



HAL
open science

Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb sous forme de céramiques et films minces pour le stockage de l'énergie électrique et le refroidissement électrocalorique

Hanane Mezzourh

► **To cite this version:**

Hanane Mezzourh. Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb sous forme de céramiques et films minces pour le stockage de l'énergie électrique et le refroidissement électrocalorique. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Picardie Jules Verne; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 2022. Français. NNT : 2022AMIE0044 . tel-04079630

HAL Id: tel-04079630

<https://theses.hal.science/tel-04079630>

Submitted on 24 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat en Cotutelle

Mention : Physique
Spécialité : Physique de la Matière Condensée

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*
de l'Université de Picardie Jules Verne

et

au Centre des Etudes Doctorales en Sciences et Techniques et Sciences
Médicales

de l'Université Cadi Ayyad

par

Hanane MEZZOURH

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb sous forme de céramiques et films minces pour le stockage de l'énergie électrique et le refroidissement électrocalorique

Soutenue le 21/12/2022, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. H. EZ-ZAHRAOUI, Professeur, Université Mohammed V	Président
M. M GOUNÉ, Professeur, Université Bordeaux	Rapporteur
M. R. EL MOZNINE, Professeur, Université Chouaib Doukkali	Rapporteur
M. Y. EL AMRAOUI, Professeur, Université Moulay Ismail	Examineur
M. M. EL MARSSI, Professeur, Université de Picardie Jules Verne	Directeur de thèse
M. D. MEZZANE, Professeur, Université Cadi Ayyad	Directeur de thèse
M. A. LAHMAR, IR HDR, Université de Picardie Jules Verne	Co encadrant
M. M. AMJOUD, Professeur, Université Cadi Ayyad	Co-encadrant
M. M. JOUIAD, Professeur, Université de Picardie Jules Verne	Invité

Remerciement

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Cadi Ayyad et l'Université de Picardie - Jules Verne. La présente étude a été réalisée au Laboratoire des Matériaux Innovants, Énergie et Développement durable (IMED-LAB) du côté Marocain et au Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée (LPMC) du côté Français.

Mes remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toute la période de thèse.

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, je tiens à les remercier au travers de ces quelques lignes.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse **M. Daoud MEZZANE**, professeur à l'Université Cadi Ayyad et **M. Mimoun EL MARSSI**, professeur et directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée LPMC, de l'Université de Picardie Jules Verne, pour m'avoir accueilli dans leurs unités de recherches, pour leur soutien sur toutes ces années, leurs conseils avérés et pour avoir su recadrer mes travaux quand cela s'est révélé nécessaire.

Je profite cette occasion pour remercier également **M. M'barek AMJOUR** professeur à l'Université Cadi Ayyad et **M. Abdelilah LAHMAR**, ingénieur de recherche au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Picardie Jules Verne, pour avoir accepté de codiriger ma thèse et qui, au travers de leurs commentaires et leurs critiques constructives, m'a permis d'achever ce travail de façon très instructive et enrichissante.

Je tiens à remercier vivement, **M. Hamid EZ-ZAHRAOUI**, professeur à l'Université Mohammed V, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Mes remerciements les plus profonds et sincères vont également à **M. Mohamed GOUNÉ**, Professeur à l'Université de Bodeaux, et **M. Reddad EL MOZNINE**, Professeur à l'Université de Chouaib Doukkali, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je tiens à remercier vivement, **M. Youssef El AMRAOUI**, professeur et directeur de l'ENSAM-Meknès de l'Université Moulay Ismail, d'avoir participé à ce jury, en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier, **M. Mustapha JOUIAD**, professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, pour les observations par microscopie électronique à balayage des nanorods de TiO₂ et pour avoir accepté de faire partie de mon jury, en tant qu'invité.

Je tiens également à remercier **M. Lahcen ESSALEH**, **M. El Hassan CHOUKRI**, **M. Abdelhadi ALIMOUSSA**, **M. Lahcen HAJJI**, professeurs à l'Université Cadi Ayyad, pour leurs conseils scientifiques et leurs aides précieuses.

Ce travail de thèse a été permis grâce à de nombreuses collaborations, je souhaiterais donc les remercier pour leur contribution.

Je remercie dans un premier temps les collaborateurs Slovènes pour les mesures ferroélectriques sur les films minces présentés dans cette thèse : **M. Zdravko KUTNJAK** Professeur et directeur du Laboratoire de calorimétrie et de diélectrique, **Pr. Mme. Hana URŠIČ**, et **M. David FABIJAN**. Je leur suis reconnaissante pour le travail et le temps passé aux mesures ferroélectriques de mes échantillons.

Je tiens à remercier également **M. Khalid HOUMMADA**, professeur à l'Université Aix Marseille pour les observations par microscopie électronique à balayage des nanofibres de BCZT.

Je tiens à remercier également **M. Yaovi GAGOU**, professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, pour son aide précieuse et les discussions scientifiques échangées lors de mon séjour à l'UPJV.

Je m'adresse toute ma gratitude aux membres du Laboratoire des Sciences des Matériaux à la Faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cadi Ayyad qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire. Je tiens particulièrement à remercier **M. Abdelkader OUTZOURIT**, Professeur à l'Université Cadi Ayyad (pour les mesures de courants de fuite), et **M. Mohammed NKHAILI**, Professeur à l'Université Cadi Ayyad (pour le dépôt des électrodes pour les films minces).

Mes remerciements s'adressent également à M. **Hamid AHAMDANE**, Professeur à l'Université Cadi Ayyad pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier vivement **Mme. Fatima**, préparatrice au département des Sciences Chimiques à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech.

Je tiens à remercier vivement tous les techniciens au centre d'analyse et de caractérisation à la Faculté des Sciences de Marrakech pour leur gentillesse, leur bonne humeur et leurs conseils efficaces.

Je tiens à remercier vivement *M. Lahcen MANIAR*, professeur et directeur du centre des études doctorales (STSM), *Mme. Najat ABOUCHOUKR*, cheffe du Service de la Recherche et du Doctorat et *Mme Latifa*, responsables au centre des études doctorales.

Je tiens à remercier également *M. Ahmed EL HAJJAJI*, professeur et directeur De l'école doctorale (STS), *Mme. Audrey LECOMPTE et Mme. Virginie PECOURT*, responsables à l'école doctorale (STS).

Je remercie chaleureusement les anciens thésards du laboratoire IMED pour tous les moments agréables, les fructueux échanges scientifiques que nous avons partagés ensemble et leur amitié : *Dr. Samira AMHIL, Dr. Hajar ZAITOUNI, Dr. Zahraa BOUYAHIA, Dr. Saloua El ASRI, Dr. Hasna AZIAM, Dr. Noha SABI, Dr. Said BEN MOUMEN, Dr. Saad BELKHADIR, Dr. Abderrahim IHYADEN*. Je remercie également les doctorants de même laboratoire : *Sara GHAZI, Marwa ZAHID, Afaak LAKOUADER, Soukaina TALIBI, Salma TOUILI, Salima, Said KHARDAZI, Said, Yassine, Hicham*. Merci pour chaque instant et pour chaque seconde que nous avons passés ensemble durant ces années de thèse. Je voudrais également remercier très chaleureusement tous les membres du laboratoire (IMED) ayant de près ou de loin encouragé ou contribué à la réalisation de cette thèse.

Dr. Manal BENYOUSSEF, une des jolies rencontres de la période de ma thèse, que je voudrais remercier simplement pour sa gentillesse et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier une deuxième fois mon amie *Samira AMHIL*, qui a partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'a aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Quelques mots à l'attention de mes proches pour finir.

J'exprime mes chaleureux remerciements à **mes parents**, pour le soutien moral et financier, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et les mots d'encouragement. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection. Je n'oublie pas de remercier mes frères **Marouane** et **Mounir** pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toutes circonstances, ainsi que pour leur patience et leur amour.

Enfin, je voudrais associer mes remerciements les plus profonds à mon mari **Said** pour son support, sa présence ainsi que son soutien moral et financier.

Merci à tous.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Analyse bibliographique : état de l'art	4
Introduction	5
I. Matériaux pérovskites	5
I.1. Structure des composés pérovskites	5
I.2. Condition de stabilité de la phase pérovskite	6
I.3. Solutions solides pérovskites	7
II. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des pérovskite.....	7
II.1. Classes cristallines	7
II.2. Matériaux diélectriques.....	8
II.3. Matériaux ferroélectriques	12
II.3.1. Transitions de phases dans les matériaux ferroélectriques	14
II.3.2. Aspects de transitions de phases ferroélectriques.....	15
a. Aspects cristallographiques des transitions de phases.....	15
b. Aspects thermodynamiques des transitions de phases	17
II.3.3. Matériaux ferroélectriques normal et relaxeur	18
III. Applications des matériaux ferroélectriques	19
III.1. Stockage de l'énergie électrique.....	20
III.2. Réfrigération électrocalorique	23
III.2.1. Effet électrocalorique	23
III.2.2. Modélisation thermodynamique de l'EEC	25
III.2.3. Performances des systèmes de réfrigération électrocaloriques	26
III.2.4. Méthodes de mesures de l'EEC	28
IV. Familles des matériaux.....	28
IV.1. Matériaux massifs	29
IV.1.1. Céramiques.....	29
IV.1.2. Monocristaux	29
IV.2. Couches minces.....	29
V. Matériaux exploités	31
V.1. Titanate de baryum : BaTiO ₃ (BT).....	31
V.2. Solutions solides dérivées de BaTiO ₃	33
VI. Propriétés électrocaloriques et de stockage d'énergie électrique.....	35

VII. Contexte, objectifs et motivations de travail de thèse	36
Conclusion.....	37
Chapitre 2 : Méthodes de synthèse et techniques d'analyse.....	38
Introduction	39
I. Procédés de fabrication des nanomatériaux	39
I.1. Méthodes de synthèse des nanopoudres céramiques de BCZT	40
I.1.1. Procédé de sol-gel (nanopoudres 0D).....	40
I.1.2 Synthèse par électrofilage « electrospinning » (1D).....	42
I.2. Technologies de fabrication des céramiques ferroélectriques massives	43
I.2.1. Broyage	43
I.2.2. Mise en forme (compactage).....	43
I.2.3. Frittage	44
a. Généralités.....	44
b. Différentes étapes de frittage.....	45
c. Paramètres influant le frittage	46
I.3. Méthodes de dépôt des films minces (2D).....	46
I.3.1. Dépôt par centrifugation « spin-coating » (Films minces denses).....	47
I.3.2. Méthode hydrothermale (Films minces nanostructurés (1D))	48
I.3.3. Choix des substrats et électrodes pour les mesures électriques	49
II. Techniques expérimentales.....	51
II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
II.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
II.3. Spectroscopie Raman.....	52
II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)	53
II.5. Mesure de la densité relative des céramiques	54
II.6. Mesures diélectriques	55
II-7- Mesures ferroélectriques	56
II.8. Détermination de la densité de stockage d'énergie	58
II.9. Mesures électrocaloriques (Méthode indirecte).....	58
II.10. Caractéristique courant-tension (I-V)	59
Conclusion.....	60
Chapitre 3 : Élaboration et caractérisation des céramiques de BCZT	61
Introduction	62
I. Synthèse des nanopoudres de BCZT	62
I.1. Nanoparticules sphériques de BCZT-SG (0D) : Sol-gel.....	62

I.2. Nanofibres-1D de BCZT-ES : Electrofilage « Electrospinning ».....	63
II. Résultats et discussion	64
II.1. Etudes structurale et microstructurale des nanopoudres de BCZT.....	65
II.2. Analyses diélectrique et ferroélectrique des céramiques de BCZT	69
II.2.1. Analyse structurale	69
II.2.2. Analyse morphologique.....	75
II.2.3. Analyse diélectrique	76
II.2.4. Analyse ferroélectrique.....	81
II.3. Stockage de l'énergie électrique dans les céramiques de BCZT	86
II.4. Effet électrocalorique dans les céramiques de BCZT.....	88
Conclusions	94
Chapitre 4 : Élaboration et caractérisation des films minces de BCZT	96
Introduction	97
I. Élaboration des couches minces de BCZT	97
II. Caractérisations structurales et microstructurales	99
II.1. Effet du liant utilisé.....	100
II.2. Effet du mode de traitement thermique	100
II.3. Effets de la température de recuit	101
II.3.1. Effet sur la cristallisation	101
II.3.2. Effet sur la morphologie	102
III. Propriétés diélectriques et électriques	103
III.1. Constante diélectrique (ϵ' et ϵ'') et angle de perte ($\tan\delta$)	104
III.2. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC)	106
III.3. Analyse du module diélectrique complexe.....	108
III.4. Conductivité électrique en fréquence	112
IV. Propriétés ferroélectriques	113
V. Stockage de l'énergie électrique.....	115
VI. Comparaison des performances des céramiques de BCZT avec celles des films minces à température ambiante	115
Conclusions	116
Chapitre 5 : Élaboration et caractérisation des films nanostructurés de BaTiO₃	118
Introduction	119
I. Préparation et caractérisation des films nanostructurés de TiO ₂	120
I.1. Synthèse	120
I.2. Mécanisme de croissance proposé pour les nanostructures de TiO ₂	121

I.3. Etudes structurale et microstructurale	122
II. Préparation et caractérisation des films nanostructurés de BaTiO ₃	126
II.1. Synthèse	126
II.2. Étude de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurale et microstructurale des films nanostructurés	127
II.2.1. Effet de la concentration initiale de Ba ²⁺	127
II.2.2. Effet de la température de la réaction	131
II.2.3. Effet du temps de réaction	134
II.3. Mécanisme proposé pour la conversion de TiO ₂ en BaTiO ₃	137
II.4. Propriétés diélectriques à température ambiante des nanostructures de BaTiO ₃	138
II.5. Caractéristiques du courant de fuite.....	141
II.6. Comparaison des propriétés diélectriques des films minces polycristallins non orientés avec celles des films minces nanostructurés verticalement orientés	145
Conclusions	146
Conclusion générale et perspectives	148
Bibliographie.....	153

Introduction générale

Le développement intensif de la microélectronique continue de susciter l'intérêt du comité scientifique à la recherche des matériaux écologiques, flexibles en termes de conception avec des coûts de fabrication réduits afin de les intégrer dans différents systèmes microélectroniques.

Durant ces dernières années, des innovations technologiques impressionnantes ont touché le domaine de la microélectronique. Ces innovations ont été possibles grâce à la mise en forme des matériaux qui se traduit par la réduction de la taille des dispositifs électroniques. En effet, la miniaturisation de ces composants a été un moteur de cette évolution technologique, avec un contrôle à des échelles micrométriques voire nanométriques des matériaux de géométries et d'orientations variées destinés à différentes applications.

D'une part, la miniaturisation grandissante en électronique associée à la popularité croissante des véhicules électriques et de l'électronique portable exprime le besoin urgent de développer des matériaux capables de stocker et de convertir des densités d'énergie et de puissances électriques élevées. Comparativement aux dispositifs de stockage d'énergie classiques tels que les piles à combustible, les supercondensateurs électrochimiques et les batteries, les condensateurs diélectriques possèdent des densités de puissance élevées et des vitesses de décharge très rapides, typiquement de l'ordre de quelques millisecondes ou microsecondes, faisant de ces composants des candidats potentiels pour des applications dans les énergies renouvelables.

D'autre part, la demande énergétique mondiale des dispositifs de refroidissement ne cesse pas d'augmenter. Il est donc nécessaire de développer des technologies de refroidissement écologique et propres dans le but de limiter l'utilisation des méthodes conventionnelles néfastes. Le développement de nouveaux dispositifs réfrigérants à partir de matériaux exploitant l'effet électrocalorique (EEC) et permettant de convertir l'énergie électrique en énergie thermique serait une véritable machine thermique pouvant concurrencer voire remplacer les dispositifs de réfrigération classiques (systèmes de compression/détente de gaz, évaporation, effet thermoélectrique, etc.), qui sont responsables de la destruction de la couche d'ozone et de réchauffement climatique.

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO_3 présentant des propriétés diélectriques et ferroélectriques intéressantes, en vue d'applications dans les dispositifs de refroidissement électrocalorique et

de stockage d'énergie. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb.

Toutefois, des législations ont été progressivement mises en place dans le but de limiter l'usage des substances toxiques. Dès lors, plusieurs activités de recherche sont menées en vue de synthétiser de nouveaux composés alternatifs exempts de plomb présentant des propriétés équivalentes voire supérieures à celles des composés à base de plomb.

Ainsi, le titanate de baryum (BaTiO_3) (BT) a attiré l'attention des chercheurs compte tenu de ses propriétés diélectriques, piézoélectriques et écologiques. Pour les améliorer, les chercheurs se sont intéressés à la substitution d'atomes dans la maille pérovskite (BT). À cet égard, il a été montré que la substitution des ions Ba^{2+} et Ti^{4+} de la solution solide de BT par les ions de Ca^{2+} et Zr^{4+} respectivement, a permis d'améliorer considérablement les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces matériaux. Dans ce contexte et en se basant sur les données de la littérature, notre choix s'est porté plus précisément sur le système $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) grâce à ses propriétés physiques améliorées à la frontière de phase morphotrope.

La nanostructuration et la nanotexturation des matériaux ((0D) nanosphères et nanoclusters, (1D) nanofibres, nanofils et nanotiges, et (2D) films minces) sont des procédés qui visent à améliorer les propriétés existantes d'un matériau ou à lui conférer de nouvelles propriétés. Les atouts de ces procédés sont nombreux ; elles permettent d'améliorer la réactivité, l'énergie de surface, la conductivité thermique et électrique ou encore les propriétés mécaniques et diélectriques des matériaux grâce à la très grande surface développée et à la prédominance des surfaces et interfaces dans ces matériaux. Les phénomènes physiques liés à la prédominance des surfaces à l'échelle nanométrique donnent des clés pour un contrôle accru de propriétés à usages très variés tels que le stockage et la conversion de l'énergie.

La finalité de ce travail de thèse est de contribuer à l'élaboration et la caractérisation microstructurales, diélectriques, ferroélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie de matériaux de BCZT de taille de plus en plus réduite allant des céramiques (gros grains et grains fins), aux films minces nanostructurés aux structures hiérarchiques en passant par les films minces.

Le présent mémoire est articulé autour de cinq chapitres :

Le **premier chapitre** a pour vocation d'introduire le sujet dans sa généralité. Il expose quelques définitions, la littérature ainsi que les objectifs et les motivations de ce travail.

Le **second chapitre** est consacré aux différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Le **troisième chapitre** est conçu de manière à étudier l'effet de la méthode de synthèse (ie. la morphologie de la poudre céramique (0D-1D) ainsi que l'effet de temps de frittage sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie des céramiques de BCZT.

Le **quatrième chapitre** porte sur l'optimisation des propriétés microstructurales et électriques des couches minces (2D) de BCZT déposées par la méthode sol-gel/spin coating. Une étude des propriétés ferroélectriques et de stockage d'énergie a été menée sur le film mince optimisé. La fin de ce chapitre présente une étude comparative des propriétés diélectriques et de stockage d'énergie à température ambiante des céramiques et des films minces de BCZT optimisés.

Le **cinquième et dernier chapitre** concerne la préparation des films nanostructurés (1D) de BaTiO₃/TiO₂ par la méthode hydrothermale en deux étapes. Une étude systématique des différents paramètres de synthèse nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration de ce type de films. Une étude des propriétés diélectriques et de courant de fuite a été menée sur les films nanostructurés préparés.

Finalement, la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail et présente quelques perspectives.

Chapitre 1

Analyse bibliographique : état de l'art

Introduction

Depuis des années, beaucoup d'efforts ont été consacrés aux composés pérovskites grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables qui permettent leur intégration dans de nombreux dispositifs. Ces composés se présentent, selon les applications escomptées, sous forme de cristaux, de poudres, de céramiques et aussi de films minces.

Ce chapitre introductif a été façonné de manière à rappeler quelques définitions, la littérature sur les pérovskites ainsi que les outils nécessaires à la bonne compréhension des résultats présentés dans ce manuscrit. Ce premier chapitre se concentrera donc sur les caractéristiques générales des composés pérovskites et leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques. Nous présenterons ensuite quelques applications de ces matériaux. Nous nous intéresserons par la suite aux composés BaTiO_3 et $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (BCZT) qui composent le cœur de notre travail. Enfin, nous établirons les objectifs et étapes de notre travail de thèse.

I. Matériaux pérovskites

I.1. Structure des composés pérovskites

Le terme pérovskite a été associé au départ au minéral composé d'oxyde de calcium et de titane CaTiO_3 . Il est décrit pour la première fois en 1839 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Plus tard, ce terme générique a été étendu à un très grand nombre de composés ayant une structure cristalline similaire [1].

Les pérovskites peuvent être écrites sous le formalisme ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion ou une combinaison d'anions.

La maille pérovskite présentant la plus haute symétrie est cubique. Les cations B, de coordinence 6 (six anions comme proches voisins), forment avec les anions X, des octaèdres BX_6 (présentés en bleu sur la **figure 1.1**) ; ils se touchent aux sommets, formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres. Tandis que les cations A sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres et ont une coordinence de 12 (douze anions comme proches voisins) [2].

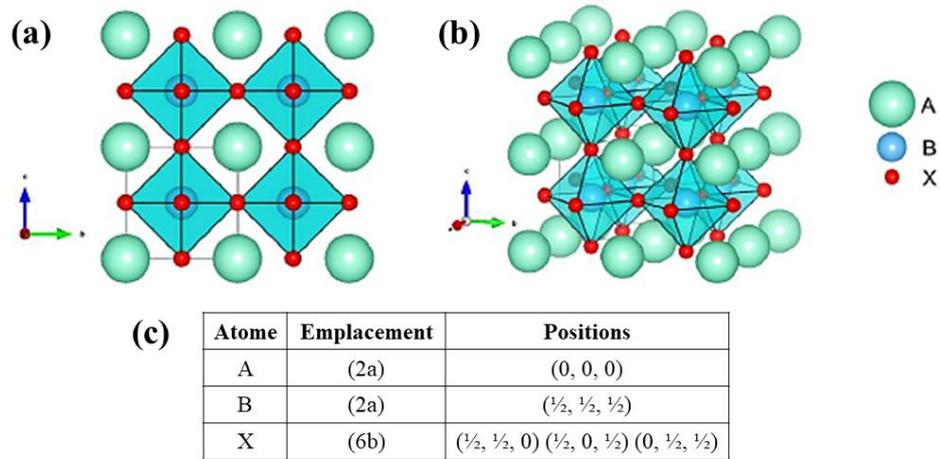


Figure 1.1 : Structure pérovskite cubique représentée par 8 mailles (a) vue de côté, (b) vue de biais, (c) positions atomiques [2].

L'étendue des compositions accessibles, en jouant sur la nature, la charge, la multiplicité et la combinaison des éléments impliqués, et même la présence de lacunes, au sein des sous-réseaux cationiques et anioniques, rend cette famille particulièrement attractive.

I.2. Condition de stabilité de la phase pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale simple (ABX_3), possède une structure de type pérovskite, il doit répondre aux trois critères suivants : l'ionicité des liaisons anion-cation, le facteur de tolérance de Goldschmidt et l'électro-neutralité.

✓ Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle fondamental sur la stabilité de la structure pérovskite. D'après l'échelle de Pauling, le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne [3] :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et X et B et X. Plus le caractère ionique des liaisons mises en jeu entre les cations et l'anion sera fort, plus la structure pérovskite sera stable.

✓ Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Le facteur de Goldschmidt, ou facteur de tolérance (t), permet d'étudier et d'expliquer la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite, ainsi que la stabilité de la structure cristalline en fonction des rayons ioniques. Ce caractère est décrit par la formule suivante [3] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Eq.1.2}$$

Où r_A , r_B et r_X représentent les rayons ioniques respectifs de A, B et X. La structure pérovskite est généralement stable pour un facteur t compris entre 0,75 et 1,06 : lorsque $0,75 < t < 0,96$, la structure est orthorhombique, quand $0,96 < t < 0,99$, la structure est rhomboédrique et lorsque $0,99 < t < 1,06$, la structure est cubique. Dans la pratique, certaines exceptions à cette règle existent.

✓ **Électroneutralité de la structure**

Une autre condition d'existence de la structure pérovskite est l'électroneutralité, i.e. la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ($A^{2+}B^{4+}X_3^{2-}$) [3].

$$\sum_i^n X_{Ai} Z_{Ai} + X_{Bj} Z_{Bj} = 6 \quad \text{Eq.1.3}$$

Où : X_{Ai} et X_{Bj} : fractions de moles du cation A_i et B_j respectivement. Z_{Ai} et Z_{Bj} : nombres de valence du cation A_i et B_j respectivement.

I.3. Solutions solides pérovskites

Une solution solide est un mélange homogène d'un composé dans un autre pour constituer une seule phase. Dans le cas des pérovskites, pour se faire, une substitution de différents cations dans les sites cristallographiques A et/ou B est nécessaire. Afin de réussir ce mélange, l'électroneutralité doit être respectée et le facteur de tolérance (t) doit être bien compris dans le domaine d'existence d'une structure pérovskite.

L'équation permettant d'obtenir une solution solide à partir de deux espèces oxydes ABO_3 et $A'B'O_3$ peut être écrite sous la forme suivante :



En effet, les différentes compositions de la solution solide peuvent être synthétisées par réaction directe des composés parents (ABO_3 et $A'B'O_3$) entre eux ou par réaction de réactifs précurseurs en quantités appropriées pour obtenir la composition souhaitée [2].

II. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des pérovskites

II.1. Classes cristallines

Les propriétés spécifiques des pérovskites peuvent être remarquablement ajustées et modifiées en contrôlant de très nombreux paramètres (composition chimique, taille, distribution de taille, forme, surface spécifique, charge, chimie de surface, structure cristallographique, ...).

Plus précisément, les propriétés électriques des pérovskites sont liées à la symétrie des cristaux qui appartient à l'une des 32 classes de symétrie parmi lesquelles 11 sont centrosymétriques, c'est-à-dire que les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation spontanée. Parmi les 21 classes non-centrosymétriques, 20 possèdent des propriétés piézoélectriques c'est-à-dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique engendre une polarisation aux bornes du matériau. La moitié des groupes piézoélectriques ont des propriétés pyroélectriques (10), ce qui signifie qu'une variation de température entraîne une variation de la polarisation. Parmi les classes pyroélectriques certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation de la direction de polarisation spontanée sous l'application d'un champ électrique externe : ils sont alors ferroélectriques [1], [4]. La classification des différents groupes cristallins et classes diélectriques est résumée en **figure 1.2**.

Dans la suite, nous n'allons présenter que les propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux car elles seules feront l'objet d'une caractérisation dans notre étude.

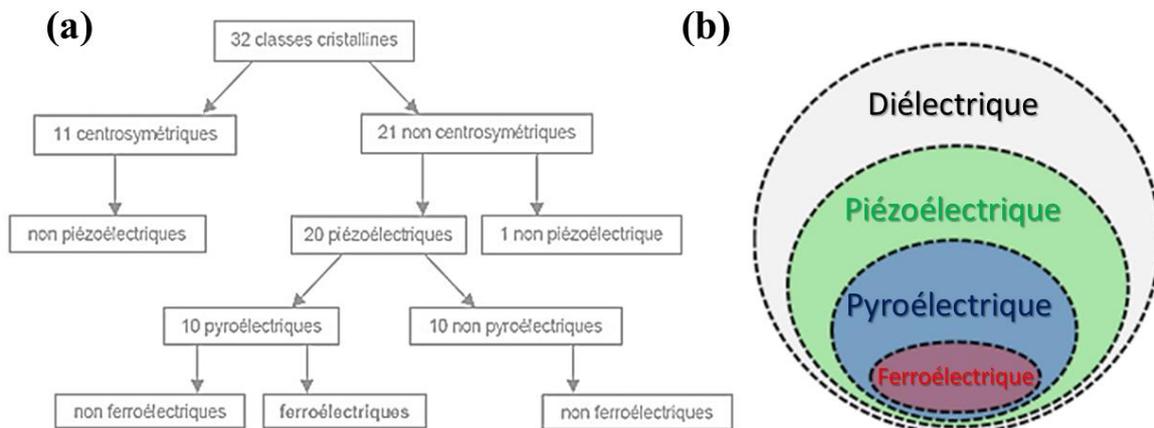


Figure 1.2 : Répartition des (a) groupes cristallins et (b) classes diélectriques [1], [4].

II.2. Matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des isolants électriques, qui peuvent être polarisés sous l'action d'un champ électrique, mais qui ne contiennent théoriquement pas de charges électriques susceptibles de se déplacer à l'échelle macroscopique.

Un matériau diélectrique peut être polarisé par un champ électrique extérieur \vec{E} , la polarisation induite \vec{P} est liée au champ appliqué par la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Eq.1.5}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) et χ représente la susceptibilité électrique du matériau.

La combinaison de l'équation (1.5) avec la définition du vecteur de déplacement électrique \vec{D} (équation (1.6)) et les équations de Maxwell, permet d'obtenir l'expression de la permittivité relative (ε_r) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad \text{Eq.1.6}$$

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad \text{Eq.1.7}$$

L'expression de la permittivité relative ε_r peut être obtenue en faisant le rapport de la permittivité diélectrique absolue du matériau ε et la permittivité du vide ε_0 :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Eq.1.8}$$

La permittivité diélectrique (constante diélectrique) est une caractéristique du matériau diélectrique, elle décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique, et reflète sa capacité à stocker des charges électriques. Cette grandeur peut être déduite des mesures électriques capacitives.

La structure de type capacité plane ou condensateur plan (**figure 1.3**) nous permet d'obtenir des informations diélectriques d'un matériau. La capacité de stockage (C) dépend essentiellement du diélectrique qui est entre les armatures. En d'autres termes, la capacité est proportionnelle à la permittivité du diélectrique et de sa géométrie (épaisseur e et surface S), est peut-être calculée à partir de la formule suivante :

$$C = \frac{\varepsilon S}{e} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{e} \quad \text{Eq.1.9}$$

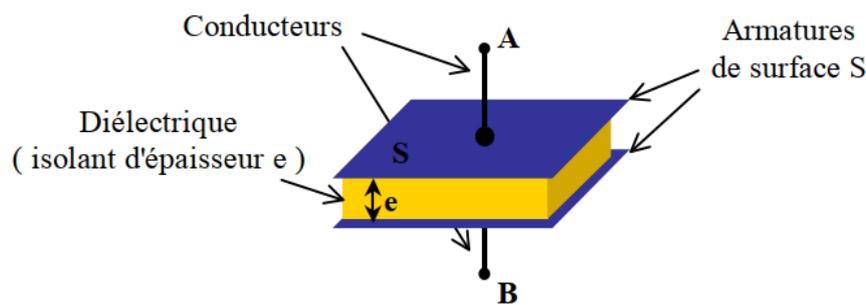


Figure 1.3 : Schéma d'un condensateur plan [5].

En raison de l'existence d'un déphasage δ entre le déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} , la réponse diélectrique peut être décrite sous forme complexe ε^* :

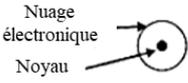
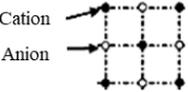
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') \quad \text{Eq.1.10}$$

La partie réelle ε' est reliée à la permittivité qui traduit les phénomènes capacitifs tandis que la partie imaginaire ε'' correspond aux pertes diélectriques. Ces dernières sont associées à l'énergie dissipée dans le matériau lors de l'application d'un champ électrique, elles correspondent au rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité relative complexe :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Eq.1.11}$$

En soumettant le matériau à un champ électrique, une force sera exercée sur les dipôles électriques qui tenteront de se déplacer et de s'aligner avec le champ appliqué. Ce processus de déplacement et d'orientation des dipôles est appelé polarisation. L'étude des propriétés diélectriques s'appuie essentiellement sur la connaissance de l'origine des différents moments dipolaires. Les différents mécanismes de polarisation mis en jeu apportent chacun leur contribution dans la réponse globale du matériau. Typiquement, la polarisation peut être classée en quatre catégories : électronique, ionique, dipolaire et interfaciale (ou de *Maxwell-Wagner*) (voir **tableau 1.1**).

Tableau 1.1 : Mécanismes de polarisation [6].

Durée d'établissement	Type de polarisation	En l'absence de champs $\vec{E} = 0$	Sous champs électrique \vec{E}	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Électronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire			Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent parallèlement au champ
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale			Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

La relaxation diélectrique représente le retour d'un milieu diélectrique à sa position d'équilibre après l'établissement de la polarisation par l'application d'un champ électrique (perturbation électrique).

La méthode la plus reportée dans la littérature pour caractériser le phénomène de relaxation diélectrique est la mesure de la capacité en fonction de la fréquence. En effet, la

permittivité relative et les pertes diélectriques d'un milieu dépendent fortement de la fréquence. D'après la **figure 1.4**, on peut remarquer qu'une variation de permittivité relative induit un pic sur les pertes diélectriques. Ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence dite de relaxation (f_r) donnant lieu à un temps, dit temps de relaxation (τ), qui est nécessaire pour que le matériau retrouve son état de départ. Il faut noter que les polarisations électroniques et atomiques sont des phénomènes de résonance tandis que les polarisations dipolaires et de charge d'espace sont des phénomènes de relaxation.

En se basant sur les temps d'établissement des différents types de polarisation, on peut noter que certaines polarisations n'ont plus le temps de s'établir et d'induire une polarisation à des fréquences bien déterminées. Compte tenu de ce qui précède, la valeur de la permittivité relative mesurée dans certaines gammes de fréquences sera induite par un ou plusieurs mécanismes de polarisation. Dans le domaine des fréquences électroniques, la permittivité diélectrique est induite par plusieurs types de polarisation alors que dans celui de fréquences optiques, elle est induite par la polarisation électronique.

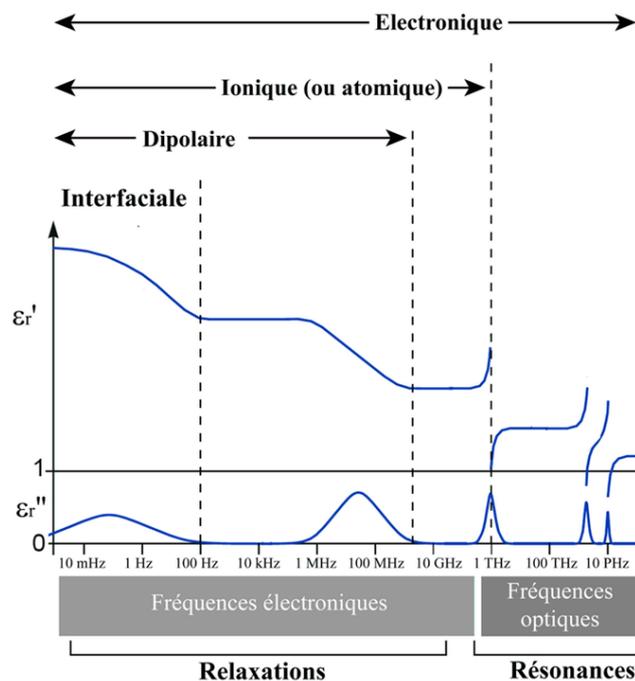


Figure 1.4 : Variation de la partie réelle (ϵ_r') et de la partie imaginaire (ϵ_r'') de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence associée aux différents types de polarisation [7].

Les performances d'un matériau sont définies non seulement par ses propriétés diélectriques mais également par sa conductivité. Celle-ci résulte de la migration des porteurs

de charges mobiles dans un matériau soumis à l'action d'un champ électrique. Ces porteurs de charges peuvent être des électrons et/ou des ions. Autrement dit, elle exprime la facilité des charges libres à circuler dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement de charges s'accompagne par des pertes d'énergie. Ces pertes peuvent provenir de plusieurs facteurs : vibrations du réseau, défauts cristallins (sites vacances, dislocations...) et aussi des impuretés. La conductivité (σ), est mesurée en Siemens par mètre (S/m) et se définit par l'expression suivante :

$$J_c = \sigma E \quad \text{Eq.1.12}$$

Où J_c est la densité du courant électrique (A/m^2) et E (V/m) est le champ électrique appliqué au matériau.

Lorsque le champ électrique appliqué au matériau est variable dans le temps, les dipôles oscillent localement, créant ainsi un courant de déplacement électrique qui est également accompagné par des pertes d'énergie faisant atténuer le champ électrique. La densité de ce courant de déplacement J_d (A/m^2) s'exprime en fonction de la permittivité du milieu (ε) du champ électrique (E) et de la pulsation (ω) par la relation de Maxwell suivante :

$$J_d = \varepsilon \frac{dE}{dt} = j\omega\varepsilon E \quad \text{Eq.1.13}$$

En outre, la densité du courant électrique total J_T induite par le champ oscillatoire est déduite en fonction des paramètres définis ci-dessus :

$$J_T = J_c + J_d = (\sigma + j\varepsilon\omega)E = j\omega\varepsilon_T E \quad \text{Eq.1.14}$$

Où $\varepsilon_T = \varepsilon + \frac{\sigma}{j\omega} = \varepsilon' - j\varepsilon''$ est la permittivité complexe totale.

Par conséquent, la conductivité se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' comme suit :

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad \text{Eq.1.15}$$

II.3. Matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une polarisation spontanée et d'un cycle d'hystérésis traduisant la possibilité d'orientation ou même de renversement de la polarisation par l'application d'un champ électrique extérieur [8].

Le choix du préfixe « ferro » est dû à l'analogie entre ces matériaux et les matériaux ferromagnétiques.

Un matériau ferroélectrique est formé de régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée « domaine ferroélectrique » présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme comme le montre la **figure 1.5**. Par contre,

l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée « paroi ou mur de domaines » [9].

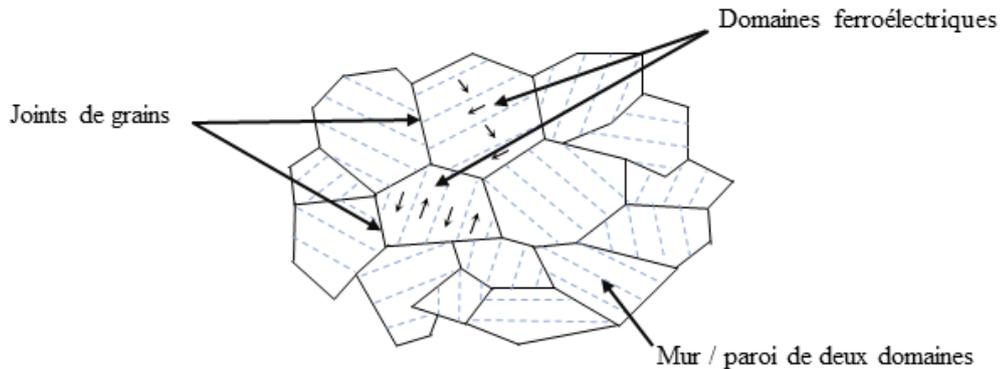


Figure 1.5 : Représentation des domaines ferroélectriques dans un matériau ferroélectrique.

La ferroélectricité est notamment identifiée par la présence d'un cycle d'hystérésis qui représente la courbe d'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué $P=f(E)$ (**figure 1.6**). Lorsque le matériau ferroélectrique est soumis à l'action d'un champ électrique externe, les parois de domaines se déplacent de façon à favoriser les domaines orientés dans le sens du champ, au détriment des autres. Lorsque l'intensité du champ électrique augmente, les parois de domaines orientés dans le sens du champ atteignent un état de saturation, ce qui entraîne une augmentation rapide de la polarisation et une saturation de la polarisation (P_{sat} ou P_{max}) est atteinte. L'état de saturation est caractérisé par un changement substantiel de la configuration du domaine par rapport à l'état vierge (point [b]). La polarisation spontanée (P_s) du matériau peut être estimée en extrapolant la région de polarisation linéaire proche de la polarisation de saturation jusqu'à un champ électrique nul le long de la tangente de la polarisation de saturation. À un champ électrique nul, une polarisation macroscopique non nulle, ou polarisation rémanente (P_r), est observée (point [c]) où une partie des domaines gardera l'orientation induite par le champ électrique précédemment appliqué. Pour retourner à une polarisation nulle (P_0), un champ électrique doit être appliqué dans la direction opposée, la valeur de ce champ est appelée champ coercitif (E_c). L'état de polarisation au niveau du champ coercitif est à nouveau aléatoire et ne présente aucune polarisation nette (point [d]) [10].

Le cycle d'hystérésis disparaît progressivement en s'approchant de la température de Curie (T_C) au profit d'une caractéristique d'un diélectrique classique (relation linéaire entre E et P pour un matériau sans pertes).

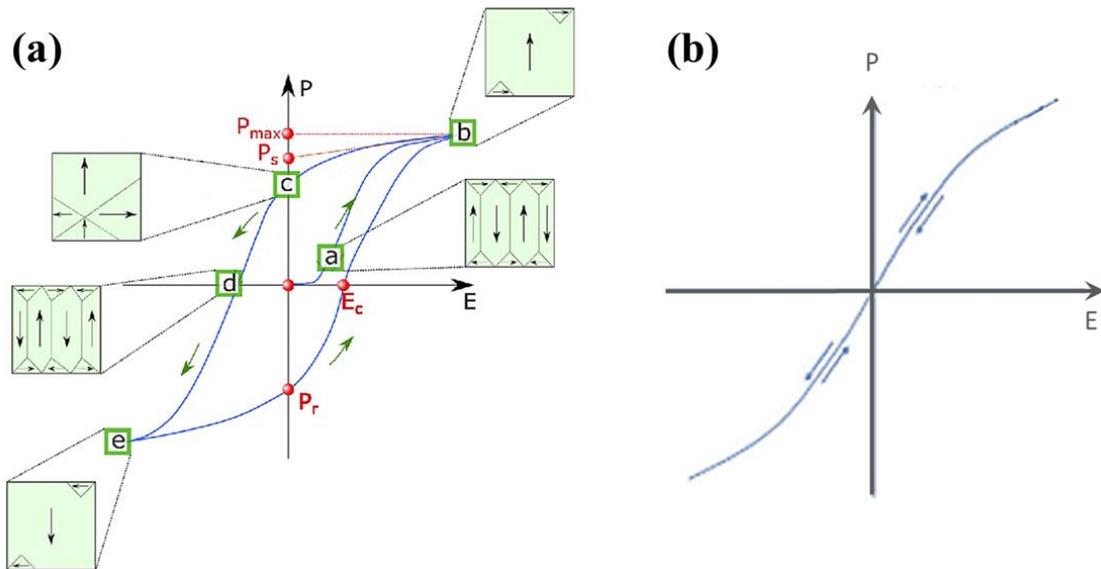


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique pour un matériau (a) à l'état ferroélectrique et (b) à l'état paraélectrique [10], [11].

II.3.1. Transitions de phases dans les matériaux ferroélectriques

Une transition de phase représente le passage d'une structure cristalline vers une autre et on distingue deux variétés polymorphiques du matériau.

En effet, des transitions peuvent se produire entre des états ferroélectriques ou non, de symétries différentes et à des températures caractéristiques. En particulier, en augmentant la température, on peut passer d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique (passage d'une symétrie basse (non centrosymétrique) à une symétrie plus élevée (centrosymétrique)). Cette transition se produit au voisinage d'une température critique, nommée température de Curie (T_c), au cours de laquelle la polarisation spontanée décroît puis devient nulle au-delà de T_c (**figure 1.7**). Il faut noter aussi que la constante diélectrique passe par un maximum lors de la transition de l'état ferroélectrique ($T < T_c$) vers l'état paraélectrique ($T > T_c$) (**figure 1.7**).

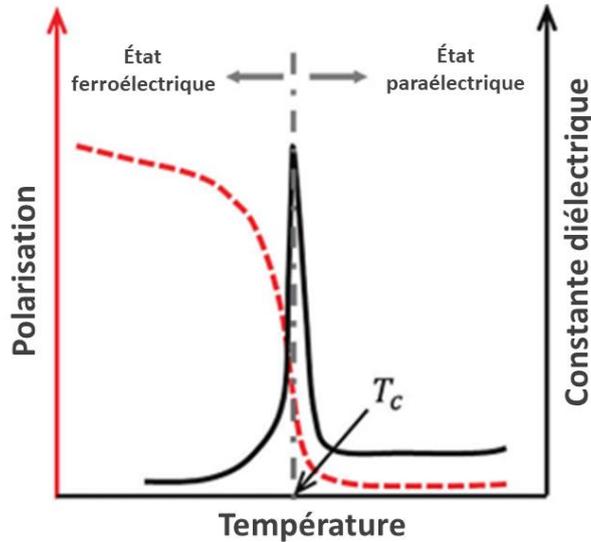


Figure 1.7 : Évolution thermique de (a) la polarisation et (b) la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique [12].

II.3.2. Aspects de transitions de phases ferroélectriques

Il existe deux aspects de transitions ferroélectriques : les aspects cristallographiques et les aspects thermodynamiques.

a. Aspects cristallographiques des transitions de phases

Structurellement parlant, les transitions de phase s'accompagnent d'un changement de la structure par déplacement et/ou réarrangement des atomes dans la maille. Ainsi, deux types de mécanismes sont mis en évidence pour expliquer ces transitions : le type ordre-désordre et le type displacif.

- **Type ordre-désordre** : ce type est associé à un changement d'ordre du système. Ce dernier peut exister sous différentes formes : un ordre de position des cations dans un même type de sites ou encore un ordre lié aux moments dipolaires (**figure 1.8**).

Dans l'état paraélectrique les dipôles sont désordonnés et par conséquent la polarisation macroscopique est nulle. Par application d'un champ électrique ou abaissement de la température, ces dipôles s'alignent dans certaines directions préférentielles et une transition de phase a lieu. Le matériau est alors ferroélectrique [13].

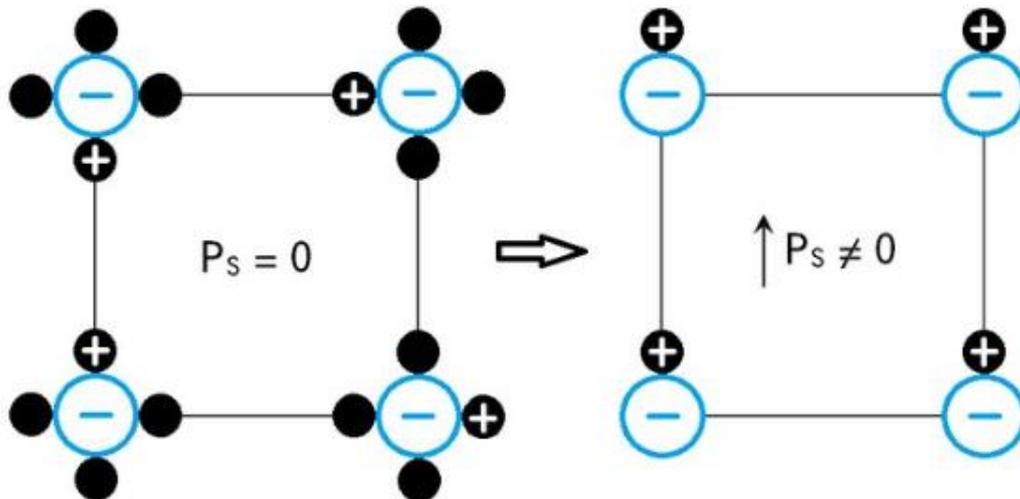
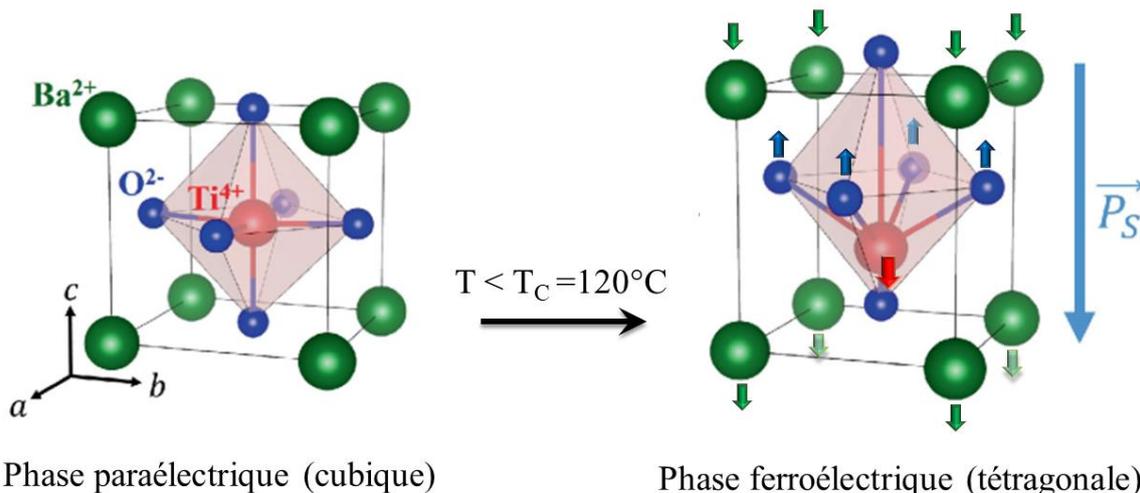


Figure 1.8 : Schéma d'une transition ferro//paraélectrique du type ordre-désordre.

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 [14].

- **Type displacif** : Dans ce type de transition, les atomes se déplacent par rapport à leurs positions initiales, induisant ainsi une déformation et un changement des paramètres de mailles cristallins et/ou des directions des liaisons, sans provoquer une rupture de liaison, dans des directions bien déterminées. En effet, la symétrie varie ainsi que le caractère polaire (basse symétrie) ou non-polaire (haute symétrie). Le matériau typique de ces transitions displacives est le titanate de baryum BaTiO_3 (**figure 1.9**) [13]. En effet, l'ion Ti^{4+} passe d'un site cubique à un site non cubique (tétraogonal) à la transition ferroélectrique ($\approx 120^\circ\text{C}$).



Phase paraélectrique (cubique)

Phase ferroélectrique (tétraogonale)

Figure 1.9 : Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de BaTiO_3 [15].

b. Aspects thermodynamiques des transitions de phases

Le classement des matériaux ferroélectriques se fait suivant le mode d'apparition de P_s :

- la transition est dite du premier ordre, si P_s apparaît brutalement à une température déterminée,
- la transition est dite du second ou deuxième ordre, si P_s apparaît plus graduellement sur une gamme de température,

Par ailleurs, la fonction d'énergie libre (G) est utilisée, comme pour toute transition de phase, pour décrire la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique.

- Transition de phase du 1^{er} ordre (discontinue)

Les dérivées premières de l'enthalpie libre (G) possèdent des discontinuités à la température de transition. Alors, la polarisation spontanée P_s varie d'une manière discontinue au moment de la transition [3]. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à celle de Curie ($T_0 < T_C$) (**figure 1.10 (a)**).

- Transition de phase du 2^{ème} ordre (continue)

Les dérivées secondes de l'enthalpie libre (G) présentent des discontinuités. Alors, la polarisation spontanée P_s est continue et tend vers zéro au voisinage de la transition [3]. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à celle de Curie ($T_0 = T_C$) (**figure 1.10 (b)**).

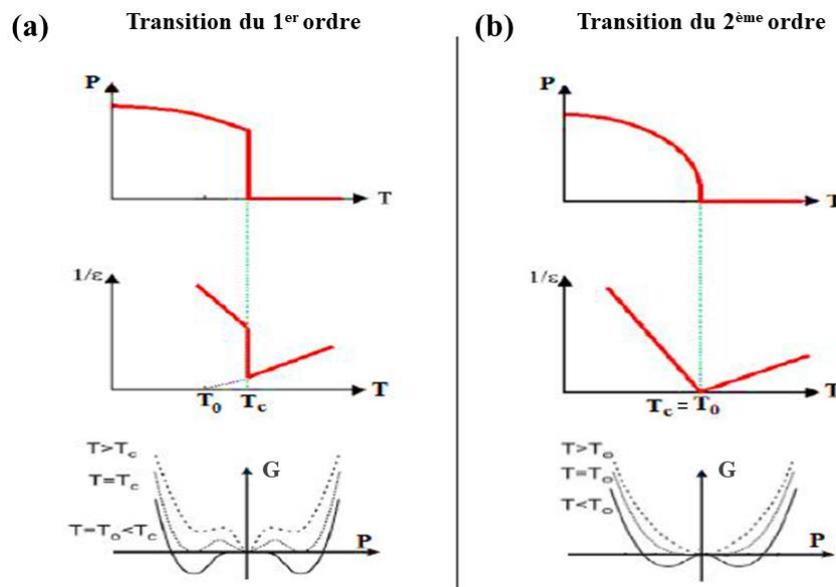


Figure 1.10 : Évolution de la polarisation spontanée (P_s), l'inverse de la permittivité ($1/\epsilon$) en fonction de la température et de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour un matériau ferroélectrique typique présentant une transition du (a) 1^{er} ordre (b) du 2^{ème} ordre [3].

Au-delà de la température de Curie (T_C), le matériau ferroélectrique est dans l'état paraélectrique ; il est centrosymétrique et la constante diélectrique (ϵ'_r) suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T-T_0} \quad \text{Eq.1.16}$$

Avec C représente la constante de Curie et T_0 est la température de Curie-Weiss.

Cette loi ne s'applique que dans le cas des matériaux ferroélectriques classiques. Cependant, il existe une autre famille de matériaux ferroélectriques appelés relaxeurs ; ils présentent un comportement particulier en ce qui concerne l'évolution thermique en fonction de la fréquence, ce comportement sera examiné en détail dans le paragraphe suivant. Par exemple, la courbe donnant la permittivité diélectrique en fonction de la température présente un maximum élargi qui dépend de la fréquence. Ces matériaux n'obéissent pas à la loi de Curie-Weiss. Cette loi a été modifiée pour décrire le comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la température. Elle est sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\epsilon'_r} - \frac{1}{\epsilon'_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad \text{Eq.1.17}$$

Où ϵ'_r est la constante diélectrique à température T , ϵ'_m et T_m sont respectivement la permittivité et la température au maximum de la courbe, C est une constante et γ représente le coefficient de diffusivité. En général, la valeur du γ se situe entre 1 et 2 ($1 \leq \gamma \leq 2$). Dans le cas où $\gamma = 1$ le matériau suit la loi de Curie-Weiss normale, alors que pour un relaxeur : $\gamma = 2$.

II.3.3. Matériaux ferroélectriques normal et relaxeur

Bien évidemment, en tant que ferroélectriques, ils présentent des caractéristiques similaires, en particulier, la présence d'un maximum de la constante diélectrique en fonction de la température. Cependant des différences spectaculaires existent en fonction de la fréquence de mesure, on distingue donc les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

Les ferroélectriques classiques se caractérisent par un pic de permittivité fin, aigu et net à T_C . La position du maximum du pic diélectrique ne présente aucune variation en fonction de la fréquence **figure 1.11(a)**. La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence. Dans d'autres matériaux ferroélectriques, le pic de transition de phase apparaît plutôt large, suggérant un comportement de transition de phase diffuse (TPD), comme le montre la **figure 1.11(b)**.

Au contraire, les ferroélectriques relaxeurs (ou « relaxeurs ») sont décrits par un pic très large de la constante diélectrique en fonction de la température, en outre, la position du maximum ainsi que son amplitude dépendent fortement de la fréquence de mesure. Lorsque la

fréquence augmente l'amplitude du pic diminue et la température du maximum (T_m) se déplace vers les hautes températures (**figure 1.11(c)**).

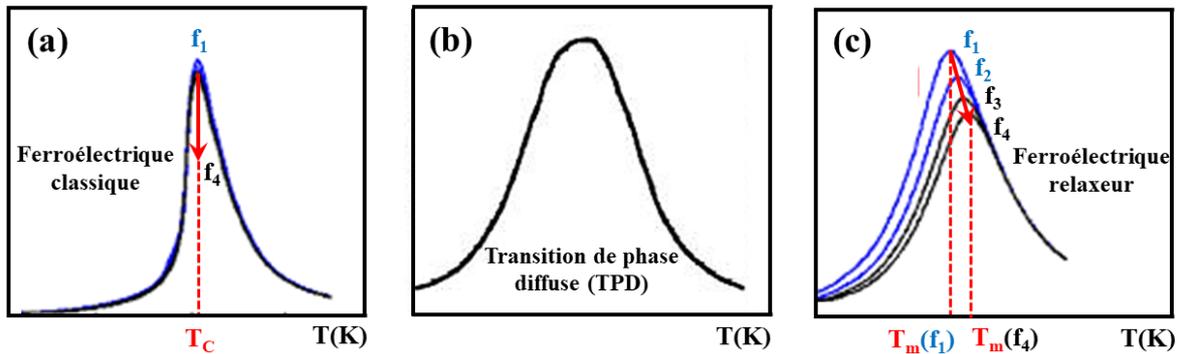


Figure 1.11 : Représentation schématique de la dépendance en température de la réponse diélectrique autour de la température de Curie de (a) la transition d'un ferroélectrique classique (b) la transition de phase diffuse (c) la transition d'un relaxeur [16].

III. Applications des matériaux ferroélectriques

Grâce à leurs nombreuses propriétés, les matériaux ferroélectriques trouvent des applications dans de nombreux domaines. La possibilité de les préparer en couches minces, en céramiques ou sous forme de monocristaux leur confère un avantage certain suivant l'application escomptée. Le **tableau 1.2** regroupe des applications des matériaux ferroélectriques en indiquant la propriété visée pour l'application.

