Température non décelée.

Les valeurs de la permittivité diélectrique  $\varepsilon'_r$  ainsi que celles des pertes diélectriques  $tg\delta$  augmentent avec la température de transition. L'écart qui existe entre les valeurs des températures de transitions de phases obtenues par DSC et mesures diélectriques est relié aux techniques d'analyses utilisées qui sont différentes. La seconde transition de phase n'a pas pu être décelée pour la composition  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ , elle existe probablement à une température supérieure à 500 °C, limite supérieure de la cellule de mesure.

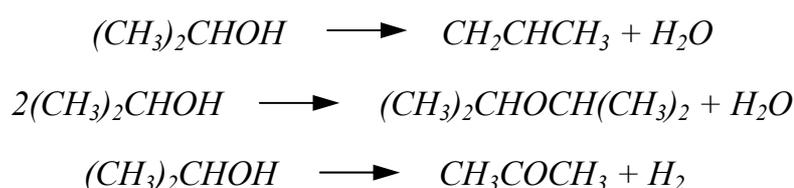
Au-delà de  $\sim 250$ , les courbes  $\varepsilon'_r-T$  et  $tg\delta-T$  deviennent croissantes dans tout le domaine exploré. Cette augmentation est essentiellement due à la forte conductivité provoquée par l'ion lithium  $Li^+$  qui est de l'ordre de  $10,8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .

on observe en outre sur les courbes  $tg\delta-T$  un phénomène qui pourrait être caractéristique d'une relaxation [72]; il est plus évident dans le cas de la composition  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ , où un pic apparaît sur la courbe  $tg\delta-T$  (100 Hz) à une température  $T_2$  égale à 357°C. Ce pic n'est plus visible à 1 kHz, il s'est probablement décalé vers une température supérieure à 500 °C.

### III.3. COMPORTEMENT CATALYTIQUE DES OXYFLUORURES



La décomposition des alcools (éthanol, méthanol, isopropanol,...) est une réaction test, utilisée généralement pour évaluer les propriétés catalytiques acido-basiques et rédox d'un solide. Ainsi, la décomposition de l'isopropanol peut se dérouler selon les trois mécanismes suivants:



La déshydratation de l'alcool en propène et/ou en éther diisopropylique nécessite des sites acides de Lewis et/ou de Brønsted et sa déshydrogénation en acétone, des sites basiques et/ou rédox.

Testé dans la décomposition de l'isopropanol à 200 °C, le composé  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$  conduit à une conversion en alcool de 19,8 % et les produits formés sont le propène et l'acétone avec des sélectivités de 61,4 et 38,6 % respectivement. L'éther diisopropylique n'est pas observé dans nos conditions opératoires [73].

Les résultats préliminaires suggèrent que le solide  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$  possède des propriétés catalytiques (conversion de l'ordre de 20%) et des propriétés acide et basique.

La sélectivité élevée en propène (de l'ordre de 60%) est attribuée à l'acidité de Lewis due à la présence de plusieurs cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Li^+$ ).

*CONCLUSIONS*

*ET*

*PERSPECTIVES*

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude du système chimique  $CaTiO_3 - MgF_2 - LiF$  a permis d'isoler une nouvelle solution solide  $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$  limitée au domaine de composition  $0 \leq x \leq 0,25$ . Les phases ont été indexées par isotypie avec  $CaTiO_3$  orthorhombique. Les paramètres de maille varient très faiblement avec la substitution  $x$ .

L'analyse comparative des microstructures des trois oxyfluorures  $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ ,  $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$  et  $Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$  a montré une porosité essentiellement intergranulaire. Cette porosité diminue au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. L'ajout des fluorures  $MgF_2$  et  $LiF$  améliore le frittage.

L'examen par DSC a révélé une à deux transitions de phases selon la composition. Les faibles énergies mises en jeu lors de ces transformations traduisent que ces transitions sont de second ordre. Les mesures diélectriques ont confirmé les résultats obtenus par DSC. Les transitions de phases sont plus évidentes sur les courbes  $tg\delta-T$ . Les valeurs de  $\varepsilon'_r$  et  $tg\delta$  sont faibles et pratiquement stables en température entre 25 et  $\sim 250$  °C. Ces variations sont conformes aux caractéristiques des matériaux pour la fabrication des condensateurs de type I. Cependant, les valeurs de  $tg\delta$  sont trop élevées et restent à améliorer.

