

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M_r : ABID BELKACEM

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

***Caractérisations électriques et par spectrophotométrie
d'une phase de type pérovskites***

Soutenu le : 2015
Devant le jury:

- | | | |
|--------------------------|-----|-----------|
| • Mr. Belararbi El Habib | Pr | Président |
| • Mr. Kadari Ahmed | MCA | Examineur |
| • Mr. Haouzi Ahmed | Pr | Encadreur |

Remerciements

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade là.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur A.E.K.Ammari, Mr à la Faculté de (Tiaret) qui a dirigé cette mémoire. Sa disponibilité, son aide, ses conseils.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur A-HAOUZI, Professeur à la Faculté de physique (Tiaret), pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, ses conseils tout au long de la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur H.Belarbi du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur A.KADARI pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

À mes frères et mes sœurs,

À tous mes familles,

Pour leur soutien et leur encouragement

À tous mes amis partout,

Sommaire

Introduction Général.....	i
----------------------------------	----------

Chapitre I

Les pérovskites et leur propriétés

I: Introduction.....	1
I.1:La structure pérovskite.....	1
I.2:Types des pérovskites	3
I.2.1:Pérovskite tétragonale.....	3
I.2.2:Pérovskite Rhomboédrique.....	3
I.2.3:Pérovskite Orthorhombique.....	4
I.2.4:Pérovskite monoclinique et triclinique.....	4
I.2.5: Polymorphisme.....	4
I.3: Distorsions de la structure idéale	4
I.4: La valence des cations A et B.....	5
I.5: Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	6
I.5.1: Le facteur de tolérance t de Goldschmidt.....	6
I.5.2:L'ionicité de la liaison anion – cation	8
I.6:Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	8
I.6.1: La non-stœchiométrie.....	9
I.7: Défauts dans la structure pérovskite	9
I.8: Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications.....	9
I.9: Description des produits de départ.....	10
I.9.1: Le titanate de baryum (BaTiO ₃).....	10
I.9.1.1: Influence de la température sur la structure de BaTiO ₃	11
I.9.1.2: Mise en évidence des transitions de phases dans BaTiO ₃	11
I.9.2: Dioxyde de Titane: TiO ₂ (Rutile).....	12

<u>I.9.2.1:</u> La phase rutile.....	13
<u>I.9.2.2:</u> Les applications du TiO ₂	14
I.9.3: Oxyde de Zirconium ZrO ₂	14
I.9.3.a: Utilisation	14
I.9.4: Carbonate de baryum (BaCO ₃).....	14
I.9.4.1: Propriétés chimiques.....	15
I.9.4.2: Propriétés physiques.....	15
I.9.4.3: Utilisations.....	15
I.10: Les matériaux ferroélectriques.....	15
I.10.1: Caractéristiques électriques	15
I.10.2: Les transitions de phases.....	17
I.10.2.a: Classification des transitions de phases.....	17
I.11: Les ferroélectriques relaxeurs	18
I.11.1: Caractéristiques électriques	18
<u>I.11.1.a:</u> Transition de phases et permittivité.....	18
I.11.2: Considérations structurales	21
I.11.3: Transition de phase spontanée et transition de phase induite.....	21
I.12: Piézoélectricité.....	21
I. 12.a: Symétrie et piézoélectricité.....	22
I.13: Pyroélectricité	23
I.14: Conclusion	23

CHAPITRE II :

Mode de synthèse et techniques de caractérisations

II.1: Introduction	25
II.2: Méthode de préparation des pérovskite.....	25
II.2.1: Introduction.....	25

II.2.2: Synthèse par réaction a l'état solide.....	25
II.3: Techniques d'investigation.....	28
II.3.1: Sources de Rayons X.....	28
II.3.1.1: La diffraction des rayons X(DRX).....	28
II.3.1.2: Diffractomètre à poudre.....	29
II.3.1.3: Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	30
II.3.1.4: Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	31
II.3.1.5: Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	31
II.3.1.8: Applications.....	33
II.3.2:spectroscopie UV/Visible	33
II.3.2.1:principe de fonctionnement.....	33
II.3.3: Caractéristiques électrique.....	36
II.3.3.1: Spectroscopie d'impédance complexe.....	36
II.3.3.2: Rappels théoriques.....	36
II.3.3.3: Principe.....	38
II.3.3.4: Modèle de Bauerle.....	40
II.3.3.5: Analyse des spectres d'impédance.....	41
II.3.3.6: Modèle de la relaxation diélectrique.....	41
II.4: Conclusion.....	45

Chapitre III

Élaboration, caractérisation et interprétation des résultats

III.1: Introduction.....	47
III.2: Préparation des échantillons.....	47
III.2.1: Synthèse des poudres.....	47
III.2.2: Elaboration des céramiques.....	47

III.3: Analyse par D.R.X.....	47
III.4: Spectroscopie de transmission UV-visible.....	51
III.4.1. Spectre de transmission.....	52
III.4.2: Détermination du gap optique.....	52
III.5: Propriétés diélectriques et changement de phase.....	53
III.6: Nos mesures diélectriques.....	57
III.7: Modélisation des propriétés électriques.....	59
III.7.1: Le modèle de Debye	59
III.7.2: Le modèle de Cole-Cole	61
Conclusion générale.....	62

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : les pérovskites et leurs propriétés

Figure I-1: Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3	2
Figure I-2: Maille de la pérovskite simple: mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène	2
Figure I-3 : Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 (a)- origine A ; (b)- origine B	2
Figure I-4: Directions de déformation privilégiées dues a déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygène	5
Figure I-5 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique	7
Figure I-6: Transitions de phases de $BaTiO_3$	11
Figure I-7: Variation de la permittivité de $BaTiO_3$ en fonction de la température	12
Figure I-8 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2	13
Figure I-9 : Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge	14
Figure I-10: cycle d'hystérésis d'un composé ferroélectrique.....	17
Figure I-11 : Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite A= Ba, B=Ti.....	18
Figure I-12 : Evolution thermique de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle dans le cas d'un F.C. (a) et d'un F.R. (b) à diverses fréquences.....	19
Figure I-13: Variation thermique de la fréquence de relaxation pour $BaTiO_3$	20
Figure I-14: Variation thermique de la fréquence de relaxation pour $BaTiO_3$	20
Figure I-15 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension.....	22
Figure I- 16: Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.....	22
Figure I-17 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.....	23
<u>Chapitre II : Mode de synthèse et techniques de caractérisation</u>	
Figure II-1: Schéma de principe d'un tube à rayons X.....	29
Figure II-2: Représentation schématique du diffractomètre des rayons x	30
Figure II-3: représentation schématique d'une raie de diffraction	32

Liste des figures

Figure II-4: le principe d'UV-Visible.....	34
Figure II-5: Le spectre électromagnétique.....	35
Figure II-6: Circuit équivalent du montage en SIC.....	36
Figure II-7: Représentation de l'impédance dans le plan complexe.....	39
Figure II-8: Comportement électrique de quelques circuits selon la modélisation de Bauerle.....	40
Figure II-9: Spectre diélectrique de relaxation de type Debye.....	42
Figure II-10: Diagramme de $\epsilon'' = f(\epsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole.....	43
Figure II-11: Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour une relaxation de type Davidson- Cole.....	44
Figure II-12: Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ correspondant au modèle de Hvriliak et Negami.....	45
Figure II: élaboration, caractérisation et interprétation des résultats	
Figure III-1: Diffractogrammes relatifs aux phases $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	49
Figure III-2: Structure de $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	51
Figure III-3: Spectromètre SHIMADZU 1650 PC.....	51
Figure III-4: Spectres de transmission de l'échantillon $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	52
Figure III-5: Evolution de $(\text{OD})^2$ en fonction de $h\nu$ pour $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	53
Figure III-6 mesure des pertes diélectriques (a) BaTiO_3 (b) $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ (c) $\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (d) $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ (e) $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$	55
Figure III-7: Variation de la partie réelle de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	58
Figure III-8: Variation de la partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	58
Figure III-9: Variation des permittivités imaginaire et réelle en fonction du logarithme de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	60
Figure III-10: Variation de la permittivité imaginaire en fonction la permittivité réelle du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	60

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	8
Tableau I-2 : Caractéristiques de BaTiO ₃	11
Tableau I-3 : Quelques propriétés de rutile.....	14
Tableau II-1 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique.....	27
Tableau III-1: Paramètres de maille et volumes relatifs aux phases Ba Ti _{1-x} Zr _x O ₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25).....	48
Tableau III-2 : Positions atomiques relatives à la phase BaTi _{0.75} Zr _{0.25} O ₃	50

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique, la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

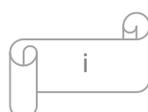
Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme KNbO_3 , II-IV comme SrCoO_3 ou bien III-III comme LaCoO_3 . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F ^[1]. Bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site anionique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confèrent aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables.

Les caractérisations des oxydes type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence ^[2], bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération de sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs (transport d'oxygène, transfert d'électron...etc.) ^[3].

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel ^[4].

Les matériaux ferroélectriques se distinguent par des propriétés diélectriques non linéaires qui sont étroitement liées à la symétrie cristalline. Les compositions de ces matériaux peuvent être modifiées par des substitutions ioniques pour optimiser leurs performances en vue d'applications dans le domaine de l'électronique: détecteur infrarouge (pyroélectricité), convertisseurs électromécaniques (piézoélectricité), condensateurs à haute capacité volumique, ...

Selon leur comportement en fréquence, ces matériaux, en particulier de type pérovskite, peuvent être scindés en ferroélectriques classiques (F.C.) et ferroélectriques



INTRODUCTION GENERALE

relaxeurs (F.R.) ^[5]. Ces derniers présentent une forte dispersion en fréquence, caractérisée par une diminution du maximum de la permittivité diélectrique et une augmentation de la température associée à ce maximum lorsque la fréquence de mesure augmente. Ce sont ces caractéristiques supplémentaires qui distinguent les ferroélectriques relaxeurs des ferroélectriques classiques. Par ailleurs, les très fortes valeurs de permittivité et d'électrostriction rendent ces composés d'un grand intérêt industriel, notamment dans la fabrication des condensateurs multicouches et actuateurs électrostrictifs ^[6].

Selon l'échelle de leurs domaines d'ordre, les ferroélectriques relaxeurs présentent des transitions de phase :

- « naissante » tel que le PMN [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$] qui adopte une symétrie moyenne cubique, quelle que soit la température, si aucun champ électrique ne leur est appliqué.
- « spontanée » comme le PST [$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$], le PSN [$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$] ou le BZT ($\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x$) O_3 qui transitent spontanément lorsque la température diminue, d'une phase paraélectrique vers une phase ferroélectrique.

Le matériau ainsi synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X suivie d'une identification, par spectrophotométrie UV/visible pour la détermination de la photoactivité et enfin par spectrophotométrie d'impédance complexe.

Ce mémoire se compose de 3 chapitres :

Le chapitre I : Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions fondamentales nécessaires à notre étude.

Le chapitre II : est consacré aux rappels théoriques des méthodes de caractérisations et de mesures mises en œuvre.

Le chapitre III : est consacré au mode de synthèse des poudres d'oxydes, et leur caractérisation par différentes méthodes physiques à savoir: la diffraction de rayon X (DRX), la spectroscopie d'impédance complexe et UV-visible.

On termine par une conclusion générale dont laquelle sont exposés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I :

Les pérovskites et leurs propriétés

I: Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. ^[7]

Mais le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro céramiques), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (où l'ensemble d'ions, plutôt que les électrons migrent dans le cristal), conductrices de type métallique et supraconductrices ^[8].

I.1:La structure pérovskite

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium $CaTiO_3$, appelé pérovskite en l'honneur de Lev. Aleksevich.von Perovski (1792,1856), minéralogiste russe, par Gustav Rose qui l'a découvert en 1839 à partir d'échantillons trouvés dans les montagnes de l'Oural. Le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du $CaTiO_3$.

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique face centré (la figure I-1).

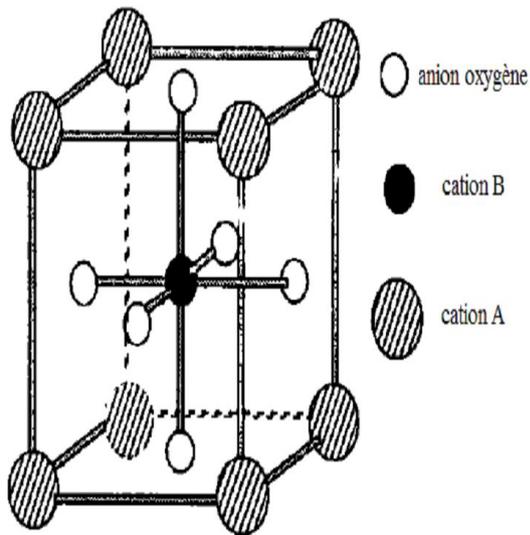


Figure I-1 : Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3

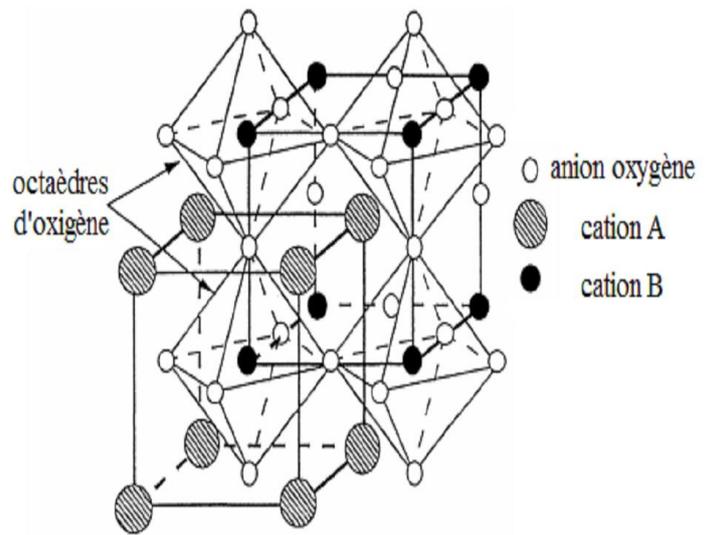


Figure I-2 : Maille de la pérovskite simple: mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Si le cation A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$ alors le cation B se trouve au centre du cube, dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face de chaque arête, dans la position $(0, 1/2, 1/2)$, (figure-2.a). La deuxième façon de décrire cette structure est de déplacer l'origine d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui amène le cation A dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, le cation B dans la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, 1/2)$, (la figure I-3.b) ^[9].

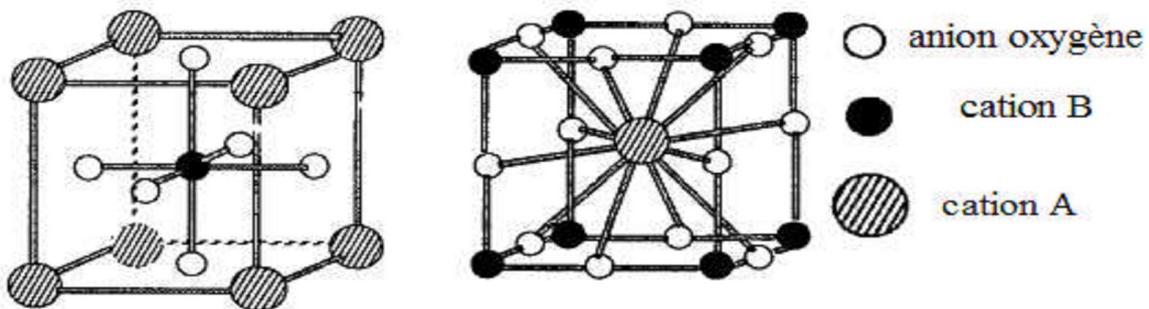


Figure I-3: Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3 (a)-origine A ; (b)- origine B

Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 ($\text{Ba}^{+2}, \text{Ca}^{+2}, \text{Na}^+, \text{Pb}^{+2}, \text{K}^+ \dots$), B représentent les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti).

Les composés qui appartiennent à cette structure ($\text{SrTiO}_3, \text{BaZrO}_3 \dots$) ne sont pas ferroélectriques ^[10].

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($\text{BaTiO}_3, \text{KNbO}_3, \text{NaTaO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \dots$)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3, \text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3, \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$) ^[11]

I.2: Types des pérovskites

I.2.1: Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotype PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation ^[12].

I.2.2: Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$.

Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes ^[13] se transformant à une autre phase rhomboédrique ^[14].

I.2.3: Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Les paramètres de mailles sont :

$a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$ ^[15].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$ ^[16].

I.2.4: Pérovskite monoclinique et triclinique

La maille unitaire (BiMnO_3) monoclinique ou (BiCrO_3) triclinique ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudomailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudomaille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.2.5: Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

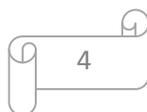
Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température ^[17].

I.3: Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

Leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin.