Dans la section suivante, nous représenterons en détails les applications qui font l'objet de cette thèse : les condensateurs pour le stockage d'énergie électrique et dispositifs de réfrigération électrocalorique.

Tableau 1.2 : Exemples d'applications des matériaux ferroélectriques suivant les propriétés utilisées.

Caractéristiques et propriétés physiques recherchées	Applications
Grande permittivité	Condensateurs à fortes capacités et ou couches minces (Stockage d'énergie électrique)
Piézoélectricité directe	Capteurs de mouvement
Piézoélectricité inverse	Micromoteurs
Pyroélectricité et sensibilité aux températures	Thermomètres DéTECTEURS infrarouges Microélectronique
Emission et réception d'ondes	Antennes (satellites, wifi, téléphones portables)
Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires (FeRAM®: Ferroelectric Random Access Memory)
Accordabilité de la permittivité	Condensateurs accordables, filtres et résonateurs en hyperfréquences
Grande variation de la température adiabatique	Réfrigérateur électrocalorique
Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Production d'hydrogène
Piézoélectricité	Piézocatalyse/piézo-photocatalyse

III.1. Stockage de l'énergie électrique

Le stockage de l'énergie électrique, qui désigne à la fois la capture de l'énergie produite et à sa consommation ultérieure, est l'une des technologies essentielles à l'utilisation rationnelle de l'énergie. En effet, elle vise à relever le défi de l'épuisement des combustibles fossiles et celui du réchauffement climatique. L'énergie électrique est désormais considérée comme l'épine dorsale de l'industrie et de la société moderne, et le stockage de l'énergie électrique fournit une approche directe du traitement et de l'utilisation efficace de cette source d'énergie [17].

En général, les dispositifs de stockage de l'énergie électrique sont divisés en deux catégories : le stockage à long terme et le stockage à court terme. Chaque type de dispositif fonctionne selon des mécanismes différents et offre une combinaison différente de densité de puissance et de densité d'énergie, comme l'illustre la **figure 1.15**. En ce qui concerne les dispositifs de stockage d'énergie à long terme, les batteries fonctionnent par des réactions électrochimiques pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et fournir une densité

d'énergie élevée (10-300Wh/kg) avec une densité de puissance relativement faible (inférieure à 500 W/kg). En raison de leurs performances, les batteries sont adaptées aux applications de fourniture d'énergie grande et stable [18]. D'autre part, les condensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie à court terme qui utilisent la séparation physique des charges entre deux électrodes pour stocker l'énergie. Les condensateurs possèdent généralement une faible densité d'énergie (généralement inférieure à 30Wh/kg), mais une densité de puissance très élevée (jusqu'à 10^8 W/kg pour les condensateurs diélectriques) (**figure 1.14**). Cela signifie que les condensateurs sont capables de fournir ou d'accepter des courants élevés, mais seulement pendant de courtes périodes, en raison de leur capacité relativement faible. Par conséquent, les condensateurs s'appliquent généralement aux systèmes électroniques et électriques qui nécessitent une capacité de charge-décharge rapide ou des applications de puissance pulsée [19]. De plus, les condensateurs peuvent trouver de grands potentiels dans de nombreux autres domaines, notamment le conditionnement de puissance, le traitement du signal, la détection et les démarreurs de moteurs [20].

Le but ultime de la recherche sur les condensateurs diélectriques est d'obtenir des matériaux ayant une puissance et une densité énergétique élevées, de faibles pertes électriques, une bonne fiabilité, une taille compacte, un poids léger et amis de l'environnement.

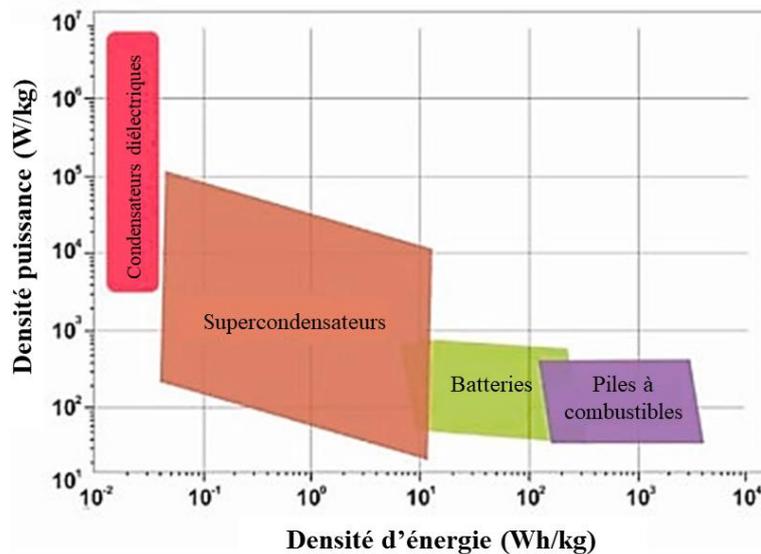


Figure 1.14 : Diagramme de la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie des différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique [21].

✚ Condensateurs diélectriques

En général, un condensateur est un dispositif constitué de deux plaques conductrices parallèles séparées par certains matériaux diélectriques, comme décrit dans la **section II-2**.

Théoriquement, une tension externe V appliquée sur les plaques conductrices peut induire une polarisation électrique dans le matériau diélectrique. Afin de compenser cette polarisation, des charges positives et négatives en quantités égales sont accumulées sur les deux plaques, ce qui constitue le processus de charge du condensateur. Le processus sera terminé lorsque le potentiel électrique généré par les charges accumulées $\pm Q$ sur les deux plaques est égal à la tension externe appliquée V . Chaque condensateur a une capacité C , qui est liée à la quantité de charge stockée sur les deux plaques et elle est égale à Q/V . La permittivité relative des matériaux diélectriques est modifiée par la polarisation externe du matériau. Dans ce cas, la capacité du condensateur est définie comme suit :

$$C = \frac{dq}{dv} \quad \text{Eq.1.18}$$

Pendant le processus de charge, les charges sont déplacées entre les plaques conductrices en fonction d'une polarisation externe, et l'énergie électrique est simultanément stockée dans le diélectrique. L'énergie stockée W dans un condensateur peut être calculée par l'équation suivante :

$$W = \int_0^Q V dq = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} VQ \quad \text{Eq.1.19}$$

Typiquement, l'énergie stockée par unité de volume d'un diélectrique, que l'on appelle densité d'énergie stockée W_r , est un paramètre important utilisé pour comparer la performance d'un condensateur. En outre, la valeur de la densité d'énergie électrique récupérable d'un matériau ferroélectrique peut être facilement déduite par une intégration par rapport à la courbe de décharge de la boucle d'hystérésis comme illustré à la **figure 1.14**. Elle est donnée par l'équation suivante [22] :

$$W_r = \int_{P_r}^{P_{max}} E dp \quad \text{Eq.1.20}$$

Où E est le champ électrique appliqué, P_r et P_{max} sont respectivement les valeurs de polarisation rémanente et maximale.

En effet, la densité d'énergie perdue ou dissipée est obtenue par intégration numérique de la zone délimitée par les courbes charge-décharge.

La densité d'énergie totale W_{tot} (représentée par les zones rouge et verte de la **figure 1.14**) nécessaire pour charger un condensateur ferroélectrique est la somme de deux densités d'énergies : la densité d'énergie récupérable W_r (zone verte) et celle perdue lors de la décharge du condensateur W_d (zone rouge). Elle est représentée comme suit :

$$W_{tot} = W_r + W_d \quad \text{Eq.1.21}$$

L'efficacité de stockage énergétique η d'un condensateur peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [23] :

$$\eta = \frac{W_r}{W_{tot}} = \frac{W_r}{W_r + W_d} \quad \text{Eq.1.22}$$

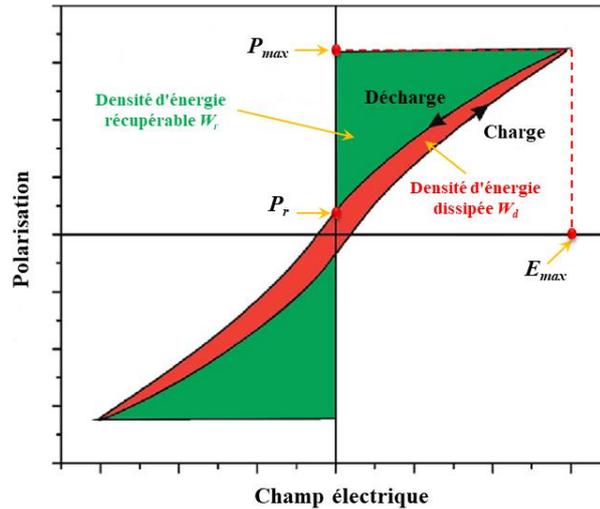


Figure 1.15 : Représentation schématique des densités d'énergies W_r et W_d d'un matériau ferroélectrique [24].

III.2. Réfrigération électrocalorique

La réfrigération électrocalorique (EC) est une technologie alternative potentielle qui montre des avantages économiques, énergétiques et environnementaux par rapport aux systèmes de refroidissement conventionnels. La faisabilité de la réfrigération EC a été prouvée et testée pour la première fois en 1977 par Raghebaugh [25]. Cette technologie de refroidissement s'appuie sur l'effet électrocalorique.

III.2.1. Effet électrocalorique

L'effet électrocalorique (EEC) est une propriété intrinsèque des matériaux polaires. Cela concerne un changement adiabatique et réversible de la température d'un matériau électrocalorique sous l'action d'un champ électrique. En effet, l'application d'un champ électrique provoque l'alignement des dipôles, entraînant une diminution de leur entropie, et par conséquent une augmentation adiabatique de la température [26].

À l'échelle macroscopique, le mécanisme de l'EEC concerne la modification de l'entropie, provoquée par un champ électrique externe. Ainsi, les variations du champ électrique provoquent un changement de l'état dipolaire dans un matériau diélectrique, du moins ordonné au plus ordonné, et vice-versa (**figure 1.16**), avec l'annulation du champ électrique. En général,

l'entropie totale d'un matériau dipolaire peut être considérée comme la contribution de deux entropies ; une entropie de vibrations ΔS_L (ou entropie des phonons) associée aux vibrations des atomes constitutifs du réseau cristallin, et une entropie d'orientation ΔS_D qui dépend de l'ordre électrique.

Dans le processus adiabatique de l'EEC, la variation totale de l'entropie ΔS doit être nulle [27] :

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_D \quad \text{Eq.1.23}$$

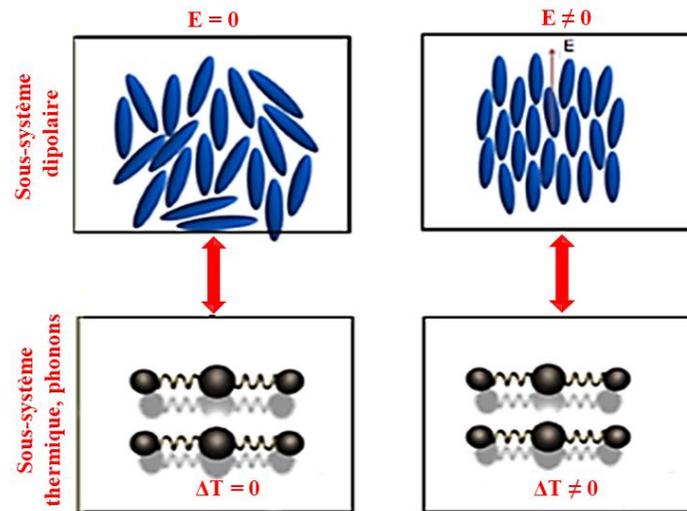


Figure 1.16 : Représentation schématique de l'état dipolaire réversible ordre / désordre induit par un champ électrique appliqué conduisant à la variation de la température électrocalorique (ΔT_{EC}) dans des conditions adiabatiques [28].

Le cycle de chauffage/refroidissement électrocalorique est similaire au cycle correspondant en chauffage/refroidissement correspondant des compresseurs conventionnels tels que ceux que l'on trouve dans les réfrigérateurs actuels, mais des matériaux de refroidissement et des champs appliqués différents. Par conséquent, au lieu d'un gaz, un matériau polaire électrocalorique est utilisé comme un liquide de milieu de refroidissement, et au lieu de la pression, le champ électrique est utilisé pour modifier l'état du matériau réfrigérant. Par exemple, une modification de la température du gaz est obtenue en modifiant la pression du gaz, alors que le changement de température du matériau EC est obtenu par une variation du champ électrique (**figure 1.17**).

La compression adiabatique du gaz, est équivalente à la polarisation isotherme d'un matériau diélectrique dans lequel l'entropie du sous-système dipolaire (ΔS_D) diminue, elle est compensée par la suite par l'augmentation de l'entropie de phonons (ΔS_L). Ceci résulte en une augmentation de la température pour les deux systèmes considérés. Dans le procédé inversé, la

détente adiabatique d'un gaz et la suppression du champ électrique (dépolariation adiabatique) entraînent une diminution de la température du gaz et du matériau EC respectivement [29].

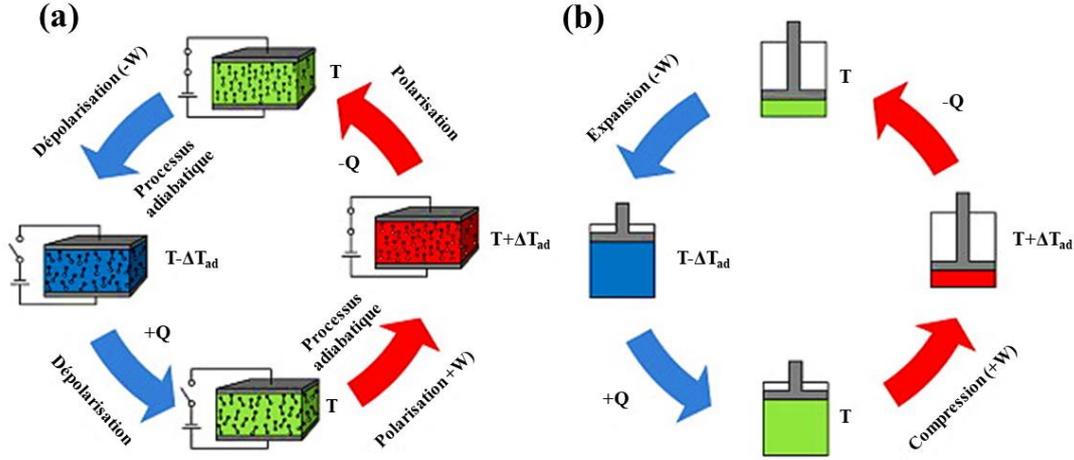


Figure 1.17 : Comparaison schématique du (a) cycle de refroidissement électrocalorique et (b) cycle classique de réfrigération à compression de vapeur [30].

III.2.2. Modélisation thermodynamique de l'EEC

La variation de la température électrocalorique ΔT_{EC} peut être obtenue en utilisant les relations thermodynamiques standard. En effet, la densité d'énergie libre de Gibbs (G) d'un diélectrique, peut être exprimée sous forme différentielle comme suit [31] :

$$dG = -SdT - x_i dx_i - P_i dE_i \quad \text{Eq.1.24}$$

Avec : T est la température, S est l'entropie, X est la contrainte, x est la pression, E est le champ électrique et P est la polarisation diélectrique.

En prenant deux variables constantes à la fois, on peut obtenir les expressions de S , X et D

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,E}, x_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,E}, P_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,X}, \quad \text{Eq.1.25}$$

La relation entre (S, T) et (P, E) est donnée en suivant l'équation de Maxwell par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{E,X} \quad \text{Eq.1.26}$$

En supposant que la contrainte X est constante, la variation de l'entropie au cours d'un processus adiabatique est donnée par :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT = 0 \quad \text{Eq.1.27}$$

À partir des équations (1.26) et (1.27), le changement de la température T sous un champ E sera exprimé par :

$$-\left(\frac{dT}{dE}\right)_S = \frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \frac{T}{c_E} p_E \quad \text{Eq.1.28}$$

Avec p_E est le coefficient pyroélectrique à champ électrique constant et $C_E = \rho c_E$ correspond à la capacité calorifique par unité de volume (en $J/(K m^3)$) qui peut être décrite par l'équation suivante :

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad \text{Eq.1.29}$$

La variation de la température adiabatique ΔT_{EC} pour un matériau électrocalorique peut être obtenue en intégrant l'équation (1.28) :

$$\Delta T_{EC} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{\rho c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad \text{Eq.1.30}$$

La variation isotherme de l'entropie ΔS_{EC} peut être décrite comme suit :

$$\Delta S_{EC} = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad \text{Eq.1.31}$$

III.2.3. Performances des systèmes de réfrigération électrocaloriques

Lorsque l'on souhaite réaliser un réfrigérateur électrocalorique, un choix précis du matériau électrocalorique le plus approprié à notre application est nécessaire. Dans cette partie, nous allons décrire les paramètres qui doivent nous guider pour le choix du matériau électrocalorique.

a- Coût d'élaboration

Un coût faible des composantes de base et des procédés de synthèse est nécessaire.

b- Stabilité

Le matériau doit être stable chimiquement et thermiquement, c'est à dire qu'il doit résister à l'atmosphère ambiante et aux hautes températures. On outre, une résistance à la corrosion est évidente.

c- Réfrigération respectueuse de l'environnement

Pour qu'il soit considéré comme écologique, le matériau doit répondre aux exigences environnementales. La directive européenne dite *RoHS (Restriction of Hazardous Substances)* implique le remplacement progressif de nombreuses substances dangereuses (plomb, cadmium, etc..) dans les dispositifs électroniques [25].

d- Température de transition

La température de transition est un critère curial pour le choix du matériau électrocalorique. Comme l'effet électrocalorique est plus marqué au voisinage de la transition de phase, la température de transition devra être au voisinage de la température de réfrigération souhaitée.

e- Nature de la transition

La nature de la transition de phase est l'un des facteurs pouvant influencer les performances des matériaux électrocaloriques. En effet, deux types de transitions peuvent être distingués : la transition du premier ordre associée à une variation brutale de la polarisation et à une chaleur latente contribuant à une grande variation d'entropie et donc une grande ΔT_{EC} sur un intervalle restreint de température autour de T_C , et la transition du second ordre généralement caractérisée par un faible effet électrocalorique, mais peut être obtenue sur un plus large intervalle de température autour de T_C (**figure 1.18**).

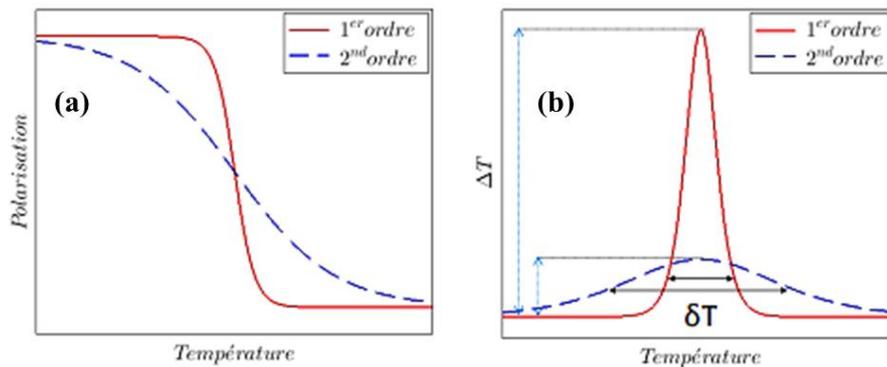


Figure 1.18 : Comparaison entre une transition du premier et du second ordre pour (a) la variation de la polarisation et (b) la variation de la température électrocalorique [32].

f- Amplitude de l'effet électrocalorique :

Le coefficient électrocalorique ou le rapport $\Delta T_{EC}/\Delta E$ doit être suffisamment grand. Ce paramètre est déterminé par la nature du matériau.

g- Coefficient de performance (COP)

Le coefficient de performance est un paramètre intéressant pour évaluer les performances de refroidissement du cycle et de son efficacité. Il est défini comme suit [33] :

$$COP = \frac{|Q|}{|W_{tot}|} = \frac{|\Delta S \times T|}{|W_{tot}|} \quad \text{Eq.1.32}$$

Où Q est la chaleur isotherme et W_{tot} est la densité d'énergie totale.

h- Capacité réfrigérante

La performance d'un matériau EC peut être également évaluée à travers une grandeur appelée "capacité réfrigérante" du matériau EC. Elle peut être estimée par l'expression suivante [34] :

$$RC = \Delta S_{max} \times \delta T_{FWHM} \quad \text{Eq.1.33}$$

Avec : ΔS_{max} est la valeur maximale de l'entropie et $\delta T_{FWHM} = T_c - T_f$ est le gradient de température entre le réservoir chaud et le réservoir froid du système de réfrigération.

III.2.4. Méthodes de mesures de l'EEC

La caractérisation des propriétés électrocaloriques d'un matériau EC, à savoir la variation adiabatique de la température ΔT_{EC} et la variation isotherme de l'entropie ΔS_{EC} , peut être réalisée selon deux méthodes, par une mesure directe ou une mesure indirecte. Ces deux méthodes sont illustrées sur le schéma de la **figure 1.19**.

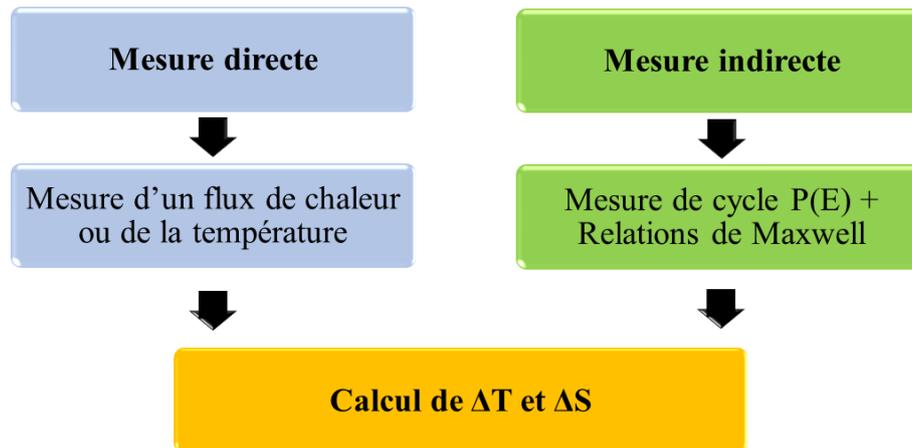


Figure 1.19 : Méthodes pour déterminer la réponse électrocalorique.

L'approche directe consiste en la mesure de la variation de température lors de l'application ou la suppression du champ électrique, à l'aide d'un capteur de température ou par thermographie infrarouge par exemple, ou en la mesure du flux de chaleur absorbé ou généré par le matériau lors de la suppression ou l'application du champ électrique.

L'approche indirecte consiste à mesurer la polarisation P en fonction du champ électrique et de la température basée sur l'équation de Maxwell pour calculer indirectement la variation adiabatique de la température par effet EC (équation 1.30) ou la variation isotherme de l'entropie (équation 1.31).

Dans le présent travail, nous avons utilisé la méthode indirecte pour évaluer la réponse électrocalorique de nos échantillons.

IV. Familles des matériaux

Nombreux sont les matériaux qui peuvent être utilisés comme dispositifs de stockage d'énergie électrique ou comme dispositifs de refroidissement. Ces matériaux peuvent être présenter sous forme de matériaux massifs (les monocristaux et les céramiques) ou sous forme de couches minces.

IV.1. Matériaux massifs

Les matériaux massifs sont les plus étudiés à l'époque, en raison de la maîtrise des méthodes d'élaborations. Ils sont considérés comme de bons isolants électriques. Néanmoins, ils possèdent en général une faible rigidité diélectrique et tension de claquage limitant l'intensité des champs électriques que l'on peut leur appliquer.

IV.1.1. Céramiques

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration [35]. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de cristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en **figure 1.20**.

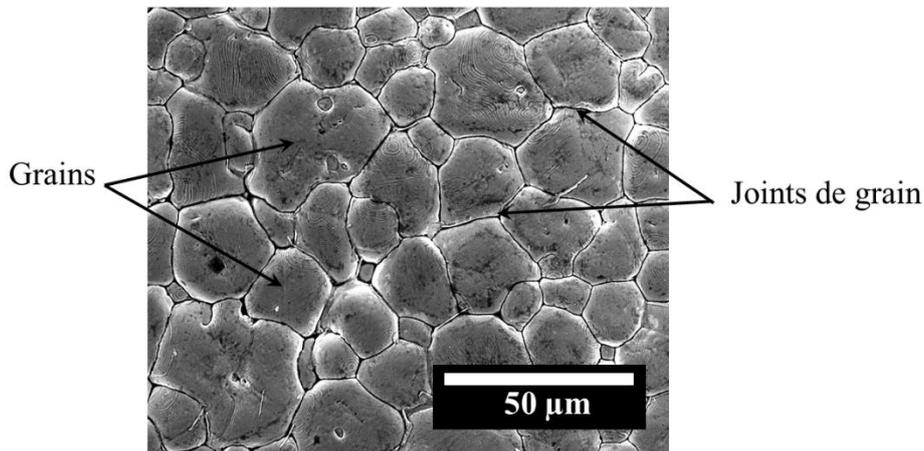


Figure 1.20 : Microstructure typique d'une surface céramique qui illustre les grains et les joints de grains.

IV.1.2. Monocristaux

Un monocristal ou matériau monocristallin est un matériau solide constitué d'un unique cristal, formé à partir d'un seul germe [36]. Les monocristaux, à la différence des céramiques, nécessitent des méthodes de fabrication plus délicates qui rendent leur coût généralement plus élevé. Compte tenu de leur coût moins élevé, les céramiques sont préférées aux monocristaux pour les applications.

IV.2. Couches minces

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres, déposée sur un autre matériau, appelé "substrat" [37].

Les méthodes de dépôt utilisées visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur, de la structure et l'orientation des couches formées. Celles-ci se classent en deux sous-catégories générales : chimiques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt en couche atomique (ALD) et sol-gel/spin coating sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre suivant, et physiques telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD), évaporation sous vide et ablation laser , etc..

La croissance des grains dépend essentiellement du substrat et la méthode de dépôt des couches minces utilisés. Le processus de croissance subdivise les couches minces en 3 catégories [13] :

- Couche mince polycristalline :

Dans ce cas, l'orientation des grains du matériau est aléatoire. Cependant, une croissance polycristalline peut déjà montrer l'apparition d'une ou plusieurs orientations préférentielles (croissance majoritairement selon l'un des axes cristallographiques).

- Couche mince texturée :

Lorsque la croissance des grains est réalisée suivant un axe bien précis, on obtiendra alors une couche appelée texturée.

- Couche mince épitaxiale :

Lorsque les grains s'orienteront tous selon trois axes, organisés selon les axes du substrat, une croissance épitaxiale sera obtenue.

Les différents types de croissance sont illustrés ci-dessous (**figure 1.21**).

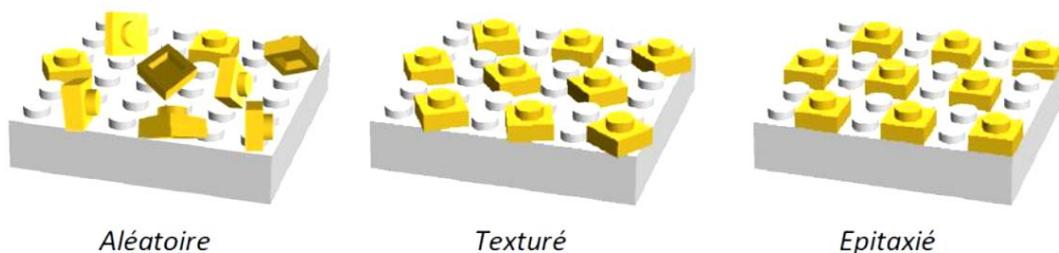


Figure 1.21 : Représentation schématique des différents types de croissance des couches minces [13].

- Films nanostructurés unidimensionnels (1D) verticalement alignés

En raison de la tendance récente à l'intégration, à la haute performance, et à la miniaturisation, beaucoup d'efforts ont été consacrés aux nanomatériaux ferroélectriques tels que les films ultra minces, les nanofils, les nanorods et les nanotubes. Parmi ceux-ci, les films nanostructurés unidimensionnels (1D), spécifiquement les réseaux (1D) verticalement alignés ont montré de

nombreuses propriétés uniques, notamment un grand rapport surface/volume, et une forte dépendance des propriétés physiques et ferroélectriques de leur orientation (propriétés hautement anisotropes) [38]. En outre, l'alignement unidirectionnel des nanobâtonnets le long de la direction du champ électrique appliqué permet d'améliorer la constante diélectrique des matériaux. Par conséquent, ces réseaux (1D) alignés présentent un grand potentiel d'incorporation dans les dispositifs électroniques pour le stockage et la conversion d'énergie.

V. Matériaux exploités

V.1. Titanate de baryum : BaTiO₃ (BT)

Le titanate de baryum BaTiO₃ est parmi les matériaux ferroélectriques les plus étudiés. Il a suscité un grand intérêt en raison de ses excellentes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ainsi que sa bonne stabilité chimique et mécanique. Le BaTiO₃ est largement utilisé dans le domaine de la microélectronique pour des applications telles que les capteurs, les condensateurs et les dispositifs de stockage de l'énergie électrique, et ce, grâce à sa permittivité diélectrique élevée et à ses faibles pertes diélectriques. En outre, il est écologique et présente des propriétés électrocaloriques intéressantes [10].

Le BaTiO₃ appartient à la famille des pérovskites. La **figure 1.22** montre l'empilement des atomes de la structure pérovskite non polaire du matériau BaTiO₃.

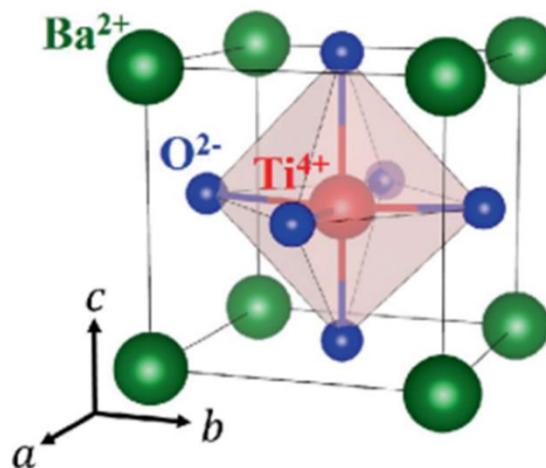


Figure 1.22 : Structure pérovskite de symétrie cubique du matériau BaTiO₃ [15].

À hautes températures ($T > 120^{\circ}\text{C}$), BaTiO₃ est dans l'état paraélectrique et présente une structure cubique, dont les cations de baryum occupent le site A tandis que le titane est au centre de la maille unitaire en site B. En diminuant la température, les paramètres de maille changent et en dessous de la température de Curie, la maille cubique se déforme et une phase ferroélectrique polaire de symétrie tétragonale se manifeste autour de 120°C . Avec la

diminution de la température, deux autres phases ferroélectriques polaires se dévoilent et BT passe vers une phase orthorhombique à 5°C qui à son tour laisse la place à une phase rhomboédrique à -90°C (**figure 1.23**).

La structure cubique ne présente aucun moment dipolaire électrique local. L'établissement de la phase tétragonale est dû à un déplacement du Ti le long de l'un des axes C4 de la maille cristalline. Ce déplacement se réoriente le long de l'un des axes C2 de la maille dans la phase orthorhombique, et suivant l'un de ses axes C3 dans la phase rhomboédrique. Il faut noter que la direction de polarisation spontanée est donnée par la direction du déplacement du Ti qui est associé à des déformations des octaèdres d'oxygènes et du réseau du baryum.

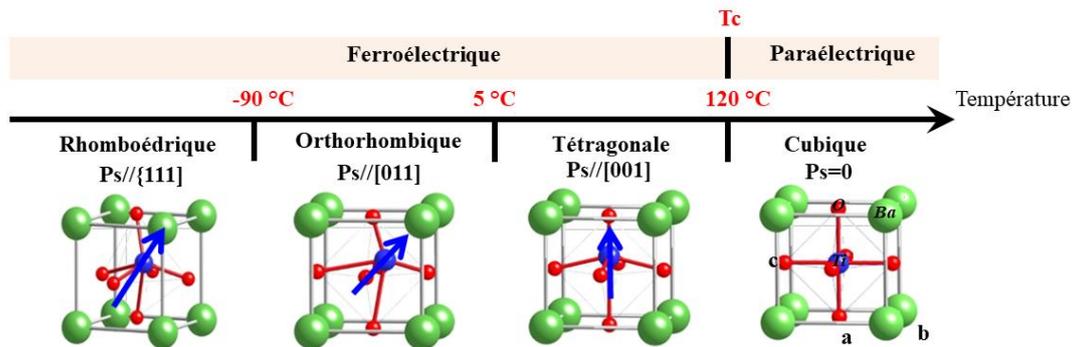


Figure 1.23 : Représentations des transitions de phase subie par le BaTiO_3 en fonction de la température [39].

Les transitions de phase s'accompagnent d'une modification de la polarisation spontanée et conduit à l'apparition d'un maximum local dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique (**figure 1.23**). Ainsi, on peut distinguer trois pics correspondant aux trois transformations cristallographiques. La transition ferroélectrique-paraélectrique est marquée par un saut très important de la permittivité diélectrique.

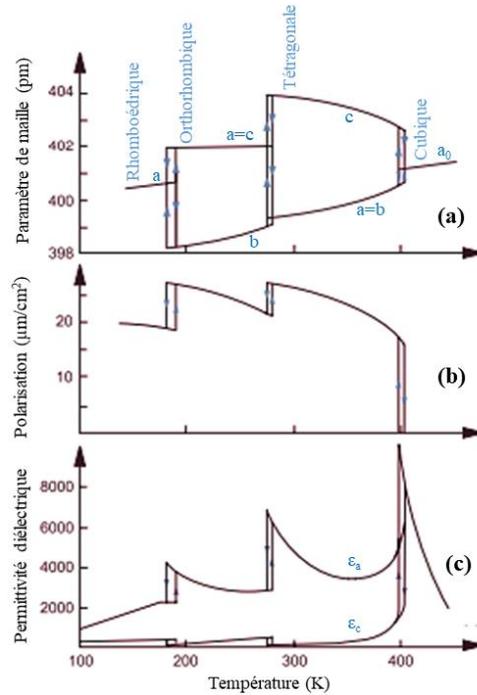


Figure 1.24 : Évolution des propriétés de BaTiO_3 en fonction de la température, démontrant le changement des paramètres de maille (a), la polarisation (b) et la permittivité diélectrique (c) [40].

V.2. Solutions solides dérivées de BaTiO_3

De nos jours, le développement des matériaux multifonctionnels exempts du plomb à base de BaTiO_3 a suscité un grand intérêt scientifique, à cause de leurs nombreuses applications technologiques respectueuses de l'environnement. On note ainsi une augmentation de travaux sur des systèmes sans plomb comme alternatives pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des technologies de refroidissement. Parmi ces systèmes, on trouve le système $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (BCZT) où l'incorporation de Calcium (Ca) et de Zirconium (Zr) s'avère intéressante pour améliorer les propriétés diélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques et plus particulièrement l'effet électrocalorique grâce à l'existence d'une zone ou frontière de transition de la phase morphotropique (PM), où deux phases ferroélectriques (ou plus) coexistent [41].

- Solution solide de BCZT

Le système BCZT présente un grand intérêt pour ses propriétés spécifiques : une température de Curie modulable par la variation du taux de Zr^{4+} incorporé à la place de Ti^{4+} , une dépendance au champ électrique de la permittivité diélectrique, ainsi qu'un changement de comportement ferroélectrique le long de la solution solide.

Plusieurs travaux ont été réalisés pour augmenter la performance des matériaux de BaTiO_3 . Par conséquent, des substitutions chimiques sur les sites Ba^{2+} et Ti^{4+} sont effectuées. La préparation des solutions solides de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT) par la substitution de BaTiO_3 par Ca^{2+} a été largement étudié, en raison de leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et électrocaloriques intéressantes. Cette substitution provoque une légère modification de la température de Curie T_C [41]. En outre, l'introduction de Zr^{4+} dans le BCT pour former le système $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (BCZT), permet d'élargir le réseau cristallin du matériau en raison de la différence de rayon assez importante entre Zr^{4+} (0,72 Å) et Ti^{4+} (0,605 Å). Par conséquent, la distorsion du réseau conduit à l'amélioration de l'effet électrocalorique dans les matériaux de BCZT [41]. Asbani et al. [42] ont montré que l'ajout du Zr dans la solution solide $\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{O}_3$ (BCT) a amélioré le coefficient électrocalorique ($\Delta T_{EC}/\Delta E$), qui passe de 0,15 K mm/kV pour BCT à 0,34 K.mm/kV pour $\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Ti}_{0,96}\text{Zr}_{0,04}\text{O}_3$ au voisinage de la température de transition FE-PE.

Liu et al. (**figure 1.25 (a)**) [43] furent les premiers à avoir étudié le diagramme de phase du système $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$. Deux transitions de phases ont été mises en évidence pour la composition $x = 0,5$, avec la présence d'un point triple (PT) où les trois phases rhomboédrique, quadratique et cubique coexistent. Quatre ans plus tard, Keeble et al. [44], ont réexaminé le diagramme de phase du même système et ont mis en évidence une nouvelle phase orthorhombique intermédiaire au-delà de la composition $x = 0,5$, comme on peut le constater dans le diagramme représenté sur la **figure 1.25 (b)**.

Récemment, Liu et Ren ont montré que les solutions solides ternaires de formule générale $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ présentent, pour certaines compositions, une réponse piézoélectrique géante. Une attention particulière a été accordée à la composition $0,5\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{-}0,5\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) ou $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (50BCZT), pour laquelle les propriétés physiques telles que la permittivité diélectrique et la réponse piézoélectrique sont considérablement améliorées à la frontière de phase morphotropique [45].

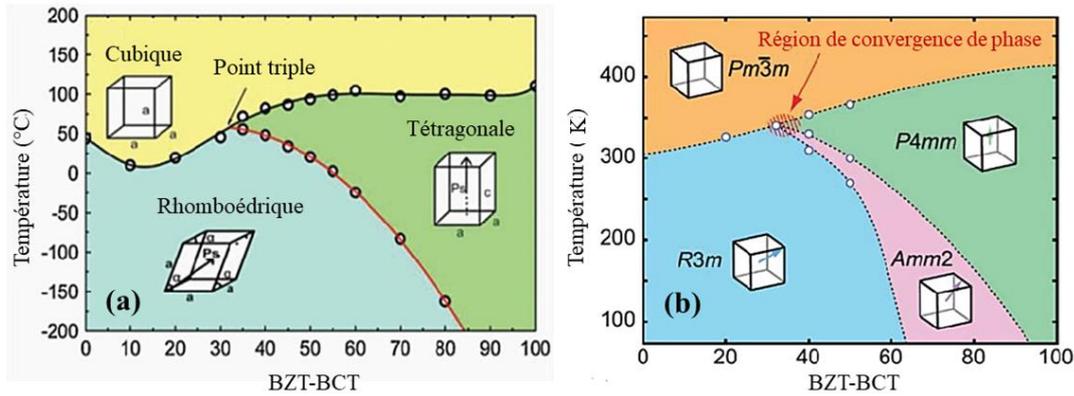


Figure 1.25 : Diagramme de phase de BCZT rapporté par : (a) Liu et al [43] ; (b) Keeble et al [44].

VI. Propriétés électrocaloriques et de stockage d'énergie électrique

Les propriétés diélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie électrique des matériaux de BT et de BCZT dépendent fortement de la composition, des méthodes de synthèse et de ses paramètres expérimentales (temps et température de réaction et des traitements thermiques), des modifications chimiques (substitution et dopage), de la température de mesure, du champ électrique appliqué (réorientation des domaines).

- Stockage d'énergie électrique

Cai et al. [46] ont préparé une série de céramiques de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode sol-gel, avec des tailles des grains différentes grâce à un changement de la température de frittage. Ils ont constaté qu'au voisinage de T_C , la céramique qui présente la taille de grains la plus petite présente la W_r la plus élevée ($\sim 72 \text{ mJ/cm}^3$). Ce résultat a été expliqué par la formation des nanorégions polaires dans cette céramique. Une autre méthode de synthèse (*solide state*) a été utilisée par Shi et al. [47] pour préparer des céramiques de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. Ils ont trouvé une densité d'énergie récupérable de l'ordre de $0,23 \text{ J/cm}^3$ pour un champ électrique appliqué de 80 kV/cm .

Par ailleurs, Reddy et al. [48] ont préparé des films minces de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ déposés sur des substrats de $\text{Pt}(100)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et recuits à 700°C et 800°C . Ils ont arrivé à atteindre une densité d'énergie récupérable W_r élevée, soit $64,8 \text{ J/cm}^3$ et une efficacité de stockage d'énergie de 73 % à 2000 kV/cm pour le film recuit à 800°C .

- Effet électrocalorique

L'effet de la concentration du calcium sur la réponse électrocalorique de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ avec $x = 0,05 ; 0,10 ; 0,15$ et $0,20$ a été étudié par Kaddoussi et al. [49]. Ils ont constaté que la faible concentration de Ca a permis d'avoir une réponse électrocalorique

maximale $\zeta = 0,26$ K.mm/kV sous un champ électrique de 8 kV/cm. D'autre part, Singh et al. [50] se sont intéressés à $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ($x = 0,05, 0,08$ et $0,1$). Ils ont trouvé que la meilleure réponse EC est obtenue pour $x = 0,08$. En outre, Asbani et al. [42] ont étudié la réponse électrocalorique de $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ avec $x = 0 ; 0,02 ; 0,04 ; 0,06 ; 0,08$ et $0,1$. La meilleure variation $\Delta T_{EC} = 0,27$ K a été observée à $x = 0,04$ sous un champ électrique de 7,95 kV/cm. De plus, Patel et al. [51] ont étudié l'EEC pour le système $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ avec $x = 0 ; 0,05 ; 0,1 ;$ et $0,15$. Le meilleur résultat ($\Delta T_{EC} = 0.86$ K) a été observé sous un champ électrique de 37 kV/cm pour $x = 0,1$. Par ailleurs, Bai et al. [34] ont étudié l'EEC dans le système de composés $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.82})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.775}\text{Ca}_{0.225}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.82})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.775}\text{Ca}_{0.225}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}(\text{Zr}_{0.06}\text{Ti}_{0.94})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.805}\text{Ca}_{0.195}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}(\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.86})\text{O}_3$. La meilleure réponse électrocalorique a été observée dans le composé $\text{Ba}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}(\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.86})\text{O}_3$ avec une valeur de $\Delta T_{EC} = 0,3$ K sous 20 kV/cm, près du point triple avec la coexistence des phases tétragonale, rhomboédrique et cubique. Cependant, Bai et al. [52] ont étudié des films épais multicouches de BaTiO_3 préparés par la méthode du *tape-casting*, avec une épaisseur de 1,4 μm . Une large réponse EC ($\Delta T_{EC} = 4$ K) a été observée à 80°C et sous 352 kV/cm.

VII. Contexte, objectifs et motivations de travail de thèse

Notre équipe de recherche a développé ses travaux autour de diverses pérovskites, et ce depuis une dizaine d'années. Elle s'est particulièrement intéressée à la synthèse par diverses techniques des matériaux ferroélectriques sans plomb, dérivés des pérovskites BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ti}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. Les travaux antérieurs effectués sur les différentes solutions solides nous ont permis d'optimiser les conditions de synthèse.

Le travail présenté dans cette thèse se veut une continuité et un chaînon de plus à des travaux déjà effectués et publiés par notre groupe de recherche sur le matériau $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ et a pour objectifs :

- de préparer des céramiques de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ par deux méthodes de synthèse (sol-gel et électrofilage) avec une optimisation des conditions de frittage ;
- d'étudier leurs propriétés microstructurales, diélectriques, ferroélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie électrique ;
- de préparer et optimiser des dépôts des couches minces de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode sol-gel / spin coating ;
- d'analyser leurs propriétés microstructurales, diélectriques et de stockage d'énergie.

- de préparer des films minces nanostructurés de BaTiO₃ par la méthode hydrothermale grâce au contrôle de la croissance cristalline. Cette technique doit permettre de réaliser des films présentant des propriétés nouvelles et améliorées. Jusqu'à ce jour, le nombre de publications sur les films minces nanostructurés de BaTiO₃ est très limité.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, une vue générale sur les matériaux pérovskites et leurs propriétés diélectriques, et ferroélectriques a été présentée en mettant accent sur leurs applications de refroidissement par effet électrocalorique et de stockage d'énergie électrique. Ensuite, nous avons exposé un état de l'art des matériaux ferroélectriques à base de BaTiO₃ et de BCZT, et mis en exergue l'influence remarquable de la substitution en sites A et B et de l'architecture des matériaux choisis sur l'amélioration de leurs propriétés électrocaloriques et de stockage d'énergie. Enfin, le contexte et les objectifs de ce travail de thèse ont été établis et présentés.

Chapitre 2

Méthodes de synthèse et techniques d'analyse

Introduction

Ce chapitre a pour objet la présentation des différentes méthodologies expérimentales d'élaboration et des techniques mises en œuvre pour la caractérisation des matériaux utilisés durant ces travaux. Une première partie sera consacrée aux méthodes d'élaboration des nanopoudres céramiques. Dans la deuxième et la troisième partie, nous présenterons les technologies de fabrication des céramiques et des films minces respectivement. Enfin, nous présenterons les techniques d'analyse et de caractérisation structurales, morphologiques et électriques utilisées.

I. Procédés de fabrication des nanomatériaux

Deux approches peuvent être considérées dans la synthèse des nanomatériaux, appelées « top-down » et « bottom-up » (**figure 2.1**). Dans l'approche de type « top-down » ou « méthode descendante » (du haut vers le bas), les nanomatériaux sont obtenus en réduisant les dimensions du matériau source jusqu'à l'obtention d'un objet de taille nanométrique. Cette approche incite principalement l'utilisation de méthodes mécaniques [53].

Au contraire, l'approche dite « bottom-up » ou « méthode ascendante » (du bas vers le haut) correspond aux techniques d'élaboration qui consistent à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage des atomes, des molécules ou des agrégats se fait d'une façon contrôlée et précise, permettant l'élaboration de matériaux à une échelle nanométrique dont la structure est parfaitement maîtrisée.

Dans l'approche « bottom-up », les méthodes d'élaboration peuvent être distinguées selon deux grandes catégories : les techniques à haute température et celles à basse température. Cette distinction naît d'une préoccupation économique. Les méthodes décrites par la suite sont classées dans cette approche.

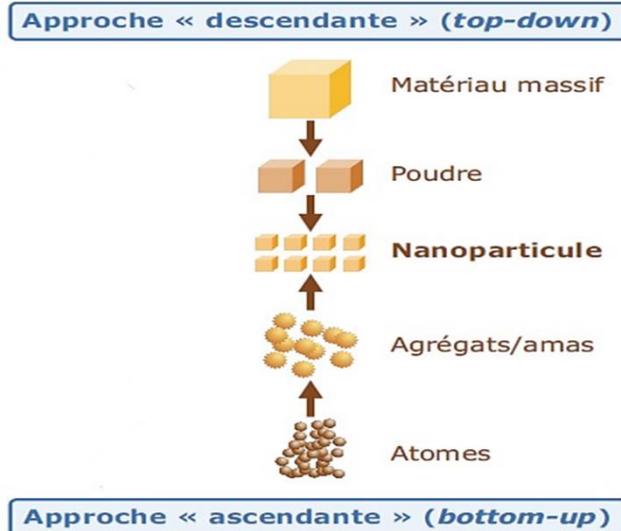


Figure 2.1 : Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux [54].

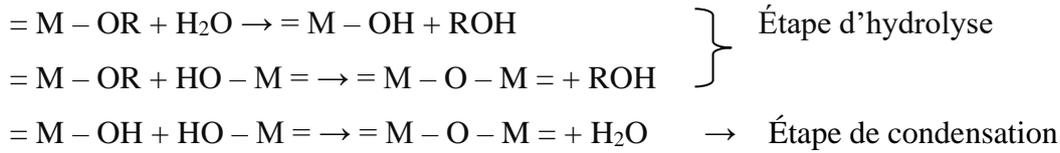
I.1. Méthodes de synthèse des nanopoudres céramiques de BCZT

Les propriétés des matériaux de BCZT dépendent strictement de sa structure cristalline et de sa morphologie. Ces derniers sont liés, d'une part, au choix de la composition et d'autre part, à la technique de synthèse utilisée. Dans le cas de la méthode ascendante, on distingue communément deux procédés d'élaboration des poudres selon la microstructure souhaitée : le procédé sol-gel et la synthèse par électrofilage « *electrospinning* ». Dans tous les cas, l'objectif d'un procédé donné consiste à contrôler la taille et l'architecture des particules constituant le matériau afin de mieux maîtriser et améliorer ses propriétés. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons brièvement ces deux protocoles choisis pour l'élaboration de nos céramiques et films de BCZT ainsi que le procédé hydrothermal pour la synthèse des films nanostructurés de BT sous forme de bâtonnets.

I.1.1. Procédé de sol-gel (nanopoudres 0D)

La technique correspond à l'abréviation de « solution gélification ». Cette synthèse est l'une des méthodes les plus utilisées pour synthétiser des nanoparticules sphériques (0D) de BCZT.

Le procédé sol-gel est une méthode chimique en solution à basse température, qui est utilisée pour la synthèse de diverses nanostructures, en particulier, les nanoparticules d'oxydes métalliques (MO). Ce procédé se base sur la transformation d'une solution de sel ou d'alcoxyde métallique en suspension colloïdale (sol). Principalement, le procédé se déroule en deux étapes essentielles. Le sel métallique ou l'alcoolate en solution est hydrolysé pour former des hydroxydes. Cette hydrolyse sera suivie de la condensation des hydroxydes par élimination d'eau pour former un réseau (M – O – M) [55].



Où M est un cation métallique et R un groupe organique alkyl.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la gélification du sol, cette dernière peut être complète ou partielle. Dans le cas de la gélification partielle, un sol sous forme d'un liquide plus ou moins visqueux est préparé, et qui peut être déposé sur un substrat et traité thermiquement pour obtenir des films cristallins denses (cette technique sera présentée en détail dans la partie **I.3.2**). Un gel rigide est obtenu dans le cas de la gélification complète du sol. En fonction du mode de séchage, le gel peut se transformer en différents types de matériaux.

- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. Le xérogel pourra être transformé par frittage en matériau dense ;
- Aérogel : séchage en conditions supercritiques n'entraînant peu ou pas de rétrécissement de volume ;
- Cryogel : séchage à basse température permettant d'obtenir des réseaux macroporeux.

Lorsque la viscosité du sol est ajustée par l'ajout d'un polymère, des fibres céramiques peuvent être produites par électrofilage (cette technique sera détaillée dans la partie suivante **I-1-2**). Les différentes étapes du processus sol-gel pour contrôler la morphologie finale du produit sont décrites dans la **figure 2.2**.

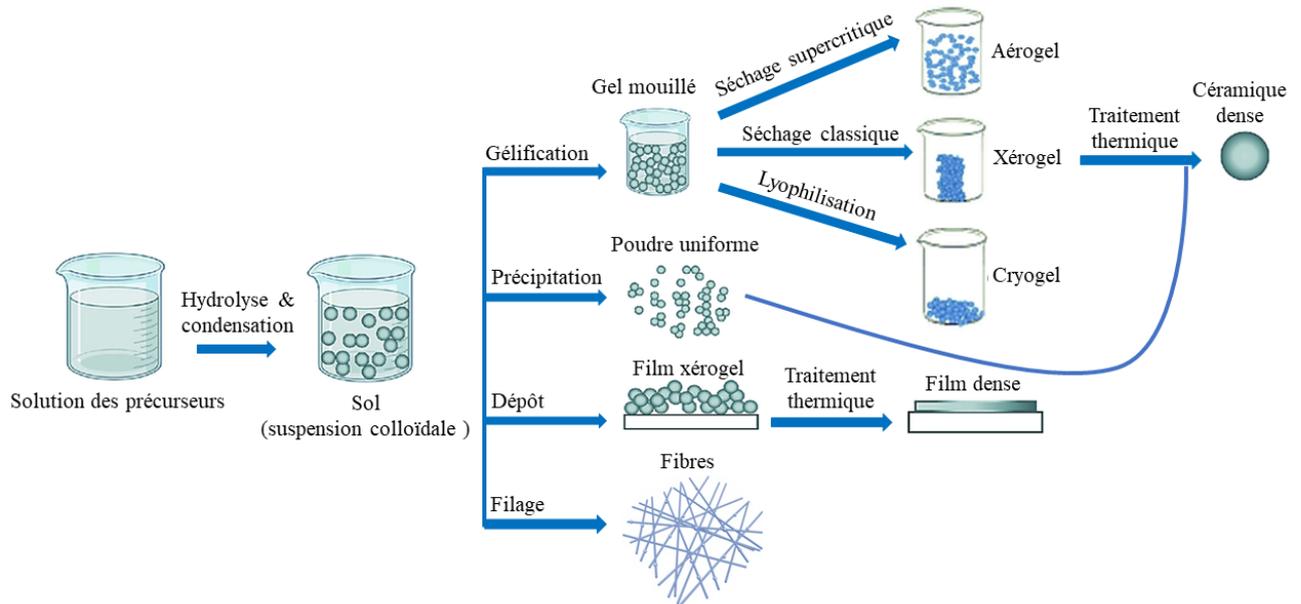


Figure 2.2 : Différentes étapes du processus sol-gel.

I.1.2 Synthèse par électrofilage « *electrospinning* » (1D)

La technique d'électrofilage « *electrospinning* » a été développée au cours de la dernière décennie (à partir de 2012) pour la fabrication de fibres continues à l'échelle submicronique ou nanométrique. Cette méthode est utilisée pour fabriquer des nanofibres de polymères, de métaux, de céramiques et de composites grâce aux forces électriques. Elle consiste à étirer des fibres de polymères fondues en les soumettant à un champ électrique. Le processus ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques de coagulation ou de températures élevées pour produire des fils solides à partir d'une solution. Cela rend le procédé particulièrement adapté à la production de fibres utilisant des molécules larges ou complexes. L'autre avantage de l'électrofilage est qu'il ne nécessite pas de processus de fonctionnalisation, il a seulement besoin d'un solvant qui peut disperser ou dissoudre le précurseur (nanoparticules ou sol) et le polymère [56].

Lorsqu'une tension électrique est appliquée à une gouttelette d'une solution précurseurs-polymère, le corps du sol se charge en électricité, et la force de répulsion électrostatique s'oppose alors à la tension de surface, forçant la gouttelette à s'étirer et se déformer en une structure de forme conique connue sous le nom de cône de Taylor. Le jet de liquide s'éjecte, s'évapore et s'allonge, formant un filament continu qui se dépose aléatoirement sur la surface du collecteur. Si la cohésion moléculaire du sol est suffisamment élevée, il n'y aura pas de rupture de flux et un jet chargé du sol est formé (si une rupture a lieu, des gouttelettes sont électro-pulvérisées) (figure 2.3) [56].

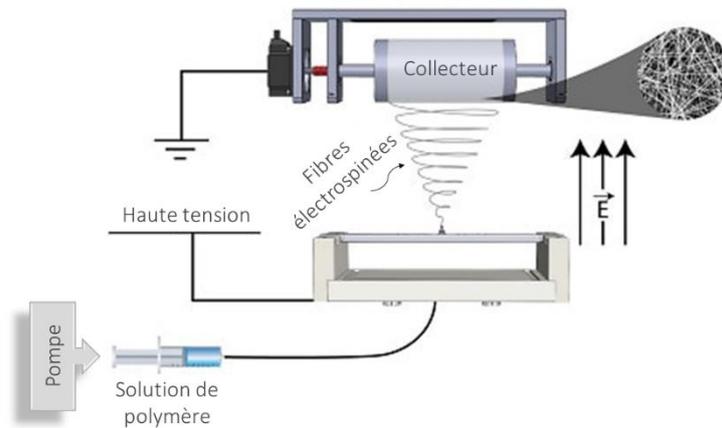


Figure 2.3 : Vue schématique du processus d'électrofilage [57].

L'électrofilage dépend essentiellement des forces électrostatiques élevées. Des modifications de plusieurs facteurs permettent la création de fibres aux structures et propriétés uniques, parmi elles, on cite [58] :

- Le poids moléculaire, la nature du polymère ;
- Les propriétés de la solution (viscosité, concentration, conductivité, tension de surface, nature et volatilité du solvant) ;
- Le potentiel électrique, le débit.
- La distance entre le capillaire et la surface du collecteur ;
- Les paramètres ambiants (température, humidité et vitesse de flux d'air dans la chambre) ;
- Le type et la taille du collecteur ;
- Le type et le diamètre de l'aiguille.

I.2. Technologies de fabrication des céramiques ferroélectriques massives

On considère comme produit céramique tout objet obtenu par compaction d'une poudre céramique à la forme désirée puis consolidation par frittage à haute température.

