



Thèse

Pour obtenir le grade de DOCTEUR en physique

De l'Université de Coimbra et de l'Université de Sfax

Spécialité :
Physique : Matière Condensée

Présentée par
Emna Benali

Titre

***Élaboration et caractérisation de nouvelles ferrites :
Conception d'un capteur de Gaz***

Soutenue le 20/11/2021, devant le jury composé de :

- **Mr. Essebti Dhahri** (*Pr. à la Faculté des Sciences de Sfax*) : **Président**
- **Mr. Manuel Almeida Valente** (*Pr. à l'Université d'Aveiro*) : **Rapporteur**
- **Mr. Mounir Ben Ali** (*Pr. à l'ISSAT Sousse*) : **Rapporteur**
- **Mr. José António de Carvalho Paixão** (*Pr. à l'Université de Coimbra*) :
Examineur
- **Mme. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa** (*Pr. à l'Université de Coimbra*) :
Directrice de thèse
- **Mr. Moez BEJAR** (*Pr. à la Faculté des Sciences de Monastir*) : **Directeur de thèse**

Remerciements

Ce travail est la concrétisation de trois années de recherche effectuées dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Coimbra, Portugal, et le Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax.

*J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur **Essebti Dhahri**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et Directeur du Laboratoire de Physique Appliquée, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et donné l'opportunité de réaliser ce travail. Il m'a fortement encouragé par l'intérêt qu'il m'a continuellement porté. Je le remercie aussi pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Ce travail a été dirigé par Madame **Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa**, Professeur à l'Université de Coimbra, Portugal. Je tiens à la remercier pour ses compétences dans les différents domaines, ses précieux conseils et les discussions toujours intéressantes. Je suis heureuse de lui exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance. Ses qualités humaines et sa disponibilité méritent le meilleur de mes hommages. Je la remercie infiniment.*

*J'exprime une sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Moez Bejar**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir qui m'a guidé, conseillé et encouragé tout au long ce travail. Il m'a fait bénéficier de sa expérience et de sa rigueur scientifique. Il a suivi de très près mes travaux et il s'est intéressé à mes résultats. Son soutien permanent m'a été une grande source de motivation. Je souhaite qu'il trouve ici l'expression de mes chaleureux remerciements.*

*En guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à Monsieur **Adel Benali**, Maître- Assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, qui a été un très grand apport scientifique. Qu'il trouve ici l'expression de mon*

attachement et de ma reconnaissance pour l'intérêt attentionné qu'il m'a toujours manifesté. Sa disponibilité, son suivi de mes travaux m'ont été d'un grand profit. Je le remercie infiniment.

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Manuel Almeida Valente**, Professeur à l'Université d'Aveiro, qui a bien voulu accepter de rapporter ce travail et participer à ce jury.*

*Je voudrais remercier Monsieur **Mounir Ben Ali**, Professeur à l'ISSAT Sousse d'avoir accepté de rapporter ce travail et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **José António de Carvalho Paixão**, Professeur à l'Université de Coimbra, qui a accepté d'examiner ce travail et participer à ce jury.*

*La réalisation de ce travail a été possible grâce à l'aide considérable de Messieurs les Professeurs **Manuel Almeida Valente** et **Manuel Pedro Fernandes Graça**. Je leur exprime mes plus vifs remerciements. J'adresse, à cet égard, mes remerciements à tous les membres du Laboratoire I3N pour leur amabilité et leur précieuse contribution dans ce travail.*

*Je tiens à remercier aussi Monsieur **Jiangtao Wu**, Professeur agrégé à l'Université normale du Sichuan - Chine pour la réalisation des mesures de détection de gaz.*

Mes remerciements vont aussi à l'accès de l'établissement TAIL-UC (Departamento de Física da Universidade de Coimbra, Portugal) financé dans le cadre du projet QREN-Mais Centro n° ICT_2009_02_012_1890.

Mes remerciements vont également à tous les membres du Laboratoire de Physique Appliquée et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Finalement, je ne pourrais clore cette partie sans remercier mes parents, mes sœurs et mes frères. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir.

Résumé

Le présent travail a porté sur l'étude de l'effet de la méthode de préparation et de la substitution de baryum et de bismuth sur les propriétés structurale, morphologique, diélectrique et particulièrement la détection des gaz d'éthanol et de H₂S des composés La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO₃ (0,00 ≤ x ≤ 0,20).

D'abord, nous avons étudié l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés physiques du composé La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO₃ préparé par les deux méthodes sol-gel et d'auto-combustion. Les études structurale, morphologique et Raman ainsi que l'étude diélectrique ont révélé que la méthode d'auto-combustion permet la préparation des composés avec des faibles tailles des cristallites et des propriétés physiques plus importantes que la méthode de sol-gel. Par la suite nous avons adopté la méthode d'auto-combustion pour la préparation de la série des composés La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO₃ (0,00 ≤ x ≤ 0,20). Les analyses par diffraction des rayons-X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont révélé que le composé avec x= 0,10 présente la taille de cristallites la plus petite. À partir les données de spectroscopie d'impédance, nous avons déduit que le composé avec x=0,10 possède la résistance la plus petite en comparaison avec les autres composés. Les courbes de la conductivité alternative ont prouvé un comportement de type Jonscher pour tous les composés où le paramètre s augmente avec l'accroissement de la température pour tous nos composés. Le modèle NSPT est trouvé le modèle de conduction le plus adéquat. L'étude faite par microscopie à force atomique (MFA) a montré que le composé avec x=0,10 possède la plus grande rugosité de la surface.

La réponse des différents capteurs, donnée par le rapport entre la résistance en présence du gaz et celle à vide, a confirmé que le composé avec x = 0,10 présente la meilleure réponse envers les deux gaz testés à des faibles températures de fonctionnement (180°C pour l'éthanol et 200°C pour le H₂S) et même à faibles concentrations.

Resumo

Neste trabalho estudou-se o efeito do método de síntese e da substituição de Ba e Bi nos compósitos LaFeO_3 sobre as propriedades estruturais, morfológicas, dielétricas e de detecção de gases (etanol e H_2S). O composto $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ foi preparado por duas rotas de síntese: sol-gel e auto-combustão.

O efeito do método de síntese sobre o referido composto foi estudado por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varrimento (MEV), Raman e espectroscopia de impedância. Os resultados revelaram que a amostra preparada por auto-combustão apresentava melhores propriedades físicas e inferior tamanho de cristalites. Foi, por isso, escolhida esta rota de síntese para o estudo dos compósitos para aplicação em detecção de gases.

Assim, foram preparadas por auto-combustão amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Os estudos por DRX, MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que o composto com a substituição $x = 0,10$ apresentava o menor tamanho de cristalites e de partículas. Os resultados por espectroscopia de impedância revelaram que este composto possuía menor resistência que as outras amostras. A microscopia de força atômica (MFA) mostrou ainda que a superfície deste composto era mais rugosa que a das outras amostras. O comportamento do tipo Jonscher foi comprovado para todas as amostras, onde o parâmetro s aumenta com o aumento da temperatura para todos os nossos compostos, tendo-se revelado o modelo de condução NSPT o mais adequado.

Por fim, realça-se que o composto $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) exibiu excelente comportamento na resposta aos gases de etanol e H_2S , mesmo a muito baixas concentrações (5 ppm), a temperaturas relativamente baixas de 180°C e 200°C , respetivamente para o etanol e o H_2S . Os tempos de resposta e de recuperação determinados para estes dois gases foram muito curtos, 5 s e 10 s respetivamente para o etanol e o H_2S .

Abstract

In the present work, the effect of the synthesis route and the substitution in A-site of the lanthanum ferrite LaFeO_3 compound on the structural, morphological, dielectric and importantly the gas sensing properties of the $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15$ and 0.20) compounds has been studied.

Firstly, the $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_3$ compound was prepared by the sol-gel and the auto-combustion methods. The effect of the preparation method has been carried out using the X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Raman and impedance spectroscopy. The obtained results revealed that the sample prepared by the auto-combustion route presents a lower crystallite size and very important physical properties. So, the auto-combustion route is more suitable for gas-sensing applications.

After, the $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) materials have been successfully prepared by the auto-combustion route using the glycine as fuel. XRD, SEM and transmission electron microscopy (TEM) analyses have revealed that the compound with $x = 0.10$ presents the smallest average crystallites size. From the impedance spectroscopy data, we have deduced that the compound with $x = 0.10$ has the smallest resistance in comparison with the other compounds. The evolution of the ac conductivity has proven a Jonscher's behavior where the exponent s showed an increase trend for all samples (NSPT model). We have confirmed that the $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($x = 0.10$) compound exhibits a high surface roughness, as determined by atomic force microscopy (AFM) measurements. The $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($x = 0.10$) compound has shown to exhibit excellent performance in ethanol and H_2S gas response even for very low concentrations (5 ppm) with an optimum operating temperature of 180 and 200°C, respectively. Furthermore, the response and recovery times analyzed for both these gases were found to be very short (between 5 and 10 s).

Liste des figures

Figure I.1 : Arrangement des octaèdres dans la maille cubique idéale (ABO_3).....	9
Figure I.2 : Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (a) origine en A et (b) origine en B.....	10
Figure I.3 : La structure pérovskite orthorhombique.....	11
Figure I.4 : Structure pérovskite déformée.....	11
Figure I.5 : Réponse diélectrique des différents types de polarisation en fonction de la fréquence.....	15
Figure I.6 : Polarisation électronique.....	16
Figure I.7 : Polarisation atomique ou ionique.....	16
Figure I.8 : Polarisation d'orientation.....	17
Figure I.9 : Polarisation par charge d'espace.....	18
Figure I.10 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Debye.....	19
Figure I.11 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Cole.....	20
Figure I.12 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Davidson.....	20
Figure I.13 : Représentation de la formation d'un polaron.....	22
Figure I.14 : Illustration schématique de l'abaissement de la hauteur de la barrière pour deux centres chargés rapprochés sur le modèle CBH.....	24
Figure I.15 : Différents éléments d'un capteur à base d'oxyde métallique.....	26
Figure I.16 : Temps de réponse et de recouvrement d'un capteur chimique.....	29
Figure II.1 : Protocole de synthèse par voie sol-gel.....	43
Figure II.2 : Protocole de la méthode auto-combustion.....	44
Figure II.3: Outils d'élaboration.....	45
Figure II.4: Principe de la loi de Bragg.....	46
Figure II.5 : Schéma du diffractomètre Bruker 8D.....	47
Figure II.6 : Les diffractomètres $\theta - \theta$ et $\theta - 2\theta$	47
Figure II.7 : Principe du diffractomètre à poudre.....	48
Figure II.8 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	50
Figure II.9: Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons.....	51
Figure II.10 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.....	52
Figure II.11 : Représentation schématique d'un Microscope à Force Atomique.....	53

Figure II.12 : Les énergies accessibles pour un électron libre et un électron confiné.....	54
Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	55
Figure II.14 : Diagramme de Nyquist correspondant à la relaxation des trois contributions définies à partir de l'impédance complexe.....	57
Figure II.15 : Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer.....	57
Figure II.16 : Banc de mesure des capteurs de gaz.....	58
Figure II.17 : Schéma du capteur de gaz préparé pour une mesure avec le système WS-30A.....	59
Figure III.1: Comparaison des diffractogrammes de RX de nos composés LBBFO-AC ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3\text{-AC}$) et LBBFO-SG ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3\text{-SG}$) avec celui du composé mère non dopé LaFeO_3 et le composé préparé par A. Benali.....	66
Figure III.2: Diffractogrammes affinés des rayons X de nos deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	67
Figure III.3: Variation de $4 \sin(\theta)$ en fonction de $\beta \cos(\theta)$ pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	68
Figure III.4: Les images MEB et les spectres d'analyse EDS des éléments réalisés sur les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	70
Figure III.5: Comparaison entre les spectres Raman obtenus pour le cas de nos deux composés LBBFO-AC, LBBFO-SG et celui du composé LFO-AC (LaFeO_3 préparé par la méthode d'auto-combustion).....	72
Figure III.6: Ajustement des Spectres Raman pour les deux composés (a) LFO-AC et (b) LaFeO_3	73
Figure III.7: Ajustement des Spectres Raman, réalisés à température ambiante, pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	74
Figure III.8: Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence pour différentes températures de nos deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	77
Figure III.9: Variation de la partie réelle d'impédance (Z'') en fonction de la fréquence pour différentes températures de nos deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	78
Figure III.10: Variation de $\text{Ln}(f_{\text{max}})$ en fonction de $1000/T$ des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG ainsi que leurs énergies d'activation.....	79

Figure III.11: Diagrammes de Nyquist (Z' en fonction de Z'') à différentes températures pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	80
Figure III.12: Variation logarithmique des deux résistances en fonction de $1000/T$ pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	83
Figure III.13: Variation de la partie réelle du modulus (M') en fonction de la fréquence à différentes températures des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	84
Figure III.14: Variation de la partie imaginaire M'' du modulus en fonction de la fréquence à différentes températures des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	86
Figure III.15: Variation de la partie imaginaire du Modulus (M'') en fonction de la fréquence à différentes températures sélectionnées des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	87
Figure III.16: Variation de $\ln(f_{\max})$ en fonction de $1000/T$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	88
Figure III.17: Variation de la constante diélectrique (ϵ') et de la perte diélectrique $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température à des fréquences sélectionnées des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	89
Figure III.18: Variation de $\ln(f)$ en fonction de $1000/T_{\max}$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	90
Figure III.19: Variation de $\ln(\sigma_{\text{ac}} \times T)$ en fonction de $1000/T$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.....	91
Figure III.20: Variation de la résistance en fonction de la température des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG.....	92
Figure IV.1 : Diffractogrammes des RX des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	101
Figure IV.2: Diffractogrammes mesurés (noir), calculés (trait plein rouge), leurs différences (bleu) et les positions de Bragg (vert) des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	103
Figure IV.3: Tracés de Williamson-Hall des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	106
Figure IV.4: Variation du volume (V) et de la taille des cristallites ($D_{\text{W-H}}$) avec le taux de substitution de baryum et de bismuth des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	106

Figure IV.5: Micrographes obtenues par MEB avec la distribution Lorentzienne des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	108
Figure IV.6 : Spectres d'analyse EDS des éléments réalisés sur les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	109
Figure IV.7: Spectres Raman des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	112
Figure IV.8: Courbes d'ajustement des spectres Raman pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	113
Figure IV.9: Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	115
Figure IV.10: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) et (f) variation de $\text{Ln}(f_{\text{max}})$ en fonction de $(1/T)$	119
Figure IV.11: Diagrammes de Nyquist pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes températures.....	124
Figure IV.12: Tracés d'Arrhenius ($\text{Ln}(f_{\text{max}})$ vs. $1000/T$) des contributions (a) des joints des grains et (b) des grains et (c) variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de substitution de Ba et Bi.....	125
Figure IV.13: Variation de la partie imaginaire du modulus M'' en fonction de la fréquence à plusieurs températures. Les lignes pleines rouges représentent l'ajustement des données expérimentales par l'équation de Bergman.....	127
Figure IV.14: Variation de $\text{Ln}(f_{\text{max}})$ vs. $1000/T$ (a) des joints des grains et (b) des grains et (c) variation de E_a en fonction de taux de substitution de Ba et Bi.....	129
Figure IV.15: (a-e) Variation de $\text{Ln}(\sigma_{\text{ac}} \times T)$ en fonction de $1000/T$ des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), et (f) variation de E_a en fonction du taux de substitution de Ba et de Bi.....	131
Figure IV.16: Variation de la conductivité en fonction de la fréquence des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)	134
Figure IV.17: Variation de (a) l'exposant s en fonction de la température T et de (b) l'énergie W_H des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)	137
Figure V.1: Micrographies obtenues par MET avec distribution Lorentzienne pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	145

Figure V.2 : Variation de la taille des grains en fonction du taux de substitution de Ba et Bi.....	147
Figure V.3 : Les images AFM des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	148
Figure V.4 : Variation de la rugosité des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) en fonction du taux de substitution de Ba et Bi.....	148
Figure V.5: Chambre de mesure du système WS-30A.....	150
Figure V.6: Circuit de mesure du capteur de gaz.....	150
Figure V.7: Exemple de la variation de la résistance en fonction du temps pour différentes concentrations du gaz.....	151
Figure V.8: Variation de la réponse en fonction de la température des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour une concentration de 100 ppm du gaz d'éthanol.....	152
Figure V.9 : Variation de la réponse des capteurs à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes concentrations du gaz d'éthanol et pour la température de fonctionnement $T = 180^\circ\text{C}$	153
Figure V.10: Variation de la réponse en fonction de la concentration du gaz d'éthanol pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à $T = 180^\circ\text{C}$	154
Figure V.11: Zoom sur la réponse du capteur $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) exposé à 50 ppm d'éthanol pour déterminer ces temps de réponse et de recouvrement.....	155
Figure V.12 : Variation de la réponse en fonction de la température des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour une concentration de 30 ppm du gaz de H_2S	156
Figure V.13 : Variation de la réponse des capteurs à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes concentrations du gaz de H_2S	157
Figure V.14 : Variation de la réponse en fonction de la concentration du gaz de H_2S pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à $T = 200^\circ\text{C}$	157
Figure V.15 : Zoom sur la réponse du capteur $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ exposé à 50 ppm de H_2S pour déterminer ces temps de réponse et de recouvrement.....	158

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.....	27
Tableau II.1 : Relation entre les fonctions Z^* , M^* , Y^* et ε^*	56
Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG.....	68
Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites.....	69
Tableau III.3 : Modes de vibrations Raman des composés LBBFO-AC, LBBFO-SG et (LaFeO ₃).....	75
Tableau III.4 (a) : Paramètres du circuit équivalent du composé LBBFO-AC.....	81
Tableau III.4 (b) : Paramètres du circuit équivalent de composé LBBFO-SG.....	82
Tableau III.5 : Valeurs des énergies d'activations (E_a) des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG déterminées à partir de la loi d'Arrhenius.....	83
Tableau IV.1 : Résultats d'affinement des diffractogrammes des rayons X des composés La _{1-2x} Ba _x Bi _x FeO ₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour la phase orthorhombique Pnma.....	105
Tableau IV.2 : Valeurs de l'énergie d'activation (E_a) des composés La _{1-2x} Ba _x Bi _x FeO ₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) calculées à partir des paramètres diélectriques.....	120
Tableau IV.3 (a) : Paramètres du circuit équivalent des composés La _{1-2x} Ba _x Bi _x FeO ₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) : Contribution des Joints des grains.....	121
Tableau IV.3 (b) : Paramètres du circuit équivalent des composés La _{1-2x} Ba _x Bi _x FeO ₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) : Contribution des grains.....	122
Tableau V.1 : Taille des grains calculée à partir des images MET et les valeurs de la rugosité de la surface des composés La _{1-2x} Ba _x Bi _x FeO ₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).....	146

Liste des symboles

t	le facteur de tolérance
a_0	le paramètre de la maille cubique
ε_0	la permittivité du vide
ε_r	la permittivité diélectrique relative
$\tan \delta$	le facteur de perte diélectrique
\vec{P}	la polarisation
\vec{E}	le champ électrique
\vec{p}	le vecteur moment dipolaire
χ_e	la susceptibilité électrique
ε_∞	la permittivité haute fréquence
ε_s	la permittivité basse fréquence
τ	le temps de relaxation
ω	la pulsation
$\varepsilon'(\omega)$	l'énergie stockée
$\varepsilon''(\omega)$	la perte d'énergie
α	la distribution des temps de relaxation
σ_{ac}	la conductivité ac
s	le degré d'interaction entre les ions mobiles et leur environnement
$N(E_F)$	la densité d'états près du niveau de Fermi
R_ω	la longueur de saut
W_H	l'énergie d'activation des polarons
S_i	la sensibilité au gaz i
ΔR	la variation de la réponse du capteur
C_i	la concentration du gaz i
R_{gaz}	la résistance en présence d'un gaz
R_{air}	la résistance dans l'air
d	la distance inter-réticulaire
θ	l'angle d'incidence des rayons X
n	l'ordre d'interférence
λ	la longueur d'onde des rayons X

β	la largeur à mi-hauteur
ε	la contrainte
A_g	le mode de vibration La-O
$B_{1g,2g,3g}$	le mode de vibration Fe-O
Z'	la partie réelle de l'impédance
Z''	la partie imaginaire de l'impédance
E_a	l'énergie d'activation
k_B	la constante de Boltzmann
CPE	l'élément de constante de phase
Q	le facteur de proportionnalité
α	l'exposant qui détermine la nature capacitive de l'élément
M'	la partie réelle du modulus
M''	la partie imaginaire du modulus
V_a	la tension de sortie de R_L mesurée lorsque le capteur est sous air
V_g	la tension de sortie de R_L mesurée lorsque le capteur est en présence du gaz
τ_{res}	le temps de réponse
τ_{rec}	le temps de recouvrement

Nomenclature

QMT : Quantum Mechanical Tunneling : Modèle de conduction par effet tunnel

NSPT : Nonoverlapping Small Polaron Tunneling : Modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron

OLPT : Overlapping Large-Polaron Tunneling : Modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron

CBH : Correlated Barrier Hopping : Modèle de saut de barrière corrélée

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) : un spectromètre à dispersion d'énergie

MET : Microscope Electronique à Transmission

AFM : (Atomic Force Microscopy) : Microscope à Force Atomique

NTCR : Le coefficient de résistance thermique négatif

SOMMAIRE

Introduction générale.....	2
<u>Chapitre I : Généralités sur les pérovskites</u>	
Introduction :.....	8
Partie A : Introduction sur les pérovskites :.....	8
A-I- Propriétés cristallographiques des pérovskites :.....	8
A-I-1-La structure cristallographique idéale.....	8
A-I-2- La structure pérovskite déformée :.....	10
A-I-2-a) Maille orthorhombique:.....	10
A-I-2-b) Maille rhomboédrique :.....	11
A-II- Influence de la taille des cations sur les propriétés cristallographiques des Pérovskites :.....	12
A-III-Propriétés diélectriques :.....	13
A-III-1- Les matériaux diélectriques :.....	13
A-III-2- La constante diélectrique :.....	13
A-III-3 - Les pertes diélectriques :.....	14
A-III-4-La polarisation :.....	14
A-III-4-a) La polarisation électronique :.....	15
A-III-4-b) La polarisation atomique :.....	16
A-III-4-c) La polarisation d'orientation :.....	16
A-III-4-d) La polarisation par charges d'espace ou interfacial :.....	17
A-VI- Relaxation diélectrique :.....	18
A-VI-1- Relaxation de type Debye :.....	18
A-VI-2- Relaxation de type Cole-Cole :.....	19
A-VI-3- Relaxation de type Cole-Davidson :.....	20
A-VI-4- Relaxation de type Havriliak-Negami :.....	21
A-V- Les modèles de conduction :.....	22
A-V-1- Modèle de conduction par effet tunnel (QMT : Quantum Mechanical Tunneling) :.....	22
A-V-2- Modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron (NSPT : Nonoverlapping Small Polaron Tunneling) :.....	22

A-V-3- Modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron (OLPT : Overlapping Large-Polaron Tunneling) :	23
A-V-4- Modèle de saut de barrière corrélée (CBH : Correlated Barrier Hopping) :	24
Partie B - Généralités sur les capteurs de gaz (introduction et principe de détection) :	25
B-I- Généralités sur les capteurs de gaz :	25
B-II- Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :	26
B-II-1- Présentation :	26
B-II-2- Les principales caractéristiques des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :	27
B-II-2-a) La sensibilité :	28
B-II-2-b) La sélectivité :	28
B-II-2-c) La stabilité :	28
B-II-2-d) Le temps de réponse et de recouvrement :	28
B-II-2-e) La reproductibilité :	29
B-III- Facteurs influençant les performances d'un capteur de gaz :	29
B-III-1- Effet de dopage :	29
B-III-2- Effet de la température :	30
B-III-3- La morphologie :	30
B-VI- Principe de détection d'un capteur :	30
B-VI-1- Différents types d'adsorption :	30
B-VI-1-a) La physisorption ou l'adsorption physique :	31
B-VI-1-b) La chimisorption ou l'adsorption chimique :	31
B-VI-2- Adsorption d'oxygène :	31
B-VI-3- Détection des gaz oxydants/réducteurs :	32
B-VI-3-a) Les gaz oxydants :	32
B-VI-4-b) Les gaz réducteurs :	33
B-VI-4-c) Adsorption à la surface d'un semi-conducteur :	33
B-VI-4-d) Adsorption de l'éthanol :	33
B-VI-4-e) Adsorption de H₂S :	34
Conclusion:	34
Références :	35

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et Techniques de Caractérisation

I- Introduction :	42
II- Les méthodes d'élaboration :	42
II-1- Principe de la méthode Sol-Gel :	42
II-2- Principe de la méthode d'Auto-combustion :	43
III- Techniques de caractérisation :	45
III-1- Diffraction des rayons X :	45
III-1-a) Principe de fonctionnement :	45
III-1-b) La méthode des poudres ou de Debye Scherrer :	46
III-1-c) Traitement des données :	48
III-2- Microscope Electronique à Balayage (MEB) :	50
III-3- La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :	51
III-4- Microscope électronique à transmission (MET) :	52
III-5- Microscope à Force Atomique (AFM) :	53
III-6- Spectroscopie Raman :	54
III-7- Mesures par spectroscopie d'impédance complexe :	56
III-7-a) Principe de mesure :	56
III-7-b) Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent :	57
III-8- Système de mesure des capteurs de gaz :	58
IV-Conclusion :	59
Références :	60

Chapitre III : Étude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés structurale, morphologique, diélectrique, électrique et les modes de vibrations

Raman du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

Introduction :	64
I- Elaboration des échantillons :	65
II- Etude Structurale :	65
II-1- Etude par diffraction de rayons X :	65
III-Etude morphologique :	69
IV- Etude par spectroscopie Raman :	71
V- Analyse d'impédance :	76
V-1- Variation de la partie réelle de l'impédance Z' :	76
V-2- Variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' :	77
VI -Analyse par modulus complexe :	84

VII-Etude électrique :.....	88
VII-1-Étude des variations de la partie réelle de la permittivité ϵ' et du facteur de perte :.....	88
VII-2- Etude de la conductivité ac :.....	90
Conclusion :.....	92
Références:	94

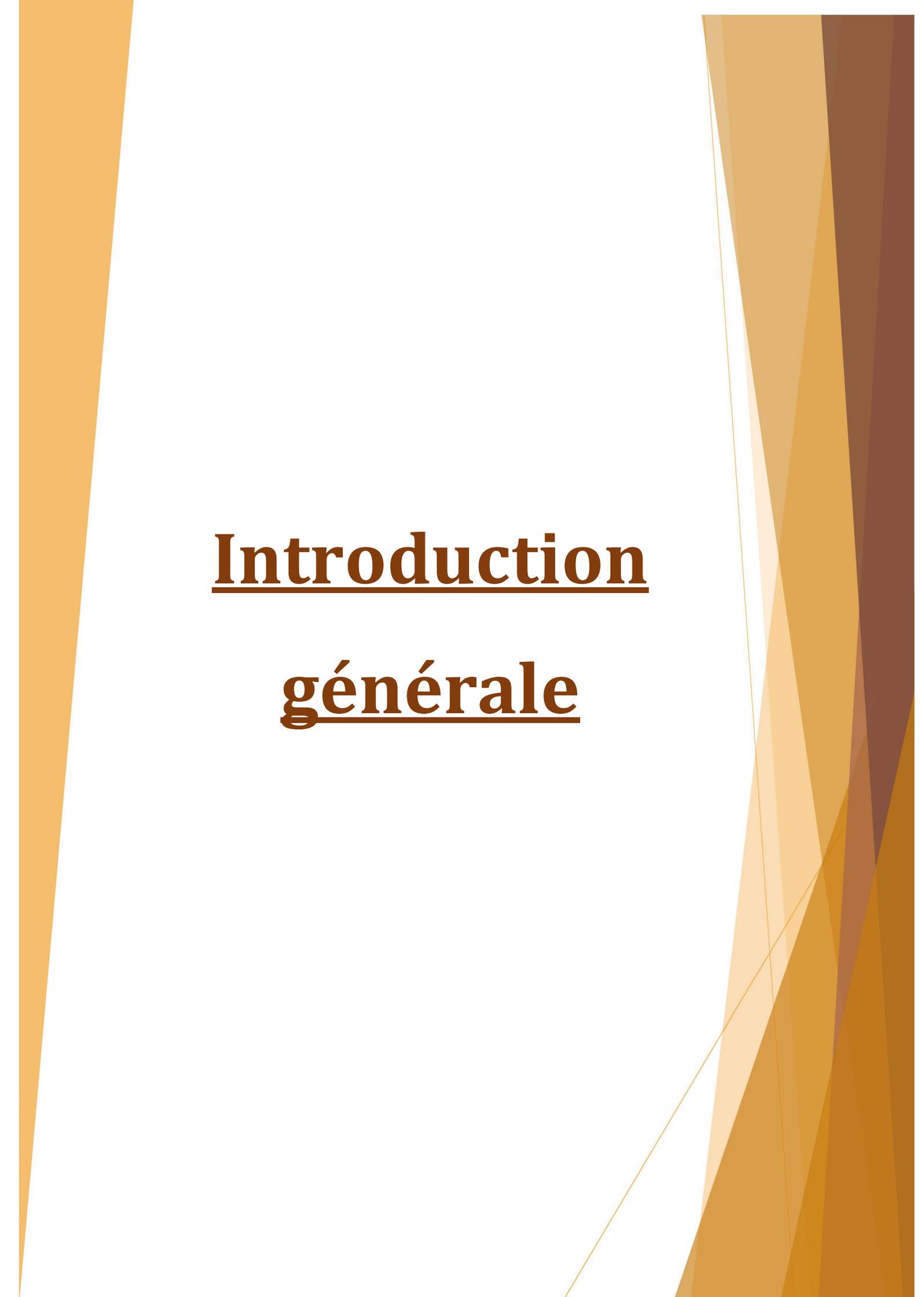
Chapitre IV : Étude des propriétés physiques des composés $\text{La}_{(1-2x)}\text{Ba}_{(x)}\text{Bi}_{(x)}\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)

Introduction :	100
I- Elaboration des échantillons :	100
II- Etude Structurale :	101
II-1- Diffraction des rayons X :.....	101
III- Etude morphologique :	107
IV- Etude par la spectroscopie Raman :	111
V- Analyse d'impédance complexe :.....	114
V-1- Partie réelle de l'impédance :	114
V-2- Partie imaginaire de l'impédance :.....	117
V-3- Circuits électriques équivalents :.....	120
VI- Analyse par Modulus :.....	126
VII- La conductivité σ_{ac} :.....	130
Conclusion :.....	137
Références:	139

Chapitre V : Capteurs de gaz à base des composés $\text{La}_{(1-2x)}\text{Ba}_{(x)}\text{Bi}_{(x)}\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)

I-Introduction :.....	144
II- Étude morphologique :.....	144
II-1- Étude par microscopie électronique en transmission (MET) :.....	144
II-2- Étude par microscopie à force atomique (AFM) :.....	147
III- Détection des gaz :.....	149
III-1- Principe de mesure :.....	149
III-2- Réponse des capteurs à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) envers le gaz d'éthanol :.....	152
III-2-a- La température de fonctionnement :	152

III-2-b- Variation de la résistance des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ à différentes concentrations du gaz d'éthanol :	153
III-2-c- Temps de réponse et de recouvrement :	154
III-3- Réponse d'un capteur à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) au gaz de H_2S :	155
III-3-a- Température de fonctionnement :	155
III-3-b- Variation de la résistance des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ à différentes concentrations du gaz de H_2S :	156
III-3-c- Temps de réponse et temps de recouvrement :	158
IV- Discussion :	158
IV-1-Mécanisme de détection :	159
Conclusion :	160
Références :	162
Conclusion générale	167



Introduction

générale

INTRODUCTION GENERALE

La pérovskite, du nom du minéralogiste L.A. Perovski, est une structure commune à de nombreux oxydes, utilisée d'abord pour désigner le titanate de calcium CaTiO_3 [1] puis généralisée pour l'ensemble des oxydes de formule ABO_3 .

L'intérêt des matériaux de type pérovskite, ayant une formule générale ABO_3 , n'est pas assez nouveau. Les matériaux à base de ces oxydes ont des propriétés très intéressantes selon les éléments cationiques A et B qui les constituent.

Prenant, les oxydes de pérovskite à structure ABO_3 , où le cation dans le site A est un élément des terres rares et le site B est un métal de transition (Cr, Mn, Fe, Co, etc...), sont les oxydes les plus étudiés ces dernières années, comme candidats potentiels pour diverses applications [2-6].

Les pérovskites, avec 'La' en position A et 'Fe' en position B, sont appelées orthoferrite de lanthane " LaFeO_3 " et présentent une structure de pérovskite avec une déformation orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$).

Ces oxydes ont attiré une attention considérable en raison de leurs divers domaines d'applications : dans l'électronique moderne, dans le domaine de l'optoélectronique, les catalyseurs [7], les matériaux magnéto-optiques et les capteurs de gaz [8].

De nos jours et suite à la multiplication des problèmes liés à la pollution de l'atmosphère, plusieurs travaux de recherche dans le domaine de détection des gaz ont pris de plus en plus d'ampleur.

Dans ce contexte, les capteurs à base des oxydes métalliques sont souvent utilisés pour une telle application. Ce type de capteur, développé la première fois dans les années soixante par N. Taguchi [9], présente l'avantage d'avoir un faible coût de fabrication et la simplicité de la mise en œuvre. La détection d'un gaz par ce type de capteur repose sur une réaction entre le gaz cible et la surface du capteur.

En particulier, les ortho-ferrites de lanthane sont relativement utilisés pour cette application. D'après les résultats issus de la bibliographie les oxydes de fer sont des candidats potentiels pour l'application en tant que capteur de gaz.

Notons que l'oxyde de fer a une sensibilité envers l'éthanol gazeux [10]. De même, Y. Chen et al. [11] ont confirmé que LaFeO_3 sous forme de film épais a la possibilité de détecter 0,5 ppm d'acétone alors que Wang et al. [12] ont étudié la possibilité de détecter 4000 ppm de 'CO₂' par LaFeO_3 .

Cependant la résistance très élevée de cet oxyde présente un inconvénient pour une telle application. Dans le but d'améliorer ces propriétés et obtenir des matériaux plus sensibles envers le gaz à détecter, il est nécessaire de substituer le composé LaFeO_3 soit dans le site A : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$, et/ou dans le site B : $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ afin de réduire sa résistance et d'améliorer sa réponse de détection.

Il a été confirmé que la quantité appropriée de substitution des ions lanthane est presque égale à 20 % et que dans le cas de double substitution au site A, une quantité de 10 % pour chaque ion inséré améliore les propriétés physico-chimiques du composé LaFeO_3 à substitution multiple [13-15].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la synthèse et la caractérisation des composés à base des oxydes de Fer (**LaFeO_3**) avec des substitutions dans le site A avec le Baryum (Ba) et le Bismuth (Bi) dédiés pour l'application dans le domaine de capteurs de gaz. L'idée est d'étudier l'effet de la substitution et de la méthode d'élaboration sur les propriétés physiques et la réponse de ces capteurs envers certains gaz nocifs.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Le chapitre I visera à présenter une bibliographie sur les composés ayant une structure pérovskite précisément les oxydes à base de l'ortho ferrite de lanthane. De même, nous présenterons un bref aperçu sur les propriétés diélectrique, électrique et de détection de gaz de ces oxydes.

Le chapitre II sera consacré à la présentation des méthodes d'élaboration et des techniques de caractérisation utilisées tout au long ce travail.

L'étude de l'effet de la méthode d'élaboration sur les propriétés structurale, morphologique, Raman et diélectrique du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ fera l'objet du chapitre III.

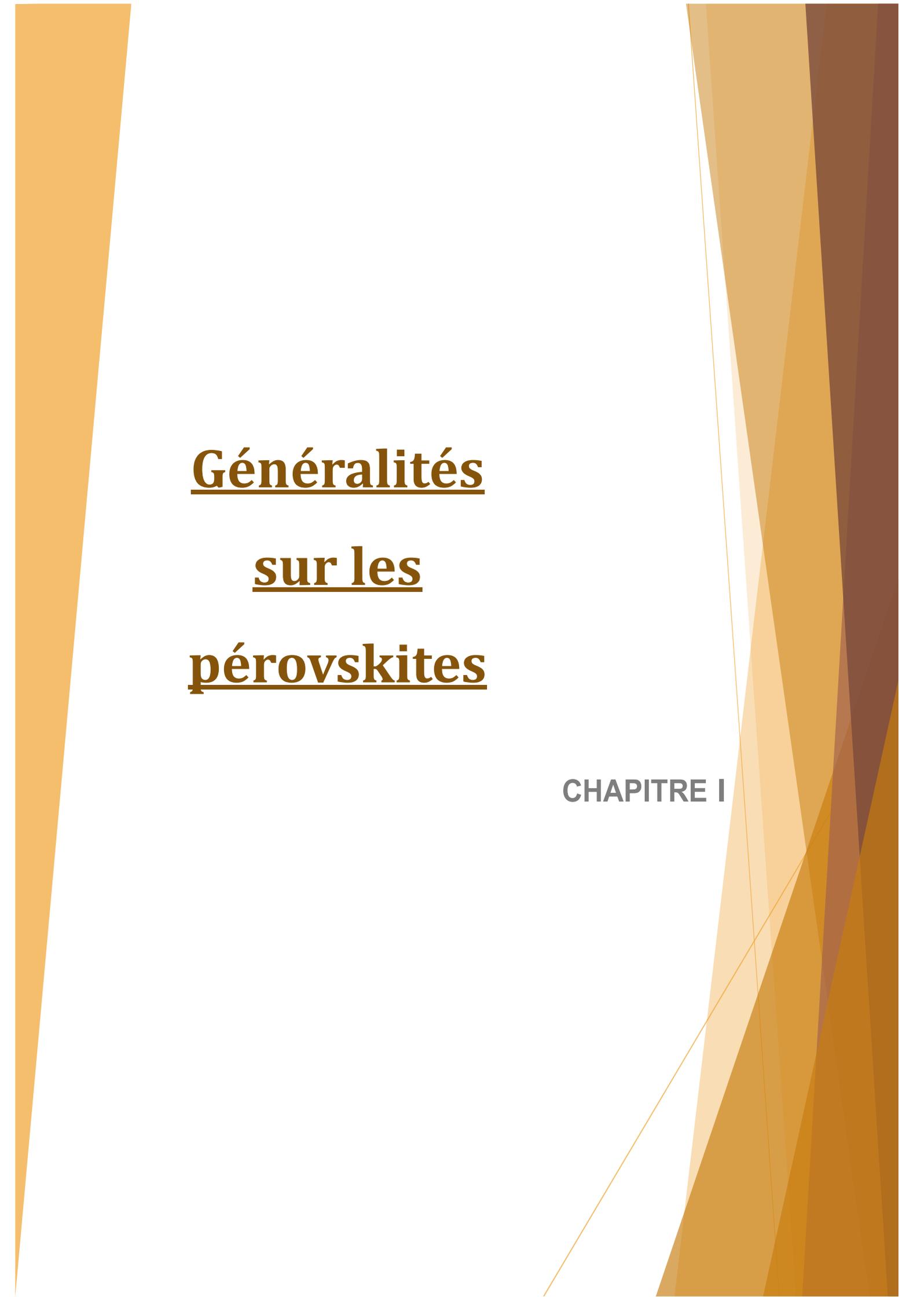
Nous détaillerons dans le chapitre IV les propriétés structurale, morphologique, diélectrique et électrique des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) élaborés par la méthode d'auto-combustion.

Dans le chapitre V, nous présenterons les réponses de nos composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) envers les deux gaz d'éthanol et de H_2S .

Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Références :

- [1] R.V. Gaines, H.C.W. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, *Mineralogical Magazine*, 62 (1997) 431.
- [2] A. Schön, C. Dujardin, J.P. Dacquin, P. Granger, *Catal. Today*, 258 (2015) 543.
- [3] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Taniguchi, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, *J. Alloys. Compd.*, 408–412 (2006) 1071.
- [4] Y. Wang, A. Zhu, B. Chen, M. Crocker, C. Shi, *Catal Commun.*, 36 (2013) 52.
- [5] X.P. Dai, Q. Wu, R.J. Li, C.C. Yu, Z.P. Hao, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 25856.
- [6] H. Chen, S. Yang, *Adv. Mater.*, 24 (2017) 1603994.
- [7] A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, M. Vallino, R. Spinicci, P. Brovotto, M. Salis, *Mater. Sci. Eng. B.* 79 (2001) 140.
- [8] N.N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, *Physica B* 327 (2003) 279.
- [9] N. Taguchi. *Jpn. Patent*, 45 (1962) 38200.
- [10] S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare, S.R. Kulal, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.V. Bangale, S.R. Bamane, *Sens. Transducers*, 149 (2013) 13.
- [11] Y. Chen, H. Qin, X. Wang, L. Li, J. Hua, *Sens. Actuator B.*, 235 (2016) 56.
- [12] X. Wang, H. Qin, L. Sun, J. Hu, *Sensors and Actuators B.*, 188 (2013) 965.
- [13] F.B. Abdallah, A. Benali, S. Azizi, M. Triki, E. Dhahri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 30 (2019) 8457-8470.
- [14] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, K. Nomenyo, G. Lerondel, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 30 (2019) 3349.
- [15] A. Benali, S. Azizi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, *Structural, Ceram. Int.*, 40 (2014) 14367.



Généralités sur les pérovskites

CHAPITRE I

SOMMAIRE

Introduction :	8
Partie A : Introduction sur les pérovskites :	8
A-I- Propriétés cristallographiques des pérovskites :	8
A-I-1- La structure cristallographique idéale :	8
A-I-2- La structure pérovskite déformée :	10
A-I-2-a) Maille orthorhombique:.....	10
A-I-2-b) Maille rhomboédrique :	11
A-II- Influence de la taille des cations sur les propriétés cristallographiques des Pérovskites :	12
A-III-Propriétés diélectriques :	13
A-III-1- Les matériaux diélectriques :	13
A-III-2- La constante diélectrique :	13
A-III-3 - Les pertes diélectriques :	14
A-III-4-La polarisation :	14
A-III-4-a) La polarisation électronique :.....	15
A-III-4-b) La polarisation atomique :	16
A-III-4-c) La polarisation d'orientation :.....	16
A-III-4-d) La polarisation par charges d'espace ou interfacial :.....	17
A-VI- Relaxation diélectrique :	18
A-VI-1- Relaxation de type Debye :	18
A-VI-2- Relaxation de type Cole-Cole :	19
A-VI-3- Relaxation de type Cole-Davidson :	20
A-VI-4- Relaxation de type Havriliak-Negami :	21
A-V- Les modèles de conduction :	21
A-V-1- Modèle de conduction par effet tunnel (QMT : Quantum Mechanical Tunneling) :	21
A-V-2- Modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron (NSPT : Nonoverlapping Small Polaron Tunneling) :	22
A-V-3- Modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron (OLPT : Overlapping Large-Polaron Tunneling) :	23
A-V-4- Modèle de saut de barrière corrélée (CBH : Correlated Barrier Hopping) :	24
Partie B - Généralités sur les capteurs de gaz (introduction et principe de détection) :	25

B-I- Généralités sur les capteurs de gaz :	25
B-II- Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :	26
B-II-1- Présentation :	26
B-II-2- Les principales caractéristiques des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :	27
B-II-2-a) La sensibilité :	28
B-II-2-b) La sélectivité :	28
B-II-2-c) La stabilité :	28
B-II-2-d) Le temps de réponse et de recouvrement :	28
B-II-2-e) La reproductibilité :	29
B-III- Facteurs influençant les performances d'un capteur de gaz :	29
B-III-1- Effet de dopage :	29
B-III-2- Effet de la température :	30
B-III-3- La morphologie :	30
B-VI- Principe de détection d'un capteur :	30
B-VI-1- Différents types d'adsorption :	30
B-VI-1-a) La physisorption ou l'adsorption physique :	31
B-VI-1-b) La chimisorption ou l'adsorption chimique :	31
B-VI-2- Adsorption d'oxygène :	31
B-VI-3- Détection des gaz oxydants/réducteurs :	32
B-VI-3-a) Les gaz oxydants :	32
B-VI-4-b) Les gaz réducteurs :	33
B-VI-4-c) Adsorption à la surface d'un semi-conducteur :	33
B-VI-4-d) Adsorption de l'éthanol :	33
B-VI-4-e) Adsorption de H ₂ S :	34
Conclusion:	Erreur ! Signet non défini.
Références :	35

Introduction :

La famille des pérovskites est l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une analogue structure cristalline. Ce minéral a été décrit pour la première fois en 1839 par l'inventeur allemand Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856). La structure idéale d'une pérovskite est cubique, mais certaines exceptions sont connues, pour lesquelles les structures sont distordues. Un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde.

Nous commencerons ce chapitre par une brève description de la structure cristallographique des pérovskites de type ABO_3 et plus particulièrement les oxydes de fer qui dérivent du composé mère LaFeO_3 et qui feront l'objet du travail expérimental de cette thèse. Ensuite, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés diélectriques de ces composés. Enfin nous clôturerons ce chapitre par une succincte description de la détection de gaz, l'une des principales applications de ces pérovskites qui fera le principal objectif de ce travail.

Partie A : Introduction sur les pérovskites :

A-I- Propriétés cristallographiques des pérovskites :

A-I-1- La structure cristallographique idéale :

La formule générale chimique des composés de structure pérovskite est ABX_3 , avec A et B sont deux cations (A : est un alcalino-terreux = Sr, Ca, Ba...et B est un métal de transition) et X est un anion, tel que l'oxygène. Pour les pérovskites de formule ABO_3 (**Figure I.1**), les sites A et B peuvent être occupés par des cations ayant les valences I, II, III ou IV. Ces cations doivent vérifier l'électroneutralité du composé, afin que la somme des charges des cations A et B soit égale à la charge totale des anions.

Dans ce contexte, nous remarquons l'existence de plusieurs combinaisons, parmi lesquelles nous pouvons citer la combinaison I-V ($\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$) vérifiée par le composé KNbO_3 [1], la combinaison II-IV ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) analogue à celle du composé SrCoO_3 [2, 3] ou bien III-III ($\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$) comme le cas du composé LaCoO_3 [4, 6]. En remplaçant l'oxygène par un autre anion comme, le soufre (S) ou le fluor (F), nous obtenons d'autres combinaisons.

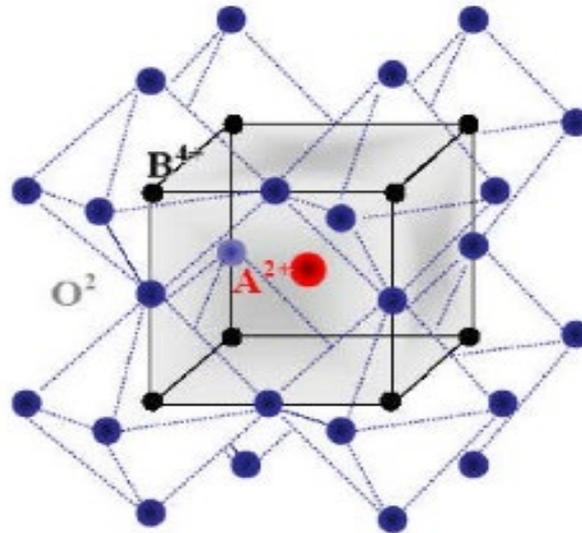


Figure I.1 : Arrangement des octaèdres dans la maille cubique idéale (ABO_3).

Dans ce présent travail, nous nous intéressons à l'étude de l'oxyde trivalent $A^{3+}B^{3+}O_3$ et nous détaillons certaines de ces propriétés physiques.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure pérovskite. Pour la première, le cation A se trouve à l'origine dans la position $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face $(0, 1/2, 1/2)$ (**Figure I.2.a**). Alors que pour la deuxième représentation, l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui amène le cation A à occuper la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, B se déplace à la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position $(1/2, 0, 0)$ (**Figure I.2.b**) [7].

De nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A et B ou sur les anions oxygène. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupants les sites A, B et O [8]. Nous distinguons deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples : où les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$
- Les pérovskites complexes : dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux ou plusieurs types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ [9].

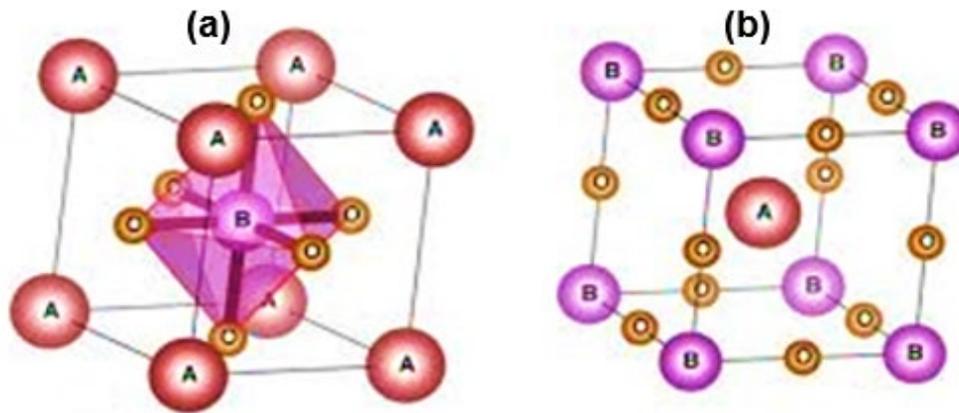


Figure 1.2 : Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 (a) origine en A et (b) origine en B.

A-I-2- La structure pérovskite déformée :

La plupart des ferrites ne cristallisent pas dans la maille cubique idéale mais ils présentent des structures déformées : quadratique, monoclinique, triclinique, rhomboédrique ou orthorhombique.

Ces différentes déformations, observées par rapport à la maille cubique idéale, peuvent s'expliquer soit par la variation de la taille des ions, ce qui entraîne une déformation des polyèdres de coordination, soit par des phénomènes d'ordre électronique comme l'effet Jahn-Teller. Afin de mesurer l'écart par rapport à la structure idéale, qui est en relation avec les rayons des cations dans les deux sites (A et B), Goldschmidt a défini le facteur de tolérance t [10] :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Eq (I.1)}$$

où r_A , r_B et r_O sont, respectivement, les rayons ioniques des ions A, B et de l'oxygène. Goldschmidt a montré que pour $t = 1$ la structure cubique est idéale mais si t est différent de l'unité nous aurons donc une structure pérovskite distordue : pour t compris entre 0,75 et 0,96 la distorsion est orthorhombique alors qu'elle devient rhomboédrique pour t compris entre 0,96 et 1

A-I-2-a) Maille orthorhombique:

La structure orthorhombique provient de la déformation de la structure cubique en décrivant un parallélépipède d'axes : $a = b = a_0\sqrt{2}$ et $c = 2a_0$, où a_0 désigne le paramètre de la maille cubique. La maille élémentaire contient quatre unités formulaires ABO_3 comme illustrer dans la **Figure I.3**. À partir du monocristal $GdFeO_3$, Geller [11] a

déterminé les caractéristiques des pérovskites orthorhombiques. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace $Pbnm$.

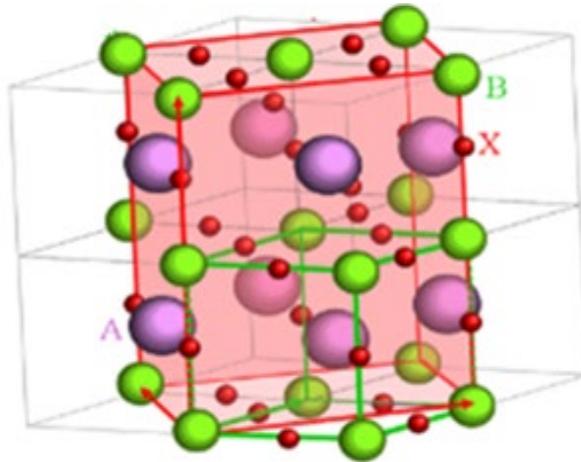


Figure I.3 : La structure pérovskite orthorhombique

A-I-2-b) Maille rhomboédrique :

Cette structure issue d'une légère déformation de la symétrie cubique résulte essentiellement du déplacement des anions d'oxygène (**Figure I.4**).

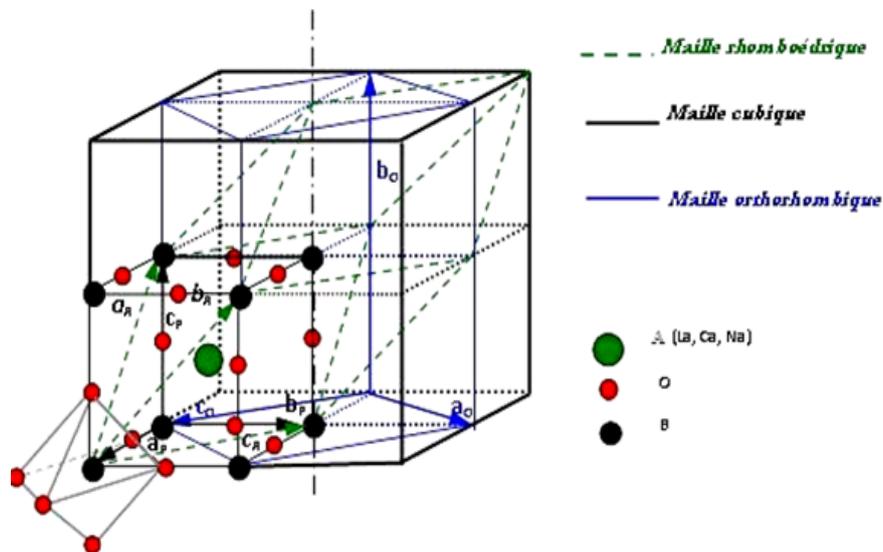


Figure I.4 : Structure pérovskite déformée.

Sa maille élémentaire possède la formule chimique suivante $A_2B'B''O_6$, déterminée par Raccah et Goodenough [12], appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$.

Cette maille rhomboédrique, est la maille élémentaire d'une maille primitive hexagonale contenant 6 unités formulaire ABO_3 dont les paramètres sont $a = b = a_0\sqrt{2}$ et $c = 2a_0\sqrt{3}$, avec a_0 est le paramètre de la maille cubique.

Par des relations de transformation, nous pouvons aboutir aux paramètres de la maille rhomboédrique (a_R et α_R) qui s'écrivent en fonction de ceux de la maille hexagonale (a_h et c_h) :

$$\begin{aligned} a_R &= \frac{1}{3} \sqrt{3a_h^2 + c_h^2} \\ \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) &= \frac{3}{2\sqrt{3 + c_h^2/a_h^2}} \end{aligned} \quad \text{Eq. (I.2)}$$

A-II- Influence de la taille des cations sur les propriétés cristallographiques des Pérovskites :

La taille des cations dans les deux sites **A** et **B** joue un rôle important dans l'arrangement des octaèdres **BO₆**. Comme nous l'avons discuté auparavant, le facteur inventé par Goldschmidt [10] tient compte de la taille des ions pour différencier les structures dérivées de la structure pérovskite. Dans ce contexte, Goldschmidt a proposé une relation entre les distances interatomiques d_{A-O} (distance entre les cations du site A et l'oxygène) et d_{B-O} (distance entre les cations du site B et l'oxygène) :

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}} \quad \text{Eq (I.3)}$$

où d_{A-O} et d_{B-O} sont, respectivement, les distances moyennes entre les cations A, B et l'oxygène.

La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité suivante :

$$0,75 \leq t \leq 1,02 \quad \text{Eq (I.4)}$$

D'après cette inégalité, la structure cubique ($t = 1$) correspond à une combinaison parfaite des tailles des ions participants et l'angle de la liaison B-O-B a une valeur de 180° .

Dans la pratique, t est différent de 1 et la structure idéale subit des déformations qui peuvent conduire à d'autres symétries (généralement orthorhombique ou rhomboédrique). Ces distorsions introduites, qui sont dues à un cation A de taille trop faible, se traduisent par une inclinaison des octaèdres BO_6 .

Il faut noter que le facteur de tolérance "t" ne tient compte que des effets stériques et ne constitue donc qu'un moyen semi-quantitatif pour décrire les distorsions dans les pérovskites.