Ces directions sont les suivantes (Figure I-4) :



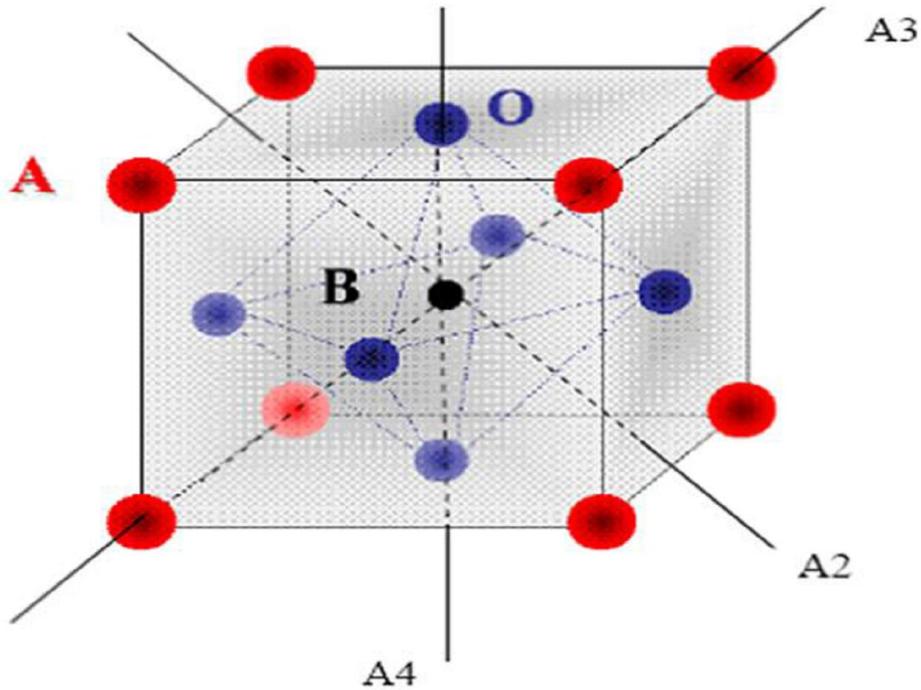


Figure I-4: Directions de déformation privilégiées dues a déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes

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

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre des oxygènes. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient BaTiO_3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, (ceci induit la présence d'un moment électrique permanent, dans le solide, à l'origine des propriétés ferroélectriques du matériau) ^[18].

I.4: La valence des cations A et B

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de +6 pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe.

L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ (KNbO_3), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ (SrTiO_3), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ (LaTiO_3).

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée ; en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système ^[19].

I.5: Critères de stabilité de la structure pérovskite

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance t défini par Goldschmidt, le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation ^[20].

I.5.1: Le facteur de tolérance t de Goldschmidt

Pour déterminer si les rayons ioniques des cations sélectionnés permettent de former une structure pérovskite, un facteur géométrique de tolérance fut proposé par Goldschmidt. (Eq I.1) :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{I.1})$$

Où

t = Facteur de tolérance

R_A = Rayon ionique du cation A

R_B = Rayon ionique du cation B

R_O = Rayon ionique de l'ion oxygène

Une valeur de $t = 1$ est équivalente à une structure cubique parfaite. Pourtant, cette valeur est très rarement atteinte, et normalement elle arrive seulement à une très haute température. Les valeurs de t pour les pérovskites métalliques se situent normalement entre 0,8 et 1.

D'autres symétries peuvent être trouvées, telles que l'orthorhombique, la rhombique, la rhomboédrique, la tétragonale, la monoclinique et la triclinique. ^[21]

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B.

Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B. La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les

phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur (la figure I-5).

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B - r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r : rayon de chaque ion). On peut alors écrire:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad (I.2)$$

Soit :

$$\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O) \quad (I.3)$$

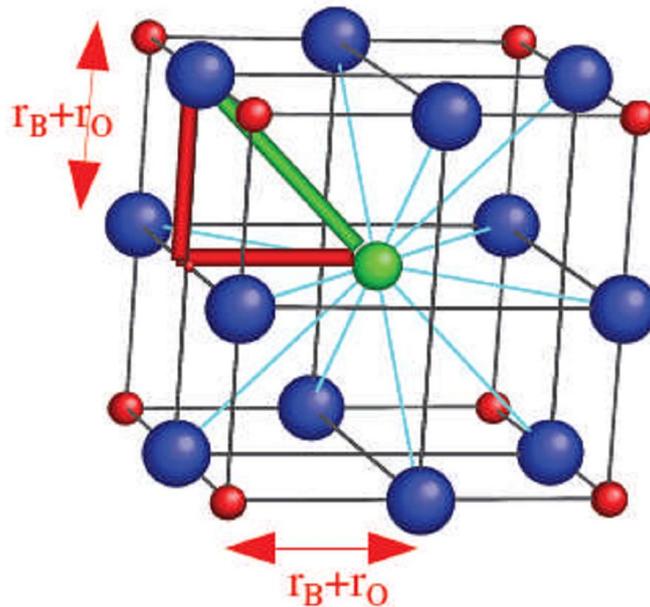


Figure I-5 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Le rapport $\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1$ pour la structure cubique. Goldschmit ^[22] a défini ainsi le facteur de tolérance t (facteur de Goldschmit), comme: $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale.

Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace r_B par $\langle r_B \rangle$, qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans (le tableau-I.1)

t < 0,75 ilménite	pérovskite 0,75 < t < 1,06			t > 1,06 hexagonal
	0,75 < t < 0,96 Distorsion orthorhombique	0,96 < t < 0,99 Distorsion Rhomboédrique	0,99 < t < 1,06 cubique	

Tableau I-1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance ^[23]

I.5.2: L'ionicité de la liaison anion – cation

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (I.4)$$

ΔE (eV): la moyenne arithmétique de la différence de l'électronégativité.

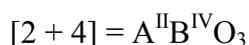
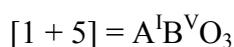
X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ ^[24].

I.6: Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_9$, etc.

I.6.a: La non-stoechiométrie

Les pérovskites ABO_3 peuvent être classifiées, compte tenu des valences des cations, en phases de type « $A^I B^V O_3$ », « $A^{II} B^{IV} O_3$ » et « $A^{III} B^{III} O_3$ », possédant éventuellement un déficit anionique ou cationique. La non-stoechiométrie dans les oxydes pérovskites peut résulter du déficit des cations A partiellement ou complètement, et aussi de l'oxygène déficitaire ou l'oxygène excédentaire.

I.7: Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

I.8: Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

➤ Supraconductivité

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

➤ Piézoélectricité

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

➤ Catalyseurs

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

➤ Magnéto-résistance

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

➤ Ferroélectricité

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme $BaTiO_3$.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. ^[25]

I.9: Description des produits de départ

I.9.1: Le titanate de baryum (BaTiO₃)

Le titanate de baryum BaTiO₃ est un matériau de choix de la famille des pérovskites. Ce composé est utilisé depuis longtemps dans de nombreux secteurs industriels. L'un d'entre eux, en plein essor, est celui des Condensateurs Céramiques Multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors). ^[26] Une application intéressante et très actuelle de BaTiO₃ concerne la réalisation de mémoires d'ordinateurs FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories). ^[27] La fabrication de thermistors ^[28], la détection des gaz polluants comme CO ^[29] constituent aussi des applications de BaTiO₃. Cependant, les condensateurs multicouches occupent depuis longtemps la première place dans les applications de BaTiO₃.

Ce matériau peut être fritté par réaction à l'état solide entre BaCO₃ et TiO₂ à des températures très élevées ($T \geq 1400^\circ\text{C}$). L'inconvénient majeur de cette méthode conventionnelle est la difficulté de contrôler la taille des grains.

Le titanate de baryum BaTiO₃ se présente sous forme de poudre blanche et cristallise dans une structure dite pérovskite. Il est soluble dans divers acides : l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF). Cependant, BaTiO₃ est insoluble dans l'eau et les solutions basiques.

Le titanate de baryum BaTiO₃ pur est un isolant électrique, il devient semi-conducteur lorsque il est dopé avec de faibles quantités de métaux, notamment le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), le Samarium (Sm)....

Le tableau-I.2 regroupe quelques caractéristiques de BaTiO₃.

Caractéristiques	Valeurs
Densité (g/cm ³)	6,02
Température de fusion (OC)	1650
Masse molaire (g/mole)	233,24
Module d'Young (Gpa)	67

Tableau I-2 : Caractéristiques de BaTiO₃

I.9.1.1: Influence de la température sur la structure de BaTiO₃

Le titanate de baryum BaTiO₃ subit des transformations cristallographiques en fonction de la température (Figure I-6).

Ainsi BaTiO₃ présente autour de 183K, une transition de phase d'une structure rhomboédrique vers une structure orthorhombique .

Vers 278K, il y a passage du système orthorhombique au système quadratique.

Finalement à 393K, il y a transition de la structure quadratique vers la structure cubique

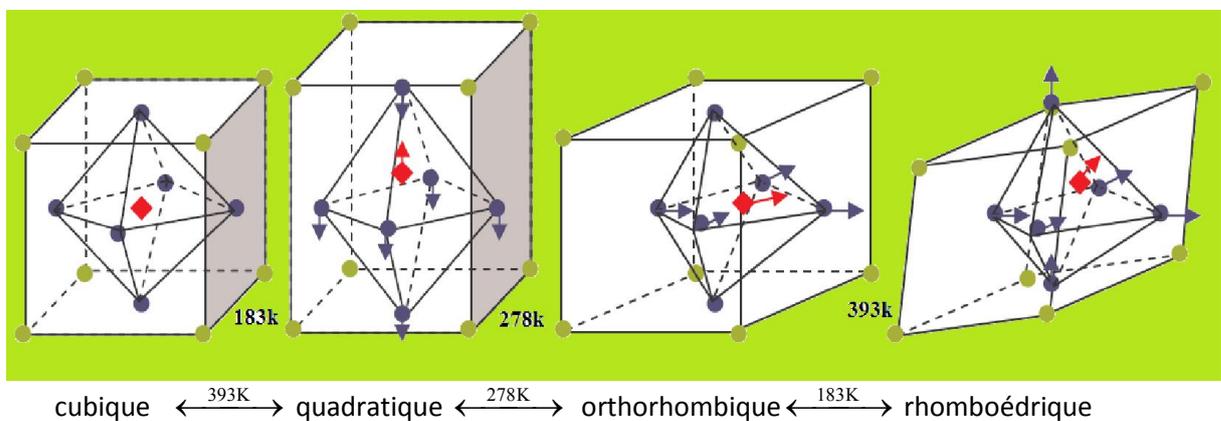


Figure I-6: Transitions de phases de BaTiO₃ ^[30]

Plusieurs travaux de recherche ^[31] ont confirmé l'existence de ces transitions de phase dans BaTiO₃. Les températures de transition sont cependant décalées de l'ordre de 10K par rapport à celles reportées précédemment.

D'un point de vue diélectrique, la dernière transition correspond à un passage ferroélectrique↔paraélectrique.

A température ambiante, BaTiO₃ est donc quadratique. Les paramètres de la maille élémentaire sont : ^[32]

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

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

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti ^[33].

I.9.1.2: Mise en évidence des transitions de phases dans BaTiO₃

L'étude de l'évolution thermique de la permittivité de BaTiO₃ pur ^[34] a permis de déceler trois pics diélectriques (Figure I-7) correspondants aux transformations cristallographiques précédemment représentées (Figure I-6)

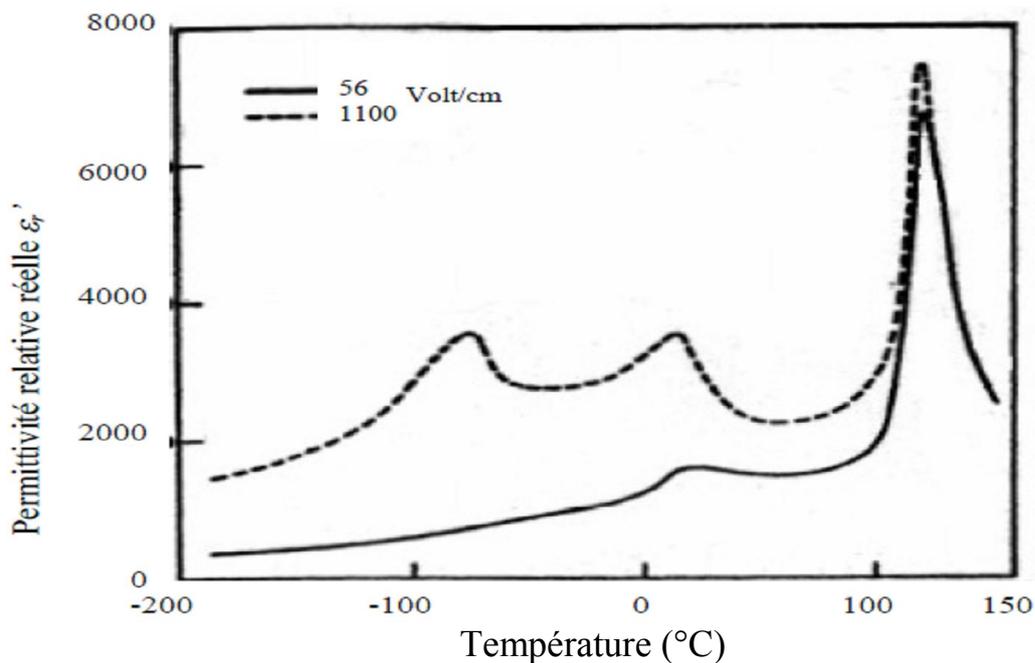


Figure I-7: Variation de la permittivité de BaTiO₃ en fonction de la température ^[35]

I.9.2: Dioxyde de Titane: TiO_2 (Rutile)

Le dioxyde de titane appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il a un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) ^[36] ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure I-8).

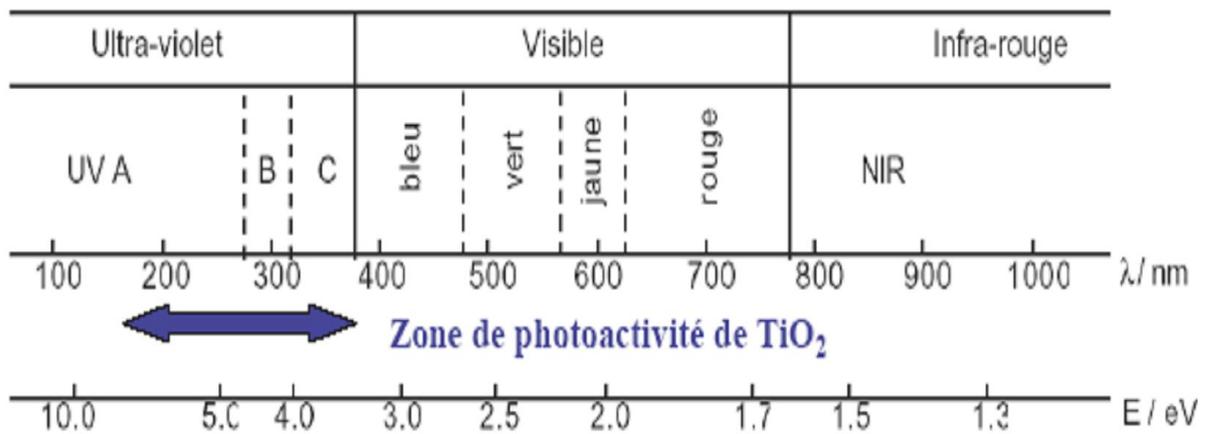


Figure I-8 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2

I.9.2.1: La phase rutile

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (Figure I-9) ^[39].

Le tableau I-3 résume les caractéristiques de rutile

Les paramètres de maille (Å°)	a=b=4.587 c=2.954
La densité (g.cm-3)	4.20 à 5.60
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique Cp (J/Kg.K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850

Tableau I-3 : Quelques propriétés de rutile

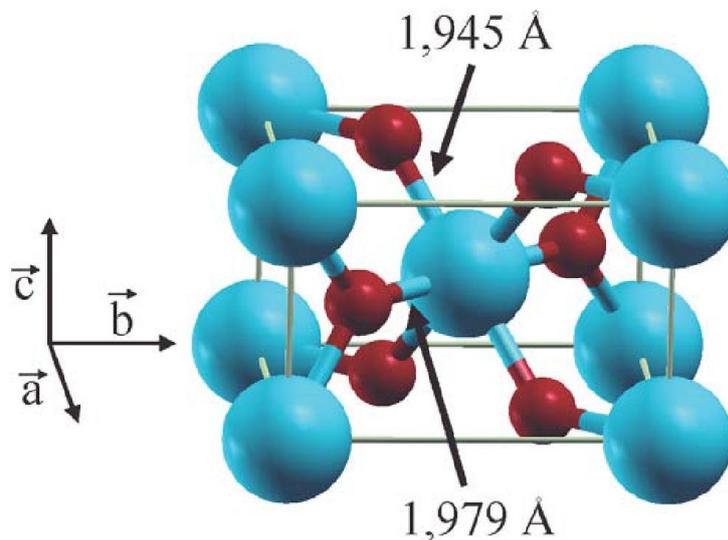


Figure I-9 : Maille élémentaire de TiO₂ rutile

I.9.2.4: Les applications du TiO₂

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes ^[40].

I.9.3: Oxyde de Zirconium ZrO₂

(Oxyde de Zirconium) de couleur blanche. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient

frottement bas.

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5.14\text{\AA}$, $b = 5.20\text{\AA}$ et $c = 5.21\text{\AA}$, $\beta = 80.45^\circ$. Sa température de fusion est de 2700°C .

I.9.3.a: Utilisation

➤ Les pièces d'usure, l'extension du fil et de tuyaux, de guidage, soupapes, portant des matériaux, le moteur et composants de la machine, les médias d'usines, réfractaires, pigments céramiques, piles à combustible, et des condensateurs, des lasers de moulage par injection de céramique ^[42].

I.9.4: Carbonate de baryum (BaCO_3)

Le carbonate de baryum (BaCO_3), aussi dénommé withérite, est un composé chimique utilisé comme rodenticide ainsi que dans la préparation des briques, de la glaçure et du ciment.