I.2.1. Broyage

Avant d'entamer l'étape de compactage des poudres sous forme de pastilles, un broyage des particules de manière intime et homogène est nécessaire, car l'homogénéité du matériau fini en dépendra fortement. Il faut généralement agir sur des durées assez longues.

I.2.2. Mise en forme (compactage)

En raison de leurs propriétés, ce processus sert à consolider les poudres. Au cours de cette opération, on obtient la céramique crue qui est constituée de grains placés les uns à côté

des autres avec une microstructure parfaitement définie, la plus dense et la plus homogène possible, afin d'en maîtriser au mieux l'évolution de la microstructure lors du frittage.

I.2.3. Frittage

a. Généralités

Le frittage est un processus physico-chimique qui consiste en la consolidation, par action de la chaleur, d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Il dépend essentiellement du cycle thermique (vitesse de montée, durée et température de palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [59]. Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (**figure 2.4**).

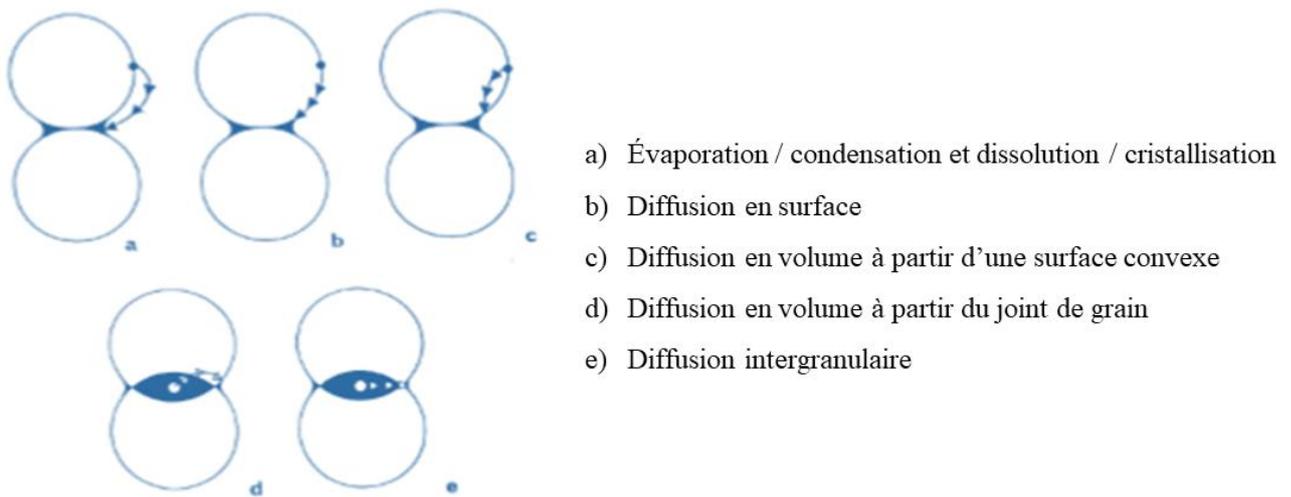


Figure 2.4 : Mécanismes de transfert de matière [59].

Ce phénomène est généralement accompagné de :

- La diminution des dimensions initiales (retrait) de la céramique et augmentation de sa masse volumique.
- La croissance des liaisons entre les particules et donc augmentation de la rigidité du matériau.
- La réduction de l'énergie globale du système provoqué par le grossissement des grains [60].

Notons que la température de frittage doit être toujours inférieure à celle de fusion du matériau, mais suffisamment élevée pour permettre la consolidation de ce dernier.

Du point de vue expérimental, le cycle de frittage conventionnel comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage (montée), ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement (descente). Il faut noter que les vitesses de chauffage et de refroidissement doivent être contrôlées afin d'éviter la fissuration du matériau.

b. Différentes étapes de frittage

Le processus de densification en phase solide se décrit en trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage : étape initiale, intermédiaire et finale (**figure 2.5**).

Étape initiale : elle décrit la transformation du cru (assemblage des grains compactés, de faible compacité) en un matériau qui présente une certaine tenue mécanique. Lors de cette étape, la diffusion en surface entraîne la consolidation du compact. Ce phénomène se termine à environ 65-70% de densité relative.

Étape intermédiaire : Elle constitue la plus grande partie du processus de densification. Elle correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte. Elle s'accompagne d'une densification importante et entraîne la création des pores emprisonnés dans le matériau (porosité fermée). À ce stade, la densité relative atteinte est d'environ 92%.

Étape finale : Elle prend place à partir des densités relatives de l'ordre de 92%. Cette étape conduit à l'élimination quasi-complète de la porosité fermée. La densification est ralentie, alors que le grossissement des grains devient important [61].

Croissance granulaire

La croissance granulaire consiste en une augmentation de la taille moyenne des grains dans un matériau. Elle prend place généralement lors des derniers stades du frittage. Elle est freinée par la porosité présente le matériau. Les pores, le plus souvent situés au niveau des joints de grains, exercent une force de freinage sur ceux-ci, diminuant ainsi leur vitesse de déplacement [61].

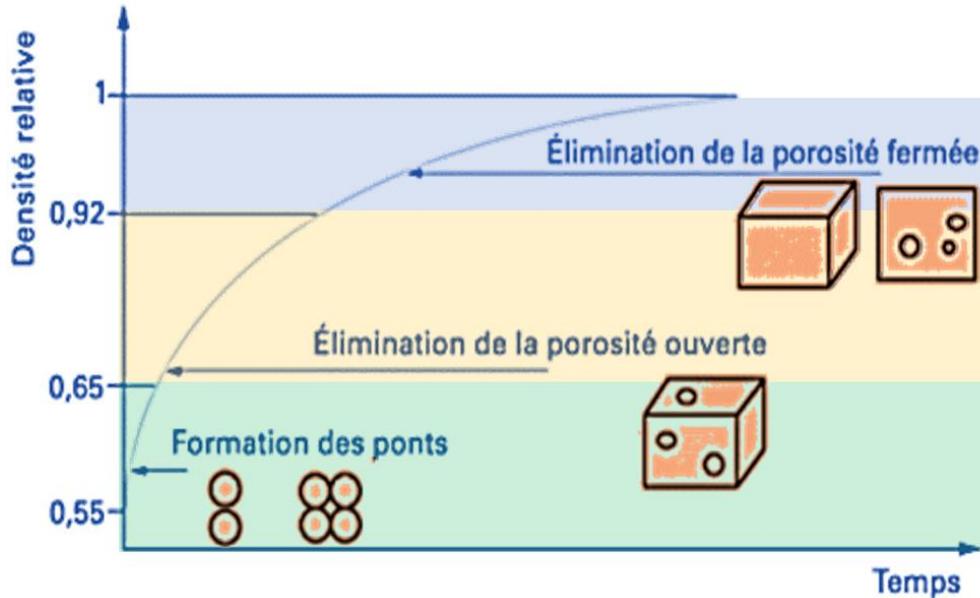


Figure 2.5 : Évolution de la densité relative d'un comprimé cru au cours du frittage.
Illustration des trois étapes du frittage conventionnel [61].

c. Paramètres influant le frittage

Le procédé de frittage est régi par les paramètres suivants :

- Temps & température

Plus la température est haute, plus court est le temps de frittage nécessaire pour atteindre le degré désiré de liaison entre les particules de la poudre comprimée. Ceci constitue un dilemme, car du point de vue d'efficacité en production, un temps de frittage plus court serait préférable, mais cela implique de hautes températures de frittage, donc un frittage moins économique, du fait d'un coût de maintenance des fours plus élevé [62].

- Structure géométrique des particules de poudre

Les poudres fines ou à grandes surface spécifiques frittent plus vite que les poudres compactes plus grosses. Le dilemme est que les poudres plus fines sont plus difficiles à comprimer que les grosses, et les comprimés faits à partir de poudres plus fines ont un retrait plus important au frittage que ceux conçus avec les poudres plus grosses [62].

I.3. Méthodes de dépôt des films minces (2D)

La préparation d'un film mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse des films minces peuvent être chimiques ou physiques (**figure 2.6**).

Pour notre cas, nous allons nous concentrer sur la description de deux techniques de dépôt chimique en milieu liquide, à savoir : le dépôt par centrifugation pour synthétiser des

films denses, ainsi que le dépôt par la méthode hydrothermale pour préparer les films minces nanostructurés.

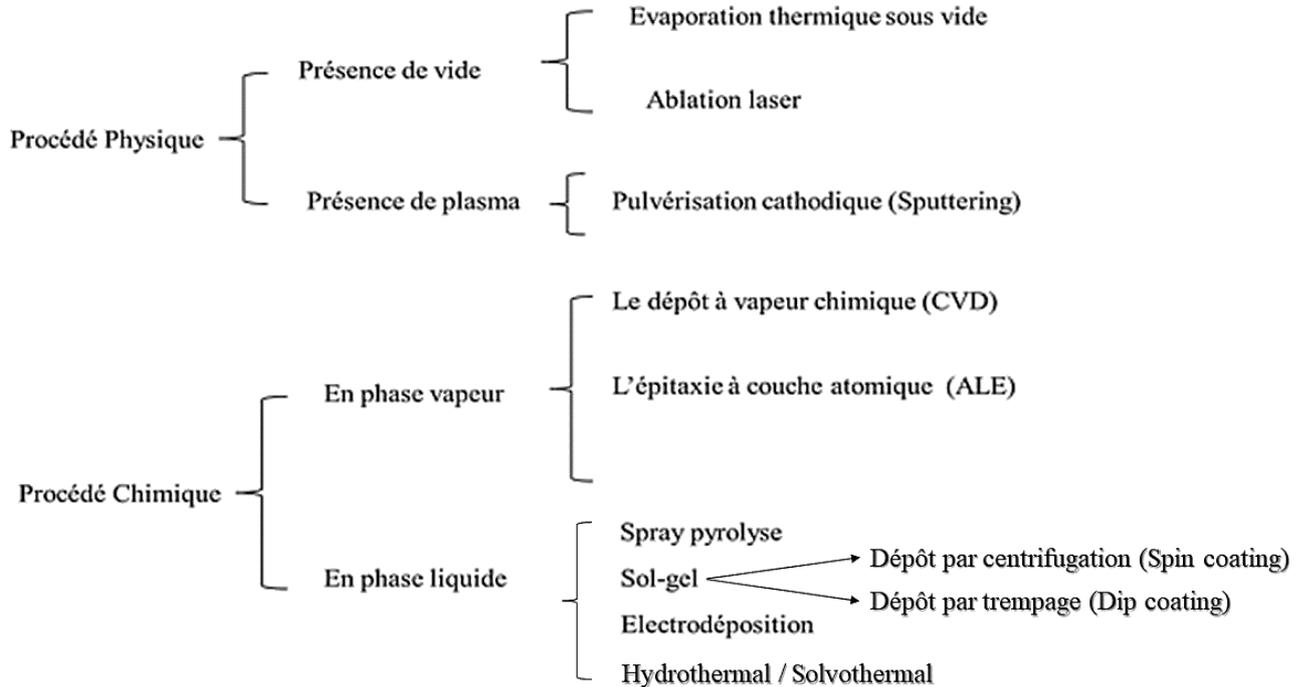


Figure 2.6 : Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces [63].

I.3.1. Dépôt par centrifugation « *spin-coating* » (Films minces denses)

Cette technique est largement utilisée pour réaliser des revêtements sous forme de films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à étaler un sol de précurseurs par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée. Le procédé commence tout d'abord par un dépôt d'une faible quantité du sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet, l'augmentation de la vitesse de rotation permet de créer des forces de centrifugation qui engendrent un amincissement de la couche déposée, le rejet de l'excès de solution et le retrait rapide du solvant (**figure 2.7**). La dernière étape consiste à éliminer la matière organique et densifier le film par des cycles de traitement thermique (séchage, pyrolyse et frittage). Ce cycle est ensuite répété jusqu'à l'atteinte de l'épaisseur désirée [64].

La microstructure des films est contrôlée par les paramètres physico-chimiques qui sont liés à la solution sol-gel (concentration, additifs utilisés, nature des solvants et viscosité), les paramètres qui dépendent du procédé de la mise en forme (vitesse, accélération, et temps de rotation) et enfin aux traitements thermiques. Cette dernière étape est très importante pour limiter les phénomènes de fissuration, contrôler la taille des pores et la cristallinité des films. Tous ces paramètres influenceront par la suite les propriétés électriques des films.

La synthèse des films minces de BCZT par le procédé sol-gel couplé à la méthode dite de *spin-coating* a été choisie, car elle présente beaucoup d'avantages à savoir l'utilisation d'une faible quantité de produit pour déposer sur de grandes surfaces, un contrôle rigoureux de la microstructure des films et un temps de dépôt réduit. Ainsi, ce procédé est peu coûteux et facile à mettre en œuvre [65].

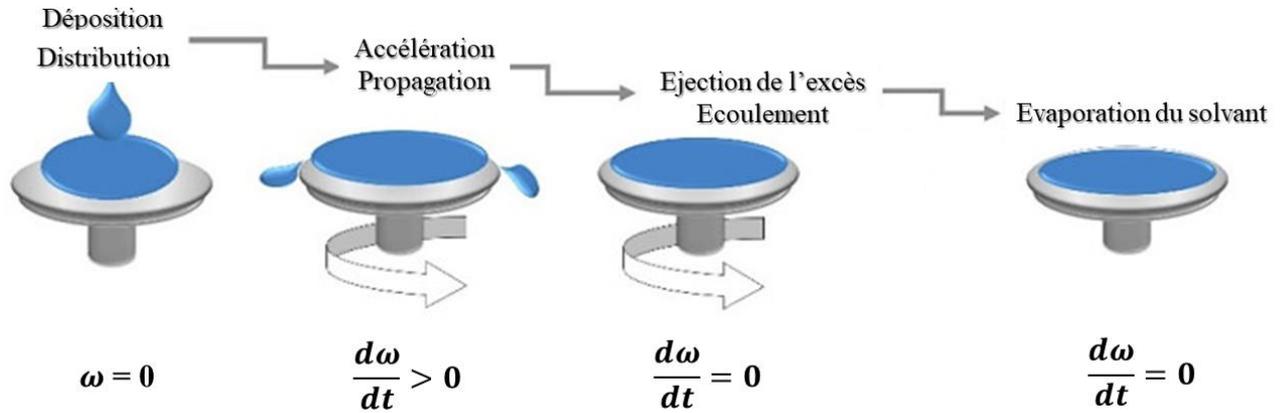


Figure 2.7 : Étapes de dépôt par la technique *spin-coating*. ω est la vitesse de la rotation du substrat [66].

I.3.2. Méthode hydrothermale (Films minces nanostructurés (1D))

La synthèse d'un réseau de nanobâtonnets d'oxyde ferroélectrique (BaTiO_3) avec une orientation préférentielle se fait par la méthode hydrothermale sur des substrats de l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO).

Cette méthode est utilisée pour le dépôt des matériaux divers, elle fut développée en 1991. Les matières de départ peuvent être des hydroxydes, des oxydes ou des alcoolates. Le principe de cette méthode se base sur un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution précurseur aqueuse et un substrat sur lequel se fera le dépôt. La gamme de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), tandis que le domaine de pression peut varier de 10^5 Pa à 15 MPa (**figure 2.8**) [67], [68].

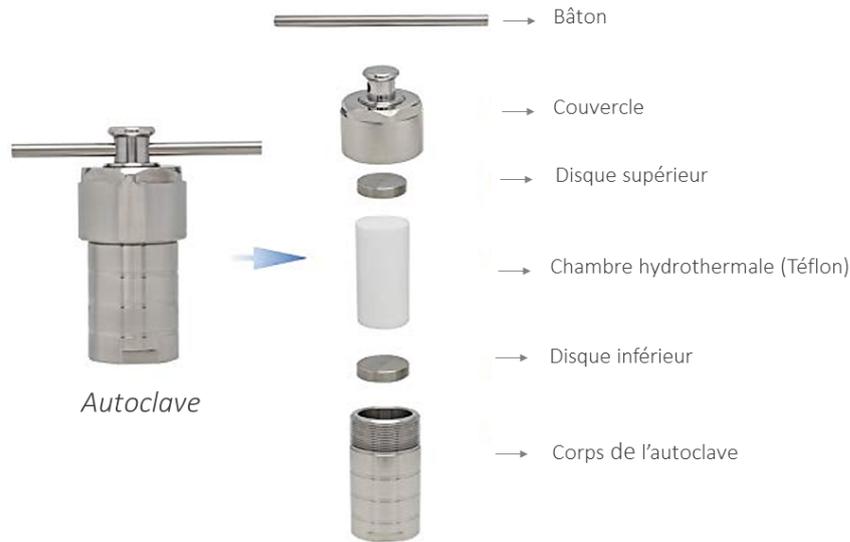


Figure 2.8 : Réacteur autoclave à synthèse hydrothermique [69].

Cette méthode présente quelques avantages tels que : les matières premières utilisées sont relativement peu coûteuses, le matériau obtenu par cette méthode présente une haute pureté. Elle permet d'effectuer un dépôt sur un substrat, quelle que soit sa géométrie. Malheureusement dans cette méthode, certains précurseurs non solubles ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des matériaux à préparer.

I.3.3. Choix des substrats et électrodes pour les mesures électriques

Plusieurs études montrent que les propriétés des films condensateurs sont fortement influencées par les substrats, les électrodes utilisées et l'interface film/électrode [70], [71] (**figure 2.9**). On distingue deux groupes d'électrodes. Le premier est constitué de métaux, soient nobles tels que le platine Pt, l'iridium Ir et le ruthénium Ru, soient oxydables comme l'aluminium Al, le nickel Ni, le cuivre Cu et l'argent Ag ; le second groupe concerne des oxydes conducteurs, les rutilés comme SnO₂, InO₂, RuO₂ et IrO₂ [72]. Il faut noter que le choix du substrat et la qualité de l'interface film/électrodes (inférieure & supérieure) ont une influence significative sur ses propriétés diélectriques.

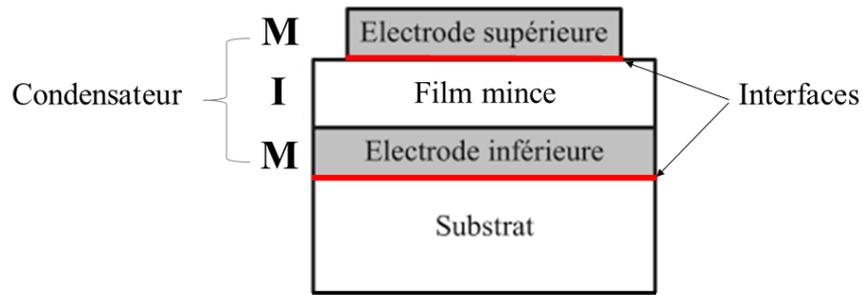


Figure 2.9 : Schéma d'une vue en coupe d'un film condensateur plan (M : Métal et I : Isolant).

- **Cas des films minces denses de BCZT : substrat & électrode inférieure**

Le substrat conducteur (Pt (111)/TiO₂/SiO₂/Si) est utilisé pour déposer les films minces de BCZT par la méthode *spin coating*. Ce type de substrat est largement utilisé comme électrode inférieure grâce à sa grande conductivité électrique et sa résistance aux hautes températures et aux conditions d'oxydation. Pour cette électrode, la couche de SiO₂ est obtenue par oxydation thermique du silicium (substrat) qui joue le rôle de barrière de diffusion. Cette couche isolante est par la suite introduite par le Pt. Toutefois, pour assurer une bonne adhésion entre la couche métallique Pt et l'oxyde SiO₂, une couche de TiO₂ est utilisée comme couche d'accroche entre les deux films [73].

- **Cas des films minces nanostructurés (1D) de BT : substrat & électrode inférieure**

L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est un substrat utilisé fréquemment pour la croissance orientée des nanobâtonnets (1D). Il possède une conductivité électrique élevée et une meilleure stabilité thermique. Les substrats FTO utilisés dans ce travail sont des lames commercialisées qui ont une épaisseur de 500 nm et une résistivité égale à 8Ω/sq. Ce substrat a un double rôle : (i) il permet une croissance épitaxiale homogène et uniforme des nanobâtonnets de TiO₂ grâce à la faible différence (2%) entre les paramètres de mailles des réseaux tétragonaux de FTO (a=b=0,4687 nm) et de TiO₂ rutile (a=b=0,4594 nm). Ces nanorods sont déposés en premier lieu sur FTO puis transformés en BT, (ii) il est utilisé comme électrode inférieure pour les mesures électriques.

- **Électrode supérieure pour les deux types de films**

Dans notre étude, l'argent (Ag) est utilisé en tant qu'électrode supérieure pour les films minces nanostructurés en vue de la fabrication de condensateurs MIM (M : Métal et I : Isolant). Elle a été déposée par évaporation sur le film à analyser à l'aide d'un système de métallisation par évaporation sous vide du laboratoire de Physique du Solide et des Couches Minces à la

Faculté des Sciences Semlalia. Cependant, l'or (Au) est utilisé comme électrode supérieure pour les films minces denses. Elle a été déposée par pulvérisation cathodique à l'Institut *Jožef Stefan* en Slovénie.

II. Techniques expérimentales

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique, structurale et électrique des nanomatériaux. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui permet de suivre l'évolution de la masse du matériau en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou un gain de masse (fixation de gaz). Les résultats obtenus fournissent des informations sur les températures de décomposition des différents constituants ainsi que le taux d'hydratation [74].

Les analyses ont été réalisées au Centre d'Analyses et de Caractérisations (CAC) de l'Université Cadi Ayyad (UCA) à Marrakech, à l'aide d'un appareil de type LabsysTM Evo, qui peut atteindre une température de 1600°C sous air ou argon. La référence inerte et le creuset contenant l'échantillon à étudier sont en alumine frittée Al₂O₃.

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ , puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg (II.1) est vérifiée [75] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq.2.1}$$

avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon, n l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

Nos mesures ont été réalisées au CAC de l'UCA à Marrakech. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre des rayons X de marque « RIGAKU ». Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde égale à 1,54056 Å. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante avec un pas d'angle de 0.02°. La vitesse de balayage de 2°/min a été employée dans l'optique de réaliser une simple identification de phase.

Les principales informations fournies à partir du diffractogramme sont les suivantes :

- Identification de la composition et la structure du matériau : le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituant l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée, soit par une simple comparaison de nos diffractogrammes (positions et intensité des raies diffractées) à celles des fiches de référence JCPDS, soit en réalisant un affinement structural par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF.
- Estimation de la taille moyenne des cristallites : la taille moyenne des cristallites peut être estimée par la formule (II.2), appelée formule de Scherrer [76] :

$$\overline{T}_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq.2.2}$$

Avec \overline{T}_C la taille moyenne des cristallites (Å), K la constante de Scherrer qui dépend des distorsions, des indices hkl et de la méthode adoptée pour mesurer β , λ la longueur d'onde du rayonnement incident (Å), β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré (radian), θ la moitié de la position angulaire du pic considéré (degré).

II.3. Spectroscopie Raman

Cette technique est basée sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création d'un dipôle induit qui rayonne, par l'onde électromagnétique excitatrice. Ce dipôle est lié directement à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration. Plusieurs informations peuvent être apportées par la spectroscopie Raman à savoir :

- l'identification de phases ou de composés chimiques ;
- les températures de transitions de phases ;
- la détermination de la structure cristalline ;
- l'étude des systèmes amorphes et cristallins ;

En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (**figure 2.7**). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [77].

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.

- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.

- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

Les échantillons ont été excités par un laser à argon ionisé de longueur d'onde ($\lambda = 514.5$ nm) et les enregistrements ont été faits à l'aide de l'appareillage Renishaw inVia Reflex spectromètre au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à Amiens.

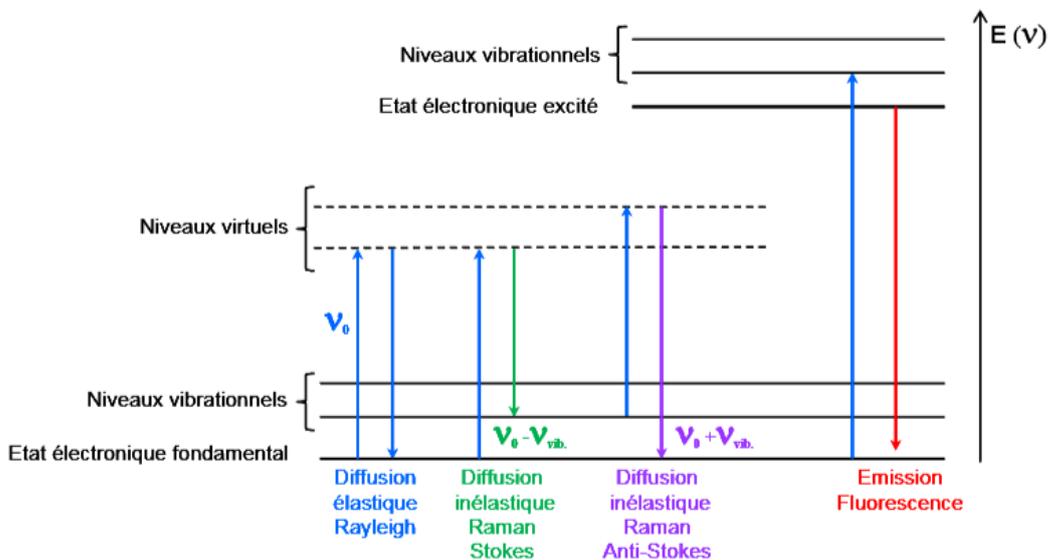


Figure 2.7: Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [78].

II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil d'observation qualitatif de la morphologie des échantillons. Il apporte des informations sur la microstructure et la texture, mais aussi sur la taille et la forme des particules ou des grains élémentaires.

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et la matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui rentrent en collision de façon élastique avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son excitation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié [79].

Les observations par MEB ont été réalisées au CAC à l'Université Cadi Ayyad sur un microscope de marque Tescan Vega3, associé à un dispositif de microanalyse par spectrométrie dispersive de rayons X (EDX) permettant la détermination des compositions chimiques des surfaces examinées. Ainsi, des observations ont été effectuées au centre d'innovation et du transfert technologique de l'Université Moulay Ismail sur un MEB-FEG de marque Jeol-JSM-IT500HR. D'autres observations ont été réalisées à la cité de recherche et de l'innovation de Marrakech à l'aide d'un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (*Field Emission Gun* « *FEG* ») de marque Jeol-JSM-7200F. Des observations par MEB ont été aussi réalisées au centre HUB de l'énergie sur un microscope électronique de marque Philips XL30 et sur un MEB de marque Zeiss Gemini 500 à l'Université Aix-Marseille.

La préparation des échantillons consiste à les déposer sur de l'adhésif double face carboné collé à un porte-échantillon en aluminium.

II.5. Mesure de la densité relative des céramiques

La densité relative (ρ_r), appelée aussi taux de densification ou compacité (C) donne des informations sur l'état de densification du matériau après frittage. Elle est calculée comme étant, le rapport entre la densité apparente expérimentale et la densité théorique :

$$\rho_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad \text{Eq.2.3}$$

Avec ρ_{exp} la densité apparente expérimentale (g/cm^3) et ρ_{theo} la densité théorique (g/cm^3).

Pour une céramique bien frittée, la densité relative doit être supérieure à 0.9.

La densité théorique peut être calculée à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci, et donc :

$$\rho_{th} = \frac{MZ}{NV} \quad \text{Eq.2.4}$$

Où M est la masse du motif élémentaire, Z le nombre de motifs par maille, N le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille.

Dans notre cas, la densité apparente expérimentale des céramiques a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède à l'aide d'un densimètre électronique H-300 S. Les mesures ont été faites dans l'eau distillée, à température ambiante. La céramique est pesée dans un premier temps à l'air, puis dans l'eau. La densité peut être calculée donc comme suit :

$$\rho_{exp} = \frac{m_a}{m_a - m_i} \rho_{eau} \quad \text{Eq.2.5}$$

Où m_a et m_i sont respectivement la masse de la pastille dans l'air et la masse de la pastille immergée dans l'eau. ρ_{eau} est la densité de l'eau distillée.

II.6. Mesures diélectriques

Un analyseur d'impédance LCR (inductance (L), capacité (C) et résistance (R)) fournit une évaluation très précise et complète des propriétés diélectriques des matériaux. Le modèle avancé d'analyseur d'impédance mesure l'inductance ou la capacité réelle ainsi que la résistance série équivalente des condensateurs. L'analyseur d'impédance est piloté par l'ordinateur et les données (capacité, facteur de perte, inductance et conductance AC) sont collectées en fonction des fréquences. Généralement, l'échantillon est soumis à une source de tension alternative [80]. L'analyseur mesure le rapport entre la tension aux bornes du circuit et le courant passant dans l'échantillon. À partir de ce rapport, l'analyseur détermine l'amplitude de l'impédance. L'angle de phase entre la tension et le courant en combinaison avec l'impédance, une capacité équivalente ou une inductance et la résistance de l'échantillon peuvent être calculées et affichées directement sur l'interface. L'analyseur suppose un modèle parallèle pour les mesures RC (telles que rencontrées dans la mesure d'un condensateur) et un modèle en série pour une mesure LR (telles que rencontrées dans une bobine d'inductance). Ainsi, l'équivalent électrique d'une céramique composite peut être représenté par une combinaison parallèle de capacité (Cp) et d'une résistance dépendante de la fréquence due à la polarisation à courte distance $R_{ac}(\omega)$ et d'une résistance continue R_{dc} due aux transports à longue portée de porteurs de charges. Cp et Rp (la combinaison parallèle de R_{ac} et R_{dc}) sont la capacité et la résistance équivalentes

mesurées pour évaluer la constante diélectrique et les pertes diélectriques ($\tan \delta$). On peut noter que la résistance R_p en parallèle est due à une combinaison de conductivité alternative et continue [ac+dc] dans l'échantillon. Les pertes diélectriques ($\tan \delta$) ou facteurs de perte (D) d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée ω , sont donnés par la relation

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad \text{Eq.2.6}$$

La valeur de la constante diélectrique (ε) peut être calculée à partir de la valeur de la capacité en utilisant l'équation (chapitre 1, partie II-2) :

$$\varepsilon = \frac{C_d}{A \varepsilon_0} \quad \text{Eq.2.7}$$

Où C est la capacité de l'échantillon en Farad (F), d est la distance entre les deux électrodes en mètres (m), A est la superficie de l'échantillon en mètres carrés (m^2) et ε_0 est la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

Dans ce travail, les mesures diélectriques ont été menées à l'aide de l'impédancemètre de type RLC-mètre HP 4284A au sein du laboratoire IMED-Lab à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech. Cet appareil nous a permis de mesurer la capacité et les pertes diélectriques des différents échantillons sous une excitation de 500 mV et à des fréquences comprises entre 20 Hz et 1 MHz. Les échantillons sont chauffés et refroidis dans un four de référence Thermolyne 21100. L'évolution de la capacité et les pertes diélectriques de l'échantillon ont été enregistrées automatiquement via un ordinateur, en utilisant un programme écrit sous le logiciel (Labview).

Un second Impédancemètre Solartron SI 1260 a été utilisé au sein du CAC. Les grandeurs liées à la mesure ont été enregistrées automatiquement via un ordinateur, en utilisant un programme écrit sous le logiciel (SMaRT).

II-7- Mesures ferroélectriques

Il est aussi très utile de caractériser les propriétés ferroélectriques d'un matériau. Une boucle P-E d'un matériau est un graphique de la charge ou de la polarisation (P) développée dans le matériau lors de l'application d'un champ électrique externe (E) à une fréquence donnée. Dans le cas d'un condensateur idéal, le courant est en avance de $\pi/2$ sur la tension, c'est-à-dire que le courant et la tension sont toujours déphasés, de sorte que le tracé P vs E sera une ligne droite (**figure 2.8 (a)**). Mais le courant et la tension sont en phase dans le cas d'une résistance idéale, de sorte que la boucle P-E est un cercle dont le centre est à l'origine (**figure 2.8 (b)**). Par conséquent, pour un montage en parallèle avec un condensateur et une résistance idéaux, la

boucle P-E présente une nature de fuite (**figure 2.8 (c)**) où la pente de la courbe est proportionnelle à la capacité et la surface délimitée par cette courbe est proportionnelle au facteur de perte de l'échantillon. Si la configuration contient un matériau ferroélectrique, on obtient une boucle d'hystérésis en P-E (**figure 2.8 (d)**).

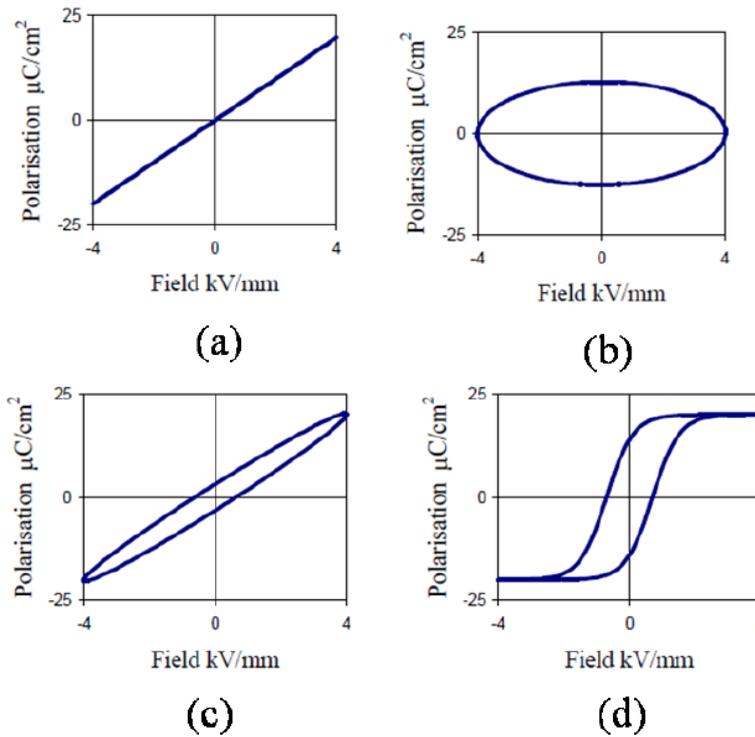


Figure 2.8 : (a) Réponse linéaire idéale du condensateur, (b) Réponse idéale de la résistance, (c) Réponse du condensateur avec perte et (d) Réponse ferroélectrique non linéaire [81].

La **figure 2.9** montre le schéma de principe de fonctionnement du circuit Sawyer-Tower utilisé dans les mesures (P-E). Il se compose de deux condensateurs, C_e (e représente l'échantillon ferroélectrique) et C_i en série (i pour référence interne) et la résistance de charge, R (combinaison en série de R_1 et R_2).

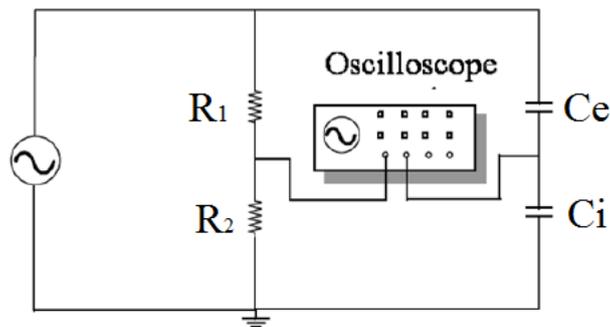


Figure 2.9 : schéma de principe du circuit Sawyer-Tower [81].

Nous pouvons sélectionner des valeurs appropriées pour C_i et R . Les condensateurs étant connectés en série, la charge ($Q = CV$) des condensateurs connus (C_i) et inconnus (C_e) sera la même. Ceci permet de résoudre les équations,

$$C_i \times C_e = V_i \times V_e \quad \text{Eq.2.8}$$

$$V_T = V_i \times V_e \quad \text{Eq.2.9}$$

où V_T est la tension totale appliquée et V_i la tension mesurée manuellement, C_e peut être calculé. Enfin, la multiplication de C avec V donnera la valeur Q_e . Maintenant, Q_e divisé par la surface de l'échantillon donne la valeur de polarisation (P) de l'échantillon [81].

Dans ce travail, un système de mesure TF Analyser 3000aixACCT a été utilisé avec un amplificateur de tension (TREK MODEL 2220). Le cycle de la réponse dynamique de l'échantillon en fonction du champ électrique est visualisé sur un ordinateur connecté au système de mesure. Les mesures en fonction de la température ont été effectuées à l'aide d'une platine chauffante de type Linkam (modèle HFS600E-PB4). Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire de Physique de la Matière Condensée LPMC à Amiens. Un autre système de mesure PolyK a été utilisé au sein du laboratoire IMED-LAB.

II.8. Détermination de la densité de stockage d'énergie

Pour cette étude, nous avons calculé la densité d'énergie électrique stockée, les pertes d'énergies et l'efficacité de stockage énergétique de nos échantillons à partir des équations indiquées dans le chapitre 1 (partie III-2). Ces grandeurs sont obtenues à partir des données des cycles d'hystérésis en utilisant un modèle de calcul numérique écrit sur le logiciel Matlab à Amiens.

II.9. Mesures électrocaloriques (Méthode indirecte)

Pour notre étude, nous avons calculé la variation de la température électrocalorique (ΔT_{EC}) par la méthode indirecte classique, qui se base sur les mesures de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à différentes températures $P(E,T)$, en utilisant l'équation de Maxwell mentionnée dans le chapitre 1.

$$\Delta T_{EC} = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \quad \text{Eq.2.10}$$

À l'aide des données enregistrées des cycles d'hystérésis et en utilisant un modèle de calcul numérique écrit sur le logiciel Matlab, les branches supérieures des cycles d'hystérésis sont

extraites puis ajustées par interpolation polynomiale d'ordre 6. Le coefficient pyroélectrique $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ est ensuite calculé pour différents champs électriques. Les valeurs obtenues de $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ sont utilisées dans l'intégration de l'équation « Eq.2.10 » pour chaque température, afin d'obtenir la variation de la température électrocalorique ΔT_{EC} .

II.10. Caractéristique courant-tension (I-V)

Le but principal des mesures I-V est de déterminer quantitativement le courant de fuite, qui est le courant traversant la couche mince. En effet, même si idéalement les matériaux ferroélectriques sont des isolants, ils possèdent des structures complexes où les électrons, les trous et les ions peuvent participer à la conduction avec une importante variété de mécanismes. Cette mesure est particulièrement intéressante pour les couches minces, car celles-ci sont plus sujettes à ce genre de courant que les matériaux massifs.

En effet, la conduction peut être contrôlée par plusieurs mécanismes dans les films minces, tels que la conduction limitée par la charge dans l'espace (SCLC), l'émission de Poole-Frenkel (PF) ou les mécanismes de conduction limitée par le volume, qui gouvernent les propriétés électriques du film [82]. De plus, l'émission Schottky (SE) et l'effet tunnel Fowler-Nordheim (FN) sont des mécanismes de conduction limités à l'interface et dépendent des propriétés électriques de l'interface électrode-diélectrique. Ces différents mécanismes peuvent être identifiés à partir de leur dépendance spécifique de la tension par rapport au courant. Les émissions SE et PF peuvent être exprimées respectivement par $\ln(J) \propto E^{1/2}$ et $\ln(J/E) \propto E^{1/2}$, tandis que les caractéristiques J-E pour les émissions SCLC et FN sont exprimées respectivement par $J \propto E^2$ et $\ln(J/E^2) \propto 1/E$. Ces mécanismes de conduction sont très similaires et peuvent être déterminés à partir de la pente mesurée de la région de la ligne droite de leurs représentations correspondantes. Il convient de noter que le comportement J-E (SCLC) présente $m=2$ (m est la pente de $\text{Log } J\text{-Log } E$). Les équations de courant de fuite décrivant les caractéristiques J-E liées à ces mécanismes de conduction sont résumées dans le **tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Mécanismes de conduction électrique.

Mécanisme de conduction	Expression
Conduction limitée par la charge dans l'espace(SCLC)	$J = \frac{9\varepsilon_i\mu E^2}{8d^3}$ (ε_i : permittivité dynamique de l'isolant, μ : mobilité des porteurs, d : épaisseur de l'isolant)
Émission de Poole–Frenkel (PF)	$J = AE \exp \left[\frac{-e(\Phi_B - \sqrt{eE/\pi\varepsilon_i})}{k_B T} \right]$ (A : constante de Richardson, e : charge électronique, Φ_B : hauteur de barrière, ε_i : permittivité dynamique de l'isolant, k_B : constante de Boltzmann, T : température)
Émission de Schottky (SE)	$J = BT^2 \exp \left[\frac{-e(\Phi_B - \sqrt{eE/4\pi\varepsilon_i})}{k_B T} \right]$ (B : constante de Richardson, e : charge électronique, Φ_B : hauteur de barrière, ε_i : permittivité dynamique de l'isolant, k_B : constante de Boltzmann, T : température)
Effet tunnel Fowler-Nordheim(FN)	$J = E \exp \left(-\frac{2d\sqrt{2m^*\Phi_B}}{\hbar} \right)$: Effet tunnel direct $J = E^2 \exp \left(-\frac{4d\sqrt{2m^*\Phi_B^3}}{3\hbar e E} \right)$: Effet tunnel de Fowler-Nordheim (FN) (m^* : masse effective d'un électron, Φ_B : hauteur de la barrière, e : charge électronique élémentaire, \hbar : constante de Planck, d : l'épaisseur du film)

Pour réaliser les caractéristiques courant-tension, il faut générer une rampe de tension par paliers successifs croissants et décroissant positif et négatif, puis mesurer le courant associé à chaque palier. Ce travail est réalisé par un sourcemètre de marque Keithley 2400 qui génère la rampe et réalise la mesure du courant.

Conclusion

Les conditions opératoires (méthodes de synthèse et techniques d'analyse) mises en œuvre sont indiquées dans ce chapitre afin de permettre une meilleure lecture et compréhension des différents résultats expérimentaux présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Élaboration et caractérisation des céramiques de BCZT

Introduction

La synthèse des poudres est une étape clef du procédé d'élaboration des céramiques par frittage de poudres. Elle conditionne la qualité électrique du matériau fini. L'obtention d'une céramique dense avec de bonnes propriétés électriques nécessite dans un premier temps la préparation de poudres pures, nanométriques, monodispersées ainsi l'optimisation des conditions de frittage. La possibilité que permettent les méthodes sol-gel et électrofilage de contrôler la morphologie et la distribution de taille des particules nous a conduits à utiliser ces deux voies de synthèse pour la préparation des poudres de BCZT. Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet de la méthode de synthèse (ie. la morphologie de la poudre céramique (0D-1D) ainsi que l'effet de temps de frittage sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie des céramiques de BCZT.

I. Synthèse des nanopoudres de BCZT

La composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ est la composition de référence pour cette étude. Cette formulation présente les meilleures propriétés ferroélectriques de la famille des BCZT [83], [84]. Deux techniques de préparation sont utilisées pour synthétiser la poudre de BCZT : sol-gel et électrofilage.

I.1. Nanoparticules sphériques de BCZT-SG (0D) : Sol-gel

La poudre de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT-SG) a été synthétisée par la voie sol-gel. Tout d'abord, l'acétate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et le nitrate de calcium tétrahydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été entièrement dissous dans l'acide acétique selon le rapport stœchiométrique sous une agitation continue. Ensuite, une quantité stœchiométrique du zirconium (IV) oxychlorure octahydraté $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans une solution de 2-Méthoxyéthanol, puis l'isopropoxyde de titane (IV) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y a été attentivement ajouté et agitée. Les deux solutions ont été mélangées sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Après une pré-neutralisation avec de l'ammoniaque, la solution devient transparente et claire. Le pH final du sol vaut ≈ 6 . Le sol obtenu a été séché à 120°C pendant 24 h. La poudre obtenue est ensuite broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate afin d'éliminer les agglomérats et obtenir une poudre homogène. Cette dernière a été calcinée à

1000°C à l'air pendant 4h pour former une phase cristalline pure de BCZT-SG. La rampe de chauffage est de 5 °C/min. Après l'étape de calcination, la poudre est broyée de nouveau.

I.2. Nanofibres-1D de BCZT-ES : Electrofilage « *Electrospinning* »

Les nanofibres de BCZT-ES ont été synthétisées par la technologie d'électrofilage. Une solution contenant de l'éthanol, de l'acide acétique et de l'acétylacétone a été préparée. Ensuite, une quantité stœchiométrique des précurseurs de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans cette solution. Une fois la solution est complètement clarifiée, une concentration stœchiométrique de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ a été ajoutée à cette solution. Après une agitation continue pendant 1 heure, une solution homogène a été obtenue. Du polyvinylpyrrolidone (PVP) a été ajouté à la solution sous agitation pendant 12h, et le sol précurseur-polymère BCZT-PVP a été obtenu. Un certain volume de la solution a été placé dans le dispositif d'injection. La tension appliquée était de 20 kV avec un flux du jet de 0,5 mL/h. La distance entre l'aiguille et le collecteur métallique (Al) est maintenu constante à 15 cm. Les nanofibres électrofilées ont été calcinées à 900°C pendant 4 heures pour obtenir une phase cristalline pure de BCZT-ES (figure 3.1).

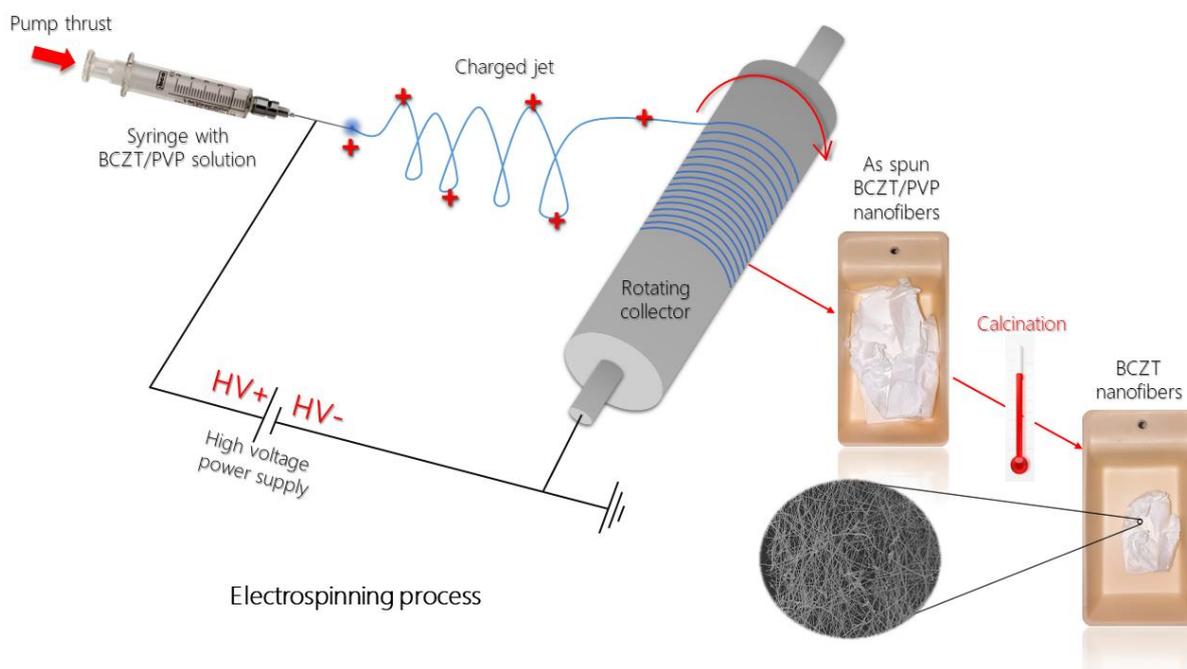


Figure 3.1 : Schéma du procédé d'électrofilage pour la préparation des nanofibres de BCZT.

Les caractéristiques des précurseurs utilisés et leurs provenances sont référencées dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des réactifs de départ et leurs provenances.

Réactif	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Fournisseur	Rôle
Acétate de baryum	Ba[(CH ₃ COO) ₂]	255,42	99,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
Nitrate de calcium tétrahydraté	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,15	99,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
Isopropoxyde de titane (IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	98,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
Zirconium (IV) oxychloride octahydraté	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	322,25	99,5	Sigma-Aldrich®	Précurseur
2-Méthoxyethanol	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	76,09	99,8	Sigma-Aldrich®	Solvant
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	99,8	SOLVAPUR®	Solvant / Agent chélatant
Ammoniaque	NH ₄ OH	35,04	(25%)	VWR Chemicals®	Agent neutralisant
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	99,9	BIOSMART®	Solvant
Acétylacétone	C ₅ H ₈ O ₂	100,13	≥99,5	Sigma-Aldrich®	Stabilisateur pour les alcoxydes de Zirconium et de Titane
Polyvinylpyrrolidone	(C ₆ H ₉ NO) _n	1 300 000	99,0	VWR Chemicals®	Polymère d'électrofilage

II. Résultats et discussion

Le comportement de la décomposition thermique de la poudre non calcinée de BCZT-SG est illustré à la **figure 3.2**. La première perte de masse (8,56%) à des températures comprises entre 50°C et 160°C est due à la désorption de l'eau physisorbée (phénomène de déshydratation) ainsi que l'évaporation des solvants non-évaporés par le séchage, tandis que la deuxième perte de masse (11,75%) dans l'intervalle de température de 160-300 °C peut être attribuée à la perte de l'eau chimisorbée (phénomènes de déshydroxylation). La troisième perte de masse de 17,63% est associée à la décomposition thermique de divers composés organiques résiduels. La dernière perte (4,90%) entre 570 °C et 720 °C est attribuée à la formation de la phase BCZT. Il faut noter que la perte de masse reste presque constante après la température de 720 °C. Notons qu'il n'y a pas de changement significatif de la pente de la courbe au-delà de 720 °C, ce qui suggère que la composition de BCZT formée autour de cette température est thermiquement

stable. En se basant sur cette analyse, la température de 1000°C a été choisie comme température de calcination pour la formation d'une poudre pérovskite de BCZT pure.

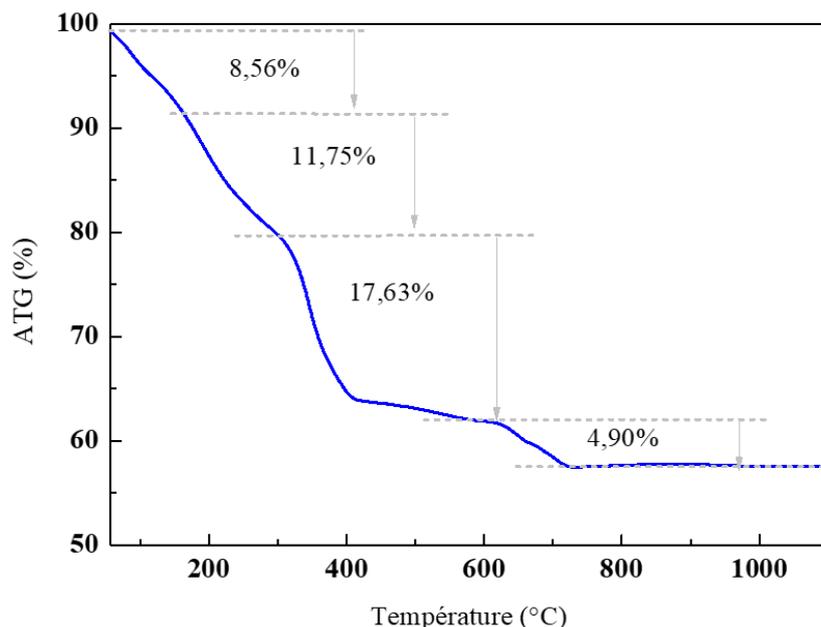


Figure 3.2 : Thermogrammes ATG obtenus à partir de la poudre de BCZT-SG avant calcination.

II.1. Etudes structurale et microstructurale des nanopoudres de BCZT

Les nanopoudres sont désignées BCZT-x, où x est la méthode de synthèse de la poudre céramique (SG : sol-gel et ES : électrofilage).

Les **figures 3.3** et **3.4** montrent les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres (nanoparticules sphériques et nanofibres) obtenues avec deux méthodes de synthèse. Les pics enregistrés sont fins confirmant la bonne cristallinité de nos poudres. Ces diffractogrammes montrent une structure pérovskite de type ABO_3 sans aucune phase cristalline secondaire à la limite de détection du dispositif, indiquant la substitution isovalente de Ca^{2+} par Ba^{2+} et de Ti^{4+} par Zr^{4+} pour former une solution solide homogène.

Pour déterminer la (les) structure(s) de phases existante(s) dans les poudres de BCZT, une déconvolution des pics autour de 45° et 66° ainsi qu'un affinement Rietveld des structures cristallines ont été réalisés. Les pics de diffraction du titanate de baryum autour de 45° correspondent à (002)/(200)T de la phase tétragonale, (200)/(022)O de la phase orthorhombique, (200)R de la phase rhomboédrique ou (200)C de la phase cubique [85]. Nous remarquons d'après les **figures 3.3(b)** et **3.4(b)** le dédoublement de la réflexion située à 45° attribué à la structure tétragonale (002)T et (200)T, suggérant la présence de cette phase [86]. De plus, la formation du triplet autour du pic situé à 66° (**figures 3.3(c)** et **3.4(c)**) témoigne de la présence de la phase orthorhombique [87]. L'ajustement du profil des raies effectué en

utilisant le programme FullProf montre la formation des poudres de BCZT à la limite de phase morphotropique (PM) avec la coexistence des deux phases tétragonale et orthorhombique à température ambiante pour les poudres de BCZT préparées par les deux méthodes sol-gel et électrofilage.

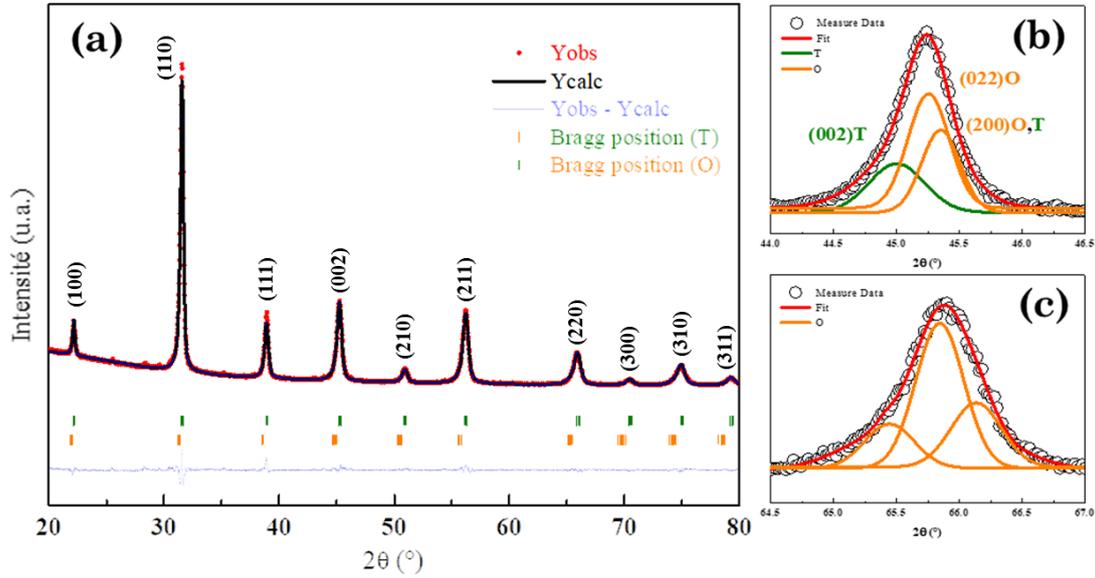


Figure 3.3 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante des nanoparticules sphériques de BCZT. (b) & (c) Agrandissement des pics autour de $44^\circ < 2\theta < 46^\circ$ et $65^\circ < 2\theta < 67^\circ$.

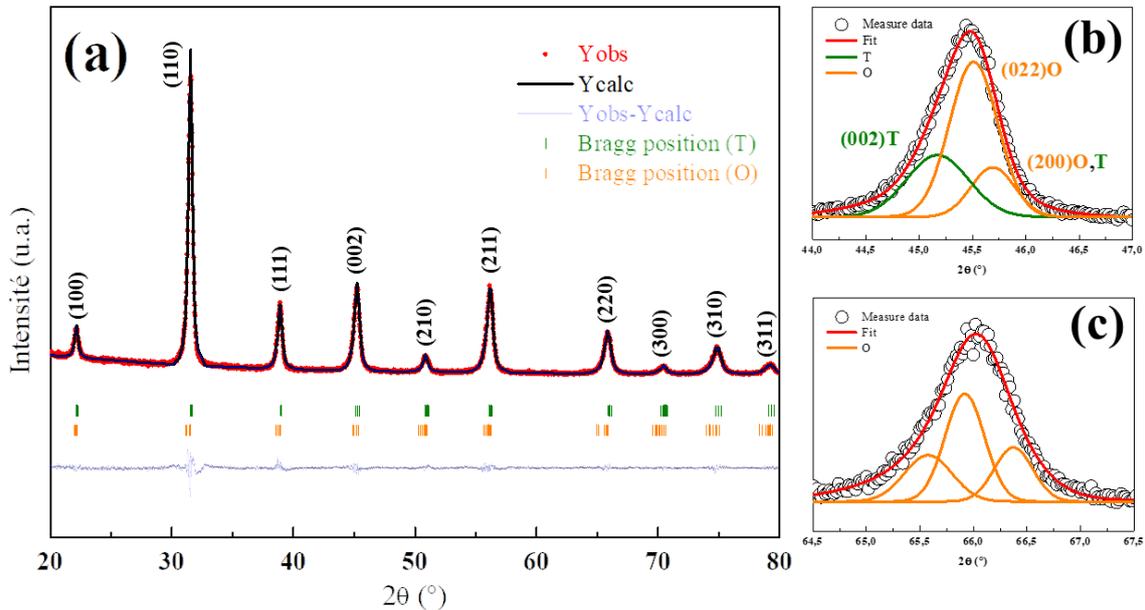


Figure 3.4 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante des nanofibres de BCZT. (b) & (c) Agrandissement des pics autour de $44^\circ < 2\theta < 46^\circ$ et $65^\circ < 2\theta < 67^\circ$.