A-III-Propriétés diélectriques :

A-III-1- Les matériaux diélectriques :

Un diélectrique est connu comme un assemblage d'atomes ou de molécules constitués d'électrons (négatifs) et de noyaux (positifs), dont l'ensemble est électriquement neutre. C'est une espèce qui ne peut pas conduire le courant électrique.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Donc, un diélectrique est un isolant électrique, qui se polarise sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges (+) se déplacent dans la même direction du champ électrique et ces charges (-) se déplacent dans le sens opposé, entraînant un déplacement global des atomes au sein du matériau. Cela induit la création des dipôles électriques plus ou moins orientés parallèlement au champ.

Nous rappelons qu'un condensateur est formé par deux armatures qui sont en regard et en influence totale. Pour le cas où l'espace entre les deux armatures est formé par le vide de permittivité ϵ_0 , la capacité (C_0) du condensateur est donnée par l'expression suivante :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{Eq (I.5)}$$

où S et e sont, respectivement, la surface et la distance entre les armatures.

À partir de l'étude des diélectriques, Faraday a montré que l'introduction d'un diélectrique entre les armatures fait croître sa capacité C qui devient égale à :

$$C = C_0 \epsilon_r \quad \text{Eq (I.6)}$$

où ϵ_r désigne la permittivité diélectrique relative qui sera définie dans la partie suivante.

A-III-2- La constante diélectrique :

Les matériaux diélectriques sont capables de stocker de l'énergie électrique puisqu'ils permettent la pénétration d'un champ électrique. Cette aptitude de stocker de l'énergie est caractérisée par la permittivité diélectrique. Plus les matériaux ont une permittivité élevée, plus ils limitent le passage du courant électrique [13].

Tous les phénomènes dans le matériau diélectrique, soumis à un champ électrique extérieur, dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique.

Généralités sur les pérovskites

La permittivité diélectrique relative ε_r est décrite comme étant le rapport entre la permittivité absolue ε du matériau et celle du vide ε_0 [14] :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Eq (I.7)}$$

Sous l'action d'un champ électrique alternatif, la permittivité relative est remplacée par une grandeur complexe donnée par la forme suivante [15] :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' \quad \text{Eq (I.8)}$$

avec ε_r' est la partie réelle décrivant l'énergie stockée dans le matériau alors que la partie imaginaire ε_r'' représentant le taux de perte d'énergie dans le matériau.

A-III-3 - Les pertes diélectriques :

Pour qualifier le degré d'absorption électrique d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée, nous utilisons généralement le facteur de perte diélectrique défini par la relation suivante [16] :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Eq (I.9)}$$

La perte diélectrique c'est la dissipation de l'énergie par le mouvement des charges sous l'action d'un champ électrique alternatif. C'est le rapport entre la quantité d'énergie perdue et celle stockée.

A-III-4-La polarisation :

Michael Faraday a découvert l'effet de la polarisation diélectrique en 1837 : c'est un phénomène qui vient de l'orientation des dipôles électriques induits ou permanents [17]. Dans le cas d'un matériau diélectrique, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

La polarisation \vec{P} (ayant comme unité le Coulomb / m²) est reliée au champ électrique extérieur \vec{E} par la relation suivante :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{Eq (I.10)}$$

avec α est la polarisabilité qui traduit l'aptitude d'un atome à se déformer sous l'influence d'un champ.

Soit N le nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume et \vec{p} le vecteur moment dipolaire, la polarisation \vec{P} est définie par la relation :

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad \text{Eq (I.11)}$$

En général, la polarisabilité totale est la somme de plusieurs mécanismes provenant des différents types de charges et qui sont présents dans des gammes des fréquences précises.

Selon la gamme de fréquence, nous pouvons distinguer : une polarisation électronique, une polarisation ionique, une polarisation dipolaire et une polarisation d'interface (Figure I.5).

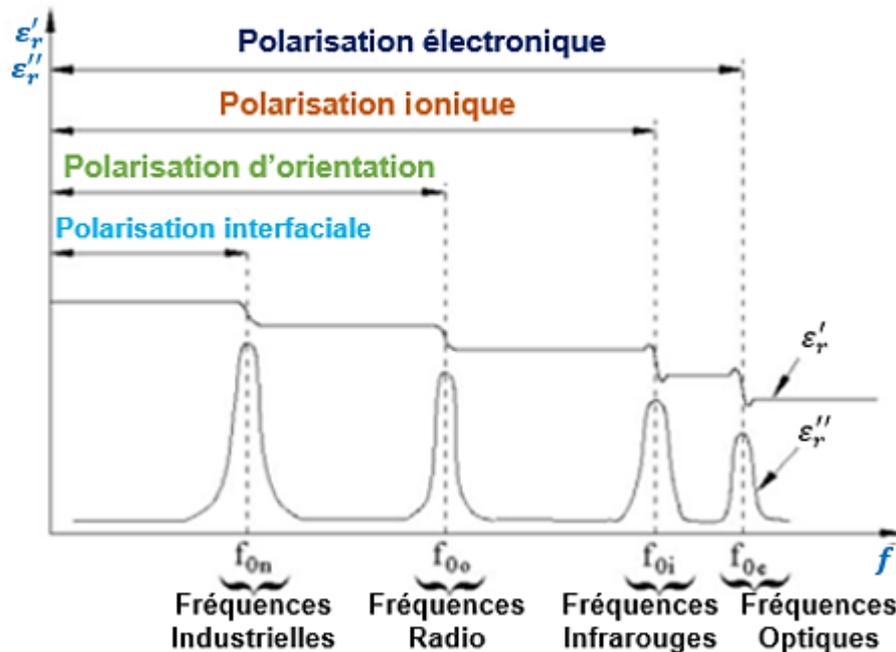


Figure I.5 : Réponse diélectrique des différents types de polarisation en fonction de la fréquence.

A-III-4-a) La polarisation électronique :

Cette polarisation caractérise tous les diélectriques. Sous l'action d'un champ électrique constant (Figure I.6), il y'a une légère déformation du nuage électronique vis-à-vis du noyau des atomes créant une polarisation ayant pour valeur :

$$\vec{P}_e = N\alpha_e\vec{E} \quad \text{Eq (I.12)}$$

avec N est le nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume, α_e est la polarisabilité électronique et \vec{E} est le champ électrique extérieur.

La fréquence de relaxation associée à cette polarisation est située autour de 10^{15} Hz.

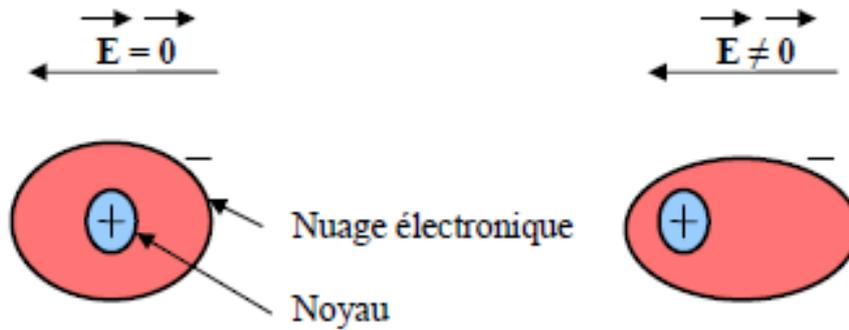


Figure I.6 : Polarisation électronique

A-III-4-b) La polarisation atomique (ionique) :

Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule (cas des polymères par exemple), les électrons participants aux liaisons covalentes se déplacent préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif créant ainsi un moment de liaison (**Figure I.7**). Si nous appliquons un champ électrique extérieur (\vec{E}), les atomes qui se déplacent les uns par rapport aux autres donnent naissance à une polarisation atomique exprimée par la relation :

$$\vec{P}_a = N\alpha_a\vec{E} \quad \text{Eq (I.13)}$$

α_a : étant la polarisabilité atomique.

La fréquence de relaxation associée à cette polarisation, comprise entre 10^{12} et 10^{13} Hz, est plus faible que celle de la polarisation électronique.



Figure I.7 : Polarisation atomique ou ionique

A-III-4-c) La polarisation d'orientation :

Dans le cas des molécules dissymétriques, comme H_2O par exemple, il existe un moment dipolaire permanent. Si nous appliquons un champ électrique extérieur \vec{E} , chaque dipôle a la tendance de s'orienter suivant le sens de ce champ (**Figure I.8**). La valeur de la polarisation d'orientation est donnée par la relation :

$$\vec{P}_0 = N \frac{p^2}{3k_B T} \vec{E} \quad \text{Eq (I.14)}$$

p étant le moment dipolaire, k_B c'est la constante de Boltzmann, T est la température (en Kelvin) et \vec{E} est le champ électrique extérieur.

La polarisation est souvent proportionnelle au champ électrique qui l'a créé (ce cas est dit linéaire) :

$$\vec{P}_0 = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad \text{Eq (I.15)}$$

où χ_e nombre sans dimension appelé susceptibilité électrique du diélectrique, indique la capacité d'un matériau à se polariser en réponse à un champ électrique appliqué.

ε_0 : permittivité du vide.

La polarisation d'orientation se produit à des fréquences de relaxation entre 10^9 et 10^{11} Hz.

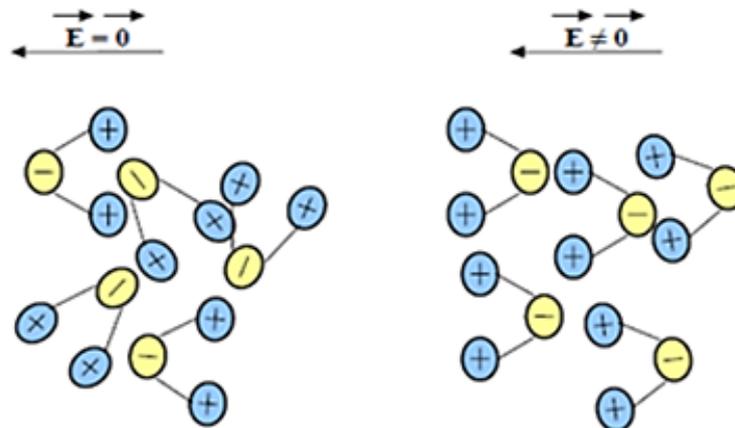


Figure I.8 : Polarisation d'orientation.

A-III-4-d) La polarisation par charges d'espace ou interfacial :

La polarisation par charges d'espace (aussi désignée par polarisation d'interface) n'est pas intrinsèque à tous les matériaux. Elle apparaît surtout dans les matériaux hétérogènes contenant des charges libres partiellement mobiles sous l'action du champ électrique [18]. Ces porteurs de charge se déplacent et ont la tendance à se concentrer au niveau des joints de grains de la céramique (Figure I.9). Cette accumulation locale des charges provoque l'apparition de dipôles. Ce type de polarisation est caractérisé par un temps d'établissement long qui se manifeste aux basses fréquences (10^6 Hz).

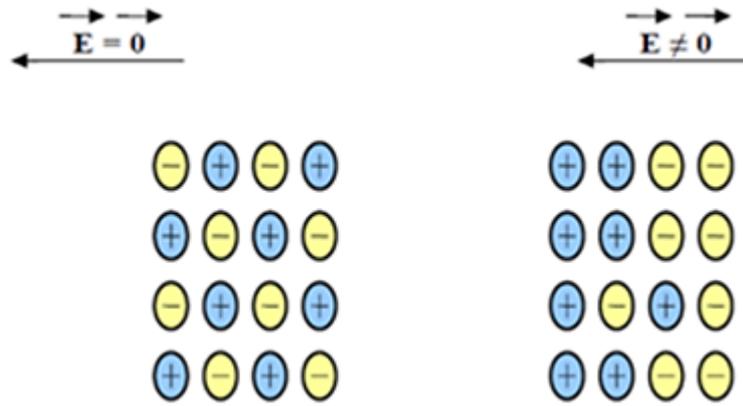


Figure I.9 : Polarisation par charge d'espace

A-VI- Relaxation diélectrique :

La relaxation d'un matériau est le retour à la position d'équilibre du système de charges après l'excitation électrique. Le nouvel état stable est obtenu pour un matériau diélectrique lorsque l'ensemble des dipôles se sont orientés dans la même direction que celle du champ appliqué. Cette relaxation diélectrique est ainsi liée à l'étude d'un matériau perturbé par un champ électrique appliqué. En effet, un retard à l'établissement de la polarisation se manifeste suite à l'inertie du mouvement des dipôles. Le passage de l'état non polarisé, en l'absence du champ électrique, à un état polarisé en équilibre avec le champ n'est pas un phénomène instantané, et le retard à l'équilibre des différentes polarisations avec le champ électrique est appelé temps de relaxation τ . Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation, nous parlons de distribution des temps de relaxation. Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

A-VI-1- Relaxation de type Debye :

Le phénomène de relaxation diélectrique est principalement dû aux vibrations des dipôles ou des charges d'espace. Au début du XXème siècle, Debye a confirmé que si tous les dipôles ont le même temps de relaxation (τ) et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe est décrite par la loi suivante [19] :

$$\varepsilon_{Debye}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad \text{Eq (I.16)}$$

avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$, ε_s : étant la permittivité basse fréquence, ε_{∞} : est la permittivité haute fréquence, τ : est le temps caractéristique de relaxation et ω : est la pulsation (en rad/s).

Généralités sur les pérovskites

Par convention :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Eq (I.17)}$$

En séparant les parties réelles et imaginaires nous obtenons :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Eq (I.18)}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Eq (I.19)}$$

où la partie réelle de la permittivité $\varepsilon'(\omega)$ représente l'énergie stockée dans le matériau et la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ est reliée à la perte d'énergie dans le matériau.

Le diagramme d'Argand de Debye est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses au point $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ représenté dans la (**Figure I.10**).

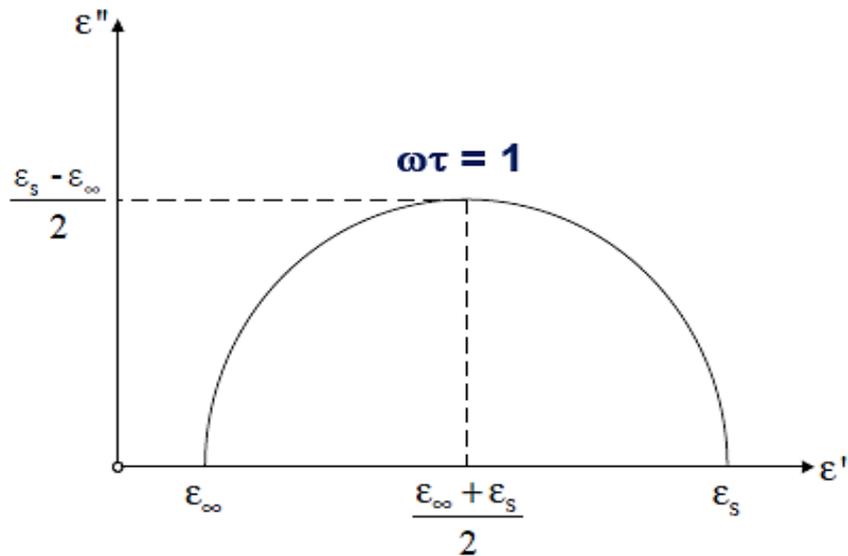


Figure I.10 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Debye.

La relaxation Debye est rarement observée dans les diélectriques solides, car les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées étant donné la dispersion des temps de relaxation (τ).

A-VI-2- Relaxation de type Cole-Cole :

Pour le modèle Cole-Cole, la permittivité déterminée par K.S. Cole et R.H. Cole [20] est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad \text{Eq (I.20)}$$

où α représente la distribution des temps de relaxation, avec $0 \leq \alpha \leq 1$.

Pour une telle relaxation, le diagramme d'Argand qui correspond au modèle Cole-Cole est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des ϵ' et le décalage du centre du demi-cercle nous donne une idée sur la valeur du paramètre de distribution α (**Figure I.11**).

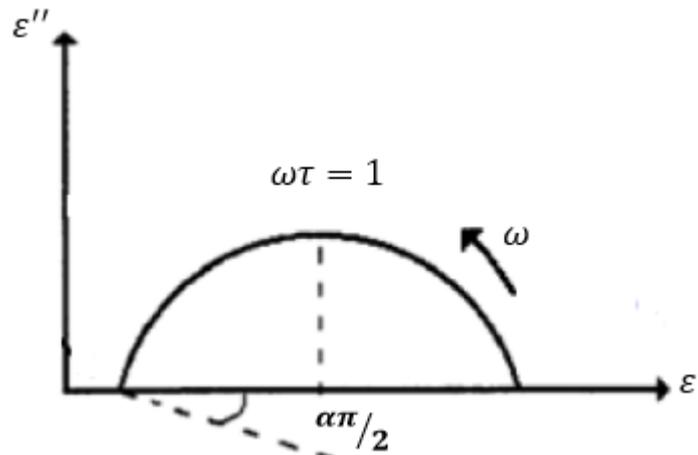


Figure I.11 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Cole

A-VI-3- Relaxation de type Cole-Davidson :

L'expression de la relaxation Cole-Davidson s'écrit [21] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad \text{Eq (I.21)}$$

avec $0 \leq \beta \leq 1$.

Cette relation permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui a la même allure que la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Le diagramme d'Argand du modèle Cole-Davidson est représenté sur la (**Figure I.12**).

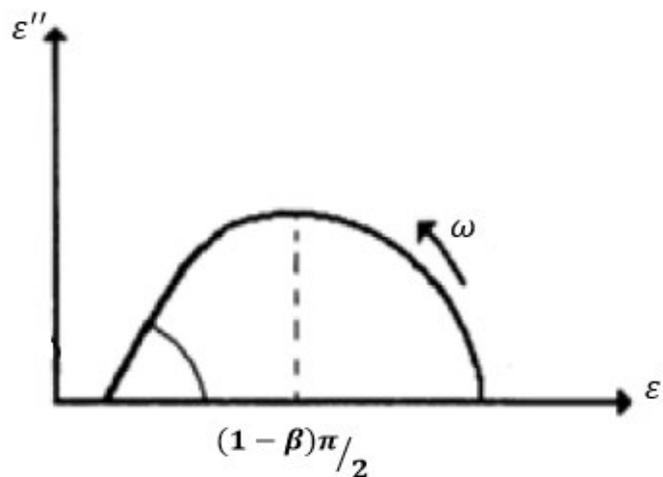


Figure I.12 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Davidson.

A-VI-4- Relaxation de type Havriliak-Negami :

Cette relaxation représente une réponse fréquentielle asymétrique et a comme équation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad \text{Eq (I.22)}$$

avec $0 \leq \alpha \leq 1$ et $0 \leq \beta \leq 1$ sont les paramètres de déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport à la relaxation de Debye, respectivement.

Les cas particuliers de la relaxation Havriliak-Negami sont :

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

A-V- Les modèles de conduction :

La conductivité d'un matériau décrit le passage d'un courant électrique à travers des porteurs de charges qui sont des ions ou des électrons.

L'étude de la variation de la conductivité électrique en champ alternatif, révèle un comportement caractérisé à des basses fréquences par une conductivité indépendante de la fréquence. Jonscher [22] a qualifié d'universel ce comportement et l'a nommé réponse diélectrique universelle. Le phénomène de dispersion de la conductivité est alors décrit par l'équation suivante :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad \text{Eq (I.23)}$$

où ω : est la fréquence angulaire, s : est un exposant compris entre 0 et 1 qui mesure le degré d'interaction entre les ions mobiles et leur environnement et A : est un paramètre qui dépend de la température.

Les modèles qui nous aident à comprendre et étudier les mécanismes de conduction dans un matériau sont décrits dans les parties suivantes.

A-V-1- Modèle de conduction par effet tunnel (QMT : Quantum Mechanical Tunneling) :

Long [23] a considéré que les états localisés de façon aléatoire, sont distribués d'une façon uniforme en énergie sur une bande large autour du niveau de Fermi. Ils sont regroupés par paires. Dans le cas où il y a recouvrement des fonctions d'ondes de deux

Généralités sur les pérovskites

états d'une même paire, un électron a la possibilité de passer par effet tunnel d'un site à un autre à travers la barrière de potentiel qui les sépare.

Ce modèle est utilisé pour interpréter les résultats lorsque la valeur de l'exposant 's' est au voisinage de 0,8. La conductivité ac est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{ac}(\omega) = C e^2 a k_B T [N(E_F)]^2 \omega R_\omega^4 \quad \text{Eq (I.24)}$$

avec a est le rayon localisé, $N(E_F)$ est la densité d'états près du niveau de Fermi et R_ω est la longueur de saut à la fréquence particulière (ω).

L'expression de "s" est représentée comme suit :

$$s = 1 - \frac{4}{\text{Ln}\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)} \quad \text{Eq (I.25)}$$

τ_0 est le temps de relaxation.

A-V-2- Modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron (NSPT : Nonoverlapping Small Polaron Tunneling) :

L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site dans un réseau périodique de cations et d'anions provoque des modifications locales des positions d'équilibres des ions (**Figure I.13**).

Les déplacements atomiques induits par l'interaction électron-réseau conduisent toujours à abaisser l'énergie de l'électron : ces déplacements induisent un puit de potentiel dans lequel réside l'électron.

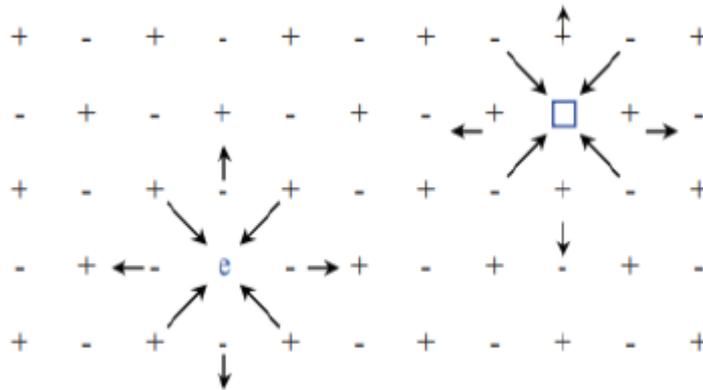


Figure I.13 : Représentation de la formation d'un polaron

Si le puit est suffisamment profond l'électron se trouve dans un état de telle manière il est incapable de quitter le site. Sachant que l'électron crée lui-même le piège, nous parlons alors d'auto-piège dans ce réseau. L'électron piégé ainsi que la polarisation qu'il accompagne constitue une entité appelée polaron.

Généralités sur les pérovskites

La taille du polaron dépend essentiellement de l'interaction entre l'électron et le réseau, nous pouvons distinguer deux types de polaron :

- ❖ Si l'interaction est forte la distorsion autour du porteur de charge est limitée aux atomes plus proches voisins : c'est **le petit polaron**.
- ❖ Si l'interaction est faible (polaron peu lié au réseau), la charge peut se déplacer facilement d'un site à l'autre. Elle n'entraîne que des petites réorganisations de la polarisabilité, le polaron se déplace sans contrainte comme une charge quasi-libre : c'est **le grand polaron**

Pour ce modèle, l'exposant "s" augmente avec l'augmentation de la température [24]. L'expression de "s" est la suivante :

$$s = 1 + \frac{4k_B T}{W_H - k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad \text{Eq (I.26)}$$

avec τ_0 : est le temps de relaxation, W_H : est l'énergie d'activation des polarons et k_B est la constante de Boltzmann.

L'expression de la conductivité par ce modèle de conduction est la suivante :

$$\sigma_{ac} = \frac{(\pi e)^2 k_B T \alpha^{-1} \omega [N(E_F)]^2 R_\omega^4}{12} \quad \text{Eq (I.27)}$$

où R_ω : est la distance du saut à une fréquence particulière (ω), $N(E_F)$: est la densité d'états près du niveau de Fermi et α^{-1} est l'extension spatiale du polaron.

A-V-3- Modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron (OLPT : Overlapping Large-Polaron Tunneling) :

Long [23] a proposé un mécanisme pour le modèle de tunnel de grand polaron où la valeur de l'énergie de saut est réduite. Cette énergie est donnée par l'expression suivante :

$$W_H = W_{H_0} \left(1 - \frac{r_0}{R}\right) \quad \text{Eq (I.28)}$$

avec [25] :

$$W_{H_0} = \frac{e^2}{4\epsilon r_0} \quad \text{Eq (I.29)}$$

La conductivité a pour expression dans ce modèle :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^4}{24} e^2 (k_B T)^2 N^2(E_F) \frac{\omega R_\omega^4}{2\alpha k_B T + W_{H_0} r_0 / R_\omega^2} \quad \text{Eq (I.30)}$$

(R_ω) c'est la distance de saut.

L'exposant "s" peut s'exprimer de la façon suivante :

$$s = 1 - \frac{8\alpha R_\omega + \frac{6W_{H_0}r_0}{R_\omega k_B T}}{\left(2\alpha R_\omega + \frac{W_{H_0}r_0}{R_\omega k_B T}\right)} \quad \text{Eq (I.31)}$$

avec r_0 est le rayon du grand polaron.

A-V-4- Modèle de saut de barrière corrélée (CBH : Correlated Barrier Hopping) :

Elliott [26] a proposé également un modèle de type CBH (saut corrélé à une barrière) qui consiste à un saut simultané de deux électrons au-dessus d'une barrière de potentiel séparant deux sites distants de R . La hauteur de la barrière de potentiel, pour passer d'un puits à un autre, est réduite par l'attraction coulombienne (**Figure I.14**).

Le paramètre "s", pour le modèle CBH, décroît avec l'augmentation de la température (T) et il peut être exprimé par la relation suivante :

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_m - k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad \text{Eq (I.32)}$$

avec W_m désigne l'énergie nécessaire pour déplacer un porteur de charge d'un site à un autre.

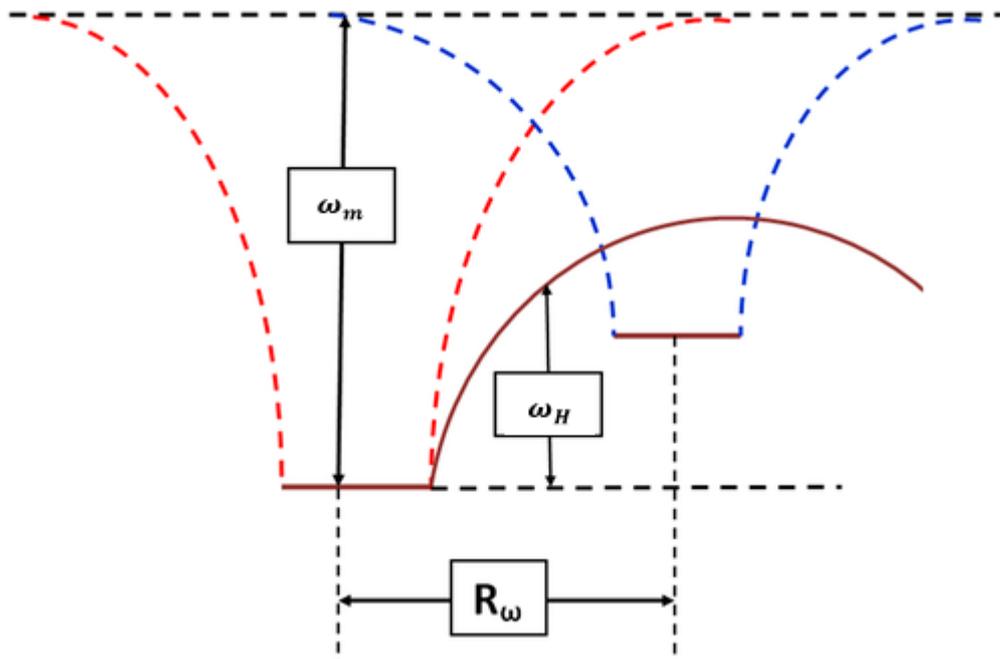


Figure I.14 : Illustration schématique de l'abaissement de la hauteur de la barrière pour deux centres chargés rapprochés sur le modèle CBH.

Partie B - Généralités sur les capteurs de gaz (introduction et principe de détection) :

Dans cette partie nous exposerons tout d'abord, les notions générales concernant les capteurs de gaz ainsi que les différents types de capteurs. Ensuite, nous nous intéresserons aux capteurs à base d'oxydes métalliques compte tenu de leurs performances. Enfin, nous détaillerons les mécanismes fondamentaux de la détection des gaz.

B-I- Généralités sur les capteurs de gaz :

Un capteur de gaz peut être présenté comme un dispositif qui réagit et nous avertit de la présence d'un gaz.

La surveillance et le contrôle de la pollution atmosphérique dans l'industrie nécessitent des dispositifs de transduction pour détecter le gaz. Ainsi, les mesures de la concentration de gaz sont réalisées par plusieurs techniques de mesure basées sur des principes physiques.

Par ailleurs, il y a des capteurs, basés sur la variation de la conductivité d'un semi-conducteur, très répandus dans les applications automobiles et la recherche scientifique pour leurs faibles coûts et leurs performances acceptables pour des détecteurs « simples » : Ces capteurs sont classés en fonction de leurs principes de détection :

- Les capteurs piézoélectriques : Le principe de détection repose sur la mesure de la fréquence lorsqu'une espèce gazeuse est absorbée à la surface.
- Les capteurs électrochimiques : Lors du contact avec un gaz cible via la membrane perméable de la cellule, une réaction d'oxydo-réduction aura lieu se traduisant par la création d'un courant (migration des ions (+) vers la cathode et les ions (-) vers l'anode).
- Les capteurs à conductance thermique : Ces détecteurs sont formés par deux résistances chauffantes comprises entre deux cellules de mesure. Une de ces cellules reçoit le gaz pur tandis que l'autre reçoit le gaz à la sortie de la colonne. La mesure du taux de variation de la conductivité thermique permet le calcul de la concentration du gaz.

Généralités sur les pérovskites

- Les capteurs à transistors à effet de champ (FET) : Ici, la modification du potentiel de surface qui se produit lors de l'adsorption du gaz accepteur ou donneur d'électron, se traduit par la variation de la concentration en porteur de charges au niveau du canal et par une modification de la conductance.
- Les capteurs optiques : Le principe de ce type de capteur est basé sur la transformation de l'information détectée sous forme d'un signal lumineux en un signal électrique.
- Les capteurs à base d'un semi-conducteur : Sa détection est basée sur la variation de la conductivité lors de la réaction du gaz avec l'oxygène adsorbé sur la surface du capteur.

B-II- Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :

B-II-1- Présentation :

Les capteurs à base d'oxydes métalliques sont très utilisés en raison de leur performance de point de vue sensibilité (le capteur doit être sensible même à une très faible quantité de gaz), stabilité et le faible coût de production. Généralement, un capteur de gaz à base d'oxyde métallique est constitué d'une couche sensible déposée sur un substrat sur laquelle sont déposées des électrodes de contact (**Figure I.15**).

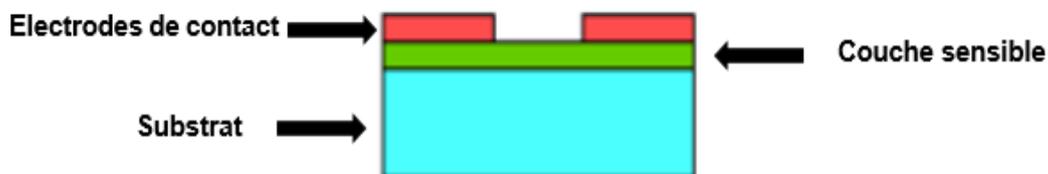


Figure I. 15 : Différents éléments d'un capteur à base d'oxyde métallique

- **La couche sensible** : Elle est construite à la base d'un oxyde métallique comme le ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂, etc....
- **Le substrat** : Il existe plusieurs substrats utilisés pour le dépôt des oxydes métalliques sensibles aux gaz, comme Al₂O₃, MgO, ZrO, quartz, verres ou d'autres céramiques.
- **Les électrodes de contact** : qui assurent un contact électrique avec la couche sensible pour mesurer sa réponse au gaz. Ces électrodes sont souvent en platine ou en or, mais nous pouvons aussi trouver des électrodes en tungstène ou en aluminium.

Généralités sur les pérovskites

Le fonctionnement des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique est basé sur le phénomène d'adsorption des molécules de gaz à la surface de la couche métallique. Cette adsorption induit une variation de la conductivité de la couche sensible, qui se traduit par des échanges des électrons et provoque par la suite des modifications de la résistance de la couche.

L'utilisation des oxydes métalliques dans la détection de gaz a été inventée en 1962, par Seiyama et *al.* [27] qui sont les premiers à proposer un capteur à base de ZnO pour la détection du gaz de pétrole liquéfié (GPL). D'autre part, le premier capteur à base de SnO₂, utilisé pour la détection des gaz explosifs et inflammables, a été inventé en 1998 par A. Katsuki et *al.* [28]. Depuis ces années, le nombre de travaux de recherche ne cesse d'augmenter afin d'améliorer les performances de ces capteurs.

Ces capteurs de gaz sont classés, selon le type de la couche semi-conductrice dans le (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Quelques capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.

Oxydes métalliques	Type	Gaz détecté
SnO ₂ [29, 30]	n	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
ZnO [31-36]	n	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène,
LaCoO ₃ [37]	p	Monoxyde de carbone
LaFeO ₃ [38]	p	Dioxyde de carbone
WO ₃ [39, 40]	n	Dioxyde d'azote, ammoniac
BaTiO ₃	p	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)

En général, les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques souffrent d'un manque de sensibilité et de sélectivité à température ambiante.

B-II-2- Les principales caractéristiques des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques :

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses principales caractéristiques : Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, la réversibilité, le temps de réponse et la reproductibilité. Ce sont ces performances que nous tentons de définir tout au long de notre étude.

B-II-2-a) La sensibilité statique :

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de celle de la concentration du gaz cible. Un capteur de gaz est dit sensible si pour une petite variation de concentration on obtient une réponse importante. La sensibilité est donnée en générale par la relation suivante :

$$S_i = \frac{\Delta R}{\Delta C_i} \quad \text{Eq (I.33)}$$

avec S_i : est la sensibilité au gaz i .

ΔR : est la variation de la réponse du capteur (résistance ou conductance, ...).

C_i : est la concentration du gaz i .

Pour une concentration donnée du gaz, la réponse est généralement donnée par la relation relative (R_{Rela}) ou celle fractionnelle (R_{Frac}) :

$$R_{Rela} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad \text{Eq (I.34)}$$

$$R_{Frac} = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{air}} \times 100 \quad \text{Eq (I.35)}$$

La réponse est souvent présentée sous une forme supérieure ou égale à 1. Pour cela, il arrive que les rapports des équations précédentes soient inversés, en fonction du type du matériau sensible (n ou p) et du type du gaz détecté (oxydant ou réducteur).

B-II-2-b) La sélectivité :

Elle est connue en générale comme étant la capacité d'un capteur à sélectionner un gaz en présence d'autres. Un capteur est dit sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz.

B-II-2-c) La stabilité :

Un capteur de gaz est dit stable quand pour des conditions fixes, il a la capacité de fournir des résultats reproductibles pendant un certain temps (une valeur de la ligne de base constante).

B-II-2-d) Le temps de réponse et de recouvrement :

Il s'agit de quantifier le temps qui met un capteur pour atteindre 90 % de sa réponse en régime permanent après un contact avec le gaz à détecter : c'est le **temps de réponse**, et le temps mis pour revenir à la configuration initiale (la ligne de base) une fois le gaz est évacué : c'est le **temps de recouvrement (Figure I.16)**.

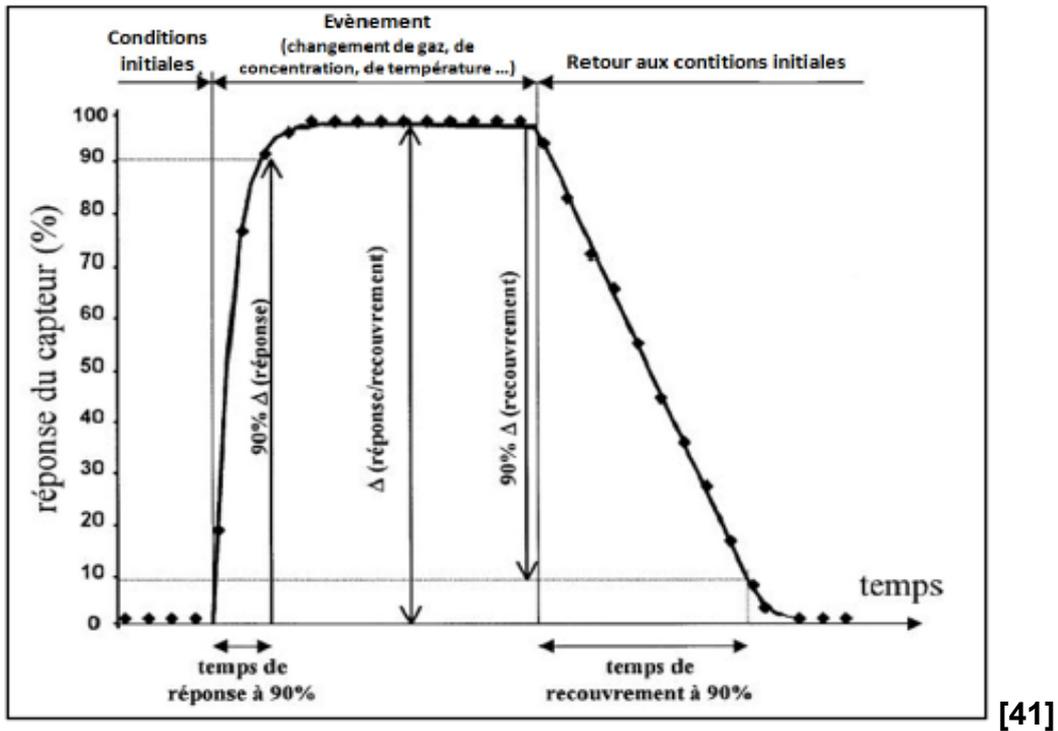


Figure I.16 : Temps de réponse et de recouvrement d'un capteur chimique.

B-II-2-e) La reproductibilité :

La reproductibilité d'un capteur de gaz est définie par la capacité de produire la même réponse en présence d'un même gaz. Ainsi, un système est dit reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre de mesures ou le temps entre les mesures (le temps de réponse et le temps de recouvrement).

B-III- Facteurs influençant les performances d'un capteur de gaz :

Nous nous intéressons dans cette partie à citer les facteurs qui influencent les performances d'un capteur à base d'oxydes métalliques. Ces facteurs sont liés à la morphologie, le dopage, la température....

B-III-1- Effet de dopage :

Pour résoudre le problème de manque de sensibilité et de sélectivité à température ambiante, les scientifiques introduisent le dopage comme solution. Le principe consiste à introduire un dopant (métal, métalloïde, polymère, oxyde métallique...) avec des faibles quantités. Il a été prouvé que les particules intégrées peuvent conduire à la réduction de la température de fonctionnement, l'augmentation de la sensibilité pour un gaz, l'amélioration de la sélectivité, de la stabilité et la diminution du temps de réponse [42-45].

Généralités sur les pérovskites

Le dopage est ainsi une solution très efficace pour diminuer la résistance du matériau et sa consommation d'énergie. Plusieurs travaux, dans notre équipe, ont étudié l'amélioration de la réponse du capteur à base du composé dopé par rapport à l'échantillon non dopé à la même température [46-49].

B-III-2- Effet de la température :

La sensibilité au gaz est fortement influencée par la température de fonctionnement du capteur de gaz qui permet de contrôler les réactions d'oxydo-réduction à la surface du matériau. L'augmentation de la température de fonctionnement favorise la chimisorption de certains gaz à la surface du matériau et conduit à l'amélioration de la réponse du capteur. Elle permet aussi d'améliorer la sélectivité du capteur.

Plusieurs études ont montré que la réponse d'un capteur augmente et atteint un maximum à une certaine température, dite optimale, puis diminue rapidement en augmentant la température (température optimale de fonctionnement).

B-III-3- La morphologie :

Plusieurs études ont montré que la réponse ou la sélectivité d'un capteur de gaz à base d'oxydes métalliques peut augmenter de manière remarquable avec la diminution de la taille des grains. Encore, la qualité de la couche d'un capteur de gaz peut être mesurée par la porosité de la surface : l'augmentation de la porosité permet d'augmenter le nombre des sites d'adsorption à la surface du capteur donc l'augmentation de sa réponse en présence d'un gaz.

Par conséquent, il est nécessaire de choisir une méthode de préparation qui garantit l'obtention d'une morphologie et une structure cristallographique convenables.

B-VI- Principe de détection d'un capteur :

Lorsqu'un capteur est mis en contact avec un gaz, une réaction d'adsorption des molécules de gaz aura lieu à la surface de la couche métallique. Cette adsorption repose sur des interactions entre le gaz à détecter et la couche sensible du capteur. Nous détaillerons dans la partie suivante les mécanismes réactionnels de surface afin de mieux comprendre le fonctionnement d'un capteur de gaz.

B-VI-1- Différents types d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est le mécanisme de fixation d'une molécule gazeuse sur la surface d'un solide (la couche sensible). En se basant sur les interactions entre les

adsorbats et absorbants (où les adsorbats sont des atomes, des ions ou des molécules qui se fixent sur une surface solide appelée adsorbant), nous distinguons les deux types suivants de l'adsorption :

B-VI-1-a) La physisorption ou l'adsorption physique :

Pour ce type d'adsorption, il y'a des faibles interactions de type Van der Waals et électrostatiques entre la couche sensible et les molécules d'espèces gazeuses. La molécule à adsorber (la molécule gazeuse) et l'adsorbant (solide) sont deux espèces indépendantes. Ainsi, la réaction se fait sans échange de charges et sans échange d'électrons, rendant la détection du gaz assez difficile.

B-VI-1-b) La chimisorption ou l'adsorption chimique :

Ce type d'adsorption est basé sur des interactions de forte énergie (des liaisons de types covalentes ioniques ou métalliques). Ces interactions forment l'un des pivots de la réaction de détection de gaz car l'échange d'électrons entre les espèces adsorbées et l'adsorbant entraîne des modifications des propriétés électroniques comme la résistance électrique. Ce type d'adsorption implique la présence d'un nombre de sites discrets d'adsorption à la surface du solide (contrairement à la physisorption).

B-VI-2- Adsorption d'oxygène :

Le principe de fonctionnement des capteurs à base de semi-conducteurs repose sur la variation de la conductivité. Le mécanisme réactionnel, qui se déroule entre le capteur et le gaz à détecter, se base sur les interactions entre ce gaz et les ions d'oxygène [50]. Les oxydes métalliques sont généralement constitués de nombreuses lacunes d'oxygène. Nous savons que la présence d'oxygène est nécessaire pour qu'un gaz soit détecté. Ainsi, nous pouvons conclure que l'oxygène est le précurseur de la réaction de détection et que sa présence est primordiale.

Selon la température de fonctionnement, l'oxygène est excité sous différentes formes O_2 , O_2^- , O^- et O^{2-} [51, 52] et d'après la littérature [53] nous pouvons distinguer ces différents intervalles de température :

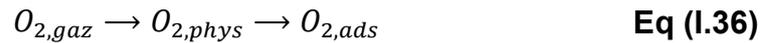
- À température ambiante (inférieur à 150 °C), l'oxygène est présent sous forme physisorbée O_2 mais il ne participe pas au mécanisme de détection [53].
- Pour une température supérieure à 150 °C, l'oxygène est chimisorbé et s'adsorbe sous forme O_{2ads}^- résultant d'un transfert d'électrons issus de la bande de conduction du matériau.

Généralités sur les pérovskites

- La dissociation du dioxygène nécessite des températures entre 200 °C et 450 °C afin d'obtenir des ions O^- (avec l'apparition de deux fois plus de charges négatives en surface $2O^-$).
- À une température supérieure à 450 °C, les ions d'oxygène vont migrer vers la surface et se désorber [53].

Les équilibres d'adsorption d'oxygène sont les suivants [54, 55] :

- **Physisorption de l'oxygène :**



- **Chimisorption de l'oxygène :**



Au cours de la réaction de chimisorption, un semi-conducteur de type n est caractérisé par un transfert des électrons de conduction vers la surface de l'oxyde métallique, formant une zone de charges d'espace appelée zone de déplétion. Ainsi, la conduction se déroule en dehors de cette zone et la résistance augmente. Alors que pour un semi-conducteur de type p , les électrons de la bande de valence sont transférés ce qui donne naissance à une zone d'accumulation des trous, la conduction est superficielle et la résistance diminue.

B-VI-3- Détection des gaz oxydants/réducteurs :

Les gaz cibles sont classés en deux catégories : oxydants ou réducteurs :

B-VI-3-a) Les gaz oxydants :

Les gaz oxydants, tels que l'ozone O_3 [56] et le dioxyde d'azote NO_2 [57], vont accepter des électrons de la bande de conduction du capteur.

Dans le cas d'une détection dans l'air, les espèces d'oxygène sont adsorbées à la surface du matériau et le gaz va interagir avec ces oxygènes et piéger des électrons. La détection des gaz est basée sur plusieurs mécanismes ce qui rend l'interprétation de cette réaction un peu délicate. En effet, une fois l'oxygène est désorbé, il y'a naissance des sites vides : sites d'adsorption.

Pour les semi-conducteurs de type n , où la conduction est principalement électronique, l'atome d'oxygène de ces gaz arrache les électrons de la couche sensible au lieu de les

libérer, ce qui entraîne une augmentation de la résistance (diminution de la conduction). La zone de charge d'espace devient plus épaisse suite à la diminution de la concentration des porteurs de charge.

En ce qui concerne les semi-conducteurs de type p , où la conduction est essentiellement lacunaire (lorsqu'une liaison est brisée par photon ou par agitation thermique, un électron devient libre et il est remplacé par un trou positif ou lacune). Un autre électron libéré par le même phénomène va occuper cette lacune et laisser à son tour un trou. Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons se déplacent dans le réseau alors que les trous eux semblent se déplacer uniquement), le gaz va capter les électrons de la bande de conduction, puis ceux de la bande de valence du matériau en laissant des trous. Ainsi, nous obtenons une augmentation de la concentration des lacunes et donc une augmentation de la conductivité en surface du matériau de type p .

B-VI-4-b) Les gaz réducteurs :

Les gaz réducteurs sont des donneurs d'électrons, tels que H_2 [58], CO [59], CO_2 [60], H_2S [61], NH_3 [62] et CH_4 [63]. Dans ce cas, nous avons l'effet inverse que celui des gaz oxydants, à savoir une augmentation du nombre d'électrons dans un semi-conducteur de type n et donc amélioration de la conductivité. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p , nous avons une diminution de la conductivité. Les gaz réducteurs interagissent avec l'oxygène adsorbé en surface et libèrent les électrons déjà capturés par ces derniers. Ils entraînent ainsi une réinjection des électrons dans le volume du matériau et donc une diminution (pour un semi-conducteur type n) ou une augmentation (pour un semi-conducteur type p) de la résistivité.

B-VI-4-c) Adsorption à la surface d'un semi-conducteur :

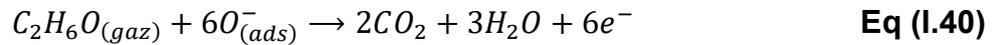
Les espèces adsorbées à la surface d'un semi-conducteur qui sont considérées comme des impuretés, apportent des modifications aux niveaux énergétiques du semi-conducteur (des niveaux d'énergie bien déterminés spécifiques de ces impuretés). Ainsi, il se produit une modification de la structure des bandes électroniques par l'apparition en surface de deux types de niveau : accepteur ou donneur, d'énergie E_a et E_d , respectivement.

B-VI-4-d) Adsorption de l'éthanol :

L'éthanol est un alcool de formule développée (C_2H_6O): c'est un liquide incolore, volatil et inflammable qui agit principalement sur le système nerveux. Dans la littérature,

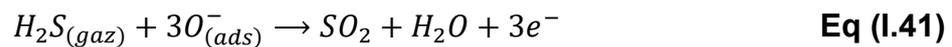
Généralités sur les pérovskites

plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés pour expliquer la dégradation de l'éthanol et la formation du gaz carbonique (CO_2) et l'eau (H_2O) suivant la réaction suivante [64] :



B-VI-4-e) Adsorption de H_2S :

L'hydrogène sulfuré (H_2S) est connu comme un gaz réducteur. Lorsque le capteur est exposé à ce gaz, il se produit immédiatement une réaction entre le gaz et les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du capteur, qui est suivie d'une libération des électrons dans la bande de conduction du capteur. Un nombre important de semi-conducteurs a été proposé pour réaliser des capteurs pour la détection de ce gaz [65]. Le mécanisme de la réaction entre la molécule de H_2S et les molécules d'oxygène adsorbées est le suivant [66] :



Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons développé en premier lieu, quelques généralités sur les pérovskites de type ABO_3 et particulièrement l'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$. Ensuite, nous avons étudié les propriétés diélectriques de ces matériaux. Enfin, nous avons présenté une brève description de la détection de gaz comme une principale application pour notre travail.

Dans le chapitre suivant, nous exposerons les méthodes d'élaboration ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

Références :

- [1] H. Zhang, C. Wei, Y. Huang, J. Wang, *Ultrason Sonochem*, 30 (2016) 61-69.
- [2] Y. Liu, X.F. Zhu, W. Yan, J. Membrane. Sci, 501 (2016) 53-59.
- [3] E. Ahvenniemi, M. Matveje, M. Karppinen, *Appl. Surf. Sci.*, 320 (2014) 838-842.
- [4] S. Yan, L. Wan, Y. Xue, Y. Wang, G. Shao, Z. Liu, *Sustain. Energy. Fuels*, 5 (2021) 995-1002.
- [5] A. Sakamaki, H. Ogihara, M.Y. Hirahara, H. Kurokawa., *RSC Adv.*, 11 (2021) 20313-20321.
- [6] D. Ji, C. Liu, Y. Yao, L. Luo, W. Wang, Z. Chen, *Nanoscale*, 13 (2021) 9952-9959.
- [7] C. Perca, Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-a}$ (où $a = 0$ et $0,5$). Université Paris XI. Thèse (2005).
- [8] C.B. Jurca, Synthèse et caractérisation de pérovskites double magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Université Paris XI. Thèse (2004).
- [9] A. Aydi, Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$). Université Bordeaux 1. Thèse (2005)
- [10] V. Goldschmidt. *Geochemistry*. Oxford University Press (1958).
- [11] *Catalysis by Ceria and Related Materials*". A. Trovarelli (ed). Imperial College Press (2002).
- [12] J.B. Goodenough, P.M. Raccah, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 1031.
- [13] S. Orlowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale. École Centrale de Lyon. Thèse (2003).
- [14] G. Kofod, Dielectric elastomer actuators. The Technical University of Denmark, Thèse (2001).
- [15] Z. Bao, L. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, CRC Press, (2007).
- [16] J. Mage, Origine des pertes dans les matériaux. *Revue générale de l'électricité* (Paris). 24 (1991) 24-31.
- [17] A. von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London (1995).
- [18] A.K. Jonscher *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric, (1983).
- [19] P. Debye "Polar Molecules", New York: Dover, (1929).
- [20] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 341.

- [21] D.W. Davidson, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 18 (1950) 1417.
- [22] A.R. Long, Adv. Phys., 31 (1982) 553-637.
- [23] H. Böttger, V.V. Bryskin, J. Phys. Stat. Sol., 678 (1976) 415.
- [24] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, L.C. Costa, J. Alloys Compd. 653 (2015) 506.
- [25] A. Ghosh. Phys. Rev. B., 41(1990) 1479.
- [26] S.R. Elliott, Philos. Mag., 36 (1977) 1291-1304.
- [27] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi, M. Nagatini, Anal. Chem, 34 (1962) 1502.
- [28] A. Katsuki, K. Fukui, Sens. Actuators B Chem., 52 (1998) 30-37
- [29] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, Z.L. Wang, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 1869-1871.
- [30] A. Komalkov, Y. Zhang, G. Chen, M. Moskovits, J. Adv. Mater., 15 (2003) 997-1000.
- [31] T. Gao, T.H. Wang, J. Appl. Phys., 80 (2005) 1451- 1454.
- [32] W.Y. Wu, J.M. Ting, P.J. Huang, Nanoscale Res. Lett., 4 (2009) 513.
- [33] Y. Chen, C.L. Zhu, G. Xiao, J. Nanotechnol., 17 (2006) 4537-4541.
- [34] Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Chu, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct., 36 (2007) 102-105.
- [35] Z. Jing, J. Zhan, J. Adv. Mater, 20 (2008) 4547.
- [36] Z. Bai, C. Xie, S. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, W. Xu, J. Xu, Sens. Actuators B Chem., 151 (2010) 107-113.
- [37] M. Ghasdi, H. Alamdari, Sens. Actuators. B. Chem., 148 (2010) 478-485.
- [38] X. Wang, H. Qin, L. Sun, J. Hu. Sens. Actuators. B. Chem., 188 (2013) 965– 971.
- [39] X. He, J. Li, X. Gao, L. Wang, Sens. Actuators. B. Chem., 93 (2003) 463-467.
- [40] V. Srivastava, K. Jain, Sens. Actuators. B. Chem., 133 (2008) 46-52.
- [41] F. Ménil. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry. 4 (2001) 899-904
- [42] A. Dey, Mater. Sci. Eng. B., 229 (2018) 206-217.
- [43] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 29 (2004) 111-188.
- [44] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, Mater. Sci. Eng. C., 19 (2002) 105-109.
- [45] L. Zhu, W. Zeng, Sens. Actuators. A. Phys., 267(2017) 242-261.

- [46] S. Smiy, H. Saoudi, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, K. Aguir, Chem. Phys. Lett., 735 (2019) 136765.
- [47] S. Smiy, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, M. Bendahan, K. Aguir, J. Alloys. Compd., 829 (2020) 154596.
- [48] A. Benali, S. Azizi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, Ceram. Int., 40 (2014) 14367-14373.
- [49] H. Saoudi, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, K. Aguir, R. Hayn, J. Alloys Compd. 731 (2018) 655-661.
- [50] P.P. Sahay, R.K. Nath, Sens. Actuators B Chem., 133 (2008) 222-227.
- [51] T.J. Hsueh, Y.W. Chen, S.J. Chang, S.F. Wang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, T.S. Lin, I.C. Chen, Sens. Actuators B Chem., 125 (2007) 498-503.
- [52] H.N. Le, A.E. Seong, K.H. Jin, K.D. Jin, J. Korean Phys. Soc., 57 (2010) 1784-1788.
- [53] H. Saoudi. Synthèse et caractérisation des matériaux $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) :application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO . Université de Sfax. Thèse (2018).
- [54] E. Cao, Y. Yang, T. Cui, Y. Zhang, W. Hao, L. Sun, H. Peng, X. Deng, App. Sur. Sc., 393 (2017) 134
- [55] J. Qin, Z. Cui, X. Yang, S. Zhu, Z. Li, Y. Liang, Sens. Actuators. B. Chem., 209 (2015) 706.
- [56] S. Mills, B. Lee, V. Misra, IEEE Sens. J., (2017) 1-3.
- [57] Z. Zhang, M. Haq, Z. Wen, Z. Ye, L. Zhu, Appl. Surf. Sci., 434 (2018) 891-897.
- [58] Y. Shi, H. Xu, T. Liu, S. Zeb, Y. Nie, Y. Zhao, C. Qin, X. Jiang, Mater. Adv., 2 (2021) 1530-1569.
- [59] A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, Sens. Actuators. B. Chem., 250 (2017) 679-685.
- [60] S.S. Bhande, R.S. Mane, A.V. Ghule, S.H. Han, Scr. Mater., 65 (2011) 1081-1084.
- [61] A.F.S. Abu-Hani, Y.E. Greish, S.T. Mahmoud, F. Awwad, A.I. Ayesh, Sens. Actuators B Chem., 253 (2017) 677-684.
- [62] R. Tian, P. Ji, Z. Luo, J. Li, J. Sun, New J. Chem., 45 (2021) 10240-10247.
- [63] Q. Zhou, Z. Lu, Z. Wei, L. Xu, Y. Gui, W. Chen, Front. Chem., 6 (2018) 194.
- [64] X. Liu, B. Cheng, H. Qin, P. Song, S. Huang, R. Zhang, J. Hu, M. Jian. J. Phys. Chem. Solids., 68 (2007) 511–515.

Généralités sur les pérovskites

[65] X. Zhou, Q. Cao, H. Huang, P. Yang, Y. Hu, Mater. Sci. Eng. B. Solid. State. Mater. Adv. Technol., 99 (2003) 44-47.

[66] S. Bai, C. Chen, D. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, C.C. Liu, Sens. Actuators. B. Chem., 204 (2014) 754.

