



Université Sidi Mohammed Ben Abd Allah
Faculté des sciences Dhar El Mehraz-Fès
Centres d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Laboratoire : de Physique Théorique et Appliqué

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BAHLOUL RADOUANE

**Elaboration, caractérisation Physico-Chimiques du Titane
de cadmium Dopé au Fer**

Soutenu le : Le 15 Décembre 2018 devant le jury composé de :

Mohammed Filali	PES-FSDM –Fès	Président
Boujemaa Jaber	PES-CNRST –Rabat	Rapporteur
Taj-dine Lamcharfi	PES-FST - Fès	Rapporteur
Ahmed Qachaou	PES-Fac. Sci- Kenitra	Rapporteur
Karoum Limame	PH-CRMEF –Fès	Examineur
Khadija Bouayad	PES-FSDM –Fès	Examineur
Yahya Ababou	PES-FSDM -Fès	Examineur
Salaheddine Sayouri	PES-FSDM-Fès	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents pour tant d'années de sacrifices, de prières et d'encouragement, que Dieu leur accorde une longue vie ;

Aucun mot ne pourrait témoigner de l'entendue

Des sentiments que j'éprouve à leur égard

Je souhaite qu'ils soient fiers de moi.

A mes frères et ma sœur Najat. Pour leur encouragement et leur affection

A Mon épouse qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin. Elle m'a encouragé à continuer mes études, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son soutien moral

A la lumière de ma vie, ma fille Afafé et mon fils Achraf. Et à toute ma belle-famille,

A tous mes collègues et ami(e)s. A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de la physique théorique et appliquée (LPTA), département de physique de la faculté de sciences Dhar Elmehraz, université Sidi Mohamed Ben Abdelah.

Dieu merci d'avoir fait de mon parcours de thèse un parcours réussi et riche grâce à des personnes estimables que j'ai rencontrées et que je tiens à remercier ici. J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche le Professeur : Salaheddine SAYOURI de m'avoir accepté dans son équipe de recherche LPTA.

Je tiens précisément à le remercier de me donner la chance de travailler sur un projet tout en profitant de son expertise et ses compétences dans le domaine des matériaux. Je le remercie pour son implication dans le suivi régulier de mes travaux effectués au niveau du laboratoire, tout en m'apportant ses appréciations, ses encouragements et ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand appui, tout au long de ces années et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Mes respectueux remerciements s'adressent aussi à M. Laanab Larbi professeur de l'université Mohammed V à Rabat et M. Mohammed Hamzah membre de département de physique et ingénierie de la faculté de science de l'université de l'Afrique de sud.

J'exprime ma profonde gratitude à M le professeur Tajeddine Lamcharfi responsable de LSSC de la FST de m'avoir accueilli au laboratoire, et de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'être un rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Boujamaa Jaber, responsable de la division UATRS chez Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), pour avoir évalué mon travail de thèse et pour avoir accepté d'en être l'un des rapporteurs.

Que Monsieur Ahmed Qachaou, professeur à la faculté des sciences de Kenitra, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Je le remercie vivement pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse ainsi que pour ses encouragements et ses conseils éclairés.

Je tiens à remercier Madame Khadija Bouayad, professeur à la faculté des sciences Dhar Elmehraz, Fès, pour sa collaboration, ses encouragements, sa participation au jury de thèse, pour sa lecture approfondie de la thèse et ses précieux conseils.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Yahya Ababou professeur de la faculté des sciences Dhar Elmehraz de Fès pour ses encouragements et sa participation au jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Karoum Limame professeur de Centre régional des métiers de l'éducation et de la formation de Fès pour sa collaboration et sa participation au jury de thèse et pour ses précieuses remarques.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Monsieur Mohammed Filali Professeur à la faculté des sciences Dhar Elmehraz, Fès, d'avoir participé à ce jury, en tant que président, et pour l'apport scientifique qu'il a accordé à ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du laboratoire de m'avoir fourni les matériaux nécessaires pour réaliser notre étude. J'en profite pour leur souhaiter une bonne continuation dans le domaine d'élaboration des nouveaux matériaux.

Enfin je remercie tous les membres du centre CURIE, qui ont, de près ou de loin, contribué à ce résultat.

TABLE DES MATIERS

TABLE DES MATIERS	1
I.INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I :	9
GENERALITES	9
I La céramique : Historique et Définition	10
I.1.Historique	10
I.2 Définitions	10
I.3 Les propriétés diélectrique des céramiques	10
I.3.1 La polarisation d'un milieu Diélectrique	11
I.3.2 Grandeurs des milieux diélectriques	11
I.4 Types de polarisation diélectrique.	12
I.4.1 Types de polarisation :	12
I.4.2 Polarisation électronique des atomes et des ions	13
I.4.3 Polarisation des molécules	13
I.5 Point de Curie	14
I.6 la perte diélectrique et énergétique	15
I.7 Les différents types de diélectriques	17
I.7 .1 Piézoélectrique	17
I.7 .2 Les pyroélectriques.....	17
I.7.3 Les ferroélectriques.....	17
I.8 Les caractéristiques principales de la ferroélectricité	18
I.8.1 Cycle d'hystérésis	18
I.8.2 Symétrie et propriétés ferroélectriques.....	18
I.9 Température de curie et transition de phase.	19
I.9.1 Transition de type displacif :	19
I.9.2 Transition de type ordre-désordre.....	20
I.9.3 Domaine ferroélectrique	20
I.9.4 Ferroélectrique classiques et relaxeur	21
I.10 La conduction dans les diélectriques	22
I.10.1Les principaux modes de conduction dans les structures MIM.....	23
I.10.2 La fiabilité des diélectriques :.....	23
I.11Relaxations du type Debye.....	23

I.11.1 Distribution des temps de relaxation	24
I.12 Origines de la relaxation diélectrique	24
I.12.1 Modèle de la conduction par saut (ionique):	24
I.12.2 Contribution des effets d'interface dans le comportement fréquentiel	25
I.12.3 Etudes des charges d'espace	27
I.13 Les mesures des propriétés diélectriques	28
I.14 généralités sur les oxydes mixtes	29
I.15 Structure Pérovskite et Ilménite.	30
I.15.1 Description de la structure pérovskite.	30
I.15.2 Condition de stabilité d'une structure pérovskite.....	31
I.15.3 la distorsion de la structure idéale	32
I.15.4 Description de la structure ilménite de composé CdTiO ₃	32
I.16 Applications des matériaux ferroélectriques	33
I.17 Généralités sur le magnétisme.....	34
I.17.1 Magnétisme de la matière	34
I.17.2 Le magnétisme d'un atome.....	34
I.18 Les différentes classes de matériaux magnétiques.....	35
I.18.1 Le diamagnétisme	35
I.18.2 Le paramagnétisme	36
I.18.3 Ferromagnétisme	37
I.18.4 Cycle d'hystérésis	38
I.18.5 Ferrimagnétisme.	39
I.18.6 Antiferromagnétisme	39
Références bibliographiques	42
Liste des figures	46
Liste des Tableaux	48
CHAPITRE II :	50
II. INTRODUCTION	51
II.1 Procédés de synthèse des poudres céramiques et des échantillons	51
II.1.1 Introduction.....	51
II.2 Différents procédés de préparation des céramiques	52
II.2.1 Les synthèses par voie liquide (chimique).....	52
II.2.2 La synthèse hydrothermale	55
II.2.3 Synthèse par précipitation.....	56

II-2.4 Synthèse par micro-ondes.....	56
II.2.5 Les synthèses par voie solide.....	57
II.3 Techniques de caractérisation	58
II.3.1-Caractérisation physiques par DSC	58
II.3.3 Analyse radio cristallographique sur poudre (rayon X).....	59
II.3.4 Spectroscopie Raman.....	61
II.3.5 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	63
II.3.6 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	63
II.3.7 La spectroscopie UV-Visible	65
II.3.8 Photoluminescence	66
II.3.9 Caractérisation magnétique des échantillons	68
II.3.10 Mesure par Effet Kerr Magnéto-Optique.....	71
II.3.11 Technique de caractérisation magnétiques dynamique.....	71
II.3.11 SQUID	72
Référence Bibliographique.....	73
Liste des Figures	76
CHAPITRE III :.....	78
III. INTRODUCTION	79
III.1 L'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de titane de cadmium pur par la voie sol-gel	79
III.2 Préparation de titanate de cadmium dope au fer.....	79
III.4 Caractérisation structurales des poudres CdTiO ₃	83
III.6 Effets du broyage et du traitement thermique sur la transition structurale et les propriétés optiques de CdTiO ₃	95
III.7 Etude diélectrique du titanate de cadmium (CdTiO ₃)	97
III.7.2 Mesures Expérimentale.....	97
III.7.4 Comportement de la permittivité et des pertes en fonction de la température et de la fréquence	98
III.7.5 Etudes de la conductivité	101
III.7.6 Etudes d'impédance complexe.....	103
Conclusions.....	105
III.8 Approche développée pour Interpréter la transition d'ilménite vers Pérovskite.....	106
III.8.1 Effet de température sur la stabilité de la structure.....	106
III.9 Elaboration et Caractérisation de l'oxyde de titanate de cadmium dopé au Fer	107
III.9.1 Introduction.....	107
III.9.2 Introduction des substituants	108

III.9.3 Les caractérisations des poudres de Titanate de Cadmium dopé par le Fer	109
III.10 Effet de dopage sur Taille des cristallites et paramètres de la maille.....	111
III.11 Etudes optiques des $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ pour des applications photovoltaïques.....	111
III.11.1 Introduction.....	111
III.7.2 Évolution du gap en fonction du taux de fer.....	114
III.7.3 Photovoltaïque à base des pérovskites.....	115
III.7.4 Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque	116
III.7.4 Rendement d'une cellule photovoltaïque.....	117
III.7.5 Choix de l'absorbeur pour une cellule solaire photovoltaïque	118
Conclusion	119
Lise des Figures.....	124
Liste des Tableaux	125
Chapitre IV :	128
IV.A RPE Etude par résonance paramagnétique Electronique.....	129
IV.A.2 Principe théorique de la RPE.....	130
IV.A.3 Condition de résonance :	130
IV.A.5 Le facteur de Landé, g_e	131
IV.A.6 Mesures expérimentales d'EPR pour $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$	131
IV.B- Etude d'ilménites $Cd(1-x)Fe_xTiO_3$ avec ($x=1$) par photoluminescence à l'ambiante	133
IV.B.1 GENERALITES.....	133
IV.B.2 Photoluminescence dans les semi-conducteurs.....	133
IV.B.3: Propriétés optoélectroniques des oxydes ABO_3	134
IV.B.4 : La technique de Photoluminescence	135
IV.B.5 : Mécanismes de photoluminescence dans les $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ avec ($x=1$).....	136
IV.B.6 Résultats expérimentales de Photoluminescence de $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$	137
IV.B.8 Autres transitions optiques.....	139
IV.C Etudes magnétiques de $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ ($x=1\%$)	142
IV.C.4 Appareil de mesure magnétique.....	142
IV.C.6 Les mesures magnétiques.....	143
IV.C.8 Etude magnétique et simulation de comportement magnétique.....	145
IV.C.11 Conclusion.....	152
IV.C.12 Perspectives	153
CONCLUSION GENERALE	154
Reference bibliographies.....	156

INTRODUCTION GENERALE

I.INTRODUCTION GENERALE

A partir des années soixante, et grâce à ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et électrostrictives, les pérovskites de type ABO_3 ont connu des recherches importantes, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb et de baryum. Mais il y a d'autres à base de cadmium, c'est le composé $CdTiO_3$. Qui a suscité le plus d'intérêt en raison de ses excellentes propriétés physico-chimiques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes. En conséquence, ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés sans plomb ni baryum [1-11]. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter les propriétés adéquates, le titane de cadmium ($CdTiO_3$), Aujourd'hui, les caractéristiques physiques et structurales de la plupart de ces pérovskites sont assez bien comprises. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [12-14], qui permet de fabriquer des matériaux très utilisés dans différents domaines. L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation physique de nouvelles céramiques de structure pérovskite à base de cadmium, mais également de relier leurs propriétés ferroélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure. L'idée de départ de ce travail est une étude antérieure du système $CdTiO_3$ [12] dans laquelle M. Kharkwal avait montré que l'insertion du Nicle et de Zin dans le réseau du titanate de cadmium présente des propriétés optiques très importantes. Les principales techniques de caractérisation utilisées dans ce travail seront présentées (Chapitre II). Les compositions étudiées correspondent à la formulation suivante : $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$.

Nous avons d'une part utilisé, la voie sol-gel pour la préparation des poudres céramiques $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ ($x=1\%$). En plus de son principe très simple et son coût de mise en œuvre très modéré, la méthode sol-gel permet un bon contrôle de la stœchiométrie et de l'homogénéité chimique et favorise une bonne cristallisation à basse température. Les échantillons sont préparés par réaction en phase poudre (calcination), après mise en forme, densifiées par traitement thermique à haute température, dans le but de s'assurer de la structure des matériaux et pour déterminer le comportement de certaines propriétés physico-chimiques et optiques en fonction du dopage et de température. La microstructure, et les propriétés physico-chimiques seront caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectre infrarouge, VSM et RPE. La nature des phases, sera déterminée en fonction de la température et du degré de substitution à partir des résultats des mesures structurales et optiques (Chapitres III et IV). Les familles de ABO_3 ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications en raison de leur structure relativement simple et la possibilité de modifier leurs caractéristiques physiques par des substitutions ioniques sur les deux sites (A et B), qui offrent des propriétés piézoélectriques, optiques non linéaires, électro optiques [15]. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples utilisations performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces, ou sous forme de fibres monocristallines, dans des domaines aussi variés que l'électronique (condensateurs) [16], les mémoires ferroélectriques (dispositifs DRAM et

NVRAM) et optique (shutters) [17-19], modulateurs spatiaux de lumière [20], détecteurs infrarouge, filtres haute fréquences et guides d'ondes optiques,...) [21-25].

Le dopage a généralement pour but l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [26]. L'objectif principal de cette thèse est d'obtenir un tas de données le plus complet possible sur les propriétés physico-chimiques, pour bien comprendre le comportement électrique et magnétiques des CdTiO_3 . Notre travail sera alors mené d'une part sur l'étude physicochimique de notre composé, l'effet de température de calcination et aussi le dopage par Fe (Fer), afin d'améliorer les propriétés Physico-chimiques de ce dernier.

Nous possédons au sein du laboratoire LPTA d'un banc d'acétate qui permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité optique. Les caractérisations magnétiques de ce travail sont respectivement réalisées en collaboration entre le Laboratoire de Physique théorique et appliqué de la Faculté des Sciences Dhar Elmehraz (FSDM) de l'université Mohamed Ben Abdallah de Fès au Maroc et le département de physique, faculté de Science, ingénierie et technologie de l'université de sud Afrique, et le laboratoire LSSC de la FST de Fès.

Le corps de mon manuscrit se découpe en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une présentation générale sur les matériaux ferroélectriques et sur les grandeurs physiques qui caractérisent les céramiques, leurs structures de type ABO_3 et leurs applications industrielles sont mises en évidence. Ce chapitre présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites et ilménite et sur leurs propriétés associées. Dans le deuxième chapitre nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes des caractérisations physicochimiques et diélectriques des matériaux. Nous développerons tout d'abord les résultats obtenus par Les techniques de caractérisation. Dans un second temps, une étude plus large de la structure et des propriétés du système de titanates de cadmium dopés au Fer a été entreprise afin de déterminer l'influence de Fer sur les transitions de phase. Enfin, nous présenterons une discussion approfondie dans laquelle nous tenterons de corréler les caractéristiques structurales avec les propriétés physiques. En l'occurrence, nous proposerons un modèle expliquant l'origine de l'évolution structurale en fonction de la température. Chapitre 3 est consacré à la synthèse par voie sol-gel de composé $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ avec ($x=1$), et leurs caractérisations, et à l'étude de l'effet de dopage par le Fer sur les propriétés physico-chimique de pérovskites. Dans le dernier chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les propriétés magnétique de titanates de cadmium dopés au Fer. Puis, nous détaillons ensuite les techniques de caractérisations utilisées pour déterminer les transitions magnétiques pour les titanates de cadmium dopés au Fer. Enfin la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail, et une perspective sur de futurs développements de ces systèmes sera proposée.

CHAPITRE I :

GENERALITES

I La céramique : Historique et Définition

I.1.Historique

Les céramiques ont été longtemps utilisées dans le quotidien et dans le sacré avant de devenir un objet d'art. L'évolution de la pratique vers une maîtrise de l'esthétique est riche en recherche et en élaboration. A partir du VII^{ème} siècle avant J.C, les Grecs maîtrisaient des techniques de décor complexes. Ils utilisaient une pâte riche en oxyde de fer pour fabriquer des vases à figures à différentes couleurs. Dans les anciennes civilisations, les potiers utilisèrent notamment la technique de la céramique sigillée. Ces céramiques d'une belle couleur rouge, présentant le plus souvent un décor en relief, étaient moulées et non plus tournées.

Les Arabes ont introduit la technique de la poterie vernissée en Europe au X^{ème} siècle. Cette technique de la terre vernissée a ensuite été redécouverte en France vers le XIV^{ème} siècle, notamment grâce aux Travaux sur l'émail de Bernard Palissy.

I.2 Définitions

Le mot céramique désigne souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles, et l'ensemble des objets fabriqués en terre qui ont subi une transformation physico-chimique irréversible au cours d'une cuisson à température plus ou moins élevée, mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (frittage)[27]. Les procédés de fabrication des céramiques sont ajustables afin de pouvoir adapter leurs propriétés diélectriques, mécaniques et piézoélectriques à la demande. La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire contenant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure I.1 [28].

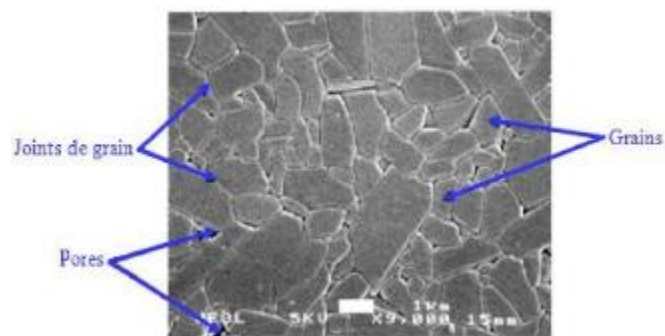


Figure. I.1: Surface céramique polie contenant les grains monocristallins, joints de grains et pores [28].

I.3 Les propriétés diélectrique des céramiques

Un diélectrique est une substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable par un champ électrique. A la différence d'un métal ou d'un semi-conducteur contenant des charges libres, les matériaux diélectriques possèdent des charges localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre. Les isolants

sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée ils sont caractérisés par une largeur importante de bande interdite (5ev). Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaisons sont fortement localisés.

Malgré la propriété physique principale d'un milieu diélectrique est de ne pas conduire le courant, il présente de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée au champ électrique appliqué. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative (ϵ_r) ou la constante diélectrique [27], dans un isolant, le champ électriques pénètre au cœur d'un matériau et agit sur les porteurs des charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport au charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique, c'est le phénomène de polarisation.

Pour un isolant, le champ électrique peut atteindre des valeurs très élevées pour agir sur les atomes ou les molécules et pour modifier leurs polarisations, à l'inverse d'un conducteur où un champ relativement faible donne lieu à un courant électrique.

I.3.1 La polarisation d'un milieu Diélectrique

L'interaction entre un diélectrique et un champ électrique se traduit par la création d'une polarisation \vec{P} reliée au niveau microscopique à ce champ électrique par la polarisabilité. La polarisation est une grandeur physique macroscopique représentant la densité de dipôles électriques, dont l'unité dans le Système international est le C/m². Dans un diélectrique parfait, il n'y a plus de charges électriques libres. En particulier, un champ électrique appliqué ne provoque pas de courant électrique. Mais les charges électriques localisées sont susceptibles de vibrer ou de se déplacer sur de petites distances sous l'influence d'un champ électrique \vec{E} .

I.3.2 Grandeurs des milieux diélectriques

L'application d'un champ électrique \vec{E} sur des charges libres placées entre deux armatures métalliques dans le vide, donne l'apparition d'un champ de déplacement électrique \vec{D} s'écrit (eq : I.1) [29] :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{P} - \vec{E} \quad (\text{eq : I.1})$$

Où $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ est la permittivité du vide.

Si on introduit un matériau diélectrique linéaire, homogène, et isotrope, entre les deux armatures, il faut alors tenir compte de l'aptitude de ce matériau à se polariser sous l'action du champ électrique appliqué, uniformément réparti dans tout son volume. Le déplacement électrique est alors défini par (eq : I.2) :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{eq : I.2})$$

Avec

$$\vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{eq : I.3})$$

Où \vec{P} représente la polarisation diélectrique (ou moment dipolaire par unité de volume), N_0 est la densité de dipôles intrinsèques, α_g est la polarisabilité globale (électronique, ionique et d'orientation), χ est la susceptibilité diélectrique, et ϵ_r est la permittivité relative du matériau.

Dans les matériaux isolants, La polarisation d'un matériau ne suit pas instantanément le champ électrique appliqué, ce retard se traduit par une différence de phase en régime sinusoïdal. La permittivité est alors présentée comme une fonction complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{eq : I.4})$$

Où $\varepsilon'(\omega)$ est reliée à l'énergie stockée dans le matériau, $\varepsilon''(\omega)$ est reliée à la dissipation d'énergie. Ces deux grandeurs physiques sont reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [30] :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u\varepsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (\text{eq : I.5})$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(u) - \varepsilon_\infty}{u^2 - \omega^2} du \quad (\text{eq : I.6})$$

Où u est une variable réelle d'intégration, et ε_∞ est la permittivité à fréquence infinie.

I.4 Types de polarisation diélectrique.

Un matériau diélectrique possède des dipôles électriques dont le moment dipolaire a pour expression :

$$\vec{\mu} = Q\vec{d} \quad (\text{eq : I.7})$$

Où Q est la charge ponctuelle, et où d la distance séparant les deux charges.

Selon la polarisabilité des entités polaires dans le matériau, différents types de polarisation diélectrique peuvent être identifiées. En général, on distingue quatre types de polarisation, présentés ici suivant leur sensibilité à la fréquence d'excitation : électronique, atomique, d'orientation et de charges d'espace (Tableau I.1).

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée entre 10^8 et $10^{16} \Omega\text{m}$, en courant continue, qui ne laisse passer aucun courant dans le circuit électrique car ils contiennent très peu d'électrons libres. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en haute tension continue. En haute tension alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif. Un diélectrique est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Au-delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant le diélectrique en suivant un chemin formé par l'arc. Dans ce cas, le matériau est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage.

I.4.1 Types de polarisation :

- 1- **Polarisation électronique** : c'est un déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ E . Dans ce cas, la polarisation se produit rapidement durant un bref moment (de l'ordre de 10^{-15} s). Elle se produit dans les atomes et les ions.
- 2- **Polarisation ionique (Atomique)** : se trouve dans les cristaux ioniques. Elle est due au déplacement en sens contraires des ions de signes opposés. Cette polarisation s'établit plus lentement que la précédente, elle se manifeste jusqu'à des fréquences comprises entre les hyperfréquences et l'infrarouge, de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} s.
- 3- **Polarisation dipolaire (d'orientation)** : Ce type de polarisation se manifestant jusqu'à des fréquences comprises entre 1 kHz et 1 MHz, caractérise les diélectriques polaires

dans laquelle les dipôles s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué, En l'absence de champ, les dipôles sont orientés de façon désordonnée, de telle façon que la polarisation globale est pratiquement nulle. Pour cette raison, la polarisation d'orientation est influencée et liée avec l'agitation thermique des molécules, la température exerce un effet important sur ce type de polarisation.

- 4- Polarisation interfaciale :** Les porteurs de charges, existants dans un diélectrique, migrent sous l'effet du champ électrique, et ont tendance à se concentrer autour de défauts tels que les impuretés, les lacunes, les joints de grains. Elle résulte des accumulations locales de charges dues à l'ensemble des phénomènes de migration. Le temps d'établissement de Polarisation interfaciale est le plus long de tous : il peut atteindre plusieurs minutes.

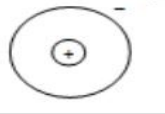
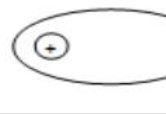






Type de polarisation	Sans champ électrique	Avec champ électrique
Électronique		
Atomique		
D'orientation		
De charge d'espace		

Tableau I.1 : Représentation des différents types de polarisation [31].

Lors de l'application d'un champ électrique, ces types de polarisation apparaissent selon leur temps de relaxation respectifs. Lorsque la fréquence augmente, les contributions de chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres suivis d'un pic qui apparaît à chaque fois sur la partie imaginaire de la permittivité correspondant à la relaxation de l'espèce concernée. Les contributions instantanées de chaque type de polarisation dépendent de la gamme de fréquence appliquée.

I.4.2 Polarisation électronique des atomes et des ions

Les couches électroniques des alcalins se déforment facilement et leur polarisation électronique est élevée, à l'inverse les gaz rares ont une faible polarisation. Les électrons d'un ion positif étant plus fortement liés que ceux de l'atome de même nombre d'électrons, leur polarisation électronique est plus faible ; c'est l'inverse qui se produit pour un ion négatif.

I.4.3 Polarisation des molécules

I.4.3.1 Molécules apolaires.

La distribution symétrique des électrons sur toute la molécule et la répartition des charges créées par des liaisons polaires de façon symétrique entraînent l'apolarité d'une molécule en faisant coïncider les barycentres des charges positives et négatives : c'est le cas des molécules

diatomiques constituées d'atomes identiques, des molécules linéaires telles qu'O₂, à symétrie tétragonale comme CH₄ et CCl₄. L'application d'un champ électrique extérieur provoque à la fois la distorsion du nuage électronique (polarisation électronique) et une modification de la position des noyaux à l'intérieur de la molécule (polarisation atomique).

1.4.3.2 Molécules polaires

L'application d'un champ électrique extérieur sur Les molécules polaires possédant souvent plusieurs vecteurs dipôles provoque une orientation des dipôles dans la direction du champ appliqué. Cette polarisation est appelée polarisation d'orientation. Elle dépend très fortement de la température comme le montre une théorie faisant intervenir le facteur de Boltzmann et la fonction de Langevin.

1.5 Point de Curie

La température de Curie T_c est la température de transition paraélectrique ferroélectrique, la plupart des ferroélectriques présentent une phase paraélectrique à haute température. La polarisation rémanente d'un matériau ferroélectrique décroît avec la température et s'annule au-dessus de la température de curie T_c. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique est dans un état paraélectrique non polaire où les moments dipolaires à l'intérieur d'un même domaine sont complètement désordonnés. La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique [32]. L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r présente à T_c une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ϵ'_r . Dans le domaine paraélectrique, elle suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T-T_c} \quad (\text{eq : I.8})$$

Où C'est la constante de Curie.

Pour les matériaux ferroélectriques on distingue deux transitions de phase, le premier est discontinu (première ordre) où les variations thermiques de permittivités et de la polarisation sont discontinues. La deuxième transition est continue (deuxième ordre), elle est caractérisée par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation.

Remarque :

Transition de premier ordre : La température de Curie-weiss T₀ est inférieure à la température de Curie T_c. (Figure I.2.a).

Transition de deuxième ordre : La température de Curie-Weiss T₀ est égale à la température de Curie T_c (Figure I.2.b).

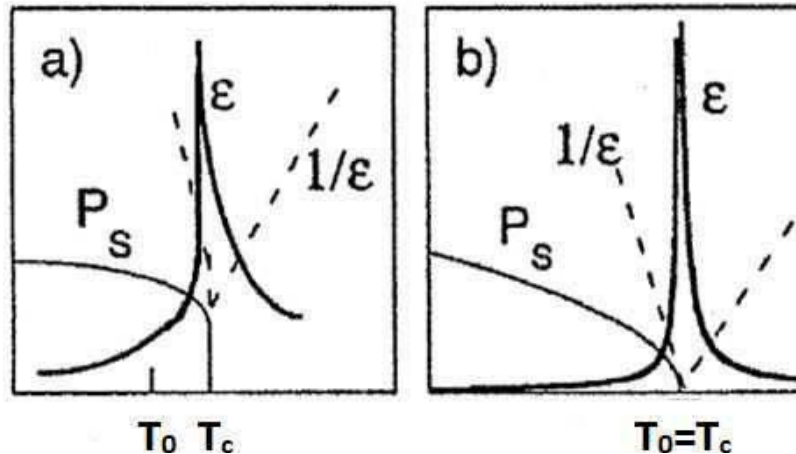


Figure I.2: Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).

I.6 la perte diélectrique et énergétique

La perte diélectrique et énergétique est due au retard ou au déphasage δ entre le champ électrique appliqué \vec{E} et la polarisation, ce retard est l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie. La permittivité (ou constante diélectrique) caractérise la réponse du milieu considéré à un champ électrique appliqué. Elle décrit donc l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges [33]. Elle est représentée par la lettre epsilon (ϵ) et exprimée en picofarad/mètre. La permittivité absolue d'un matériau est le produit de sa permittivité relative multipliée par la permittivité du vide selon la formule :

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} = 8.85 \text{ pF/m}$$

Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la polarisation macroscopique s'écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{Eq : I.9})$$

Où χ est la susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

Les équations de Maxwell permettent de relier la polarisation et le champ électrique au vecteur d'induction électrique D:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{eq : I.10})$$

Où $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ est la permittivité du matériau et $\epsilon_r = 1 + \chi$ sa permittivité relative.

Considérons un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ appliqué à l'échantillon ferroélectrique. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la polarisation qu'un champ électrique externe induit dans ce matériau est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement et d'orientation de charges ayant leurs propres dynamiques et leurs propres constantes de temps. De ce fait le temps d'établissement de la polarisation induit un déphasage δ pouvant apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite.

Par conséquent, la permittivité est définie comme une grandeur complexe $\epsilon^*(\omega)$ dépendant de la fréquence du champ :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (\text{eq : I.11})$$

Et on peut alors écrire le coefficient de pertes :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{eq : I.12})$$

Cette grandeur (en %) correspond aux pertes diélectriques. Les pertes diélectriques traduisent l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait. Le courant de fuite est le responsable major de pertes diélectriques et énergétiques : les électrons libres, les " trous ", peuvent migrer à travers le matériau. Les variations de la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ avec la fréquence apportent des informations importantes lors de l'étude des interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. [34,35] (Figure I.3).

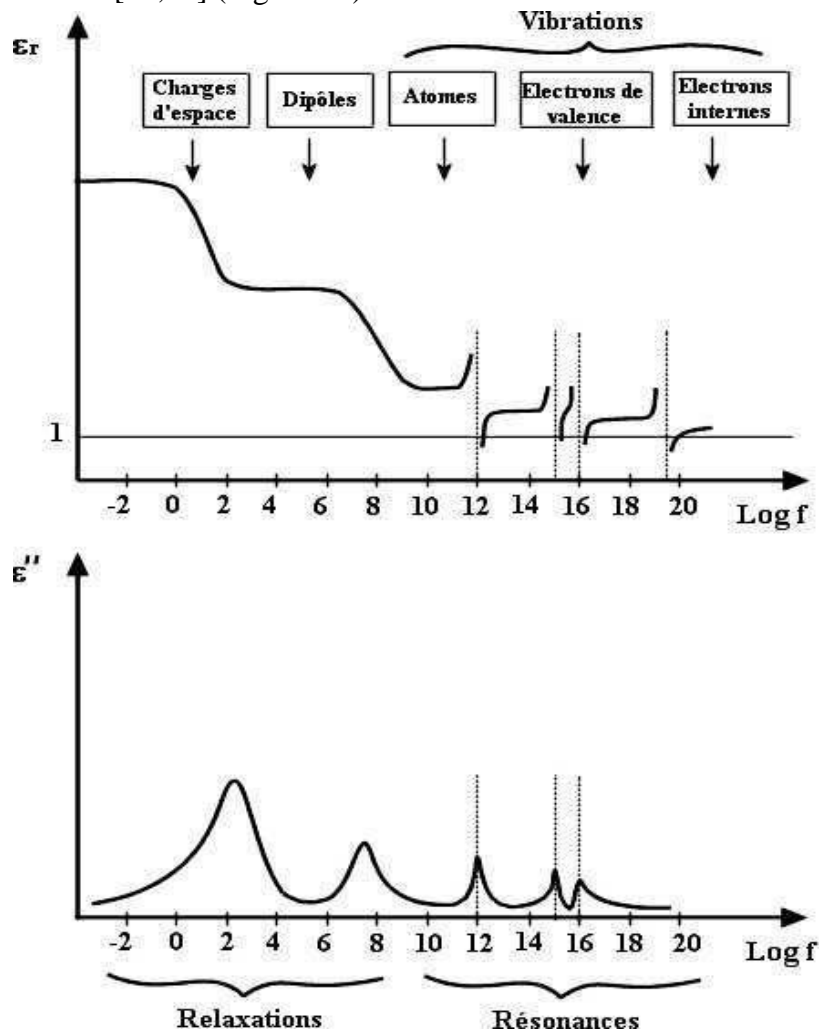


Figure I. 3: Phénomènes de dispersion diélectrique associées aux différents types de polarisabilité. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie.

Dans le cas des polarisations électroniques et polarisations ioniques, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérés comme des oscillateurs harmoniques. Par contre dans les deux processus de polarisation d'orientation et polarisation des charges d'espace, les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Le temps de relaxation diélectrique mesure le temps nécessaire au rétablissement de la neutralité électrique.

I.7 Les différents types de diélectriques

I.7.1 Piézoélectrique

La piézoélectricité est la propriété de certains corps de se polariser électriquement (générer un champ ou un potentiel électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique. Il y a plusieurs matériaux possédant des propriétés piézoélectriques :

- le quartz ;
- la topaze ;
- la tourmaline ;
- les céramiques de structure cristalline perovskite ou de structures tungstène-bronze ;
- les polymères à base de fibres de caoutchouc, laine, cheveux, bois et soie

I.7.2 Les pyroélectriques

Les pyroélectriques sont des matériaux dont la polarisation spontanée est sensible à la température, Parmi les classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, pour lesquels la polarisation spontanée varie et peut même être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur, leurs propriétés peuvent être expliquées par leur structure cristalline qui est telle que des dipôles existent naturellement du fait de la non coïncidence des centres de gravité des charges positives et des charges négatives. Il apparaît donc une polarisation spontanée P_s variable avec la température par suite des modifications qu'entraîne celle-ci sur la structure cristalline et en particulier sur la dimension de la maille cristalline.

I.7.3 Les ferroélectriques

Dans un ferroélectrique, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et conduit à l'existence d'un dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie. La déformation causée par l'effort de compression génère une séparation des centres des charges positives et négatives ; d'où l'apparition d'une polarisation même en l'absence du champ électrique appliqué. (Figure I.4).

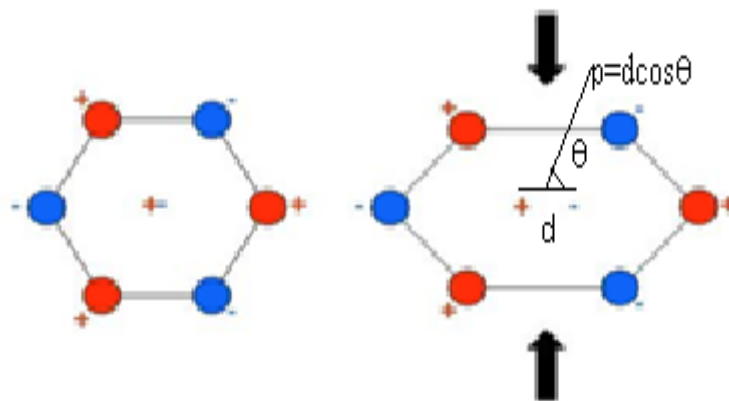


Figure I.4 : séparation des centres des charges positives et négatives.

Effet direct : Déformation mécanique \Rightarrow Tension
 Effet indirect : Tension \Rightarrow Déformation mécanique

I.8 Les caractéristiques principales de la ferroélectricité

La ferroélectricité a été découverte par Valasek au début des années 1921 dans le sel de Seignette, un sel de composition chimique et de structure cristallographique complexe. Le préfixe ferro a été choisi en raison des très nombreuses analogies entre ces matériaux et les matériaux ferromagnétiques.

I.8.1 Cycle d'hystérésis

Le couplage ferroélectrique provoque, localement, un alignement des moments dipolaires les uns par rapport aux autres. On appelle domaine ferroélectrique, chaque région dans laquelle tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres. Dans un échantillon homogène à température uniforme, chaque domaine présente une polarisation spontanée P_s de même valeur absolue, par contre varie d'un domaine à l'autre, de sorte que le moment dipolaire total de l'échantillon peut être nul.

L'application d'un champ électrique augmente l'énergie des domaines. Au fur et à mesure que le champ croît, la fraction en volume des domaines alignés parallèlement à E augmente donc, jusqu'à ce que l'échantillon complet ne devienne lui-même qu'un seul domaine, pour $E > E_s$ (figure I.5). La variation de la structure des domaines étant un phénomène irréversible, la fonction $P(E)$ est fortement non linéaire dans la région $0 < E < E_s$.

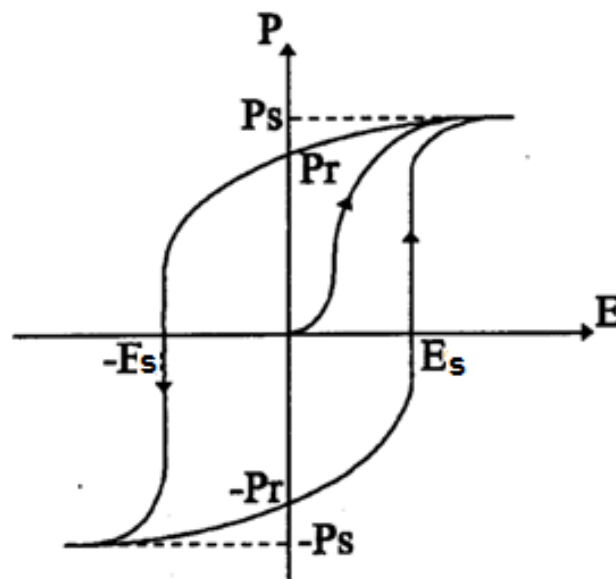


Figure. I.5 Cycle d'hystérésis ferroélectrique

I.8.2 Symétrie et propriétés ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La figure I.6 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux.

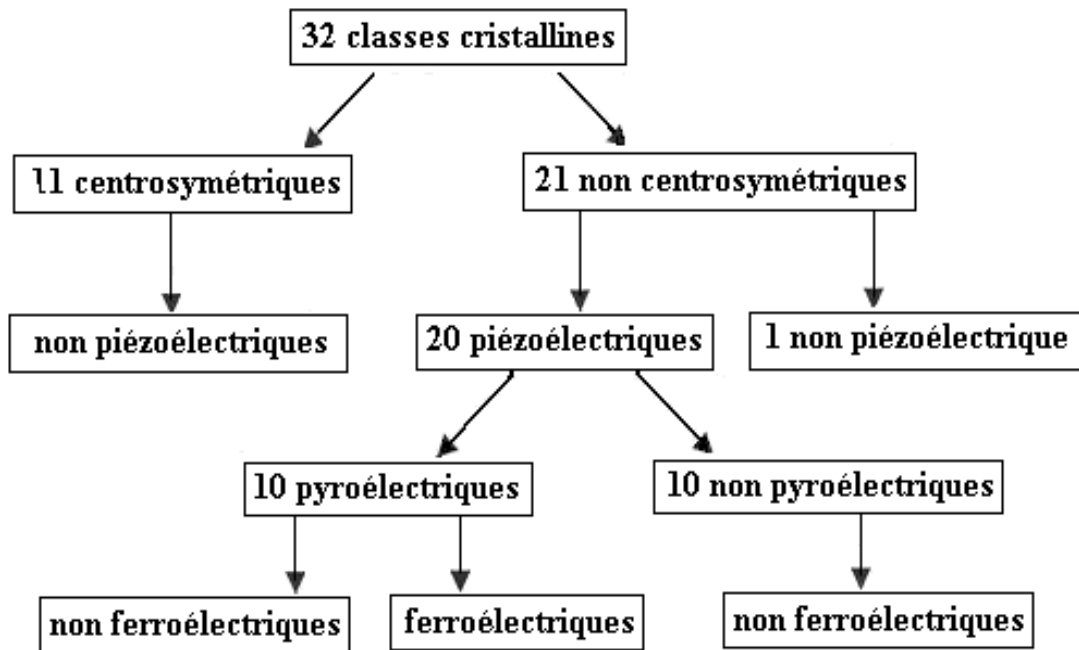


Figure I.6 : Organigramme des classes cristallines

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont centrosymétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre d'inversion (noncentrosymétrie) et présentent un ou plusieurs axes de symétrie particuliers. L'application d'une contrainte mécanique entraîne l'apparition de charges aux surfaces de ces cristaux. Ce phénomène est nommé effet piézoélectrique direct. À l'inverse, l'application d'un champ électrique sur le cristal engendre une déformation de celui-ci, c'est l'effet piézoélectrique inverse.

Par ailleurs, 10 de ces 20 groupes ponctuels possèdent un axe polaire unique suivant lequel il existe une polarisation spontanée P_s (les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus). Celle-ci peut être exprimée soit sous la forme d'un moment dipolaire par unité de volume, soit sous la forme d'une charge par unité de surface. Par ailleurs, la polarisation spontanée dépend de la température : lors d'une variation de température, une variation des charges aux surfaces du cristal est observée. Ce phénomène se nomme effet pyroélectrique. On le caractérise par le coefficient pyroélectrique $p = -dP_s/dT$.

Parmi les cristaux pyroélectriques, certains peuvent voir leur polarisation spontanée s'inverser sous l'action d'un champ électrique extérieur appliqué dans le sens opposé à la polarisation spontanée du cristal. De tels cristaux sont nommés cristaux ferroélectriques.

I.9 Température de curie et transition de phase.

I.9.1 Transition de type displacif :

Les ions ou atomes se déplacent faiblement par rapport aux distances interatomiques. La maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. Des effets thermiques importants sont observés. Lorsque le déplacement des cations et des anions se fait dans des directions opposées, ce type de transition conduit à l'apparition de propriétés ferroélectriques comme dans le cas de titanate de baryum ou de plomb (Figure I.7).

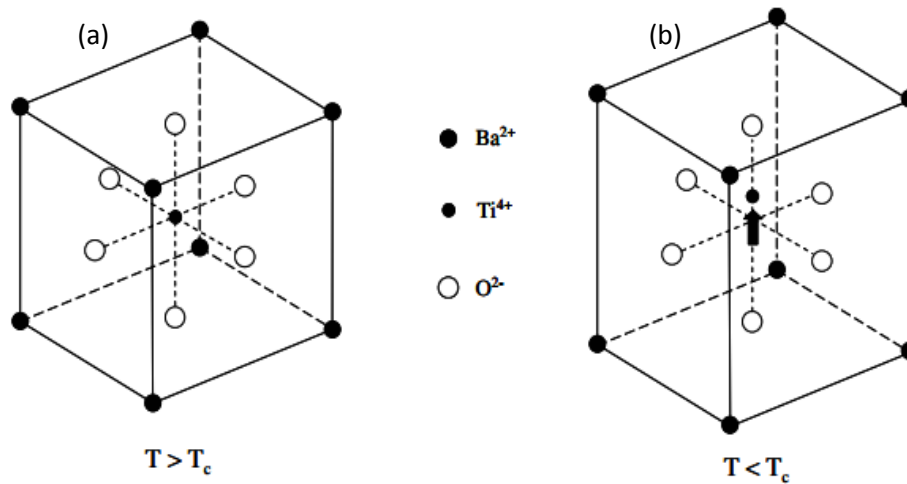


Figure I.7: Déplacement des ions de BaTiO₃ lors de la transition de phase displacive cubique → tétragonale.

I.9.2 Transition de type ordre-désordre.

C'est une transition de deuxième ordre, elle est due au réarrangement des ions dans la maille. Elle se caractérise par une décroissance continue de la polarisation spontanée, en fonction de la température, jusqu'à l'annulation au point de Curie. Dans certains cas, des moments dipolaires existent au-dessus de la température de Curie (T_c) mais ils sont désordonnés (Figure I.8 : partie gauche). A T_c , ces moments s'ordonnent (Figure 8 : partie droite), ce qui conduit à un changement des propriétés. Le cristal est alors ferroélectrique (ou antiferroélectrique si l'ordre s'établit selon deux sens opposés). Un exemple de ce type de transition dans les ferroélectriques est celui de KH₂PO₄ [36].

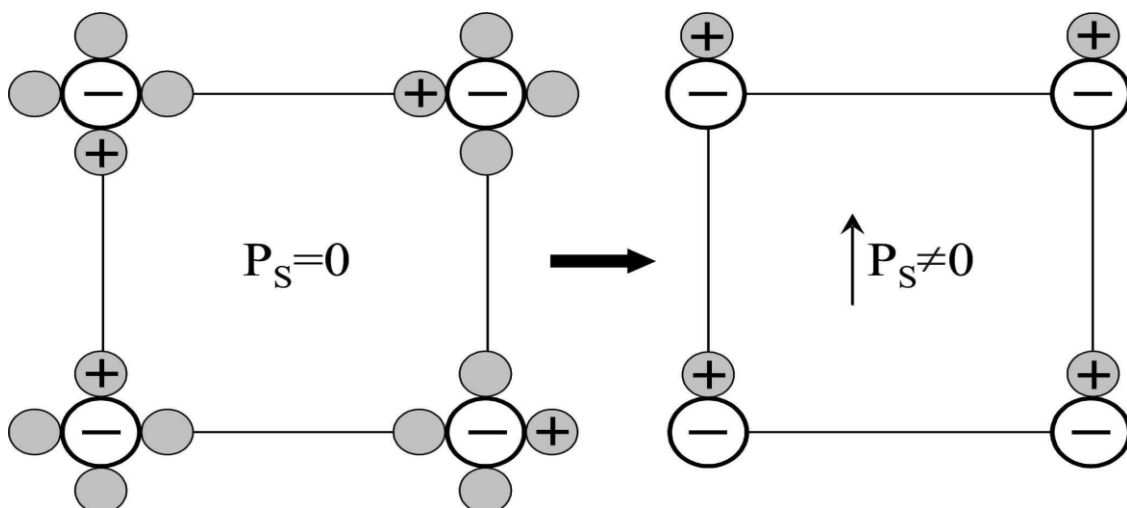


Figure I.8 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique, à $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.

I.9.3 Domaine ferroélectrique

Les ferroélectriques sont des matériaux monocristallins ou polycristallin pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment

dipolaire permanent (Figure I.9). Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes sont définis par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée " mur de domaine ". La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Matthias [37] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO₃ dépend fortement du champ électrique appliqué.

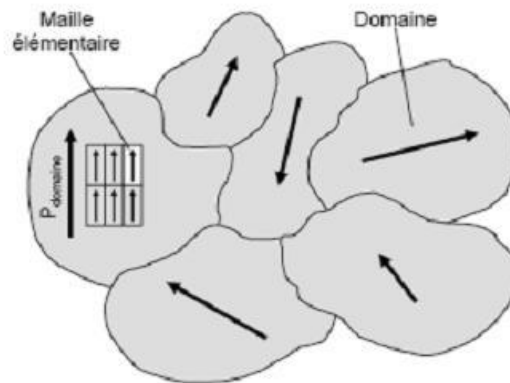


Figure I.9: Illustration de la notion de domaine ferroélectrique.

I.9.4 Ferroélectrique classiques et relaxeur

Les relaxeurs ferroélectriques ou simplement "relaxeurs" présentent des caractéristiques similaires aux ferroélectriques "normaux", telles que l'existence d'un maximum de permittivité en fonction de la température. Toutefois, aucune transition de phase n'est observée à ce maximum, contrairement aux ferroélectriques "normaux". La figure 10 résume les principales caractéristiques des relaxeurs par rapport à celles des ferroélectriques dits normaux qui possèdent une forte polarisation rémanente (P_r) caractéristique d'un ordre ferroélectrique à longue distance (Figure. I.10. a). A l'inverse, la polarisation rémanente d'un relaxeur est beaucoup plus faible, même si de fortes valeurs de polarisation peuvent être atteintes sous champ électrique (Figure. 10.a). La polarisation rémanente d'un relaxeur persiste au-delà de la température du maximum de permittivité T_m (Figure. 10.b), contrairement à un ferroélectrique normal La polarisation s'annule à T_c . La permittivité d'un ferroélectrique normal présente un "pic" fin et aigu à la température de Curie (T_c), dont la position en température est indépendante de la fréquence de mesure. A l'inverse d'un relaxeur, le "pic" de permittivité est très large et la position de son maximum dépend de la fréquence (Fig. I.10.c). Pour $T > T_c$, la permittivité suit une loi de Curie-Weiss pour un ferroélectrique normal. Par contre, pour un relaxeur, un écart à la loi de Curie-Weiss est observé sur plusieurs dizaines de degrés au-dessus de T_m (Figure. I.10.c), il n'est vérifié qu'à plus haute température.

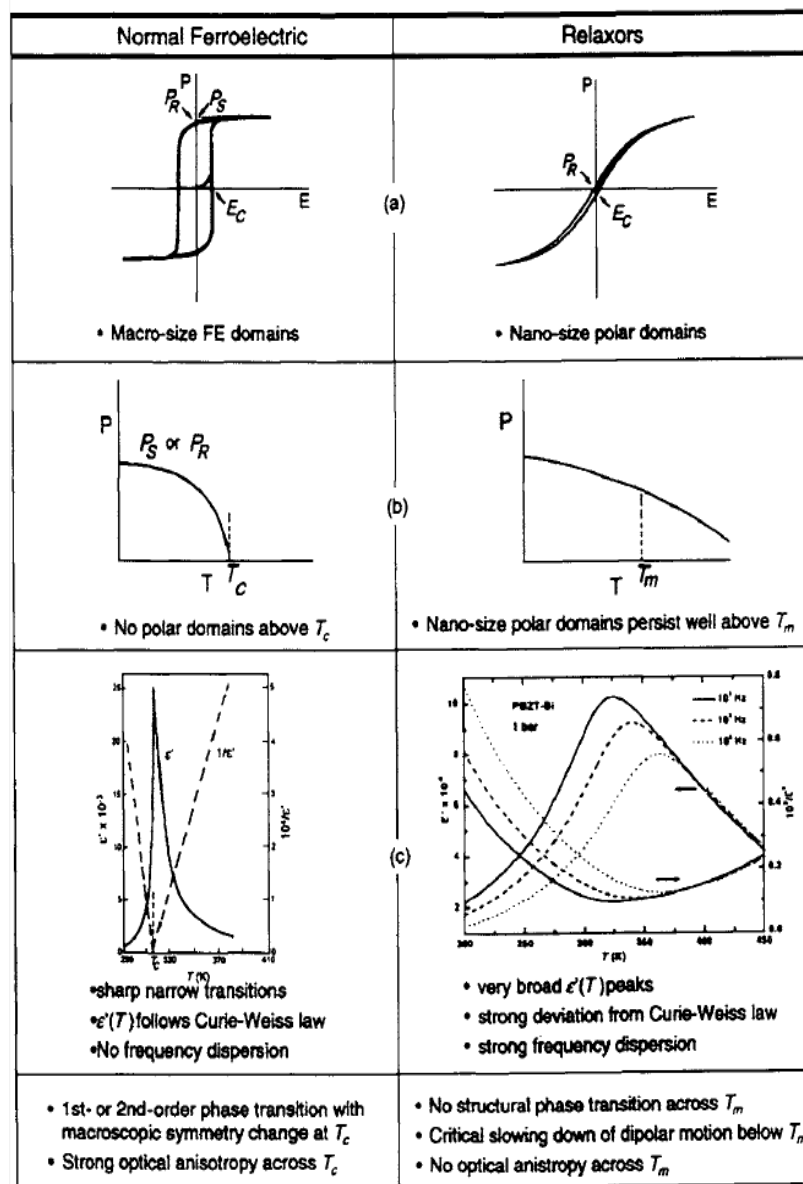


Figure I.10 : Comparaison entre un ferroélectrique “normal” et un relaxeur [38].

