

Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} BOUDRAA Reguia
- M^{lle} BORDJAH Amel

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Etudes Diélectrique, Optique et Photocatalytique de BaTiO₃

Soutenu le : 21/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Ait-Braham Leila	Chimie	Présidente
M ^{me} Belaid Sabrina	Chimie	Examinatrice
M ^{me} Talantikite-Touati Djahida	Chimie	Encadreur

2019-2020

Dédicace

Je dédie ce mémoire,

À tous ceux et toutes celles

*Qui m'ont accompagné et soutenu Durant cette période de
formation*

*Surtout mes parents, mes sœurs, mes grands-mères, mes oncles
et mes tantes*

À Tous ceux qui me sont chers

Amel

Je dédie ce mémoire :

A mes parents avec toute ma reconnaissance

A mes grands-parents que dieu les bénisse

A mes chers frères

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Requia

Remerciements

Tout d'abord, on rend grâce à dieu, qui nous a permis d'achever ce travail.

Nous remercions M^{me} Fouati du fond du cœur, qui nous a accompagnés à chaque étape et nous a soutenus, et a travaillé avec nous sans aucune plainte tout le long de notre travail.

Nos remerciements aussi vont à M^{me} Ait-Braham d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de master et M^{me} Belaid d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Et sans oublier tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introcuction générale	1
I. Généralités sur les céramiques	3
I.1 Introduction	3
I.1.1 Céramiques traditionnelles	3
I.1.2 Céramiques techniques	4
I.2 Propriétés et applications des céramiques techniques	5
I.3 Synthèse et élaboration des céramiques	5
I.3.1 Céramiques massives	6
I.3.2 Couches minces	7
II. Généralités sur les pérovskites	9
II.1 Introduction	9
II.2 Structure des pérovskites.....	9
II.3 Conditions de stabilité des pérovskites ABO_3	10
II.3.1 Facteur de tolérance	10
II.3.2 Ionicité des liaisons.....	11
II.4 Quelques définitions des grandeurs physiques des diélectriques.....	12
II.4.1 Diélectrique.....	12
II.4.2 Polarisation	12
II.4.3 Susceptibilité diélectrique.....	13
II.4.4 Perte diélectrique	14
II.5 Propriétés des pérovskites	15
II.5.1 Piézoélectricité.....	15
II.5.2 Pyroélectricité	16
II.5.3 Ferroélectricité	17
III. Généralités sur le Titanate de Baryum.....	21

III.1	Introduction	21
III.2	Transitions de phases	22
III.3	Cycle d'hystérésis de BaTiO ₃	23
III.4	Applications de BaTiO ₃	24
IV.	Techniques de synthèses et de caractérisations	26
IV.1	Techniques de synthèses	26
IV.1.1	Méthode céramique.....	26
IV.1.2	Co-précipitation	27
IV.1.3	Méthode sol-gel	28
IV.2	Techniques de caractérisations.....	30
IV.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	30
IV.2.2	Spectrophotomètre UV-Visible	32
IV.2.3	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	34
IV.2.4	Photoluminescence (PL)	35
IV.2.5	Infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	35
IV.2.6	Photocatalyse	36
IV.2.7	Microscope électronique à balayage (MEB)	38
IV.2.8	Mesures diélectriques	39
V.	Influence du dopage sur les propriétés de BaTiO₃.....	42
V.1	Définition du dopage.....	42
V.2	Jonction p-n	42
V.3	Dopage de BaTiO ₃	43
V.4	Etude de quelques systèmes BaTiO ₃	44
V.4.1	Etude diélectrique et optique de Ba _{1-x} La _x TiO ₃	44
V.4.2	Etude de la solution solide (Ba _{1-x} Ca _x) (Ti _{1-y} Sn _y) O ₃	50
V.4.3	Etude de la solution solide (1-x) BaTiO ₃ – xBaF ₂ – xLiF	57
V.4.4	Etude de la solution solide BaTiO ₃ / α-S ₈	62
	Conclusion générale	70

Liste des figures

Fig. 1. Microstructure typique d'une surface céramique polie	3
Fig. 2. Céramiques traditionnelles	4
Fig. 3. Réactions physico-chimiques au sein du matériau	6
Fig. 4. Schéma représentatif des différentes étapes du procédé d'élaboration des céramiques	6
Fig. 5. Structure pérovskite cubique	9
Fig. 6. Représentation schématique de la polarisation d'un milieu diélectrique, E_a désigne le champ électrique appliqué aux bornes du condensateur	13
Fig. 7. Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux	16
Fig. 8. Illustration des domaines ferroélectriques	17
Fig. 9. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	18
Fig. 10. Maille pérovskite : a) phase ferroélectrique, b) phase para électrique	19
Fig. 11. Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état paraélectrique	19
Fig. 12. Maille élémentaire de $BaTiO_3$ quadratique (tétragonale)	21
Fig. 13. Transitions de phases de $BaTiO_3$	22
Fig. 14. Evolution de la permittivité relative en fonction de la température dans un cristal de $BaTiO_3$	22
Fig. 15. Déplacement de l'ion Ti^{4+} suivant l'axe \vec{c}	23
Fig. 16. Diagramme de polarisation en fonction de champ électrique appliqué pour le titanate de baryum	23
Fig. 17. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl)	30
Fig. 18. Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X	32
Fig. 19. Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau	32
Fig. 20. Transition électronique	33
Fig. 21. Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde	34
Fig. 22. Principe de fonctionnement d'un dispositif de DSC	34
Fig. 23. Schéma représentatif de principe de la spectroscopie de photoluminescence	35
Fig. 24. Schéma de principe de FTIR	36
Fig. 25. Schéma globale de mécanisme de la dégradation photo catalytique	37
Fig. 26. Mécanisme photocatalytique de $BaTiO_3$	37
Fig. 27. Microscope électronique à balayage	38
Fig. 28. Schéma d'un condensateur plan	39
Fig. 29. Schéma du dispositif pour les mesures diélectriques	40
Fig. 30. Schéma représentatif de la jonction (n-p).....	42
Fig. 31. Spectres DRX des échantillons (a) poudres calciné à 1000°C, (b) pastilles frittées	45
Fig. 32. Image MEB de $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08) calciné a 1100°C..	46
Fig. 33. Image MEB de $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (x=0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08) frittées.....	46
Fig. 34. Constante diélectrique ϵ en fonction de la température, à différentes fréquences, pour $Ba_{1-x}La_xTiO_3$; (a) x = 0,00, (b) x = 0,03, (c) x = 0,05 et (d) x = 0,08 ..	48

Fig. 35. Perte diélectrique en fonction de la température, à différentes fréquences, pour $Ba_{1-x}La_xTiO_3$; (a) $x=0,00$, (b) $x=0,03$, (c) $x=0,05$ et (d) $x=0,08$	48
Fig. 36. Constante diélectrique ϵ (a) et perte diélectrique (b) en fonction de la fréquence, à température ambiante, pour les céramiques $Ba_{1-x}La_xTiO_3$	49
Fig. 37. Spectres de photoluminescence de $BaTiO_3 : La$	49
Fig. 38. Spectre DRX de BC_xTS_y à différentes compositions.....	51
Fig. 39. Image MEB des céramique BC_xTS_y	52
Fig. 40. (a-d) Constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température pour la céramique BC_xTS_y	53
Fig. 41. (a-d) Variation de la polarisation en fonction des tensions électriques appliquées à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y	54
Fig. 42. . Boucles d'hystérésis de contrainte induite par un champ électrique bipolaire mesurées à diverses tensions électriques appliquées et à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y	55
Fig. 43. Courbes S-P sous différentes tensions électriques à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y	55
Fig. 44. Spectres DRX pour les céramiques $(1-x) BaTiO_3-xBaF_2-xLiF$	58
Fig. 45. Variation du retrait en fonction de la composition des céramiques $(1-x) BaTiO_3-xBaF_2-xLiF$	59
Fig. 46. Images MEB des céramiques de composition $(1-x) BaTiO_3-xBaF_2-xLiF$..	60
Fig. 47. Variation de la résistivité des céramiques frittées à 950 ° C ,2 H en fonction de la température.....	61
Fig. 48. Courbes DSC pour les céramiques $(1-x) BaTiO_3-xBaF_2-xLiF$	61
Fig. 49. Spectre DRX de (a) BT, (b) $\alpha-S_8$ et (c) BT/ $\alpha-S_8$	63
Fig. 50. Spectre FTIR de $BaTiO_3$, $\alpha-S_8$ et $BaTiO_3/\alpha-S_8$	64
Fig. 51. (a)spectre d'absorption UV-visible des échenillions $BaTiO_3$, $\alpha-S_8$ et $BaTiO_3/\alpha-S_8$; (b) courbe de $[F(R_\infty).hv]^{1/2}$ en fonction d'énergie de photon des échenillions $BaTiO_3$, $\alpha-S_8$ et $BaTiO_3/\alpha-S_8$	65
Fig. 52. Spectre PL pour échenillions $BaTiO_3$, $\alpha-S_8$ et $BaTiO_3/\alpha-S_8$	66
Fig. 53. Schéma représentatif du processus photo catalytique dans un nano composite $BaTiO_3/\alpha-S_8$ sous UV et lumière solaire.....	67
Fig. 54. Mécanisme réactionnel de la dégradation des FR.....	68

Liste des tableaux

Tableau 1. Principales familles des céramiques techniques	4
Tableau 2. Méthodes de synthèses des films ferroélectriques	7
Tableau 3. Différents types de polarisation	14
Tableau 4: Relation entre a , d_{hkl} , (h,k,l) et le système cristallin	31
Tableau 5. Données cristallographiques des céramiques $Ba_{1-x}La_xTiO_3$	45
Tableau 6. Caractéristiques diélectriques de $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ frittée.....	47
Tableau 7. Paramètres cristallographiques de BC_xTS_y	52
Tableau 8. Caractéristiques diélectriques des céramiques BC_xTS_y	56
Tableau 9. Caractéristiques cristallographiques des échantillons $(1-x) BaTiO_3-xBaF_2-xLiF$	58

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte de la ferroélectricité, un grand nombre d'oxydes de différentes structures ont été étudiés de manière approfondie [1-3]. Parmi ces matériaux, la pérovskite BaTiO_3 (titanate de baryum) est un prototype représentatif en raison de ses excellentes propriétés ferroélectrique et piézoélectrique [4]. Les caractéristiques des pérovskites dépendent fortement de la composition, des matières premières, de la méthode de synthèse, du régime de frittage, de la microstructure, de la température, du champ électrique et de la fréquence [5-10]. De nombreux scientifiques cherchent à améliorer les propriétés électriques, optiques, magnétiques et photocatalytiques de cette céramique en la combinant avec d'autres éléments chimiques [9,11-13].

Le titanate de baryum est historiquement la première céramique utilisée dans les condensateurs à hautes constantes diélectriques. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été menés ces dernières années pour trouver des matériaux plus performants, mais il reste le standard en industrie [5,7].

L'intérêt croissant de BT est dû à son vaste champ d'application et à l'évolution actuelle de la technologie vers la miniaturisation des composés électriques et la réduction de coût de fabrication.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de dopage sur la structure, ainsi que les propriétés, diélectriques, optiques et photo catalytiques de BaTiO_3 .

Ce travail est composé de cinq chapitres tels que :

- Présentation générale sur les céramiques traditionnelles et techniques.
- Présentation des composés pérovskites ABO_3 et leurs propriétés.
- Généralités sur le matériau ferroélectrique BaTiO_3 , propriétés et applications.
- Techniques d'élaborations et de caractérisations.
- Etude de l'influence de quelques dopants sur les propriétés de BT.
- Conclusion.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR
LES CERAMIQUES

I. Généralités sur les céramiques

I.1 Introduction

Le terme céramique signifie généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Les céramiques sont des matériaux inorganiques composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Ces matériaux solides sont synthétisés à partir des poudres consolidées et densifiées par un traitement thermique (frittage) [14], afin d'obtenir des propriétés désirées, telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité ou la pyroélectricité.

Les céramiques sont des matériaux avec un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains (Fig.1).

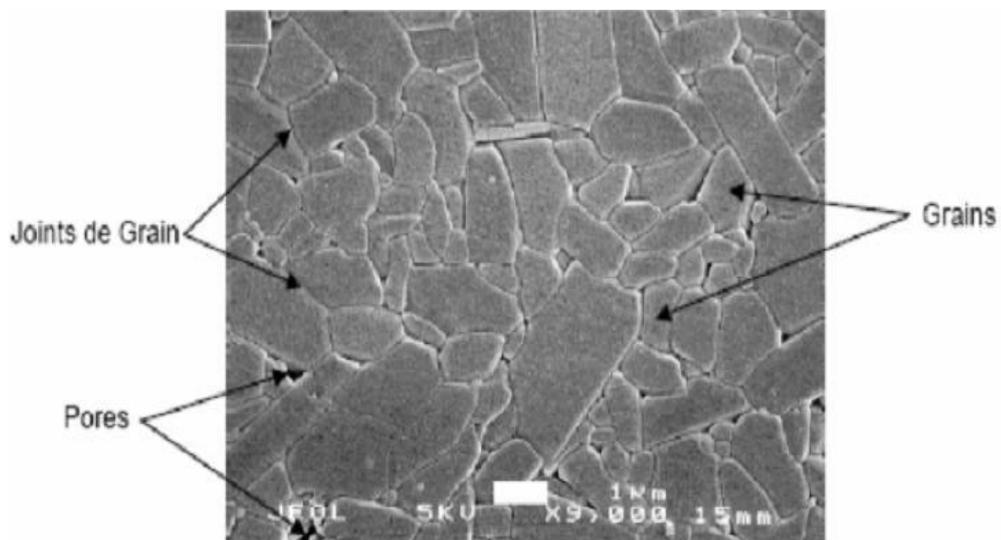


Fig. 1. Microstructure typique d'une surface céramique polie [2]

On peut identifier deux types de céramiques :

I.1.1 Céramiques traditionnelles

Comme les tuiles, les poteries, les terres cuites, les faïences, les porcelaines. Elles sont fabriquées à partir des matières premières naturelles comme l'argile, le kaolin, le sable et le feldspath [1], (Fig.2).

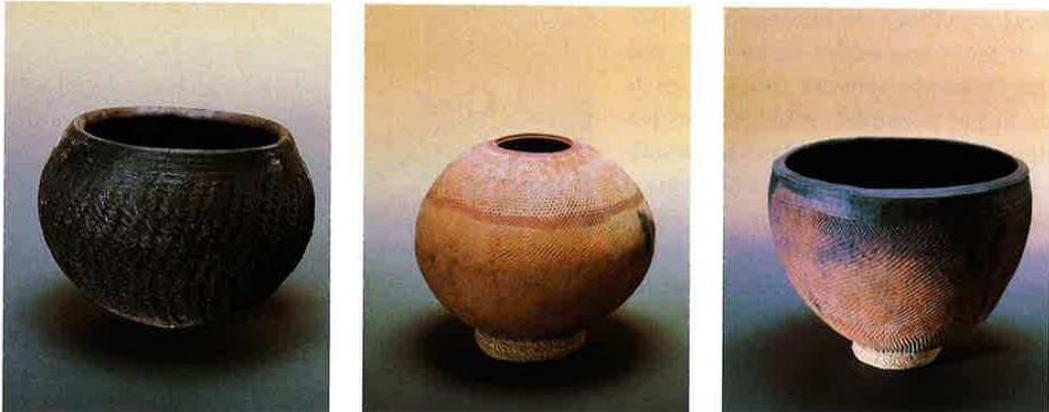
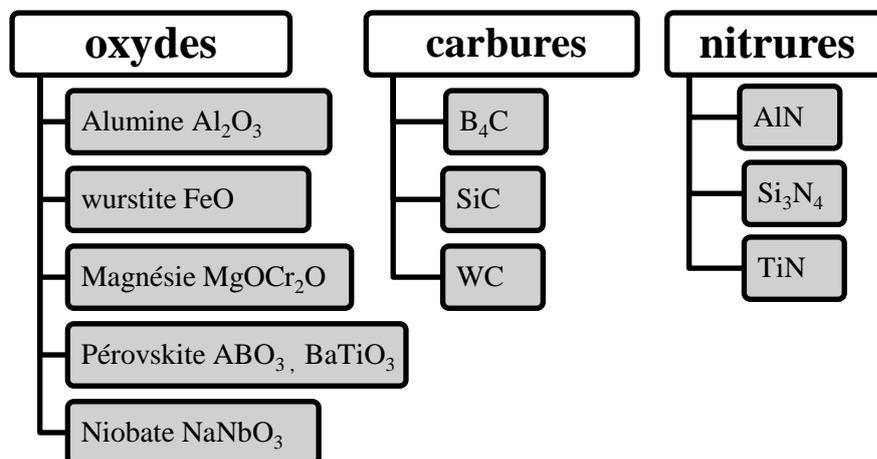


Fig. 2. Céramiques traditionnelles [15]

I.1.2 Céramiques techniques [14]

Le qualificatif de céramiques techniques recouvre des applications industrielles apparues essentiellement après la Seconde Guerre mondiale. Elles sont essentiellement composées d'oxydes autres que les composés silico-alumineux des céramiques traditionnelles, mais aussi, parfois, de borures, de nitrures ou de carbures (tableau 1).

Tableau 1. Principales familles des céramiques techniques



Trois grandes classes de céramiques sont regroupées sous ce qualificatif : les céramiques à applications mécaniques (incluant les céramiques à applications biomédicales), les céramiques à applications en électronique ou en électrotechnique, et les céramiques dites nucléaires.

I.2 Propriétés et applications des céramiques techniques [14]

Les céramiques techniques ont des propriétés de conduction électriques ou d'isolation, magnétiques, piézoélectriques, diélectriques ... etc. Qui sont directement la conséquence de la structure cristalline de ces matériaux, et éventuellement des propriétés d'échange entre les divers cations ou anions positionnés chacun dans un site cristallographique bien défini.

Elles peuvent être modifiées, modulées, transformée par la maîtrise des défauts cristallins des phases considérées, comme les défauts de substitutions, cationiques et /ou anioniques, les lacunes, les défauts d'insertions. Ces défauts peuvent être créé ou modifiés par différents processus.

Par conséquent on peut exploiter ces propriétés pour la réalisation de divers composants :

- Isolants électriques : isolants, substrats, circuits d'interconnexions, condensateurs, résonateurs hyperfréquences.
- Céramiques conductrices : supraconducteurs, électrodes, éléments chauffants, résistances, résistances pour circuits hybrides, résistances non linéaires.
- Composants piézo/ pyro/ ferroélectriques.
- Composants magnétiques : ferrites doux, ferrites durs, ferrites pour applications hyperfréquences.
- Capteurs : capteurs pour gaz, capteurs électriques, capteurs piézoélectriques, capteurs catalytiques, capteurs à électrolytes solides.
- Composants multifonctions : circuits hybrides, multi composants.

I.3 Synthèse et élaboration des céramiques

Les céramiques techniques sont élaborées avec soin, depuis le choix et le traitement des matières premières (naturelles ou synthétiques) jusqu'aux étapes finales de fabrication, afin qu'on puisse contrôler rigoureusement les microstructures selon l'application envisagée [16].

Une grande variété de méthodes de synthèse et d'élaboration à côté de la méthode traditionnelle ont été développées vue l'intérêt portée à ses propriétés, soit sous forme massive, ou sous forme de couches minces [8, 9, 12, 17-19]. La technique choisie ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé et son application [20].

I.3.1 Céramiques massives [14]

Le procédé d'élaboration se fait en plusieurs étapes :

Le mélange : les différents précurseurs sont broyés ensemble en quantités stœchiométriques.

Le chamottage (ou calcination) : Est un traitement thermique qui conduit à la décomposition des hydroxydes, des carbonates, des nitrates.

Le rebroyage : Sert à diminuer la taille des grains et augmenter la surface de contact entre les grains.

La mise en forme : Elle se fait soit par coulage dans un moule, en utilisant une barbotine, soit à partir des matériaux pulvérulents par pressage isostatique.

Le frittage : C'est un traitement thermique qui conduit à une agglomération des particules de petits diamètres, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains (Fig.3).

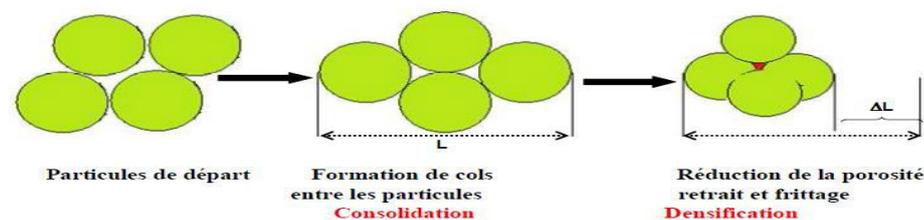


Fig. 3. Réactions physico-chimiques au sein du matériau [21]

La figure 4, résume les cinq étapes principales précédentes du procédé d'élaboration des céramiques.



Fig. 4. Schéma représentatif des différentes étapes du procédé d'élaboration des céramiques

I.3.2 Couches minces [22]

Plusieurs techniques ont été développées dans ce sens. Le tableau 2, résume les méthodes essentielles qui sont utilisées pour élaborer des films ferroélectriques.

Tableau 2. Méthodes de synthèses des films ferroélectriques

Techniques physiques (PVD)	Techniques chimiques (CVD)
<ul style="list-style-type: none">• Evaporation (par faisceau d'électrons thermique, Laser, MBE, MOMB)• Pulvérisation (cathodique dc ou rf, faisceau d'ions)• Epitaxie en phase liquide	<ul style="list-style-type: none">• Déposition par évaporation chimique (CVD, MOCVD, pyrolyse)• Sol-Gel• Déposition métallorganique

CHAPITRE II :
GENERALITES SUR
LES PEROVSKITES

II. Généralités sur les pérovskites

II.1 Introduction

Les composés pérovskites intéressent la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Ils possèdent, en effet, des propriétés physico-chimiques variées et remarquables, permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs, par exemple de télécommunication [6,23]. Ces matériaux se présentent, selon les applications souhaitées, sous la forme de cristaux, de poudres, de céramiques et aussi de films minces [3,22].

La pérovskite désigne à l'origine le minéral CaTiO_3 , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de CaTiO_3 .

II.2 Structure des pérovskites

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) [alcalins, alcalino-terreux ou terres rares], comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...) de métaux de transitions. Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- [24,25].