I.9.4.1: Propriétés chimiques

Formule brute : BaCO_3

Masse molaire : 197.34 g/mol

I.9.4.2: Propriétés physiques

T° de fusion (décompositions) : 1300°C

Solubilité : dans l'eau : $0.0024 \text{ g/100 ml}(20^\circ\text{C})$

Masse volumique : 4.43 g.cm^{-3}

I.9.4.3: Utilisations

Le carbonate de baryum est communément utilisé dans l'industrie des céramiques, et entre dans la composition de la glaçure. Dans les industries de la brique, du carrelage, de la faïence et de la poterie, le carbonate de baryum est employé comme additif à l'argile pour faire précipiter les sels solubles, comme le sulfate de calcium ou le sulfate de magnésium, qui peuvent causer le phénomène d'efflorescence ^[43].

I.10: Les matériaux ferroélectriques

I.10.1: Caractéristiques électriques

Les caractéristiques des matériaux diélectriques dépendent de l'échelle à laquelle on se place :

➤ à l'échelle de la maille :

Dans un diélectrique, les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas; il en résulte des dipôles électriques élémentaires, caractérisés par leurs moments dipolaires élémentaires.

➤ à l'échelle macroscopique, plusieurs propriétés peuvent se manifester :

En l'absence de toute action extérieure (contrainte mécanique ou champ électrique), s'il n'existe pas de moment dipolaire permanent ou polarisation spontanée \vec{P}_s , ceci signifie que les différents moments élémentaires sont orientés de manière aléatoire, entraînant une polarisation macroscopique résultante nulle. Le matériau est paraélectrique. Si, toujours en l'absence d'une action extérieure, il existe une polarisation macroscopique, ceci signifie que les dipôles élémentaires sont orientés selon des directions précises, liée à la direction de \vec{P}_s . Le matériau est pyroélectrique car le module de $|\vec{P}_s|$ varie avec la température.

En présence d'un champ électrique \vec{E} , si la direction de \vec{P}_s peut être réorientée, voire inversée, le matériau est ferroélectrique. Il est constitué à l'échelle de la maille, de domaines élémentaires présentant chacun une polarisation uniforme et unidirectionnelle. Sous l'effet de \vec{E} , un processus de polarisation va entraîner la croissance des domaines dont la direction de polarisation est proche de celle du champ électrique (qui devient polarisant \vec{E}_p) et la disparition des autres domaines.

La polarisation spontanée (P_s) varie avec la température et disparaît au-dessus de la valeur T_C (température de Curie). Dans ce type de matériau le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique a lieu à T_C et s'accompagne d'un maximum de la permittivité. Dans le domaine paraélectrique, la permittivité relative réelle (ϵ'_r) obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_C} \quad C : \text{constante de Curie}$$

D'un point de vue expérimental, les mesures de capacité (C_x) et du facteur de pertes ($\text{tg}\delta$) permettent d'atteindre les valeurs des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire

(ϵ''_r) en tenant compte des capacités parasites (C_p), de la permittivité du vide (ϵ_0), de l'épaisseur (e) et de la surface (S) de l'échantillon :

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

En outre, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés pour $T < T_C$ par un cycle d'hystérésis polarisation - champ électrique (figure I-10). En présence de champ électrique, tous les moments s'orientent dans la même direction; la polarisation est alors maximale (polarisation saturante : P_{sat}). Lorsque le champ électrique diminue, une partie seulement des moments dipolaires restent alignés; il leur correspond une polarisation rémanente (P_r) qui s'annule dès que l'on applique un champ opposé et suffisant: champ coercitif (E_c). Au-dessus de T_C , le cycle d'hystérésis disparaît et la polarisation varie linéairement avec le champ électrique.

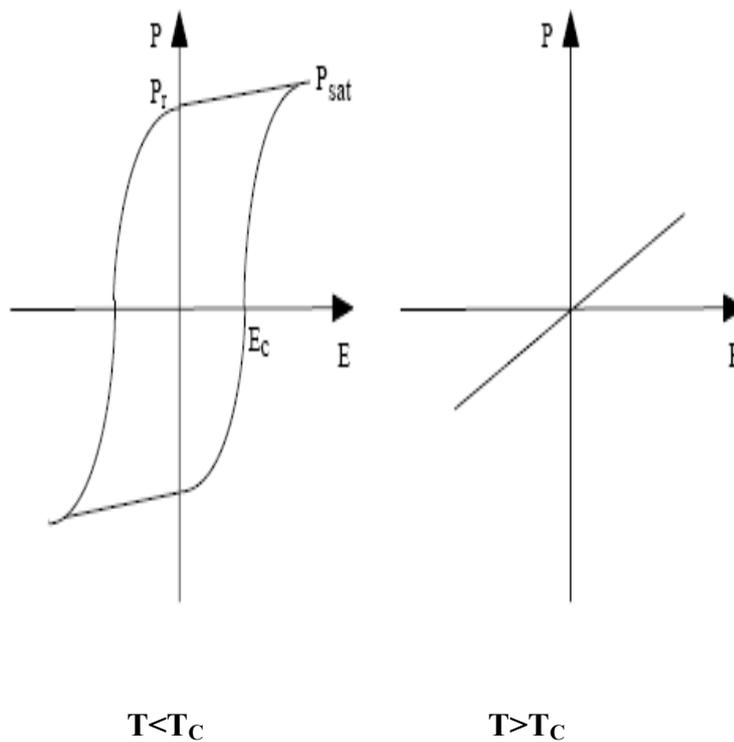


Figure I-10: cycle d'hystérésis d'un composé ferroélectrique

I.10.2: Les transitions de phases

I.10.2.1: Classification des transitions de phases

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une ou plusieurs transitions de phases. La transition séparant l'état ferroélectrique (basse température, polaire) de l'état paraélectrique (haute température, non polaire) se produit à la température de Curie (T_C).

Les transitions de phases s'accompagnent d'un changement de structure cristalline causé par des déplacements relatifs des ions hors du site de leur phase haute température ^[44].

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie T_C , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Figure I-11).

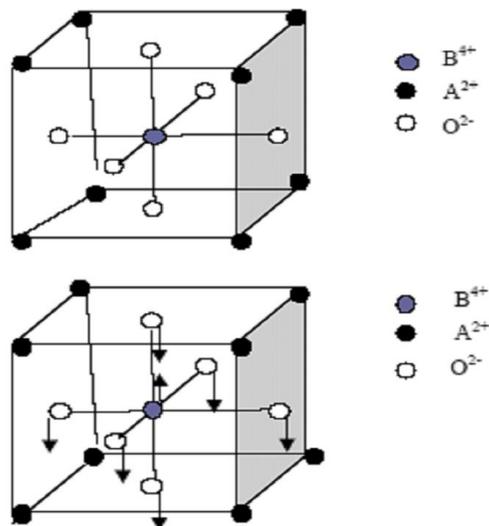


Figure I-11 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite $A=\text{Ba}$, $B=\text{Ti}$.

I.11: Les ferroélectriques relaxeurs

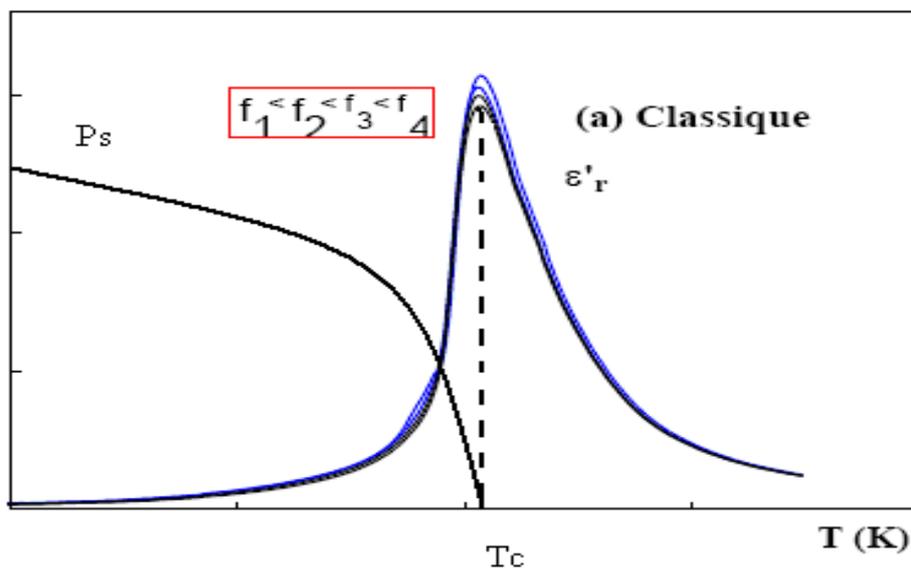
I.11.1: Caractéristiques électriques

La figure I-12 représente les variations thermiques de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle respectivement dans le cas d'un ferroélectrique classique et d'un ferroélectrique relaxeur.

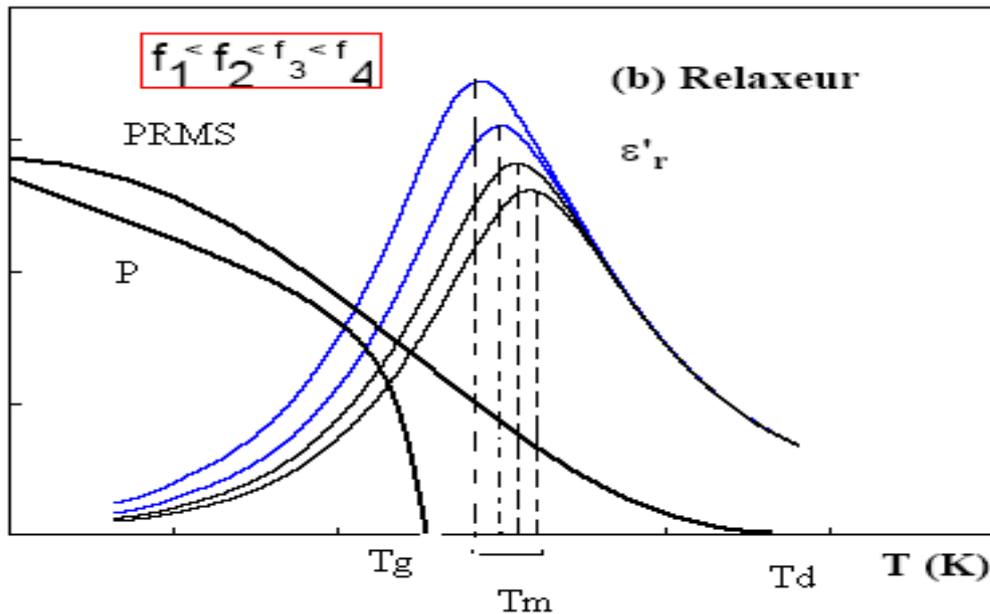
I.11.1.a: Transition de phases et permittivité

Les matériaux FC sont caractérisés par une transition de phase abrupte lors du passage de la phase polaire (ferroélectrique) à la phase non polaire (paraélectrique) et la température de transition T_C est indépendante de la fréquence. Au delà de T_C (phase paraélectrique), la permittivité suit la loi de Curie-Weiss. Aux basses fréquences ($f < 10^6$ Hz), les parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) de la permittivité sont quasiment invariables. En revanche, une forte relaxation apparaît aux hautes fréquences : on observe une chute de ϵ'_r et un maximum de ϵ''_r à la fréquence de relaxation f_r . Cette relaxation persiste dans les deux phases ferroélectrique et paraélectrique avec un minimum de f_r à T_C (figure I-14).

Les matériaux F.R. présentent une transition de phase diffuse et une forte valeur de la permittivité dans une large gamme de température. De plus, ils présentent une dispersion en fréquence marquée par une diminution de ϵ'_r et une augmentation de la température associée à ce maximum lorsque la fréquence croît. La température du maximum de permittivité ne correspond plus à la température de Curie T_C (cas des FC), le terme T_m est alors plus approprié. Contrairement aux FC, la permittivité présente un écart important à loi de Curie-Weiss dans la phase paraélectrique.



(a)



(b)

Figure I-12 : Evolution thermique de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle dans le cas d'un F.C. (a) et d'un F.R. (b) à diverses fréquences

Le comportement en fréquence des FR est représenté sur la figure I-13. Aux hautes fréquences il est comparable à celui des F.C. et se distingue par une relaxation dipolaire qui subsiste dans les deux phases ferroélectrique et paraélectrique, avec un minimum de la fréquence de relaxation à T_m . Quant aux basses fréquences, une relaxation apparaît dans la phase ferroélectrique. Cette relaxation est liée à la présence de nanostructures polaires caractéristiques des F.R.

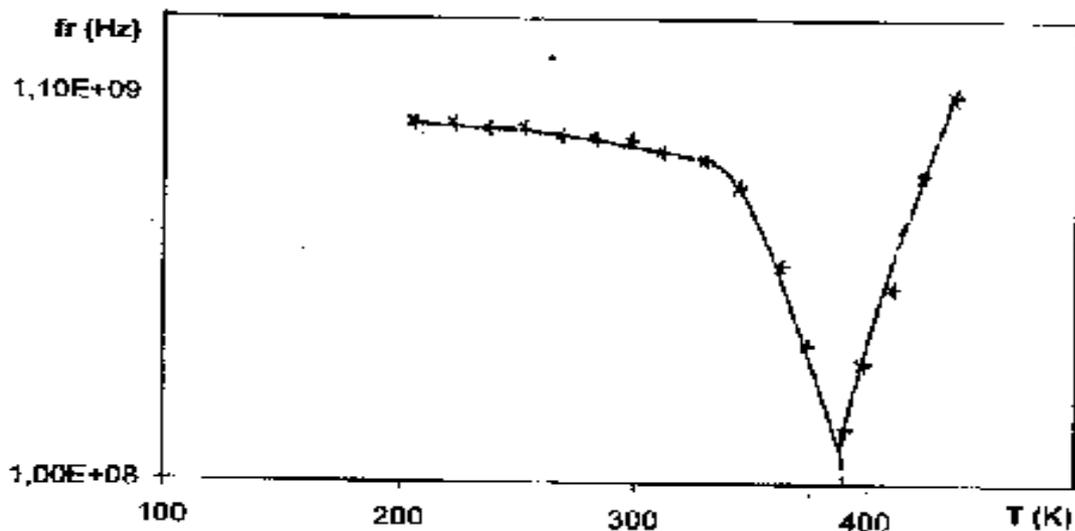


Figure I-13: Variation thermique de la fréquence de relaxation pour BaTiO₃

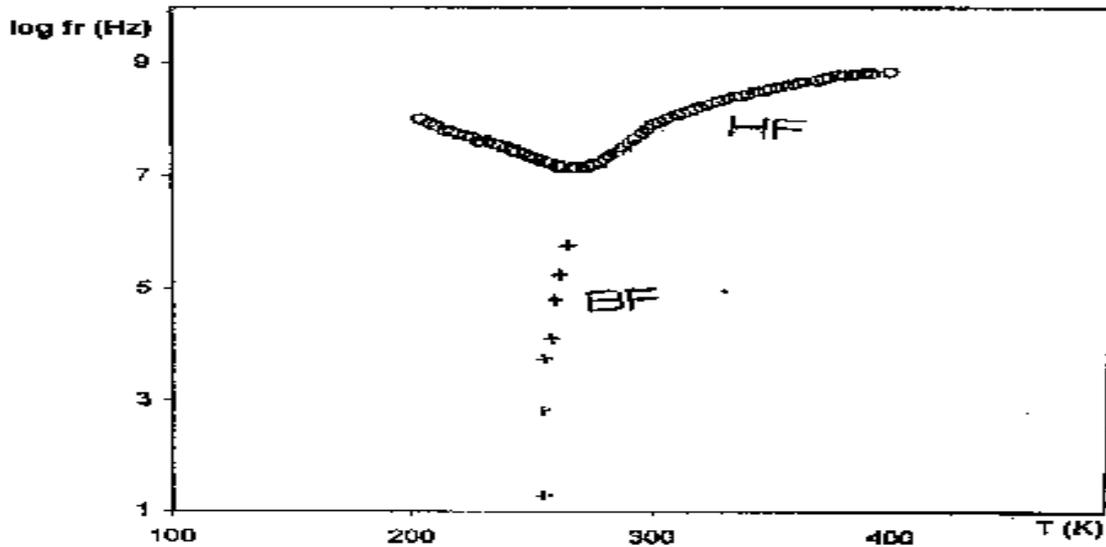


Figure I-14: Variation thermique de la fréquence de relaxation pour BaTiO₃ ^[45]

I.11.2: Considérations structurales

L'effet relaxeur est essentiellement observé dans les oxydes de structure pérovskite complexe AB'B''O₃, dans lesquels le site B est occupé par au moins deux cations de valence (et de nature) différentes. Selon la différence de rayons ioniques et de charges de ce cation, on peut obtenir des composés ordonnés ou désordonnés. Les pérovskites désordonnées présentent des propriétés de relaxation diélectrique qui n'existent plus dans les composés ordonnés.

Des études structurales effectuées par DRX sur le composé FR prototype ont montré que sa structure reste cubique de 5 K à 1000 K. Ainsi, contrairement au FC, les FR s'illustrent par l'absence de transition de phase structurale lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

I.11.3: Transition de phase spontanée et transition de phase induite

On peut séparer les transitions de phase apparaissant dans les matériaux ferroélectriques relaxeurs en deux catégories :

- la première catégorie regroupe les substances qui présentent une transition de phase spontanée ou « naissante ». Ce sont des transitions qui se produisent en l'absence de champ électrique appliqué et les symétries des deux phases ferroélectrique et paraélectrique restent globalement cubique centrosymétrique quelle que soit la température.
- la deuxième catégorie concerne les composés qui ne présentent pas une transition de phase spontanée en l'absence de champ électrique. La transition, qui n'est alors obtenue que sous l'action du champ électrique, est appelée transition de phase induite ^[46].