I.10 La conduction dans les diélectriques

Durant la conduction, les charges sont en déplacement sur de grandes distances, qui se libèrent et quittent les particules. Par contre, la polarisation est la mise en mouvement élastique des charges mais ne peuvent jamais quitter leurs molécules. La conduction trouvée dans les diélectriques n’est pas due à sa structure de base, mais est assurée par les impuretés existant dans le matériau. En générale, La conductivité se traduit par l’aptitude d’un matériau à laisser passer les charges électriques. La polarisation peut être considérée comme un mouvement élastique. Quand l’effet du champ électrique externe disparaît, les charges reviennent à leur position initiale, ce qui ne se passe jamais pour la conduction. Tandis que la conduction se produit tant que la tension continue est appliquée, la polarisation ne se produit que lors de l’application ou de la suppression de la tension. La polarisation, et donc le courant capacitif, ne subsistent que lorsqu’il s’agit d’une tension alternative. La conductivité électrique σ traduit

cette aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se traduit par la partie imaginaire de la permittivité ε'' et dépend de la fréquence f :

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \quad \text{Avec } \omega \text{ la pulsation (S}^{-1}\text{)} : \omega = 2\pi \cdot f$$

En représentant donc ε'' en fonction de $1/\omega$ à différentes températures, les pentes des droites obtenues donnent accès à l'énergie d'activation des espèces contribuant à la conductivité.

I.10.1 Les principaux modes de conduction dans les structures MIM

Les principaux modes de conduction dans les structures métal_isolant_métal sont réalisés par deux mécanismes :

I.10.1.a Conduction limitée par les interfaces :

Ce type de conduction apparaît généralement pour des champs faibles et des températures élevées. Dans ce cas l'énergie des électrons est supérieure à la barrière énergétique Φ_0 . Les électrons responsables de ce type de conduction sont généralement appelés «porteurs chaud», la conduction par courant tunnel direct ($V < \phi_0$), pour les porteurs ayant une énergie insuffisante pour franchir la barrière de potentiel à l'interface.

I.10.1.b Conduction limitée par le volume :

- 1- La conduction ohmique : Pour des champs électriques très faibles, la conduction électronique suit la loi d'Ohm, $U = R \cdot I$.
- 2- La conduction par sauts : Pour les porteurs dont l'énergie est inférieure à la barrière de potentiel, on peut assister à une conduction par saut de porteurs de pièges en pièges plus connue sous le nom de «hopping». Ce courant est proportionnel au champ électrique comme le courant ohmique.
- 3- La conduction du type Poole-Frenke : Ce type de conduction correspond à l'émission thermoionique d'électrons depuis un piège situé dans le diélectrique. Un fort champ électrique tend à abaisser la barrière énergétique du piège qui va pouvoir libérer plus facilement son électron.

I.10.2 La fiabilité des diélectriques :

Dans certains cas, l'augmentation d'un champ électrique peut induire des problèmes de fiabilité reliés à des claquages thermiques, les diélectriques se dégradent (création de pièges de charges dans le diélectrique). Cette dégradation se manifeste par un claquage du diélectrique [39]. C'est un phénomène localisé dans le diélectrique qui intervient à l'endroit où il est le plus faible. Il apparaît généralement suite à la formation d'un chemin conducteur entre les deux électrodes de part et d'autre du diélectrique. Ce chemin est appelé le chemin de percolation. Il mène à la destruction irréversible du diélectrique qui passe alors de l'état isolant à l'état conducteur. Le claquage situé à l'endroit le plus fragile du diélectrique (défauts localisés favorisant l'apparition d'un chemin de percolation...).

I.11 Relaxations du type Debye

Si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux, c'est le cas idéal où tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ , la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante [40] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i.\omega.\tau} \quad (\text{eq : I.13})$$

I.11.1 Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible. Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye :

- Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i.\omega.\tau)^\alpha} \quad (\text{eq : I.14})$$

Avec $0 < \alpha < 1$

- Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i.\omega.\tau)^\beta} \quad (\text{eq : I.15})$$

Avec $0 < \beta < 1$

- Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i.\omega.\tau)^\alpha)^\beta} \quad (\text{eq : I.16})$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha\beta \leq 1$

I.12 Origines de la relaxation diélectrique

Nous allons présenter quelques mécanismes étant à l'origine du phénomène de relaxation diélectrique, et qui sont reportés dans la littérature.

- La conduction par saut.
- La polarisation d'électrode.
- Relaxation interfaciale.

I.12.1 Modèle de la conduction par saut (ionique):

Le mécanisme Poole-Frenkel décrit au paragraphe précédent est observé pour une faible quantité de pièges. Ces pièges sont considérés alors comme isolés. Lorsque la densité de pièges augmente, le mécanisme de conduction ionique consiste en une série de sauts au-dessus des barrières de potentiel, ce qui permet aux ions de se déplacer d'un état énergétique à l'autre. La présence de défauts dans le diélectrique peut mener à des variations de permittivité avec la

fréquence [41]. En effet, ces défauts constituent des puits de potentiel qui peuvent contenir des charges. Sous certaines conditions, ces charges peuvent passer d'un piège à l'autre et donc se déplacer dans le diélectrique. On peut retrouver dans la figure I.11 une représentation de ce modèle de transition par saut.

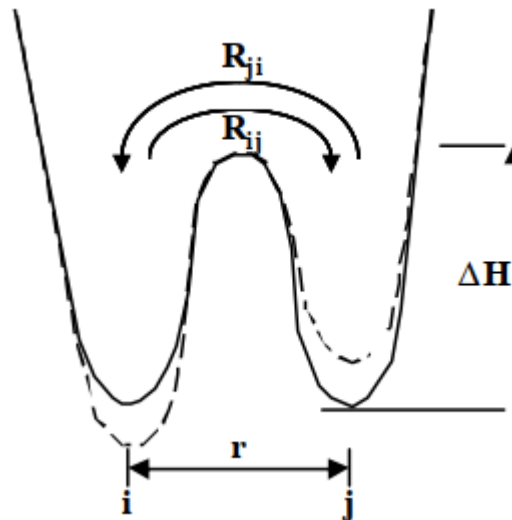


Figure I.11 : Modèle de transition par saut sans champ électrique (trait plein) et avec champ électrique (trait pointillé)

L'application d'un champ électrique a pour effet de diminuer la hauteur de barrière pour sauter d'un puit à l'autre. Cela a pour effet d'augmenter la probabilité de saut. A partir de ce modèle, Jonscher a réussi à montrer que quand le champ électrique est sinusoïdal une contribution du « hopping » à la polarisation apparaît.

I.12.2 Contribution des effets d'interface dans le comportement fréquentiel

Ce comportement est modélisé par deux impédances en série où chacune des impédances est composé d'une capacité en parallèle avec une conductance, avec $C_i = \epsilon_i \epsilon_0 S / d_i$ la capacité et $G_i = \sigma_i / d_i$. Avec ϵ_0 la permittivité du vide et S la surface de la capacité (Figure I.12), ce comportement apparaît entre deux matériaux et traduit par deux mécanismes de relaxation :

- polarisation d'électrode : qui intervient lorsqu'une couche de forte impédance apparaît entre l'électrode et le diélectrique. Cette apparition peut être due à l'accumulation de charges qui ont migré dans l'échantillon, où il y a un mauvais contact entre le diélectrique et l'électrode. Cela a pour effet une forte augmentation de la capacité mesurée en basse fréquence :
- La polarisation interfaciale : Le même comportement que la polarisation d'électrode mais cette fois entre deux diélectriques a été présentée par Maxwell [42]. Ce comportement est appelé le phénomène de polarisation interfaciale.

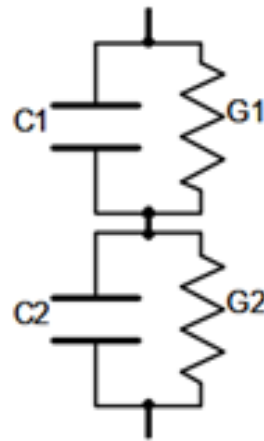


Figure I.12 : Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vue électrique.

Notons aussi le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars [43-44] qui s'inspire directement de celui de Maxwell-Wagner, mais en travaillant sur le comportement d'un diélectrique contenant des impuretés de différentes formes. Ces impuretés ont comme le diélectrique principal une permittivité et une conductivité propre. Sillars a montré que suivant la forme de ces impuretés la permittivité apparente totale peut présenter de très fortes variations en basse fréquence, parfois bien plus fortes que celles du modèle de Maxwell-Wagner (voir figure I.13)

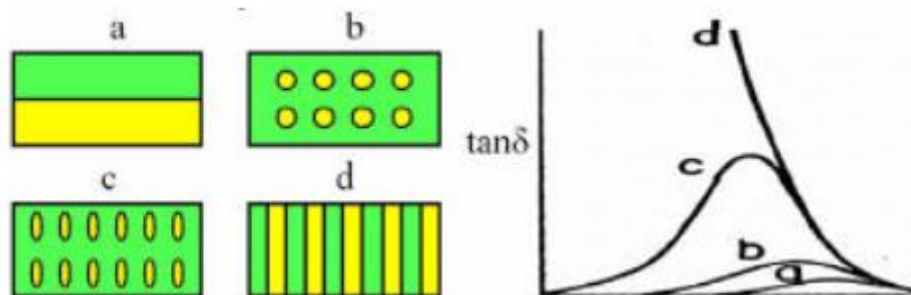


Figure I.13: Modèle de Maxwell-Wagner (a) et Maxwell-Wagner Sillars (b, c, d)

Limitation en basse fréquence : La mesure de capacités de l'ordre du pF va être difficile à réaliser correctement dans les basses fréquences. En effet à basse fréquence l'impédance d'une petite capacité devient très importante et donc difficile à mesurer puisque le capacimètre doit alors être capable de mesurer un courant très faible. La mesure effectuée par le LCR-Meter peut alors être très bruitée. Cela, aussi bien pour la mesure de l'impédance de la capacité que pour la mesure de l'impédance des pertes diélectriques. Les équations suivantes expriment les impédances mesurées par un capacimètre.

$$Z_{total}^* = Z_{pertes} - jZ_{capacité} \quad (\text{eq : I.7})$$

$$Z_{capacité} = \frac{1}{\omega.c} \quad (\text{eq : I.18})$$

$$Z_{pertes} = \frac{1}{\omega.c.\tan(\delta)} \quad (\text{eq : I.19})$$

Avec $j=(-1)^{1/2}$

Les mesures de l'impédance par le capacimètre doivent être inférieures à Z_{max} . Néanmoins les pertes avec cet appareil seront bruitées autour de Z_{max} , on peut observer que pour les basses fréquences la valeur de la capacité est légèrement bruitée. C'est principalement dû au fait que l'impédance de la capacité dans les basses fréquences se rapproche de l'impédance limite mesurable Z_{max} . Ainsi avec ce type d'appareil pour optimiser des mesures dans les basses fréquences, il est important de maximiser la valeur de la capacité. D'un point de vue du modèle équivalent de la capacité, cette fuite revient à mettre en parallèle avec la capacité et les pertes diélectriques, une résistance image de la fuite. Cette résistance, si elle est trop faible (c'est-à-dire des fuites trop fortes), va masquer complètement l'impédance des pertes diélectriques.

I.12.3 Etudes des charges d'espace

En réalité, un isolant parfait qui ne contient pas les charges mobiles, il n'existe pas. Ainsi, lorsqu'un isolant est soumis à de fortes contraintes (champ électrique élevé, irradiations, efforts et frottements mécaniques importants, variations de température), il apparaît dans certaines régions de l'isolant un excès de charges électriques, qu'on appelle charges d'espace. Ces charges présentes dans le matériau peuvent provenir : de la dissociation d'espèces neutres ou de la migration d'espèces ioniques, sous l'action de la température et/ou de la contrainte électrique. Et pour mieux éclaircir la description et l'interprétation des résultats expérimentaux, il est nécessaire de définir quelques termes qui seront utilisés [45]:

- Charges d'espace : l'ensemble des charges électriques, intrinsèques ou extrinsèques, contenues dans un isolant. Elles peuvent être des ions, positifs ou négatifs, des électrons (e-) ou des trous (+).
- Charges capacitives : Ces charges sont situées sur les électrodes et sont dues à la tension appliquée ($Q = C.V$),
- Charges induites : Ces charges sont localisées sur les électrodes et sont dues à la présence de charges dans l'isolant, ou résultent de la polarisation du matériau.
- Charges intrinsèques : ces charges sont présentes dans le matériau avant toute contrainte. Elles sont issues des composés de base, additifs ou impuretés [46-47]
- Charges extrinsèques : ces charges d'espace sont introduites dans le matériau par les contraintes appliquées.
- Homocharges : Elles peuvent être des charges positives à l'anode ou des charges négatives à la cathode, sont situées à proximité d'une électrode [48].
- Hétérocharges : Charges d'espace situées à proximité d'une électrode, de signe opposé à cette électrode (i.e. charges positives à la cathode, charges négatives à l'anode)

I.12.4 Effet des charges d'espace sur le comportement des isolants :

Les charges d'espace peuvent être à l'origine des défauts responsables de la dégradation rapide de l'isolant telles que les décharges partielles et les arborescences. Le champ appliqué peut être multiplié au voisinage des électrodes après de longues polarisations sous contrainte continue [49]. À cet effet, les charges d'espace sont les responsables du vieillissement "silencieux" des isolants. L'endommagement est associé à la présence de micro et de macro défauts. Les défauts microscopiques ou mésoscopiques sont associés à des régions de charges d'espace. Ces dernières sont surtout piégées par les parois des cavités déjà ou non présentes dans l'isolant où sont localisées au niveau des inclusions et des contaminants conducteurs ou non.

I.13 Les mesures des propriétés diélectriques

La céramique est insérée dans un four tubulaire de régulation thermique programmable à température contrôlée. L'ensemble (impédance metre, four) est géré automatiquement par un ordinateur (Figure I.14). La capacité d'un condensateur plan est liée à la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau céramique le constituant par la formule [89]:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} (\text{Faraday}) = \epsilon_r C_0 \quad (\text{eq : I.20})$$

ϵ_0 : constante dielectrique absolue du vide avec ($\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9}$) (F/m) S: surface de métallisation
e: épaisseur du condensateur.



Figure I.14: spectroscopie diélectrique

Le diélectrique du condensateur n'est jamais parfait, c'est-à-dire qu'il présente une résistance de fuite R. De ce fait lors de l'application d'une tension sinusoïdale le courant traversant le condensateur comporte un terme capacitif I_C correspondant à l'impédance $1/jC\omega$ et un terme résistif i_s d'impédance R (Figure I.15).

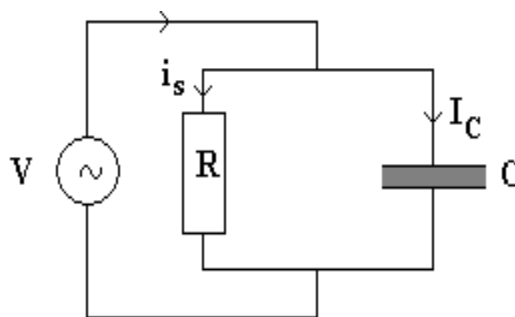


Figure I.15: Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.

L'impédance du condensateur présentant une résistance de fuite est liée à sa capacité complexe C^* par la relation :

$$jC_0 \epsilon^* \omega = j\omega(\epsilon_r - j\epsilon_r'')C_0 = jC_0\omega\epsilon_r + C_0\omega\epsilon_r'' \quad (\text{eq :I.21})$$

$$\frac{1}{Z} = jC^* \omega = j\epsilon_0 \epsilon^* \frac{S}{e} \omega = jC\omega + \frac{1}{R} \quad (\text{eq : I.22})$$

Où $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ est l'expression complexe de la permittivité. On déduit donc :

$$C = C_0 \epsilon_r' \quad \text{et} \quad \frac{1}{R} = \omega C_0 \epsilon_r'' \quad \text{avec} \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{eq : I.23})$$

La résistance du schéma équivalent au condensateur avec un diélectrique représente les pertes diélectriques dans ce dernier ; elle dépend de la fréquence appliquée. En réalité, une partie de cette conductance correspond à la conductance intrinsèque du matériau $1/r$, et l'autre partie $C''\omega$ est due aux phénomènes de dissipation dans le diélectrique. Son expression :

$$C^*\omega = \omega C_0 \varepsilon'' = \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \quad (\text{eq : I.24})$$

La tangente de l'angle de perte est définie par le rapport de l'intensité du courant due aux pertes diélectriques à l'intensité circulant dans le condensateur :

$$\tan(\delta) = \frac{iz}{I_c} = (\omega RC)^{-1} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{eq : I.25})$$

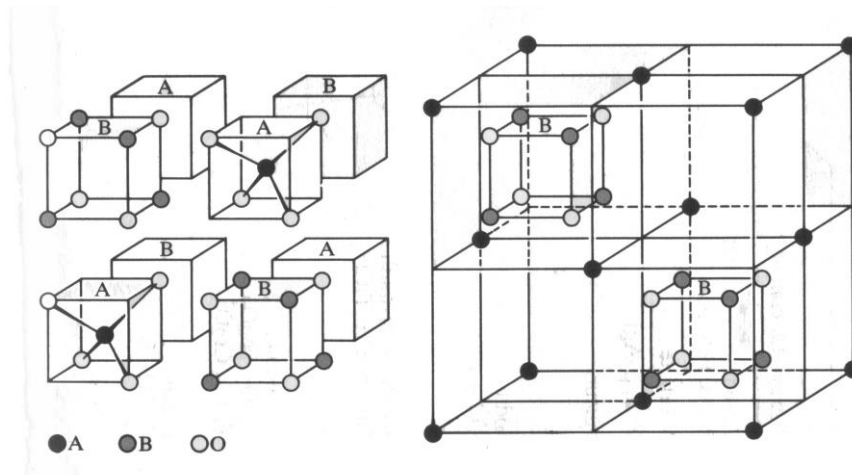
I.14 généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

Les pérovskites : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn ...). La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue GUSTAVE ROSE, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précis, Titanate de calcium $CaTiO_3$ mais le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électrocéramiques), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (où l'ensemble d'ions, plutôt que les électrons migrent dans le cristal), conductrices de type métallique et supraconductrices.

Les spinelles : La structure spinelle est adoptée par de nombreux composés de formule brute AB_2X_4 où X=O, S, et (A et B) sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formes des cations A^{+2} et B^{+3} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} (cas de $MnCo_2O_4$).

Le spinelle. Contrairement aux pérovskites, les deux cations sont généralement de taille comparable. De plus, la charge totale des cations vaut 8 : $qA + 2qB = 8$. Le plus souvent, A est un cation bivalent A^{2+} , et B est un cation trivalent B^{3+} . Cette structure est complexe, et peut se décrire comme un réseau CFC d'anions dont 1/8 des sites Td est occupé par des cations et la moitié des sites Oh est occupé par des cations B (Figure I.16).

Figure I.16 : la structure spinelle AB_2O_4

Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Y_2Ti_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [50].

Ilménite : Cette structure est adoptée par les oxydes de formule ABO_3 lorsque les ions A et B ont des tailles semblables et que la somme de leur charge est +6. Elle est formée par un empilement HC d'ions oxygène avec les deux cations occupant les deux tiers des sites Oh. Dans le composé $FeTiO_3$, les atomes de fer et de titane forment des couches alternées (voir paragraphe suivante).

I.15 Structure Pérovskite et Ilménite.

I.15.1 Description de la structure pérovskite.

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $m\bar{3}m$ où:
 - les atomes A occupent les sommets des cubes,
 - les atomes B occupent les centres des cubes,
 - les atomes d'oxygène O occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.17)

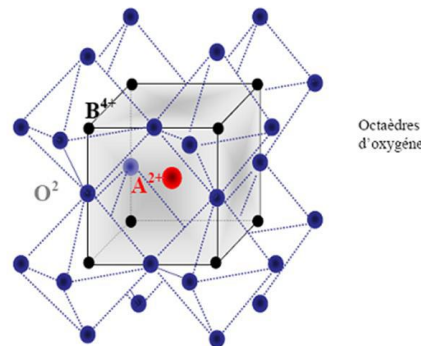


Figure I.17: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [51].

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B**:

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...).
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...). Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex : $CaSnO_3$).

I.15.2 Condition de stabilité d'une structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions, d'où la stabilité d'une structure pérovskite dépend de :

❖ Ionicité des liaisons

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\chi = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{eq : I.26})$$

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

❖ Facteur de Goldschmidt

Pour une structure décrite sous la forme d'un empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$\frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} = 1 \quad (\text{eq : I.27})$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène. Tout écart à cette égalité implique une déformation de la

structure. Goldschmidt a donc défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance “t” ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l’écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$:

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} \quad (\text{eq : I.27})$$

avec $t \in [0, 85; 1, 06]$. Pour $t > 1$ B peut bouger, pour $t < 1$ A peut bouger.

I.15.3 la distorsion de la structure idéale

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l’existence d’un grand nombre de composés de cette structure. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

- Si $t > 1$, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Dans ce cas, ce dernier se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinence de B. Cette situation est généralement favorable à l’apparition d’une structure polaire et ferroélectrique. C’est le cas de BaTiO_3 et PbTiO_3 à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} sont déplacés suivant un des axes d’ordre 4 (pour ces deux exemples, les cations A sont également déplacés suivant l’axe d’ordre 4).

- Si $t < 1$, le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances B-O et d’abaisser la coordinence de A. En outre et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité. C’est le cas de BiFeO_3 , pour lequel les octaèdres ont pivoté autour d’un axe d’ordre 3 de la maille prototype et où les cations A (et B) sont déplacés suivant ce même axe. Dans les deux cas ($t < 1$ et $t > 1$), la symétrie de la maille est abaissée et une déformation de celle-ci est observée.

I.15.4 Description de la structure ilménite de composé CdTiO_3

La structure de l’ilménite a attiré l’intention des chimistes, en raison de sa caractéristique inhabituelle : Les atomes Cd et Ti sont complètement ordonnés selon l’axe C. L’arrangement de cations est... $\text{CdTiVTiCdVCdTiVTiCd} \dots$ où V est un site vacant (Figure I.18). La structure de CdTiO_3 est composée des octaèdres CdO_6 et TiO_6 empilés alternativement en parallèle au plan (001) (Figure I.18), et ayant la face (O1-O2-O3) partagée (Figure I.19). Les cations Cd et Ti sont situés de façon opposée par rapport à la face partagée donnant lieu aux liaisons M-O (sh face) et M-O (unshface) avec $M = \text{Cd} : \text{Ti}$ (figure I.18).

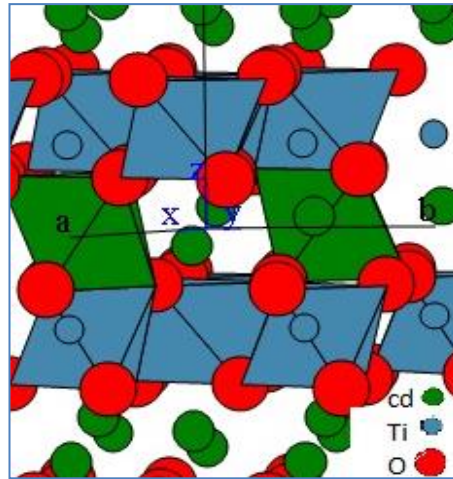
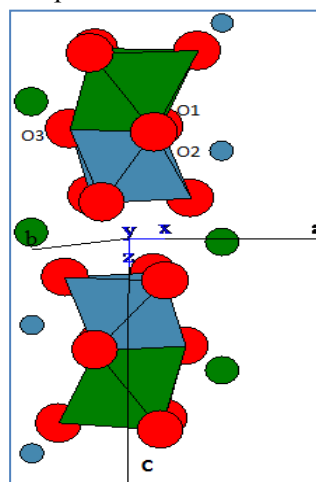
Figure I.18 : l'empilement des octaèdres CdO_6 et TiO_6 

Figure I.19 : structure ilménite suivant l'axe c.

I.16 Applications des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques ont été utilisés pour le développement des différents types des composants électroniques en particulier les condensateurs [52]. Ces dispositifs sont réalisés à partir de diélectriques présentant une permittivité très élevée. Ces dernières années, de nouvelles applications des matériaux ferroélectriques sont apparues dans différents domaines. On peut rappeler les dispositifs « PTCR », c'est-à-dire les résistances à coefficient différents domaines, de température positive [53], les tenseurs pyro- et piézoélectriques et les dispositifs électro-optiques [54]. Les céramiques diélectriques font l'objet également d'études de développement important. Citons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbantes hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde. En électronique, les applications des matériaux diélectriques et ferroélectriques se trouvent généralement dans le domaine des mémoires. Les plus connus sont les mémoires non volatiles DRAM (Dynamic Random Access Memory) utilisant un matériau diélectrique et FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) intégrant un matériau ferroélectrique pour le stockage de l'information. Compte tenu de leur faible temps d'accès et de leur faible consommation, les mémoires ferroélectriques FRAM sont surtout développées pour les applications cartes à puces sans contact (pas de contact physique entre la carte et le lecteur). L'expansion de ces applications

est si rapide qu'il est important d'optimiser la fabrication de ces matériaux et de développer des modèles permettant de mieux appréhender la dégradation de leurs propriétés, ceci afin de produire des dispositifs plus fiables.

I.17 Généralités sur le magnétisme

I.17.1 Magnétisme de la matière

Les atomes d'un matériau peuvent être soit magnétique soit non magnétique. Les atomes magnétiques doivent posséder, en réalité, des sous-couches électroniques incomplètes suffisamment profondes pour former un matériau magnétique, ce dernier est alors caractérisé par son moment magnétique ou son aimantation (moment par unité de volume). Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M proportionnelle au champ d'induction H .

I.17.2 Le magnétisme d'un atome.

I.17.2.1 Le moment magnétique.

Le magnétisme d'un atome est la conséquence de la contribution de ses électrons (grâce à leurs propriétés quantiques), le noyau a aussi un spin, qui peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucleaire (RMN), qui est à la base des techniques d'imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. Les matériaux massifs peuvent être classés en différentes classes magnétiques [55,56]. Considérons à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau (Figure IV.16). Ceci conduit à définir deux notions élémentaires qui sont : le moment orbital et le moment de spin.

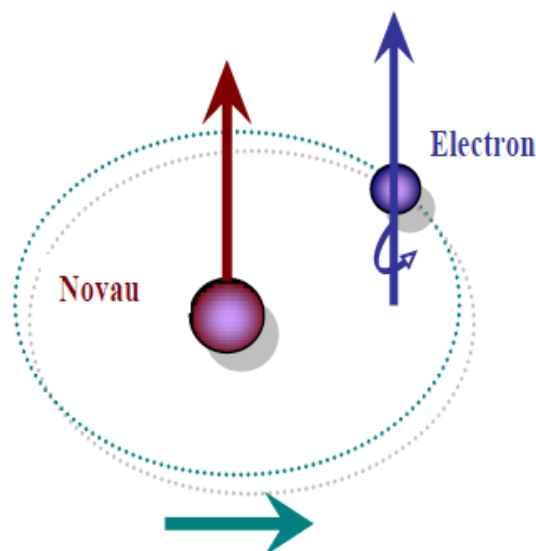


Figure IV.16 : Mouvement de l'électron

I.17.2.2 grandeur physique du moment magnétique.

La rotation de l'électron autour de noyau est équivalente à un courant électrique. D'après la loi d'Ampère, ce courant crée un moment magnétique appelé «moment orbital L », et la rotation de l'électron sur lui-même donne un moment magnétique dit « moment de spin S ». Enfin, la

somme des moments orbitaux et des moments de spin est appelée moment magnétique total de l'atome J :

- (i) Le moment magnétique orbitale $\vec{u} = -\frac{u_B}{\hbar} \vec{l}$ où $u_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr. Cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié.
- (ii) Le moment magnétique de spin \vec{u}_s est donné par l'expression $\vec{u}_s = -g \frac{u_B}{\hbar} \vec{S}$, où $g=2$ est le facteur de Landé.
- (iii) le moment cinétique total est déterminé comme : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$) où J est le moment magnétique total donnée par l'expression :

$$\vec{u}_T = -g \frac{u_B}{\hbar} \vec{J} \quad (\text{eq: IV.15})$$

I.17.2.3 Modélisation en physique classique

L'aimantation magnétique M qui apparaît sur un volume élémentaire d'un matériau et produite par le champ magnétique B est assez bien décrit par l'équation :

$$M = \chi^* H \quad \text{avec} \quad H = B/\mu_0 - M \quad \text{et} \quad \chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \quad (\text{eq: IV.16})$$

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m/A}$ est la perméabilité magnétique du vide et χ est la susceptibilité magnétique du matériau étudié χ est de l'ordre de -10^{-5} pour les matériaux diamagnétiques et de 10^{-3} pour les substances paramagnétiques, on observe des susceptibilités qui peuvent atteindre 10^6 pour les matériaux ferromagnétiques tableau IV.1.

Substance	Comportement magnétique	Susceptibilité magnétique χ
Eau	Diamagnétique	$-9.1E^{-6}$
Cuivre		$-9.4E^{-6}$
Air	Paramagnétique	$3.7.E^{-7}$
Aluminium		$3.1.E^{-5}$
Nickel	Ferromagnétique	$1.1E^2$
Fer		$2.0E^2$

Tableau I.2 Différents ordres de grandeur de la susceptibilité magnétique χ à 20°C.

Remarquons également que la susceptibilité des matériaux diamagnétiques est négative, car leur aimantation est opposée à l'excitation magnétique. En génie électrique, il est usuel de considérer les aimantations des matériaux dia- et paramagnétiques négligeables devant les autres phénomènes magnétiques [57].

I.18 Les différentes classes de matériaux magnétiques

I.18.1 Le diamagnétisme

Si $\chi < 0$ Lorsque toutes les couches atomiques ou moléculaires sont saturées, le moment magnétique résultant est nul. Le matériau est alors dit diamagnétique : ils seront repoussés par un champ intense. Les lignes de champ H ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. C'est le cas de quartz, de l'eau, du carbone, du cuivre,

des supraconducteurs. L'état magnétique des matériaux diamagnétiques ne varie pas avec la température car l'agitation thermique n'intervient pas dans leur état magnétique. (Figure IV.17).

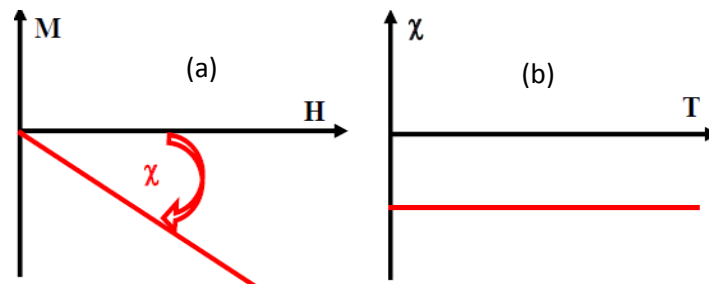


Figure IV.17 : Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b)

I.18.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est présent lorsque les moments magnétiques des atomes existent et sont orientés librement. Dans ce cas, la valeur moyenne de l'aimantation (M) est nulle. Cependant, lorsqu'un champ est appliqué, il tend à aligner ces moments selon sa propre direction « aimantation induite ». Selon loi de Curie, l'aimantation ainsi que la susceptibilité (χ) qui est faible mais positive dépendent de la température. Lorsque l'énergie thermique est plus forte que l'énergie d'interaction de ces moments magnétiques, ou bien lorsqu'ils n'interagissent pas entre eux, le matériau est dit paramagnétique. En champ nul, les directions des moments sont aléatoires (Figure IV.18), et le matériau ne possède pas d'aimantation résultante. C'est le cas de l'aluminium, du magnésium, du dioxygène, du sodium. L'aimantation varie linéairement avec le champ (en champ faible) (figure IV.19). D'après la loi de Curie, le paramagnétisme diminue lorsque la température augmente (l'énergie thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction des moments magnétiques). Le tableau suivant (Tableau IV.2) donne la susceptibilité de quelques matériaux paramagnétiques Sous l'action d'un champ extérieur.

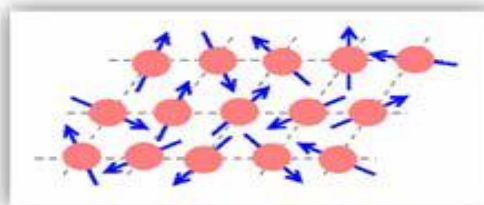


Figure IV.18: moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.

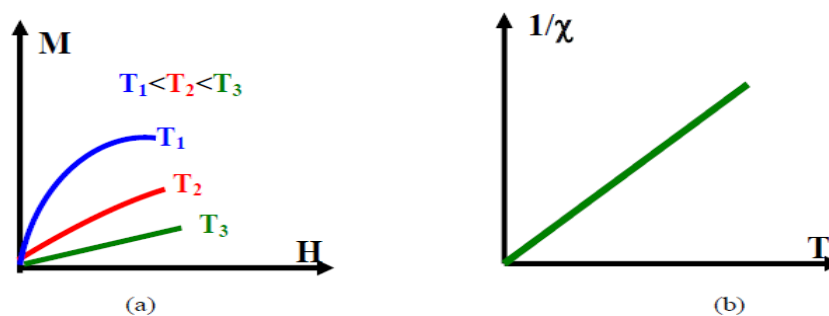


Figure IV.19 : (a) aimantation en fonction du champ pour différentes températures ; (b) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température [58].

Elément	X(10 ⁻³)
Aluminium	21
Barium	6.6
Magnésium	5.5
Litium Li	14
Sr samarium	34

Tableau I. 3 Susceptibilité de quelques matériaux paramagnétique.

La susceptibilité magnétique d'une substance présentant un moment cinétique électronique $J = L + S$ ($L =$ moment cinétique orbital et $S =$ moment cinétique de spin), est égale à :

$$\chi = \frac{N \cdot g \cdot \mu_B J}{3} \cdot \text{th}\left(-\frac{g \cdot \mu_B J \cdot B}{kT}\right) \quad (\text{eq: IV.19})$$

Où N est le nombre d'Avogadro ; g , le facteur de Landé de l'atome, $\mu_B =$ le magnéton de Bohr, k est la constante de Boltzmann.

I.18.3 Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres (figure IV.20). Ce sont des interactions d'échange positives des spins qui se manifestent sous forme d'arrangement parallèle des moments qui existe dans des matériaux dit magnétiques, tels que le fer, cobalt, nickel etc....

La matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ H extérieur. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique χ est très élevée de l'ordre 10^5 ampères par mètre et varie avec H . Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée.

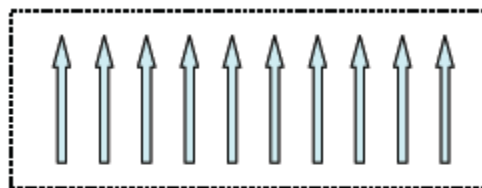


Figure IV.20 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique.

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{eq: IV.20})$$

Où C , est la constante de Curie et T_c est la température critique appelée température de Curie. Au-delà de la température de Curie T_c le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique (figure IV.21) [59-62].

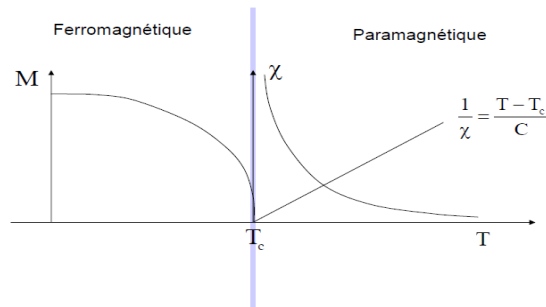


Figure IV.21 : Transition Ferro-Paramagnétisme

La formation des domaines magnétiques peut être expliquée par la minimisation de la somme de trois formes d'énergie qui sont: l'énergie d'anisotropie, l'énergie magnétique emmagasinée et l'énergie d'échange [63-64]. Cette situation crée des interfaces entre les domaines que l'on appelle parois de Bloch (ou parois de domaine) très énergétiques car les moments adjacents sont dans une configuration non-favorable. De plus, cette organisation est dépendante de la température et disparaît complètement au-delà d'une valeur critique appelée température de Curie (T_C) (figure IV.22).

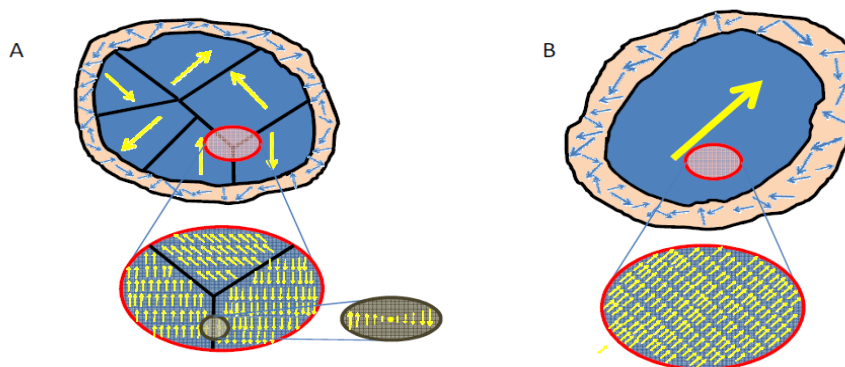


Figure IV.22 : Représentation schématique de domaines magnétiques dans une particule ferromagnétique (A) multidomaine ($T > T_C$) et (B) monodomaine ($T < T_C$). Le désordre de spin à la surface des particules est représenté en rouge dans les deux cas ; selon [65].

Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés, (centaines de KA/m), ils sont utilisés pour la réalisation des aimants permanents et les éléments de mémoire.

I.18.4 Cycle d'hystérésis

La majorité des applications technologiques sont basées sur l'existence du cycle d'hystérésis qui est le tracé de l'induction (B) en fonction du champ appliqué. Souvent, on se contente de représenter (M) en fonction du (H). Le champ coercitif « H_c » représente la valeur du champ à partir de laquelle, le retournement des moments devient possible (Figure IV.23).

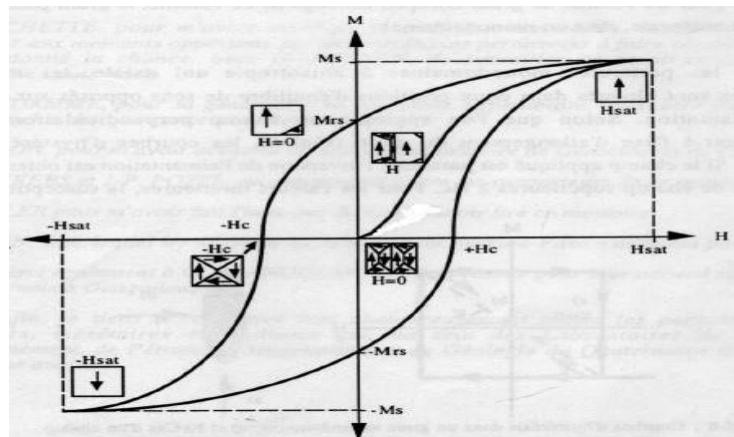


Figure IV.23 : Courbe d'aimantation M et état des domaines magnétiques en fonction du champ appliqué H pour un matériau ferromagnétique avec M_s : aimantation à saturation pour une valeur du champ H_{sat} ; M_r : aimantation rémanente ; M_{rs} : aimantation rémanente à saturation ; H_c : champ coercitif.

I.18.5 Ferrimagnétisme.

Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente. Un ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, ou négatif (*figure IV.24*) [66-68], les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

Ferrimagnétique

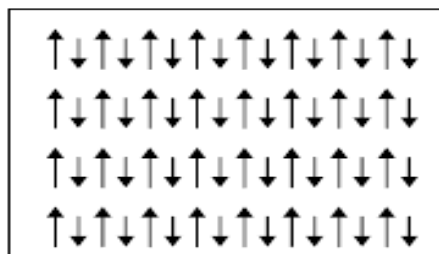


Figure IV.24 Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique

I.18.6 Antiferromagnétisme

Dans un antiferromagnétique le couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux conduit à un intégrale d'échange négative (T_c est négative), (*figure IV.25*). Il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué. Dans les substances antiferromagnétiques, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage caractérisé par arrangement antiparallèle.

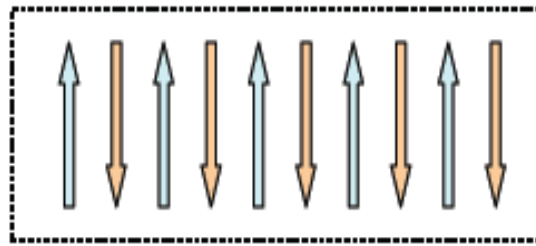


Figure IV.25 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique.

L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel :

$$\chi = C / (T + T_N) \quad (\text{eq: IV.21})$$

avec T_N est la température de transition, appelée température de Néel. (Figure IV.26). Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel T_N . Pour $T > T_N$, le composé devient paramagnétique [69-71].

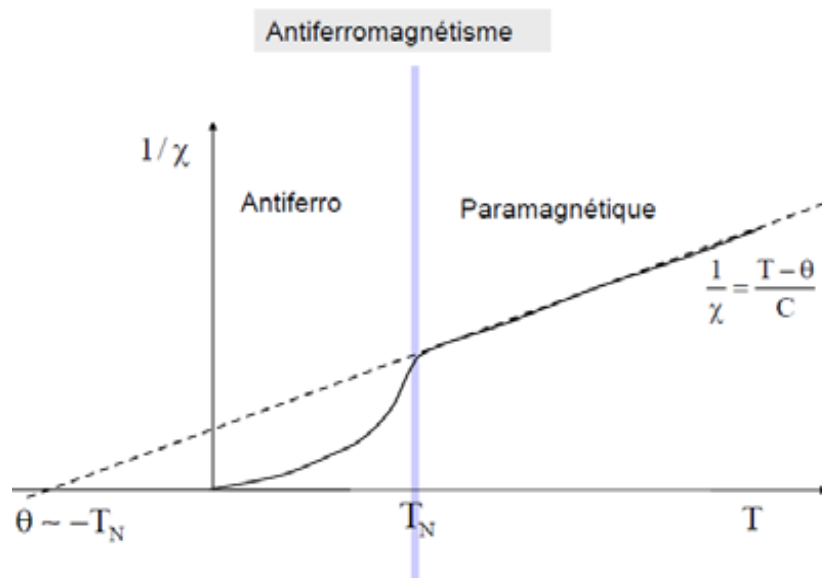


Figure IV.26 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température.

Les matériaux antiferromagnétiques peuvent être comme deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé interagissant entre eux. Les interactions d'échange négatives entre atomes voisins produisent l'équilibre des moments dans un arrangement antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées. En conséquence l'aimantation est globalement nulle et la susceptibilité est faiblement positive. L'agitation thermique perturbe l'ordre antiferromagnétique au-delà de la température de Néel (T_N) et on retrouve un comportement paramagnétique (figure IV.27).

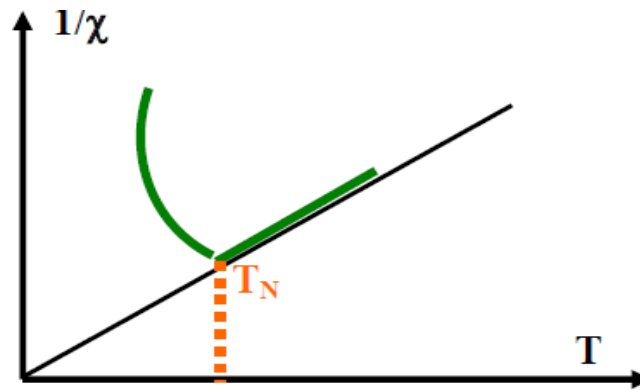


Figure IV.27: Antiferromagnétisme

Les tableaux I.4-5 récapitulaient les principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques.

Type de matériau	Susceptibilité χ	χ en fonction de température	Exemples	Arrangement des moments et de spins
Diamagnétique	$\cong -10^{-6}$	Indépendante	Cu, Ag, Au	
Paramagnétique	$\cong +10^{-3}$	$\chi = C/T$ (loi de Curie) $\chi = C/(T-T_c)$ (loi de Curie-Weiss)	Na, Al	
Ferromagnétique	Très grande et positive	$\chi \rightarrow \infty$	Fe, Co, Ni	
Antiferromagnétique	Petite et positive	$\chi \propto 1/T$	NiO, MnF ₂	
Ferrimagnétique	Grande et positive	$\chi \rightarrow \infty$	Fe ₂ O ₃	

Avec C : C est la constante de Curie et T_c est la température de Curie

Tableau I.4 : les principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques.

Type	X=f(M)	X=f(T)	Hystérésis	Matériau	X
Diamagnétisme	NON	NON	NON	Eau	-0,910-5
Paramagnétisme	NON	OUI	NON	Aluminium	2.10-5
Ferromagnétisme	OUI	OUI	OUI	Fer	3000
Antiferromagnétisme	OUI	OUI	OUI	Chrome	1.10-2
Ferrimagnétisme	OUI	OUI	OUI	Ferrite	1000

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des différents matériaux magnétiques et leurs susceptibilités.

Références bibliographiques

- [1] C. M. Verber, N. F. Hortman and A. M. Glass; *Appl. Phys. Lett.* 3, 272 (1977)
- [2] S. M. Kostritskii and D. Kip; *Phys. Status Solidi a- Appl. Res.* 16, 171 (1998)
- [3] D. Kip; *Appl. Phys. B- lasers and optic*, 6, 131, (1998)
- [4] *Revue Electronique*, n°156, Mars (2005).
- [5] P. Yeh, A. E. Chiou, J. Hong, P; Beckwith, T. Chang and M. Khoshnevisan; *Opt. Eng.* 28; 328(1989)
- [6] F. H. Mok, M. C. Tackitt and H. M. Stoll.; *Opt. Lett.* 16; 605, (1991)
- [7] E. Krätzig and R. Orlowski; *Appl. Phys.* 15; 133, (1978)
- [8] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelman, V. Gonser, B. Dischler and A. Räuber; *Appl.Phys.*, 12, 12, (1977)
- [9] J. Imbrock, S. Wevering, K. Buse and E. Krätzig; *J. Opt. Soc. Am. B-Optical Phys.* 16 ; 1392, (1999).
- [10] A. Räuber; *Curent Topics in Material Science* (Ed. Kaldis E North-Holland, Amsterdam), 1; 481, (1978)
- [11] E. Krätzig and O. F. Schirmer; *Photorefractive Materials and their Application* (1988)
- [12] M. kharkwal, S. Uma and R. Nagarajan, *Indian and Journal of Chemistry* 51A (2012) 1538-1544.
- [13] A. Montenero, M. Canali, G. Gnappi, D. Bersani, P.P. Lottici, P. Nunziante and E. Traversa, *Applied Organometallic Chemistry* 11 (1997) 137-146.
- [14] X. Zhang, H. Wang, A. Huang, H. Xu, Y. Zhang, D. Yu, B. Wang and H. Yan, *Journal of Materials Science* 38 (2003)2353-2356.]
- [15] Radouane Bahloul, Salaheddine Sayourib, Karoum Limame, M. Mustapha Yahyaoui, Boujama Jaber and Larbi Laanab *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 18, No. 4, pp. 329~335 (2017)]
- [16] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero et S. Pigoni, *Mat. Sci.*, 31 (1996) 3153-3157.

- [17] S. J. Lee , K. Y. Kang , S. K. Han, M. S. Jang, B. G. Chae, Y. S. Yang et S. H. Kim, Appl. Phys. Lett., 72 (3) 299-301(1998),
- [18] H. J. Joo, S. J. Lee, B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. Kim et M. S. Jang, Korean Phys. Soc. 32 1411-1413(1998).]
- [19] C. E. Laud et P. D. Tchacher, Proc. IEEE, 57 751 (1969).]
- [20] M. Ishida, H. Matsunami et T. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 31 433 (1977).]
- [21] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama et I. Veda, J. Appl. Phys. 60 361 (1986)
- [22] M. Okada, S. Takai, M. Ameniyer, K. Tominaya, Jpn. J. Appl. Phys., 28 1030 (1989).
- [23] A.H. Li, Z.R. Zheng, Q. Lü, L. Sun, Y.H. Xu, W.L. Liu, W.Z. Wu, Y.Q. Yang, T.Q. Lü, J. Appl. Phys. 104 063526 (2008).
- [24] L. McCaughan, D.M. Gill - US Patent 5, 227-913, (1993).
- [25] G.Dominiak-Dzik, S. Golab, J. Zawadzka, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Swirkowicz, J. Phys.: Condens. Matter 10, 45 10291-10306(1998).
- [26] A. Elmsbahi ., Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO₃ Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Fés (2006).
- [27] B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN and al, appl. Phys. Lett, vol.74, (1999), 20592061.
- [28] Abdelhedi Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M =Ba,Ca), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [29] R. Fournié and R. Coelho. Diélectriques - Bases Théoriques. Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [30] A.K.Jonscher. Dielectric Relaxation in Solids. 1983.
- [31] J. C. Dubois. Propriétés diélectriques des polymères. Technique de l'Ingénieur, Article E 1850, 1998.
- [32] A .Aydi. Elaboration et caracterisations dielectriques de ceramique ferroelectriques e t/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M =Ba, Ca),thesedoct. Universite de Limoge, 5 Mars (2005)

- [33] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [34] C. Huber. «Synthese et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques Accordables pour applications hyperfréquences ».these, Université Bordeaux I (2003).
- [35] C.Elissalde, M. Maglione¹, J.C. Niepce, Verres Ceramiques & Composites, Vol. 1, N°1(2011) 12-27
- [36] Asada, T. and Y. Koyama, Ferroelectric domain structures around the morphotropic phase boundary of the piezoelectric material $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Physical Review B, 2007. 75: p. 214111.
- [37] B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium,(2003).
- [38] Samara, G.A., Ferroelectricity Revisited - Advances in Materials and Physics. Solid StatePhysics, 2001. 56: p. 239-458.
- [39] “Caractérisation et fiabilité des oxydes ultra fins et des diélectriques à forte permittivité issue des technologies CMOS 45nm et en deçà”, G. Ribes Thèse STMICROELECTRONICS – INPG Grenoble, 2006.
- [40] “Polar Molecules”, Debye P, New York: Dover, 1929.]
- [41] “Dielectric relaxation in solids”, A.K. Jonscher, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [42] “Dielectric relaxation in dielectric mixtures” E. Tuncer, Thèse Chalmers University of Technology, Sweden, 2001.]
- [43] “The properties of a dielectric containing semi-conducting particules of various shapes”, R.W. Sillars, Journal of Institution of electrical Engineers, 80, pp.378, 1937.] [44] “Dielectric relaxation in dielectric mixtures” E. Tuncer, Thèse Chalmers University of Technology, Sweden, 2001.
- [45] A.Tourelle, P.Nothingier,S.Agnel, "Les charges d'espace: définition, historique, mesure. In : Matériaux diélectriques pour le génie électrique", Paris : Hermes–Lavoisier, Vol 1, 2007..
- [46] N. Hozumi, T. Takeda, H. Suzuki, " Space charge behavior in XLPE cable insulation under 0.2-1.2 MV/cm dc fields", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 5, 1998.

- [47] T. Mizutani, K. Shinmura, "Effect of anti-oxidants on space charge in low-density polyethylene", Proceedings of the 2001 IEEE 7th International Conference: Solid Dielectrics, 2001.
- [48] S.H. Lee, J.K. Park, K.S. Suh, "The effect of low-molecular-weight species on space charge and conduction in LDPE", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, 1997.
- [49] Y. Zhang, J. Lewiner, C. Alquié, "Evidence of strong correlation between space-charge buildup and breakdown in cable insulation", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, 1996.
- [50] J.O.M. Bockris et A.K.M.S. Huq, Proc. R. Soc. London Ser. A, 237(1956)277.
- [51] Abdelhedi Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [52] Moulson A. J. and Herbert J. M. 1990. Electroceramics. 189 (Chapman and Hall)
- [53] Kulwicki B. M. « Advances in ceramics », 1, PTC Materials Technology, 1955-1980, ed. L. M. Levinson (The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH 1981)
- [54] Youhan Xu, « Ferroelectrics Materials And Their applications », (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [55] O'Handley. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Wiley : New York, 2000.
- [56] Spaldin N. Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications. Cambridge University Press, 2003].
- [57] T. Lubin, S. Mezani et A. Rezzoug. « 2D Analytical Calculation of Magnetic Field and Electromagnetic Torque for Surface-Inset Permanent Magnet Motors ». Dans : IEEE Transactions on Magnetics PP.99 (déc. 2011), p. 1–1. issn : 0018-9464 (cf. p. 10).
- [58] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002) 11.