Les pérovskites idéales cristallisent dans une maille cubique simple, avec un motif par maille de groupe de symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ (Fig.5).

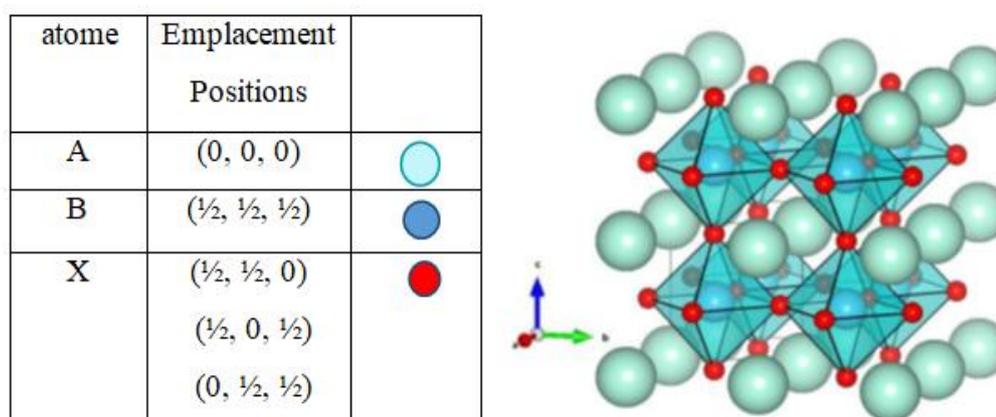


Fig. 5. Structure pérovskite cubique [3]

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

a. Les pérovskites simples

Les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO₃, PbTiO₃, NaTiO₃, KNbO₃, ...etc.

b. Les pérovskites complexes

Les sites A ou/et B sont occupés par deux types d'atomes : Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST), BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (BZT), Pb_{1/2}Sr_{1/2}TiO₃ (PST), Na_{1/2}Ba_{1/2}TiO₃ (NBT), (Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃ (PCZT).

II.3 Conditions de stabilité des pérovskites ABO₃

Dans le cas de la structure idéale, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BX₆ sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. La stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions (O²⁻).

II.3.1 Facteur de tolérance

Si la structure pérovskite est idéale (les octaèdres ne sont pas déformés) la relation de stabilité s'écrira :

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A) \quad \text{et} \quad a = (2R_O + 2R_B) \quad (1)$$

Donc :

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

R_A : Rayon ionique du cation A.

R_B : Rayon ionique du cation B.

R_O : Rayon ionique de O.

a : Paramètre de la maille cubique.

Mais Généralement, pour une structure type pérovskite, un facteur de tolérance t, nommé facteur de Goldschmidt [26], a été ajouté, tel que :

$$\frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = t \quad (3)$$

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et renseigne sur la distorsion que subit la structure, telle que la déformation, la rotation ou le basculement des octaèdres (BO_6). La déformation du polyèdre de coordination de (AO_{12}) est liée aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons [24].

Deux cas sont à envisager :

- $0,89 \leq t \leq 1$, la structure idéale est conservée et la structure pérovskite est dite non polaire ou paraélectrique, et ne possède pas la propriété ferroélectrique.
- $0,77 \leq t \leq 0,89$: La pérovskite perd la symétrie cubique et plusieurs distorsions peuvent alors apparaître :
 - Quadratique : $BaTiO_3$, $PbTiO_3$.
 - Orthorhombique: $CaTiO_3$, $GdFeO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$.
 - Rhomboédrique : $MgTiO_3$.

Cette distorsion, due aux déplacements des ions à l'intérieur de la maille, aboutit à une structure polaire correspondant à des symétries plus basses et induisant des propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques.

II.3.2 Ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante [25] :

$$DE = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (4)$$

Où, X_{A-O} et X_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

II.4 Quelques définitions des grandeurs physiques des diélectriques

II.4.1 Diélectrique

Un matériau diélectrique est un matériau qui ne conduit pas l'électricité, mais est capable de se polariser sous l'action d'un champ électrique appliqué.

Les charges libres ne peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique appliqué, mais il présente de nombreuses caractéristiques électriques. Les atomes qui le constituent peuvent présenter des dipôles électrostatiques susceptibles d'interagir avec un champ électrique qui se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ.

Un matériau diélectrique est caractérisé par une grandeur appelée la permittivité relative ou la constante diélectrique (ϵ). Cette dernière représente l'aptitude de ce matériau à stocker des charges. Plus la constante diélectrique d'un matériau est élevée, plus son pouvoir de stocker les charges est grand. Mais cette capacité dépend également des paramètres géométriques du matériau [2].

II.4.2 Polarisation

Un matériau soumis à un champ électrique provoque l'apparition de dipôles (Fig.6). Qui sont dus au déplacement des charges positives et négatives. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent dans la direction du champ électrique appliqué.

La polarisation P d'une substance se définit comme le moment dipolaire par unité de volume. Par conséquent, si N est le nombre de dipôles par unité de volume, la polarisation est donnée par la relation :

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad \text{et} \quad \vec{\mu} = q \times \vec{d} \quad (5)$$

$\vec{\mu}$ est le moment du dipôle électrique et (\vec{d}) étant la distance séparant deux charges de signes opposés.

Les différents mécanismes de polarisation qui apparaissent à l'intérieur d'un matériau sont résumés dans le tableau 3.

La polarisation macroscopique mesurée sur un cristal est la somme de tous les vecteurs de polarisation constituant les différents domaines [15].

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (6)$$

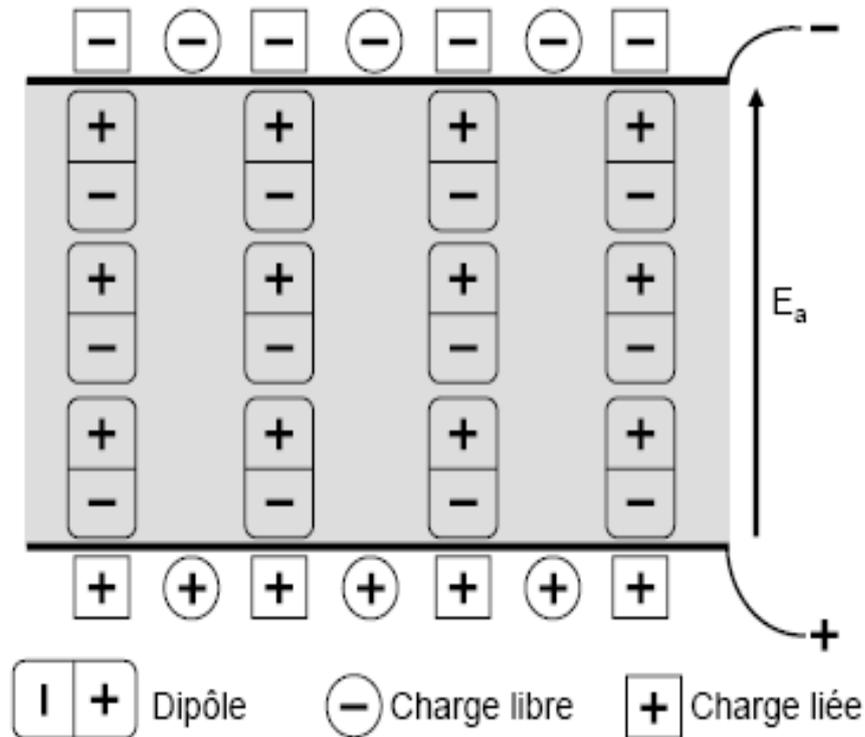


Fig. 6. Représentation schématique de la polarisation d'un milieu diélectrique, E_a désigne le champ électrique appliqué aux bornes du condensateur [27]

II.4.3 Susceptibilité diélectrique

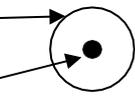
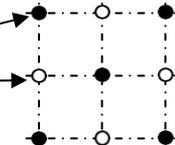
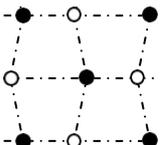
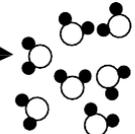
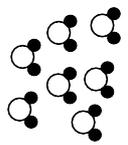
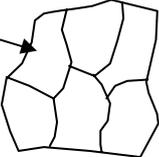
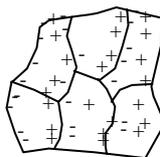
La susceptibilité diélectrique χ d'un matériau traduit la facilité avec laquelle on peut polariser ce matériau. Elle relie le champ électrique macroscopique à l'intérieur d'un matériau à la polarisation par la relation [20] :

$$p = \epsilon_0 \chi E \quad (7)$$

ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide.

χ : Susceptibilité diélectrique.

Tableau 3. Différents types de polarisation [28,29]

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

II.4.4 Perte diélectrique

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques [20].

Certains mécanismes de migration à travers le cristal, des électrons libres, des trous, des lacunes ioniques (essentiellement d'oxygène) sont responsables des courants de fuite [4].

Le facteur de perte est le premier critère de qualité quant à l'utilisation d'un diélectrique comme matériau isolant.

II.5 Propriétés des pérovskites

Les pérovskites sont caractérisées par des propriétés non linéaires intéressantes telles que, la piézoélectricité, la pyroélectricité, et la ferroélectricité, qui sont liées à la structure cristalline du matériau isolant.

II.5.1 Piézoélectricité

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 [22]. Il existe deux phénomènes de la piézoélectricité :

- **Effet piézoélectrique directe :**

Il s'agit du pouvoir d'un matériau de transformer une énergie mécanique en énergie électrique.

$$\vec{P} = d_{ikl} \cdot \vec{\sigma}_{kl} \quad (8)$$

- **Effet piézoélectrique inverse :**

C'est le pouvoir de transformer l'énergie électrique en déformation mécanique. On peut trouver dans la nature des matériaux qui présentent cette propriété naturellement comme le quartz SiO_2 .

$$\vec{S}_{ik} = d_{ikl} \cdot \vec{E} \quad (9)$$

Où :

\vec{P} : Vecteur polarisation.

\vec{E} : Vecteur de champ électrique.

\vec{S}_{ik} : Tenseur de déformation (de rang 2).

$\vec{\sigma}_{kl}$: Tenseur de la contrainte mécanique (de rang 2).

d_{ikl} : Coefficient piézoélectrique (tenseur de rang 3).

Sur les **32** classes cristallines, **21** présentent des caractéristiques non Centrosymétrique et **20** classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces **20** classes, **10** présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques ou ferroélectriques (Fig.7).

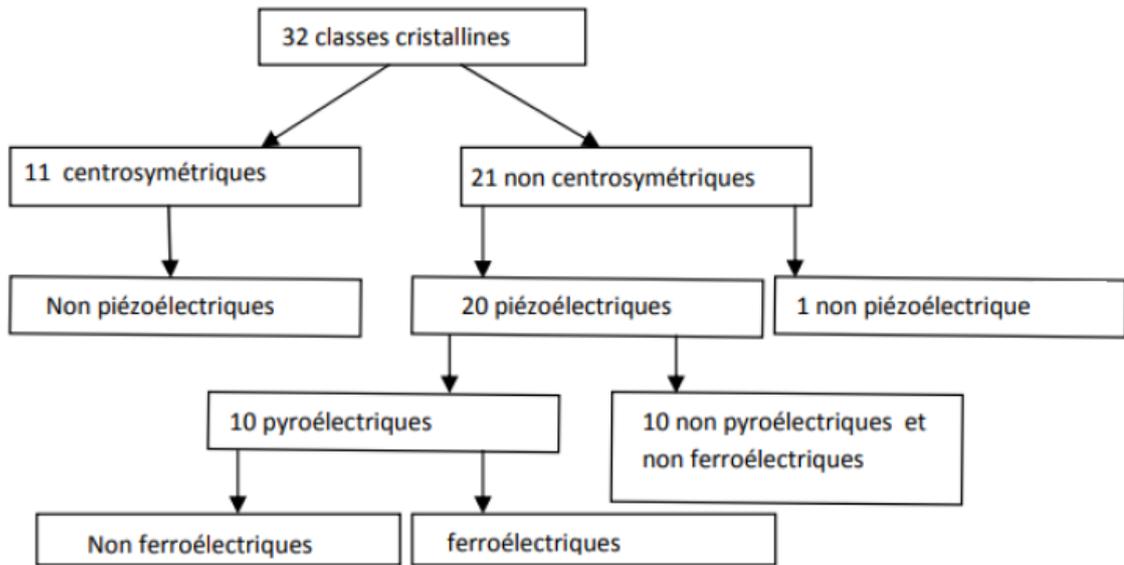


Fig. 7. Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux [4]

II.5.2 Pyroélectricité

Quand un matériau isolant est soumis à une variation de température, il apparaît une polarisation spontanée. C'est le phénomène de pyroélectricité. Des charges superficielles de signes opposés apparaissent sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire entraînant l'apparition d'un vecteur de polarisation électrique \vec{P} , orienté selon une direction privilégiée.

La variation de la polarisation spontanée en fonction de la température est donnée par:

$$\Delta \vec{P}_S = \vec{P} \cdot \Delta T \quad (10)$$

Où :

$\Delta \vec{P}_S$: Polarisation spontanée.

\vec{P} : Vecteur coefficient pyroélectrique.

ΔT : Variation de température.

II.5.3 Ferroélectricité

Le phénomène appelé ferroélectricité, par analogie au ferromagnétisme, a été observé pour la première fois dans le sel de Rochelle ou sel de Seignette de formule chimique $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 1920 [30].

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou poly cristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives et le cristal présente une polarisation électrique spontanée permanente, qui peut être inversée ou réorientée à l'aide d'un champ électrique externe [20].

Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (la direction de polarisation est la même dans chaque domaine, mais différente des domaines adjacents) (Fig.8).

La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Par exemple, Matthias a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO_3 dépend fortement du champ électrique appliqué.

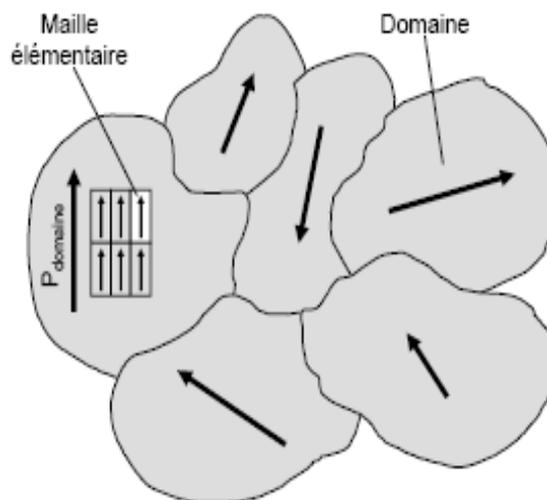


Fig. 8. Illustration des domaines ferroélectriques [31]

○ **Le cycle d'hystérésis**

Les ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis obtenu en représentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Fig.9). Lors d'une première polarisation, celle-ci augmente avec le champ électrique appliqué et finit par être saturée. Cette valeur de polarisation saturante P_s , est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation décroît aussi et prend la valeur P_r quand le champ devient nul. P_r est dit polarisation rémanente ou polarisation en absence du champ extérieur. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ égal au champ coercitif E_c , nécessaire pour inverser les dipôles.

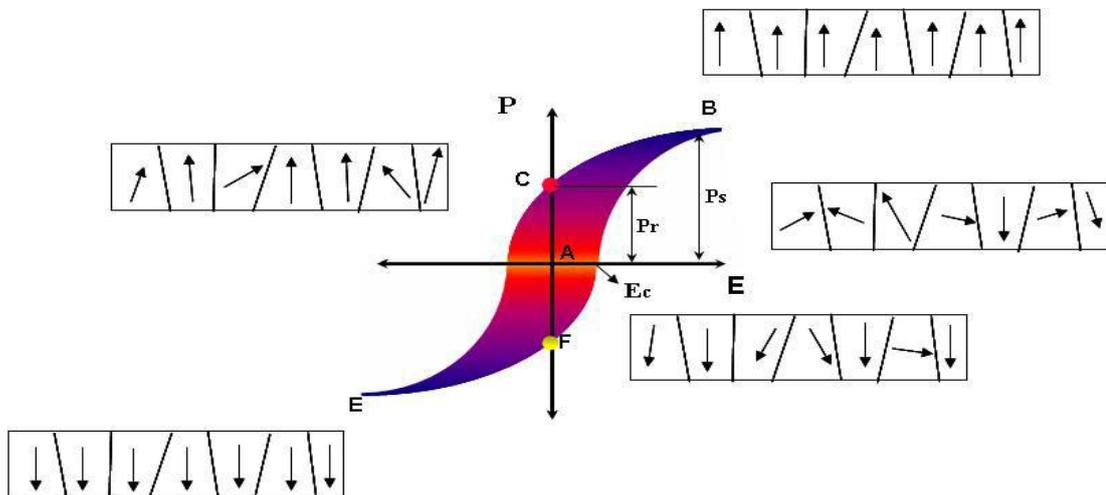


Fig. 9. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [5]

○ **Température de curie**

La température de curie c'est la température au-dessus de laquelle la propriété de la ferroélectricité d'un matériau diélectrique disparaît et le matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où le cristal devient paraélectrique (Figures 10 et 11).

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale. Elle suit alors la loi de Curie – Weiss :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_c} \quad (11)$$

Où C est la constante de curie.

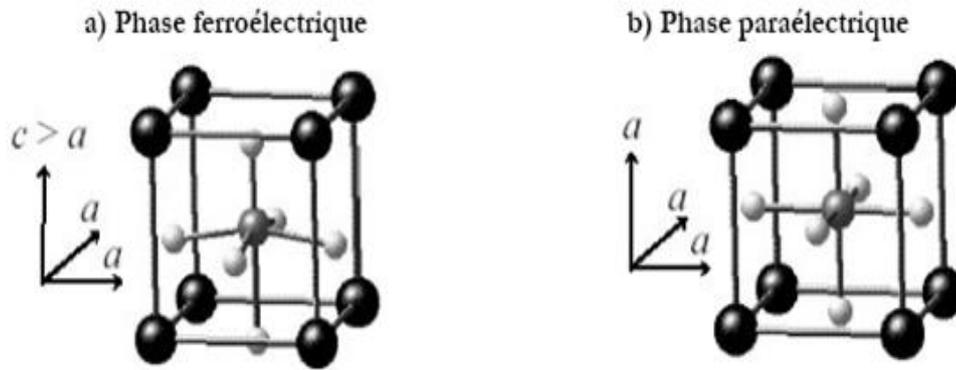


Fig. 10. Maille pérovskite : a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique [32]

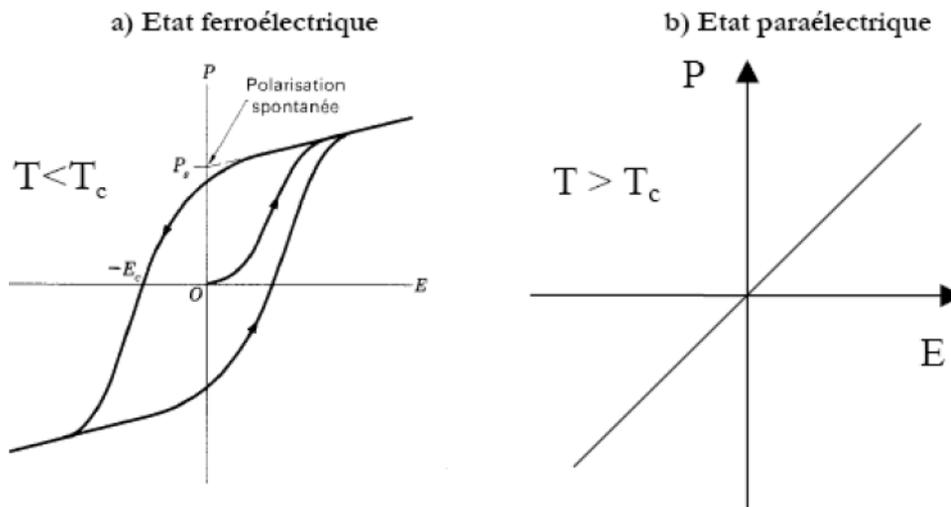


Fig. 11. Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état paraélectrique [32]

CHAPITRE III :
GENERALITES SUR
LE TITANATE DE
BARYUM

III. Généralités sur le Titanate de Baryum

III.1 Introduction

BaTiO₃ est un matériau ferroélectrique qui appartient à la famille des pérovskites ABO₃. La découverte de la ferroélectricité dans BaTiO₃, a ouvert la porte à beaucoup d'application dans le domaine électronique, ce qui a permis l'apparition d'une succession de nouveaux matériaux et de nouvelle technologie, qui ont conduit à un nombre considérable d'industrie et d'application commerciales.

A température ambiante, le ferroélectrique BaTiO₃ se présente sous forme d'une phase polaire quadratique ($a=3,986 \text{ \AA}$ et $c= 4,026 \text{ \AA}$) de groupe d'espace P4mm [22], (fig.12).

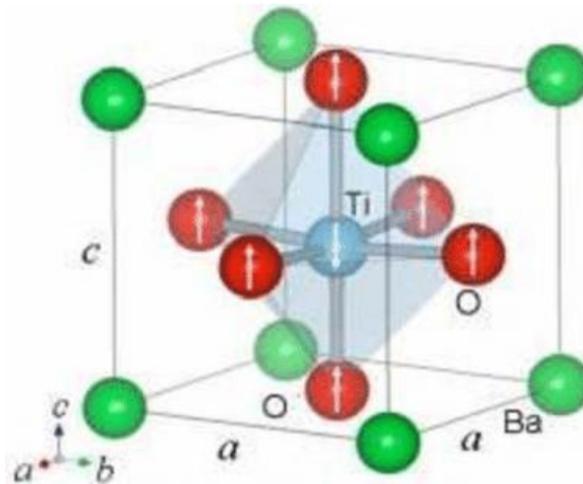


Fig. 12. Maille élémentaire de BaTiO₃ quadratique (tétraгонаle) [7]

La transition ferroélectrique-paraélectrique s'effectue à environ 120 °C. La valeur de la température de curie peut varier selon les méthodes de synthèse et la forme du matériau (poudre, couche mince, monocristal). Le cristal a alors une structure cubique (Pm3m) de paramètre $a=4,009 \text{ \AA}$. Cette structure correspond à la phase dite haute température, dont la maille unitaire possède un centre de symétrie, ce qui interdit toute polarisation spontanée.