Les micrographies MEB des nanopoudres préparées par sol-gel et électrofilage sont présentées sur les **figures 3.5 et 3.6**. On remarque que les nanoparticules de BCZT-SG sont de forme quasi-sphérique et plus ou moins agglomération et présentent une distribution unimodale avec une taille moyenne de particule d'environ 136 nm (**figure 3.5(a)**). D'autre part, la poudre de BCZT-ES préparée par la méthode d'électrofilage présente une morphologie fibreuse et uniforme, les fibres sont orientées de manière aléatoire avec un diamètre externe moyen d'environ ≈ 182 nm (**figure 3.6(b)**). Avant la calcination et l'élimination du polymère PVP, les fibres de BCZT-ES/PVP ont un diamètre moyen de l'ordre de 302 nm, soit une diminution du diamètre d'environ 120 nm (**figure 3.6(a)**). Après la calcination, la surface de la fibre est devenue relativement rugueuse en raison de l'élimination des composants organiques (PVP) et de la cristallisation de la phase BCZT [88]. Les fibres sont formées de grains BCZT de forme parallélépipédique connectés les uns aux autres et de diamètre moyenne de 100 nm (**figure 3.6(e)**). A l'extrémité de certaines fibres, on peut observer des pores suite à l'élimination du PVP (**figure 3.6(c&d)**).

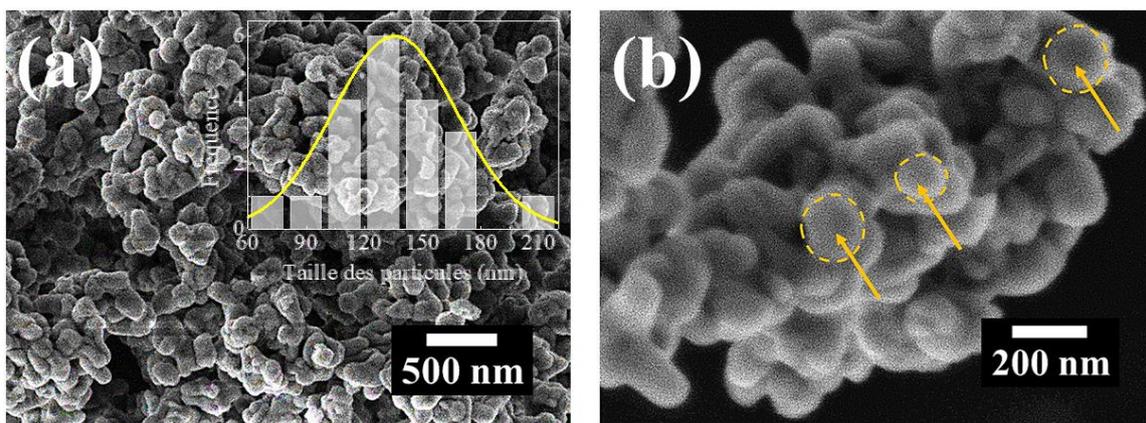


Figure 3.5 : Images MEB des nanoparticules de BCZT (a) 500 nm et (b) 200 nm.

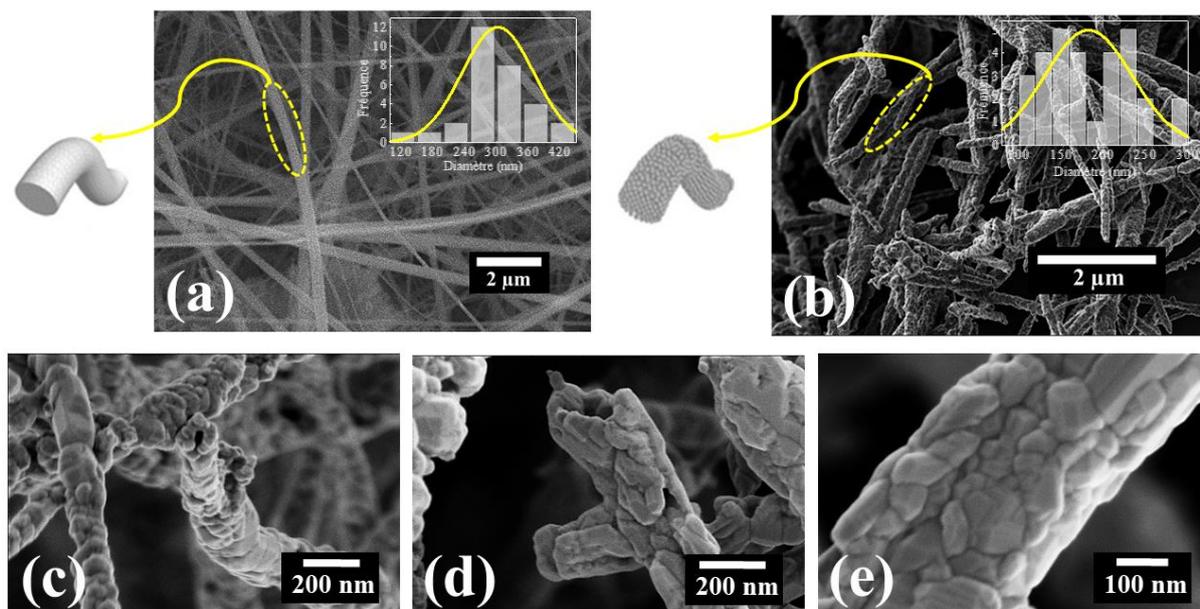


Figure 3.6 : Micrographies MEB (a) des nanofibres de BCZT-ES/PVP avant calcination et (b), (c), (d) et (e) des nanofibres de BCZT-ES calcinées à 900°C/4h.

Afin de vérifier la composition chimique de nos poudres, nous avons effectué des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDX*). La **figure 3.8** présente les résultats de l'analyse EDX des poudres de BCZT-SG et BCZT-ES. On peut voir clairement les pics caractéristiques des éléments de Ba, Ca, Ti, Zr, et O. Il faut noter que la présence de C est attribuée à la métallisation par le graphite. Aucun autre pic caractéristique d'un élément secondaire n'a été détecté, confirmant les résultats DRX et la pureté chimique des poudres préparées par les deux méthodes.

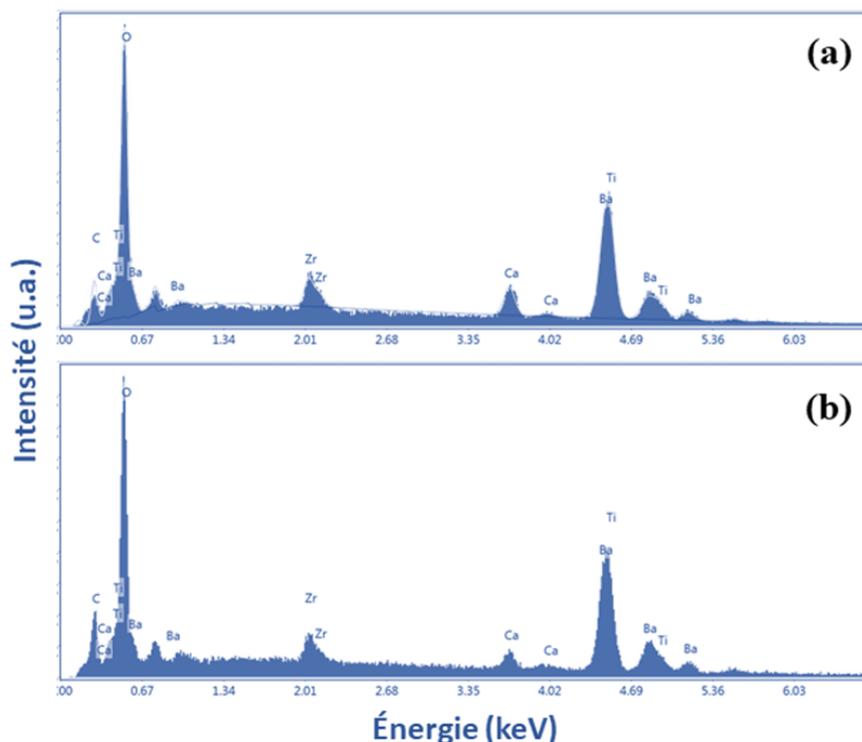


Figure 3.8 : Spectres EDX des poudres (a) BCZT-SG et (b) BCZT-ES.

II.2. Analyses diélectrique et ferroélectrique des céramiques de BCZT

Les poudres céramiques sont mises en forme par pressage uniaxial en utilisant une matrice de pressage dans le but d'obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre. Pour ce faire, le pressage est réalisé à 100 MPa durant deux minutes à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale (modèle CYKY). La température de frittage est fixée à 1420 °C, correspondant à la température de frittage optimale pour ce système, qui était vérifiée et confirmée auparavant par notre structure de recherche [89], [90]. Le temps du palier de frittage a été varié de 2 à 6 heures en utilisant une rampe de chauffage de 5 °C/min tandis que le refroidissement se fait de manière naturelle, après l'arrêt total de la puissance. Les céramiques sont désignées BCZT-x-t, où x est la méthode de synthèse de la poudre céramique (SG : sol-gel et ES : *electrospinning*) et t est le temps de frittage.

II.2.1. Analyse structurale

L'étude par diffraction des rayons X des céramiques de BCZT frittées pendant différents temps a été réalisée à température ambiante. Les figures 3.9 et 3.10 représentent ses diffractogrammes affinés par la méthode Rietveld à l'aide du programme FullProf. Tous les échantillons présentent une structure pérovskite pure. En réalisant un zoom sur les pics situés autour de 45° et 66° sur les diffractogrammes, il est possible d'observer plusieurs pics de diffractions :

- Deux pics autour de 45° dus aux réflexions (002) et (200). Ces pics correspondent à la phase tétragonale ($P4mm$) [86] ;
- Un triplet autour de 66° dus aux réflexions (004), (040) et (222). Ces pics correspondent à la phase orthorhombique ($Amm2$) [87].

Afin de vérifier cette coexistence de phases au sein de nos céramiques, nous avons réalisé un affinement Rietveld. Plusieurs affinements ont été réalisés en fixant le groupe d'espace et le nombre de phases présentes. Ainsi, 4 configurations ont été testées :

- une phase unique $P4mm$,
- une phase unique $Amm2$,
- un mélange $P4mm$ et $Amm2$,
- une phase unique $R3c$.

Le résultat du fit avec une phase tétragonale unique ou orthorhombique unique était très insatisfaisant. Il est observé une mauvaise superposition entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Un essai a été réalisé avec la phase rhomboédrique mais une divergence du programme (message d'erreur) a été détectée. En réalisant le fit avec un mélange tétragonale/orthorhombique, les résultats sont très satisfaisants. Par conséquent, à température ambiante, nous pouvons conclure la présence des deux phases (tétragonale et orthorhombique) dans les deux céramiques étudiées. Cette confirmation est cohérente avec de nombreux travaux qui indiquent que les céramiques de BCZT ayant une composition similaire sont susceptibles de présenter les phases orthorhombique (O) et tétragonale (T) à température ambiante [86], [87], [91].

Généralement, via l'affinement Rietveld, il est possible de réaliser une quantification des phases présentes. Il semblerait que la phase tétragonale soit présente de façon presque équivalente vis-à-vis la phase orthorhombique pour les céramiques frittées pendant 2h, tandis qu'elle est présente de façon majoritaire pour les céramiques frittées pendant 4h et 6h.

D'autre part, à partir des **tableaux 3.2** et **3.3**, on peut observer que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps de frittage, indiquant une meilleure cristallinité pour un temps de frittage plus long [92]. Les autres paramètres structuraux sont résumés dans les **tableaux 3.2** et **3.3**.

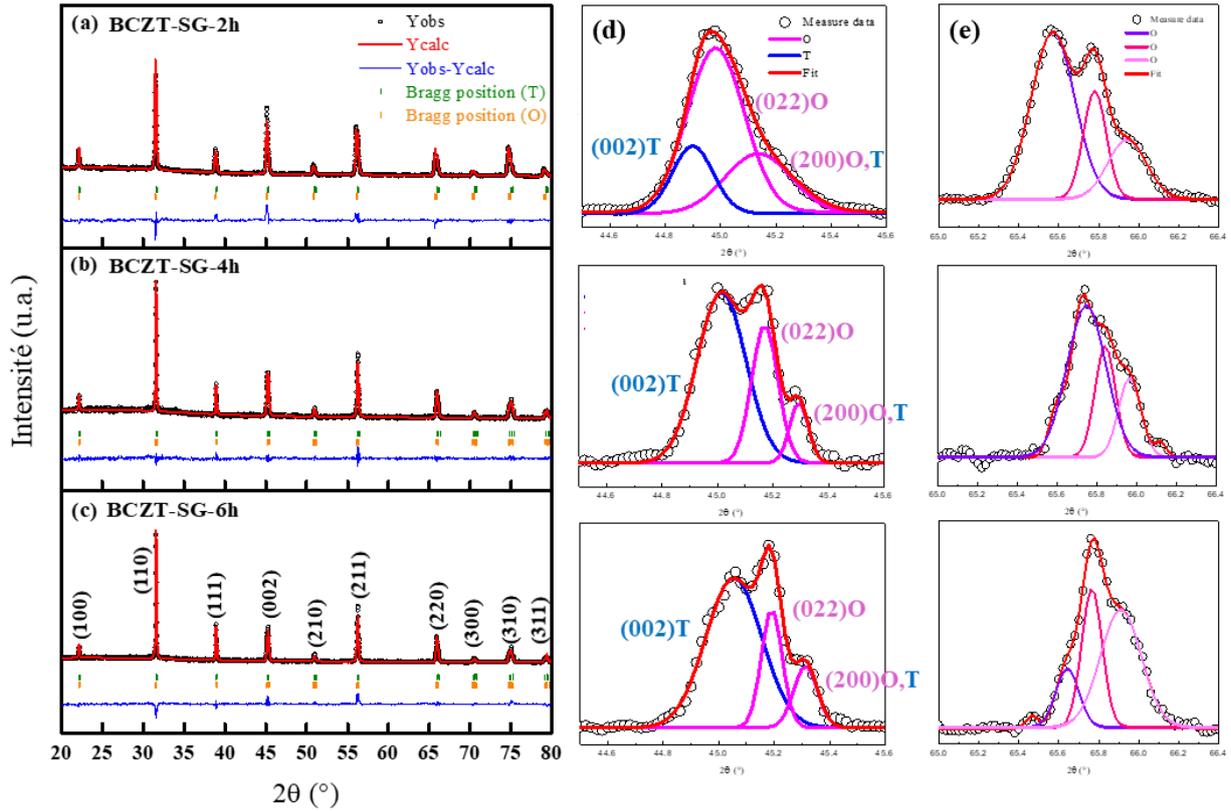


Figure 3.9 : Diagrammes d'affinement par la méthode Rietveld déduit des diagrammes de diffraction des rayons X à la température ambiante des céramiques de BCZT-SG frittés pendant : (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h et (d) & (e) Agrandissement des pics autour de $44^\circ < 2\theta < 46^\circ$ et $65^\circ < 2\theta < 67^\circ$ des céramiques de BCZT-SG.

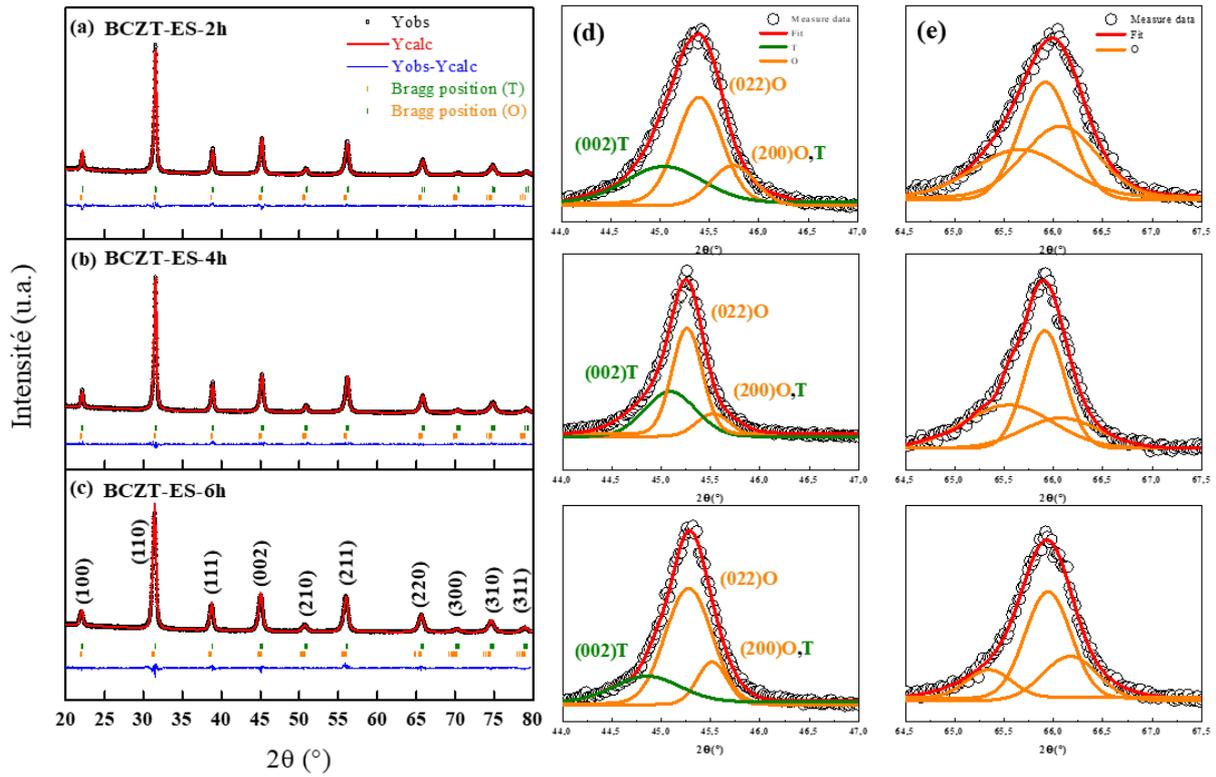


Figure 3.10 : Diagrammes d'affinement par la méthode Rietveld déduit des diagrammes de diffraction des rayons X à la température ambiante des céramiques de BCZT-ES frittés pendant : (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h et (d) & (e) Agrandissement des pics autour de $44^\circ < 2\theta < 46^\circ$ et $65^\circ < 2\theta < 67^\circ$ des céramiques de BCZT-ES.

Tableau 3.2 : Paramètres structuraux et microstructuraux des céramiques de BCZT-SG.

Temps de frittage (h)	Structure	Paramètres de maille				Tétragonalité (c/a)	Pourcentage de phase (%) par méthode Rietveld	Rapport des phases T/O	Facteurs de fiabilité (%)			Taille moyenne des cristallites (nm) parDRX	Taille moyenne des grains (µm) parMEB	Densité relative (%)
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)				Rwp	Rp	χ ²			
2	Tétragonale	3,9989	3,9989	4,0053	64,052	1,0016	55,92	1,27	24,3	33,8	0,88	24,96	28,04	94,5
	+ Orthorhombique	4,0188	4,0130	4,0144	64,744		44,08							
4	Tétragonale	3,9928	3,9928	4,0092	63,918	1,0041	77,52	3,45	27,8	42,5	1,06	32,95	30,79	98,5
	+ Orthorhombique	3,9957	4,0134	4,0053	64,231		22,48							
6	Tétragonale	3,9988	3,9988	4,0122	64,159	1,0033	60,60	1,54	27,6	35,7	0,94	33,80	33,23	97,8
	+ Orthorhombique	4,0162	3,9952	4,0073	64,300		39,40							

Tableau 3.3 : Paramètres structuraux et microstructuraux des céramiques de BCZT-ES.

Temps de frittage (h)	Structure	Paramètres de maille				Tétragonalité (c/a)	Pourcentage de phase (%) par méthode Rietveld	Rapport des phases T/O	Facteurs de fiabilité (%)			Taille moyenne des cristallites (nm) par DRX	Taille moyenne des grains (µm) par MEB	Densité relative (%)
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)				Rwp	Rp	χ ²			
2	Téragonale	4,0117	4,0117	4,0158	64,630	1,0010	54,18	1,18	10,6	9,38	1,42	19,63	1,80	97,3
	+ Orthorhombique	4,0369	4,0097	4,0512	65,576		45,82							
4	Téragonale	4,0293	4,0293	4,0419	65,622	1,0031	78,76	3,71	12,0	11,9	1,54	25,27	2,67	98,6
	+ Orthorhombique	4,0095	5,6716	5,6721	128,988		21,24							
6	Téragonale	4,0016	4,0016	4,0153	64,297	1,0034	81,96	4,54	12,7	13,0	1,68	29,10	2,73	98,8
	+ Orthorhombique	4,0071	5,6778	5,7365	130,532		18,04							

II.2.2. Analyse morphologique

Les microstructures en surface des échantillons de BCZT-SG frittés à différents temps sont présentées sur la **figure 3.11 (a, b et c)**. Les microstructures observées sont relativement homogènes en forme et en taille avec certain degré de porosité. L'augmentation du temps de frittage permet une faible croissance granulaire ; la taille moyenne des grains en surface a augmenté de 28 à 33 μm lorsque le temps de frittage passe de de 2 h à 6 h. La densité relative de tous les échantillons étudiés est supérieure à 94 %. Cela pourrait être attribué à la bonne dispersion de la poudre préparée par la méthode sol-gel. L'augmentation de la densité relative de la céramique de BCZT-SG-4h (98,5%) pourrait être attribuée au rapport de proportion des phases tétragonale (T) et orthorhombique (O) coexistantes, qui est plus élevé ($T/O = 3,45$) lorsque la céramique est frittée à 1420 °C pendant 4 h, comme le montre le **tableau 3.2**. En effet, le rapport des phases T/O est d'autant meilleure que la densité relative est grande. Les paramètres microstructuraux sont énumérés dans le **tableau 3.2**. Pour les céramiques de BCZT-ES (**figure 3.11 (d, e et f)**), on peut voir clairement que la taille moyenne des grains a chuté d'une façon spectaculaire en utilisant des nanofibres à la place des nanoparticules de forme quasi-sphériques pour la préparation des céramiques. Le rapport T/O est aussi plus grand pour les céramiques de BCZT-ES traitées au-delà de 4h, ceci pourrait expliquer le fait que ce rapport est d'autant plus grand pour les céramiques de BCZT-ES traitées au-delà de 4h. Les densités relatives des céramiques de BCZT-ES sont supérieures à celles trouvées pour les céramiques de BCZT-SG préparées par des nanoparticules quasi-sphériques.

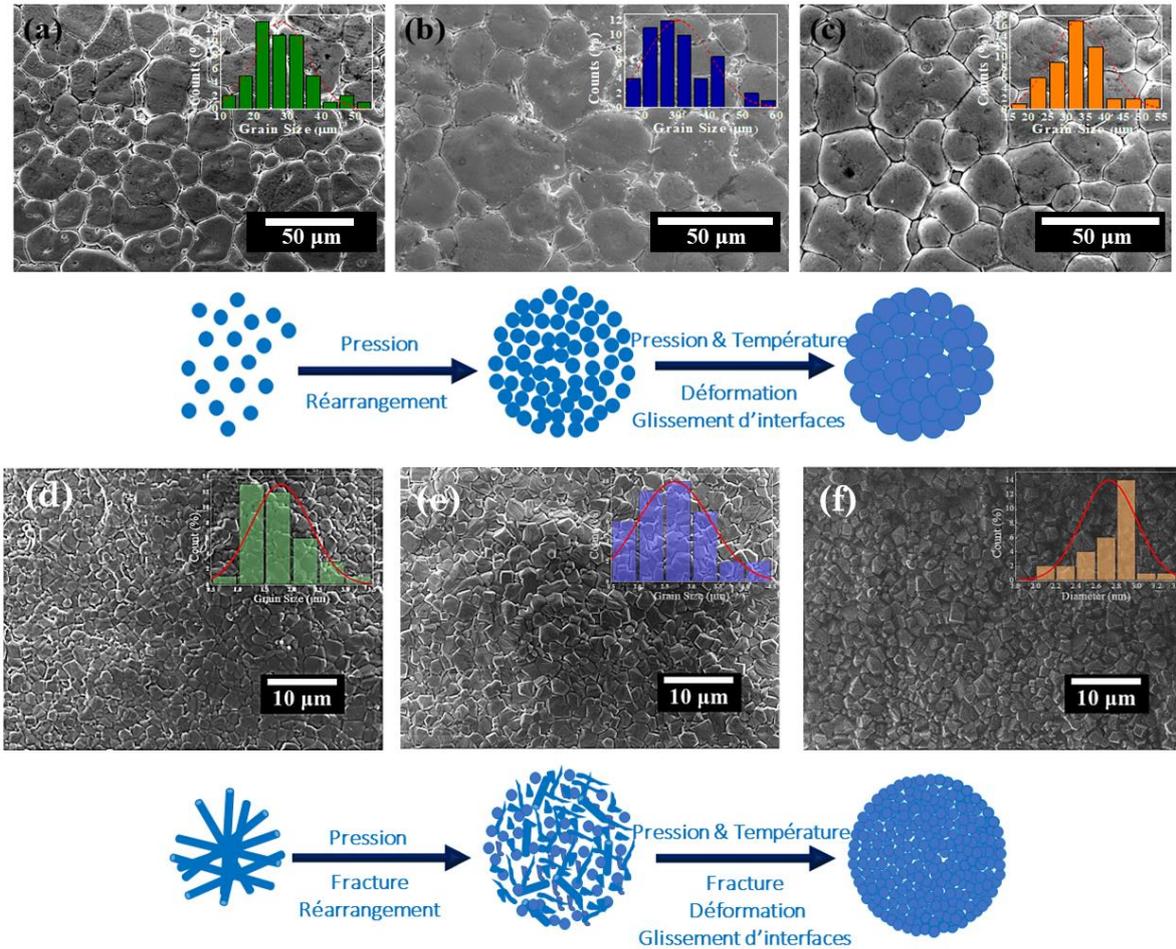


Figure. 3.11 : Micrographies MEB et distributions granulométriques avec ajustement gaussien (encarts) des céramiques de BCZT préparées par sol-gel et electrospinning et frittées à différents temps : (a) BCZT-SG-2h, (b) BCZT-SG-4h, (c) BCZT-SG-6h, (d) BCZT-ES-2h, (e) BCZT-ES-4h et (f) BCZT-ES-6h.

II.2.3. Analyse diélectrique

Une étude diélectrique a été effectuée afin de déterminer l'influence de la morphologie de la poudre céramique et le temps de frittage sur l'évolution des propriétés diélectriques des céramiques de BCZT. Afin de former une configuration équivalente à celle d'un condensateur plan, les faces parallèles des échantillons ont été recouvertes d'électrodes conductrices d'argent.

La **figure 3.12** montre les variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ_r') en fonction de la température à diverses fréquences (100 Hz à 1 MHz) des céramiques de BCZT. Les mesures ont été réalisées entre 20 et 200 °C.

Deux anomalies diélectriques sont uniquement observables pour tous les échantillons : la première correspond à la transition de la phase ferroélectrique de symétrie tétragonale vers une autre paraélectrique cubique (T_C). Alors que la deuxième anomalie, détectée à température

ambiante, est attribuée à la transition de la phase ferroélectrique de symétrie orthorhombique vers une autre de symétrie tétragonale (T_{O-T}). Les transitions de phases sont confirmées sur les courbes de la dérivée première de la permittivité par rapport à la température (**figure 3.13**). Une faible dispersion en fréquence est observée sur $\varepsilon'_{r,max}$, et qui devient plus prononcée avec l'augmentation du temps de frittage, mais sans déplacement de la température de transition (T_c) en fréquence. On peut conclure donc que ces céramiques présentent un comportement d'un matériau ferroélectrique classique.

Toutes les céramiques montrent un comportement diffus de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique caractérisé par (i) un élargissement du pic de la constante diélectrique $\varepsilon'_r(T)$, (ii) une dispersion en fréquence dans la région de transition et (iii) une déviation de la loi Curie-Weiss au-dessus de la température du maximum de la permittivité.

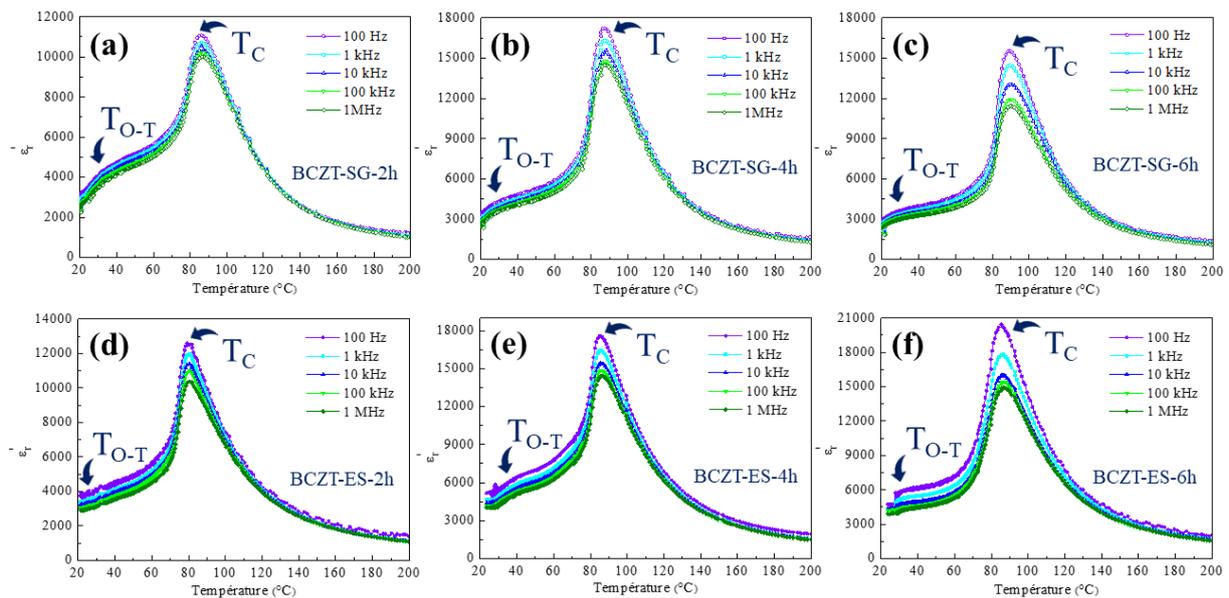


Figure 3.12 : Dépendance en température et en fréquence des permittivités diélectriques (ε'_r) des céramiques de BCZT préparées par sol-gel et electrospinning et frittées à différents temps : (a) BCZT-SG-2h, (b) BCZT-SG-4h, (c) BCZT-SG-6h, (d) BCZT-ES-2h, (e) BCZT-ES-4h et (f) BCZT-ES-6h.

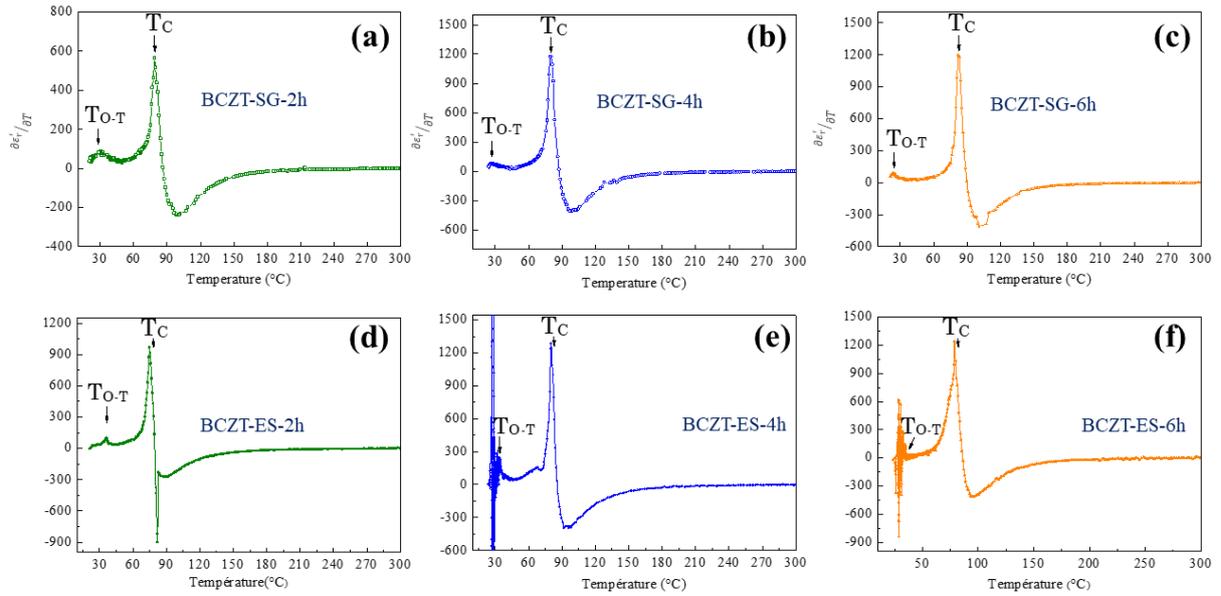


Figure 3.13 : dérivée de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques de BCZT préparées par sol-gel et electrospinning et frittées à différents temps : (a) BCZT-SG-2h, (b) BCZT-SG-4h, (c) BCZT-SG-6h, (d) BCZT-ES-2h, (e) BCZT-ES-4h et (f) BCZT-ES-6h.

Il est connu que les ferroélectriques classiques suivent la loi de Curie-Weiss au-dessus de la température de Curie, qui est définie par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\epsilon_r'} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T - T_0) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Où, T_0 désigne la température de Curie-Weiss et C est la constante de Curie-Weiss. Le **figure 3.14** présente la variation de l'inverse de ϵ_r' en fonction de la température pour les céramiques étudiées à 1 kHz. On constate que les courbes expérimentales s'identifient à la loi de Curie-Weiss à partir d'une température T_{cw} largement supérieure à la température du maximum de permittivité ainsi que la diffusivité de la transition est beaucoup plus distinguée pour les échantillons de BCZT-ES. Ce phénomène peut être évaluée à partir de ΔT_m ; l'écart entre les températures T_{cw} et T_m : plus que cette différence est grande plus la transition est diffuse. Le **tableau 3.4** résume les différents paramètres calculés à partir de la dépendance en fonction de la température de l'inverse de la permittivité relative pour les céramiques de BCZT élaborées. La constante de Curie (C) est de l'ordre de 10^5 K pour tous les échantillons, ce qui est en accord avec les ferroélectriques de type displacif [93].

Afin de caractériser la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes, K. Uchino et Nomura ont proposé une expression empirique notée loi de Curie-Weiss modifiée. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\varepsilon'_r = \frac{\varepsilon'_{r,m}}{1 + \left(\frac{T-T_m}{\Delta T}\right)^\gamma} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad \text{Eq. 3.2}$$

Où $\varepsilon'_{r,m}$ est le maximum de la permittivité diélectrique, T_m est la température du maximum de la permittivité diélectrique, γ désigne l'exposant critique qui décrit le caractère diffus de la transition ($\gamma = 1$ décrit un comportement de type ferroélectrique classique et $\gamma = 2$ représente un comportement relaxeur), et Δ défini le degré de diffusivité de la transition.

Les encarts de la **figure 3.14** présentent l'évolution de $\text{Ln}(1/\varepsilon'_r - 1/\varepsilon'_{r,m})$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1kHz des céramiques de BCZT. Une dépendance linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente. Les valeurs de γ sont calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont présentées dans le **tableau 3.4**. Les valeurs de ce paramètre sont comprises entre 1,760 et 1,792 pour les céramiques de BCZT-SG et entre 1,434 et 1,627 pour celles de BCZT-ES. Ces résultats décrivent une transition de phase diffuse (TPD) « incomplète » pour les échantillons étudiés.

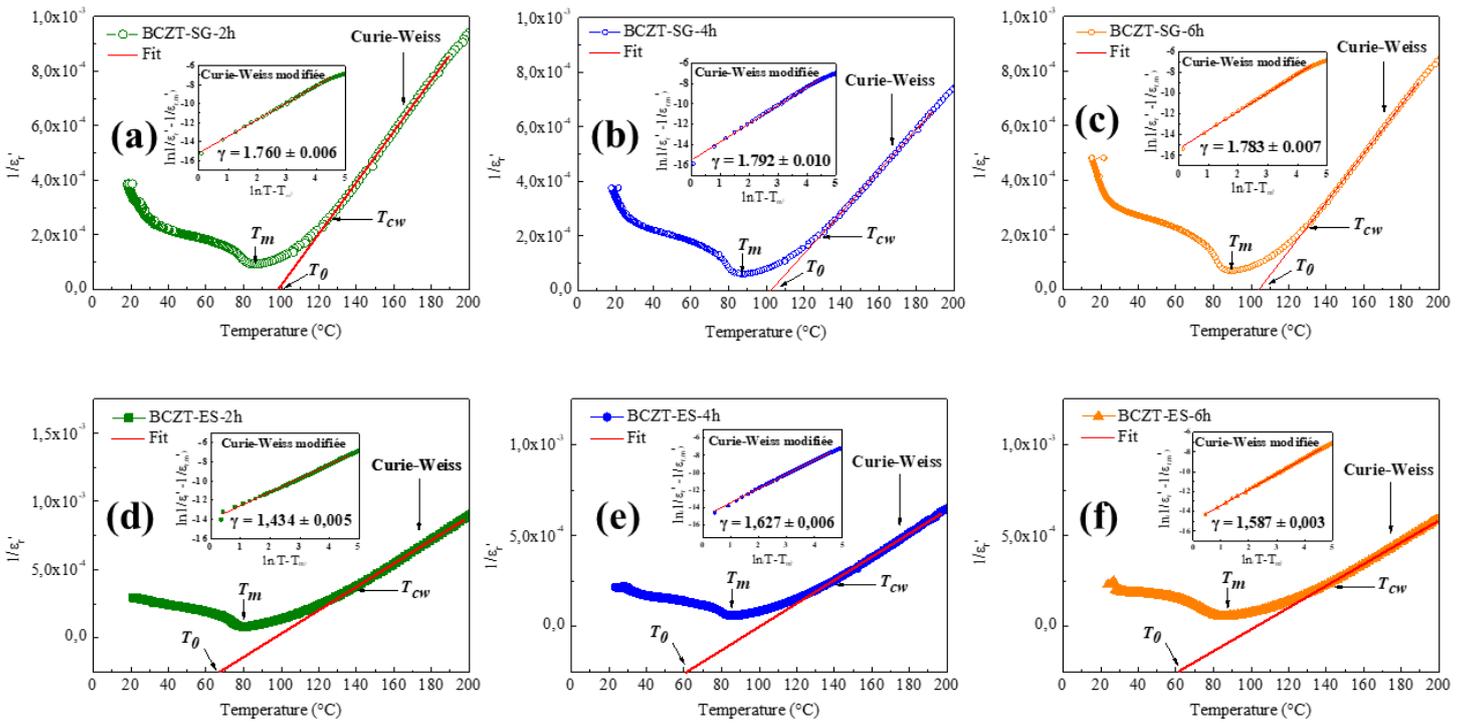


Figure 3.14 : Dépendance en température de l'inverse de la permittivité relative pour à 1 kHz des céramiques de BCZT préparées par sol-gel et électrospinning et frittées à différents temps: (a) BCZT-SG-2h, (b) BCZT-SG-4h, (c) BCZT-SG-6h, (d) BCZT-ES-2h, (e) BCZT-ES-4h et (f) BCZT-ES-6h. Encarts : Variation de $\text{Ln}(1/\varepsilon'_r - 1/\varepsilon'_{r,m})$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ pour les céramiques de BCZT à 1 kHz.

Tableau 3.4 : Paramètres calculés à partir de l'évolution thermique de l'inverse de la permittivité.

Matériau	$\epsilon_{r,max}$ à 1 kHz	$\tan\delta_{max}$ à 1 kHz	T_{O-T} (°C)	T_m (°C)	T_0 (°C)	T_{ew} (°C)	ΔT_m (°C)	$C \times 10^5$ (K)	γ
BCZT-SG-2h	10704	0,025	31	86,20	96,67	125,94	39,74	1,052	1,760
BCZT-SG-4h	16310	0,040	27	87,22	102,61	128,11	40,89	1,302	1,792
BCZT-SG-6h	14439	0,060	24	89,60	104,39	129,53	39,93	1,118	1,783
BCZT-ES-2h	11957	0,031	36	80,40	67,42	144,59	64,19	1,154	1,434
BCZT-ES-4h	16427	0,037	33	85,42	61,31	138,47	53,05	1,516	1,627
BCZT-ES-6h	17803	0,078	32	86,25	61,66	142,06	55,81	1,643	1,587

La **figure 3.15** présente une comparaison de la permittivité diélectrique relative (ϵ'_r) et du facteur de perte diélectrique ($\tan\delta$) en fonction du temps de frittage des céramiques de BCZT-SG et de BCZT-ES à une fréquence de 1kHz.

Les valeurs maximales de la permittivité diélectrique ($\epsilon'_{r,max}$) dépendent significativement du temps de frittage et de la poudre utilisée. Il est intéressant de noter que les céramiques de BCZT-SG-4h et BCZT-ES-6h présentent les valeurs de permittivité diélectrique les plus grandes dans ses séries ($\epsilon'_{r,max(BCZT-SG-4h)} \approx 16310$, $\epsilon'_{r,max(BCZT-ES-6h)} \approx 17803$ à 1 kHz). Ces valeurs sont supérieures et/ou similaires à celle obtenue par des publications rapportées sur les céramiques de BCZT préparées par différentes méthodes de synthèse, comme illustré dans le **tableau 3.4**. L'amélioration significative de la permittivité diélectrique pour ces céramiques pourrait être liée à leurs hautes densités relatives ($d_r(BCZT-SG-4h) \approx 98,5\%$ et $d_r(BCZT-ES-6h) \approx 98,8\%$) et leurs tétragonalités élevées. Tous les échantillons présentent une faible valeur de $\tan\delta$ ($\leq 0,078$, à 1 kHz) qui est probablement attribuée à la microstructure dense et à la faible diffusion des électrons dans les joints de grains. Avec l'augmentation du temps de frittage (i.e. augmentation de la taille des grains), la T_{O-T} passe de 31 à 24 °C pour les céramiques de BCZT-SG et de 36 °C à 32 °C pour celles de BCZT-ES, tandis que les T_c se déplacent vers des températures plus élevées en raison de l'effet des contraintes internes ; cette tendance est en accord avec le résultat de Tsuji et al. [94] pour des céramiques de BaTiO₃. Les propriétés diélectriques (T_{O-T} , T_c , $\epsilon'_{r,max}$, $\tan\delta$, etc.) sont résumées dans le **tableau 3.4**.

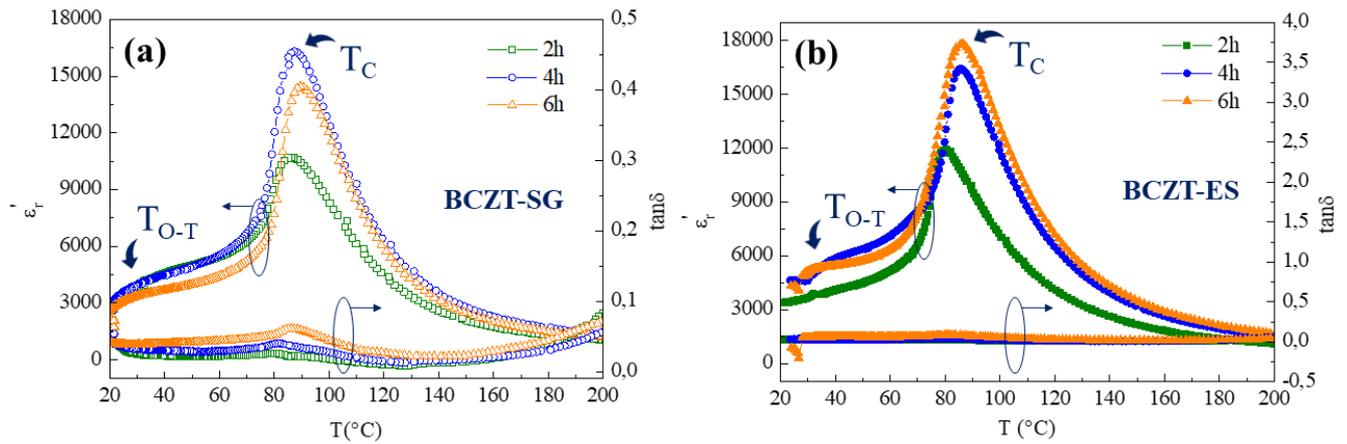


Figure 3.15 : Dépendance en température des permittivités diélectriques (ϵ'_r) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) des céramiques de (a) BCZT-SG et (b) BCZT-ES.

II.2.4. Analyse ferroélectrique

Les propriétés ferroélectriques sont obtenues à partir de la mesure de la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué (P-E). Ces mesures permettent de présenter le cycle d'hystérésis considéré comme étant une caractéristique des matériaux ferroélectriques et d'en déterminer les différents paramètres : la polarisation à E_{\max} (P_{\max}), la polarisation rémanente (P_r), et le champ coercitif (E_c) et par suite les performances électrocalorique et de stockage d'énergie.

La **figure 3.16** présente les boucles d'hystérésis (P-E) à différentes températures des céramiques de BCZT. Il faut noter que le champ électrique maximum requis pour saturer les céramiques change de manière significative entre les céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES. Tous les échantillons présentent un comportement typique du matériau ferroélectrique. Nous observons que les polarisations (P_{\max} et P_r) diminuent avec l'augmentation de la température, confirmant la transition de phase ferroélectrique – paraélectrique (FE-PE). Nous observons également que les céramiques de BCZT-ES présentent des boucles d'hystérésis plus étroites par rapport aux celles des céramiques de BCZT-SG.

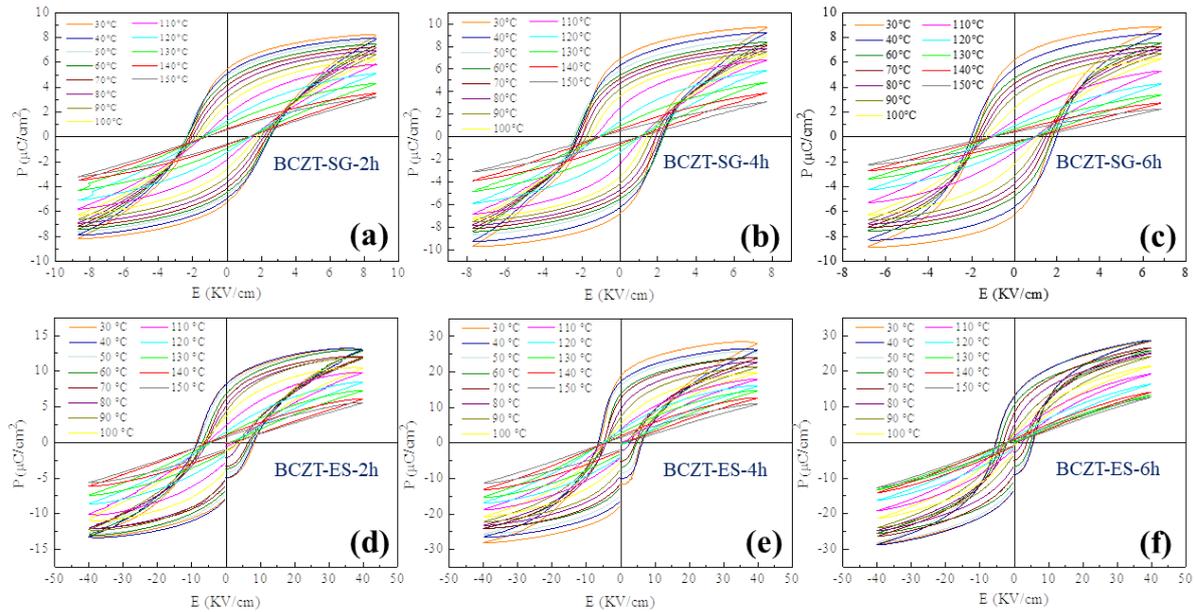


Figure 3.16 : Evolution des cycles d'hystérésis P - E des céramiques de BCZT mesurés à différentes températures.

La **figure 3.17** montre les boucles (P - E) mesurées à température ambiante sous les champs électriques critiques des céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES frittées pendant différents temps. Afin d'atteindre les boucles d'hystérésis à saturation sans avoir le claquage électrique à haute température, le champ électrique a été maintenu à 8,75 kV/cm, 7,77 kV/cm, 6,89 kV/cm, pour les céramiques de BCZT-SG-2h, BCZT-SG-4h, BCZT-SG-6h, BCZT-ES-2h, BCZT-ES-4h et BCZT-ES-6h respectivement et 40 kV/cm pour BCZT-ES-2h, BCZT-ES-4h et BCZT-ES-6h.

On peut noter que le temps de frittage a un effet significatif sur les propriétés ferroélectriques (P_{\max} , P_r et E_c) des céramiques de BCZT. Celles de BCZT-SG-4h et BCZT-ES-6h possèdent un état ferroélectrique marqué (grandes différences entre les valeurs de P_{\max} et P_r (ΔP)) dans ses séries avec de faibles champs coercitifs propices pour les applications de stockage de l'énergie ; ΔP de la céramique de BCZT-ES-6h est plus de cinq fois plus grande que celle de BCZT-SG-4h. Ces valeurs intéressantes pourraient être attribuées à leurs tétragonalités, primitivités relatives et densités relatives élevées (**Tableaux 3.2** et **3.3**). Au contraire, les céramiques frittées pendant 2 heures (BCZT-SG-2h et BCZT-ES-2h) présentent des champs coercitifs élevés. Ceci les rendent moins adaptés aux matériaux utilisés pour les condensateurs de stockage d'énergie électrique. Une comparaison des paramètres ferroélectriques de nos céramiques avec celles rapportées dans la littérature est présentée dans

le **tableau 3.5**. Nos résultats sont comparables ou mêmes améliorés par rapport aux céramiques de BCZT rapportées dans la littérature.

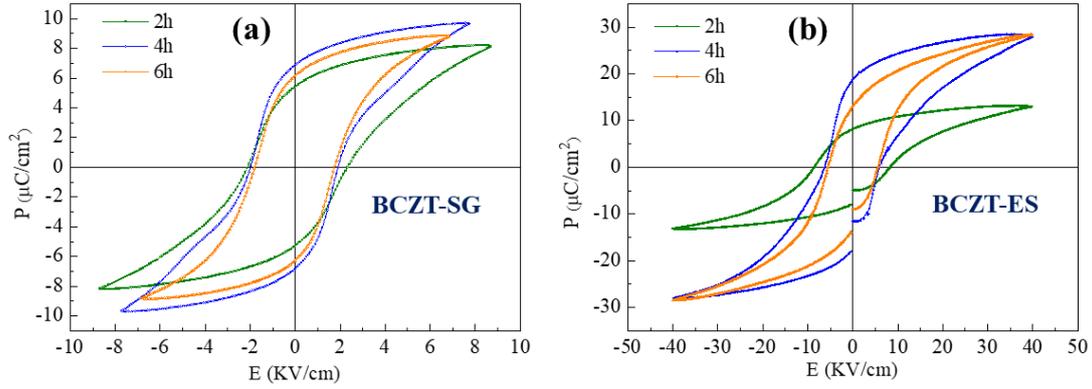


Figure 3.17 : Boucles d'hystérésis P-E à température ambiante des céramiques de (a) BCZT-SG et (b) BCZT-ES.

Tableau 3.5 : Comparaison des propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques de BCZT avec d'autres rapportées dans la littérature.

Matériau	Méthode de synthèse	Taille moyenne des grains (μm)	Densité relative (%)	ϵ_r'	$\tan\delta$	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ΔP ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	E (kV/cm)	Refs
BCZT-SG-2h	Sol-gel	28,04	94,5	10704	0,025	8,2134	5,4410	2,7724	2,3131	8,75	Ce travail
BCZT-SG-4h	Sol-gel	30,79	98,5	16310	0,040	9,6955	6,8854	2,8101	1,8979	7,77	Ce travail
BCZT-SG-6h	Sol-gel	33,23	97,8	14439	0,060	8,8492	6,1749	2,6743	1,7427	6,89	Ce travail
BCZT-ES-2h	<i>Electrospinning</i>	1,80	97,3	11957	0,031	13,1632	8,1605	5,0027	8,2659	40	Ce travail
BCZT-ES-4h	<i>Electrospinning</i>	2,67	98,6	16427	0,037	28,4535	18,7505	9,7030	5.8923	40	Ce travail
BCZT-ES-6h	<i>Electrospinning</i>	2,73	98,8	17803	0,078	28,3785	13,0499	15,3286	5,5476	40	Ce travail
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Sol-gel	---	95	8808	0,02	18	12,24	5,76	2,66	30	[95]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Sol-gel	---	----	16480	0,015	17,76	11,64	6,12	1,78	30	[96]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Sol-gel	1,5	---	6500	0,2	3	0,7	2,3	1,9	12	[97]
$0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$	Sol-gel	3	81	6800	---	15	4,5	10,5	2,61	50	[98]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Sol-gel-hydrothermal	---	95	9173	---	42	12,56	29,44	$\approx 2,16$	40	[92]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Hydrothermal	12,09	---	7760	0,1	25	10,835	14,165	2,265	15	[99]

Chapitre 3 : Élaboration et caractérisation des céramiques de BCZT

$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Solid state	32,2	97,2	16300	0,017	24	12	12	5	55	[100]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Solid state	20,8	---	9926	0,0108	---	---	---	---	---	[101]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	Solid state	27,61	95	4500	0,12	13,8	10,8	3	5,8	30	[102]

II.3. Stockage de l'énergie électrique dans les céramiques de BCZT

Chaque matériau ferroélectrique possède une capacité de stockage d'énergie électrique. Cette dernière peut être obtenue à partir de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (P-E). Comme nous l'avons noté dans le chapitre 1, la densité d'énergie récupérable (W_r), la densité d'énergie totale (W_t) et l'efficacité énergétique (η) peuvent être estimées à partir des équations suivantes :

$$W_r = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP, \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$W_t = \int_0^{P_{max}} E dP = W_r + W_d, \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\eta = \frac{W_r}{W_r + W_d} \quad \text{Eq. 3.5}$$

La **figure 3.18** présente la variation thermique des densités d'énergie récupérable (W_r), d'énergie dissipée (W_d) et de l'efficacité énergétique des céramiques de BCZT. En effet, la densité d'énergie récupérable W_r augmente avec l'évolution de la température et atteint une valeur maximale après laquelle une diminution est observée. En revanche, la densité d'énergie dissipée présente une diminution avec l'augmentation de la température, tandis que l'efficacité énergétique montre un comportement inverse. Il est à noter que le temps de frittage et la méthode de préparation influent sur les propriétés énergétiques des céramiques. En effet, la série BCZT-ES présentent des valeurs de W_r plus grandes et très proches en comparaison avec celles de la série BCZT-SG, faibles et assez différentes. De plus, la série de BCZT-ES montre des pourcentages d'efficacité énergétique (η) intéressants sur une large gamme de température, ce qui est avantageux pour les applications de stockage d'énergie. À température ambiante et à des champs similaires appliqués, les céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES présentent des valeurs faibles et proches de W_r et de η . L'avantage des céramiques de BCZT-ES est la possibilité d'appliquer des champs plus forts par rapport aux céramiques de BCZT-SG. Il faut noter que la céramique de BCZT-ES-6h présente une valeur maximale de $W_r = 233,69 \text{ mJ/cm}^3$ avec une efficacité énergétique $\eta = 72,17 \%$ sous un champ électrique de 40 kV/cm au voisinage de la température de transition FE-PE. Le **tableau 3.6** présente une comparaison des valeurs des densités d'énergie W_r , W_d et d'efficacité de stockage énergétique η de nos céramiques de BCZT avec celles de BCZT rapportées dans la littérature.