Méthodes d'élaboration

et

Techniques de

Caractérisation

CHAPITRE II

SOMMAIRE

I- Introduction :	42
II- Les méthodes d'élaboration :	42
II-1- Principe de la méthode Sol-Gel :	42
II-2- Principe de la méthode d'Auto-combustion :	43
III- Techniques de caractérisation :	45
III-1- Diffraction des rayons X :	45
<i>III-1-a) Principe de fonctionnement :</i>	<i>45</i>
<i>III-1-b) La méthode des poudres ou de Debye Scherrer :</i>	<i>46</i>
<i>III-1-c) Traitement des données :</i>	<i>48</i>
III-2- Microscope Electronique à Balayage (MEB) :	50
III-3- La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :	51
III-4- Microscope électronique à transmission (MET) :	52
III-5- Microscope à Force Atomique (AFM) :	53
III-6- Spectroscopie Raman :	54
III-7- Mesures par spectroscopie d'impédance complexe :	56
<i>III-7-a) Principe de mesure :</i>	<i>56</i>
<i>III-7-b) Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent :</i>	<i>57</i>
III-8- Système de mesure des capteurs de gaz :	58
IV-Conclusion :	59
Références :	60

I- Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de décrire les méthodes de préparation des échantillons et les techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. D'abord, nous présenterons les méthodes d'élaboration des matériaux synthétisés au sein de notre Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) à la Faculté des Sciences de Sfax. Nous donnerons ensuite une description des différentes techniques de caractérisation, tels que la Diffraction des Rayons X (DRX), le Microscope Electronique à Balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy), le Microscope Electronique à Transmission (MET), le Microscope à Force Atomique (AFM), la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'impédance utilisée pour la réalisation des mesures diélectriques. Nous clôturerons ce chapitre par la présentation du banc de mesure servi à l'accomplissement des mesures de capteurs de gaz.

II- Les méthodes d'élaboration :

II-1- Principe de la méthode Sol-Gel :

La méthode sol-gel est l'une des voies chimiques la plus utilisée pour la préparation des matériaux de type oxyde métallique, tels que les céramiques et les verres. Elle consiste à transformer un sol (qui est une suspension stable des particules dispersées dans une phase liquide) en un gel dit humide. Ce gel est transformé, après l'élimination des solvants, en une matière sèche amorphe (un aérogel).

Le procédé sol-gel présentent plusieurs avantages, à savoir **[1]** :

- ❖ Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être obtenus à basse température.
- ❖ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous plusieurs formes : couches minces, poudres fines et matériaux massifs.
- ❖ Grande pureté et homogénéité des matériaux.

Cette méthode consiste à mélanger les précurseurs, en proportions stœchiométriques, dans l'éthylène glycol et l'acide citrique. Dans un premier temps, l'acide citrique est introduit, de façon que le rapport molaire acide citrique /nitrate soit égal à 1:2, suivi de l'addition de l'éthylène glycol comme agent de polymérisation. Le chauffage et l'agitation magnétique du mélange obtenu sont maintenus afin d'obtenir un mélange homogène et garantir la polymérisation lente du liquide.

Au cours de la polymérisation, l'eau continue à être éliminée et nous obtenons le gel. En augmentant la température jusqu'à 170 °C, le gel commence à se décomposer. Le produit amorphe obtenu, se présente sous forme de cendres. Après un premier broyage et pressage, les poudres obtenues ont été calcinées à 300, 600 et 800 °C pendant 12, 12 et 3 heures, respectivement, pour obtenir la poudre de nos composés (**Figure II.1**).

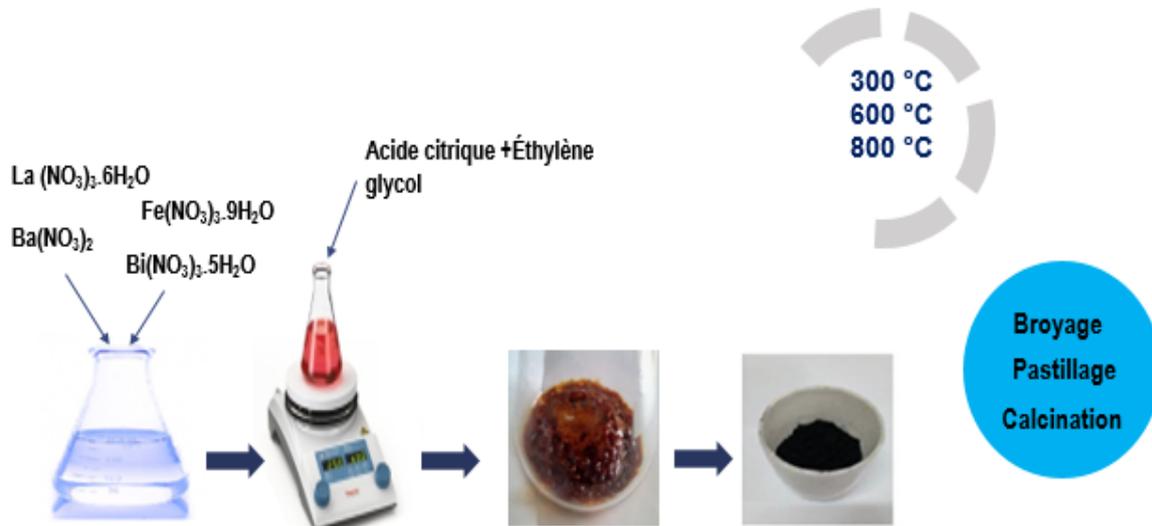


Figure II.1 : Protocole de synthèse par voie sol-gel.

II-2- Principe de la méthode d'auto-combustion :

Cette méthode de préparation présente presque les mêmes étapes que celles de la méthode sol-gel. Elle a été utilisée pour la première fois par Chick en 1990 pour synthétiser des poudres des manganites. L'auto-combustion est appelée aussi "Glycine-Nitrate Process".

Le processus de cette méthode est basé essentiellement sur la réalisation d'une réaction hautement exothermique entre les réactifs en présence d'un agent chélatant dit combustible pour produire une flamme due à une combustion spontanée qui donne alors le produit souhaité. Notons que cette méthode s'effectue dans une atmosphère ouverte d'air ou d'oxygène.

Récemment, nous avons utilisé un mélange de nitrates avec différents combustibles (spécialement le glycine) pour la préparation d'un grand nombre d'oxydes vue l'excellente solubilité des nitrates dans l'eau distillée. Les produits obtenus peuvent nécessiter davantage de chauffage (comme dans le cas de la méthode Sol-Gel) afin d'obtenir le produit souhaité. La glycine, de formule générale **NH₂CH₂COOH**, est un acide aminé susceptible de rendre la réaction d'auto-combustion très exothermique. Il

est important de mentionner que le rapport molaire Glycine/Nitrate (G/N) doit être compris entre 0,333 et 1 [2].

Dans une première étape, tous les précurseurs sont soigneusement pesés et mélangés dans l'eau distillée et la solution subit une agitation magnétique constante afin d'assurer l'homogénéité. Cette solution est par la suite chauffée à 70 °C jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse, appelée Gel. Suite à l'augmentation de la température de chauffage à 200 °C, une réaction exothermique se déclenche et le gel se transforme instantanément en mousse solide sous forme de cendre qui sera broyée après combustion pour obtenir la poudre finale. Dans ce travail, la cendre obtenue a été bien broyée et calcinée à 700 °C seulement pendant 30 min. Le protocole adopté est présenté dans la **Figure II.2**.

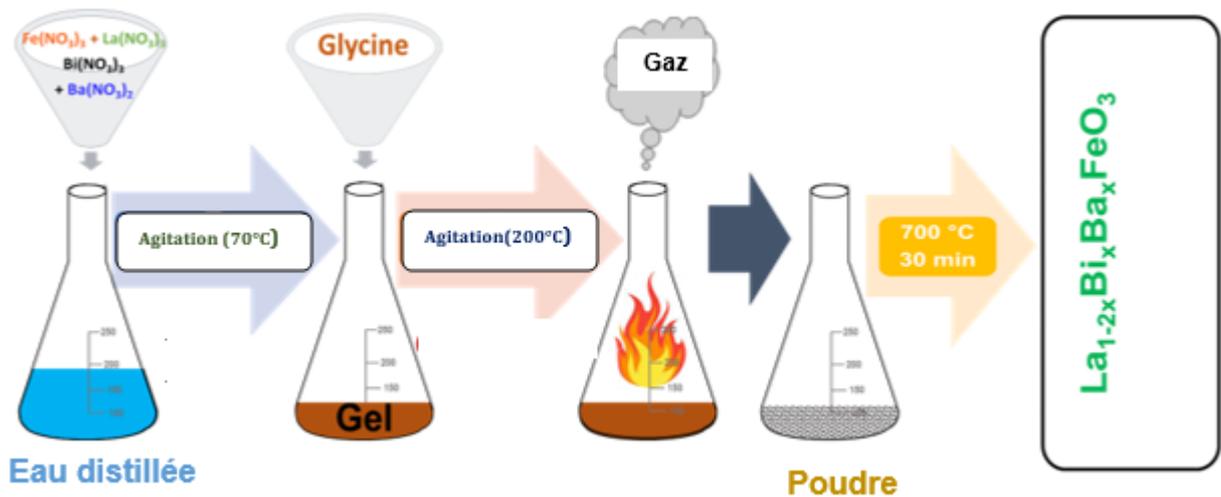


Figure II.2: *Protocole de la méthode auto-combustion.*

La préparation des échantillons par la méthode d'auto-combustion est prometteuse pour notre travail car elle est très rapide, ne nécessite pas beaucoup de moyens et permet aussi d'affranchir d'autre recuit. Les matériaux obtenus sont bruts et nanométriques. D'autre part, plusieurs paramètres, tels que le chélatant et le rapport molaire, peuvent être contrôlés ou ajustés pour garantir la taille nanométrique des particules.

Dans la **Figure II.3**, nous présentons les outils expérimentaux qui sont utilisés dans la synthèse des différents matériaux.



Figure II.3: Outils d'élaboration.

III- Techniques de caractérisation :

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans ce travail pour les études structurale, morphologique et diélectrique.

III-1- Diffraction des rayons X :

La diffraction des RX est une technique universelle utilisée pour identifier la nature et la structure des produits obtenus. En effet, cette technique s'applique aux milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments...) caractérisés par un arrangement périodique et ordonné.

III-1-a) Principe de fonctionnement :

La technique de diffraction des RX a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. Elle consiste à envoyer des rayons X monochromatiques sur un échantillon d'angle d'incidence θ par rapport à la surface. Les rayons X interagissent avec la matière et ils sont diffusés par les atomes du réseau cristallin. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux et forment une image de diffraction sur le détecteur. Ces interférences vont être constructives si elles respectent la relation de Bragg [3] (Figure II.4) :

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

où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est l'ordre d'interférence et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Ainsi, pour que la diffraction aura lieu, il faut que la longueur d'onde λ du faisceau incident soit du même ordre de grandeur que les distances interatomiques du réseau cristallin (de l'ordre de l'Angström).

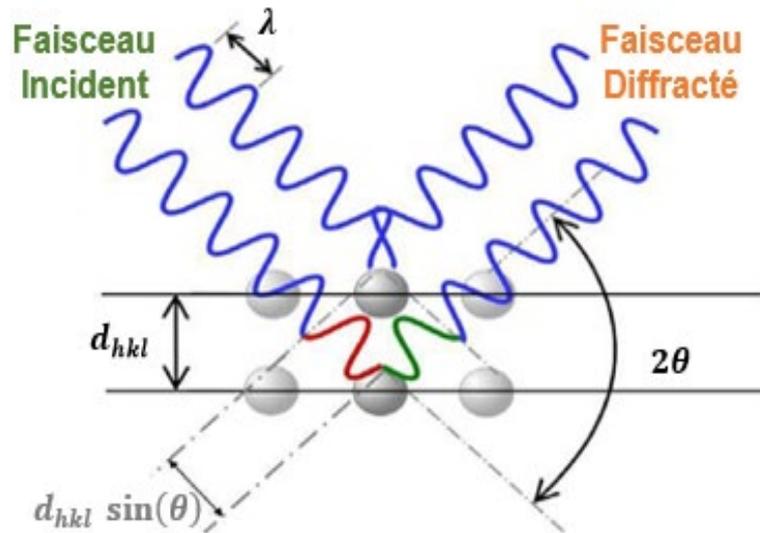


Figure II.4: Principe de la loi de Bragg.

III-1-b) La méthode des poudres ou de Debye Scherrer :

Les diffractogrammes des rayons X de nos échantillons ont été réalisés en utilisant un diffractomètre "Bruker 8D" au Département de Physique de l'Université de Coimbra, Portugal et diffractomètre "Siemens D5000" au Département de Chimie de l'Université d'Aveiro, Portugal (**Figure II.5**). Ce diffractomètre est composé de trois parties : le tube de rayons X, le porte échantillon et le capteur. Les RX sont produits lors de l'impact des électrons accélérés par un champ électrique sur une cible appelée l'anticathode. Dans les meilleurs cas, 1 % de l'énergie incidente est transformée en rayons X et les 99% restants se transforment en chaleur, ce qui exige l'installation d'un système de refroidissement adéquat à la sortie du tube.

Les enregistrements obtenus sont sous forme des graphiques où l'intensité mesurée est portée en fonction de sa position (θ ou 2θ) selon le type de diffractomètre utilisé : $\theta - \theta$ ou $\theta - 2\theta$ (**Figure II.6**) :

- ❖ **Diffractomètre type $\theta - \theta$** : où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ alors que l'échantillon reste fixe.
- ❖ **Diffractomètre type $\theta - 2\theta$** : où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplacent d'un angle θ et d'un angle 2θ , respectivement

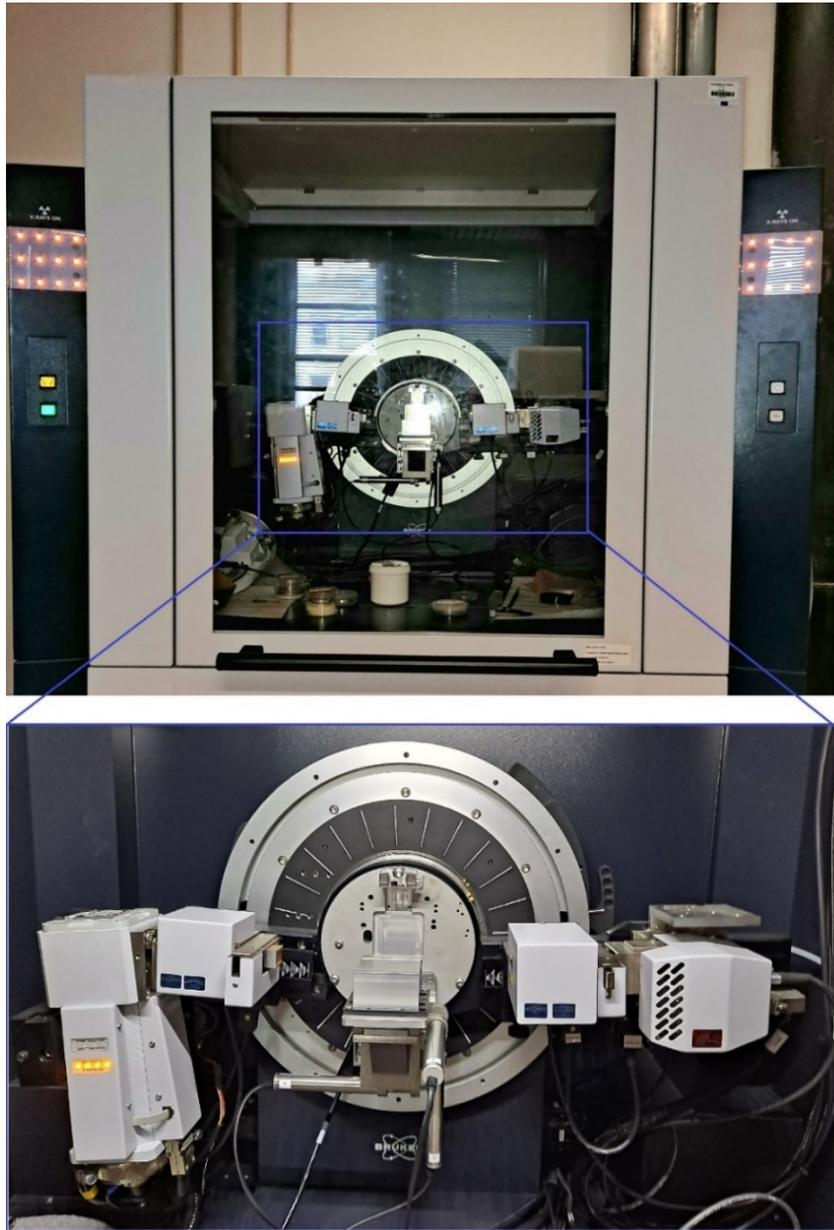


Figure II.5 : Schéma du diffractomètre Bruker 8D.

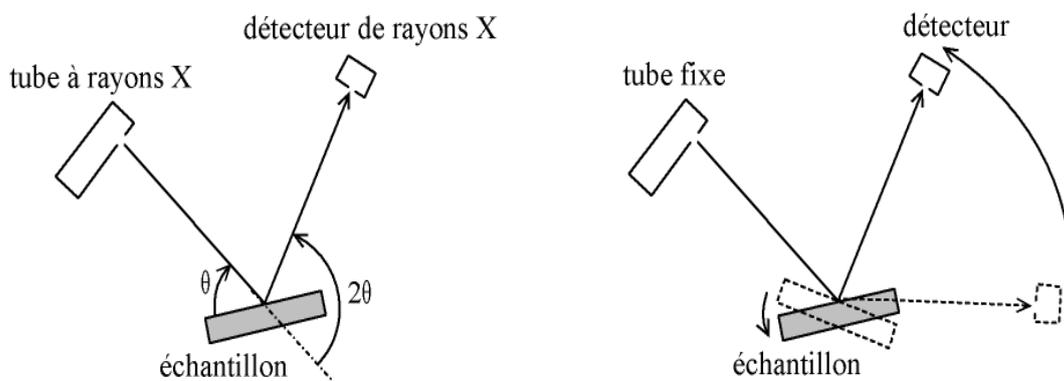


Figure II.6 : Les diffractomètres $\theta - \theta$ et $\theta - 2\theta$.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre $\theta - 2\theta$, utilisé dans le cas de nos mesures, est schématisé dans la **Figure II.7**, où l'échantillon sous forme de poudre déposé sur une lame (porte échantillon), est placé au centre d'un cercle gradué, appelé goniomètre. Ce goniomètre présente 2 moteurs pour faire tourner le détecteur et la porte échantillon. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ le détecteur couplé à cet échantillon tourne d'un angle 2θ et reçoit les rayons diffractés. Alors, le détecteur envoie un nombre d'impulsions vers l'enregistreur et nous obtenons ainsi les positions des raies, caractéristiques de la phase cristalline déposée, en fonction de 2θ et leurs intensités relatives.

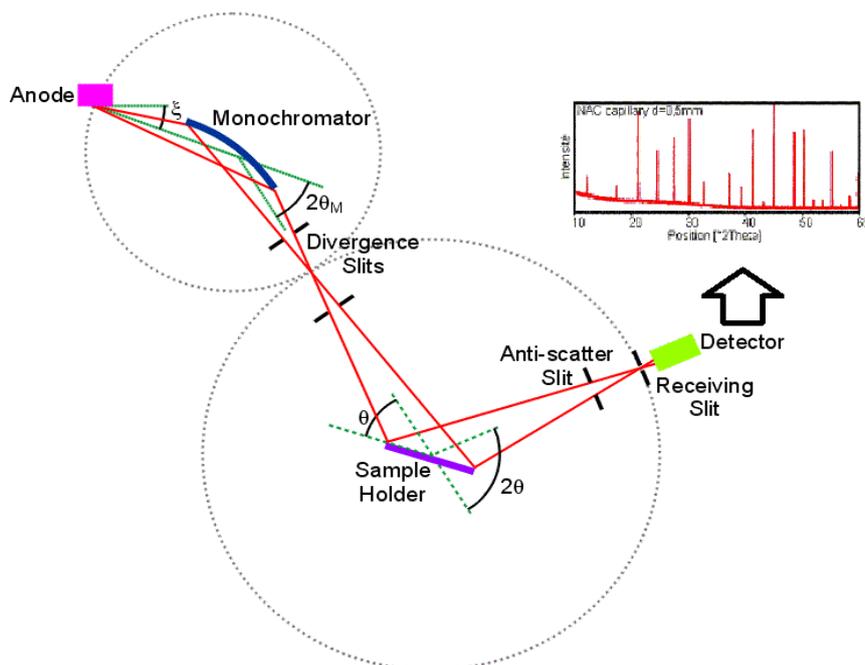


Figure II.7 : Principe du diffractomètre à poudre.

III-1-c) Traitement des données :

La méthode de Rietveld [4] est une technique d'affinement de profil proposée par H. Rietveld en 1969. C'est la méthode la plus courante d'analyse des diffractogrammes de rayons X. Le principe de cette technique consiste à comparer le diffractogramme calculé à celui observé, en tenant compte des intensités diffractées et de la globalité profil du diffractogramme, prenant comme variables les paramètres de profil (caractéristiques instrumentales, fonction de profil, paramètres de maille) et les paramètres structuraux (positions atomiques, occupations des sites). Cependant, il s'agit d'une méthode d'affinement de moindre carré, elle repose entièrement sur une hypothèse structurale de départ.

La stratégie d'analyse des diffractogrammes de poudre est détaillée ci-dessous en trois étapes.

Étape n°1 : Le programme d'affinement FULLPROF [5,6] est d'abord utilisé comme un outil d'ajustement de profil. Les différentes phases préalablement identifiées sont introduites dans l'ordre de leur importance. Les objectifs de cette première étape sont :

- ❖ La détermination de la fonction de profil qui décrit exactement le profil des réflexions de Bragg (choix de la forme des pics pour chaque phase). Le logiciel FULLPROF offre le choix entre plusieurs fonctions analytiques de profil des raies (Gaussienne, Lorentziennes, Lorentziennes modifiées, pseudo-Voigt, triple pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hastings,). Dans ce manuscrit, une fonction de type pseudo-Voigt est utilisée pour décrire le profil des raies obtenues.
- ❖ L'ajustement du fond continu : Background.
- ❖ La détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de l'angle θ .

La contribution instrumentale est décrite par l'équation suivante :

$$H^2 = U(\tan \theta)^2 + V(\tan \theta) + W \quad \text{Eq (II.2)}$$

où H désigne ici la largeur à mi-hauteur de la raie et U, V et W sont des paramètres ajustables.

Étape n°2 : Après la première étape d'affinement de profil, nous introduisons les positions atomiques des différentes phases. Cette deuxième étape d'affinement, appelée affinement structural, consiste à affiner les positions atomiques, les facteurs d'occupation, les facteurs Biso, Bov....

Étape n°3 : à la fin de la deuxième étape, tous les paramètres précédents sont alors affinés pour assurer une convergence correcte de l'affinement.

La qualité de l'affinement est évaluée par plusieurs facteurs qui peuvent être divisés en deux groupes :

Les facteurs d'accord de profil : $R_p (< 10)$, $R_{wp} (< 15)$, R_{exp} et χ^2 (tend vers 1).

Les facteurs d'accord de structure : R_B et R_F .

Les fichiers d'entrées nécessaires sont :

- i. Un fichier qui contient le spectre à affiner et les données de mesure (**.dat**).
- ii. Un fichier contenant les paramètres des phases à affiner dans lequel l'utilisateur doit consigner toutes les données cristallographiques (**.pcr**).

III-2- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant de produire des images de haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Le principe de fonctionnement de MEB est illustré dans la **Figure II.8**:

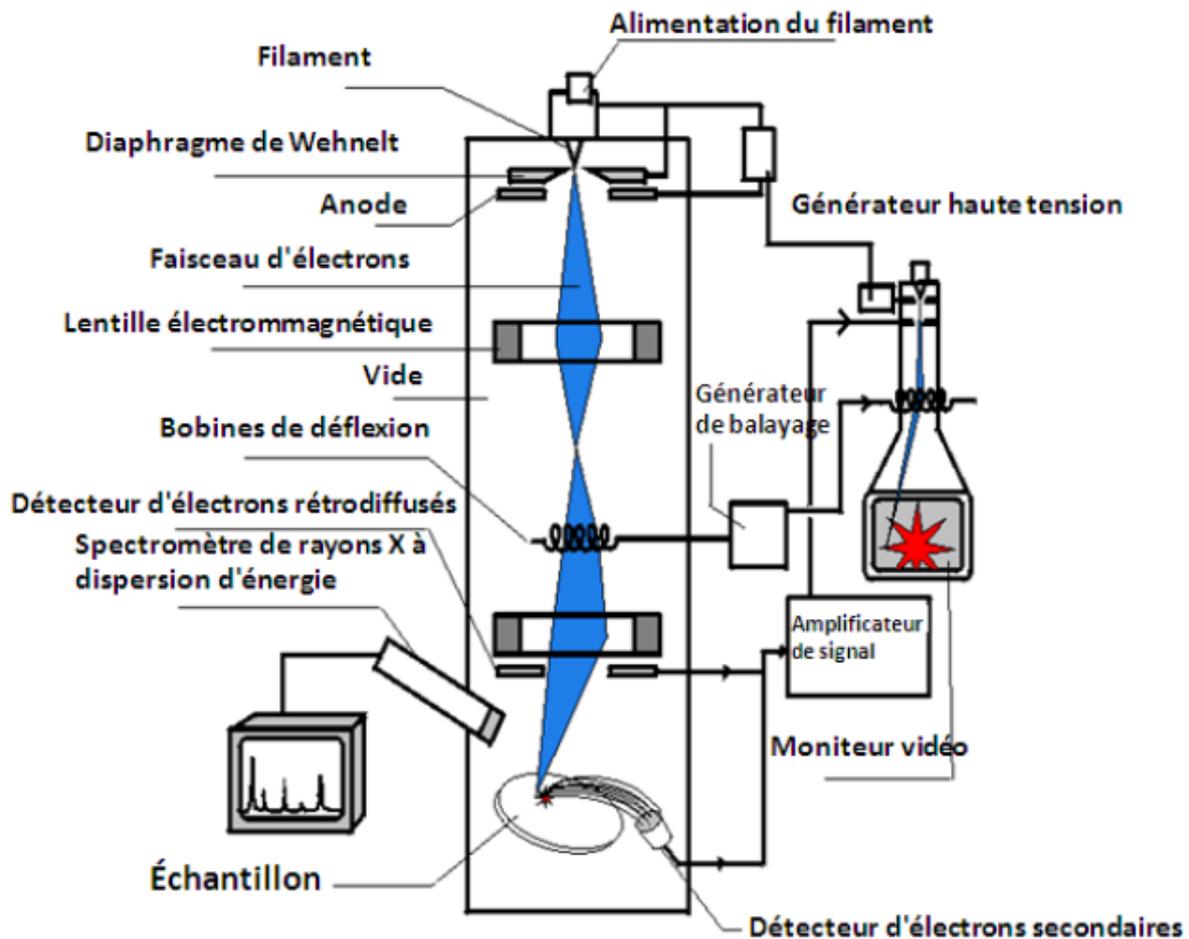


Figure II.8 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage fonctionne comme suit : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique, est focalisé à l'aide des lentilles magnétiques, balaye la surface de l'échantillon qui en réponse réémet des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (**Figure II.9**).

À cause de leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel. Ensuite, ils sont recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

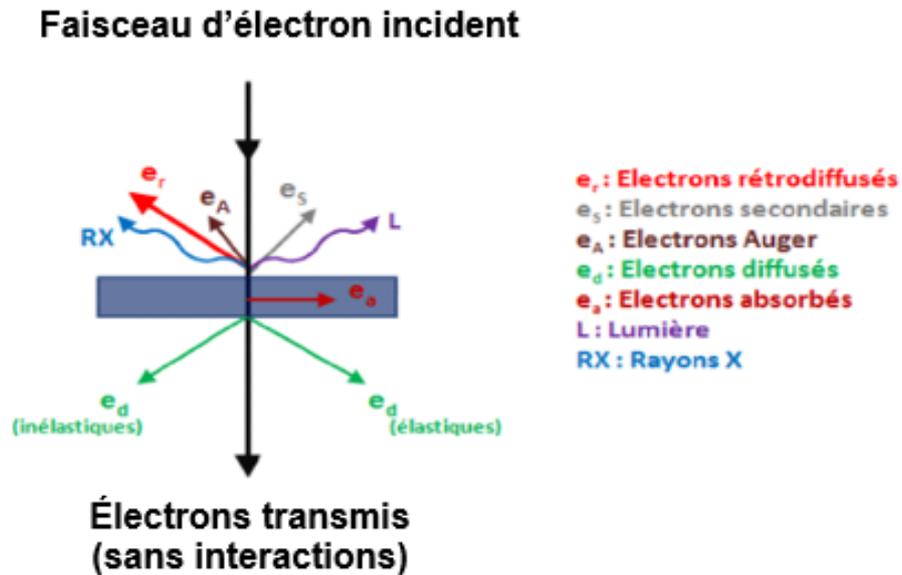


Figure II.9: Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons.

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction quasi-élastique entre les électrons du faisceau primaire et les noyaux des atomes de l'échantillon qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ces électrons possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électron est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

III-3- La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) :

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) est couplée au MEB permettant la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau des électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensités variables, caractéristiques des éléments métalliques en présence.

III-4- Microscope électronique à transmission (MET) :

Principe de fonctionnement :

Le principe d'un microscope électronique à transmission est basé sur l'analyse des électrons ayant traversés un échantillon où la couche de l'échantillon doit être nanométrique pour garantir la transmission des électrons. D'abord, ces électrons sont accélérés par un champ électrique. Ensuite, ils sont focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques (**Figure II.10**).

Le faisceau des électrons qui interagit avec l'échantillon, est mesuré par un détecteur permettant de former une image de l'échantillon.

Ce type d'appareil offre la possibilité de travailler dans l'espace réel en mode image mais aussi dans l'espace réciproque en mode diffraction par aires sélectionnées.

Résolution :

La résolution maximale de ces microscopes est de l'ordre de 0,1 nm. Ceci signifie qu'une image produite par un MET permet de différencier distinctement 2 points séparés de moins de 0,1 nm.

Grossissement : $\approx 500\ 000$.

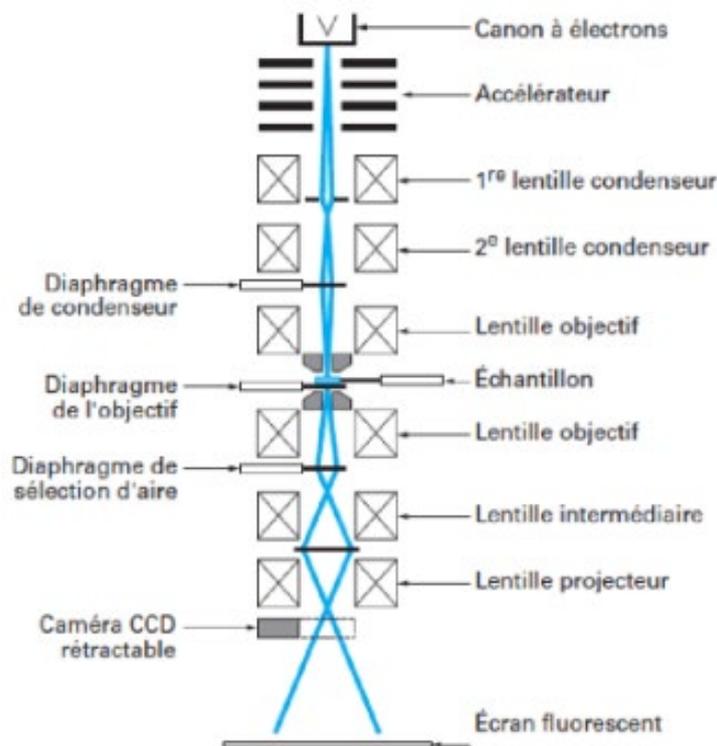


Figure II.10 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

III-5- Microscope à Force Atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique est un outil d'analyse de relief à l'échelle atomique, capable de donner une cartographie de la surface d'un échantillon.

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'une pointe à l'extrémité d'un levier souple qui balaye la totalité de la surface de l'échantillon. Ce levier est branché sur une cale piézo-électrique capable de se déplacer dans les trois directions de l'espace (**Figure II.11**).

Le principe de mesure est basé sur les interactions de type Van Der Waals qui se produisent entre la surface de l'échantillon et une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier et quand la pointe ressent l'interaction de l'échantillon, le levier dévie et la déflexion de son extrémité est mesurée. Encore, le faisceau réfléchi sur le levier, s'écarte du centre d'une photodiode à quatre quadrants et nous pouvons mesurer la déflexion du levier ce qui revient à mesurer la force appliquée sur la surface par la pointe.

Il y'a trois modes de fonctionnement du microscope électronique à force atomique : le mode contact, le mode non-contact et le mode tapping. Dans notre cas, le mode utilisé est le mode contact car la pointe AFM est en contact direct avec l'échantillon.

Les images obtenues sont en forme 3D ou 2D, à partir desquelles nous pouvons bien observer la morphologie de surface et aussi déterminer la valeur de la rugosité qui est un facteur lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle et l'état de la surface des couches déposées.

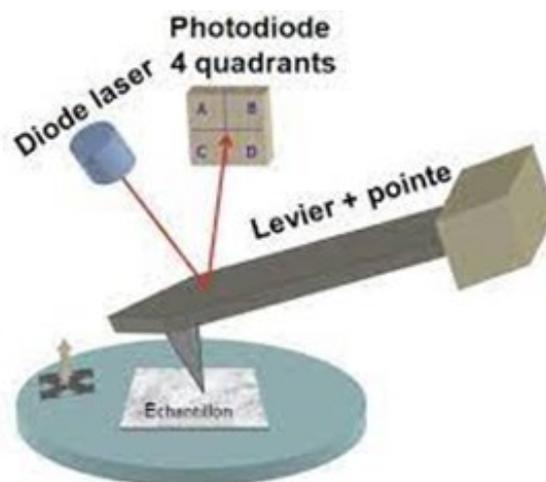


Figure II.11 : Représentation schématique d'un Microscope à Force Atomique.

III-6- Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman, ou l'effet Raman, a été découvert en 1928 par le physicien Sir Chandrashekhara Ventaka Raman et son étudiant Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan [7]. Ce phénomène, basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, est couramment utilisé pour étudier autant les substances organiques qu'inorganiques jusqu'au niveau moléculaire.

Selon la mécanique quantique, un électron confiné dans un atome, un ion ou une molécule ne peut qu'avoir certaines valeurs d'énergie contrairement à un électron libre, (peut prendre une infinité de valeurs d'énergie). Nous disons alors que son spectre en énergie est quantifié. La **Figure II.12** montre les énergies accessibles à l'électron dans chaque cas.

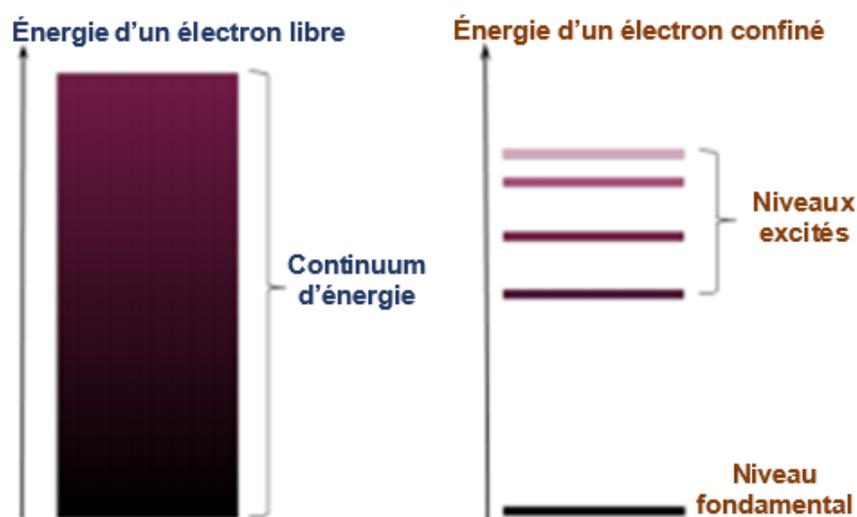


Figure II.12 : Les énergies accessibles pour un électron libre et un électron confiné

L'électron peut passer à un niveau supérieur en absorbant une quantité précise d'énergie qui lui permet de faire cette transition. Cette énergie externe peut être un photon que nous envoyons sur l'électron. L'énergie E d'un photon est donnée par la formule :

$$E = h\nu \quad \text{Eq (II.3)}$$

avec $h \approx 6.63 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon incident.

Il existe plusieurs types de spectroscopie qui se distinguent par la nature de l'interaction entre le photon incident et l'électron de la molécule.

Les deux types les plus intéressants sont les suivants :

- Diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : les molécules excitées reviennent à leur niveau fondamental. Ce retour s'accompagne d'une émission des photons ayant la même énergie du faisceau incident E_0 .
- Diffusion inélastique ou diffusion Raman : une faible proportion des molécules excitées ne revient pas à l'état initial. Comme pour la diffusion Rayleigh. Ces molécules émettent des photons mais leur énergie est différente de celle du faisceau incident. Deux cas sont alors possibles :
 - Si le niveau d'énergie atteint est plus faible, on parle de diffusion Stokes.
 - Si le niveau d'énergie est plus élevé, on parle de diffusion anti-Stokes, les photons émis étant moins nombreux.

Les spectres Raman sont exprimés en nombres d'ondes, dont l'unité est l'inverse d'une longueur d'onde (cm^{-1}).

L'appareillage utilisé pour enregistrer les spectres Raman de nos échantillons est un spectromètre Horiba-Jobin Yvon de rayonnement à 632,8 nm d'un laser He-Ne (**Figure II.13**).

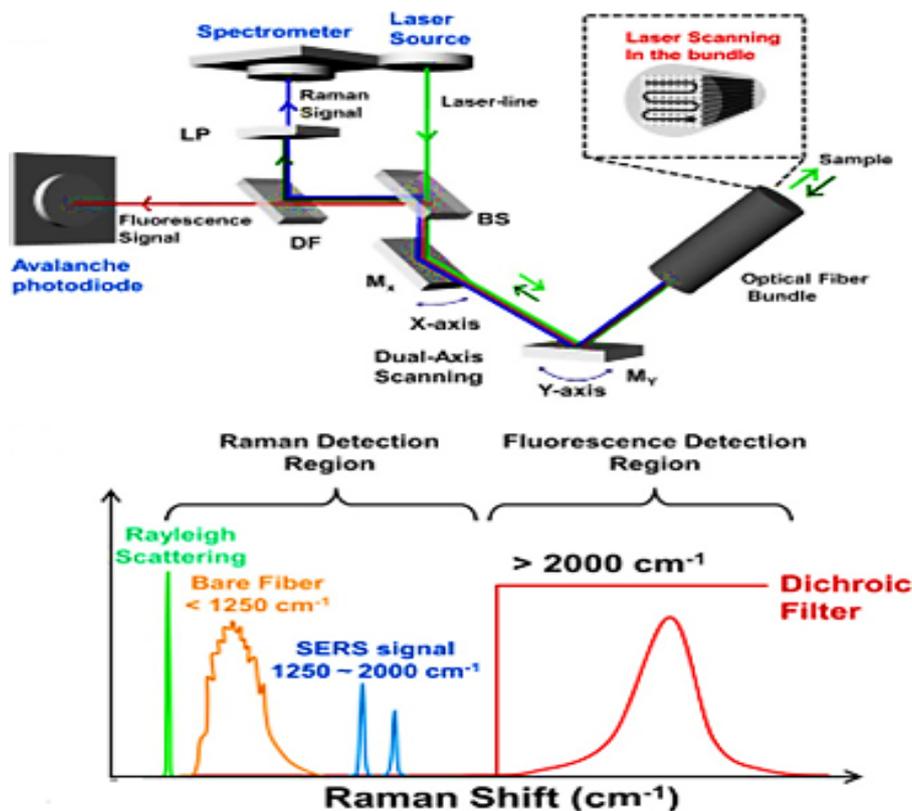


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

III-7- Mesures par spectroscopie d'impédance complexe :

Les propriétés diélectriques des composés, telles que la permittivité relative, le facteur de pertes et la conductivité électrique peuvent être étudiées par la mesure de l'impédance électrique d'un condensateur soumis à une tension sinusoïdale.

III-7-a) Principe de mesure :

Le concept d'impédance électrique a été inventé par Oliver Heaviside en 1880. Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale d'entrée (perturbation) $U(\omega)$ (de faible amplitude et de fréquences f (de pulsation $\omega = 2\pi f$)) sur un matériau disposé entre deux électrodes et l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant réponse (courant sinusoïdal $I(\omega)$ qui circule dans le matériau). L'impédance électrique est donc le rapport entre la tension alternative sinusoïdale appliquée et l'intensité du courant résultant selon l'équation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}} \quad \text{Eq (II.4)}$$

ou encore :

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) \quad \text{Eq (II.5)}$$

où U_0 et I_0 sont les amplitudes de la tension et du courant, respectivement, et φ est le déphasage angulaire.

Encore, l'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif car nous pouvons trouver : l'admittance complexe (Y^*), la permittivité complexe (ϵ^*) et le module complexe (M^*). Les relations entre ces paramètres sont indiquées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Relation entre les fonctions Z^* , M^* , Y^* et ϵ^* .

	M^*	Z^*	Y^*	ϵ^*
M^*	-	$(i\omega C_0)Z^*$	$(i\omega C_0)Y^*$	$1/\epsilon^*$
Z^*	$M^*/(i\omega C_0)$	-	$1/Y^*$	$1/[(i\omega C_0)\epsilon^*]$
Y^*	$(i\omega C_0)/M^*$	$1/Z^*$	-	$(i\omega C_0)\epsilon^*$
ϵ^*	$1/M^*$	$1/[(i\omega C_0)Z^*]$	$Y^*/(i\omega C_0)$	-

III-7-b) Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent :

Les données obtenues permettent de tracer dans le plan complexe d'Argand, la composante imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la composante réelle Z' . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist **Figure II.14**.

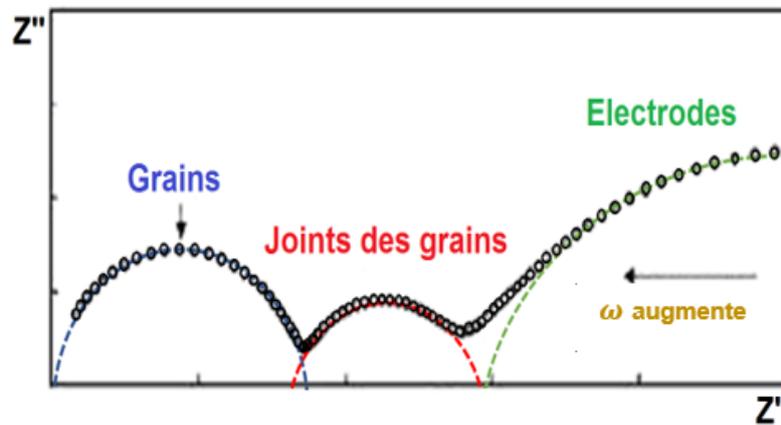


Figure II.14 : Diagramme de Nyquist correspondant à la relaxation des trois contributions définies à partir de l'impédance complexe.

Ces diagrammes peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent, pour mieux analyser et interpréter les résultats expérimentaux. Les circuits équivalents, de façon générale, contiennent les éléments électriques connus, tels que : une résistance, un condensateur, une inductance..., qui sont soit en série soit en parallèle et qui permettent d'obtenir les valeurs correspondantes de chaque réponse.

Nos mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance ont été effectuées par un Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer (**Figure II.15**) dans la gamme de fréquence entre 80 Hz -1 MHz et dans une gamme de température comprise entre 150 K et 400 K à l'Université d'Aveiro, Portugal



Figure II.15 : Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer

III-8- Système de mesure des capteurs de gaz :

Les mesures de la réponse des capteurs de gaz à base de nos échantillons ont été effectuées par le système de mesure de détection de gaz WS-30A (Zhengzhou Weisen Electronics Technology, P.R. China).

Le diagramme schématique de l'ensemble du processus de mesure est présenté dans la **Figure II.16**.

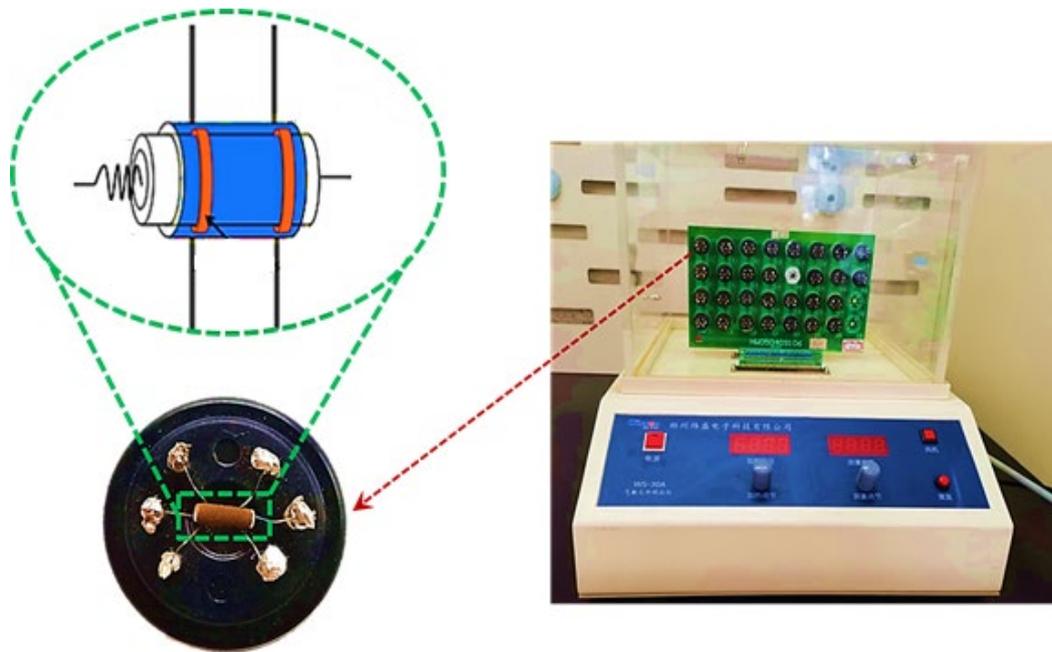


Figure II.16 : Banc de mesure des capteurs de gaz

Le système de mesure est installé dans une chambre d'essai fermée et juste au centre est placé le capteur. Le capteur à base de nos échantillons est préparé par un collage de la poudre sur un substrat d'alumine à motifs d'or traversé par des fils chauffants Ni-Cr (à l'intérieur du tube en aluminium) utilisés pour contrôler la température de fonctionnement de capteur [8, 9]. Il y'a des entrées et des sorties pour le gaz et l'air. Un picomètre / compteur de source a été utilisé pour enregistrer le changement de courant ainsi que pour fournir une source d'alimentation. De même, 4 fils en platine ont été utilisés pour former un circuit de mesure de la résistance (**Figure II.17**).

Pour améliorer les performances (stabilité et répétabilité), ces capteurs ont été maintenus à 300 °C pendant 2 jours. Ensuite, les tests de détection de gaz ont été effectués par le système de détection de gaz WS-30A (Zhengzhou Weisen Electronics Technology, P.R. Chine).

Pour garantir que les capteurs sont mesurés à des températures identiques, nous suivons les étapes ci-dessous :

- i. La résistance des fils chauffants sont identiques et la taille de l'alumine à motifs d'or, utilisé chaque fois, doit être la même.
- ii. Le courant de chauffage de chaque fil chauffant est contrôlé de manière identique. Une courbe de travail tension / courant-température a été étalonnée et fournie par le fabricant du système WS-30A.
- iii. Un thermomètre infrarouge externe a été utilisé pour étalonner la température réelle [9].

La réponse S du gaz est calculée à l'aide de l'équation suivante

$$S = R_g / R_a \quad \text{Eq (II.6)}$$

où R_g et R_a sont, respectivement, la résistance du capteur sous gaz et dans l'air.

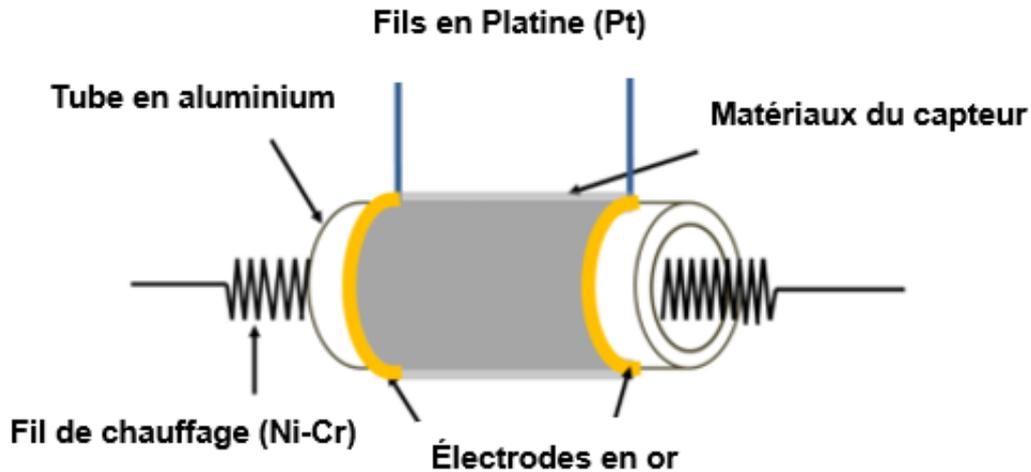


Figure II.17 : Schéma du capteur de gaz préparé pour une mesure avec le système WS-30A

IV-Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit les deux méthodes utilisées pour l'élaboration des échantillons : la méthode sol-gel et celle d'auto-combustion. Nous avons développé par la suite, les différentes techniques de caractérisation (RX, MEB, MET, AFM, Raman, diélectrique et capteur de gaz) utilisées tout au long de ce travail de thèse.

Références :

- [1] H. Dislich, J. Non-Cryst. Solids., 80 (1986) 115-121.
- [2] C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Int. J. Hydrog. Energy, 38 (2013) 13238-1324.
- [3] C.G. Pope, J. Chem. Educ. ,74 (1997) 129.
- [4] H.M. Rietveld. J. Appl.Cryst, 2 (1969) 65-71.
- [5] N.J. Shaw. Powder Metall., 21 (1989) 16-21.
- [6] R.A. Young, D.B. Wiles. J. Appl. Crystallogr. 14 (1981) 149.
- [7] C.V. Raman. Indian J. Phys. 2 (1928) 387-398.
- [8] J. Wu, D. Gao, T. Sun, J. Bi, Y. Zhao, Z. Ning, G. Fan, Z. Xie. Sens. Actuators. B. Chem., 235 (2016) 258–262.
- [9] S. Peng, M. Ma, W. Yang, Z. Wang, J Bi, J. Wu, Sens. Actuators. B. Chem., 313 (2020) 128060.

**Étude de l'effet de la
méthode de préparation sur
les propriétés physiques du
composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$**

CHAPITRE III

SOMMAIRE

Introduction :	64
I- Elaboration des échantillons :	65
II- Etude Structurale :	65
II-1- Etude par diffraction de rayons X :.....	65
III-Etude morphologique :	69
IV- Etude par spectroscopie Raman :	71
V- Analyse d'impédance :	76
V-1- Variation de la partie réelle de l'impédance Z' :	76
V-2- Variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' :.....	77
VI -Analyse par modulus complexe :	84
VII-Etude électrique :	88
VII-1-Étude des variations de la partie réelle de la permittivité ϵ' et du facteur de perte :.....	88
VII-2- Etude de la conductivité ac :	90
Conclusion :	92
Références:	94

Introduction :

L'orthoferrite de lanthane de formule LaFeO_3 est l'un des oxydes de type pérovskite ayant des propriétés physique et chimique très importantes [1], ce qui lui permet d'être utilisé dans plusieurs domaines dont nous citons la réfrigération magnétique [2], l'enregistrement magnétique [3] et la détection des gaz [4, 5]. Plusieurs travaux ont étudié les propriétés diélectriques de ce composé et ont prouvé qu'il présente une relaxation avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,237 eV [6]. De même, A. Benali et al. [7] ont trouvé que la relaxation diélectrique du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$ est activé thermiquement et que l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,236 eV dont le modèle de conduction est celui de NSPT (Nonoverlapping Small Polaron Tunneling).

L'orthoferrite de lanthane a été synthétisé par plusieurs méthodes de préparation à savoir : la méthode sol-gel [8], la méthode solide-solide [9], la réaction d'auto-combustion [10], la méthode de co-précipitation [11] et l'hydrothermale [12].

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés structurale, morphologique, électrique et diélectrique du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$.

Commençons tout d'abord par répondre aux deux questions suivantes : Pourquoi le choix de la série $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{FeO}_3$? et pourquoi le choix de 10% comme un taux de dopage du baryum et du bismuth ?

Pour répondre à ces deux questions, rappelons que le composé LaFeO_3 est le plus utilisé dans le domaine de capteurs de gaz étant donné qu'il contient l'élément essentiel pour une telle application qui est le fer. Cependant, ce composé présente une très forte résistance qui varie très peu suite à l'introduction du gaz à détecter, conduisant ainsi à une réponse assez médiocre. L'idée donc est de réduire la résistance du composé LaFeO_3 en effectuant différentes substitutions au site A avec des taux variables. Dans ce contexte, L. Kong et al. [13], P. Song et al. [14] et Chiu et al. [15] ont étudié les propriétés catalytiques et de détection de gaz des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, respectivement, et ont confirmé qu'un taux de $x=0,2$ réduit d'une façon nette la résistance et améliore considérablement la réponse du composé en présence des gaz de CO et d'éthanol. Ces déductions ont été par la suite confirmées par A. Benali et al. [18] qui ont montré que même l'utilisation d'une double substitution au site A, avec toujours un taux de $x=0,2$, conduit à une

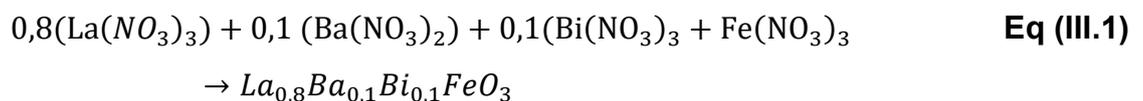
Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO_3$

augmentation de la réponse du composé $La_{0,8}Pb_{0,1}Ca_{0,1}FeO_3$ envers le gaz d'éthanol. D'une façon parallèle, des études antérieures ont révélé que l'introduction des ions de baryum [16] et de bismuth [17] dans le site A du composé $LaFeO_3$ induit une nette amélioration de la réponse de ce composé. D'après tout ce qui a précédé, nous pouvons donc conclure qu'un taux de substitution de 20 % dans le composé $La_{1-x}A_xFeO_3$ et que l'insertion des ions Ba et Bi sont les éléments clés pour réussir la réalisation d'un bon capteur de gaz avec un rendement optimal.

D'où l'idée de la préparation du composé $La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO_3$ synthétisé par deux méthodes différentes dans le but d'améliorer davantage les propriétés de ce composé en choisissant la méthode de préparation la plus adéquate.

I- Elaboration des échantillons :

Le composé de formule générale $La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO_3$ a été préparé par deux méthodes de préparation différentes, à savoir la méthode sol-gel et celle d'auto-combustion. Nous avons choisi ces deux méthodes car nous avons besoin d'une taille nanométrique des cristallites pour notre application qui est garantie essentiellement par ces deux méthodes. Les principes de ces méthodes ont été détaillés auparavant dans le chapitre II. Les précurseurs utilisés sont : les nitrates de lanthane $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de baryum $Ba(NO_3)_2$, de bismuth $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ et de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et la réaction chimique est la suivante :



Pour la méthode sol-gel nous avons utilisé l'éthylène glycol et l'acide critique. La poudre obtenue a subi des recuits à 300, 600 et 800 °C alors que pour la méthode d'auto-combustion, nous avons utilisé la glycine comme agent de combustion et la poudre obtenue à la fin de la réaction a été calcinée à 700 °C pendant 30 min.

II- Etude Structurale :

II-1- Etude par diffraction de rayons X :

L'analyse structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante en utilisant un diffractomètre Siemens D5000 formé par une anticathode de cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). L'enregistrement des diffractogrammes des rayons X sur poudre

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

a été effectué avec un pas de $0,022497^\circ$, pour un domaine angulaire de 10° à 90° en 2θ et un temps d'enregistrement de 10 s par pas.