III.2 Transitions de phases

La structure cristallographique de BaTiO_3 est affectée par les variations de température. Il subit 3 transformations cristallographiques réversibles (transformations allotropiques), qui sont schématisées sur la figure 13.

Les phases rhomboédrique ($R3m$), orthorhombiques ($Amm2$) et quadratique ($P4mm$) sont polaires donc ferroélectriques.

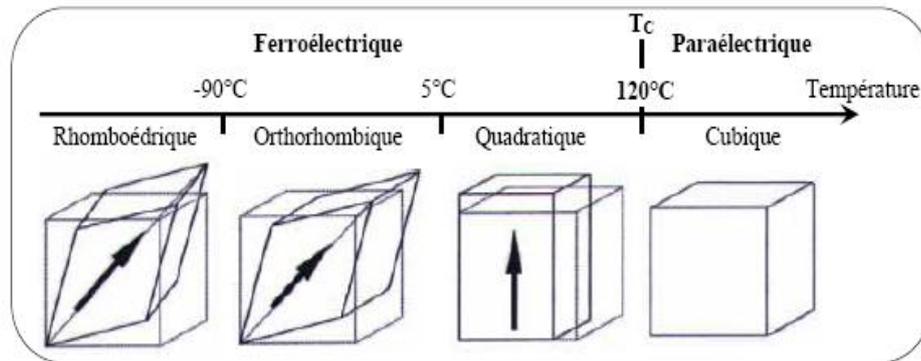


Fig. 13. Transitions de phases de BaTiO_3 [31]

Lors d'une transition de phase, la maille s'allonge selon une direction particulière. Dans un cristal, Plusieurs directions sont équivalentes, plusieurs axes polaires sont donc possibles, ce qui se traduit par une structure en domaines. La direction du vecteur polarisation varie d'un domaine à l'autre, et elle est modifiée par application d'un champ électrique.

Chaque transition de phase implique une modification de la valeur de la polarisation spontanée, ce qui se traduit par un maximum de la permittivité (Fig.14).

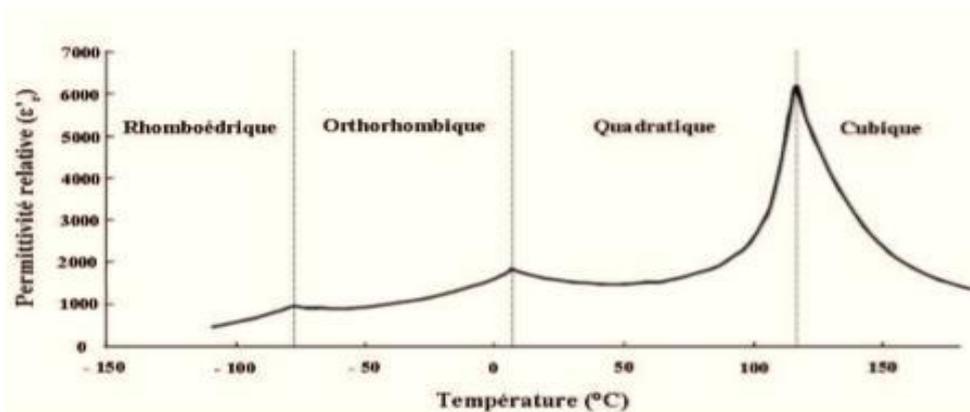


Fig. 14. Evolution de la permittivité relative en fonction de la température dans un cristal de BaTiO_3 [33]

Selon Megaw [34], la transition de phase ferroélectrique-para électrique dans BaTiO_3 est due au déplacement de l'ion Ti^{4+} le long de l'axe \vec{c} rangée [001]. Elle a émis l'hypothèse selon laquelle dans BaTiO_3 , les octaèdres TiO_6 sont suffisamment larges pour l'ion central Ti^{4+} , il en résulte une grande mobilité de ce dernier et par suite une importante polarisabilité du réseau (Fig.15).

Dans l'état paraélectrique, l'annulation de la polarisation se fait à l'échelle de la maille cristalline et non pas de façon globale. Une telle transition est dite displacive.

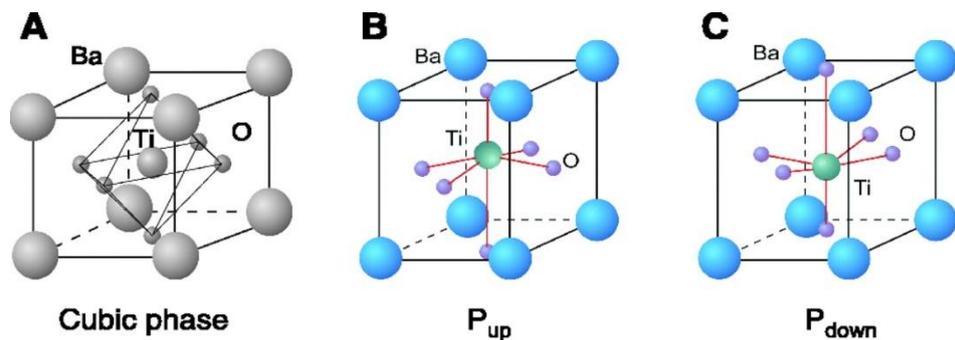


Fig. 15. Déplacement de l'ion Ti^{4+} suivant l'axe \vec{c} [35]

III.3 Cycle d'hystérésis de BaTiO_3

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe $P=f(E)$, (Fig.16).

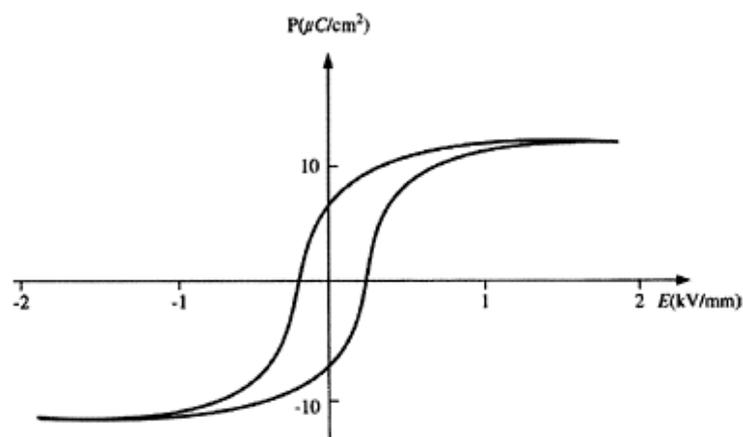


Fig. 16. Diagramme de polarisation en fonction de champ électrique appliqué pour le titanate de baryum [20]

III.4 Applications de BaTiO₃

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum BaTiO₃, sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique depuis plus de 50 ans sous la forme de céramiques massives ou de monocristaux. Une permittivité diélectrique très élevée, ainsi que des propriétés piézoélectrique et pyroélectriques remarquables ont en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs.

La possibilité d'intégrer ces structures a alors engendré l'apparition d'une multitude de nouvelles applications potentielles. Parmi celles-ci on trouve :

- Mémoires non-volatiles ferroélectriques (FRAM's pour Ferroelectric Random Access Memory) [19,36].
- Cartes à puces dites « intelligentes » [*ramtron*] [37].
- Mémoires dynamiques (DRAM's pour Dynamics Random Access Memory) [36].
- Condensateurs multicouches (MLCC's) ou (MLC's) [38].
- Détecteurs pyroélectriques [40,41].
- Thermistors PTCR [11,37].
- Dispositifs piézoélectriques [39].
- Fabrication des condensateurs à couche d'arrêt (BLC) [38].
- Détecteurs de gaz [18].
- Détecteurs d'humidité [40].
- Capteurs et émetteurs d'ultrasons [8].
- Appareils électro-optiques [10].

CHAPITRE IV :
TECHNIQUE DE
SYNTHESES ET DE
CARACTERISATIONS

IV. Techniques de synthèses et de caractérisations

IV.1 Techniques de synthèses

Le titanate de baryum peut être synthétisé par différentes voies (solide, liquide). Des nouvelles techniques d'élaborations ont été développées pour réduire le coût de fabrication, et permettant aussi d'avoir une pureté élevée avec des particules très fines. On peut citer, la méthode céramique, la méthode sol-gel ou la méthode de co-précipitation.

IV.1.1 Méthode céramique

a. Principe

La méthode céramique ou la méthode traditionnelle, est l'une des techniques d'élaboration les plus anciennes. Elle est largement utilisée en industrie et au laboratoire. Elle consiste à chauffer le mélange en quantité stœchiométrique de plusieurs précurseurs solides, à haute température. Ces précurseurs sont généralement sous forme de poudre (oxydes, carbonates, nitrates...etc.). Le mélange est bien broyé, afin d'homogénéiser la solution solide et d'augmenter la surface de contact Inter-grains [42]. Cette réaction se produit à l'interface de contact entre les grains, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle [16]. Le mélange réactionnel subi ensuite un traitement thermique afin d'éliminer les constituants volatiles et de densifier le matériau.

b. Avantages

- Facilité des manipulations.
- Ne nécessite pas des installations et du matériel.
- Coût de revient des précurseurs.

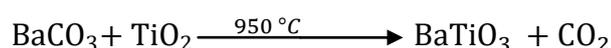
c. Inconvénients

- Lenteur des réactions à l'état solide.
- Inhomogénéité de la composition de produit formé avec formation des parasites.
- Nécessite des températures très élevées, donc de grandes quantités d'énergies.

- Problème de diffusion.

d. Préparation de BaTiO₃

Le titanate de baryum BaTiO₃ est synthétisé, en chauffant le mélange équimolaire de BaCO₃, et TiO₂ de telle sorte que la réaction ait lieu à l'état solide, Selon la réaction suivante [9] :



- Le mélange de précurseurs est calciné à 950°C, afin d'éliminer le CO₂.
- Le rapport Ba /Ti doit être dans l'intervalle [0,99-1,005].

IV.1.2 Co-précipitation

a. Principe

Cette technique a été étudiée depuis 1980 [43], et développé par L. Eyraud & al. Elle consiste à réaliser à partir des précurseurs, une solution liquide homogène [44]. Ce procédé se fait dans un milieu basique, afin de provoquer la précipitation par effet de l'ion commun. Le précipité est récupéré par filtration, suivie d'un traitement thermique, afin d'obtenir un oxyde mixte [45].

Les paramètres qui ont une grande importance dans ce procédé sont [46] :

- Contrôle du Ph.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant.
- Concentration de la solution.
- Température.

b. Avantages [44, 47]

- Obtention d'un produit de bonne qualité avec des particules très fines.
- Température de calcination est très basse.
- Possibilité d'insertion des dopants de façon homogène.

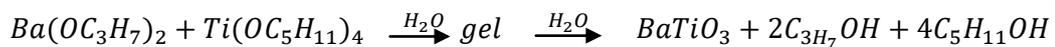
c. Inconvénients [44]

- Coût de procédé.
- PH doit être très bien ajusté (afin de précipiter des constituants).

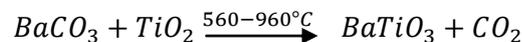
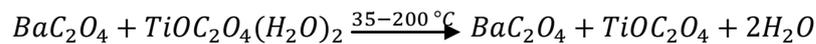
d. Synthèse de BT

L'élaboration de BT par co-précipitation est basée sur les réactions entre les alcoolates, ou les oxalates [43].

- A partir d'alcoolates :



- Ou à partir d'oxalates [45] :



IV.1.3 Méthode sol-gel

a. Principe

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution gélification ». La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de la chimie douce, elle permet de synthétiser des céramiques, des verres organiques ou inorganiques, des couches minces, et aussi des composés organo-minéraux à partir des précurseurs en solution [48].

Le principe de sol-gel est basé sur la réalisation d'une solution stable, qui contient les précurseurs, et ensuite d'initier les réactions d'hydrolyse puis de condensation, afin d'obtenir un réseau tridimensionnel [49].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus sol gel :

- Température (influence sur la vitesse d'hydrolyse).
- PH (l'acidité du milieu accélère la réaction d'hydrolyse).
- Effet du catalyseur.
- Nature des précurseurs et leurs concentrations.

b. Avantages [50,51]

- Possibilité de réaliser des couches minces à basse température.
- Dépôt de couche mince sur les deux faces du support.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux.
- Pureté du produit synthétisé.

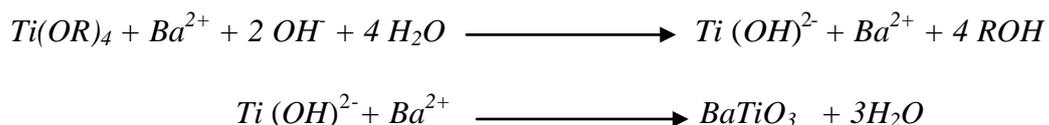
c. Inconvénients [50,51]

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maitrise délicate du procédé.
- Temps du processus long.
- Faible épaisseur des dépôts.

d. Synthèse de BaTiO₃ [13]

Le BT peut être synthétisé à partir de la réaction entre l'acétate de baryum (Ba[CH₃COO]₂) et le titanate de tétrabutyle (Ti[OC₄H₉]₄) à températures ambiante, en utilisant l'acide acétique (CH₃COOH) et l'éthanol comme solvants ce qui donne le gel, ensuite on le sèche afin d'obtenir la poudre de BT [10, 17].

Kazaoui dans sa thèse [52] a synthétisé le BT à partir d'hydroxyde hydraté Ba(OH)₂, 8H₂O introduit dans une solution alcoolique contenant l'alcoolate Ti(OR)₄. Ce processus est décrit par les deux réactions [52] :



IV.2 Techniques de caractérisation

IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (un arrangement périodique, et ordonné) qu'il soit sous forme de poudre, de monocristaux ou de dépôt (roche, cristaux minéraux, argile ...etc.) [53,54].

a. Principe de DRX

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg, qui est définie par la relation [55] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

d : La distance entre deux plans.

n : L'ordre de la diffraction.

λ : La longueur d'onde.

Considérant un faisceau de rayon X (onde électromagnétique) arrivant sur un plan cristallin composé de plan réticulaire parallèles caractérisé par les indices de Miller (hkl), séparé d'une distance d , et faisant un angle de diffraction avec les plans qu'est présenté sur la (Fig.17).

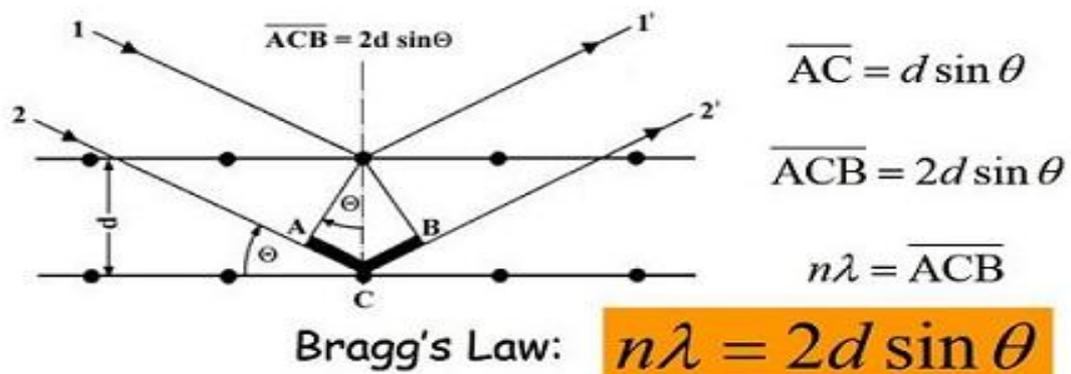


Fig. 17. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) [56]

b. Calcul du paramètre de maille

Les paramètres de maille sont reliés directement aux indices de Miller (h,k,l) et à la distance inter réticulaire d_{hkl} . Le tableau 4, donne les d_{hkl} de quelques systèmes cristallins.

Tableau 4: Relation entre a, d_{hkl} , (h,k,l) et le système cristallin

Mode de réseau	Paramètres	d_{hkl}
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Tétraгонаle (quadratique)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

c. Taille des cristallites et la contrainte

La dimension moyenne des cristallites est calculée en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{13}$$

Et la contrainte est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \tag{14}$$

Où :

D : La dimension moyenne des cristallites (particules) en Å.

λ : La longueur d'onde en nm.

θ : L'angle de Bragg en degré.

β : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (hkl) exprimée en radian (Fig.18).

ε : La contrainte exprimée en %.

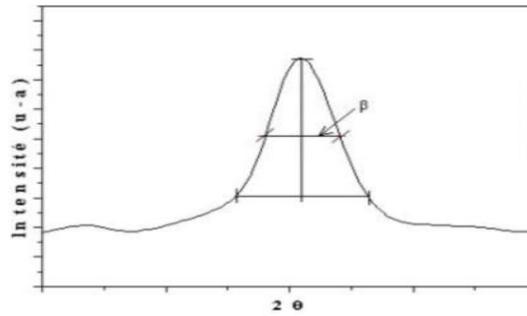


Fig. 18. Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X [57]

IV.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique d'analyse optique, non destructive qui repose sur l'interaction de la matière, et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 200-800 nm (Fig.19). L'appareil est composé essentiellement de :

- Une source de lumière (UV ou visible).
- Un monochromateur.
- Un détecteur.

Cette technique nous permet de déterminer :

- a. Le seuil d'absorption optique.
- b. Le coefficient d'absorption.
- c. L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- d. L'indice de réfraction.
- e. L'épaisseur (pour les couches minces)

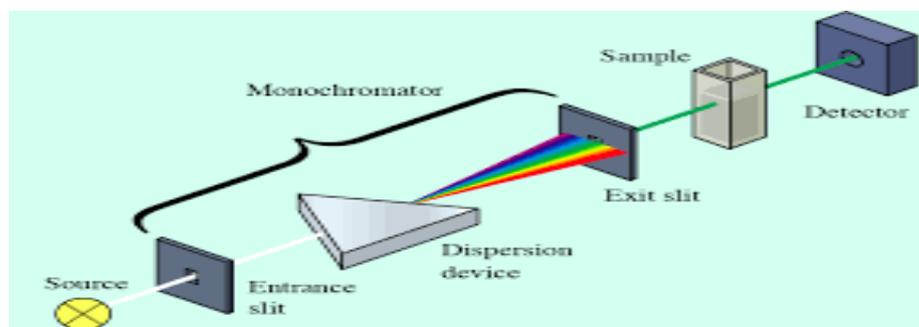


Fig. 19. Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau [58]

a. Principe

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité (Fig.20).

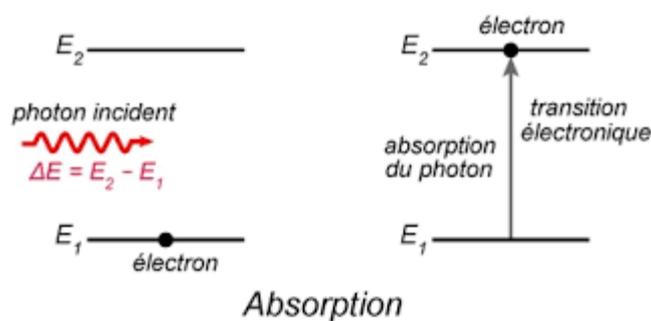


Fig. 20. Transition électronique [59]

Le phénomène d'absorption est régi par la loi de Beer Lambert :

$$A = -\log(T) = \epsilon l C \quad \text{et} \quad T = I / I_0 \quad (15)$$

Où :

A : L'absorbance.

T : La transmission (%).

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L : L'épaisseur (cm), trajet optique.

C : La concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

b. Détermination du gap

L'énergie de gap est déterminée à partir des courbes donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde (λ). L'intersection de la tangente à la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de la longueur d'onde correspondant au gap (Fig.21), qui est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (16)$$

h : Constante de Planck ($m^2 \text{ kg} / s$).

c : Vitesse de la lumière (m/s).

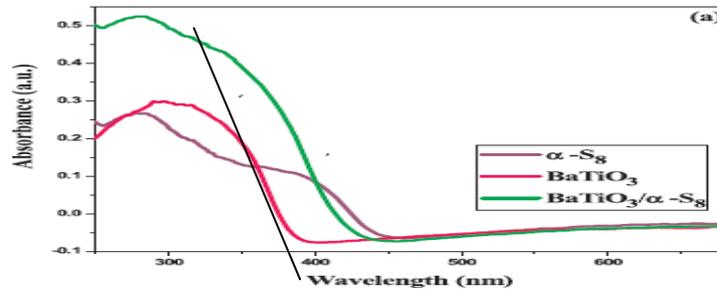


Fig. 21. Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde [12]

IV.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Cette technique permet de déterminer les transitions des phases, la température de transition vitreuse (T_v), la température de cristallisation et de fusion ainsi que l'enthalpie de la réaction [60].

a. Principe

On dispose deux cellules de mesure l'une vide et l'autre contient l'échantillon, placer dans un four, qui est chauffé à vitesse constante. Chaque cellule contient un thermocouple relie à un microordinateur, celui-ci fait la différence entre la température de l'échantillon et la référence, et il le converti en flux de chaleur, (Fig.22).

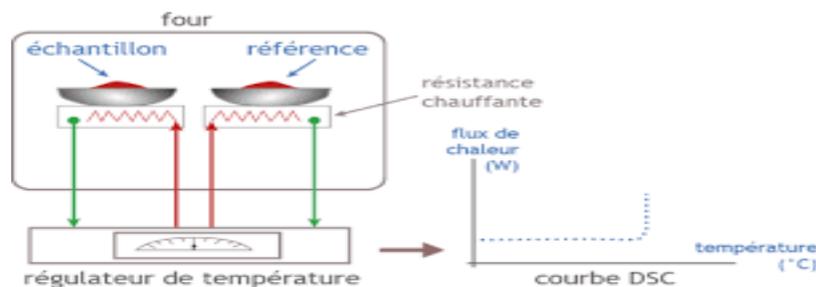


Fig. 22. Principe de fonctionnement d'un dispositif de DSC [61]

IV.2.4 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique optique, qui permet de caractériser les matériaux semi-conducteurs et isolants. Cette analyse sert à détecter la présence des défauts dans le matériau cristallin, et de déterminer leur nature [62].

a. Principe

On excite les électrons de la substance, à l'aide d'un rayonnement monochromatique et on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation, ainsi que celle émise par (les solides est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant (Fig.23).