I.12: Piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I-15), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I-16), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 ^[47]. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique) ^[48].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

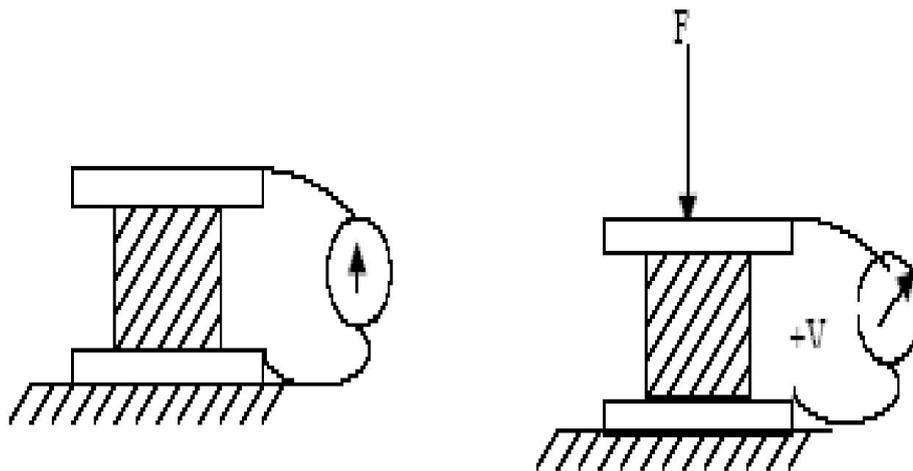


Figure I-15 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension

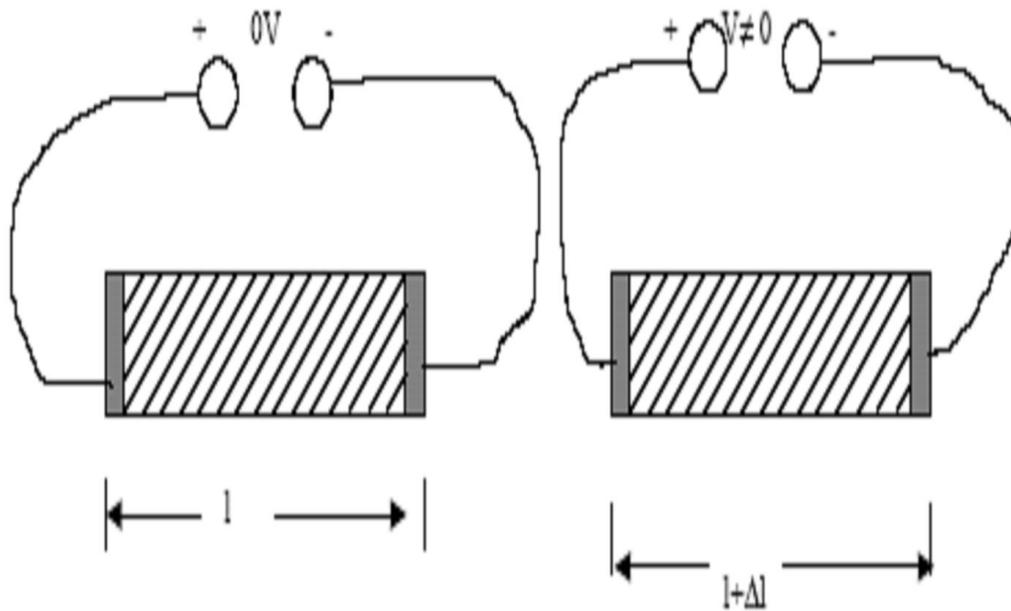


Figure I- 16: Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation

I. 12.a: Symétrie et piézoélectricité

- A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille.
- A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité.

Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure I-17).

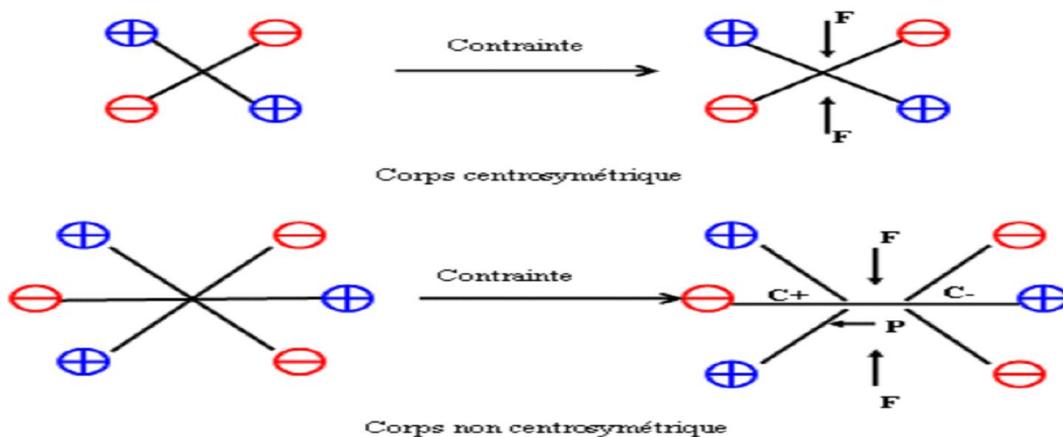


Figure I-17 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité ^[49]

L'origine de la piézoélectricité est le déplacement des charges ioniques à l'intérieur du cristal. En l'absence d'une contrainte externe, la distribution de charge est symétrique et le moment dipolaire est nul. A partir du moment où une contrainte est appliquée, les charges sont déplacées et leur distribution devient asymétrique, ce qui entraîne l'apparition d'un moment dipolaire.

I.13: Pyroélectricité

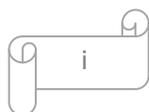
Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent). L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques ^[50]

Le phénomène de pyroélectricité est la propriété qu'ont certains matériaux de générer une polarisation spontanée, en les soumettant à une variation de température.

I.14: Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous nous présentons les concepts fondamentaux comme la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité. Ce chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites simples de type ABO_3 du point de vue de leurs structures cristalline ainsi que les propriétés physiques.

Chapitre II :
**Mode de synthèse et techniques de
caractérisation**



II.1: Introduction

Dans ce chapitre, je commencerai par la présentation de la méthode de préparation, des céramiques. Ensuite, je présenterai un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations.

1. La diffraction des rayons X (DRX).
2. La spectroscopie d'impédance complexe.
3. La spectroscopie UV-visible.

II.2: Méthodes de préparation des pérovskites

II.2.1: Introduction

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes à structure Pérovskite comme la réaction à l'état solide, la mécanosynthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc. ^[51]

II.2.2: Synthèse par réaction a l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du coeur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients. ^[52]

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

a) Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudre, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue un rôle très important.

b) Mélange, broyage :

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs les poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesée et mélangées en quantités stoechiométriques ce mélange peut ce faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans le flacon. Cette opération est en générale associée a un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

c) Calcination :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases rechercher.^[53]

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau II-1

Problèmes possibles	causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Tailles de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide

	(température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

Tableau II-1 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique

e) La mise en forme et le frittage :

Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage

➤ **La mise en forme**

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale.

[54]

➤ **Le frittage**

Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants. [55]

Le frittage des échantillons est une opération délicate car elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les

phénomènes de volatilisation qui influent directement sur la composition stœchiométrique, Plusieurs études sont effectuées pour aboutir a des conditions expérimentales permettant d'obtenir un matériau mieux cristallise et bien densifie pendant le frittage.

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimises. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage. ^[56]

II.3: Techniques d'investigation

Lorsque les céramiques ou les cristaux sont synthétises, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations des céramiques que nous avons utilisées.

II.3.1: La diffraction des rayons X(DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite a la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température). Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la Caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon.

Les rayons X bombardent cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité diffractée des rayons X. Pour des raisons expérimentales permettant un moyennage de la réponse, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. ^[57]

La diffraction des rayons X(DRX) est aujourd'hui l'une des techniques la plus largement répandue pour étudier et caractériser la structure et les propriétés microstructurales d'un solide cristallin. C'est dans les années soixante-dix que Rietveld a développé une méthode d'affinement des données de diffraction de rayons X permettant d'en élucider la

structure cristalline et de quantifier les phases présentes .Elle est utilisée pour étudier aussi bien le comportement des semi et supraconducteurs que celui des alliages, des minéraux, des polymères ...etc. [58]

Diffraction des rayons X C'est une méthode de caractérisation macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle donne des informations sur la cristallisation des matériaux, différentes selon la géométrie utilisée.

II.3.1.1: Sources de Rayons X

Dans les générateurs conventionnels, les rayons X résultent de l'impact sur une pièce métallique, appelée anticathode ou anode, d'électrons émis par un filament chauffé et accélérés par une différence de potentiel (Figure II-1). [59]

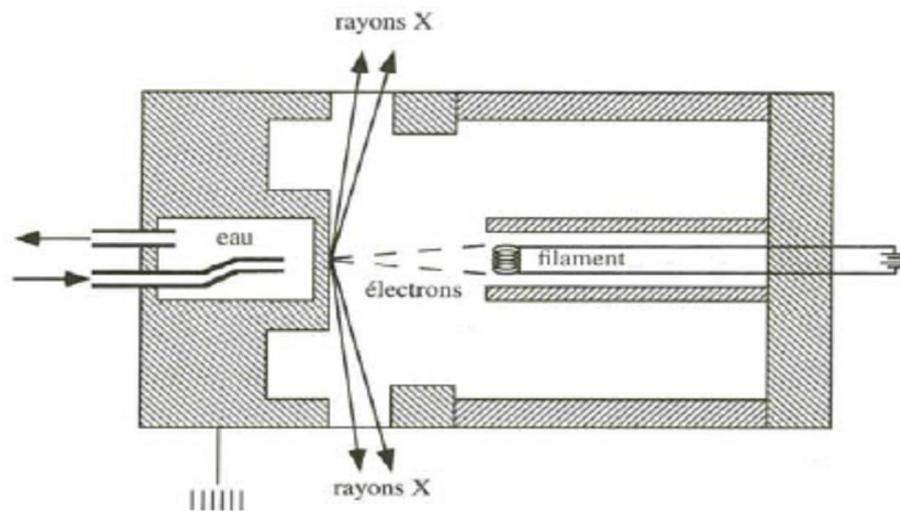


Figure II-1: Schéma de principe d'un tube à rayons X

II.3.1.2: Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le

plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ .^[60]

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire par la formule suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

d_{hkl} : est la distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$.

θ : Angle de diffraction.

n : Nombre entier.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II-2

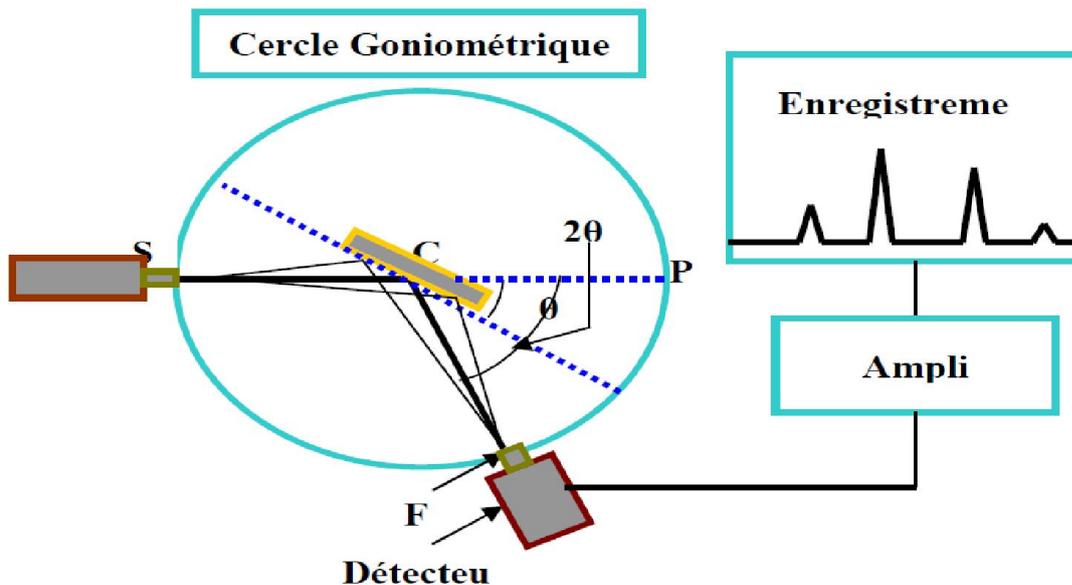


Figure II-2: Représentation schématique du diffractomètre des rayons x.

II.3.1.3: Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir - identification minéralogique simple ou structure cristalline - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatique ou monochromatiques.

➤ **La méthode de Laüe**

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur les quelles tombes le faisceau polychromatique de rayons X . Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

➤ **La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer**

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible. On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur un lame mince spéciale.

➤ **La méthode du cristal tournant**

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique. Chaque rayon réfracté se traduit par l'apparition d'une tache sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin. ^[61]

II.3.1.4: Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.3.1.5: Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres permet d'estimer les informations suivantes:

Le paramètre de la maille à partir de la position des raies;

- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies.

La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse du profil des raies.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (figure II-3) : l'intensité, la position et le profil de la raie.

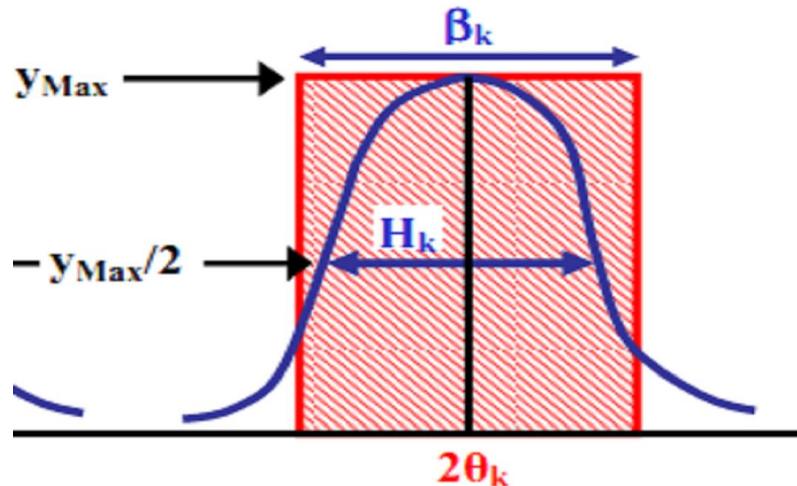


Figure II-3: représentation schématique d'une raie de diffraction.

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- Largeur angulaire à mi-hauteur H_K :

$$h_k = \Delta(\theta) = \Delta(\theta)_{\text{exp}} - \Delta(\theta)_s \quad (\text{II.2})$$

- la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic :

$$\beta_k = S/y_{\text{max}} \text{ avec } S = \int_{2\theta_y} (2\theta) d(2\theta) \quad (\text{II.3})$$

- Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par :

$$\phi = H_K / \beta_k \quad (\text{II.4})$$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées

$$D = \frac{0,9 \lambda}{H_K \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

H_k : Largeur angulaire à mi-hauteur H_k

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å. [62-63]

II.3.1.8: Applications

- Identification de phases,
- Réflexion ou transmission,
- Analyses quantitatives,
- Détermination des paramètres de maille,
- Contrôle industriel [64]

II.3.2: Spectroscopie UV-visible

Le domaine du spectre ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible. [65]

II.3.2.1: principe de fonctionnement

Lorsque des molécules absorbent des photons d'UV-visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques. [66]

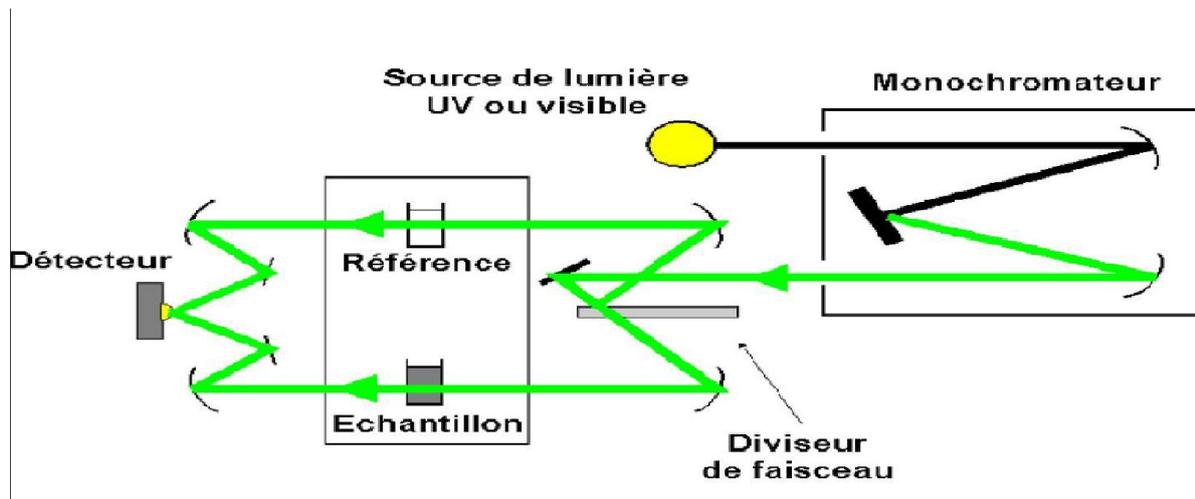


Figure II-4: le principe d'UV-Visible.