La **Figure III.1** présente les diffractogrammes de rayons X du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ préparé par la méthode d'auto-combustion (LBBFO-AC) et par la voie sol-gel (LBBFO-SG) ainsi que le composé LaFeO_3 (LFO-AC) que nous l'avons préparé par la méthode d'auto-combustion, en comparaison avec le diffractogramme du composé mère LaFeO_3 [19] et celui du composé $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,15}\text{FeO}_3$ étudié précédemment [20].

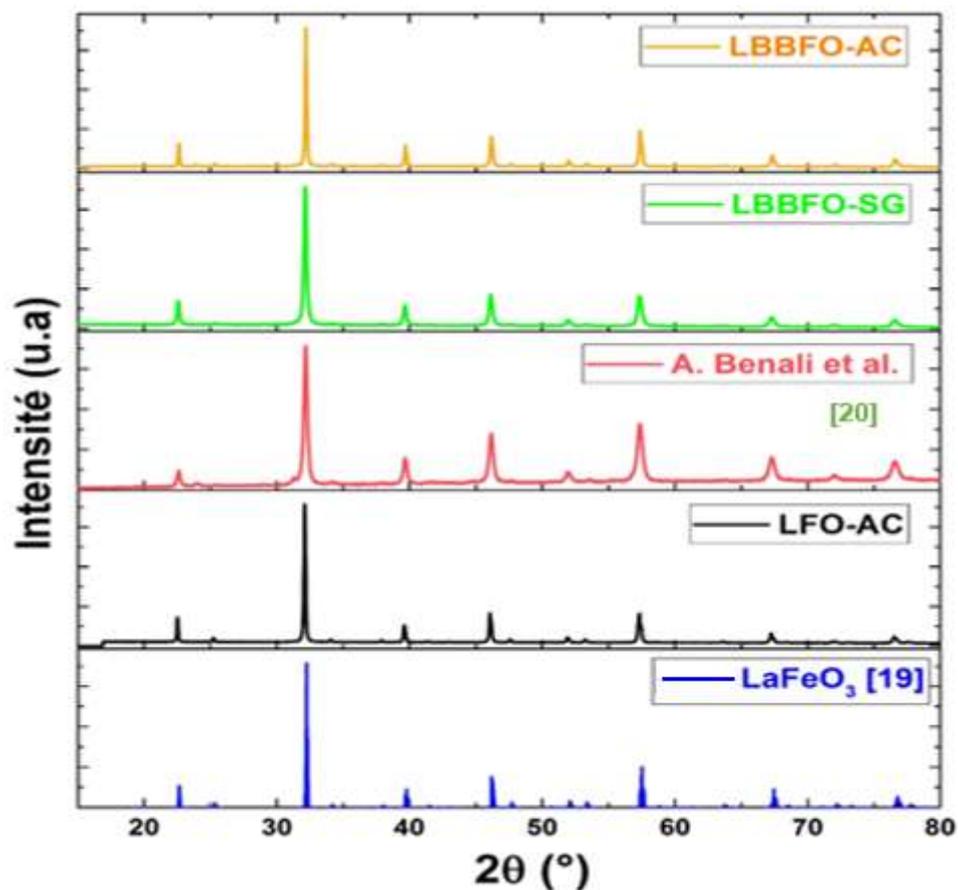


Figure III.1: Comparaison des diffractogrammes de RX de nos composés LBBFO-AC ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3\text{-AC}$) et LBBFO-SG ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3\text{-SG}$) avec celui du composé mère non dopé LaFeO_3 et le composé préparé par A. Benali.

Cette comparaison révèle que nos deux composés sont purs et présentent la même structure cristallographique et les mêmes pics de diffraction que ceux du composé mère (LaFeO_3 non dopé). Ainsi, nous pouvons conclure que les deux méthodes de préparation utilisées garantissent l'obtention des phases pures et bien cristallisées

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

avec des diffractogrammes présentant des raies assez fines. D'autre part, nous remarquons que l'insertion des ions de Baryum et de Bismuth dans le site 'A' du composé mère LaFeO_3 ne conduit pas à l'apparition de phases secondaires.

L'affinement des diffractogrammes des rayons X, réalisé en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel FULLPROF [21], est présenté dans la **Figure III.2**. Cet affinement montre que les deux composés cristallisent dans la structure pérovskite avec une déformation orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$, ce qui est en bon accord avec la littérature [19].

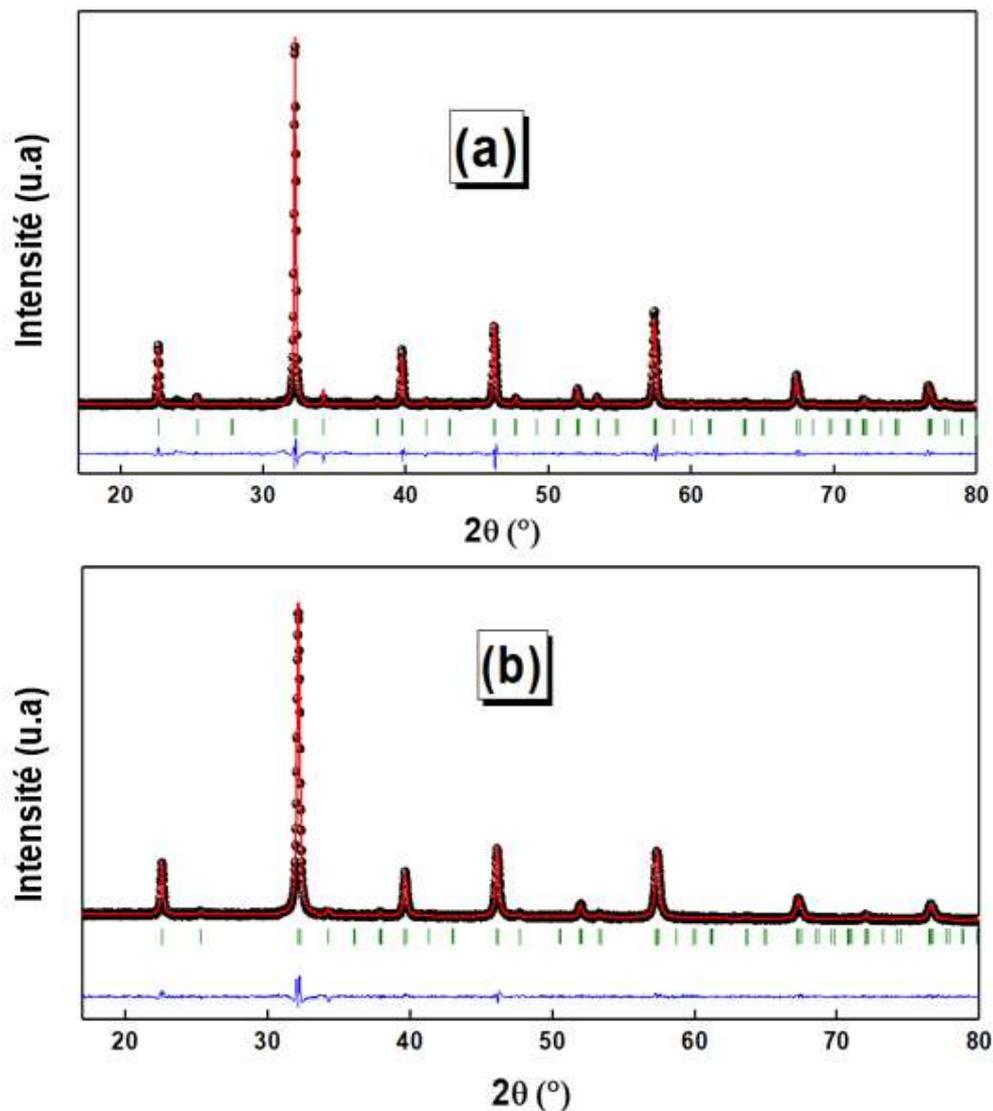


Figure III.2: Diffraction patterns refined from X-rays of our two compounds (a) LBBFO-AC and (b) LBBFO-SG.

The refinement results are grouped in **Tableau III.1**.

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

D'après ce tableau, nous remarquons que les paramètres de maille sont presque les mêmes pour les deux méthodes de préparation.

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG.

	LBBFO-SG	LBBFO-AC
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
a (Å)	5,568	5,558
b/√2 (Å)	5,567	5,560
c (Å)	5,546	5,542
V (Å ³)	243,127	242,212

La taille moyenne des cristallites a été calculée par l'équation de Williamson-Hall exprimée comme suit [22] :

$$\beta \cos \theta = \frac{k \times \lambda}{D_{W-H}} + 4\varepsilon \times \sin \theta \quad \text{Eq (III.2)}$$

avec $k = 0,9$ le facteur de forme ; λ la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ l'angle de diffraction du pic le plus intense, D_{W-H} la taille moyenne des cristallites et ε la contrainte.

Pour cette méthode, la taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe ($\beta \times \cos \theta$) vs. ($4 \times \sin \theta$) (**Figure III.3**).

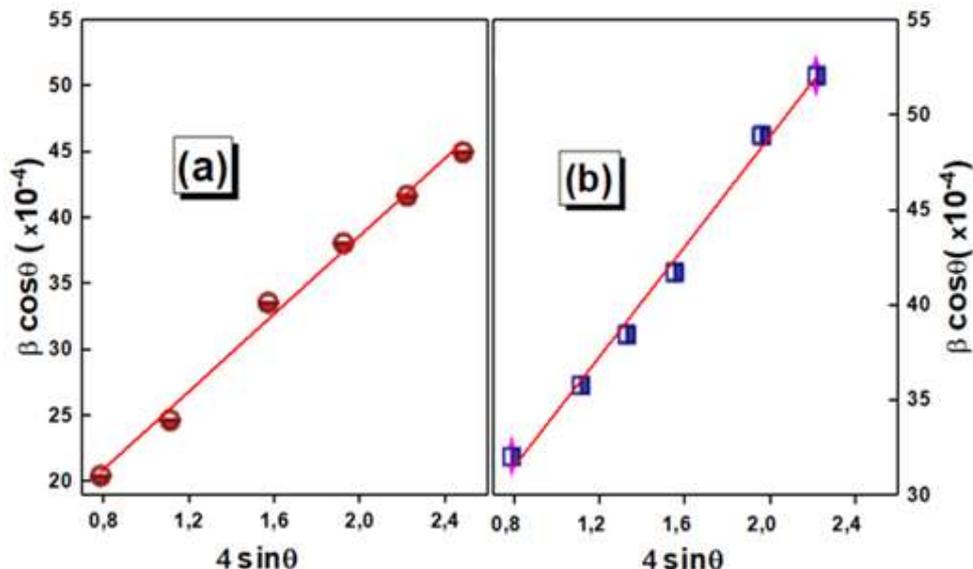


Figure III.3: Variation de $4 \sin (\theta)$ en fonction de $\beta \cos (\theta)$ pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Les valeurs de la taille moyenne des cristallites calculées par la formule de Williamson Hall sont regroupées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites

Méthode de preparation	Taille des cristallites (nm)
	Méthode de Williamson -Hall
Auto-combustion	98,330
Sol-gel	71,470

D'après le **Tableau III.2**, nous pouvons constater que les deux méthodes de préparation nous permettent d'obtenir des composés avec des tailles nanométriques des cristallites ce qui est souhaitable pour de nombreuses applications, telles que la détection des gaz comme nous le verrons dans le chapitre V.

III-Etude morphologique :

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'avoir un aperçu sur la morphologie de surface de nos deux composés. Les images de la **Figure III.4 (a)** et **(b)** révèlent une variation notable de la morphologie des grains (sphérique et polygonale) avec la variation de la méthode de préparation.

D'autre part, la composition élémentaire des deux échantillons a été étudiée par la spectroscopie à énergie dispersive (EDS) (**Figures III.4 (a)** et **(b)**). Ces deux spectres montrent bien la présence de tous les éléments chimiques La, Ba, Bi, Fe et O, introduits initialement ce qui prouve que tous les éléments sont non volatiles et qu'il n'y a aucune perte des précurseurs au cours de la réaction.

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

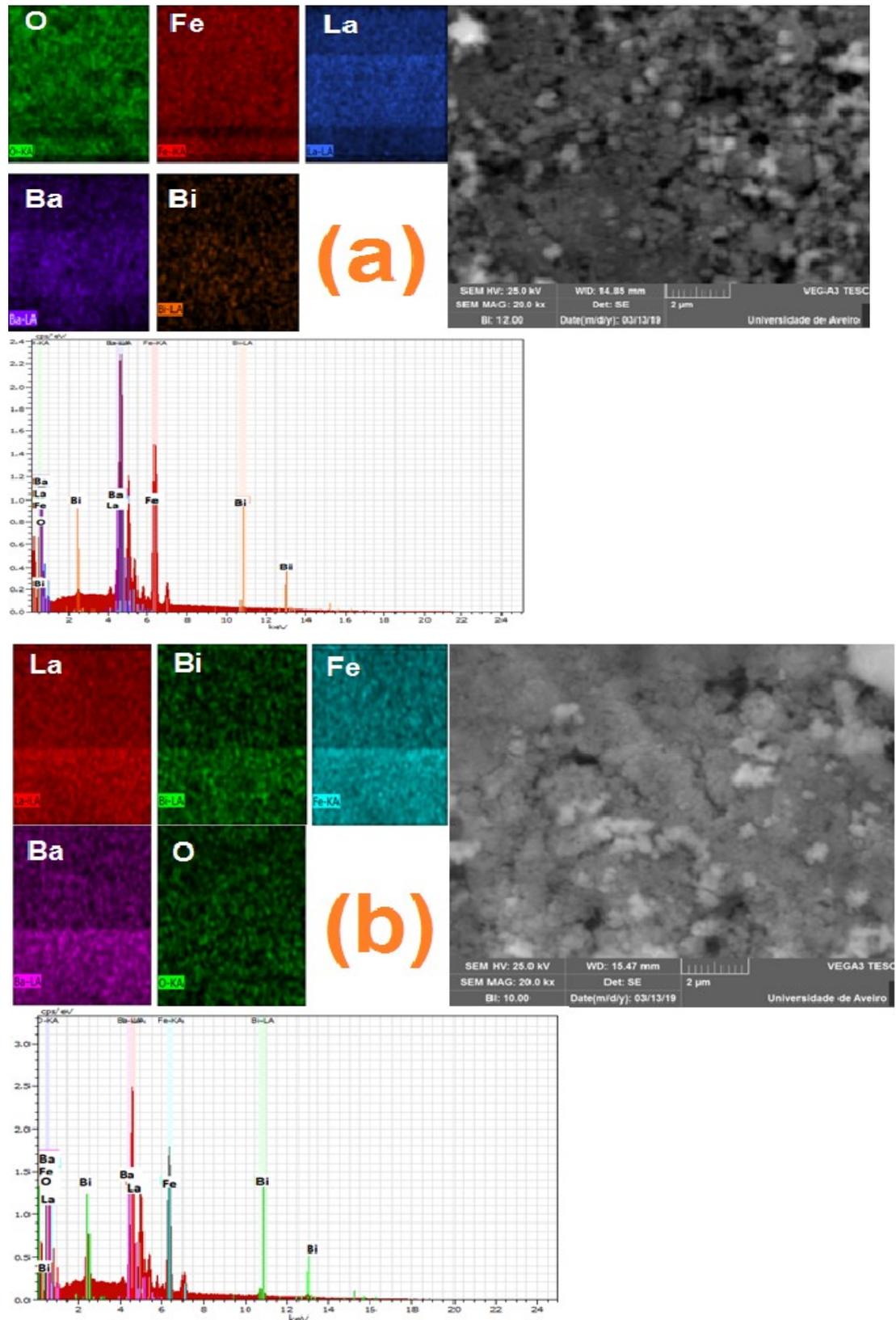


Figure III.4: Les images MEB et les spectres d'analyse EDS des éléments réalisés sur les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG

IV- Etude par spectroscopie Raman :

L'analyse par spectroscopie Raman permet d'étudier les modes de vibration et de bien vérifier la formation de la structure désirée.

Selon la théorie des groupes, le groupe d'espace $Pnma$ possède 24 modes de vibrations actifs Raman donnés par l'équation suivante [23] :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad \text{Eq (III.3)}$$

où A_g est le mode de vibration La-O ; B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} correspondent au mode de vibration Fe-O. Ces modes peuvent être groupés comme suit [24] :

- Étirement symétrique : 2 modes.
- Étirement antisymétrique : 4 modes.
- Flexion : 4 modes.
- Rotation / inclinaison des octaèdres : 6 modes.
- Modes reliés au mouvement des cations du site A : 8 modes.

La **Figure III.5**, montre une comparaison entre les spectres Raman obtenus pour le cas de nos deux composés $LBBFO-AC$, $LBBFO-SG$ et celui du composé $LFO-AC$ (LaFeO_3 qui nous l'avons préparé par la méthode d'auto-combustion). Ces différents spectres sont réalisés à température ambiante et sous une excitation de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Cette comparaison montre que les trois composés présentent des modes de vibrations similaires confirmant la formation de la symétrie orthorhombique. Cela prouve que l'insertion du bismuth et du baryum n'affecte pas la structure cristalline du composé mère confirmant les observations faites lors de l'étude cristallographique par DRX. Les différents pics ont été ajustés en utilisant le logiciel origin-pro.

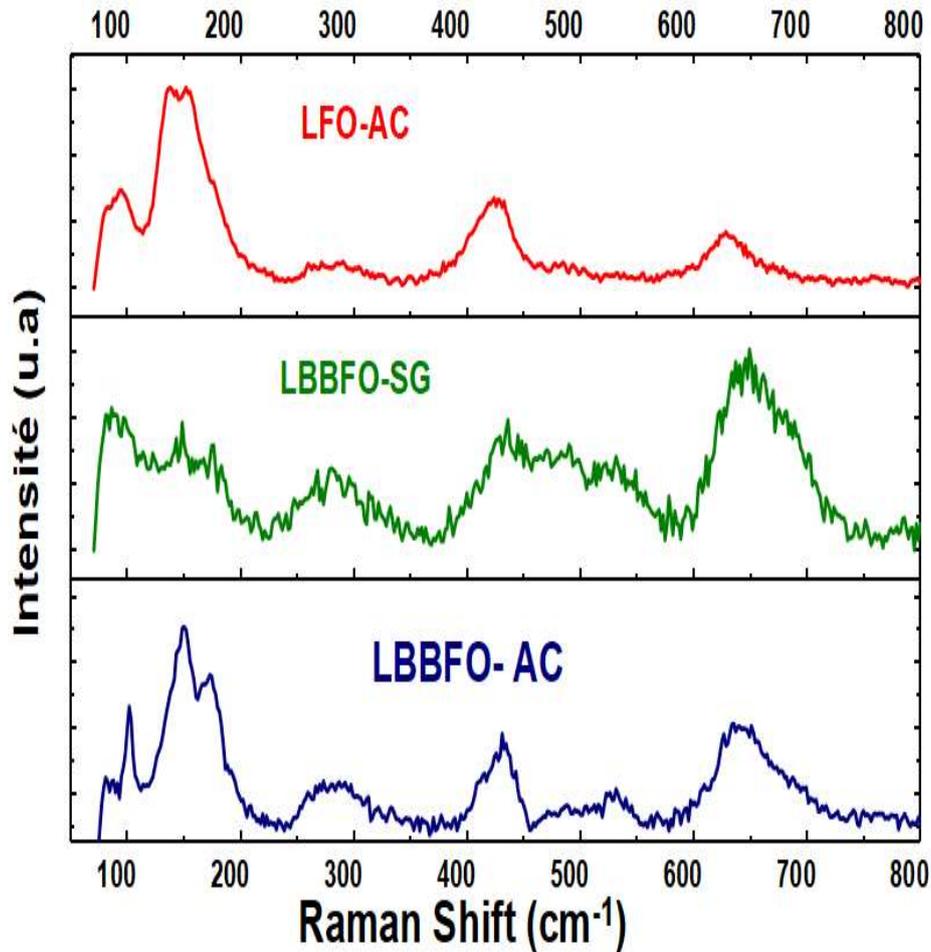


Figure III.5: Comparaison entre les spectres Raman obtenus pour le cas de nos deux composés *LBBFO-AC*, *LBBFO-SG* et celui du composé *LFO-AC* (LaFeO_3 préparé par la méthode d'auto-combustion).

L'ajustement du spectre Raman du composé LaFeO_3 préparé par la méthode d'auto-combustion est en bon accord avec celui du même composé LaFeO_3 déjà étudié par A. Paul et al. [25] (Figure III.6) ce qui valide notre ajustement.

De la même façon, nous avons ajusté les spectres Raman de nos deux autres composés (Figure III.7).

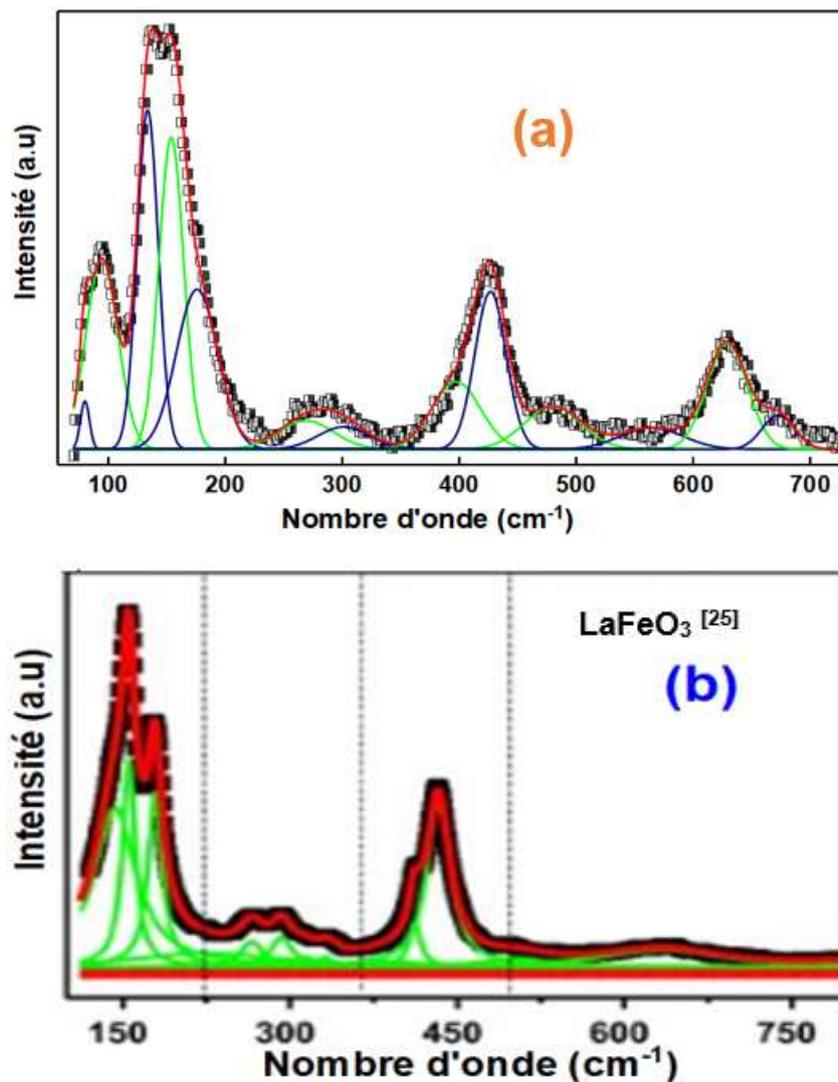


Figure III.6: Ajustement des Spectres Raman pour les deux composés (a) LFO-AC et (b) LaFeO_3 [25].

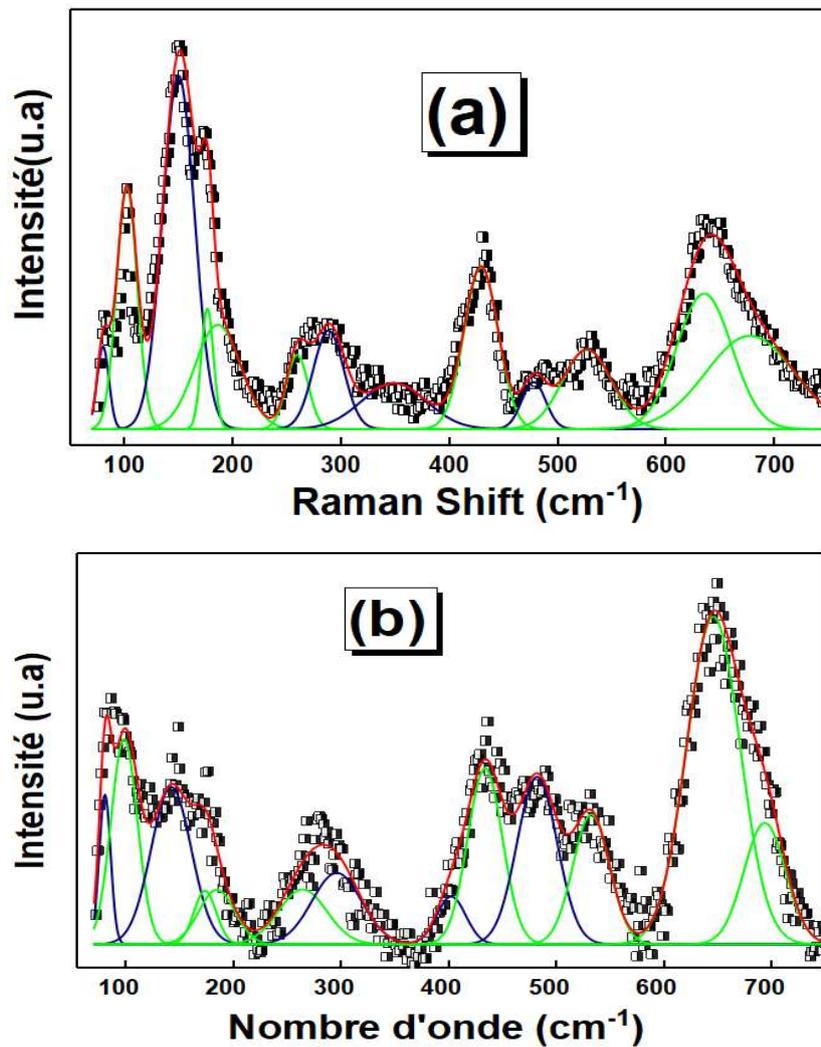


Figure III.7: Ajustement des Spectres Raman, réalisés à température ambiante, pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Les positions des différents pics ainsi que les différents modes de vibration sont illustrés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Modes de vibrations Raman des composés LBBFO-AC, LBBFO-SG et (LaFeO₃ [25]).

Modes Raman	LaFeO ₃ [25] (cm ⁻¹)	LBBFO-AC (cm ⁻¹)	LBBFO-SG (cm ⁻¹)
-	-	80	80
-	-	102	97
<i>A_g</i>	140	149	141
<i>A_g</i>	179	186	184
-	-	259	263
-	-	-	-
<i>A_g</i>	266	288	295
<i>B_{2g}</i>	331	377	401
-	340	430	433
<i>B_{1g}</i>	411	477	481
<i>B_{3g}</i>	433	526	531
<i>A_g</i>	-	635	645
<i>B_{1g}</i>	633	677	692

L'écart entre les deux modes *B_{2g}* et *B_{3g}* peut s'expliquer par le fait que chacun de ces modes correspond à un type de flexion : le premier correspond à une flexion en ciseaux de O₁-Fe-O₂ et l'autre correspond à la flexion en ciseaux déphasé de O₂-Fe-O₂ [26]. D'après le **Tableau III.3**, nous pouvons constater que l'insertion du baryum et du bismuth conduit à un léger décalage des modes Raman, par rapport à ceux du composé non dopé, et ce pour les deux méthodes de préparation. Ce décalage peut être attribué à la variation des rayons ioniques moyens du site 'A', suite à l'introduction des ions de baryum et de bismuth. Toujours d'après le **Tableau III.3**, les pics de vibrations de nos composés peuvent être classés en 4 groupes [27] :

- i- Les modes de vibrations, qui sont au-dessous de 200 cm⁻¹ et qui sont notés (**A**), sont attribués aux vibrations des ions Lanthane présents dans le composé.
- ii- Les modes de vibrations entre 200 et 370 cm⁻¹, connus par (**T**), sont dus à la combinaison des modes d'inclinaisons octaédriques du site A et de l'oxygène.

iii- Les modes qui sont présents entre 400 et 450 cm^{-1} et qui sont notés **(B)**, sont attribués aux vibrations des flexions octaédriques des ions oxygène.

vi- Les modes de vibrations au-dessus de 500 cm^{-1} sont associés aux mouvements d'étirement des oxygènes et sont nommés **(S)**.

Nous confirmons que le changement de la position cristallographique de l'oxygène et la variation de la longueur de liaison Fe-O_i ($i = 1$ et 2) sont essentiellement dus à l'insertion des ions « Ba » et des ions « Bi » dans le site A du composé LaFeO_3 [25]. Cela est lié à la variation du rayon du site A suite à cette substitution qui entraîne soit une croissance ou une diminution de la liaison Fe-O.

D'après ces résultats, nous pouvons s'attendre que nos deux composés, présentant une taille nanométrique des cristallites, puissent être considérés comme des bons candidats pour l'application dans le domaine de capteur de gaz.

V- Analyse d'impédance :

V-1- Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') :

La **Figure III.8** montre l'évolution de la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence (f) dans la gamme de température comprise entre 130 K et 290 K . Les courbes de $Z'(f)$, révélant la même allure pour les deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG, sont distinguées par la présence de trois parties.

Dans la gamme des basses fréquences **(P(I))** : Z' reste constante et diminue avec l'élévation de la température. Ce comportement, correspondant à la conductivité en courant continu, est activé par la chaleur.

Pour la gamme des fréquences intermédiaires **(P(II))**, Z' décroît progressivement avec l'augmentation de la fréquence, ce qui s'explique par l'amélioration de la conductivité suite à une augmentation de la mobilité des porteurs de charge et à la diminution de la densité de charges piégées [28].

Pour les hautes fréquences **(P(III))**, les courbes d'impédance de nos composés se fusionnent, indiquant une libération de la charge d'espace due à l'abaissement des propriétés de la barrière de potentiel des matériaux avec l'augmentation de la température [29].

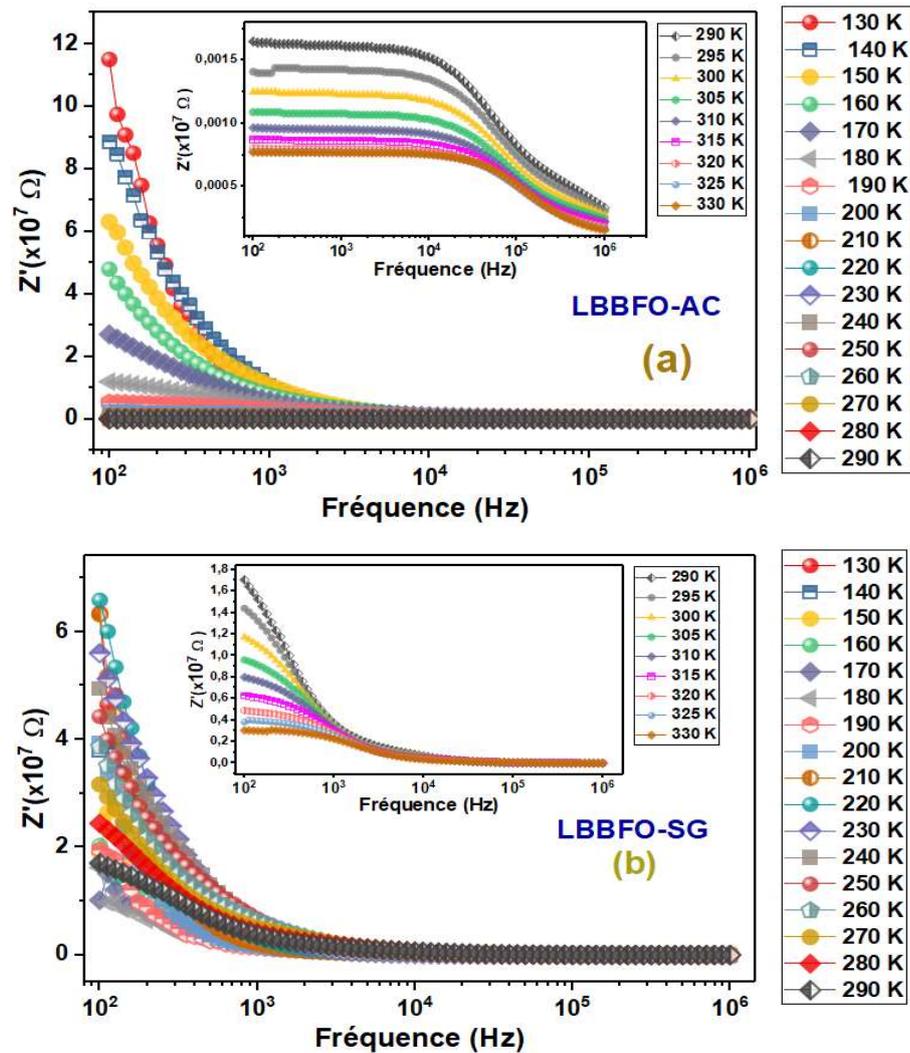


Figure III.8: Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence pour différentes températures de nos deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

V-2- Variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' :

Pour mettre en évidence le phénomène de relaxation, nous étudions la variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la fréquence à différentes températures pour les deux composés *LBBFO-AC* et *LBBFO-SG*. En examinant les courbes des deux **Figures III.9 (a) et (b)**, nous constatons que les spectres de Z'' sont caractérisés par l'apparition des valeurs maximales (Z''_{max}) correspondantes à des fréquences (f_{max}) qui se déplacent vers les hautes fréquences avec l'accroissement de la température. Cela indique la présence d'un phénomène de relaxation activé thermiquement dans nos échantillons [30]. De plus, la diminution des amplitudes des

pics de Z'' avec l'augmentation de la température, peut être expliquée par l'accumulation des charges d'espace dans les deux composés [31].

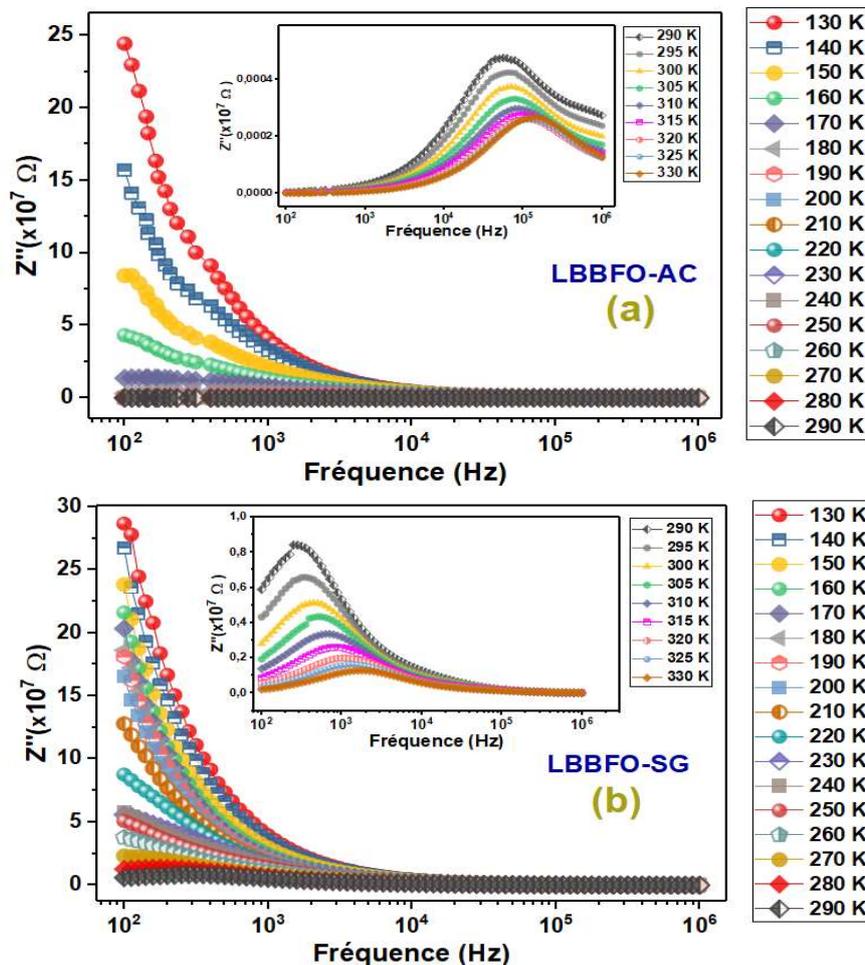


Figure III.9: Variation de la partie réelle d'impédance (Z') en fonction de la fréquence pour différentes températures de nos deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

La **Figure III.10** montre la variation de $\ln(f_{max})$ en fonction de $1000/T$. Cette variation est linéaire, dont la fréquence maximale suit la loi d'Arrhenius suivante :

$$f_{max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq (III.4)}$$

avec f_0 est un terme pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation et k_B est la constante de Boltzmann.

À partir de la pente de ces courbes, nous avons calculé l'énergie d'activation (E_a) de nos deux composés. Les valeurs E_a sont trouvées égales à 0,301 eV et 0,273 eV pour les deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG, respectivement. Nous remarquons que

ces valeurs sont comparables à celles citées dans la littérature pour le cas des composés LaFeO_3 et $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$ [6, 7].

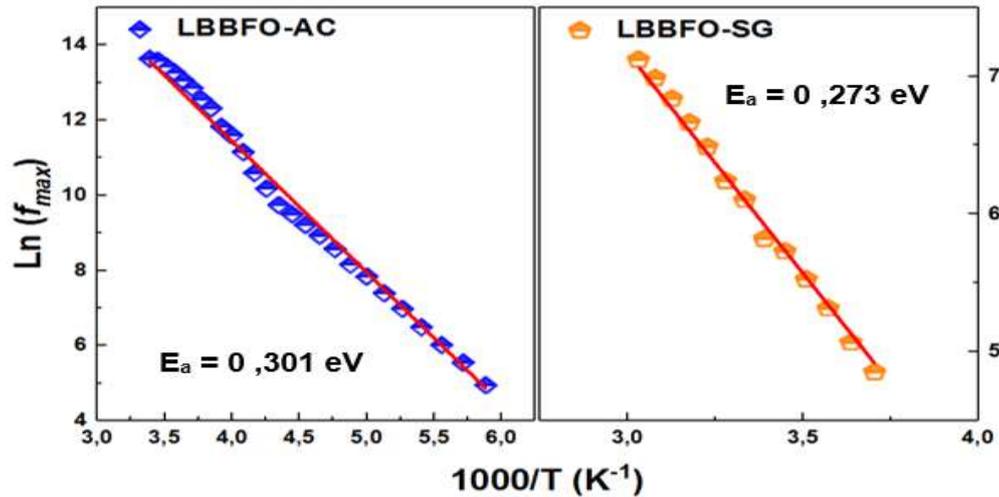


Figure III.10: Variation de $\text{Ln}(f_{\text{max}})$ en fonction de $1000/T$ des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG ainsi que leurs énergies d'activation.

Nous pouvons ainsi tirer la conclusion que le composé préparé par la méthode d'auto-combustion possède une plus faible résistance en comparaison avec l'autre composé. La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') (diagramme de Nyquist) pour nos deux composés, obtenue à différentes températures, est représentée dans les **Figures III.11 (a) et (b)**. Ces diagrammes révèlent la présence de deux demi-arcs de cercle dont les rayons diminuent en augmentant la température. Ce comportement indique une diminution du temps de relaxation dans nos deux composés [32]. Afin d'étudier en détails le phénomène de relaxation, les tracés de Nyquist ont été modélisés à l'aide d'un circuit équivalent en utilisant le logiciel Z-View [33]. Le meilleur circuit équivalent qui nous a permis de bien traiter nos diagrammes de Nyquist est constitué de deux cellules montées en série formées par une combinaison parallèle d'une résistance et d'un élément de constante de phase CPE, des joints de grains et des grains, respectivement.

L'impédance $Z_{(CPE)}$ est donnée par l'équation suivante :

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Eq (III.5)}$$

avec Q est un facteur de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire et α est un exposant qui détermine la nature capacitive de l'élément.

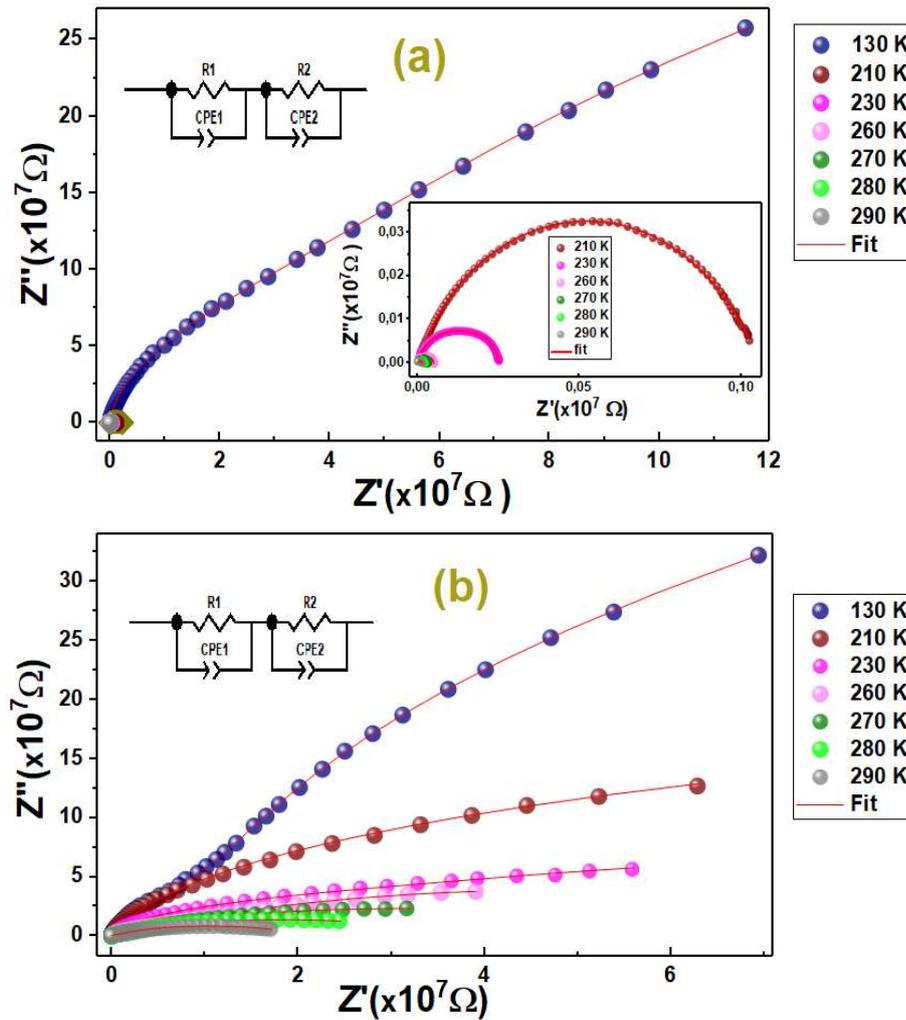


Figure III.11: Diagrammes de Nyquist (Z' en fonction de Z'') à différentes températures pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Généralement, la valeur de l'exposant α détermine la nature capacitive de l'élément :

- Si $\alpha = 1$ alors CPE est une capacité idéale.
- Si $\alpha = 0$ alors CPE se comporte comme une résistance pure.
- Si $\alpha = -1$ alors CPE se comporte comme une inductance.

Les spectres ajustés ainsi que les circuits équivalents sont présentés dans la **Figure III.11** et les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues R_g , R_{jg} , CPE_g , CPE_{jg} , α_g et α_{jg} sont regroupées dans le **Tableau III.4**. Nous remarquons que les valeurs des résistances des joints des grains et des grains, pour les deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG, diminuent avec l'accroissement de la température. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge, caractéristique des matériaux semi-conducteurs de type 'p' [34].

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO₃

Finalement, nous constatons que les valeurs de la résistance des joints des grains des deux composés sont plus élevées que celles des grains. Ceci peut être expliqué par le fait que l'arrangement atomique à proximité de la région des joints des grains est désordonné, ce qui entraîne une augmentation de la diffusion des électrons.

Tableau III.4 (a) : Paramètres du circuit équivalent du composé LBBFO-AC.

T(K)	R_{jg} (x10 ⁶ Ω)	CPE_{jg} (x 10 ⁻¹¹ F)	α_{jg}	R_g (x10 ⁵ Ω)	CPE_g (x 10 ⁻¹¹ F)	α_g
130	1215,870	0,068	0,979	262,465	0,118	0,987
140	593,230	0,105	0,962	174,897	0,094	0,980
150	399,560	0,199	0,927	125,602	0,144	0,939
160	164,930	0,505	0,840	79,408	0,232	0,930
170	50,380	1,163	0,776	27,951	0,315	0,952
180	12,420	1,452	0,771	8,930	0,325	0,968
190	4,100	1,930	0,768	3,103	0,162	0,861
200	2,060	4,830	0,709	1,537	2,630	1
210	0,890	7,057	0,703	0,673	1,520	1
220	0,410	11,400	0,691	0,556	1,390	0,964
230	0,210	6,050	0,741	0,461	9,890	0,936
240	0,099	6,375	0,749	0,362	4,772	1
250	0,055	8,719	0,738	0,264	5,370	1
260	0,032	7,605	0,758	0,212	12,790	0,880
270	0,017	12,900	0,732	0,162	12,280	0,902
280	0,012	12,740	0,722	0,093	8,420	0,959
290	0,009	12,300	0,610	0,063	5,458	1,007

Tableau III.4 (b): Paramètres du circuit équivalent de composé LBBFO-SG.

T(K)	R_{jg} ($\times 10^7 \Omega$)	CPE_{jg} ($\times 10^{-11}$ F)	α_{jg}	R_g ($\times 10^5 \Omega$)	CPE_g ($\times 10^{-11}$ F)	α_g
130	2889,078	0,537	0,970	177,012	1,554	0,889
140	1343,365	0,661	0,955	87,751	1,525	0,878
150	407,714	0,849	0,977	36,553	1,521	0,880
160	218,237	0,832	0,969	20,782	6,588	0,859
170	149,851	0,917	0,962	7,049	1,622	0,974
180	78,180	0,975	0,969	3,661	1,683	0,976
190	30,147	1,114	0,961	3,263	2,677	0,892
200	12,212	1,221	0,955	1,867	2,967	0,883
210	4,335	1,253	0,959	2,331	3,825	0,862
220	4,040	1,312	0,966	1,201	4,588	0,893
230	2,014	1,577	0,978	1,058	4,517	0,924
240	1,778	2,033	0,988	0,586	5,973	0,941
250	0,571	2,626	0,967	0,426	5,023	0,961
260	0,346	3,214	0,948	0,314	4,754	0,967
270	0,293	4,085	0,929	0,183	5,744	0,971
280	0,178	5,230	0,903	0,157	6,571	0,989
290	0,082	5,303	0,912	0,123	7,166	0,982

Les variations logarithmiques des deux résistances (R_g et R_{jg}) en fonction de $1000/T$ sont illustrées dans les **Figures III.12 (a) et (b)**.

Les énergies d'activation (E_a) sont déterminées à partir la loi d'Arrhenius :

$$R_{jg,g} = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq (III.6)}$$

Avec R_0 est un facteur pré-exponentiel et k_B est la constante de Boltzmann.

Les valeurs de E_a sont regroupées dans le **Tableau III.5**. Nous notons que les valeurs des énergies d'activation des joints des grains sont légèrement supérieures à celles des grains, ce qui vérifie bien que les joints des grains ont un comportement plus résistif que celui des grains.

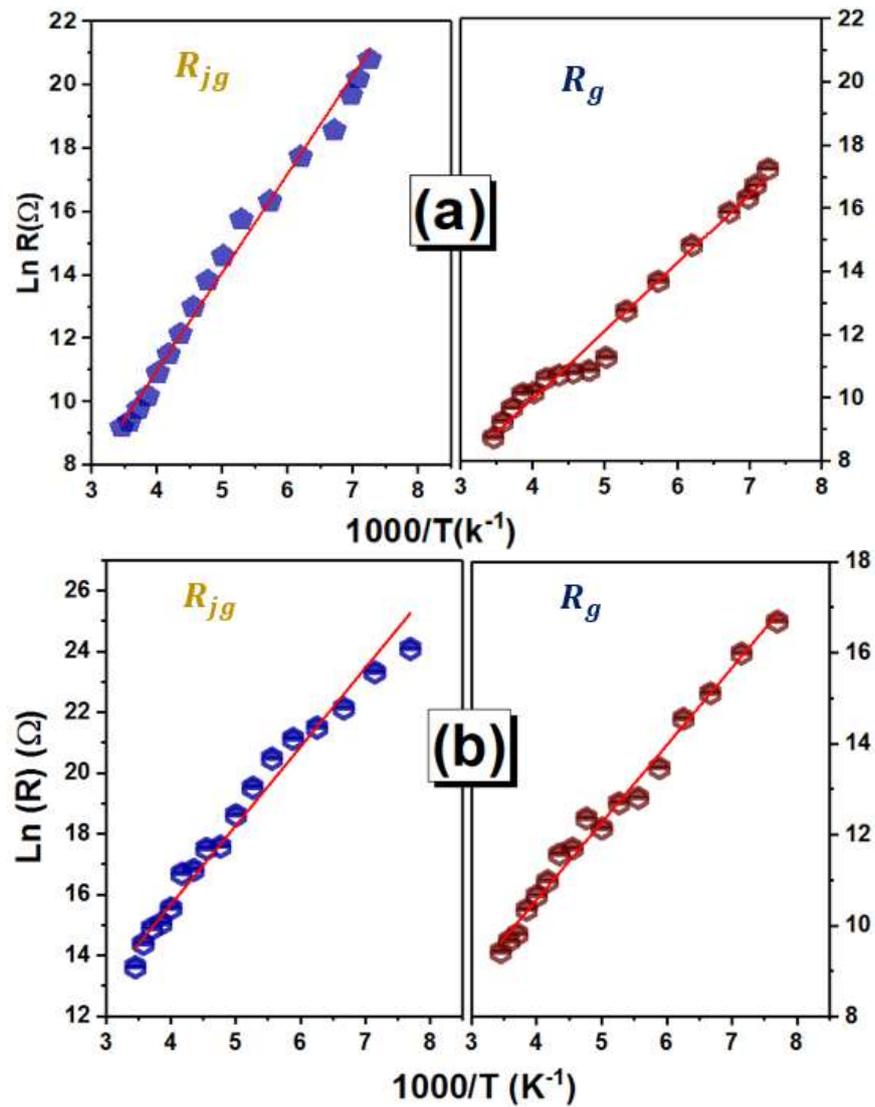


Figure III.12: Variation logarithmique des deux résistances en fonction de $1000/T$ pour les deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Tableau III.5: Valeurs des énergies d'activations (E_a) des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG déterminées à partir de la loi d'Arrhenius.

		LBBFO-AC E_a (eV)	LBBFO-SG E_a (eV)
Modulus M''	Contribution des Grains	0,188	0,155
	Contribution des joints des grains	0,277	0,256
Impedance Z''	-	0,301	0,273
Nyquist Z'' vs Z'	Contribution des Grains	0,182	0,149
	Contribution des joints des grains	0,255	0,231
$tg(\delta)$	-	0,283	0,264
σ_{ac}	-	0,269	0,223

VI -Analyse par modulus complexe :

Une analyse du modulus complexe a été adoptée afin d'étudier le mécanisme de conduction au sein des matériaux en distinguant les différentes contributions qui peuvent existées dans nos échantillons comme celles des grains, des joints des grains ou des électrodes. Une représentation 3D de la partie réelle du modulus (M') en fonction de la fréquence (f) à des températures comprises entre 130 K et 290 K est illustrée dans la **Figure III.13**.

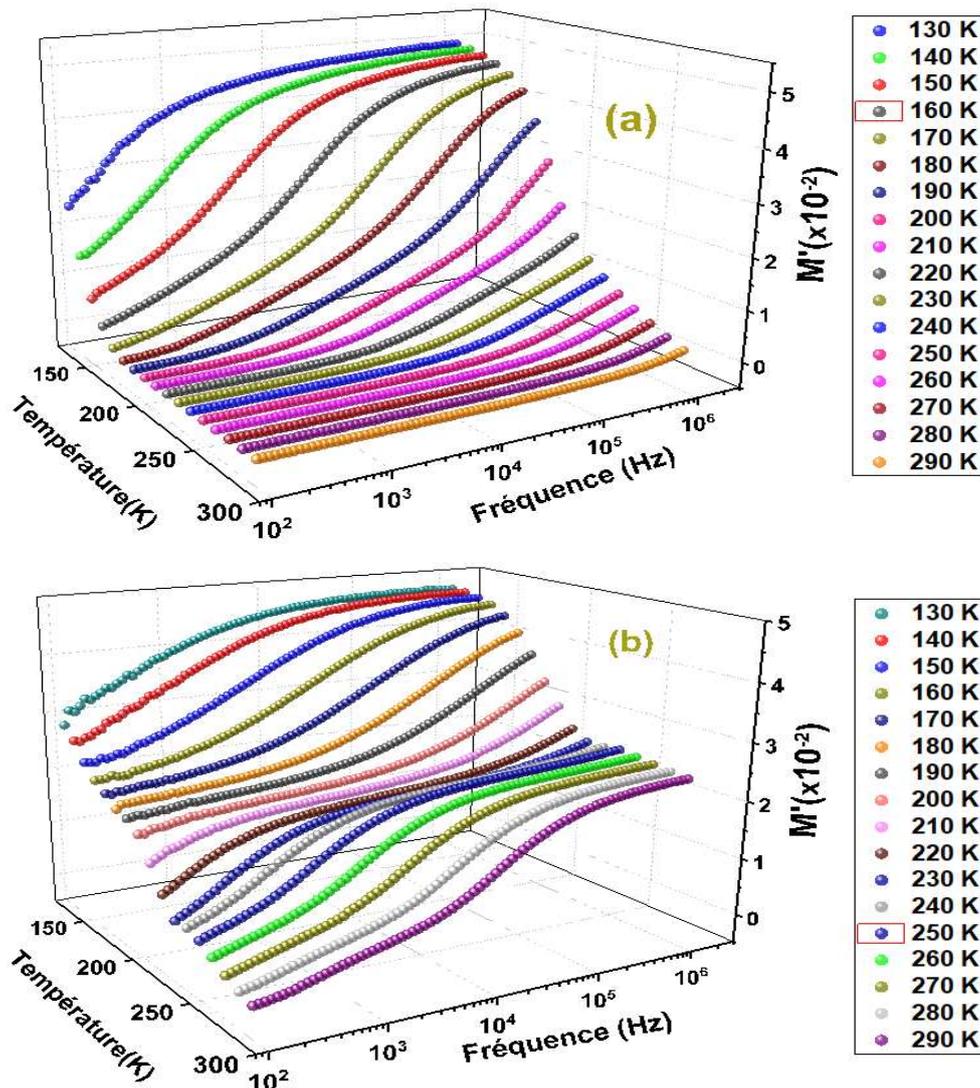


Figure III.13: Variation de la partie réelle du modulus (M') en fonction de la fréquence à différentes températures des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Nous constatons que les valeurs de (M') sont relativement faibles à basses fréquences et tendent vers une valeur constante à hautes fréquences.

Il est clairement observé la présence d'un seul plateau à hautes températures pour le composé $LBBFO-AC$ et deux plateaux pour le composé $LBBFO-SG$. La région de dispersion de M' correspond à un pic de relaxation de M'' , confirmant bien l'existence de plus qu'un seul processus de relaxation dans nos composés et plus qu'une seule contribution [35]. De plus, il est à noter que pour les deux composés, et à basses fréquences, les courbes se fusionnent et se rapprochent de zéro, révélant l'effet négligeable de la polarisation des électrodes [36].

D'autre part, les courbes 3D, représentant la variation de la partie imaginaire du modulus (M'') en fonction de la température et de la fréquence, sont montrées dans les **Figures III.14 (a) et (b)**. Ces courbes 3D nous révèlent la présence des pics correspondants à des valeurs maximales de M'' , ce qui confirme la présence des relaxations diélectriques dans les deux composés. Pour en savoir plus sur ces relaxations diélectriques, nous avons tracé dans la **Figure III.15** la dépendance en fréquence de (M'') dans une gamme de température sélectionnée pour les deux composés. Nous constatons, qu'avec l'augmentation de la température, tous les pics de relaxation se décalent vers la région de fréquences supérieures, suggérant un processus de relaxation diélectrique activé thermiquement [37].