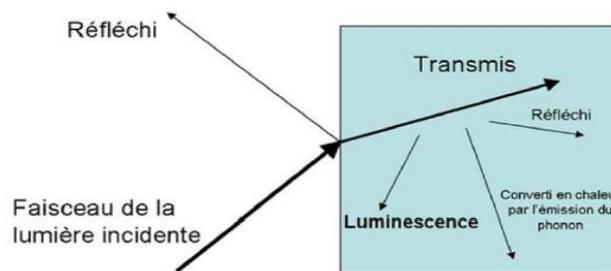


Fig. 23. Schéma représentatif de principe de la spectroscopie de photoluminescence [62]

IV.2.5 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

FTIR est une spectroscopie qui utilise un rayonnement IR [0,7 - 1000 μm] du spectre électromagnétique [63], afin d'obtenir le spectre d'absorption d'échantillon ou du matériau à analyser, et de déterminer sa composition.

a. Principe

Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation IR proche de son énergie de vibration, ce dernier absorbe cette énergie. Ce qui fait que l'énergie transmise est diminuée. Ceci conduit à l'apparition de bandes d'absorptions à différentes longueurs d'ondes, qui sont

directement liées à des groupements fonctionnels qui sont présents dans la molécule [64], (Fig.24).

L'appareil FTIR est composé de :

- Une source de lumière.
- Un interféromètre de Michelson sert à générer les interférences.
- Un détecteur.
- Un microordinateur (logiciel IR résolution).

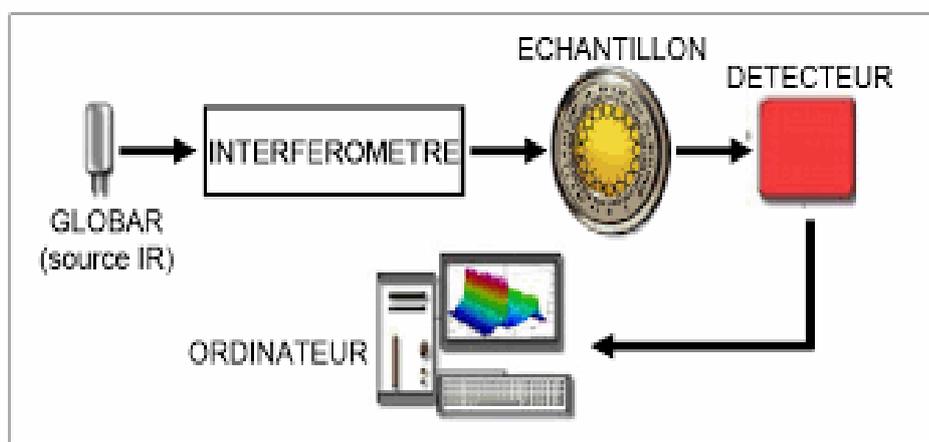


Fig. 24. Schéma de principe de FTIR [65]

IV.2.6 Photocatalyse

La photocatalyse est un phénomène qui permet de résoudre les problèmes de pollution de l'environnement [17], ce processus peut être défini aussi comme un ensemble de photo réaction induite par l'absorption du photon UV-visible par un photocatalyseur (Fig.25). Ce dernier est généralement un matériau semi-conducteur : ZnS, PbS, CdSe, BaTiO₃, Bi₂O₃.

Ce type de réaction a lieu sur la surface du catalyseur (interface de contact catalyseur - réactif) selon le mécanisme suivant :

- 1) Diffusion des réactifs vers la surface de SC.
- 2) Absorption des réactifs.
- 3) Transformation des espèces adsorbées (réaction superficielle).
- 4) Désorption des produits de la réaction.
- 5) Diffusion externe des produits formés.

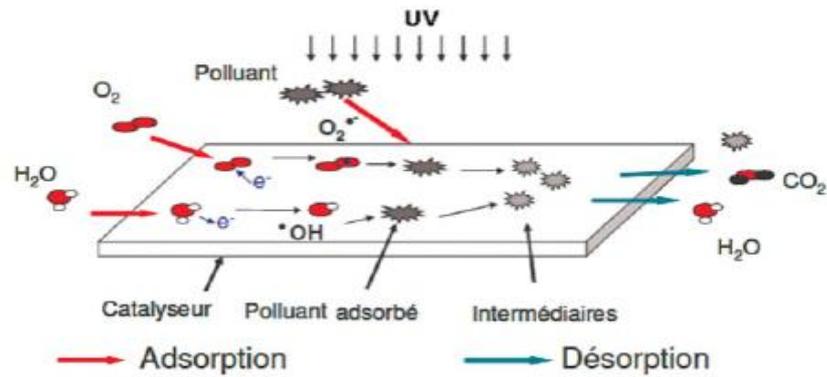


Fig. 25. Schéma globale de mécanisme de la dégradation photocatalytique [64]

IV.2.6.1 Photocatalyse hétérogène

C'est une science récente où le terme hétérogène signifie que le catalyseur est un solide et les réactifs sont soit liquide soit à l'état gazeux.

Son principe consiste à activer le catalyseur qui est un semi-conducteur avec de la lumière adaptée. Cette activation consiste à exciter un électron de la bande de valence en laissant un trou et de le faire passer par effet quantique dans la bande de conduction, de telle sorte que l'énergie d'activation soit égale ou supérieure à l'énergie de Gap (Fig.26).

En photo catalyse si le trou qui est réellement l'espèce oxydante, il peut réagir avec l'eau ou les ions hydroxyde pour former des radicaux hydroxyles. Ces derniers sont très réactifs et peuvent ainsi dégrader les molécules organiques [64, 66].

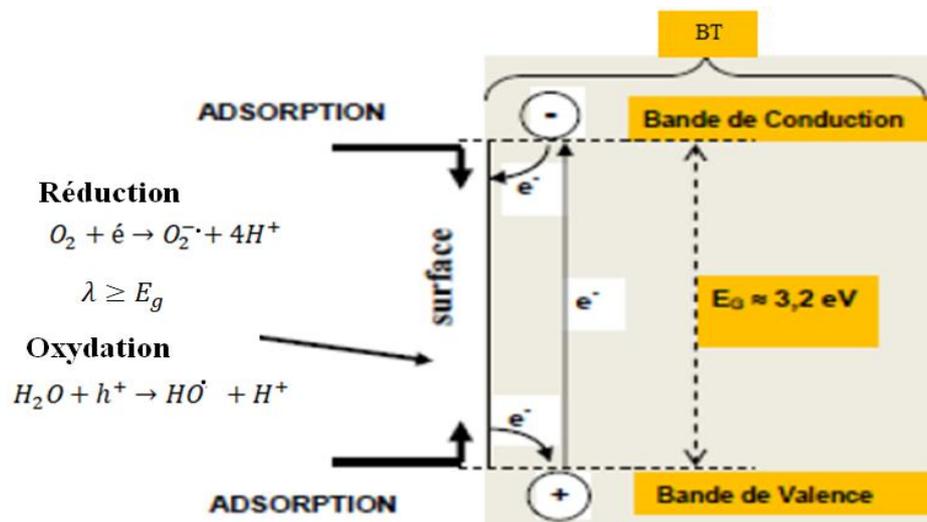


Fig. 26. Mécanisme photocatalytique de BaTiO₃

Dans le cas de BaTiO_3 , en raison de sa large bande interdite E_g (3,18 – 3,2 eV), son activité photo catalytique a seulement des réponses à la lumière ultraviolette (UV). Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer l'absorption dans le domaine du visible en faisant varier son E_g [17,67].

IV.2.7 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique d'analyse microscopique, qui donne des informations sur la morphologie, la composition chimique, ainsi que le mode de cristallisation et la taille des grains de l'échantillon. Cette technique est capable de produire des images topographiques réelles à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe d'interaction électron-matière [68].

a. Principe

Son principe consiste à envoyer un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons qui balaie la surface de l'échantillon point par point. L'interaction du faisceau avec l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie, ils sont amplifiés, détectés et convertis en un signal électrique, ces informations permettent de former une image MEB de l'échantillon [62,69], (Fig.27).

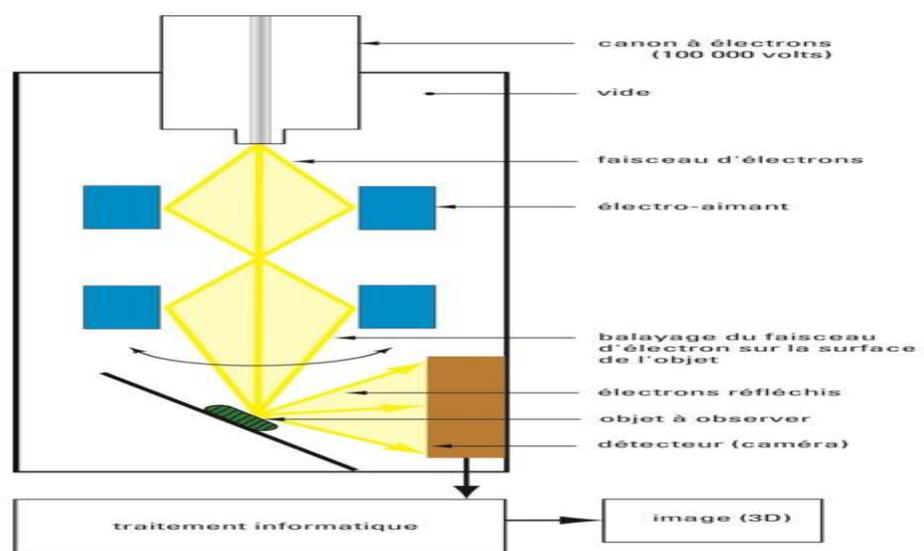


Fig. 27. Microscope électronique à balayage [70]

IV.2.8 Mesures diélectriques

La méthode utilisée pour déterminer la permittivité d'un matériau diélectrique est la mesure de la capacité d'un condensateur Métal/Isolant /Métal (MIM), formé par le matériau diélectrique d'épaisseur e enserré entre deux électrodes conductrices de surface de recouvrement S (surface du matériau), (Fig.28).

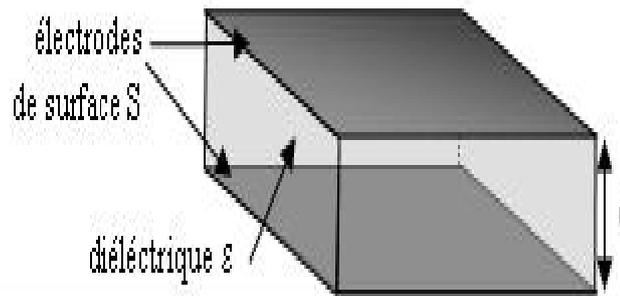


Fig. 28. Schéma d'un condensateur plan [29]

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont de mesure. Ce dernier est relié soit à un four programmable qui chauffe la cellule de mesure, soit à un élément réfrigérant, vase Dewar rempli d'azote ou d'hélium liquides par exemple.

La figure 29 montre le schéma d'un dispositif de mesure diélectrique en fonction de la température.

On peut donc faire ces mesures en fonction de la température et à des fréquences variées. Comme on peut les faire sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

Le pont de mesure nous donne la résistance (R), la capacité (C_x) et le facteur de qualité (Q) en fonction de la température. Ceci va nous permettre de déterminer les valeurs des permittivités relatives réelles (ϵ'_r) :

$$\epsilon'_r = \frac{C_x - C_p}{C_0} \quad \text{Où} \quad C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{e} \quad (17)$$

Le facteur de perte diélectrique $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{1}{Q} \quad (18)$$

Et les permittivités relatives imaginaires (ϵ_r'') :

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \cdot \tan \delta \quad (19)$$

ϵ_r' : Permittivité relative réelle.

ϵ_r'' : Permittivité relative imaginaire.

$\tan \delta$: Facteur de perte diélectrique.

Q : Facteur de qualité.

C_p : Capacité des armateurs sans échantillon + capacité parasite due à l'effet de bord.

C_0 : Capacité dans le vide du condensateur (capacité de la cellule de mesure).

C_x : Capacité mesurée.

ϵ_0 : Constante diélectrique de vide = $8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

S : Surface de la céramique (m^2).

e : Epaisseur de matériau (m).

Il convient de noter ici que plus le facteur de perte est faible, plus on tend vers un condensateur idéal (sans perte diélectrique).

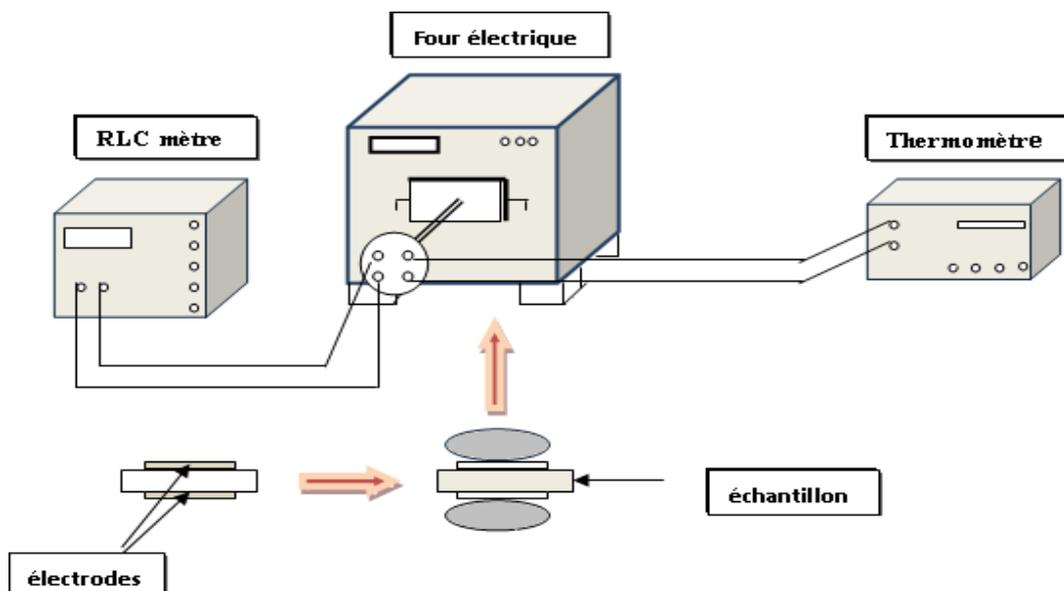


Fig. 29. Schéma du dispositif pour les mesures diélectriques [31]

**CHAPITRE V :
INFLUENCE DU
DOPAGE SUR LES
PROPRIETES DE
TITANATE DE
BARYUM**

V. Influence du dopage sur les propriétés de BaTiO₃

V.1 Définition du dopage

Le dopage est l'incorporation des substances (impuretés) en petite quantité dans une espèce pure afin de modifier ou d'améliorer ces propriétés de conduction, optique ... etc.

Le dopage dans les cristaux semi-conducteurs sert à augmenter le nombre de porteur de charge (les électrons ou les trous).

Il existe deux types de dopage :

Dopage type p : est obtenu en remplaçant un atome du réseau hôte par un atome étranger de valence inférieure (accepteur d'électron), afin d'obtenir une plus faible densité des électrons libres, donc un excès de trou.

Dopage type n : est obtenu en remplaçant l'atome hôte par un atome étranger de valence supérieure (donneur d'électron), afin d'obtenir une plus forte densité des électrons libres.

V.2 Jonction p-n [72]

Une jonction p-n est la mise en contact un semi-conducteur type n et un semi-conducteur type p issus d'un même cristal. La différence des densités de donneurs et d'accepteurs $N_D - N_A$ passe « brusquement » d'une valeur négative pour la région p à une valeur positive pour la région n (Fig.30).

Les électrons et les trous diffusent spontanément de part et d'autre de la jonction.

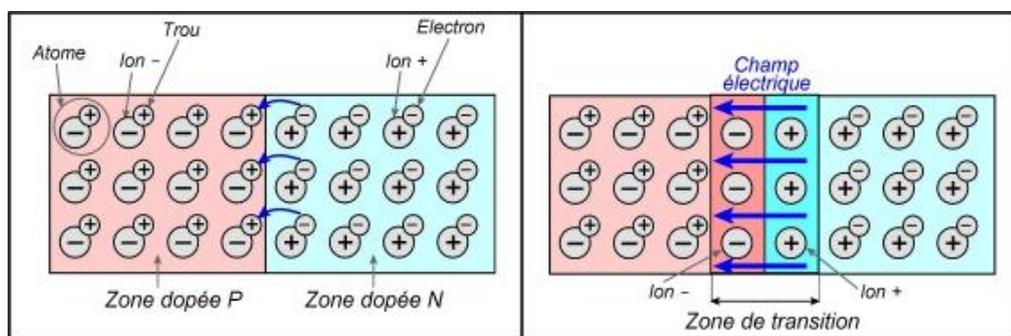


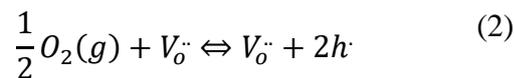
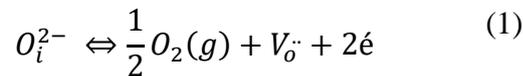
Fig. 30. Schéma représentatif de la jonction (n-p)

V.3 Dopage de BaTiO₃

BaTiO₃ est une céramique ferroélectrique, donc isolante par nature. L'insertion de certains additifs par dopage à des quantités très faibles peut faire apparaître des propriétés intéressantes comme la conduction ou le magnétisme au sein du cristal.

L'incorporation d'ions étranges influe énormément sur ses propriétés ainsi que sur les températures de transitions. Par exemple Pb augmente la température de curie [72], alors que Sr a l'effet inverse [37]. D'autres études ont montré que la pression affecte aussi les transitions de phases.

L'incorporation ou le dopage sert à créer des défauts électroniques au sein du matériau. Ces derniers sont provoqués soit par un défaut d'oxygène (lacunes $V_o^{\cdot\cdot}$), soit par un excès d'oxygène O_i^{2-} . Le mécanisme a été résumé dans les 2 réactions suivant [22] :



Où les ions d'oxygènes en excès (O_i^{2-}) vont se mettre en insertion.

- La réaction (1) aura lieu en milieu réducteur, les défauts créés sont des électrons (e) d'où le matériau devient semi-conducteur de type n.
- La réaction (2) aura lieu en milieu oxydante, les défauts créés sont des trous (h^{\cdot}), le semi-conducteur est donc de type p.

La substitution peut avoir lieu sur les différents sites de la structure ABO₃ :

- Sur les sites A : substitution de l'ion Ba²⁺ par X, d'où la formule générale de la céramique Ba_{1-x}X_xTiO₃.
- Sur les sites B : substitutions de l'ion Ti⁴⁺ par Y, d'où la formule générale de la céramique BaTi_{1-y}Y_yO₃.
- Sur les sites O : substitutions de l'ion O²⁻ par Z, d'où la formule générale de la céramique BaTiO_{3-z}Z_z.

Le dopage de BT peut se faire par simple, double ou triple substitutions.

- Simple substitution : $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$.
- Double substitution : $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$.
- Triple substitution : $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$.

V.4 Etude de quelques systèmes BaTiO_3

V.4.1 Etude diélectrique et optique de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ [73]

Le lanthane, de numéro atomique 57, est l'élément le plus abondant dans les terres rares avec une configuration électronique $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. Il possède trois électrons de valence, ce qui lui donne un degré d'oxydation III (La^{3+}). Le dopage de Ba par La peut entraîner des changements significatifs de la structure, de la microstructure et des propriétés électriques [74].

Dans ce travail les poudres de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0,00 < x < 0,08$) ont été préparées par la méthode sol gel, à partir des précurseurs suivants :

- Acétate du baryum Ba $(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Iso peroxyde de titane Ti $(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.
- Acétate du lanthane hydraté La $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_3, \text{H}_2\text{O})$.
- Acide acétique (le solvant).

Les sols (solutions) obtenus ont été maintenu sous agitation à 75°C pendant 4h, afin d'obtenir des gels de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$. Après le séchage de ces derniers à 100°C , les poudres obtenues ont subi un traitement thermique à 1100°C à l'air pendant 3h, afin de les cristalliser. Ces poudres calcinées ont été mise sous forme de pastilles de 2mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre. Puis ont été frittées à différentes températures.

a. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du spectre de DRX des différents échantillons montre, la présence d'une structure monophasique pour les poudres de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,03$; $0,05$; $0,08$) (Fig.31, a). Tous les pics ont été attribués à la phase cubique de BaTiO_3 , de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Par contre l'échantillon pur, $x=0,00$ montre en plus de la phase de BaTiO_3 tétragonale la présence d'une phase secondaire Ba_2TiO_4 , en faible quantité.

Les pastilles frittées (Fig.32, b) présentent une phase de BaTiO_3 tétragonale pour $x = 0$ et $x = 0,03$. Les céramiques de composition $x = 0,05$ et $x = 0,08$ ont été indexées dans la phase cubique de BaTiO_3 .

Le tableau 5 représente les données cristallographiques de la solution solide $Ba_{1-x}La_xTiO_3$.

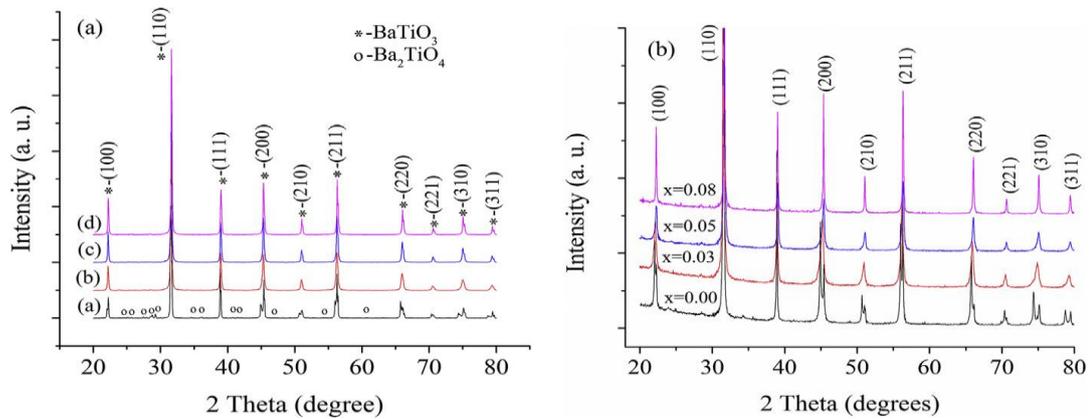


Fig. 31. Spectres DRX des échantillons (a) poudres calciné à 1000°C, (b) pastilles frittées

Tableau 5. Données cristallographiques des céramiques $Ba_{1-x}La_xTiO_3$

Caractéristiques	x=0	x = 0,03	x = 0,05	x =0,08
a [Å]	4,00835	4,00638	4,00409	4,00060
b [Å]	4,00835	4,00638	4,00409	4,00060
c [Å]	4,02840	4,01840	4,00409	4,00060
Volume [Å ³]	64,723	64,499	64,197	64,029
système cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Cubique	Cubique
Taille des cristallites (nm)	31,56	29,52	28,87	27,45
Micro contrainte (%)	0,28	0,30	0,32	0,34

b. Microscopie électronique à balayage

Les images MEB des poudres calcinées à 1100 °C (Fig.32) montrent que les différentes compositions sont de taille nanométrique, elle augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant (La). Les grains présentent une forme sphérique et forment des agrégats en raison de la température de calcination élevée.