À température ambiante et relativement au même champ électrique appliqué (40 kV/cm), la céramique de BCZT-ES-6h présente une énergie W_r de 149,34 mJ/cm³ plus élevée que celle rapportée par Chen et al. [103] (128,6 mJ/cm³) pour le même matériau élaboré par sol-gel. Par ailleurs, pour la même composition de BCZT préparée par la méthode *solide state*, Cai et al. [104] ont rapporté une faible énergie W_r de 79,1 mJ/cm³ et une efficacité de 87.1 % à une

température de 373 K et sous 20 kV/cm. Cependant, à un champ électrique plus élevé de 100 kV/cm, Chen et al. [105] ont obtenu une valeur de W_r de 250 mJ/cm^3 à $T = 368 \text{ K}$.

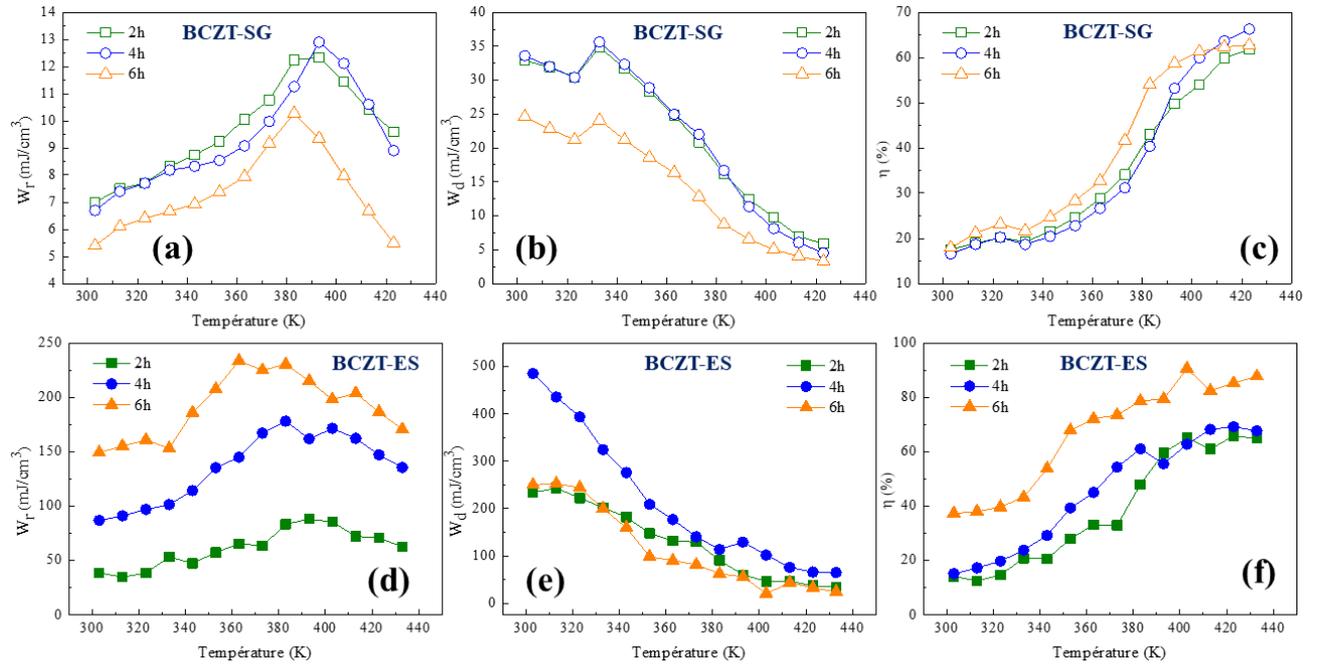


Figure 3.18 : Variation thermique de la densité de l'énergie récupérable (W_r) (a) BCZT-SG, (d) BCZT-ES, la densité de l'énergie dissipée (W_d) (b) BCZT-SG, (e) BCZT-ES et l'efficacité énergétique (η) (c) BCZT-SG, (f) BCZT-ES.

Tableau 3.6 : Comparaison des performances de stockage d'énergie des céramiques de BCZT avec d'autres céramiques BCZT rapportées dans la littérature.

Matériau	Méthode de synthèse	W_r (mJ/cm ³)	W_a (mJ/cm ³)	η (%)	E (kV/cm)	ΔP	Température (K)	Refs
BCZT-SG-2h	Sol-gel	7,00	32,90	17,53	8,75	2,7724	303	Ce travail
		10,06	24,83	28,84		4,0697	363	
BCZT-SG-4h	Sol-gel	6,70	33,60	16,56	7,77	2,8101	303	Ce travail
		9,07	24,99	26,63		4,2817	363	
BCZT-SG-6h	Sol-gel	5,40	24,60	17,94	6,89	2,6743	303	Ce travail
		7,93	16,33	32,70		3,9899	363	
BCZT-ES-2h	Electrospinning	5,80	37,80	13,28	9,19	2,1401	303	Ce travail
		38,59	233,90	14,16	40	5,0027	303	
BCZT-ES-4h	Electrospinning	65,58	131,81	33,22	40	7,4469	363	Ce travail
		8,60	60,40	12,52	7,95	3,6546	303	
BCZT-ES-6h	Electrospinning	86,87	485,92	15,16	40	9,7030	303	Ce travail
		145,05	176,86	45,05	40	14,0408	363	
BCZT-ES-6h	Electrospinning	16,40	70,50	18,82	6,57	4,9403	303	Ce travail
		149,34	250,31	37,36	40	15,3286	303	
		233,69	90,08	72,17	40	17,5790	363	
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Zr _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	Sol-gel	128,6	---	55,44	40	11,32	T _{amb}	[103]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Zr _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	Solid state	79,1	---	87,1	20	~10	373	[104]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Zr _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	Solid state	310	---	---	30	---	T _{amb}	[96]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Zr _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	Co- précipitation	250	130	65	100	---	368	[105]

II.4. Effet électrocalorique dans les céramiques de BCZT

Afin d'évaluer la performance de refroidissement des céramiques de BCZT préparées, l'effet électrocalorique EEC a été étudié grâce à des mesures indirectes. En se basant sur la dépendance des cycles d'hystérésis P-E en température, la variation de la température électrocalorique (ΔT_{EC}) à un champ électrique appliqué E est déterminée à partir de l'équation décrite dans le chapitre 1 :

$$\Delta T_{EC} = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad \text{Eq. 3.6}$$

La procédure expérimentale pour la détermination indirecte de l'effet EC se fait par des mesures du cycle d'hystérésis P-E à différentes températures. À partir de ces mesures, les valeurs de la polarisation dans la gamme de champ électrique spécifique (E_2-E_1) sont extraites et tracées en fonction de la température.

La variation de la température adiabatique ΔT_{EC} des céramiques de BCZT en fonction du temps de frittage sous des champs critiques (6 kV/cm pour BCZT-SG et 40 kV/cm pour

BCZT-ES) est représentée sur la **figure 3.19**. Il faut bien noter que le maximum observé est étroitement lié à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Il est clair que $\Delta T_{EC,max}$ varie en fonction du temps de frittage pour les deux séries de céramiques.

Parmi les céramiques étudiées, BCZT-SG-6h et BCZT-ES-6h présentent des valeurs élevées de $\Delta T_{EC,max}$ de 0,1513 K et 2,0906 K respectivement par rapport aux celles de ses séries. Il est intéressant de mentionner que le critère le plus important à prendre en compte lors du développement des matériaux EC est le fait que le ξ doit être aussi élevée que possible dans un large intervalle de température. Les céramiques de BCZT-ES-4h et BCZT-ES-6h présentent des valeurs intéressantes du coefficient électrocalorique ($\xi = \Delta T_{EC} / \Delta E$) (0,519 K.mm/kV et 0,523 K.mm/kV respectivement) sur une gamme de température relativement large δT_{FWHM} (\approx 65 K et 58 K respectivement).

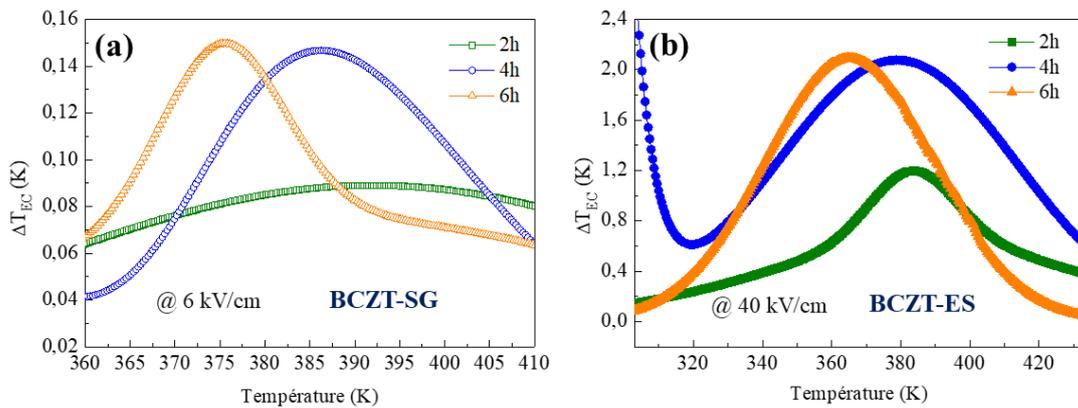


Figure 3.19 : Variation thermique de la température électrocalorique (ΔT_{EC}) des céramiques de (a) BCZT-SG et (b) BCZT-ES.

Comme notre objectif est de comparer les résultats des deux méthodes de synthèses, nous avons tracé l'évolution thermique de la température adiabatique des céramiques de BCZT sous le même champ électrique appliqué de 6 kV/cm (**figure 3.20**). On remarque que les valeurs de $\Delta T_{EC,max}$ et du ξ des céramiques de BCZT-ES sont plus de deux fois plus grandes que celles des céramiques de BCZT-SG sur des gammes de température plus larges, en plus des shifts importants des maximums des $\Delta T_{EC,max}$ vers les basses températures pour les céramiques de BCZT-ES. La céramique de BCZT-ES-4h présente un coefficient électrocalorique élevé (0,546 K.mm/kV à 6 kV/cm) sur un intervalle de température relativement large par rapport aux autres céramiques ($\delta T_{FWHM} \approx 72$ K).

Le **tableau 3.7** résume et compare la réponse EC des céramiques de BCZT préparées avec d'autres céramiques sans plomb. Nos résultats présentent clairement des performances supérieures à celles des mêmes céramiques rapportées dans la littérature.

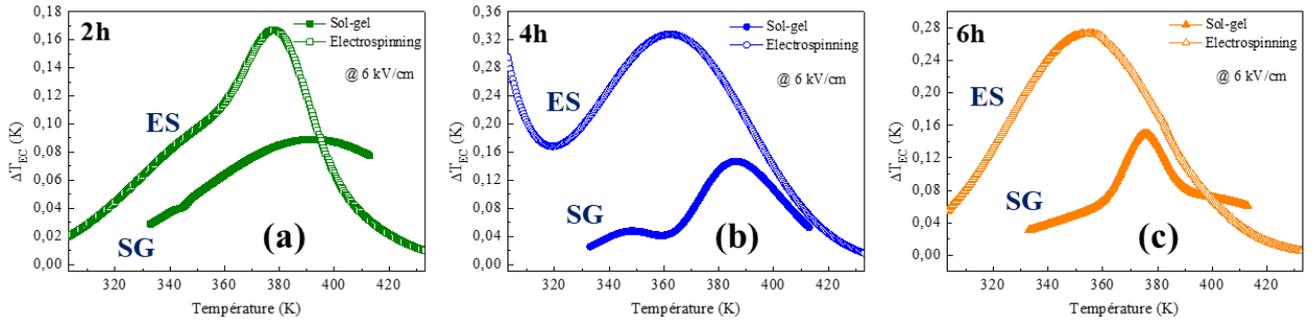


Figure 3.20 : Variation thermique de la température électrocalorique (ΔT_{EC}) des céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES frittées pendant (a) 2h, (b) 4h et (c) 6h. (champ électrique appliquée de 6 kV/cm).

L'un des facteurs fondamentaux déterminant une réponse électrocalorique élevée est la chaleur latente. Cette dernière est fortement corrélée au changement discontinu de la polarisation à la transition de phase.

Pour en savoir plus sur le comportement de l'effet électrocalorique des céramiques de BCZT, nous avons également calculé la variation de l'entropie isotherme (ΔS_{EC}) des céramiques de BCZT en fonction de la température. Pour ce faire, nous avons appliqué la relation de Maxwell suivante :

$$\Delta S_{EC} = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad \text{Eq.3.7}$$

La **figure 3.21** présente la variation de l'entropie ΔS_{EC} des céramiques de BCZT en fonction du temps de frittage sous des champs critiques (6 kV/cm pour BCZT-SG et 40 kV/cm pour BCZT-ES). En effet, la variation de ΔS_{EC} montre le même comportement que celui de ΔT_{EC} . Elle augmente avec la température pour les deux séries de céramiques et atteint des valeurs maximales de 0,133 J/Kg.K et de 2,225 J/Kg.K pour les céramiques de BCZT-SG-6h et BCZT-ES-6h respectivement et diminue par la suite.

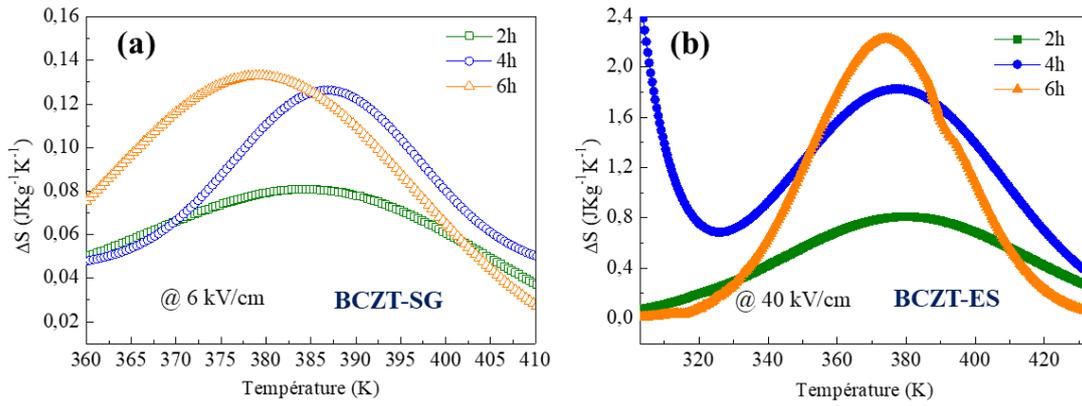


Figure 3.21 : Variation thermique de l'entropie électrocalorique (ΔS) des céramiques de (a) BCZT-SG et (b) BCZT-ES.

Nous avons suivi l'évolution thermique de l'entropie des céramiques de BCZT sous le même champ électrique appliqué de 6 kV/cm (**figure 3.22**). Les valeurs de $\Delta S_{EC,max}$ des céramiques de BCZT-ES sont deux fois plus grandes que celles des céramiques de BCZT-SG sur des gammes de température plus larges (**tableau 3.7**).

D'après ces résultats, les céramiques de BCZT-ES-4h et BCZT-ES-6h seraient des matériaux prometteurs pour des applications de refroidissement.

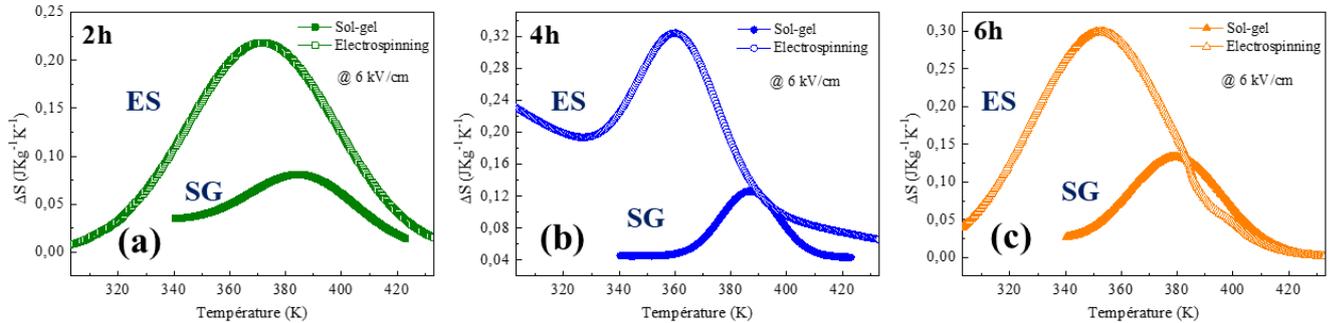


Figure 3.22 : Variation thermique de l'entropie électrocalorique (ΔS) des céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES frittées pendant (a) 2h, (b) 4h et (c) 6h. (champ électrique appliqué est de 6 kV/cm).

Tableau 3.7 : Comparaison des paramètres de l'effet électrocalorique de nos céramiques de BCZT avec celles rapportées dans la littérature.

Matériau	Méthode de synthèse	δT_{FWHM} (K)	$\Delta T_{EC,max}$ (K)	ΔE (kV/cm)	ξ (K.mm/kV)	ΔS (J/Kg.K)	Méthode de mesure	Refs
BCZT-SG-2h	Sol-gel	56	0,0933	6	0,155	0,081	Indirecte	Ce travail
BCZT-SG-4h	Sol-gel	33	0,1467	6	0,244	0,126	Indirecte	Ce travail
BCZT-SG-6h	Sol-gel	23	0,1513	6	0,252	0,133	Indirecte	Ce travail
BCZT-ES-2h	<i>Electrospinning</i>	51	0,1670	6	0,278	0,218	Indirecte	Ce travail
		44	1,1970	40	0,299	0,809		
BCZT-ES-4h	<i>Electrospinning</i>	72	0,3277	6	0,546	0,324	Indirecte	Ce travail
		65	2,0773	40	0,519	1,826		
BCZT-ES-6h	<i>Electrospinning</i>	33	0,2728	6	0,454	0,299	Indirecte	Ce travail
		58	2,0906	40	0,523	2,225		
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$	Sol-gel	---	0,0150	6	0,025	---	Indirecte	[97]
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$	<i>Solid state</i>	---	0,1520	8	0,190	---	Indirecte	[106]
$Ba_{0,8}Ca_{0,2}Zr_{0,06}Ti_{0,94}O_3$	<i>Solid state</i>	---	0,2100	7,95	0,264	---	Indirecte	[107]
$0,65Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3-$ $0,35(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$	<i>Solid state</i>	---	0,3300	20	0,165	---	Directe	[108]
$Ba_{0,98}Ca_{0,02}(Zr_{0,085}Ti_{0,915})O_3$	<i>Solid state</i>	---	0,6000	40	0,150	---	Directe	[109]
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$	<i>Solid state</i>	---	0,4000	21,5	0,186	0,44	Indirecte	[110]
$Ba_{0,8}Ca_{0,2}Zr_{0,04}Ti_{0,96}O_3$	<i>Solid state</i>	---	0,2700	7,95	0,340	----	Indirecte	[111]
$0,45(Ba_{0,2}Ti_{0,8}O_3)0,55(Ba_{0,7}$ $Ca_{0,3}TiO_3)$	<i>Solid state</i>	----	0,46	12	0,38	---	Indirecte	[112]
$Ba_{0,30}Ca_{0,10}Zr_{0,05}Ti_{0,95}O_3$	<i>Solid state</i>	----	0,565	30	0,188	---	Indirecte	[113]

En termes d'application, le coefficient de performance (COP) d'un matériau EC est un critère crucial pour estimer la performance du cycle de refroidissement et évaluer son efficacité. Il est défini comme suit :

$$COP = \frac{|Q|}{|W|} = \frac{|\Delta S \times T|}{|W_t|} \quad \text{Eq. 3.8}$$

En se basant sur cette formule, nous avons calculé le coefficient COP des différentes céramiques de BCZT. La **figure 3.23** illustre l'évolution thermique du COP des céramiques de BCZT sous des champs critiques (6 kV/cm pour BCZT-SG et 40 kV/cm pour BCZT-ES). Nous remarquons que le COP augmente avec le temps de frittage pour atteindre des maximums de 15,92 et 15,42 pour les céramiques de BCZT-SG-6h et BCZT-ES-6h respectivement, comparables ou mêmes élevées à celles rapportées dans des travaux antérieurs [114], [115]. Nous remarquons également que les pics observés sont plus larges dans les céramiques de BCZT-ES et à faibles températures.

Un autre paramètre essentiel pour évaluer la capacité des matériaux EC à être utilisés dans les dispositifs de refroidissement est la capacité de réfrigération qui est définie comme suit :

$$RC = \Delta S \times FWHM_{\Delta T} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Les valeurs obtenues de RC sont respectivement 4,536 J/kg, 4,158J/kg et 3,059 J/kg pour les céramiques de BCZT-SG-2h, BCZT-SG-4h et BCZT-SG-6h. Cependant, les céramiques de BCZT-ES présentent des valeurs plus élevées ; 35,596 J/kg pour BCZT-ES-2h, 118,690 J/kg pour BCZT-ES-4h et 129,050 J/kg pour BCZT-ES-6h.

Il est donc évident que la céramique de BCZT-ES-6h serait un matériau favorable pour les applications des systèmes de refroidissement EC, en raison de ses performances électrocaloriques améliorées.

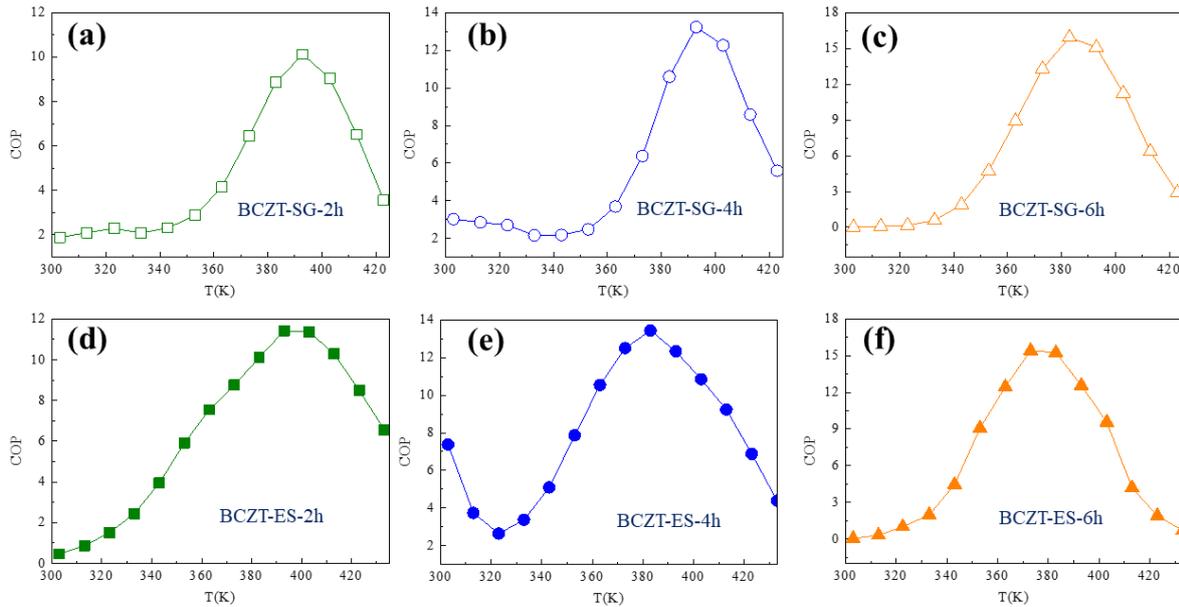


Figure 3.23 : Évolution thermique du COP des céramiques de BCZT sous des champs critiques (6 kV/cm pour BCZT-SG et 40 kV/cm pour BCZT-ES).

Conclusions

Le présent chapitre a mis en évidence l'effet de la morphologie de la poudre et du temps de frittage sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques (diélectriques, ferroélectriques, électrocaloriques et les performances de stockage de l'énergie électrique) des céramiques de BCZT. La poudre préparée par la méthode sol-gel présente une morphologie sous forme de nanoparticules quasi-sphériques, tandis qu'une morphologie de nanofibres est obtenue avec la méthode d'électrofilage. L'étude par diffraction des RX à température ambiante des deux séries a montré la coexistence des phases de symétrie tétragonale et orthorhombique. D'après les observations MEB, les céramiques de BCZT préparées présentent une microstructure dense et homogène. Une différence de la taille moyenne et de forme des grains est observée entre les deux séries de céramiques préparées à partir des différentes poudres (SG et ES). On outre, les densités relatives des céramiques de BCZT-ES sont supérieures à celles trouvées pour les céramiques BCZT-SG. D'après nos mesures, nous avons constaté que le temps de frittage a une influence sur la taille des grains et la densité relative des céramiques de BCZT et par conséquent sur leurs propriétés diélectriques. Les céramiques de BCZT-SG-4h et BCZT-ES-6h présentent les valeurs plus élevées de la permittivité diélectrique ($\epsilon'_{r,max}(BCZT-SG-4h) \approx 16310$, $\epsilon'_{r,max}(BCZT-ES-6h) \approx 17803$ à 1 kHz). L'amélioration de $\epsilon'_{r,max}$ pour ces céramiques pourrait être liée à ses hautes densités relatives ($d_r(BCZT-SG-4h) \approx 98,5\%$ et $d_r(BCZT-ES-6h) \approx 98,8\%$) et leurs tétragonalités élevées. Les performances de stockage d'énergie électrique ont été

également étudiées. Une densité d'énergie récupérée de 233,69 mJ/cm³ avec une efficacité énergétique de 72,17% sont obtenues au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique pour la céramique de BCZT-ES-6h. L'effet électrocalorique a été évalué sur les différentes céramiques par la méthode indirecte. À un champs électrique similaire, les valeurs de $\Delta T_{EC,max}$ et du ζ des céramiques de BCZT-ES sont deux fois plus grandes que celles des céramiques de BCZT-SG sur des gammes de température plus larges et à des températures plus faibles. La céramique de BCZT-ES-6h présente des valeurs très intéressantes de ΔT_{EC} , ζ , δT_{FWHM} , COP et RC ($\Delta T_{EC(BCZT-ES-6h)} = 2,0906$ K, $\zeta = 0,523$ K.mm/kV, $\delta T_{FWHM} = 58$ K, COP = 15,42, RC = 129,05 J/kg). L'ensemble de ces résultats révèlent que la céramique préparée par la méthode d'électrofilage et frittée pendant 6h peut être considéré comme l'un des meilleurs candidats potentiels à la fois pour les applications de refroidissement électrocaloriques et les applications de stockage de l'énergie électrique.

La demande croissante de la miniaturisation des composants électroniques réduit l'utilisation de certains matériaux céramiques massifs notamment à une échelle où l'intégration de céramiques classiques dans des systèmes électroniques est limitée.

Nous allons donc s'intéresser, dans le chapitre suivant, à l'étude des couches minces de BCZT préparés par la méthode sol-gel combinée à la technique de revêtement par centrifugation (*spin-coating*).

Chapitre 4

Élaboration et caractérisation des films minces de BCZT

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du matériau BCZT sous forme de films minces déposés par la méthode sol-gel combinée à la technique de revêtement par centrifugation (*spin-coating*). Le contrôle et l'optimisation de l'état de surface des films déposés est un processus primordial. L'absence de fissures et craquelures sur la surface des couches minces de BCZT est bien entendu une condition sine qua non de la réussite du dépôt et du recuit de cristallisation.

Il est bien connu que la formation des couches minces de haute qualité est conditionnée par la qualité du sol à déposer, les paramètres de dépôt, la nature du substrat et le traitement thermique. Dans notre étude, l'influence du liant utilisé et du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des couches minces de BCZT élaborées sera examinée et discutée.

I. Élaboration des couches minces de BCZT

Tous les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique et utilisés sans aucune purification préalable. Les caractéristiques des réactifs de départ et leurs provenances sont présentées dans le **tableau 4.1**.

Les films minces de BCZT de composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ont été préparés par la méthode sol-gel combinée à la technique de revêtement par centrifugation (*spin-coating*). Le sol précurseur de BCZT a été synthétisé en utilisant de l'acétate de baryum, du carbonate de calcium, une solution de n-propoxyde de zirconium et l'isopropoxyde de titane (IV) comme matières de départ et l'acide acétique, le 2-Méthoxyéthanol et l'eau distillée comme solvants.

L'acétylacétone est l'agent chélateur, qui a été utilisé comme stabilisateur pour les alcoxydes de zirconium et de titane. Typiquement, des solutions de Ba-Ca et de Ti-Zr ont été séparément préparées. La solution de Ba-Ca a été préparée en dissolvant le $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et le CaCO_3 dans de l'acide acétique selon le rapport stœchiométrique, tandis que la solution de Ti-Zr a été préparée en ajoutant l'isopropoxyde de titane (IV) et le n-propoxyde de zirconium à la solution formée de 2-Méthoxyéthanol (31,75% vol) et d'acétylacétone (1,20% vol). Ensuite, les solutions de Ba-Ca et de Ti-Zr ont été mélangées à 70°C pendant 1 heure. Une solution homogène de couleur jaune pâle a été obtenue (**figure 4.1**). La concentration du sol précurseur de BCZT est de 0,15M. Pour la synthèse des films minces de BCZT, le sol précurseur a subi un vieillissement pendant 4 jours à température ambiante pour assurer une gélification partielle avant d'être utilisé pour le dépôt. Le sol de BCZT a été modifié pour obtenir un film sans fissures en utilisant deux types de liants ; le polyéthylène glycol (PEG, PM 2 000) et le polyvinylpyrrolidone (PVP, PM 1 300 000). Le liant a été ajouté au sol pour un rapport molaire

BCZT/liant de 1:0,5. Ces tests nous permettrons le choix du bon liant. Le sol modifié par le liant a été filtré à travers un filtre à seringue de $0,2 \mu\text{m}$ (**figure 4.1**) et déposé par centrifugation à 500 tpm pendant 10 secondes, puis à 3000 tpm pendant 30 secondes sur des substrats nettoyés de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si. Le nettoyage des substrats a été réalisé dans différents bains (acétone, propan-2-ol, éthanol et eau distillée) à l'aide d'un bac à ultrason. Les films de BCZT déposés par centrifugation ont été séchés sur une plaque chauffante à $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'évaporation des solvants, puis calcinés à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min pour la décomposition de la matière organique restante dans les films. Ces derniers ont été ensuite recuits à une température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min pour la cristallisation et la densification des films préparés.

Afin d'optimiser les conditions de traitement thermique, nous avons opté pour deux modes de frittage :

- Le **mode 1** a consisté à mettre l'échantillon dans le four directement à température ambiante, le film subit alors la montée en température jusqu'à la température désirée (vitesse de chauffage de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air).
- Dans le **mode 2**, l'échantillon a été recuit dans un four préchauffé à la température désirée. Dans ce cas, le film ne subit pas la montée en température comme dans le cas du mode 1.

Les cycles de revêtement par centrifugation, de séchage, de calcination et de recuit de cristallisation ont été effectués quatre fois afin de réaliser une série de quatre couches successives pour chaque échantillon.

La température de recuit est un autre paramètre qui influe directement sur la microstructure des films de BCZT. Pour ce, nous avons préparé une série d'échantillons dont la température de recuit est de 750°C , 850°C et 950°C .



Figure 4.1 : Sol de BCZT préparé par la méthode sol-gel.

Tableau 5.1 : Caractéristiques des réactifs de départ et leurs provenances.

Réactif	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Fournisseur	Rôle
Acétate de baryum	Ba[(CH ₃ COO) ₂]	255,42	99,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
Carbonate de calcium	CaCO ₃	100,08	100,0	VWR Chemicals®	Précurseur
Isopropoxyde de titane (IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	98,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
n-propoxyde de zirconium	C ₁₂ H ₃₂ O ₄ Zr	331,60	70wt%	Sigma-Aldrich®	Précurseur
2-Méthoxyethanol	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	76,09	99,8	Sigma-Aldrich®	Solvant
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	99,8	SOLVAPUR®	Solvant / Agent chélatant
Eau distillée	H ₂ O	18,00	---	IMED-LAB	Solvant
Acétylacétone	C ₅ H ₈ O ₂	100,13		Sigma-Aldrich®	Stabilisateur pour les alcoxydes de Zirconium et de Titane
Polyéthylène glycol	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	44,05n + 18,02	99,8	VWR Chemicals®	Liant
Polyvinylpyrrolidone	(C ₆ H ₉ NO) _n	1 300 000	99,0	VWR Chemicals®	Liant

II. Caractérisations structurales et microstructurales

Dans cette partie, nous présenterons les caractérisations structurales et microstructurales des couches minces de BCZT déposées par *spin coating* dans les conditions décrites dans la partie I.

Pour tenter de réussir le dépôt des couches minces, nous avons réalisé une étude microstructurale des films en fonction de type de liant utilisé, de la température et du mode de recuit tout en maintenant constant les autres paramètres de dépôt.

II.1. Effet du liant utilisé

Dans cette partie, nous avons préparé des couches minces à l'aide du PEG et du PVP. Ces derniers ont subi la montée en température jusqu'à la température de 750°C.

L'état de surface des couches minces préparées à l'aide de deux types de liants est présenté sur la **figure 4.2**. Le film préparé à l'aide du PEG présente une morphologie de surface constituée de grosses craquelures (**figure 4.2(a)**), tandis que le film préparé avec du PVP présente une surface beaucoup plus lisse mais avec des fissures moins ouvertes et plus petites. Le décollage partiel du film a été également observé. Ce constat nous a permis de choisir le PVP comme liant pour la suite, afin d'éviter la formation des grosses fissures.

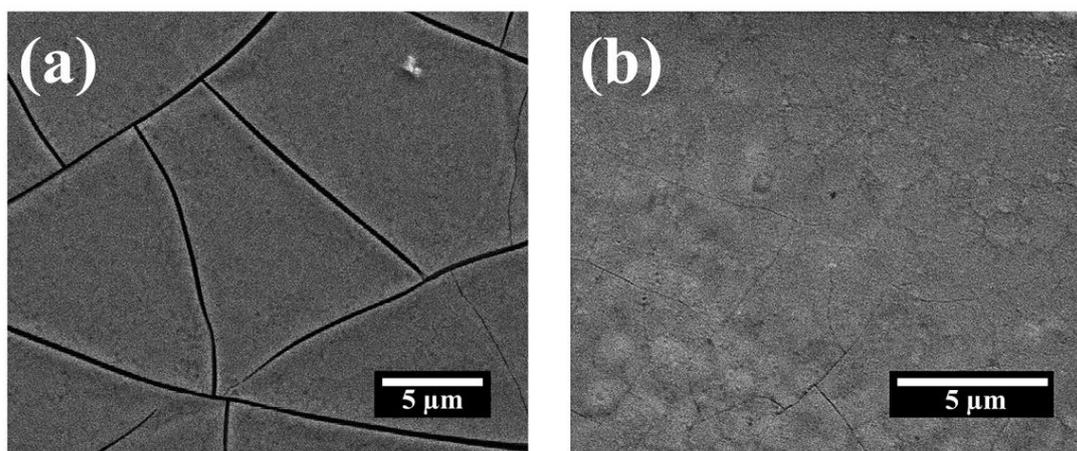


Figure 4.2 : Images MEB des films préparés à l'aide du (a) PEG (b) PVP.

II.2. Effet du mode de traitement thermique

Le mode de traitement thermique est aussi un paramètre important pour le contrôle de la qualité des films. Pour étudier son influence sur la microstructure des couches minces, nous avons effectué deux dépôts selon les deux modes décrits dans la partie I, en utilisant le liant de PVP et la température de recuit est fixée à 750°C.

La morphologie de surface des couches minces de BCZT traitées thermiquement selon les deux modes de recuit est présentée sur la **figure 4.3**. On remarque que le film qui a subi la montée en température jusqu'à 750°C présente des fissures sur sa surface. Tandis que le film qui n'a pas subi cette montée montre l'absence de craquelures, mais présente une surface rugueuse et plus au moins poreuse. Pour pallier ce problème de porosité, nous avons varié la température de recuit : 750, 850 et 950°C.

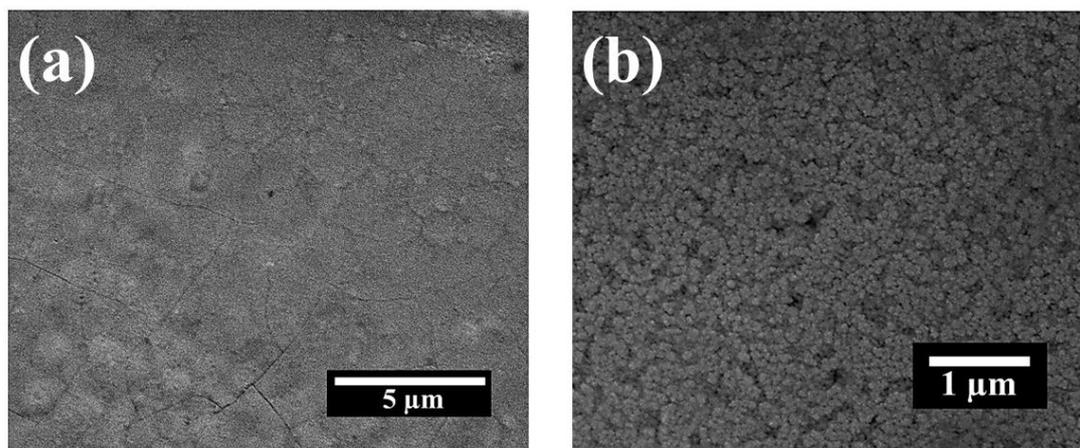


Figure 4.3 : Images MEB des films préparés suivant les (a) mode 1 (b) mode 2.

II.3. Effets de la température de recuit

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur la formation de la phase recherchée ainsi que sur les propriétés fonctionnelles des couches, les films déposés ont subi des recuits à différentes températures : 750 °C, 850 °C et 950 °C selon le mode 2 du traitement thermique avec l'utilisation du PVP comme liant.

II.3.1. Effet sur la cristallisation

Les diffractogrammes DRX caractéristiques des films de BCZT recuits à des températures différentes sont représentés sur la **figure 4.4**. Les trois films de BCZT sont polycristallins sans orientation préférentielle quel que soit la température de recuit. Les films sont bien cristallisés dans la phase pérovskite sans aucune autre phase secondaire à la limite de détection du dispositif. Cela suggère probablement la substitution isovalente de Ca^{2+} par Ba^{2+} et de Ti^{4+} par Zr^{4+} pour former une solution solide homogène. Comme l'épaisseur des films est faible de l'ordre de 200 nm et la grande intensité de la raie (111) du substrat (Pt), l'intensité des pics de diffraction de BCZT se trouve atténuée. On note tout de même une augmentation des intensités de ces pics avec l'augmentation de la température suite à l'amélioration de la cristallinité avec l'augmentation de la température de recuit. Un décalage des pics vers les grands angles a été aussi observé en augmentant la température de recuit, ce qui correspond à une diminution des paramètres de maille suite à l'atténuation des contraintes résiduelles [116].

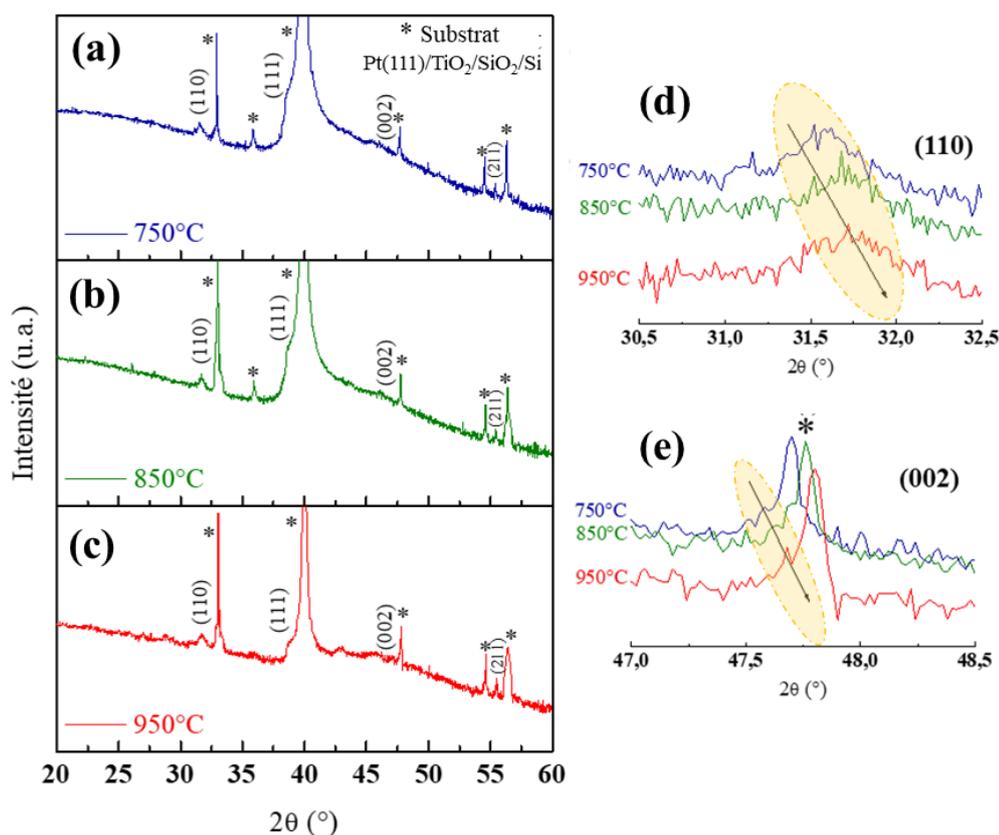


Figure 4.4 : Diffractogrammes DRX des couches minces recuits à différentes températures : (a) 750°C, (b) 850°C et (c) 950°C. Zoom sur le pic (d) (110) et (e) (002).

II.3.2. Effet sur la morphologie

La morphologie des films est également impactée par la température de recuit. La **figure 4.5** regroupe les micrographies MEB des films recuits aux différentes températures. Les observations ont été réalisées sur la surface et la tranche (« *cross-section* »), afin d'examiner la morphologie des couches, d'estimer leur distribution en taille des grains et de déterminer l'épaisseur des couches minces. L'estimation de taille des grains a été réalisée à l'aide du logiciel imageJ©.

Le film déposé à 750°C présente une microstructure granulaire ainsi qu'une porosité de surface (**figure 4.5-a**). La surface du film de BCZT-850 apparaît plus homogène avec une répartition uniforme des grains. Ce film est relativement dense, bien que l'on observe encore une faible porosité à sa surface. Le film de BCZT recuit à 950°C présente une microstructure granulaire dense avec l'apparition de quelques fissures et des trous ou « *pin-holes* » (taches noires) sur la surface du film.

D'après les images MEB, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de recuit, en accord avec d'autres résultats sur des films de BCZT [117]. L'analyse

des coupes transversales (**figures 4.5(d-f)**) nous a permis de mettre en évidence la densification et l'absence des pores dans films et d'estimer leurs épaisseurs qui varient peu avec la température de recuit et sont de l'ordre de 216, 248 et 249 nm aux températures de 750, 850 et 950 °C respectivement (**tableau 4.2**).

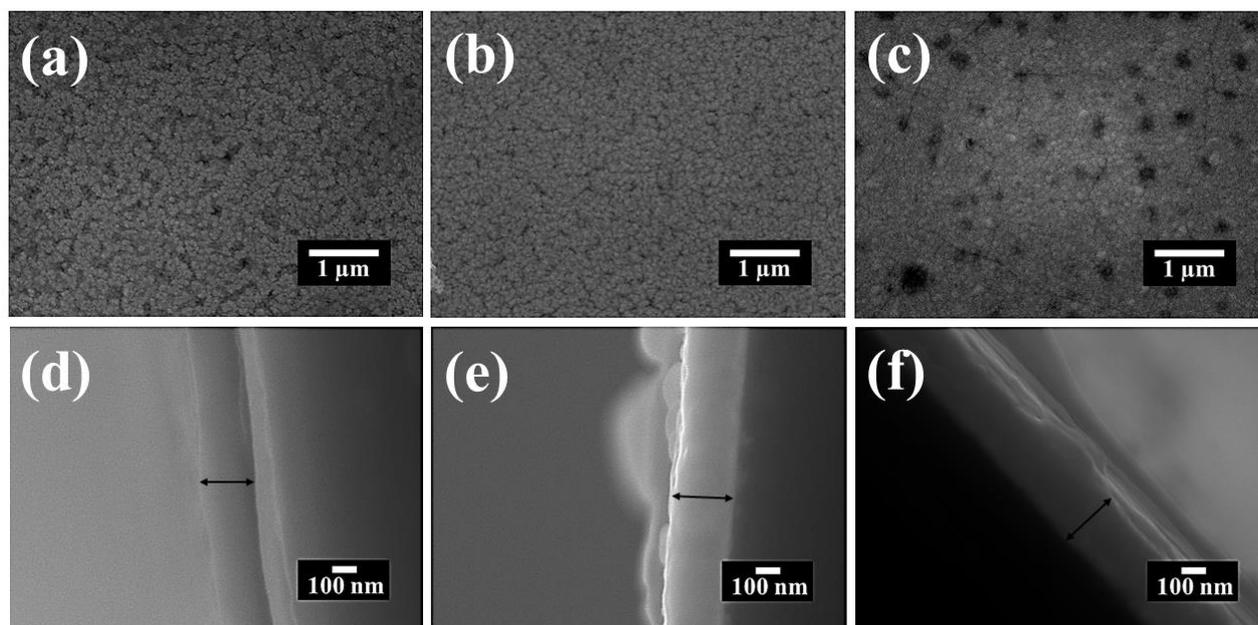


Figure 4.5 : Couches minces de BCZT observée par MEB (vue de dessus) (a) 750°C, (b) 850°C et (c) 950°C (vue de la tranche) (d) 750°C, (e) 850°C et (f) 950°C.

Tableau 4.2 : Propriétés microstructurales des couches minces de BCZT.

Matériau	Taille moyenne des grains (nm)	Épaisseur (nm)
BCZT-750	31	~ 216
BCZT-850	51	~ 248
BCZT-950	94	~ 249

À la lumière de ces analyses, il s'avère que le film élaboré en utilisant le liant PVP et recuit à 850 °C sans avoir subi la montée de la température révèle une structure pérovskite pure de nature polycristalline, et un état microstructural homogène.

III. Propriétés diélectriques et électriques

Les mesures diélectriques des couches minces ont été effectuées à température ambiante dans la gamme de fréquence de 100 Hz à 1 MHz.

III.1. Constante diélectrique (ϵ' et ϵ'') et angle de perte ($\tan\delta$)

La **figure 4.6** montre la dépendance en fréquence de la partie réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de la constante diélectrique complexe et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) des films minces de BCZT recuits à différentes températures.

On remarque que les valeurs de ϵ' et ϵ'' diminuent lorsque la fréquence augmente et deviennent presque constantes à des fréquences plus élevées, cela peut être lié à la dispersion de la constante diélectrique aux basses fréquences. La dispersion diélectrique dans certains matériaux peut être attribuée à la polarisation des charges d'espace ou à la polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner [118]. La polarisation de la charge d'espace est liée à l'accumulation non uniforme de charges près des interfaces entre la couche et l'électrode. Le film BCZT-850 présente la constante diélectrique la plus élevée parmi les films minces de BCZT étudiés en raison de sa microstructurale assez dense et régulière. Les constantes diélectriques mesurées à 1 kHz pour les films BCZT-750, BCZT-850 et BCZT-950 sont : 175, 394, et 208 respectivement

En outre, les pertes diminuent également avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les couches minces. Celles mesurées à 1 kHz pour les films BCZT-750, BCZT-850 et BCZT-950 sont de 0,071 ; 0,068 ; et 0,070 respectivement.

Afin de mieux situer nos résultats par rapport à la littérature, nous avons effectué une comparaison des propriétés diélectriques de nos couches minces avec d'autres de BCZT (**tableau 5.2**). À cet égard, il est à noter que les valeurs des constantes diélectriques de nos films, sont faibles ou comparables à ceux rapportés dans la littérature.

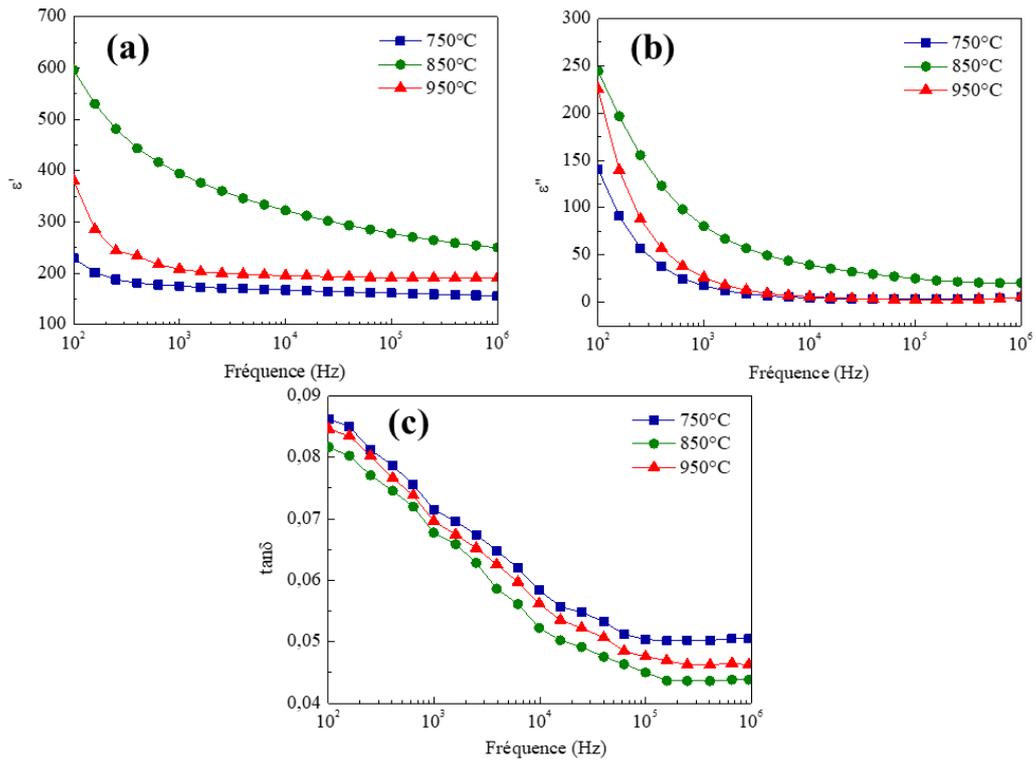


Figure 4.6 : Partie réelle ϵ' (a) et partie imaginaire ϵ'' (b) de la constante diélectrique complexe et les pertes diélectriques $\tan\delta$ (c) en fonction de la fréquence des couches minces recuit à différentes températures.

Tableau 4.3 : Comparaison des propriétés diélectriques des couches minces de ce travail avec d'autres couches minces de BCZT rapportés dans la littérature.

Matériau	Méthode de synthèse	Épaisseur (nm)	ϵ_r	$\tan\delta$	Fréquence (kHz)	Substrat	Température de recuit (°C)	Réf
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃ -750	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~216	175	0,071	1	Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	750	Ce travail
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃ -850	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~248	394	0,068	1	Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	850	Ce travail
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃ -950	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~249	208	0,070	1	Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	950	Ce travail
0,55BZT-0,45BCT	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~360	2913	0,06	1	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	850	[119]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃	<i>Chemical solution deposition</i>	~750	600	0,026	500	Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt (100)	800	[120]
Ba _{0,90} Ca _{0,10} Zr _{0,05} Ti _{0,95} O ₃	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~420	290	0,05	1	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	700	[121]
Ba _{0,99} Ca _{0,01} Ti _{0,98} Zr _{0,02} O ₃	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~500	1200	0,09	10	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	700	[118]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~290	660	0,05	1	Pt/TiO _{2-x} /SiO ₂ /Si	900	[117]
Ba _{0,95} Ca _{0,05} Ti _{0,80} Zr _{0,20} O ₃	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~350	940	1,50	1	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	700	[122]
Ba _{0,85} Ca _{0,15} Ti _{0,90} Zr _{0,10} O ₃	Sol-gel- <i>spin coating</i>	~400	377	0,022	1	Pt/Ti/SiO ₂ /Si (111)	700	[123]

Pour évaluer le processus de relaxation diélectrique dans les films, la combinaison des analyses complexe d'impédance et du module électrique est nécessaire. Ces deux techniques permettent de révéler la relation entre la microstructure et les propriétés électriques des couches minces. Rappelons que les grains, les joints de grains et les interfaces d'électrodes contribuent individuellement au processus de relaxation.

III.2. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC)

La spectroscopie d'impédance complexe est généralement utilisée pour analyser la réponse électrique dans une large gamme de température et de fréquence. C'est une méthode bien utilisée pour l'étude des propriétés électriques et de la microstructure des matériaux. Les mesures d'impédance sur un matériau donné nous donneront à la fois les données des composantes résistives et réactives correspondant aux parties réelles et imaginaires, respectivement.

La **figure 4.7** présente la variation de la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence pour les couches minces étudiées. D'après la **figure 4.7 (a)**, nous remarquons que Z' présente deux plateaux à basses et hautes fréquences pour les films BCZT-750 et BCZT-950, tandis que le film BCZT-850 présente un seul plateau à haute fréquence. La diminution de Z' se produit à une fréquence dite de relaxation de Z' . Il faut bien noter que les valeurs relativement élevées de Z' à basse fréquence de BCZT-850 sont probablement dues à l'accumulation de charges aux joints de grains. D'après la **figure 4.7 (b)**, nous pouvons remarquer que Z'' augmente en magnitude lorsque la fréquence augmente pour atteindre une valeur maximale à la fréquence de relaxation, avant que l'amplitude diminue. La fréquence de relaxation dépend du composé étudié. En outre, les films qui présentent plus de porosité (BCZT-750 et BCZT-950) ont des fréquences de relaxation plus grandes que celle du film BCZT-850.

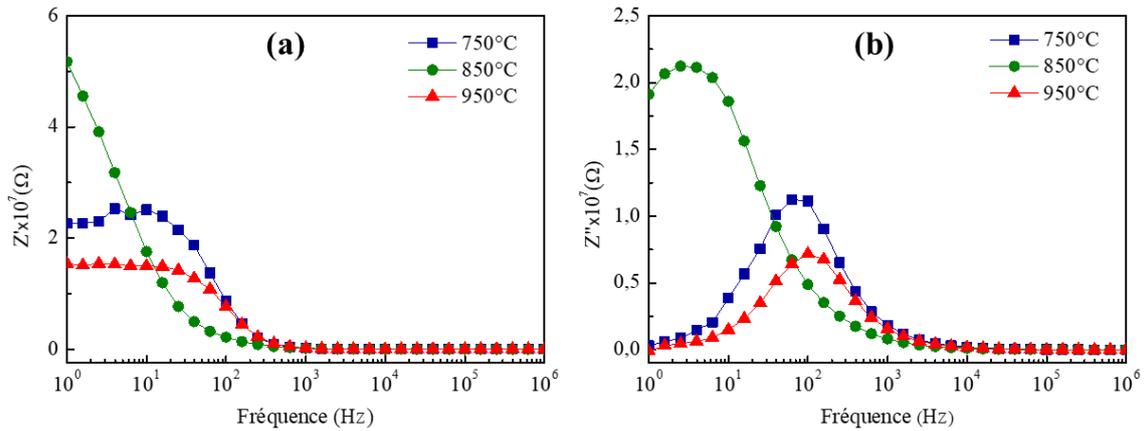


Figure 4.7 : Partie réelle Z' (a) et imaginaire Z'' (b) de l'impédance complexe Z^* des couches minces de BCZT en fonction de la fréquence à température ambiante.

La **figure 4.8** présente le tracé de l'impédance complexe (tracé de Nyquist) des couches minces de BCZT à température ambiante. Nous remarquons que pour les films de BCZT-750 et BCZT-950, les courbes montrent des demi-cercles bien résolus. Tandis que dans le cas de BCZT-850, nous observons un arc semi-circulaire incomplet.

Une bonne exploitation du tracé de Nyquist nous permettra d'examiner le nombre et la nature des demi-cercles dans le tracé, via la modélisation d'un circuit équivalent contenant, (i) la résistance et la capacité (R_g , C_g) du grain (BCZT-750 et BCZT-950), (ii) la résistance et la capacité (R_{jg} , C_{jg}) du joint de grain (BCZT-850) en combinaisons parallèles et en série (**insert de la figure 4.8**). L'écart par rapport au comportement idéal de Debye suggère l'utilisation d'un élément de phase constant (CPE) dans l'ajustement du circuit.

Les multiples demi-cercles correspondants aux contributions des grains, par contre la contribution des joints de grains n'est pas clairement visible en raison de l'impédance élevée de l'échantillon BCZT-850, mais il peut être évidente dans les études du module électrique qui seront traités dans la partie suivante.