La région située à basses fréquences délimite la région dans laquelle les ions peuvent sauter avec succès d'un côté à l'autre (mouvement à longue distance) tandis que dans l'autre région à hautes fréquences, les charges sont mobiles sur une courte distance [38].

Afin d'étudier certains paramètres caractéristiques des porteurs de charges, tels que leurs énergies d'activation, une simulation numérique des spectres du modulus a été menée (**Figure III.15**) en utilisant l'**Eq (III.7)** proposée par Bergman [39] :

$$M''(\omega) = \frac{M''_{max}}{(1 - \beta) + \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right) \left(\beta \left(\frac{f_{max}}{f}\right) + \left(\frac{f}{f_{max}}\right)^\beta \right)} \quad \text{Eq (III.7)}$$

où (f_{max}) est la fréquence qui correspondant à la valeur maximale (M''_{max}) de M'' , les paramètres f et β sont des constantes déduites.

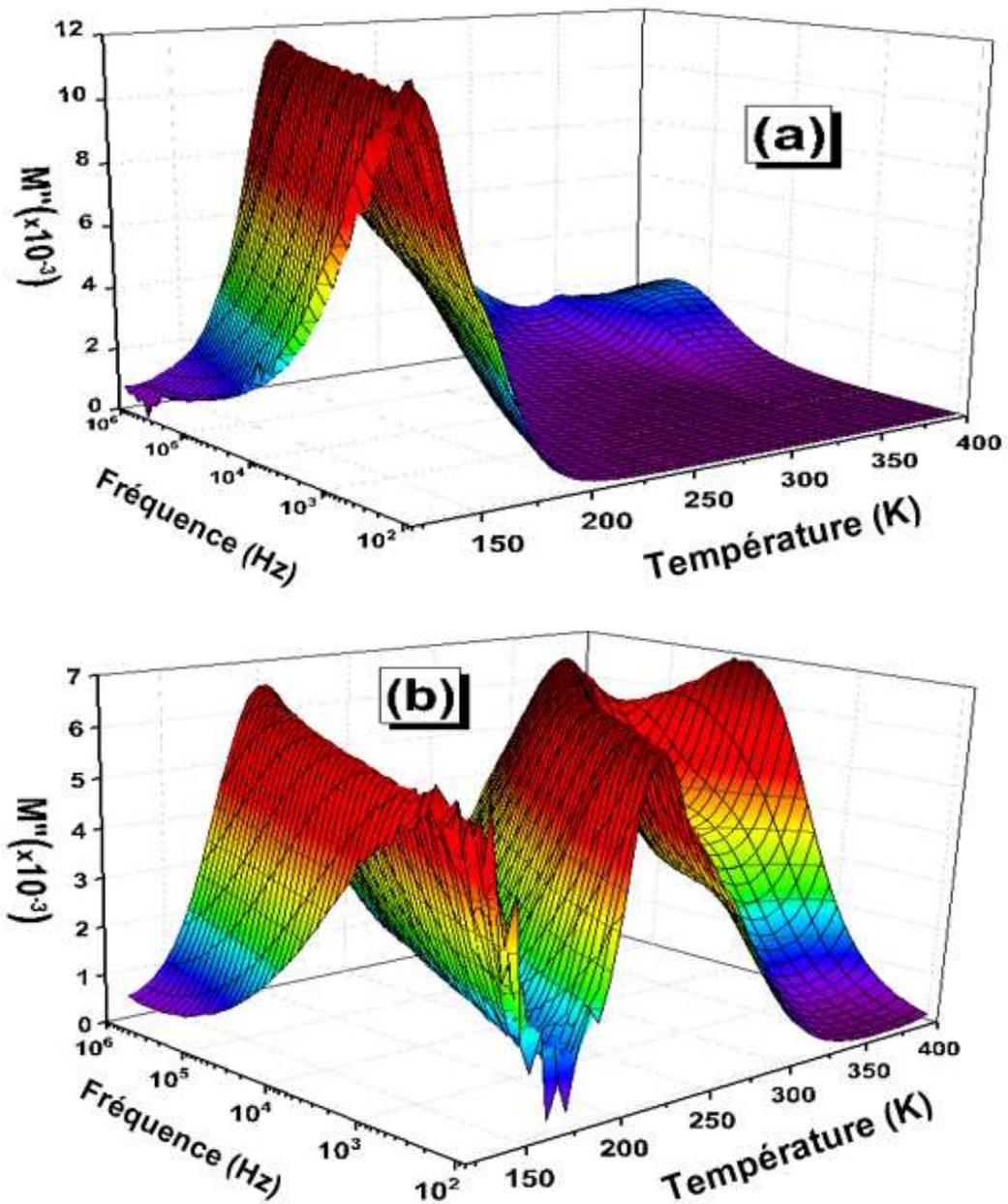


Figure III.14: Variation de la partie imaginaire M'' du modulus en fonction de la fréquence à différentes températures des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

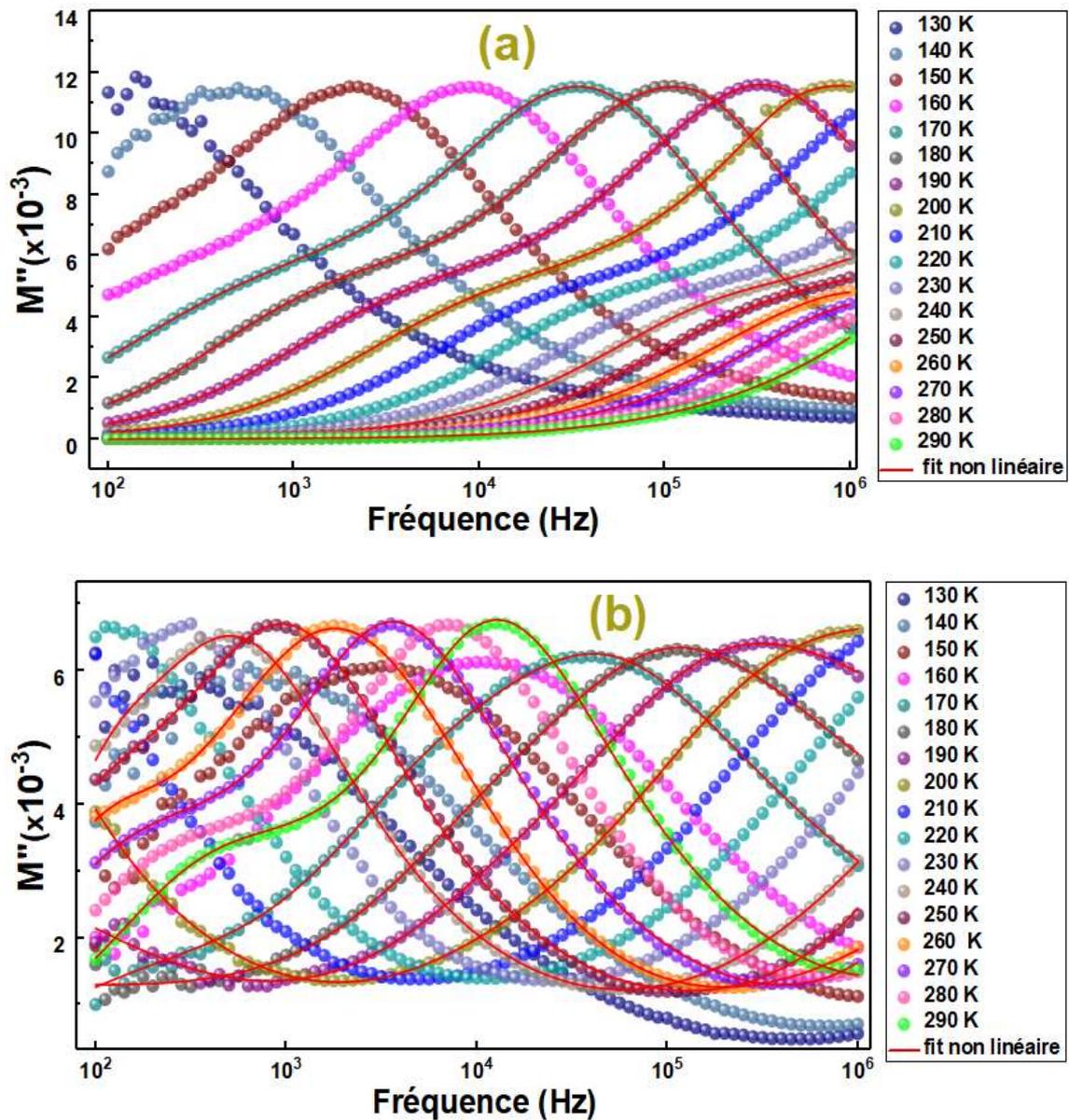


Figure III.15: Variation de la partie imaginaire du Modulus (M'') en fonction de la fréquence à différentes températures sélectionnées des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

En conséquence, les énergies d'activations de nos deux composés ont été déterminées en utilisant la fréquence de relaxation correspondante f_{max} à chaque température, dont sa variation thermique présente un comportement de type Arrhenius (**Figure III.16**). Les valeurs des énergies d'activation (E_a) obtenues sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

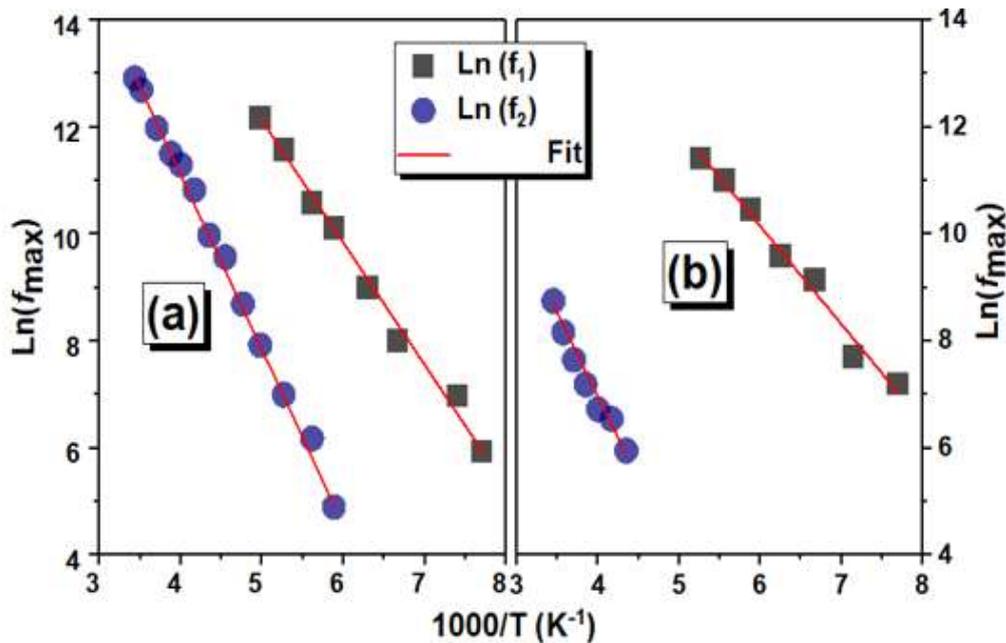


Figure III.16: Variation de $\text{Ln}(f_{\text{max}})$ en fonction de $1000/T$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Nous remarquons que les valeurs de E_a associées aux joints de grains sont supérieures à celles des grains étant donné que les joints de grains ont un comportement résistif plus élevé que celui des grains. De même, nous constatons que toutes ces valeurs sont très proches de celles calculées précédemment à partir des tracés de Nyquist, ce qui confirme la validité de l'ajustement des courbes de M'' en fonction de la fréquence et des diagrammes de Nyquist.

VII-Etude électrique :

VII-1-Étude des variations de la partie réelle de la permittivité ϵ' et du facteur de perte :

La **Figure III.17** montre la variation de la constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température à différentes fréquences, pour les deux échantillons LBBFO-AC et LBBFO-SG. Nous constatons que ϵ' augmente avec l'accroissement de la température pour atteindre un maximum à une température caractéristique appelée température critique (T_{max}) correspondant à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE). Au début, avec l'augmentation de la température, les dipôles obtiennent suffisamment d'énergie nécessaire pour s'aligner ce qui entraîne une augmentation

de la polarisation interfaciale et par conséquent une amélioration de la constante diélectrique.

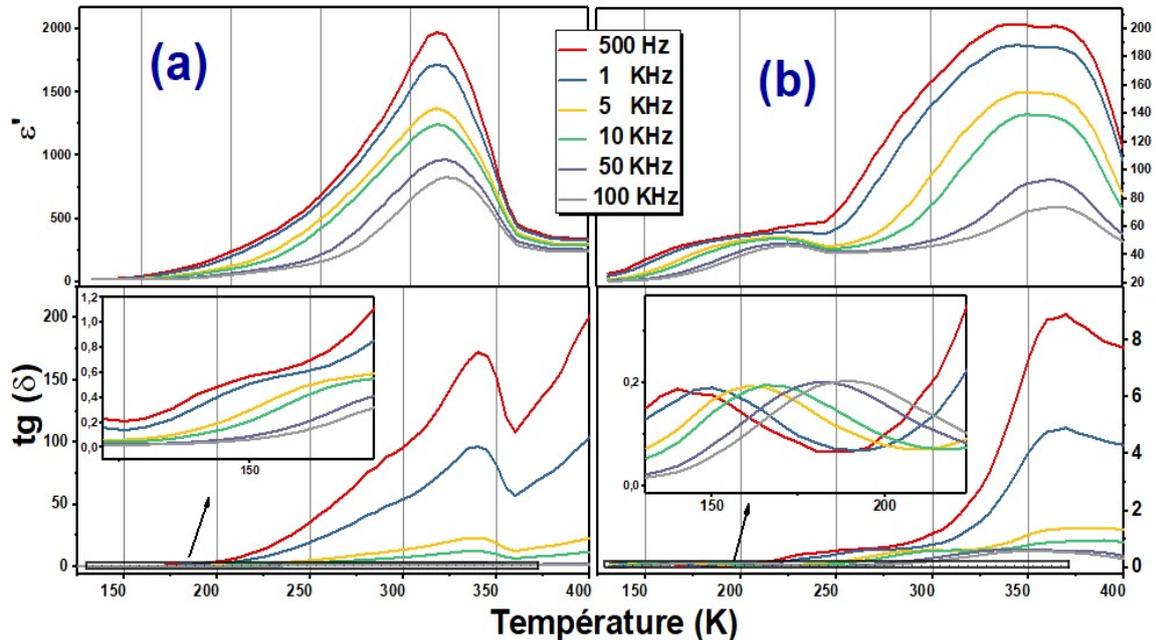


Figure III.17: Variation de la constante diélectrique (ϵ') et de la perte diélectrique $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température à des fréquences sélectionnées des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Au-dessus de T_{max} , les domaines de Weiss disparaissent et les dipôles commencent à être orientés de manière aléatoire, conduisant à une réduction de la constante diélectrique [40]. La température de transition pour le cas du composé LBBFO-AC est aux alentours de 320 K et elle passe à 349 K pour le cas du composé LBBFO-SG (Figure III.17 (a) et (b)). Cette température de transition est due aux interactions entre les ions d'oxygène et ceux de Fer [41]. Un point important à noter est que l'insertion du baryum et du bismuth dans le site 'A' du composé LaFeO_3 entraîne une diminution considérable de la température de la transition électrique qui passe de 715 K [40] pour le cas du composé mère LaFeO_3 à des températures voisines de l'ambiante pour nos deux composés, ce qui est très recherché pour des applications à l'ambiante. Par ailleurs, nous pouvons constater que le composé LBBFO-AC présente une plus faible température de transition et une valeur de la constante diélectrique plus élevée. Le facteur de perte, ou encore la dissipation diélectrique ($\text{tg}(\delta)$), est donné par le rapport entre la partie imaginaire et celle réelle de la permittivité. La Figure III.17 (b), présentant la variation de $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température à différentes fréquences,

montre que $t_g(\delta)$ augmente tout d'abord pour passer par un maximum à T_{max} révélant un processus activé thermiquement.

Il est intéressant de signaler que l'intensité de ce maximum diminue en augmentant la fréquence.

L'évolution de T_{max} en fonction de la fréquence suit la loi d'Arrhenius donnée par l'équation suivante :

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \times T_{max}}\right) \quad \text{Eq (III.8)}$$

L'ajustement de la pente de la variation de $\ln(f)$ en fonction de $1000/T_{max}$ nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation (E_a) (**Figure III.18**) trouvée égale à 0,283 eV et 0,264 eV pour LBBFO-AC et LBBFO-SG, respectivement. Ces deux valeurs sont très proches de celles trouvées précédemment.

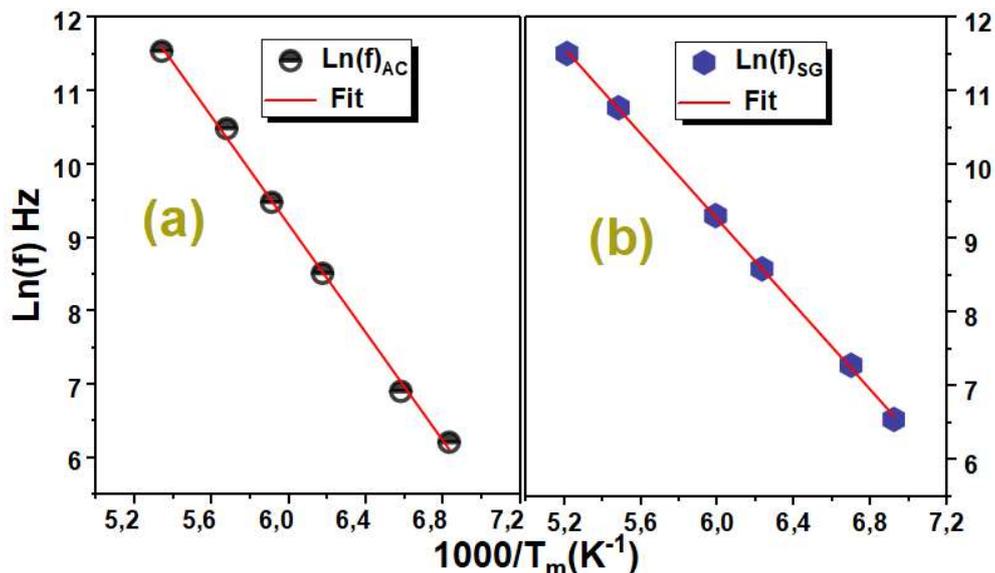


Figure III.18: Variation de $\ln(f)$ en fonction de $1000/T_{max}$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

VII-2- Etude de la conductivité ac :

La conductivité dépend de la nature diélectrique des composés. Elle est définie comme étant la quantité d'énergie nécessaire pour qu'un porteur de charge passe de la bande de valence à celle de conduction [42]. La **Figure III.19** illustre la variation de la conductivité $\ln(\sigma_{ac} \times T)$ en fonction de $1000/T$ de nos deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG à des fréquences sélectionnées. Les courbes de $\ln(\sigma_{ac} \times T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ révèlent la présence de deux régions. Pour la première région, située à basses

températures ($T \leq 222,22 \text{ K}$), nous remarquons que la conductivité montre une dépendance de la température et de la fréquence.

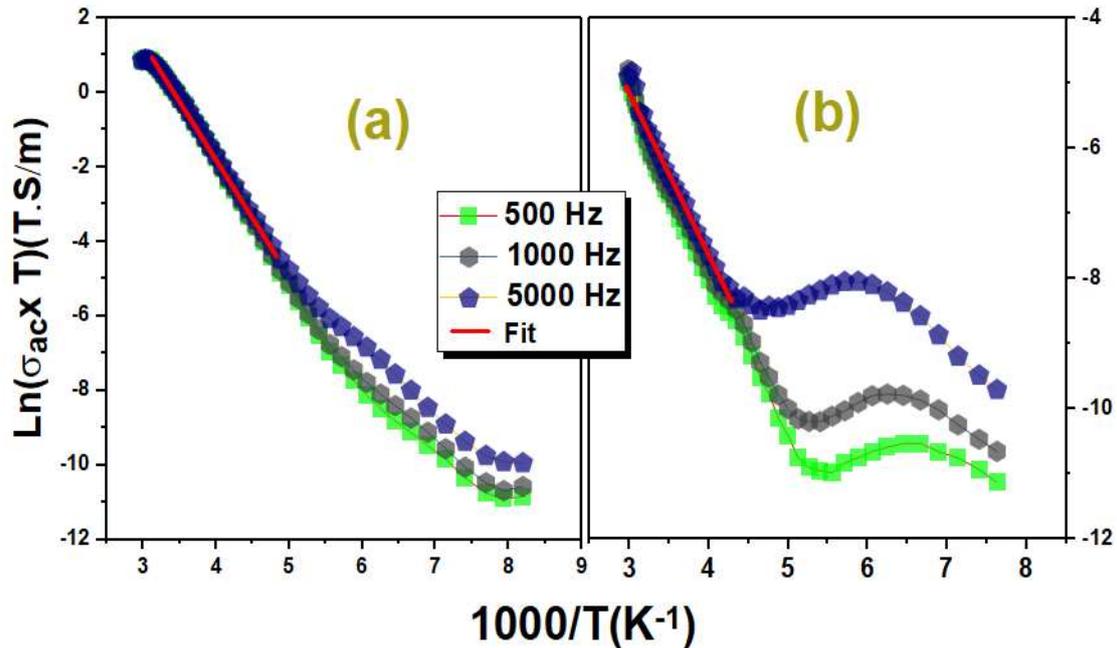


Figure III.19: Variation de $\text{Ln}(\sigma_{ac} \times T)$ en fonction de $1000/T$ des deux composés (a) LBBFO-AC et (b) LBBFO-SG.

Cependant, pour la seconde région, décelée à hautes températures ($T \geq 222,22 \text{ K}$), nous constatons que les différentes courbes sont indépendantes de la fréquence.

Ce comportement peut être dû à l'amélioration de la mobilité des charges à hautes températures. De même, l'accroissement de la conductivité avec l'augmentation de la fréquence indique une amélioration du saut des charges entre les états de valences de fer qui est à l'origine de la conductivité alternative (σ_{ac}) des ferrites [43] satisfaisant la relation d'Arrhenius :

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq (III.9)}$$

À partir de cette relation, nous avons pu remonter à la valeur de l'énergie d'activation trouvée égale à 0,269 eV et 0,223 eV pour LBBFO- AC et LBBFO-SG, respectivement. Aussi, il est clair, à partir de la variation de la résistance en fonction de la température (Figure III.20), que la préparation de ce composé par la méthode d'auto-combustion favorise la réduction de la résistance électrique.

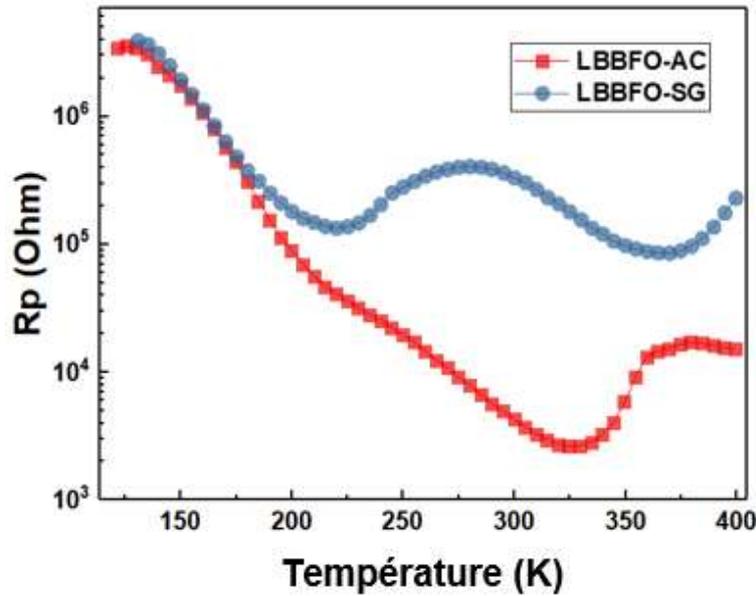


Figure III.20: Variation de la résistance en fonction de la température des deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG.

Conclusion :

En résumé, le composé $La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO_3$ (LBBFO) a été préparé avec succès par les deux méthodes de préparation : auto-combustion (composé LBBFO-AC) et sol-gel (composé LBBFO-SG). Les effets de la méthode de préparation sur les propriétés structurale, morphologique, diélectrique et les vibrations Raman ont été étudiés. La taille nanométrique des composés a été confirmée par les analyses des diffractogrammes des Rayons X et les images MEB. L'EDS a prouvé la présence de tous les éléments initialement introduits et confirmé la stœchiométrie.

En comparaison avec les spectres Raman du composé mère non -dopé $LaFeO_3$, nos deux composés LBBFO-AC et LBBFO-SG ont montré un changement des intensités et des positions des modes Raman. Ce changement a été relié à l'insertion des ions de bismuth et de baryum dans le site A.

L'étude des courbes d'impédance ont révélé la présence d'un phénomène de relaxation. La modélisation des diagrammes de Nyquist nous a permis d'obtenir un circuit équivalent décrivant le comportement de ce composé. Ce circuit a été identifié par l'association série de deux circuits (R1//CPE1) avec (R2//CPE2).

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé La_{0,8}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO₃

Les énergies d'activation (E_a) déterminées à partir de la composante imaginaire de l'impédance (Z''), de la partie imaginaire du modulus (M''), des diagrammes de Nyquist et de la variation de la conductivité ont été trouvées presque identiques.

A partir de ces valeurs, nous avons pu conclure que la relaxation dans nos composés est bien polaronique.

La température de transition ferroélectrique-paraélectrique déduite de la constante diélectrique (ϵ') a révélé une nette diminution suite à l'insertion du baryum et du bismuth dans le site A et elle a aussi montré une dépendance de la méthode de préparation.

Comme conclusion de ce chapitre, nous pouvons déduire que la méthode d'auto-combustion permet la préparation de composés avec de plus faibles tailles nanométriques de cristallites et meilleures propriétés physiques ce qui est souhaitable pour l'application dans le domaine de détection de gaz.

Dans tout le reste de ce travail, nous adopterons la méthode d'auto-combustion pour la préparation des différents composés.

Références:

- [1] C.A. Dixon, C.M. Kavanagh, K.S. Knight, W. Kockelmann, F.D. Morrison, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.*, 230 (2015) 337.
- [2] B. Arayedh, S. Kallel, N. Kallel, O. Peña. *J. Magn. Magn. Mater.*, 361 (2014) 68–73.
- [3] M. Romero, R.W. Gomez, V. Marquina, J.L. Pérez-Mazariego, R. Escamilla, *Physica B.*, 443(2014) 90-94.
- [4] Y. Chen, H. Qin, X. Wang, L. Li, J. Hua, *Sens. Actuators B Chem.*, 235 (2016) 56.
- [5] C. Xiangfeng, P. Siciliano, *Sens. Actuators B Chem.*, 94 (2003) 197–200.
- [6] C. Chen, K.B. Xu, Y.M. Cui, C.C. Wang, *Mater. Lett.*, 89 (2012) 153.
- [7] A. Benali, A. Souissi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, M.A. Valente, *Chem. Phys. Lett.*, 637 (2015) 7.
- [8] T. Liu, Y. Xu, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 1047.
- [9] J.B. Smith, T. Norby, *Solid State Ion.*, 177 (2006) 639.
- [10] X. Qi, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, *Chem. Phys.*, 78 (2002) 25.
- [11] C. Xiangfeng, P. Siciliano, *Sens. Actuators B. Chem.*, 94 (2003) 197.
- [12] R.D. Kumar, R. Jayavel, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 25 (2014) 3953.
- [13] L.B. Kong, Y.S. Shen. *Sens. Actuators B*, 30 (1996) 217-221.
- [14] P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang. *Sens. Actuators B*, 104 (2005) 312-316.
- [15] C.M. Chiu, Y.H. Chang *Thin Solid Films*, 342 (1999)15-19.
- [16] L. Sun, H. Qin, K. Wang, M. Zhao, J. Hu, *Mater. Chem. Phys*, 125 (2011) 305.
- [17] Q.J. Ruan, W.D. Zhang, *Materials Letters*. 62 (2008) 4303-4305.
- [18] A. Benali, S. Azizi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 14367-14373.
- [19] Z.Dai, C.S. Lee, B.Y. Kim, C.H. Kwak, J.W. Yoon, H.M. Jeong, J-H. Lee, *ACS, Appl. Mater. Interfaces.*, 20146 (2018) 16217.
- [20] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, *Superlattices Microstruct.*, 117 (2018) 260-270.
- [21] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York (1993).
- [22] N.S. Goncalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, *Mater. Lett.*, 72 (2012) 36.

- [23] I.S. Smirnova, Physica B Condens. Matter., 262(1999) 247.
- [24] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, K. Nomenyo, G. Lerondel, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 30 (2019) 3349.
- [25] P. Blessington, A. Selvadurai, V. Pazhanivelu, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, P.M. Mohammed Gazzali, G. Chandrasekaran, Appl. Phys. A., 123 (2017) 13.
- [26] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Íñiguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel, Phys. Rev. B., 94 (2016) 214103.
- [27] J. Andreasson, J. Holmlund, R. Rauer, M. Kall, L. Borjesson, C.S Knee, A.K. Eriksson, S.G. Eriksson, M. Rubhausen, R.P. Chaudhury, Phys. Rev. B., 78 (2008) 235103.
- [28] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (2005).
- [29] I. Coondoo, N. Panwar, A. Tomar, A.K. Jha, S.K. Agarwal, Physica B Condens. Matter., 407 (2012) 4712.
- [30] H. Baaziz, N.K. Maaloul, A. Tozri, H. Rahmouni, S. Mizouri, K. Khirouni, E. Dhahri, Chem. Phys. Lett., 640 (2015) 77.
- [31] A.R. James, K. Srinivas, Mater. Res. Bull., 34(1999) 1301.
- [32] L.H. Omari, R. Moubah, M. Haddad, J. Mat. Chem. Phys., 192(2017)138.
- [33] D. Johnson, Z. Plot, ZView Electrochemical Impedance Software, Version 2.3b (Scribner Associates, Inc., North Carolina, 2000).
- [34] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajjeddine, K. Khirouni, P.R. Prezas, B.M.G. Melo, M.A. Valente, M.P.F. Garça, J. Alloys Compd., 723 (2017) 894.
- [35] R.A. Kumar, A. Dutta, P.K. Mukhopadhyay, T.P. Sinha, J. Alloys Compd., 730 (2018) 201-207.
- [36] F.S. Howell, R.A. Bose, P.B. Macedo, C.T. Moynihan, J. Phys. Chem., 78 (1974) 639.
- [37] J.S. Kim, J. Phys. Soc. Japan., 70 (2001) 3129.
- [38] S. Nath, S.K. Barik, R.N.P. Choudhary, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 26 (2015) 8199-8206.
- [39] R. Bergman, J. Appl. Phys., 88 (2000)1356.
- [40] A.S. Mahapatra, A. Mitra, A. Mallick, A. Shaw, J.M. Greneche, P.K. Chakrabarti, J. Alloys Compd., 743 (2018) 274.

Etude de l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés physiques du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

[41] J. Zhu, N. P. Kumar, Z. Min, Y. Hu, P. V. Reddy, J. Superconduc. Nov. Magn., 28 (2015) 2627.

[42] T. Sahu, B. Behera, J. Adv. Dielectr., 7 (2017) 1750001.

[43] M.A. Ahmed, A.A. Azab, E.H. El-Khawas, J. Mater Sci: Mater Electron., 26 (2015) 8765.

**Étude des propriétés
physiques des
composés**



(0,00 ≤ x ≤ 0,20)

CHAPITRE IV

SOMMAIRE

Introduction :	100
I- Elaboration des échantillons :	100
II- Etude Structurale :	101
<i>II-1- Diffraction des rayons X :</i>	<i>101</i>
III- Etude morphologique :	107
IV- Etude par la spectroscopie Raman :	111
V- Analyse d'impédance complexe :	114
<i>V-1- Partie réelle de l'impédance :</i>	<i>114</i>
<i>V-2- Partie imaginaire de l'impédance :</i>	<i>117</i>
<i>V-3- Circuits électriques équivalents :</i>	<i>120</i>
VI- Analyse par Modulus :	126
VII- La conductivité σ_{ac} :	130
Conclusion :	137
Références:	139

Introduction :

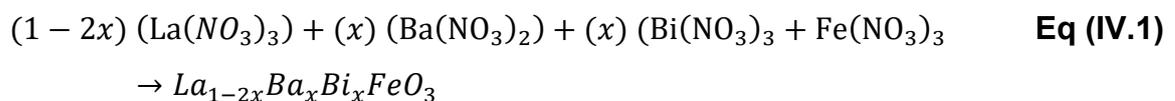
Les pérovskites de structure de ferrite de lanthane ($LaFeO_3$) de formule générale ABO_3 sont considérées comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications [1-4] en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Ces propriétés physico-chimiques dépendent non seulement de leurs compositions chimiques mais aussi de divers autres paramètres, tels que leur porosité et leur granulométrie qui sont directement liées à la méthode de préparation. Les ferrites de lanthane purs et dopés ont été préparées par plusieurs méthodes de préparation, telles que la méthode d'auto-combustion en utilisant l'acide citrique [5], l'hydrothermal [6], la pyrolyse polymère [7], la co-précipitation [8], la méthode sol-gel [9-11], la voie solide-solide [12], la méthode de synthèse sono-électrochimique [13] et la méthode de spin coating [14].

Plusieurs études ont porté sur les propriétés diélectrique et électrique de la ferrite de lanthane. Dans ce contexte, dans une étude précédente, nous avons bien confirmé que le processus de relaxation est de type polaronique qui est dû aux sauts des porteurs de charges entre les différents états de valence du Fer [15]. Le modèle NSPT est considéré comme étant le modèle de conduction le plus convenable pour décrire le mécanisme de conduction dans les composés dérivés de $LaFeO_3$.

D'après le chapitre III, nous avons choisi la méthode d'auto-combustion pour préparer une nouvelle série de composés pour l'application dans le domaine de capteurs de gaz. Dans ce même contexte, et afin de vérifier si le taux de substitution (x) de 10 % de Ba et Bi déjà choisi auparavant est le plus convenable pour une telle application, nous avons préparé la série $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ avec (x) variant entre 0 % et 20%.

I- Elaboration des échantillons :

Les composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ont été préparés par la méthode d'auto-combustion, en utilisant comme précurseurs : les nitrates de lanthane $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de bismuth $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, de baryum $Ba(NO_3)_2$ et de fer $Fe(NO_3)_2$, tous de pureté proche de 99,9 %, selon l'équation chimique suivante :



L'ensemble a été porté, par l'intermédiaire d'une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, à une température égale à 70 °C jusqu'à la formation d'un gel

qui a été, par la suite, chauffé à 200 °C jusqu'à l'auto-combustion. Ce chauffage nous a permis l'obtention d'une poudre noire qui a été recuite à 700 °C pendant 30 min.

II- Etude Structurale :

II-1- Diffraction des rayons X :

La caractérisation structurale des composés $\text{La}_{(1-2x)}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ a été effectuée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre pour poudre de type $(\theta, 2\theta)$ (D8 ADVANCE BRUKER) pour s'assurer de la formation de la structure désirée et de la pureté de nos matériaux. Le temps d'acquisition est 10 s par pas de 0.026581° . Les intensités ont été collectées dans le domaine angulaire variant entre 10° et 100° . En analysant les diffractogrammes de RX des différents composés (**Figure IV.1**), nous remarquons la présence des raies bien définies (fines et intenses), ce qui prouve la bonne cristallisation de nos composés.

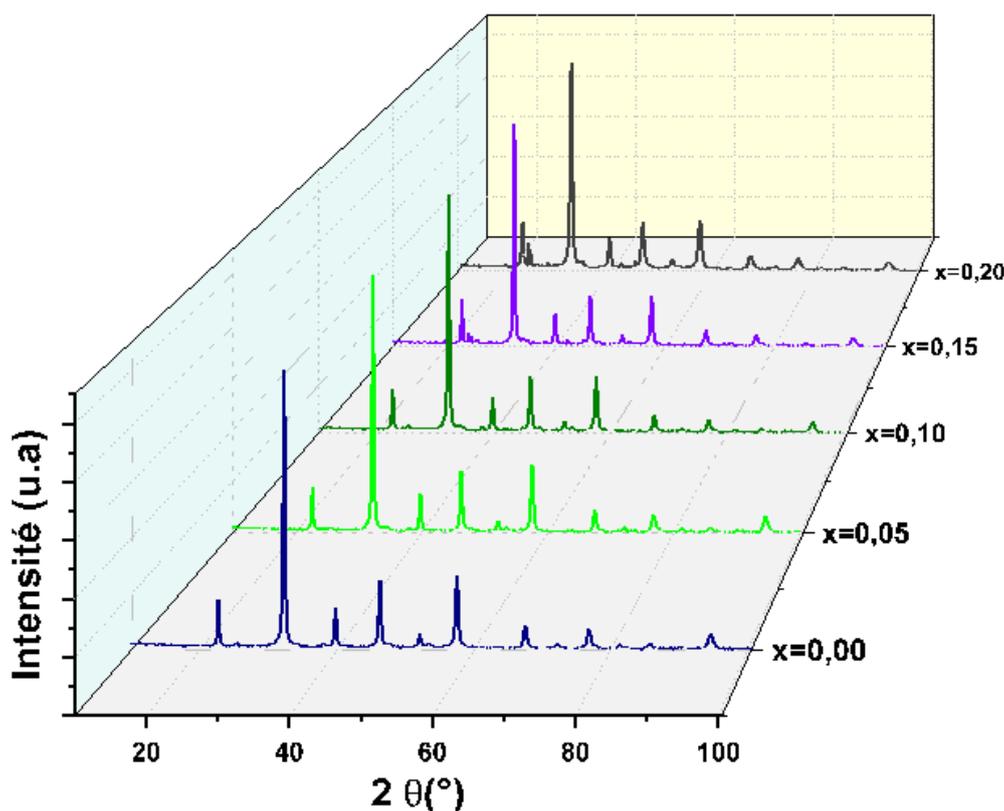


Figure IV.1 : Diffractogrammes des RX des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Les diffractogrammes de tous les composés présentent les mêmes pics de diffraction que ceux du composé mère LaFeO_3 étudié dans la littérature [16].

Par ailleurs, nous notons la présence de pics supplémentaires pour les composés avec un taux de substitution supérieur à 10 % ($x > 0,10$). Pour mettre en évidence l'effet de la substitution des ions La^{3+} par ceux de Bi^{3+} et Ba^{2+} sur les paramètres structuraux des composés $La_{(1-2x)}^{3+}Ba_x^{2+}Bi_x^{3+}Fe_{(1-x)}^{3+}Fe_x^{4+}O_{3-(3x)/2} \square_{(3x)/2}$, nous avons effectué un affinement Rietveld [17] en utilisant le logiciel Fullprof [18] (Figure IV.2).

L'affinement Rietveld révèle que la phase principale $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ de tous les composés cristallise dans la structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. Par ailleurs, les deux phases secondaires minoritaires détectées uniquement pour les deux composés avec $x = 0,15$ et $0,20$, associées aux deux composés $Bi_2O_{2,7}$ et $BaFeLaO_4$, qui cristallisent dans la phase quadratique de groupe d'espace $I4/mmm$.

Les paramètres issus de l'affinement Rietveld sont regroupés dans le **Tableau IV.1**. Le paramètre χ^2 , contrôlant la qualité de l'affinement, s'avère faible ce qui confirme la bonne qualité de l'affinement pour tous les composés. D'après ce tableau, nous remarquons que l'insertion du baryum et du bismuth dans le site A à la place du lanthane entraîne une variation de tous les paramètres structuraux, de l'angle Fe-O-Fe et de la distance Fe-O.

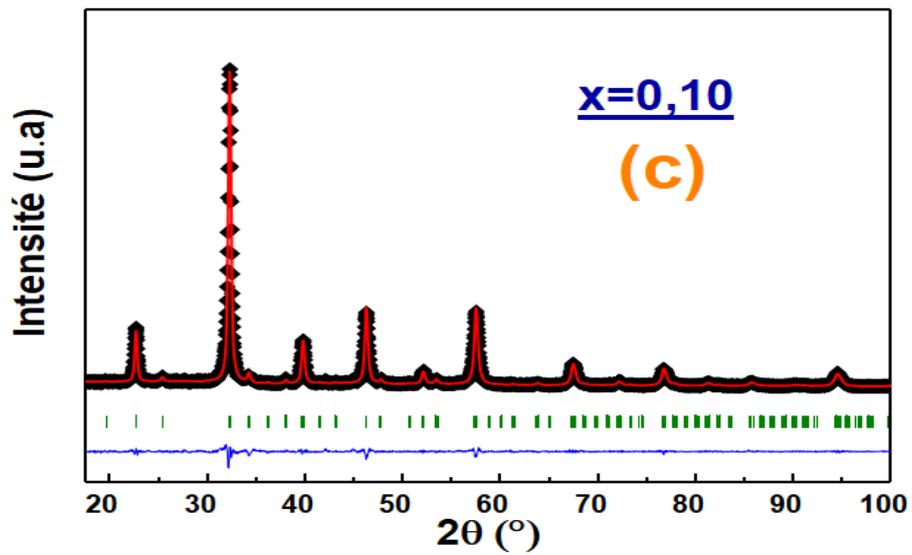
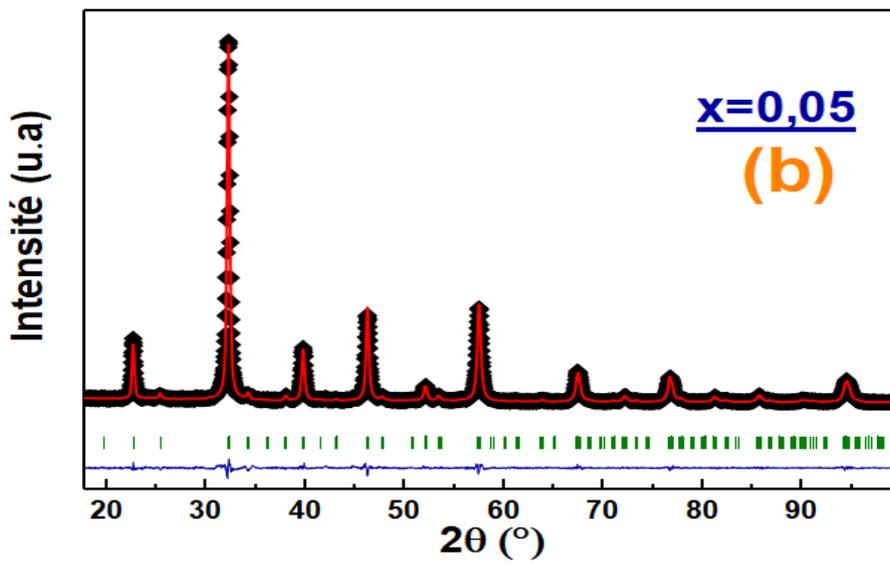
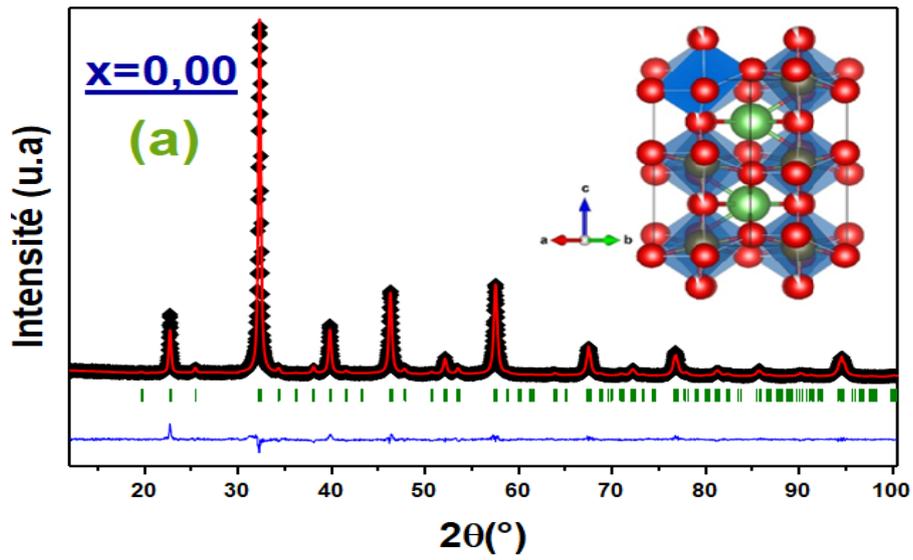
À partir de l'analyse de la structure, les paramètres structuraux et les positions ioniques obtenus nous ont permis de schématiser la structure cristallographique de nos composés (Figure IV.2).

D'après le **Tableau IV.1**, nous constatons aussi que le volume (V) diminue tout d'abord pour atteindre un minimum pour un taux de substitution de l'ordre de 10 % ($x = 0,10$) pour augmenter de nouveau pour des taux plus importants ($x = 0,15$ et $0,20$). Cette évolution ne peut pas être expliquée par la variation du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ des cations occupants le site A donné par la relation suivante :

$$\langle r_A \rangle = (1 - 2x)r_{La^{3+}} + x r_{Ba^{2+}} + x r_{Bi^{3+}} \quad \text{Eq (IV.2)}$$

avec : $r_{La^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$; $r_{Ba^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$ et $r_{Bi^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$ [19].

Les valeurs de $\langle r_A \rangle$, insérées dans le **Tableau IV.1**, montrent une croissance monotone avec le taux de substitution ce qui n'explique pas l'évolution du volume V.



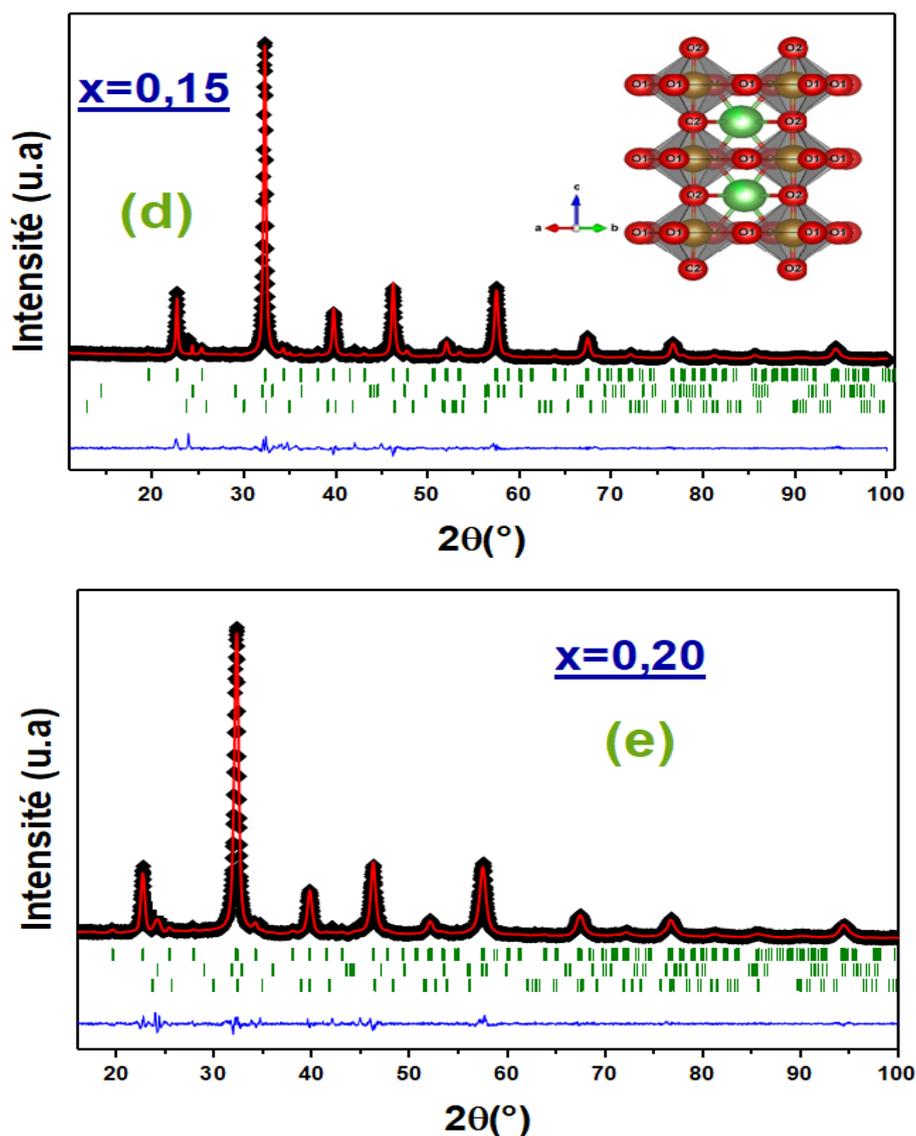


Figure IV.2: Diffractogrammes mesurés (noir), calculés (trait plein rouge), leurs différences (bleu) et les positions de Bragg (vert) des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Pour trouver une explication à l'évolution du volume et des paramètres de maille, nous avons cherché dans la bibliographie et nous avons trouvé qu'une telle variation a été observé par *P. Song et al.* [20] pour le cas des composés $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$. Ils ont relié ce comportement essentiellement à la présence des deux phases secondaires décelées pour les deux composés avec $x = 0,15$ et $0,20$.

D'autre part, et afin de mieux étudier les propriétés structurales de nos composés, nous avons estimé la taille moyenne des cristallites (D_{W-H}) en utilisant la méthode de Williamson Hall décrite par l'équation suivante [21] :

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k \times \lambda}{D_{W-H}} + 4 \varepsilon \sin(\theta) \quad \text{Eq (IV.3)}$$

où $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ est l'angle de Bragg du pic le plus intense, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM), k est le facteur de forme et ε est la contrainte

La valeur de D_{W-H} a été calculée en utilisant l'intersection de l'ajustement linéaire de $\beta \cos(\theta)$ vs. $(4 \sin(\theta))$ (**Figure IV.3**).

Les valeurs obtenues de D_{W-H} sont illustrées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1: Résultats d'affinement des diffractogrammes des rayons X des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour la phase orthorhombique $Pnma$.

	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20
a (Å)	5,548	5,545	5,540	5,553	5,559
b (Å)	7,848	7,846	7,820	7,831	7,832
c (Å)	5,555	5,553	5,551	5,570	5,579
V (Å ³)	241,886	241,593	240,489	242,223	242,938
χ^2	2,049	2,214	2,756	2,932	2,660
$\langle r_A \rangle$ (Å)	1,160	1,231	1,143	1,374	1,446
Fe-O ₁ (Å)	1,962	1,970	1,862	1,971	1,962
Fe-O ₂ (Å)	2,106	2,396	2,385	2,259	2,157
Fe-O ₁ -Fe (°)	150,961	139,514	137,853	136,588	138,701
Fe-O ₂ -Fe (°)	174,517	169,263	177,243	178,274	178,357
D_{W-H} (nm)	40,170	34,749	31,298	40,072	46,200
D_{MEB} (µm)	0,769	0,704	0,628	0,893	0,967

Dans la **Figure IV.4**, nous avons représenté l'évolution du volume (V) et de la taille des cristallites (D_{W-H}) en fonction du taux de substitution. Cette figure montre une parfaite concordance entre ces deux courbes. Ainsi, nous pouvons conclure que l'évolution des paramètres de maille et du volume est plutôt contrôlée par celle de la taille des cristallites.

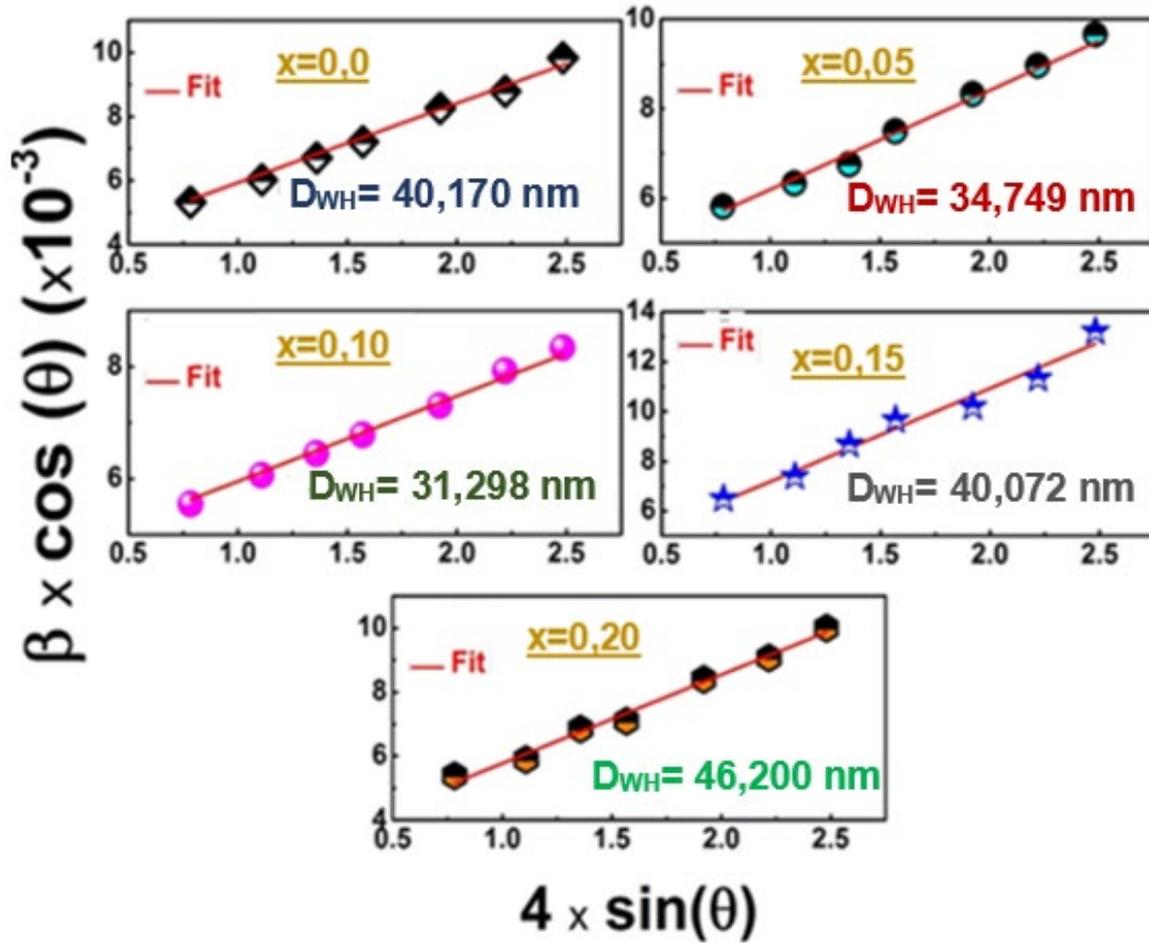


Figure IV.3: Tracés de Williamson-Hall des composés $La_{1-2x}Bi_xBa_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

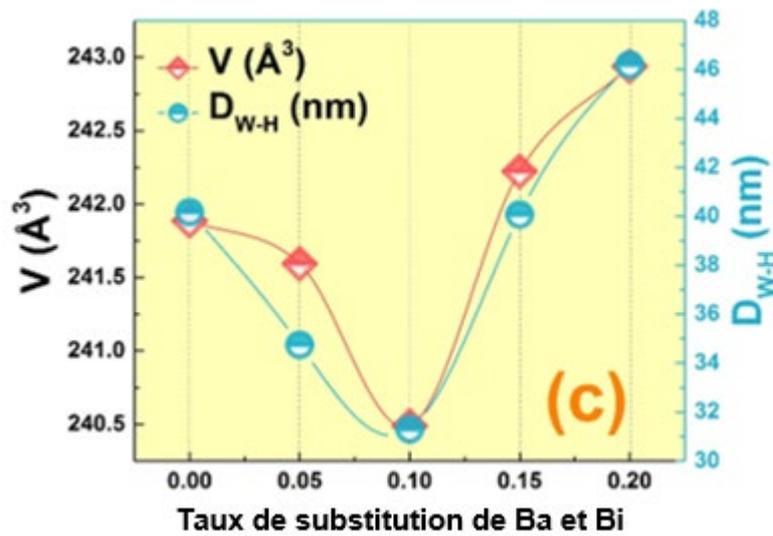


Figure IV.4: Variation du volume (V) et de la taille des cristallites (D_{W-H}) avec le taux de substitution de baryum et de bismuth des composés $La_{1-2x}Bi_xBa_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

De même, nous pouvons déduire que tous les composés présentent une taille nanométrique des cristallites, justifiant une autre fois le choix de la méthode d'auto-combustion.