L'analyse des micrographies des céramiques frittées à hautes températures (Fig.33) montrent une grande densification des échantillons, ce qui rend l'étude de la microstructure et l'identification des joints de grains par microscopie difficiles.

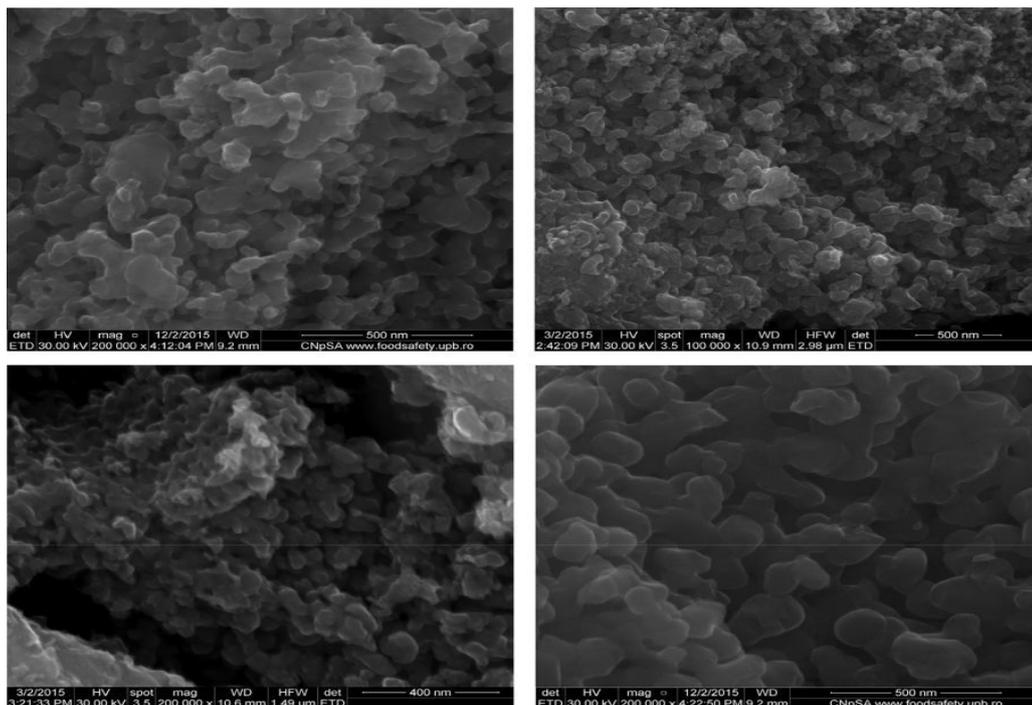


Fig. 32. Image MEB de Ba_{1-x}La_xTiO₃ (x=0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08) calciné à 1100°C

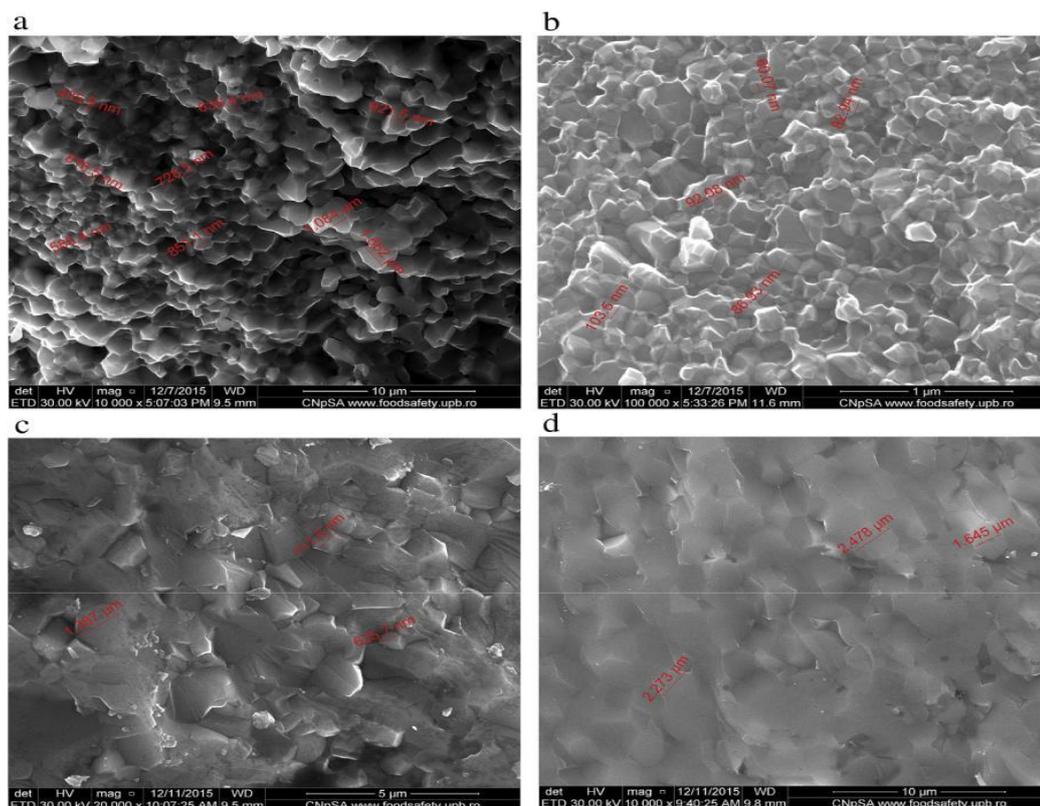


Fig. 33. Image MEB de Ba_{1-x}La_xTiO₃ (x=0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08) frittées

c. La caractérisation diélectrique

Les mesures diélectriques ont été réalisées dans la structure métal-ferroélectrique-métal (MFM). Les électrodes d'argent (métal M) ont été sérigraphées sur les deux surfaces de l'échantillon de $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ (F).

La figure 34, représente la courbe de permittivité en fonction de la température et à différentes fréquences. L'étude a été effectuée à fréquence (1Hz-10MHz) à des températures de -50 à 300°C.

La constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence. Deux pics sont observés sur la courbe. Ils correspondent aux températures de transition de phases, T_1 (transition orthorhombique-tétraгонаle) et T_2 qui est T_c (tétraгонаle-cubique). Ces températures diminuent avec l'augmentation de la fréquence et de la concentration du dopant.

Le tableau 6 donne les caractéristiques diélectriques des céramiques $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ mesurées à 1 kHz et à la température de curie. Ces valeurs montrent une diminution des pertes diélectriques en fonction de l'augmentation du taux de dopage (Fig.35).

Les permittivités et les pertes diélectriques sont pratiquement indépendantes de la fréquence, à partir de 10^2 Hz et 10^4 Hz respectivement, (Fig.36).

Tableau 6. Caractéristiques diélectriques de $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ frittée

x	T de frittage	Densité ρ (g/cm ³)	Densité relative	Permittivité ϵ_r à T_c et 1	Tan δ à T_c et 1	Température de curie T_c
0,00	1300	5,863	97,39	900	0,193	144
0,03	1228	5,786	96,11	1050	0,064	28,5
0,05	1200	5,663	94,07	1235	0,016	12
0,08	1160	5,501	91,38	1450	0,008	-41

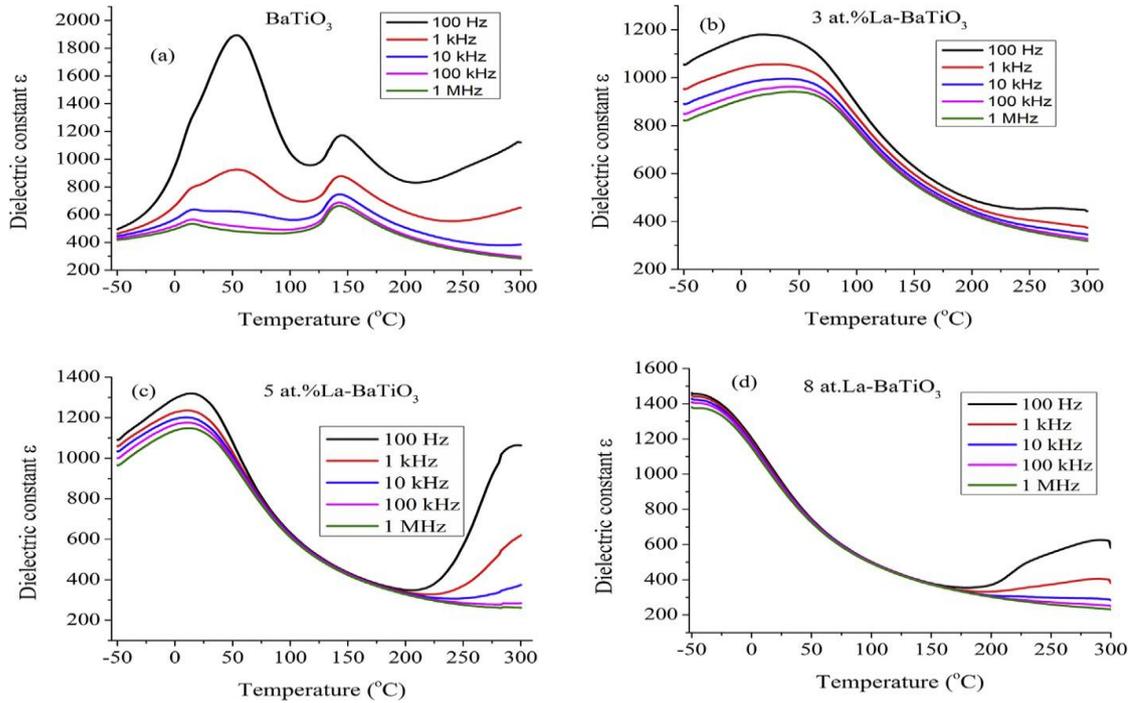


Fig. 34. Constante diélectrique ϵ en fonction de la température, à différentes fréquences, pour $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$; (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$ et (d) $x = 0,08$

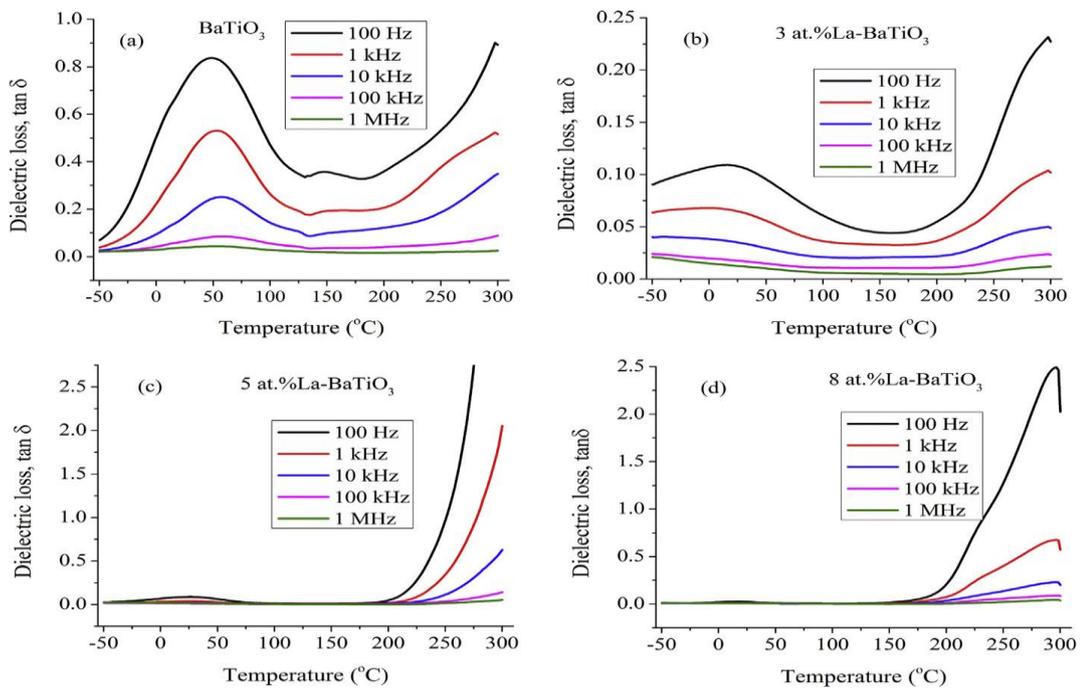


Fig. 35. Perte diélectrique en fonction de la température, à différentes fréquences, pour $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$; (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$, (c) $x = 0,05$ et (d) $x = 0,08$

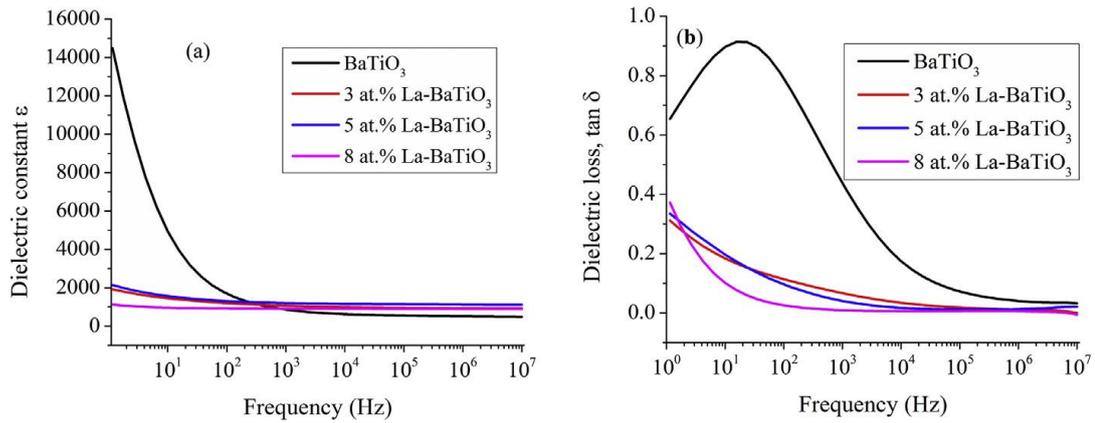


Fig. 36. Constante diélectrique ϵ (a) et perte diélectrique (b) en fonction de la fréquence, à température ambiante, pour les céramiques Ba_{1-x}La_xTiO₃

d. La photo luminescence

Les spectres de photoluminescence de BaTiO₃ enregistrés avec la longueur d'onde d'excitation de 355 nm sont représentés sur la figure 37.

Ces spectres sont composés de deux pics à 415 et 438 nm et d'un petit épaulement à environ 470 nm. Ces pics sont attribués à des lacunes d'oxygène ou aux distorsions des octaèdres TiO₆. L'intensité des spectres augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant.

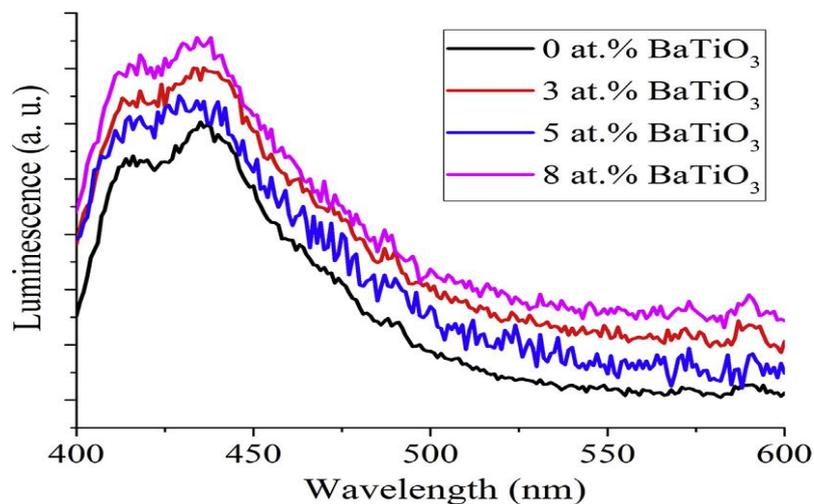


Fig. 37. Spectres de photoluminescence de BaTiO₃ : La

e. Conclusion

Le BaTiO₃ dopé avec différentes concentrations de lanthane a été synthétisé par la méthode sol gel et densifié par frittage. Les céramiques obtenues présentent une

bonne permittivité relatives (de 900 pour BaTiO₃ non dopé, à 1450 à pour le dopage de 8% en La) ainsi que des pertes diélectriques relativement faible.

L'augmentation de la quantité du dopant engendre la diminution des paramètres de maille, de la taille des cristallites, de la température de frittage, ainsi que de la température de curie.

La substitution dans la structure pérovskite BaTiO₃, de Ba²⁺ par La³⁺, provoque l'apparition des lacunes dans les sites A et des lacunes d'oxygène, dû au fait que la valence de La est supérieure à celle de Ba. On parle donc de dopage type n.

L'ajout de différentes quantités de lanthane pourrait être un moyen efficace de contrôler la taille des grains et le comportement diélectrique. On conclue donc, que BaTiO₃ dopé par La peut être utilisé dans les dispositifs diélectriques, et optiques.

V.4.2 Etude de la solution solide (Ba_{1-x}Ca_x) (Ti_{1-y}Sn_y) O₃ [75]

Beaucoup de recherches pour trouver des matériaux nouveaux piézoélectriques, sans plomb, sont en cours depuis plusieurs années. Ceci pour remplacer les matériaux PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT), qui, malgré leurs importantes propriétés piézoélectriques sont nocifs pour la santé, à cause de la toxicité du plomb.

Le BaTiO₃ (BT) est la céramique la plus étudiée pour ces propriétés électriques et électromécaniques. Les principaux dopants utilisés pour améliorer les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de BT sont le Ca²⁺ et le Zr⁴⁺/Sn⁴⁺ en sites A et B respectivement, de la structure ABO₃.

Les poudres de (Ba_{1-x}Ca_x) (Ti_{1-y}Sn_y) O₃ (BC_xTS_y, x = 0,01, y = 0,01 ; x = 0,03, y = 0,015; x = 0,05, y = 0,02 ; et x = 0,07, y = 0,025 mol.) ont été synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide. A partir des précurseurs suivant : BaCO₃ (99%), CaCO₃ (99%), TiO₂ (99%) et SnO₂ (99,9%) en quantités stœchiométriques.

Le mélange a été broyé pendant 24 h en utilisant de l'éthanol puis séché à 80 °C pendant une nuit. Cette poudre broyée a été calcinée à 1200 °C pendant 10 h, pour une bonne homogénéité. Cette dernière a été broyée à nouveau pendant 24 h et séchée à 80°C pendant une nuit. Des pastilles de céramiques de 10 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 1 mm ont été préparées et frittées à 1300 °C pendant 10 h à l'air.

a. L'analyse de la structure et de la microstructure

L'analyse des spectres illustré dans la figure 38 montrent que, les échantillons $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$, présentent une structure tétragonale de groupe d'espace P4mm, sauf la composition $x=0,03, y=0,015$ qui montre la coexistence de la phase tétragonale P4mm et la phase orthorhombique Amm2. Ceci est dû à la substitution simultanée de Ca^{2+} et Sn^{4+} dans BaTiO_3 , qui est responsable du décalage de la transition de phase ortho-rhombique-tétragonale (T_{O-T}) à la température ambiante. Elle est observée entre $73^\circ\text{-}77^\circ$ en 2θ sur le spectre de la figure 38, (b). Les paramètres de réseau des céramiques BC_xTS_y ont été calculés et tabulés dans le tableau 7.

Les valeurs présentées dans le tableau 8, montrent que la densité relative diminue en fonction de la composition. La température de curie est pratiquement constante. La taille des grains augmente sauf pour la composition $(\text{Ba}_{0,97}\text{Ca}_{0,03})(\text{Ti}_{0,985}\text{Sn}_{0,015})\text{O}_3$. Des travaux de recherche ont montré que la taille des grains affecte les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des céramiques à base de BT [76, 77].

La figure 39 montre les micrographies des BC_xTS_y frittée à 1300°C . Tous les échantillons présentent une microstructure dense sans pores avec joints de grains définis et des grains de taille de $10,7\ \mu\text{m}$ à $22,4\ \mu\text{m}$ (tableau 8). On observe que la substitution de Ca^{2+} et Sn^{4+} modifie considérablement la microstructure.