La transmittance T de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ traversant l'échantillon et de l'intensité $I_0(\lambda)$ du faisceau de référence.

Pour calcul de la longueur de bande interdite (band-gap E_g), on considère que l'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit la loi de Berr-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II.6})$$

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l c = \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.7})$$

Avec:

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

α : coefficient d'absorption du matériau

l : Longueur de la cuve en cm.

c : Concentration du milieu mol/l.

I et I_0 : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant. ^[67]

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante. ^[68]

La spectrophotométrie UV / Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le

proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.(Figure II-5)

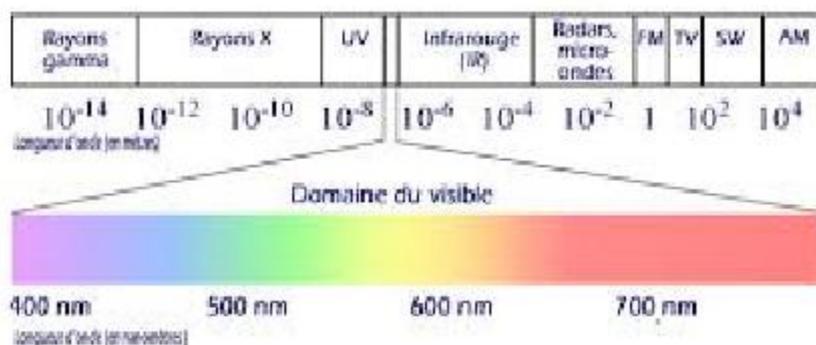


Figure II-5: Le spectre électromagnétique

L'absorption dans le domaine de l'UV / visible correspond au passage d'un niveau électronique à un autre. Mais il y a également variation des termes E_{vib} et E_{rot}

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T , est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (II.8)$$

Où I_0 est l'intensité incidente et, I l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T \quad (II.9)$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

Lorsqu'on étudie un composé à l'état gazeux, sous faible pression et pour peu que ce composé ait une structure simple, on obtient un spectre de raie ayant une structure fine.^[69]

II.3.3: Caractéristiques électrique

L'impédance est un paramètre important employé pour caractériser les circuits électroniques, composants, et les matériaux.

Pour évaluer l'impédance, nous devons mesurer au moins deux valeurs car l'impédance est une quantité complexe.

Beaucoup d'instruments de mesure modernes d'impédance mesurent les vraies et imaginaires parties d'un vecteur d'impédance et les convertit alors en paramètres désirés tels que la capacité, le facteur de perte et la résistance.^[70]

II.3.3.1: Spectroscopie d'impédance complexe

II.3.3.2: Rappels théoriques

La Spectroscopie d'impédance complexe apparait comme une méthode de choix pour étude des mécanismes a la fois de relaxation diélectrique et conduction dans un grand nombre de matériaux^[71] ou le transport de charge est assuré par des ions.

Soit un matériau diélectrique sous forme de pastille de section S et d'épaisseur e , placé entre deux électrodes planes. Ce montage équivaut alors à un condensateur plan.

Le circuit électrique modélisant le système est une association en parallèle d'une résistance R_p et d'une capacité C_p .

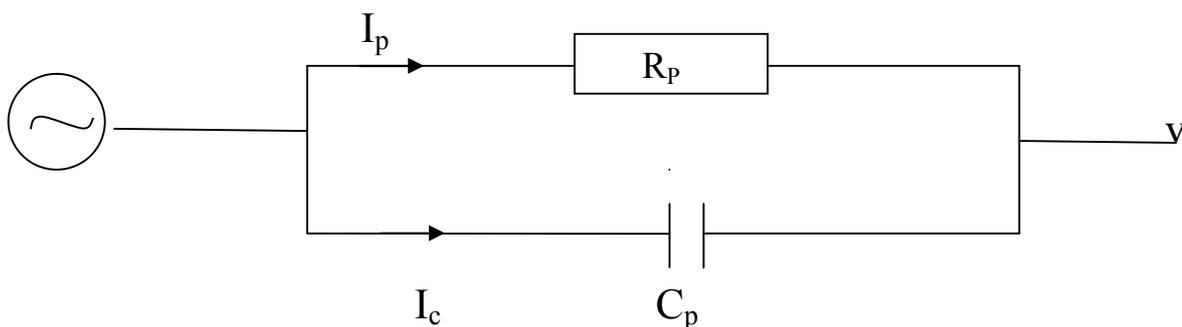


Figure II-6: Circuit équivalent du montage en SIC

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité C_0 est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{II.10})$$

Dans cette expression, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armateurs du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armateurs d'un tel condensateur fait croître sa capacité C qui devient alors égale à :

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (\text{II.11})$$

Où ϵ_r représente le coefficient diélectrique relatif d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal, ϵ_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipées, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (\text{II.12})$$

Les parties réelles et imaginaires de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\epsilon_r' = \frac{G}{C_0} \quad (\text{II.13})$$

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (\text{II.14})$$

Où : ω étant la pulsation.

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ϵ_r' apparaît comme le coefficient diélectrique réel du condensateur, alors que ϵ_r'' est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale σ_{ac} de la façon suivante :

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{II.15})$$

Sachant que σ_{ac} est égale a :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{s} = G \frac{e}{s} \quad (\text{II.16})$$

Ou :

R : est la résistance du système.

S : est la surface de l'échantillon.

e : est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que σ_{ac} peut considérée comme la somme de deux termes ^[72]

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma^f(\omega) \quad (\text{II.17})$$

σ_{dc} est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. $\sigma^f(\omega)$ Désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges. Dans certains cas, il arrive que le premier terme vienne masquer fortement le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de SIC. On peut alors pallier cette difficulté à l'aide montage judicieux, comme nous le verrons par la suite, qui consiste à insérer l'échantillon entre deux électrodes bloquantes.

Etant donnés les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façon de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, a partir de la mesure de la conductance G et de la capacité C, on peut a titre d'exemple représenter, a une température donnée :

- Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale σ_{ac} en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.

II.3.3.3: Principe

L'impédance est un paramètre important employé pour caractériser les circuits électriques, les composants, et les matériaux qui constituent l'impédance Z est généralement définie comme l'opposition d'un dispositif ou d'un circuit au passage du courant alternatif a une fréquence donné.

Aux bornes d'un échantillon, on applique une tension alternative sinusoïdale V de pulsation ω avec $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence, il circule alors un courant d'intensité I . En notation complexe, V et I s'expriment de la manière suivante:

$$V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II.18})$$

$$I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (\text{II.19})$$

V_0 et I_0 sont respectivement les amplitudes de la tension et de l'intensité du courant et ϕ est le déphasage de l'intensité par rapport à la tension.

L'impédance complexe est dans ces conditions :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\phi) = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.20})$$

Cette impédance $Z(\omega)$ peut être représentée graphiquement dans le plan complexe.

- soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et l'angle de phase $j\phi$;
- soit en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle $R_e(Z)$ et sa partie imaginaire $I_m(Z)$.

Dans cette représentation à fréquences variables appelée diagramme de Nyquist, les différentes grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$Z(\omega) = R_e(Z) + j I_m(Z) \quad (\text{II.21})$$

$$\phi = \arctan \frac{I_m(Z)}{R_e(Z)} \quad (\text{II.22})$$

$$R_e(Z) = |Z| \cos \phi \quad (\text{II.23})$$

$$I_m(Z) = |Z| \sin \phi \quad (\text{II.24})$$

$$|Z|^2 = (R_e(Z))^2 + (I_m(Z))^2 \quad (\text{II.25})$$

Il est également possible de représenter l'admittance complexe :

$$Y(\omega) = 1/Z(\omega) \quad (\text{II.26})$$

Lorsque la fréquence varie, l'extrémité du vecteur impédance décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié. L'interprétation des courbes obtenues a suscité de nombreuses modélisations afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

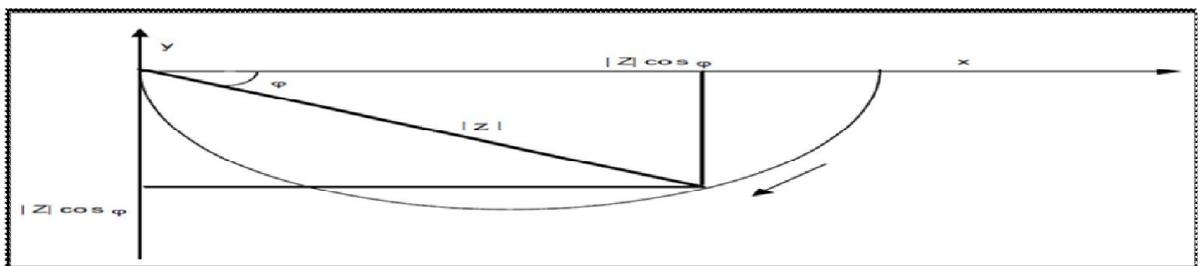


Figure II-7: Représentation de l'impédance dans le plan complexe.

II.3.3.4: Modèle de Bauerle

Ce modèle développé par Schouler(1973-1984) est basé sur le fait qu'il existe de grandes similarités entre la réponse des composés étudiés et les circuits RC. Trois exemples simples sont donnés sur la figure II-8.

Chaque association RC est caractérisée par sa constante de temps $\tau = RC = 1/\omega_0$ où ω_0 est la pulsation au sommet de l'arc de cercle. Ce modèle simple présente l'avantage de rendre compte, en première approximation, du comportement électrique de la plupart des échantillons.

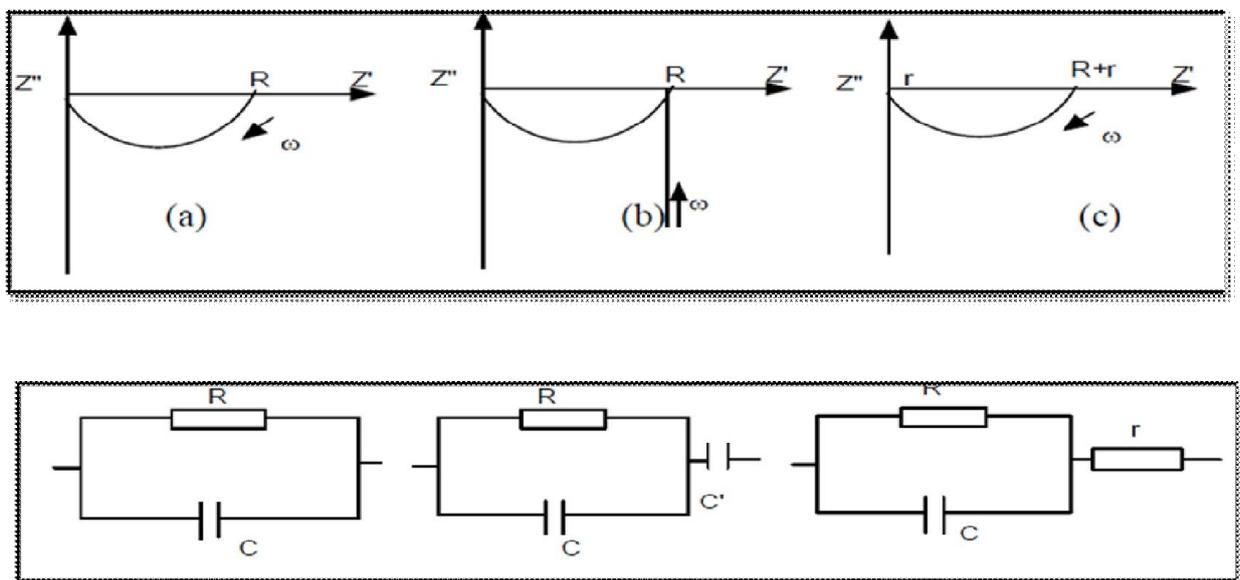


Figure II-8: Comportement électrique de quelques circuits selon la modélisation de Bauerle.

Pour des formes de diagrammes plus compliquées, on peut ajouter d'autres composants discrets à ceux des schémas simples donnés en exemples, de manière à affiner le mieux possible les mesures obtenues. Cependant, il convient de minimiser le nombre des composants, afin d'être en mesure de leur attribuer une signification physique.

Figure II-8(a) rend compte de la conductivité propre du matériau étudié, les impédances correspondant aux autres phénomènes physiques étant négligeables.

Figure II-8(b) traduit le fait qu'aux basses fréquences intervient des phénomènes caractéristiques des électrodes. Les électrodes sont dites bloquantes vis-à-vis de la conduction ionique, ce qui se symbolise par un condensateur C en série avec le circuit RC représentatif du

comportement des matériaux étudiés. Ce condensateur représente la capacité des deux interfaces électrode-électrolyte disposées en série. La réponse de C' , qui se manifeste aux basses fréquences, se traduit par une droite sur le diagramme de Nyquist.

Figure II-8(c) correspond à la présence d'une résistance parasite r due à la sonde de mesure et aux diverses connexions électriques qui se superposent à la mesure propre de l'échantillon.^[73]

II.3.3.5: Analyse des spectres d'impédance

L'analyse des spectres expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance rapporte un arc-circulaire dans le plan complexe (plan de Cole-Cole). Ceci peut fournir des évaluations des paramètres R et C du circuit équivalent. Et par conséquent mené à une estimation quantitative des propriétés physiques notamment la conductivité électrique complexe, la relaxation du système, le constant diélectrique...etc.

Dans la pratique, le résultat expérimentale s'avère rarement un demi-cercle bien centre sur l'axe des X , cela est généralement du a plusieurs causes liées a la structure physique de l'échantillon. D'autre cas peuvent se présenter :

- L'arc ne travers pas l'origine a cause de l'apparition d'autre arcs a des fréquences plus élevées.
- L'arc peut être distordue par d'autre temps de relaxation, en effet dans certain cas le temps de relaxation n'est pas une unique mais distribuée discrètement.

Cependant quand un possède une conductivité électrique apparente, la représentation de Cole-Cole du constant diélectrique devient moins utile à cause de la divergence ϵ'' à de basse fréquence. Dans ce cas d'autre représentation peuvent être intéressantes, basées sur l'impédance, ou la conductivité complexe du matériau. Ou par la représentation graphique de la valeur réelle de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la valeur réelle de la conductivité complexe σ' . Ces représentations peuvent être accentue les données et éliminer la divergence due a la conductivité.

II.3.3.6: Modèle de la relaxation diélectrique

a) Modèle de relaxation Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique^[74]. Les expressions de la permittivité diélectrique complexe et de ses parties réelle et imaginaire sont respectivement données par les expressions :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.27})$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.28})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.29})$$

ω : est la pulsation

τ : est le temps de relaxation dipolaire

ε_{∞} : est la constante diélectrique a très haute fréquence

ε_s : est la permittivité statique a basse fréquence

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$: est la force diélectrique de la relaxation

On note que ε'' passe par un maximum pour $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\tau}$ alors que ε' subit une inflexion.

Cette fréquence caractéristique correspond au maximum de dissipation de l'énergie dans le matériau. La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la figure II-9)

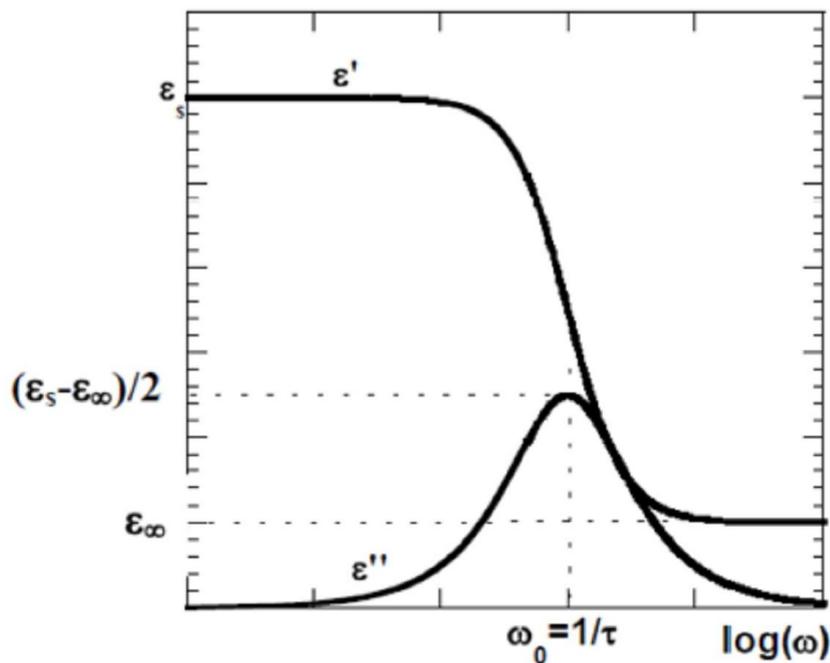


Figure II-9: Spectre diélectrique de relaxation de type Debye.