Finalement, toujours d'après le **Tableau IV.1** et la **Figure IV.4**, nous pouvons remarquer que le composé avec $x = 0,10$ présente la taille de cristallites la plus faible ce qui aura un impact direct sur l'application dans le domaine de capteurs de gaz comme nous le verrons dans le chapitre V.

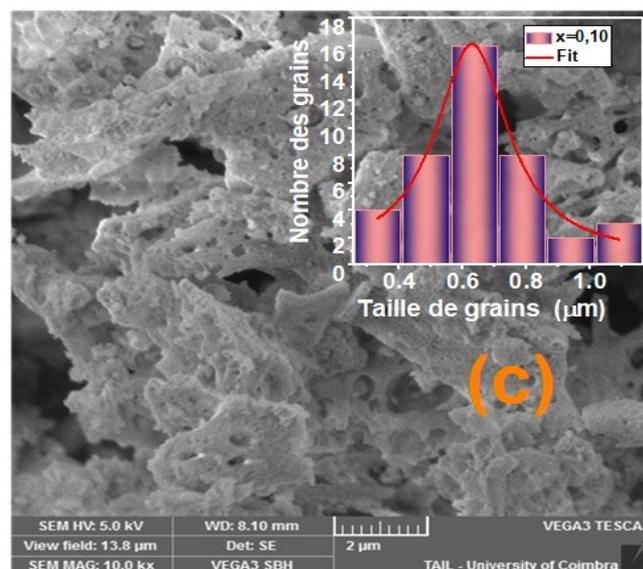
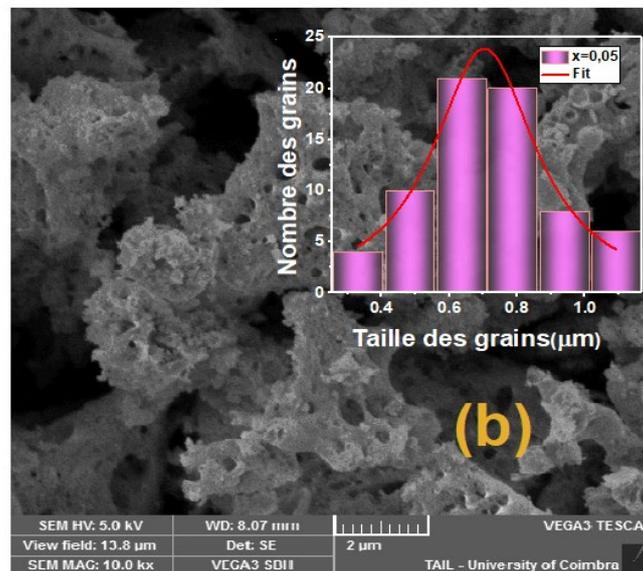
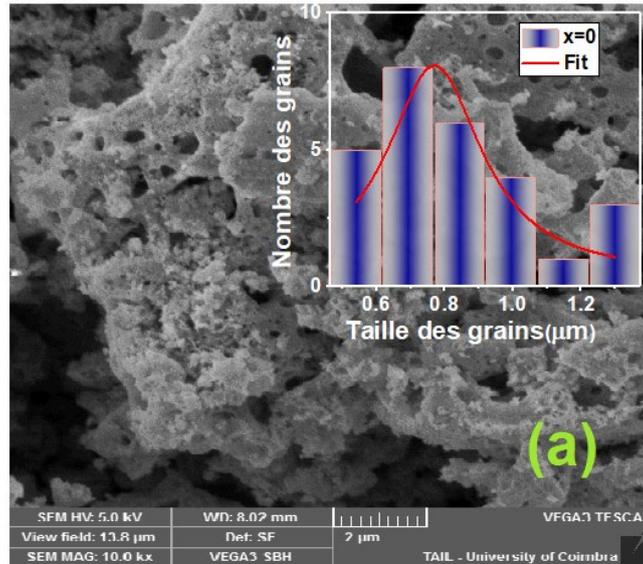
Ainsi, et comme conclusion de cette première partie structurale, nous pouvons déduire que des taux de substitution supérieurs à 10 % ne peuvent que nuire à la structure, en introduisant des phases secondaires, et qu'un taux de 10 % est idéal de point de vue structurale et taille de cristallites.

III- Etude morphologique :

Pour étudier la morphologie et la taille des grains de nos composés, une analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée (**Figure IV.5**). Cette figure révèle la présence d'une structure poreuse avec une morphologie irrégulière des grains qui varie avec le taux de substitution (x). La distribution de la taille des grains (D_{MEB}) de nos composés a été réalisée à l'aide du logiciel Image-J et analysée quantitativement en ajustant l'histogramme à l'aide d'une fonction Lorentzienne (**Figure IV.5**). Cet ajustement révèle que les valeurs de D_{MEB} sont comprises entre $0,769 \mu\text{m}$ et $0,967 \mu\text{m}$.

Nous remarquons que ces valeurs sont supérieures à celles déterminées par la méthode Williamson-Hall ($D_{\text{W-H}}$). Cette différence est due au fait que chaque grain observé par le MEB est formé par un ensemble de cristallites [22, 23].

Une analyse semi-quantitative par Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS) couplée au MEB a été faite sur nos composés dans le but de confirmer l'existence de tous les éléments chimiques. Les spectres obtenus, représentés dans la **Figure IV.6**, montrent la présence de tous les éléments La, Ba, Bi, Fe et O initialement introduits au début de la réaction de préparation des composés, ce qui confirme qu'ils sont non volatils à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et qu'il n'y a aucune perte des précurseurs. D'après la **Figure IV.6**, nous constatons aussi la présence du carbone (C), dont l'origine est la couche de carbone utilisée pour couvrir les pastilles, et de l'aluminium (Al) utilisé pour recouvrir le bécher lors de la réaction d'auto-combustion.



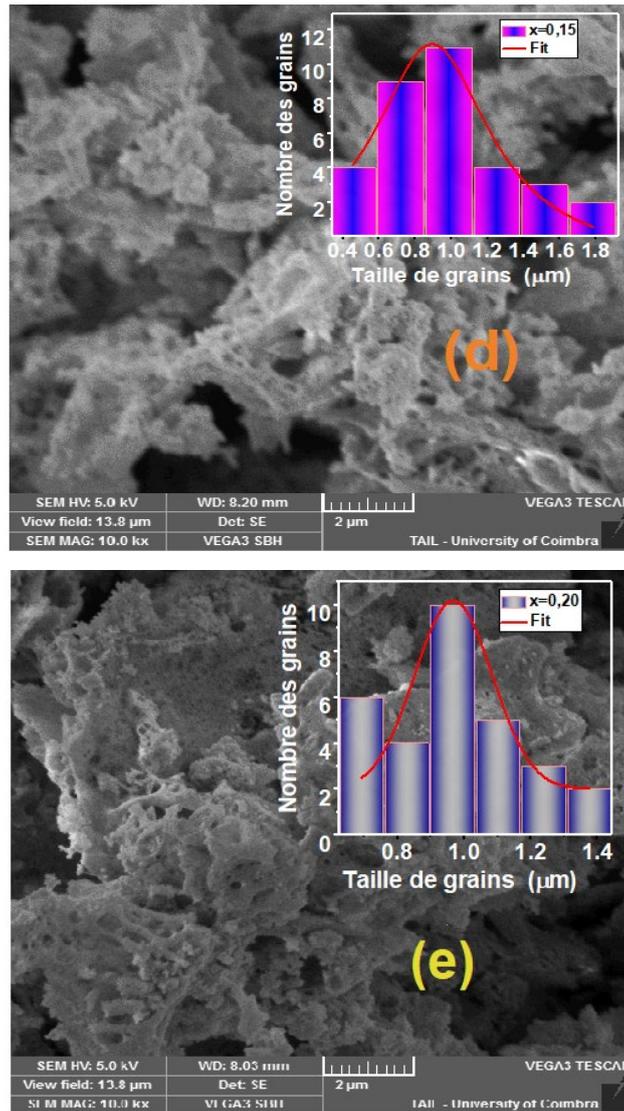
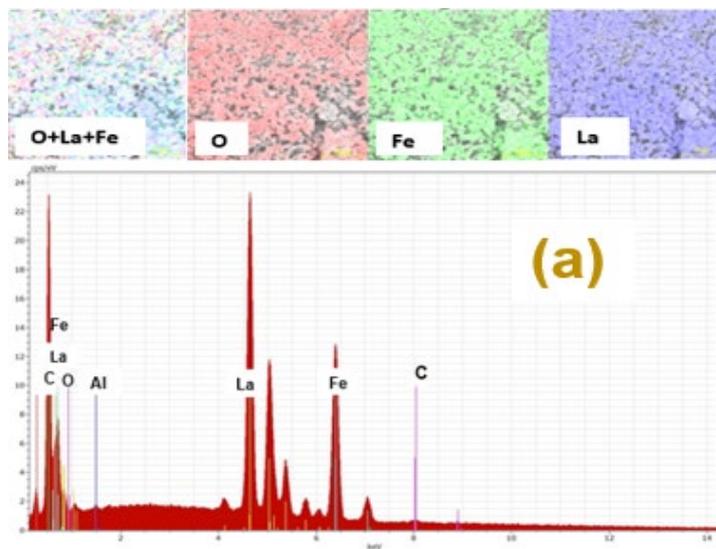
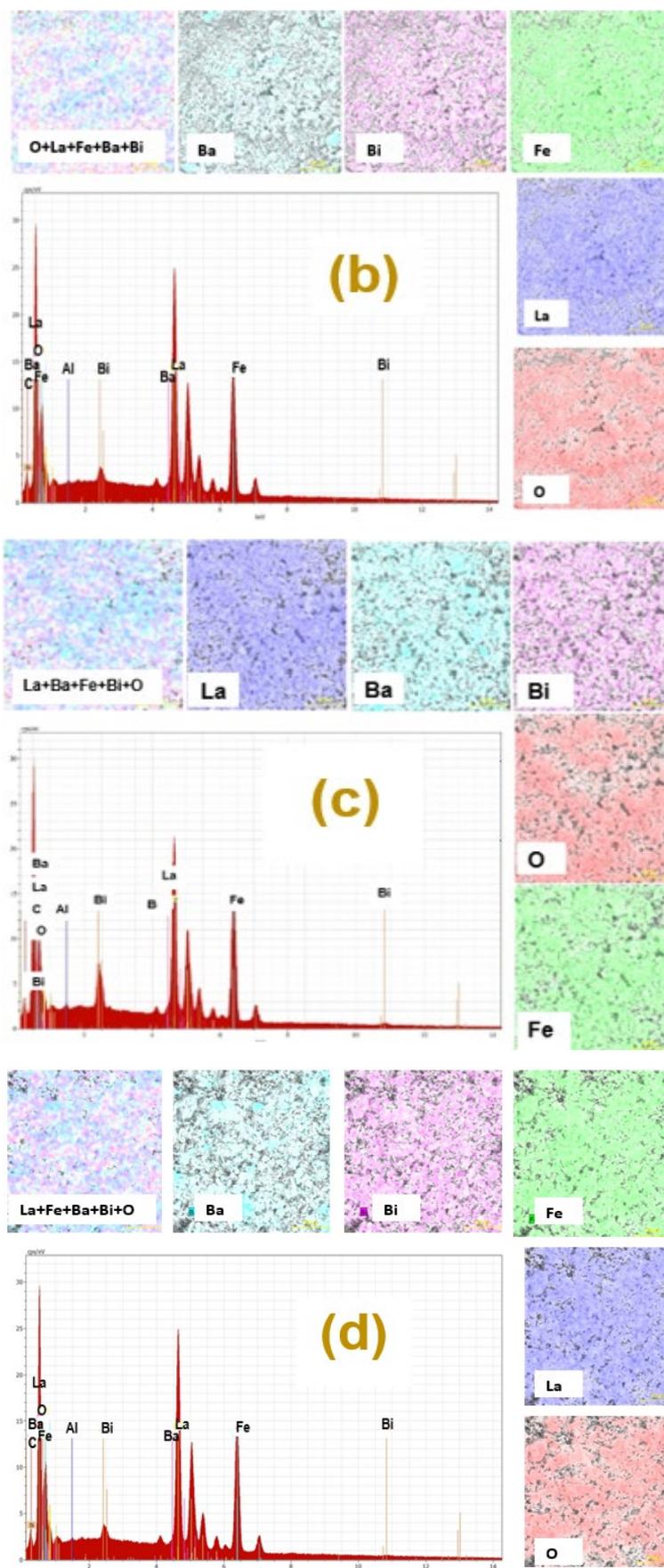


Figure IV.5: Micrographes obtenues par MEB avec la distribution Lorentzienne des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).





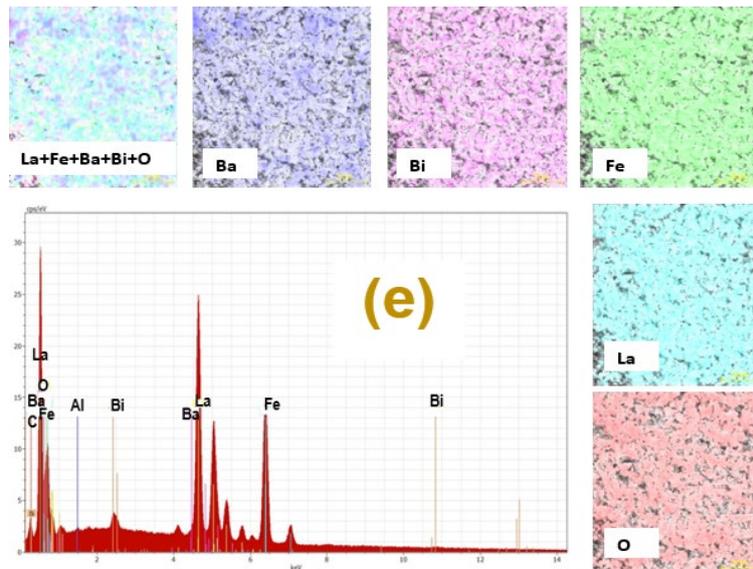


Figure IV.6 : Spectres d'analyse EDS des éléments réalisés sur les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

IV- Etude par la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique utilisée pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des composés. Il a été rapporté que le spectre Raman du composé LaFeO_3 pur ou dopé, ayant la structure orthorhombique et le groupe d'espace $Pnma$, présente 24 modes Raman actifs [24] :

$$\Gamma = 7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} \quad \text{Eq (IV.4)}$$

Ces différents modes sont les mêmes introduits et détaillés auparavant dans le chapitre III.

La **Figure IV.7**, illustrant les spectres Raman des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à température ambiante, révèle la présence de la totalité des modes Raman actifs du composé LaFeO_3 pur ($x = 0,00$). De plus, les pics Raman observés sont en bon accord avec ceux rapportés dans nos travaux précédents pour le cas des composés LBBFO-AC et LBBFO-SG (chapitre III) [25].

Les différents modes Raman rencontrés peuvent être groupés comme suit [26] :

- Les modes présents en dessous de 200 cm^{-1} , dus à des vibrations de "La" sont appelés mode **(A)**.
- Les modes entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} , liés aux modes d'inclinaison octaédrique de l'oxygène : mode **(T)**.

- Les modes présents entre 400 cm^{-1} et 450 cm^{-1} attribués aux vibrations octaédriques de flexion de l'oxygène : mode (B).
- Les modes supérieurs à 500 cm^{-1} identifiés par les vibrations d'étirement de l'oxygène : mode (S).

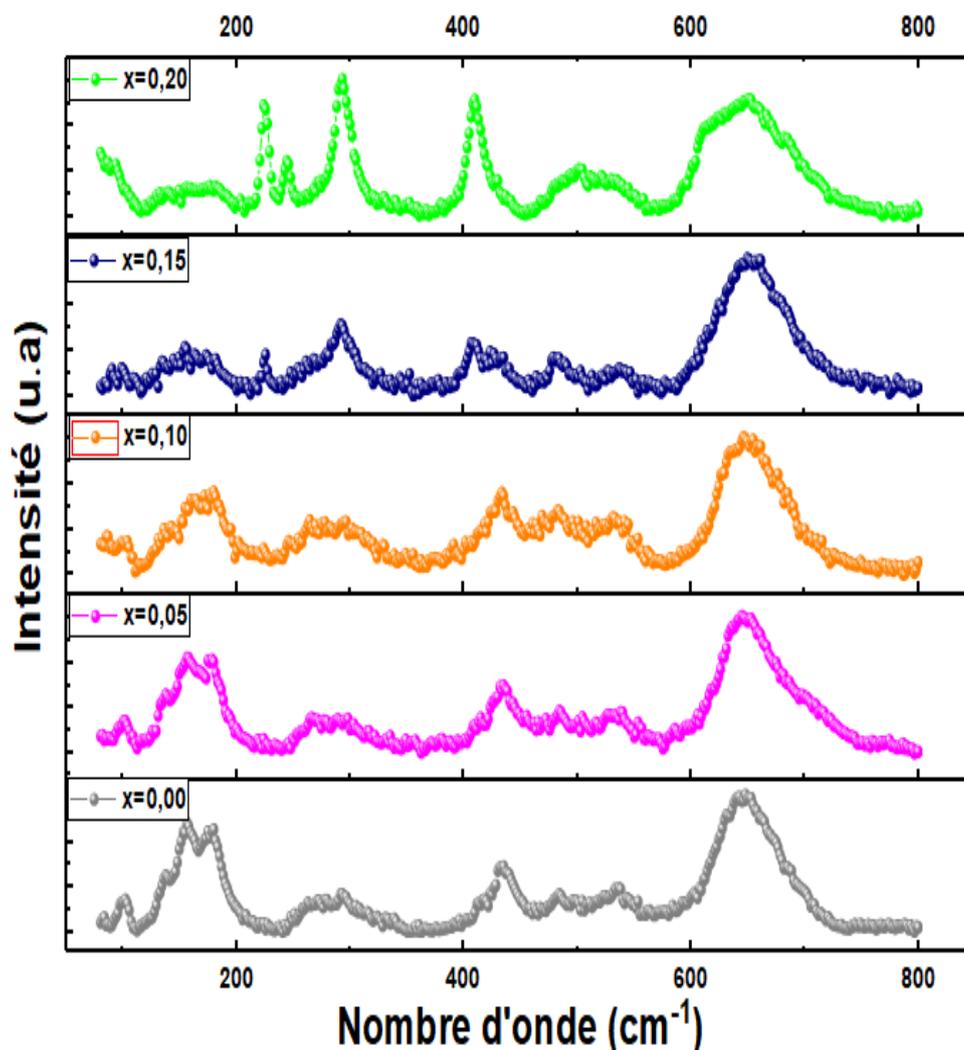
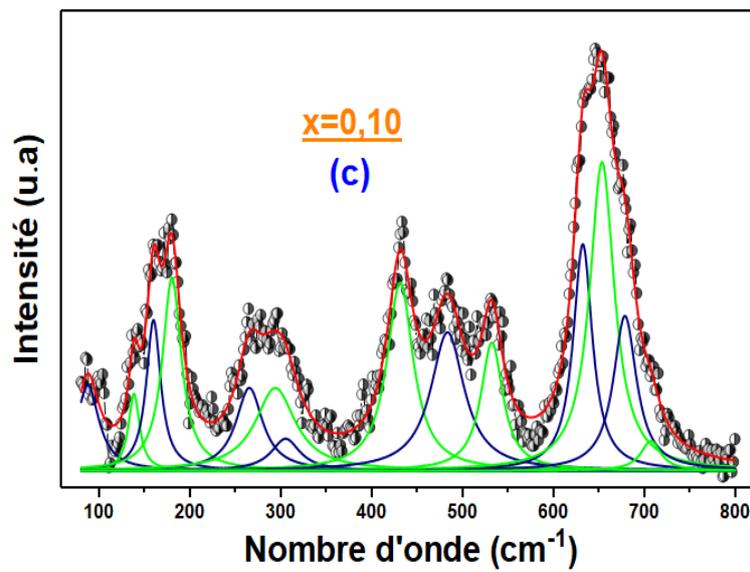
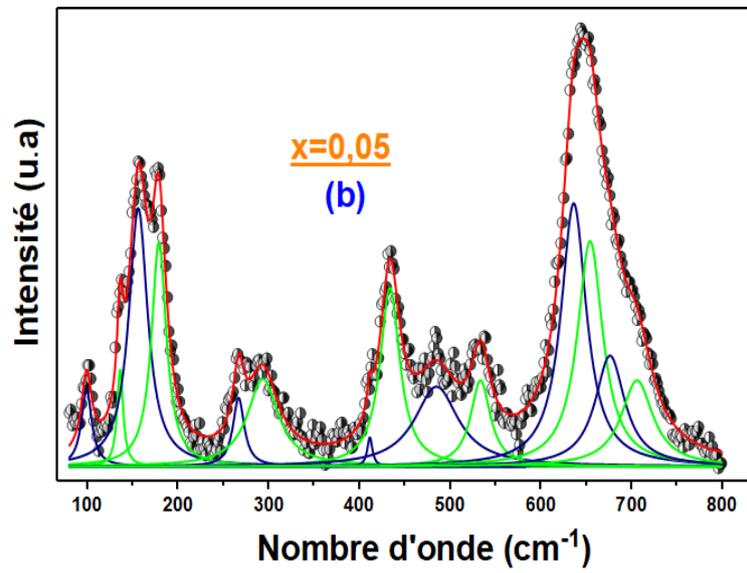
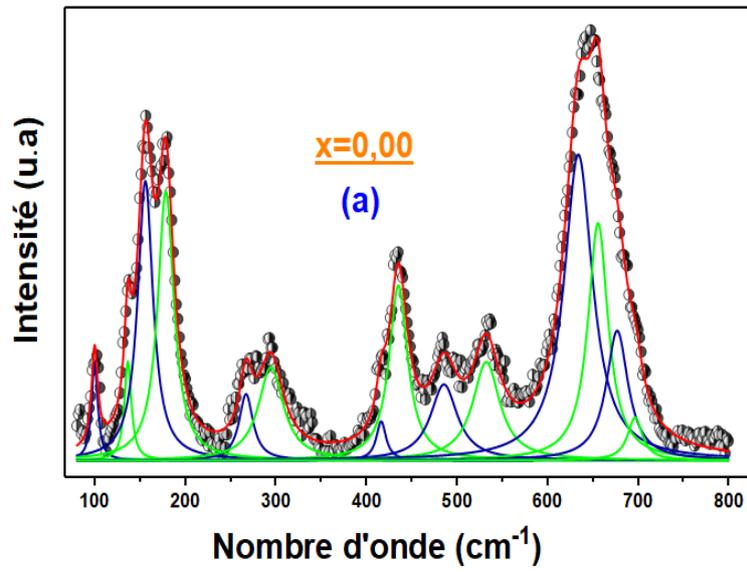


Figure IV.7: Spectres Raman des composés $La_{1-2x}Bi_xBa_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Cependant, nous notons qu'aucun pic supplémentaire correspondant à la phase secondaire n'a été détecté comme dans le cas des diffractogrammes des rayons X. Les différents pics Raman de nos composés ont été ajustés à l'aide des fonctions Lorentziennes (**Figure IV.8**) en utilisant le logiciel Origin Pro. Notons que le décalage de certains pics Raman vers le nombre d'onde inférieur ou supérieur et la variation de leurs intensités sont en relation directe avec la variation de la taille des cristallites et les paramètres de maille [27].



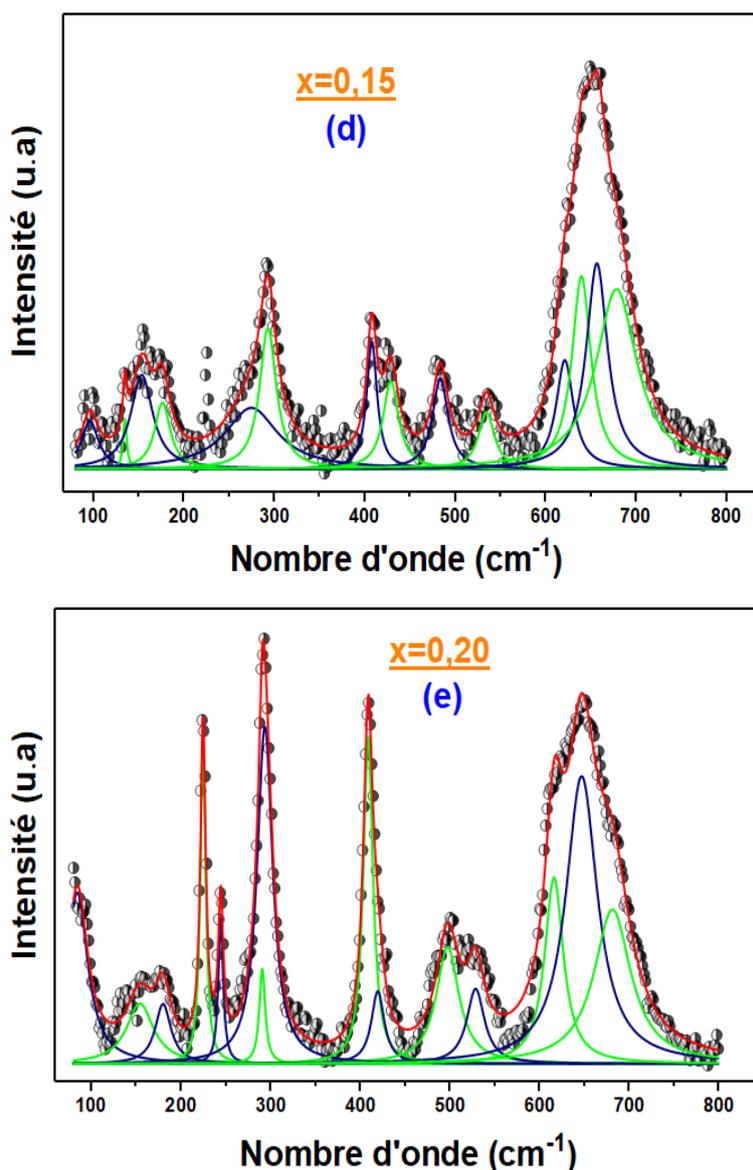


Figure IV.8: Courbes d'ajustement des spectres Raman pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

V- Analyse d'impédance complexe :

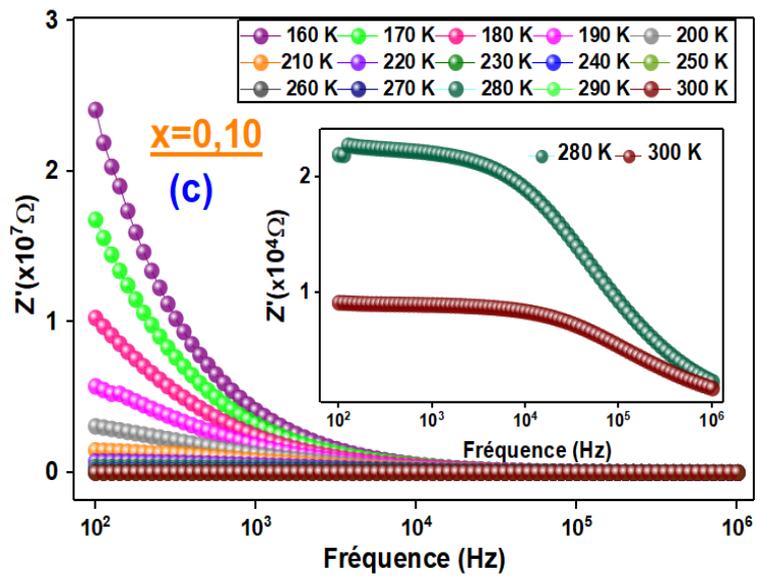
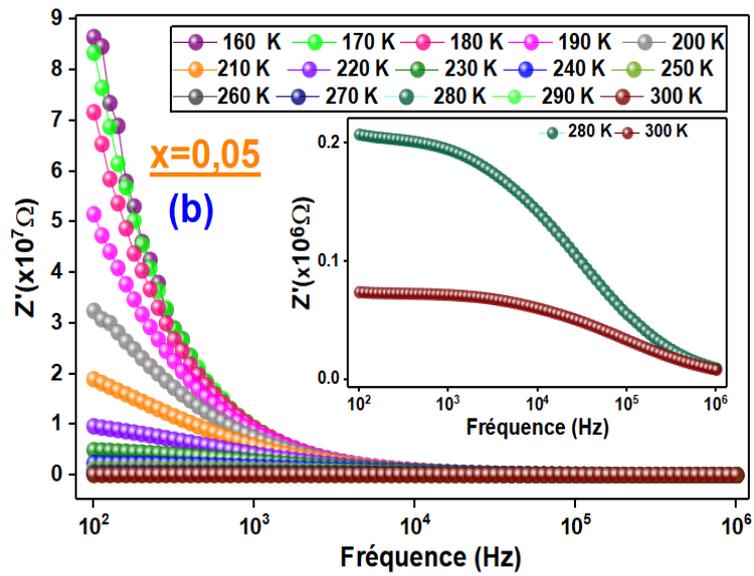
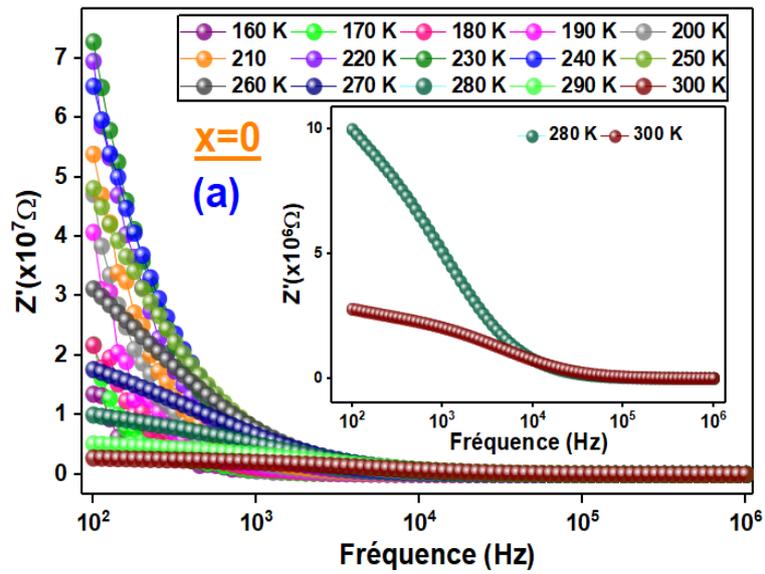
La spectroscopie d'impédance est utilisée pour étudier les propriétés électriques des matériaux. L'impédance complexe s'écrit généralement :

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad \text{Eq (IV.5)}$$

où Z' et Z'' sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

V-1- Partie réelle de l'impédance :

La variation de la partie réelle de l'impédance (Z') des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) en fonction de la fréquence est schématisée dans la **Figure IV.9**.



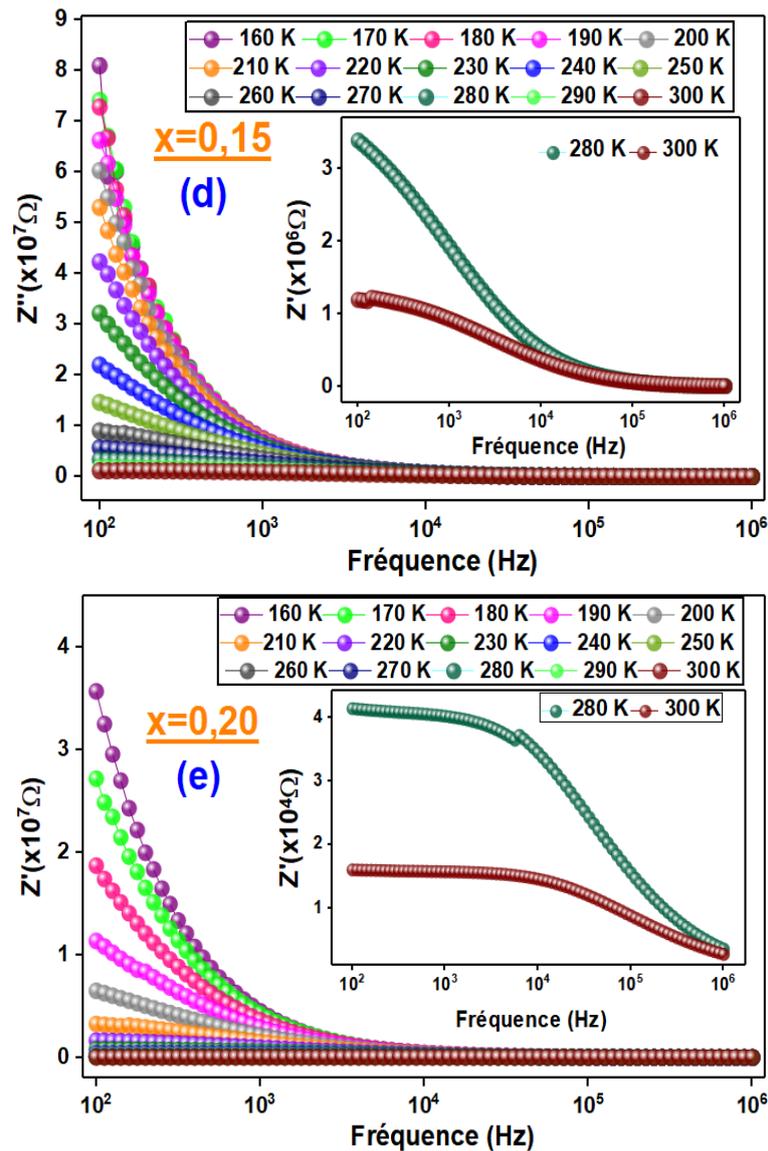


Figure IV.9: Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Nous pouvons constater que les valeurs d'impédance sont typiquement élevées pour les basses températures et diminuent progressivement avec l'augmentation de la température et de la fréquence. Ce comportement, dû à une accumulation d'une polarisation de charges d'espace [28], indique bien l'existence d'un comportement de coefficient de résistance thermique négatif (NTCR) dans la région de basses fréquences [29].

De plus, pour les hautes fréquences, les valeurs de Z' semblent fusionner indépendamment de la température. Ce comportement révèle la libération de

charges d'espace à la suite de la réduction de la barrière de potentiel qui s'accompagne d'une augmentation de la conductivité [30].

Pour une température connue, l'augmentation des valeurs de Z' avec la fréquence présente un point d'inflexion qui correspond à un pic de relaxation dans la partie imaginaire [31].

V-2- Partie imaginaire de l'impédance :

Pour mettre en évidence l'existence d'un phénomène de relaxation dans nos composés, nous avons tracé la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures (Figure IV.10).

L'analyse de ces courbes nous a permis de déceler la présence d'un pic correspondant à une valeur maximale Z''_{max} à une fréquence maximale, notée f_{max} .

Cette fréquence se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température, suggérant la présence d'un phénomène de relaxation dans nos composés [32].

Par ailleurs, la fusion de ces courbes à hautes fréquences montre une possible libération des charges d'espace [33].

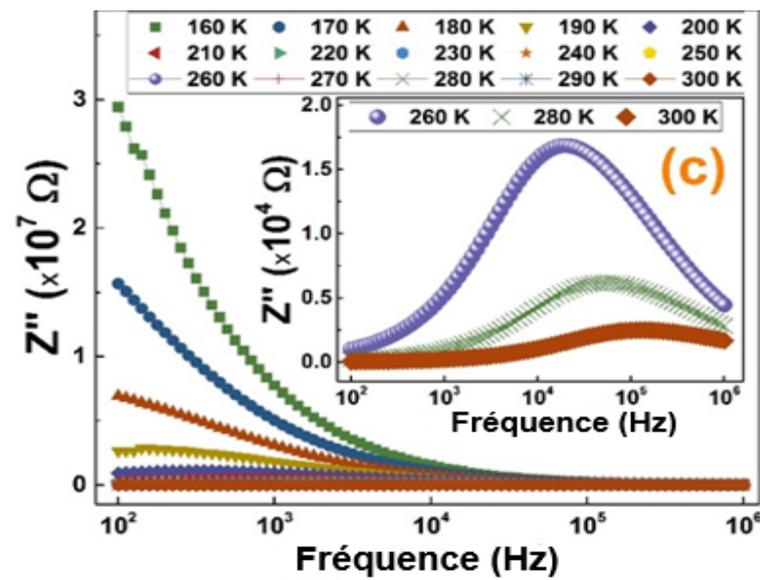
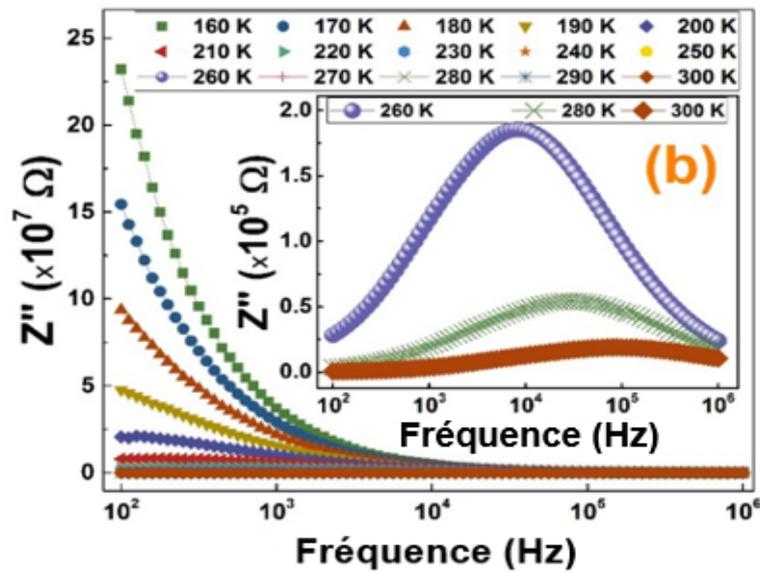
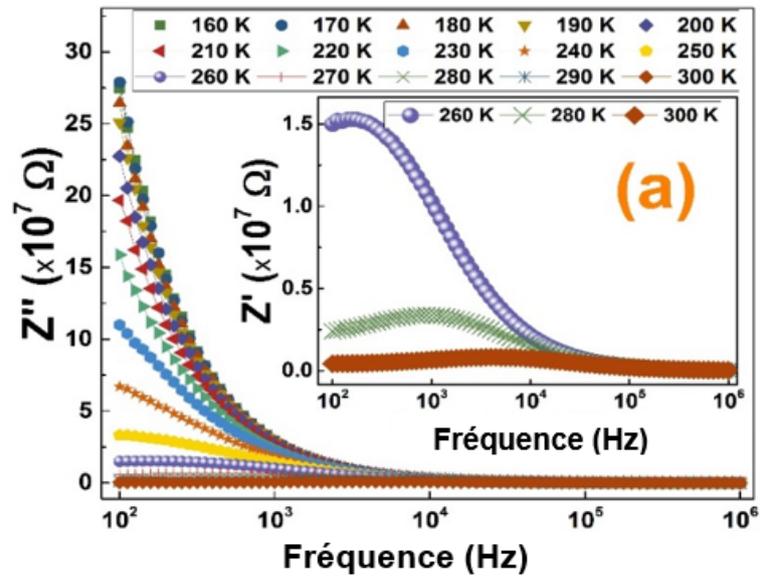
De plus, nous remarquons un déplacement des pics vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Ceci confirme bien l'existence d'une relaxation diélectrique activée thermiquement dans les composés étudiés [34].

En utilisant les positions fréquentielles de ces pics, nous avons calculé les énergies d'activation (E_a), en traçant la variation de $\ln(f_{max})$ en fonction de $(1/T)$ (Figure IV.10 (f)). Cette variation suit la loi d'Arrhenius décrite par :

$$\ln(f_{max}) = \ln(f_0) + \left[-\frac{E_a}{k_B \times T} \right] \quad \text{Eq (IV.6)}$$

avec f_0 un terme pré-exponentiel et k_B la constante de Boltzmann.

Les valeurs de E_a sont collectées dans le Tableau IV.2. Nous remarquons que les valeurs d'énergie d'activation trouvées sont supérieures à 0,2 eV. Il s'agit donc d'une relaxation polaronique [35].



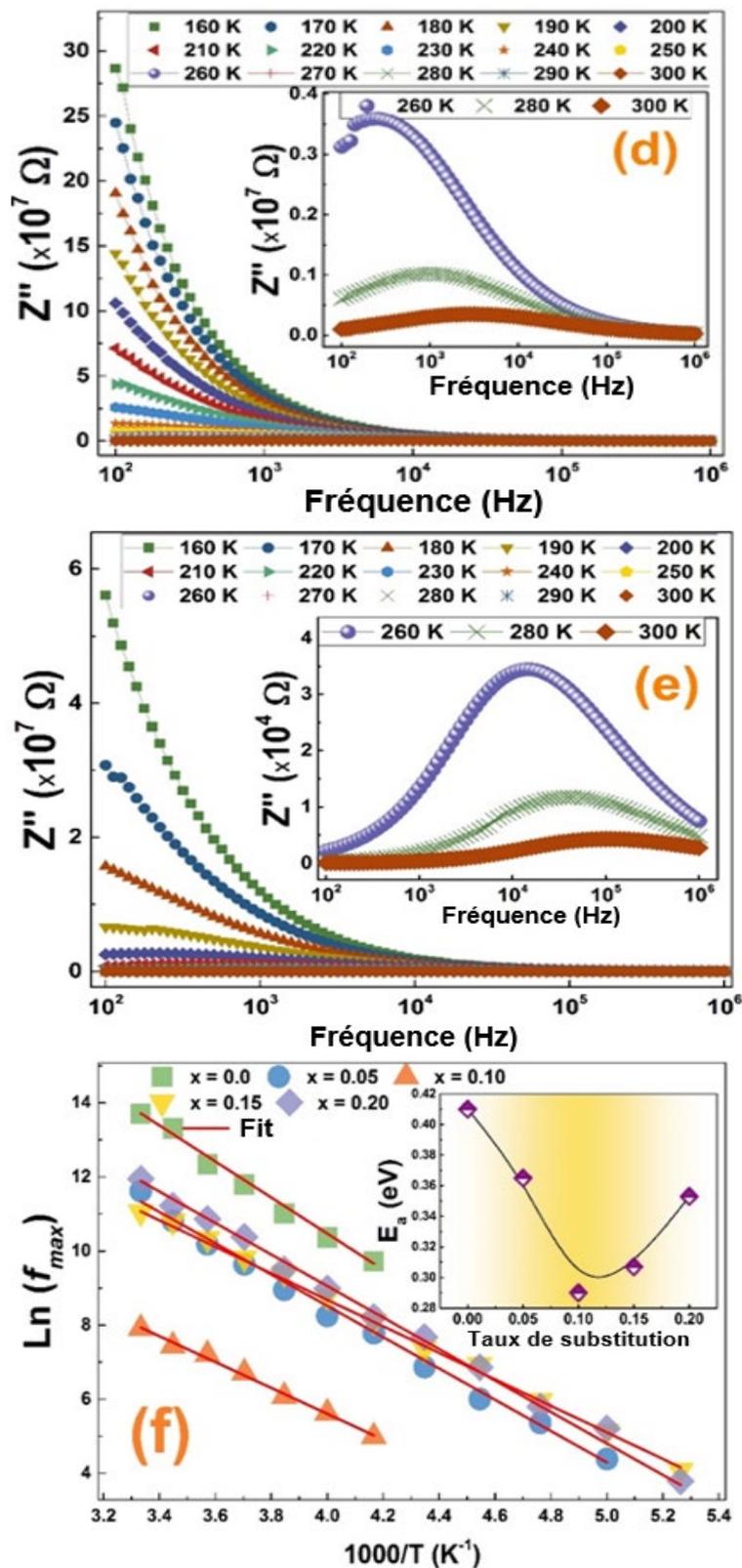


Figure IV.10: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures pour les composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) et (f) variation de $\ln(f_{max})$ en fonction de $(1/T)$.

Tableau IV.2 : Valeurs de l'énergie d'activation (E_a) des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) calculées à partir des paramètres diélectriques.

		E_a (eV)				
		$x = 0,00$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,20$
(Z'') vs. fréquence		0,410	0,365	0,290	0,307	0,353
(M'') vs. fréquence	Joints des Grains	0,401	0,341	0,278	0,282	0,302
	Grains	--	0,162	0,142	0,179	0,246
(Z'') vs. (Z')	Joints des Grains	0,413	0,281	0,181	0,258	0,266
	Grains	0,117	0,223	0,146	0,228	0,246
$\ln(\sigma_{ac} \times T)$ vs. $1000/T$		0,396	0,358	0,289	0,324	0,353

V-3- Circuits électriques équivalents :

Afin de comprendre le mécanisme de transport des charges dans nos composés et d'étudier séparément les propriétés des différentes contributions, nous avons tracé la variation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de sa partie réelle Z' , connue sous le nom des diagrammes de Nyquist (**Figure IV.11**). Ces diagrammes sont caractérisés par l'apparition d'arcs de cercles dont leurs diamètres diminuent avec l'augmentation de la température indiquant une augmentation de la conductivité électrique [36]. Il est évident que ces diagrammes contiennent plus qu'un demi-cercle prouvant l'existence de plus d'une contribution.

Pour interpréter ces diagrammes, les données ont été ajustées à l'aide du logiciel Z-view [37]. Le circuit équivalent le plus approprié est constitué d'une combinaison en série de deux résistances R_1 et R_2 , chacune étant en parallèle avec un élément à phase constante (Q_1 et Q_2) (**Figure IV.11**). Cela confirme bien l'existence des contributions des grains et des joints de grains dans les composés étudiés à hautes et à basses fréquences, respectivement. Ces résultats sont assez similaires à ceux des systèmes de ferrite de lanthane dopés [38].

Les valeurs obtenues des paramètres ajustés R_g , R_{jg} , QPE_g , QPE_{jg} , α_g et α_{jg} sont regroupées dans les **Tableaux IV.3 (a) et (b)**.

Tableau IV.3 (a): Paramètres du circuit équivalent des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) : Contribution des Joints des grains.

Contribution des Joints des Grains															
T (K)	x = 0,00			x = 0,05			x = 0,10			x = 0,15			x = 0,20		
	R_{jg} ($10^7 \Omega$)	QPE_{jg} (10^{-12})	α	R_{jg} ($10^7 \Omega$)	QPE_{jg} (10^{-12})	α	R_{jg} ($10^7 \Omega$)	QPE_{jg} (10^{-12})	α	R_{jg} ($10^7 \Omega$)	QPE_{jg} ($10^{-12}F$)	α	R_{jg} ($10^7 \Omega$)	QPE_{jg} (10^{-12})	α
160	463000	2,417	0,750	187,239	0,416	0,919	16,718	0,5276	0,660	4470,142	0,809	0,550	22,142	0,277	0,611
180	85480	2,370	0,689	16,501	0,886	0,655	1,642	0,769	0,720	474,993	1,698	0,570	2,840	0,496	0,620
200	779	6,188	0,591	1,967	2,308	0,577	0,774	1,233	0,721	76,400	2,330	0,604	0,470	1,470	0,593
220	164,8	7,950	0,550	0,381	4,909	0,591	0,057	2,842	0,650	19,900	2,241	0,722	0,095	3,297	0,587
240	29,43	9,661	0,529	0,062	6,890	0,560	0,016	3,639	0,610	4,810	3,833	0,744	0,013	4,170	0,605
260	5,41	13,822	0,508	0,012	8,540	0,589	0,005	4,652	0,600	0,840	4,244	0,713	0,003	6,940	0,611
280	1,7	15,161	0,516	0,003	9,651	0,583	0,0016	5,761	0,582	0,360	4,976	0,629	0,001	7,050	0,639
300	0,31	18,830	0,527	$8,225 \cdot 10^{-4}$	10,840	0,632	$9,539 \cdot 10^{-4}$	52,760	0,660	0,210	6,036	0,717	$5,420 \cdot 10^{-4}$	10,508	0,608

Tableau IV.3 (b) : Paramètres du circuit équivalent des composés La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO₃ (0,00 ≤ x ≤ 0,20) : Contribution des grains

Contribution des grains															
T (K)	x = 0,00			x = 0,05			x = 0,10			x = 0,15			x = 0,20		
	R _g (10 ⁵ Ω)	QPE _g (10 ⁻¹⁰)	α	R _g (10 ⁵ Ω)	QPE _g (10 ⁻¹⁰)	α	R _g (10 ⁵ Ω)	QPE _g (10 ⁻¹⁰)	α	R _g (10 ⁵ Ω)	QPE _g (10 ⁻¹⁰ F)	α	R _g (10 ⁵ Ω)	QPE _g (10 ⁻¹⁰)	α
160	120,549	1,250	1	589,884	0,052	0,850	364,214	0,240	1,030	33,556	2,420	1,020	508,993	1,160	1,020
180	45,975	1,151	1,03	159,152	0,019	1	145,526	0,861	1	10,576	0,273	0,860	70,538	1,960	1
200	11,984	1,850	1	71,452	0,099	0,780	51,810	0,061	0,860	3,761	0,956	0,560	14,701	0,064	0,810
220	4,616	0,191	1	23,316	0,012	0,760	26,372	0,105	0,781	1,124	0,010	0,730	4,913	0,056	0,770
240	2,479	0,300	0,97	13,864	0,077	0,720	11,940	0,920	0,770	0,453	0,053	0,690	1,555	0,330	0,830
260	1,018	15,060	1	4,975	0,280	0,730	6,204	0,740	0,710	0,187	0,015	0,710	0,588	0,160	0,780
280	0,634	13,100	0,86	3,015	7,260	0,741	3,410	0,971	0,740	0,096	0,400	0,770	0,207	1,030	0,850
300	0,321	14,890	0,87	1,839	0,100	0,720	2,428	0,142	0,750	0,061	0,043	0,730	0,126	1,480	0,840

Comme nous pouvons le constater, la résistance des deux contributions diminue avec l'augmentation de la température prouvant le critère semi-conducteur des matériaux étudiés.

De plus, la résistance de la contribution des joints des grains est plus élevée que celle des grains, ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs des matériaux pérovskites ferroïques [39, 40]. Nous remarquons que les valeurs de R_{jg} sont plus importantes que celles de R_g ce qui confirme que le processus de conduction dans les différents composés est essentiellement lié à la contribution des joints des grains [41]. De plus, nous déduisons que les valeurs du paramètre (α) sont très proches de l'unité pour tous les composés, ce qui signifie que l'élément QPE a un caractère similaire à celui d'une capacité.

Nous avons tracé la variation logarithmique de la résistance ($R_{g,jg}$) des deux contributions en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) (**Figure IV.12**) afin de déterminer l'énergie d'activation (E_a) des différentes contributions, en utilisant la loi d'Arrhenius :

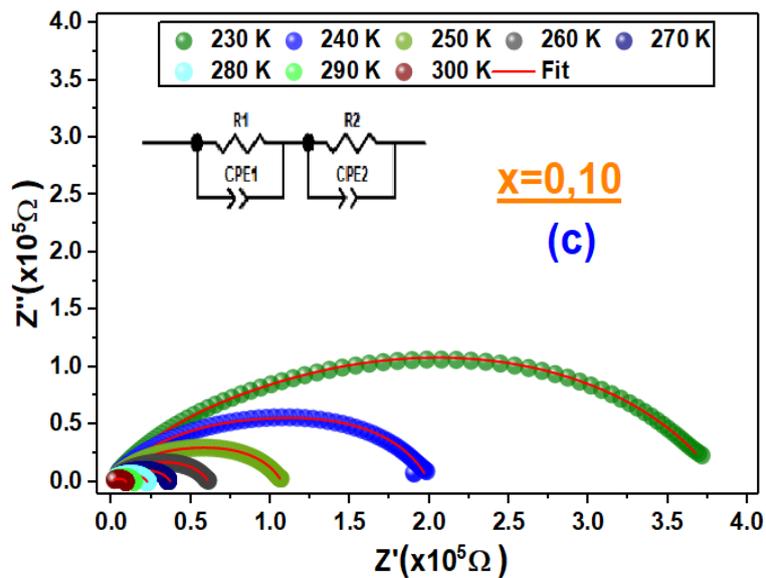
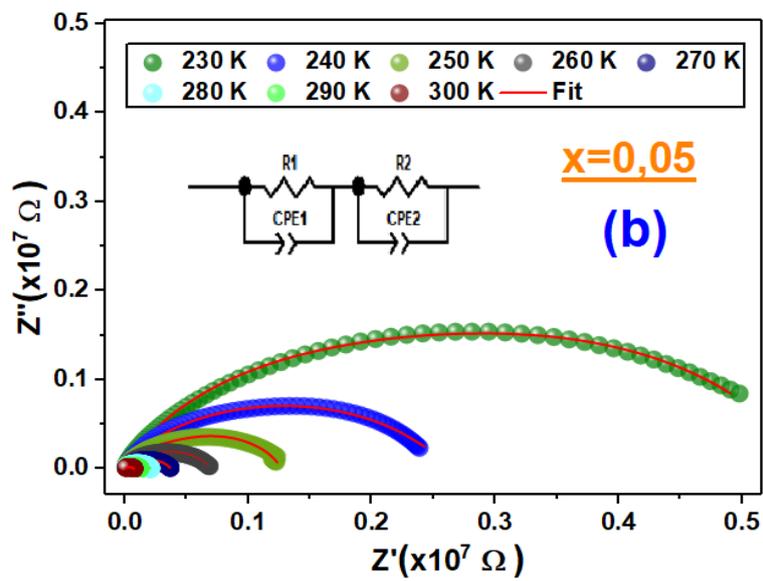
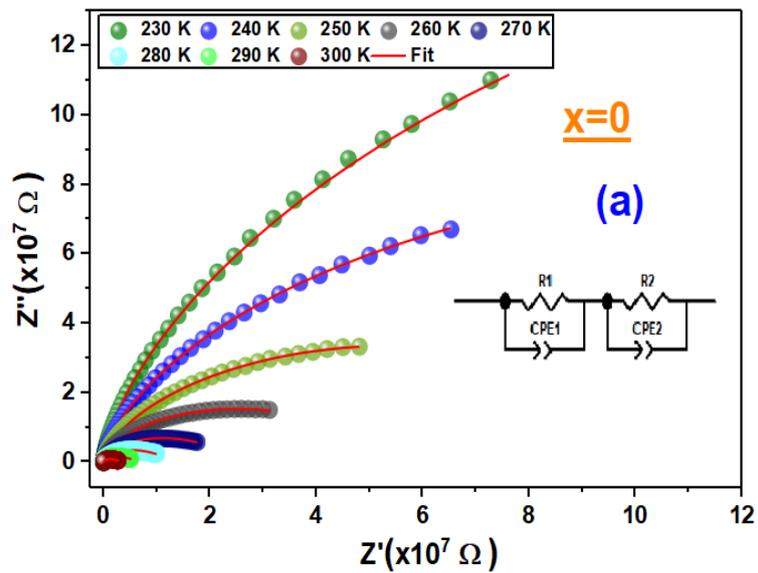
$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq (IV.7)}$$

où R_0 est une constante.

Les courbes de $R_{g,jg} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ montrent une allure linéaire dont la pente nous a permis de remonter aux valeurs de E_a en utilisant la pente de l'ajustement linéaire pour les contributions des grains et des joints des grains, rassemblées dans le **Tableau IV.2**.

Il a été rapporté que l'insertion de Bi^{3+} dans le site A du composé LaFeO_3 favorise la diminution des valeurs de l'énergie d'activation [42].

Dans le cas de nos composés, le comportement de l'énergie d'activation en fonction du taux de substitution (x) (**Figure IV.12 (c)**) est assez similaire à celui de la taille des cristallites (**Figure IV.4**).