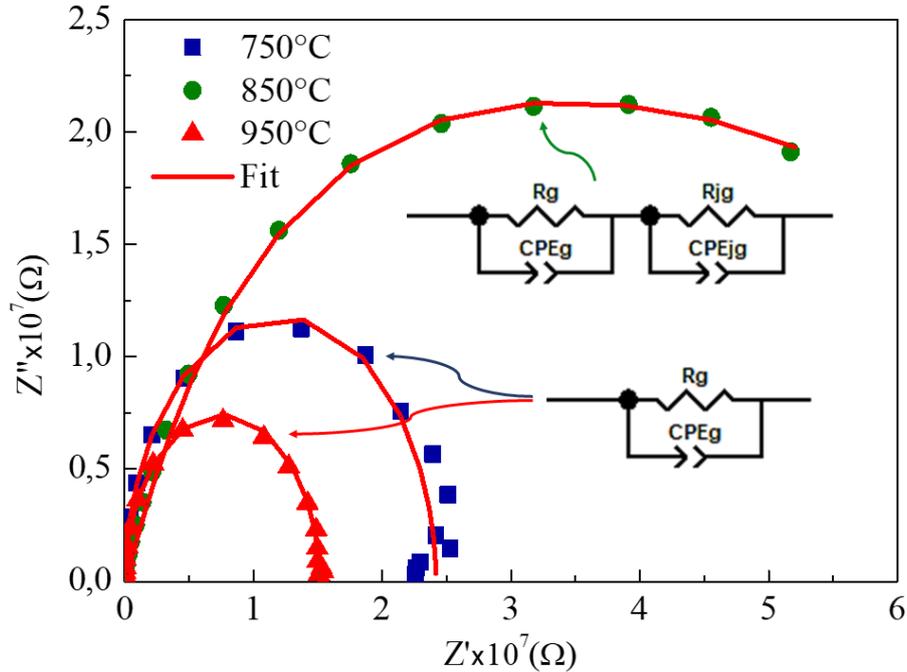


Figure 4.8 : diagramme Nyquist (Z'' vs Z') des couches minces de BCZT avec le circuit équivalent proposé.

Tableau 5.3 : paramètres du circuit équivalent pour les couches minces de BCZT.

Matériau	$R_{jg}(\Omega)$	$CPE_{jg}(F)$	n_{jg}	$C_{jg}(F)$	$R_g(\Omega)$	$CPE_g(F)$	n_g	$C_g(F)$
BCZT-750	---	---	---	---	$2,42 \times 10^7$	$9,85 \times 10^{-11}$	0,98	$2,03 \times 10^{-12}$
BCZT-850	$6,12 \times 10^7$	$4,36 \times 10^{-10}$	0,64	$5,69 \times 10^{-11}$	$1,92 \times 10^7$	$1,35 \times 10^{-10}$	0,92	$8,30 \times 10^{-11}$
BCZT-950	---	---	---	---	$1,51 \times 10^7$	$1,10 \times 10^{-10}$	0,98	$1,0210^{-10}$

III.3. Analyse du module diélectrique complexe

La réponse électrique des couches minces de BCZT a été également analysée par le module électrique complexe (M^*). Cette grandeur permet d'élucider et d'étudier les mécanismes et les processus de relaxation dans les matériaux.

La variation de la partie réelle et imaginaire du module électrique (M'') en fonction de la fréquence pour les couches minces de BCZT est présentée dans la **figure 4.9**. D'après la **figure 4.9 (a)**, à basse fréquence, on remarque que la valeur M' est presque nulle et augmente de manière monotone avec l'augmentation de fréquence, indiquant une dispersion au fur et à mesure que la fréquence augmente, ce qui peut être attribuée au processus de conduction dû à

la mobilité à courte distance des porteurs de charge, ou également à l'absence de la force de restauration qui régit la mobilité des porteurs de charge sous l'action d'un champ électrique induit. Une valeur de saturation (la région du plateau pour BCZT-750 et BCZT-950) est atteinte à haute fréquence, ce qui suggère que les propriétés électriques des matériaux sont indépendantes de la fréquence.

L'évolution de M'' en fonction de la fréquence est présentée dans la **figure 4.9 (b)**. La partie imaginaire du module (M'') présente un seul pic de relaxation pour BCZT-750 et BCZT-950, centré sur la région de dispersion de la partie réelle du module (M'). Ce pic peut être attribué à la contribution de grains. Tandis que le BCZT-850 présente une réponse à pic plat, mais il s'agit en fait d'une réponse à double pic. Le tracé de la partie imaginaire du module électrique (M'') représente deux régions. La première, à basse fréquence, c'est-à-dire la région à gauche du pic (en dessous du maximum), présente la gamme de fréquences dans laquelle les porteurs de charge peuvent se déplacer sur une longue distance, c'est-à-dire que les porteurs de charge peuvent passer avec succès d'un site à l'autre. La deuxième région, à hautes fréquences, c'est-à-dire des fréquences au-dessus du maximum (la région à droite du pic), représente la région dans laquelle les porteurs de charge ont une mobilité à courte portée, c'est-à-dire que les porteurs de charge sont confinés dans leurs puits de potentiel. En d'autres termes, les maxima de pic montrent le changement de la région où les ions ont la capacité de se déplacer sur de longues distances à la région où les ions sont confinés dans leurs puits de potentiel.

La variation de la position du pic de la partie imaginaire du module des films de BCZT pourrait être liée à la variation de la microstructure (présence de porosité pour le BCZT-750 et BCZT-950).

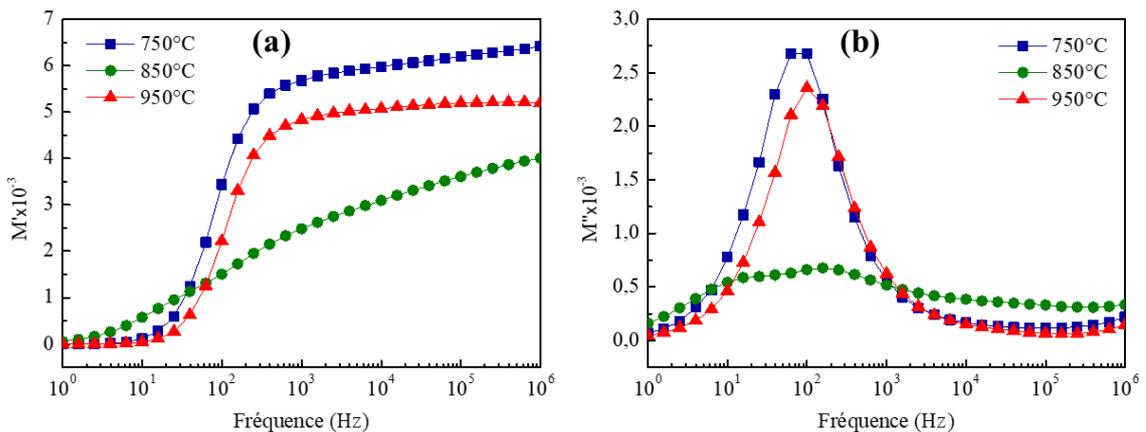


Figure 4.9 : Partie réelle M' (a) et imaginaire M'' (b) de l'impédance complexe M^* des couches minces de BCZT en fonction de la fréquence à température ambiante.

La **figure 4.10** présente la partie imaginaire (M'') en fonction de la partie réelle (M') du module électrique (Coubre de Nyquist) pour les différentes couches minces de BCZT préparées. Nous pouvons remarquer sur la figure l'existence d'un demi-cercle pour BCZT-750 et BCZT-950, ce qui indique que l'effet des grains est plus dominant que celui des joints de grains dans le mécanisme de conduction. Pour BCZT-850, le tracé de Nyquist montre l'existence de deux demi-cercles confus (qui se recouvrent partiellement). Le premier demi-cercle est attribué à la contribution de grains et le second est associé aux joints de grains. Cela indique l'existence de deux processus de relaxation avec deux temps de relaxation (τ).

Le temps de relaxation (τ) est déterminé à partir de la position du pic du tracé de M'' en fonction de la fréquence (**figure 4.7**), qui révèle le mouvement à courte ou à longue distance des porteurs de charge. Il peut être calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Où f_{max} est la fréquence de relaxation.

Les valeurs calculées du temps de relaxation sont présentées dans le **tableau 4.4**.

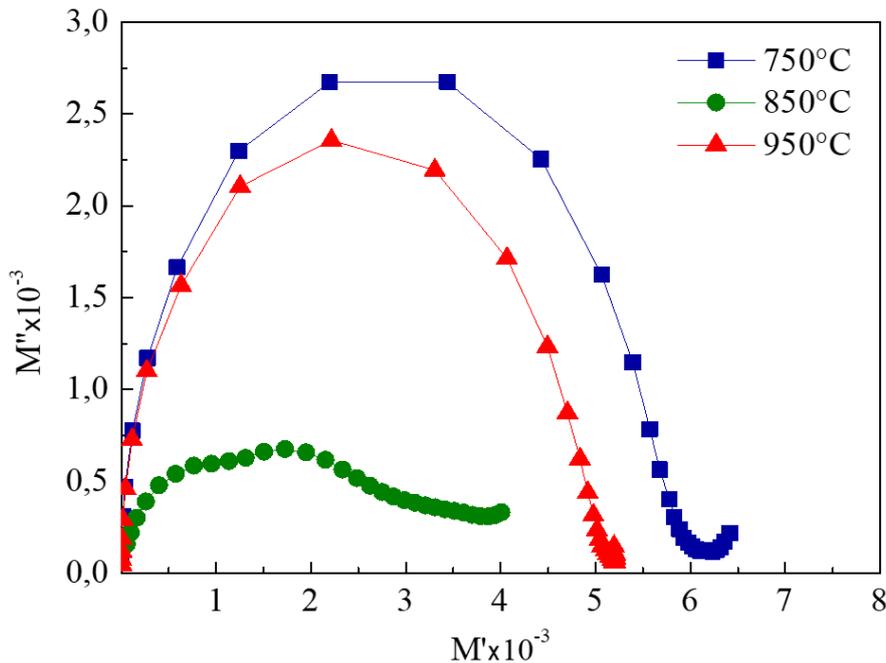


Figure 4.10 : diagramme Nyquist (M'' vs M') des couches minces de BCZT avec le circuit équivalent proposé.

Tableau 4.4 : valeurs calculées du temps de relaxation (τ) des couches minces de BCZT.

Matériau	BCZT-750	BCZT-850	BCZT-950
$\tau_g(10^{-4})$	19,89	10,07	15,91
$\tau_{jg}(10^{-4})$	---	99,47	---

La **figure 4.11** présente une comparaison entre la partie imaginaire normalisée de l'impédance (Z''/Z''_{\max}) et de la partie imaginaire normalisée du module électrique (M''/M''_{\max}) en fonction de la fréquence pour les couches minces de BCZT. De manière générale, le chevauchement des positions des pics des courbes de Z''/Z''_{\max} et de M''/M''_{\max} est une preuve de la présence de la relaxation délocalisée ou à longue distance. Le cas contraire est une indication de la présence de la relaxation localisée ou à courte distance [124]. Les films de BCZT-750 et BCZT-950 présentent des positions de pic confondues (un chevauchement des pics). Dans ce cas, nous suggérons que la relaxation délocalisée et la relaxation à longue portée coexistent. Au contraire, le film de BCZT-850 (**figure 4.11 (b)**) présente une nette différence dans les positions des pics, ce qui confirme une relaxation à courte distance pour cette couche mince.

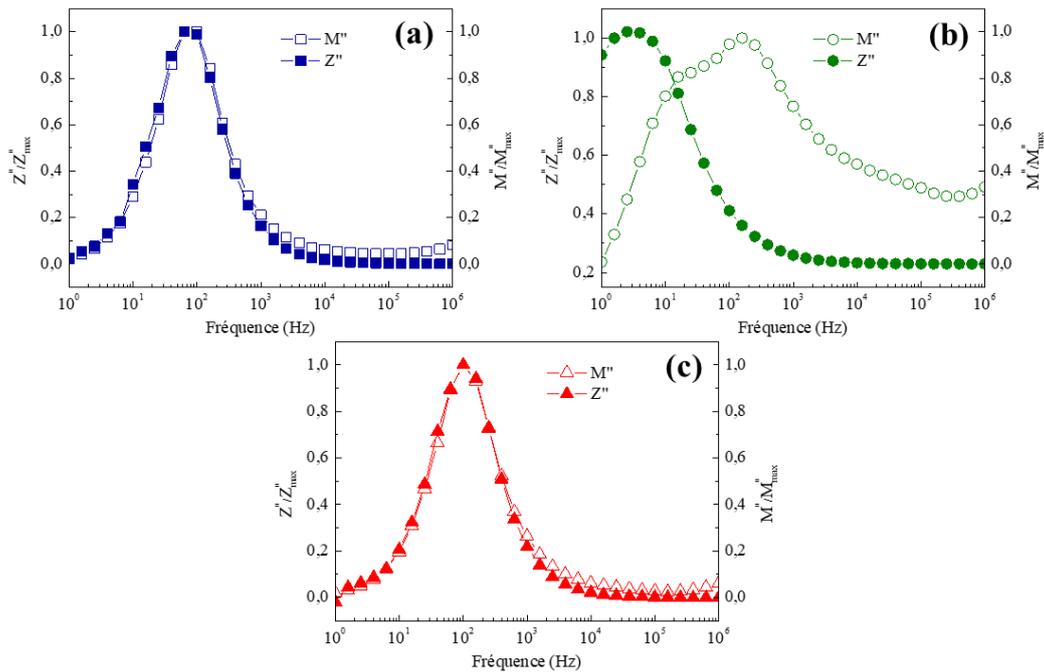


Figure 4.11 : Évolution des parties imaginaires normalisées de l'impédance (Z''/Z''_{\max}) et du module électrique (M''/M''_{\max}) des couches minces de BCZT en fonction de la fréquence à température ambiante.

La méthode de la dérivée seconde du logarithme de Z'' et du M'' permet de déterminer le nombre de contributions existants et qui sont souvent absentes dans les spectres d'impédance, de module électrique et de permittivité complexes. L'évolution des dérivées secondes du logarithme de Z'' et du M'' en fonction de $\ln(f)$ des couches minces de BCZT est présentée dans la **figure 4.12**. Nous pouvons remarquer que les couches minces de BCZT-750 et BCZT-950 présente un seul minimum pour les deux tracés $\frac{d^2(\ln(Z''))}{d(\ln(f))^2}$ et $\frac{d^2(\ln(M''))}{d(\ln(f))^2}$ ce qui indique la présence d'une seule contribution (grains). Tandis que la couche mince de BCZT-850 présente deux minima dans la gamme de fréquence étudiée, ce qui confirme la présence de deux contributions (grains et joints de grains).

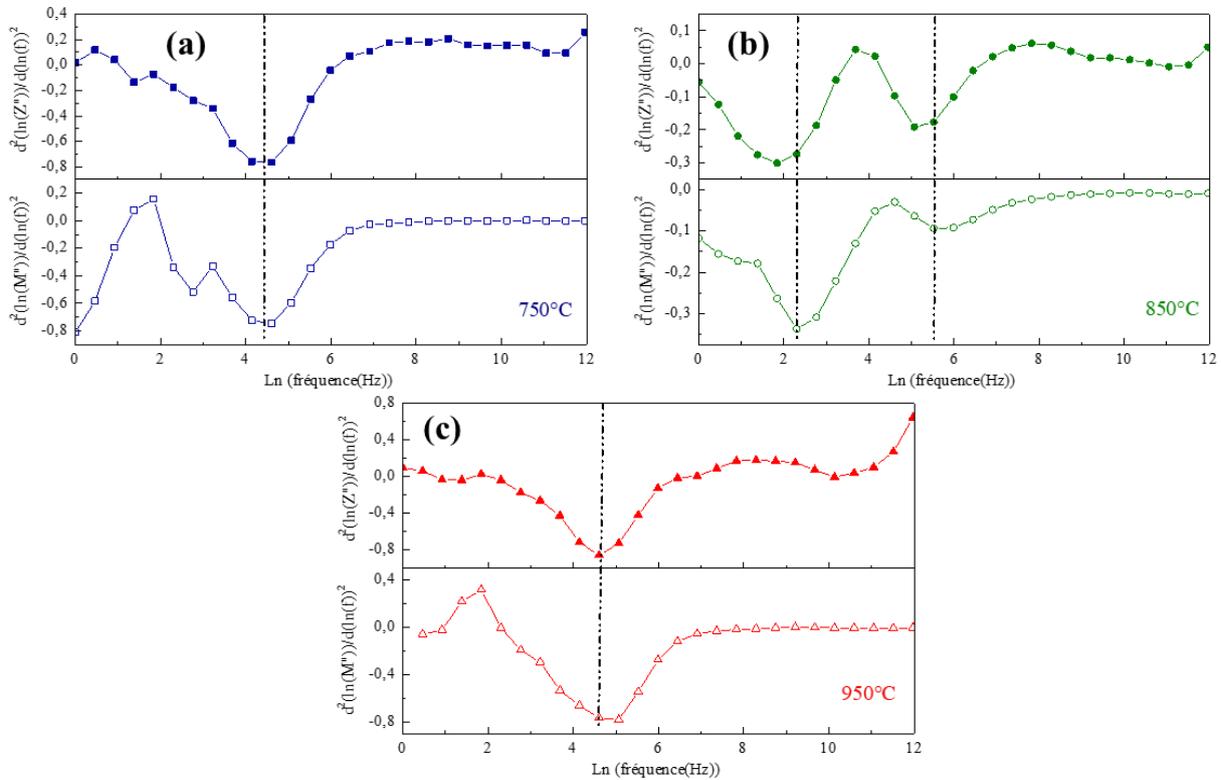


Figure 4.12 : Évolution de $\frac{d^2(\ln(Z''))}{d(\ln(f))^2}$ et de $\frac{d^2(\ln(M''))}{d(\ln(f))^2}$ en fonction de la fréquence pour : (a) BCZT-750 (b) BCZT-850 et (c) BCZT-950.

III.4. Conductivité électrique en fréquence

La conductivité électrique permet d'expliquer les phénomènes de transport ionique dans le matériau. La **figure 4.13** montre l'évolution de la conductivité σ_{AC} des couches minces de BCZT en fonction de la fréquence dans la gamme [1 Hz - 1 MHz].

Les couches minces de BCZT-750 et BCZT-950 montrent une conductivité quasiment constante à basse fréquence. Le plateau de conductivité constaté en basse fréquence représente en réalité la contribution de la conductivité continue σ_{DC} du matériau, en raison de l'excitation de l'électron d'un état localisé à la bande de conduction. Ensuite, la conductivité augmente légèrement de façon monotone en fonction de la fréquence. Selon Jonscher, l'origine de l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est due à la relaxation ionique après le mouvement des particules dans le matériau [125].

La conductivité totale σ_{AC} est la somme de la conductivité continue et alternative qui est exprimée par l'équation de la loi de puissance universelle de Jonscher :

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad \text{Eq. 4.2}$$

Où s représente l'exposant de fréquence des ions mobiles ($0 < s < 1$).

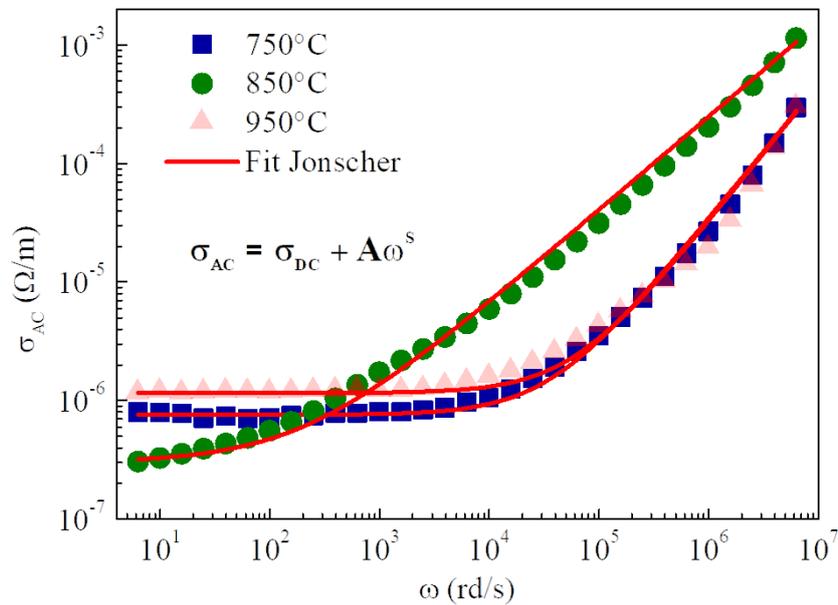


Figure 4.13 : Conductivité σ_{AC} des couches minces de BCZT en fonction de la fréquence à température ambiante.

Tableau 4.5 : Valeurs de σ_{DC} , A et s pour les couches minces de BCZT.

Matériau	σ_{DC}	A	s
BCZT-750	$7,59 \times 10^{-7}$	$4,99 \times 10^{-12}$	1,00
BCZT-850	$3,00 \times 10^{-7}$	$4,68 \times 10^{-9}$	0,79
BCZT-950	$1,16 \times 10^{-6}$	$3,52 \times 10^{-12}$	1,00

IV. Propriétés ferroélectriques

La **figure 4.14** montre l'évolution de la polarisation du film de BCZT-850 en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz. Cette mesure

indique que le film de BCZT-850 présente un comportement ferroélectrique avec une boucle d'hystérésis étroite « slim ». Les valeurs trouvées des polarisations P_{\max} et P_r sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour des films minces de BCZT pour le même champ appliqué (**tableau 4.6**) [123]. Toutefois, le champ coercitif E_c est plus faible que d'autres rapportés dans la littérature pour le même champ appliqué, cela peut être dû au fait que la barrière énergétique pour l'orientation des domaines ferroélectriques est petite, ce qui est avantageux pour les applications de stockage de l'énergie.

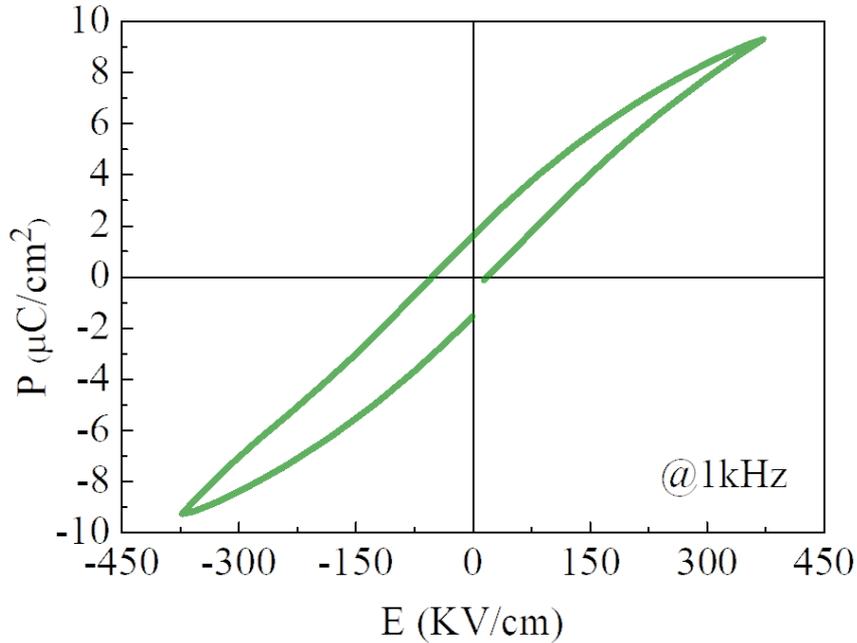


Figure 4.14 : Cycle d'hystérésis à température ambiante et à 1 kHz du film BCZT-850 à 372 kV/cm.

Tableau 4.6 : Comparaison des paramètres ferroélectriques de BCZT-850 avec d'autres films minces rapportés dans la littérature.

Film	Méthode de dépôt	Épaisseur (nm)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ΔP ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	E (kV/cm)	Réfs
BCZT-850	Sol-gel/spin coating	248	9,2780	1,5864	7,6916	19,4512	372	Ce travail
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	Sol-gel/spin coating	400	10,50	2,01	8,49	41,23	375	[123]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	Sol-gel/spin coating	490	9	2	7	25	110	[117]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	Sol-gel/spin coating	200	70	20	50	250	985	[126]

V. Stockage de l'énergie électrique

Dans le **tableau 4.7** nous avons regroupé les valeurs des densités d'énergie totale, d'énergie récupérable, d'énergie dissipée et l'efficacité énergétique du film de BCZT-850 avec celles d'autres films ferroélectriques. En effet, le film de BCZT-850 présente une valeur de W_t de $1,211 \text{ J/cm}^3$ à un champ appliqué de 372 kV/cm . Notre résultat montre une valeur de W_r plus faible que celles reportées dans d'autres travaux, en raison du faible champ électrique appliqué. Nous n'avons pas pu aller au-delà de ce champ, à cause de l'apparition des courants de fuite importantes qui sont traduits par une courbure circulaire $P=f(E)$.

Cependant, indépendamment du champ électrique appliqué, le film de BCZT-850 présente une valeur généralement élevée d'efficacité énergétique par rapport à la littérature ($\eta=72,39\%$ à $E=372 \text{ kV/cm}$).

Tableau 4.7 : Comparaison des performances de stockage d'énergie de BCZT-850 avec d'autres films minces rapportés dans la littérature.

Matériau	Méthode de dépôt	Épaisseur (nm)	ΔP ($\mu\text{C/cm}^2$)	W_t (mJ/cm^3)	W_r (J/cm^3)	W_d (mJ/cm^3)	η (%)	E (kV/cm)	Réfs
BCZT-850 $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	Sol-gel/spin coating	248	7,6916	1672,8	1,211	461,8	72,39	372	Ce travail
$\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ (BZT)/ $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ (BCT)	Dépôt par laser pulsé (DLP)	---	~55 ~75	---	15,54 42,10	---	52,2 43,3	769	[127]
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	Sol-gel/spin coating	200	93,1	---	64,8	---	73	2000	[126]
$0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ – $0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$	Pulvérisation par faisceau d'ions	150	59,5	---	2,3	---	28,5	150	[128]
$(\text{Ba}_{0,955}\text{Ca}_{0,045})(\text{Zr}_{0,17}\text{Ti}_{0,83})\text{O}_3$	Dépôt par laser pulsé (DLP)	360	---	---	39,11	---	33	2080	[129]
$\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	Dépôt par laser pulsé (DLP)	300	---	---	9,2	---	56,4	1000	[130]
$\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3/\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	Pulvérisation cathodique magnétron	100	---	---	52,4	---	72,3	4500	[131]
$(\text{Ba}_{0,955}\text{Ca}_{0,045})(\text{Zr}_{0,17}\text{Ti}_{0,83})\text{O}_3$	Dépôt par laser pulsé (DLP)	---	50	---	39,11	---	33	2800	[129]
$\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$	Dépôt par solution chimique.	500	---	---	0,128	---	---	100	[132]

VI. Comparaison des performances des céramiques de BCZT avec celles des films minces à température ambiante

Dans cette partie, nous exposons une étude comparative des résultats obtenus des deux formes de matériaux de BCZT préparés ; céramiques et films minces. Cette comparaison se fait

pour la céramique de BCZT-ES-6h et le film BCZT-850 (matériaux optimisés) dans le but de construire un vrai point de référence pour situer les performances de chacune de ces deux formes de matériaux. Le **tableau 4.8** répertorie les propriétés diélectriques, ferroélectriques et de stockage d'énergie pour la céramique de BCZT-ES-6h et le film mince de BCZT-850 à température ambiante. D'après ces résultats, on constate que le passage en couche mince diminue considérablement la permittivité diélectrique tout en augmentant les pertes diélectriques. La présence de contraintes dans les films minces peut expliquer le phénomène de dégradation des propriétés diélectriques. On remarque aussi que les propriétés ferroélectriques (P_m , P_r , ΔP) sont plus importantes en massif qu'en couche mince. Par contre, le film mince de BCZT-850 présente une valeur intéressante de W_r de $1,211 \text{ J/cm}^3$ à un champ appliqué de 372 kV/cm ainsi qu'une valeur élevée d'efficacité énergétique ($\eta = 72,39\%$). En comparaison avec ces résultats, la céramique de BCZT-ES-6h montre une valeur faible de W_r de $0,1493 \text{ J/cm}^3$ à $E = 40 \text{ kV/cm}$. Cela nous permet de dire que la difficulté majeure de la mise en forme de céramiques massives est le fort champ électrique qu'il est nécessaire de leur appliquer pour obtenir des propriétés de stockage d'énergie intéressantes limite leur utilisation dans les dispositifs intégrés. La possibilité de réaliser ces matériaux en couches minces permet de lever cette difficulté.

Tableau 4.8 : Récapitulatif des propriétés diélectriques, ferroélectriques et de stockage d'énergie à température ambiante pour la céramique de BCZT-ES-6h et le film mince de BCZT-850.

Matériau	Méthode de synthèse	Taille moyenne des grains (nm)	ϵ'_r à 1kHz	Tan δ à 1kHz	P_{max} ($\mu\text{C/cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C/cm}^2$)	ΔP ($\mu\text{C/cm}^2$)	E_c (kV/cm)	W_d (mJ/cm ³)	η (%)	E (kV/cm)
Céramique de BCZT-ES-6h	Sol-gel	2730	4858	0,032	28,3785	13,0499	15,3286	5,5476	0,1493	37,36	40
Film mince de BCZT-850	Sol-gel/spin coating	51	394	0,068	9,2780	1,5864	7,6916	19,4512	1,2110	72,39	372

Conclusions

Dans le présent chapitre, nous avons étudié l'influence du type de liant utilisé, la température et le mode de recuit de cristallisation sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$. L'étude systématique des différents paramètres

intervenants lors de la préparation de ces couches, nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration en utilisant le PVP comme liant et le mode avec lequel l'échantillon ne subit pas la montée de la température comme mode de traitement thermique. Une étude de l'effet de la température de recuit de cristallisation a été réalisée afin de préparer des couches minces de bonne qualité (pures, denses, ...). Leur caractérisation structurale par DRX a révélé la formation de la structure pérovskite pure. L'analyse par la microscopie à balayage a mis en évidence la formation d'une microstructure granulaire relativement dense pour la couche mince de BCZT-850.

Grâce à la technique de spectroscopie d'impédance complexe et du module électrique, nous avons pu déterminer les contributions existantes dans les couches minces de BCZT préparées. Pour les couches minces BCZT-750 et BCZT-950, nous avons constaté que la contribution des grains domine la conduction électrique, tandis que les contributions de grains et de joints de grains coexistent dans le film de BCZT-850. La dispersion diélectrique est décrite par le modèle de circuit électrique équivalent proposé. Concernant l'évolution en fréquence de la conductivité électrique, l'étude a révélé l'existence d'un plateau indépendant de la fréquence (conductivité dc) et une dispersion qui augmente au fur et à mesure que la fréquence augmente (suit la loi universelle de Jonscher).

À température ambiante, le film de BCZT-850 présente une valeur de $W_r = 1,211 \text{ J/cm}^3$ et une efficacité énergétique intéressante de 72,31% à un champ appliqué de 372 kV/cm. L'ensemble de ces résultats révèlent que le film de BCZT-850 peut être considéré comme un candidat potentiel pour les applications de stockage de l'énergie.

Enfin, une étude comparative des propriétés diélectriques, ferroélectriques et de stockage d'énergie à température ambiante des matériaux de BCZT sous forme céramique et film mince a été menée.

Chapitre 5

Élaboration et caractérisation des films nanostructurés de

BaTiO₃ / TiO₂

Introduction

Avec la miniaturisation continue des dispositifs électroniques, beaucoup d'attention a été accordée à la réduction de la taille des composantes électroniques. Généralement, les propriétés d'un matériau fonctionnel sont reliées à sa nanostructure hiérarchique. Dans cette perspective, la conception des matériaux avec un grand rapport surface sur volume est devenue un des objectifs ultimes pour concevoir des microcomposants électroniques performants. Particulièrement, les matériaux nanostructurés unidimensionnels (1D : nanobatônnets, nanotubes, nanofibres, ...) attirent beaucoup d'attention par rapport à leurs homologues 3D et 2D dans les dispositifs électroniques, optiques et mécaniques, en raison de leurs propriétés étroitement liées à leur orientation, leur forme et à leur structure. En outre, les réseaux (1D) alignés les uns par rapport aux autres présentent des performances supérieures pour des applications en nanotechnologie en comparaison aux unidimensionnels isolés [133]. L'analyse fine des travaux antérieurs a révélé, contrairement aux matériaux unidimensionnels de ZnO et de TiO₂, qu'il est beaucoup plus difficile de fabriquer des films minces des pérovskites ferroélectriques à base de titane (ATiO₃ ; A : cation) sur un substrat avec une structure unidimensionnelle ordonnée (nanorods (NRs)) en raison de l'orientation aléatoire de leurs grains [134]. Malgré le manque de données bibliographiques sur ce sujet, nous avons pu préparer des films nanostructurés de BaTiO₃ sur le verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en utilisant une réaction hydrothermale en deux étapes : (i) la croissance d'un réseau de nanorods orientés de TiO₂ rutile et (ii) la conversion des NRs de TiO₂ en NRs de BaTiO₃. Il est à noter que notre objectif était de fabriquer un réseau de NRs de BCZT en substituant partiellement Ba par Ca et Ti par Zr. Toutefois, vu les difficultés de synthèse rencontrées, nous avons restreint notre étude à la fabrication des NRs de BT.

Le substrat (FTO) a été choisi en raison (i) de la faible différence (2%) entre les paramètres de mailles des réseaux tétragonaux de FTO (a=b=0,4687 nm) et de TiO₂ rutile (a=b=0,4594 nm) permettant l'obtention d'une croissance épitaxiale des NRs (ii) sert comme électrode inférieure pour les mesures électriques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous abordons la méthode de synthèse des nanorods de TiO₂ et leurs caractéristiques cristallographiques et microstructurales et la seconde, nous explorons une étude intensive sur la conversion de TiO₂ en BaTiO₃ et de ses propriétés physico-chimiques.

I. Préparation et caractérisation des films nanostructurés de TiO₂

I.1. Synthèse

La première étape de fabrication des nanorods (NRs) de BaTiO₃, consiste en la croissance des nanorods (NRs) de TiO₂. Cette synthèse a été réalisée par la méthode hydrothermale en une seule étape dans des conditions relativement acides sur un substrat de verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Pour ce faire, 10 mL d'eau distillée ultra pure a été mélangé avec 10 mL d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique pour atteindre un volume total de 20 mL, puis le mélange a été agité pendant 10 min. Une quantité bien déterminée d'isopropoxyde de titane (IV) a été ajoutée à la solution puis agitée pendant 30 minutes. La solution finale a été transférée dans un autoclave avec un rapport de remplissage de 0,4. Pendant ce temps, un substrat FTO bien nettoyé a été plongé dans la solution de croissance et maintenu horizontalement par un porte-échantillon avec la face de croissance orientée vers le bas. Ensuite, la réaction hydrothermale a été menée à 180 °C pour différents temps de réaction 1 ; 1,5 ; 2 ; et 3 heures. Les échantillons ainsi obtenus sont dénommés TO-1h, TO-1,5h, TO-2h, TO-3h. Une fois la croissance réalisée, l'autoclave a été refroidi à température ambiante. Les échantillons obtenus ont été rincés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour éliminer les impuretés et séchés par un flux d'azote. Enfin, les échantillons séchés ont été recuits à 350 °C pendant 1h.

Les caractéristiques des précurseurs utilisés et leurs provenances sont référencées dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1 : Caractéristiques des réactifs de départ et leurs provenances.

Réactif	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Fournisseur	Rôle
Isopropoxyde de titane (IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	98,0	Sigma-Aldrich®	Précurseur
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37	VWR Chemicals®	Solvant
Eau distillée ultra pure	H ₂ O	18,00	Milli-Q, 18,2 MΩ·cm	CAC	Solvant

La **figure 5.1** montre une illustration schématique de la croissance des nanorods de TiO₂ sur le substrat FTO.

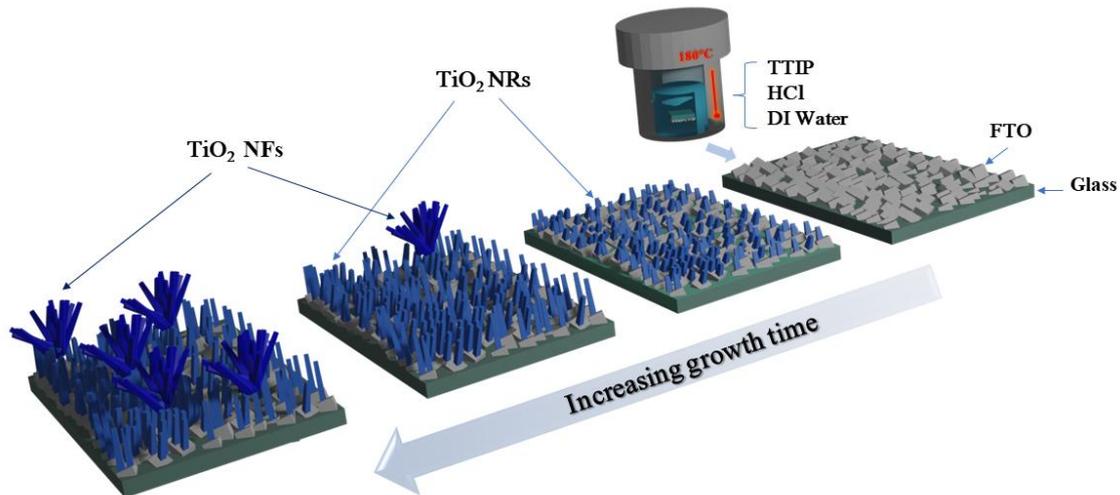


Figure 5.1 : Schéma du mécanisme de croissance des nanostructures de TiO₂ sur le substrat FTO.

I.2. Mécanisme de croissance proposé pour les nanostructures de TiO₂

Dans cette section, nous proposons un mécanisme possible de la croissance du polymorphe rutile de TiO₂ à partir d'isopropoxyde de Ti (IV) en conditions acides. En présence d'eau, les ions Ti (IV) sont rapidement hydrolysés. Pendant l'hydrolyse, les ligands OR⁻ de l'isopropoxyde de Ti (IV) sont substitués par des groupes hydroxo fortement nucléophiles (OH⁻), qui sont générés par la dissociation de H₂O pour former le Ti(OH)₄, tandis que les ligands OR⁻ restants sont protonés pour former un alcool (ROH)[135]. Le nombre de coordinations de Ti⁴⁺ augmente de +4 à +6 en utilisant ses orbitales d vacantes pour accepter des paires d'électrons d'oxygène formant un complexe hydroxo-aquo neutre octaédrique [Ti(OH)₄(OH₂)₂]⁰. Pour former un matériau cristallin (TiO₂), un environnement acide est nécessaire[136]. L'acide joue un double rôle : il réduit la concentration initiale des groupes hydroxyles dissociés dans la solution et protonise les ligands OH⁻ dans le complexe Ti-hydroxo, ce qui augmente la répulsion électrostatique entre les complexes et empêche leur condensation spontanée sous forme de TiO₂amorphe. Le degré de protonation est régi par le déplacement de l'équilibre d'hydrolyse et augmente avec l'acidité en formant une série de complexes protonés chargés positivement [Ti(OH)_{4-n}(OH₂)_{2+n}]ⁿ⁺ |n=1,2,3, où n dépend de l'acidité du milieu réactif (n dépend du pH). Lorsque la température augmente, l'agitation thermique provoque l'agrégation des complexes via des réactions de condensation pour former du TiO₆ octaédrique, qui possède une hybridation d²sp³ des orbitales 4s, 3d et 4p du titane comme le montre la **figure 5.2**. Premièrement, les ligands aquo sont éliminés par le processus d'olation, produisant des chaînes d'octaèdres en partageant les bords équatoriaux ou apicaux. Ensuite, les ligands hydroxyles sont remplacés par des ponts oxo par le processus d'oxolation et combinent les chaînes en un réseau 3D. Pendant

la condensation, la charge positive du polycondensat augmente progressivement avec la longueur des chaînes, ce qui empêche la poursuite de la condensation en raison de l'augmentation de la charge partielle des ligands hydroxyle (δOH^-), qui perdent leur pouvoir nucléophile[135]. À ce stade, la condensation serait donc arrêtée à moins que les ligands aquo ne soient déprotonés. La déprotonation se fait à l'aide des ions Cl^- présents dans la solution en attirant fortement les protons, en particulier les ligands OH_2 chargés positivement, ce qui réduit la charge de plus en plus positive du polycondensat et permet d'autres réactions associatives et l'élimination des ligands OH^- pour donner du TiO_2 hydraté qui peut être converti à son tour en TiO_2 par séchage et calcination. Le mécanisme de formation des nanostructures de TiO_2 proposé est schématisé sur la **figure 5.2**. Le monomère octaédrique contient deux types de liaisons qui sont : les liaisons Ti-OH et les liaisons $\text{Ti-H}_2\text{O}$. La réaction entre les deux liaisons élimine une molécule d'eau et réalise la connexion des octaèdres par le partage des coins et des arêtes. La condensation des monomères octaédriques suit deux réactions principales : l'olation et l'oxolation[137].

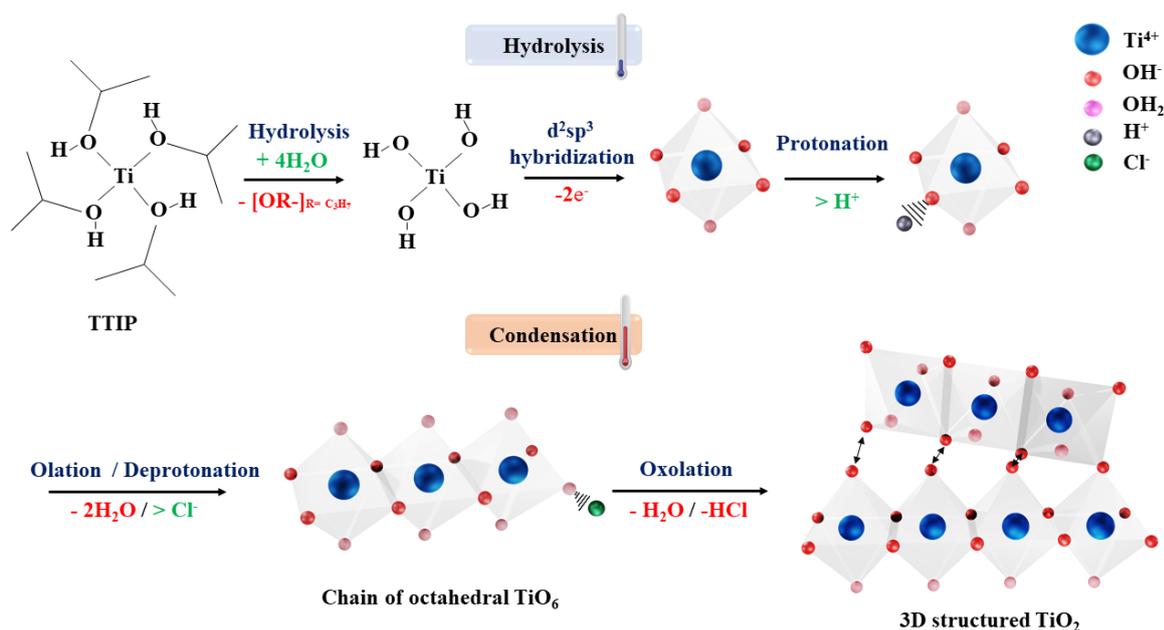


Figure 5.2 : Mécanisme de formation des nanostructures de TiO_2 formées dans une solution de HCl .

I.3. Etudes structurale et microstructurale

Les morphologies des surfaces du substrat FTO nu et des nanostructures de TiO_2 sont présentées sur la **figure 5.3(a-f)**. Les images MEB ont révélé que les nanostructures de TiO_2

avec différentes densités, tailles et formes, peuvent être obtenues en augmentant le temps de réaction hydrothermale. À une heure de réaction, la morphologie des nanostructures formées s'est avérée être des NRs distribuées individuellement sur le substrat FTO avec un diamètre moyen d'environ 50 nm (**figure 5.3(b)**). Lorsque le temps de réaction s'allonge, une augmentation significative de la dimension des NRs résultantes est observée. Les NRs deviennent plus grandes et l'écart entre elles diminue. Après 1,5 h de réaction, des nanofleurs 3D (NFs) sont formées sur la surface des NRs (1D), telles que les **figures 5.3(c-e)** le montrent. Comme nous pouvons le voir sur le zoom de la micrographie MEB de la **figure 5.3(f)**, les NRs développées sur la surface du film TO-3h révèlent une forme tétraogonale régulière avec des parois lisses et une extrémité de section carrée, ce qui peut être une signature de la structure cristalline rutile en accord avec les analyses par diffraction des rayons x [138]. De plus, le diamètre moyen des NRs et NFs augmente avec l'évolution du temps de réaction hydrothermale (**Tableau 5.2**). Nous pouvons conclure d'après cette étude que le temps de réaction hydrothermale a un effet significatif sur la microstructure des nanorods de TiO_2 . En effet, des NRs de TiO_2 alignés sont formés lorsque le temps de réaction est inférieur ou égale à 1,5h, mais au-delà de ce temps de croissance, des NFs commencent à croître sur le revêtement des NRs et après 3h des nanofleurs commencent à se développer sur la surface de TiO_2 .

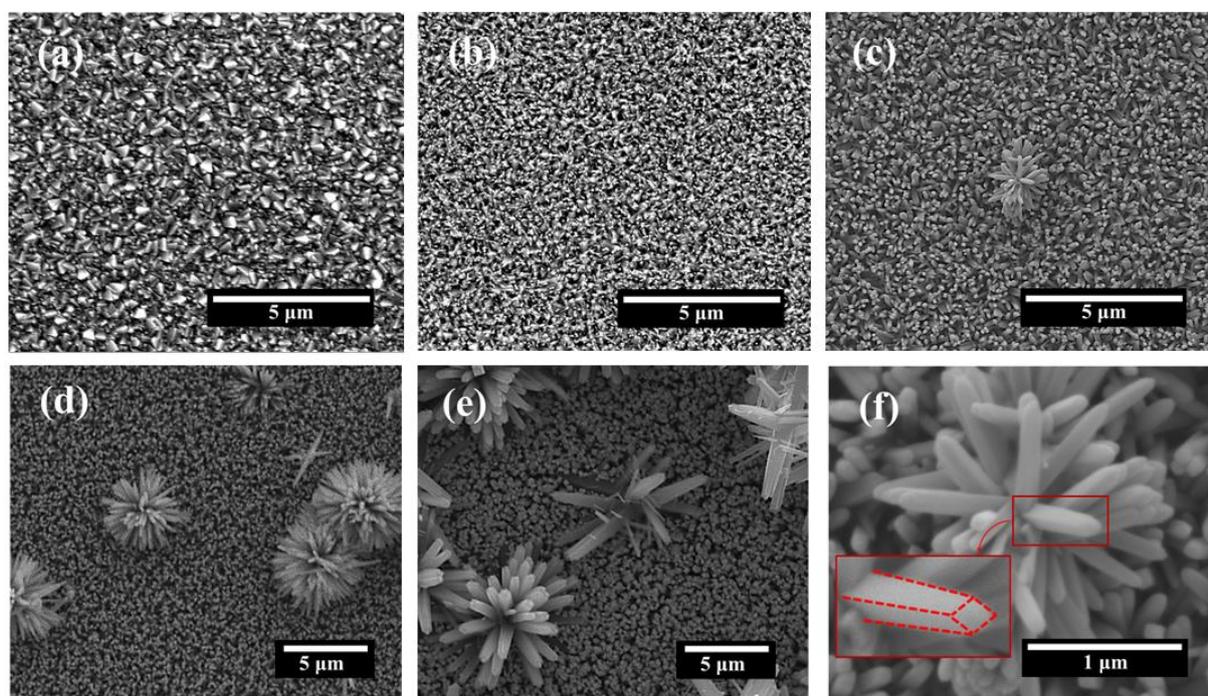


Figure 5.3 : Images MEB du substrat FTO nu (a) et des nanostructures de TiO_2 préparés pendant différents temps de réaction :

(b) 1 h ; (c) 1,5 h ; (d) 2 h ; et (e) 3 h (f) zoom sur la morphologie « flower » pour TO-1,5h.

La **figure 5.4** montre les diagrammes de diffraction des rayons X des nanorods de TiO₂ préparés à différents temps de réaction (1 ; 1,5 ; 2 et 3 heures) et du substrat FTO. Les raies de diffraction à 2θ de 26,88 ; 34,09 ; 38,11 ; 51,83 ; 61,89 et 65,79 sont attribuées à l'oxyde d'étain (SnO₂) provenant du substrat FTO (fiche JCPDS n° 41-1445). Tous les autres pics de diffraction sont indexés par isotypie à la structure rutile tétragonale de TiO₂ (fiche JCPDS n° 89-4920). Aucun pic d'impureté n'a été détecté à partir des diffractogrammes. En augmentant le temps de croissance, les intensités des raies de la phase rutile de TiO₂ augmentent par rapport à celles de FTO, ce qui pourrait s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur du film (longueur des NRs). En effet, le diagramme de diffraction de TO-1h ne montre qu'un seul pic de rutile (211) à $2\theta = 54,49^\circ$, alors que le film synthétisé pendant un temps de croissance de 1,5h révèle quatre pics de rutile (101), (211), (002), et (301). Cependant, les TO-2h et TO-3h montrent clairement des pics de la phase rutile, il semblait que toute la surface de substrat a été complètement recouverte des nanorods de TiO₂ en phase rutile. Il faut noter qu'en augmentant le temps de croissance, le pic (002) devient plus intense, ce qui suggère que le degré de cristallinité et la croissance cristallographique le long de la direction [001] deviennent plus prononcées, signature d'une croissance anisotrope des nanorods de TiO₂ rutile le long de la direction [001]. La taille moyenne des cristallites des NRs a été estimée à partir des raies de diffraction en utilisant l'équation de Debye-Scherrer[139], et les valeurs trouvées sont rassemblées dans le **tableau 5.2**. Nous pouvons observer que la taille moyenne des cristallites des NRs de TiO₂ croît en augmentant le temps de croissance, favorisant ainsi une meilleure cristallinité pour un temps de réaction plus long.

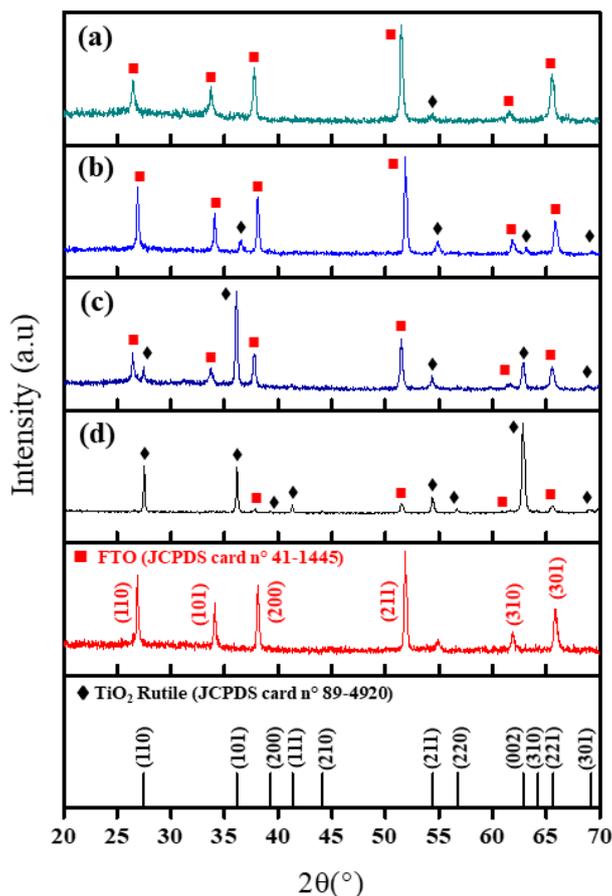


Figure 5.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les nanostructures de TiO₂ préparées pendant différents temps de réaction : (a) 1 h ; (b) 1,5 h ; (c) 2 h ; et (d) 3 h.

Pour évaluer les changements structuraux des nanostructures synthétisées de TiO₂, la spectroscopie Raman a également été réalisée. La **figure 5.5** montre les spectres Raman des nanostructures de TiO₂ à différents temps de réaction (1 ; 1,5 ; 2 ; et 3h). Les spectres révèlent qu'aucun mode autre que ceux relatifs au TiO₂ rutile n'apparaît. Comme nous pouvons le déduire des quatre spectres, les intensités des modes ont significativement augmentés avec l'évolution du temps de réaction, ce qui est en bon accord avec les résultats de la DRX. Après 3h de réaction, nous constatons clairement que le spectre Raman montre les modes actifs caractéristiques de la phase rutile à 149,0 cm⁻¹ (B_{1g}), 234,9 cm⁻¹, 449,5 cm⁻¹ (E_g) ; 613,3cm⁻¹ (A_{1g}) et 826,5 cm⁻¹ (B_{2g}). Les deux modes les plus intenses sont situés à 449,5cm⁻¹ et 613,3 cm⁻¹, ils correspondent aux vibrations de flexion O-Ti-O et aux vibrations d'étirement Ti-O, respectivement [140]. En outre, il existe une diffusion de second ordre à environ 234,9 cm⁻¹, due au processus de diffusion de phonons multiples, qui est également considéré comme un mode Raman caractéristique de TiO₂ rutile.

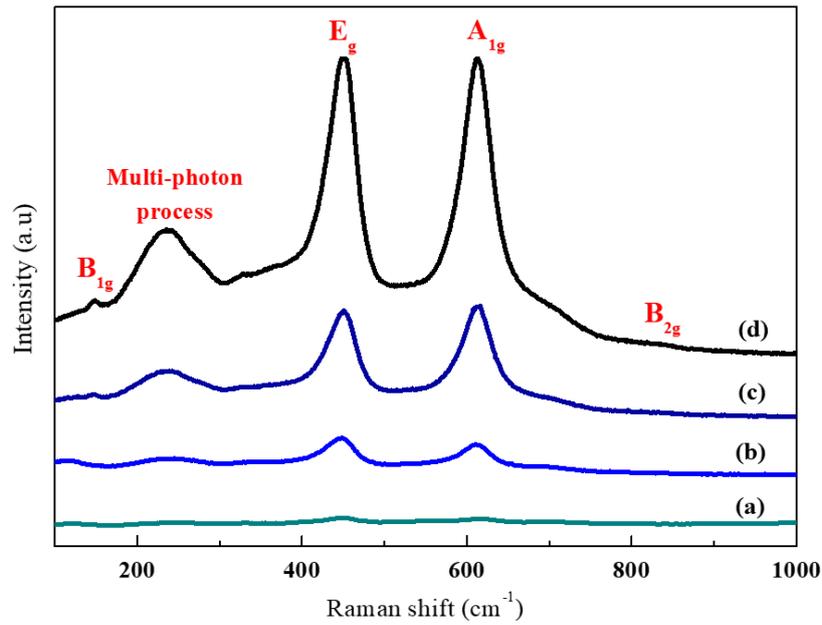


Figure 5.5 : Spectres Raman des échantillons (a) TO-1h, (b) TO-1,5h ; (c) TO-2h ; et (d) TO-3h.

Tableau 5.2 : Caractérisations microstructurales des nanostructures de TiO₂ préparées à différents temps de réaction.

Temps de réaction (h)	Diamètre moyen des nanorods (nm) par MEB		FWHM	Taille moyenne des cristallites (nm) par DRX
	NRs	NFs		
	1	49,80		
1.5	114,06	111,86	0,3149	28,43
2	125,85	173,83	0,1574	56,76
3	250,35	582,08	0,0787	113,53

Pour la suite, nous avons choisi l'échantillon préparé pendant 1,5h pour la préparation des nanostructures de BaTiO₃/TiO₂.

II. Préparation et caractérisation des films nanostructurés de BaTiO₃/TiO₂

II.1. Synthèse

La deuxième étape est un traitement hydrothermal pour transformer le réseau des NRs TiO₂ en NRs de BaTiO₃. Pour se faire, une solution de Ba(OH)₂.8H₂O avec différentes concentrations (0,07M, 0,13M, et 0,20M) d'ions Ba²⁺ a été agitée et versée dans l'autoclave contenant le film nanostructuré (NRs) de TiO₂. Cette partie a été réalisée sous une purge de N₂

afin d'éviter la formation des carbonates. L'autoclave a été chauffé à différentes températures 200°C, 210°C et 220°C pendant différents temps de réaction de 5h à 11h. Après refroidissement à température ambiante, les échantillons ainsi préparés ont été lavés plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique dilué, de l'éthanol et de l'eau désionisée, puis chauffés à 600 °C pendant 30 min à l'air afin d'éliminer les ions hydroxyles et d'augmenter la cristallinité des films élaborés.

Les caractéristiques des précurseurs utilisés et leurs provenances sont référencées dans le **tableau 5.3**.

Tableau 5.3 : Caractéristiques des réactifs de départ et leurs provenances.

Réactif	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Fournisseur	Rôle
Hydroxyde de Baryum octahydraté	Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	315,46	98,8	VWR Chemicals®	Précurseur
Eau distillée ultra pure	H ₂ O	18,00	Milli-Q, 18,2 MΩ·cm	CAC	Solvant

II.2. Étude de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurale et microstructurale des films nanostructurés

Dans cette section, nous présentons une étude systématique et détaillée de l'influence de différents paramètres sur la formation des NRs de BaTiO₃. Des paramètres tels que la concentration initiale du précurseur, la température et le temps de croissance sont susceptibles d'influencer la formation et la morphologie des nanostructures de BaTiO₃. Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés et discutés, non seulement au niveau structural et morphologique, mais aussi au niveau des propriétés électriques mesurées.