Les résultats de la réactivité de ces matériaux dans la réaction test de décomposition de l'isopropanol permettent d'envisager des applications dans le domaine de la catalyse pour ces oxyfluorures.

La suite de ce travail consistera à utiliser d'autres techniques plus pointues telles que la DRX à haute température, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et les mesures diélectriques à des fréquences plus élevées afin d'approfondir nos recherches sur ces matériaux qui possèdent un intérêt évident dans le domaine des applications et d'élucider les phénomènes décelés par DSC.

# *BIBLIOGRAPHIE*

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Andersen A.G., Hayakawa T., Tsunoda T., Orita H., Shimizu M. and Takehira K., Preparation and characterization of CaTiO<sub>3</sub>-based perovskitic oxides as catalysts for partial oxidation of light hydrocarbons, *Catalysis Letters* **18**, 37-48 (1993).
- [2]. Hanajiri Y., Yokoi H., Matsui T., Arita Y., Nagasaki T., Shigematsu H., Phase equilibria of CaTiO<sub>3</sub> doped with Ce, Nd and U, *J. Nucl. Mater.* **247**, 285-288 (1997).
- [3]. Wang R.P., Tao C.J., Nb-doped CaTiO<sub>3</sub> transparent semiconductor thin films, *Journal of Crystal Growth* **245**, 63–66 (2002).
- [4]. Cherfouh H., Mezroua A., Melouani B. and Benziada – Taïbi L., DSC and Dielectric Investigations in New Oxifluoride Ceramics Ca(Ti<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)O<sub>3-3x</sub>F<sub>3x</sub>, *Key Engineering Materials* **206-213**, 1305-1308 (2002).
- [5]. Mezroua A., Taïbi – Benziada L., Effects of Processing Parameters on the Dielectric Properties of Ca(Ti<sub>0.95</sub>Li<sub>0.05</sub>)O<sub>2.85</sub>F<sub>0.15</sub> Ceramics, *Key Engineering Materials* **264-268**, 1281-1284 (2004).
- [6]. Taïbi - Benziada L., Mezroua A., Von Der M-Hüll R., CaTiO<sub>3</sub> Related Materials For Resonators, *Ceramics – Silikáty* **48(4)**, 180-184 (2004).
- [7]. Kang S.Y., Byun J.W., Kim J.Y., Suh K.S. and Kang S.G., Cathodoluminescence Enhancement of CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> by Ga Addition, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24(5)**, 566-568 (2003).
- [8]. Manso M., Langlet M. and Martinez-Duart J.M., Testing sol-gel CaTiO<sub>3</sub> coatings for biocompatible applications, *Materials Science and Engineering* **C23**, 447-450 (2003).
- [9]. Holliday S., Stanishevsky A., Crystallization of CaTiO<sub>3</sub> by sol–gel synthesis and rapid thermal processing, *Surface & Coatings Technology* **188–189**, 741– 744 (2004).
- [10]. Preda M., Caldararu M. and Dragan M.A., Concerning about synthesis and