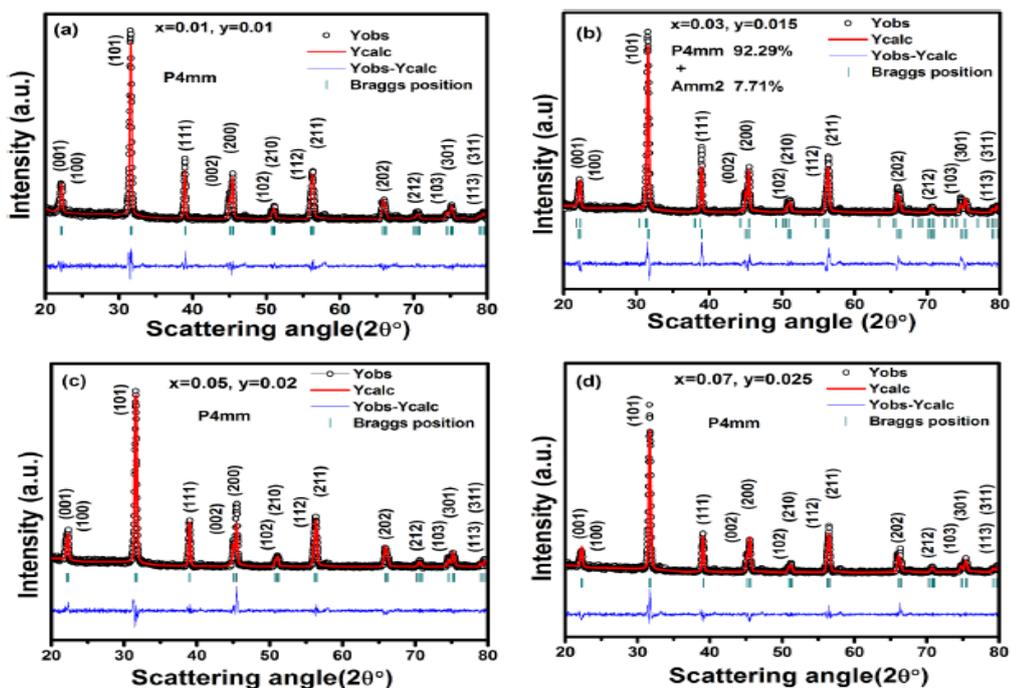


Fig. 38. Spectre DRX de BC_xTS_y à différentes compositions

Tableau 7. Paramètres cristallographiques de BC_xTS_y

Paramètres	x = 0,01 y = 0,01	x = 0,03 y = 0,015	x = 0,05 y = 0,02	x = 0,07 y = 0,025
Système cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique	Tétraгонаle
Groupe d'espace	P4mm	P4mm	Amm2	P4mm
Paramètre a (Å)	3,9938	3,9917	4,0028	3,9912
Paramètre b (Å)	3,9938	3,9917	5,7012	3,9912
Paramètre c (Å)	4,0271	4,0261	5,7890	4,0256
Volume de la maille (Å ³)	64,2327	64,1507	132,1075	64,1290
Tétraгонаlité (c/a)	1,0083	1,0086	1,4462	1,0086
Pourcentage (%)	100	92,29	7,71	100

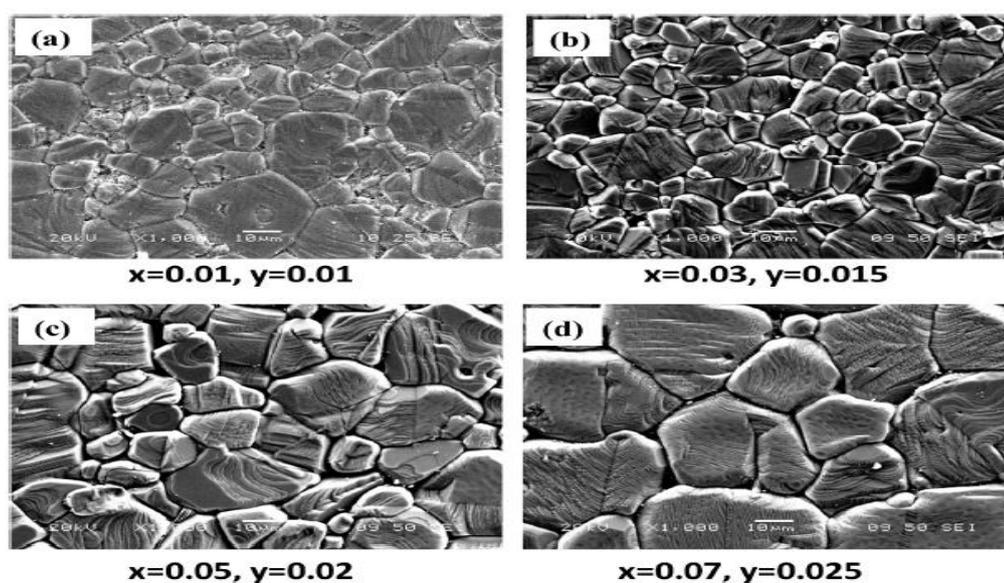


Fig. 39. Image MEB des céramique BC_xTS_y

b. Propriétés diélectriques des céramique BC_xTS_y

La figure 40 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour les Céramiques BC_xTS_y mesurées à une fréquence de 10 kHz. Toutes les céramiques BC_xTS_y possèdent trois transition de phases, rhomboédrique à orthorhombique (T_{R-O}), orthorhombique à tétraгонаle (T_{O-T}) et tétraгонаle à cubique (T_{T-C}). Les températures de Curie (T_C) varient entre 120 °C et 126 °C. Elles sont donc indépendantes des compositions.

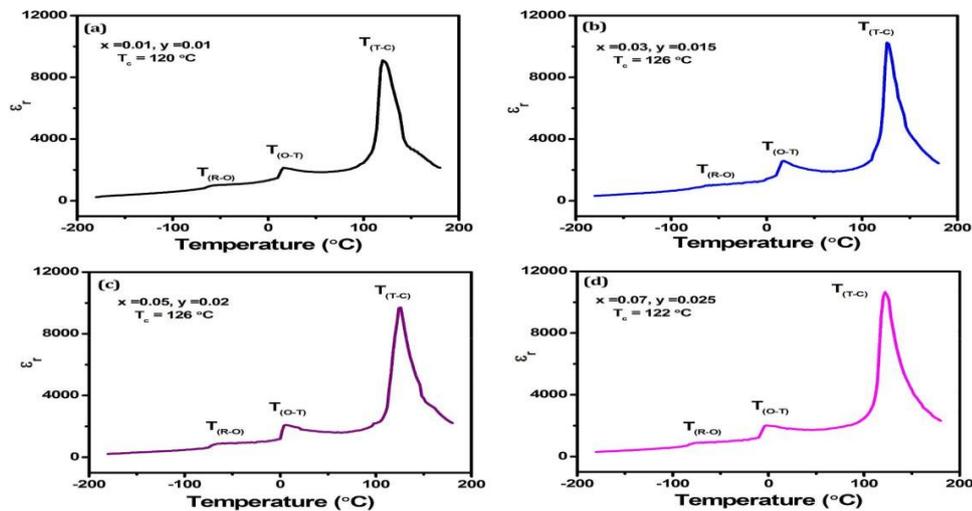


Fig. 40. (a-d) Constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température pour la céramique BC_xTS_y

c. Propriétés ferroélectriques

La figure 41 donne les courbes d'hystérésis (P-E) pour différentes tensions électriques appliquées à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y fritté à 1300 °C. Grâce à un champ électrique appliqué, l'orientation du domaine ferroélectrique se fait selon la direction du champ appliqué ce qui entraîne une boucle d'hystérésis de polarisation induite par le champ électrique. Les paramètres ferroélectriques des céramiques BC_xTS_y sont calculés à partir des boucles d'hystérésis P-E et tabulé dans le tableau 8. Parmi toutes les compositions, $x = 0,03$ et $y = 0,015$ présente une polarisation résiduelle plus élevée ($P_r = 11,80\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$), un champ électrique coercitif plus faible ($E_c = 3,5\text{ kV}/\text{cm}$), et une polarisation maximale ($P_{\text{max}} = 21,92\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$), en raison de la coexistence des phases non Centro symétriques du réseau orthorhombique-tétraгонаle (O-T) à la température ambiante.

Des valeurs E_c plus faibles révèlent une énergie plus faible. Il faut des barrières pour la rotation de la polarisation qui améliore efficacement les propriétés piézoélectriques. La taille uniforme des grains, avec une forte densité observée pour l'échantillon avec $x = 0,03, y = 0,015$ contribue également à l'amélioration de la polarisation et à la réduction du courant de fuite.

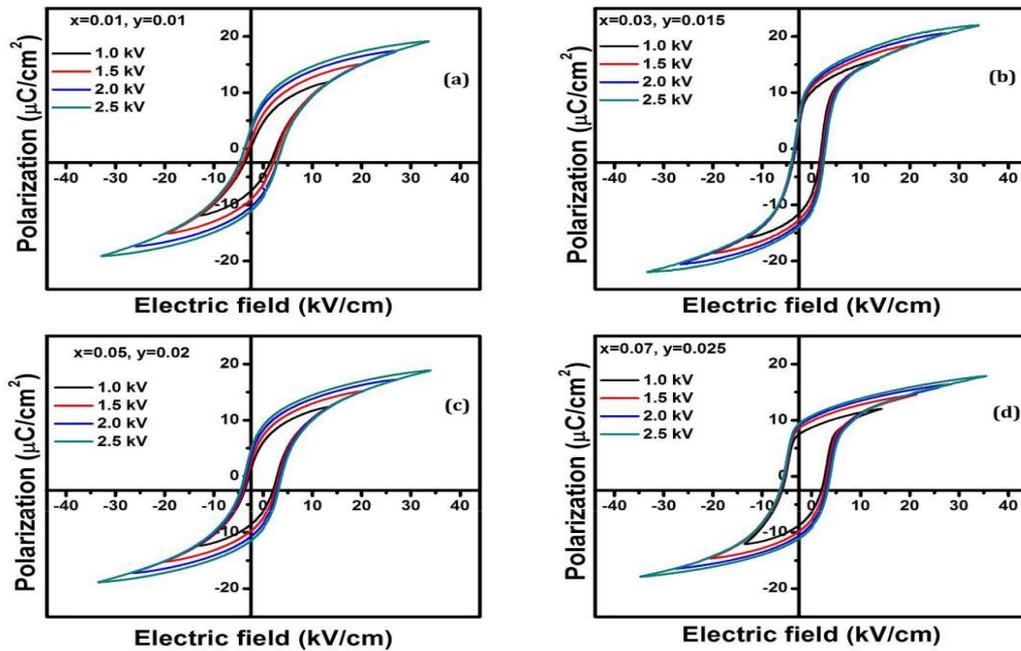


Fig. 41. (a-d) Variation de la polarisation en fonction des tensions électriques appliquées à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y

d. Propriétés piézoélectriques et électrostrictives

La déformation bipolaire par rapport à la nature du champ électrique de toutes les électro céramiques BC_xTS_y mesuré pour diverses tensions électriques appliquées et à 0,1 Hz est illustré à la Figure 42. Toutes les compositions révèlent une boucle papillon typique de la double polarisation (bipolaire) des matériaux céramiques, en raison de la commutation et des déplacements des parois des domaines.

Les valeurs maximales de d_{33}^* et d_{33} (d_{33}^* coefficient piézoélectrique inverse, d_{33} coefficient de piézoélectrique direct), (tableau 8) observées pour la composition $x = 0,03$, $y = 0,015$ sont dues à la présence des phases mixtes orthorhombique-tétraгонаle, à température ambiante, suite au déplacement de l'atome central Ti^{4+}/Sn^{4+} selon les axes de polarisations.

La figure 43 montre la déformation (contrainte) en fonction de la polarisation (S-P), pour les céramiques poly cristallines BC_xTS_y , mesurées sous différentes tensions électriques à 0,1 Hz. La nature piézoélectrique de la céramique présente une double forme de parabole et la zone sous la parabole indique l'hystérésis. Ces courbes montrent que la polarisation et la déformation ne sont pas en phase.

Les coefficients d'électrostriction sont calculés à l'aide de la formule $Q_{33} = \Delta S / \Delta P^2$. Les valeurs sont représentées dans le tableau 8. L'augmentation de la valeur de Q_{33}

indique que pour une tension électrique appliquée de 2,5 kV, à une fréquence de 0,1 Hz, l'électro-céramique BC_xTS_y génère une déformation maximale.

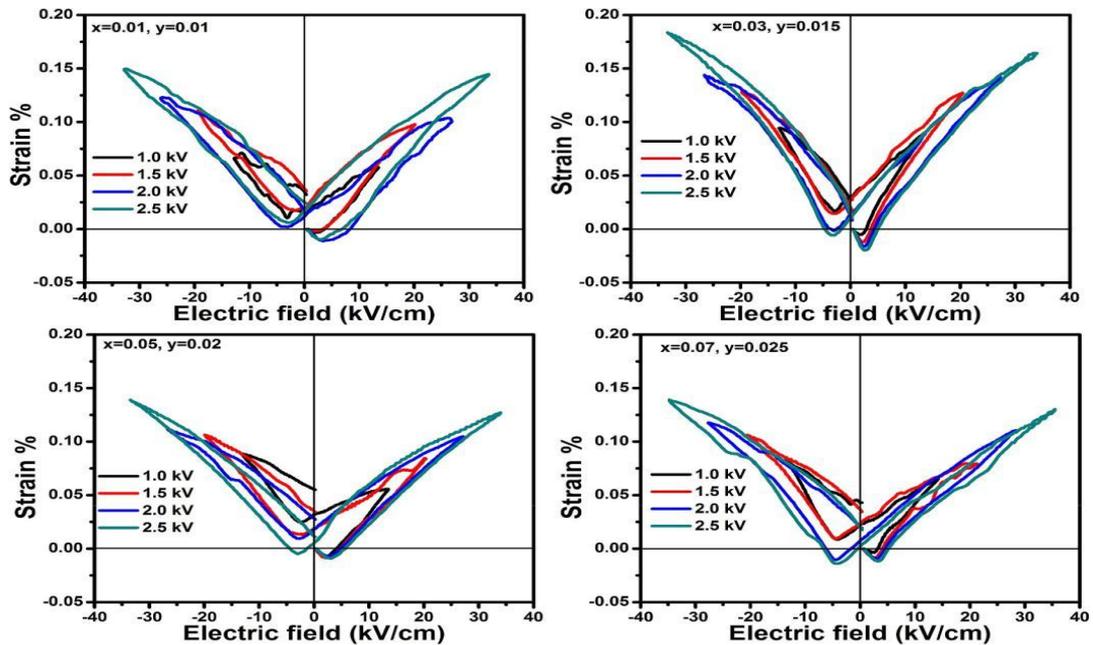


Fig. 42. Boucles d'hystérésis de contrainte induite par un champ électrique bipolaire mesurées à diverses tensions électriques appliquées et à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y

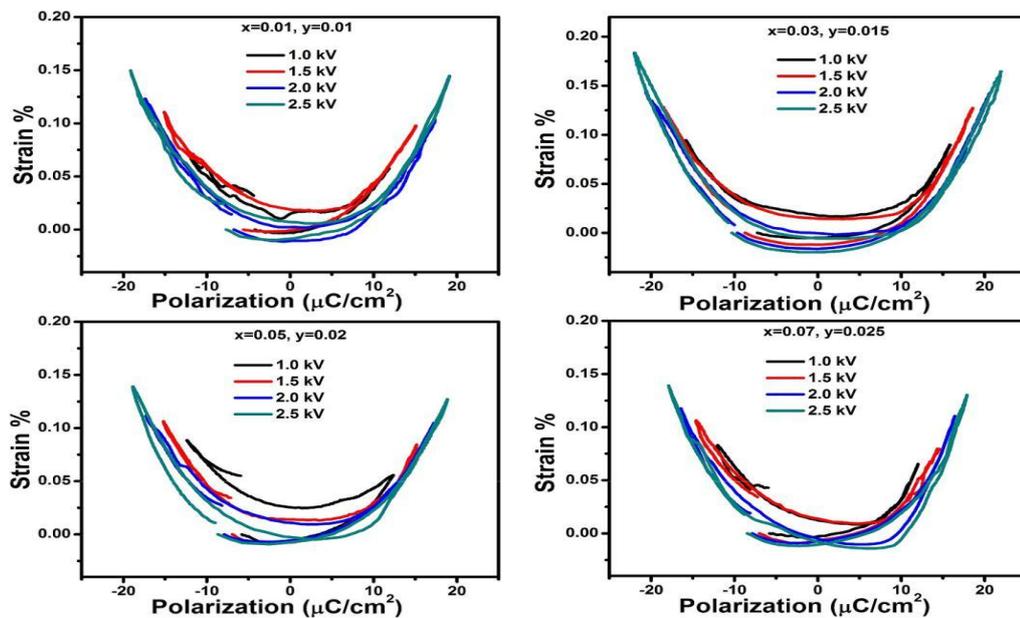


Fig. 43. Courbes S-P sous différentes tensions électriques à 0,1 Hz pour les céramiques BC_xTS_y

Tableau 8. Caractéristiques diélectriques des céramiques BC_xTS_y

Paramètres	x= 0,01	x = 0,03	x = 0,05	x = 0,07
	y=0,01	y= 0,015	y= 0,02	y= 0,025
Densité Théorique (g/cm ³)	6,01	5,98	5,94	5,94
Densité expérimentale (g/cm ³)	5,82	5,72	5,69	5,51
Porosité (%)	3,16	4,34	4,02	7,23
Densité relative (%)	96,84	95,66	95,98	92,77
Taille des grains (µm)	12,34	10,72	14,75	22,42
ϵ_r (10 kHz, at T_c)	10246	9093	9699	10653
$T_{(R-O)}$ °C	-56	-60	-66	-80
$T_{(O-T)}$ °C	16	19	6	-2
$T_{(T-C)}$ °C	120	126	126	122
P_r (µC/cm ²)	8,38	11,80	9,03	10,74
E_c (kV/cm)	3,74	3,50	3,74	5,62
P_{max} (µC/cm ²)	19,1	21,92	18,84	17,87
d_{33} (pC/N)	269	287	250	216
d^*_{33} (pm/V)	437,22	505,5	385,75	371,42
Q_{33} (m ⁴ /C ²)	0,041	0,036	0,038	0,042

e. Conclusion

Le système $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Sn_yO_3$ (BC_xTS_y) a été synthétisé avec succès par la méthode de réaction à l'état solide. L'analyse DRX et les mesures diélectriques ont révélé la coexistence de la phase tétragonale non Centro symétrique (P4mm) et orthorhombique (Amm2) pour la composition $x = 0,03$, $y = 0,015$. Les mesures diélectriques ont montré que l'incorporation simultanée de Ca^{2+} et Sn^{4+} aux sites A et B respectivement de BT stabilise la température de curie et améliorent les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Donc, Les céramiques BC_xTS_y peuvent être des candidats potentiels pour les dispositifs piézoélectriques à courants alternatifs (AC), avec une T_C supérieure à 100 ° C.

V.4.3 Etude de la solution solide $(1-x) \text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$ [11]

BaTiO_3 est l'un des matériaux largement utilisés dans divers domaines en raison de ses propriétés particulières. L'objectif des travaux depuis des années est la recherche d'une nouvelle céramique d'oxifluorure avec une structure pérovskite pour des applications en électroniques.

Dans ce travail le titanate de baryum a été préparé par la méthode céramique, à partir des précurseurs BaCO_3 et TiO_2 (rutile), le mélange a été calciné à 1100°C . Les fluorures BaF_2 et Les LiF ont été séchés à 150°C sous vide pendant 4 heures, afin de minimiser les phénomènes d'hydrolyse. Les mélanges d'oxyfluorures ont été préparés à partir de quantités appropriées de BaTiO_3 et des fluorures BaF_2 et LiF . Ces derniers ont été homogénéisés et broyés à sec avec un mortier en agate. Les poudres ont été pressées en pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Ces disques ont été frittés en atmosphère libre à 950°C pendant 2h.

a. L'analyse des rayons X

L'analyse des spectres DRX des échantillons $(1-x) \text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$ ($x=0,00$; $0,01$; $0,02$; $0,035$; $0,04$; $0,05$; $0,1$; $0,15$) montrent que toutes les compositions présentent une seule phase pérovskite et aucune phase d'impureté n'a été observée (Fig.44). Un pic d'intensité faible apparaît pour la composition $x = 0,15$ et correspond à BaF_2 . La disparition des réflexions $[002]$ et $[200]$ à la composition $x = 0,035$ indique la transition de phase tétragonale-cubique. Ce résultat peut être attribué à la diminution des liens de covalence dans l'octaèdre BX_6 ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Li}$; $\text{X} = \text{O}, \text{F}$) lorsque Ti^{4+} est remplacé par Li^+ et O^{2-} par F^- .

Les paramètres de maille ainsi que le volume des mailles sont tabulés dans le tableau 9

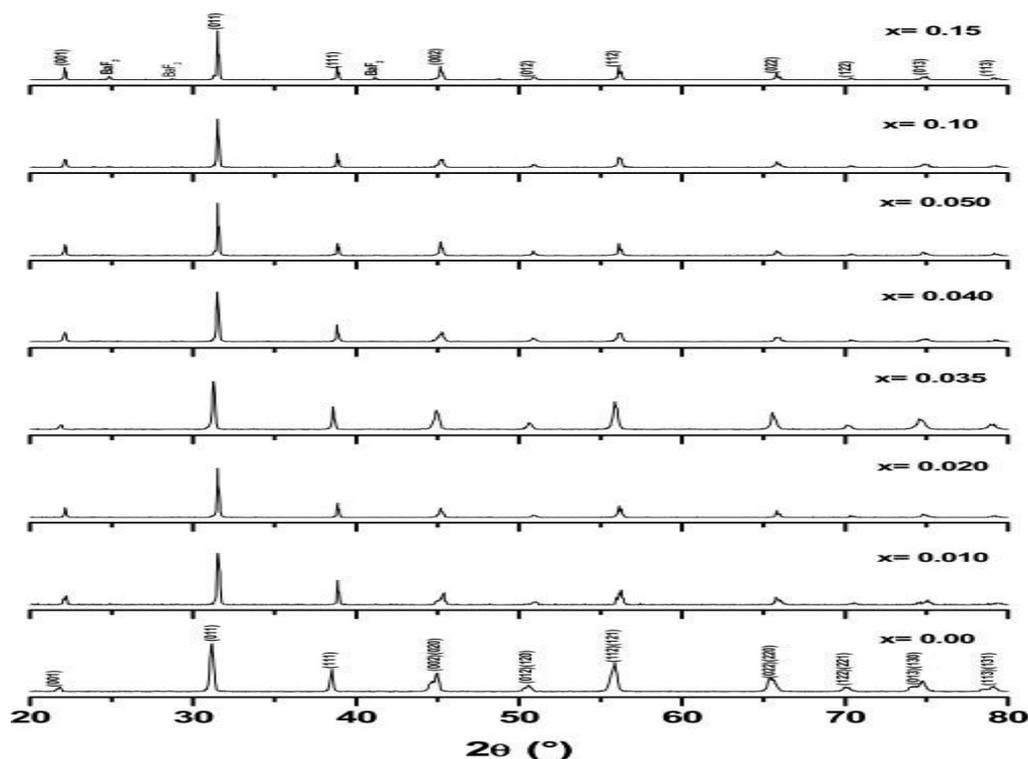


Fig. 44. Spectres DRX pour les céramiques $(1-x) \text{BaTiO}_3-x\text{BaF}_2-x\text{LiF}$

Tableau 9. Caractéristiques cristallographiques des échantillons $(1-x) \text{BaTiO}_3-x\text{BaF}_2-x\text{LiF}$

Composition	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
BaTiO ₃	3,998	4,032	64,448
0,990BaTiO ₃ - 0,010BaF ₂ - 0,010LiF	3,997	4,025	64,303
0,980BaTiO ₃ - 0,020BaF ₂ - 0,020LiF	3,998	4,016	64,192
0,965BaTiO ₃ - 0,035BaF ₂ - 0,035LiF	4,013		64,626
0,960BaTiO ₃ - 0,040BaF ₂ - 0,040LiF	4,012		64,578
0,950BaTiO ₃ - 0,050BaF ₂ - 0,050LiF	4,015		64,723
0,900BaTiO ₃ - 0,100BaF ₂ - 0,100LiF	4,013		64,626
0,850BaTiO ₃ - 0,150BaF ₂ - 0,150LiF	4,013		64,626

Le volume des mailles reste pratiquement constant. Les octaèdres TiO₆ et LiF₆ ont presque la même taille. La taille cationique augmente de Ti⁴⁺ à Li⁺ ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$,

$r_{Li^+} = 0,740 \text{ \AA}$ dans la coordination 6 étant compensé par la diminution de la taille anionique de O^{2-} à F^- ($r_{O^{2-}} = 1,35 \text{ \AA}$, $r_{F^-} = 1,285 \text{ \AA}$ dans la coordination 2).