- [59] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [60] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [61] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002) 11.
- [62] J. B. Goodenough, K. H. Hellwedge, O. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, (1970) Vol.4.
- [63] Goya G., Grazu V., Ibarra M. Current Nanoscience, 2008. 4(1), p. 1.
- [64] G. Bertotti, Hysteresis in Magnetism : For Physicists, Materials Scientists, and Engineers. San Diego: Academic Press, 1998.
- [65] Epherre R., Goglio G., Mornet S., Duguet E. Comprehensive Biomaterials (Hybrid Magnetic Nanoparticles for Targeted Delivery). Elsevier, 2011.
- [66] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [67] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [68] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002) 11
- [69] A. Neuweiler, B. Hofmann, and H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 153 (1996) 28.
- [70] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [71] A. M. Tishin: Hand Book of Magnetic Material. Vol.12, Ed. Buschow K. H. J., North Holland, Amsterdam, 1999

Liste des figures

Figure. I.1: Surface céramique polie contenant les grains monocristallins, joints de grains et pores [28]-----8

Figure I.2: Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b)-----13

Figure I. 3: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie -----	14
Figure I.4 : séparation des centres des charges positives et négatives-----	16
Figure. I.5 Cycle d'hystérésis ferroélectrique-----	17
Figure I.6 : Organigramme des classes cristallines-----	17
Figure I.7: Déplacement des ions de BaTiO ₃ lors de la transition de phase displacive cubique - tétragonale.-----	18
Figure I.8 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique, à $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site -----	19
Figure I.9: Illustration de la notion de domaine ferroélectrique.-----	19
Figure I.10 : Comparaison entre un ferroélectrique "normal" et un relaxeur [38] -----	20
Figure I.11 : Modèle de transition par saut sans champ électrique (trait plein) et avec champ électrique (trait pointillé)	
Figure I.12 : Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vue électrique -----	25
Figure I.13: Modèle de Maxwell-Wagner (a) et Maxwell-Wagner Sillars (b, c, d)-----	25
Figure I.14: spectroscopie diélectrique -----	27
Figure I.15: Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.-----	27
Figure I.16 : la structure spinelle AB ₂ O ₄ —	29
Figure I.17: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO ₃ [51].-----	29
Figure I.18 : l'empilement des octaèdres CdO ₆ et TiO ₆ -----	32
Figure I.19 : structure ilménite suivant l'axe c-----	32
Figure IV.16 : Mouvement de l'électron -----	33
Figure IV.17 : Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b) -----	35
Figure IV.18: moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.-----	35
Figure IV.19 : (a) aimantation en fonction du champ pour différentes températures ; (b) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température [58] -----	36
Figure IV.20 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique-----	37
Figure IV.21 : Transition Ferro-Paramagnétisme-----	37

Figure IV.22 : Représentation schématique de domaines magnétiques dans une particule ferromagnétique (A) multidomaine ($T > T_C$) et (B) monodomaine ($T < T_C$). Le désordre de spin à la surface des particules est représenté en rouge dans les deux cas ; selon [65].-----38

Figure IV.24 Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique-----39

Figure IV.25 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique-----39

Figure IV.26 : Variation de $1/\chi$ en fonction de la température.-----40

Figure IV.27: Antiferromagnétisme-----40

Liste des Tableaux

Table I.1 : Représentation des différents types de polarisation [31] -----11

Tableau I.2 Différents ordres de grandeur de la susceptibilité magnétique χ à 20°C-----34

Tableau I. 3 Susceptibilité de quelques matériaux paramagnétique.-----36

Tableau I.4 : les principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques.-----41

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des différents matériaux magnétiques et leurs susceptibilités.-----41

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

II. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on va voir les techniques expérimentales de préparation et d'analyse qu'ont été utilisées dans notre travail, je commencerai par la présentation des principales méthodes de préparation, synthèse et mise en forme des céramiques et parmi elles, celles que j'ai utilisées dans ce travail. Ensuite, je présenterai un ensemble de techniques de base utilisées pour les caractérisations des propriétés physiques-chimiques, optiques et magnétique des cristaux. Finalement je présenterai la spectroscopie d'impédance pour les mesures diélectriques, également utilisée dans ce travail.

II.1 Procédés de synthèse des poudres céramiques et des échantillons

II.1.1 Introduction

Les méthodes de préparation des céramiques ont connu une grande variété grâce à l'intérêt porté aux propriétés de ces matériaux. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température [1]. La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupée en six blocs (Figure II.1).

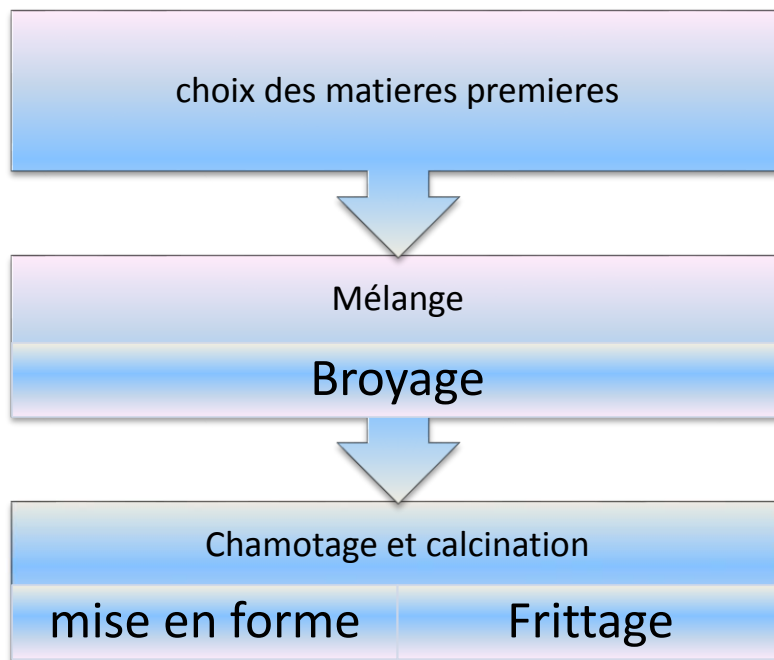


Figure II.1: Principales étapes de fabrication d'une céramique

Les deux premières étapes cruciales dans la fabrication des céramiques sont le choix de la matière première et le procédé de calcination. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre, et, d'autre part, de la température et du temps de chamottage. Dans ce chapitre, nous

allons décrire les différentes étapes de processus utilisés pour préparer une céramique parmi lesquelles celle utilisée pour préparer nos échantillons.

II.2 Différents procédés de préparation des céramiques

La préparation des poudres pour les céramiques ferroélectriques fait appel en général à deux types de synthèse : la synthèse par voie liquide (chimique) et la synthèse par voie solide.

II.2.1 Les synthèses par voie liquide (chimique)

Une synthèse chimique permet d'obtenir un composé à partir d'autres composés chimiques grâce à des réactions chimiques. Elle est due à la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les trois techniques principales sont : le procédé de sol-gel, le procédé hydrothermal et la synthèse par la voie de Co-précipitation. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet aussi de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

II.2.1.1 Le procédé de sol-gel.

Le terme sol-gel est l'abréviation de deux mots : solution et gélification, un sol est une suspension colloïdale des particules à l'échelle de quelques nanomètres. Ce procédé est utilisé pour élaborer des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de départ ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, il donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types de céramiques, cette méthode consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel. Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol, en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Le gel est un solide riche en liquide retenu dans sa masse, dont la structure est faite de particules formant un réseau. Ce gel est ensuite séché pour former le xerogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La méthode sol-gel permet d'obtenir des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais ce procédé est coûteux à cause de prix très élevés des acétates et difficile à mettre en œuvre. Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol : la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) (Figure II.2) [2].

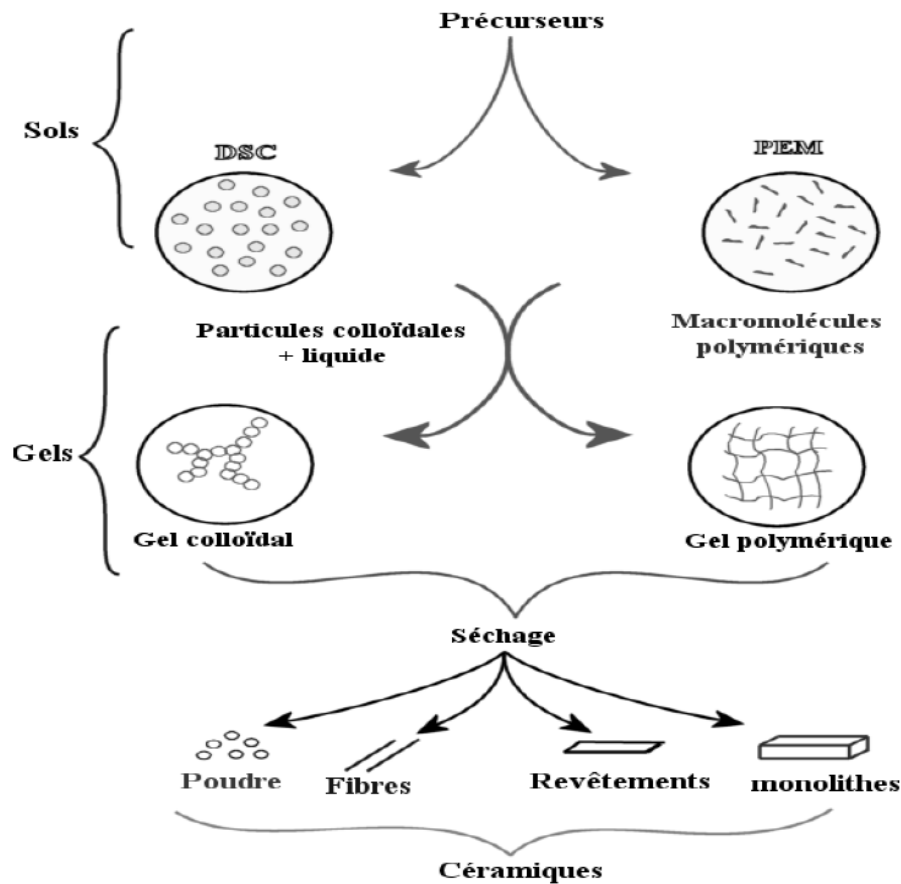


Figure II.2: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.

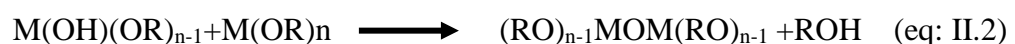
II.2.1.1.1 La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)

La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible (Figure II.3). Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, (M: un atome métallique, R: une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation: un oxyde polymérique (M-O-M).

La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



Le contrôle du rapport : eau / alcoxyde est nécessaire, l'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté, la polymérisation est schématisée par l'équation chimique suivantes:



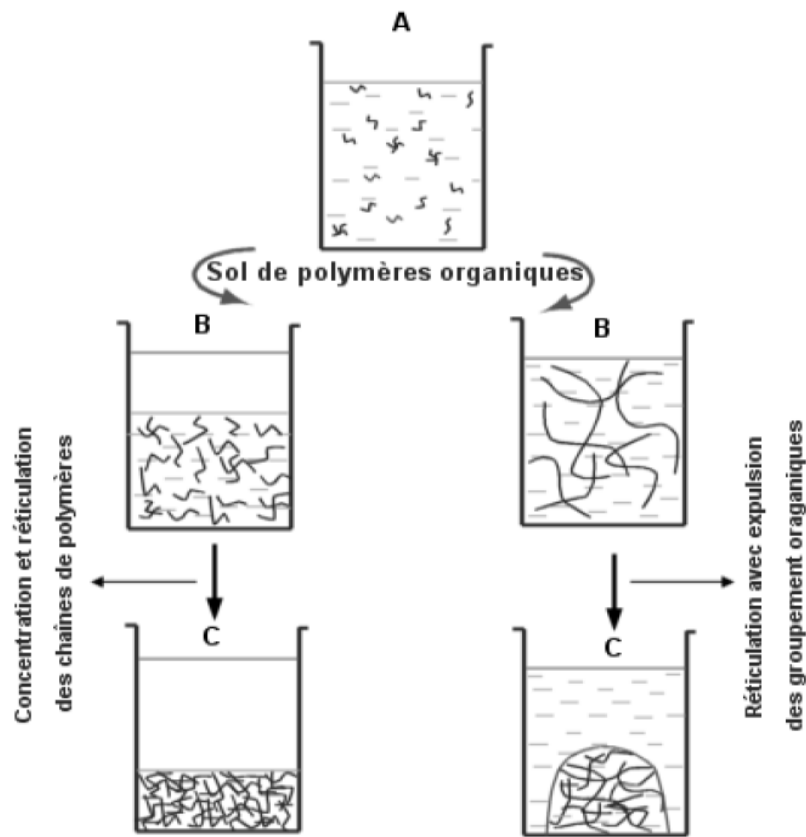


Figure II.3: Modèle de gélification par voie PEM.

II.2.1.1.2 La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC)

La déstabilisation d'une solution colloïdale fait appel à la chimie du système colloïdal : le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer. Lorsque la force d'attraction est inférieure à la force électrostatique, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par l'évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque, sous l'effet des forces attractives, les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification [3]. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure II.4. Cette méthode sera utilisée dans ce travail pour préparer nos échantillons de CdTiO_3 .

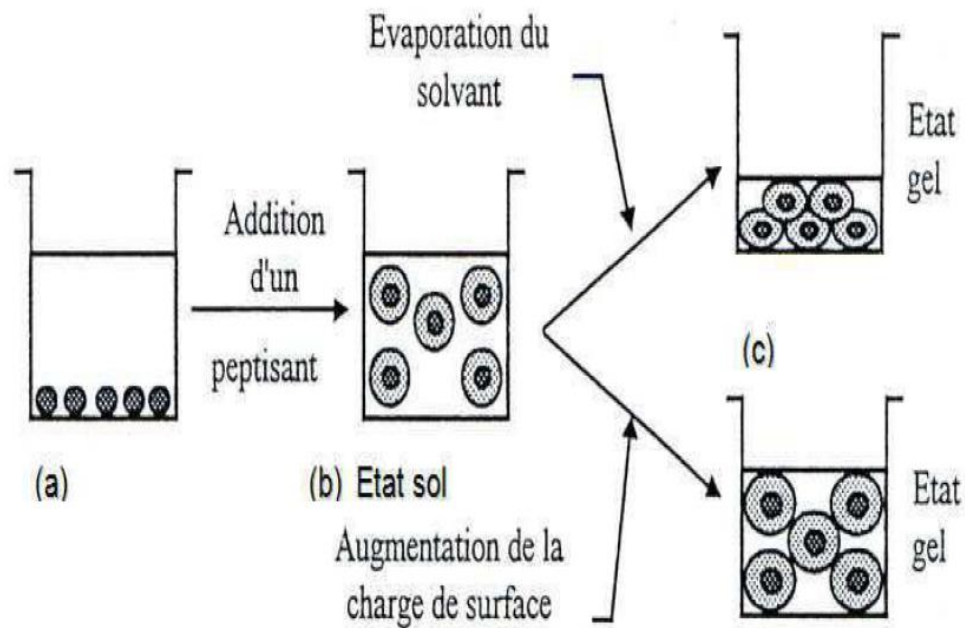


Figure II.4 : Etapes de la voie sol gel, méthode DSC.

II.2.1.1.3 Les inconvénients et les avantages de procédé sol-gel

Le procédé sol-gel conduit à synthétiser des poudres de qualité chimique très pure, de géométrie homogène et de température de calcination relativement basse, par cette méthode on peut obtenir des CT sous forme des couches minces [4]

Les inconvénients présentés par cette synthèse sont :

- Impureté organique résiduelle.
- Elle est très sensible à l'humidité et à la lumière.
- Elle prend beaucoup de temps.
- Ce procédé est coûteux.

II.2.2 La synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale consistait à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans ce récipient, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de son point d'ébullition normal. Cette méthode est utile pour des oxydes métalliques qui ne sont pas soluble dans l'eau à pression atmosphérique, mais qui le deviennent dans l'eau surchauffée du dispositif hydrothermal. Même si la température et la pression sont insuffisantes pour dissoudre les matériaux de départ, on peut ajouter des sels de métaux alcalins dont les anions formant des complexes permettant de solubiliser le solide.

II.2.2.1 Les inconvénients et les avantages de la synthèse hydrothermale

➤ **Avantage :**

- les matières premières utilisées relativement peu coûteuses
- la poudre obtenue par cette méthode est très pure
- elle permet de minimiser plusieurs étapes (la durée de synthèse par voie liquide) et
- la possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quel que soit sa géométrie [5]

➤ Inconvénients :

- la non solubilité de certains précurseurs la rendent hors de choix des compositions des poudres.
- le maintien de pression pour la réaction entre les précurseurs est difficile [6].

II.2.3 Synthèse par précipitation

La précipitation se divise en trois catégories :

- Dans le cas de la précipitation directe, un seul cation est en solution et précipite directement en entrant en contact avec une solution d'agent précipitant [7]. Le précipité obtenu a ensuite été calciné à haute température pour donner le composé final.
- La précipitation homogène est basée sur la thermohydrolyse d'une base utilisée comme agent précipitant, généralement, elle a l'avantage de présenter une nucléation plus homogène que la précipitation directe [8].
- La méthode par co-précipitation : Ce procédé est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre, elle est consistée à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité final est un composé d'hydroxydes de formule générale $MR(OH)_x$ [9]. La méthode par co-précipitation peut être réalisée par deux voies :
 - **directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
 - **inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

II.2.3.1 Les avantages et les inconvénients de la synthèse par co-précipitation :

- Inconvénients
 - Méthode est plus coûteuse
 - Il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de pH de la solution,
 - Réactions chimiques très compliquées [10].
 - contrôler en permanence la valeur exacte du PH de la solution pour la précipitation.
- Avantage :
 - Bonne qualité
 - Particules très fines
 - Température de calcination très basse [11].

II-2.4 Synthèse par micro-ondes

Cette technique est apparue vers le milieu des années 80 en chimie organique. Elle a eu un impact considérable sur la chimie en augmentant la vitesse apparente de réaction, en améliorant les rendements et enfin en permettant l'obtention de produits plus propres grâce à une sélectivité améliorée. Ce n'est qu'au milieu des années 2000 que les travaux associant les techniques d'irradiation micro-ondes aux polymères deviennent significatifs. La cuisson des aliments est un exemple d'utilisation du rayonnement micro-onde pour accélérer la vitesse de réaction. Cette méthode a été récemment appliquée à la synthèse de matériaux à l'état solide, tels des oxydes mixtes. L'utilisation du chauffage micro-onde dans la synthèse à l'état solide impose qu'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement. La vitesse du processus est alors augmentée à la fois par accroissement de la vitesse de réaction à l'état solide et de la vitesse de diffusion

II-2.4.1 principe

La cuisson d'alimentation par micro-onde est basée sur un simple principe d'échauffement par frottement. Le champ électrique associé au rayonnement micro-ondes oscille ainsi 2,5 GHz fois par seconde et soumet les espèces polaires et ioniques à des cycles de rotation, friction et collision très rapides à l'échelle moléculaire. La *figure II.5* représente le schéma d'une micro-onde.

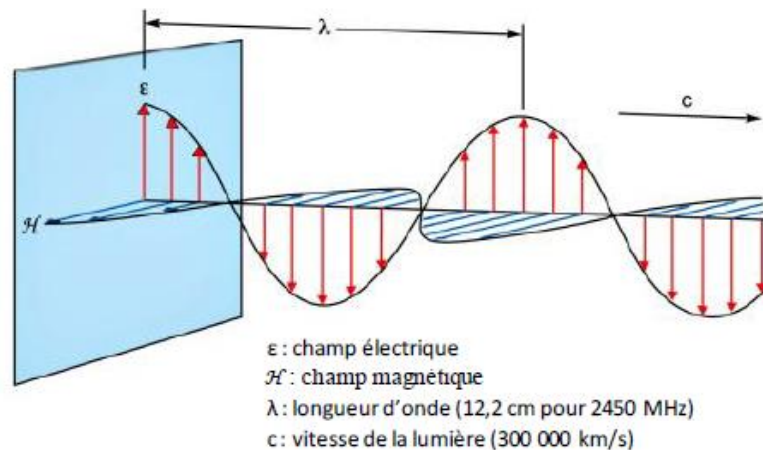


Figure II.5 : Schéma d'une micro-onde [12].

Les matériaux de faible conductivité électrique (diélectriques) peuvent être chauffés par les micro-ondes si leurs molécules possèdent une structure asymétrique. En présence d'un champ électrique, cette asymétrie, ou molécule polarisée, s'oriente en fonction de l'onde. Les mouvements ont pour effet de créer des frottements créant une augmentation de la chaleur interne du matériau. Quand un matériau contenant des molécules d'eau est soumis aux micro-ondes, les molécules d'eau de l'aliment s'orientent en direction du champ électrique qui compose ces ondes. Ce champ étant tournant, les pôles tournent donc perpendiculairement à l'axe de symétrie de la molécule. Les liaisons entre molécules d'eau par pont d'hydrogène et les liaisons de Van der Waals entre molécules ont tendance à freiner la rotation des molécules d'eau : c'est ce freinage qui provoque l'échauffement.

II.2.5 Les synthèses par voie solide

L'élaboration par voie solide (ou chamottage) est une procédé chimique, c'est une méthode facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, est la plus utilisée dans l'industrie car c'est la plus directe pour la préparation des poudres céramiques. Deux méthodes de synthèse par voie solide sont à considérer :

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

II.2. 5.1 La voie solide par calcination

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates, le mélange et le broyage sont des étapes essentielles du cycle de fabrication pour obtenir une répartition uniforme des précurseurs [13]. Les précurseurs (Oxydes sous formes des poudres) sont pesés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) dans un broyeur planétaire pendant plusieurs minutes 45 mn (Figure II.6) et le

mélange obtenue est séché dans une étuve à 80 °C pendant plusieurs heures puis broyé dans un mortier d'agate ou céramique.



Figure II.6 : broyeur planétaire et une presse

II.2. 5.2 La voie solide par broyage sec

Cette méthode consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique fournie lors de l'étape de broyage. La cristallisation est ainsi obtenue à une température proche de la température ambiante. Les précurseurs utilisés peuvent être des oxydes [14-16]. La durée de broyage varie selon les conditions expérimentales (vitesse de rotation et type de broyeur, nature des précurseurs et de la phase à obtenir). Les avantages de la synthèse des poudres par voie solide sont : Elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux. Mais elle présente quelques inconvénients qui sont : L'agglomération des particules de la poudre lors de la calcination [17], et la contamination par des défauts pendant le broyage sec [18].

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1-Caractérisation physiques par DSC

Analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) : Differential Scanning Calorimetry suivant la terminologie anglo-saxonne ; technique permet de déterminer des caractéristiques physiques (fusion, décomposition, transition vitreuse, pureté, capacité thermique massique...) par calorimétrie différentielle à balayage.

II.3.1.1 Principe

Cette technique se base sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition Figure II.7. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses. La DSC est

largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons.

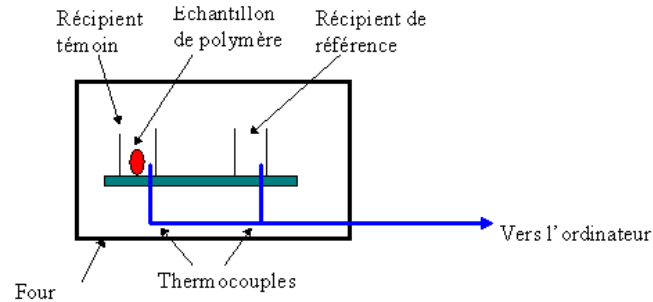


Figure II.7 : dispositif expérimental de DSC

II.3.3 Analyse radio cristallographique sur poudre (rayon X)

La technique de diffraction des rayons X permet de résoudre certains problèmes industriels et technologiques est une analyse non destructive puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques pour les matériaux cristallins (contrôle de la qualité, cimenteries, pharmaceutique). DRX est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres) ; car la matière amorphe diffuse les rayons X. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique, produit grâce à une anticathode métallique. L'intensité du rayonnement X diffracté est mesurée au moyen d'un détecteur, il tourne à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ (figure II.8) L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons cristallins.

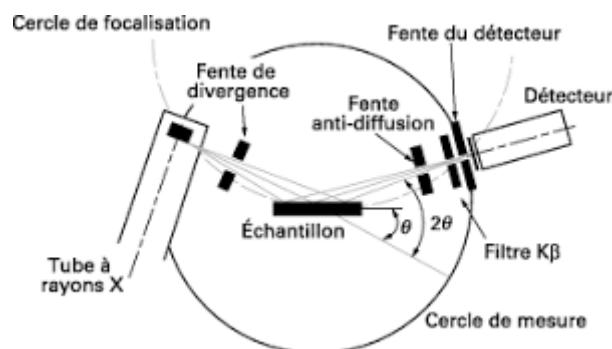


Figure II.8 : Principe du diffractomètre à poudre

II.3.3.1 Principe de la DRX

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire, la transmission, l'absorption et la diffusion des

rayons (changement de direction d'une particule ou l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique) (figure II.9).

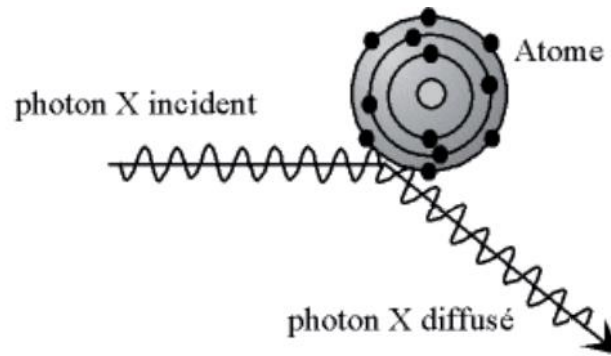


Figure II.9 : Diffusion élastique.

Cette diffusion peut être élastique (pas de changement d'énergie) ou inélastique (avec changement d'énergie). Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils interagissent avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent arriver jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons peuvent être constructives ou destructives [19]. Selon l'angle de déphasage entre les rayons diffusés, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Figure II.10 Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$ Où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

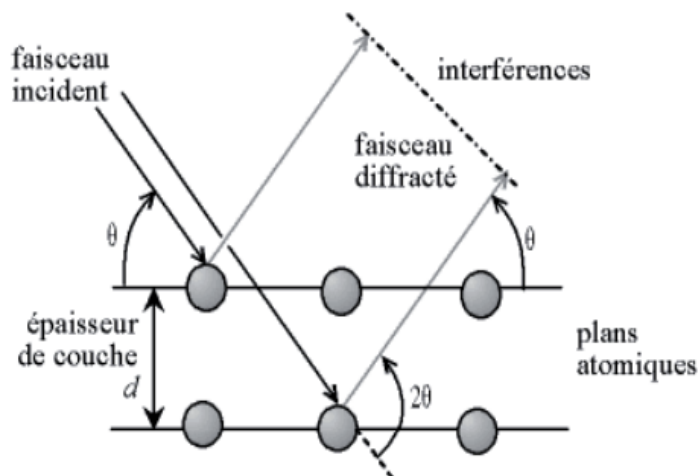


Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par celle du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic. Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, la première étape consiste à trouver

des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence en utilisant les fichiers ASTM. Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg figure II.11 L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire.

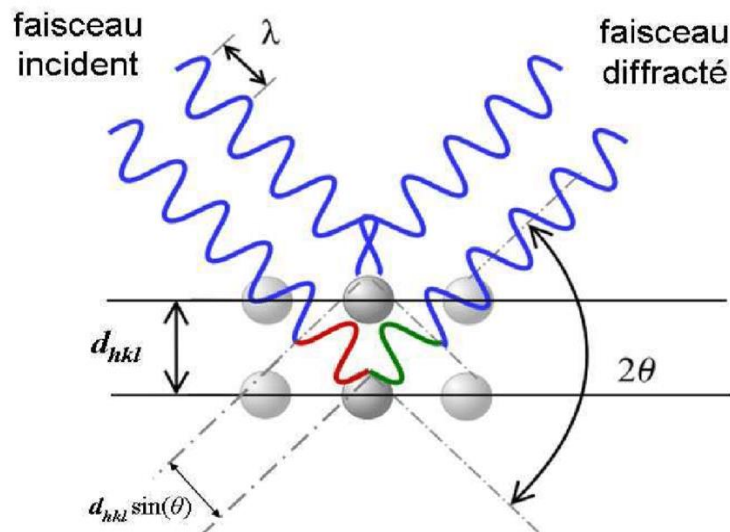


Figure II.11 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin

Principales applications de l'analyse DRX.

- ✓ Identification de la phase cristalline (à des concentrations supérieures à $> \sim 1\%$)
- ✓ Détermination de la taille des cristallites pour les couches polycristallines et les matériaux polycristallins.
- ✓ Quantification de l'orientation privilégiée (texture) dans les couches minces, dans les piles multicouches et dans les pièces fabriquées
- ✓ Détermination du pourcentage de matériaux sous cristallins par rapport aux pourcentages de matériaux amorphes.
- ✓ Détermination du ratio de matériaux cristallins par rapport aux matériaux amorphes dans les matériaux massifs et dans les échantillons à couche mince

II.3.4 Spectroscopie Raman

Cette technique d'analyse non destructive est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman quel que soit l'état sous lequel ils se présentent et sans préparation préalable particulière. Ce qui va nous concerner par la suite c'est la détermination de la nature chimique d'une espèce (figure II.12).

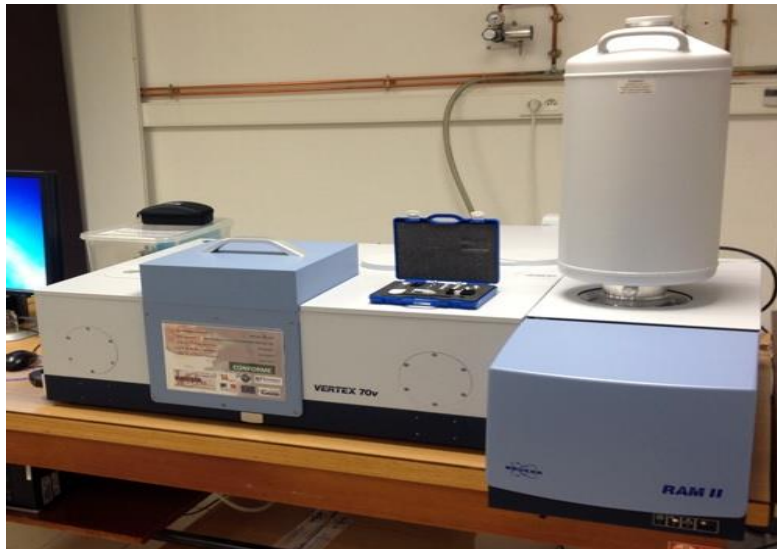


Figure II.12 : Dispositif expérimental de retro-diffusion Raman.

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

- ✓ une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique),
- ✓ une faible quantité des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique), elle représente environ 1 photon Raman pour 108 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) on parle de raie **Stokes**. En diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intense et pas les raies **anti Stokes**(figure II.13).

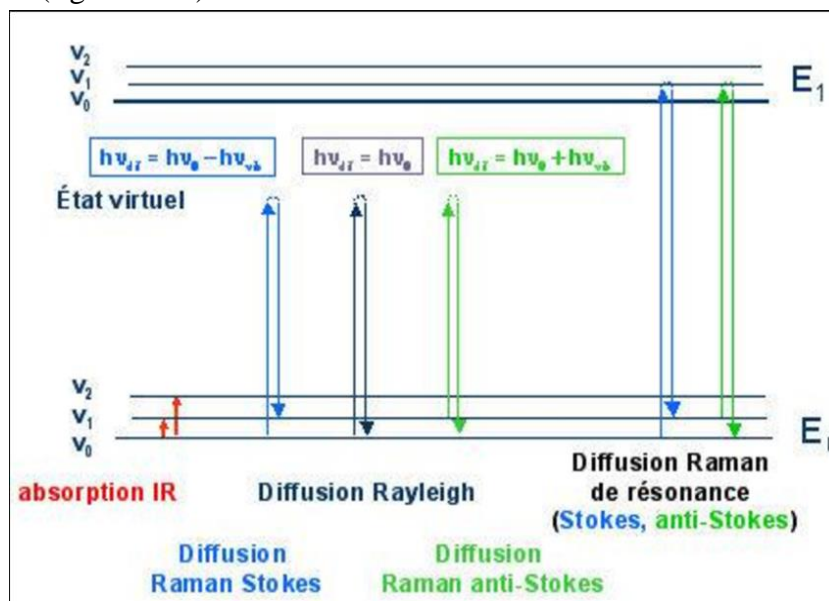


Figure II.13 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

La spectroscopie Raman a d'importantes applications analytiques industrielles [20-23], par exemple :

- la détermination de la structure chimique.
- la détermination du pourcentage de cristallinité pour les polymères.
- l'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes).
- l'étude de l'orientation des molécules (polarisation) etc.

II.3.5 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons de plus faible énergie appelés "électrons secondaires". Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de fournir une image de l'échantillon. La préparation des échantillons est contraignante, ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. (Figure II.114).

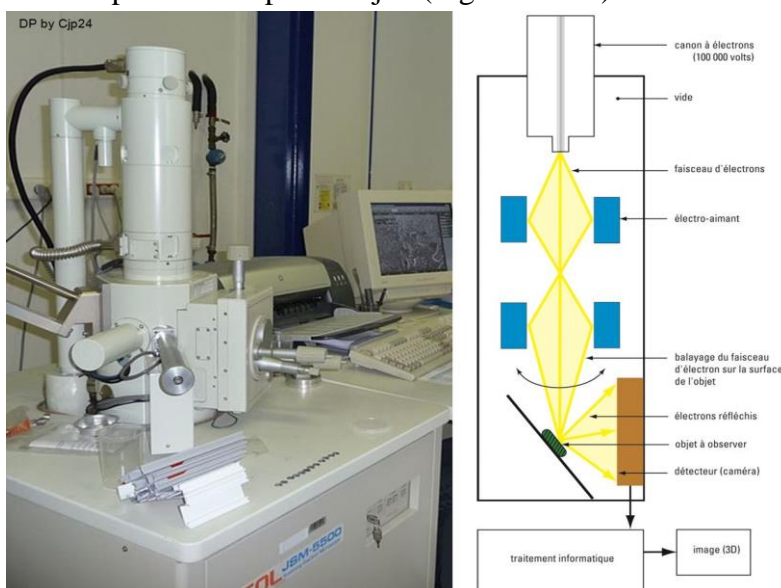


Figure II.14: Appareil de la Microscopie électronique a balayage et Schéma de principe du fonctionnement de MEB.

II.3.6 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (figure II.15) [24]. La spectroscopie infrarouge permet ainsi de prévoir la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques.

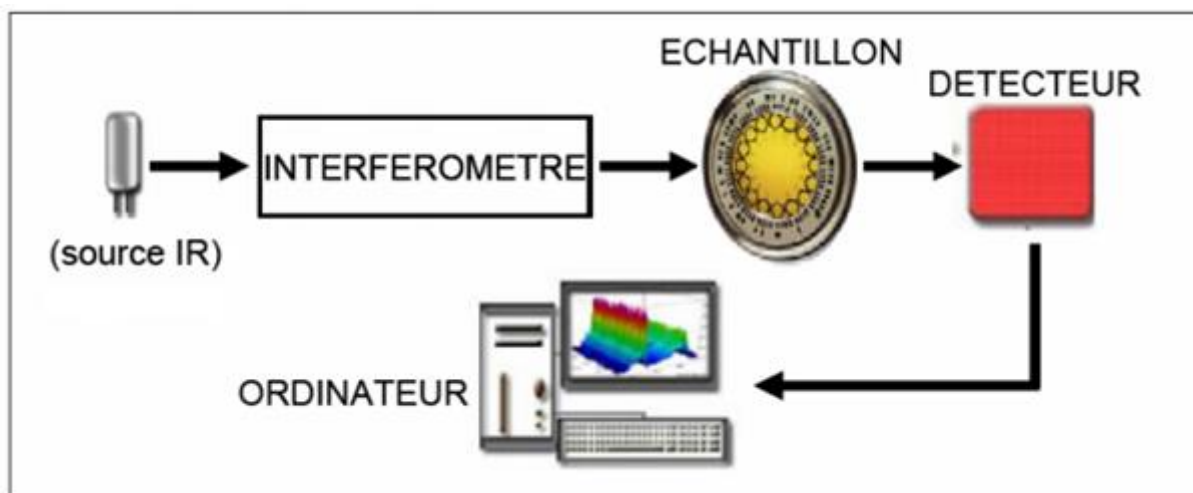
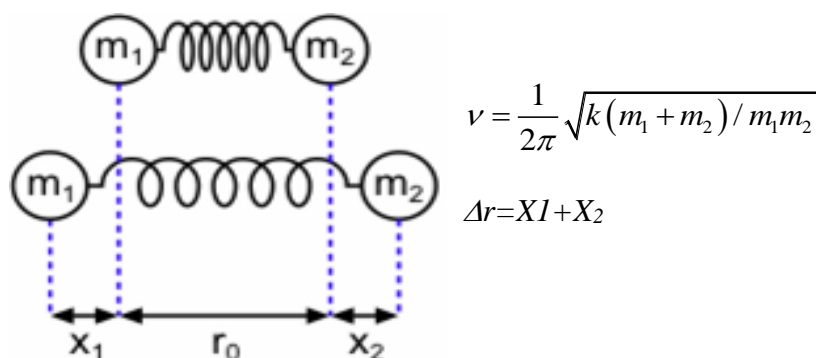


Figure II.15 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

II.3.6.1 Principe de la spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de caractérisation permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [25]. La théorie de mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [26]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de diagnostic pour identifier des groupements moléculaires [27]. Elle se base sur le phénomène d'absorption par une vibration d'une liaison, qui ne se produit que si l'énergie absorbée égale à l'énergie de vibration de la liaison $E(\nu)$ (figure II.16), dans la mécanique classique la liaison chimique est représentée par un ressort élastique entre deux masses m_1 et m_2 .

Avec $E(\nu) = h\nu$, $k =$ constante de force, $\Delta r =$ variation de longueur

Figure II.16 : ressort élastique entre m_1 et m_2

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$) ce qui permet de déterminer les phases échappées de diffraction de rayon X (Taille minimum de réglage (spot size) de $\sim 50 \mu\text{m}$). Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du

groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

II.3.7 La spectroscopie UV-Visible

Les méthodes d'analyses spectroscopiques qui utilisent l'interaction rayonnement-matière constituent aujourd'hui un outil incontournable en chimie, elles permettent d'identifier la composition d'un mélange naturel. La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique. Elle est utilisée pour mesurer la réflectance R et la transmittance T des matériaux. Ces deux propriétés dépendent de la longueur d'onde utilisée. La relation qui lie la réflectance (R) et la transmittance (T) est : $R+T+A=1$, où A représente l'absorbance. Le spectromètre d'absorption, que nous avons utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker Optics (VERTEX 80v). Celui-ci possède deux sources ainsi que deux détecteurs afin de pouvoir travailler sur une grande gamme d'énergie. Il s'agit d'un spectrophotomètre double-voie. Sur une des voies, on place l'échantillon à étudier et l'autre voie sert de référence. Ce système permet d'obtenir des spectres corrigés des variations extrinsèques : réponse spectrale des sources, des détecteurs, fluctuations temporelles de l'intensité des sources etc. Le tout est contrôlé à l'aide d'un ordinateur [27]. (Figure II.17).



Figure II.17 : Un spectromètre UV/Visible

II.3.7.1 Principe

La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption des radiations électromagnétiques par les espèces chimiques sur la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 1000nm, qui couvre le proche UV, le domaine visible et le très proche infrarouge. L'absorption d'énergie dans l'UV-visible correspond à une transition électronique, c'est-à-dire le passage d'un électron d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau plus élevé, par contre l'absorption d'énergie dans l'infrarouge correspond à une transition vibrationnelle. Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$; Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées. Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il y a transition électronique depuis l'orbitale moléculaire liante ou non liante remplie vers l'orbitale moléculaire antiliante non remplie (de la bande de valence à la bande de conduction). On obtient ainsi un spectre électronique. Quand un électron passe de l'état fondamental à un état excité par l'effet d'un faisceau incident, il ne reste pas dans cet état mais revient à l'état initial soit directement soit par étapes en passant par des états de moindre énergie. Le retour peut se faire de différentes façons, avec restitution d'énergie sous forme de radiations de Fluorescence, Phosphorescence pour les passages, ou sous forme calorifique (chaleur).

L'UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'un matériau à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. La longueur d'onde est réglée en fonction de la substance que l'on étudie. Elle est utilisée pour des analyses quantitatives dans la détermination d'une concentration (dosage spectrophotométriques), de la cinétique d'une transformation chimique ou du gap des semi-conducteurs.

II.3.8 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie qui permet de caractériser la propriété optique du matériau. Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle du gap et passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons. La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison. La configuration expérimentale de la PL (Figure II.18) nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface

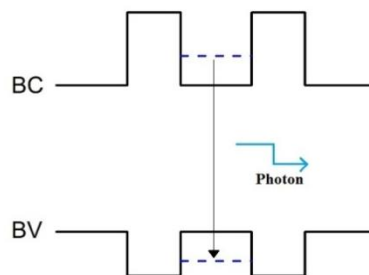


Figure II.18 : Emission de photon lors de la photoluminescence

II.3.8.1 Principe de fonctionnement

Le laser est la source d'excitation utilisée envoyant un faisceau lumineux focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. Principe de fonctionnement est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures). Après désexcitation, l'électron

se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission de phonon (lorsque le matériau est à gap indirect). Les photons envoyés vers un détecteur vont se transformer en signal électrique. Ainsi on trace le spectre d'émission de l'échantillon. L'échantillon émet à l'énergie du gap du matériau utilisé, dans le cas de présence d'impuretés à la surface ceci sera visible au niveau du spectre car il y aura une émission à une énergie différente (Figure II.19).

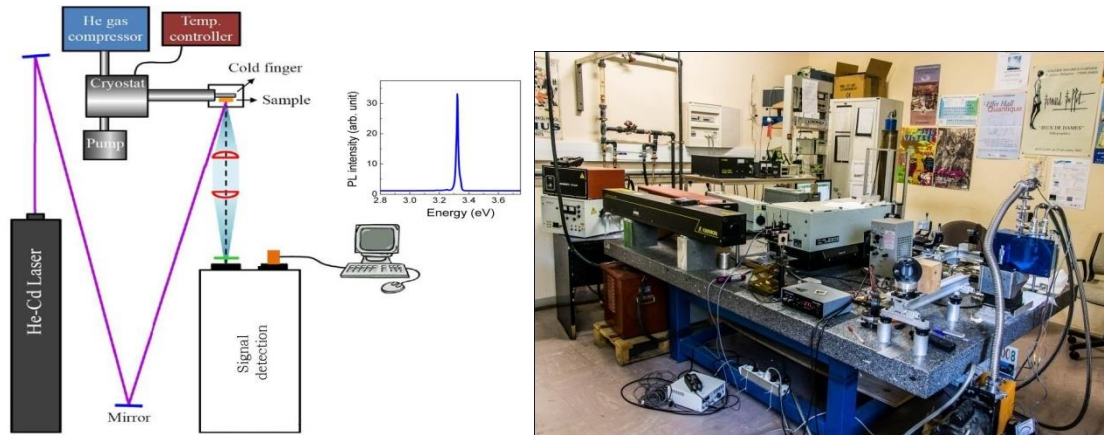


Figure II.19 : Dispositif expérimental décrivant une expérience de photoluminescence à laser He-Cd

II.3.8.2 Utilisation de la photoluminescence

En science des matériaux, la spectroscopie de photoluminescence est une méthode d'étude de la structure électronique d'un matériau versatile, non destructive et ne nécessitant pas de contacts électriques, avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

II.3.8.3 Différence entre PL et PLE

Au cours d'une expérience de PL, l'excitation est produite par un laser à une énergie bien plus grande que l'énergie de bande interdite. Les porteurs photo-crés, électrons et trous, relaxent vers leurs bords de bande respectifs et se recombinaient en émettant de la lumière à l'énergie du "gap" du semiconducteur. Cependant, les transitions radiatives dans un semiconducteur peuvent aussi mettre en jeu des défauts localisés ou des niveaux d'impuretés. Dans ce cas l'analyse d'un spectre de photoluminescence permet l'identification de défauts ou d'impuretés spécifiques et l'intensité du signal de PL permet de déterminer leur concentration. Les transitions optiques de plus hautes énergies peuvent être néanmoins étudiées par spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (PLE). Dans cette configuration l'énergie de détection est fixée dans la raie d'émission du semi-conducteur et l'énergie du laser d'excitation est continuellement variée. La PLE est donc identique à la spectroscopie d'absorption dans le cas où les processus non-radiatif de relaxation sont négligeables. Cette technique est souvent utilisée pour les hétérostructures de semiconducteurs dont la probabilité d'absorption est faible. Dans les systèmes semi-conducteurs comme les puits quantiques ou les boîtes quantiques le rendement de photoluminescence est approximativement constant jusqu'à des températures de l'ordre de 50-

70K. A plus haute température les canaux non radiatifs sont activés et l'intensité de PL décroît exponentiellement.

II.3.8.4 montage expérimental de spectroscopie de PL

Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la figure II.20. Le faisceau laser d'excitation est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de longueur focale f typiquement de l'ordre de 20-30 cm. La lumière émise peut être collectée, soit par une seule lentille (géométrie $2f/2f$), soit par deux lentilles F_1 et F_2 . Cette dernière configuration permet d'utiliser une lentille F_1 de courte focale ce qui améliore l'efficacité de collection. De plus, F_2 est choisie de façon à avoir la même ouverture optique que le spectromètre, ce qui évite des pertes supplémentaires.

Le signal de PL est émis dans un angle solide de 4π dans l'espace libre. Pour une lentille F_1 , de diamètre D et de focale f_1 , l'angle solide de collection vaut $2\pi(1-\cos\theta)$ avec $\tan\theta = D/2f_1$ Figure II.20. L'étude des propriétés optiques des nanostructures de semiconducteurs nécessite de travailler à basse température et donc de placer les échantillons dans un cryostat optique.

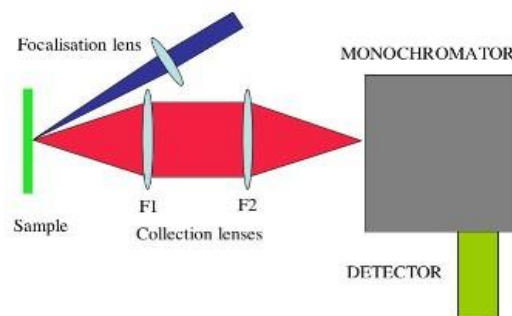


Figure II.20 : Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence

II.3.9 Caractérisation magnétique des échantillons

Plusieurs techniques qui nous ont permis la caractérisation magnétique des échantillons seront décrites par la suite. Ces sont des techniques qui nous ont permis de déterminer le comportement de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Dans cette catégorie il y a : VSM, SQUID, MOKE. Pour chaque technique on décrira le mode de fonctionnement, sa sensibilité, ses avantages ou inconvénients.

II.3.9.1 PPMS-VSM

Il s'agit d'un système de mesures physiques autorisant des variations de températures de 2 à 400 K avec un champ magnétique pouvant atteindre 9 T qui peut être agrémenté des diverses options donnant accès à toute une palette de grandeurs physiques. L'avantage de cet instrument réside donc dans la souplesse d'utilisation et de personnalisation des mesures (aimantation, résistivité...). Ainsi le PPMS s'est doté de l'option VSM (Vibrating Sample Magnetometer) donnant accès à l'aimantation des matériaux Figure II.21. Un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est un instrument inventé en 1955 par Simon Foner [29]. Ce VSM a une précision de mesure meilleure que 10^{-6} emu avec un temps d'intégration de 1 s. le PPMS-VSM donne une valeur de l'aimantation volumique, et sa grande précision le rend utilisable avec des

couches minces. En revanche, le temps de mesure est très important (plusieurs heures) et nécessite une détérioration de l'échantillon lors de son installation sur le porte-objet. Nous avons donc deux possibilités pour mesurer l'aimantation M_s de l'échantillon :

1. la réalisation d'un cycle d'hystérésis selon l'axe de facile aimantation qui nous donne l'aimantation volumique à saturation. La connaissance du volume de l'échantillon est nécessaire.
2. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance du volume de l'échantillon. La réalisation d'un cycle d'hystérésis selon l'axe de difficile aimantation, l'aimantation à saturation nous est donnée par le point d'inflexion de la courbe.



Figure II.21 – Photographie du PPMS équipé de la tête VSM pour des mesures d'aimantation

II.3.9.1.1 Principe de mesure

Le principe de fonctionnement de VSM se base sur la loi de Faraday, qui dit que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Dans un VSM la variation de flux est créée par la variation de l'aimantation d'un échantillon magnétique qui vibre près des bobines de détections. Il est ensuite vibré sinusoïdalement avec une amplitude A selon un axe (Oz), la force électromotrice induite peut être exprimée en fonction du flux créé à travers une spire d'une bobine placée à proximité de l'échantillon par :

$$e(t) = A\omega \frac{d\phi}{dt} \sin(\omega t) \quad (\text{eq: II.3})$$

$$\phi(t) = \vec{dB} \cdot \vec{dS} \quad (\text{eq: II.4})$$

Avec $dS = r dr d\theta$: surface d'un élément de spire ;

Le VSM consiste à mesurer le moment magnétique spécifique σ (Am^2/kg) en fonction du champ appliqué H (A/m) dans un échantillon magnétique. La courbe obtenue est le cycle d'hystérésis $\sigma = f(H)$. Un matériau magnétique possédant un moment magnétique \vec{m} , considéré comme un dipôle ponctuel, rayonne un champ magnétique \vec{B} en tout point de l'espace, loin de la position du moment, repéré par le vecteur \vec{p} d'échantillon est d'abord magnétisé dans un champ magnétique uniforme.

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi\rho^3} \left[\frac{3(\vec{m} \cdot \vec{\rho})\vec{r}}{r^3} - \vec{r} \right] \quad (\text{eq: II.5})$$

Dans le cas d'une bobine N spires, et en injectant la relation (eq : II.5) dans (eq : II.4) et (eq : II.4) dans (eq : II.3) on peut exprimer la f.e.m. créée par le suivant :

$$e(t) = C.N.A.m.\omega\mu_0\sin(\omega t), \quad (\text{eq: II.6})$$

Avec C constante dépend uniquement de la géométrie de la spire.

On peut donc déduire son moment magnétique spécifique σ (Am²/kg) à partir de la relation (eq : II.7)

$$\sigma = m/\text{masse} = C' \cdot E/(\text{masse} \cdot f) \quad (\text{eq: II.7})$$

– $C' \propto C \cdot N.A$ dépendant de la surface des bobines

– E = amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure (mV) ;

– $f = 2\pi\omega$ vitesse de vibration de l'échantillon (Hz) ;

– masse = masse de l'échantillon.

La tension induite dans la bobine de détection est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon [30]. Le VSM permet de mesurer le moment magnétique par unité de masse d'un échantillon, en fonction du champ magnétique appliqué. L'échantillon est fixé sur une canne, qui subira une translation linéaire (oscillation) le long du système de détection de l'appareil, qui est composée d'un système de bobines de détection. La direction d'oscillation du système "échantillon + canne" est représentée dans la figure II.22. Ce mouvement se produit à une fréquence fixée pour la mesure. La variation de flux magnétique, induit par la vibration de l'échantillon, produira un courant dans les bobines de détection. Cette mesure de courant permet donc de revenir à la valeur du moment magnétique habituellement par une calibration avec un échantillon de moment connu. La qualité du signal est généralement bonne dans ce type d'appareil et la sensibilité très forte (10^{-6} emu). L'inconvénient principal de magnétomètre à échantillon vibrant est que le montage de mesure (tube de l'échantillon en quartz, ou bien sur une paille en plastique, la canne, le substrat) possèdent une contribution au signal total. En effet, le caractère diamagnétique ou paramagnétique du matériel utilisé se traduit par un signal linéaire en champ magnétique (χ^*H) qui peut être facilement corrigé.

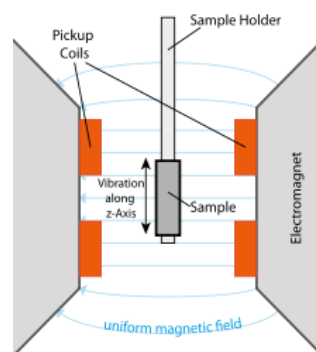


Figure II.22 : Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM)

L'échantillon est connecté par un porte-échantillon à une source de vibration et il est placé au milieu des bobines de détection. Un électroaimant entoure l'échantillon et les bobines de détection. Il est utilisé pour faire varier le champ appliqué sur l'échantillon afin de mesurer la

variation de l'aimantation en fonction du champ. Le porte-échantillon dans notre cas permet la rotation de l'échantillon avec une amplitude de 360° par rapport à la direction du champ appliqué. L'appareil utilisé pendant ma thèse est un VSM produit par ADE Technologies (DMSdigital measurement systems). Le champ maximum applicable pendant les mesures est de 1T et le niveau de bruit est d'environ $2 \mu\text{emu}$.