- sintering of  $\text{CaTiO}_3$  in presence of mineralisers, *Key Engineering Materials* **206-213**, 147-150 (2002).
- [11]. Evans I. R., Howard J.A.K., Sreckovic T., Ristic M.M., Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate,  $\text{CaTiO}_3$ , *Materials Research Bulletin* **38**, 1203–1213 (2003).
- [12]. Manik S.K., Pradhan S.K., Microstructure characterization of ball milled prepared nanocrystalline perovskite  $\text{CaTiO}_3$  by Rietveld method, *Materials Chemistry and Physics* **86**, 284–292 (2004).
- [13]. Kutty T.R.N. and Vivekanandan R., Preparation of  $\text{CaTiO}_3$  fine powders by the hydrothermal method, *Materials Letters* **5(3)**, 79-83 (1987).
- [14]. Calzada M.L., Martin M.J., Ramos P., Mendiola J., Sirera R., Da Silva M.F. and Soares J.C., Effect of Compositions and Annealing Conditions on the Properties of Sol-Gel Prepared Calcium-Modified Lead Titanate Thin Films, *J. Phys. Chem. solids* **58(7)**, 1033-1039 (1997).
- [15]. Höftberger M., Pissenberger A. and Gritzner G., Properties of Hydrothermally Prepared ferroelectrics, *Key Engineering Materials* **132-136**, 1036-1039 (1997).
- [16]. Castro-Rodríguez R., Quadrelli M., Vasco E., Calderón F., Leccabue F. and Watts B.E., Effects of particle size on the phase transition in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  grown by the sol–gel technique, *Materials Letters* **34**, 326-331 (1998).
- [17]. Kim S., Jun M.-C. and Hwang S.-C., Preparation of Undoped Lead Titanate Ceramics via Sol-Gel Processing, *J. Am. Ceram. Soc.* **82[2]**, 289-296 (1999).
- [18]. Naylor H.F., Cook O.A., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1003 (1946).
- [19]. Buttner R.H. and Maslen E.N., Electron Difference Density and Structural Parameters in  $\text{CaTiO}_3$ , *Acta. Crystallogr.* **B48**, 644-649 (1992).
- [20]. Hu M., Wenk H.R., Sinitsyna D., Microstructures in natural perovskite, *J. Am. Mineral* **77**, 359-373 (1992).
- [21]. Matsui T., Shigematsu H., Arita Y., Hanajiri Y., Nakamitsu N., Nagasaki T.,

- High temperature phase transitions of  $\text{CaTiO}_3$  and  $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{TiO}_3$  by X-ray diffractometry and differential thermal analysis, *Nuclear Materials* **247**, 72-75 (1997).
- [22]. H. Mitchell R., P. Liferovich R., A structural study of the perovskite series  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 4420–4427 (2004).
- [23]. Smith K.L., Zaluzec N.J., The displacement energies of cations in perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), *Journal of Nuclear Materials* **336**, 261–266 (2005).
- [24]. Wood I.G., Street J.N., Knight K.S., Equation of State & Structural Phase Transitions in  $\text{CaTiO}_3$  Perovskite, *ISIS Experimental Report, RB N° 7844* (1998).
- [25]. Becerro A.I., Redfern S.A.T., Carpenter M.A., Knight K.S., and Seifert F., Displacive Phase Transitions in and Strain Analysis of Fe-Doped  $\text{CaTiO}_3$  Perovskites at High Temperatures by Neutron Diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* **167**, 459-471 (2002).
- [26]. Guyot F., Richet P., Courtial P., Gillet P., High-temperature heat capacity and phase transitions of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite, *Phys. Chem. Minerals* **20**, 141-146 (1993).
- [27]. Gillet P., Guyot F., Price G.D., Tournier B., Le Cleach A., Phase changes and thermodynamic properties of  $\text{CaTiO}_3$ . Spectroscopic data, vibrational modelling and some insights on the properties of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite, *Phys. Chem. Minerals* **20**, 159-170 (1993).
- [28]. Simon A. T. Redfern, High-temperature structural phase transitions in perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), *Phys. Condens. Matter* **8**, 8267- 8275 (1996).
- [29]. Knight K.S., Harris M.J., Wood I.G., Price G.D., Structural Phase Transitions in the Lower Mantle Perovskite Analogue  $\text{CaTiO}_3$ , *ISIS Experimental Report, RB N°9018* (1998).
- [30]. Glazer A.M., The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta. Crystallogr.* **B28**, 3384-3392 (1972).