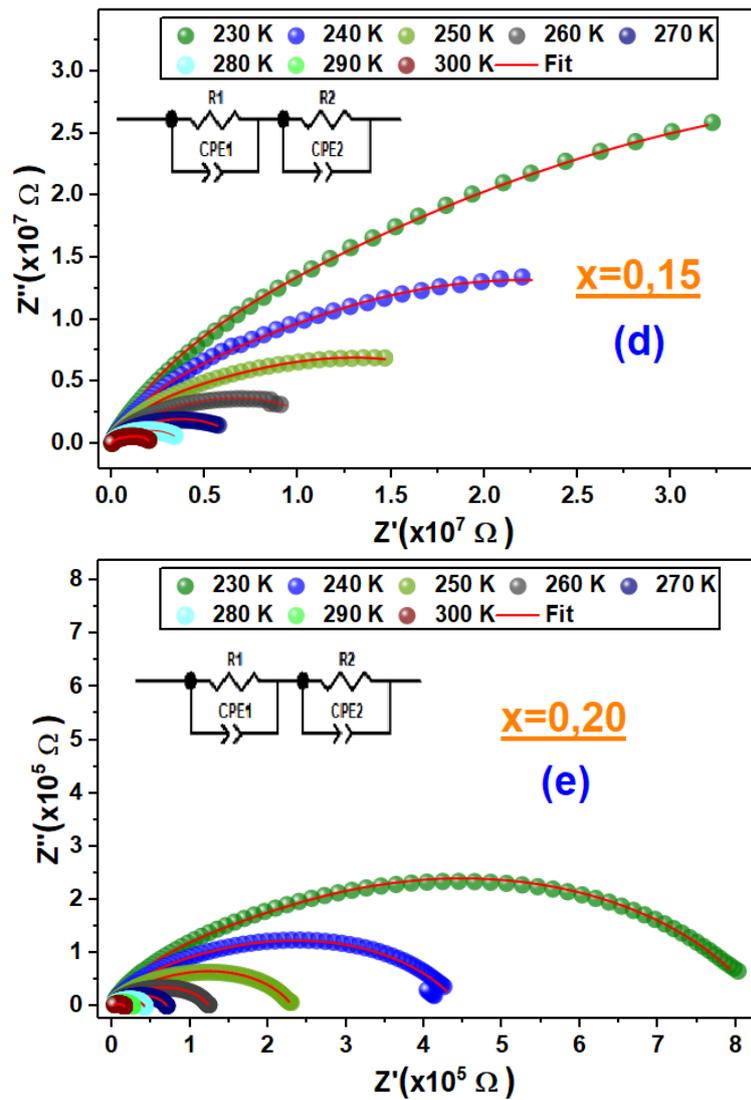
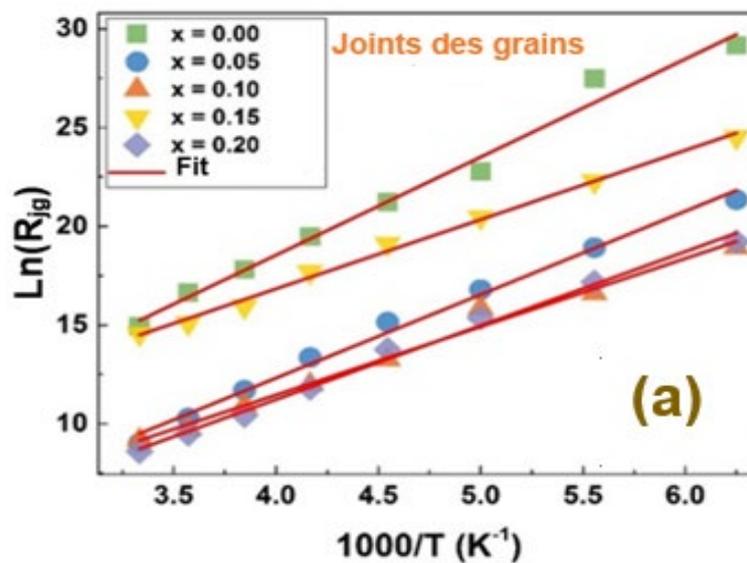


Figure IV.11: Diagrammes de Nyquist pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes températures.



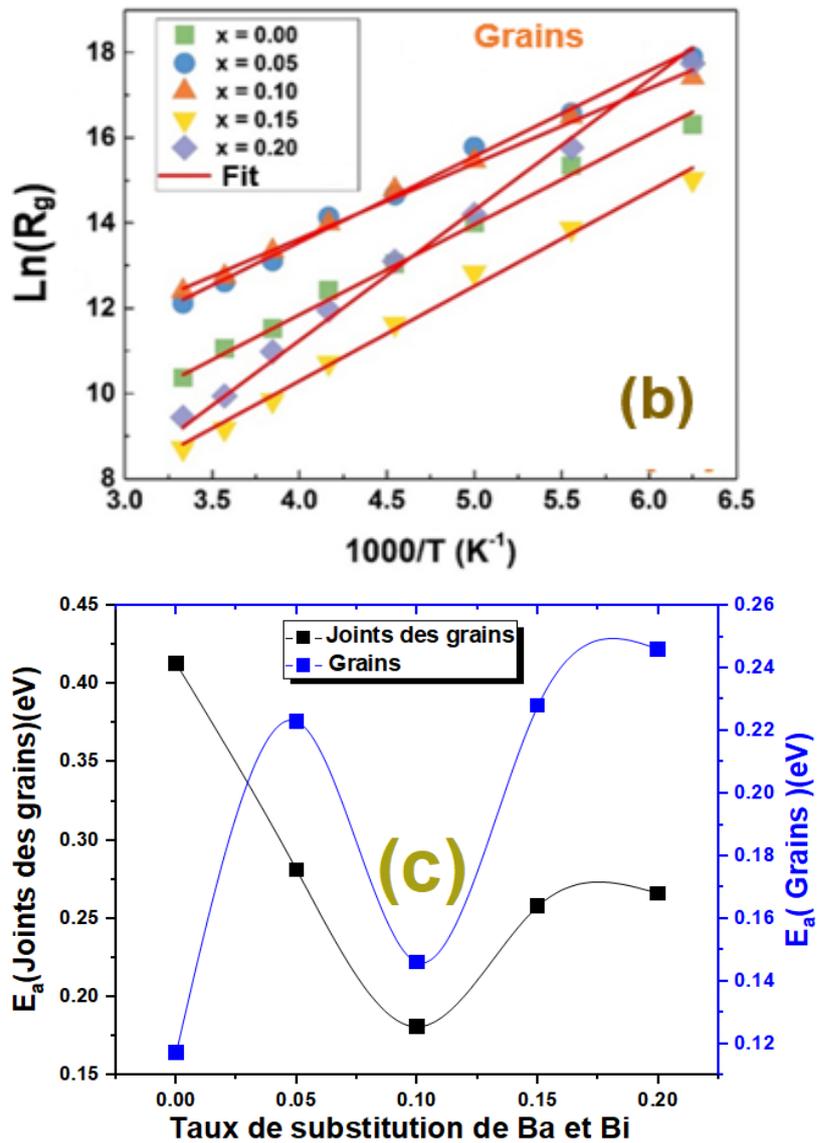
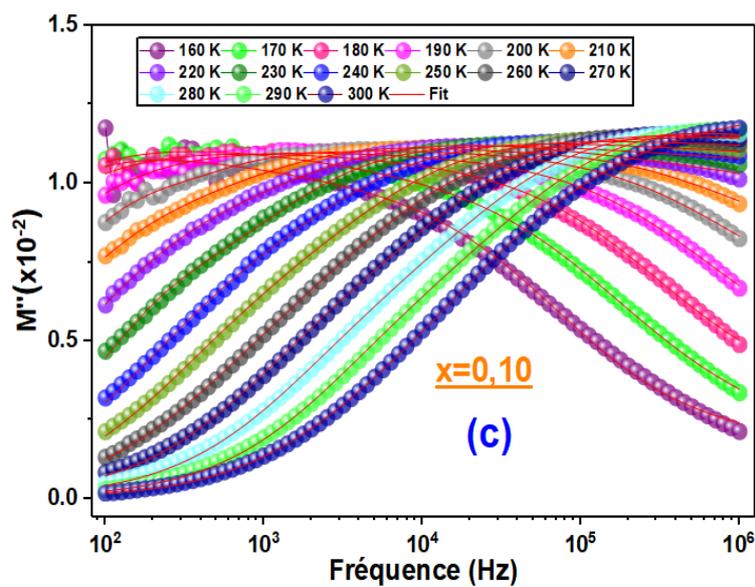
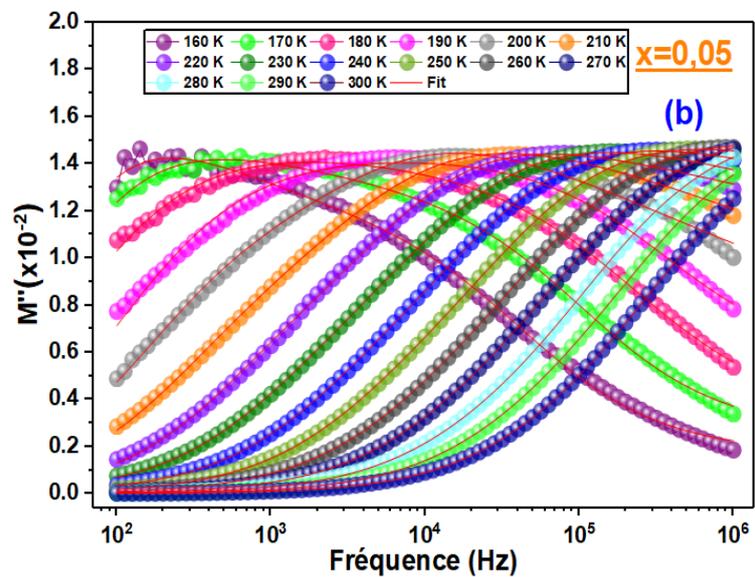
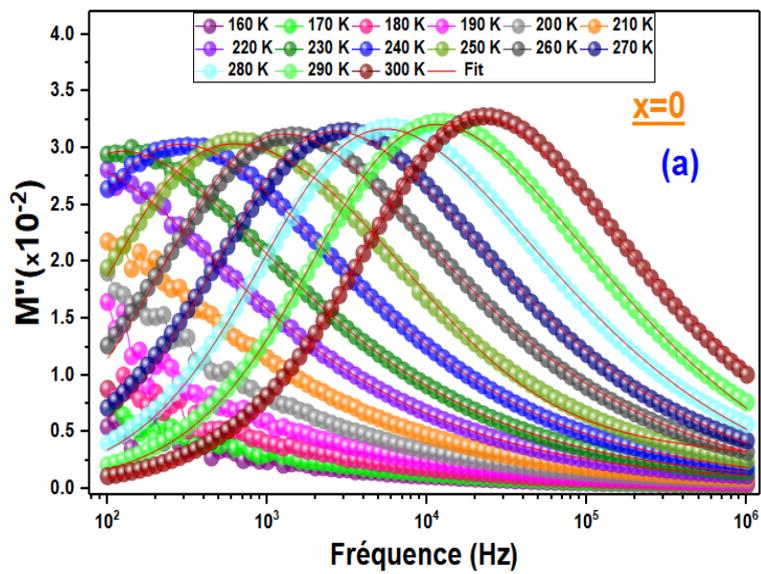


Figure IV.12: Tracés d'Arrhenius ($\text{Ln}(f_{\text{max}})$ vs. $1000/T$) des contributions (a) des joints des grains et (b) des grains et (c) variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de substitution de Ba et Bi.

VI- Analyse par Modulus :

Les données expérimentales peuvent être analysées par le formalisme du modulus complexe. Cette étude nous permet de distinguer les différentes contributions existantes au sein de nos matériaux comme celles des grains, des joints des grains ou des électrodes. La variation de la partie imaginaire M'' du modulus en fonction de la fréquence dans une gamme de température variant entre 150 K à 300 K pour nos composés, sont présentées dans la (Figure IV.13).



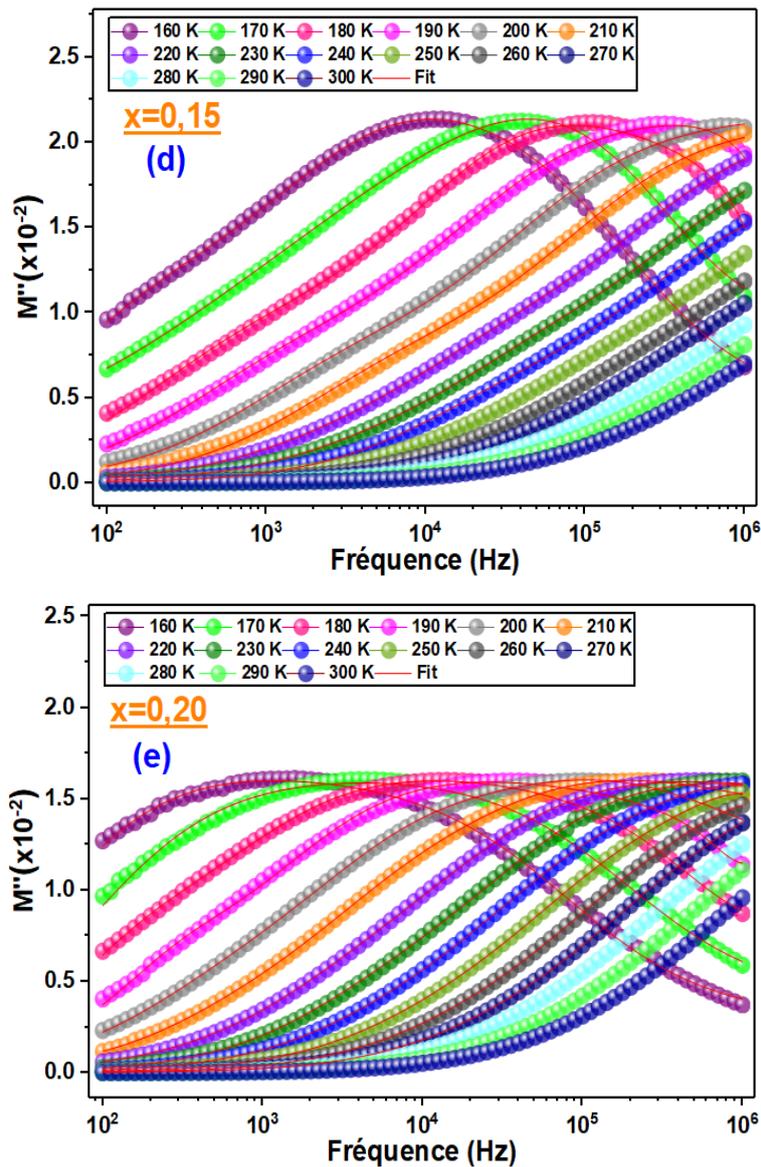


Figure IV.13: Variation de la partie imaginaire du module M'' en fonction de la fréquence à plusieurs températures. Les lignes pleines rouges représentent l'ajustement des données expérimentales par l'équation de Bergman.

Nous observons que les valeurs de M'' augmentent avec la fréquence jusqu'à atteindre une valeur maximale à f_{max} . Nous pouvons également remarquer que tous les pics de relaxation se déplacent vers les hautes fréquences, ce qui confirme bien que le processus de relaxation est activé thermiquement [43]. Il est important de noter l'existence de processus de conduction à basses fréquences où les ions se déplacent librement à longue distance [44]. Lorsque les pics de relaxation se déplacent vers les hautes fréquences, tous les ions seront confinés ce qui correspond à un processus de saut des porteurs à courte distance [45-47].

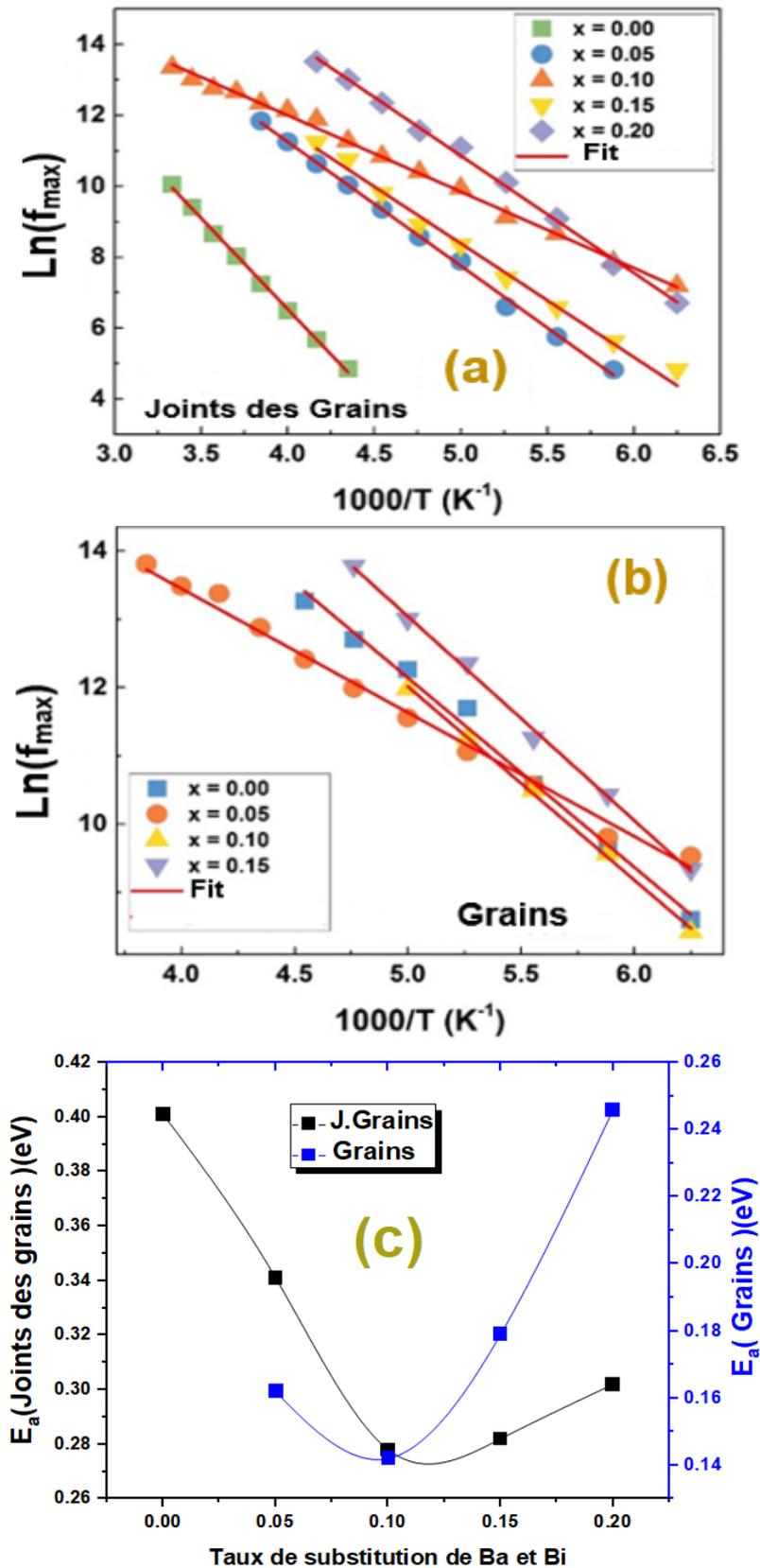


Figure IV.14: Variation de $\ln(f_{max})$ vs. $1000/T$ (a) des joints des grains et (b) des grains et (c) variation de E_a en fonction de taux de substitution de Ba et Bi.

Les courbes de la partie imaginaire de modulus (M'') ont été ajustées en utilisant la relation de Bergman [48] :

$$M'' = \frac{M''_{max}}{(1 - \beta) + \frac{\beta}{1+\beta} \left[\beta \left(\frac{\omega_{max}}{\omega} \right) + \left(\frac{\omega}{\omega_{max}} \right)^\beta \right]} \quad \text{Eq (IV.8)}$$

où M''_{max} , ω_{max} sont, respectivement, la valeur maximale du modulus et sa fréquence correspondante, et β est un paramètre d'étirement.

Pour calculer les énergies d'activation (E_a) des deux contributions, nous avons tracé la variation de $\ln(f_{max})$ en fonction de $1000/T$ (Figures IV.14 (a) et (b)). La variation de (E_a) en fonction du taux de substitution (Figure IV.14 (c)) révèle une allure analogue à celle trouvée précédemment à celle de la Figure IV.12 (c).

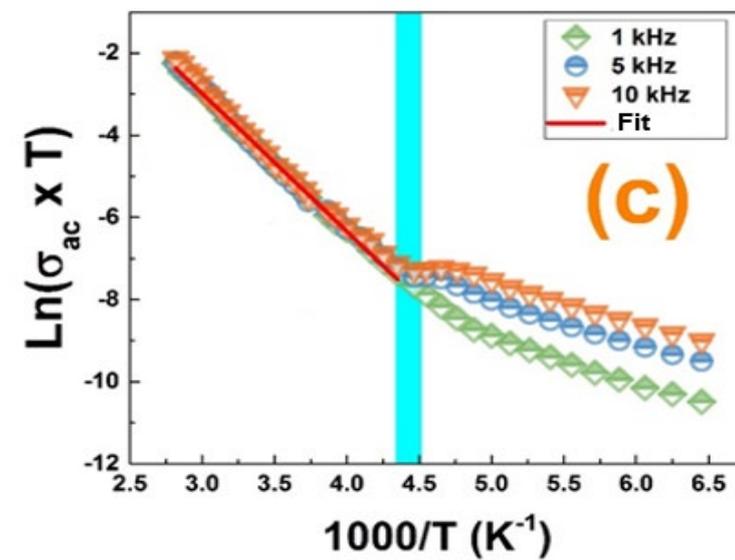
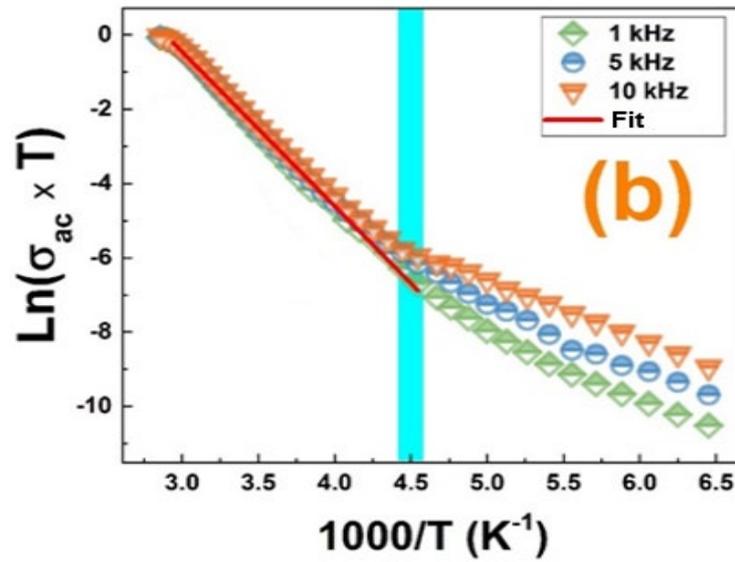
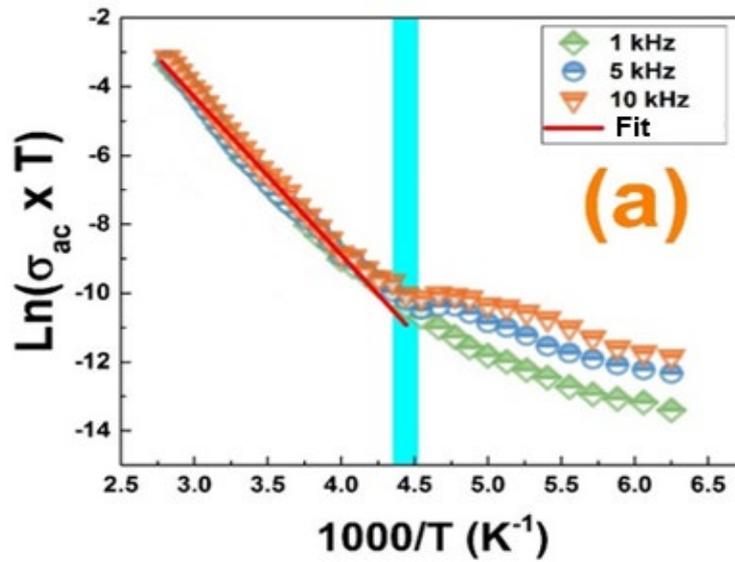
VII- La conductivité σ_{ac} :

L'étude de la conductivité en fonction de la fréquence et de la température nous révèle plus d'informations sur les mécanismes de conduction. Dans la Figure IV.15, nous avons présenté la variation logarithmique de la conductivité ($\ln(\sigma_{ac} \times T)$) en fonction de $1000/T$.

Deux régions distinctes sont clairement visibles :

- La région à hautes températures où la conductivité σ_{ac} , dépendante uniquement de la température (T), augmente avec T ce qui indique la présence d'un mécanisme de conduction thermiquement activé [49].
- La région à basses températures où la conductivité σ_{ac} dépend à la fois de la température et de la fréquence ; σ_{ac} augmente à la fois avec la température et la fréquence.

Pour le processus de saut de polarons à longue distance, la conductivité diminue avec la fréquence alors qu'elle augmente pour le processus de saut de petits polarons [50, 51]. Pour $T < 222 K$, nous remarquons que l'augmentation de la fréquence se traduit par une amélioration de la conductivité alternative. Ceci confirme bien qu'à basses températures, le processus de conduction se produit essentiellement par le saut des petits polarons entre états localisés.



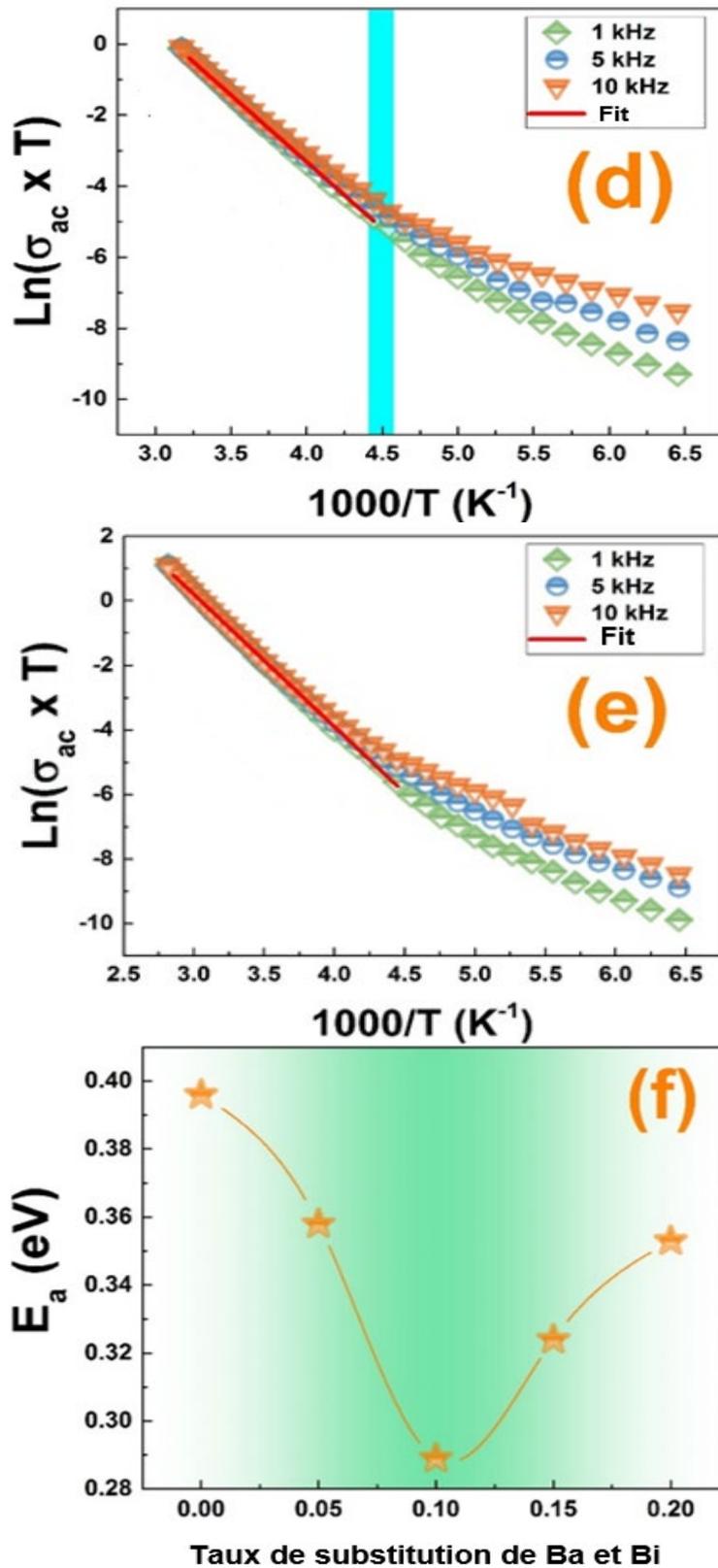


Figure IV.15: (a-e) Variation de $\text{Ln}(\sigma_{ac} \times T)$ en fonction de $1000/T$ des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), et (f) variation de E_a en fonction du taux de substitution de Ba et de Bi.

Dans la région des hautes températures, les tracés de $\ln(\sigma_{ac} \times T)$ pour toutes les fréquences semblent fusionner en une seule courbe. Nous avons calculé l'énergie d'activation (E_a) dans la région de température $T > 222 K$ en utilisant la loi d'Arrhenius [52] :

$$\sigma_{ac} \times T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \times T}\right) \quad \text{Eq (IV.9)}$$

Les valeurs de E_a , déduites des pentes de chaque ajustement linéaire sont rassemblées dans le **Tableau IV.2** et montrées dans la **Figure IV.15(f)**, sont en bon accord avec celles calculées précédemment. Cela suggère que le processus de relaxation ainsi que la conductivité sont attribués au même type de porteurs de charge. La **Figure IV.16** montre la variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour nos composés. Nous remarquons que la conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence pour tous les composés.

Nous distinguons deux régions :

- **À basses fréquences (Région R1)**, il apparaît un plateau correspondant à la conductivité en courant continu (σ_{dc}) qui augmente avec la température, confirmant bien que la conductivité est un processus activé thermiquement (conductivité indépendante de la fréquence).
- **Région R2**, décelée à hautes fréquences, est appelée région de dispersion de la conductivité. A cette région est associée une conductivité alternative (σ_{ac}) dépendante de la fréquence et satisfaisant la loi de Jonscher. Ce comportement peut être dû au phénomène de relaxation [52].

La conductivité totale est exprimée en utilisant la loi de Jonscher [53] :

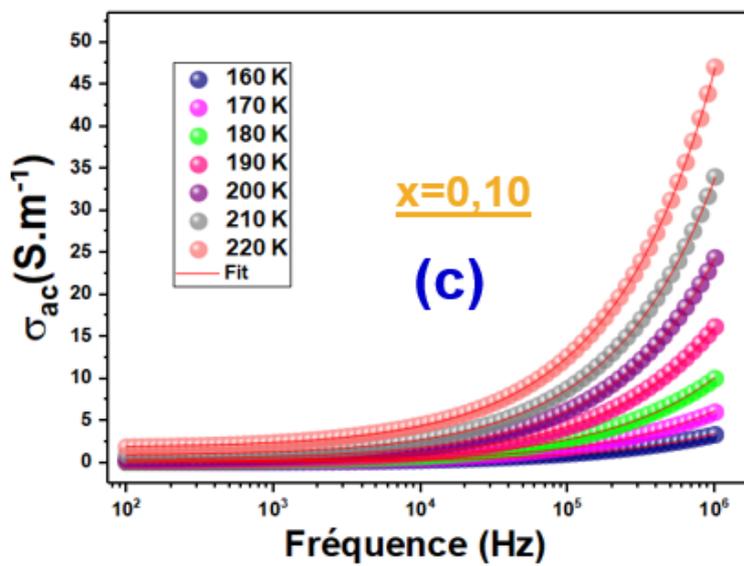
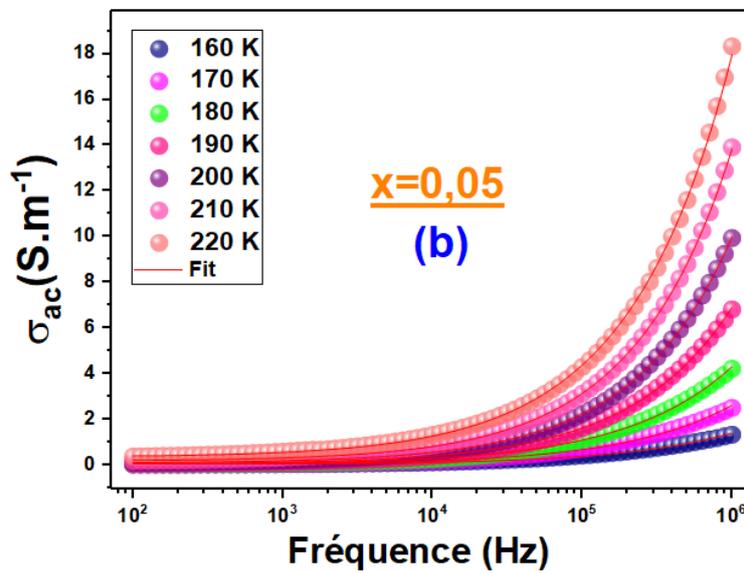
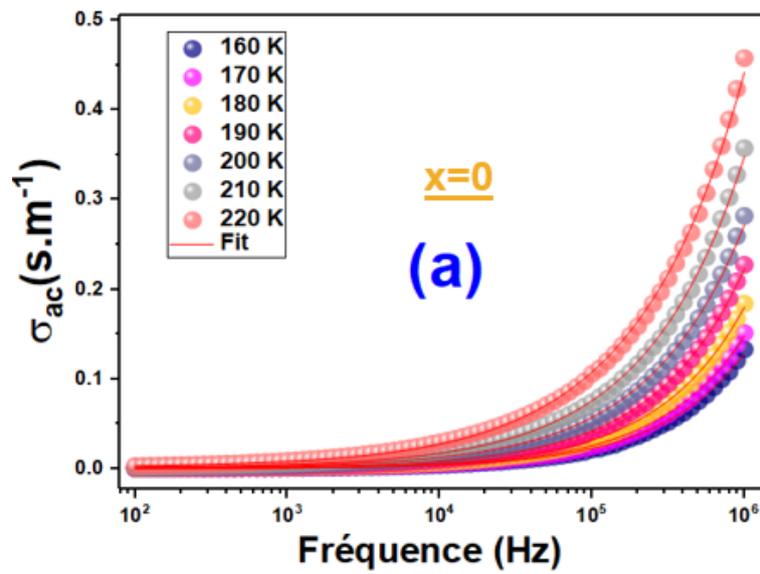
$$\sigma = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad \text{Eq (IV.10)}$$

où A et s sont, respectivement, les facteurs pré-exponentiel et le degré d'interaction entre les ions mobiles avec ses réseaux environnants.

Les valeurs de s sont obtenues par un ajustement de la conductivité basé sur l'**Eq (IV.10)** en utilisant le logiciel Origin Pro (**Figure IV.16**).

Pour déterminer le processus de conduction prédominant pour nos composés, nous avons examiné la variation du paramètre "s" en fonction de la température (**Figure IV.17(a)**).

Pour les valeurs $s \leq 1$, il y'a un mouvement de translation avec un saut brusque et pour $s > 1$ nous parlons d'un saut localisé des porteurs de charge [54].



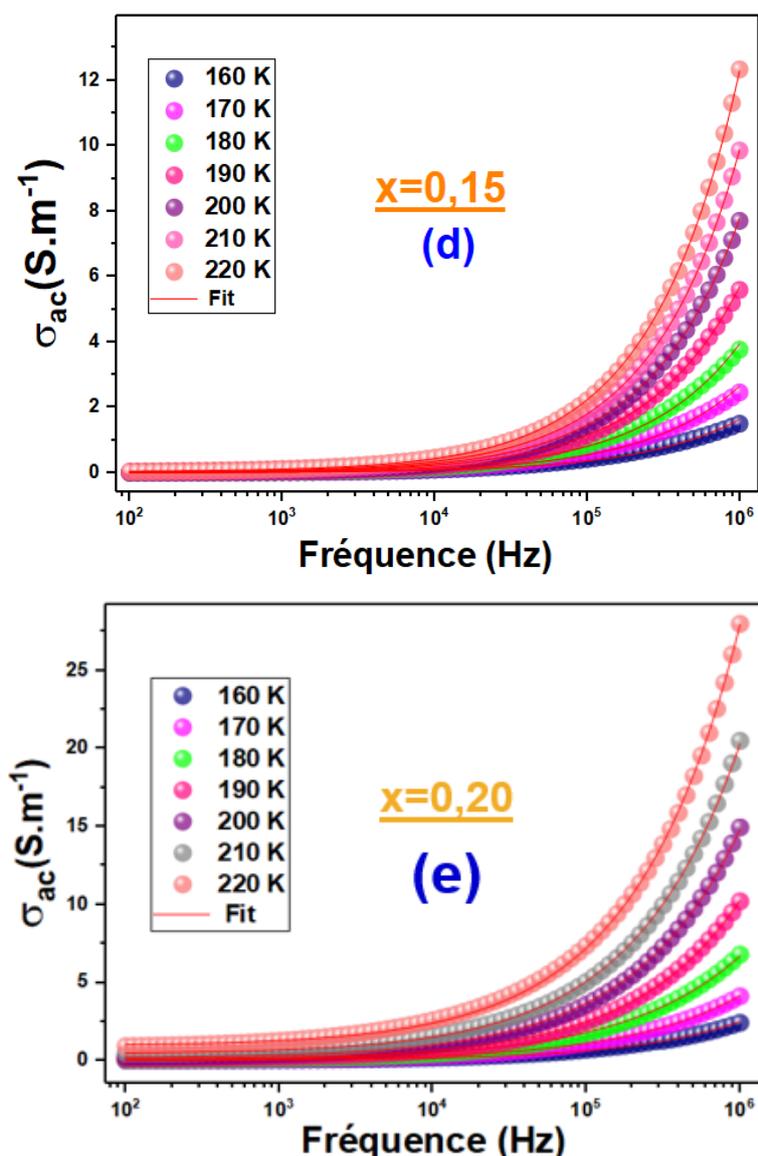


Figure IV.16: Variation de la conductivité en fonction de la fréquence des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Différents modèles ont été utilisés pour décrire le comportement de l'exposant "s", dont nous mentionnons le modèle Small Polaron Tunneling (NSPT), où l'exposant "s" augmente avec l'élévation de la température [55], le modèle Quantum Mechanical Tunneling (QMT), pour lequel l'exposant "s" est indépendant de la température et est presque égal à 0,8 [56], le modèle Correlated Barrier Hopping (CBH) où "s" diminue avec l'élévation de la température [57] et le modèle Overlapping Large-Polaron Tunneling (OLPT) [58], où l'exposant s diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimale puis augmente de nouveau.

Pour nos composés, les valeurs de s augmentent avec l'élévation de la température confirmant que le modèle le plus adéquat pour décrire le comportement de la conductivité est celui de NSPT, pour lequel l'exposant s est donné par l'équation suivante [59] :

$$s = 1 + \frac{4}{\frac{W_H}{k_B T} - \ln(\omega\tau_0)} \quad \text{Eq (IV.11)}$$

où W_H est l'énergie d'activation des polarons et τ_0 est le temps de relaxation associé au processus de formation des polarons.

Pour des grandes valeurs de $\frac{W_H}{k_B T}$, s sera décrit par l'équation suivante :

$$s = 1 + \frac{4k_B T}{W_H} \quad \text{Eq (IV.12)}$$

Pour toutes les températures, les valeurs du paramètre s sont généralement inférieures à l'unité. Cela indique que le mécanisme de transport peut être interprété par le processus de translation avec un saut brusque activé thermiquement entre deux sites voisins.

En utilisant l'ajustement linéaire de la variation de s en fonction de la température, (**Figure IV.17 (a)**), nous avons déterminé les valeurs de W_H pour nos composés.

La **Figure IV.17 (b)** illustre la variation des valeurs W_H en fonction du taux de substitution (x) de baryum et de bismuth. Nous remarquons que l'énergie W_H augmente avec x révélant que la barrière de potentiel que les porteurs de charges doivent surmonter pour passer d'un site à un autre augmente.

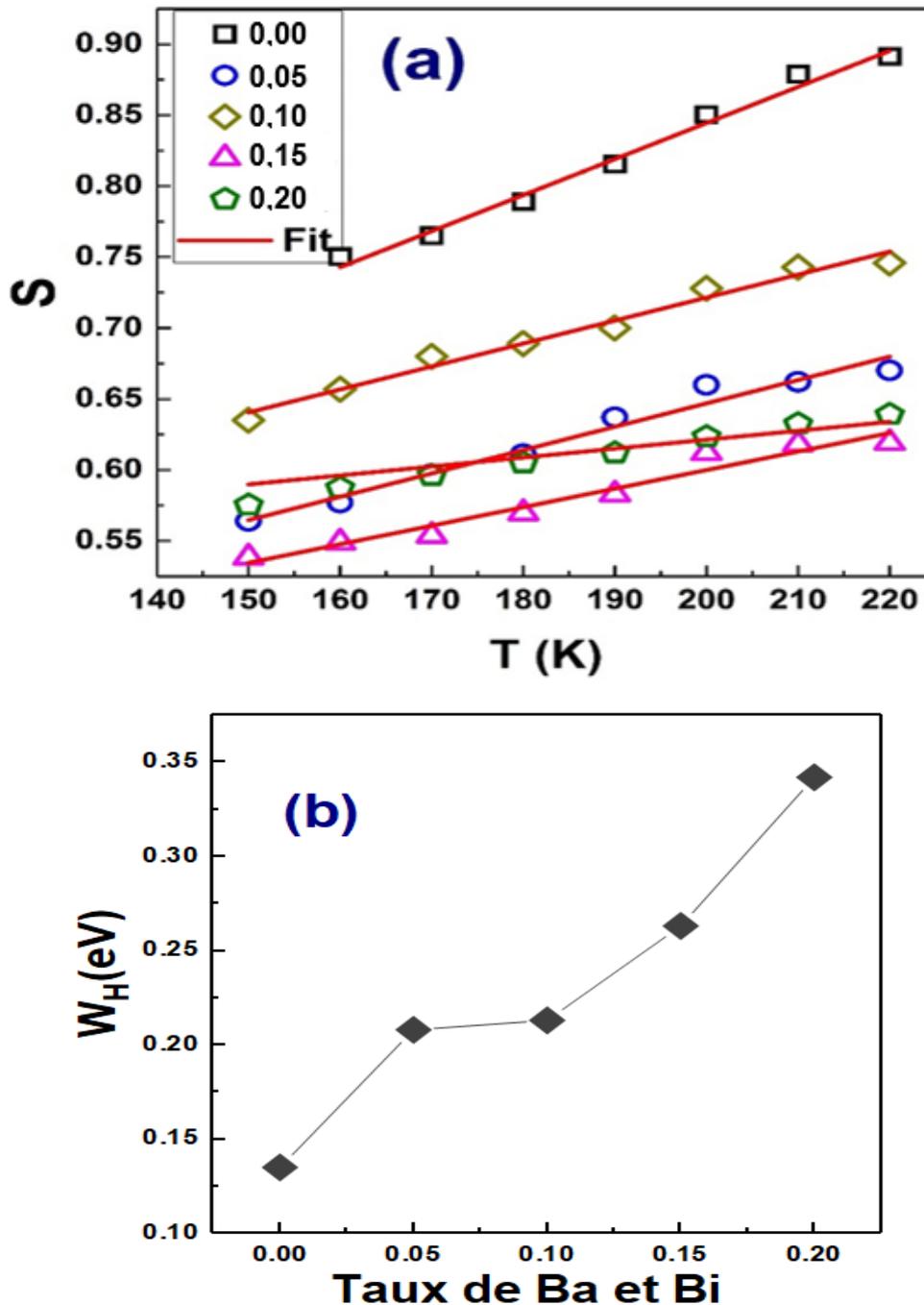


Figure IV.17: Variation de (a) l'exposant s en fonction de la température T et de (b) l'énergie W_H des composés $La_{1-2x}Bi_xBa_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Conclusion :

Dans ce chapitre, les composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) ont été synthétisés par la voie d'auto-combustion. L'étude structurale réalisée par DRX, a montré la présence d'une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ avec deux

phases secondaires correspondant au même groupe d'espace $I4/mmm$ pour les deux composés avec $x = 0,15$ et $0,20$.

Les analyses RX et MEB ont révélé que la taille moyenne des cristallites et des grains de nos composés change avec l'augmentation du taux de substitution de Bi et de Ba. Cette étude a montré que le composé avec $x=0,10$ présente la taille des cristallites la plus petite.

L'étude vibrationnelle, par spectroscopie Raman, a exposé la présence de tous les modes de vibration liés au groupe d'espace $Pnma$.

Les données d'impédance, de modulus et de la conductivité ont été réalisées dans une gamme de fréquence (10^2 à 10^6 Hz) et de température (150 K à 300 K). L'analyse d'impédance et de modulus ont confirmé la présence des phénomènes de relaxation et de plus qu'une seule contribution au sein de nos composés. Cette étude électrique a exposé que le composé avec $x = 0,10$ possède la résistance la plus petite en comparaison avec les autres composés.

L'évolution de la conductivité alternative a prouvé un comportement de type Jonscher où l'exposant s augmente avec l'augmentation de la température. Nous avons pu déduire que pour tous les composés le modèle NSPT est le modèle le plus adéquat pour décrire le processus de conduction.

À partir des résultats obtenus dans ce chapitre, nous pouvons conclure que le composé $x=0,10$ possède la plus petite taille des cristallites et des propriétés physiques plus importantes. Ces renseignements nous permettent de prédire que le composé $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x=0,10$) aurait la meilleure réponse en tant que capteur de gaz, ce qui sera confirmé dans le chapitre suivant (**Chapitre V**).

Références:

- [1] L.B. Kong, Y.S. Shen, M.T. Wu, Proceedings of the National 3rd Sensor Technology Conference, Beijing, China, 15–18 (1993) 129.
- [2] F.J. Berry, X. Ren, J.R. Gancedo, J.F. Marco, Hyperfine Interact., 156 (2004) 335.
- [3] S. Nakayama., J. Mater. Sci., 36 (2001) 5643-5648.
- [4] Q. Zhang, F. Saito, J. Mater. Sci., 36 (2001) 2287.
- [5] E.E. Ateia, H. Ismail, H. Elshimy, M.K. Abdelmaksoud, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 31 (2021) 1713.
- [6] Y. Li, T. Wang, B. Gao, X. Fan, H. Gong, H. Xue, S. Zhang, X. Huang, J. He, New J. Chem., 45 (2021) 3463.
- [7] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, S. Maensiri. Physica B., 476 (2015) 55.
- [8] J. Gu, B. Zhang, Y. Li, X. Xu, G. Sun, J. Cao, Y. Wang, Sens. Actuators B Chem., 343 (2021) 130125.
- [9] T. Vijayaraghavan, R. Althaf, P. Babu, K.M. Parida, S. Vadivel, A.M. Ashok, J. Environ. Chem. Eng., 9 (2021) 104675.
- [10] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajjeddine, M.P.F. Graça, M.A. Valente, Mater. Chem. Phys. 149-150 (2015) 467.
- [11] I. Purnamasari, I. Farida, N. Nanang, A. Zhafirah. J. Phys. Conf. Ser. , 1869 (2021) 012197.
- [12] L. Li, B. Walkley, I. M. Reaney, D.C. Sinclair, J. Eur. Ceram. Soc., 41 (2021) 4189.
- [13] S. Ahmadi, M. Mesbah, C. Adaobilgwegbe, C. Daniel Ezeliora, C. Osagie, Nadeem A. Khan, Guilherme L. Dotto, M.H. Dehghani, J. Environ. Chem. Eng., 9 (2021) 105320.
- [14] P.B. Koli, K.H. Kapadnis, U.G. Deshpande, B.P. More, U.J. Tupe, Mat. Sci. Res. India., 17 (2020) 70.
- [15] A. Benali, A. Souissi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graca, M.A. Valente, Chem. Phys. Lett., 637 (2015) 7.
- [16] L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, E. Traversa, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 719.
- [17] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 65.
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B: Condensed Matter., 192 (1993) 55.
- [19] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A., 32 (1976) 751.

- [20] P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang, *Sens. Actuators B Chem.*, 104 (2005) 312.
- [21] N.S. Goncalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, *Mater. Lett.*, 72 (2012) 36.
- [22] C.V. Vazquez, M.C. Blanco, M.A. Lopez Quintela, R.D. Sanchez, J. Rivas, S.B. Oseroff., *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 991.
- [23] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graca, B.L. Costa., *J. Alloy. Compd.*, 653 (2015) 506.
- [24] I.S. Smirnova, *Physica B.*, 262 (1999) 247.
- [25] E.M. Benali, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.P.F. Graca, M.A. Valente, B.F.O. Costa, *J. Mater Sci: Mater Electron.*, 31 (2020) 3197.
- [26] M. Romero, R.W. Gómez, V. Marquina, J.L. Pérez-Mazariego, R. Escamilla. *Physica B*, 443 (2014) 90.
- [27] M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z.V. Popovic, *J. Phy: Conference Series* ,253 (2010) 012015.
- [28] P. Dhak, D. Dhak, M. Das, K. Pramanik, P. Pramanik, *Mater. Sci. Eng. B.*, 164 (2009) 165.
- [29] B. Bechera, P. Nayak, R.N.P. Choudhary, *J. Alloys. Compd.*, 436 (2007) 226.
- [30] S. Gowreesan, A.R. Kumar. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28 (2017) 4553.
- [31] S.B. Amor, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, K. Khirouni, M.A. Valente, M.P.F. Graça, F. Al Turjman, J. Rodriguez, A. Radwane, *J. Mol. Struct.*, 1184 (2019) 298.
- [32] U. Hanifah, D. Triyono. *AIP Conference Proceedings*, 2242 (2020) 020004.
- [33] B. Behera, P. Nayak, R.N.P. Choudhary, *Cent. Eur. J. Phys.*, 6 (2008) 289.
- [34] K.K. Srivastava, A. Kumar, O.S. Panwar, L.N. Lakshminarayan. *J. Non. Crys. Solids.*, 3 (1979) 33.
- [35] M. Shivanand, B. Ponraj, R. Bhimireddi, K.B.R. Varma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 100 (2017) 2641.
- [36] B.C. Sutar, R.N.P. Choudhary, P.R. Das, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 7791–7798.
- [37] D. Johnson, Z. Plot, *Zview Electrochemical Impedance Software, Version 2.3b* (Scribner Associates Inc., Southern Pines, 2000).
- [38] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, L.C. Costa, *J. Alloys Compd.*, 653 (2015) 506.

- [39] H. Issaoui, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, B.F.O. Costa, M.P.F. Graca, M.A. Valente, RSC Adv., 10 (2020) 16132.
- [40] R.A. De Souza, J. Fleig, J. Maier, Z. Zhang, W. Sigle, M. Rühle, J. Appl. Phys., 97 (2005) 053502.
- [41] M. Ganguli, M. Harish Bhat, K.J. Rao, Phys. Chem. Glasses., 40 (1999) 297.
- [42] D. Triyono, S.N. Fitria, U. Hanifah, RSC Adv., 10 (2020) 18323.
- [43] O. Polat, M. Coskun, F.M. Coskun, B. Zengin Kurtz. Durmus, Y. Caglar, M. Caglar, A. Turut. J. Alloys Compd., 787 (2019) 1212.
- [44] K. Holderna-Natkaniec, M.O.M. Sghaier, P. Ławniczak, M. Zdanowska-Fraczek, A. Wozniak-Braszak, S. Chaabouni, J. Polyh., 85 (2015) 131.
- [45] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press, London, 658 (1983).
- [46] J.S. Kim, J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 3129.
- [47] H. Felhi, R. Lahouli, M. Smari, H. Rahmouni, K. Khirouni, E. Dhahri, J. Mol. Struct., 1179 (2019) 1.
- [48] R. Bergman, J. Appl. Phys., 88(2000)1356.
- [49] A. Shukla, R.N.P. Choudhary, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 22 (2011) 1222.
- [50] R.S. Devan, B.K. Chougule, J. Appl. Phys., 101 (2007) 014109.
- [51] R.P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.A. Patil, Bull. Mater. Sci., 23 (2000) 273.
- [52] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, 2nd edn, Wiley Interscience, New York, (2005) 14.
- [53] A.K. Jonscher, J. Phys. D. Appl. Phys., 32 (1999) 57.
- [54] B.N. Parida, S. Behera, P.R. Das, R. Padhee, R.N.P. Choudhary., J. Mater. Sci. Mater. Electron., 25 (2014) 2618.
- [55] J.T. Gudmundsson, H.G. Svavarsson, S. Gudjonsson, H.P. Gislason. Phys. B: Condens. Matter., 340 (2003) 324.
- [56] M. Pollak, Philos. Mag., 23 (1971) 519.
- [57] S. Mollah, K.K. Som, K. Bose, B.K. Chaudhuri, J. Appl. Phys., 74 (1993) 931.
- [58] A.R. Long., Adv. Phys., 31 (1982) 553.
- [59] A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, B. Yangui, J. Legrand., J. Phys. Chem. A., 116 (2012) 1051.

**Capteurs de gaz à base
des composés**



$(0,00 \leq x \leq 0,20)$

CHAPITRE V

SOMMAIRE

I-Introduction :	144
II- Étude morphologique :	144
II-1- Étude par microscopie électronique en transmission (MET) :	144
II-2- Étude par microscopie à force atomique (AFM) :	147
III- Détection des gaz :	149
III-1- Principe de mesure :	149
III-2- Réponse des capteurs à base des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) envers le gaz d'éthanol :	152
III-2-a- La température de fonctionnement :	152
III-2-b- Variation de la résistance des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ à différentes concentrations du gaz d'éthanol :	153
III-2-c- Temps de réponse et de recouvrement :	154
III-3- Réponse d'un capteur à base des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) au gaz de H_2S :	155
III-3-a- Température de fonctionnement :	155
III-3-b- Variation de la résistance des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ à différentes concentrations du gaz de H_2S :	156
III-3-c- Temps de réponse et temps de recouvrement :	158
IV- Discussion :	158
IV-1-Mécanisme de détection :	159
Conclusion :	160
Références :	162

I-Introduction :

Les besoins de contrôle de la qualité de l'air nécessitent l'utilisation des dispositifs de détection, tels que les capteurs de gaz à base d'oxyde de type pérovskite. Dans ce contexte, les composés LaFeO_3 dopé ou non ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs, en raison de leur sensibilité très importante envers plusieurs gaz [1-4]. Sachant que la résistance de ces composés est très élevée, elle présente un inconvénient pour leur application en tant que capteurs de gaz. La substitution dans le site A ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$) et/ou le site B ($\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$) du composé LaFeO_3 pourrait réduire sa résistance et par la suite améliorer sa réponse de détection [5-13].

Dans ce travail nous avons choisi de substituer le site A du composé LaFeO_3 par les ions Ba et Bi afin d'améliorer sa réponse vis-à-vis du gaz de l'éthanol et de H_2S .