II.3.10 Mesure par Effet Kerr Magnéto-Optique

MOKE est une technique qui décrit les changements de la lumière réfléchiée par une surface aimantée. Il est utilisé dans la recherche en science des matériaux dans des dispositifs tels que le microscope Kerr, pour étudier la structure de l'aimantation des matériaux. C'est une technique basée sur l'effet Kerr magnéto-optique qui est une interaction entre une onde optique et l'aimantation d'un matériau. La permittivité d'un matériau magnétique est un tenseur avec des termes hors diagonaux non nuls, c'est-à-dire que la permittivité est anisotrope. Cela implique qu'une onde qui rencontre un matériau magnétique aura une vitesse de propagation modifiée en fonction de l'orientation de sa polarisation. Cette différence de vitesse a comme effet de modifier la polarisation de l'onde. Si l'onde traverse le matériau l'effet de la modification de la polarisation est appelé effet Faraday, et si l'onde est réfléchiée à la surface du matériau, l'effet est appelé effet Kerr. Dans cette expérience, l'échantillon est placé dans une bobine permettant de lui appliquer un champ magnétique. Une onde monochromatique polarisée linéairement est envoyée sur l'échantillon parallèlement à la direction de l'aimantation (MOKE longitudinal). Cette onde peut être séparée en deux composantes : l'une avec polarisation circulaire droite et l'autre avec polarisation circulaire gauche. Du fait que la vitesse de chaque composante est différente, l'onde voit sa polarisation modifiée après réflexion. En effet, sa polarisation devient elliptique et son axe majeur est écarté d'un certain angle par rapport à la direction de polarisation de l'onde incidente. C'est angle de rotation est l'angle de rotation Kerr et il est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. Avec cette expérience, il est donc possible de suivre l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à partir de l'angle de rotation Kerr.

II.3.11 Technique de caractérisation magnétiques dynamique

Cette technique est basée sur l'interaction d'une excitation (onde de quelque GHz) avec la matière, cette technique dépend de type interaction entre aimantation de l'échantillon et l'onde d'excitation. Cette dernière peut être électromagnétique, hyperfréquences, rayonnement optique ou mécanique. Une technique utilisant un rayonnement optique est la technique de diffusion inélastique de la lumière par les ondes de spin appelée « Brillouin » [31]. La polarisation est modifiée à cause de la différence entre La fréquence de lumière diffusée et celle du faisceau incident. En variant l'angle d'incidence du faisceau, il est possible de sonder des ondes de spin avec différents vecteurs d'onde. De plus, il est possible d'appliquer un champ magnétique statique sur l'échantillon, permettant ainsi de remonter à la relation de dispersion des ondes de spin. Un technique qui utilise une interaction mécanique pour étudier la dynamique de l'aimantation est la Microscopie à Force de Résonance Magnétique (MRFM pour Magnetic Resonance Force Microscopie) [33].

II.3.11 SQUID

Le SQUID est l'acronyme pour Superconducting QUantum Interference Device. Ce dispositif consiste en un anneau supraconducteur interrompu par une ou deux jonctions Josephson. Il permet la mesure du flux magnétique pénétrant dans l'anneau par son effet sur les interférences quantiques. Nous présentons ici le SQUID à 2 jonctions, appelé aussi SQUID DC [33]. SQUID a été l'unique technique de caractérisation employée capable de mesurer directement la valeur du moment magnétique. Les autres techniques étant des mesures indirectes, elles ne permettent pas de remonter à une valeur absolue de l'aimantation. Par rapport au VSM il présente quelques avantages comme par exemple une sensibilité plus grande de mesure ou la possibilité de faire des mesures à basse température. Les principales parties qui constituent un SQUID sont présentées dans la Figure II.23.

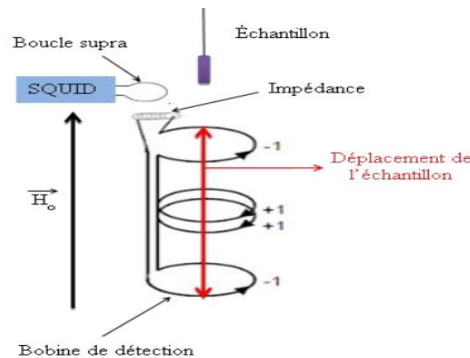


Figure II.23 Schéma de magnétomètre à SQUID

L'échantillon à mesurer est installé sur une canne qui exécute un mouvement semblable à une extraction unidirectionnelle le long de l'axe de 4 spires en série montées en opposition et bouclées sur une bobine. Les variations de flux dans la bobine sont proportionnelles à celles obtenues dans les 4 spires et donc à l'aimantation de l'échantillon. La bobine va induire à son tour une variation de flux dans un anneau SQUID supraconducteur, interrompu par une jonction Josephson [34]. L'échantillon et les spires de détection sont placés dans un cryostat à He liquide ce qui permet de faire des mesures à basse température jusqu'à 4K. Le SQUID nous permet de faire des mesures des cycles d'hystérésis à plusieurs températures et des cycles « zero field cooled –field cooled » (ZFC-FC).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de préparation, élaboration et mise en forme des céramiques. Ensuite nous avons présenté les techniques de base utilisées pour les caractérisations des propriétés physiques des matériaux.

Cette étude sur ces deux aspects de la science des matériaux, élaboration de céramiques, et caractérisations, montre l'étendue de cette science mais également les énormes possibilités qu'elle offre en terme de faisabilité de nouveaux cristaux tant par leur composition, leur dopage ou leur forme. Cette étude montre également la nécessité d'une bonne maîtrise de l'ensemble du processus de synthèse-caractérisation pour obtenir des matériaux de qualité, aux propriétés attendues et contrôlées en vue de leur intégration dans des dispositifs.

Référence Bibliographique

- [1] I.E. Moor, Les Leysmart, Introduction de la Chimie du Solide, (1997).
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [3] Brinker, C. J., and Scherer, G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and M sol are not the best choice for dip solutions to make Chemistry of Sol-Gel Processing." Academic Press, London, 1990.
- [4] S.A. Maye'n-Herna'ndeza, J. Santos-Cruza, G. Torres-Delgadoa, R. Castanedo-Pe'reza, J. Ma'rquez-Mari'na, J.G. Mendoza-Alvarezb, O. Zelaya-Angelb, CdTiO₃ thin films prepared by sol-gel method using a simpler route, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3567–3572.
- [5] Fasquelle Didier, Carru Jean-Claude, Euphrasle Sébastien, Pernod Philippe and Davierr Mlinaud Sylvie, Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale.
- [6] L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb, Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling. Scripta mater, 44, (2001), 345-350.
- [7] J. Li, Y. Pan, J. Ning, L. Huang, J. Guo, Low temperature sintering of bimodal alumina powder mixtures with nanocrystalline component Journal of Inorganic Materials 18 (2003) 1191-1198.
- [8] Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd: YAG powders by the urea homogeneous precipitation method Powder Technology 217(2012) 140-147].
- [9] Gang Xu, Wenjian Weng, Jianxi Yao, Piyi Du and Gaorong Han, Low temperaturesynthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. Microelectronic Engineering 66, (2003), 568–573.
- [10] Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, (1999), 2633- 2639.

- [11] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han. *Microelectronic Engineering* Vol 66. 568–573(2003).
- [12] B. L. Hayes, *Microwave synthesis-Chemistry at the speed of light*. CEM publisher, 295 pages, 2002.
- [13] Abdelhedi Aydi, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$)*, thèse doctorat, université de Limoges-France (2005).
- [14] J.Wang, X. junmin, W. Dongmei, N, Weibeng. *Sol. St. Ion, Ion*, 124(1999)271.
- [15] Q, Zhang, F, Saito J. *All Comp*, 297 (2000)99.
- [16] S, Kaliaguine, A, Van Neste V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *A Catal. A*, 209(2001) 345.
- [17] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han. *Microelectronic Engineering* Vol 66. 568–573 (2003).
- [18] S.D. Pradhan, S.D. Sathaye, K.R. Patil, A. Mitra, Low temperature synthesis of stoichiometric lead zirconate by coprecipitation in non-aqueous medium, *Mater. Lett.* 48 (2001) 351–355.
- [19] J. W. Jeffry, *Method in X-Rays Crystallography* Academic Press, 1971, London.
- [20] D. Kobor. *Synthese. Dopage et Caracterisation de Monocristaux Ferroelectriques Type PZN-PT par la methode de Flux*. These doct. INSA de Lyon, 15 decembre 2005.
- [21] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, *Applied Physics A*, 83, 3, 427-434 (2006)
- [22] S.M. Kostritskii, P. Bourson, M. Aillerie, M.D. Fontana, D. Kip, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 82, 423-430 (2006).
- [23] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, *J. of Appl. Phys.* 106, 033519 (2009)
- [24] H. D. Liese. *Appl. Spectr.* Vol 24.1478 (1978).

- [25] N. B. COLTHUP, L. H. DALY, and S. E. WIBERLEY. Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy. Academic Press, 1975.
- [26] R. L. CARTER. Molecular Symmetry & Group Theory. John Wiley & Sons, 1998.
- [27] P. R. GRIFFITHS and J. A. de HASETH. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Wiley, 1986.
- [28] A. Harhira, Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium: Approche expérimentale et modélisation These doct Université Metz, 29 octobre (2007).
- [29] Foner S. Versatile and Sensitive vibrating-sample magnetometer. Rev. Sc Instr. 30:548-57. 1959.
- [30] J. Moulin « Elaboration et caractérisation de composites métal-fer rite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences » Thèse de l'École Normale Supérieure de Cachan (2001).
- [31] B. Heinrich and J.A.C. Bland. Ultrathin magnetic structures II : Measurement techniques and novel magnetic properties. Springer, 2005.
- [32] Olivier Klein and Vladimir V. Naletov. Relaxation measurements by magnetic resonance force microscopy. Comptes Rendus Physique, 5 :325 – 335, 2004.
- [33] T. Van Duzer, and C.W. Turner, "Principles of Superconductive Devices and Circuits".
- [34] W.G. Jenks, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 293 (1997).

Liste des Figures

Figure II.1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique-----	51
Figure II.2: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.-----	53
Figure II.3: Modèle de gélification par voie PEM.-----	54
Figure II.4 : Etapes de la voie sol gel, méthode DSC. -----	55
Figure II.5 : Schéma d'une micro-onde [12]. -----	57
Figure II.6 : broyeur planétaire et une presse-----	58
Figure II.7 : dispositif expérimental de DSC-----	59
Figure II.8 : Principe du diffractomètre à poudre-----	59
Figure II.9 : Diffusion élastique.-----	60
Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives---	60
Figure II.11 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin-----	61
Figure II.12 : Dispositif expérimental de retro-diffusion Raman.-----	62
Figure II.13 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman-----	63
Figure II.14: Appareil de la Microscope électronique a balayage et Schéma de principe du fonctionnement de MEB.-----	64
Figure II.15 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR-----	64
Figure II.16 : ressort élastique entre m1 et m2-----	65
Figure II.17 : Un spectromètre UV/Visible-----	66
Figure II.18 : Emission de photon lors de la photoluminescence-----	67
Figure II.19 : Dispositif expérimental décrivant une expérience de PL à laser He-Cd-----	68
Figure II.20 : Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence-----	69
Figure II.21 : Photographie du PPMS équipé de la tête VSM pour des mesures d'aimantation---	70
Figure II.22 : Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM)-----	71
Figure II.23 Schéma de magnétomètre à SQUID-----	73

CHAPITRE III :

ELABORATION ET CARACTERISATION DES TITANATES DE CADMIUM PURS ET DOPÉS AU FER

III. INTRODUCTION

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48, de symbole Cd. C'est un élément du groupe 12 du tableau périodique. Cet élément a été découvert vers 1809 par le chimiste suédois Magnus Martin Pontin, Le mot cadmium vient du latin médiéval *cadmia* ou du gréco-latin *Kadmeia*, ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium est un élément toxique (notamment responsable de la maladie Itai-itai) et écotoxique et parmi les plus dangereux sur le plan de la santé environnementale. Des analyses géostatistiques ont montré que dans certaines régions du monde, dont la France [1], certains sols (sédimentaires marins) présentent naturellement une teneur élevée en cadmium (avec des risques de contamination de végétaux ou d'animaux et de l'eau). Certains engrais (phosphatés) sont aussi une source possible de contamination des sols. Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques et chimiques proches de celle du zinc. La résistivité électrique du cadmium est quatre fois plus élevée que celle du cuivre. Il sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs (« piles rechargeables »), du type Ni/Cd, HgO/Cd, ou encore ONi(OH)/Cd et Ag₂O /Cd. Mais ses principales utilisations en masse restent celles de ses composés qui concernent les revêtements anticorrosion (appliqué en couche mince sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline) ou encore la fabrication de pigments stables de couleurs (jaune et rouge). La toxicité du cadmium, en particulier au niveau rénal et osseux, ainsi que sa concentration dans les organismes vivants le long des chaînes alimentaires font que ce métal est bien connu des toxicologues.

L'activité volcanique est considérée comme une des sources naturelles majeure du cadmium dans l'atmosphère. Ainsi, une étude des éléments traces émis par le Mont ETNA en SICILE, a permis d'estimer à 10 tonnes/an le cadmium libéré dans l'atmosphère, sous forme particulaire, sans prendre en compte le cadmium à l'état gazeux [2]. Les principales sources de cadmium dans l'environnement ne sont pas liées à l'exploitation du cadmium en tant que tel, mais résultent d'activités telles que l'extraction des métaux non ferreux, essentiellement le zinc, le cuivre, et le plomb auxquels le cadmium est très souvent associé sous forme de sulfure (CdS) [3], et la combustion des combustibles fossiles, etc.[4].

III.1 L'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de titane de cadmium pur par la voie sol-gel

Le présent chapitre étudie l'effet de la température et de dopage par le Fer sur les propriétés structurales, microstructurales et optiques de titanate de cadmium (CdTiO₃). Cette étude n'a jamais été effectuée dans notre laboratoire LPTA. Les échantillons ont été synthétisés par le procédé sol-gel. Les caractérisations physicochimiques ont été réalisées par IRTF, DRX, MEB, RAMAN.

III.2 Préparation de titanate de cadmium dope au fer

III.2.1 Synthèse par procédé sol-gel

Nos échantillons de CdTiO₃ sont préparés par la voie sol-gel moyennant le principe de déstabilisation de solution colloïdale (DSC). Nous avons utilisé l'acétate de cadmium (Cd(CHCOO)₂ .2H₂O)(ALDRICH), et l'alkoxyde de titane (Ti[OCH(CH₃)₂]₄), comme précurseur, l'acide lactique (CH₃CH(OH)CO₂H) comme un agent peptisant et l'eau distillé

comme solvant. Les caractéristiques techniques des matériaux de départ sont résumées dans le tableau III.1

Produit de départ	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Acétate de cadmium hydrate	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cd} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	90%	Aldrich
Alkoxyde de Titane	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	Aldrich
Acide Lactique	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	97%	Aldrich

Tableau III.1 : Caractéristiques des matières premières

La synthèse de la poudre crue a été effectuée selon plusieurs étapes : la première étape a consisté à la préparation de sol de titane (TiO_2), en introduisant l'alkoxyde de titane, sous forme d'organométallique de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, dans une solution aqueuse de l'acide lactique qui est mise en agitation à 80°C pendant quelques minutes. Des rapports molaires alkoxyde /acide et alkoxyde/eau ont été maintenus respectivement égaux à 2 et 1/33.33 pour assurer une très grande stabilité du sol.

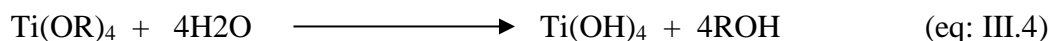
La préparation de sol de titane se fait à partir de l'équation (III.2, 3) en se respectant les rapports molaires ci-dessous :

$$\text{Acide/Titane}=1/2; \quad \text{Titane / Eau}=0.03 \quad (\text{eq: III.2})$$

On prépare un sol de Ti^{4+} de 1M :

$$C=1\text{mol/l}=n(\text{Ti}^{4+})/V(\text{sol}) \quad (\text{eq: III.3})$$

D'après l'équation de l'hydrolyse suivante :



$$\text{D'où :} \quad n(\text{Ti}^{4+}) = n(\text{Ti}(\text{OR})_4) = \frac{1\text{mol}}{1\text{l}} = \frac{0.25\text{mol}}{0.25\text{l}} = 1 \quad (\text{eq: III.6})$$

L'adoption d'une molarité égale à 1 facilite le calcul d'où :

$$n(\text{Ti}^{4+})=c(\text{Ti}^{4+}).V(\text{Ti}^{4+})=V(\text{Ti}^{4+}) \quad (\text{eq: III.7})$$

L'utilisation des équations mathématiques pour décrire les réactions chimiques suppose une pureté totale 100%. La matière première dont nous disposons n'atteignait pas cette pureté, d'où :

$$M100\%(\text{alkoxyde de titane}) = \frac{0.97}{100} * M97\%(\text{alkoxyde de titane}) \quad (\text{eq: III.8})$$

De même, on peut calculer la masse de l'acétate de cadmium à partir de l'équation :



$$n(\text{Cd}^{2+})=n(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)= n(\text{Ti}^{4+})=V(\text{Ti}^{4+}) \quad (\text{eq: III.11})$$

La masse de l'acétate de cadmium utilisé est alors :

$$m(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)= V(\text{Ti}^{4+}).m(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2) \quad (\text{eq: III.12})$$

Les masses molaires et les rayons ioniques des éléments chimiques utilisés dans les calculs figurent dans le tableau III.2 [5]. Un excès en titane de 1% a été ajouté à la préparation pour rendre compte des pertes éventuelles en cet élément dues à l'hydrolyse et à l'opération de filtration du sol (très sensible à l'humidité). Le sol final est ajusté avec de l'eau à 1M/L en Ti, la durée de stabilité de ce sol est voisine d'un an.

Eléments chimiques	Masse molaire (g/mole)	Rayon ionique
Cd^{2+} [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	112.41 g/mol	95 pm
Ti^{4+} [Ar] 3d ² 4s ²	47.88 g/mol	61 pm
O^{2-} [He] 2s ² 2p ⁴	16 g/mol	140 pm
H^+ 1s ¹	1.01 g/mol	-

Tableau III. 2: Masses molaires et Rayons ioniques des éléments chimiques utilisés

L'introduction de l'alkoxyde de titane dans la solution acide acétique donne immédiatement un précipité blanc. Le mélange obtenu soumis à une agitation continue, transite progressivement d'une solution laiteuse à un sol entièrement transparent. La durée de cette transition dépend de la qualité de l'alkoxyde de titane et des conditions de température, elle peut varier de 7h à 48h. Les différentes étapes de préparation des poudres de CdTiO_3 sont résumées dans l'organigramme suivant (figure III.1) :

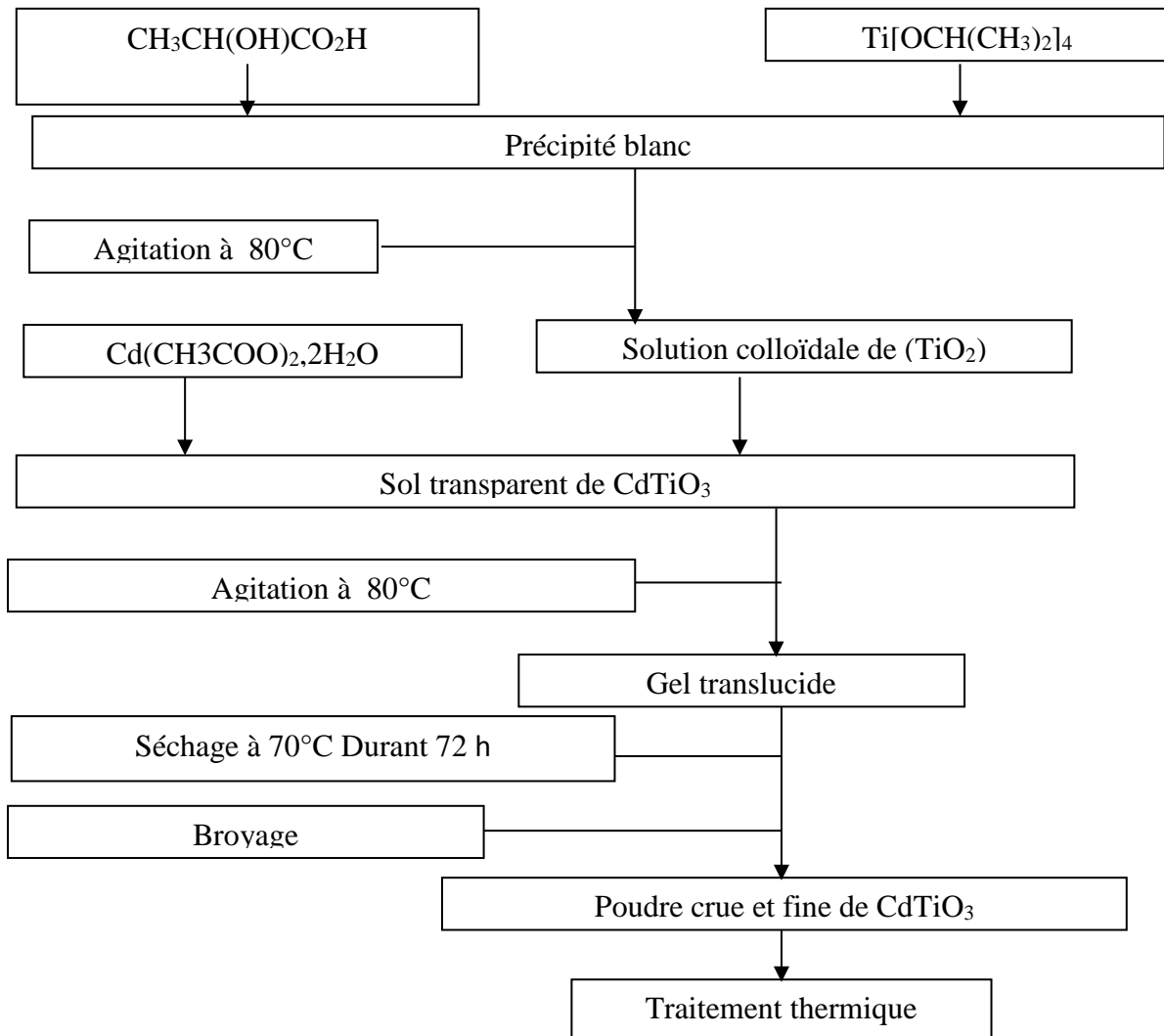


Figure III.1 : Les différentes étapes de préparation de la poudre CdT par voie sol-gel [6]

III.3 Etapes de calcination

Le xérogel sec obtenu est broyé dans un mortier en agate pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité. Cette poudre est calcinée dans un four programmable à différentes températures (500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100°C), pendant 2h avec une montée de 5°C/mn selon le cycle thermique ci-dessous (Figure III.2).

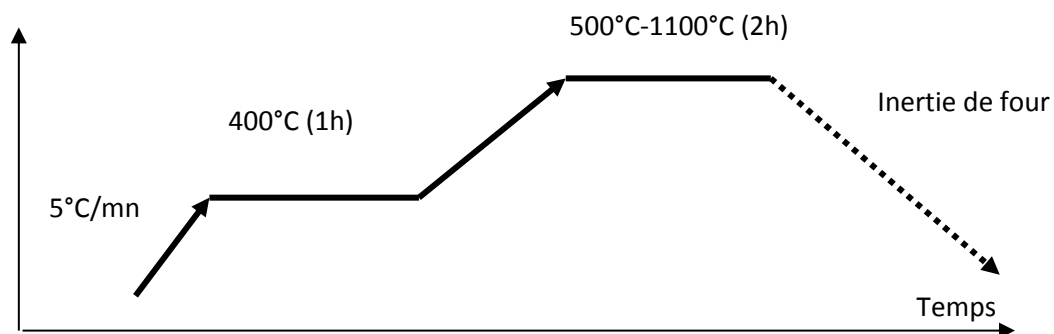


Figure III.2 : Cycle de thermique adopté pour la calcination des poudres crues de CdTiO₃

III.4 Caractérisation structurales des poudres CdTiO₃

III.4.1 Etude spectroscopies par Infrarouge(IR)

La spectroscopie Infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules. L'objectif des spectroscopies optiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. Selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie), typiquement l'ultraviolet (UV), le visible ou l'infrarouge (IR), l'interaction matière-rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière.

Les spectres infrarouges, des poudres CdT calcinées à différentes températures, ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de types VERTEX70; Technique MVP2 STAR ATR DIAMAND assisté par ordinateur de résolution 4 cm⁻¹(16scans).

La figure III.3 présente les spectres IR des échantillons de CdT traités à différentes températures ; ces spectres sont similaires. A T=500°C nous remarquons la disparition des bandes correspondant aux vibrations des liaisons C-H,C-C,C=O de la matière organique. L'établissement d'une bande centrée à 500cm⁻¹ caractérise de la vibration de la liaison Métal-Oxygène (M-O)[5-RéfChI](Cd-O,Ti-O) et indique la formation de la structure rhomboédrique de la phase ilménite. La présence de carbonates (CO₃⁻²) structurel est détectée par les doubles bandes à 1390 et 1398 cm⁻¹, ainsi que celle située à 1400 cm⁻¹. Les autres bandes d'absorption d'intensité moins importante repérées à 848, 852, 1393,2644,3053 cm⁻¹,sont probablement dues à l'existence des groupes fonctionnels CH₃,C-O,CH₂ ,C-H .dont la majorités finissent par disparition au cours du deuxième essai caractérisé par une palier de calcination d'une durée de 2h.

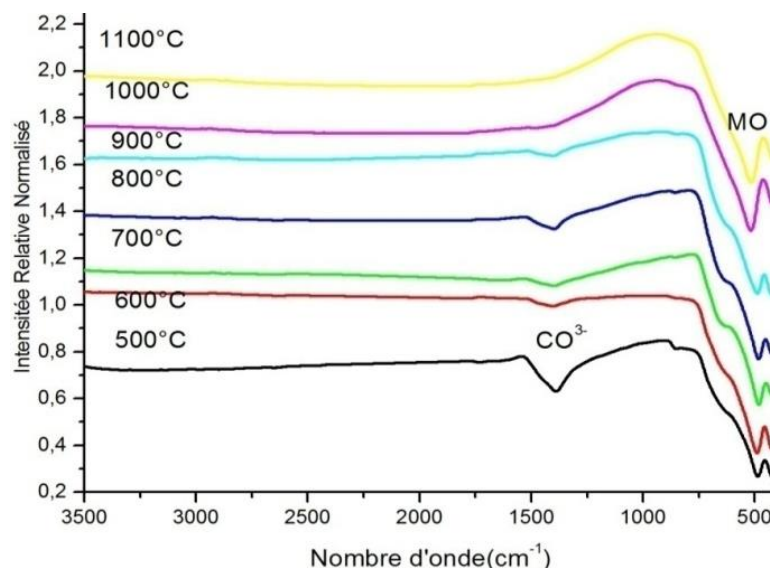


Figure.III.3 : Spectres IR des poudres CdTiO₃à diverses températures de calcination

Les courbes IR des échantillons traités thermiquement à différentes températures sont représentés sur les figures III.4 (a et b). Le spectre lié à l'échantillon recuit à T = 500 °C révèle des bandes situées à 500cm⁻¹ et autour de 1390 cm⁻¹, attribuées à des vibrations d'étirement de MO (Ti-O et Cd-O) et de CO₃⁻² (figure III.3.a) respectivement [7]. En effet, on peut observer

le large groupe d'environ 660 cm^{-1} , ce qui peut probablement être dû à l'existence de l'un des MO (sh face) ou MO (unsh face) ($M = \text{Cd}$ et Ti) [8] Vibrations de flexion plane de CO_3^{2-} [9]. Cependant, les spectres Raman n'ont pas montré la bande à 760 cm^{-1} par rapport à CO_3^{2-} [10], ce qui confirme que la bande située à 660 cm^{-1} peut être liée à MO sh ou unsh face.

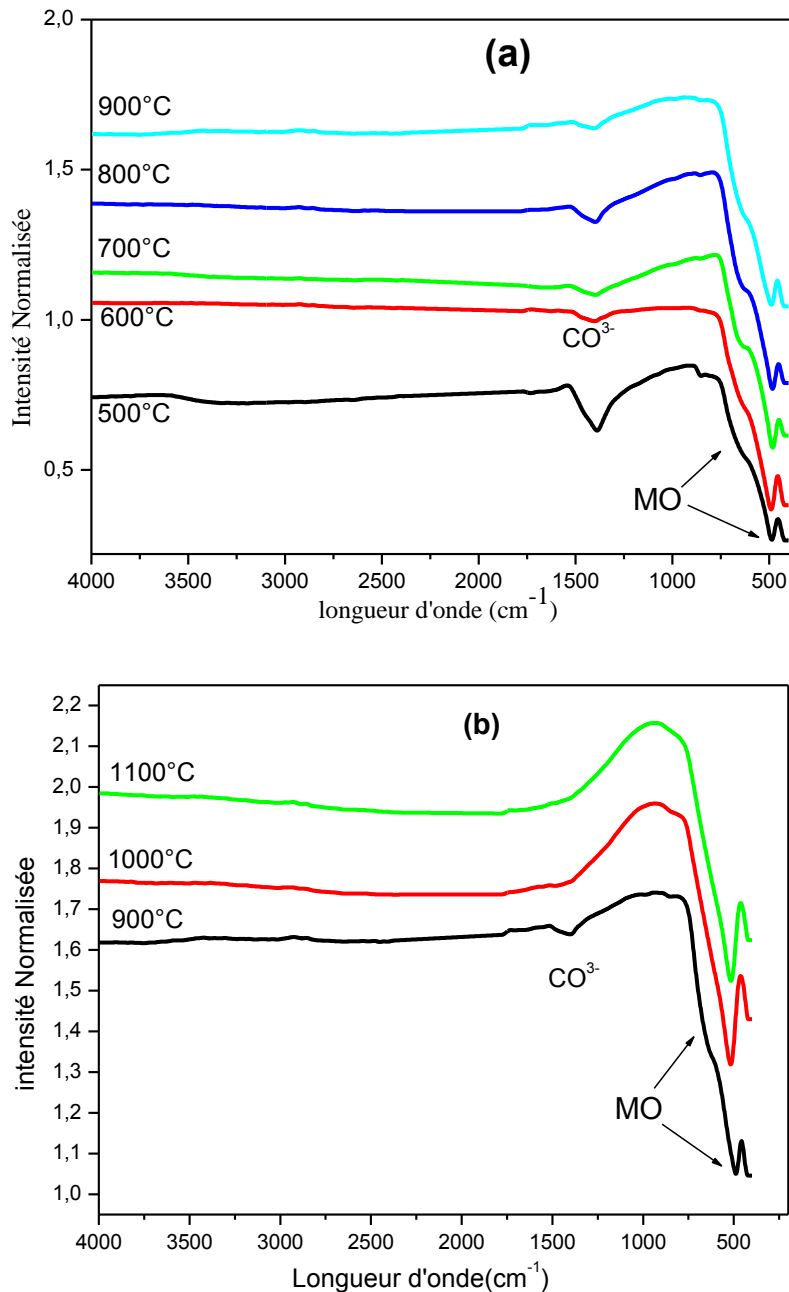


Figure III.4. Spectre d'infrarouge de CdTiO_3 à différentes températures : (a) 500-900 °C et (b) 900-1100 °C

Pour des températures supérieures à 900 °C (Fig.III.5.b), les bandes situées à 1390 cm^{-1} et à 660 cm^{-1} disparaissent. La disparition de la dernière bande peut être due au changement structural de CdTiO_3 de la phase ilménite à la pérovskite ; dans la phase de la pérovskite, les liaisons (MO) sont semblables par rapport à la structure de l'ilménite qui ont les faces non semblables (MO sh ou unsh face), comme le montre les figures III.5 (a et b). Nous verrons dans

ce qui suit, que les résultats infrarouges sont bien en accord avec ceux déduits de la diffraction de rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman. Il est important de mentionner, qu'à notre connaissance, ces résultats infrarouges n'ont pas été rapportés dans la littérature.

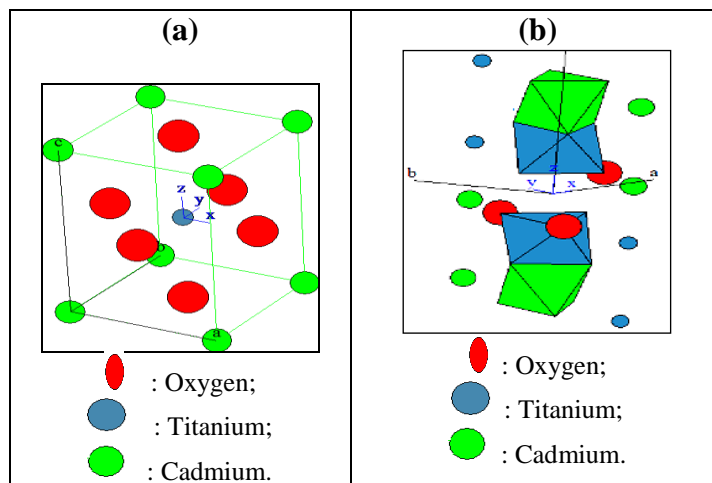


Figure : III.5 (a) structure Pérovskite, et (b) Ilménite de CdTiO_3

III.4.2 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est de Marque X'PERT Pro de la société PANALYTICAL piloté par un ordinateur en utilisant une anticathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, un balayage a été adopté avec un pas de 0.016° et la plage de mesure choisie était de $10^\circ-90^\circ$.

a) Interprétation des spectres de DRX de CdTiO_3

Les spectres DRX enregistrés pour les poudres calcinés à différentes températures sont présentés dans les figures. III.6 (a et b). La figure III.6a montre les spectres de DRX des poudres calcinées entre 500°C et 900°C . Il est clairement observé que la cristallisation de CdTiO_3 dans la phase ilménite (groupe spatial $R\bar{3}$) commence à 500°C avec la présence de la structure CdO. Lorsque la température augmente, l'intensité des pics liés au CdO diminue progressivement et la résolution des pics correspondant à la phase de l'ilménite est améliorée. À 900°C , la poudre se trouve dans une structure ilménite pure sans phases secondaires telles que CdO ou anatase/rutile de TiO_2 ; La structure ilménite obtenue correspond parfaitement à la carte JCPDS n° 00-029-0277

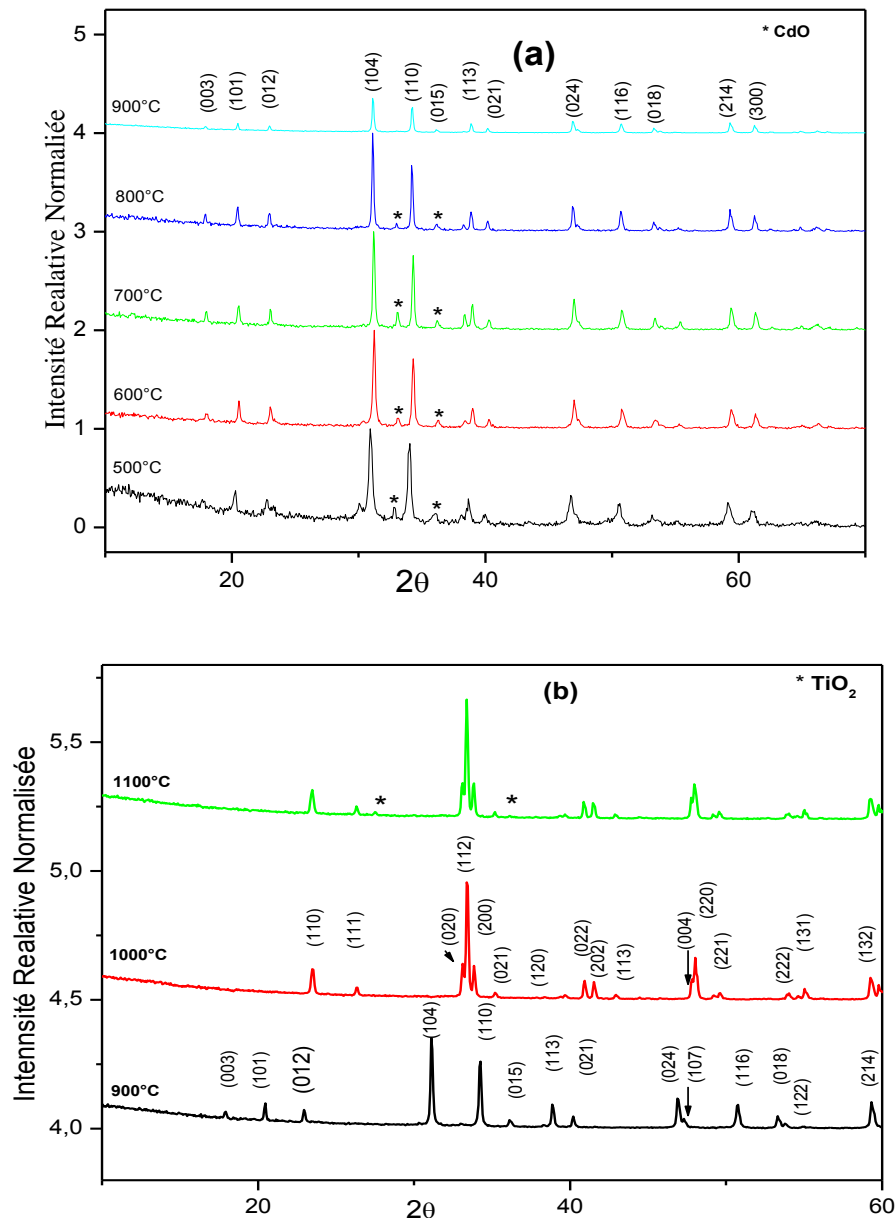


Figure III.6 : diffraction des rayons X de CdTiO₃ à différentes températures : (a) 500-900 °C, et (b) 900-1100°C

À 1000 °C (figure III.6b), la structure de CdTiO₃ passe de l'ilménite à l'orthorhombique (pérovskite) avec un groupe d'espace (Pbnm) (carte JCPDS n. 01-078-1014) sans phase secondaire. Les paramètres de réseau de cette phase sont : $a = 5,29 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$ et $c = 7,61 \text{ \AA}$. Ce changement structural a également été signalé dans la littérature [11] parfois à des températures plus élevées.

Comme le montre la figure III.6b, lorsque la température atteint 1100 °C, la phase Pbnm de CdTiO₃ subit une légère distorsion aboutissant à la phase orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pbn21 avec présence de faibles traces de TiO₂ rutile (JCPDS, carte n° 01-073-1765). Les paramètres de réseau correspondants sont : $a = 5,30 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$ et $c = 7,50 \text{ \AA}$ (carte JCPDS n. 01-078-1015). Cette distorsion apparaît sur le diagramme de diffraction par l'élargissement et le décalage des positions des pics (le pic situé à $2\theta = 48,0635^\circ$ se déplace à

$2\theta = 48.0293^\circ$) et par une fluctuation de leurs intensités relatives. La présence de traces de TiO_2 observées dans le diffractogramme correspondant à l'échantillon chauffé à $1100^\circ C$ est due à la volatilisation de Cd [16-RéfChI].

Bersani et ses collaborateurs [16-RéfChI] ont préparé des échantillons de $CdTiO_3$ et ont obtenu la phase ilménite à $800^\circ C$ avec la présence de traces de rutilite ; Le traitement thermique qu'ils ont opéré à $1100^\circ C$ permis d'obtenir une diffractogramme, avec présence de trous de matière, d'une phase identifiée comme orthorhombique sans précision de son groupe spatial [1].

En fait, comme nous venons de le voir, il s'agit de la phase orthorhombique déformé (groupe spatial pbn21). Signalons que les premiers travaux concernant $CdTiO_3$ prédisaient l'existence des phases pbnm symétriques et pbn21 non-symétriques [2], alors que les calculs théoriques montraient que seule la phase pbnm pouvait exister [2].

L'équation de Scherrer permet de calculer la taille moyenne des cristallites :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{eq: III.13})$$

Avec λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction caractéristique et θ l'angle de diffraction (la valeur est calculée à partir de FWHM).

Le tableau III.3 donne la température de recuit, la taille estimée de cristallite, les paramètres de maille et la structure de phase de $CdTiO_3$. Comme il est clairement illustré dans ce tableau et dans la figure 3, la taille des cristallites augmente avec la température croissante jusqu'à $900^\circ C$ puis diminue (figure III.7). Ce résultat est dû à la modification des paramètres de maille (c'est-à-dire le changement dans la structure cristalline).

Température de calcination ($^\circ C$)	taille des cristallites (nm)	Phase		paramètres de maille (Å)		
				A	B	C
500	26,59	Ilmenite		-	-	-
600	39,20			-	-	-
700	41,34			5,22	5,22	14,81
800	45,49			5,24	5,24	14,81
900	46,06			5,24	5,24	14,84
1000	43,47	Pérovskite	Pbnm	5.29	5.42	7.57
1100	35,58		Pbn21	5.30	5.43	7.57

Table III.3 : L'évolution de la taille des cristallites et de paramètres de maille en fonction de température

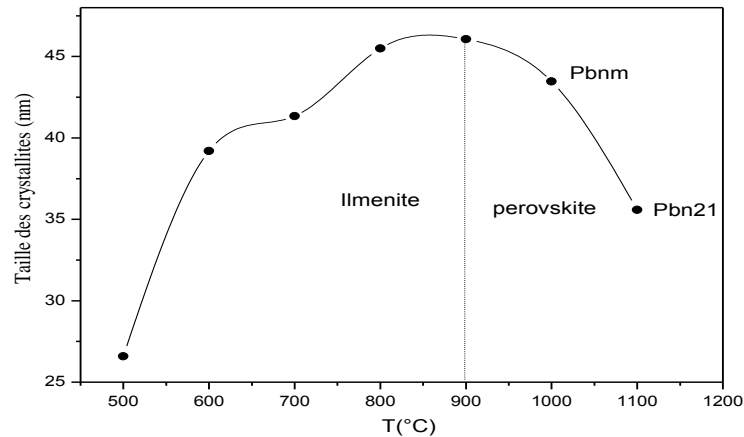


Figure III.7 : L'évolution de la taille des cristallites et de paramètres de maille en fonction de la température.

Le tableau III.4 montre que les paramètres de maille de l'ilménite et de la phase orthorhombique de CdTiO_3 sont en bon accord avec ceux rapportées dans d'autres travaux [11]. Il convient de noter que les paramètres de réseau déterminés pour la phase Pbn21 pérovskite sont également en accord avec la littérature [12-13].

Phase	Paramètres de maille (Å°)			Forme	Référence
	A	B	c		
Ilménite	5.23	5.23	14.84	Poudre	[11]
	5.23	5.23	14.81	Poudre	Présent travail
Pbnm	5.30	5.42	7.61	Poudre	[11-RéFChI]
	5.29	5.42	7.57	poudre	Présent travail
	5.24	5.38	7.57		[12-13]
	5.28	5.40	7.59		[12-13]
Pbn21	5.23	5.37	7.61		[12-13]
	5.30	5.43	7.57	poudre	Présent travail

Table III.4 Comparaison des paramètres de maille CdTiO_3 .

III.4.3 Etude par spectroscopies Raman.

L'effet Raman est un phénomène optique découvert en 1928 par le physicien indien Venkata Raman. Cet effet est basé sur la diffusion inélastique d'un photon, c'est-à-dire le phénomène physique par lequel un milieu peut modifier légèrement la fréquence de la lumière qui y circule. Ce décalage d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu peut avoir plusieurs causes : vibrations du cristal ou de la molécule, excitations magnétiques. La mesure de ce décalage permet de remonter à certaines propriétés du milieu.

Les spectres Raman enregistrés à température ambiante dans la gamme de fréquence de 100-900 cm^{-1} des poudres CdTiO_3 sont représentés sur la Figure. III.8 (a et b) dans la gamme de fréquences de 100-900 cm^{-1} . Selon l'analyse par facteur de groupe, la phase ilménite CdTiO_3 montre six modes de vibration actifs en Raman dans la gamme de 200-700 cm^{-1} [11-RéfChI], à savoir :

$$\Gamma = 4 A_g \oplus 2 E_g \quad (\text{eq: III.14})$$

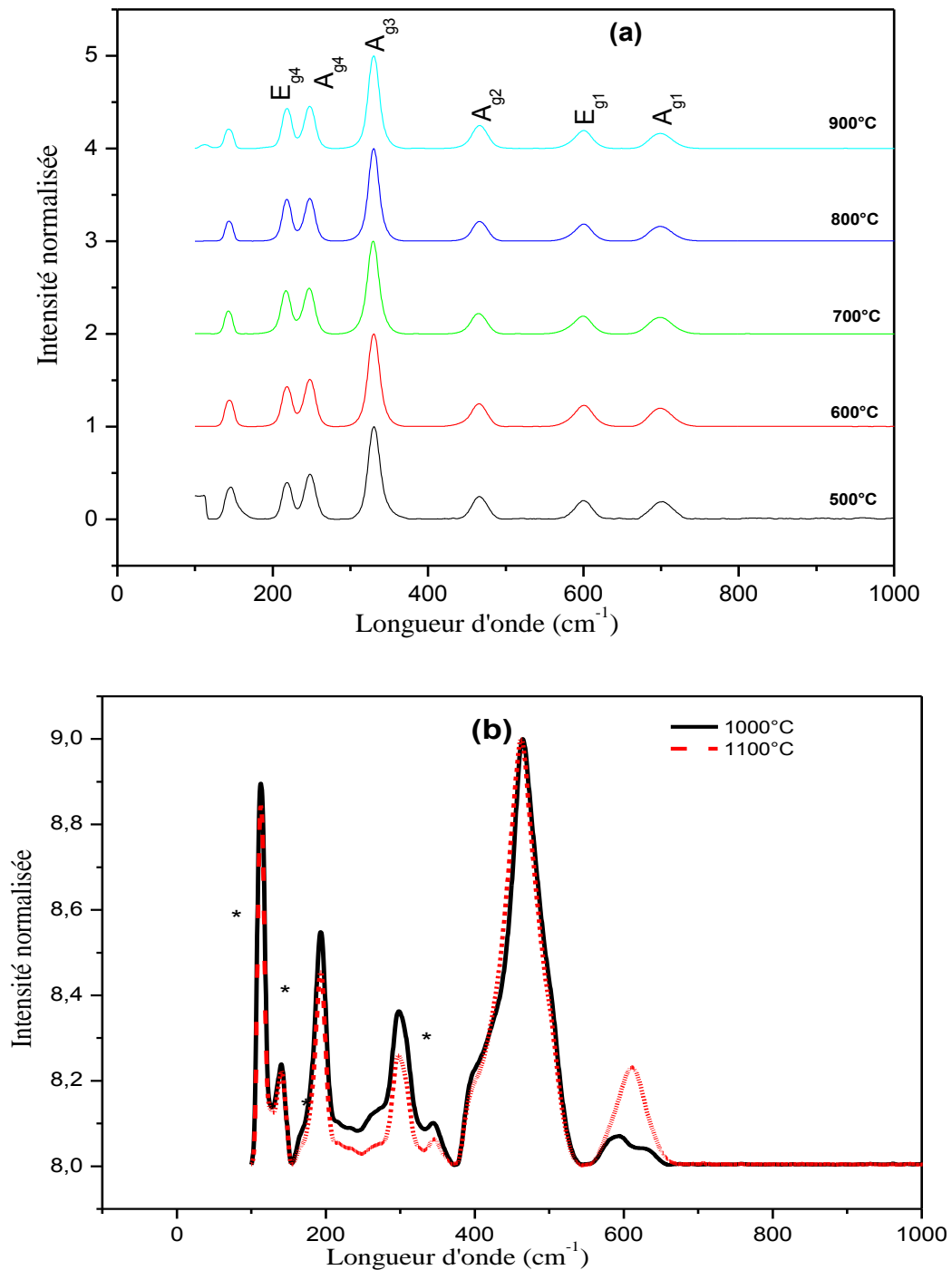


Figure. III.8. Spectres Raman de CdTiO_3 à différentes températures : (a) à 500 -900 °C, et (b) à 1000-1100°C

Les fréquences Raman, pour tous les échantillons étudiés, sont rassemblées dans les tableaux 5 (a), 5 (b) et 5 (c). En comparaison avec les précédents spectres de Raman publiés, de la phase de l'ilménite (tableau 5 (a)) [9,14], les bandes de Raman obtenues fig. III.8 (a) et (b) sont attribuées aux modes ilménite. Le pic supplémentaire observé à 143 cm^{-1} a également été rapporté par Bersani et ses collaborateurs [16-RéfChI], mais à 148 cm^{-1} .

Ce travail	Expérimentale [16-RéfChI]	Expérimentaale [11]	Expérimentale [12-13]	mode active en Raman
143	148	-	-	-
217	216	216	214	E_{g4}
246	246	246	246	A_{g4}
329	325	325	327	A_{g3}
465	460	461	463	A_{g2}
599	598	598	599	E_{g1}
700	700	694	700	A_{g1}

Table III.5 (a). Comparaison des fréquences de spectres Raman de CdTiO_3 de la phase ilménite avec la littérature

Ce travail	Valeurs expérimentales		Valeurs Calculées		mode active en Raman
	[14]	[11]	[14]	[14]	
112	-	-	117	-	B_{2g}
141	141	-	140	142	B_{3g}
193	190	-	195	196	A_g
298	295	279	295	290	A_g
344	342	326	353	347	B_{1g}
394	390	400	414	390	B_{1u}
464	461	444	449	-	A_g
592	-	578	-	605	B_{2u}
622	-	-	-	640	B_{3u}

Table III.5 (b). Comparaison des modes actifs en Raman de la phase Pbnm de CdTiO_3 avec celle de la littérature

Ce travail	112	141	193	298	344	394	464	611
[13] Theo	117	144	193	298	351	396	466	610
Mode Raman	A_1	A_1	B_2	B_2	B_1	B_1	B_1	B_1

Table III.5 (c). Comparaison des modes actifs en Raman de la phase Pbn21 de CdTiO_3 avec celle de la littérature

Pour les poudres calcinées à des températures inférieures à 1000 °C (figure III.8 (a)), les spectres Raman ne montrent aucun effet significatif de la température sur l'intensité des modes actifs en Raman et qui indiquent que l'évolution structurale est en bonne conformité avec les résultats de diffraction des rayons X.

Cependant, le spectre Raman de la poudre préparée à 1000 °C (figure III.8 (b)) révèle neuf bandes vibratoires situées autour de 112,141,193,298,344,394,464, 592 et 622 cm^{-1} , en se basant sur la littérature et sur le résultat du tableau 3 (b), ces fréquences sont attribuées aux modes B2g, B3g, Ag, Ag, B2u, B1u, Ag, B2u et B3u respectivement caractérisant la structure de pérovskite orthorhombique de CdTiO_3 [15,16]. De plus, ces modes Raman enregistrés sont en bon accord avec ceux calculés [15,17]. À 1100 °C, un nouveau pic apparaît à 611 cm^{-1} alors que les pics situés à 592 et à 622 cm^{-1} disparaissent, ce résultat indique l'existence de phases rutile Pbn21 ou TiO_2 .

Ces données expérimentales sont comparées au tableau 3 (c) [7] avec les fréquences calculées en tenant compte d'une distorsion du réseau orthorhombique Pbn21. Cette comparaison souligne un accord entre les données calculées et expérimentales, et confirme que l'échantillon subit une distorsion de sa structure orthorhombique Pbn21.

Il est rapporté que les pics situés à 298, 344, 592 et 622 cm^{-1} sont liés aux modes de vibration des liaisons O-Ti-O et Ti-O respectivement [11]. Compte tenu des résultats DRX (présence de TiO_2), on peut confirmer que la structure Pbnm subit une distorsion vers une phase Pbn21 non centro-symétrique avec l'apparition des traces de la phase rutile TiO_2 , et que cette distorsion affecte l'octaèdre TiO_6 . À notre connaissance, ce résultat n'a pas été signalé expérimentalement dans la littérature, et s'accorde bien avec le travail théorique montrant que la distorsion de CdTiO_3 de Pbnm en Pbn21 est due à la distorsion de TiO_6 [17-18].

III.5 Etude des propriétés optiques

L'étude optique par spectroscopie UV-Vis de CdTiO_3 calciné pendant 2 h dans l'air à 900, 1000 et 1100 °C, a été réalisée pour des longueurs d'ondes variant de 200 nm à 800 nm, les courbes de réflectances correspondantes sont présentées à la figure III.9. Ces courbes montrent clairement que l'écart de bande des échantillons est déplacé vers des énergies inférieures lorsque la température augmente de 900 °C à 1000 °C, puis présente un léger décalage à 1100 °C comme illustré par la figure III.9.