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides ^[75], ont montré que souvent la réponse en régime dynamique d'un grand

nombre de matériaux s'éloigne considérablement de prédictions du modèle de Debye. A cause de l'inhomogénéité et des environnements différents que peuvent avoir les diverses molécules dans ces milieux ; les dipôles ne sont pas équivalents et la constante de temps τ n'est pas unique et elle doit être définie à l'aide d'une certaine distribution.

b)Modèle de Cole-Cole

L'expression de la permittivité proposée par K.S Cole et R.H.Cole (1941) ^[76] est :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{II.30})$$

Avec : $0 < \alpha < 1$, ce facteur décrit la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de cette relation en partie réelle et en partie imaginaire est donnée ; respectivement par les expressions

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}]}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{II.31})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})(\omega\tau)^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{II.32})$$

Le diagramme de Cole –Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centre en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et les décalages du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α

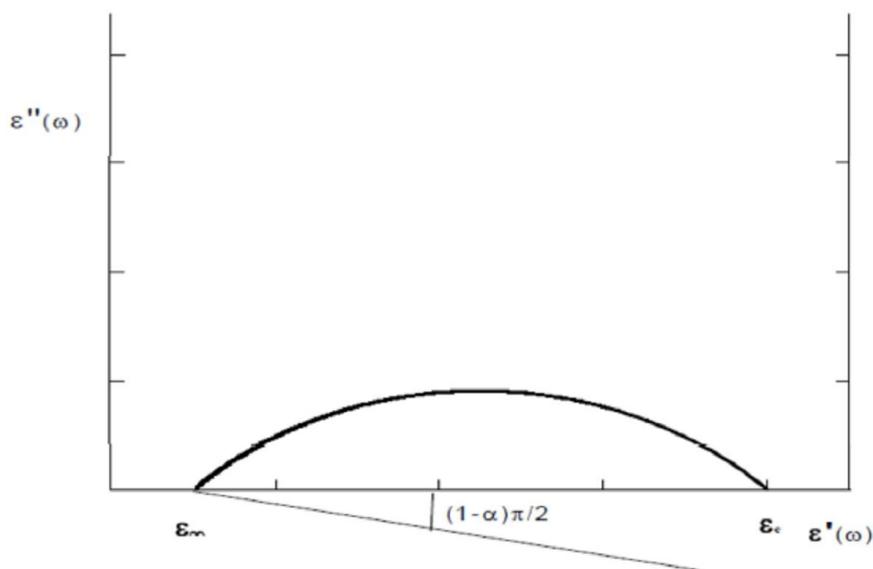


Figure II-10: Diagramme de $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole.

c) Modèle de Davidson-Cole

Davidson et Cole ^[77] ont proposé pour la permittivité l'expression suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (\text{II.33})$$

Avec $0 < \beta < 1$ il décrit l'asymétrie de la distribution de relaxation.

La décomposition de la permittivité en partie réelle et imaginaire donne :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\varphi) \cos(\varphi^\beta) \quad (\text{II.34})$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\varphi) \cos(\varphi^\beta) \quad (\text{II.35})$$

Avec : $\tan(\varphi) = \omega\tau$

La représentation de Davidson- Cole dans le diagramme de Cole-Cole a la forme d'une demi-courbe avec un angle d'inclinaison de $\frac{\beta\pi}{2}$ par rapport à la tangente de la courbe Figure (II-11)

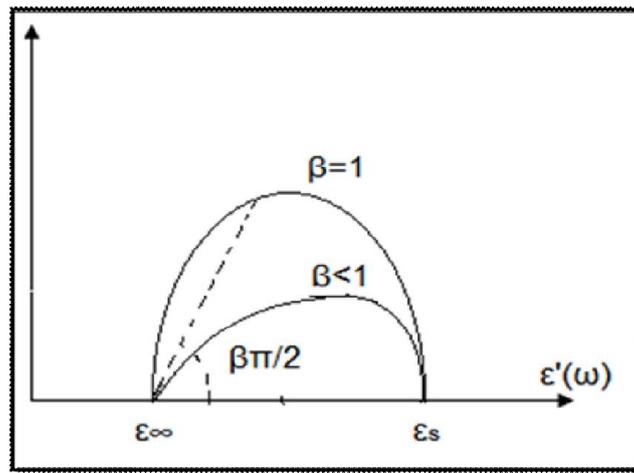


Figure II-11: Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ pour une relaxation de type Davidson- Cole.

d) Modèle de Havriliak-Negami

Une expression plus générale a été proposée par S. Havriliak et S. Negami :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (\text{II.35})$$

ω : est la pulsation du champ électrique (rad.s⁻¹)

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$:est la dispersion diélectrique de la relaxation

τ : est le temps de relaxation associé a la relaxation (s)

α : est le paramètre donnant la largeur de la distribution des temps de la relaxation.

β : est le paramètre de dissymétrie de la distribution des temps de la relaxation.

Avec

$0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$ qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport a une relaxation de type Debye

Les expressions de Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole sont retrouvées respectivement pour les cas ou :

$\alpha = 1$ et $\beta = 1$: l'expression de Debye

$\beta = 1$ et $0 < \alpha < 1$: l'expression de Cole - Cole.

$\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$: l'expression de Davidson - Cole.

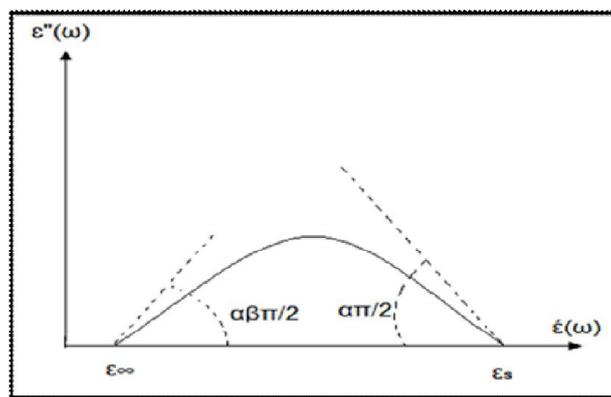


Figure II-12: Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ correspondant au modèle de Hvriliak et Negami. ^[78]

II.4: Conclusion

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre le principe de la technique de spectroscopie d'impédance complexe. Cette technique permet de faire une étude sur le

phénomène de polarisation ou les paramètres mesurables sont la permittivité et la conductivité. Nous avons montré ensuite que leur signal devient très difficile à extraire lorsque la composante diffusive masque fortement la seconde (terme de polarisation).

Nous avons contourné cette difficulté à l'aide d'un montage judicieux dit montage multicouche, ainsi le signal diélectrique obtenu est pur.

Chapitre III :

Elaboration, caractérisation et interprétation des résultats

III.1: Introduction

Différentes études ont été effectuées sur des céramiques dérivées de BaTiO₃ par des substitutions cationiques homovalentes ou hétérovalentes en site A et/ou B ou par des substitutions anioniques couplées. Selon la composition, les matériaux obtenus ont un comportement ferroélectrique classique ou relaxeur [79-81].

Dans le présent chapitre nous avons repris proposés l'étude en se servant des moyens dont on dispose dans le laboratoire soit pour des gammes de fréquences et de températures différentes.

III.2: Préparation des échantillons

III.2.1: Synthèse des poudres

Les composés BaTi_{1-x}Zr_xO₃ sont obtenus par réaction à l'état solide à partir des composés de départ BaCO₃ et TiO₂ et ZrO₂. Ces derniers sont pesés à un dixième de mg près et broyés finement dans un mortier en agate. Le mélange stœchiométrique des produits de départ est placé dans un four pour subir le traitement thermique. La chamotte est obtenue à 1100°C durant 15 h selon la réaction:



III.2.2: Elaboration des céramiques

Les poudres des compositions préalablement préparées sont finement broyées pendant 45 minutes. Par suite, elles sont mises sous forme de disque de 8mm de diamètre et 1mm d'épaisseur (pastille). Le dispositif utilisé est une presse manuelle et la pression appliquée est de 150 MPa pendant 1 minute.

La céramique finale est obtenue par frittage des pastilles à 1250°C durant 15 heures. La composition étudiée correspondent à x=0,25. La céramique obtenue apparaît dense et massive.

III.3: Analyse par D.R.X.

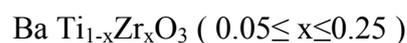
Dans un autre travail [82], l'étude des diffractogrammes des différentes compositions appartenant aux systèmes BaTi_{1-x}Zr_xO₃ pour x = 0,05 ; 0,10 ; 0,25 a

permis de déterminer la limite des solutions solides et de préciser la symétrie des domaines monophasés.

Les variations des paramètres cristallins (a, c) et du volume de la maille en fonction de la composition x pour les trois systèmes sont données dans le Tableau III-1

Composition	2θ	d(Å)	a=b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
BaTi _{0.95} Zr _{0.05} O ₃	31.56	2.8321	4.007	4.014	64.49
Ba Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	31.45	2.8413	4.018	4.026	64.55
BaTi _{0.85} Zr _{0.15} O ₃	30.86	2.8975	4.061	4.062	67.68
Ba Ti _{0.8} Zr _{0.2} O ₃	31.15	2.8542	4.036	4.036	65.775
BaTi _{0.75} Zr _{0.25} O ₃	31.32	2.8685	4.052	4.052	66.557

Tableau III-1 : Paramètres de maille et volumes relatifs aux phases



Les substitutions progressives dans les sites octaédriques des cations Ti⁴⁺ par Zr⁴⁺ de tailles plus grandes provoquent l'augmentation du volume V et des paramètres a et c. Ces variations sont en bon accord avec la taille des ions substitués ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$). La disparition de la distorsion quadratique peut être liée à la diminution de la covalence des liaisons M-O (M = Ti, Zr; X = O)

lorsque la composition x augmente. En outre, la plus grande taille de Zr^{4+} ne lui permet pas de s'excentrer au sein de l'octaèdre TiO_6 .

L'analyse par D.R.X. est effectuée à l'aide d'un diffractomètre utilisant le rayonnement K_α d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$).

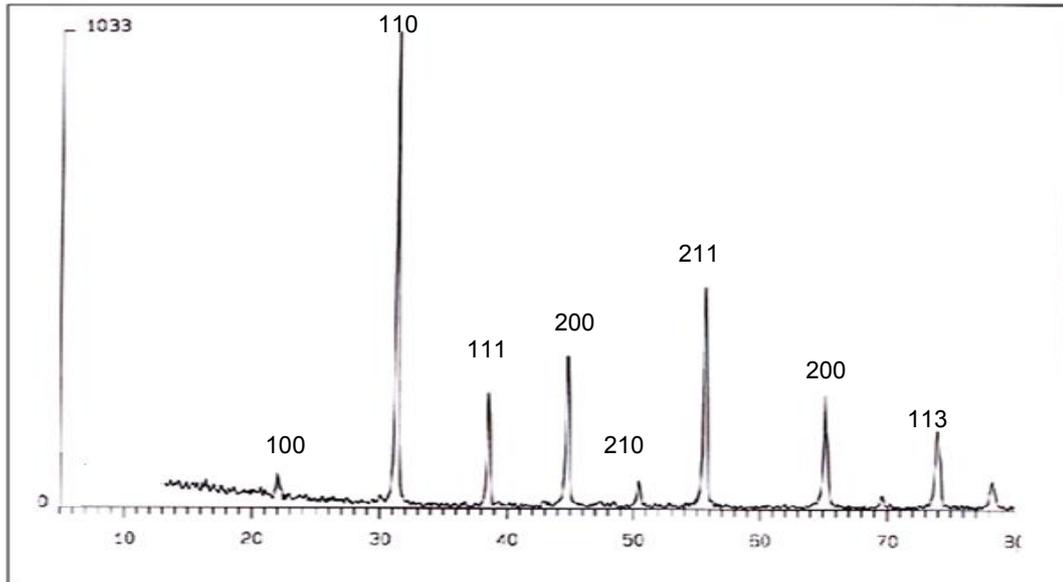


Figure III-1: Diffractogrammes relatifs aux phases $BaTi_{0.75}Zr_{0.25}O_3$

Cette figure que nous avons obtenu indique que le $BaTi_{0.75}Zr_{0.25}O_3$ a une structure cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ en agrément avec la fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) N° 36 0019 ; une monophasé est obtenue.

- L'examen de ce spectre confirme l'existence d'une phase pure et homogène.
- Ce diagramme présente seulement des pics de la structure pérovskite sans pics de phase secondaire ce qui justifie une bonne cristallisation des céramiques à haute température.

Tous les pics s'indexent dans le système cubique, par isotypie aux composés pérovskites de formule ABO_3 . On trouve un paramètre de maille de 4.036 \AA . Dans

➤ le travail cité ci-dessus, ce paramètre de maille est obtenu pour une composition $x=0.2$ ^[83]

Les positions atomiques sont données dans le tableau et représentées dans les figures suivantes :

Atome	Site	x	y	z
Ba	1a	0	0	0
Ti	1b	0.5	0.5	0.5
Zr	1b	0.5	0.5	0.5
O	3c	0.5	0.5	0

Tableau III-2 : Positions atomiques relatives à la phase $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

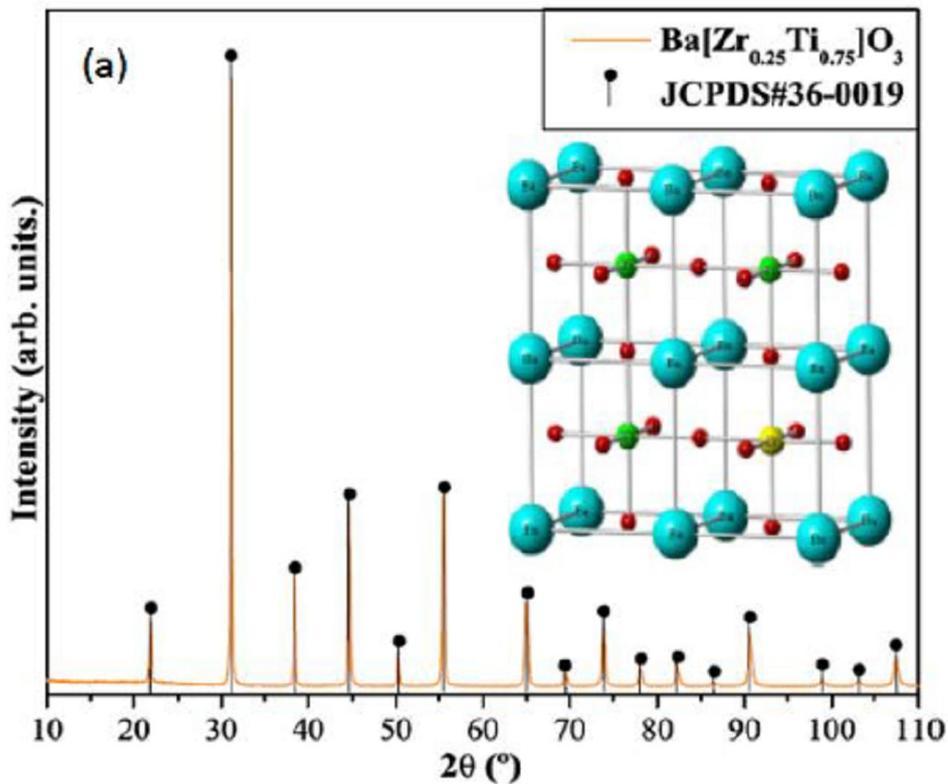


Figure III-2: Structure de $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

III.4: Spectroscopie de Transmission UV-visible

Les mesures de transmission UV-visible ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde 300 – 900 nm.



Figure III-3: Spectromètre SHIMADZU 1650 PC

III.4:1. Spectre de transmission

Les propriétés optiques de l'échantillon $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ élaborés par réaction à l'état solide ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-900 nm.

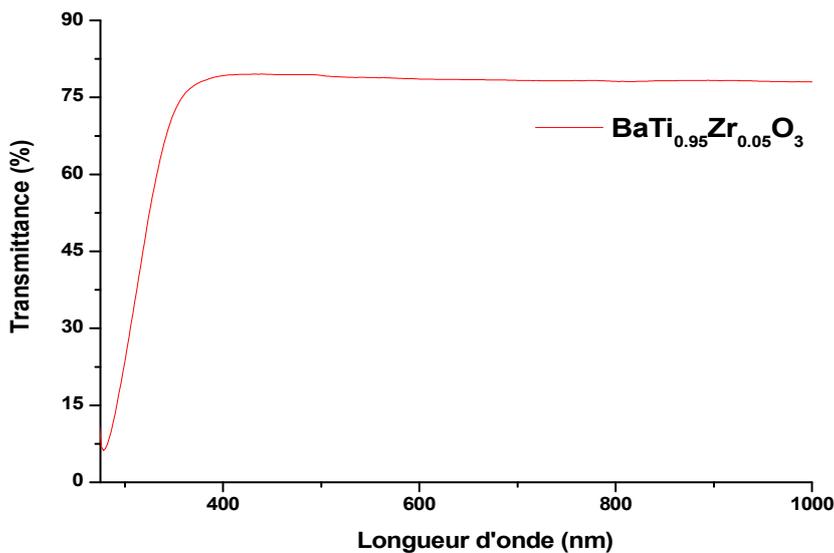


Figure III-4: Spectres de transmission de l'échantillon $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

Nous remarquons que l'échantillon présente une bonne transmission (80%) dans le domaine du visible suivi par une chute de la transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm 400nm.

III.4:2. Détermination du gap optique

La transition d'un électron existe de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

où A^* est une constante qui dépend du matériau considéré.