Les valeurs de retrait augmentent faiblement avec l'augmentation de la composition x (Fig. 45).

Le retrait est calculé par la relation suivant :

$$\text{le retrait} = \frac{\Delta\phi}{\phi} \quad \text{et} \quad \Delta\phi = \phi - \phi' \quad (20)$$

Où :

ϕ : Diamètre de la céramique avant le frittage.

$\Delta\phi$: Différence entre les diamètres de la céramique (avant et après le frittage).

ϕ' : Diamètre de la céramique après le frittage.

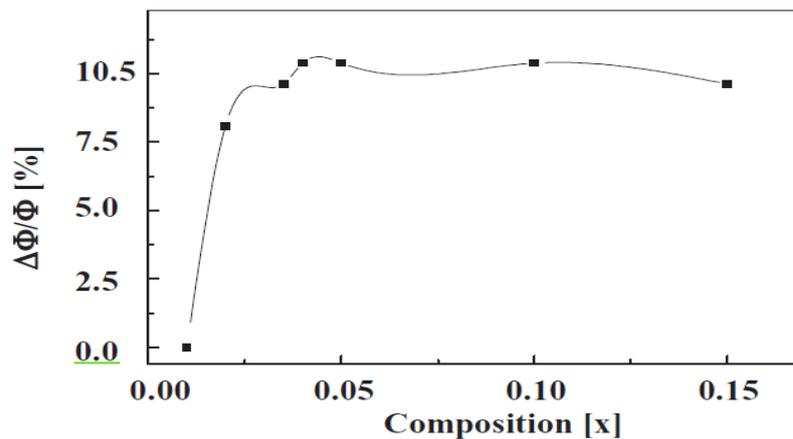


Fig. 45. Variation du retrait en fonction de la composition des céramiques $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$

b. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies SEM des céramiques $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$ sont représentées sur la figure 46. Une deuxième phase est observée pour la composition $0,85\text{BaTiO}_3 - 0,15\text{BaF}_2 - 0,15\text{LiF}$. Cette dernière est probablement due aux BaF_2 qui n'ont pas réagi comme il a été indexé dans les résultats de l'analyse des rayons X. Les échantillons sont poreux avec des grains de formes et de tailles variées. Ainsi, la taille des grains augmente avec le taux de substitution et ils sont de plus en plus petits et plus ronds dans les phases cubiques que dans les phases tétraogonales.

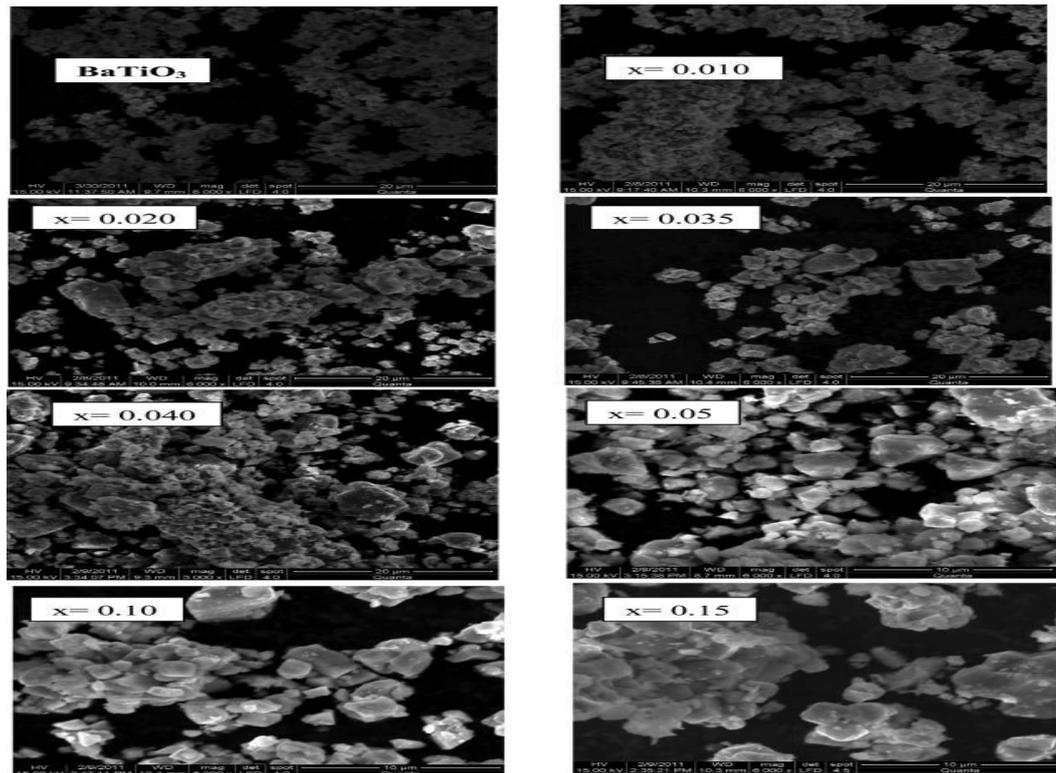


Fig. 46. Images MEB des céramiques de composition $(1-x) \text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$

c. Mesures diélectriques

La mesure des résistances pour les différents échantillons montre que toutes les phases sont diélectriques, sauf les échantillons dont la composition $x = 0,10$ et $x = 0,15$. Ces dernières montrent une couleur gris-noir après un frittage à 950°C pendant 2 heures. Cette couleur est associée à la réduction de Ti^{4+} à Ti^{3+} et elle correspond à l'apparition de la semi-conduction dans le matériau. Ainsi, la formation de Ti^{3+} est liée à l'apparition d'un niveau donneur dans la céramique, qui est due à l'excès de BaF_2 .

Le figure 47 montre la variation thermique de la résistivité des céramiques avec les compositions $x = 0,10$ et $x = 0,15$. Les deux courbes montrent un comportement typique PTCR. La résistivité augment avec la température jusqu'à $T=T_c$ ensuite elle diminue, cela est expliqué par la transition de phase tétragonale-cubique donc changement de propriétés ferroélectrique à para électrique.

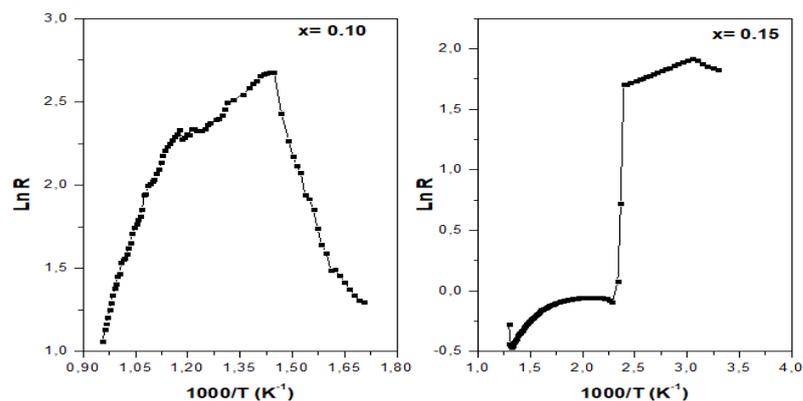


Fig. 47. Variation de la résistivité des céramiques frittées à 950 °C, 2 h en fonction de la température

d. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les courbes DSC des céramiques de composition $(1-x) \text{BaTiO}_3-x\text{BaF}_2-x\text{LiF}$ sont montrées sur la figure 48. Aucune transition de phase tétragonale-cubique n'a été détectée, sauf pour le BaTiO_3 pur. Cette transition ferroélectrique-para électrique, a été observées à 123 °C avec une légère variation de l'enthalpie ($0,077 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et sont en accord avec la littérature.

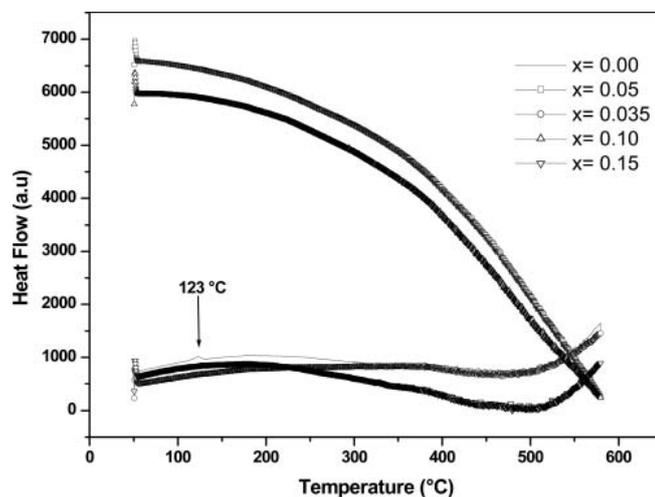


Fig. 48. Courbes DSC pour les céramiques $(1-x) \text{BaTiO}_3 - x\text{BaF}_2 - x\text{LiF}$

e. Conclusion

Les solutions solides d'oxifluorure $(1-x) \text{BaTiO}_3-x\text{BaF}_2- x\text{LiF}$ ($0 < x \leq 0.15$) ont été préparées par réaction à l'état solide entre BaTiO_3 , BaF_2 et LiF , frittées 950 °C

pendant 2 h. l'étude DRX a montré l'apparition des phases cubique à partir de $x= 0,035$. Les mesures électriques ont montré un comportement PTCR pour deux compositions, $0,90\text{BaTiO}_3-0,10\text{BaF}_2-0,10\text{LiF}$ et $0,85\text{BaTiO}_3-0,15\text{BaF}_2- 0,15\text{LiF}$. L'apparition de la semi-conduction est peut-être due à la présence de BaF_2 en excès.

Remarque :

Le comportement PTCR (**P**ositive **T**emperature **C**oefficient **R**esistor) : représente l'augmentation continue puis brusque de la résistivité avec la température, jusqu'à T_C , au-delà de cette température elle diminue progressivement.

V.4.4 Etude de la solution solide $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$ [12]

BaTiO_3 est un isolant, il présente des propriétés photo catalytiques importantes. Sa nature non-Centro symétrique et sa structure cristalline, induit une polarisation spontanée permanente qui entraîne l'apparition des électrons et des trous sur les surfaces opposées du matériau. Cette polarisation induite par l'application d'un champ électrique est équivalente à une jonction p-n interne. Cela affecte à la fois la photo catalyse et le comportement photovoltaïque du matériau. Cependant la largeur de la bande interdite de BT limite leur utilisation en tant que photocatalyseur. Cette propriété peut être améliorée par diverses stratégies comme le couplage avec un semi-conducteur à bande interdite étroite, le dopage par des ions métalliques / non métalliques ou par métallisation de surface.

Le couplage de BaTiO_3 avec un semi-conducteur peut être réalisé en utilisant des substances telles que le soufre, le silicium, le bore, le sélénium, le bismuth et le phosphore rouge.

Dans cette étude le soufre $\alpha\text{-S}_8$ est choisi comme photosensibilisateur en raison de sa configuration stable à température et pression standards. Ce dernier appartient au groupe d'espace D_{4d} hautement symétrique, il a une structure cyclique sous forme de couronne. Le $\alpha\text{-S}_8$ est composé des orbitales 3s et 3p. Il est hybridé sp^3 .

L'efficacité du photocatalyseur $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$ a été sondée pour la dégradation du colorant rouge rapide sous un éclairage UV / solaire.

Le BT a été élaboré par la méthode de co-précipitation en utilisant les Solutions de TiCl_4 , de BaCl_2 et l'acide oxalique di hydraté. Le précipité d'oxalate de baryum et de

titanyle est filtré et lavé plusieurs fois pour éliminer les ions chlorure, il est ensuite séché à l'air. Le BT obtenu est calciné à 700 °C pendant 4 h pour obtenir BaTiO₃.

Le mélange composite BaTiO₃/ α -S₈ a été obtenu par le broyage (dans un mortier pendant 30 min suivi d'un traitement thermique à 60 °C pendant 2 h.

a. La diffraction des rayons X

Les spectres DRX de BaTiO₃, α -S₈ et BaTiO₃/ α -S₈ sont illustrés dans la figure 49. Les pics de diffraction de BaTiO₃ ont été indexés dans la phase tétragonale de BT (Fig.49, a). Les pics observés pour l'échantillon α -S₈ correspondent à la structure cristallographique orthorhombique.

BaTiO₃/ α -S₈ présente des pics de diffraction caractéristiques des deux composés α -S₈ et BaTiO₃ (Fig.49, c), qui confirme le fait qu'il n'y a pas eu de changements structuraux dans l'échantillon composite.

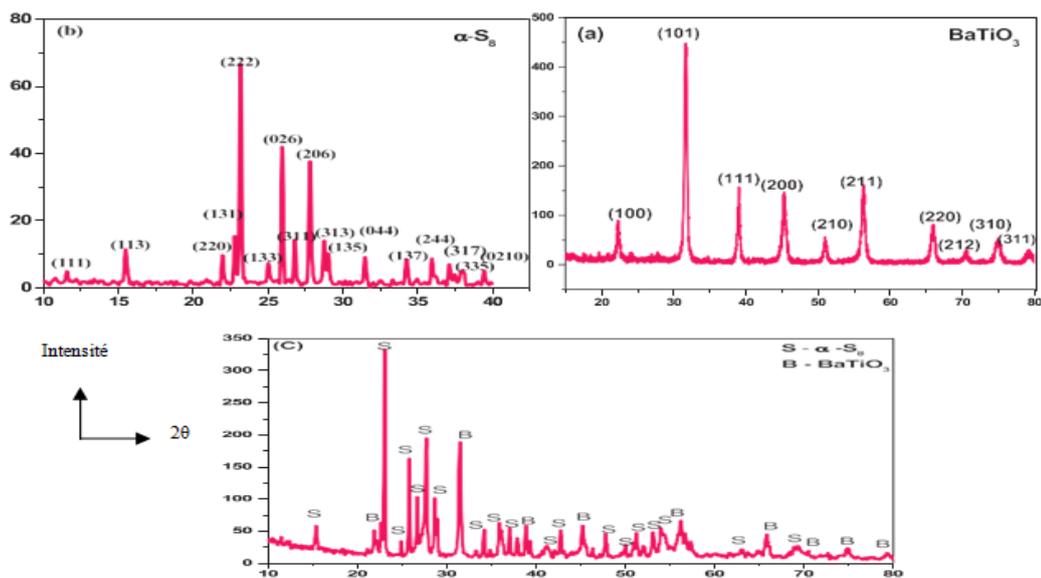


Fig. 49. Spectre DRX de (a) BT, (b) α -S₈ et (c) BT/ α -S₈

b. L'infrarouge a transformée de Fourier

Les spectres FTIR de tous les échantillons dans le domaine 500–4000 cm⁻¹ sont représentés dans la figure 50. L'échantillon α -S₈ montre un pic à 462 cm⁻¹ relatif au mode d'étirement de la liaison S-S. Une bande d'intensité moyenne correspondant à l'élongation de la liaison Ti-O a été observée à environ 590 cm⁻¹ pour BaTiO₃ et BaTiO₃/ α -S₈. Des pics supplémentaires compris entre 980 et 1345 cm⁻¹ ont été observés

pour l'échantillon composite qui sont attribués aux groupes sulfate de surface. Les deux autres bandes à 980 cm^{-1} et 1156 cm^{-1} peuvent être attribués à une vibration d'étirement symétrique et asymétrique des liaisons S-O du sulfate à la surface du composé $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$. Le pic à 1046 cm^{-1} est dû aux vibrations de la liaison Ti-O-S. la bande large à 3400 cm^{-1} et le pic de forte intensité à 1630 cm^{-1} correspondent à l'humidité adsorbée sur la Surface du composite $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$.

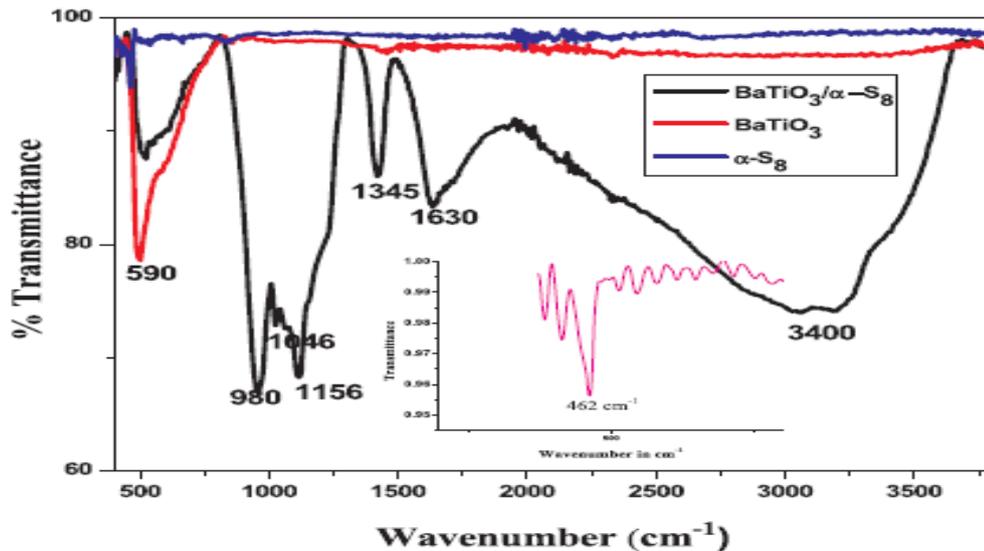


Fig. 50. Spectre FTIR de BaTiO_3 , $\alpha\text{-S}_8$ et $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$

c. Détermination du gap

Les graphiques de Kubelka-Munk ont été utilisés pour déterminer les énergies de la bande interdite des photocatalyseurs. La fonction $F(R_\infty)$ de Kubelka-Munk et l'énergie des photons (E) peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{et} \quad R_\infty = 10^{-A} \quad (21)$$

L'énergie est calculée à partir de :

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (22)$$

Où :

R_∞ : Le coefficient de réflexion de l'échantillon.

A : L'absorbance.

λ : La longueur d'onde.

Les courbes de Tauc ont été obtenues en traçant les valeurs $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^{1/2}$ en fonction des énergies des photons (E).

L'énergie de la bande interdite a été calculée à partir de l'intersection de la tangente avec les axes x (Fig.51, b). Les valeurs du gap des échantillons BaTiO₃, α -S₈ et BaTiO₃/ α -S₈ ont été trouvées respectivement de 3,24, 2,84 et 3,0 eV. La bande d'absorption de BaTiO₃/ α -S₈ se situe entre α -S₈ et BaTiO₃ (Fig.51, a). Le couplage de α -S₈ avec BaTiO₃ a amélioré l'absorption de la lumière visible dans la région de 400 à 500 nm.

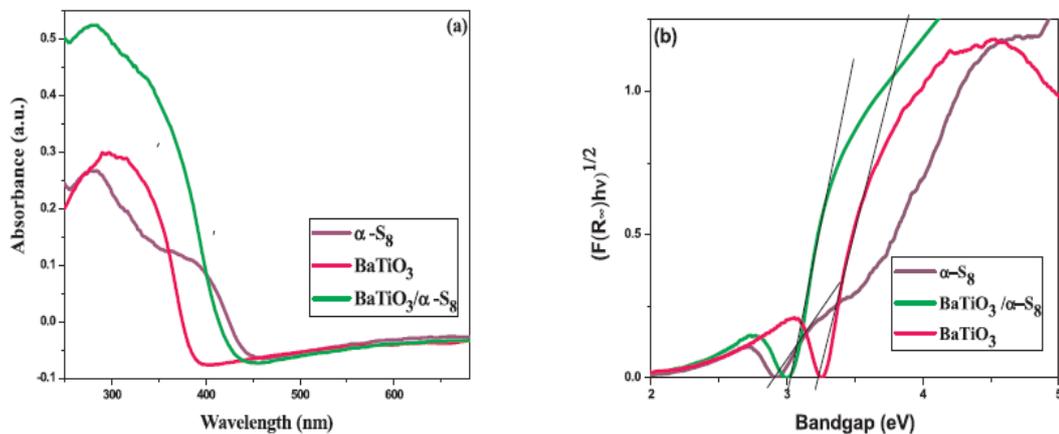


Fig. 51. (a) spectre d'absorption UV-visible des échantillons BaTiO₃, α -S₈ et BaTiO₃/ α -S₈; (b) courbe de $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^{1/2}$ en fonction d'énergie de photon des échantillons BaTiO₃, α -S₈ et BaTiO₃/ α -S₈

d. L'étude de la photoluminescence

Le spectre d'émission PL de α -S₈ a montré une bande intense d'émission à 450 nm attribuée à la recombinaison de paires électron-trou photo induites. Dans le cas de BaTiO₃ et BaTiO₃/ α -S₈ la bande d'émission PL a été observée à 390 nm, due à la recombinaison correspondant au transfert de charge de l'ion Ti⁴⁺ central à l'ion O²⁻ voisin, à l'intérieur de l'octaèdre TiO₆. Le pic d'émission observé à 470 nm pour le composite BaTiO₃/ α -S₈ est dû à la présence de α -S₈. (Fig.52). Les intensités des pics de PL pour BaTiO₃/ α -S₈ sont inférieures à celles de BaTiO₃ et α -S₈, ce qui signifie que

les porteurs de charge ont été efficacement séparés grâce à la polarisation spontanée de BaTiO_3 et qui indique un taux inférieur de leur recombinaison.