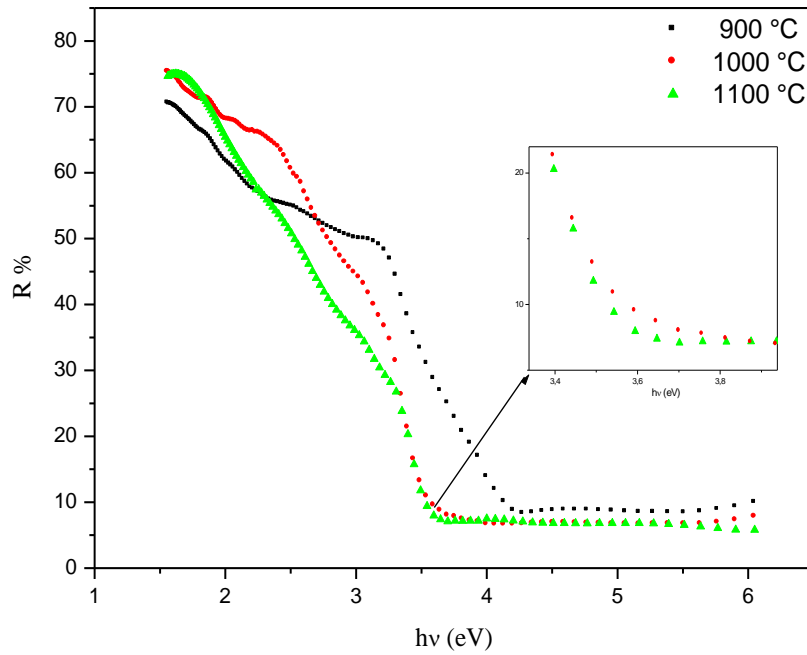
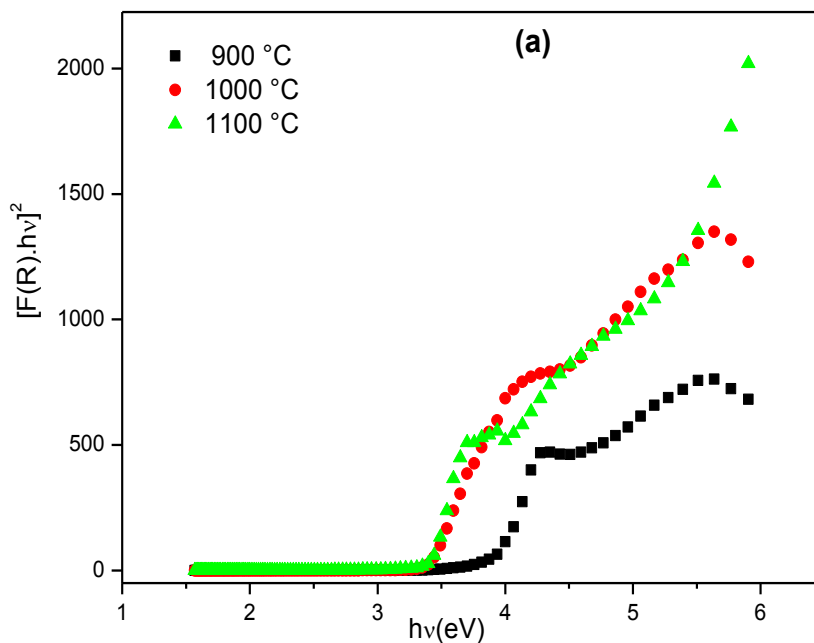


Figure III.9 Courbes de réflectance UV-vis de CdTiO₃ à différentes températures

Les bandes d'énergie directe et indirecte de CdTiO₃ recuit à différentes températures sont respectivement déterminées à partir des diagrammes de $[F(R).hv]^2$ et $[F(R).hv]^{1/2}$ en fonction de l' énergie de photon (hv) (figure III.10(a et b)). F (R) étant la fonction Kubelka-Munk, nous avons :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{et} \quad \alpha.hv=A(hv-E_g)^n \quad (\text{eq: III.15})$$

Avec k un coefficient d'absorption du matériau et S un coefficient de diffusion.



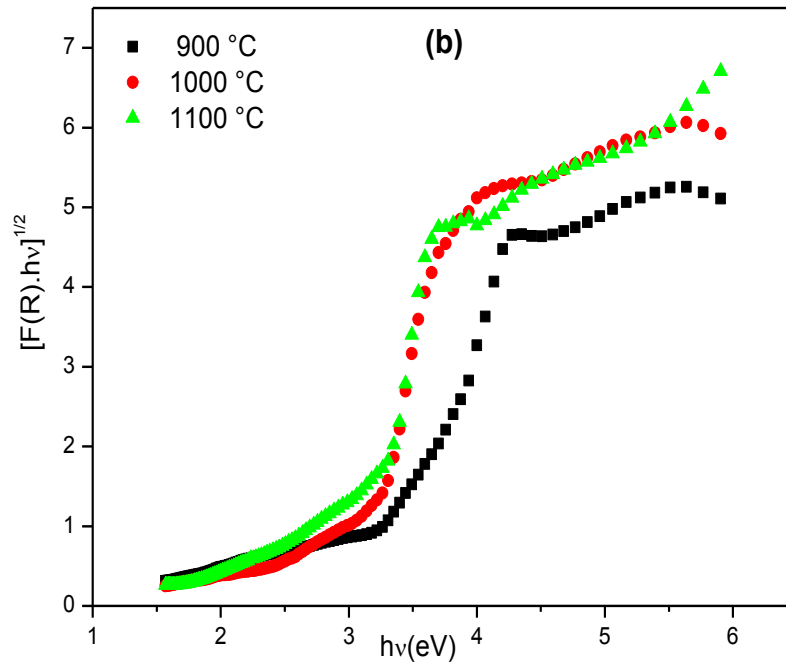
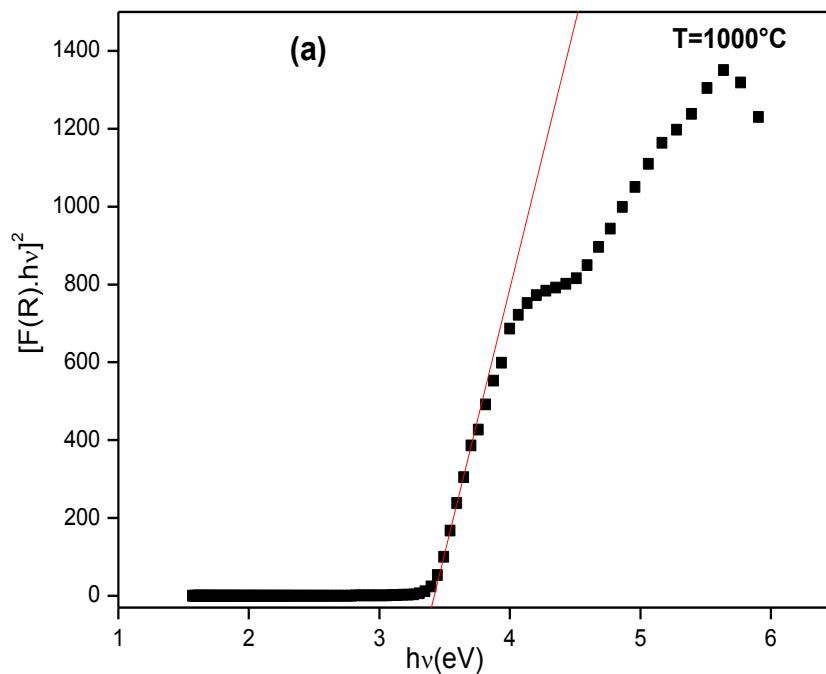


Figure III.10 (a) $(F(R).hv)^2$ et (b) $F(R).hv^{1/2}$ en fonction de (hv) pour $CdTiO_3$ à différentes températures

R est la réflectance. Les valeurs des gaps d'énergie direct et indirect de $CdTiO_3$ obtenue respectivement par extrapolation de $[F(R).hv]^2$ et $[F(R).hv]^{1/2}$ à $F(R)=0$, sont données dans le tableau 4, les figures III.11 (a et b) en donnant une illustration détermine des bandes gaps d'énergies directs et indirects pour $CdTiO_3$ calcinés à 1000 °C .



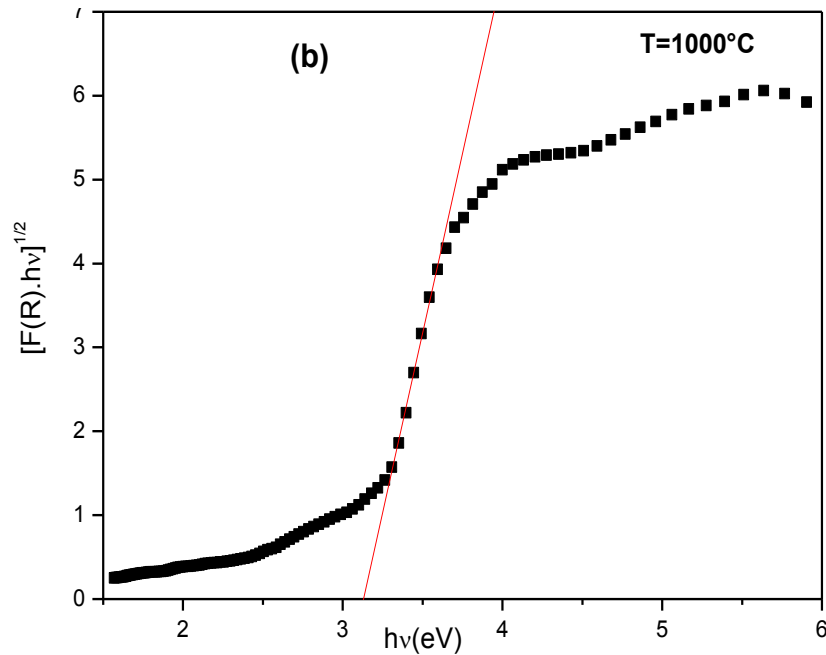


Figure III.11 Diagrammes de Tauc calculés à partir de la réflectance diffuse UV-vis pour : (a) énergie du gap d'énergie directe et (b) calculs du gap d'énergie indirecte de $CdTiO_3$ à $1000^\circ C$

Les valeurs indiquées dans le tableau III.6 montrent que la transition des phases de l'ilménite à la pérovskite, causée par la variation de température de $900^\circ C$ à $1000^\circ C$, diminue le gap d'énergie direct. Ce dernier augmente légèrement lorsque la température augmente à $1100^\circ C$, température à laquelle est apparue la phase Pbn21. La variation de la valeur des gaps d'énergies s'explique par la symétrie du cristal : la structure ilménite est moins symétrique que celle de l'orthorhombique, donc la valeur du gap d'énergie diminue : et lorsque le cristal subit une distorsion vers Pbn21, cette valeur augmente légèrement.

Température de calcination ($^\circ C$)	Gap direct (eV)	Gap Indirect (eV)
900	3.86	2.86
1000	3.42	3.12
1100	3.43	3.19

Table III.6 l'énergie de gap direct et indirect en fonction de température

À titre comparatif, le tableau III.7 donne les valeurs des gaps d'énergie directs et indirects de $CdTiO_3$, dans les phases ilménite et pérovskite sous différentes formes (poudre, nanoplate, nanofibres, nanostructure, film mince ...), élaborées selon différentes méthodes. On observe que les valeurs des gaps d'énergie directs des échantillons en poudre donnée dans la référence [11] sont inférieures à celles correspondant aux échantillons sous forme nanoplates [7] nanostructure, nanofibres et couches minces [19-20]. Les valeurs du gap déterminées pour la phase ilménite sont inférieures à celles obtenues pour nos échantillons de poudre.

Forme de composé	Méthode	Phase	gap direct (eV)	gap indirect (eV)	Références	
Powder	Co-précipitation	Ilménite Pérovskite	2.90 2.80		[11]	
Nanostructure	Sol-gel	Ilménite	3.56	3.27	[21]	
couche mince	Sol-gel	Ilménite	3.9		[18]	
Nanofibre (150–200 nm) diamètre	Electrospining	Ilménite	3.26		[7]	
nanoplaque (150–200 nm)	Solide state	Ilménite	3.90		[22]	
Powder	Sol-gel	Ilménite	3.86	2.86	Ce travail	
		Pérovskite	Pbmn	3.42		3.12
			Pbn21	3.43		3.19

Table III.7 Comparaison des gaps d'énergies et des méthodes de préparation de CdTiO₃ dans différentes formes avec ceux de la littérature

III.6 Effets du broyage et du traitement thermique sur la transition structurale et les propriétés optiques de CdTiO₃

La figure III.12 illustre l'évolution thermique des spectres des rayons X enregistrés sur des poudres CdTiO₃ broyées pendant 1h et 1h40. Pour l'échantillon broyé pendant 1h, l'identification des structures au moyen des fiches ASTM, montre que CdTiO₃ cristallise dans la phase ilménite à 900°C (JPDS n° 00-029-0277) sans phase secondaire (TiO₂ ou CdO) en comparaison avec la littérature [6-RéfChI], dans la phase Pbnm à 1000°C et dans la phase Pbn21 (JPDS card n° 01-078-1015) à 1100°C avec des traces de TiO₂, dues à la volatilisation de Cd [2-RéfChI]. Au-dessus de 900°C l'intensité des pics des rayons X s'améliore, ce qui montre le rôle de la température dans l'amélioration de cristallinité de l'échantillon Figure.III.12a.

Les résultats des rayons X des échantillons broyés pendant 1H40mn montre que CdTiO₃ subit une transition de phase directe vers la structure orthorhombique distordue, de groupe d'espace Pbn21, cependant avec la présence des traces de TiO₂ Figure.III.12b

La transition de phase de CdTiO₃ de la structure R-3 vers la structure Pbn21 peut être expliquée par l'effet du broyage. En effet, le broyage effectué sous atmosphère environnante conduit en général à une amélioration de la surface spécifique par la dissociation des agglomérats [13].

Lorsqu'un matériau présente une grande surface spécifique, il devient très réactif. L'avantage significatif du broyage avant la calcination est de réduire l'effet du traitement thermique, ce qui explique la diminution de la température de transition de l'échantillon broyé pendant 1 H40mn, vers la phase Pbn21 par rapport à celui broyé pendant 1 H (structure Pbnm à 1000°C).

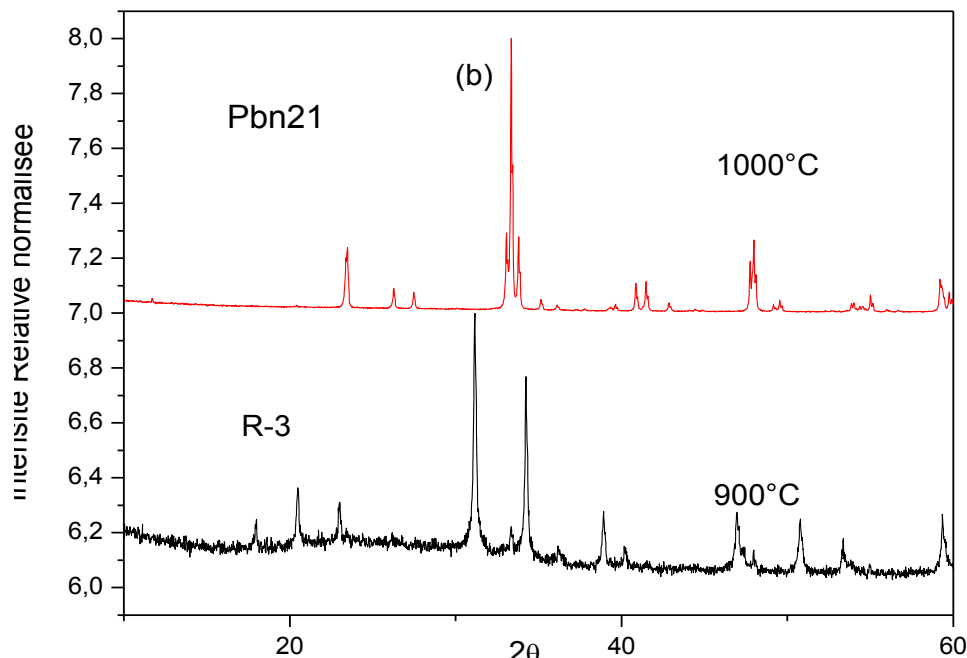


Figure.III.12 : Spectres de DRX de CdTiO₃ calciné à différentes températures et broyé pendant 1H(a) et 1.40H(b)

Conclusion

Les poudres du matériau pérovskite CdTiO₃ ont été préparées avec succès en utilisant le procédé sol-gel. Les spectres DRX des échantillons calcinés à 900 °C ont montré la présence de la phase ilménite sans phase secondaire.

Un autre traitement à 1000 ° C a donné lieu à une transition de la structure ilménite (rhomboédrique) vers la structure orthorhombique pure (groupe spatial Pbnm) sans phase secondaire (CdO ou TiO₂). La transformation de phase observée a également été détectée et analysée par IRTF. En effet, ce dernier a également confirmé l'analyse XRD, observée par la variation progressive des spectres enregistrés dans la plage de température de 900 à 1000 ° C. En particulier, la disparition de la bande peut être liée au changement de phase de l'ilménite à la structure pérovskite.

Le traitement thermique à 1100 ° C engendre une légère distorsion, indiquée par les paramètres de mailles calculés à partir du diffractogramme correspondant, favorisant l'apparition de la phase pérovskite (orthorhombique) (groupe spatial Pbn21). Les spectres Raman de la température ambiante des poudres CdTiO₃ ont révélé la présence, à 900 °C, de la phase ilménite et, à 1000 °C, celle de la phase de la pérovskite (groupe spatial Pbnm). Le nouveau pic du spectre calciné à 1100 °C peut indiquer la transformation de phase Pbnm à Pbn21 en accord

avec l'analyse DRX. À notre connaissance, une telle analyse détaillée du changement de structure dans CdTiO_3 n'a pas été faite.

Les mesures UV-vis ont montré l'effet du changement de structure de l'ilménite à la pérovskite de CdTiO_3 sur les valeurs des gaps d'énergie. En particulier, nos valeurs des gaps d'énergie sont supérieures à celles rapportés dans la littérature pour les échantillons en poudre, et sont assez similaires à celles obtenues pour les échantillons en couches minces, nanofibres et nanoplaques.

III.7 Etude diélectrique du titanate de cadmium (CdTiO_3)

Afin d'étudier les propriétés diélectriques de CdTiO_3 , ce dernier a été préparé sous la forme d'une pastille d'un diamètre de 12 mm et d'une épaisseur de 1 mm. La transition de CdTiO_3 vers la phase pérovskite à 1000°C , nous a obligés à fritter nos échantillons à une température inférieure à 1000°C à savoir 950°C pendant 4h, car l'objectif est d'étudier le comportement diélectrique de la phase ilménite.

Les propriétés diélectriques ont été étudiées en fonction de la température et pour différentes fréquences (1000 Hz-2MHz). Le (CdTiO_3) appartient à la grande famille des oxydes de titane à structure pérovskite et ilménite de formule générale ABO_3 , étudiés de manière intensive en égard à leurs applications ferroélectriques et électro-optiques [11-14-RéfChI]. La phase ilménite de CdTiO_3 , obtenue par la méthode sol-gel, présente une structure ilménite rhomboédrique de groupe d'espace R-3 à température ambiante et montre une anomalie diélectrique vers 77 K [24].

III.7.2 Mesures Expérimentale

La capacité d'un condensateur formé par la pastille, dont les deux faces (bases) ont été recouvertes par une fine couche de laque d'argent, ainsi que les pertes ont été mesurés au moyen d'une impédance mètre, la permittivité a été calculer en utilisant la formule $\epsilon = C / C_0$, $C_0 = \epsilon_0 * S / e$ où C , est la capacité (F), e l'épaisseur (m), S la section transversale (m^2) de l'échantillon et ϵ_0 est la permittivité absolue du vide ayant une valeur de $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$. La constante diélectrique imaginaire (ϵ_i) du condensateur est calculée en utilisant la relation $\epsilon_i = \epsilon_0 \tan \delta$ où $\tan \delta$ est la tangente de perte. La conductivité en courant alternatif, σ_{ac} , a été calculée en utilisant la relation $\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon \tan \delta$, où f est la fréquence du champ alternatif appliqué (Hz).

III.7.3 Etude de la morphologie par La microscopie électronique à balayage MEB

Les observations au MEB ont été effectuées sur des surfaces polies des céramiques puis sur des fractures permettant l'observation au cœur des pastilles frittées à 950°C pendant 4h. Elles nous renseignent sur la microstructure de la céramique avec la forme et la taille des grains ainsi que la présence de porosité et sa répartition.

La micrographie présentée sur la figure III.13 montre que, les particules sont de formes sphériques et agglomérées. La taille de grains est d'environ 1 μm . Les pores sont répartis un peu partout sur la surface et sont inhomogènes en taille.

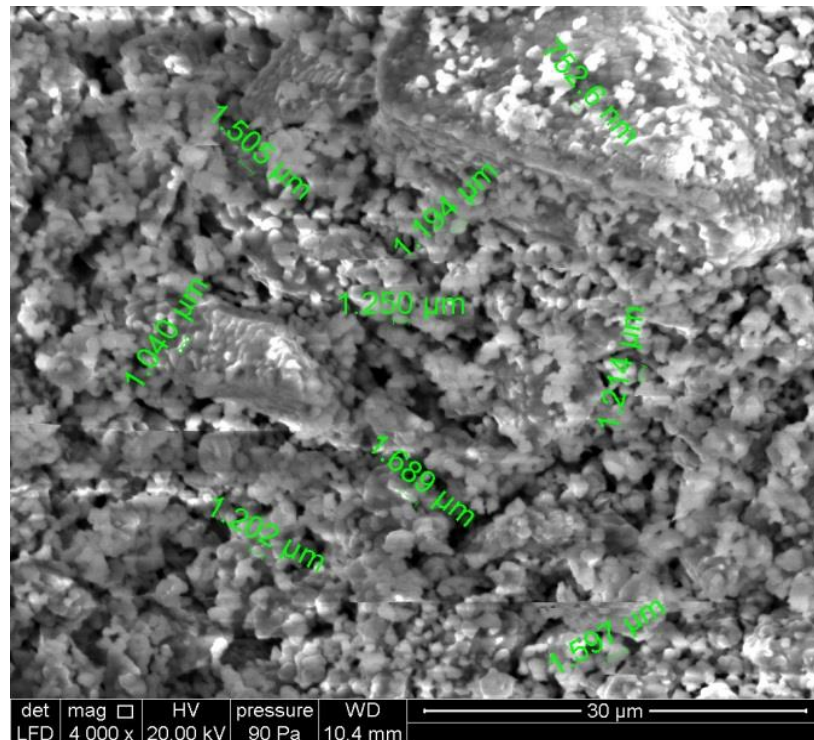


Figure.III.13 : Cliché MEB (x4000) réalisés sur la surface polie des céramiques CdTiO_3 obtenu par frittage à 950 pendant 4h

La porosité se forme suite à l'émission rapide de produits gazeux durant la combustion (CO_2 et H_2O). Cette porosité affecte fortement les propriétés diélectriques des matériaux. En effet, pour obtenir des matériaux à faible permittivité consiste à les rendre poreux, c'est la principale approche pour créer artificiellement de la porosité dans le matériau, d'où la diminution de constante diélectrique est due à l'augmentation de la porosité favorisant la connectivité entre les pores, et aussi à la contamination et le piégeage d'espèces (humidité, résidus métalliques, ions). L'énergie d'activation est aussi diminuée avec l'augmentation des porosités.

III.7.4 Comportement de la permittivité et des pertes en fonction de la température et de la fréquence

L'étude des caractéristiques diélectriques de la céramique CdTiO_3 montre une évolution de la constante diélectrique (ϵ) et de la tangente de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température et de fréquence du champ alternatif appliqué, qui peuvent être attribuées à différents types de polarisation entrant en jeu à différentes étapes de la réponse du matériau.

La Figure III.14 montre que l'évolution de la tangente de perte ($\tan \delta$), en fonction de la température dans la gamme 40-600°C, et en fonction de la fréquence (10^3 - 10^6 Hz), dépend fortement de la température pour les basses fréquences, comme cela a également été rapporté pour d'autres matériaux [25]. Cependant, dans le cas présent, la polarisation de charges d'espace provenant des ions mobiles (qui pourraient être des lacunes d'oxygène) est le mécanisme le plus plausible pour expliquer l'augmentation de la perte aux basses fréquences [26].

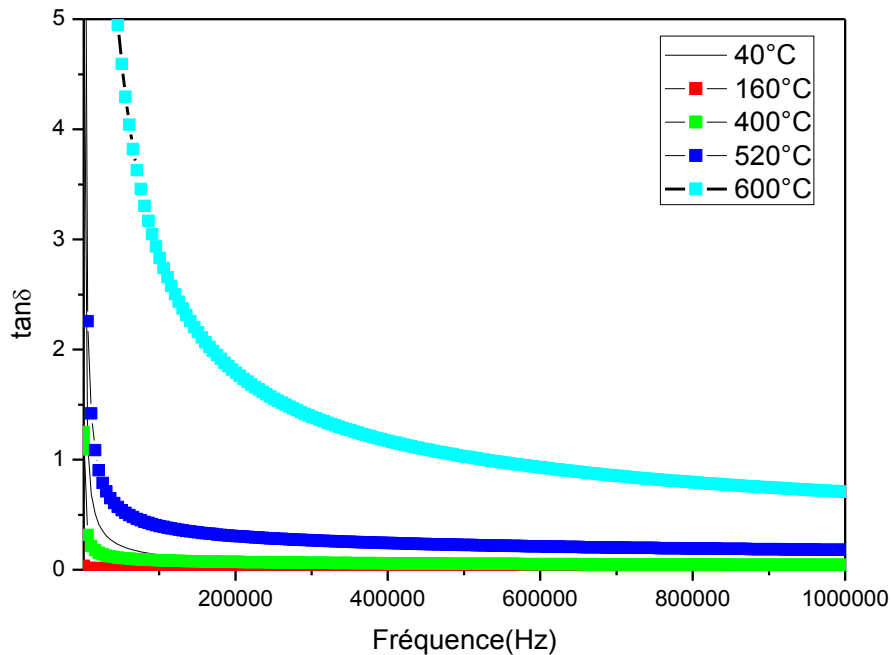


Figure. III.14 Pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence pour différentes températures (40°C–600°C) d'ilménite CdTiO₃

En outre la diminution de $\tan \delta$ avec l'augmentation de la fréquence révèle que les pertes sont de type dipolaire. La figure III.15 montre l'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique (ϵ) en fonction de la température à différentes fréquences pour l'ilménite CdTiO₃. La constante diélectrique garde une valeur constante pour toutes les fréquences choisies, jusqu'à la température 300°C. Au-delà de cette température, ϵ croît. En plus, pour la valeur de T ($T > 300^\circ\text{C}$), ϵ décroît pour les fréquences croissantes. Aucune transition ferroélectrique – paraélectrique) n'a pu être observée dans l'intervalle de température [27,28]. Il y a quatre mécanismes qui contribuent au diélectrique de polarisation d'un matériau. (i) électronique, (ii) ionique, (iii) la charge spatiale ou interfaciale et (iv) la polarisation dipolaire. Les deux premiers contribuent à la constante diélectrique aux fréquences plus élevées et les deux derniers à celle aux basses fréquences. Les polarisations ionique et électronique diminuent faiblement avec une augmentation de la température. Les distances ioniques augmentent avec l'augmentation de la température ce qui affecte à la fois les contributions ioniques et électroniques à la polarisation, les deux s'affaiblissant au fur et à mesure que la température augmente [29,30]. La polarisation dipolaire étant inversement proportionnelle à la température. Il est bien connu que la contribution de dipôles et la polarisation de charge d'espace est la plus significative à basse fréquence [31]. Lorsque la température augmente, la polarisation interfaciale augmente par la création de défauts cristallins [32]. L'augmentation de la constante diélectrique avec l'augmentation de la température est donc attendue. Les valeurs de ϵ augmentent avec la température, ce qui peut être dû à l'augmentation de la contribution de la polarisation de charge d'espace en fonction de la température. Il convient de noter que la contribution de la charge d'espace à la polarisation diminue avec l'augmentation de la fréquence. ϵ devrait varier moins avec la température. Cela va dans le sens de notre observation et de notre déduction : la forte augmentation de la constante diélectrique avec la température à 10^3 Hz est due à une contribution majeure de la polarisation de la charge d'espace.

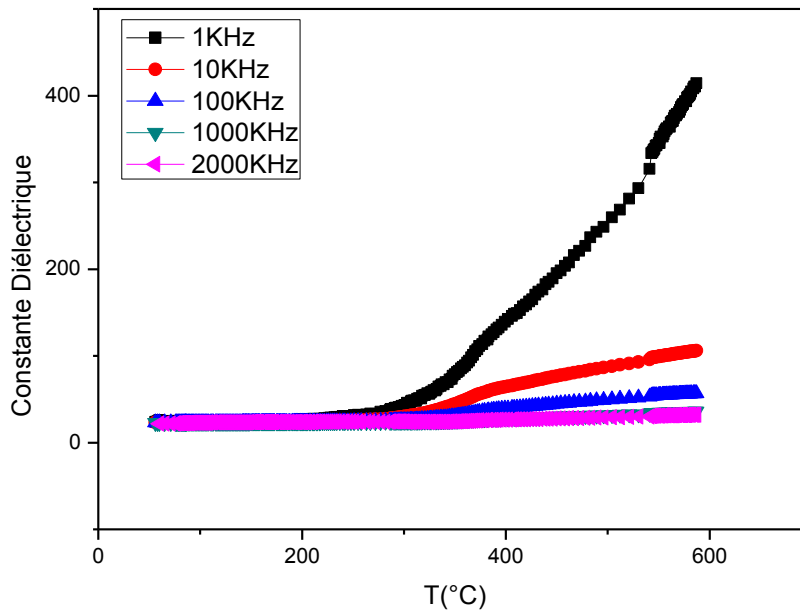


Fig. III.15. Constante diélectrique (ϵ) en fonction de la température (T) pour différentes fréquences (10^3 – $2 \cdot 10^6$ Hz) d'ilménite CdTiO_3

La chute continue de la constante diélectrique avec une fréquence croissante se produit parce que les dipôles ne sont pas capables de suivre la variation du champ oscillant. Toutes ces courbes montrent la même nature de variation que pour les diélectriques polaires [33]. La figure III.16 montre la variation de la constante diélectrique imaginaire (ϵ_i) avec la température à diverses fréquences et la figure III.17 représente sa variation avec la fréquence à différentes températures. A partir de ces graphiques, on peut voir que la tendance des variations de ϵ par rapport à la température et à la fréquence est similaire à celle de $\tan \delta$.

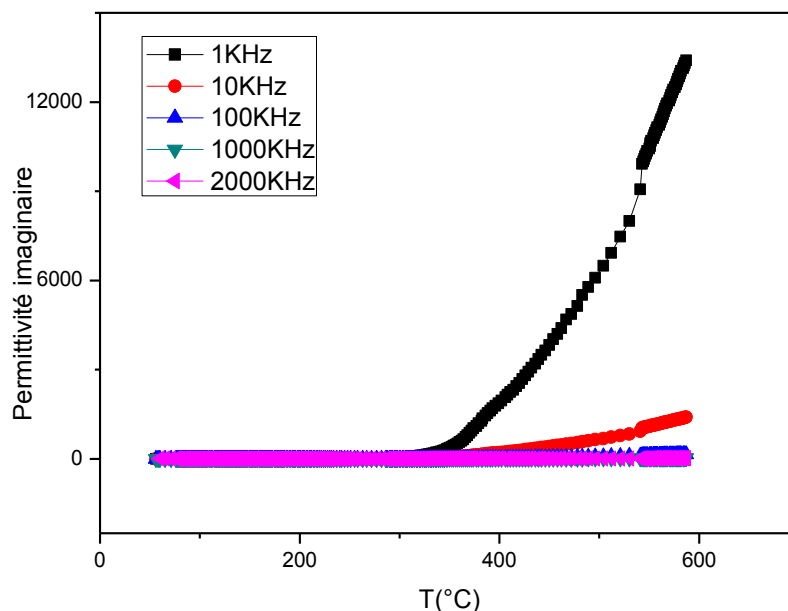


Fig. III.16. Permittivité imaginaire ϵ_i en fonction de la température (T) à fréquences différentes (10^3 – 10^6 Hz) pour l'ilménite CdTiO_3

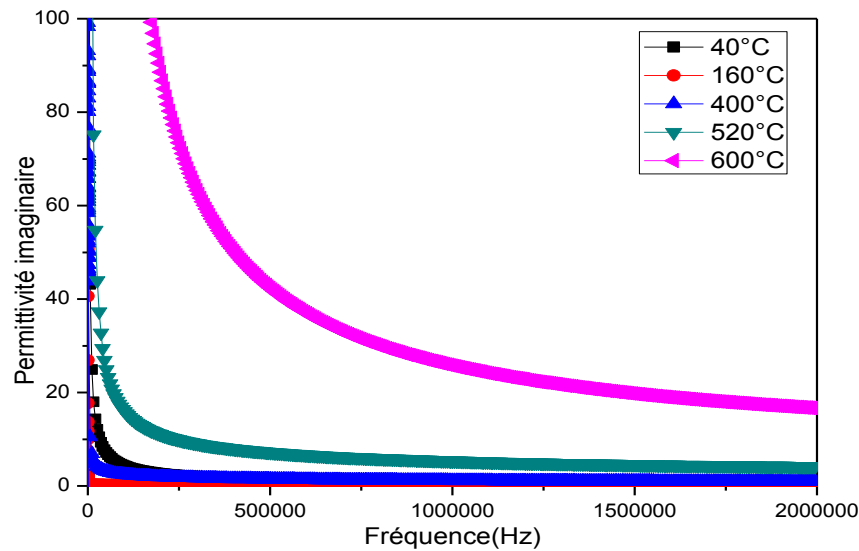


Figure. III.17 : la permittivité imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence à différentes températures (298–923 K) pour ilménite CdTiO_3

III.7.5 Etudes de la conductivité

Afin de mieux comprendre le mécanisme de transport dans la céramique CdTiO_3 , le comportement de la conductivité électrique thermique a été étudié. La conduction dans un matériau peut être due à la migration de porteurs de charge à longues distances ou au mécanisme de relaxation à courte distance. Dans les matériaux diélectriques, la conductivité électrique est principalement attribuée au saut de polarons. La conductivité électrique peut être déterminée à partir de la relation :

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \tan \delta$$

Où f est la fréquence (Hz), où ϵ_0 est la permittivité du vide (8.854×10^{-12} F/m) où ϵ'' est la partie imaginaire. La figure III.18 montre la dépendance de la conductivité en fréquence du champ alternatif appliqué à différentes températures.

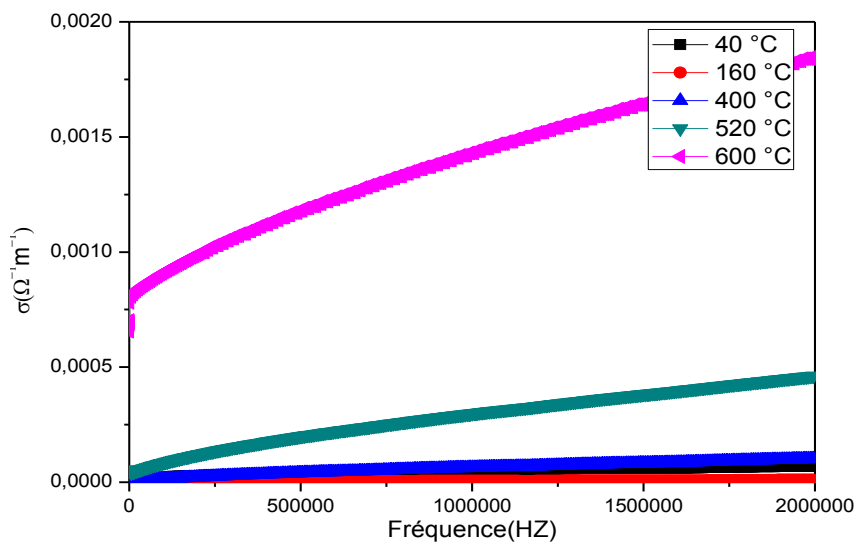


Figure. III.18 Variation de la conductivité en fonction de la fréquence

Le comportement de conductivité peut être mieux expliqué en divisant la courbe de $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de T en deux régions différentes (figure III.19):

- (40 °C - 400 °C) : Dans cette région, la conductivité en courant alternatif est presque indépendante de la température mais dépend fortement de la fréquence. Un certain nombre de chercheurs [34,35] ont interprété de tels résultats en proposant que la conductivité en courant alternatif due à la conduction de saut des charges qui augmente avec la fréquence. Le mécanisme de conduction dans cette région peut ainsi être attribué à la conduction par sauts ioniques par les porteurs de charge ioniques mobiles [36]. Nous suggérons que dans ce matériau les porteurs de charge peuvent inclure des ions mobiles qui pourraient influencer la conductivité.
- (400°C-600°C) : La conductivité mesurée dans cette région est indépendante de la température et de la fréquence. La pente de cette région est plus élevée que la région précédente. L'influence de la température sur la conductivité en courant alternatif a été expliquée par la mobilité des porteurs de charge responsables du saut des ions mobiles quand la température augmente. La figure III.20 montre la variation de $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de $1000/T$, pour CdTiO_3 . On observe que σ diminue avec l'augmentation de la température.

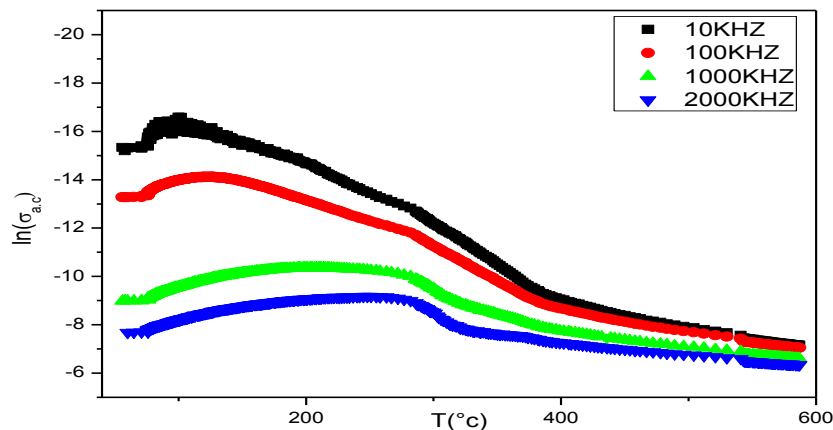


Figure III.19: $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de la température (T) à fréquences différentes (10^4 – 10^6 Hz) pour ilménite CdTiO_3

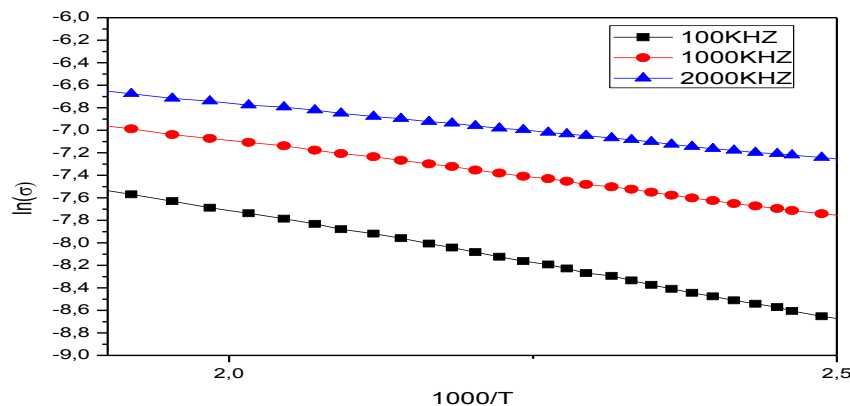


Figure III.20 : $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de $1000/T$ pour des fréquences de 10^5 à 2.10^6 Hz pour ilménite CdTiO_3

III.7.6 Etudes d'impédance complexe

Le transport de charges électriques dans le CdTiO_3 est un processus de sauts multiples. Ce processus de saut se produit notamment à travers les barrières de potentielles qui se produisent dans la structure et les atomes locaux / environnement des ions. Afin de mieux comprendre la nature de conduction, nous avons traité les courbes d'impédance complexe d'un échantillon de CdTiO_3 . La figure III.21 montrent les courbes d'impédance ($Z'' = f(Z')$) de la pastille, fritté à 950°C pendant 4h, mesurés à températures différentes, de 40 à 600°C . Pour chaque température, les courbes correspondantes apparaissent sous la forme de demi-cercles, révélant la présence d'effet de joint des grains dans le matériau, chaque demi-cercle équivalant à un circuit RC composé de deux éléments parallèles (R, C) connectés en série avec une autre résistance, comme le montre la figure III.22. Les valeurs de ces paramètres ont été obtenues à partir de données d'impédance (Table.III.8). L'arc correspond à haute fréquence est lié au grain, et l'arc à basse fréquence est lié à la contribution des joints de grains.

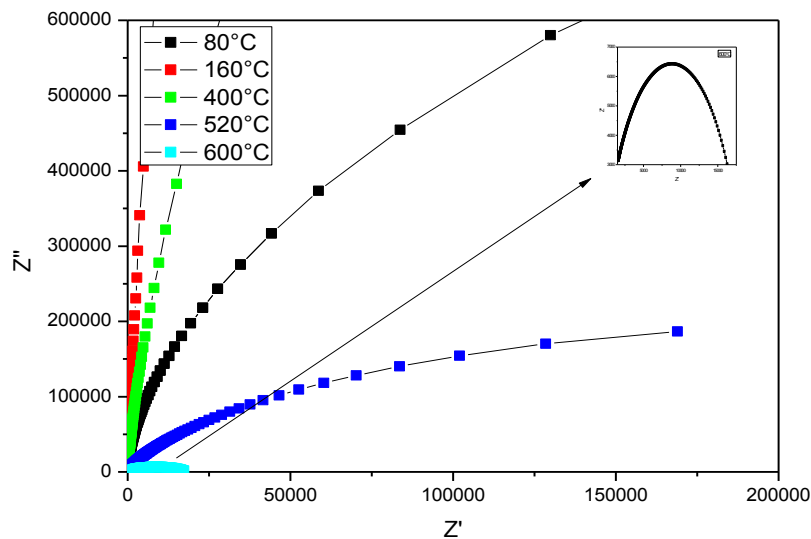


Figure III.21 : Z'' en fonction de Z' pour l'ilménite CdTiO_3

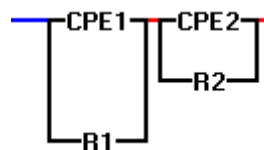


Figure III.22 : circuit équivalent de CdTiO_3 de la structure ilménite

T	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	CPE1(F)	CPE2(F)
600°C	437E3	9.78E5	7.77E-6	5.35E-5
500°C	1.01E6	1.01E6	6.75E-7	6.75E-7
400°C	2.50E5	1.00E6	4.87E-5	4.87E-5
160°C	2.00E5	3.00E6	5.00E-5	6.00E-6
40°C	3.64E5	1.00E6	3.78E-11	6.44E-11

Table.III.8 : valeurs estimées des paramètres du circuit équivalents.

La dépendance en fréquence de Z' à différents températures est indiquée sur la figure III.23.a. On observe que Z' diminue avec la fréquence et avec la température décroissante, indiquant

l'augmentation de la conduction en courant alternatif (σ_{ac}) dans les échantillons. Cette augmentation de la conduction peut être expliquée par la contribution de défauts tels que l'oxygène déficiences, et donc à haute température, la contribution due à cette dernière est plus dominante. La valeur de Z' semble être indépendante de la fréquence pour toutes les températures, indiquant qu'il y a une augmentation de la concentration de défauts avec l'augmentation de la température menant à une augmentation de la conductivité des échantillons [37,38]. La fusion des courbes Z' dans la région de fréquence plus élevée est probablement due à la libération des charges d'espace en raison de la réduction des propriétés de barrière des échantillons. La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') avec la fréquence à différentes températures est montré sur la figure III.23.b, où on observe que Z'' diminue avec fréquence.

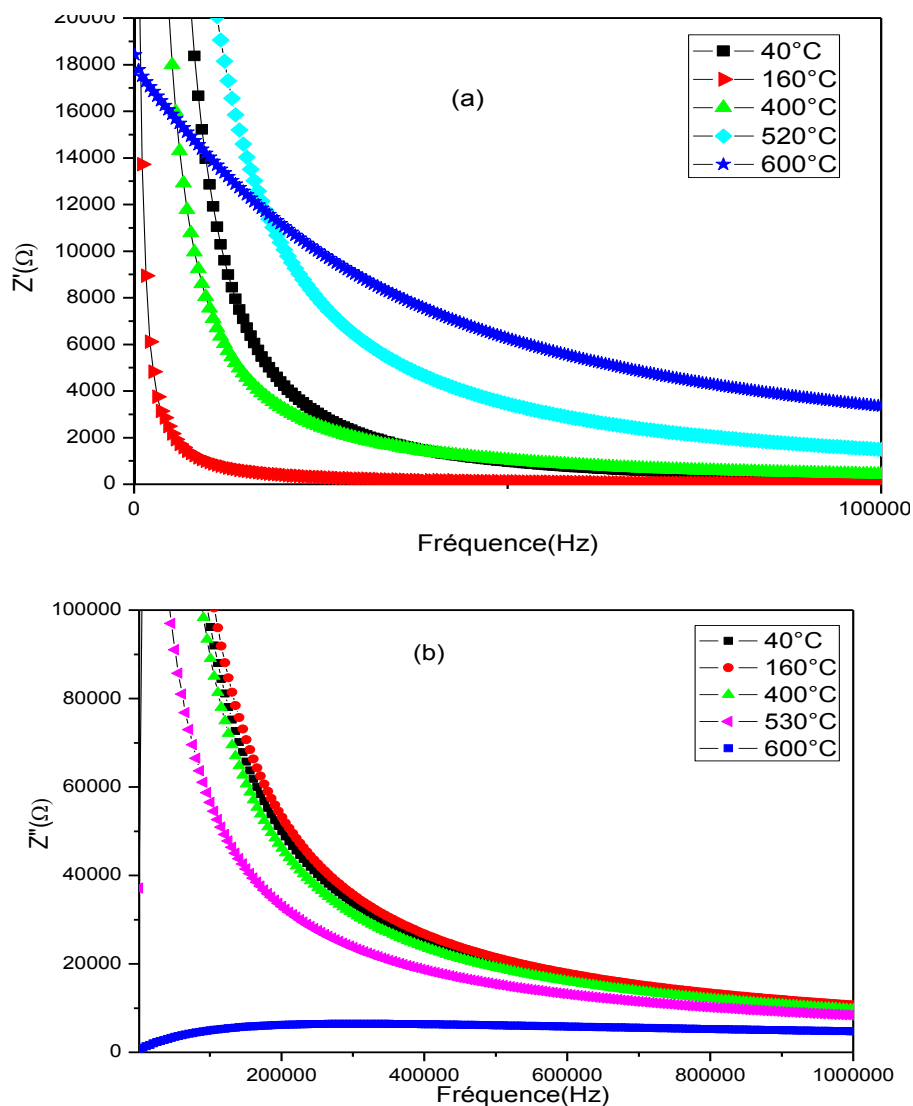


Figure III.23 : variation de Z'' en fonction de la fréquence

Le résultat de l'impédance indique que le processus électrique se produit dans ce matériau uniquement par une contribution interfaciale, même à température élevée. La présence de deux arcs semi-circulaires dans le spectre d'impédance des échantillons indique la présence à la fois de la contribution interfaciale et de la contribution des joints de grains à sa propriété électrique

globale. Les spectres produits à haute fréquence sont attribués à la contribution interfaciale du matériel qui se fait par la combinaison parallèle de la résistance (R_g) et de la capacité en (C), alors que les demi-cercles à basse fréquence sont attribués à l'effet des joints des grains. L'arc attribué au grain est représenté par la combinaison parallèle de la résistance et de capacité [39], nous pouvons en déduire que la contribution interfaciale est plus importante avec l'augmentation du temps de traitement thermique. Ce résultat peut être attribué à la taille des grains et à la décroissance des joints de grains. La résistance globale diminue avec l'augmentation de température (Figure III.24), et a une évolution inverse à celle de la conductivité.

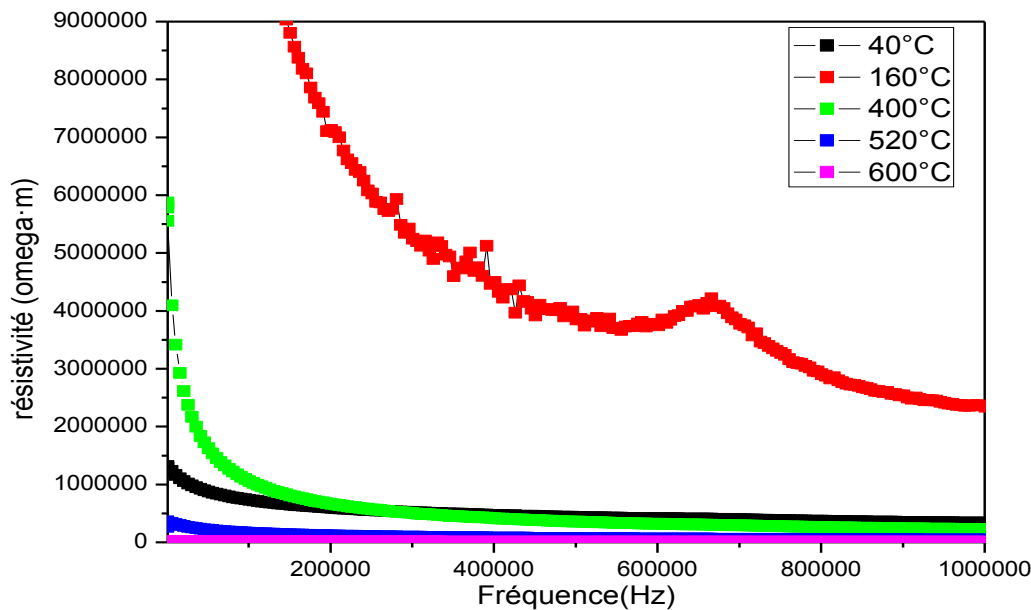


Figure III.24 : variation de la résistivité en fonction de la fréquence à plusieurs températures.

Conclusions

Le comportement de CdTiO_3 montrant la dépendance du constant diélectrique de la température est presque similaire à toutes les fréquences. Les valeurs de ϵ augmentent légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à 300°C . Au-dessus de 300°C , l'augmentation est plus forte aux basses fréquences et les valeurs de ϵ diminuent avec l'augmentation de la fréquence. Les valeurs de la tangente de perte ($\tan \delta$) sont presque invariantes avec l'élévation de la température jusqu'à 300°C , $\tan \delta$ augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la fréquence. La tendance de la variation de la constante diélectrique imaginaire ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence sont similaires à celle de $\tan \delta$. La conductivité σ_{ac} dépend presque de la température et de la fréquence. L'influence de la température sur la conductivité est expliquée en considérant la mobilité des porteurs de charge (peut-être des ions mobiles) responsables du saut.

III.8 Approche développée pour Interpréter la transition d'ilménite vers Pérovskite

III.8.1 Effet de température sur la stabilité de la structure

La stabilité d'une phase polycristalline est étudiée en déterminant le facteur de tolérance t introduit par Goldschmidt donné par la formule $t = (R_{Cd} + R_O) / (R_{Ti} + R_O) \sqrt{2} = 0,82$. Puisque $t < 1$ Alors le Cd^{2+} est un cation qui peut être mobile dans la cavité cubo-octaédrique, et le cation Ti^{4+} remplit intégralement la cavité octaédrique. Alors la structure est assurée généralement par une déformation (rotation) des octaèdres permettant de minimiser certaines distances A-O, et d'abaisser la coordinance de Cd^{2+} de 12 à 6, les cations Cd^{2+} (Ti^{4+}) sont déplacés suivant l'axe A3 avec l'abaissement de la symétrie de la maille par rapport au cas idéal de la structure cubique. D'autre part la liaison Cd-O est complètement ionique favorise une structure rhomboédrique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage du cation Cd^{2+} dans sa cavité) qui se produit suivant la direction (A3) privilégiée par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin de groupe d'espace $R\bar{3}$ de la phase Rhomboédrique. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique (figure III.25).