Afin d'améliorer le taux de conversion de TiO₂ en BaTiO₃, une optimisation des conditions expérimentales a été réalisée.

II.2.1. Effet de la concentration initiale de Ba²⁺

La concentration des ions de Ba²⁺ est un paramètre clé dans la formation de BaTiO₃. La concentration de Ba²⁺ a été variée de 0,07 à 0,20M tout en gardant le temps de croissance à 9h et la température d'autoclave à 210°C. Dans le procédé hydrothermal, l'hydroxyde de baryum octahydraté est utilisé non seulement comme source de Ba mais aussi comme fournisseur d'ions OH⁻ dans la solution aqueuse pour augmenter sa basicité.

La **figure 5.6** montre les images MEB des films préparés à différentes concentrations de Ba^{2+} . On constate que la morphologie et la taille des échantillons dépendent fortement de la concentration en Ba^{2+} . Le diamètre des NRs des films dépend des taux de nucléation des noyaux de et de la croissance des cristallites [141]. Pour un système donné, les taux de nucléation et de croissance dépendent de la sursaturation qui peut être influencée par la concentration du réactif, la température et le temps de réaction [142]. À $[Ba^{2+}] = 0,13M$, les films présentent une morphologie en nanorods. Pour des valeurs plus élevées de concentration de $[Ba^{2+}]$, un plus grand nombre d'ions Ba^{2+} diffuse dans la solution et réagisse avec le gel de TiO_2 , conduisant à une sursaturation et un taux de nucléation élevé. En conséquence, des structures hiérarchiques en forme de fleurs se forment à la surface des NRs. En outre, le diamètre moyen des NRs et l'épaisseur des films augmentent avec la concentration de Ba^{2+} (**tableau 5.4**).

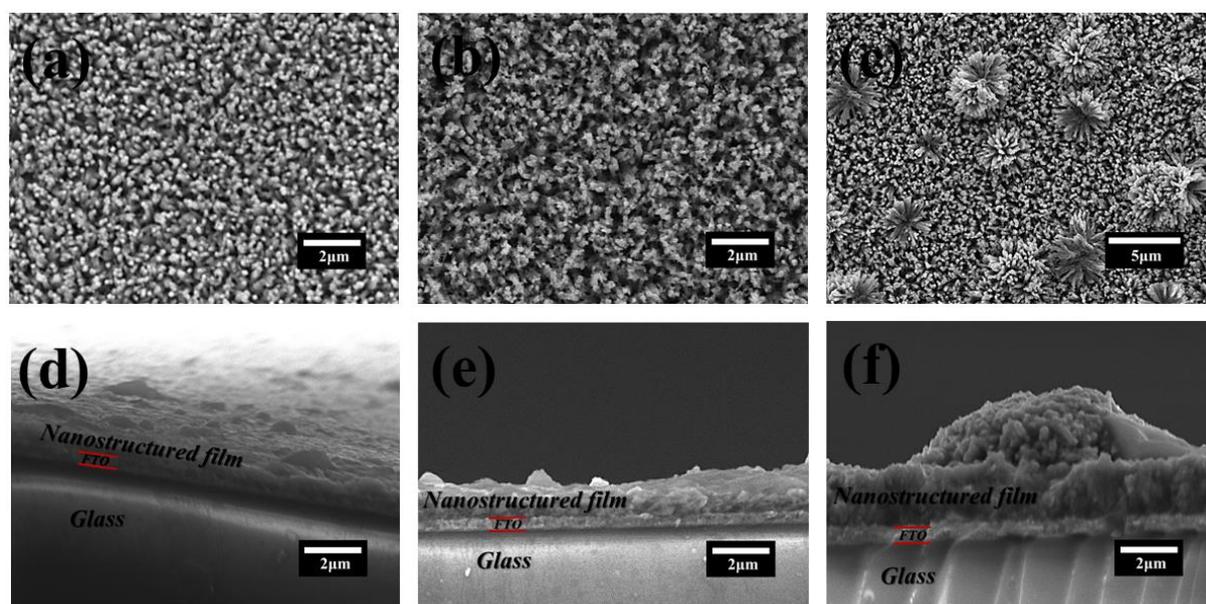


Figure 5.6 : Vues de surface et en coupe des films préparés à différentes concentrations de Ba^{2+} : (a) & (d) 0,07M, (b) & (e) 0,13M et (c) & (f) 0,20M.

La **figure 5.7** montre les diagrammes DRX à température ambiante des films préparés à différentes concentrations de Ba^{2+} . Ces diffractogrammes révèlent les raies de diffraction relatives au substrat FTO ainsi que celles caractéristiques des structures cristallines de TiO_2 (TO) non convertis et $BaTiO_3$ (BT) formés. À faible concentration de baryum $[Ba^{2+}] = 0,07M$, aucune phase de $BaTiO_3$ n'est formée (**figure 5.7(a)**), ceci peut être dû au fait que le processus de nucléation-cristallisation n'est pas amorcée à cette concentration. Au-delà du double de cette concentration, des pics caractéristiques de la phase $BaTiO_3$ ont été observés comme le montre

la **figure 5.7(b & c)**. La raie de diffraction la plus intense correspond bien au plan (110) de BaTiO₃ (fiche JCPDS n° 05-0626), révélant la bonne cristallinité de la phase de BaTiO₃. Le dédoublement des réflexions (002) et (200) à 45,68° et 45,81° suggère la formation de la structure tétragonale de BT. L'estimation de la taille moyenne des cristallites (D) à partir du pic de réflexion (110) en utilisant la formule de Debye-Scherer montre une légère augmentation de (D) avec la concentration de Ba²⁺ (**tableau 5.4**).

À l'issu de cette analyse, il en découle que pour conserver une seule morphologie des nanotiges (NRs) et maximiser la conversion de TiO₂ en BaTiO₃, une concentration de Ba²⁺ ≈ 0,13 M s'avère nécessaire.

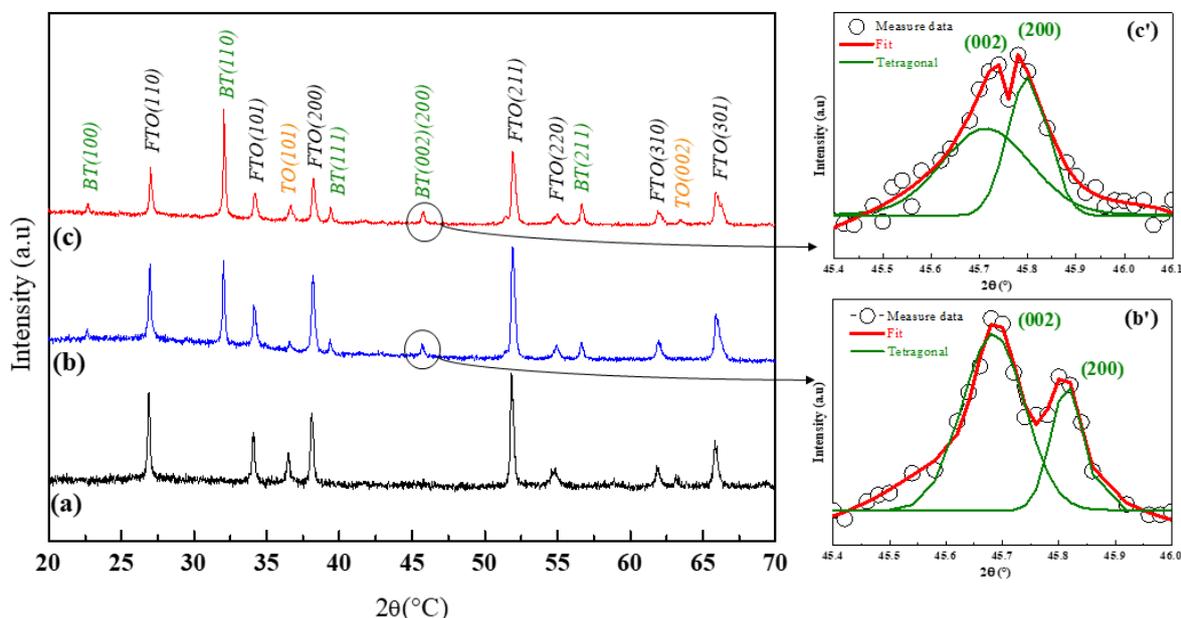


Figure 5.7 : Diagrammes DRX des films préparés à différentes concentrations de Ba²⁺ : (a) 0,07M, (b) 0,13M et (c) 0,20M.

La **figure 5.8** présente le spectre EDX des films préparés à différentes concentrations de Ba²⁺. À [Ba²⁺] = 0,07M, aucun pic caractéristique du Baryum n'a été détecté. Lorsque [Ba²⁺] > 0,07M, les pics du Baryum (Ba_M, Ba_{Lα} et Ba_{Lβ}) ont été bien révélés en accord avec les résultats de l'analyse DRX. Il faut noter la présence des éléments Sn et Si au substrat (FTO) SnO₂:F déposé sur le verre et du C dû à la métallisation des films.

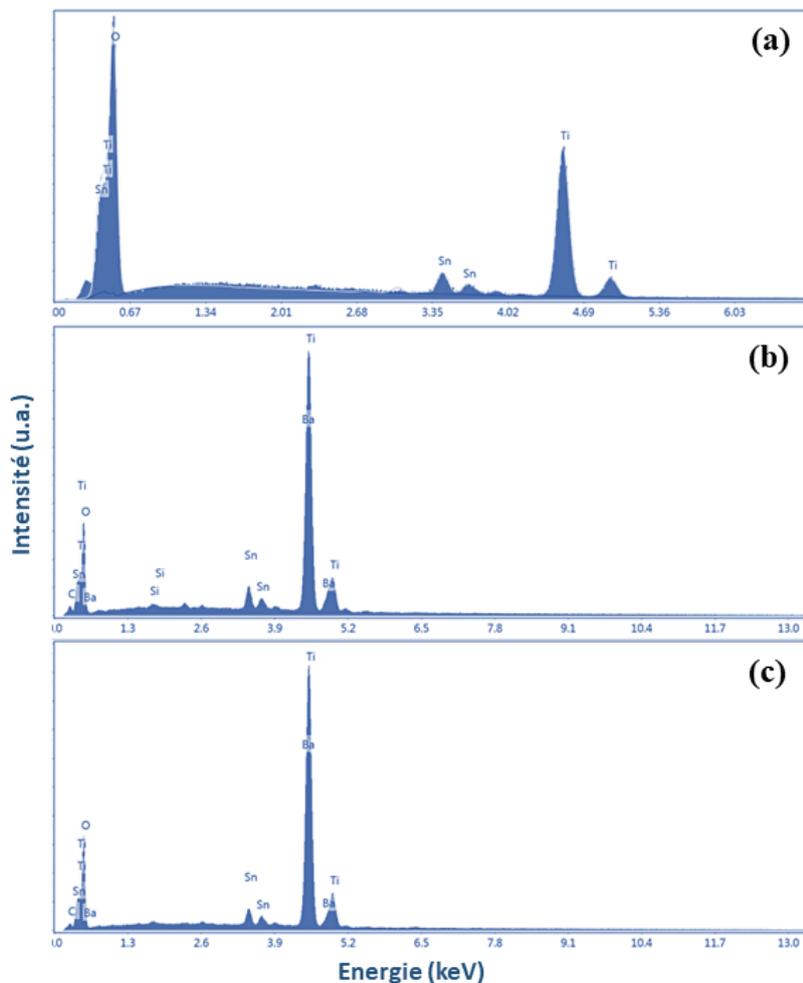


Figure 5.8 : EDX des films préparés à différentes concentrations de Ba^{2+} : (a) 0,07M, (b) 0,13M et (c) 0,20M.

Tableau 5.4 : Paramètres structuraux et microstructuraux des films préparés à différentes concentrations de Ba^{2+} .

Concentration de Ba^{2+} (M)	Structure	Taille moyenne de cristallites (D) (nm) par DRX	Diamètre moyen (nm) par MEB	Épaisseur (nm) par MEB	Pourcentage de la phase TiO_2 (%)	Pourcentage de la phase $BaTiO_3$ (%)
0,07	TiO_2 - Rutile	--	--	--	--	--
0,13	Tétragonale	56,81	≈ 148	≈ 1372	6	94
0,20	Tétragonale	58,04	≈ 174	≈ 2023	16	84

II.2.2. Effet de la température de la réaction

La température influe directement sur la thermodynamique de la réaction hydrothermale. Afin de déterminer l'influence de ce paramètre, nous avons préparé une série d'échantillons à différentes températures : 200, 210 et 220°C en maintenant le temps de croissance à 9h et [Ba²⁺] égale à 0,13M.

La morphologie des films synthétisés à différentes températures de croissance a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. Les **figures 5.9(a & b)** montrent que les échantillons préparés respectivement à 200°C et 210°C sont en forme de nanotiges. La croissance et la distribution de ces NRs sur FTO sont plus au moins homogènes. Lorsque la température de croissance augmente de 200°C à 210°C, le diamètre des NRs et l'épaisseur des films augmentent respectivement de 129 nm à 148 nm, et de 1165 nm à 1372 nm. Lorsque la température de croissance est de 220°C, le film résultant commence à se détacher de la surface du substrat, comme le montre la **figure 5.9(c)**. Ce décollement partiel serait imputable aux conditions hydrothermales : haute température et milieu fortement alcalin.

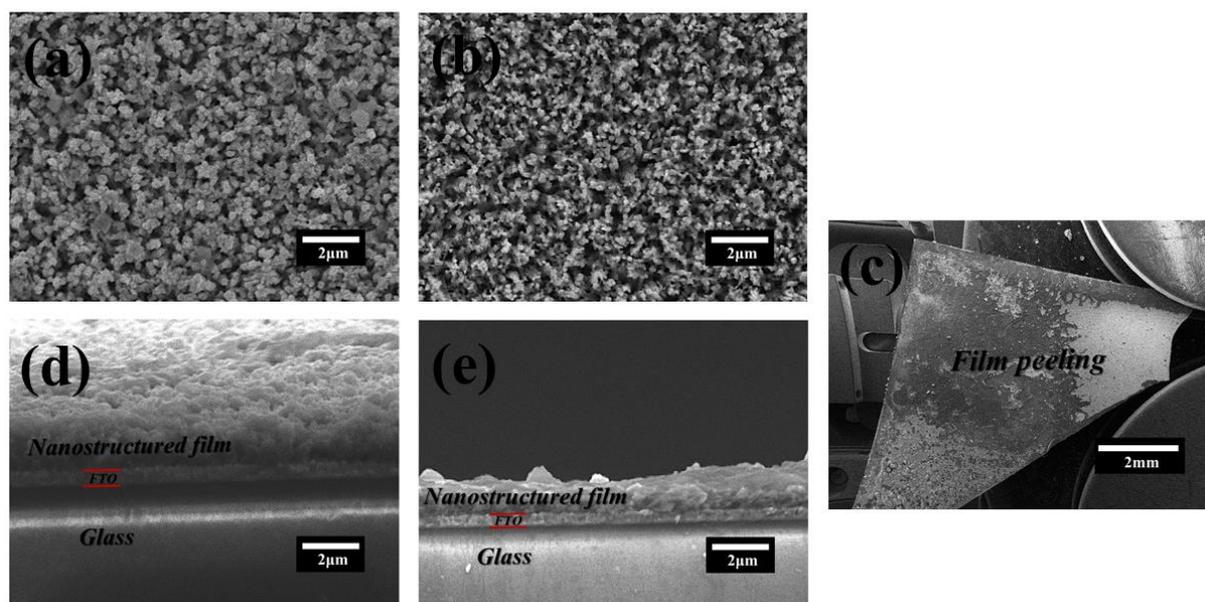


Figure 5.9 : Vues de surface et en coupe des films préparés à différentes températures de croissance : (a) & (d) 200°C, (b) & (e) 210°C et (c) 220°C.

La **figure 5.10** montre les diagrammes DRX à température ambiante des films préparés à différentes températures de réaction. La structure pérovskite est évidente dans tous les échantillons. Aucune impureté n'est observée. Le dédoublement du pic autour de 45° est une indication claire de l'existence de la symétrie tétragonale dans tous les films. La raie de diffraction relativement intense correspondant au plan (110) indique une croissance

préférentielle le long de l'axe c. Il faut noter qu'un pourcentage de la phase TiO₂ existe toujours dans les films préparés. Le pourcentage de la phase BaTiO₃ dans l'échantillon préparé à 210°C (94%) est plus élevé que celui de l'échantillon préparé à 200°C (88%). Les paramètres structuraux concernant cette série sont listés dans le **tableau 5.5**.

Au vu de ces constatations, il appert qu'une température de croissance de 210°C permet d'obtenir une meilleure conversion des NRs de TiO₂ en BaTiO₃ (94%) bien cristallisé.

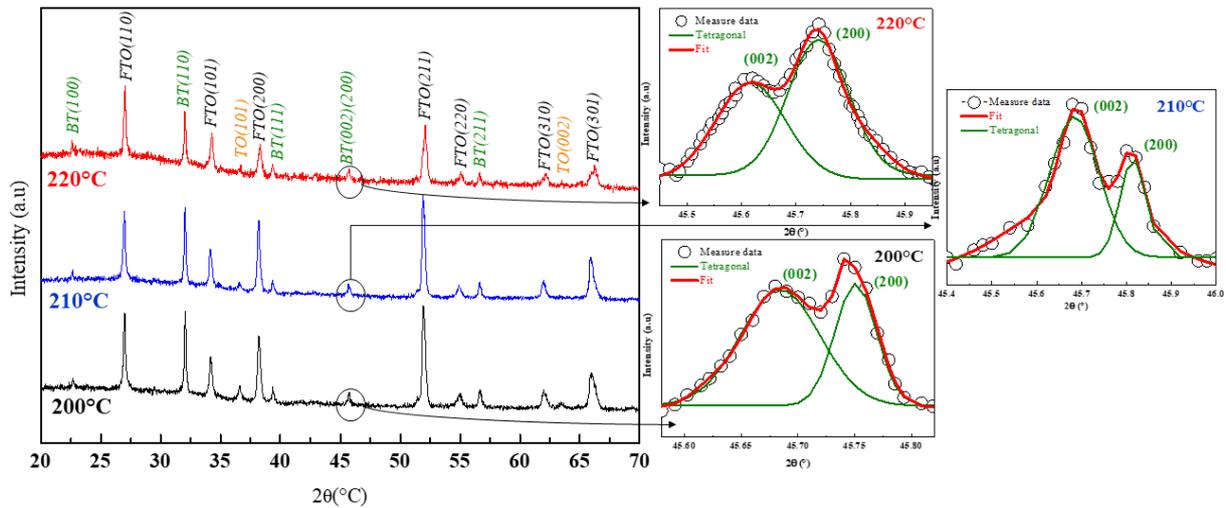


Figure 5.10 : Diagrammes DRX des films préparés à différentes températures de réaction.

Les résultats de l'analyse élémentaire par EDX sont illustrés sur la **figure 5.11**. En plus des raies du substrat (Si, Sn et O), les spectres montrent des pics de Ba (Ba_M, Ba_{Lα} et Ba_{Lβ}), Ti (Ti_{Lα}, Ti_{Kα} et Ti_{Kβ}) ainsi qu'un pic d'oxygène (O_{Kα}). L'existence de ces éléments dans les films synthétisés confirme la formation de BaTiO₃.

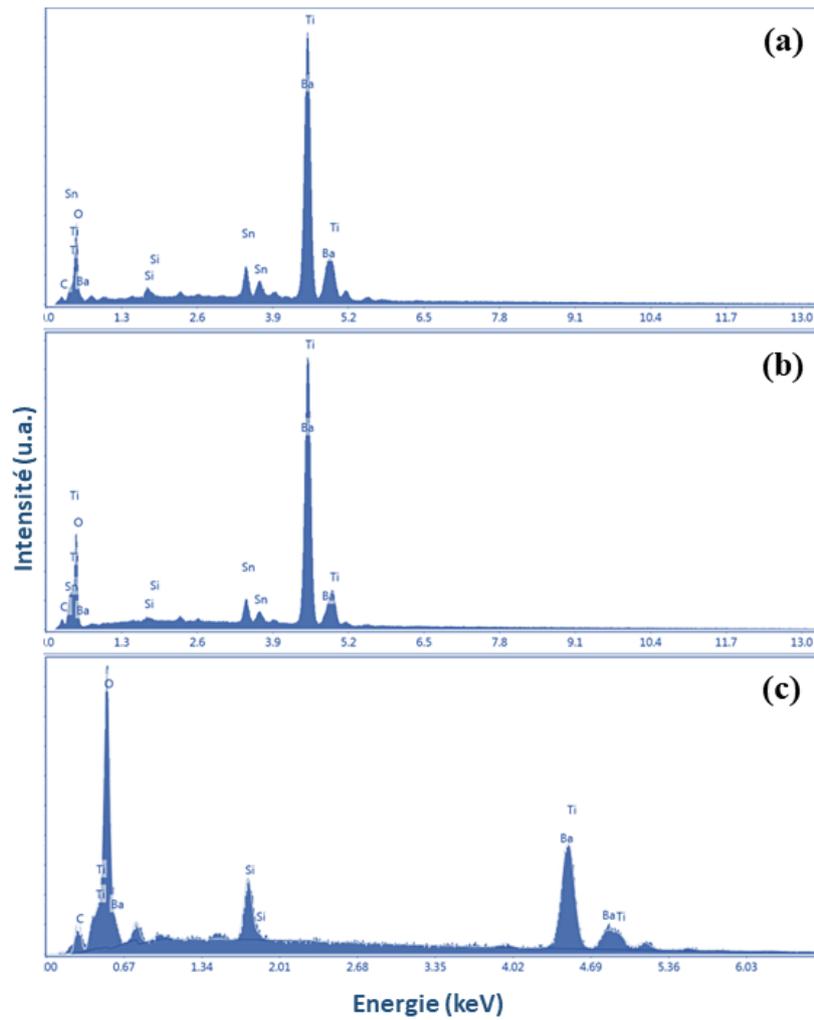


Figure 5.11 : Spectres EDX des films préparés à différentes températures de croissance : (a) 200°C, (b) 210°C et (c) 220°C.

Tableau 5.5 : Paramètres structuraux et microstructuraux des films préparés à différentes températures de croissance.

Température (°C)	Structure	Taille moyenne de cristallites (D) (nm) par DRX	Diamètre moyen (nm) par MEB	Épaisseur (nm) Par MEB	Pourcentage de la phase TiO ₂ (%)	Pourcentage de la phase BaTiO ₃ (%)
200	Tétragonale	25,45	≈ 129	≈ 1165	12	88
210	Tétragonale	56,81	≈ 148	≈ 1372	6	94
220	Tétragonale	--	--	--	--	--

II.2.3. Effet de temps de réaction

Le temps de croissance est aussi un paramètre important pour le contrôle de la texture des films. Pour étudier son influence sur la microstructure des films minces, nous avons effectué des synthèses à des temps de conversion variables : 5 ; 7 ; 9 et 11h en gardant les conditions déjà optimisées : température à 210°C et [Ba²⁺] égale à 0,13M.

La **figure 5.12** révèle les caractéristiques morphologiques des films préparés à différents temps. Les films présentent une morphologie en nanotiges qui sont uniformément distribuées à la surface de substrat. L'épaisseur des films augmentent d'une façon remarquable avec le temps de réaction, montrant ainsi que le temps favorise une croissance dans la direction axiale au détriment des directions latérales. Les dimensions des films élaborés en fonction du temps de croissance sont résumées dans le **tableau 5.6**. Rappelons que lorsque le temps de réaction a été prolongé à 11 h, le film a été complètement décollé de la surface du substrat, ceci serait dû que la solution alcaline utilisée lors de la conversion de TO en BT, pourrait attaquer le film avec la prolongation du temps de croissance.

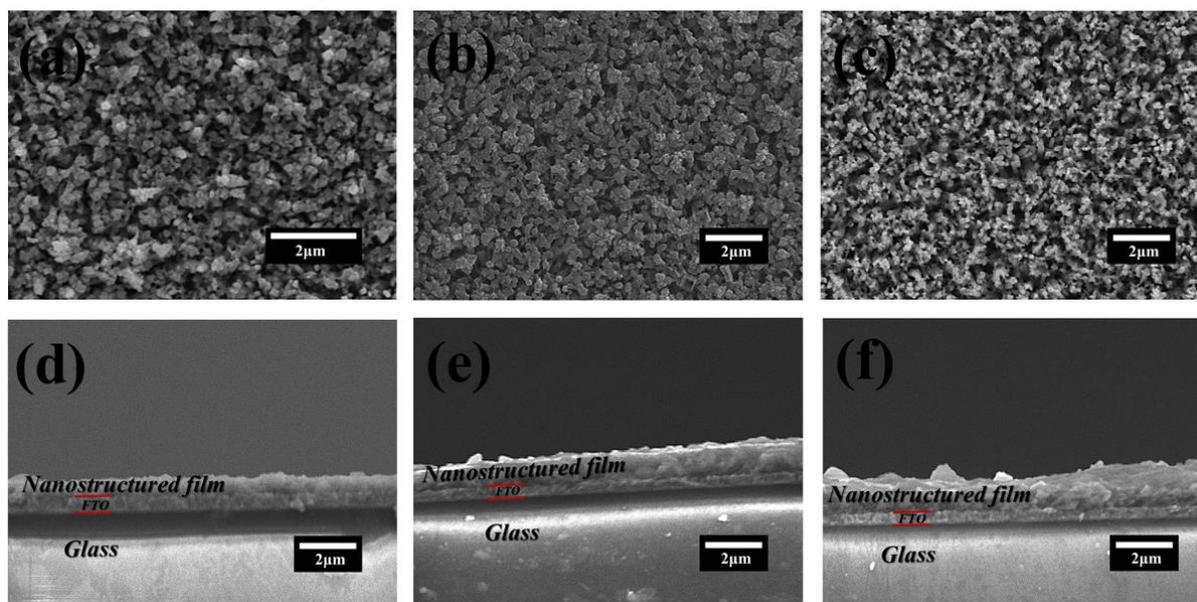


Figure 5.12 : Vues de surface et en coupe des films préparés à différents temps de croissance : (a) & (d) 5h, (b) & (e) 7h et (c) & (f) 9h.

Les diagrammes DRX des films préparés à différents temps de réaction sont représentés sur la **figure 5.13**. Le film préparé pendant 11h a été complètement décollé de la surface du substrat, c'est la raison pour laquelle le diffractogramme ne montre que les pics correspondants au substrat. De plus, on peut observer clairement que l'intensité des pics du BT augmente considérablement avec le temps de réaction, tandis que celle des pics de TiO₂ diminue

progressivement, dénotant l'évolution de BaTiO₃ avec la consommation de TiO₂ comme l'atteste la **figure 5.13**. Les réflexions ont été indexées sur la base de la fiche (JCPDS n° 05-0626) comme correspondant à la phase tétragonale de BaTiO₃, l'intensité relative du pic (110) montre une orientation préférentielle perpendiculaire à la surface du substrat. Les pics enregistrés sont fins confirmant la bonne cristallinité des films préparés. Comme les autres paramètres, le temps de réaction a également une forte influence sur les dimensions des cristallites qui augmentent avec le temps de réaction (**tableau 5.6**).

À partir des diffractogrammes, nous avons pu quantifier le pourcentage des phases TO et BT dans chaque échantillon. Nous remarquons que lorsque le temps de réaction augmente, le pourcentage de la phase TiO₂ diminue, alors que celui de la phase BaTiO₃ augmente. De 5h à 7h, le pourcentage de la phase BaTiO₃ a augmenté remarquablement de 22 à 84%. Cependant, après l'extension du temps de réaction hydrothermale à 9h, le pourcentage de formation de la phase BaTiO₃ atteint une valeur de 94% (**tableau 5.6**).

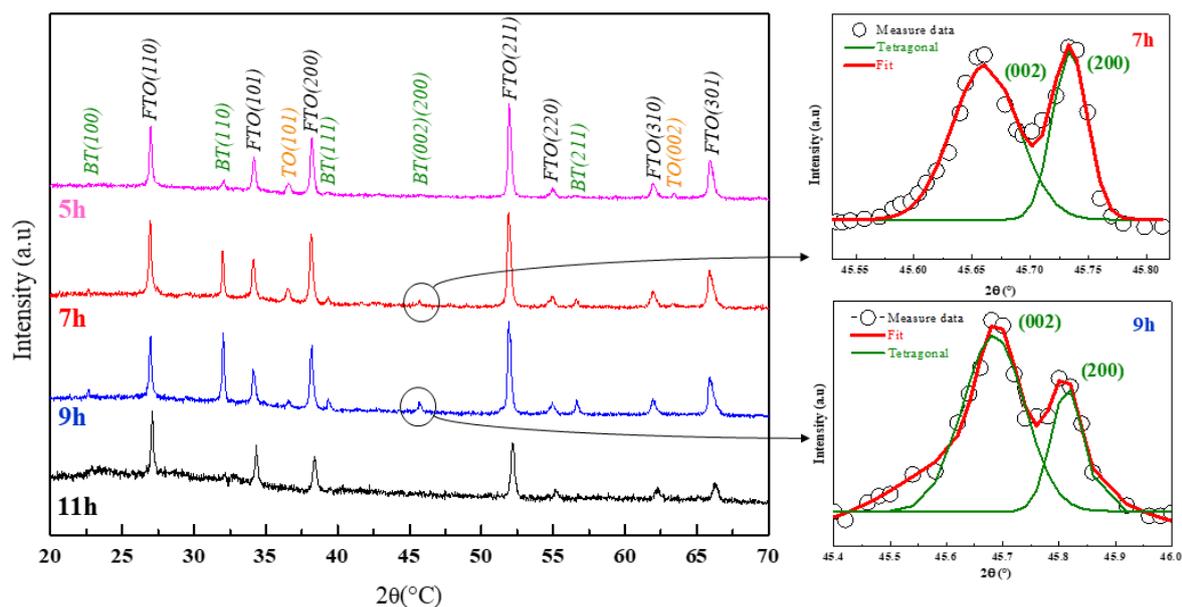


Figure 5.13 : Diagrammes DRX des films préparés à différents temps de réaction.

L'analyse par EDX a été aussi réalisée sur les films préparés comme la montre la **figure 5.14**. Ces spectres confirmés la présence d'ions Ba²⁺ dans ces nanostructures et par conséquent sa diffusion dans NRs de TiO₂ pour former BaTiO₃.

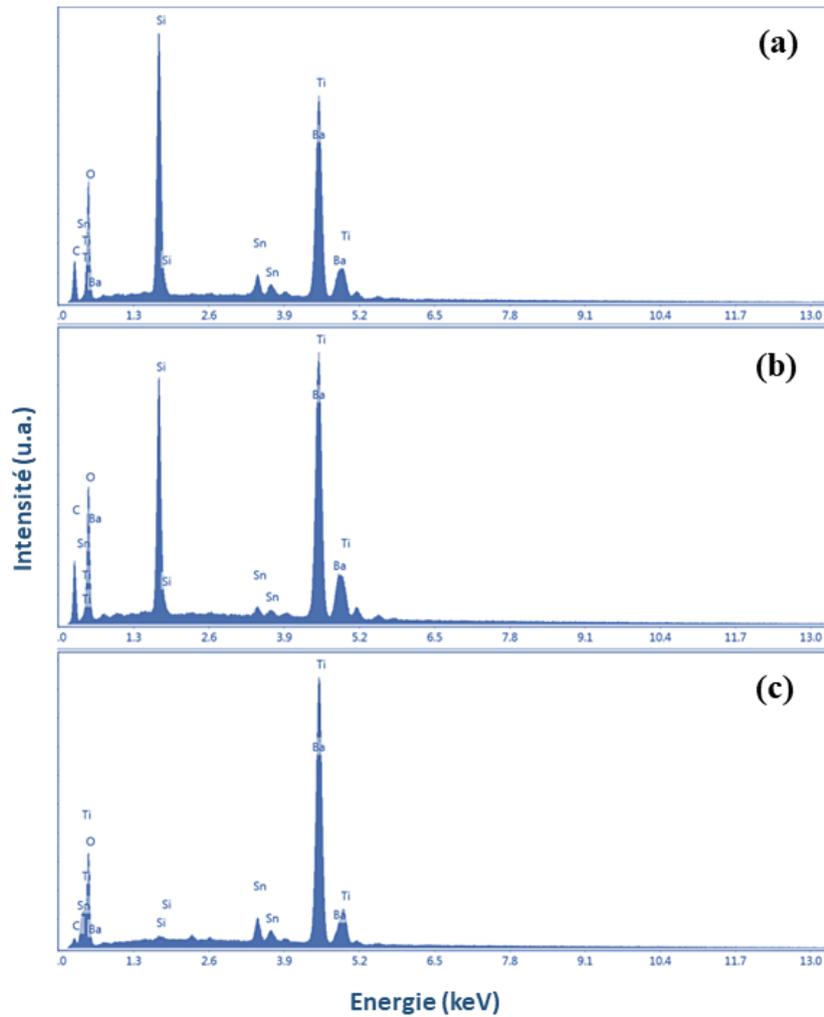


Figure 5.14 : EDX des films préparés à différents temps de croissance : (a) 5h, (b) 7h et (c) 9h.

Tableau 5.6 : Paramètres structuraux et microstructuraux des films préparés à différents temps de croissance.

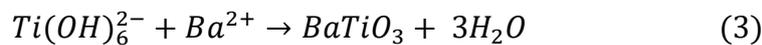
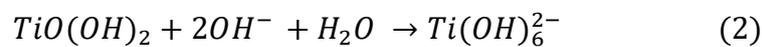
Temps (h)	Structure	Taille moyenne de cristallites (D) (nm) par DRX	Diamètre moyen (nm) par MEB	Épaisseur (nm) par MEB	Pourcentage de la phase TiO ₂ (%)	Pourcentage de la phase BaTiO ₃ (%)
5	Tétragonale	24,75	≈ 133	≈ 641	78	22
7	Tétragonale	51,10	≈ 169	≈ 920	16	84
9	Tétragonale	56,81	≈ 148	≈ 1372	6	94
11	--	--	--	--	--	--

II.3. Mécanisme proposé pour la conversion de TiO₂ en BaTiO₃

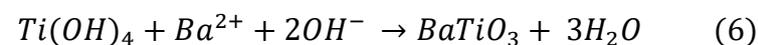
Dans la littérature, malgré de nombreux progrès réalisés dans la synthèse hydrothermale, les mécanismes intervenant lors de la formation des NRs de BaTiO₃ à partir des NRs de TiO₂ ne sont pas encore réellement clairs [143]. Dans cette partie et à l'issue de l'ensemble des résultats et des constatations réalisées, nous proposons un mécanisme de conversion susceptible de se produire lors de la formation des NRs de BaTiO₃.

La conversion de TiO₂ en BaTiO₃ est considérée comme une interaction dynamique qui entraîne un mécanisme de cristallisation. Il est suggéré que la conversion hydrothermale de l'oxyde de titane en titanate de baryum se produit principalement par le mécanisme appelé dissolution-précipitation impliquant des étapes de dissolution, de nucléation et de croissance dans lesquelles la concentration en OH⁻ joue un rôle critique dans le processus global de conversion. La première étape est la dissolution des NRs de TiO₂ et la formation de cristaux de BaTiO₃ à la surface des NRs de TiO₂, tandis que la seconde étape est la croissance de BaTiO₃ grâce à une force motrice thermodynamique. Le composé TiO₂ est dissous dans une solution fortement alcaline par l'attaque hydrolytique des liaisons Ti-O-Ti de la surface du rutile pour promouvoir la rotation et le mouvement des octaèdres de TiO₆ pour former selon deux cas (1 et 2) des complexes hydroxytitane solubles $Ti(OH)_x^{4-x}$ tels que $Ti(OH)_6^{2-}$ ou $Ti(OH)_4$ qui peuvent former une chaîne Ti-O chargée négativement qui attirent et réagissent facilement avec les ions chargés positivement (Ba²⁺) ou complexes de baryum (BaOH⁺). La nucléation peut avoir lieu soit de manière homogène à partir de la solution chimique pour former des nanoparticules de BT, soit de manière hétérogène à la surface des NRs de TiO₂ [144] qui se convertissent progressivement en NRs de BT (voir **figure 5.6**). Les réactions possibles pour la dissolution de TiO₂ et la croissance de BaTiO₃ peuvent être décrites comme suit :

Cas 1 :



Cas 2 :



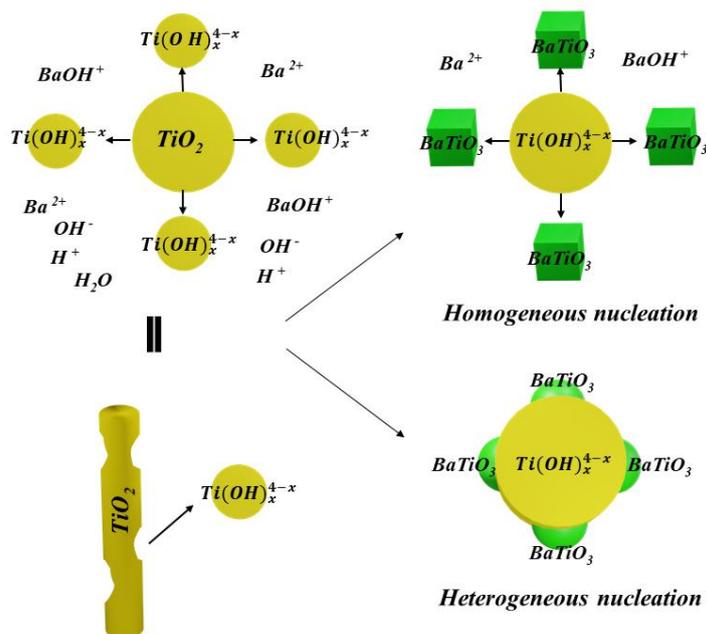


Figure 5.15 : Schéma du mécanisme de réaction de dissolution-précipitation de la formation de $BaTiO_3$ à partir de TiO_2 .

À l'analyse de ces résultats, il ressort que les conditions hydrothermales optimales pour la fabrication des films nanostructurés de $BaTiO_3/TiO_2$ avec un pourcentage élevé de $BaTiO_3$ sont : $[Ba^{2+}] = 0,13M$, $T = 210^\circ C$ et $t = 9h$.

II.4. Propriétés diélectriques à température ambiante des films nanostructurés de $BaTiO_3/TiO_2$

L'étude des propriétés diélectriques à différents temps de réaction a également été réalisée pour la dernière série d'échantillons préparés.

La variation de la constante diélectrique (ϵ_r) et du facteur de dissipation ($\tan\delta$) en fonction de la fréquence à température ambiante de ces échantillons est présentée sur la **figure 5.16**. Nous observons que la constante diélectrique diminue en augmentant la fréquence et devient presque constante à des valeurs élevées de fréquence pour tous les échantillons. Les valeurs élevées de la constante diélectrique obtenues à de basses fréquences peuvent être attribuées aux dipôles susceptibles d'être alignés dans la direction du champ appliqué, contribuant ainsi aux processus de polarisation. En effet, la forte polarisabilité présentée par la polarisation des charges d'espace est plus efficace aux basses fréquences en raison de l'accumulation de charges [145], tandis qu'aux plus hautes fréquences, la diminution de la constante diélectrique est due à la grande mobilité des charges qui pourraient ne pas faire face

aux variations rapides du champ électrique. L'effet diélectrique dépendant de la fréquence peut également être expliqué par l'effet de polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars [146]. Une forte dispersion fréquentielle de la permittivité est observée dans la région des basses fréquences, suivie d'un comportement presque indépendant de la fréquence au-dessus de ~ 10 kHz pour tous les échantillons. Notons aussi que la constante diélectrique des films de BaTiO₃/TiO₂ augmente avec le temps de croissance. Le film nanostructuré (1D) de BaTiO₃/TiO₂-9h qui présente le pourcentage de BT (94%) le plus élevé possède une ϵ_r relativement importante de ~ 16085 à 1 kHz. À cet égard, les nanostructures qui présentent un grand moment dipolaire le long de leur axe longitudinal, sont prédites pour augmenter la constante diélectrique des matériaux. Wei et al. ont montré que les nanofibres (1D) de BaTiO₃ de large rapport de forme (orientation aléatoire) présentent une constante diélectrique élevée (≈ 820) par rapport aux nanoparticules sphériques (0D) de BaTiO₃ (≈ 700). En outre, L'orientation préférentielle ou l'alignement des nanostructures est favorable pour augmenter la constante diélectrique des matériaux, ce qui a été confirmé par Meti et al.[15].

La valeur intéressante de la constante diélectrique peut également être expliquée par la formation de nanodipôles sous l'application d'un champ électrique dans les nanostructures de la phase BaTiO₃. En outre, comme la taille des cristallites est de l'ordre du nanomètre, le nombre de cristallites par unité de volume est très important, ce qui entraîne une augmentation rapide du moment dipolaire par unité de volume et donc une constante diélectrique élevée [147]. En général, les matériaux nanostructurés sont constitués de joints de grains ou d'interphases qui contiennent des défauts et peuvent provoquer une distribution de charges d'espace positives ou négatives aux interfaces. Lorsqu'un champ externe est appliqué, les charges d'espace peuvent se déplacer et, pendant ce temps, elles sont piégées par les défauts, ce qui entraîne la formation d'une grande quantité de moments dipolaires (polarisation des charges d'espace) [148]. Par conséquent, l'effet de polarisation des charges d'espace peut être un facteur important qui affecte le comportement diélectrique des nanomatériaux. De plus, la polarisation par saut d'ions peut également être plus importante dans les matériaux nanostructurés, car dans les joints de grains, il y aura un certain nombre de positions à occuper par les ions [148], [149]. Par conséquent, l'augmentation de la polarisation des charges d'espace et les effets d'orientation du saut ionique présentés, affectent considérablement la constante diélectrique de ces nanostructures. Dans le cas présent, la constante diélectrique est beaucoup plus élevée que celles des films minces et des céramiques de BaTiO₃ rapportées dans la littérature (**tableau 5.7**). De façon remarquable, les valeurs élevées de la constante diélectrique à $f = 1\text{kHz}$ sont attribuées au phénomène de "polarisation diélectrique colossale" et sont présentées dans le **tableau 5.7**. Les pertes

diélectriques montrent également une tendance similaire pour tous les échantillons qui présentent des pertes stables et faibles sur une plage large de fréquence.

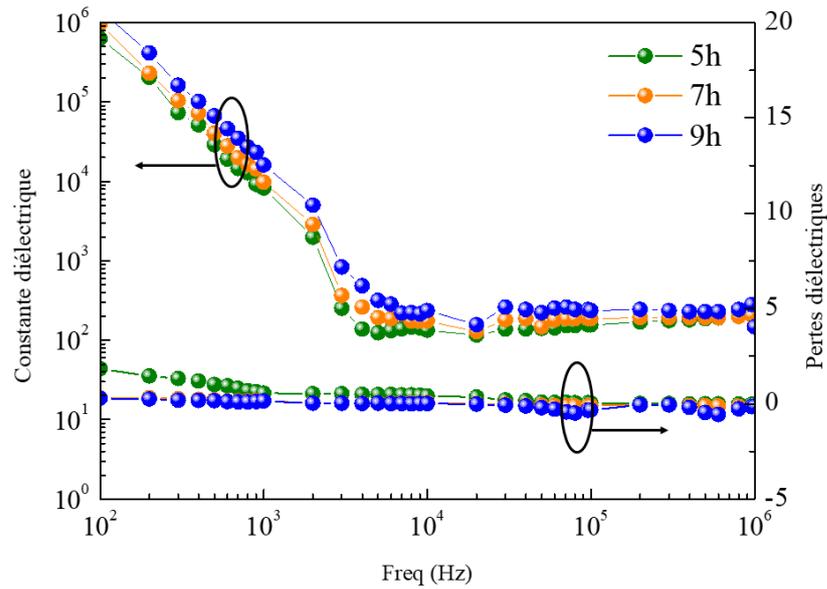


Figure 5.16 : Variation en fréquence à température ambiante des propriétés diélectriques des films préparés à différents temps de réaction.

Tableau 5.7 : Comparaison des propriétés diélectriques à 1 kHz des matériaux de BaTiO₃ et TiO₂.

Échantillon	Méthode de synthèse	Orientation	ϵ_r	$\tan\delta$	Réf.
Film nanostructuré de BaTiO ₃ /TiO ₂ -5h	<i>Hydrothermal</i>	Préférentielle	8263±74	0,551±0,035	Ce travail
Film nanostructuré de BaTiO ₃ /TiO ₂ -7h	<i>Hydrothermal</i>	Préférentielle	9750±59	0,146±0,025	Ce travail
Film nanostructuré de BaTiO ₃ /TiO ₂ -9h	<i>Hydrothermal</i>	Préférentielle	16085±75	0,138±0,081	Ce travail
Céramique de BaTiO ₃	<i>Microwave</i> <i>Hydrothermal</i>	--	≈ 1900	≈ 0,12	[150]
Céramique de BaTiO ₃	Solid-solide	--	≈ 1400	≈ 0,05	[151]
Céramique de BaTiO ₃	Solid-solide	--	≈ 2000	≈ 0,04	[152]
Céramique de BaTiO ₃	Solid-solide	--	≈ 2500	≈ 0,5	[153]
Céramique de BaTiO ₃	Procédé de frittage à froid	--	≈ 2000	≈ 0,1	[154]
Film nanostructuré de TiO ₂	<i>Hydrothermal</i>	Préférentielle	≈ 4 000	≈ 1	[149]
Nanofibres de BaTiO ₃	<i>Electrospinning</i>	Aléatoire	≈ 820	≈ 0.012	[155]
Nanoparticules sphériques de BaTiO ₃	<i>Sol-gel</i>	Aléatoire	≈ 700	≈ 0.015	[155]
Film mince de BaTiO ₃	<i>Spin coating</i>	Aléatoire	≈ 590	≈ 0,02	[156]
Film mince de BaTiO ₃	Pulvérisation cathodique magnétron RF	Aléatoire	≈ 100	≈ 0,8	[157]
Film mince de BaTiO ₃	<i>Spin coating</i>	Aléatoire	≈ 250	≈ 0,06	[158]
Film mince de BaTiO ₃	Pulvérisation cathodique magnétron RF	Aléatoire	≈ 190	≈ 0,02	[159]

II.5. Caractéristiques du courant de fuite

La **figure 5.17** montre la densité de courant de fuite (J) en fonction du champ électrique (E) pour les films préparés à différents temps de réaction. Nous remarquons que tous les échantillons présentent le même comportement. La densité de courant de fuite est fortement

réduite en augmentant le temps de croissance. Comme nous pouvons le constater, les densités de courant de fuite de BaTiO₃/TiO₂-5h et BaTiO₃/TiO₂-7h sont plus élevées que celles de BaTiO₃/TiO₂-9h.

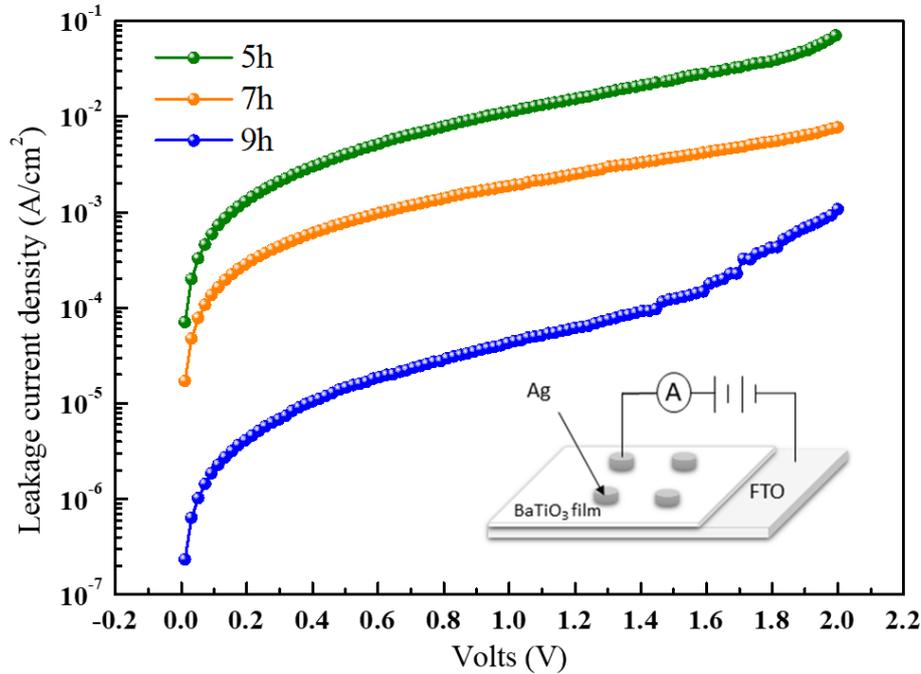


Figure 5.17 : La densité de courant en fonction de la tension appliquée mesurée à température ambiante des films préparés à différents temps de réaction.

Il est intéressant de discuter les mécanismes de conduction responsables du comportement observé dans les mesures du courant de fuite. Ainsi, pour confirmer les mécanismes présents dans les films préparés, la densité de courant de fuite en fonction du champ électrique appliqué sur une échelle logarithmique [$\log(J)$ vs. $\log(E)$] est représentée sur la **figure 5.18(a)**. Les courbes tracées présentent différentes régions de pentes avec des ajustements droits. Les valeurs de pente pour chaque région de ces courbes peuvent nous renseigner sur le mécanisme de conduction présent dans cette région. Initialement, le courant de fuite montre un comportement ohmique linéaire confirmé par la pente proche de l'unité à un champ électrique faible (régime I), ce faible courant pourrait être causé par les porteurs générés thermiquement à l'interface diélectrique-électrode. En outre, on peut constater que les pentes des courbes se situent dans la gamme [1,56-1,64] pour les films préparés dans la région II, ce qui confirme l'existence du mécanisme de conduction limitée par la charge spatiale (SCLC) dans cette gamme pour tous les échantillons. Dans la région de champ électrique élevé (régime III), les valeurs de la pente sont dans la gamme de [2,68-2,80] pour BaTiO₃/TiO₂-5h et

BaTiO₃/TiO₂-7h suggérant également le mécanisme (SCLC). Alors que la pente du courant de fuite change brusquement dans la transition vers la région III pour BaTiO₃/TiO₂-9h et montre une grande valeur ($\approx 7,21$), cela révèle que le nombre de porteurs de charges injectés dans le film diélectrique est significativement plus élevé dans cet intervalle de champ électrique et la réponse suit un fort courant limité par la charge d'espace (SCLC), qui est connu comme un courant limité par la charge de piège (TCLC). Comme nous pouvons le constater, le champ correspondant à la transition du comportement ohmique au comportement SCLC diminue avec l'augmentation du temps de croissance (8,37 kV/cm pour BaTiO₃/TiO₂-7h et 2,17 kV/cm pour BaTiO₃/TiO₂-9h). De plus, pour confirmer le mécanisme de SCLC, les courbes $J-E^2$ ont été tracées et présentées sur la **figure 5.18(b-c-d)**. Nous pouvons voir clairement que les courbes montrent des tendances presque linéaires plutôt qu'un comportement exponentiel. Par conséquent, nous pouvons conclure que le mécanisme de conduction électrique suit le mécanisme SCLC pour tous les films dans la plage de mesure de ($[4,66-31,20$ kV/cm] pour BaTiO₃/TiO₂-5h, $[8,37-21,74$ kV/cm] pour BaTiO₃/TiO₂-7h et $[2,17-14,58$ kV/cm] pour BaTiO₃/TiO₂-9h).

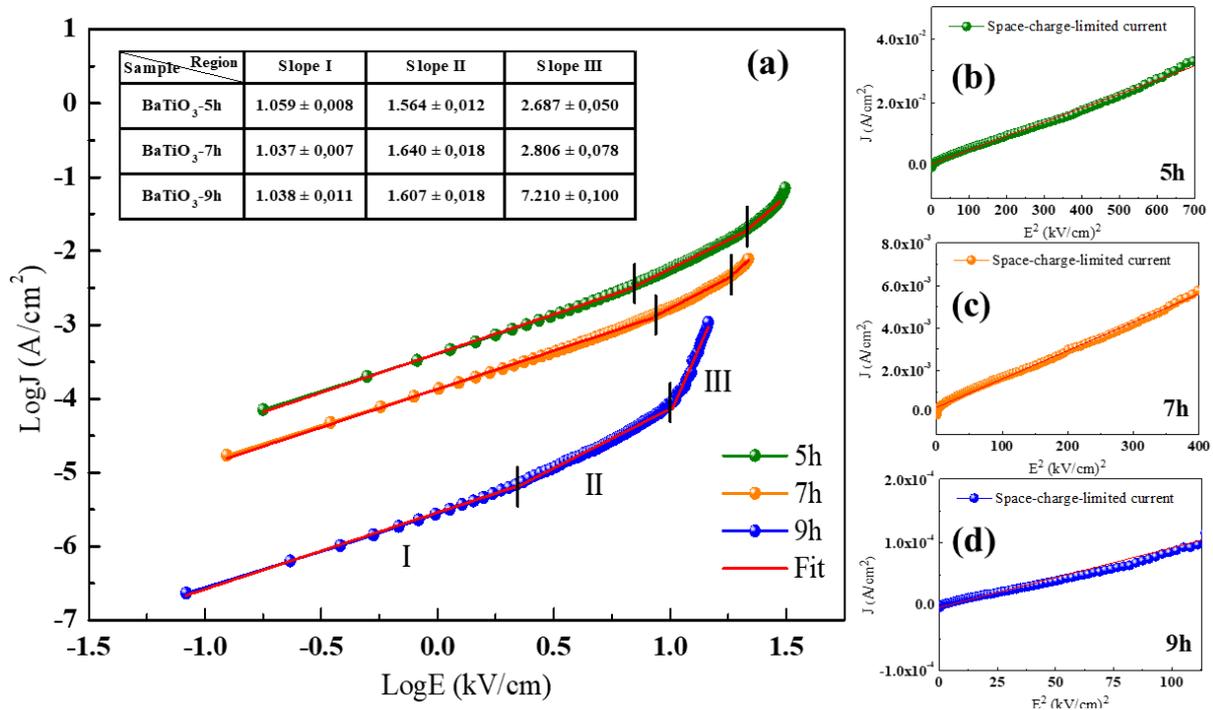


Figure 5.18 : Courbes $\text{Log}(J)$ vs. $\text{Log}(E)$ obtenues à partir des films préparés (a), courbes caractéristiques courant-tension montrant l'émission de conduction limitée par la charge dans l'espace (SCLC) pour les films préparés à (b) 5h, (c) 7h, (d) 9h.

Pour étudier la présence d'une conduction Schottky ou d'une émission Poole Frenkel, nous avons tracé les courbes J-E sous forme de $\ln(J)$ en fonction de $E^{1/2}$ et de $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$, comme le montre la **figure 5.19**. Les courbes tracées peuvent être ajustées par une ligne droite dans la gamme de mesure donnée pour tous les échantillons, ce qui peut être une signature de l'existence des émissions de Schottky et Poole Frenkel.

Avant de commencer l'étude du mécanisme d'effet tunnel (FN), il faut noter que, lorsque le champ appliqué est inférieur à la hauteur de barrière (Φ_B), qui est le décalage énergétique entre le niveau de Fermi de l'électrode et le minimum de la bande de conduction, les électrons passent par une barrière trapézoïdale, ce qu'on appelle donc un effet tunnel direct. D'autre part, lorsque le champ appliqué dépasse Φ_B , les électrons traversent une barrière triangulaire, correspondant à une émission de champ, et un effet tunnel de Fowler-Nordheim (FN) se produit [160]. La **figure 5.20** montre le tracé FN des films étudiés et ses courbes d'ajustement. Le tracé expérimental contient une inflexion. Cette dernière divise le tracé en deux régimes. Les courbes d'ajustement présentent un bon accord avec le tracé expérimental. La diminution linéaire à un champ électrique élevé et la croissance logarithmique à un champ électrique faible indiquent que les mécanismes de transport dans tous les films sont basés respectivement sur l'effet tunnel FN et l'effet tunnel direct.