- [31]. Glazer A.M., Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallogr.* **A31**, 756–762 (1975).
- [32]. Harrison R.J., Redfern S.A.T., and Street J., The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of polycrystalline  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  perovskite, *American Mineralogist* **88**, 574-582 (2003).
- [33]. Kennedy B.J., Howard C.J. and Chakoumakos B.C., Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 1479-1488 (1999).
- [34]. Carpenter M.A., Becerro A.I. and Seifert F., Strain analysis of phase transitions in  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$  perovskites, *J. Amer. Mineral.* **86**, 348-363 (2001).
- [35]. Howard C.J., Withers R.L., and Kennedy B.J., Space Group and Structure for the Perovskite  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *J. Sol. Stat. Chem.* **160(1)**, 8-12 (2001).
- [36]. Ranjan R., Pandey D., Schuddinck W., Richard O., De Meulenaere P., Van Landuyt J. and Van Tendeloo G., Evolution of Crystallographic Phases in  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  with Composition (x), *J. Solid. Stat. Chem.* **162**, 20-28 (2001).
- [37]. Qin S., Becerro A.I., Seifert F., Gottsmann J. and Jiang J., Phase transitions in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  perovskites: effects of composition and temperature, *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1609–1615 (2000).
- [38]. Yamanaka T., Hirai N. and Komatsu Y., Structure change of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , perovskite with composition and pressure, *American Mineralogist* **87**, 1183-1189 (2002).
- [39]. Meyer H.W., Carpenter M.A., Becerro A.I., and Seifert F., Hard-mode infrared spectroscopy of perovskites across the  $\text{CaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  solid solution, *American Mineralogist* **87**, 1291-1296 (2002).
- [40]. Becerro A.I., Seifert F., R.J. Angel, S. Ríos and C. McCammon, Displacive phase transitions and spontaneous strains in oxygen deficient  $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$  perovskites ( $0 \leq x \leq 0.40$ ), *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3661-3670 (2000).
- [41]. Arita Y., Nagarajan K., Ohashi T., Matsui T., Heat capacity measurements on

- CaTiO<sub>3</sub> doped with Ce and La, *Journal of Nuclear Materials* **247**, 94-97 (1997).
- [42]. Jančar B., Suvorov D., Valant M., Drazic G., Characterization of CaTiO<sub>3</sub>-NdAlO<sub>3</sub> dielectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 1391–1400 (2003).
- [43]. Von Hippel R., *Dielectric Materials and Applications*, MIT. Press (1996).
- [44]. Kittel C., *Physique de l'état solide*, Dunod 5<sup>e</sup> édition, Paris (1983).
- [45]. Ranjan R., and Pandey D., Antiferroelectric phase transition in (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (0.12 < x ≤ 0.40): II. X-ray diffraction studies, *J. Phys. Conds. Matter* **13**, 4251-4266 (2001).
- [46]. Chandra A. and Pandey D., Effect of Pb<sup>2+</sup> substitution on the quantum paraelectric behavior of CaTiO<sub>3</sub>.
- [47]. Toledano J.C., *Annales de télécommunications* **29**, 249 (1974).
- [48]. Wise P.L., Reaney I.M., Lee W.E., Iddles D.M., Cannell D.S., Price T.J., Tunability of τ<sub>f</sub> in perovskites and related compounds, *J. Mater. Res.* **17**, 2033-2040 (2002).
- [49]. Yoshida M., Hara N., Takada T. and Seki A., Structure and dielectric properties of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36(11)**, 6818–6823 (1997).
- [50]. Cho S.Y., Youn H.J., Lee H.J. and Hong K.S., Contribution of structure to temperature dependence of resonant frequency in the (1-x)La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xATiO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr) system, *J. Am. Ceram. Soc.* **84(4)**, 753–758 (2001).
- [51]. Jančar B., Suvorov D. and Valant M., Microwave Dielectric Properties and Microstructural Characteristics of Aliovalently Doped Perovskite Ceramics Based on CaTiO<sub>3</sub>, *Key. Eng. Mat.* **206-212**, 1289–1292 (2002).
- [52]. kipkoech E.R., Azough F. and freer R., The effect of CeO<sub>2</sub> on the Microstructure and Dielectric Properties of CaTiO<sub>3</sub>-based Ceramics, *Key Engineering Materials* **206-213**, 2213-2216 (2002).
- [53]. Cockayne E., First-principles calculations of the dielectric properties of