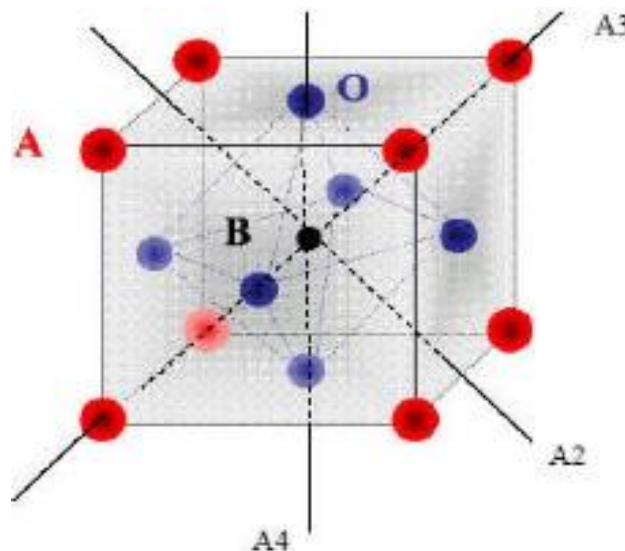


Figure III. 25 : axes de symétrie de la structure cubique

Les déformations cristallographiques des pérovskites sont dues principalement à la taille des cations, toutefois la structure électronique peut induire également des déformations. C'est la conséquence de l'interaction de la structure électronique des métaux de transitions (cations Ti^{4+}) avec celle des oxygènes les entourant. La molécule doit subir une distorsion de manière à abaisser la symétrie et l'énergie du système.

Ce modèle reste valable lors de la transition de la phase ilménite vers la phase pérovskite. A partir du tableau III.9, on observe que la longueur de la liaison AO croît lors de la transition rhomboédrique-orthorhombique, qui résulte du décentrage de cation Cd^{2+} dans sa cavité cubo-octaédrique accompagné de la diminution de coordinance, de 6 en phase rhomboédrique à 4 en phase orthorhombique. En sens inverse, la liaison BO décroît lors de la transition.

CdO₆	900°C	1000°C	TiO₆	900°C	1000°C
Cd-O (2ème plus courte)	2.27 (à travers face partagée)×3	2.47	TI-O (2ème plus courte)	2.18 (à travers face partagée)×3	1.93
Cd-O (1ère plus courte)	2.16 (sans face partagée)×3	2.34	TI-O (1ère plus courte)	1.92 (sans face partagée)×3	1.91
<Cd-O>	2.21	2.70	<TI-O>	2.05	1.92
Cd-Ti (2ème plus courte)	3.53 (à travers face partagée)	3.30	Cd-Ti (2ème plus courte)	3.53 (à travers face partagée)	3.30
Cd-Ti (1ère plus courte)	3.10 (à travers aucune face partagée)	3.21	Cd-Ti (1ère plus courte)	3.10 (à travers aucune face partagée)	3.21
<Cd-Ti>	3.31	3.25	Cd-Ti	3.31	3.25

Tableau III.9 : Distances interionique (A-B, A-O et O-B) (Å), en fonction de la température

Conclusion :

Nous avons développé une approche théorique basée sur le calcul des distances cation-anion (A-B, A-O et O-B) en utilisant le logiciel Diamond. Les résultats obtenus ont montré que ces transitions structurales sont liées au changement des distances de liaisons.

III.9 Elaboration et Caractérisation de l'oxyde de titanate de cadmium dopé au Fer

III.9.1 Introduction

Le CdTiO₃ est cristallisé dans la phase ilménite (rhomboédrique) à 900°C et dans la phase pérovskite (orthorhombique) pour les températures au-dessus de 1000 °C. Les mesures UV-Vis ont montré que la transition d'ilménite vers pérovskite de CdTiO₃ a un grand effet sur le gap d'énergie, ce dernier est passé de 3.86 eV à 900°C vers 3.46 eV à 1100°C [15-RéfChI].

Dans le but d'étudier les propriétés optiques et structurales du réseau du CdTiO₃ destinés aux secteurs de l'électronique et de microélectronique, nous avons dopé le CdTiO₃ par le Fer en utilisant la voie sol-gel pour la préparation des Cd_(1-x)Fe_xTiO₃, qui permet un bon contrôle de la stœchiométrie tout en favorisant une cristallisation à basse température que celles des autres procédures.

III.9.2 Introduction des substituants

L'acétate de fer contenant les ions de fer Fe^{2+} ($r_{\text{Fe}^{2+}}=0.77\text{\AA}$) est ajouté à la solution aqueuses contenant l'acétate de cadmium, l'ensemble est maintenu sous l'agitation magnétique jusqu' à la dissolution complète des acétates, on obtient ainsi une solution contenant les deux ions (Cd^{2+} et Fe^{2+}) dans laquelle on va ajouter goutte par goutte à un sol contenant les ions Ti^{4+} . Dans le tableau III.10, nous présentons les précurseurs utilisés pour l'élaboration de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$, $x=1\%$.

Produit de départ	Formules chimiques	Pureté	Fournisseur
Acétate de Cadmium hydrate	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cd} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	90%	Aldrich
Alkoxyde de Titane	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	Aldrich
Acétate de Fer	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	97%	Aldrich

Tableau III.10 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$.

Les différentes étapes de préparation de nos céramiques sont schématisées dans L'organigramme de la figure III.26.

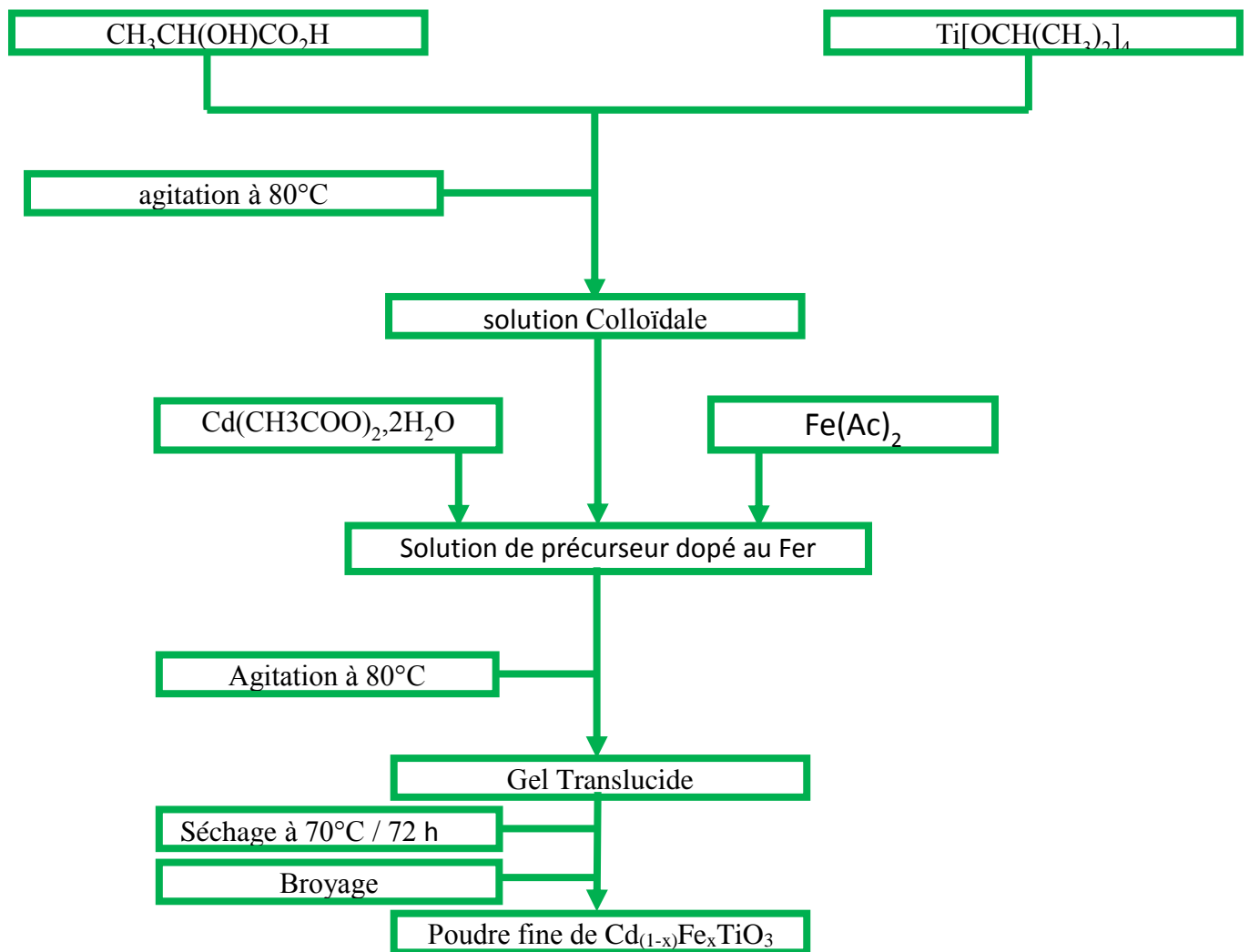


Figure III.26 : les différentes étapes de synthèse des céramiques $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ par voie sol-gel

III.9.3 Les caractérisations des poudres de Titanate de Cadmium dopé par le Fer

III.9.3.1 Les caractérisations par la Diffraction de Rayons X, DRX

La figure III.27 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinés à 900°C, pour différentes concentrations, ils permettent d'identifier les phases présentes et leurs évolutions en fonction de la concentration en fer. Smatch est le logiciel utilisé pour indexer les pics de diffraction de la phase ilménite. Nous pouvons identifier la phase secondaire CdO pour l'échantillon $x=1\%$, due à la volatilisation de cadmium, qui va disparaître avec la substitution de cadmium par le fer, au-dessus de 5% représentant la limite de solubilité de fer en site de cadmium, il y a une augmentation des phases secondaires de TiO_2 rutile et de manganite Fe_3O_4 en fonction du taux de fer ajouté (Figure.III.27). Ces phases secondaires sont dues à la diminution de la quantité de cadmium et de la faible solubilité de fer dans le cadmium.

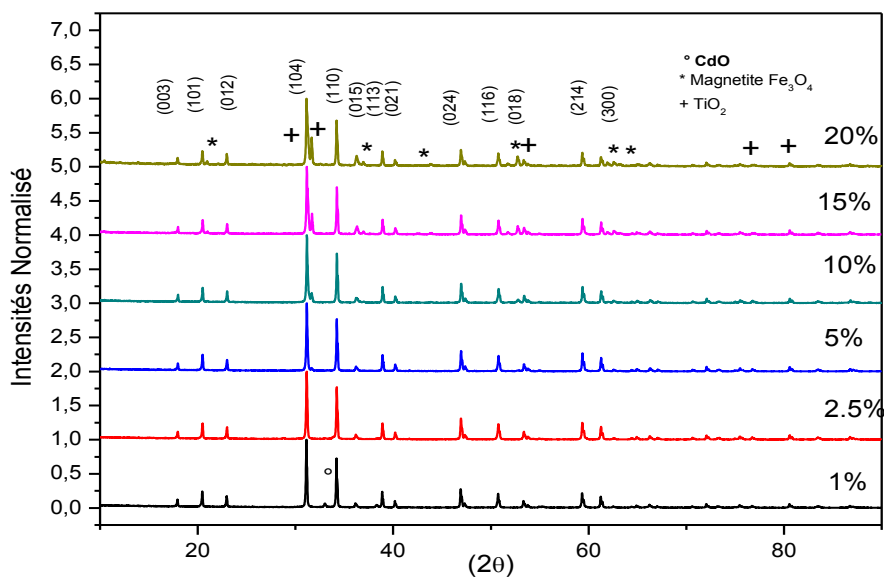


Figure.III.27 Spectres de diffraction des rayons X de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ à 900°C durant 2h

A partir de la Figure.III.28 on remarque un décalage du pic (104) en fonction du taux en Fe vers les hauts angles. Ce décalage correspond à une contraction de la maille élémentaire accompagnant la diminution des paramètres de maille.

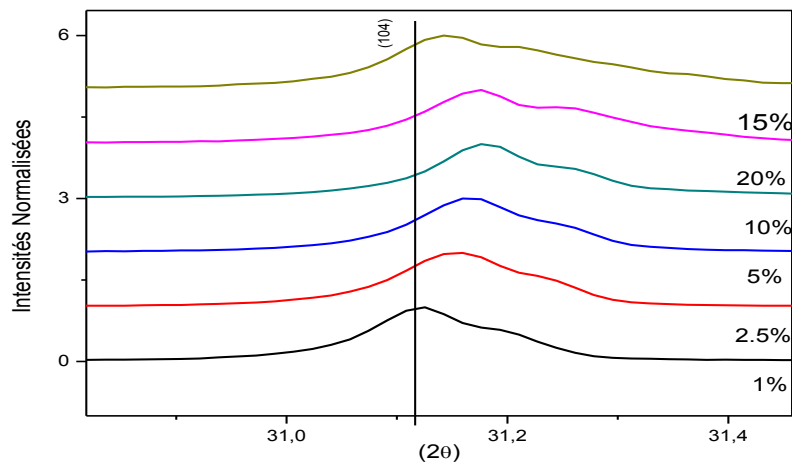


Figure III.28 : décalage du pic (104) en fonction du taux en Fe

III.9.3.2 La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR des poudres $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ ($x=1\%$, 2.5% , 5% , 10% , 15% , 20%) calcinée à 900°C (figure III.29) sont similaires au spectre de CdTiO_3 pur calciné à cette température. En effet, nous pouvons toujours observer l'apparition d'une seule bande spectrale située autour de 500 cm^{-1} , qui est attribuée à la vibration de la liaison métal-oxygène (M-O), correspond à la structure Ilménite du titanate de cadmium [15-RéfChI], le spectre révèle aussi la disparition presque totale des bandes d'absorption des composés organiques.

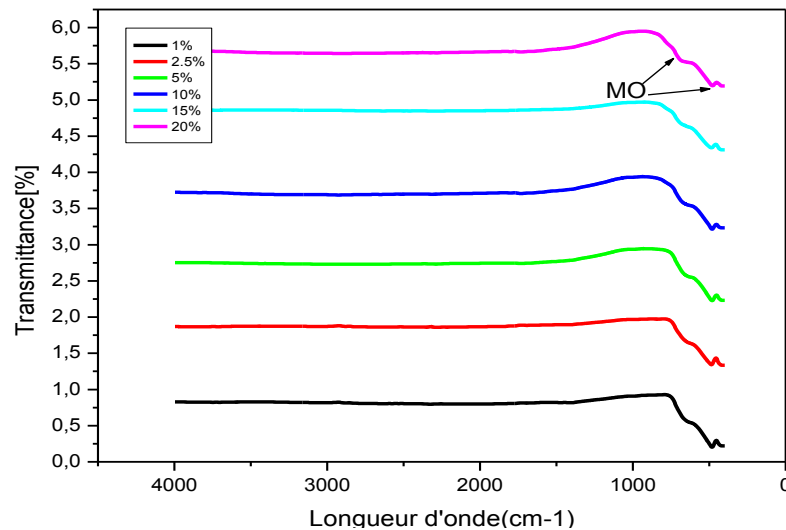


Figure III.29 : Spectres d'absorption infrarouge de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ calciné à 900°C , $x=(1\%, 2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%)$

III.9.3.3 La caractérisation par Spectroscopie Raman

Figure III.30-a présente les spectres Raman des matériaux $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$. Nous pouvons remarquer que tous les modes de vibrations du titanate de cadmium pur sont présents dans les spectres Raman des différentes concentrations [15-RéfChI]. Nous remarquons également que le dopage par le Fer provoque la diminution de certaines bandes Raman, accompagnée par une remarquable décroissance en intensité de tous les pics (figure III.30-b). Cette diminution de la largeur est la conséquence du caractère désordonné de la phase. Ces changements peuvent être attribués à la présence de défauts créés pour assurer la neutralité électrique de la maille.

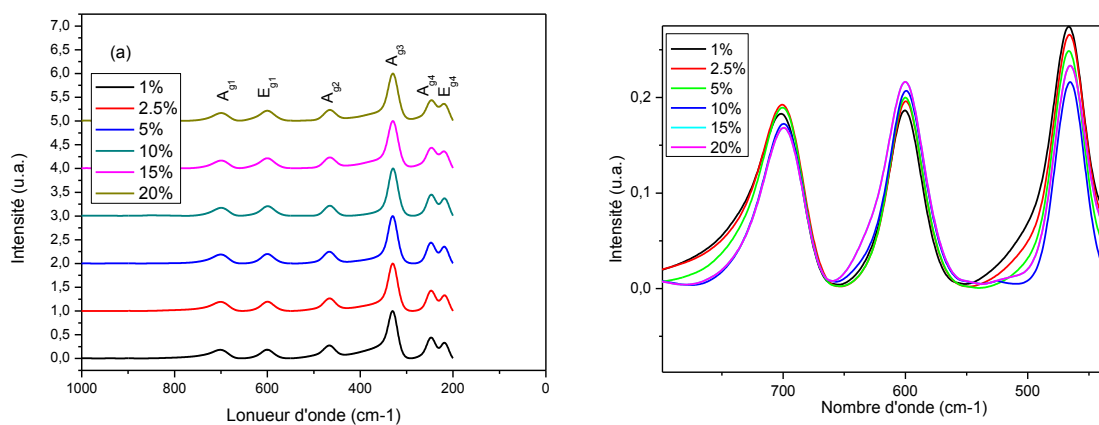


Figure III.30 : (a) Spectres Raman de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ calcinés à 900°C pour différents pourcentages, (b) effet de dopage sur l'élargissement et l'intensité des pics

III.10 Effet de dopage sur Taille des cristallites et paramètres de la maille.

A- Par diffraction des rayons X

À faible concentration de dopant la taille des grains accroît avec le taux de dopage, ce résultat confirme l'incorporation de dopant dans la matrice de CdTiO_3 en positions interstitiels. L'addition de dopant en grande proportion provoque une décroissance de la taille des grains. Cette réduction causée par la formation de la phase secondaire qui gêne la croissance des grains (figure III.31.a). Les paramètres de maille de titanate de cadmium dopé Fe diminue avec le taux de dopage, donc la substitution de Fe provoque une contraction du réseau cristallin sachant que $r_{\text{Cd}^{2+}} = 95 \text{ pm} > r_{\text{Fe}^{2+}} = 77 \text{ pm}$ (figure III.31.b). Table III.11 : récapitule les valeurs des paramètres de maille (a et c) et de la quadracité (c/a) de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$.

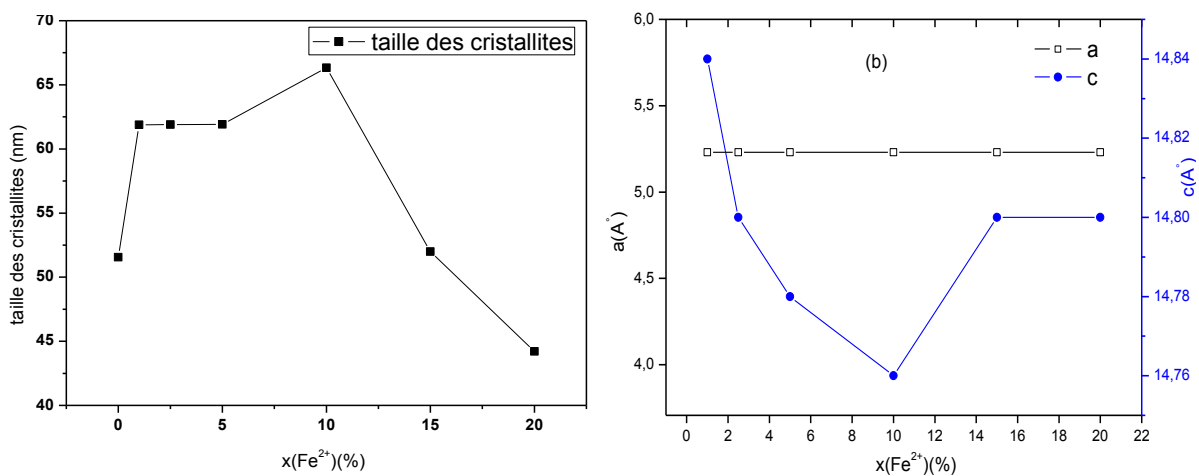


Figure III.31 : (a) l'évolution de la taille des grains (b) Evolution et des paramètres de maille en fonction de la composition

Paramètres	Echantillons de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$					
	1%	2.5%	5%	10%	15%	20%
A	5.23	5.23	5.23	5.23	5.23	5.23
C	14.84	14.80	14.78	14.76	14.80	14.80
C/A	2.837	2.829	2.826	2.822	2.829	2.829

Table III.11 : valeurs des paramètres de maille (a et c) et de la quadracité (c/a) de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$

III.11 Etudes optiques des $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ pour des applications photovoltaïques

Dans cette partie nous nous intéressons, en premier temps à l'étude optique par l'UV-Visible proche infrarouge à fin de suivre l'évolution de la valeur du gap optique en fonction de la teneur en fer.

III.11.1 Introduction

Le gap d'énergie d'un semi-conducteur (ou la largeur de bande interdite) est un paramètre clef pour l'utilisation technologique d'un semiconducteur [24-RéfChI], il est déterminée par plusieurs techniques. La réflectance diffuse est une technique de caractérisation des semi-conducteurs sous forme de poudre qui donne la valeur du gap E_g du composé correspondant.

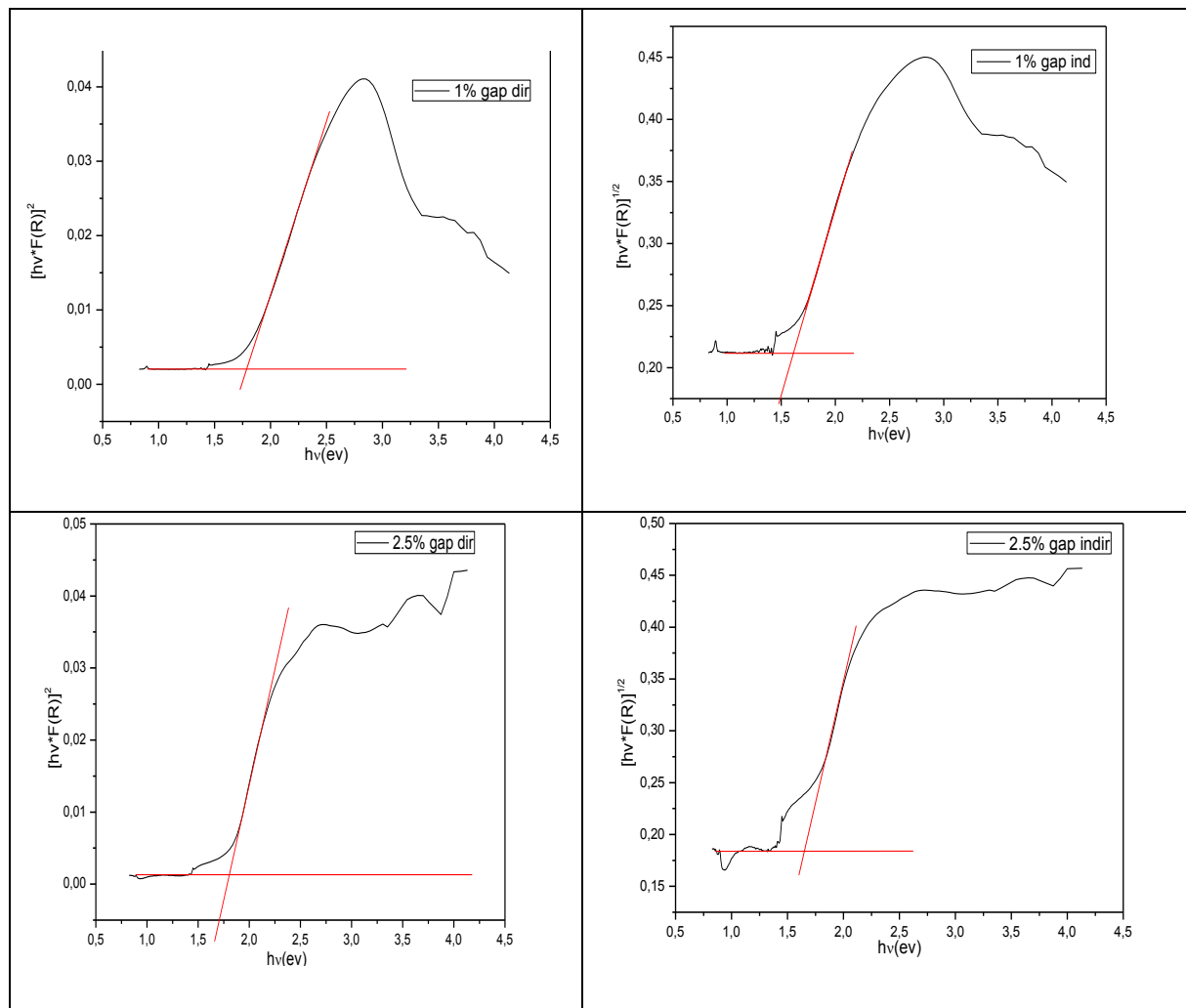
Le principe de cette technique dépend de l'énergie des photons incidents et du gap d'énergie (structure de bande) du matériau. Pour un semi-conducteur pur, la transition d'un électron de la bande de valence (E_v) vers la bande de conduction (E_c), ne se fait que si le photon absorbé a une énergie plus grande que le gap: $h\nu > E_c - E_v = E_g$.

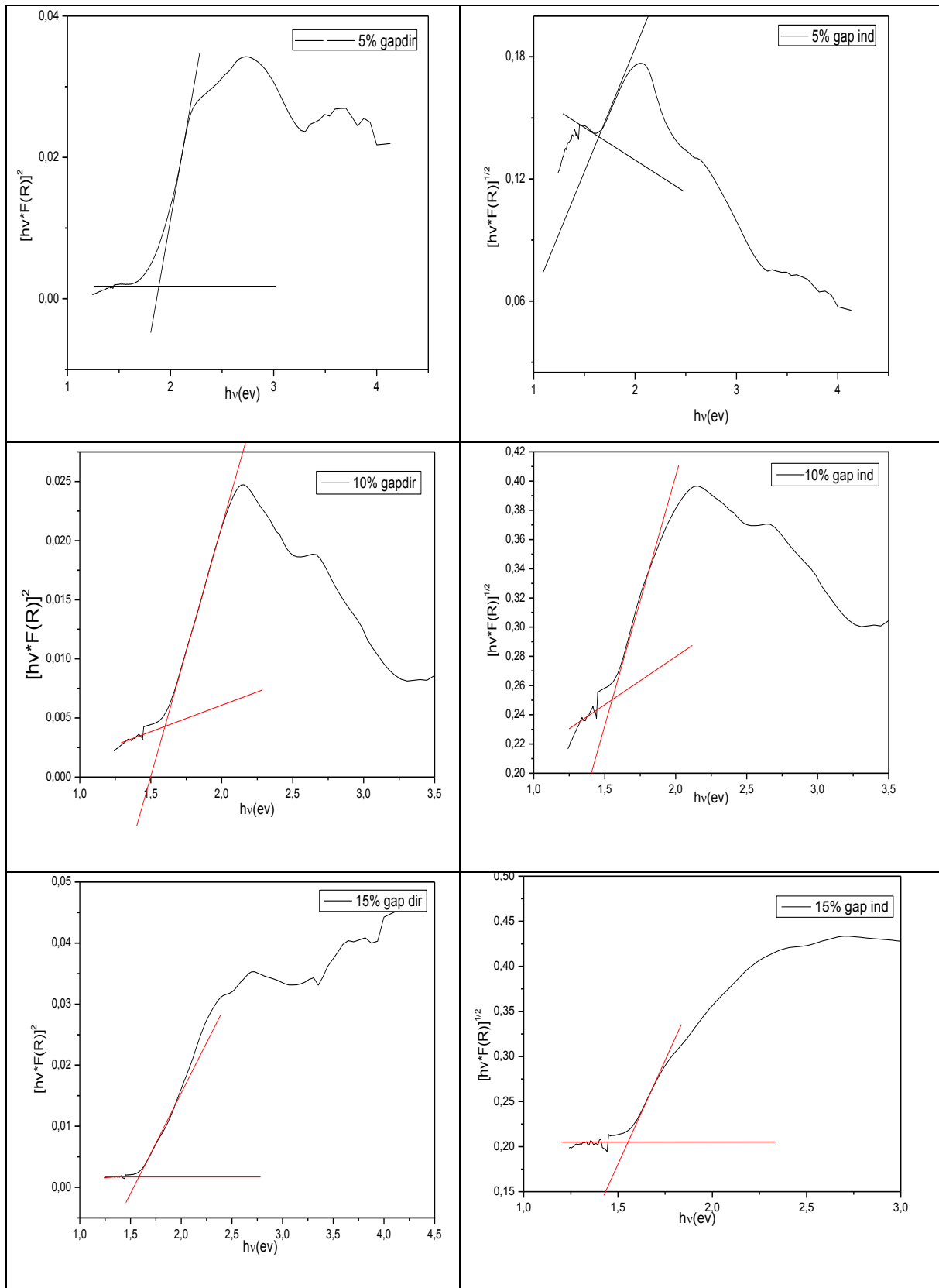
Pour les semi-conducteurs qui intéressent le domaine de la conversion photovoltaïque, le seuil d'absorption est situé à la limite du spectre visible avec E_g de l'ordre de 1,2 à 1,5eV [25-RéfChI], pour les semiconducteurs non pure, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures au gap, lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite (bande intermédiaire). Dans notre étude, à partir des spectres de réflectance diffuse, qui donne la réflectance R du matériau en fonction de la longueur d'onde, on applique la transformation de KubelkaMunk qui permet de calculer l'absorption optique notée :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{et} \quad \alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{eq: III.16})$$

Avec k un coefficient d'absorption du matériau et S un coefficient de diffusion.

Du point de vue géométrique, la méthode consiste en une extrapolation linéaire de la tangente de la courbe $[h\nu \cdot F(R)]^n$ jusqu'à son point d'intersection avec l'axe des x , qui sera le gap d'énergie. La figure III.32 représente les gaps trouvés pour les différents teneurs.





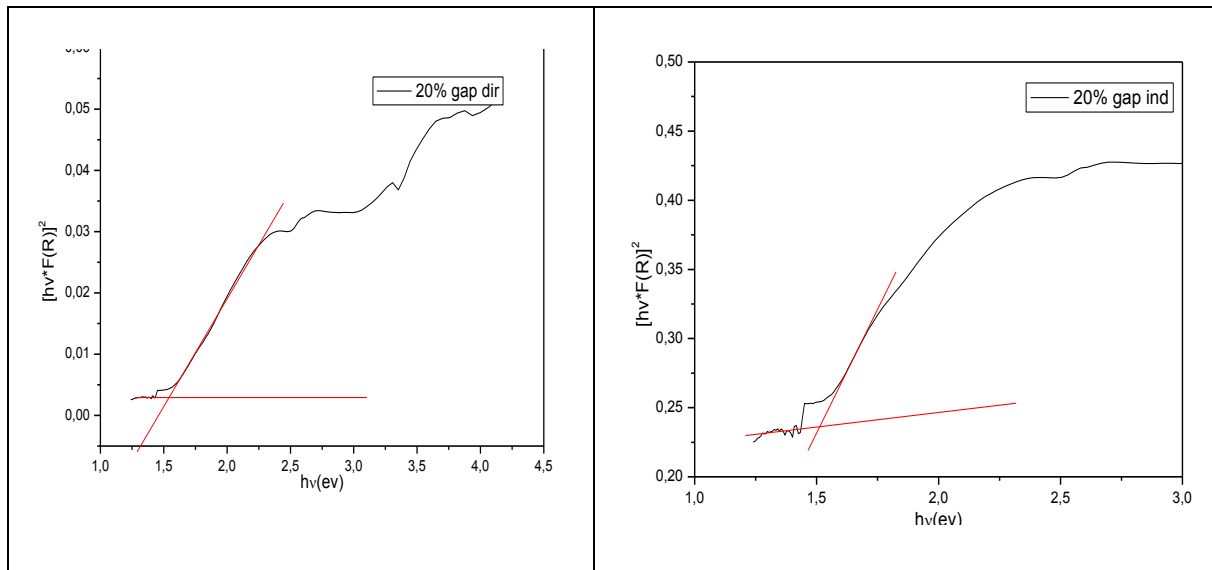
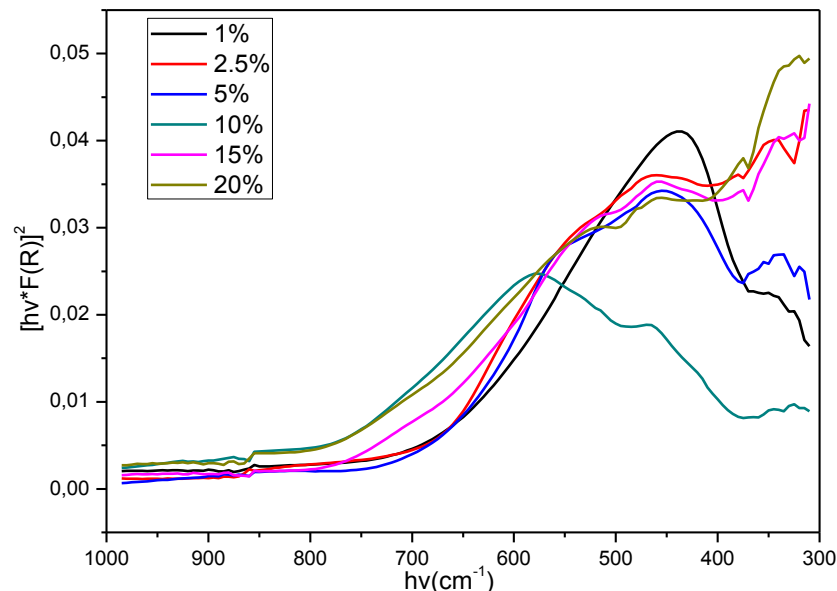
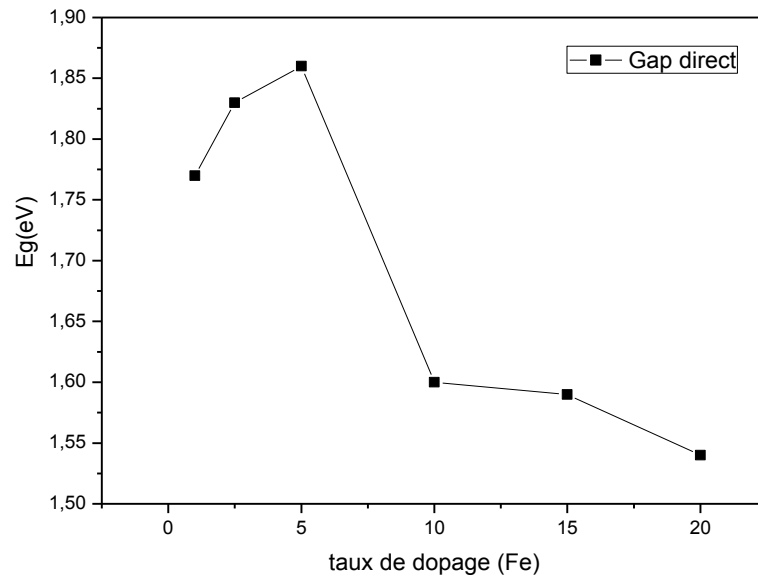


Figure III.32 : Spectres de réflectance traités par fonction K-M

III.7.2 Évolution du gap en fonction du taux de fer

Figure III.33 représente la superposition des spectres de réflectance traités par K-M pour des teneurs différentes ($0 \leq x \leq 20\%$), cette figure donne l'évolution des spectres de K-M donnant le gap direct ($n=2$), on peut tracer ainsi l'évolution du gap en fonction de x (figure III.34). Nous pouvons observer que le gap d'énergie a connu une augmentation entre 1% et 5% après une diminution jusqu'à 20%. Les irrégularités observées proviennent de la difficulté de déterminer le vrai seuil d'absorption à partir des spectres de réflectance diffuse qui dépendent de multiples facteurs comme par exemple la taille des grains qui composent la poudre. Les valeurs des gaps déterminés à partir de ces spectres sont données dans le tableau III.12.

Figure III.33 : Spectres de réflectance diffuse des composés de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$

Figure III.34 : Valeurs des gaps à différentes compositions de $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$

X%	0%	1%	2.5%	5%	10%	15%	20%
Eg dir	3.42	1.77	1.83	1.86	1.60	1.59	1.54
Eg indir	2.86	1.61	1.65	1.67	1.55	1.58	1.50

Tableau III.12 : valeurs des gaps d'énergie de $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$

Le gap des nanopoudres diminue avec l'augmentation de dopage entre 5 et 20%. Cette diminution est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant.

III.7.3 Photovoltaïque à base des pérovskites.

Les technologies photovoltaïques de troisième génération basées sur les pérovskites ont démontré un progrès exceptionnel [40,41], les matériaux à structure pérovskite, tels que $BiFeO_3$, $BaTiO_3$ et PLZT sont aussi utilisés pour réaliser des cellules solaires. Leurs caractéristiques intrinsèques de matériaux ferroélectriques permettent la séparation des charges sans la nécessité de jonction p-n [42]. La génération du photocourant est la somme de plusieurs contributions, la première est celle associée aux paires électrons-trous générées dans la zone de charge d'espace, dont l'épaisseur est typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de microns à quelques microns (zone W) [43-44]. Sous l'action du champ électrique, les paires électrons-trous sont séparées de façon efficace et sont collectées dans le circuit extérieur (figure III.35).

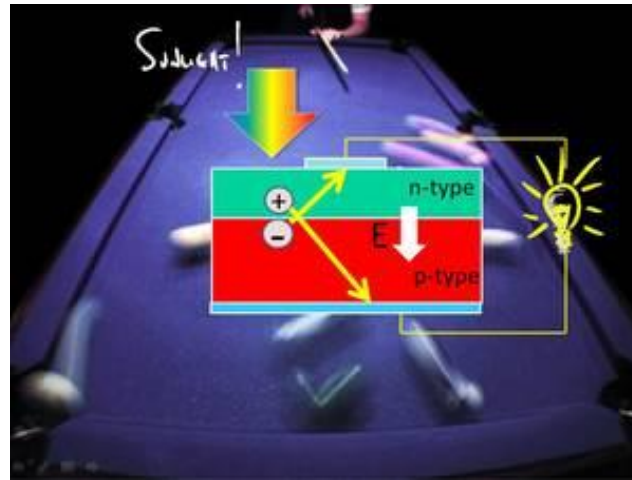


Figure III.35 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

III.7.4 Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque

Considérons la caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule photovoltaïque représentée sur la figure III-36 :

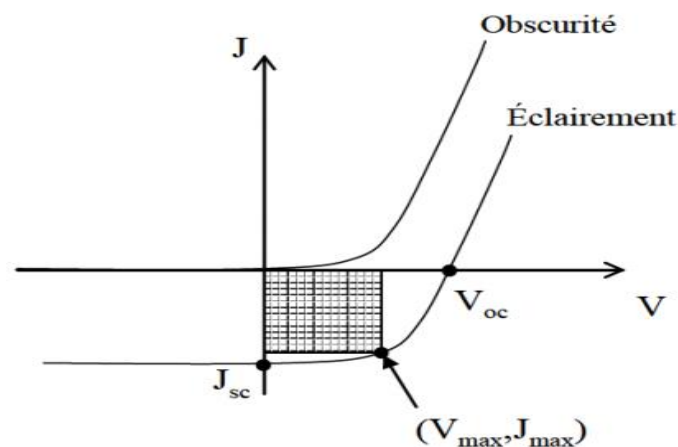


Figure III-36 : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

Voc: tension de circuit ouvert, (J=0)

Jsc : densité de courant de court-circuit, (V=0)

Vmax : tension correspondante à la puissance maximale fournie.

Jmax : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

La grandeur Voc est donnée par la relation (eq: III.18) :

$$V_{oc} = \frac{K.T}{e} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_s} - 1\right) \quad (\text{eq: III.18})$$

Où k est la constante de Boltzmann, e la charge électrique élémentaire, T la température absolue et J_s la densité de courant de saturation. La puissance maximale est définie par l'équation (eq: III.17) [45], alors que le facteur de forme (F.F) qui détermine la qualité électrique de la cellule est définie par la formule eq: III.19.

$$P_{\max} = J_{\max} * V_{\max} \quad (\text{eq: III.19})$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme F. F ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension, η : le rendement, est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente (eq: III.20) [46].

$$\eta = \frac{FF * J_{sc} * V_{co}}{P_{inc}} \quad \text{Avec} \quad FF = \frac{V_{\max} * J_{\max}}{V_{co} * J_{sc}} \quad (\text{eq: III.20})$$

Pour les meilleures cellules formées d'une seule jonction pn, le rendement est de l'ordre de 25% [47].

III.7.4 Rendement d'une cellule photovoltaïque

III.7.4.1 Rendement théorique des cellules solaires photovoltaïques

Dans le cas des jonctions p-n simples, le rendement théorique varie avec le gap d'énergie, avec un maximum à environ de 30 % correspondant à des valeurs de bande interdite autour de 1,5 eV [48]. Cette dépendance vient du fait que la phototension maximale possible est celle correspondant à la largeur de bande interdite du semi-conducteur $V_{\text{comax}} = E_g/e$. Elle augmente donc avec la bande interdite tandis que c'est le contraire pour le photocourant, car tous les photons d'énergie inférieure au gap ne sont pas collectés. La figure III.37 montre les mécanismes de pertes dans les cellules solaires à simple jonction p-n. On retrouve bien les pertes associées aux photons d'énergie inférieure au gap, mais également les pertes par thermalisation associées aux photons d'énergie supérieure au gap, ainsi que d'autres mécanismes de pertes.

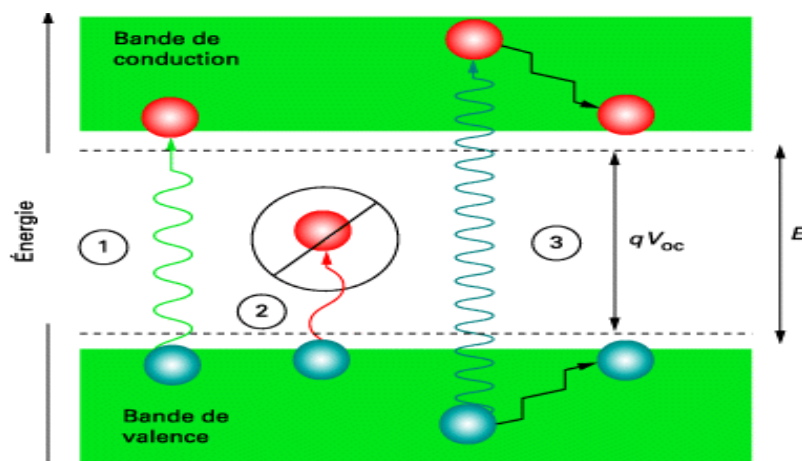


Figure III.37 : Energie de photon et mécanisme d'absorption : 1- Photons absorbés Sans perte d'énergie ($E_\lambda = E_g$) ; 2- Photons non-absorbés perdus ($E_\lambda < E_g$) ; 3- Photons absorbés ne fournissent que E_g Energie photonique en excès (Thermalisation) ($E_\lambda > E_g$)

III.7.5 Choix de l'absorbeur pour une cellule solaire photovoltaïque

III.7.5.1 Cellule photovoltaïque à multifonctions (plusieurs gap d'énergie)

Il est possible de mieux exploiter le rayonnement solaire en superposant plusieurs jonctions de gaps décroissants : chaque jonction convertit les photons d'énergie supérieure à son gap et transmet les autres. Le spectre d'absorption est ainsi élargi et les pertes par thermalisation réduites Figure III. 37.a. La proportion de photons absorbés est ainsi augmentée, de même que l'énergie extraite de chaque photon. Les jonctions étant connectées en série, leurs tensions s'ajoutent, tandis que le courant récupéré est celui de la plus faible des cellules. Le matériau le plus largement utilisé pour réaliser des cellules solaires reste le silicium cristallin, dont le gap vaut 1,12 eV, bien qu'il ait deux inconvénients majeurs : son gap est indirect et sa production est très coûteuse (la température de fusion (1414°C), le silicium est le plus utilisé grâce à sa disponibilité quasi-infinie, avec un rendement (supérieur à 18%) [49-50]. D'autres matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme un absorbeur : Les composés III-V associent des éléments de valence III (Al, Ga, In) à des éléments de valence V (N, P, As, Sb). La croissance épitaxiale de cellules multijonctions atteignant des rendements aussi élevés que 38% [51,52], l'équipement de telles cellules est très coûteux pour une utilisation à grande échelle.

III.7.5.2 $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ est un absorbeur promoteur pour les cellules PV

Le gap de l'absorbeur est donc un paramètre clef dans la conception des cellules photovoltaïques [53], étant donné le spectre de la lumière solaire reçue sur Terre, le rendement maximal théorique (c'est-à-dire sans prendre en compte les contraintes technologiques) d'une cellule photovoltaïque monojonction idéale dépend du gap et atteint un maximum de 31% pour un gap de 1,35 eV. Sur Figure III.38.a, l'aire totale sous la courbe extérieure représente le flux solaire total (AM1.5), l'aire non hachurée représente la puissance convertie pour le gap optimal de 1,35 eV. Un gap inférieur conduit à un courant maximal, et un gap supérieur limite l'absorption (Figure III.38.b). Les matériaux utilisés ont donc généralement des valeurs de gap comprises entre 1.1 eV et 1,8 ev [54].

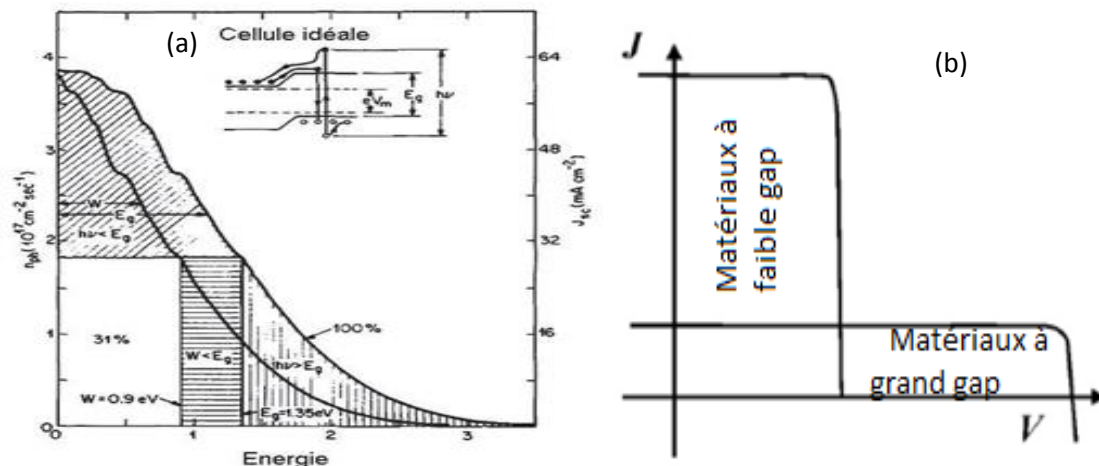


Figure III.38 : (a) Analyse graphique du rendement d'une cellule solaire selon la valeur du gap de l'absorbeur (b) Région (J.V) en fonction de la valeur du gap des semi-conducteurs

Conclusion

Le titanate de cadmium dopé par le Fer à 20% présente un gap d'énergie $E_g=1.50$ très proche du gap optimal pour convertir une quantité maximale d'énergie solaire en électricité, ce qui le rend un bon candidat pour la fabrication des cellules solaires offrant un bon rendement [55-57].

Reference bibliographique

- [1] Baize, D., Deslais, W. & Gaiffe, M. (1999). Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Étude et gestion des Sols*, 2, 85-104.
- [2] HUTTON M. - 1983. Sources of cadmium in Safety, 7, 9-24. the environment. *Ecotox. Environ.*
- [3] HISCOCK S.A. - 1983. Trends in the uses of cadmium (tgZO-tgZ9). *Ecotox. Environ. Safety*, 7, 25-32.
- [4] P.BAUDA, Thèse «Accumulation et toxicité du cadmium chez les bactéries gram négatives : rôle des enveloppes bactériennes» Université metz.
- [5] site : <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/1>.
- [6] R .bahloul ; JMAT'2016 du 21 au 22 avril 2016 à Oujda.
- [7] A.I. Lebedev, *Physics of the Solid State* 51 (2009) 1875-1880.
- [8]. P. Pookmanee, and S. Phanichphant, *Journal of Ceramic Processing Research* 10[2] (2009) 167-170.
- [9] Z. Imran, S.S. Batool, M.Q. Israr, and J.R. Sadaf, *Ceramics International* 38 (2012) 3361-3365.
- [10] T. Yamanaka, *American Mineralogist* 90 (2005) 1301-1307.
- [11] M. kharkwal, S. Uma, and R. Nagarajan, *Indian Journal of chemistry* 51A (2012) 1538-1544.
- [12] M. Lanki, A. Nourmohammadi and M. H. Feiz, "Electrophoretic Growth of Lead Titanate Nanotubes", *Ferroelectrics (Taylor & Francis) Volume 448, Issue 1, 2013, pages 134-144, doi: 10.1080/00150193.2013.822740.*
- [13] M. Lanki, A. Nourmohammadi, S.M.H. Feiz, and E.R. Adarmanabadi, *Journal of Ceramic Processing Research* 17[4] (2016) 394-400.
- [14] Y.C. Zhang, G.L. Wang, X.Y. Hua, and W.D. Zhou, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 600-605.
- [15] P.-H. Sun, T. Nakamura, Y.J. Shan, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Ferroelectrics* 217 (1998) 137-145.

- [16] G. Fabricius, and A. López García, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 233106.
- [17] V.I. Torgashev, Y.I. Yuzyuk, V.B Shirokov, V.V Lemanov, and I.E. Spektor, *Physics of the Solid State* 47 (2005) 337-346.
- [18] L.Y. Yang, G.P. Feng, and T.X. Wang, *Materials Letters* 65 (2011) 2601-2603.
- [19] C. Karunakaran, and A. Vijayabalan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1992-1996.
- [20] S. A. Maye'n-Herna'ndeza, J. Santos-Cruza, G. Torres-Delgadoa, R. Castanedo-Pe'reza, J. Ma'riquez-Mari'na, J. G. Mendoza-Alvarezb, and O Zelaya-Angelb, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3567-3572.
- [21] R.L. Frost, *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (2008) 582-586.
- [22] R.L. Frost, M.J. Dickfos, and J. Čejka, *journal of Raman spectroscopy* 38 (2007) 1488-1493.
- [23] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Appl. Catal. A* 209 (2001) ; pp. 345.
- [24] Pai-Hsuan Sun a , Tetsuro Nakamura a , Yue Jin Shan a , Yoshiyuki Inaguma b & Mitsuru Itoh, The study on the dielectric property and structure of perovskite titanate CdTiO₃, *Ferroelectrics*, DOI: 10.1080/00150199808015031].
- [25] A.S. Knyazev, V.P. Zakharov, Yu.M. Poplavko, *Opt. Spectrosc.* 36 (1974) 950.
- [26] I.J.R. Baumvol, F.C. Zawislak, R.N. Saxena, L.C. Jahnelt, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 175.
- [27] Sanjay Pandita, Ravender Tickoo, K.K. Bamzai, P.N. Kotru, *Mater. Sci. Eng. B* 87 (2001) 122.
- [28] Ravender Tickoo, R.P. Tandon, K.K. Bamzai, P.N. Kotru, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 145.
- [29] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison–Wesley, Reading, MA, 1975, pp. 372–408.
- [30] Sushma Bhat, S.K. Khosa, P.N. Kotru, R.P. Tandon, *Mater. Sci. Eng. B* 30 (1995) 7.
- [31] L.L. Hench, J.K. West, *Principles of Electronic Ceramics*, Wiley, New York, 1990, p. 189.
- [32] K. Amarendra Singh, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, *J. Appl. Phys.* 91 (10) (2002) 6626.