La densité optique $(OD)^2$ est définie comme étant le $\log(100/T)$ où T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. L'intersection de la droite $(OD)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses donne accès au gap optique :

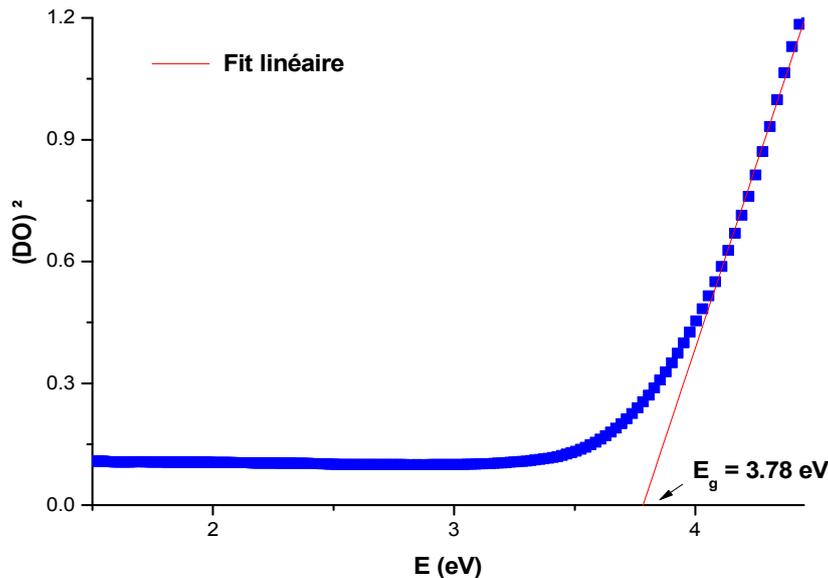


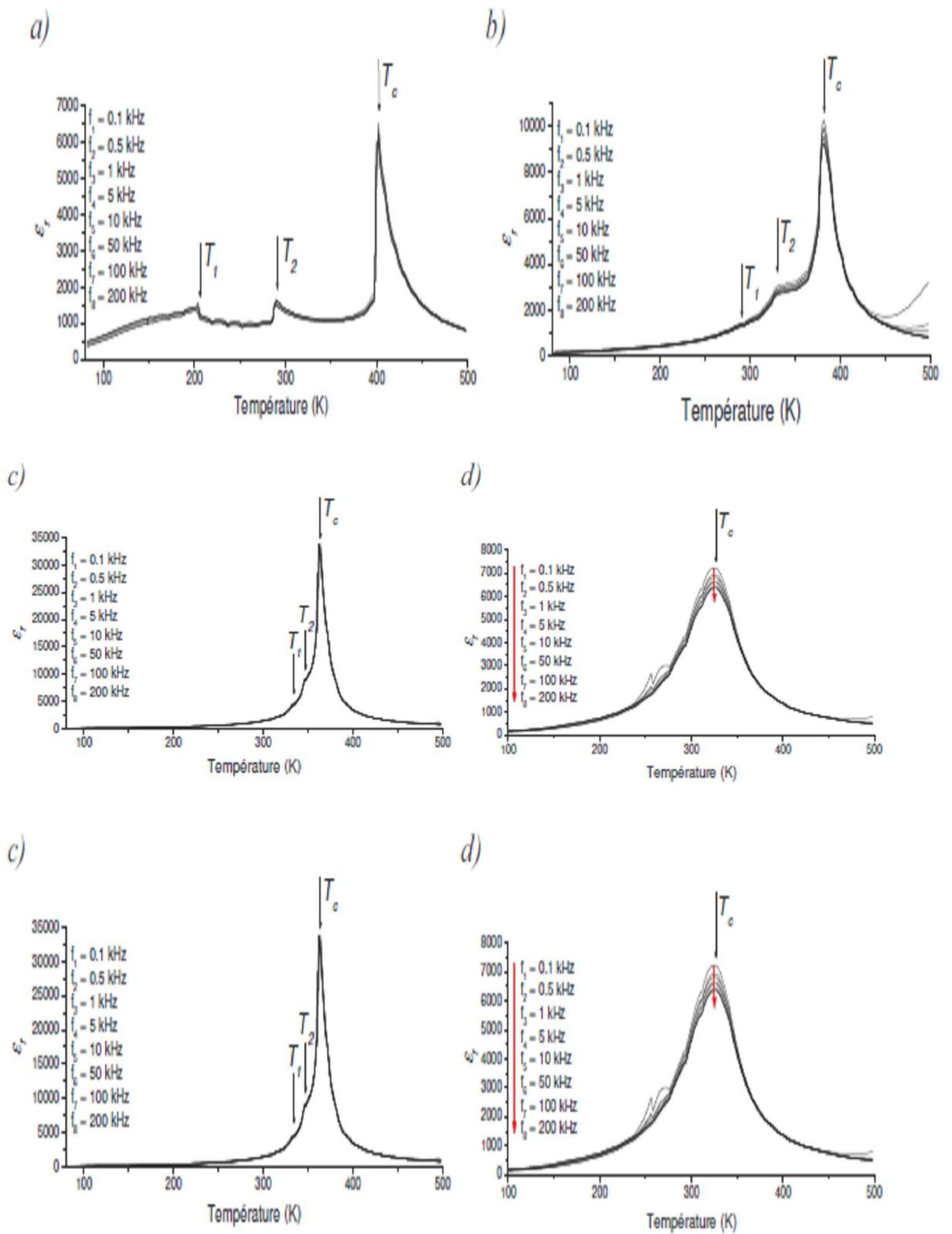
Figure III-5: Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

L'extrapolation linéaire donne le gap optique de $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ on obtient $E_g = 3.78$ eV. Alors que $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ est un bon matériau semi-conducteur

III.5: Propriétés diélectriques et changement de phase

Cette partie a été prise d'une thèse de Doctorat de Claire Laulhe^[84].

La figure présente l'évolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température, pour quelques compositions choisies BTZ



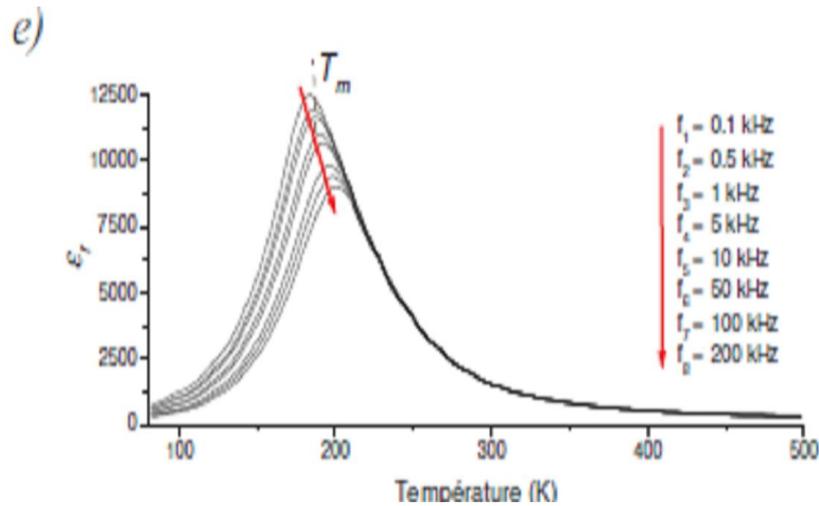


Figure III-6: mesure des pertes diélectriques

(a) BaTiO_3 (b) $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ (c) $\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (d) $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$
 (e) $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ ^[85]

Le BaTiO_3 est un ferroélectrique classique, il subit trois transitions de phase en fonction de la température, ponctuées par des discontinuités de ϵ_r ; la divergence observée à $T_c=400\text{K}$; correspond à la transition paraélectrique \leftrightarrow ferroélectrique. Chacun des trois pics observés à T_c , $T_2=290\text{K}$ et $T_1=204\text{K}$, marquent la série de transitions de phase suivante :

Cubique \rightarrow quadratique \rightarrow orthorhombique \rightarrow rhomboédrique.

Les trois phases à basse température sont ferroélectriques, et se différencient principalement par la direction du vecteur de polarisation.

Pour des taux de substitution en zirconium ≤ 0.15 , l'évolution en température de la permittivité de BTZ présente également trois anomalies, indépendantes de la fréquence du champ de mesure. Il s'agit de la même série de transitions que celle de BaTiO_3 . Pour des taux de substitution en Zr croissants, la température critique T_c diminue, tandis que les températures T_1 et T_2 augmentent : le domaine en température sur lequel sont observées les trois anomalies diélectriques se resserre. Ces composés de BTZ, dont l'inverse de la permittivité obéit à la loi de Curie Weiss, sont ferroélectriques sous la température critique T_c .

Pour des valeurs de x comprises entre 0.15 et 0.25, la permittivité ne présente qu'un seul pic à la température T_c . De ce pic très large, la fréquence du champ de mesure affecte l'amplitude, mais pas la position. Ces compositions de BTZ, ne présentent donc pas un comportement relaxeur. En revanche, l'inverse de la permittivité suit une loi de Curie Weiss avec une température de Curie T_0 légèrement supérieure à T_c , ce qui indique une transition de phase diffuse. Par continuité avec le cas précédent, la température critique T_c est associée au passage direct de la structure cubique, parélectrique, à la structure rhomboédrique, ferroélectrique.

Pour les taux de Zr compris entre 0.25 et 0.50, les mesures diélectriques révèlent un pic caractéristique du comportement relaxeur : très large, dépendant de la fréquence du champ de mesure en amplitude et en position

La permittivité diélectrique relative de BaZrO_3 est égale à 37 à température ambiante. Cette faible valeur est typique d'un paraélectrique ne présentant pas d'instabilités ferroélectriques. Indépendamment de la fréquence du champ de mesure, la permittivité diélectrique relative de BaZrO_3 croît de façon monotone au fur et à mesure que la température diminue, pour atteindre une valeur de 47 à basse température. Cet effet est attribué à une légère instabilité de la structure de BaZrO_3 par rapport aux rotations des octaèdres ZrO_6 .

En 1958, Verbitskaia et al ^[86] rapportent l'évolution de la structure de BTZ en fonction de x , à température ambiante : ils trouvent une structure quadratique pour $0 \leq x \leq 0.02$, orthorhombique pour $0.02 \leq x \leq 0.06$, rhomboédrique pour $0.06 \leq x \leq 0.2$ et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0.2. Ces résultats sont compatibles avec les mesures électriques présentées ci-dessus. Il est à noter que les distorsions de la structure BTZ ($x \leq 0.2$) par rapport à la maille pérovskite cubique sont extrêmement faibles. Sciau et al ^[87] ont montré que le relaxeur $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ présente une

structure pérovskite cubique indépendante de la température entre 80 et 300K. Les pics de permittivité étant observés aux alentours de 260K dans ce relaxeur, cette observation confirme l'absence d'une transition de phase structurale associée à l'anomalie diélectrique.

Le caractère ferroélectrique dépend largement du taux de substitution dans les phases ou Ti^{4+} est remplacé par un cation de même charge et de taille plus élevée (c'est le cas de Zr^{4+} ici). Pour les faibles taux de substitution, la ferroélectricité est de type classique dans le système binaire $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$. En revanche, la phase relaxeur apparaît pour les plus forts taux de substitution. Ainsi, le remplacement de Ti^{4+} par Zr^{4+} accentue le caractère relaxeur.

Les propriétés relaxeurs sont reliées à l'hétérogénéité des charges électriques au sein du système binaire. Concernant la substitution en site octaédrique, l'égalité des charges entre les cations de titane et de zirconium nécessite un fort taux de substitution des ions Zr^{4+} pour induire l'effet relaxeur.

III.6: Nos mesures diélectriques

Les mesures diélectriques sont effectuées sur des céramiques (de $\phi \approx 8$ mm, $e \approx 1$ mm). Les valeurs des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) des condensateurs plans formés sont déduites des mesures des capacités et des facteurs de perte $\text{tg}\delta$. Les mesures diélectriques ont été effectuées dans les gammes de fréquence 12Hz- 2.10^5 Hz et de température 300K-400 K.

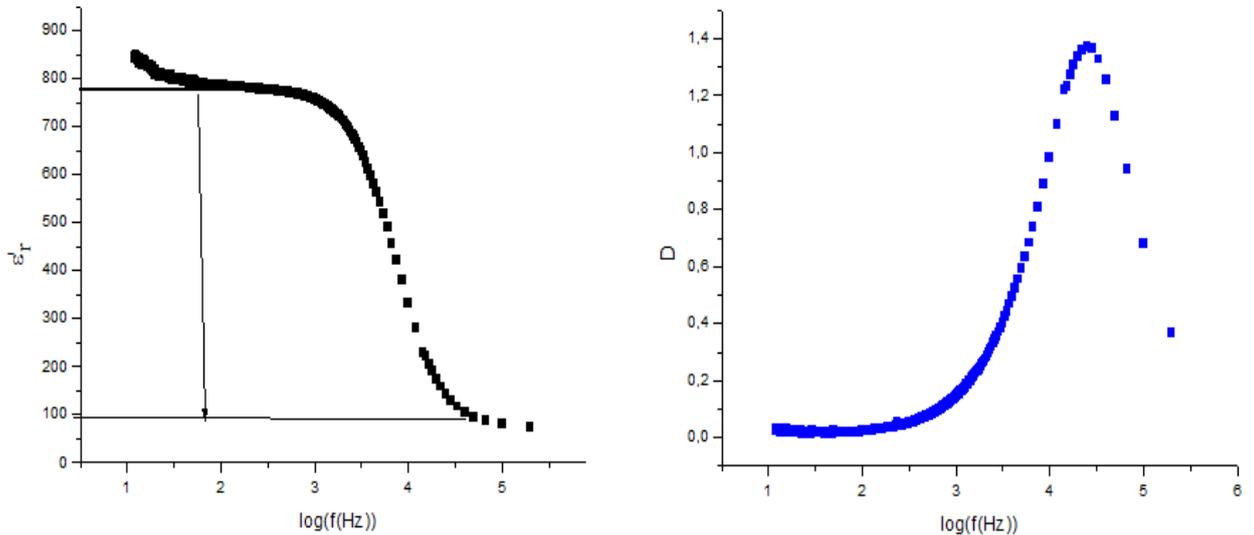


Figure III-7: Variation de la partie réelle de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

L'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence présente un plateau (780) jusqu'à la fréquence 10^3Hz , suivi par une chute de la permittivité avec une pente importante (Figure III-7).

Les $\tan\delta$ affichent un maximum à 31.62KHz (fréquence de relaxation, Figure III-8), lorsque la valeur de ε_r' est faible, c'est-à-dire lorsque l'énergie stockée est minimum. Ces courbes peuvent s'interpréter comme ayant un comportement relaxeur.

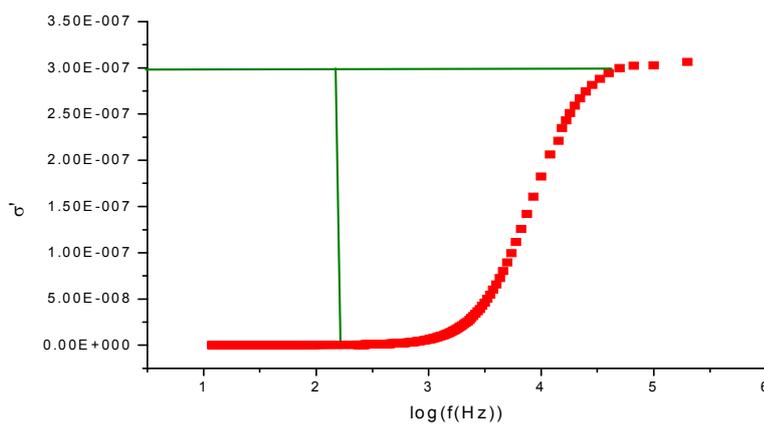


Figure III-8: Variation de la partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

L'observation du comportement diélectrique des échantillons étudiés par le tracé de l'évolution des parties réelles de la permittivité et de la conductivité en fonction de la fréquence met en évidence les phénomènes de relaxation. Ces relaxations sont plus souvent désignées par le terme de dispersion car l'absorption diélectrique résultante est observable sur une large plage de fréquences. Sous l'effet d'un champ électrique, un phénomène de diffusion ionique intervient entraînant l'apparition d'un dipôle. Cette dispersion intervient dans la gamme des basses fréquences, entre quelques hertz et quelques kilohertz et se traduit par une très forte baisse de la permittivité. La conductivité ne varie pas de façon significative.

III.7: Modélisation des propriétés électriques

Afin de rendre compte du comportement diélectrique du composé étudié, plusieurs modèles peuvent être appliqués et découlent des théories de Debye ^[88], Cole & Cole ^[89]. Ces auteurs ont mis en place des approches encore utilisées à ce jour.