- perovskite-type materials, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2375–2379 (2003).
- [54]. Liu P., Ogawa H., Kim E.S., Kan A., Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{CaTiO}_3$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2417–2421 (2003).
- [55]. Nenasheva E.A., Mudroliubova L.P., Kartenko N.F, Microwave dielectric properties of ceramics based on  $\text{CaTiO}_3$ – $\text{LnMO}_3$  System (Ln–La, Nd; M–Al, Ga), *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2443–2448 (2003).
- [56]. Taïbi-Benziada L., Structural, thermal and dielectric studies of the solid solution  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ , *Solid State Phenomena* **90-91**, 433-438 (2003).
- [57]. Liu X.Q., Chen X.M., Microstructures and dielectric properties of  $\text{CaTiO}_3$ – $\text{LaSrAlO}_4$  composite ceramics, *Materials Science and Engineering* **B110**, 296–301(2004).
- [58]. Li R., Tang Q., Yin S., Yamane H. and Sato T., Sintering and characterization of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  ceramics with sintering additive, *Materials Science and Engineering* **A373**, 175-179 (2004).
- [59]. Xu C. and Zhou H., Effect of  $\text{CaTiO}_3$  Content on the Dielectric Properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Key Engineering Materials* **280-283**, 89-90 (2005).
- [60]. Sun P.H., Nakamura T., Shan Y.J., Inaguma Y., Itoh M. and Kitamura T., Dielectric behavior of  $(1-x)\text{LaAlO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$  solid solution system at microwave frequencies, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37(10)**, 5625–5629 (1998).
- [61]. Lemanov V.V., Sotnikov A.V., Smirnova E.P., Weihnacht M., and Kunze R., Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  as an incipient ferroelectric, *Solid State Comm.* **110**, 611-614 (1999).
- [62]. Wang Y.X., Zhong W.L., Wang C.L. and Zhang P.L., First-principles study on the tendency to ferroelectricity of  $\text{CaTiO}_3$ , *Solid State Commun.* **117**, 461-464 (2001).
- [63]. Kim I.S., Itoh M., and Nakamura T., Electrical Conductivity and Metal-

- Nonmetal Transition in the Perovskite-Related Layered System  $\text{Ca}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  ( $n = 2, 3$ , and  $\infty$ ), *J. Solid State Chem.* **101**, 77-86 (1992).
- [64]. Barrett J.H., Dielectric Constant in Perovskite type Crystals, *Phys. Rev.* **86**[1], 118 (1952).
- [65]. Bednorz J.G., and Muller K.A., An XY quantum ferroelectric with transition to randomness, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289-2292 (1984).
- [66]. Wang Y.X., Zhong W.L., Wang C.L., Zhang P.L., First principles study on the optical properties of cubic  $\text{CaTiO}_3$ , *Physics Letters* **A291**, 338–342 (2001).
- [67]. Mezroua A., Céramiques diélectriques à base de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ , *Mémoire de Magister*, EMP (2001).
- [68]. Nemouchi S., Benziada-Taïbi L., Novel electroceramics related to  $\text{CaTiO}_3$  sintered with the aid of  $\text{MgF}_2$  and  $\text{LiF}$ , *Fourth International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering (Sintering'05)*, August 29 –September 1, 2005, Grenoble, France.
- [69]. Nemouchi S., Benziada-Taïbi L., Novel electroceramics related to  $\text{CaTiO}_3$  sintered with the aid of  $\text{MgF}_2$  and  $\text{LiF}$ , *soumise pour sélection d'articles à Fourth International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering (Sintering'05)*.
- [70]. Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta. Cryst.* **A32**, 751-766 (1976).
- [71]. Benziada L. and Claverie J., Influence of the eutectic composition  $1\text{CaF}_2 - 4\text{LiF}$  on the sintering and the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$ , *Ferroelectrics* **189**, 129 – 138 (1996).
- [72]. Cross L.E., *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [73]. Nemouchi S., Benziada-Taïbi L., Les oxyfluorures  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ : Transitions de Phases et Comportement catalytique, *7<sup>ème</sup> Congrès National de la Société Algérienne de Chimie*, 22-24 Novembre 2005, Oran, Algérie, (acceptée).

# *ANNEXES*

# *ANNEXE I*

## *Liste des tableaux*

<b>Liste des tableaux</b>	<b>Pages</b>
<b>Tableau I:</b> Caractéristiques du titanate de calcium $CaTiO_3$ .....	5
<b>Tableau II:</b> Tenseur de permittivité diélectrique .....	14
<b>Tableau III:</b> Caractéristiques des 10 classes cristallines polaires non-centrosymétriques .....	15
<b>Tableau IV:</b> Caractéristiques des 11 classes non-centrosymétriques .....	20
<b>Tableau V:</b> Indexation et intensités des raies DRX à 300 K .....	43
<b>Tableau VI:</b> Indexation et intensités des raies DRX à 300 K .....	44
<b>Tableau VII:</b> Indexation et intensités des raies DRX à 300 K .....	45
<b>Tableau VIII:</b> Paramètres cristallins et volume à 300 K .....	46
<b>Tableau IX:</b> Valeurs du coefficient de retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) .....	47
<b>Tableau X:</b> Températures des transitions de phases et variation d'enthalpie .....	50
<b>Tableau XI:</b> Températures de transitions et valeurs de $\varepsilon'_r$ et $tg\delta$ à 25 °C .....	54