- [33] Abhai Mansingh, R.P. Tandon, J.K. Vaid, *Phys. Rev. B* 21 (10) (1980) 5829.
- [34] K. Amarendra Singh, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, *J. Appl. Phys.* 91 (10) (2002) 6626.
- [35] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, vol. 3, Oxford Clarendon Press, 1971, pp. 1338–1351.
- [36] M. Bottger, V.V. Breyksin, *Phys. Status Solidi B* 9 (1976) 79
- [37] D.L. Sidebottom, *Phys. Rev. B* 63 (2000) 24301.
- [38] A.A. Saif, P. Poopalan, *Physica B*, 406 (2011) 1283-1288.
- [39] S. Sen, R.N.P. Choudhary, *Mater.Chem.Phys.* 87[2-3]
- [40] Archana Shukla, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, D.K. Pradhan, *Physica B* 405 (2010) 99–106.
- [41] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai et Tsutomu Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), vol. 131, no 17, 6 mai 2009, p. 6050-6051 (ISSN 0002-7863, DOI 10.1021/ja809598r.
- [42] Silvia Collavini, Sebastian F. Völker et Juan Luis Delgado, « Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells », *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley-Blackwell, vol. 54, no 34, 15 juillet 2015, p. 9757-9759 (ISSN 1433-7851, DOI 10.1002/anie.201505321.
- [43] S Rühle, A.Y. Anderson, H.N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. R. Hodesh, A. Zaban, *All-Oxide Photovoltaics J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, 2012, 3755–3764.
- [44] Nozik A. (2008). *Fundamentals and applications of quantum confined structures, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, Imperial College Press, éditeurs M. D. Archer, A. Nozik.
- [45] Wautelet M. et al. (2006). *Les Nanotechnologies*, Dunod.
- [64] Ricaud, A., *Modules et systèmes photovoltaïques*, Septembre (2008)
- [47] Green, M., A., *Solar cells: Operating principles, technology and system applications*. Englewood Cliffs, N J, Prentice-Hall, Inc. 288 (1982).
- [48] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells*, 2006. (Cité pages 8, 13, 15, 16 and 173.

- [49] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*, 89 (11), p.5815, 2001.
- [50] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*, 89 (11), p.5815, 2001.
- [51] J. F. Geisz, S. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty and J. T. Kiehl, High-efficiency GaInP / GaAs / InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction, *Applied Physics Letters*, 91 (2), p. 023502, 2007.
- [52] R. Klenk and M. Lux-Steiner, Chalcopyrite Based Solar Cells, in *Thin Film SolarCells*, pp. 237–275, 2007.
- [53] C. H. Henry, Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, *Journal of Applied Physics*, 51 (8), p. 4494, 1980.
- [54] Korina Kuhar, Andrea Crovetto, Mohnish Pandey, Kristian S. Thygesen, Brian Seger, Peter Vesborg, Ole Hansen, Ib Chorkendorff, and Karsten W. Jacobsen. Sulfide Perovskites for Solar Energy Conversion Applications: Computational Screening and Synthesis of the Selected Compound LaYS3, *Energy & Environmental Science*, DOI: 10.1039/C7EE02702H, (2017)1-20.
- [55] Katagiri H., Jimbo K., Maw W. S., Oishi K., Yamazaki M., Araki H. & Takeuchi A., *Thin Solid Films*, 517, (2009) 2455–2460.
- [56] Jiang, H., Dai, P., Feng, Z., Fan, W., Zhan, J., *Journal of Materials Chemistry*, 22, (2012) 7502-7506.
- [57] Ito, K., Nakazawa, T., *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, (1988) 2094-2097

Lise des Figures

Figure III.1 : Les différentes étapes de préparation de la poudre CdT par voie sol-gel [6]-----	82
Figure III.2 : Cycle de thermique adopté pour la calcination des poudres crues de CdTiO ₃ -----	83
Figure.III.3 : Spectres IR des poudres CdTiO ₃ à diverses températures de calcination-----	84
Figure III.4. Spectre d'infrarouge de CdTiO ₃ à différentes températures-----	85
Figure : III.5 (a) structure Pérovskite, et (b) Ilménite de CdTiO ₃ -----	85
Figure III.6 : diffraction des rayons X de CdTiO ₃ à différentes températures -----	86
Figure III.7 : L'évolution de la taille des cristallites et de paramètres de maille en fonction de la température-----	88
Figure. III.8. Spectres Raman de CdTiO ₃ à différentes températures -----	90
Figure III.9 Courbes de réflectance UV-vis de CdTiO ₃ à différentes températures-----	93
Figure III.10 (a) $(F(R).hv)^2$ et (b) $F(R).hv)^{1/2}$ en fonction de (hv) pour CdTiO ₃ à différentes températures-----	94
Figure III.11 Diagrammes de Tauc calculés à partir de la réflectance diffuse UV-vis pour : (a) énergie du gap d'énergie directe et (b) calculs du gap d'énergie indirecte de CdTiO ₃ à 1000 ° C-----	95
Figure.III.12 : Spectres de DRX de CdTiO ₃ calciné à différentes températures et broyé pendant 1H(a) et 1.40H(b)-----	97
Figure.III.13 : Cliché MEB (x4000) réalisés sur la surface polie des céramiques CdTiO ₃ obtenu par frittage à 950 pendant 4h-----	99
Figure. III.14 Pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence pour différentes températures (40°C–600°C) d'ilménite CdTiO ₃ -----	100
Fig. III.15. Constante diélectrique (ϵ) en fonction de la température (T) pour différentes fréquences (103–2.106Hz) d'ilménite CdTiO ₃ -----	101
Fig. III.16. Permittivité imaginaire ϵ_i en fonction de la température (T) à fréquences différentes (103–106 Hz) pour ilménite CdTiO ₃ -----	102
Figure. III.17 : la permittivité imaginaire ϵ_{ren} en fonction de la fréquence à différentes températures (298–923 K) pour ilménite CdTiO ₃ -----	102
Figure. III.18 Variation de la conductivité en fonction de la fréquence-----	103
Figure III.19: $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de la température (T) à fréquences différente (104–106 Hz) pour ilménite CdTiO ₃ -----	104
Figure III.20 : $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de $1000/T$ pour des fréquences de 105 à 2.106 Hz pour ilménite CdTiO ₃ -----	104
Figure III.21 : Z'' en fonction de Z' pour l'ilménite CdTiO ₃ -----	105

Figure III.22 : circuit équivalent de CdTiO ₃ de la structure ilménite-----	105
Figure III.23 : variation de Z'' en fonction de la fréquence-----	106
Figure III.24 : variation de la résistivité en fonction de la fréquence à plusieurs températures -----	107
Figure III. 25 : axes de symétrie de la structure cubique-----	108
Figure.III.27 Spectres de diffraction des rayons X de Cd(1-x)FexTiO ₃ à 900°C durant 2h-----	112
Figure III.28 : décalage du pic (104) en fonction du taux en Fe-----	112
Figure III.29 : Spectres d'absorption infrarouge de Cd(1-x)FexTiO ₃ calciné à 900°C, x=(1% ,2.5%, 5% ,10%,15%, 20%) -----	113
Figure III.30 : (a) Spectres Raman de Cd(1-x)FexTiO ₃ calcinés à 900°C pour différents pourcentages, (b) effet de dopage sur l'élargissement et l'intensité des pics-----	113
Figure III.31 : (a) l'évolution de la taille des grains (b) Evolution et des paramètres de maille en fonction de la composition-----	114
Figure III.32 : Spectres de réflectance traités par fonction K-M-----	117
Figure III.33 : Spectres de réflectance diffuse des composés des Cd(1-x)FexTiO ₃ -----	117
Figure III.34 : Valeurs des gaps à différents compositions de Cd(1-x)FexTiO ₃ -----	118
Figure III.35 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque-----	119
Figure III.37 : Energie de photon et mécanisme d'absorption :1- Photons absorbés Sans perte d'énergie($E_{\lambda} = E_g$) ;2-Photons non-absorbés perdus($E_{\lambda} < E_g$) ;3- Photons absorbés ne fournissent que E_g Energie photonique en excès (Thermalisation)($E_{\lambda} > E_g$)-----	120
Figure III.38 : (a) Analyse graphique du rendement d'une cellule solaire selon la valeur du gap de l'absorbeur (b) Région (J.V) en fonction de gap des semi-conducteurs-----	121

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Caractéristiques des matières premières-----	80
Tableau III. 2: Masses molaires et Rayons ioniques des éléments chimiques utilisés-----	81
Tableau III.1 : Caractéristiques des matières premières-----	88
Tableau III. 2: Masses molaires et Rayons ioniques des éléments chimiques utilisés-----	89
Table III.5 (a). Comparaison des fréquences de spectres Raman de CdTiO ₃ de la phase ilménite avec la littérature-----	91
Table III.5 (b). Comparaison des modes actives en Raman de la phase Pbnm de CdTiO ₃ avec celle de la littérature-----	91

Table III.5 (c). Comparaison des modes actifs en Raman de la phase Pbn21 de CdTiO ₃ avec celle de la littérature-----	91
Table III.6 l'énergie de gap direct et indirect en fonction de température-----	95
Table III.7 Comparaison des gaps d'énergies et des méthodes de préparation de CdTiO ₃ dans différentes formes avec ceux de la littérature-----	96
Table.III.8 : valeurs estimées des paramètres du circuit équivalents-----	105
Tableau III.9 : Distances interionique (A-O et O-B) (A°), en fonction de la température-----	109
Tableau III.10 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres Cd _(1-x) Fe _x TiO ₃ -----	110
Table III.11 : valeurs des paramètres de maille et de la quadracité de Cd _(1-x) Fe _x TiO ₃ -----	114
Tableau III.12 : valeurs des gaps d'énergie de Cd _(1-x) Fe _x TiO ₃ -----	118

Chapitre IV :

Etude par RPE, PL, VSM des composés
Cd_(1-x)Fe_xTiO₃(x=1%).

IV.A RPE Etude par résonance paramagnétique Electronique

Introduction

Dans un système paramagnétique placé dans un champ magnétique, un électron non apparié peut interagir avec l'induction magnétique (effet Zeeman électronique), avec les spins nucléaires du radical les plus proches (interactions hyperfines [1]) ainsi qu'avec un autre électron (interaction dipolaire). Lorsque le corps paramagnétique possède plus d'un électron célibataire, le couplage spin-orbite entraîne l'apparition de niveaux d'énergie même en l'absence de champ externe (interaction fine). La RPE résonance paramagnétique Electronique (ESR *electron spin resonance*) est une technique d'investigation permettant d'étudier les systèmes magnétiques, possédant un ou plusieurs électrons non appariés, tels que les sels et les complexes de métaux de transition, les radicaux, etc... La RPE est une extension de l'expérience effectuée par Otto Stern et Walther Gerlach en 1922 et qui a conduit à la mise en évidence du spin de l'électron. Stern et Gerlach ont fait passer un faisceau d'atomes d'argent dans un champ magnétique inhomogène et ont vu que ce faisceau est dévié dans deux directions. Ces deux directions sont dues aux deux orientations du moment magnétique de spin par rapport au champ magnétique, autrement dit à la quantification spatiale du spin, avec $ms=1/2$ et $ms=-1/2$. La première observation d'un pic de résonance paramagnétique électronique en 1945 était par le physicien E. Zavoisky (URSS) [2-3]. Le principe de la spectroscopie RPE consiste donc à placer un composé avec spin électronique total non-nul, comme par exemple un radical, dans un champ magnétique externe et à mesurer les fréquences de transition entre les niveaux éclatés. On obtient ainsi des informations structurales importantes sur le composé, Un spectre RPE peut comporter plus d'une raie d'absorption. Ceci s'explique par différentes interactions magnétiques entre l'électron et son environnement. Parmi les systèmes moléculaires possédant un ou plusieurs électrons non appariés, on peut citer :

- Les *radicaux libres* caractérisés par la présence d'un électron non apparié. Par exemple : le radical méthyl (.CH₃), le monoxyde d'azote (NO.) ou le radical hydroxyle (.OH).
- Les *biradicaux* qui contiennent 2 électrons non appariés suffisamment éloignés l'un de l'autre pour ne presque pas interagir (Figure IV.1).

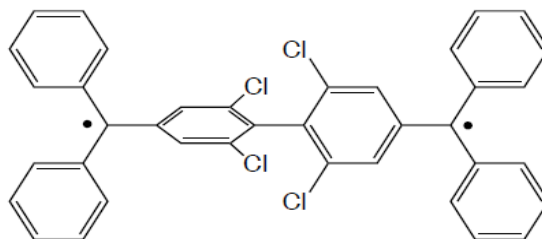


Figure IV.1 : exemple de biradical.

Espèces chimiques radicalaires :

- Radicaux organiques ($S = 1/2$):
- Quinones
- Marqueurs de spin
- Radicaux inorganiques:

– NO, O₂ (S = 1)

➤ Métaux:

– Fe²⁺ (S = 2), Fe³⁺ (S = 1/2 ou 5/2), Cu²⁺ (S = 1/2), Mn²⁺ (S = 5/2)

IV.A.2 Principe théorique de la RPE

L'électron possède un moment magnétique $\vec{u} = -g \cdot u_B \cdot \vec{s}$ (Eq. 1) avec \vec{s} le moment angulaire intrinsèque de spin de l'électron, g le facteur de Landé, et $u_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m}$ le magnéton de Bohr (avec e et m_e la charge et la masse de l'électron). Afin de mieux comprendre l'origine microscopique du signal RPE, considérons un cas assez simple d'un spin isolé S = 1/2. En l'absence d'un champ magnétique externe H, le système admet deux états dégénérés caractérisés par des nombres quantiques de spins $m_s = \pm 1/2$. Lorsqu'un champ magnétique statique H est appliqué au système, celui-ci réagit au champ, la dégénérescence de spin devient (2S+1) est donc levée, c'est l'effet Zeeman. Les niveaux d'énergies résultant de chacun des deux états dégénérés sont donnés par :

$$E = \pm 1/2 g \mu_B H. \quad (\text{eq: IV.1})$$

Dans ce cas, seuls deux niveaux énergétiques peuvent être décrits :

Le niveau N1 : $m_s = -1/2$ correspond à l'état β , la plus stable avec un alignement parallèle. Le niveau N2 : $m_s = +1/2$ correspond à l'état α , la moins stable avec un alignement antiparallèle au champ magnétique d'énergie plus élevée (figure IV.2). L'énergie de l'électron est fonction du champ magnétique externe :

$$E = g \mu_B H \cdot m_s \quad (\text{eq: IV.2})$$

La transition peut alors se produire par l'absorption d'un photon d'énergie $E = h\nu = g \mu_B H$ où E est l'écart d'énergie entre les deux niveaux ($m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$)

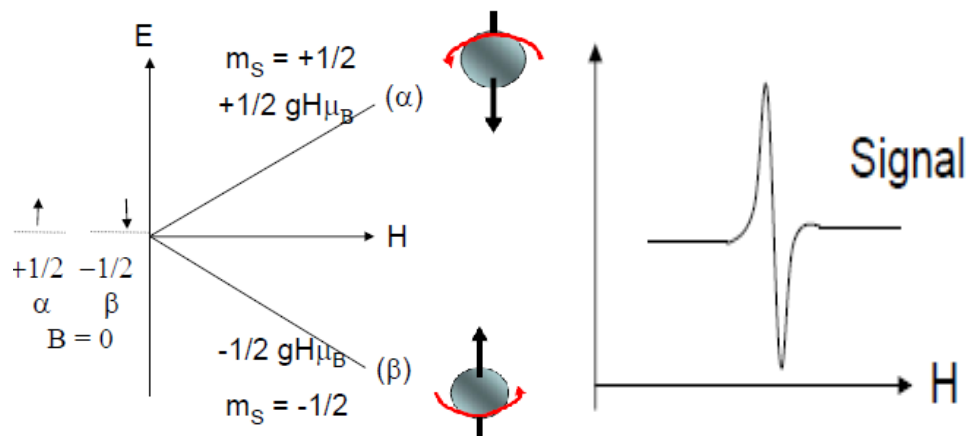


Figure IV.2 : Diagramme d'énergie illustrant le phénomène de résonance pour un système de spins S = 1/2 en présence d'un champ magnétique statique.

IV.A.3 Condition de résonance :

Résonance est réalisé lorsqu'on applique une radiofréquence correspondant à la différence d'énergie entre α et β qui est égale à $h\nu$ (où $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js) avec :

$$E = h\nu = +1/2 g \mu_B H - (-1/2 g \mu_B H) = g \mu_B H \quad (\text{eq: IV.3})$$

Cette énergie permet de faire passer les spins de l'état β à l'état α , est aussi l'énergie qui accroche la rotation de l'électron (retournement du spin). En bref, la RPE consiste à induire une

transition entre les deux niveaux d'énergie d'un système paramagnétique soumis à un champ magnétique H, par l'absorption d'une onde hyperfréquence (Figure IV.3).

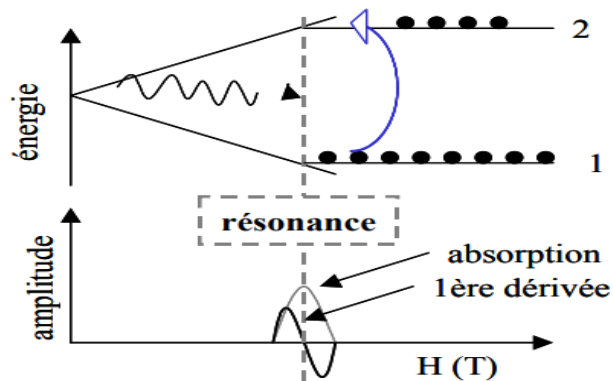


Figure IV.3 : Résonance magnétique :

IV.A.5 Le facteur de Landé, g_e

Il est introduit en 1921 par Alfred Landé, Il est essentiellement utilisé dans le cas d'une particule de spin non nul, c'est une grandeur physique sans dimension qui permet de relier le moment magnétique $\vec{u}_L = \frac{q}{2m} \vec{L}$ au moment cinétique $\vec{u}_S = \frac{g \cdot q}{2m} \vec{S}$ d'un état quantique, la fréquence de transition entre les états β et α ne dépend que de la grandeur du champ magnétique statique B_0 . En fait, la valeur du facteur de Landé $g_e = g_0 = 2.0023$ n'est valable que pour un électron libre. Dans le cas d'une molécule, le moment magnétique résulte du moment orbital total L et de spin total S, dans ce cas, la valeur de g_e est donnée par:

$$g_e = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{eq: IV.4})$$

où $J=L+S$, si on prend un électron libre, $L=l=0$ et $S=s=1/2$ et donc $g_e=2$. La valeur de $g_0=2.0023$ est due à des corrections relativistes.

La formule utilisée pour calculer le facteur de Landé est :

$$g = \frac{h \cdot \nu}{H \cdot \mu_B} \quad (\text{eq: IV.5})$$

Où H en Tesla (1 T = 1000 G) et ν la fréquence d'un appareil en Hz [4].

IV.A.6 Mesures expérimentales d'EPR pour Cd_(1-x)Fe_xTiO₃

La RPE consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique externe constant, B_0 , et de varier la fréquence du champ magnétique oscillant, B_1 . Le champ B_0 est balayé alors que la fréquence du champ oscillant $h\omega_0$ est fixe. Lorsque l'éclatement Zeeman est égal à $h\omega_0 = gH\mu_B$, il y a absorption. Les mesures rapportées dans ce travail ont été enregistrées dans un spectromètre de résonance de spin électronique (ESR) Bruker EMX (schéma fonctionnel de la Figure IV.4).

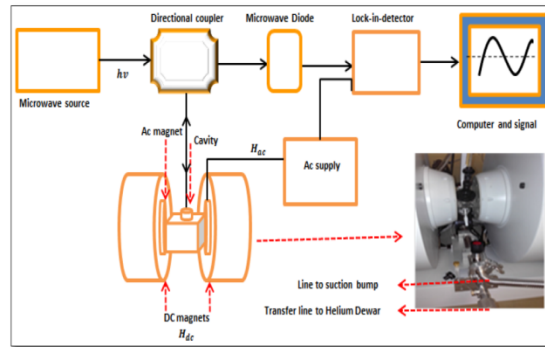


Figure IV.4 : Représentation schématique et photo du spectromètre RPE du laboratoire

Ce spectromètre ESR a fonctionné sur un régime de bande X à la fréquence de 9,4 GHz. Les spectres ESR de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ sont représentés dans le tableau IV.1.

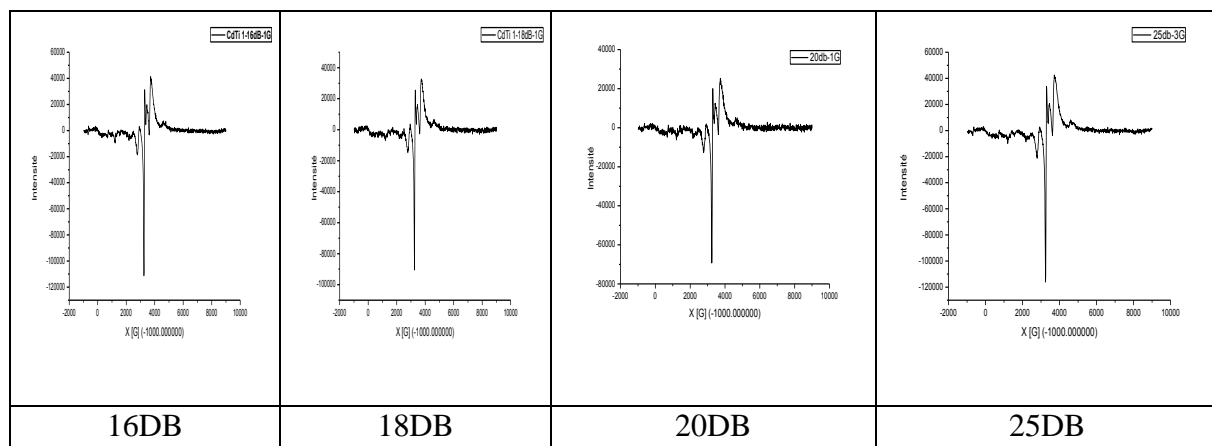
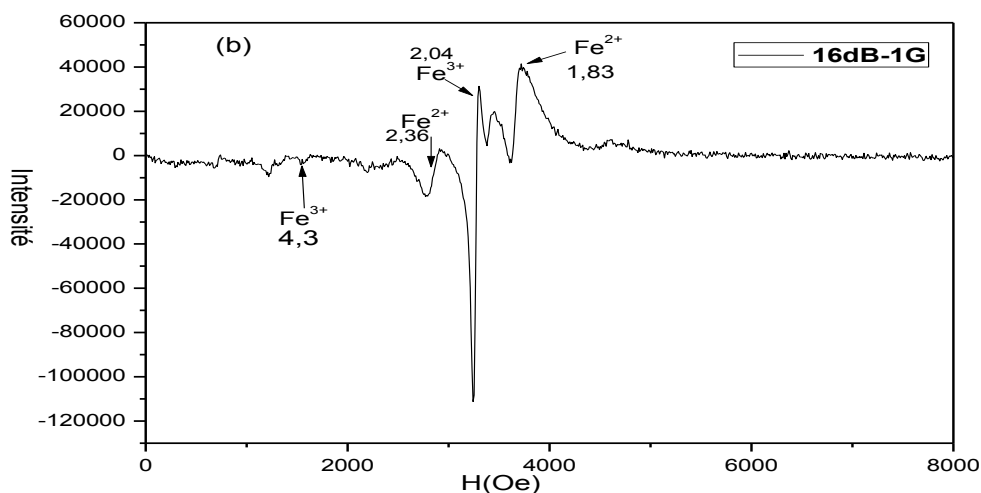


tableau IV.1 : Spectres ESR de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃

Figure IV.6(a) montre le spectre ESR pour 16dB avec une amplitude de modulation de 1G, les signaux ESR sont observés avec les valeurs g suivantes: 2.04 attribué à Fe³⁺ situé dans un site octaèdre TiO₆, g = 4,3 est attribué à Fe³⁺ situé dans un environnement rhomboédrique fortement déformée [5,6], g = 1,83 et 2, 36 sont attribuées à Fe²⁺ [7]. Les figures IV.5.b montrent que l'intensité du signal de l'échantillon pour différentes atténuations avec une amplitude de modulation de 1G qui augmente progressivement avec l'atténuation.



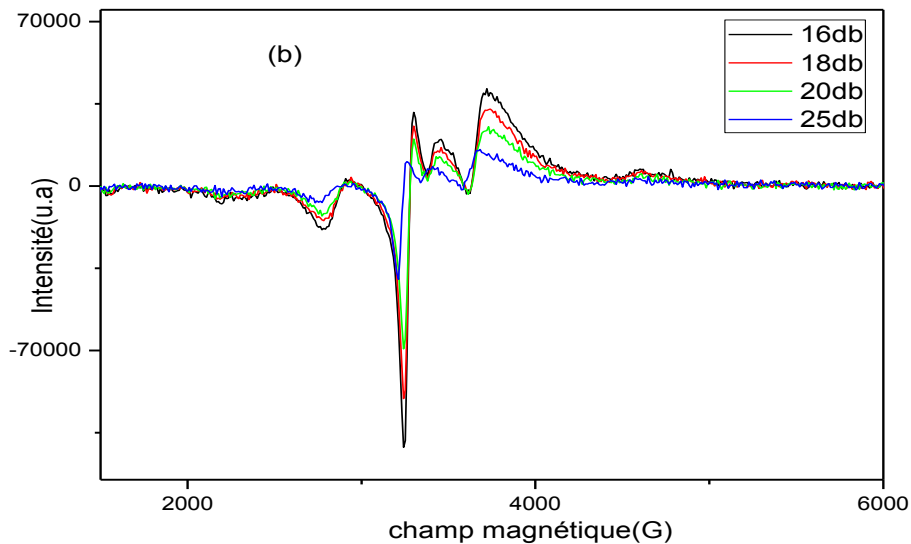


Figure IV.5: Spectre RPE de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ à (a) 16DB, (b) pour plusieurs atténuations de 16 db à 25db

IV.B- Etude d'ilménites Cd(1-x)FexTiO3 avec (x=1) par photoluminescence à l'ambiante

IV.B.1 GENERALITES

Dans cette partie nous commençons par le modèle théorique de l'atome à plusieurs électrons et nous appliquerons ensuite ce modèle au dopant présent dans nos échantillons, à savoir le Fer. Nous pourrions ainsi expliquer les différentes propriétés électroniques de cet élément. De façon générale, la notion luminescence désigne l'émission de radiation lumineuse entraînant le retour à l'équilibre d'un système physique qui a reçu un rayonnement par une source extérieure. La photoluminescence est un moyen très sensible, sans contact et non-destructif. À partir de l'émission, il est possible d'obtenir des informations sur les structures ou les états des systèmes physiques, à la fois par la longueur d'onde de l'émission mais également par l'intensité lumineuse.

IV.B.2 Photoluminescence dans les semi-conducteurs.

Lorsqu'un électron est amené dans la bande de conduction (et un trou crée dans la bande de valence), le premier processus qui a lieu est la thermalisation des porteurs sur des temps extrêmement courts. En d'autres termes l'électron (respectivement le trou) va retomber au plus bas de la bande de conduction (respectivement remonter au plus haut de la bande de valence). Ensuite, différents processus vont entrer en compétition (figure IV.6), soit des processus non radiatifs, soit des processus radiatifs. Les processus non radiatifs ont lieu dans le volume par recombinaison sur des niveaux de milieu de gap appelés défauts Shockley Read Hall(SRH). Les recombinaisons radiatives vont se produire en bas de bande ou sur des défauts radiatifs. L'énergie du photon émis dépend alors du gap ou du type de défaut radiatif. Un gap est direct si la transition entre ces extrema peut se faire sans changement d'impulsion pour l'électron. Au contraire dans un gap indirect, la transition nécessite l'intervention des vibrations du cristal, on parle d'émission ou d'absorption assistée par les phonons. Il s'agit donc d'une transition faisant intervenir deux particules, électron et phonon. L'émission bande à bande correspond à la recombinaison d'électrons libres et de trous libres depuis leur bande respective.

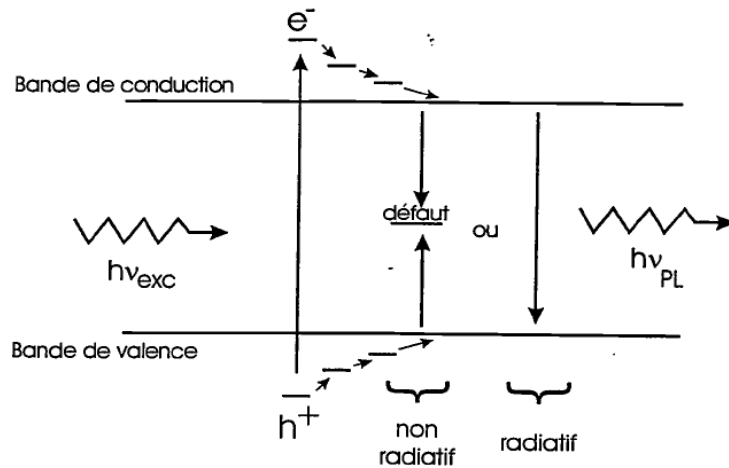


Figure IV.6 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semi-conducteur.

Gap d'énergie sépare deux ensembles de niveaux accessibles par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0K et la bande de valence pleine à 0 K. Le semi-conducteur est transparent pour des radiations d'énergie inférieure au gap et il absorbe quasiment toute la lumière sur une épaisseur d'environ un micromètre près du seuil. Cette image est vraie pour un semi-conducteur parfait, intrinsèque et sans impuretés ou défauts. Ceci n'est bien sûr pas le cas pour les matériaux réels, qui présentent des impuretés ou dopants. Ces défauts et ces impuretés vont créer des niveaux dans la bande interdite.

IV.B.3: Propriétés optoélectroniques des oxydes AB₃O

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, pérovskite, ilménite, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène O²⁻ pleines (orbitales 2p⁶) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides des atomes de Fer, de Cadmium et de Titane. Suivant la valeur du gap d'énergie, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semiconducteur (Figure IV.7).

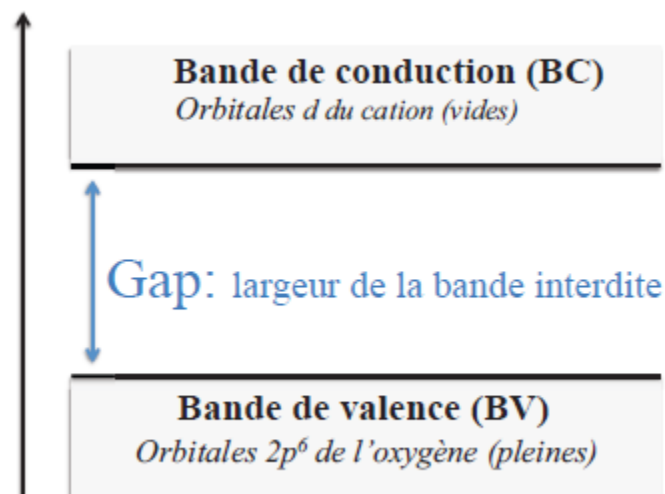


Figure IV.7: Représentation simplifiée du diagramme de gap d'un OMT

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type ilménite comme les OMT sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau :

- transfert de charges interatomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.
- transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).

Parmi les transferts de charges interatomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type ilménite et pérovskite, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de *gap*, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales $2p^6$ de l'oxygène (BV) vers les orbitales $3d^n$ vides (BC) du cation métallique. Cependant, certains OMT à large *gap* peuvent nous apparaître colorés lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donateurs d'électrons sous formes d'impuretés. Dans ce cas des transitions électroniques BV accepteurs (h^+ , p) ou donateurs d'électrons (e-, n) peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible. D'autres propriétés d'absorption des OMT liées à un transfert de charges interatomiques entre cations peuvent avoir lieu : on parle de transfert de charge d'intervalle [8], le transfert inter-atomique peut être direct (cas du recouvrement des orbitales des cations) ou indirect (transfert via l'oxygène). Ce transfert de charge intervient entre deux cations de transitions de degrés d'oxydation différents [9,10].

IV.B.4 : La technique de Photoluminescence

La technique de spectroscopie de photoluminescence consiste à exciter les atomes à l'aide d'une source lumineuse pour provoquer des transitions électroniques. La source lumineuse excite l'atome dont les électrons montent sur des niveaux d'énergie plus important, puis l'atome se désexcite lorsque ses électrons transitent vers le niveau fondamental en émettant des photons. (figure IV.8)[11].

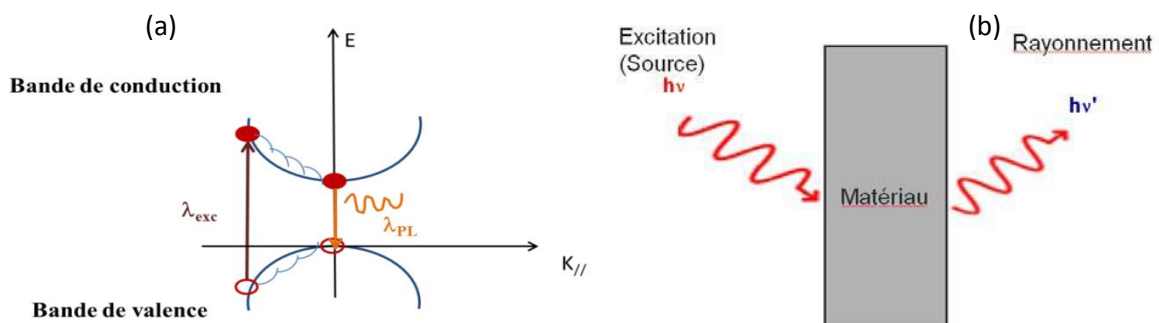


Figure IV.8 : (a) Processus d'excitation et de désexcitation. (b) Schéma du processus de photoluminescence

Le schéma IV.9 montre le montage expérimental que nous avons utilisé pour la mesure de la photoluminescence à température ambiante. A température ambiante et dans le but d'une caractérisation efficace de l'échantillon, nous utilisons le spectrofluoromètre commercial Horiba Fluorolog-3, avec Xenon 450W et une excitation de 330 nm.

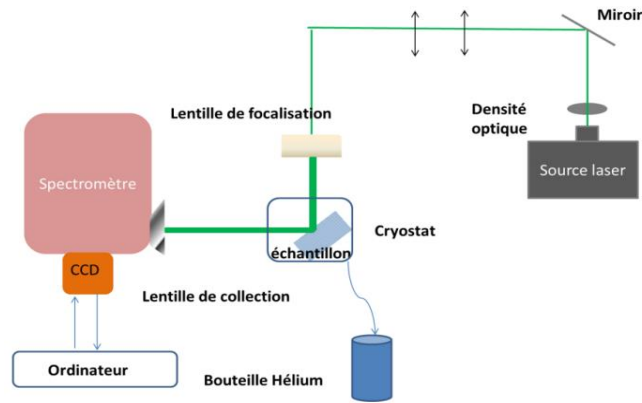


Figure IV.9 : Dispositif expérimental de mesure de la photoluminescence

IV.B.5 : Mécanismes de photoluminescence dans les Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ avec (x=1)

IV.B.5.1 Présentation cristallographique

Le CdFeTiO₃ est un semi-conducteur. D'un point de vue cristallographique, ce matériau se présente principalement dans une structure « ilménite » groupe de symétrie R-3. Ainsi, d'une façon plus concrète, on peut dire que chaque atome de cadmium ou de titane est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre régulier. Les figures, I.18, I.19, IV.10 permettent de mieux visualiser cet agencement.

Les atomes de Fer sont caractérisés par une couche électronique de type 3d incomplète. Lorsqu'on les insère dans la matrice cristalline de CdTiO₃, ils prennent la place du cadmium en position substitutionnelle et interstitielle. D'un point de vue cristallographique, le Fer possède un rayon ionique de 0,56Å peu différent de celui du cadmium de 0,996 Å. Il y a donc de déformation de la maille cristalline lors du dopage.

IV.B.5.2 La luminescence dans Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ avec (x=1)

Les lacunes d'oxygène créent des défauts profonds dans le gap [12]. De nombreuses sortes de défauts sont possibles dans Cd_(1-x)Fe_xTiO₃, ce qui peut d'ailleurs expliquer la largeur de la bande visible. Celle-ci s'étend en effet de 400 nm à 800 nm. Sans décrire tous les cas possibles, signalons les plus courants. Les lacunes d'atomes, les atomes interstitiels (la structure Ilménite présente des sites tétraédriques et octaédriques), et les anti-sites de Cd et O sont le plus souvent évoqués. Afin de remonter aux défauts responsables à la luminescence visible on interprète par la photoluminescence extrinsèque (figure IV.10). Les dopants introduisent des niveaux profonds dans le gap et jouent souvent le rôle de pièges pour les électrons et les trous.

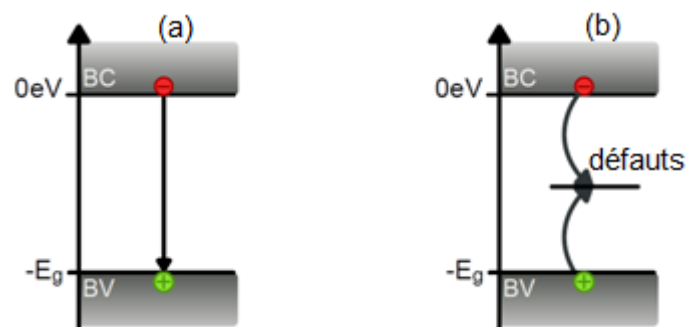


Figure IV.10– Mécanismes de photoluminescence intrinsèque (a) et extrinsèque (b)

Les impuretés dans le semi-conducteur et le fer créent des niveaux d'absorption dans le gap du CT qui diminue sa transmission. Une première cause pourrait être la présence d'agrégats de fer, ou l'apparition d'espèces comme le CdO dans la maille cristalline. [13]

IV.B.6 Résultats expérimentales de Photoluminescence de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃

L'émission multicolore (bleu et vert) montrée sur la figure IV.11 est un comportement typique d'un matériau dans lequel un grand nombre d'états intermédiaires existe dans sa bande interdite [14]. Dans un composé nanostructuré, en fonction de la technique de synthèse, du traitement thermique et de l'atmosphère de chauffage, des défauts sont invariablement présents. Il peut y avoir différents types de défauts tels que l'absence de cation, l'antisite cationique, l'absence d'oxygène, l'antisite d'oxygène, l'interstice cationique et l'interstitiel d'oxygène [8-RéfChI]. La figure IV.12 montre les spectres d'émission enregistrés à RT avec du Xénon 450 W. Pour les ondes d'excitation $\lambda_{exc} = 270\text{nm}$ et 280nm , les échantillons présentent un pic d'émission UV relativement faible et un signal d'émission visible fort et large. Le large PL visible observé pour toutes les excitations est principalement lié aux excitons auto-piégés et aux états de défauts liés à Ov dans la Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ [15,16].

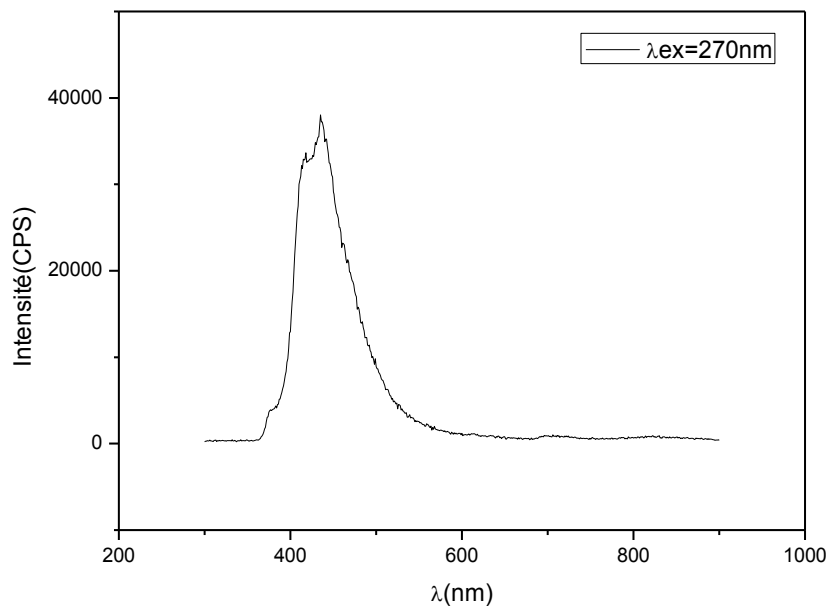


Figure IV.11: Spectre de photoluminescence de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ recuit à 900 °C

Mais pour une meilleure compréhension de l'origine de la large émission de PL, la déconvolution du pic était nécessaire figure IV.12a. Dans l'échantillon excité par 270 nm et 280 nm, le large pic d'émission était correctement ajusté avec sept bandes gaussiennes centrées à 383 nm (pic 1), 412 nm (pic 2), 434 nm (pic 3), 447 nm (pic 4), 497 nm (pic 5), 592 nm (pic 6), 716 nm (pic 7) comme indiqué par les traits pleins sur la figure IV.14(a). Selon la littérature, le pic d'émission UV relativement faible centré à 387 nm, attribué aux excitons libres (issus d'une excitation en bande directe [17,18], qui peut être attribuée à des excitons auto-piégés situés dans des octaèdres TiO₆. En se basant sur leur électronégativité [19], les bandes

d'émission bleues centrées à 412nm, 434 nm et 447nm pourraient être attribuées à la transition électronique de l'état Ti⁴⁺ 5d à l'oxygène [O²⁻] 2p⁶, de Cd²⁺ 4d⁸ à O²⁻2P⁶ et de Fe²⁺ État 3d⁶ à 2P⁶ dans Cd_(1-x)Fe_xTiO₃, respectivement[20].

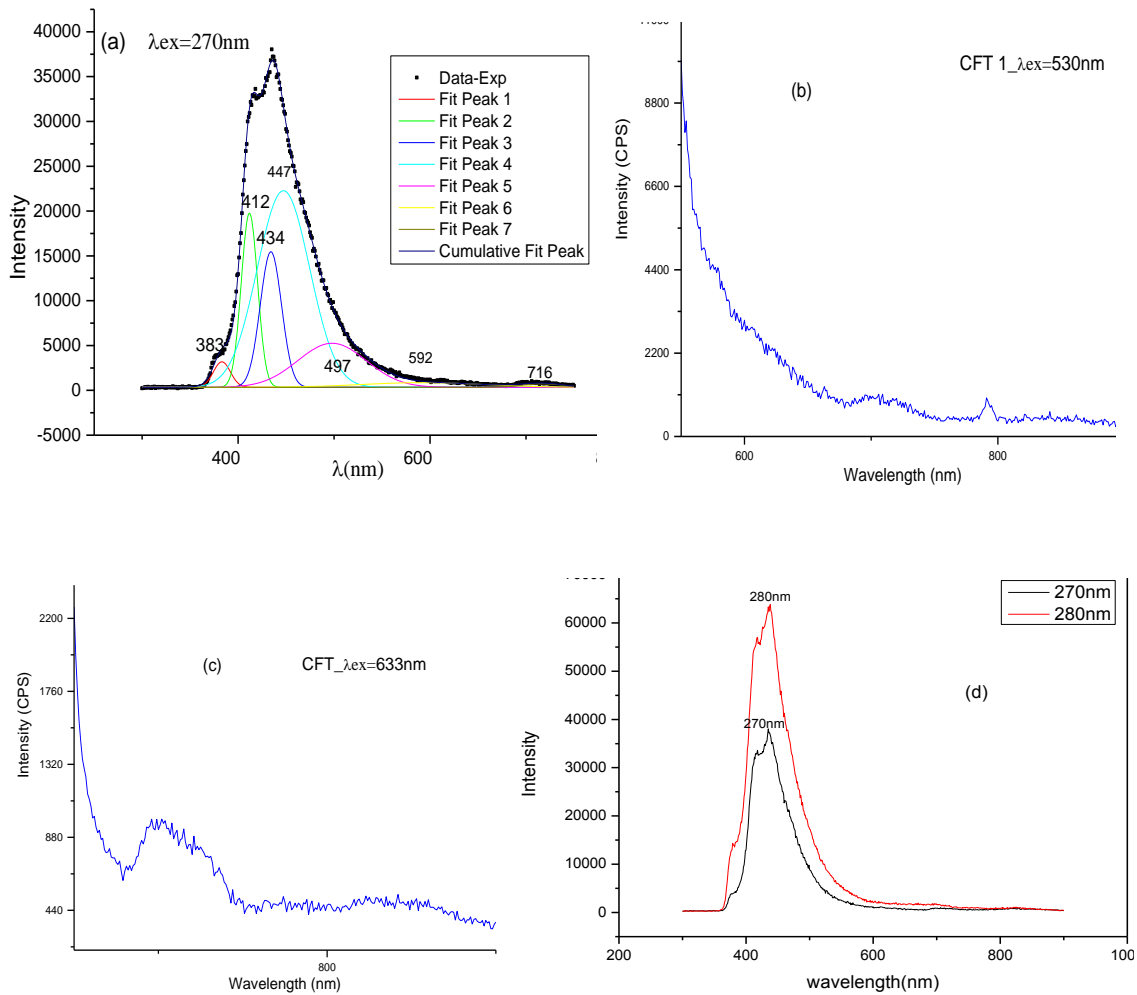


Figure IV.12 Spectre de photoluminescence (PL) de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ pour différentes excitations. (Déconvolution)

L'émission verte à 497 nm (pic (7)) est attribuée aux défauts intrinsèques comme l'interstitiel d'oxygène [21], l'incorporation de Fe³⁺ dans le site de substitution de Cd²⁺ crée des lacunes supplémentaires d'oxygène pour la neutralité de charge dans le réseau cristallin hôte, ce qui est confirmé par le spectre EPR [22,23]. Par conséquent, une forte concentration de O_v est attendue dans nos échantillons dopés au Fer par rapport aux échantillons non dopés [5-RéfChI]. Le pic (6) situé autour de 592 nm (2,09ev) est dû à un exciton libre lié à la phase CdO (E_g = 2,02ev) confirmé par la DRX. Pour le dernier pic situé à 716nm (1,73ev) il pourrait être attribué à la transition interbandes dans Fe²⁺ ou Fe³⁺ responsable au faible gap de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ (E_g = 1,76ev) [24]. Les pics autour 700nm et 800nm montrés dans les figure IV.13(b et c) deviennent détectables pour les faibles énergies d'excitation appartenant à l'émission visible, qui peut être due à la recombinaison d'électrons piégés dans différents défauts de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃, qui sont situés en dessous de la bande de conduction (CB). La figure IV.13.d montre que les intensités

de pic augmentent inversement avec l'énergie d'excitation. La bande observée à 440 nm correspond à la transition des états excités de Fer : [Ar] 3d⁵4s¹ vers l'état fondamental [Ar] 3d⁶4s⁰.

La luminescence dans le domaine visible nous renseigne sur la présence éventuelle de «centres luminescents» qui pourraient entraîner un transfert d'énergie vers les ions Fe²⁺ et permettre ainsi d'améliorer leurs intensités de PL. Ces centres luminescents peuvent avoir diverses origines telles que, des défauts luminescents ou encore des impuretés.

L'insertion du Fer dans le CdTiO₃ entraîne une modification de l'absorption. Il s'agit d'une absorption le domaine du visible. Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont démontré que le fer sous sa forme Fe³⁺ présente une nature d'accepteur d'électron dans le semi-conducteur (eq: IV(6,7)) :



Dans tous les cas, on obtient un état final du fer excité, nommé (Fe³⁺)*, qui va retourner à son niveau fondamental en émettant un photon dans l'infrarouge proche [25], correspondant à la transition électronique interne qui nous intéresse, dans l'infrarouge proche:



IV.B.8 Autres transitions optiques

IV.B.8.1 Dégénérescences des niveaux

Le Fer est un élément remarquable de par leur structure électronique particulière. La configuration électronique de l'atome de Fer est [Ar]3d⁶4s², lorsqu'elle est introduite dans la molécule de titanate de cadmium, elle perd 2 électrons externes et sa configuration électronique devient [Ar]3d⁶4s⁰, pour La couche 3d de l'ion Fe²⁺ étant partiellement remplie, c'est elle qui va gouverner les propriétés optiques d'absorption et d'émission de ce matériau. La dégénérescence d'une telle configuration 3d est très élevée et s'obtient par la formule (eq: IV.9), elle vaut 210 pour les ions Fe²⁺. Pour un système de particules discernables à deux états, le nombre Ω d'états microscopiques correspond au nombre de façons d'obtenir n électrons parmi le nombre total N=10 des électrons de couche externe, c'est-à-dire à la combinaison :

$$\Omega = C_{10}^n = \frac{10!}{n!(10-n)!} \quad \text{avec } n = 6 \quad (\text{eq: IV.9})$$

Il y a d'autres effets permettent de lever la dégénérescence : les principaux sont l'interaction coulombienne (dont l'hamiltonien est noté Hee), l'interaction spin-orbite (Hso) et le champ cristallin (Hcc), pour les ions de terres rares on trouve l'ordre Hcc < Hso < Hee. Lorsque le fer est inséré dans une matrice diélectrique amorphe ou cristalline, les liaisons se forment avec les électrons 3d périphériques alors que la couche 4s incomplète ne subit alors quasiment pas l'influence du champ cristallin. Ainsi, pour lever la dégénérescence de la couche 3d des ions Fe²⁺, nous prenons en compte, dans l'ordre, les effets de l'interaction coulombienne, de

l'interaction spin-orbite et enfin du champ cristallin, la somme sur tous les électrons de l'opérateur attraction coulombienne entre le i ème électron et le noyau et la somme sur tous les électrons de l'opérateur de répulsion coulombienne entre les i ème et j ème électrons. On rappelle que :

$$e = q^2 / 4\pi\epsilon_0. \quad (\text{eq: IV.7})$$

En tenant compte des interactions coulombiennes et l'interaction spin-orbite on aura :

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (\text{eq: IV.8})$$

Avec

$$H_0 = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} - \sum_i V(r_i) \quad (\text{eq: IV.9})$$

$$H_{ee} = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j(i>j)} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i V(r_i) \quad (\text{eq: IV.10})$$

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{eq: IV.11})$$

On considère alors que le moment cinétique orbital total L et le moment cinétique total de spin S de l'atome sont données par :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad \text{et} \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (\text{eq: IV.12})$$

On définit alors le moment cinétique total J par l'équation (eq: IV.13) en prenant:

$$|\mathbf{L}-\mathbf{S}| < \mathbf{J} < \mathbf{L}+\mathbf{S} \quad \text{Avec} \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{eq: IV.13})$$

L'ion est désormais caractérisé par les valeurs de L et de S mais aussi par la valeur de J . Le niveau énergétique correspondant, appelé niveau spectroscopique, est noté $^{2S+1}L_J$ et sa dégénérescence vaut $(2J+1)$. Par le couplage spin-orbite, chaque terme spectroscopique verra sa dégénérescence partiellement levée et donnera naissance à autant de niveaux spectroscopiques que de valeurs possibles pour J .

En générale pour les métaux de transitions, la couche $3d$ est la couche externe et donc beaucoup plus sensible à l'action du champ cristallin dû aux ions voisins. Lorsque le corps paramagnétique possède plus d'un électron célibataire, le couplage spin-orbite entraîne l'apparition de niveaux d'énergie même en l'absence de champ externe (*interaction fine*). Dans les semiconducteurs inorganiques tels que GaAs ou CdTe par exemple, le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de valence, mais dans des cas inhabituel le couplage spin-orbite introduit une levée de dégénérescence en bande de conduction [26-27].

IV.B.8.2 Cas de fer

Dans cette section, nous allons appliquer ce que nous avons vu dans la section précédente dans le cas de l'atome de fer. Fer est un élément appartenant à la famille des transitions, sa configuration électronique est la suivante : [Ar] 3d⁶ 4s² et lorsqu'il est incorporé dans une matrice solide celui-ci perd 2 électrons pour devenir l'ion Fe²⁺.

- L'état fondamental [Ar]3d⁶4s⁰

Pour un ion Fe²⁺, un électron de la couche 3d a pour nombres quantiques n = 3, l = 2 et -2 < m_l < 2. En tenant compte des règles de Hund (figure IV.13):

1. Pour une configuration électronique donnée, la valeur de S est donnée par le maximum de S compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.
2. La valeur de L du fondamental est donnée par le maximum de L compatible avec la première règle et le principe de Pauli.
3. J = L - S Pour une sous couche à moitié remplie ou moins qu'à moitié remplie. J = L + S Pour une sous couche plus qu'à moitié remplie. Ce qui nous donne pour le niveau fondamental :

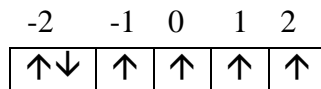


Figure IV.13 Organisation électronique.

Le moment cinétique total est donc de $L = |-2*2 + -1*1 + 0*1 + 1*1 + 2*1| = 2$. Ce qui correspond au symbole spectroscopique D. Le moment de spin total est donc de $S = |5*1/2 + 1*-1/2| = 2$ Le moment cinétique total $J = |L+S| = 2+2=4$. Ce qui nous donne pour le niveau fondamental de Fer la notation spectroscopique $^{2S+1}L_J = ^5D_4, ^5D_3, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$. Les niveaux d'énergie de Fer sont donnés sur la figure IV.14.