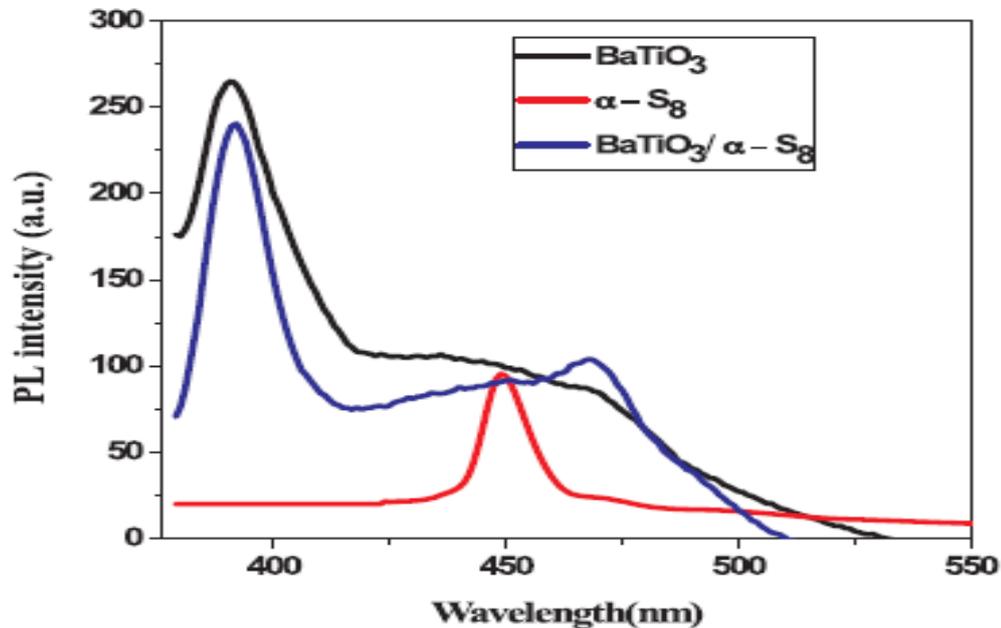


Fig. 52. Spectre PL pour échenillons BaTiO_3 , $\alpha\text{-S}_8$ et $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$

e. Photo catalyse

L'expérience a été réalisée à température ambiante en utilisant un réacteur en verre circulaire et une source de lumière UV. L'irradiation a été réalisée en focalisant directement la lumière dans le mélange réactionnel à l'air. Ce dernier est maintenu sous agitation le long de l'expérience à l'aide d'un agitateur magnétique. La concentration finale du colorant rouge (FR) a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible.

L'activité photo catalytique de $\text{BaTiO}_3/\alpha\text{-S}_8$ est dû à la facilité de migration et de séparation des porteurs de charge. Le processus de la dégradation d'un colorant polluant est expliqué par le mécanisme suivant :

- **Sous l'effet d'une radiation UV**

L'excitation de BT et $\alpha\text{-S}_8$ génère une paire d'électron-trou. Les électrons excités peuvent-être piégé par l'oxygène adsorbé en surface pour donner des radicaux fortement réactif ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Les électrons de la BC de BT peuvent être déplacés dans la BC de $\alpha\text{-S}_8$ (Fig.53).

- **Sous l'effet d'une lumière visible**

BT montre une faible activité sous lumière visible en raison de son énergie de gap. Par contre le α -S₈ montre une meilleure activité. C'est le processus d'excitation non vertical.

L'activité photo catalytique de BaTiO₃/ α -S₈ est due à la formation d'une jonction entre les deux composés. Sous illumination solaire, les porteurs de charge sont générés dans le α -S₈, d'où il agit comme un photosensibilisateur. Ses électrons excités vont piéger l'oxygène, qui se transforme en radicale $O_2^{\cdot-}$. Dans BaTiO₃, les trous de la BV réagissent avec les anions hydroxyle adsorbée en surface. Simultanément la BV attire les trous de α -S₈ (Fig.53), afin d'oxyder les groupements OH⁻ en OH[·] Ces radicaux formés participent à la dégradation et aide à la minéralisation des molécules du colorant polluant.

Le mécanisme de la dégradation photo catalytique des FR en utilisant BaTiO₃ / α -S₈ sous l'effet de la radiation UV visible est représenté dans la figure 54.

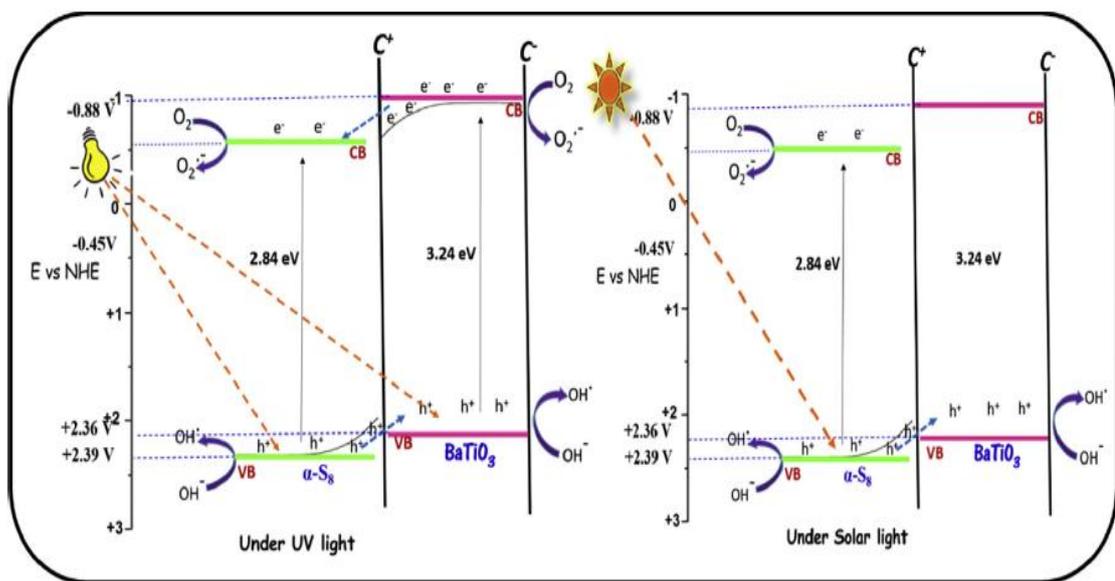


Fig. 53. Schéma représentatif du processus photo catalytique dans un nano composite BaTiO₃ / α -S₈ sous UV et lumière solaire

f. Conclusion

L'activité photo catalytique importante de BaTiO₃/ α -S₈ par rapport à BaTiO₃ et α -S₈ est résumée comme suit :

- L'efficacité de la séparation des porteurs de charge augmente dans le cas de BaTiO_3 et $\text{BaTiO}_3 / \alpha\text{-S}_8$ en raison de la présence de polarisation.
- Le processus suivant résume le phénomène de la photo catalyse : (i) l'excitation par un rayonnement UV-visible genere des paires électrons-trous, (ii) décalage des positions des bonds de valence BV et de bande de conduction BC, (iii) des changements dans les champs électriques internes ont lieu par la création d'interfaces chargées dans le $\text{BaTiO}_3 / \alpha\text{-S}_8$. Cette stratégie est au but d'améliorer la réaction photochimique à la surface.
- L'espèce sulfate à la surface agit comme un moyen puissant de piégeage des électrons, afin de réduire la recombinaison électron-trou et favoriser ainsi la formation de radicaux hydroxyles.

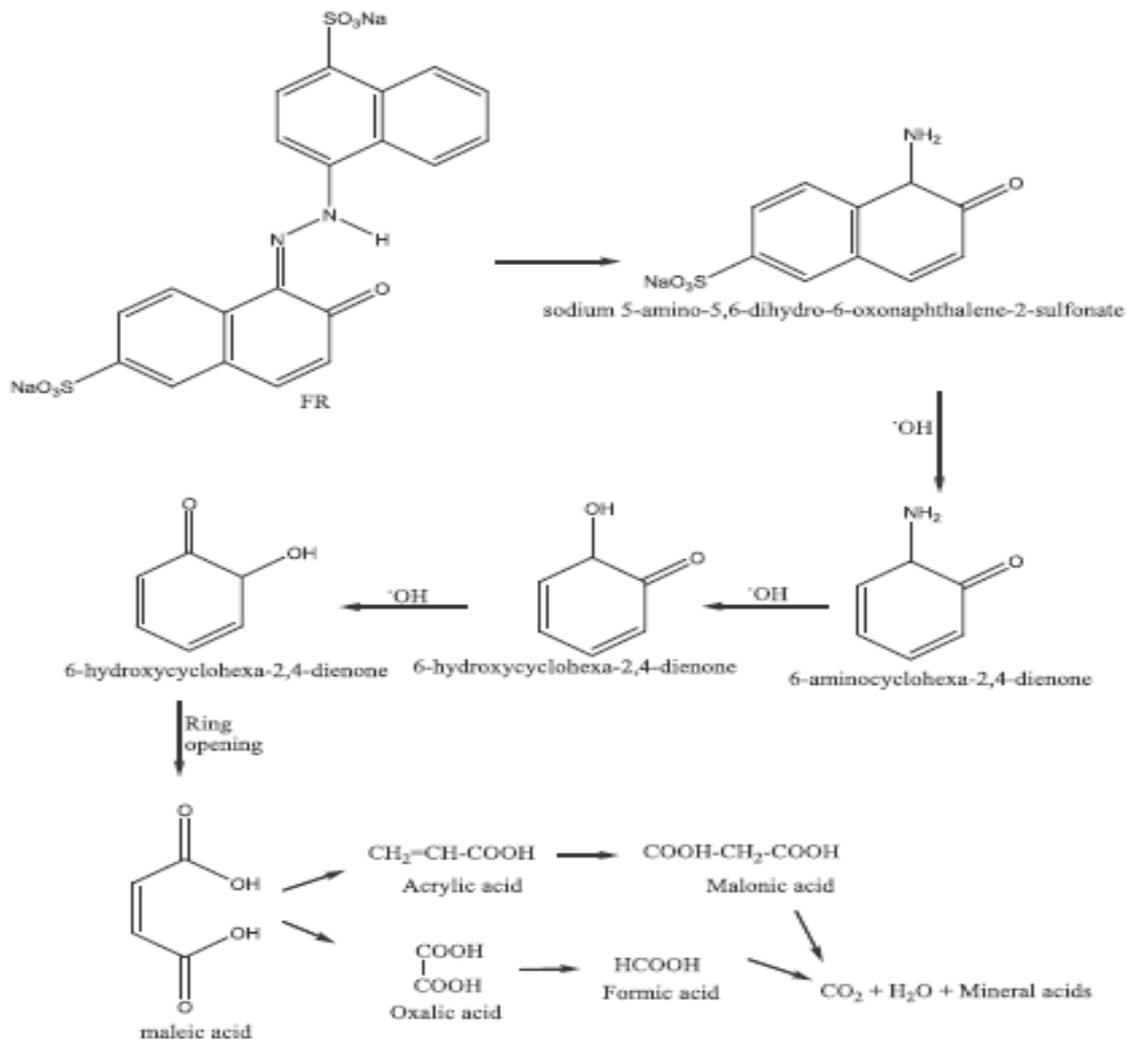


Fig. 54. Mécanisme réactionnel de la dégradation des FR

CONCLUSION GENERALE

Le titanate de baryum est un ferroélectrique, qui peut acquérir des propriétés de conduction, de magnétisme ou d'optique, induites par des défauts structuraux. Ce matériau est la base de l'industrie des condensateurs et il sert aussi à la réalisation des différents types des détecteurs.

Le BT dopé par le lanthane présente de bonnes valeurs des constantes diélectriques, ainsi que des faibles pertes diélectriques, alors il peut être utilisé dans des domaines d'applications électrique et optique.

La solution solide (BC_xTS_y) de composition $x = 0,03$, $y = 0,015$ présente des propriétés piézoélectrique et ferroélectriques intéressante avec une température de curie pratiquement constante. Cette dernière est caractérisée par la présence de 2 phases ferroélectriques, donc cette céramique est peut-être utilisée dans des dispositifs piézoélectriques et pourra remplacer les céramiques à base de plomb, nocives pour la santé et pour l'environnement.

La recherche d'une nouvelle céramique d'oxifluorure avec une structure pérovskite pour des applications en électronique, ouvre un domaine d'étude approfondie pour trouver une composition performante à base de BT. La solution solide $(1-x) BaTiO_3 - xBaF_2 - xLiF$ avec $x = 0,035$ présente un comportement PTCR dû à l'excès de BaF_2 ce qui induit la semi conduction au sein du matériau.

L'activité photo catalytique importante de $BaTiO_3 / \alpha-S_8$ par rapport à $BaTiO_3$ et $\alpha-S_8$ a été mise en évidence grâce au couplage de BT par $\alpha-S_8$ qui améliore la séparation des charges à l'intérieur du cristal.

Bibliographies

- [1] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, Ph. Lagrange, J. Steinmetz, Les matériaux d'A à Z, Ed. Dunod, Paris (2008).
- [2] A. Aydi, Thèse de Doctorat, science technologie Bordeaux 1 (2005).
- [3] F. Marlec, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (2018).
- [4] V. Reymond, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2004).
- [5] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović, Part I. Science of Sintering, 40(2), (2008), 155-165.
- [6] A. S. Dzunuzovic, M. V. Petrovic, B. S. Stojadinovic, N. I. Ilic, J. D. Bobic, C. R. Foschini, B. D. Stojanovic, Ceramics International, 41(10), (2015), 13189-13200.
- [7] S. H. G. H. AL-Kattan, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Iraq (2018).
- [8] S. Utara, S. Hunpratub, Ultrasonics Sonochemistry, 41, (2018), 441-448.
- [9] P. E. Rubavathi, M. V. G. Babu, B. Bagyalakshmi, Venkidu, D. Dhayanithi, N. V. Giridharan, B. Sundarakannan, Vacuum, 159, (2019), 374-378.
- [10] H. Aminirastabi, H. Xue, V. V. Mitić, G. Lazović, G. Ji, D. Peng, Materials Chemistry and Physics, 239, (2020), 122261.
- [11] D. Talantikite-Touati, L. Benziada, Ferroelectrics, 429(1), (2012), 116-122.
- [12] L. G. Devi, P. M. Nithya, R. Kavitha, Materials Today Communications, 17, (2018), 391-401.
- [13] L. Mi, Q. Zhang, H. Wang, Z. Wu, Y. Guo, Y. Li, X. Xiong, K. Liu, W. Fu, Y. Ma, B. Wang, X. Qi, Ceramics International (2020).
- [14] J. M. Haussonne, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, (Vol.16) PPUR presses polytechniques (2005).
- [15] A. Gallay, E. Huyssecom, A. Mayor, G. De Ceuninck, Hier et aujourd'hui, des poteries et des femmes : céramiques traditionnelles du Mali : catalogue d'exposition, (juin-oct. 1996 ; Genève, Muséum d'histoire naturelle), Département d'anthropologie et d'écologie de l'Université (1996).
- [16] H. Abdenouche, K. Hassaini, Mémoire de Master, Université de Bejaia (2014).
- [17] S. Zhang, B. P. Zhang, S. Li, Z. Huang, C. Yang, H. Wang, Journal of Advanced Ceramics, 6(1), (2017), 1-10.

- [18] R. P. Patil, P. V. More, G. H. Jain, P. K. Khanna, V. B. Gaikwad, *Vacuum*, 146, (2017), 455-461.
- [19] S. Khan, N. Humera, S. Niaz, S. Riaz S. Atiq, S. Naseem, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), (2020), 11439-11452.
- [20] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide : cours et exercices corrigés*, Ed Masson, Paris (1997).
- [21] B. Djellali, *Mémoire de Master*, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès (2016).
- [22] D. Talantikite, *Thèse de Doctorat*, USTHB (2008).
- [23] L. Kadira, S. Sayouri, A. Elmesbahi, A. Salhi, *Materials Today: Proceedings*, 13, (2019), 1238-1247.
- [24] M. Diafi, *Thèse de Doctorat*, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [25] J. Lelievre, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges (2017).
- [26] V. M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I. Mat. Nature*, 2(7), (1926).
- [27] S. Bécu, *Thèse de Doctorat*, Université de Provence Aix-Marseille I (2006).
- [28] P. Dubernet, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux 1 (1997).
- [29] C. Huber, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux 1 (2003).
- [30] J. Valasek, *Physical review*, 17(4), (1921), 475.
- [31] K. Sahraoui, *Mémoire de Magister*, Université frères Mentouri Constantine, (2008).
- [32] M. Nemoz, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph-Fourier-Grenoble I (2004).
- [33] T. Barbier, *Thèse de Doctorat*, Université François – Rabelais (2012).
- [34] H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. Vol 189*, (1947), 261.
- [35] C. H. Ahn, K. M. Rabe, J. M. Triscone, *Science*, 303(5657), (2004), 488-491.
- [36] T. Eshita, T. Tamura, Y. Arimoto, *In Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology* Woodhead Publishing. (2014) (pp. 434-454).
- [37] M. Arshad, D. Huiling, J. M. Sufyan, A. Maqsood, I. Ashraf, S. Hussain, W. Ma, H. Ran, *Ceramics International*, 46(2), (2020), 2238-2246.
- [38] R. Qiu, Y. Ni, J. Li, Z. Xiong, Z. Yang, L. Fang, T. Zeng, *Journal of Alloys and Compounds*, 801, (2019), 460-464.
- [39] C. K. Jeong, J. H. Lee, D. Y. Hyeon, Y. G. Kim, S. Kim, C. Baek, K. I. Park, *Applied Surface Science*, 512, 144784. (2020).
- [40] S. Raja, C. S. Bellan, S. Sundaram, R. Rajamani, *Optik*, 127(6), (2016), 3200-3205.

- [41] A. K. Hassan, G. M. Ali, Superlattices and Microstructures, 147, (2020). 106690.
- [42] R. Epherre, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2010).
- [43] H. N. Xuan, Université de Toulouse (2002).
- [44] A. kharief, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Costantine (2012).
- [45] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, Materials chemistry and physics, 58(2), (1999), 121-127.
- [46] A. Bahmani, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran (2012).
- [47] N. Madoui, Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2017).
- [48] A. Bouzidi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2016).
- [49] F.J-M. Haussonne, Les matériaux sol-gel et organométallique pour couche minces, Ed SEPTIMA, Paris (1993).
- [50] H. Benelmadjat, Thèse de Magister, Constantine, (2007).
- [51] Dossier technique : le procédé sol gel.
- [52] S. Kazaoui, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (1991).
- [53] J. L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux, (Vol. 2). PPUR presses polytechniques (1998).
- [54] C. A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Société de l'industrie minérale-Paris-réimpression 2010
- [55] J. J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie : avec exercices corrigés, Masson, (1995).
- [56] http://www.mathouriste.eu/Fourier/Fourier_cristallo_opt.html
- [57] F. Dris, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaia (2018).
- [58] F. Denat, spectroscopie UV-Visible.
- [59] <https://www.maxicours.com/se/cours/emission-et-absorption-quantiques/>
- [60] R. P. Shepardson, E. A. Bazilevskaya, K. J. Harvatine, Journal of Dairy Science, 103(10), (2020), 8967-8975.
- [61] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-fonctionnement-dun-dsc-a-flux-de-chaleur/>
- [62] A. Djelloul, Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2017).
- [63] S. F. Johnston, Fourier transform infrared: a constantly evolving technology, Ellis Horwood (1991).

- [64] R. Cherrak, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, (2018).
- [65] S. Merazga, Thèse de Doctorat, Université de Costantine (2015).
- [66] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, *Industrial engineering chemistry research*, 43(24), (2004), 7683-7696.
- [67] H. C. Huang, C. L. Yang, M. S. Wang, X. G. Ma, *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 208, (2019), 65-72
- [68] J. P. Eberhart, *Analyse structural et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, Paris (1997).
- [69] J. L. Martin, A. George, *caractérisation expérimentale des matériaux*, Presses Polytechnique et universitaires Romandes (1998).
- [70] <http://sites.crdp-aquitaine.fr/stl/lexique/meb-microscope-electronique-a-balayage/>
- [71] J. L. Basdevant, *La physique quantique et ses applications*, Vuibert, Paris (2016).
- [72] N. Sareecha, W. A. Shah, A. Maqsood, M. A. U. Rahman, M. L. Mirza, *Materials Chemistry and Physics*, 193, (2017),42-49.
- [73] C. A. Stanciu, M. Cernea, C. E. Secu, G. Aldica, P. Ganea, R. Trusca, *Journal of Alloys and Compounds*, 706, (2017),538-545.
- [74] M. Rizwan, I. Zeba, M. Shakil, A. S. S. Gillani, Z. Usman, *Optik*, 211, (2020), 164611.
- [75] S. P. Khadhane, G. B. Baraskar, C. T. Darvade, R. A. James, C. R. Kambale, (2020).
- [76] V. R. Mudinepalli, L. Feng, W. C. Lin, B. S. Murty, *Journal of Advanced Ceramics*, 4(1), 4, (2015), 6-53.
- [77] Z. Cai, X. Wang, W. Hong, B. Luo, Q. Zhao, L. Li, *Journal of the American Ceramic Society*, 101(12), (2018), 5487-5496.

Abstract :

Les ferroélectriques occupent les premiers rangs en terme d'intérêt pour leur valorisation. Parmi celles-ci on trouve le titanate de baryum BaTiO_3 . Plusieurs méthodes d'élaborations telles que la méthode sol-gel, l'hydrothermale ou la Co-précipitation ont été développées pour améliorer ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et même ses propriétés de semi-conductions et photovoltaïques. Aussi, l'ajout de différents dopants a permis de moduler ces propriétés en vue d'applications spécifiques. L'étude des travaux présentés dans ce mémoire a permis de confirmer cela. Le BT dopé par le lanthane présente de bonnes valeurs des constantes diélectriques ainsi que de faibles pertes diélectriques. Il peut être utilisé dans des domaines d'applications électriques et optiques. Les solutions solides BC_xTS_y à compositions $x=0,03$ et $y=0,015$ offrent les meilleures propriétés piézoélectriques et peut remplacer les composés à base de plomb. La solution solide $0,965\text{BaTiO}_3 - 0,035\text{BaF}_2 - 0,035\text{LiF}$ présente un comportement PTCR. L'activité photo catalytique importante de BaTiO_3 a été mise en évidence grâce au couplage de BT avec $\alpha\text{-S}_8$.