# *ANNEXE II*

## *Liste des figures*

<b>Liste des figures</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure 1:</b> Minéral $CaTiO_3$ à l'état naturel .....	5
<b>Figure 2:</b> Microstructures de la céramique $CaTiO_3$ frittée à 920 °C (a) non activée et (b) activée .....	6
<b>Figure 3:</b> Variation de la structure de $CaTiO_3$ avec la température .....	8
<b>Figure 4:</b> Vue en perspective de la maille pérovskite idéale $CaTiO_3$ .....	9
<b>Figure 5:</b> Vue en perspective du réseau cristallin $CaTiO_3$ .....	9
<b>Figure 6:</b> Transitions de phases et paramètres cristallins de $CaTiO_3$ .....	11
<b>Figure 7:</b> Cycle d'hystérésis polarisation – champ électrique .....	16
<b>Figure 8:</b> Parois en domaines de $CaTiO_3$ .....	17
<b>Figure 9:</b> Effet piézoélectrique direct et inverse dans un cylindre à base de $PZT$ .....	19
<b>Figure 10:</b> Relation entre la piézoélectricité et les groupes ponctuels de symétrie .....	21
<b>Figure 11:</b> Cycle hystérésis déformation spontanée – contrainte .....	23
<b>Figure 12:</b> Variation des propriétés diélectriques micro-ondes dans le système $(1-x) CaTiO_3 - x NdAlO_3$ à $\sim 5$ GHz (a: $\tau_f$ , b: $\epsilon'_r$ et c: $Q \times f$ ) .....	24
<b>Figure 13:</b> Protocole de préparation de $CaTiO_3$ et d'élaboration des céramiques $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ .....	29
<b>Figure 14:</b> Représentation schématique de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon .....	31
<b>Figure 15:</b> Principe de l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) .....	33
<b>Figure 16:</b> Dispositif expérimental de mesures diélectriques .....	35
<b>Figure 17:</b> Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ( $x = 0$ et $x = 0,05$ ) .....	40
<b>Figure 18:</b> Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ( $x = 0,10$ et $x = 0,15$ ) .....	41

<b>Figure 19:</b> Spectres DRX à 300 K des phases oxyfluorées de composition $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ( $x = 0,20$ et $x = 0,25$ ) .....	42
<b>Figure 20:</b> Variation des paramètres de maille $a$ , $b$ et $c$ des phases $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ en fonction de $x$ .....	46
<b>Figure 21:</b> Variation du coefficient de retrait ( $\Delta\Phi/\Phi$ ) avec la composition $x$ .....	48
<b>Figure 22:</b> Microstructures des céramiques $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ frittées à 900 °C pendant 2h ([a] $x = 0,05$ ; [b] $x = 0,10$ ; [c] $x = 0,15$ ) .....	49
<b>Figure 23:</b> Spectre de microanalyse de la phase $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ ...	49
<b>Figure 24:</b> Courbes DSC des oxyfluorures $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ frittés à 900 °C pendant 2h .....	51
<b>Figure 25:</b> Variations de $\varepsilon'_r$ et $tg\delta$ avec la température de l'oxyfluorure $Ca_{0,95}Mg_{0,05}(Ti_{0,95}Li_{0,05})O_{2,85}F_{0,15}$ fritté à 900 °C pendant 2 h .....	52
<b>Figure 26:</b> Variations de $\varepsilon'_r$ et $tg\delta$ avec la température pour l'oxyfluorure $Ca_{0,90}Mg_{0,10}(Ti_{0,90}Li_{0,10})O_{2,70}F_{0,30}$ fritté à 900 °C pendant 2 h .....	53
<b>Figure 27:</b> Variations de $\varepsilon'_r$ et $tg\delta$ avec la température pour l'oxyfluorure $Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{0,55}F_{0,45}$ fritté à 900 °C pendant 2 h .....	53