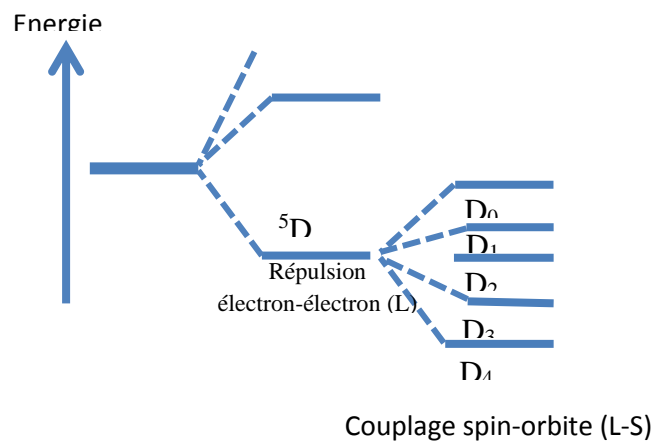


Figure IV.14 : Niveaux d'énergie de l'ion Fe²⁺ à l'état fondamental

- États excités [Ar] 3d⁵4s¹

Pour un ion Fe²⁺, un électron de la couche 3d a pour nombres quantiques n = 4, l = 3 et -3 < m_l < 3. En prenant en compte les règles de Hund (figure IV.15):

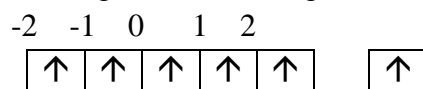


Figure IV.15a : Organisation électronique.

Le moment cinétique total est donc de $L = |-2+1+0+1+2+1| = 1$. Ce qui correspond au symbole spectroscopique P. Le moment de spin total est donc de $S = |6*1/2| = 3$ Le moment cinétique total $J=2, 3, 4$. Ce qui nous donne pour le niveau fondamental de Fer la notation spectroscopique $^{2S+1}L_J = ^7P_4, ^7P_3, ^7P_2$.

La troisième règle de Hund stipule que, pour un terme spectroscopique donné, dans un atome dont la couche externe est à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui minimisant J , tandis que, pour un atome dont la couche externe est plus qu'à moitié remplie, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé. Le niveau 5D_4 correspond donc au niveau fondamental de l'ion Fe²⁺ et le niveau 7P_2 au niveau fondamental de l'ion Fe²⁺ à l'état excité Figure IV.15b.

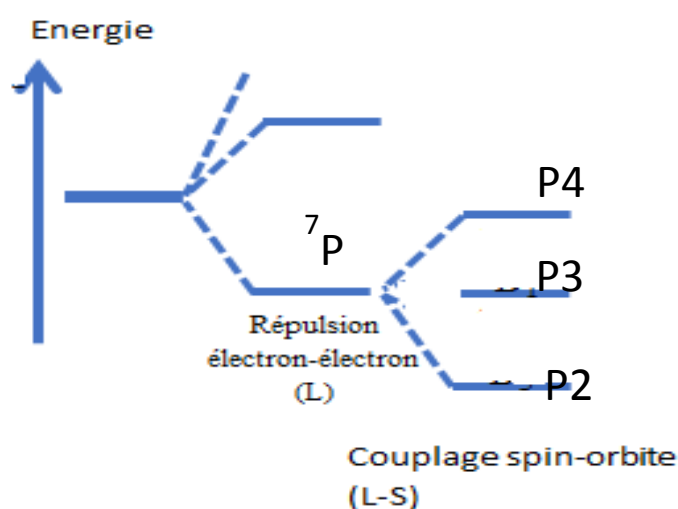


Figure IV.15b : Niveaux d'énergie de l'ion Fe²⁺ à l'état excité

IV.C Etudes magnétiques de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃(x=1%)

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétiques de composé Cd_{0,99}Fe_{0,01}TiO₃ (Cd_(1-x)Fe_xTiO₃) à 900°C et des différents comportements magnétiques de ce matériaux, tout d'abord, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions qui sont nécessaires pour faciliter la lecture de ce travail. Nous décrirons ensuite la notion d'ondes de spins ainsi que les techniques expérimentales pour l'étude de l'aimantation magnétisme.

IV.C.4 Appareil de mesure magnétique

IV.C.4.1 Fonctionnement du magnétomètre

L'instrument utilisé dans cette étude est un magnétomètre à échantillon vibrant(VSM), c'est un appareil permettant de réaliser des mesures magnétiques entre 2 K et 300 K en utilisant Un cryostat à circulation d'hélium et sous des champs magnétiques appliqués compris entre -1T et 1T (10kOe) (figure IV.28). L'échantillon est placé, sous forme de poudre à l'extrémité d'une canne rigide. Il est soumis à un gradient de champ magnétique produit par un électroaimant à champ variable, qui génère une force horizontale déplaçant la tige en dehors de sa position d'équilibre. L'ensemble est ramené à sa position initiale par un couple de rappel, dont l'intensité

du courant nécessaire est une mesure directe de l'aimantation M ou de la susceptibilité magnétique de l'échantillon.



Figure IV.28 : Appareils de mesure magnétique

Le principe de VSM se base sur le fait que le champ magnétique alternatif créé par un échantillon oscillant induit une force électromotrice dans une bobine de détection fixe située à proximité. La tension produite est alors proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Si on connaît le volume de l'échantillon, on peut en déduire l'aimantation (moment/volume). La figure IV.29 schématise le montage d'un VSM.

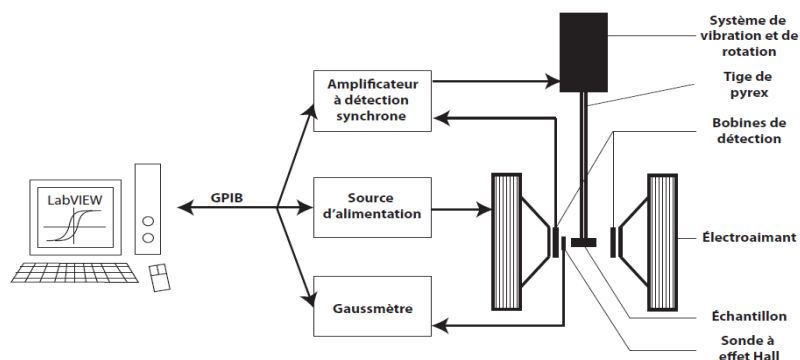


Figure IV.29 : Schéma du VSM

IV.C.6 Les mesures magnétiques

Les trois types de mesures magnétiques utilisées sont la mesure de l'aimantation en fonction de la température (à champ magnétique appliqué constant), la mesure de la susceptibilité en champ alternatif et la mesure isotherme de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

IV.C.6.1 Mesure de l'aimantation en fonction de la température

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'aimantation en fonction de la température, dont les plus courantes sont les mesures en *Zero Field Cooled* (ZFC) et les mesures en *Field Cooled* (FC) :

- Dans la méthode *Zero Field Cooled* (ZFC), l'échantillon est refroidi jusqu'à la température de mesure la plus basse, sans l'application d'un champ magnétique ou sous un champ magnétique appliqué constant (quelques Oersted) lors de la montée en température.

- Dans la méthode *Field Cooled* (FC), l'échantillon est amené à la température souhaitée sous champ magnétique (quelques Oersted). La mesure d'aimantation est ensuite réalisée suivant la température initiale soit en descente en température *Field Cooled Cooling*

IV.C.7 Couplage magnétique.

Si l'on considère la structure perovskite, on observe que les ions Fe²⁺ sont assez éloignés les uns des autres à cause de la faible concentration de Fer 1%, avec la présence des atomes de l'oxygène. Le couplage magnétique entre les atomes de fer s'effectue donc par l'intermédiaire de l'oxygène. Cela a été décrit par Zener [28,29] sous le terme de double échange alors que le couplage magnétique de super-échange a été décrit par Anderson [30-31]. C'est l'approche permettant de prévoir le type de couplage suivant les configurations électroniques et l'hybridation des orbitales des ions magnétiques (existence d'électrons non appariés) et non magnétiques. *Figure IV.30*

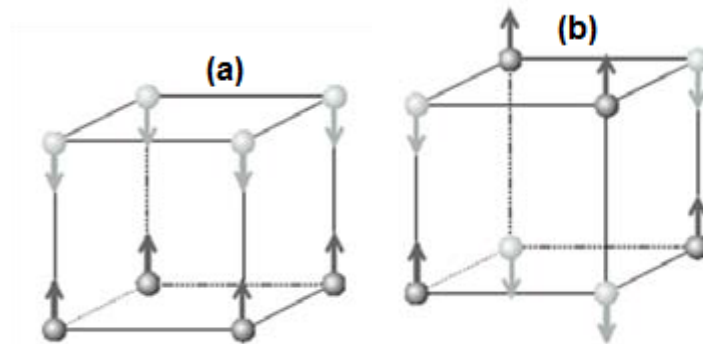


Figure IV.30: Représentation des couplages magnétiques selon Wollan et Koehler [32].

Ces interactions d'échange sont décrites par un hamiltonien de type Heisenberg de la forme :

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (\text{eq: IV.22.})$$

Avec S_i et S_j qui représentent les spins localisés sur les sites i et j , et J_{ij} l'intégrale d'échange entre ces spins. Lorsque J_{ij} est positif, cela est associé à un couplage ferromagnétique, alors que si l'intégrale d'échange est négative, on l'associe à un couplage de type antiferromagnétique ;

IV.C.7.1 Le modèle du super-échange

Le mécanisme de "super-échange" a été proposé pour la première fois par Kramers et rediscuté par la suite par Anderson. L'une des conditions de ce mécanisme est le caractère ionique des composés, c'est à dire, dans le cas des Fer, l'existence de cations Fe²⁺ et Fe³⁺ et d'anions O²⁻. L'idée fondamentale de ce mécanisme, est le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion. Les états excités sont obtenus en transférant un électron depuis l'une des orbitales 2p de l'oxygène vers une orbitale vide ou demi remplie des cations. Des études ultérieures, effectuées par Wollan et Koehler ont montré que le modèle de super-échange proposé par Kramers et Anderson est incapable d'expliquer tous les résultats expérimentaux. Goodenough a observé que si l'on introduit une composante due au caractère covalent des liaisons, il est possible d'expliquer certaines propriétés observées dans les spinelles [33-37].

IV.C.7.2 Le double échange

En 1951, Zener a introduit pour la première fois un autre type de couplage d'échange pour expliquer le ferromagnétisme [38-40]. Le processus de double échange prend en compte le saut des électrons e_g entre les sites des ions. Ce mécanisme d'échange, comme le super échange, est un couplage indirect via les ions oxygènes. Cependant, pour satisfaire la règle de Hund, le produit scalaire entre les spins des électrons t_{2g} des cations jouent un rôle dans la probabilité de saut de cet électron e_g qui est d'autant plus grande si les spins sont parallèles. Dans ce processus, il existe deux mouvements simultanés (d'où le nom de double échange) : un électron e_g du cation se délocalise sur le site de l'oxygène, et en même temps, un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site e_g du cation (Figure IV.31).

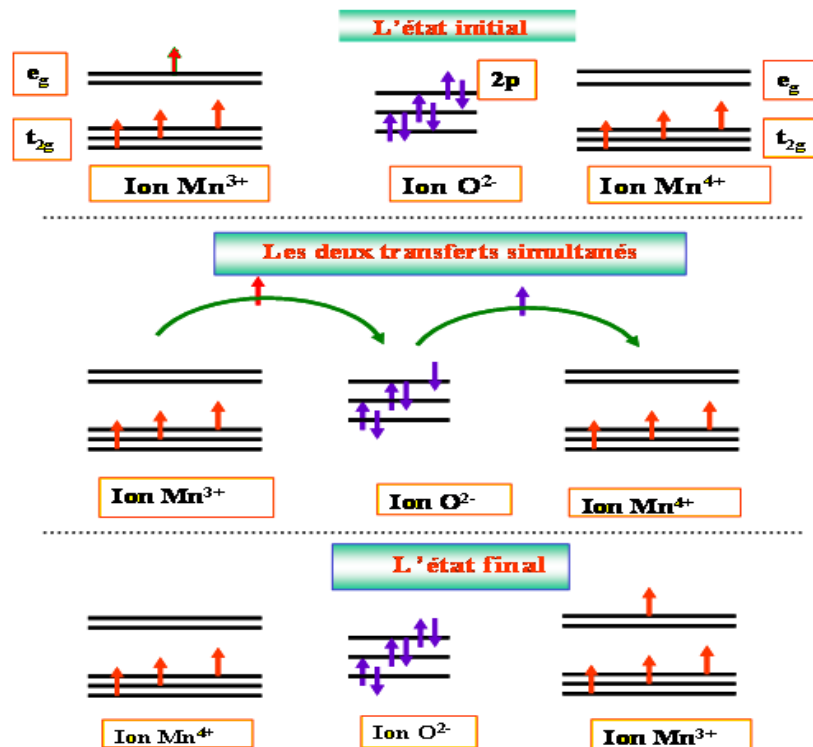


Figure IV.31 : Mécanisme de double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener

IV.C.8 Etude magnétique et simulation de comportement magnétique

IV.C.8.1 Evolution de l'aimantation en fonction de la température

Les mesures de l'aimantation (M) en fonction de la température (T) de $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ ($x=1\%$) ont été effectuées à l'aide d'un Vibrating Sample Magnetometer VSM à l'université d'Afrique du Sud. La figure IV.32 représente la variation de l'aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique H de 0,1, 0,5, et 1T. Les résultats ont été corrigés par la contribution diamagnétique indépendant de la température et d'un signal n'est pas totalement paramagnétique dû aux impuretés magnétiques qui suit la loi de Curie (eq: IV.22) :

$$M = \frac{C}{(T-\theta)} + K \quad (\text{eq: IV.22})$$

Où C , est une constante de Curie et K la constante représentant la contribution diamagnétique. La figure IV.33 représente le signal et son ajustement en utilisant l'équation (eq: IV.22).

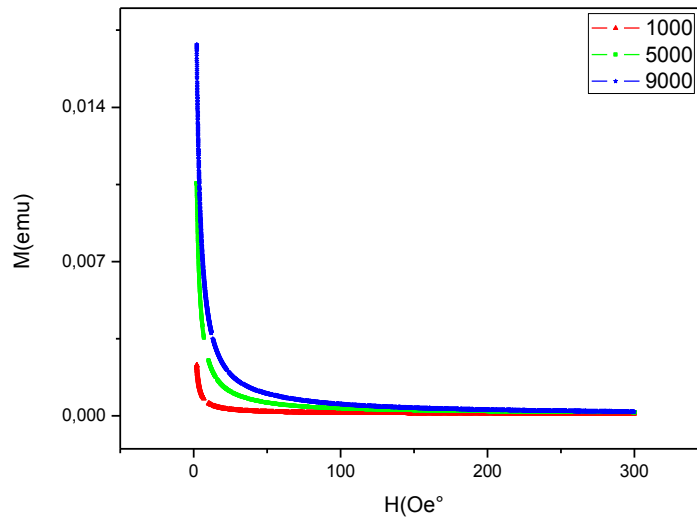


Figure IV.32 : Aimantation en fonction de la température avec un champ appliqué de 0,1-0,5-1 T.

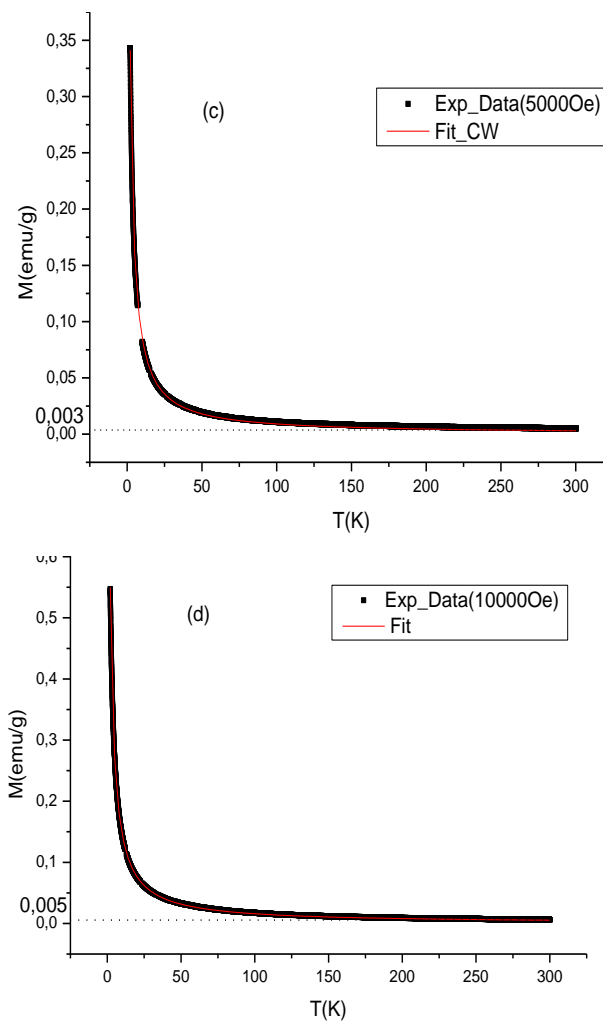


Figure IV.33: Variation de l'aimantation en fonction de la température, et ajustement par l'équation Curie-Weiss modifiée

Ces courbes montrent que tous les échantillons présentent une diminution de l'aimantation en augmentant la température et des valeurs négatives de θ indiquant l'existence des interactions antiferromagnétiques. En effet, le composé de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ contient, des ions Fe²⁺ qui subissent à des interactions antiferromagnétiques à travers Fe²⁺-O-Fe²⁺ par interaction de superechange à travers des anions d'oxygène, et des ions de Fe³⁺ qui présentent une interaction ferromagnétique à travers l'oxygène. Ces courbes montrent un comportement caractéristique déjà observé sur d'autres échantillons [46-48].

IV.C.8.2 Calcul Moment magnétique

Les moments magnétiques effectifs expérimentaux $\mu_{\text{eff}}(\text{exp})$ de tous les échantillons ont été obtenus à partir de la valeur de la constante de Curie (C) :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N}} \mu_B \quad (\text{eq: IV.25})$$

Avec N est le nombre de porteurs du moment magnétique qui correspond à x=1%, $\mu_B = 2,274 \cdot 10^{-21}$ emu est le magnéton de bohr et $k_B = 1.38016 \times 10^{-16}$ erg K⁻¹ est la constant de Boltzmann.

La valeur théorique du moment porté par un atome magnétique peut être aussi calculée en utilisant la formule générale :

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}(i) = g\sqrt{j(j+1)} \quad (\text{eq: IV.26})$$

Avec J = L+S, L: le moment cinétique total.

L : le moment cinétique orbital

s : le moment cinétique de spins

g : le facteur de Landé.

Dans le cas des métaux de transition (couches ndx) et en particulier d'un ion de fer, l'expression du moment effectif aura l'expression suivant :

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{s(s+1)} \quad \text{Avec } g=2$$

Ion	Configuration électronique	S	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶ 4s ⁰	2	4,9
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵ 4s ⁰	5/2	2,66
Ti ³⁺	[Ar] 3d ¹ 4s ⁰	1/2	1,73

Tableau IV.2: les valeurs calculées de S et μ_{eff} pour les ions Fe²⁺, Fe³⁺, Ti³⁺

Les valeurs des moments effectifs sont données dans le tableau IV.2, par conséquent, la valeur du moment effectif théorique total pour les différents composés, sont obtenues en utilisant la formule suivante :

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{th}} = \sqrt{\sum_i n_i * (\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}(i))^2} \mu_B \quad (\text{eq: IV.27})$$

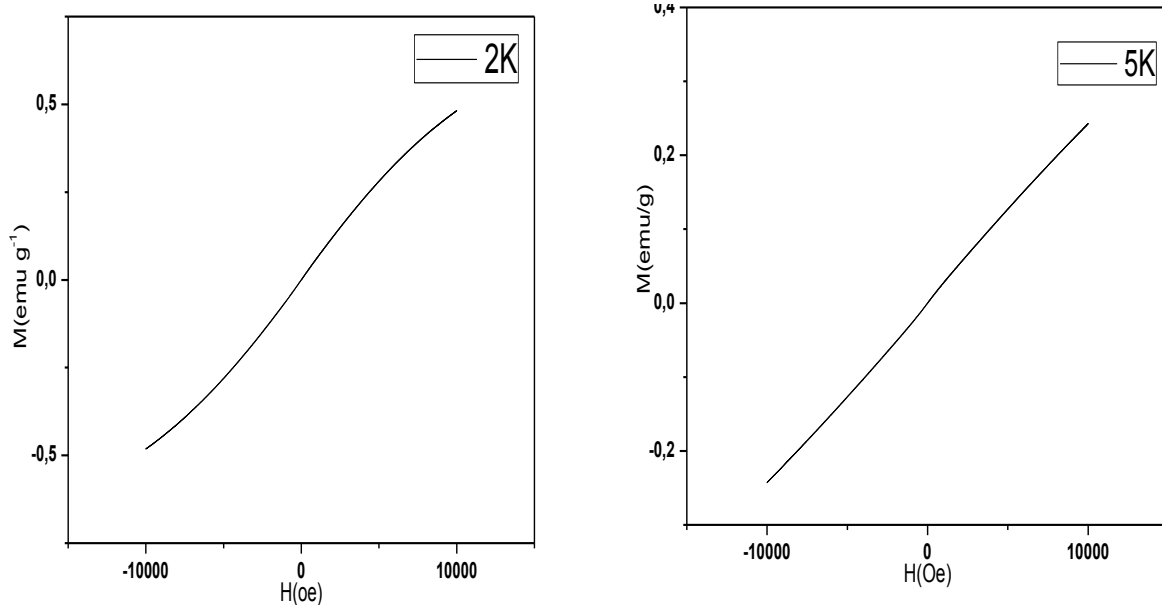
$$\text{D'où} \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{Fe}^{3+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Fe}^{3+}) + n_{\text{Fe}^{2+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Fe}^{2+}) + n_{\text{Ti}^{3+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Ti}^{3+})}$$

$$\text{Alors} \quad C = \frac{N\mu_B^2}{3K_B} \mu_{eff}^{exp2}$$

$$\mu_{eff}^{th} = 0,49\mu_B \mu_{eff}^{exp} = 0,513\mu_B$$

L'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est attribué à la présence de polarons de Zener de forme $\text{Fe}^{2+}\text{-O}_2\text{-Fe}^{3+}$. Ou $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$. Les valeurs élevées du moment magnétique expérimental ont également été obtenues dans plusieurs études expliquées par la formation de polarons entre les cations de fer de Zener[44-45].

Aucun comportement hystérétique n'a été observé dans les boucles M – H au-dessous de 20 K(Figure. IV.34). En effet, les variations de M (H) sont totalement réversibles lorsqu'elles sont mesurées avec un champ magnétique croissant et décroissant montrant la présence d'un ordre antiferromagnétique entre les moments de spin des espèces magnétiques qui sont légèrement inclinés produisant une faible aimantation spontanée (tableau IV.6). Comme mentionné ci-dessus, les mesures ESR ont révélé l'existence de deux valences pour les atomes de Fe (2+ et 3+). Les ions Fe se substituent généralement à Ti^{4+} en tant que Fe^{3+} produisant une symétrie octaédrique distordue et les ions Fe^{2+} peuvent remplacer les ions Cd^{2+} car ils ont la même valence et un rayon ionique plus petit (0,078 nm) que celui de Cd^{2+} (0,095 nm). On s'attend à l'existence des interactions de type de $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ dans la $\text{Cd}(1-x)\text{FexTiO}_3$. Les interactions $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ (Fe^{3+} paramagnétique et les spins sont dans l'état élevé) sont de type antiferromagnétique (AFM) qui appartiennent à un antiferromagnétisme, dit imparfait qui peut aussi être observé lors de la présence d'impuretés ou d'une modification de l'antiparallélisme (phénomène de « spin canting »), ce qui explique le faible ferromagnétisme (Figure. IV.35).



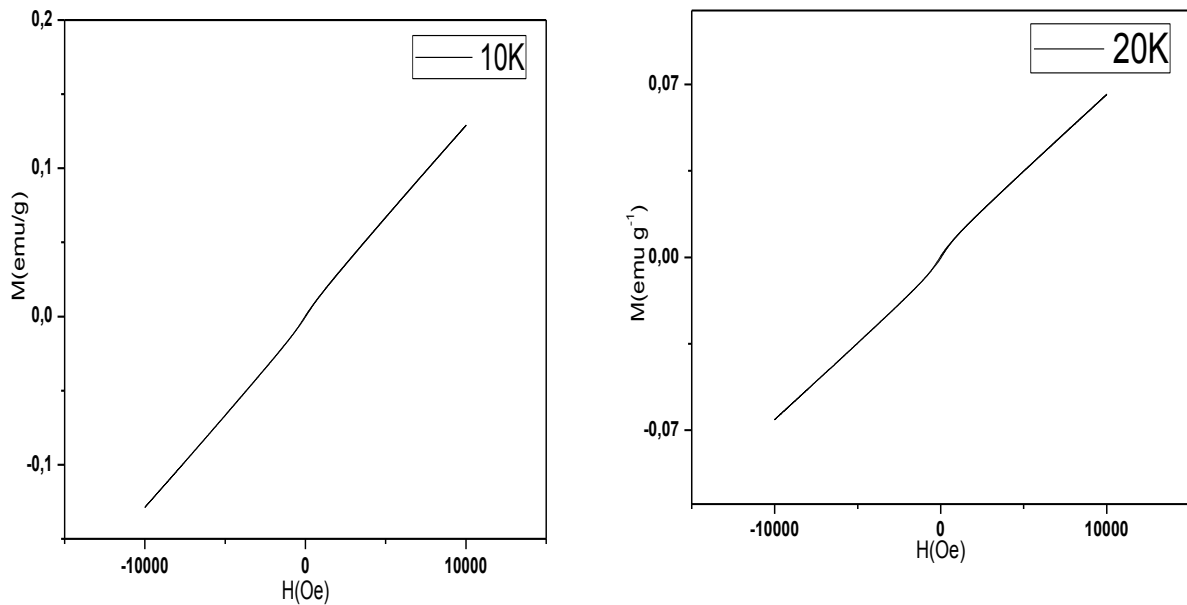


Figure. IV.34 : (a), (b) , (c) , et (d) courbes des cycles de hystérésis M-H mesurés à 50K,100K, 200K and 300K.

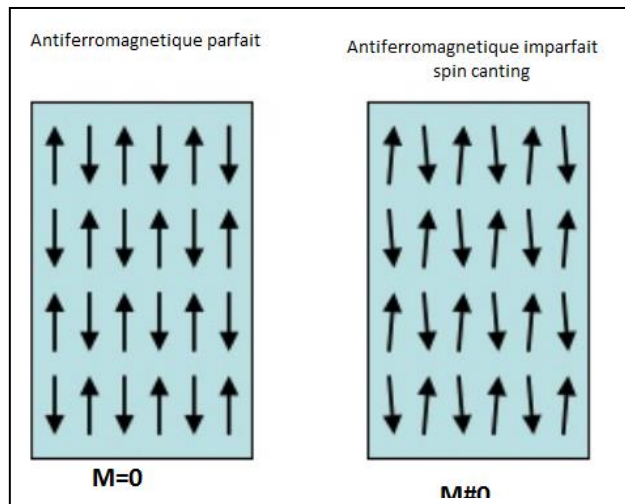


Figure. IV.35 : Structures de spin antiferromagnétiques

La figure IV. 36 : montre la variation des cycles de hystérésis M-H de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ à 50, 100, 200, 300, où le champ maximal appliqué était de 1T. L'interaction Fe²⁺-O-Fe³⁺ peut être responsable du faible ferromagnétisme observé (substitution du site Cd). L'apparition de cycle d'hystérésis autour et au-dessus de 20 K (figure IV.36 et tableau IV.6) indique une composante ferromagnétique faible.

En effet, l'existence de lacunes en oxygène, révélées par les mesures de PL, peut entraîner un ordre ferromagnétique à longue portée faible avec une très faible valeur de rémanence mais avec une valeur de coercivité relativement élevée ; le champ coercitif augmente de 36 Oe (à 20 K) à 74 Oe (à 200 K) tandis que la magnétisation rémanente diminue de 5,7 à 3,84 emu/g (tableau.IV.6). De plus, dans la gamme de température 20K-200K (figure. IV.36), le comportement hystérésis ne montre aucune tendance à saturer, ce qui peut probablement indiquer la présence d'une forte compétition entre les interactions ferromagnétiques et

antiferromagnétiques dans l'échantillon. Le tableau IV.6 donne les valeurs de l'aimantation à saturation à différentes températures. La figure IV.36d montre Le cycle d'hystérésis de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ mesurée à la température ambiante, l'ordre magnétique correspondant est dominé par une composante diamagnétique, présente avec celle de ferromagnétique. La contribution diamagnétique peut provenir de l'impureté CdO révélée par les résultats de DRX.

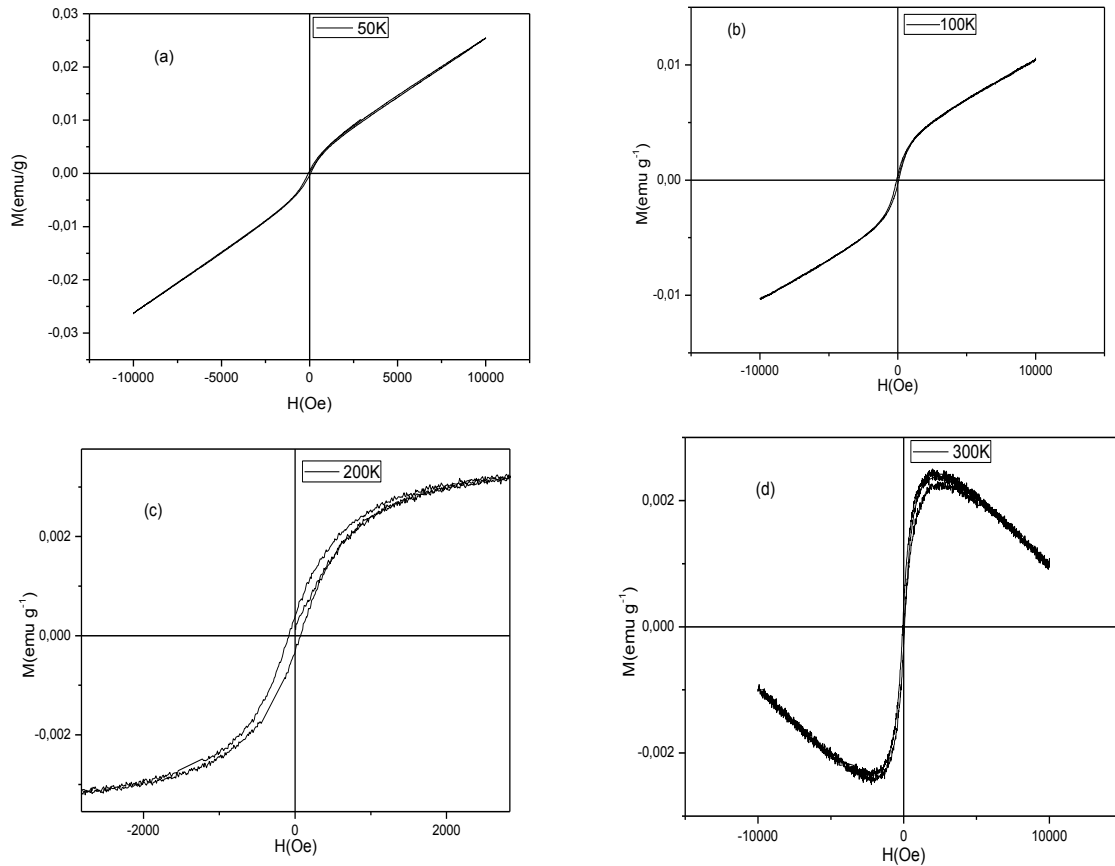


Figure. IV.36: (a), (b) , (c) , et (d) courbes des cycles de hystérésis de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ mesurées 50K,100K, 200K and 300K

Les valeurs d'aimantation maximale, de champ coercitif et de rémanences extraites des cycles mesurés à différentes températures sont données dans le tableau IV.3.

T(K)	M _s	H _c (Oe)	Mr (emug ⁻¹)
2	0,478	0	0
5	0,247	0	0
10	0,129	0	0
20	0,066	36	5,7
50	0,025	47,13	4,5
100	0,010	71,7	4,4
200	0,0034	74	3,84
300	0,000936	65,5	3,12

Tableau IV.3 : Les paramètres H_c, Mr et M_s obtenus à partir des cycles M–H de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃

Les mesures d'aimantation des Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ ont été mesurées aux températures de 2 K à 300 K sous un champ magnétique externe. Le signal de l'échantillon présente une contribution diamagnétique, qui suit une loi linéaire en fonction du champ magnétique, et une contribution ferromagnétique due aux impuretés magnétiques présents dans l'échantillon, qui semble suivre la loi de Langevin modifiée. Comme la montre la figure IV.37. Les données expérimentales ont été ajustées grâce à la fonction (eq: IV.31) [49], Les paramètres de l'équation de Langevin sont estimées à partir de l'ajustement par la loi de Langevin modifié (tableau IV.7):

$$M = M_0 L(x) + \chi_0 \cdot H \quad (\text{eq: IV.31})$$

Avec $L(x) = \coth(x) - 1/x$ et $x = m_{\text{eff}} \cdot H / k_B \cdot T$

Où M est l'aimantation, B le champ magnétique, T la température, K_B étant la constante de Boltzman et μ_B est le magnéton de Bohr et m_{eff} le moment effectif.

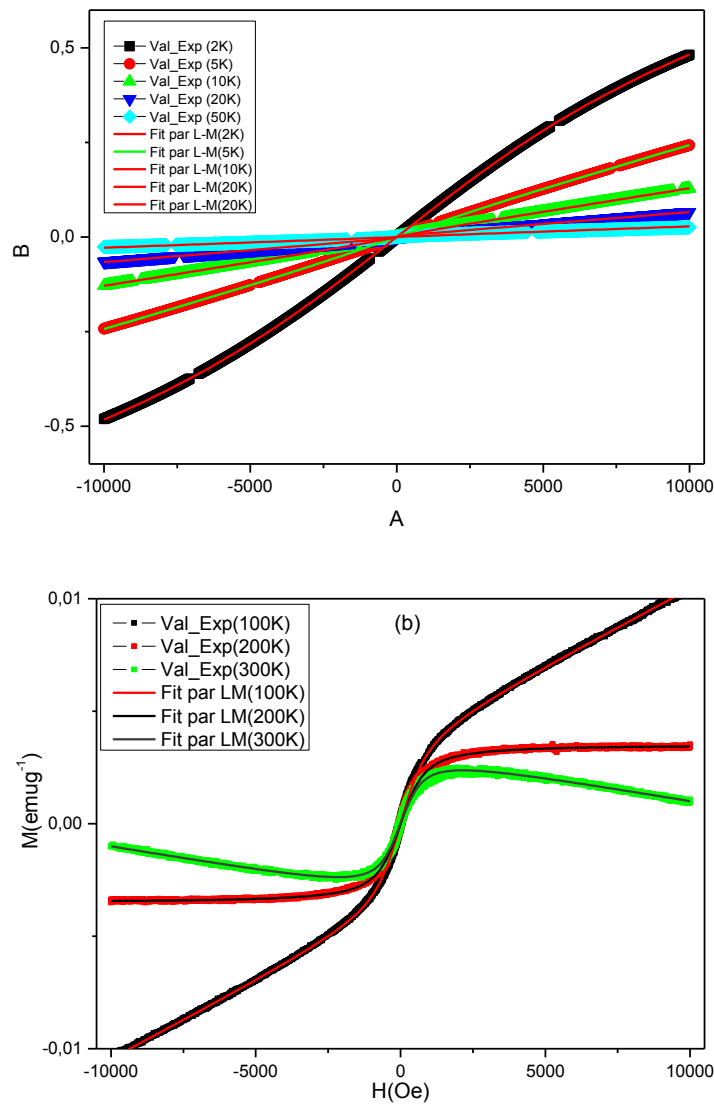


Figure IV.37 : Courbes de l'évolution de l'aimantation de Cd_(1-x)Fe_xTiO₃ en fonction de champ magnétique réalisés dans la gamme de température (a) de 2 à 50K, et (b) de 100 à 300K, avec l'ajustement des courbes par la fonction de Langevin modifiée

T	M ₀	m _{eff} (μ _B)	χ ₀ (10 ⁻⁶ emu/g Oe)	N(10 ¹⁷ cm ³)	R ²
2	0,477	8,05E-04	17,7	639	0,99999
5	0,2	1,32E-03	14,2	164	0,99997
10	0,0052	2,99E-02	12	0,187	0,99999
20	0,0043	7,09E-02	6,17	0,065	0,99999
50	0,00374	2,05E-01	2,22	0,019	0,99969
100	0,00387	4,11E-01	0,77	0,010	0,99991
200	0,00363	8,58E-01	-0,008	0,004	0,99975
300	0,00332	1,26E+00	-0,002	0,002	0,99894

Tableau IV.7 : Valeurs des paramètres d'ajustement M₀, m_{eff}(μ_B), χ₀ et N par (eq: IV.31)

R²: le paramètre qualité de l'ajustement

IV.C.11 Conclusion

Dans ce travail, nous avons procédé à l'élaboration et à la caractérisation cristallographique, morphologique et magnétique de Cd_{0.99}Fe_{0.01}TiO₃. Ces échantillons ont été synthétisés par la méthode sol-gel. L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration (frittage, recuit...). L'influence de la concentration ont été étudiées afin d'obtenir des échantillons ferromagnétiques. La caractérisation structurale a montré que ces échantillons sont bien cristallisés dans la phase ilménite. Les ions Fe²⁺ sont bien insérés en position substitutionnelle en site cd²⁺. L'étude des propriétés magnétiques des échantillons Cd_{0.99}Fe_{0.01}TiO₃ a montré l'existence de deux phases : Une contribution ferromagnétique liée aux ions Fe²⁺-O- Fe³⁺ et une contribution antiferromagnétique liée aux paires de Fe³⁺-O-Fe³⁺ se couplant de manière antiferromagnétique par couplage de super-échange.

Les mesures magnétiques montrent que les Cd_{0.99}Fe_{0.01}TiO₃ sont antiferromagnétiques entre 2K et 20, autour et au-dessus de cette température le matériau devient ferromagnétique avec une contribution diamagnétique qui aurait pour origine les interactions de super-échange entre les ions de Fe²⁺ et Fe³⁺. En dépit de la présence de porteurs de charge due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène), une faible phase ferromagnétique a été observée, ce qui suggère que la concentration de ces porteurs reste insuffisante. Ces composés étudiés, sont des oxydes magnétiques qui contiennent des ions de fer sous différents états de valence (Fe³⁺, Fe²⁺). Les ions de fer sont localisés en sites cubo-octaédriques, les interactions entre ces ions sont à l'origine des comportements magnétiques observés. Dans cette voie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques et chimiques de la substitution du Cd par le Fe, dans le composé Cd_{0.99}Fe_{0.01}TiO₃. Les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées au Laboratoire de Physique Appliqué à l'université de l'Afrique de sud.

IV.C.12 Perspectives

Notre travail peut être poursuivi en réalisant des caractérisations par diffraction des neutrons afin de pouvoir déterminer les interactions magnétiques entre les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} d'une part et des mesures diélectriques d'autre part, vue que ces matériaux se sont des semi-conducteurs. Ce travail peut être également poursuivi en effectuant éventuellement la substitution du cd par co pour différents taux de substitution autre que $x = 1\%$.

CONCLUSION GENERALE

Au cœur de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques des matériaux de type des pérovskites et ilménite de CdTiO_3 sous forme de poudre. L'intérêt de notre travail, a porté, sur l'incorporation de Fer dans la structure cristalline de CdTiO_3 et l'étude de ses effets sur les propriétés structurales optiques et magnétiques, et sur l'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales et optiques de pérovskite et ilménite de CdTiO_3 . Ce travail représente un travail expérimental important depuis la préparation des poudres jusqu'à la densification sous forme de pastille cylindrique, en passant par de nombreuses caractérisations spectroscopiques et optiques. L'étude de l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques structurales et optiques de pérovskite et ilménite de CdTiO_3 a été réalisée. Ces composés ont été caractérisés par : diffraction de rayon x, spectroscopie Raman, MEB, spectroscopie uv-visible, photoluminescence (PL) et VSM Suite à ces analyses, on a obtenu les résultats suivants :

Dans le premier chapitre, basé sur une étude bibliographique et des travaux antérieurs, nous avons commencé par rappeler les généralités sur les propriétés physiques des matériaux étudiés dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et l'élaboration de ces matériaux en particulier la voie sol-gel utilisée pour préparer les composés de titanates de cadmium dopés et purs. Nous y avons également présenté les techniques de caractérisation physico-chimiques, diélectriques, optiques et magnétiques que nous avons utilisées par la suite avec nos échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous avons reporté les résultats obtenus dans la synthèse des céramiques de CdTiO_3 pur et dopé au Fer, par la voie sol gel, et dans la caractérisation de ces céramiques par DRX, Infrarouge IR, MEB, spectroscopie Raman, et la spectroscopie uv-visible. La caractérisation structurale de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie d'absorption (Infrarouge IR), montrent que nos échantillons $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ sont bien cristallisés dans la phase ilménite pure de structure rhomboédrique. Nous avons mis en évidence que le dopage de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ par le fer diminue la quadracité, c/a entre 0% et 10/ puis il diminue entre 10% et 20%. La caractérisation microstructurale des poudres de CdTiO_3 montre que la taille moyenne des grains a connue deux comportements différents avec l'augmentation du taux de fer.

Les spectres Raman des CdTiO_3 dopés au Fer montrent l'existence des raies attribuées aux modes des caractéristiques de la phase ilménite du CdTiO_3 . Ainsi, nous avons montré que le Fe substitue le Cd sur le site A jusqu'à 5% en Fe mais, qu'au-delà il incorpore les sites A et B. Le spectre de photoluminescence montre que notre matériau contient des impuretés et des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygènes) et extrinsèques (Fe^{2+} et Fe^{3+}).

Le titanate de cadmium dopé par le Fer à 20% présente un gap d'énergie $E_g=1.55$ très proche du gap optimal pour convertir une quantité maximale d'énergie solaire en électricité, ce qui le rend un bon candidat pour la fabrication des cellules solaires offrant un bon rendement

L'analyse par le VSM (vibrating système magnetometer) montre que le titanate de cadmium dopé au Fer à 1% présente une transition de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique avec une contribution diamagnétique.

Les résultats des études spectroscopiques, physiques et optiques confirment la qualité des céramiques élaborées. Les travaux sur $Cd_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ ont été publiés pendant mes années de thèse dans deux revues internationales : *Ceramic Processing Research* et *Journal of Materials Science : Materials in Electronics (JMSE)* respectivement.

Reference bibliographies

- [1] Ikeya, M. News applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Scientific, 1993, 500p
- [2] E. K. Zavoisky J Phys USSR, vol. 9, p. 211, (1945).
- [3] R. L. Cumberow and D. Halliday Physical Review, vol. 70, no. 5-6, p. 433, (1946)
- [4] D. M. S. Bagguley and J. H. E. Griffiths Nature, vol. 160, no. 4068, p. 532, (1947).
- [5] Poole, C.P.Jr. Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques. New York : Dover Publications, Inc. Mineola,1983, 780p.
- [6] Inamdar D Y, Pathak A K, Dubenko I, Ali N and Mahamuni S 2011 Room temperature ferromagnetism and photoluminescence of Fe doped ZnO nanocrystals J. Phys. Chem. C 115 23671–6.
- [7] Duerr K et al 2010 Studies on an iron(iii)-peroxo porphyrin. Iron(iii)-peroxo or iron(ii)-superoxo? Dalton Trans.39 2049–56.
- [8] Biochimica et Biophysica Acta 1807 (2011) 216–226 Effects of formate binding on the quinone–iron electron acceptor complex of photosystem II Arezki Sedoud, Lisa Kastner, Nicholas Cox, Sabah El-Alaoui, Diana Kirilovsky, A. William Rutherford.
- [9] D. Barreca, C. M. Dipartimento, Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, Chemistry of Materials, Vol. 13, 2001, 588-593
- [10] J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus, Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals :Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics, Vol. 107, 2003, 7501–7506.
- [11] B. Zhou, Y.W. Zhang, Y.J. Yu, C.S. Liao, C.H. Yan, L.Y. Chen, et S.Y. Wang, Correlation between structure and intervalence charge-transfer transitions in nanocrystalline CoFe_{2-x}M_xO₄ (M=Mn,Al,Sc) thin films, Physical Review B, Vol. 68, 2003, 024426.1-8.
- [12] K. Abdel Baki. Ultrafast Spectroscopy of 2D Hybrid Perovskites. Defense 5 décembre 2014, ENS Cachan.
- [13] McCluskey, M. D. & Jokela, S. J. Defects in ZnO. J. Appl. Phys. 106, 071101 (2009).

- [14] Vivet, N., M. Morales, M. Levalois, J.L. Doualan et R. Moncorgé (2007). « Photoluminescence properties of Cr²⁺ : ZnSe films deposited by radio frequency magnetron cosputtering ». Dans: Applied Physics Letters 90.18 (jan. 2007), p. 181915. doi : 10.1063/1.2735284. Cf. p]
- [15] C. Karunakaran, A. Vijayabalan Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1992–1996
- [16] Santara B, Giri P K, Imakita K and Fujii M 2013 Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons Nanoscale 5 5476–88,
- [17] Patel S K S, Kurian S and Gajbhiye N S 2012 Phase dependent room-temperature ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ nanorods AIP Adv. 2 012107 34, 36.
- [18] Shan Jiang, Zhaohui Ren, Simin Yin, Siyu Gong, Yifeng Yu, Xiang Li, Xiao Wei, Gang Xu, Ge Shen, and Gaorong Han dx.doi.org/10.1021/am5009024 | ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 10935–10940,
- [19] R. Sreeja, Jobina John, P.M. Aneesh, M.K. Jayaraj Optics Communications 283 (2010) 2908–2913
- [20] Benoit Glorieux, Véronique Jubera, Arnaud Apeceixborde, Alain Garcia Solid State Sciences, Elsevier, 2011, 13 (2), pp.460-467.
- [21] Yezhou Li, Zhaofeng Wang, Luyi Sun, Zhilong Wang, Shiqin Wang, Xiong Liu, Yuhua Wang, Materials Research Bulletin 50 (2014) 36–41.
- [22] J. Bang, H. Yang, P.H. Holloway, Nanotechnology 17 (2006) 973
- [23] Silvio Aime, Bruno Bergamasco, Daniele Biglino, Giuseppe Digilio, Mauro Fasano, Elio Giamello, Leonardo Lopiano Biochimica et Biophysica Acta 1361 _1997. 49–58,
- [24] Biochimica et Biophysica Acta 1361 _1997. 49–58 Biochimica et Biophysica Acta 1361 _1997. 49–58
- [25] Sylvie Bourgeois Spectroscopies d'électrons Rayonnement synchrotron NanoSoft , 21-25 mai 2007, Roscoff.

- [26] V.Y., Y.G. Semenov, M. Surma et M. Godlewski (1996). « Anti-Stokes luminescence in chromium-doped ZnSe ». Dans : Phys. Rev. B (août 1996), p. 4696–4701. doi : 10.1103/PhysRevB.54.4696. Cf. p.
- [27] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. J. Phys. Chem. C 118, 11566-11572 (2014).
- [28] J. Even, L. Pedesseau, J.M. Jancu, C. Katan. Importance of spin–orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. J. Phys. Chem. Lett. 4, 2999-3005 (2013).
- [29] J. Even, L. Pedesseau, J.M. Jancua and C. Katan. DFT and k p modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells. Phys. Stat. Sol. RRL, 8,31–35 (2014).
- [30] C. Zener, Phys. Rev. 81(4) (1951) 440.
- [31] C. Zener, Phys. Rev. 82(3) (1951) 403.
- [32] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79(2) (1950) 350.
- [33] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100 (2) (1955) 675.
- [34] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115(1) (1959) 2.]
- [35] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100(2) (1955) 564.
- [36] J. B. Goodenough, A. Wold, R. Arnott and N. Menyuk, Phys. Rev. 124(2) (1961) 373
- [37] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. 100(2) (1955) 545.
- [38] G. B. Goodenough, Phys. Rev, 98 (1955)391
- [39] P. W. Anderson, Phys. Rev, 79 (1950) 350
- [40] J. Kana mori, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959)87-98
- [41] G. B. Goodenough, Phys. Rev, 100 (1955) 564],
- [42] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 87-98,

[43] C. Zener. Phys. Rev. 814 (1951) 440.

[44] C. Zener. Phys. Rev. 82 3 (1951) 403.

[45] P. G. de Gennes. Phys. Rev. 118 1 (1959) 141

[46] P. Sati, S. Schäfer, C. Morhain, C. Deparis, A. Stepanov, “Magnetic properties of single crystalline Zn_{1-x}CoxO thin films”, Superlattices and Microstructures 42 (2007), 191-196,

[47] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, A. Dinia, “Antiferromagnetism in bulk Zn_{1-x}CoxO magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique”, Appl. Phys. Lett. 87, 052501 (2005).

[48] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, “Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in Zn_{1-x}CoxO with High Structural Perfection”, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 157201, 157201.1-157201.4.

[49] S. D. Tiwari, K. P. Rajeev, Effect of Distributed Particle Magnetic Moments on the Magnetization of NiO Nanoparticles, Solid State Communications, 152(2012), 1080-1083.

Liste des Figures

Figure IV.1 : exemple de biradical-----	132
Figure IV.2 : Diagramme d'énergie illustrant le phénomène de résonance pour un système de spins $S = 1/2$ en présence d'un champ magnétique statique-----	133
Figure IV.3 : Résonance magnétique-----	134
Figure IV.4 : Représentation schématique et photo du spectromètre RPE du laboratoire-----	135
Figure IV.5: Spectre RPE de $Cd(1-x)Fe_xTiO_3$ à (a) 16DB, (b) pour plusieurs atténuations de 16 db à 25db-----	136
Figure IV.6 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semi-conducteur-----	137
Figure IV.7: Représentation simplifiée du diagramme de gap d'un OMT-----	138
Figure IV.8 : (a) Processus d'excitation et de désexcitation. (b) Schéma du processus de photoluminescence-----	139
Figure IV.9 : Dispositif expérimental de mesure de la photoluminescence-----	3-139
Figure IV.10– Mécanismes de photoluminescence intrinsèque (a) et extrinsèque (b) -----	140
Figure IV.11: Spectre de photoluminescence de $Cd(1-x)Fe_xTiO_3$ recuit à 900 °C-----	141
Figure IV.12 Spectre de photoluminescence (PL) de $Cd(1-x)Fe_xTiO_3$ pour différentes excitations. (Déconvolution)-----	142
Figure IV.13 Organisation électronique-----	145
Figure IV.14 : Niveaux d'énergie de l'ion Fe^{2+} à l'état fondamental-----	145
Figure IV.15a : Organisation électronique-----	146
Figure IV.15b : Niveaux d'énergie de l'ion Fe^{2+} à l'état excité-----	146
Figure IV.28 : Appareils de mesure magnétique-----	147
Figure IV.29 : Schéma du VSM-----	147
Figure IV.30: Représentation des couplages magnétiques selon Wollan et Koehler [32]-----	148
Figure IV.31 : Mécanisme de double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener-----	150
Figure IV.32 : Aimantation en fonction de la température avec un champ appliqué de 0,1-0,5-1 T--	151
Figure IV.33: Variation de l'aimantation en fonction de la température, et ajustement par l'équation Curie-Weiss modifiée-----	151
Figure. IV.34 : (a), (b) , (c) , et (d) courbes des cycles de hystérésis M-H mesurés à 50K,100K, 200K and 300K-----	154

Figure. IV.35 : Structures de spin antiferromagnétiques-----	154
Figure. IV.36 : (a), (b) , (c) , et (d) courbes des cycles de hystérésis de Cd(1-x)FexTiO3 mesurées 50K,100K, 200K and 300K-----	155
Figure IV.37 : Courbes de l'évolution de l'aimantation de Cd(1-x)FexTiO3 en fonction de champ magnétique réalisés dans la gamme de température (a) de 2 à 50K, et (b) de 100 à 300K, avec l'ajustement des courbes par la fonction de Langevin modifiée-----	157

Liste des Tableaux

Tableau IV.1 : Les spectres ESR de Cd(1-x)FexTiO3-----	135
Tableau IV.2: les valeurs calculées de S et μ_{eff} pour les ions Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ti ³⁺ -----	152
Tableau IV.3 : Les paramètres Hc, Mr et Ms obtenus à partir des cycles M-H de Cd(1x)FexTiO3-----	156