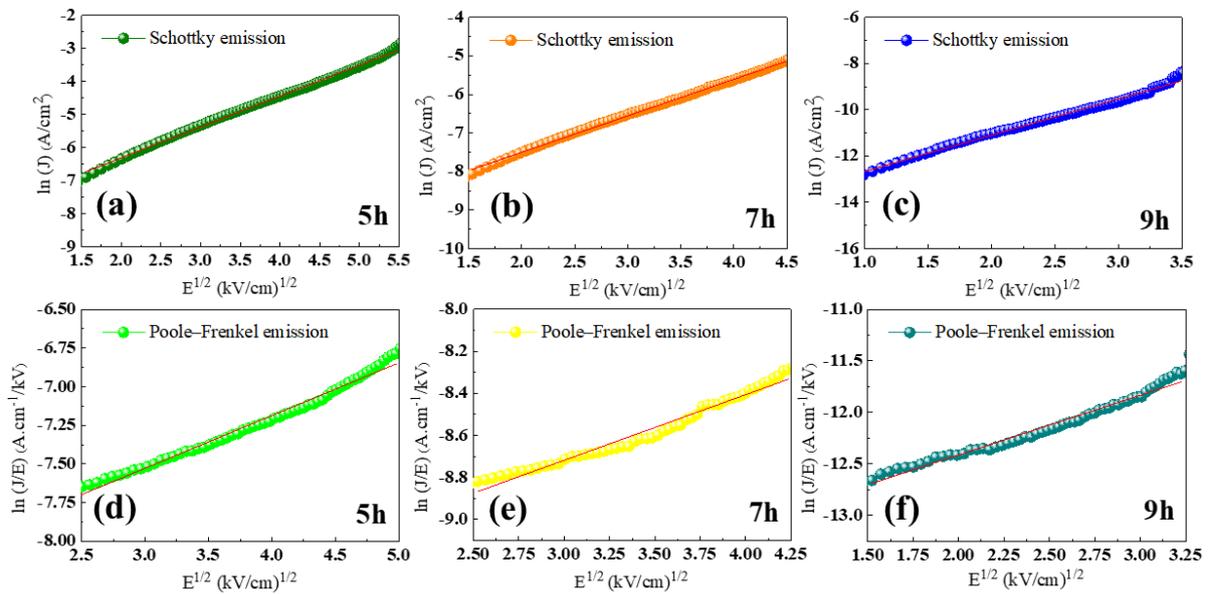


Figure 5.19 : Courbes caractéristiques courant-tension montrant les émissions Schottky (SE) et Poole-Frenkel (PF) pour les films préparés à (a & d) 5h, (b & e) 7h, (c & f) 9h respectivement.

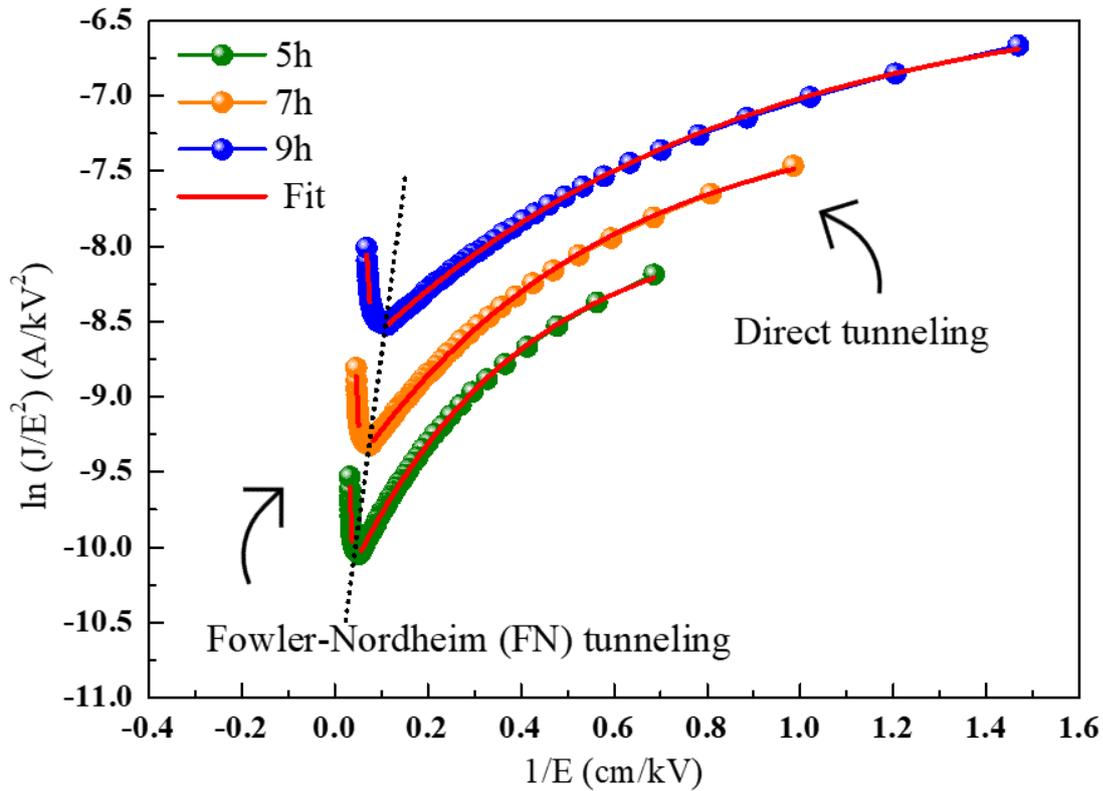


Figure 5.20 : Courbes de $\ln(J/E^2)$ en fonction de des films préparés à différents temps de réaction.

II.6. Comparaison des propriétés diélectriques des films minces polycristallins non orientés avec celles des films minces nanostructurés verticalement orientés

Dans cette dernière partie, nous présenterons une comparaison des propriétés diélectriques du film mince de BCZT-850 et celles du film mince nanostructuré de BaTiO₃/TiO₂-9h. La valeur de la permittivité diélectrique du film nanostructuré de BaTiO₃/TiO₂-9h est très élevée par rapport à celle du film mince de BCZT-850 (**tableau 5.8**). Cette différence remarquable de la permittivité diélectrique pourrait s'expliquer par la différence de morphologie et d'orientation des deux films minces. D'une part, les matériaux composés par des nanostructures (1D) plutôt qu'avec des nanoparticules (0D) présentent des propriétés diélectriques améliorées. D'autre part, les nanorods verticalement alignés pourraient avoir une grande capacité d'être polarisés par un champ électrique par rapport aux nanoparticules sphériques aléatoirement orientés.

Tableau 5.8 : Récapitulatif des propriétés diélectriques à température ambiante pour le film mince de BCZT-850 et celles du film mince nanostructuré de BaTiO₃/TiO₂-9h.

Matériau	Méthode de dépôt	Morphologie	Taille moyenne des grains (nm)	Diamètre moyen des nanorods (nm)	Épaisseur	ϵ'_r à 1kHz	Tan δ à 1kHz
Film mince nanostructuré de BaTiO ₃ /TiO ₂ -9h	Hydrothermale	Nanorods (1D)	---	≈ 148	≈ 1372	≈ 16085	≈ 0,138
Film mince de BCZT-850	Sol-gel/spin coating	Nanoparticules quasi sphériques (0D)	≈ 51	---	≈ 248	≈ 394	≈ 0,068

Conclusions

Nous avons réalisé lors de ce travail la croissance des films nanostructurés de BaTiO₃/TiO₂ en solution aqueuse à basse température par la méthode hydrothermale. Celle-ci a consisté dans un premier temps à faire croître des NRs de TiO₂ sur un substrat FTO. Cette étape a permis de mieux contrôler les paramètres de la croissance des nanotiges de TiO₂ utilisés comme base de préparation des NRs de BaTiO₃/TiO₂. La seconde étape a consisté en la conversion de TiO₂ en BaTiO₃.

L'étude systématique des différents paramètres de la croissance (**Tableau 5.9**), nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration : [Ba²⁺] = 0,13M, T = 210°C et t = 9h. Nous avons pu ainsi obtenir un réseau 1D de BaTiO₃/TiO₂ avec une orientation préférentielle des nanotiges suivant l'axe c et avec un pourcentage élevé de la phase de BaTiO₃ (94%), permettant ainsi à ce film d'avoir une meilleure permittivité diélectrique (~ 16085). Cette dernière a été expliquée par les différents mécanismes de conduction (conduction limitée par la charge dans l'espace (SCLC), émission de Poole-Frenkel (PF), émission Schottky (SE) et l'effet tunnel Fowler-Nordheim (FN)). Le **tableau 5.9** montre les caractéristiques microstructurales et électriques des films préparés. Les analyses électrocaloriques et de stockage d'énergies de ces films sont en cours, ...

Tableau 5.9 : Récapitulatif des caractéristiques des films préparés.

[Ba ²⁺] (M)	T (°C)	t (h)	Structure	Taille moyenne de cristallites (nm)	Diamètre moyen (nm)	Épaisseur (nm)	Pourcentage de la phase TiO ₂ (%)	Pourcentage de la phase BaTiO ₃ (%)	ε _r	tanδ
0.07	210	9	Absence de conversion				100	0		
0.13	210	9	Tétraгонаle	56,81	148	1372	6	94	16085	0,138
0.20	210	9	Tétraгонаle	58,04	174	2023	16	84	Non mesuré	Non mesuré
0.13	200	9	Tétraгонаle	25,45	129	1165	12	88	Non mesuré	Non mesuré
0.13	210	9	Tétraгонаle	56,81	148	1372	6	94	16085	0,138
0.13	220	9	Décollement du film							
0.13	210	5	Tétraгонаle	24,75	133	641	78	22	8263	0,551
0.13	210	7	Tétraгонаle	51,10	169	920	16	84	9750	0,146
0.13	210	9	Tétraгонаle	56,81	148	1372	6	94	16085	0,138
0.13	210	11	Décollement du film							

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et l'étude de matériaux ferroélectriques nanostructurés (céramiques et films minces) exempts de plomb pour des applications de stockage d'énergie électrique et de refroidissement électrocalorique. En effet, la miniaturisation est un paramètre clé pour la conception l'efficacité des microsystèmes. L'analyse a donc été bâtie sur l'étude d'échantillons de BCZT de tailles de plus en plus réduites sous forme de céramiques et de films minces classiques (2D) et nanostructurés (1D). Nous avons pu ainsi considérer plusieurs paramètres influençant la texture, la forme et l'orientation des matériaux BCZT élaborés et par suite leurs performances, à savoir

- la méthode de synthèse BCZT et le temps de frittage pour les céramiques de BCZT.
- le liant utilisé (PEG et PVP), le mode et la température de recuit de cristallisation pour les films minces de BCZT ;
- la concentration du précurseur de Baryum, le temps et la température de la réaction hydrothermale pour les films minces nanostructurés de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$.

Dans un premier temps, nous avons entrepris la synthèse des matériaux de BCZT sous forme de poudres et de céramiques. Les analyses effectuées sur les céramiques massives nous ont permis de caractériser l'effet de la méthode de synthèse (ie morphologie de poudre) et le temps de frittage sur les propriétés diélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie des céramiques de BCZT. La synthèse des poudres a été réalisée par deux procédés ; sol-gel et électrofilage suivi d'un traitement thermique de calcination. Les nanoparticules quasi-sphériques (SG) et les nanofibres (ES) obtenues sont pures de structure pérovskite. Des céramiques ont ensuite été réalisées par pressage uniaxial des poudres préparées par les deux méthodes de synthèse SG et ES puis par frittage à 1420 °C sous air. Une optimisation du temps de frittage a été réalisée. L'analyse par diffraction des rayons X à température ambiante montre que toutes les céramiques préparées cristallisent bien dans la structure pérovskite avec une coexistence des phases tétragonale et orthorhombique. La tétragonalité ou le rapport (T/O) des phases tétragonale (T) et orthorhombique (O) est plus élevé pour les céramiques de BCZT-SG-4h, BCZT-ES-4h et BCZT-ES-6h ($T/O_{\text{BCZT-SG-4h}} = 3,45$, $T/O_{\text{BCZT-ES-4h}} = 3,71$ et $T/O_{\text{BCZT-ES-6h}} = 4,54$). L'analyse de surface des céramiques de BCZT-SG et BCZT-ES par MEB montre des microstructures homogènes en forme et en taille. Avec l'augmentation de temps de frittage de 2h à 6h, la taille moyenne des grains augmente de 28,04 à 33,23 μm pour les céramiques de

BCZT-SG, et de 1,80 à 2,73 μm pour les céramiques de BCZT-ES ; la taille moyenne des grains des céramiques de BCZT-ES est de loin inférieure à celle des grains des céramiques de BCZT-SG. La finesse des grains des poudres de BCZT-ES et le rapport important des proportions des phases tétragonale (T) et orthorhombique (O) de cet échantillon pourrait expliquer l'augmentation des densités relatives des céramiques de BCZT-SG-4h (98,5%), BCZT-ES-4h (98,6%) et de BCZT-ES-6h (98,8%). La caractérisation diélectrique en température des céramiques de BCZT-SG et de BCZT-ES a été effectuée entre 20°C et 200°C. Cette investigation a révélé l'existence de deux anomalies diélectriques. La première correspond à la transition de la phase ferroélectrique de symétrie tétragonale vers une autre paraélectrique cubique (T_C). Alors que la deuxième anomalie, détectée à température ambiante, est attribuée à la transition de la phase ferroélectrique de symétrie orthorhombique vers une autre de symétrie tétragonale (T_{O-T}). Les céramiques de BCZT-SG-4h et BCZT-ES-6h présentent les valeurs les plus élevées de la permittivité diélectrique ($\epsilon'_{r,max}(\text{BCZT-SG-4h}) \approx 16310$, $\epsilon'_{r,max}(\text{BCZT-ES-6h}) \approx 17803$ à 1 kHz). L'amélioration de $\epsilon'_{r,max}$ pour ces céramiques pourrait être liée à leurs hautes densités relatives et leurs tétragonalités élevées. Les performances de stockage d'énergie électrique ont été étudiées pour les deux séries de céramiques. La meilleure densité d'énergie récupérée ($W_r = 233,69 \text{ mJ/cm}^3$) a été obtenues au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique pour la céramique de BCZT-ES-6h avec une efficacité énergétique de 72,17% à un champ appliqué de 40 kV/cm.

Au cours de ce travail, nous avons également évalué l'efficacité électrocalorique sur les différentes céramiques par la méthode indirecte. L'étude a montré que les céramiques de BCZT-ES présentent un effet électrocalorique plus prononcé que les céramiques de BCZT-SG sur des gammes de température plus larges et à des températures plus faibles. En effet, la céramique de BCZT-ES-6h présente des valeurs géantes de ΔT_{EC} , ζ , δT_{FWHM} , COP et RC ($\Delta T_{EC}(\text{BCZT-ES-6h}) = 2,0906 \text{ K}$, $\zeta = 0,523 \text{ K.mm/kV}$, $\delta T_{FWHM} = 58 \text{ K}$, COP = 15,42, RC = 129,05 J/kg). Ces résultats très encourageants constituent une nouvelle base de recherche pour de nouveaux matériaux qui aurons des applications dans la réfrigération électrocalorique et le stockage de l'énergie électrique.

Dans un second temps, l'analyse s'est portée sur les couches minces de BCZT, déposées par la méthode sol-gel/spin coating. Cette voie de dépôt a été retenue pour cette étude, sur des substrats de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, pour son fort intérêt industriel. Cette technique permet de contrôler indépendamment plusieurs paramètres. Dans cette partie, nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'influence du liant et du mode de recuit sur les propriétés

microstructurales des couches minces de BCZT. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de l'influence de la température de recuit de cristallisation sur les propriétés microstructurales et électriques de ces films. Il a été démontré que la température de recuit agissait sur la taille des grains, la densification et la cristallisation des films préparés. Suite à l'analyse des propriétés structurales et microstructurales des films élaborés, les conditions d'élaboration retenues pour avoir des films présentant une structure pérovskite pure avec une microstructure granulaire relativement dense pour étudier par la suite leurs propriétés ferroélectriques et le stockage d'énergie sont : température de recuit de cristallisation (850°C), le liant (PVP) et mode de traitement thermique (aucune montée de la température).

Dans ces conditions le film BCZT-850 fabriqué présente une permittivité relative de $\epsilon'_r = 394$ associée à de faibles pertes diélectriques ($\tan\delta = 0,068$), à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz. À température ambiante, ce film présente une valeur de $W_r = 1,211 \text{ J/cm}^3$ et une efficacité énergétique intéressante de 72,31% à un champ appliqué de 372 kV/cm. À cet égard, l'utilisation de BCZT sous forme de couche mince au lieu de la céramique nous a permis d'appliquer des champs électriques plus forts favorisant des propriétés ferroélectriques ou de stockage d'énergie intéressantes. Toutefois, la présence de contraintes internes dans les couches minces pourrait expliquer le phénomène de dégradation des propriétés diélectriques.

Enfin dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des films nanostructurés (1D) de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ fabriqués en deux étapes par la méthode hydrothermale : (i) la croissance d'un réseau de nanorods orientés de TiO_2 rutile et (ii) la conversion des nanorods (NRs) de TiO_2 en NRs de BaTiO_3 . Dans un premier temps, une étude sur les conditions de synthèse (temps de croissance) a été menée pour optimiser la croissance des NRs de TiO_2 . Cette étude nous a permis de fixer le temps de la réaction hydrothermale à 1,5h pour avoir un réseau homogène de nanorods de TiO_2 . Il est suggéré que la conversion hydrothermale de TiO_2 en BaTiO_3 se produit principalement par le mécanisme de dissolution-précipitation. Une étude systématique des différents paramètres de synthèse tels que la concentration des ions de Ba, le temps de croissance et la température de croissance nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration. La meilleure configuration de paramètres ($[\text{Ba}^{2+}] = 0,13 \text{ M}$, $T = 210^\circ\text{C}$ et $t = 9\text{h}$) nous permet d'obtenir un réseau 1D de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ avec une orientation préférentielle des nanotiges suivant l'axe c, une meilleure conversion ($\%\text{BaTiO}_3 = 94$) et une ϵ_r très élevée de ~ 16085 . Cette permittivité colossale observée serait imputable à la contribution de plusieurs phénomènes :

- la polarisation interfaciale ou des charges d'espace ;
- la polarisation par saut d'ions ;

- l'orientation préférentielle ou l'alignement des nanostructures (1D) ; un grand moment dipolaire le long de leur axe longitudinal ;

Il faut noter que l'origine des permittivités relatives colossales fait toujours objet de débats et de nombreuses controverses.

Les mécanismes de conduction ont également été analysés dans les films minces nanostructurés, ce qui nous a permis de montrer que la conduction dans le BaTiO₃ était liée aux différents mécanismes : (la conduction limitée par la charge dans l'espace (SCLC), émission de Poole-Frenkel (PF)) soulignant la contribution d'un phénomène de volume dans nos échantillons et (l'émission Schottky (SE) et l'effet tunnel Fowler-Nordheim (FN)), mettant en évidence la présence d'un phénomène de surface dans nos échantillons.

L'étude comparative des propriétés diélectriques a montré une amélioration de la constante diélectrique ($\epsilon_{r(\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2\text{-9h})} \sim 16085$ à température ambiante) des films minces nanostructurés (1D) par rapport aux films granulaires aléatoirement orientés ($\epsilon_{r(\text{BCZT-850})} \sim 394$ à température ambiante).

Ce travail constitue une première étape importante pour la synthèse des films nanostructurés (1D) au sein de notre laboratoire.

2. Perspectives

Pour approfondir cette étude, différents axes de recherche peuvent être envisagés :

- 1) La tendance actuelle à la réalisation de composants microélectroniques souples et dotés de propriétés fonctionnelles, nous a conduit à s'est tourner vers la préparation des films nanocomposites à partir des nanofibres de BCZT préparées par la méthode d'électrofilage et des polymères (acide polylactique (PLA) ou Polyfluorure de vinylidène (PVDF)). C'est dans ce contexte que sont déjà orientés nos travaux de recherche. Les premiers résultats mettent en évidence l'amélioration des propriétés diélectriques des films composites flexibles de BCZT-ES-6h/polymère fabriqués.
- 2) En guise de comparaison des performances couches minces de BCZT préparées par la méthode chimique (sol-gel/spin coating), nous avons initié la préparation de ces couches minces par la méthode physique de pulvérisation cathodique qui mène à des dépôts denses avec une faible rugosité de surface sans fissures et à basse température.
- 3) Evaluation de relation entre la microstructure et les propriétés électriques des céramique de BCZT-SG et BCZT-ES par des analyses complexes d'impédance et de module électrique.
- 4) Les films nanostructurés (1D) de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ n'ont été caractérisés qu'en partie. Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude sur ces films, et de compléter la caractérisation de leurs propriétés ferroélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie et de les convertir par la suite en films nanostructurés de BCZT. Il serait également intéressant de réaliser une simulation permettant le calcul de la permittivité effective des films nanostructurés de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$.

Bibliographie

- [1] P. Marchet, « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$ », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017.
- [2] F. Marlec, « Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ », thèse de doctorat, Université de Rennes, 2018.
- [3] Z. Necira, « Étude de système quaternaire $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3-zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [4] A. Aidoud, « Etude des matériaux ferroélectriques de type pérovskite, rôle des lacunes d'oxygène sur les propriétés optiques et électriques : Application aux capteurs de gaz », thèse de doctorat, Université d'oran, 2018.
- [5] « F2School », *F2School*. <https://f2school.com/> (consulté le 15 octobre 2022).
- [6] S. Nenez, « Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique », thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2001.
- [7] C. Elissalde et J. Ravez, « Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 8, p. 1957-1967, 2001, doi: 10.1039/b010117f.
- [8] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos-Nedelec, et K. Wojcik, « Electro-optic measurements in $PbTiO_3$ single crystals », *Ferroelectrics*, vol. 107, n° 1, p. 3-8, juill. 1990, doi: 10.1080/00150199008221504.
- [9] D. Damjanovic, « Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, n° 9, p. 1267-1324, sept. 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002.
- [10] M. Acosta *et al.*, « $BaTiO_3$ -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, n° 4, p. 041305, déc. 2017, doi: 10.1063/1.4990046.
- [11] R. R. Romanofsky et R. C. Toonen, « Past, present and future of ferroelectric and multiferroic thin films for array antennas », *Multidimens. Syst. Signal Process.*, vol. 29, n° 2, p. 475-487, avr. 2018, doi: 10.1007/s11045-016-0449-5.

-
- [12] « Ferroelectrics - Fundamentals of Perovskite Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Applications ». <https://ebrary.net/191995/engineering/ferroelectrics> (consulté le 16 octobre 2022).
- [13] B. Aspe, « Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables », thèse de doctorat, Université de Rennes, 2019.
- [14] N. Jaber, « Combinatorial thin films of BiFeO₃-GaFeO₃ grown by pulsed laser deposition : structural, piezoelectric and ferroelectric properties », 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.3021.6726.
- [15] R. Roukos, « Transitions de Phases dans des Oxydes Complexes de Structure Pérovskite Cas du Système (1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_{3-x}CaTiO₃ », thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [16] D. Kobor, « Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux. », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [17] J. Gao *et al.*, « Enhancing dielectric permittivity for energy-storage devices through tricritical phenomenon », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 40916, mars 2017, doi: 10.1038/srep40916.
- [18] Kui Yao *et al.*, « Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 58, n° 9, p. 1968-1974, sept. 2011, doi: 10.1109/TUFFC.2011.2039.
- [19] P. Winsor, T. Scholz, M. Hudis, et K. M. Slenes, « Pulse power capability of high energy density capacitors based on a new dielectric material », in *Digest of Technical Papers. 12th IEEE International Pulsed Power Conference. (Cat. No.99CH36358)*, Monterey, CA, USA, 1999, vol. 1, p. 102-105. doi: 10.1109/PPC.1999.825422.
- [20] H. Akagi, « New trends in active filters for power conditioning », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 32, n° 6, p. 1312-1322, déc. 1996, doi: 10.1109/28.556633.
- [21] C. Meng, O. Z. Gall, et P. P. Irazoqui, « A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices », *Biomed. Microdevices*, vol. 15, n° 6, p. 973-983, déc. 2013, doi: 10.1007/s10544-013-9789-1.
- [22] X. Hao, « A review on the dielectric materials for high energy-storage application », *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, n° 01, p. 1330001, janv. 2013, doi: 10.1142/S2010135X13300016.

- [23] H. Borkar, V. N. Singh, B. P. Singh, M. Tomar, V. Gupta, et A. Kumar, « Room temperature lead-free relaxor–antiferroelectric electroceramics for energy storage applications », *RSC Adv*, vol. 4, n° 44, p. 22840-22847, 2014, doi: 10.1039/C4RA00094C.
- [24] T. Shao *et al.*, « Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 2, p. 554-563, 2017, doi: 10.1039/C6TA07803F.
- [25] S. Bellafkih, « Exploitation de l’effet électro-calorique pour la réfrigération : Optimisation des propriétés des matériaux et des processus associés », thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d’Opale, 2020.
- [26] M. Valant, « Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n° 6, p. 980-1009, juill. 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001.
- [27] T. Correia et Q. Zhang, « Electrocaloric Effect: An Introduction », in *Electrocaloric Materials*, vol. 34, T. Correia et Q. Zhang, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 1-15. doi: 10.1007/978-3-642-40264-7_1.
- [28] Z. Kutnjak, B. Rožič, et R. Pirc, « Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications », in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, p. 1-19. doi: 10.1002/047134608X.W8244.
- [29] R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc, et Q. M. Zhang, « Electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 7, p. 074113, oct. 2011, doi: 10.1063/1.3650906.
- [30] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, et A. Poredoš, « Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives », *Int. J. Refrig.*, vol. 40, p. 174-188, avr. 2014, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007.
- [31] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 2001. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
- [32] E. Bsaibess, « Caractérisation de l’effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques », thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d’Opale, 2018.
- [33] E. Defay, S. Crossley, S. Kar-Narayan, X. Moya, et N. D. Mathur, « The Electrocaloric Efficiency of Ceramic and Polymer Films », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 24, p. 3337-3342, juin 2013, doi: 10.1002/adma.201300606.

- [34] Y. Bai, X. Han, et L. Qiao, « Optimized electrocaloric refrigeration capacity in lead-free $(1-x)\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 25, p. 252904, juin 2013, doi: 10.1063/1.4810916.
- [35] A. Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca) », thèse de doctorat, Université de sfax, 2005.
- [36] K. Boubendira, « Élaboration des monocristaux « Etude et conception du four, Elaboration et caractérisation du matériau », Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2009.
- [37] S. Fourez, « Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers », thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainautcambresis, 2013.
- [38] L. Yao, Z. Pan, J. Zhai, et H. H. D. Chen, « Novel design of highly [110]-oriented barium titanate nanorod array and its application in nanocomposite capacitors », *Nanoscale*, vol. 9, n° 12, p. 4255-4264, 2017, doi: 10.1039/C6NR09250K.
- [39] D. Fu et M. Itoh, « Role of Ca off-Centering in Tuning Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ System », in *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization*, A. Peláiz-Barranco, Éd. InTech, 2015. doi: 10.5772/61017.
- [40] R. Waser, U. Böttger, et S. Tiedke, Éd., *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*, 1^{re} éd. Wiley, 2004. doi: 10.1002/3527604650.
- [41] I. Hanghofer, « Investigation of the Forming Reaction of $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ceramics », master's thesis, Graz University of Technology, 2016.
- [42] B. Asbani *et al.*, « Lead-free $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics with large electrocaloric effect », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 4, p. 042902, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4906864.
- [43] W. Liu et X. Ren, « Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 25, p. 257602, déc. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.257602.
- [44] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione, et J. Kreisel, « Revised structural phase diagram of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)\text{-}(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 9, p. 092903, mars 2013, doi: 10.1063/1.4793400.
- [45] J. Hao, W. Bai, W. Li, et J. Zhai, « Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, n° 6, p. 1998-2006, juin 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x.

- [46] W. Cai *et al.*, « Synergistic effect of grain size and phase boundary on energy storage performance and electric properties of BCZT ceramics », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 12, p. 9167-9175, juin 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03446-z.
- [47] Q. Shi *et al.*, « Enhanced energy storage performance of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$ -based ceramics through a synergistic optimization strategy », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 27, p. 21796-21810, sept. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08967-3.
- [48] S. R. Reddy, V. V. B. Prasad, S. Bysakh, V. Shanker, N. Hebalkar, et S. K. Roy, « Superior energy storage performance and fatigue resistance in ferroelectric BCZT thin films grown in an oxygen-rich atmosphere », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 23, p. 7073-7082, 2019, doi: 10.1039/C9TC00569B.
- [49] H. Kaddoussi *et al.*, « Indirect and direct electrocaloric measurements of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics ($x = 0.05$, $x = 0.20$) », *J. Alloys Compd.*, vol. 667, p. 198-203, mai 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.159.
- [50] G. Singh, V. S. Tiwari, et P. K. Gupta, « Electro-caloric effect in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$: A lead-free ferroelectric material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 20, p. 202903, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829635.
- [51] S. Patel, A. Chauhan, et R. Vaish, « Enhanced electrocaloric effect in Fe-doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics », *Appl. Mater. Today*, vol. 1, n° 1, p. 37-44, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apmt.2015.08.002.
- [52] Y. Bai, G. Zheng, et S. Shi, « Direct measurement of giant electrocaloric effect in BaTiO_3 multilayer thick film structure beyond theoretical prediction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 19, p. 192902, mai 2010, doi: 10.1063/1.3430045.
- [53] C. Chevalier-Cesar, « Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz », thèse de doctorat, Université Paris-EST, 2013.
- [54] S. Boutareg, « Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructures à base de Fe et Ni », Mémoire de master, Université Saad Dahleb Blid 1, 2019.
- [55] W. Hamd, « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2 », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [56] M. S. Islam, B. C. Ang, A. Andriyana, et A. M. Afifi, « A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications », *SN Appl. Sci.*, vol. 1, n° 10, p. 1248, oct. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1288-4.
- [57] « Electrospinning equipments | Nanofiber Machines | Inovenso ». <https://www.inovenso.com> (consulté le 16 octobre 2022).

-
- [58] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, et Y. Xia, « Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 8, p. 5298-5415, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
- [59] F. Kharchouche, « Modélisation et Elaboration des Varistances à Coefficient de Température Positif », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas -Setif 1, 2014.
- [60] A. Berkouk, « Elaboration et caractérisation de l'oxyde de zinc fritté en présence d'ajouts », Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [61] H. El Khal Jeaidi, « Relations frittage – microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX », thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [62] I. Cornu, « Frittage Ultra-Rapide Pixelisé », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2021.
- [63] H. Slimi, « Élaboration et caractérisation de couches minces co dopées In,Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2019.
- [64] K. Kumar, « Preparation and characterization of spin-coated Colloidal templates and patterned electrodeposited Cobalt », master's thesis, University of Newfoundland, 2008.
- [65] C. Desfours, « Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel _ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage », thèse de doctorat, Université Montpellier, 2009.
- [66] J. Moreira, A. C. Vale, et N. M. Alves, « Spin-coated freestanding films for biomedical applications », *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, n° 18, p. 3778-3799, 2021, doi: 10.1039/D1TB00233C.
- [67] J. Barbier, « Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose. », thèse de doctorat, Université Bordeaux, 2010.
- [68] R. Piolet, « Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance », thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2014.
- [69] « Reticulated Vitreous Carbon Foam - Carbon Foams - RVC Foams ». <https://rvcfoams.com/> (consulté le 16 octobre 2022).
- [70] H. Khachatryan, S.-N. Lee, K.-B. Kim, H.-K. Kim, et M. Kim, « Al thin film: The effect of substrate type on Al film formation and morphology », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 122, p. 109-117, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.06.018.

- [71] S. Estandía *et al.*, « Critical effect of the bottom electrode on the ferroelectricity of epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films », *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, n° 10, p. 3486-3492, 2021, doi: 10.1039/D0TC05853J.
- [72] H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, S. H. Rou, P. D. Hren, O. Auciello, et A. I. Kingon, « Electrodes for ferroelectric thin films », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 3, n° 4, p. 321-332, déc. 1993, doi: 10.1080/10584589308216687.
- [73] J. J. Manguele *et al.*, « Highly textured Pt thin film grown at very low temperature using $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nanosheets as seed layer », *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 3, p. 453, mars 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2271-9.
- [74] M. Christiaan Verbraeken, « Doped alkaline earth (Nitride) hydrides », doctoral thesis, University of St. Andrews, 2009.
- [75] L. Truffault, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires », thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [76] R. Jacob, H. G. Nair, et J. Isac, « Structural and Morphological Studies of Nanocrystalline Ceramic $\text{BaSr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{TiO}_4$ », *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 41, p. 100-117, nov. 2014, doi: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.41.100.
- [77] E. B. Hanlon *et al.*, « Prospects for *in vivo* Raman spectroscopy », *Phys. Med. Biol.*, vol. 45, n° 2, p. R1-R59, févr. 2000, doi: 10.1088/0031-9155/45/2/201.
- [78] A. Saletnik, B. Saletnik, et C. Puchalski, « Overview of Popular Techniques of Raman Spectroscopy and Their Potential in the Study of Plant Tissues », *Molecules*, vol. 26, n° 6, p. 1537, mars 2021, doi: 10.3390/molecules26061537.
- [79] M.-F. Fiawoo, « Etude par Microscopie Electronique en Transmission de la germination et la croissance des Nanotubes de carbone synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur », thèse de doctorat, Université Paris-SUD, 2009.
- [80] J. Wu, G. Kang, et J. Wang, « Electrical behavior and oxygen vacancies in $\text{BiFeO}_3/[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{TiO}_3$ thin film », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 19, p. 192901, nov. 2009, doi: 10.1063/1.3259655.
- [81] M. Stewart, M. G. Cain, et D. A. Hall, « Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis », *NPL-CMMT*, vol. 152, 1999.
- [82] F.-C. Chiu, « A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 1-18, 2014, doi: 10.1155/2014/578168.
- [83] K. S. Chary, H. S. Panda, et C. D. Prasad, « Fabrication of Large Aspect Ratio $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ Superfine Fibers-Based Flexible Nanogenerator Device: Synergistic

- Effect on Curie Temperature, Harvested Voltage, and Power », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n° 37, p. 10335-10342, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b02182.
- [84] X. W. Wang *et al.*, « Structure, dielectric, and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics sintered at various temperatures », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 6, p. 4732-4742, mars 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03030-5.
- [85] W. Cai *et al.*, « Effects of oxygen partial pressure on the electrical properties and phase transitions in $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 55, n° 23, p. 9972-9992, août 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04771-8.
- [86] D. Anh Tuan, V. Thanh Tung, L. Tran Uyen Tu, et T. Van Chuong, « Synthesis and Investigation of the Physical Properties of Lead-Free BCZT Ceramics », in *Perovskite and Piezoelectric Materials*, S. Pola, N. Panwar, et I. Coondoo, Éd. IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.87935.
- [87] Y. Tian, L. Wei, X. Chao, Z. Liu, et Z. Yang, « Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 2, p. 496-502, févr. 2013, doi: 10.1111/jace.12049.
- [88] L. Salmani et M. Nouri, « Electrospun Silk Fibroin Nanofibers with Improved Surface Texture », *Journal of Textiles and Polymers*, p. 75-81, 2016.
- [89] B. Asbani *et al.*, « Structural, dielectric and electrocaloric properties in lead-free Zr-doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ solid solution », *Solid State Commun.*, vol. 237-238, p. 49-54, juill. 2016, doi: 10.1016/j.ssc.2016.04.001.
- [90] H. KADDOUSSI, « Etude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 2016.
- [91] Q. Zhang *et al.*, « Enhanced piezoelectric response of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ceramics by super large grain size and construction of phase boundary », *J. Alloys Compd.*, vol. 794, p. 542-552, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.247.
- [92] X. Ji *et al.*, « Structural and electrical properties of BCZT ceramics synthesized by sol-gel-hydrothermal process at low temperature », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 13, p. 12197-12203, juill. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01578-5.
- [93] Yevych, Medulych, et Vysochanskii, « Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential », *Condens. Matter Phys.*, vol. 21, n° 2, p. 23001, juin 2018, doi: 10.5488/CMP.21.23001.

- [94] K. Tsuji *et al.*, « Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 4, p. 1280-1284, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022.
- [95] X. Ji *et al.*, « Structural and electrical properties of BCZT ceramics synthesized by sol–gel process », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 9, p. 7592-7599, mai 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8751-7.
- [96] Z. Wang *et al.*, « Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ ceramics prepared by different methods », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 5, p. 5047-5058, mai 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4392-x.
- [97] S. Belkhadir *et al.*, « Structural, dielectric and electrocaloric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1-x}Sn_x)O₃ ceramics elaborated by sol–gel method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 15, p. 14099-14111, août 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01776-1.
- [98] E. Chandrakala, J. Paul Praveen, B. K. Hazra, et D. Das, « Effect of sintering temperature on structural, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of sol–gel derived BZT-BCT ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 4, p. 4964-4977, mars 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.009.
- [99] S. Hunpratub, S. Maensiri, et P. Chindaprasirt, « Synthesis and characterization of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ceramics by hydrothermal method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 8, p. 13025-13031, sept. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.04.166.
- [100] J. Hao, W. Bai, W. Li, et J. Zhai, « Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, n° 6, p. 1998-2006, juin 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x.
- [101] P. Kantha *et al.*, « Effect of Sintering Method on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead-Free BCZT Ceramics », *Appl. Mech. Mater.*, vol. 866, p. 263-266, juin 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.866.263.
- [102] I. Coondoo *et al.*, « A comparative study of structural and electrical properties in lead-free BCZT ceramics: Influence of the synthesis method », *Acta Mater.*, vol. 155, p. 331-342, août 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.05.029.
- [103] Y. Chen *et al.*, « Dielectric and energy storage properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ doped Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ lead-free glass-ceramics », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, n° 9, p. 191822, sept. 2020, doi: 10.1098/rsos.191822.

- [104] W. Cai *et al.*, « Synergistic effect of grain size and phase boundary on energy storage performance and electric properties of BCZT ceramics », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 12, p. 9167-9175, juin 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03446-z.
- [105] X. Chen, X. Chao, et Z. Yang, « Submicron barium calcium zirconium titanate ceramic for energy storage synthesised via the co-precipitation method », *Mater. Res. Bull.*, vol. 111, p. 259-266, mars 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.11.025.
- [106] H. Kaddoussi *et al.*, « Sequence of structural transitions and electrocaloric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 713, p. 164-179, août 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.148.
- [107] G. Singh, V. S. Tiwari, et P. K. Gupta, « Electro-caloric effect in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$: A lead-free ferroelectric material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 20, p. 202903, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829635.
- [108] M. Sanlialp, V. V. Shvartsman, M. Acosta, B. Dkhil, et D. C. Lupascu, « Strong electrocaloric effect in lead-free $0.65\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.35(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics obtained by direct measurements », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 6, p. 062901, févr. 2015, doi: 10.1063/1.4907774.
- [109] J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang, et X. Yao, « Nonadiabatic direct measurement electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba,Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 561-563, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.144.
- [110] S. Patel, P. Sharma, et R. Vaish, « Enhanced electrocaloric effect in $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ferroelectric ceramics », *Phase Transit.*, vol. 89, n° 11, p. 1062-1073, nov. 2016, doi: 10.1080/01411594.2016.1144752.
- [111] B. Asbani *et al.*, « Lead-free $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics with large electrocaloric effect », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 4, p. 042902, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4906864.
- [112] G. Singh *et al.*, « Electro-caloric effect in $0.45\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3-0.55\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ single crystal », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 8, p. 082902, févr. 2013, doi: 10.1063/1.4793213.
- [113] M. ben Abdesslem, I. Kriaa, A. Aydi, et N. Abdelmoula, « Large electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ceramics under strong electric field at room-temperature », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 12, p. 13595-13601, août 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.194.
- [114] A. Lakouader *et al.*, « Improved energy storage and electrocaloric properties of lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramic », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 18, p. 14381-14396, juin 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08362-y.

- [115] S. Merselmiz *et al.*, « Thermal-stability of the enhanced piezoelectric, energy storage and electrocaloric properties of a lead-free BCZT ceramic », *RSC Adv.*, vol. 11, n° 16, p. 9459-9468, 2021, doi: 10.1039/D0RA09707A.
- [116] C.-C. Lin *et al.*, « In-situ post-annealing technique for improving piezoelectricity and ferroelectricity of Lead-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 10, p. 102107, mars 2013, doi: 10.1063/1.4795525.
- [117] N. Mamana, N. Pellegrini, et M. G. Stachiotti, « Synthesis of lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ thin films by the chelate route », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 102, n° 1, p. 229-235, avr. 2022, doi: 10.1007/s10971-021-05706-8.
- [118] X. Jiang *et al.*, « Microstructure and electric properties of BCZT thin films with seed layers », *RSC Adv*, vol. 7, n° 79, p. 49962-49968, 2017, doi: 10.1039/C7RA10101E.
- [119] G. Kang, K. Yao, et J. Wang, « $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a-n/a, oct. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04877.x.
- [120] S. R. Reddy, A. Kumar, A. R. James, V. V. B. Prasad, et S. K. Roy, « Ferroelectric and nano-mechanical properties of the chemical solution deposited lead-free BCZT films », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 265, p. 115037, mars 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.115037.
- [121] L. N. Gao, J. W. Zhai, et X. Yao, « Study of dielectric characteristics of graded $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ thin films grown by a sol-gel process », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 45, n° 1, p. 51-55, janv. 2008, doi: 10.1007/s10971-007-1647-2.
- [122] K. Mimura, T. Naka, T. Shimura, W. Sakamoto, et T. Yogo, « Synthesis and dielectric properties of $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films using metal-organic precursor solutions », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 23, p. 8408-8413, oct. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.04.068.
- [123] Y. Lin, G. Wu, N. Qin, et D. Bao, « Structure, dielectric, ferroelectric, and optical properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ thin films prepared by sol-gel method », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 7, p. 2800-2804, janv. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.12.030.
- [124] Ch. Rayssi, S. El.Kossi, J. Dhahri, et K. Khirouni, « Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x}/3\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) », *RSC Adv.*, vol. 8, n° 31, p. 17139-17150, 2018, doi: 10.1039/C8RA00794B.
- [125] H. AIT LAASRI, « Etude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique », thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, 2018.

- [126] S. R. Reddy, V. V. B. Prasad, S. Bysakh, V. Shanker, N. Hebalkar, et S. K. Roy, « Superior energy storage performance and fatigue resistance in ferroelectric BCZT thin films grown in an oxygen-rich atmosphere », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 23, p. 7073-7082, 2019, doi: 10.1039/C9TC00569B.
- [127] A. P. Sharma, D. K. Pradhan, S. K. Pradhan, et M. Bahoura, « Large energy storage density performance of epitaxial BCT/BZT heterostructures via interface engineering », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 16809, déc. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53358-0.
- [128] J. P. B. Silva *et al.*, « High-Performance Ferroelectric–Dielectric Multilayered Thin Films for Energy Storage Capacitors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, n° 6, p. 1807196, févr. 2019, doi: 10.1002/adfm.201807196.
- [129] V. S. Puli *et al.*, « Nanoscale polarisation switching and leakage currents in $(\text{Ba}_{0.955}\text{Ca}_{0.045})(\text{Zr}_{0.17}\text{Ti}_{0.83})\text{O}_3$ epitaxial thin films », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 35, p. 355502, sept. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/35/355502.
- [130] M. D. Nguyen, E. P. Houwman, M. Dekkers, C. T. Q. Nguyen, H. N. Vu, et G. Rijnders, « Research Update: Enhanced energy storage density and energy efficiency of epitaxial $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ relaxor-ferroelectric thin-films deposited on silicon by pulsed laser deposition », *APL Mater.*, vol. 4, n° 8, p. 080701, août 2016, doi: 10.1063/1.4961636.
- [131] Z. Sun *et al.*, « Ultrahigh Energy Storage Performance of Lead-Free Oxide Multilayer Film Capacitors via Interface Engineering », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 5, p. 1604427, févr. 2017, doi: 10.1002/adma.201604427.
- [132] K. Huang, J. B. Wang, X. L. Zhong, B. L. Liu, T. Chen, et Y. C. Zhou, « Significant polarization variation near room temperature of $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ thin films for pyroelectric energy harvesting », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 169, p. 208-212, juill. 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.04.068.
- [133] M. Teresa Buscaglia, C. Harnagea, M. Dapiaggi, V. Buscaglia, A. Pignolet, et P. Nanni, « Ferroelectric BaTiO_3 Nanowires by a Topochemical Solid-State Reaction », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 21, p. 5058-5065, nov. 2009, doi: 10.1021/cm9015047.
- [134] L. Yao, Z. Pan, J. Zhai, et H. H. D. Chen, « Novel design of highly [110]-oriented barium titanate nanorod array and its application in nanocomposite capacitors », *Nanoscale*, vol. 9, n° 12, p. 4255-4264, 2017, doi: 10.1039/C6NR09250K.
- [135] V. Jordan, U. Javornik, J. Plavec, A. Podgornik, et A. Rečnik, « Self-assembly of multilevel branched rutile-type TiO_2 structures via oriented lateral and twin attachment », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 24216, juill. 2016, doi: 10.1038/srep24216.

-
- [136] H. Mezzourh *et al.*, « Effect of growth time on structural and surface properties of TiO₂ nanostructures deposited by single-step hydrothermal method », *Mater. Today Proc.*, p. S221478532105416X, août 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.004.
- [137] S. G. Kumar et K. S. R. K. Rao, « Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process », *Nanoscale*, vol. 6, n° 20, p. 11574-11632, 2014, doi: 10.1039/C4NR01657B.
- [138] B. Fu, Z. Wu, S. Cao, K. Guo, et L. Piao, « Effect of aspect ratios of rutile TiO₂ nanorods on overall photocatalytic water splitting performance », *Nanoscale*, vol. 12, n° 8, p. 4895-4902, 2020, doi: 10.1039/C9NR10870J.
- [139] R. Jacob, H. G. Nair, et J. Isac, « Structural and Morphological Studies of Nano-crystalline Ceramic BaSr_{0.9}Fe_{0.1}TiO₄ », *Phys. Astron.*, p. 18, 2015.
- [140] C. Garapon *et al.*, « Preparation of TiO₂ thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96-98, p. 836-841, avr. 1996, doi: 10.1016/0169-4332(95)00593-5.
- [141] M. N. Ali, S. A. Salman, et M. O. Dawood, « The Growth Mechanism Of ZnO Nanorods And The Effects Of Growth Conditions », *Nat. Volatiles Essent. Oils J.*, vol. 8, n° 6, p. 1611-1620, 2021.
- [142] J. J. D. Yoreo, « 3 Principles of Crystal Nucleation and Growth », p. 37.
- [143] A. Kholodkova, M. Danchevskaya, et Y. Ivakin, « Mechanism of BaTiO₃ formation in hydrothermal conditions », 2014, doi: 10.13140/2.1.2223.4563.
- [144] H. Xu et L. Gao, « New evidence of a dissolution–precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders », *Mater. Lett.*, vol. 57, n° 2, p. 490-494, déc. 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00817-0.
- [145] D. Shi *et al.*, « Wide-Frequency-Range Dielectric Tuning of BaTiO₃ by Embedding Metal Nanocrystals », In Review, preprint, nov. 2020. doi: 10.21203/rs.3.rs-99563/v1.
- [146] N. Uguen, L. Trouillet-Fonti, R. A. Orabi, et P. Sotta, « Effect of the Dispersion State on the Dielectric Properties in High Energy Density Polymer-Based Nanocomposites », in *2020 IEEE 3rd International Conference on Dielectrics (ICD)*, Valencia, Spain, juill. 2020, p. 261-264. doi: 10.1109/ICD46958.2020.9342027.
- [147] A. J. Moulson et M. Herbert, « Objectives_template », p. 67.
- [148] K. Siraj et R. Rafiuddin, « Study of Ionic Conduction and Dielectric Behavior of Pure and Doped Ag », *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 02, n° 02, p. 13-16, 2012, doi: 10.4236/sn1.2012.22003.

- [149] S. Meti, S. P. Hosangadi, M. R. Rahman, et U. K. Bhat, « A single step unique microstructural growth of porous colossal dielectric constant titanium oxide », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 3, p. 188, mars 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2477-0.
- [150] P. Kuruva, U. M. S. Rajaputra, S. Sanyadanam, et R. M. Sarabu, « Effect of microwave sintering on grain size and dielectric properties of barium titanate », p. 11.
- [151] S. Devi et A. K. Jha, « Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of Tungsten Substituted Barium Titanate Ceramics », *Asian JChem*, p. 9.
- [152] F. A. Ismail, R. A. Maulat Osman, M. S. Idris, S. Taking, et Z. A. Zahid Jamal, « Dielectric and microstructural properties of BaTiO₃ and Ba_{0.9925}Er_{0.0075}TiO₃ ceramics », *EPJ Web Conf.*, vol. 162, p. 01051, 2017, doi: 10.1051/epjconf/201716201051.
- [153] N. H. Yusoff, R. A. M. Osman, M. S. Idris, K. N. D. K. Muhsen, et N. I. M. Nor, « Dielectric and structural analysis of hexagonal and tetragonal phase BaTiO₃ », Putrajaya, Malaysia, 2020, p. 020038. doi: 10.1063/1.5142130.
- [154] K. Tsuji *et al.*, « Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 4, p. 1280-1284, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022.
- [155] Y. Wei *et al.*, « Dielectric and Ferroelectric Properties of BaTiO₃ Nanofibers Prepared via Electrospinning », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 8, p. 743-747, août 2014, doi: 10.1016/j.jmst.2014.03.021.
- [156] B. Bajac *et al.*, « Structural characterization and dielectric properties of BaTiO₃ thin films obtained by spin coating », *Process. Appl. Ceram.*, vol. 8, n° 4, p. 219-224, 2014, doi: 10.2298/PAC1404219B.
- [157] S.-H. Yao, J.-K. Yuan, P. Gonon, J. Bai, S. Pairis, et A. Sylvestre, « Effect of oxygen vacancy on the dielectric relaxation of BaTiO₃ thin films in a quenched state », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 10, p. 104109, mai 2012, doi: 10.1063/1.4717758.
- [158] J. Li *et al.*, « Preparation, structure and dielectric properties of substrate-free BaTiO₃ thin films by sol-gel method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 17, p. 12962-12966, sept. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7127-8.
- [159] K.-I. Park, S. Y. Lee, S. Kim, J. Chang, S.-J. L. Kang, et K. J. Lee, « Bendable and Transparent Barium Titanate Capacitors on Plastic Substrates for High Performance Flexible Ferroelectric Devices », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, n° 7, p. G57, 2010, doi: 10.1149/1.3407622.

- [160] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, et T. Lee, « Observation of molecular orbital gating », *Nature*, vol. 462, n° 7276, p. 1039-1043, déc. 2009, doi: 10.1038/nature08639.

Résumé

Les enjeux énergétiques ont pris une importance considérable dans notre vie quotidienne. Ils doivent répondre en effet au double défi du besoin croissant d'énergie et des considérations environnementales et écologiques. Bien que l'énergie fossile présente des avantages indéniables, ses défauts poussent constamment la recherche vers des solutions alternatives. Dans cette course, des matériaux écologiques et performants sont toujours recherchés en vue du développement des condensateurs de stockage d'énergie et des dispositifs de refroidissement électrocalorique (EC). On outre, le contexte de la miniaturisation nécessite la fabrication des matériaux de taille de plus en plus réduite allant de céramiques aux films minces nanostructurés (1D) ayant des structures hiérarchiques en passant par les films minces (2D) denses et continus. La présente thèse a pour objectif de mieux cerner l'apport de la dimensionnalité, l'architecture, la géométrie et l'orientation des grains au sein des céramiques et des films minces élaborés afin d'augmenter la densité d'énergie stockée et l'effet électrocalorique de ces matériaux. Nous avons développé dans un premier temps des céramiques de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) par deux méthodes de synthèse (sol-gel : BCZT-SG et électrofilage : BCZT-ES). Une optimisation de temps de frittage a été menée sur ces céramiques. Les analyses effectuées nous ont permis de caractériser l'effet de la méthode de synthèse et le temps de frittage sur les propriétés diélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie des céramiques de BCZT. Les caractérisations physico-chimiques ont révélé d'une part que les céramiques de BCZT frittées pendant 6h présentent des propriétés microstructurales, diélectriques, électrocaloriques et de stockage d'énergie améliorées. D'autre part, les céramiques préparées par la méthode d'électrofilage (BCZT-ES) sont plus performantes que celles préparées par le procédé sol-gel (BCZT-SG). Cela pourrait être attribué à la finesse des grains des poudres de BCZT-ES et au rapport important des proportions des phases tétragonale (T) et orthorhombique (O) coexistantes dans ces céramiques. En effet, la céramique de BCZT-ES-6h présente une densité d'énergie récupérée intéressante de $233,69 \text{ mJ/cm}^3$ et une efficacité énergétique élevée de $72,17\%$ à $E = 40 \text{ kV/cm}$, au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Ainsi, cette céramique montre un coefficient électrocalorique atteignant une valeur élevée de $\zeta \approx 0,523 \text{ K.mm/kV}$.

L'utilisation de BCZT sous forme de couche mince au lieu de la céramique nous a permis d'appliquer des champs électriques plus forts favorisant des propriétés de stockage d'énergie intéressantes. Une optimisation des paramètres expérimentaux (liant utilisé, mode et température de recuit de cristallisation) a été faite sur les films minces de BCZT déposés par la méthode sol-gel combinée à la technique de revêtement par centrifugation. Le film BCZT-850 cristallise dans une structure pérovskite pure présentant une microstructure granulaire relativement dense. Il présente une valeur élevée de $W_r = 1,211 \text{ J/cm}^2$ avec une efficacité énergétique intéressante de $72,31\%$ à un champ appliqué de 372 kV/cm . Afin de comprendre l'effet de la forme et de l'orientation des grains sur les propriétés diélectriques des films minces, une synthèse hydrothermale des films nanostructurés (1D) verticalement alignés de $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ a été menée. Une étude systématique des différents paramètres de synthèse a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration de ce type de films présentant une structure hiérarchique 1D avec une orientation préférentielle des nanotiges suivant l'axe c, un pourcentage élevé de la phase de BaTiO_3 (94%), et une permittivité diélectrique (ϵ_r') très élevée de ≈ 16085 . À la lumière de ces résultats, ce travail de thèse peut contribuer à la conception de matériaux écologiques ayant un effet électrocalorique et des performances de stockage d'énergie électrique intéressants pour des dispositifs de refroidissement électrocalorique et de stockage d'énergie.

Mots clés : Nanostructures ; Hydrothermal ; Électrofilage ; Sol-gel/Centrifugation ; Stockage d'énergie ; Refroidissement électrocalorique.

Abstract

Energy issues have taken on considerable importance in our daily lives. They have to address the dual issue of the expanding energy demand as well as environmental and ecological concerns. Although, fossil fuels have undeniable advantages, their drawbacks are constantly driving the search for alternative solutions. In this regard, eco-friendly and effective materials are always being investigated for the development of energy storage capacitors and electrocaloric (EC) refrigeration devices. Additionally, the context of miniaturization requires the fabrication of smaller and smaller material sizes, ranging from ceramics to dense and continuous (2D) thin films to nanostructured (1D) thin films exhibiting hierarchical structures. The goal of this thesis is to understand how the dimensionality, architecture, geometry, and grain orientation of the ceramics and thin films intend to enhance the electrocaloric effect and stored energy density of these materials. By using two synthesis techniques: sol-gel (SG) and electrospinning (ES), we first synthesized BCZT ceramics (BCZT-SG and BCZT-ES) which underwent a sintering time optimization process. Then, the bulk ceramics were subjected to studies in order to evaluate how the synthesis technique and sintering time influenced the dielectric, electrocaloric, and energy-storage properties of BCZT ceramics. The physico-chemical characterisations revealed that on the one hand, BCZT ceramics sintered for 6h had improved microstructural, dielectric, electrocaloric and energy storage properties, on the other hand, the ceramics prepared by the electrospinning method (BCZT-ES) are more efficient than those prepared by the sol-gel process (BCZT-SG) which could be attributed to the fineness of the grains of the BCZT-ES powders and to the significant ratio of the coexisting tetragonal (T) and orthorhombic (O) phases in ceramics.. Indeed, the BCZT-ES-6h ceramic showed an interesting recovered energy density of 233.69 mJ/cm^3 and a high energy efficiency of 72.17% at $E = 40 \text{ kV/cm}$, around the ferroelectric-paraelectric transition. Thus, this ceramic shows an electrocaloric coefficient reaching high value of $\zeta \approx 0.523 \text{ K.mm/kV}$.

Instead of using ceramic, using BCZT thin layers produced using the sol-gel process coupled with the spin coating technique, allowed us to apply higher electric fields, which promoted interesting energy storage properties. For these BCZT thin films, experimental parameters (binder, mode and temperature annealing) were optimized. the BCZT-850 film crystallises in a pure perovskite phase with relatively dense granular microstructure. It exhibits a high value of $W_f = 1.211 \text{ J/cm}^3$ with an interesting energy efficiency of 72.31% at an applied field of 372 kV/cm . In addition, a hydrothermal synthesis of vertically aligned (1D) nanostructured BaTiO_3 (BT) films was conducted to better understand the effect of grain shape and orientation on the dielectric properties of thin films. The optimal conditions for the synthesis of these types of films were established by a methodical analysis of the various hydrothermal synthesis parameters. A 1D $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ lattice with nanorods preferentially aligned along the c-axis exhibiting a high percentage of the BaTiO_3 phase (94%), and a very high dielectric constant of ≈ 16085 were produced by using the optimal parameters.

These findings suggest that this thesis work may help in the development of eco-friendly materials with remarkable electrocaloric effects and electrical energy storage performances for EC refrigeration and energy storage devices.

Keywords: Nanostructures ; Hydrothermal ; Electrospinning; So-gel/Spin-coating ; Energy storage ; Electrocaloric refrigeration.