III.7.1: Le modèle de Debye

Ce modèle constitue la base des modèles utilisés actuellement. Il assimile la relaxation dipolaire à un système mécanique du premier ordre où les forces s'opposant à la réorientation des dipôles sont purement visqueuses, c'est à dire qu'il n'y a pas de force élastique de rappel. La variation de permittivité du matériau entre une valeur maximale ϵ_s mesurée en statique et une valeur minimale ϵ_∞ idéalement observée à une fréquence infinie est décrite par l'équation suivante :

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{III-2})$$

où τ caractérise la constante de temps du phénomène de relaxation considéré. Cette équation peut être séparée en ses parties réelles et imaginaires pouvant être tracées en fonction de la fréquence ou l'une par rapport à l'autre dans le plan complexe

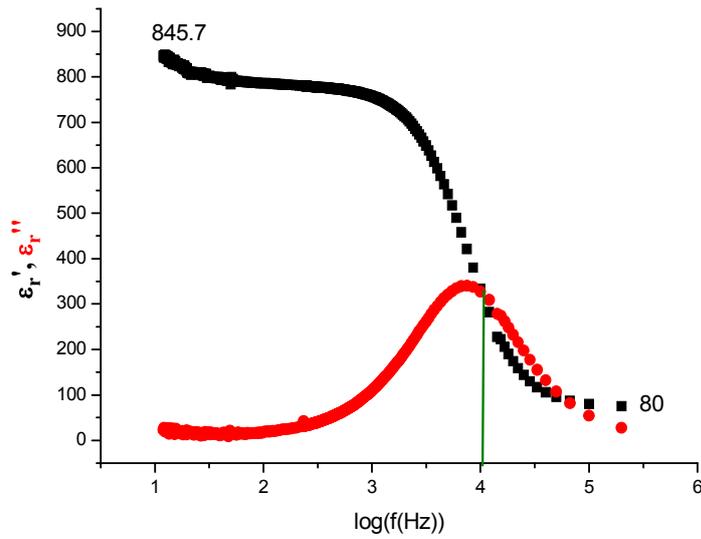


Figure III-9: Variation des permittivités imaginaire et réelle en fonction du logarithme de la fréquence du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

La constante de temps de notre phénomène de relaxation $\omega\tau=1$ ou $2\pi f\tau=1$ on en déduit que $\tau=1/2\pi f=1/2\pi 10000=1.6*10^{-5}\text{s}$

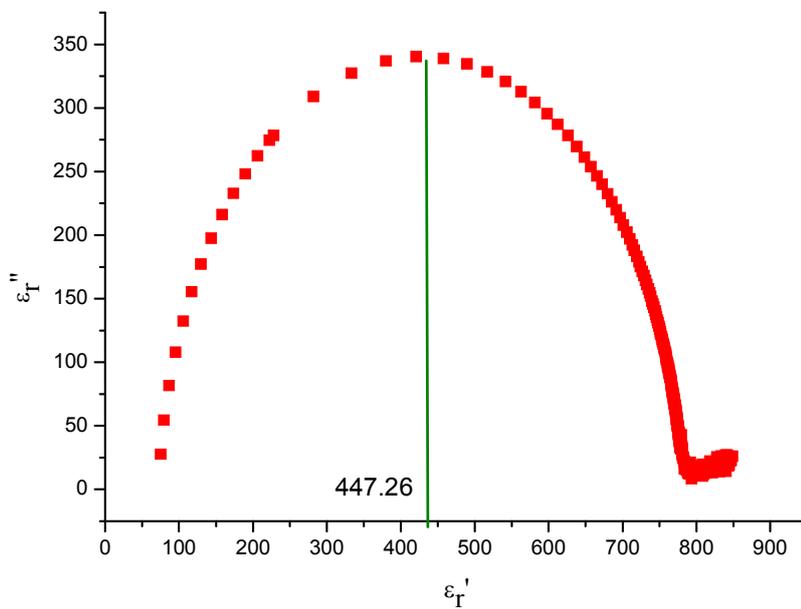


Figure III-10: Variation de la permittivité imaginaire en fonction la permittivité réelle du composé $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

On en déduit des résultats de mesures qu'on obtient un arc de cercle centré sur 447.26 valeur proche que celle obtenue de la figure ci-dessus $(845.7+80/2)$

Le modèle de Debye a subi cependant quelques améliorations. En effet, l'équation (III-2) ne prend pas en compte la conductivité statique du milieu. Cette dernière peut donc être ajoutée au modèle précédent qui devient :

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r00}}{(1+j\omega\tau)} - j \frac{\sigma_s}{\omega \varepsilon_0} \quad (\text{III-3})$$

Par ailleurs, ce modèle ne peut distinguer la contribution de plusieurs phénomènes de relaxation distincts caractérisés par des constantes de temps différentes.

III.7.2: Le modèle de Cole-Cole

Le modèle de Cole-Cole ^[89] introduit la notion de dispersion, au sens où les constantes de temps sont réparties suivant une distribution gaussienne autour d'une constante de temps moyenne τ_c . Lorsque la conductivité statique est prise en compte, l'équation de Cole-Cole est donnée par :

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r00}}{(1+j\omega\tau_c)^{1-\alpha}} - j \frac{\sigma_s}{\omega \varepsilon_0} \quad (\text{III-4})$$

Le paramètre α permet d'ajuster la largeur de la dispersion. Lorsque $\alpha=0$, il n'y a pas de dispersion et on retrouve l'équation de Debye. Le tracé de la partie imaginaire de cette équation en fonction de sa partie réelle dans le plan complexe montre que cette nouvelle formulation permet de rendre compte de faits expérimentaux non retrouvés avec le modèle de Debye. En particulier, la hauteur maximale du cercle (maximum de ε_r'') 339.15 observée expérimentalement est inférieure à la valeur $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ 383 prévue par le modèle de Debye. Le modèle de Cole-Cole permet de rendre compte de ce phénomène.

Conclusion générale

Conclusion générale

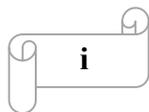
Conclusion Générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été axé sur la synthèse par voie solide d'une phase à structure pérovskite dont la formule générale est $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, l'échantillon a été traité à température 1300°C afin d'obtenir la phase recherchée, ce dernier a été caractérisé par la diffraction des rayons X, l'UV/Visible et la spectroscopie d'impédance complexe.

L'étude par diffraction des rayons X sur poudres à l'ambiante, nous a permis de vérifier la pureté de ce matériau et exclure la présence des traces des impuretés et les produits de départ. L'indexation des raies du diffractogramme donne une structure cubique pérovskite isotype à BaTiO_3 avec un paramètre de maille de 4.036Å.

L'étude des propriétés optiques montre que le matériau étudié est un bon semi-conducteur. Un comportement relaxeur est constaté par Spectroscopie d'Impédance Complexe. Un début de la modélisation des propriétés électriques a fait l'objet de la dernière partie de ce travail.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] Ciprian Bogdan Jurca << Synthèse et caractérisation de pérovskites double Magnéto résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ >> thèse doctorat, Université Paris XI (2004)
- [2] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193
- [3] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229
- [4] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155
- [5] L. E. Cross, Ferroelectrics, 151, 305 (1994)
- [6] K. Uchino, Ferroelectrics, 151, 312 (1994)
- [7] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [8] Chouikh Fethi et Djenhi Rahima <<Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-poppere $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ En vue de les utiliser comme électrocatalyseur>>mémoire d'ingénieur d'état.Université de Djijel ,2007
- [9] Imad El harrad .<< Contribution à l'étude structurale spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ ($x=0,0$ 1 a 0,08) et PZTN : $\text{pb}_{0,99}[(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})_{0,97}\text{Nb}_{0,025}]\text{O}_3$ et de leurs transitions de phases>> Thèse de doctorat, Université de Metz 1994.
- [10] Khirat Makhoulf : <<Implantation ioniques dans les matériaux pérovskites (BaZrO_3), par la méthode de transport>> mémoire de magister : Université Ibn Khaldoun - Tiaret ,2012
- [11] Mme kharief Amel : <<Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{C}_{ax} [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ >>mémoire de magister.Université Mentouri de Constantine ,2012
- [12] E .J. Baran, P. J. Amnion, An .Asoc. Quim. Argent. 56 (1968) 11
- [13] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ single crystals. Journal of applid Physic, 2001. 90(7):p3471-3475.
- [14] P.M. Raccah, J.B. Goodenough, Phys. Rev. 155 (1967) 932
- [15] E .J. Baran, P .J. Aymonino, An. Asoc. Quim.Argent. 56 (1968) 11
- [16] S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallography. 9 (1956) 563
- [17] RIDA Kamel :<< thèse de doctorat :synthèse,caractérésation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce)>> , Université de Menouri de Costantine ,2008
- [18] Mme Lamrani Epouse Amouz Nouara <<Synthèse et caractérisation de de matériaux diélectriques a structure pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{ByO}_3$ (A=Sr, B=Zr, ...)>> , thèse de doctorat , Université de Tizi Ouzou , 2011
- [19] M. Coey. Charge-ordering in oxides. Nature, 430, p. 155, (2004)

Références bibliographies

- [20] Khirat Makhoulf <<Implantation ioniques dans les matériaux pérovskites (BaZrO_3), par la méthode de transport>> mémoire de magister : Université Ibn Khaldoun - Tiaret ,2012
- [21] Adrian Villaneva : Mémoire pour l'obtention du grade de maître es sciences (M.Se.) 2007 à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique
- [22] C. Li, K. C. K. Soh and P. Wu, Formability of ABO_3 perovskites, Journal of Alloys and Compounds 372 (2004) 40-48.
- [23] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68, 144431 (2003)
- [24] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang,, (C-ore-shell structure and quantum effect of CdSe HgSe/HgSe/ CdSe quantum dot quantum well) Superlattices and Microstructures; 29 (2001)67-72.
- [25] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science &Technology.
- [26] A. A. Wereszczak, K. Breder, M. K. Ferber, R. J. Bridge, L. Rriester and T. P. Kirkland, <<Failure probability prediction of dielectric ceramics in multilayer capacitors>>. In Proceedings of the International Symposium on Multilayer Ceramic Division, Transactions of the AcerS, 100th Annual Meeting and Exhibition of the American Ceramic Society, Cincinnati, OH (1998).
- [27] J. F. Scott, ‘‘ New developments on FRAMs:[3D] structures and all perovskite FETs’’. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for advanced Technology, 120 (1-3), 6- 12 (2005).
- [28] D. Zhou, H. iu, S. Gong and D. Zhang << Preparation of multilayer Barium Titanate PTC thermistor with low room temperature resistance>>. Key Engineering Materials, 280- 283, 1921- 1924 (2005).
- [29] Z. G. Zhou, Z. L. Tang and Z. T. Zhang, <<Impedance analysis study on the sensing process of BaTiO_3 based PTC ceramics in CO gas>>. Key Engineering Materials, 280- 283, 369- 372 (2005).
- [30] W. A. Goddard, Q. Zhang, M. Uludgan, A. Strachan, T. Cagin, <<Atomistic simulations of ferroelectrics : polarizable Reactive Force Fields molecular dynamics simulation of phase transitions>>. Engineering Microstructural Complexity in Ferroelectric Devices, Review I : October 9, 2002.
- [31] W. Zhong, D. Vanderbilt, K. M. Rabe, <<First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites : the case of BaTiO_3 >>. Phys Rev B 52(9), 6301-6312 (1995).
- [32] H. D. Megaw, <<Crystal structure of barium titanate>>. Nature, 154, 484 (1945)

Références bibliographies

- [33] W.A.Goddard,Q.Zhang,M.Uludogan,A.Stachan,T. Cagin<<Atomistic simulations of ferroelectrics : polarizable Reactive Force Fields molecular dynamics simulation of phase transitions>>. Engineering Microstructural Complexity in Ferroelectric Devices, Review I : October 9, 2002.
- [34] T. Ishidate, S. ABE, H. Takahashi, and N. Mori,<<Phse diagram of BaTiO3>>. Phys Rev Lett. 78, 2397- 2400 (1997).
- [35] B. Matthias and A. Vonhippel, Physic. Rev., 73, 1378 (1948)
- [36] R. Von Hippel, Dielectric materials and applications, M. I. T. Press 1966.
- [37] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) p.3776
- [38] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua. Optical Materials (2007) p.645
- [39] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. Surface Science Reports 63 (2008) p.515.
- [40] Hadrien Perron, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007)
- [41] Yassine Bouachiba<< Synthèse de films TiO2 et étude structurale et optique>>mémoire de magister .Université Mentouri Constantine . 2010
- [42] Bodie E. Douglas and Shih-Ming Ho, Structure and Chemistry of Crystalline Solids, Pittsburgh, PA, USA, Springer Science + Business Media, Inc., (2006), 346
- [43] R. B. Heslop and K. Jones, Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [44] http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate_de_baryum
- [45] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, (1977)
- [46] S. Kazaoui, J. Ravez, M. Maglione et P. Goux, Ferroelectrics,126, 203 (1992)
- [47] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat et A Morell, J. Solid State Chem., 91, 350, (1991)
- [48] P. Curie, J. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres à face inclinés, Tome 91, C. R. Acad. Sci. Paris, p 294, (1880)
- [49] C. Million<<Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques>> thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003)
- [50] A. Ziani<<Etude de nouveaux matériaux : films minces pérovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique>> thèse doctorat, Université de Renne 1, (2009)

Références bibliographiques

- [51] A.Benayad<<Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application>>, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005)
- [52] Z. G. Zhou, Z. L. Tang and Z. T. Zhang,<<Impedance analysis study on the sensing process of BaTiO₃ based PTC ceramics in CO gas>>. Key Engineering Materials, 280- 283, 369- 372 (2005).
- [53] L .Smart et E.Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [54] Abdelhadi aydi<<Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃(M=Ba, Ca)>> thèse doctorat, Bordeaux1. 2005
- [55] E.Boucher <<Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique>>Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2002
- [56] B. Guiffard << Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Floure.Thèse de doctorat, INSA Lyon,1999.
- [57] Jean-Luc Martin, Amand George ; Caractérisation Expérimentale Des Matériaux.
- [58] Pr. Lounis Chekour<< Eléments De Diffraction Des Rayons x&Travaux Pratiques>>,(D.E.S Physique - 4ème année), Université Mentouri de Constantine.
- [59] D. Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage a l'échelle du grain, thèse doctorat, université Bordeaux I, 28 Septembre (2001).
- [60] L. Ben Amor<< Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z}Pb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O₃>> Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [61] Kamel Maddouri<< Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309>>Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [62] Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2007.
- [63] Kennour sadia<<synthèse par technique sol-gel et caractérisation de composition diélectriques de formulation (1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_{3-x}BaTiO₃>>,mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,2011.
- [64] Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, page11
- [65] Hannane Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Université de Constantine (2011).

Références bibliographiques

[66] www.wikipidia.com

[67] Kahina lagha-Menouer<<Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si SiO₂-SnO₂ par APCVD>> Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.

[68] Mlle Dar kebira Fatma<< Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre>>Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, 2013.

[69] Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, 2007.

[70] Philippe Galez<< Techniques spectroscopiques d'analyse Spectrophotométrie UV/visible>>2011

[82] Agilent Technologies Loveland Standards Lab.

[71] J. L. Le Quéré, Sémon, <<Les couplages Chromatographie en Phase Gazeuse Spectrométrie Infrarouge a transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. Analisis Magazine >>, vol. 26, n°3,1998).

[72] J. R. Macdonald, electrochem and interfacial electrochem, 53, (1974).

[73] Mourad Intissar<< Généralités sur la conductivité >>Sluyters, Recl. Trav. Chem, 1960, 79, 1092.

[74] A. K. Jonscher, Presentation and interpretation of dielectric data, Thin solid films, 50, 187-204, (1978).

[75] K. W. Wagner, In :Erklärung die dielektrischen Nachwirkungs vorgange auf Grund Maxwells chervorsrellungen Archiv fur ElecktrochniK. 2, 371-387, (1914)

[76] K. S. Cole, R. H. J. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. I. Direct current characteristics, J. Chem. Phys. 10, 98-105, (1942).

[77] D.W. Davidson et R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19,1484, (1951).

[78] Harrouz Omar<<Analyse de la relaxation dans les espèces végétales à différente températures à partir des spectres>> Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2012.

[79] A. Simon et J. Ravez, Ferroelctrics, 24, 305(1980)

[80] K. Toyoda, F. Takano, T. Kato et Y. Sakabe, Ferroelectrics, 93, 335(1989)

[81] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Ellissade, M. Maglione, Ferroelectrics 135, 85 (1992)

[82] Tanmaya Badapanda, Doctorat ,Structural, Electrical and Optical study of 'A' site deficient heterovalent ion doped Barium Zirconium Titanate Perovskite

[83] T.R. Shrout, U. Kumar, M. megheri N. Yang et S.J. Jang, Ferroelectrics, 76, 479 (1987)

Références bibliographies

- [84] Claire Laulhe, Structure locale dans un ferroelectrique relaxeur : $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, INPGrenoble, 26 octobre 2007
- [85] Ravez J., Simon A., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34, 1199 (1997)
- [86] Verbitskaia T.N., Zhdanov G.S, Venevtsev I.N, et al., Sov. Phys. Crystallogr. 3, 182 (1958)
- [87] Sciau P., Calvarin G., Ravez J., Solid State Communications 113, 77 (2000)
- [88] P. Debye, " Polar molecules ", Edition New York : The chemical catalog, 1929
- [89] K. S. Cole, R. H. Cole, " Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics ", Journal of Chemical Physics, Vol. 9, pp. 341-351, 1941

Résumé

Résumé

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration d'une composition de structure simple de type pérovskite. Cette phase obtenue par réaction à l'état solide présente des propriétés intéressantes. A partir d'un isolant et par substitution partielle Ti-Zr, le composé obtenu possède les caractéristiques d'un semiconducteur.

L'étude par DRX sur poudres à l'ambiante, nous a permis de confirmer la structure cubique pérovskite par isotypie à BaTiO_3 .

En outre, un comportement de photo activité a été mis en évidence dans ce composé par spectrophotométrie UV/Visible. Ce dernier absorbe la lumière dans la gamme visible ce qui le rend intéressant pour des applications en photocatalyse.

Par ailleurs, l'étude par spectroscopie d'impédance montre un comportement relaxeur de ce composé. Des modélisations des propriétés électriques du matériau étudié ont été effectuées à l'état ambiant.

summary

The objective of this thesis is the development of a simple structure of perovskite composition . This phase obtained by reaction in the solid state has interesting properties. From an insulating and partial substitution by Ti- Zr , the obtained compound has the characteristics of a semiconductor.

The study by XRD on powders at room temperature, has allowed us to confirm the cubic perovskite structure by isotype to BaTiO_3 .

In addition, a picture behavioral activity was demonstrated in this compound by UV / Visible spectrophotometry . The latter absorbs light in the visible range which makes it of interest for applications in photocatalysis.

Moreover, the study by impedance spectroscopy shows a relaxor behavior thereof. Modeling the electrical properties of the material being studied were performed at ambient condition.