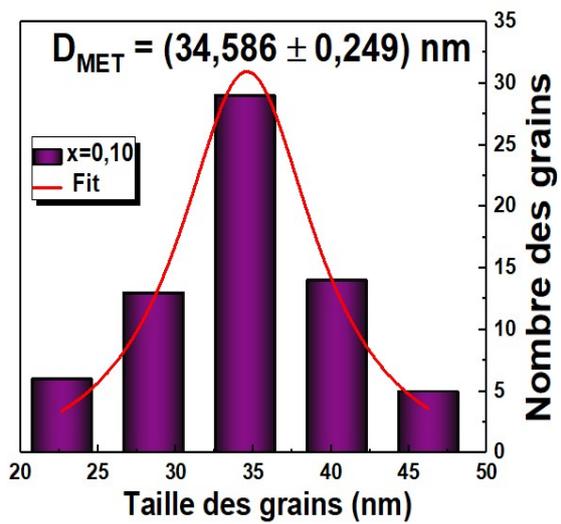
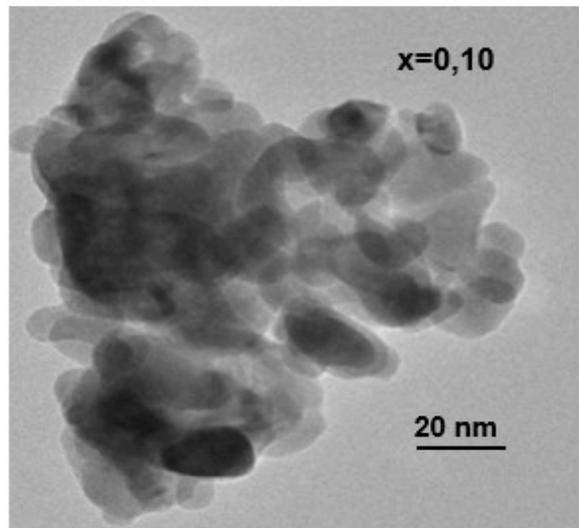
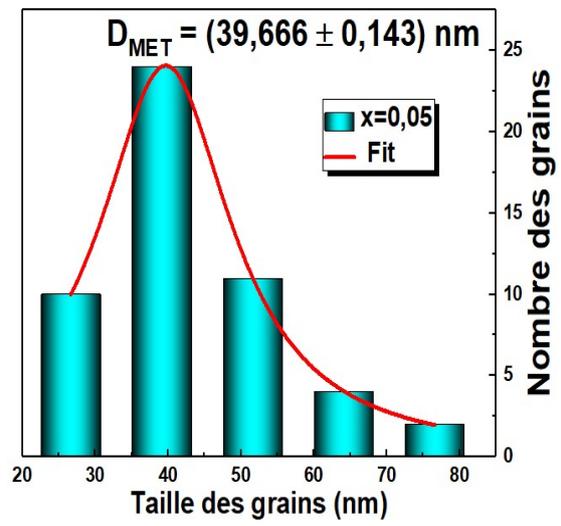
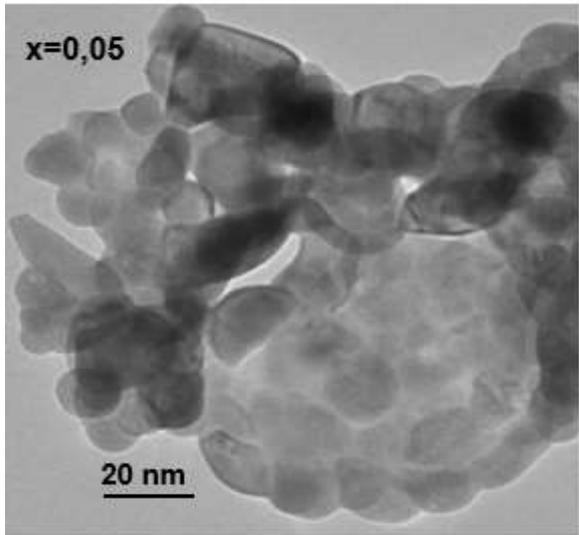
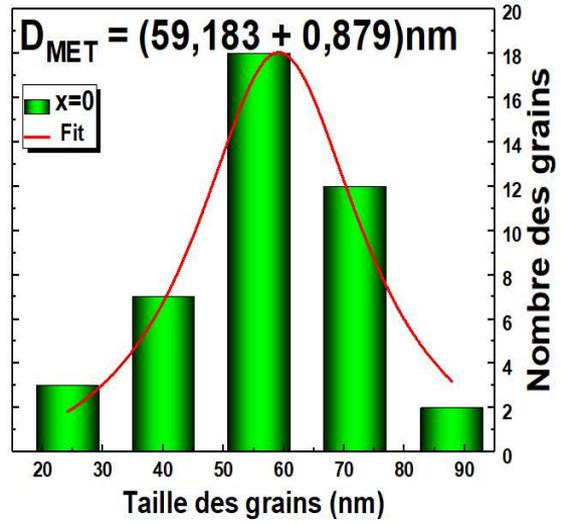
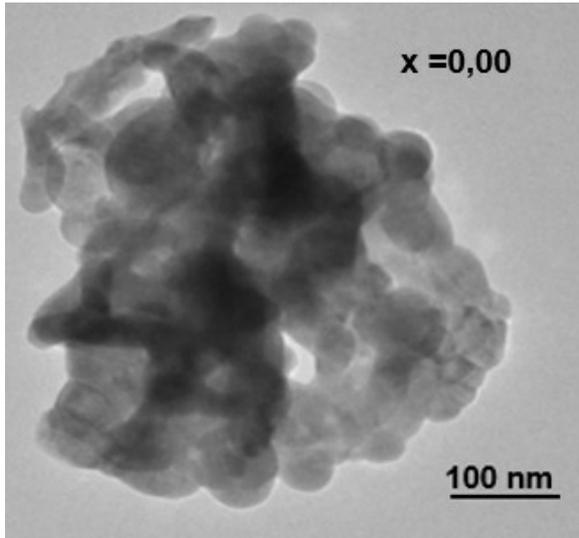
Le choix de la série des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), préparés par la méthode d'auto-combustion, est basé sur les études déjà faites dans les chapitres III et IV.

II- Étude morphologique :

II-1- Étude par microscopie électronique en transmission (MET) :

Les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'analyser la morphologie de la surface et de calculer la taille des particules (**Figure V.1**). Cette figure montre une morphologie presque dense des grains avec différentes formes (sphériques et polygonales...). Un comptage statistique manuel effectué sur ces images à l'aide de logiciel Image-J nous a permis de tracer les distributions granulométriques de nos composés.

Capteurs de gaz à base des composés $\text{La}(1-2x)\text{Ba}(x)\text{Bi}(x)\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)



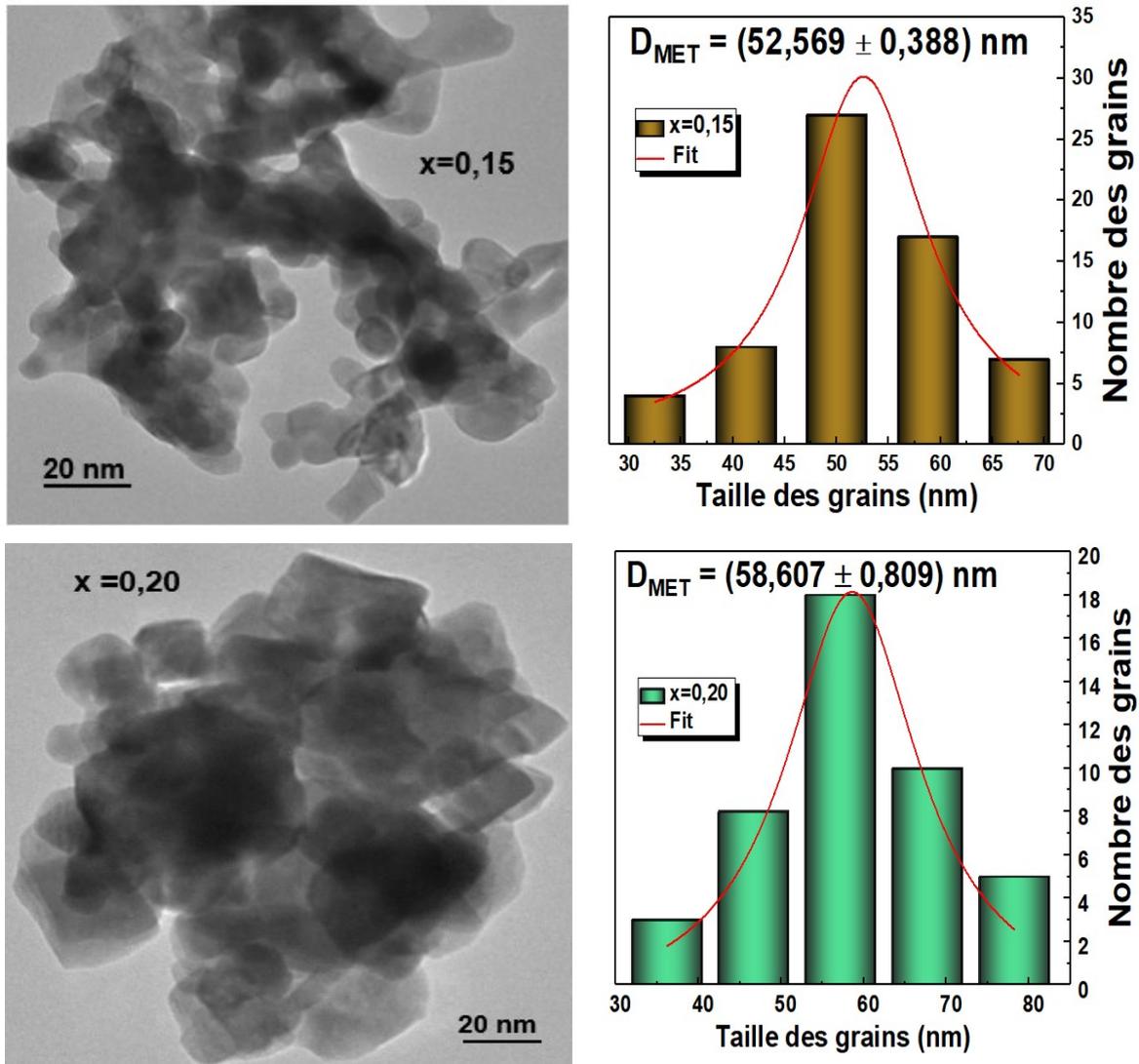


Figure V.1: Micrographies obtenues par MET avec distribution Lorentzienne pour les composés $La_{1-2x}Bi_xBa_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

Les résultats des fit sont illustrés dans la **Figure V.1** et les tailles moyennes des grains sont collectées dans le **Tableau V.1**.

Tableau V.1 : Taille des grains calculée à partir des images MET et les valeurs de la rugosité de la surface des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

	$x = 0,00$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,20$
D_{MET} (nm)	59,183	39,666	34,586	52,569	58,607
Rugosité (nm)	146	275	369	300	310

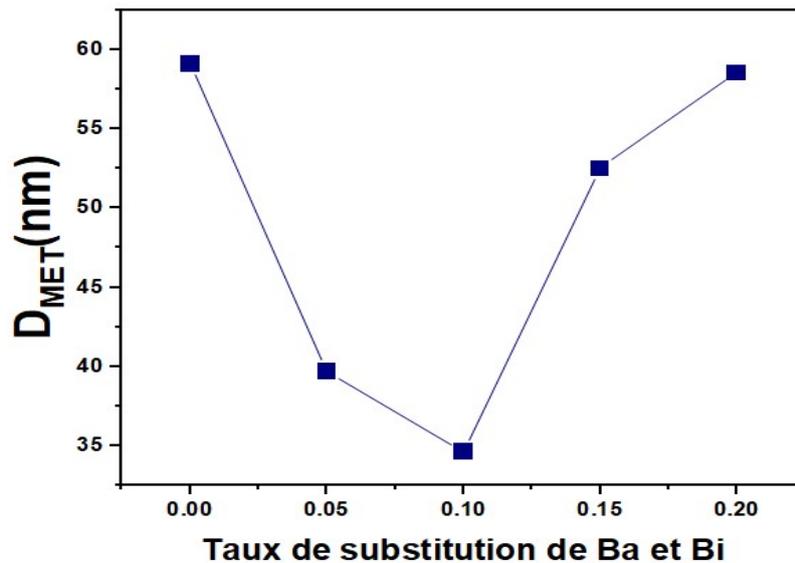


Figure V.2 : Variation de la taille des grains en fonction du taux de substitution de Ba et Bi.

Nous remarquons que la courbe de variation de la taille des grains en fonction du taux de substitution de Ba et Bi (**Figure V.2**) présente la même allure que celle présentée dans le chapitre IV dans le cas des cristallites. De même, d'après la **Figure V.2**, nous constatons que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) possède la taille des grains la plus petite.

II-2- Étude par microscopie à force atomique (AFM) :

La rugosité est connue comme étant l'écart moyen entre les pics et les creux successifs d'une surface donnée. La **Figure V.3** montre les images AFM (3D) de nos composés $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), avec une zone de balayage de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. L'évaluation de la topographie fait apparaître une surface rugueuse des composés étudiés. Nous remarquons que le composé LaFeO_3 ($x = 0,00$) (**Figure V.3**) possède la surface la plus lisse par rapport aux autres composés.

Les valeurs de la rugosité de la surface de nos composés sont calculées et collectées dans le **Tableau V.1**. Nous constatons que la rugosité de la surface augmente tout d'abord avec l'augmentation du taux de substitution de baryum et de bismuth pour atteindre un maximum pour $x = 0,10$ et diminue par la suite pour des taux supérieurs (**Figure V.4**). Les valeurs de la rugosité de nos composés sont cohérentes avec celle trouvée pour le cas du composé LaFeO_3 dopé [14].

Capteurs de gaz à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)

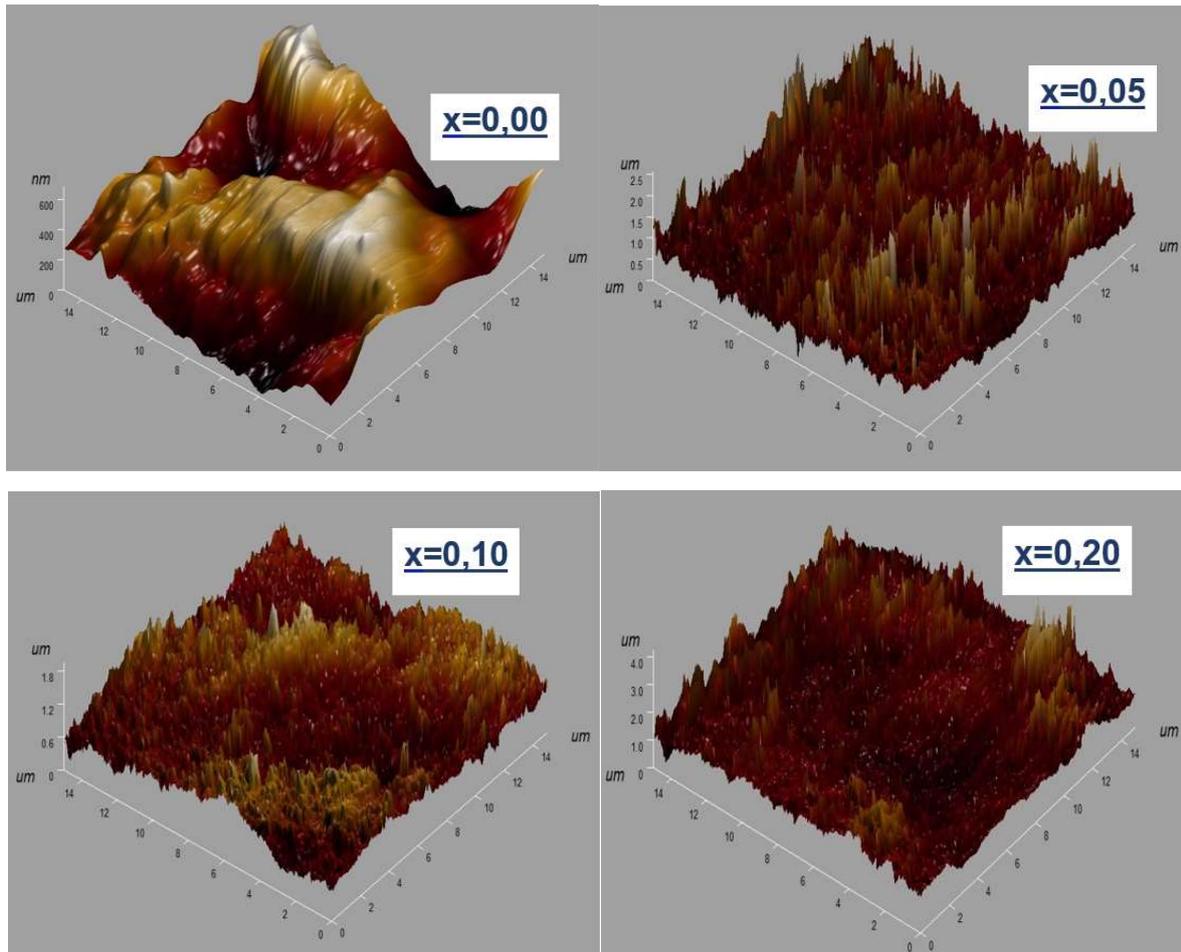


Figure V.3 : Les images AFM des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$).

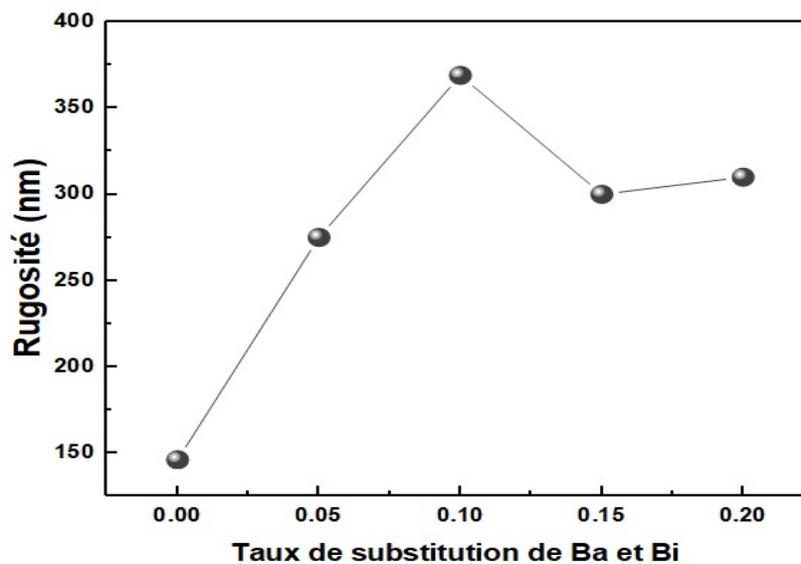


Figure V.4 : Variation de la rugosité des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) en fonction du taux de substitution de Ba et Bi

Les résultats obtenus de la partie morphologique nous permettent de tirer la conclusion que le composé avec $x = 0,10$ présente :

- i. La plus petite taille des particules.
- ii. La rugosité de la surface la plus élevée (le plus rugueux).

En se basant sur le fait que les réactions de détection se produisent essentiellement à la surface du matériau, la morphologie de ce dernier ainsi que sa microstructure sont deux facteurs qui peuvent favoriser considérablement la réponse des capteurs. De même, il est connu qu'une rugosité élevée de la surface rend le composé plus performant pour la détection du gaz [15]. Ainsi, nous pouvons s'attendre que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) présentera la meilleure réponse envers les deux gaz à détecter qui seront testés dans la partie suivante.

III- Détection des gaz :

III-1- Principe de mesure :

Les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) utilisés sous forme de poudre ont été mélangés avec de l'eau distillée pour former une pâte. La pâte obtenue a été par la suite collée sur un tube d'alumine de longueur 4 mm et de diamètre 1,2 mm pour former une couche épaisse séchée dans l'air pendant 1 h. Afin de s'assurer de leurs stabilités, les capteurs ont été maintenus à 300 °C pendant 48 h [16, 17]. Par la suite, le capteur ainsi réalisé est placé dans la chambre d'essai du système WS-30A (**Figure V.5**), de volume 18 L, qui permet de contrôler la température et la concentration du gaz à détecter. Le protocole standard de mesure comprend les étapes suivantes [18] :

- i. Tout d'abord, l'air propre et sec utilisé comme gaz de référence a été introduit dans la chambre de test pour enregistrer la ligne de base.
- ii. Après avoir atteint une tension de référence stable, une concentration bien définie du gaz a été injectée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans un évaporateur.
- iii. Dans une étape suivante, le gaz a été instantanément évaporé et uniformément réparti dans la chambre d'essai à l'aide d'un programme de chauffage et d'agitation.
- iv. Suite à l'exposition des capteurs réalisés aux différentes concentrations des gaz testés, qui sont l'éthanol et le H_2S , pendant 5 minutes, il se produit une variation de la résistance enregistrée par un système d'enregistrement liée à un ordinateur.
- v. Enfin, une fois le gaz est évacué par la hotte, le capteur a été de nouveau exposé à l'air pur pendant 5 minutes.

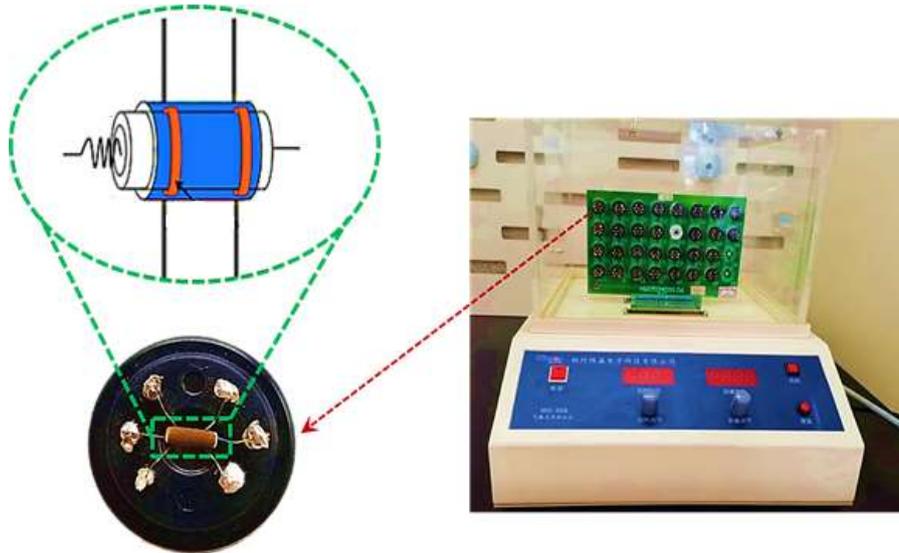


Figure V.5: *Chambre de mesure du système WS-30A.*

Les formules utilisées pour le calcul des différentes résistances et de la réponse de détection sont données comme suit [19] :

$$R_a = \frac{(V_c/V_a - 1)}{R_L} \quad \text{Eq (V.2)}$$

$$R_g = \frac{(V_c/V_g - 1)}{R_L} \quad \text{Eq (V.3)}$$

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{V_g(5 - V_a)}{V_a(5 - V_g)} \quad \text{Eq (V.4)}$$

où V_a et V_g sont les tensions de sortie de R_L mesurées lorsque le capteur est sous air et en présence du gaz, respectivement [20].

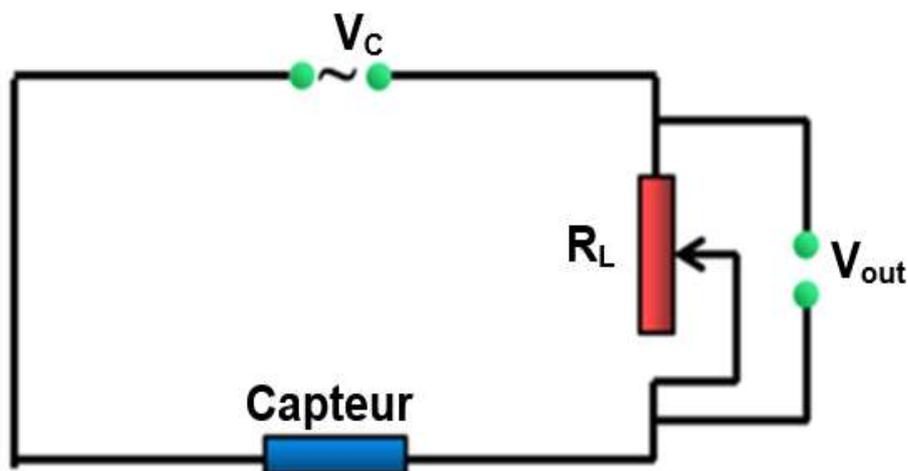


Figure V.6: *Circuit de mesure du capteur de gaz.*

Cette méthode consiste à mesurer la variation de la résistance en fonction du temps et de la température pour différentes concentrations du gaz à détecter.

Le capteur est tout d'abord stabilisé sous air avant d'être exposé aux différentes concentrations du gaz. Au cours de cette étape de stabilisation, nous mesurons la résistance dans l'air (R_a) (**Figure V.7**).

Dans une deuxième étape, nous injectons le gaz pendant 5 min et nous mesurons la résistance du capteur en présence du gaz (R_g).

Dans une dernière étape, après avoir évacué le gaz, il y'a un retour à la ligne de base et nous aurons de nouveau la valeur de la résistance (R_a). Ces étapes ont été répétées pour les différentes concentrations du gaz et pour toute une gamme de température.

Pour tous les composés nous remarquons qu'à la suite de l'injection du gaz d'éthanol, qui est un gaz réducteur [13], la résistance augmente (**Figure V.7**). Cette augmentation nous prouve que tous nos composés présentent un comportement d'un semi-conducteur de type p. Dans ce contexte, il a été confirmé que le comportement de la résistance des capteurs à base des semi-conducteurs définit bien son type (semi-conducteur de type p ou n) [11]. Lorsque la résistance en présence du gaz réducteur est supérieure à celle exposée à l'air, le matériau est un semi-conducteur de type p. Sinon, le semi-conducteur est de type n [11].

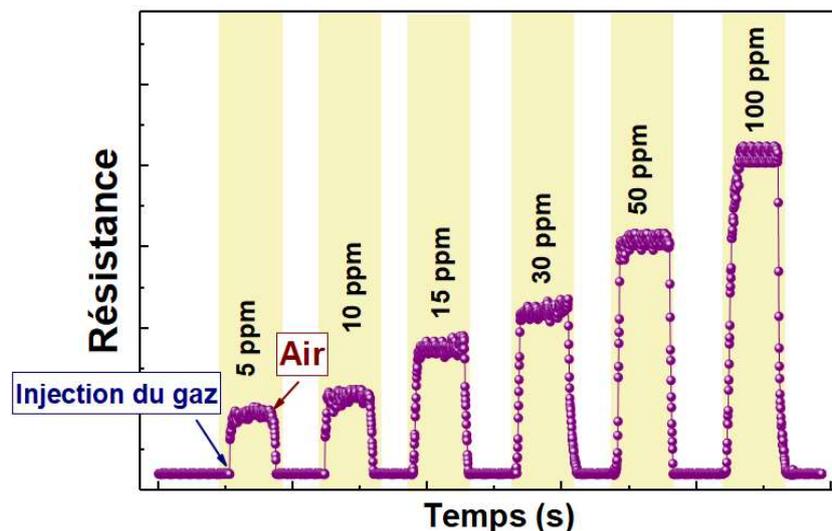


Figure V.7: Exemple de la variation de la résistance en fonction du temps pour différentes concentrations du gaz.

III-2- Réponse des capteurs à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) envers le gaz d'éthanol :

III-2-a- La température de fonctionnement :

En se basant sur les mesures de variation de la résistance en fonction du temps pour différentes températures et diverses concentrations, nous avons pu remonter à la valeur de la réponse $S = R_g/R_a$ pour chaque température et chaque concentration. A titre d'exemple, la **Figure V.8**, présente la variation de la réponse (S) en fonction de la température des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour une concentration de 100 ppm du gaz d'éthanol.

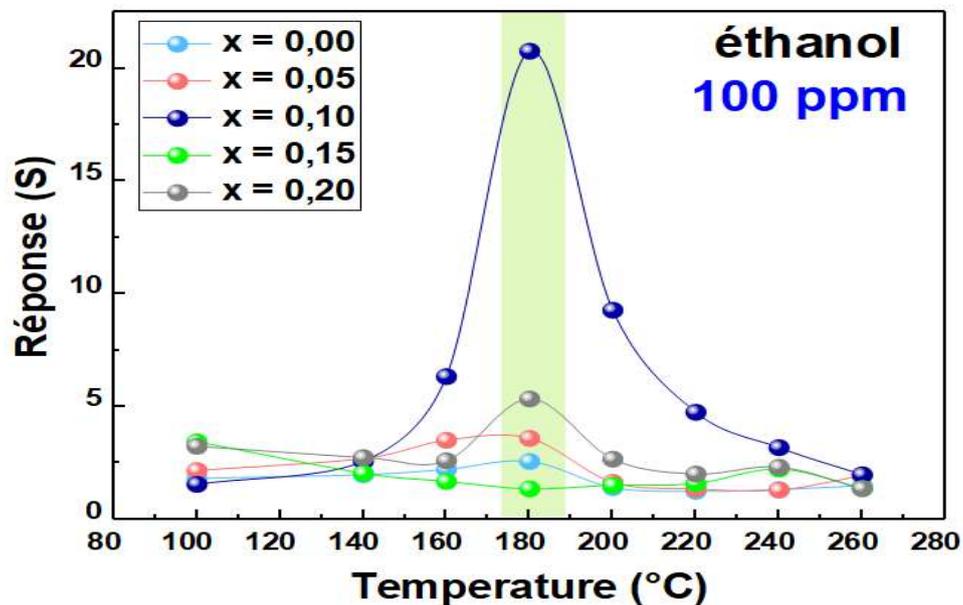


Figure V.8: Variation de la réponse en fonction de la température des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour une concentration de 100 ppm du gaz d'éthanol.

Cette figure nous laisse tirer une première conclusion que le composé avec $x = 0,10$ présente la meilleure réponse. Cette conclusion est cohérente avec celles déduites à partir des études structurale et morphologique qui ont révélé que ce composé présente la plus petite taille des cristallites et une meilleure rugosité qui sont les deux facteurs déterminants pour une telle application. La deuxième conclusion que nous pouvons aussi tirer c'est que la réponse du composé avec $x = 0,10$ passe par un maximum pour une température de l'ordre de 180 °C considérée comme température de fonctionnement de notre capteur.

Il est intéressant de mentionner que cette température est bien inférieure à celles déterminées pour le cas des capteurs à base des composés $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{Fe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{FeO}_3$ [5, 13, 21] considérés comme des bons capteurs du gaz d'éthanol.

III-2-b- Variation de la résistance des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ à différentes concentrations du gaz d'éthanol :

À la température de fonctionnement optimale $T = 180^\circ\text{C}$, nous avons réalisé les tests de la réponse de tous les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes concentrations du gaz d'éthanol comme illustré dans la **Figure V.9**. Nous remarquons que les différentes injections modifient significativement la réponse de ces capteurs, indiquant leurs sensibilités envers ce type de gaz. Comme nous pouvons le voir, la réponse augmente avec l'augmentation de la concentration du gaz. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que plus le nombre de molécules du gaz participant à la réaction de détection augmente, plus la réponse s'améliore [21]. Ensuite, lorsque le gaz est évacué, la réponse diminue et revient rapidement à la ligne de base.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons confirmer que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) présente une réponse très importante envers le gaz d'éthanol même à très faible concentration.

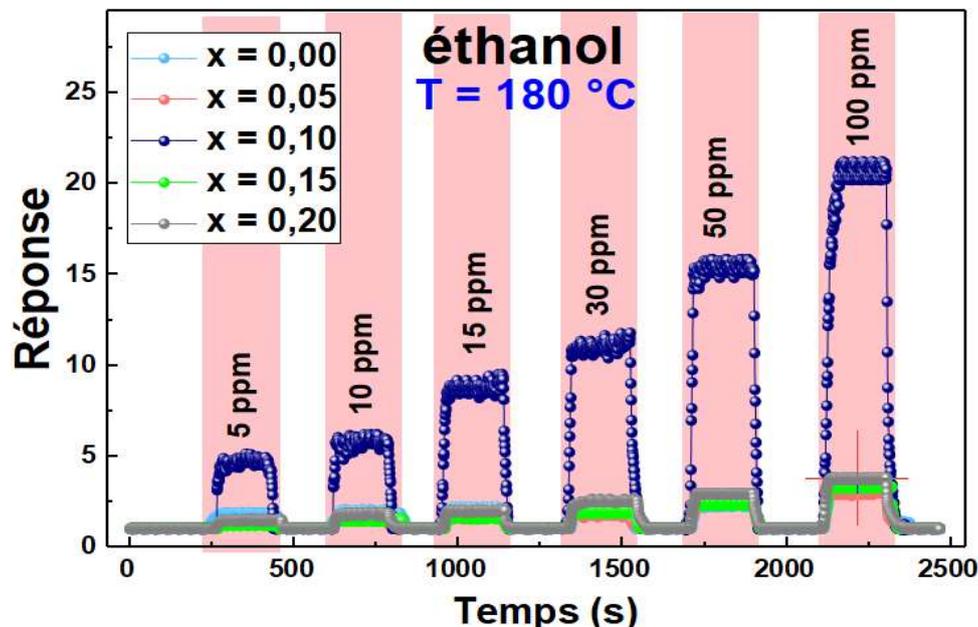


Figure V.9 : Variation de la réponse des capteurs à base des composés

$\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes concentrations du gaz d'éthanol et pour la température de fonctionnement $T = 180^\circ\text{C}$.

De plus, comme le montre la **Figure V.10**, tous les composés présentent une relation presque linéaire entre leur réponse et la concentration en éthanol.

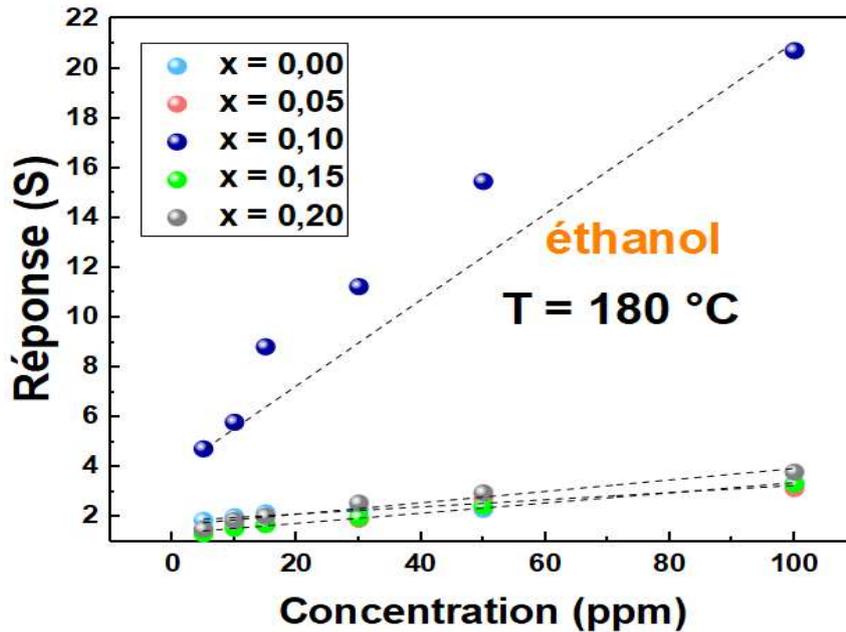


Figure V.10: Variation de la réponse en fonction de la concentration du gaz d'éthanol pour les composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à $T = 180 \text{ °C}$.

III-2-c- Temps de réponse et de recouvrement :

Les temps de réponse et de recouvrement sont considérés aussi comme des facteurs importants pour l'évaluation d'un capteur de gaz.

Comme nous l'avons défini auparavant, le temps de réponse est connu comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la valeur finale de la résistance en présence d'un gaz, alors que le temps de recouvrement est le temps mis pour revenir à la configuration initiale (la ligne de base) une fois le gaz est évacué [22].

Pour le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$), nous avons calculé les temps de réponse (τ_{res}) et de recouvrement (τ_{rec}) en présence de 50 ppm d'éthanol gazeux (**Figure V.11**), trouvées égales à 10 s et 6 s, respectivement. Le temps de réponse assez court est attribué à la décomposition très rapide de l'éthanol [23].

D'après les résultats ci-dessus, nous pouvons tirer comme conclusion que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) est un bon capteur du gaz d'éthanol étant donné qu'il présente une réponse importante à une température de fonctionnement égale 180 °C et un temps de réponse très court.

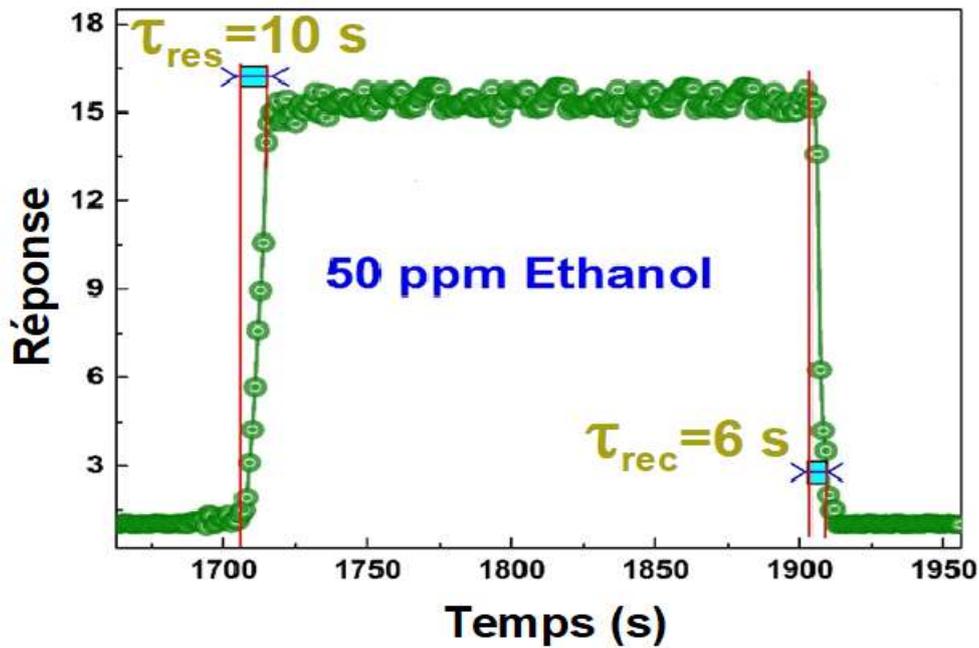


Figure V.11: Zoom sur la réponse du capteur $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) exposé à 50 ppm d'éthanol pour déterminer ces temps de réponse et de recouvrement

III-3- Réponse d'un capteur à base des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) au gaz de H_2S :

Le sulfure d'hydrogène H_2S est un gaz réducteur [24] considéré comme un gaz extrêmement dangereux, pouvant causer des problèmes de santé qui peuvent provoquer le coma et la mort. Dans ce contexte vient l'importance d'étudier la réponse des capteurs à base des nanoparticules $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), vis-à-vis du gaz de H_2S avec des concentrations plus faibles que celles utilisées dans le cas du gaz d'éthanol.

III-3-a- Température de fonctionnement :

La **Figure V.12**, montre la variation de la réponse des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) en fonction de la température, à une concentration de 30 ppm de H_2S dans une gamme de température comprise entre 100 et 280 °C.

Le comportement de la réponse pour tous les composés est similaire à celui trouvé précédemment pour le cas du gaz d'éthanol, montrant une augmentation de la réponse avec la température.

Il est clair que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) révèle la valeur de la réponse la plus élevée envers le gaz de H_2S . Nous remarquons, que cette réponse atteint un

maximum pour une température de l'ordre de 200 °C, considérée comme température de fonctionnement optimale du capteur. Cette température est bien inférieure à celle trouvée pour le composé $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$ utilisé pour la détection du gaz de H_2S ($T > 250^\circ\text{C}$) [25].

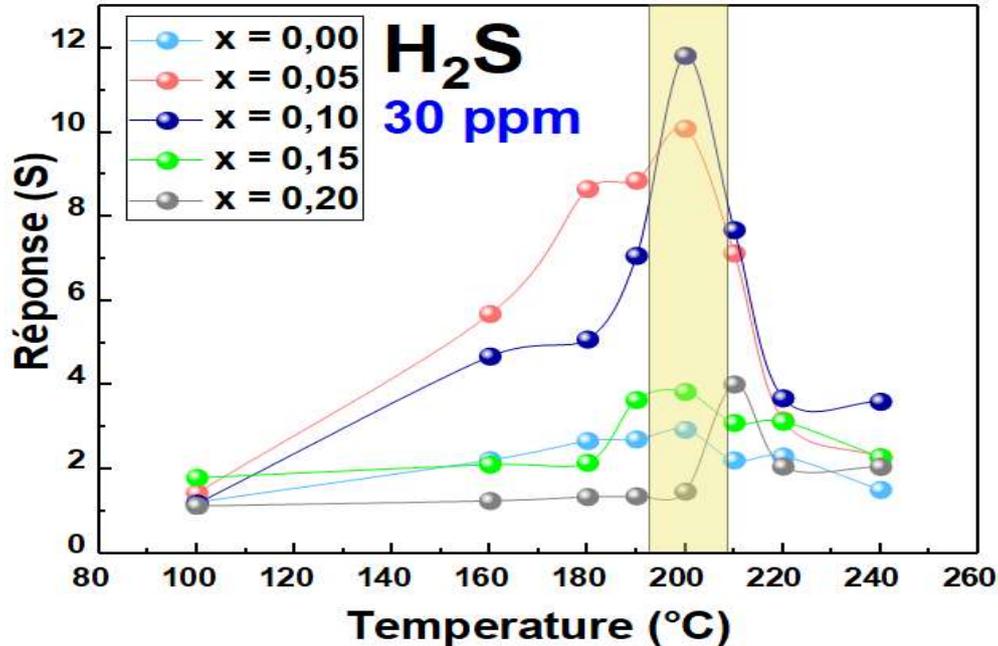


Figure V.12 : Variation de la réponse en fonction de la température des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) pour une concentration de 30 ppm du gaz de H_2S .

III-3-b- Variation de la résistance des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ à différentes concentrations du gaz de H_2S :

La variation des résistances de nos capteurs a été mesurée sous différentes concentrations du gaz de H_2S (10, 20, 30, 40 et 50 ppm) et à la température de fonctionnement optimale déjà fixée ($T = 200^\circ\text{C}$) (Figure V.13).

Cette figure montre que la réponse des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) s'améliore progressivement avec l'augmentation de la concentration du H_2S et que le composé avec $x = 0,10$ présente les valeurs de la réponse les plus élevées même pour une très faible concentration du gaz. De même, nous remarquons un retour à la ligne de base de la réponse une fois le gaz est évacué.

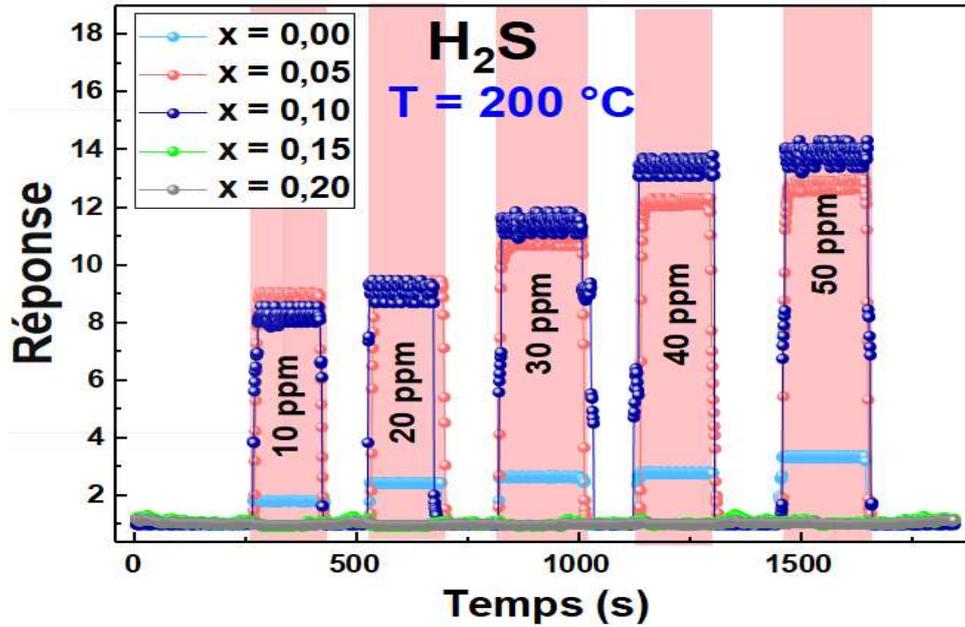


Figure V.13 : *Variation de la réponse des capteurs à base des composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à différentes concentrations du gaz de H_2S .*

En outre, la réponse de tous les composés en fonction de la concentration du gaz est représentée sur la **Figure V.14**. Nous constatons qu'il existe une dépendance linéaire entre la concentration du gaz et la réponse de nos capteurs.

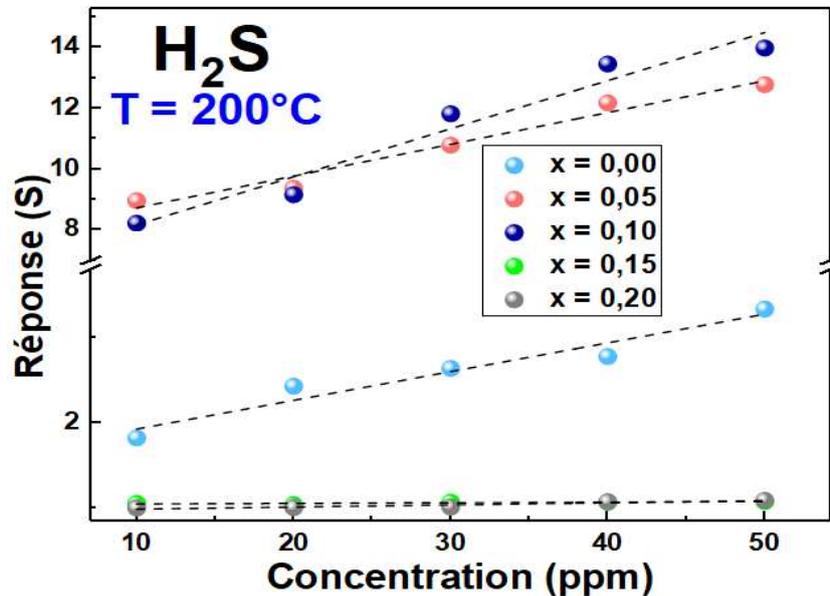


Figure V.14 : *Variation de la réponse en fonction de la concentration du gaz de H_2S pour les composés $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) à $T = 200^\circ C$.*

III-3-c- Temps de réponse et temps de recouvrement :

Les temps de réponse et de recouvrement du capteur $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ exposé à 50 ppm du gaz de H_2S à $T = 200^\circ\text{C}$, ont été calculés et s'avèrent très faibles avec des valeurs égales à 7 s et 5 s, respectivement (**Figure V.15**). Ces temps assez courts sont liés aux réactions très rapides d'adsorption - désorption qui se produisent à la surface du capteur préparé [26].

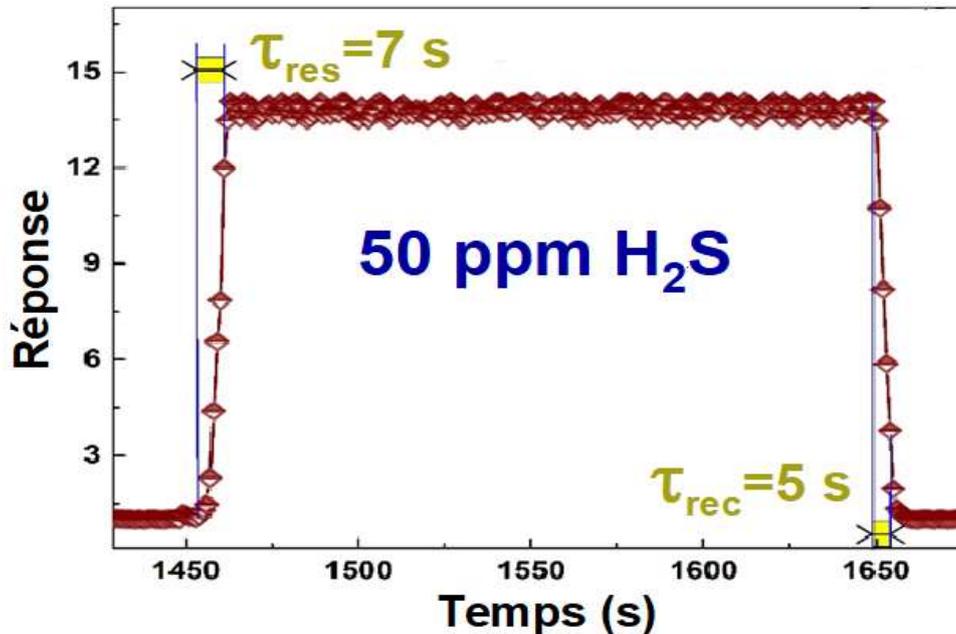


Figure V.15 : Zoom sur la réponse du capteur $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ exposé à 50 ppm de H_2S pour déterminer ces temps de réponse et de recouvrement.

IV- Discussion :

Nous remarquons que la réponse de nos capteurs envers les deux gaz (éthanol et H_2S) change avec le taux de dopage de baryum et de bismuth et atteint un maximum pour le composé avec $x = 0,10$.

Cette tendance est absolument liée aux trois paramètres, à savoir la taille des cristallites, la concentration de lacunes d'oxygène et la pureté des composés (présence ou non des phases secondaires).

D'après les études structurale (chapitre IV) et morphologique, nous avons confirmé que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) présente la taille la plus petite des cristallites avec une meilleure rugosité en l'absence de toute phase secondaire.

Il a été rapporté que la substitution des ions La^{3+} par ceux de Bi^{3+} dans le système LaFeO_3 conduit à l'augmentation de lacunes d'oxygène [27].

D'autre part, lors de la substitution des ions de lanthane (La^{3+}) par des ions divalents (A^{2+}), il se produit un décalage de la neutralité pour nos composés et afin de maintenir cette neutralité deux processus de compensation se produisent : la compensation de lacunes d'oxygène [28] et la compensation d'électrovalence (apparition des ions Fe^{4+}) [28-29] : $\{(La_{1-x}Ba_x)(Fe_{1-y}^{3+}Fe_y^{4+})(O_{3-(x+y)/2} \square_{(x+y)/2})\}$.

Dans ces deux cas de compensation, le dopage de $LaFeO_3$ avec des ions divalents entraîne une diminution de la résistance [30].

De plus, la substitution du lanthane par le baryum et le bismuth dans le site A du composé $LaFeO_3$ favorise la déviation de la stœchiométrie et accentue les défauts de la surface. Par la suite une grande concentration des défauts de la surface crée plus de sites actifs pour l'oxygène adsorbé à la surface du matériau [31]. Pour notre cas, la réponse augmente avec l'augmentation du taux de dopage de Ba et Bi, atteint un maximum à $x = 0,10$ puis diminue de nouveau. En effet la concentration des défauts de la surface atteint un maximum pour le composé $x = 0,10$ alors plus d'espèces d'oxygène sont adsorbées en surface par les défauts de lacunes d'oxygène [32] et le capteur a la meilleure sensibilité. Pour les taux supplémentaires de substitution ($x > 0,10$), ces défauts commencent à diminuer et la sensibilité des capteurs diminue en conséquence [31]. En effet, la concentration des défauts de la surface ne s'améliore pas toujours avec la concentration croissante de dopage, elle atteint le maximum pour un certain taux de dopage après le matériau devient saturé et donc toute autre augmentation de taux de dopage cause une diminution de ces défauts [28].

De plus pour les composés avec $x > 0,10$, la présence des phases secondaires génère une distorsion du réseau et réduit la sensibilité de ces capteurs envers tous les gaz [33].

IV-1- Mécanisme de détection :

Le mécanisme de détection d'un capteur formé d'un semi-conducteur de type p est basé sur le changement de la résistance en présence du gaz [34-36]. Lorsque le capteur préparé est exposé à l'air, les espèces d'oxygène sont adsorbées sur la surface des composés et les ions, O^{2-} , O_2^- et O^- se forment en utilisant les électrons capturés de la bande de conduction de nos capteurs. Ces espèces sont les principaux responsables de la détection des gaz cibles. Une couche d'accumulation de trous apparaît à la surface du capteur conduisant à une diminution de la barrière de potentiel

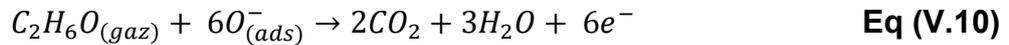
et induit une résistance plus faible. Le mécanisme d'adsorption et de désorption de l'oxygène est expliqué comme suit [37] :



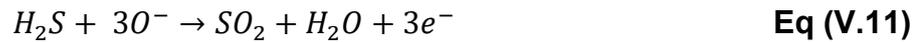
Lorsque le capteur est en contact avec le gaz à détecter, l'oxygène adsorbé réagit avec le gaz à la surface du capteur comme suit [38] :



Selon la réaction suivante, l'éthanol a été décomposé en CO_2 et H_2O [7] :



Et lorsque le capteur est exposé au gaz de H_2S , il réagit avec les ions (O^-) pour former le SO_2 comme suit [39] :



Au cours des réactions ci-dessus, les électrons sont relâchés vers la bande de conduction du capteur. Leurs réactions avec les trous, provoquent la diminution de la concentration de porteurs de charge à la surface du capteur et par conséquent nous obtenons une augmentation de la résistance [40].

Conclusion :

En résumé, les nanoparticules $La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), à structure orthorhombique, ont été synthétisées par la méthode d'auto-combustion. La morphologie de la surface de nos composés a été bien étudiée par les images MET. Cette étude confirme bien que le composé avec $x = 0,10$ présente la taille des grains la plus petite. Les analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont montré une rugosité de la surface très élevée pour le composé ($x = 0,10$).

Dans une deuxième étape, nous avons présenté le comportement de nos composés en présence des deux gaz réducteurs (éthanol et H_2S), dont l'intérêt est d'étudier la possibilité de détecter ces deux gaz. Les résultats obtenus ont bien confirmé que ces composés sont capables de détecter ces gaz testés par une augmentation notable de la résistance, caractéristique des semi-conducteurs de type p.

Capteurs de gaz à base des composés $\text{La}(1-2x)\text{Ba}(x)\text{Bi}(x)\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$)

Nous avons confirmé que la réponse des tous les capteurs s'accroît avec l'augmentation de la concentration du gaz. Ceci est relié au fait que plus qu'il y a des molécules de gaz qui participent à la réaction avec l'oxygène adsorbé à la surface, plus la réponse des capteurs augmente.

Aussi la réponse de ces capteurs à différentes concentrations de gaz nous a permis de conclure que le composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) présente la meilleure réponse envers les deux gaz à des faibles températures de fonctionnement (180 °C pour l'éthanol et 200 °C pour le H_2S).

Les temps de réponse de ce capteur à 50 ppm d'éthanol et à 50 ppm du gaz de H_2S sont de l'ordre de 10 s et 7 s, respectivement, les temps de recouvrement pour les mêmes concentrations des gaz sont de l'ordre de 6 s et 5 s, respectivement. Ces temps assez courts présentent un avantage pour la détection de gaz.

Références :

- [1] C. Xiangfeng, P. Siciliano, Sens. Actuators B Chem., 94 (2003) 197.
- [2] J. Qin, Z. Cui, X. Yang, S. Zhu, Z. Li, Y. Liang, Sens. Actuators B Chem., 209 (2015) 706.
- [3] N.N. Toana, S. Saukko, V. Lantto, Physica B Condens. Matter, 327 (2003) 279.
- [4] Y. Chen, H. Qin, X. Wang, Ling Li, J. Hu, Sens. Actuators B Chem., 235 (2016) 56.
- [5] A. Benali, S. Azizi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, Ceram. Int. 40 (2014) 14367.
- [6] H. Saoudi, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, K. Aguir, R. Hayn, J. Alloys Compd., 731 (2018) 655.
- [7] J. Qin, Z.D. Cui, X.J. Yang, S.L. Zhu, Z.Y. Li, Y.Q. Liang, J. Alloys Compd, 635 (2015) 194.
- [8] L. Li, H.W. Qin, C.M. Shi, L. Zhang, Y.P. Chen, J.F. Hu, RSC Adv,5 (2015) 103073.
- [9] C. Shi, H. Qin, M. Zhao, X. Wang, L. Li, J. Hu, Sens. Actuators B Chem.,190 (2014) 25.
- [10] E. Suhendi, M.T. Ulhakim, A. Setiawan, D.G. Syarif, J. Nanoelectron. Mater., 12 (2019) 185.
- [11] P.A. Murade, V.S. Sangawar, G.N. Chaudhari, V.D. Kapse, A.U. Bajpeyee, Curr. Appl. Phys., 11 (2011) 451.
- [12] P. Song, H. Qin, L. Zhang, X. Liu, S. Huang, J. Hu, M. Jiang, Physica B. Condens. Matter., 368 (2005) 204.
- [13] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, A. Radwan, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 30 (2019) 12389.
- [14] H. Saoudi, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, K. Aguir, R. Hayn, J. Electroceramics., 42 (2020) 1-8.
- [15] Y. Mingli, L. Shengzhong, Sensors and Actuators B., 197 (2014) 58.
- [16] J. Wu, D. Gao, T. Sun, J. Bi, Y. Zhao, Z. Ning, G. Fan, Z. Xie. Sens. Actuators. B. Chem., 235 (2016) 258.
- [17] S. Peng, M. Ma, W. Yang, Z. Wang, J Bi, J. Wu, Sens. Actuators B Chem., 313 (2020) 128060.
- [18] M. Li, B. Wang, A. Tao, S. Li. Sensors., 20 (2020) 1787.
- [19] F. Peng, S. Wang, W. Yu, T. Huang, Y. Sun, C. Cheng, X. Chen, J. Hao, N. Dai, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31 (2020) 5008.

- [20] X.G. Li, Y.Y. Zhao, X.Y. Wang, J. Wang, A.M. Gaskov, S.A. Akbar, *Sens. Actuators B.*, 230 (2016) 33.
- [21] J. Xiang, X. Chen, X. Zhang, L. Gong, Y. Zhang, K. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, 213 (2018) 122.
- [22] W. Xiaofeng, Q. Hongwei, P. Jinliang, C. Yanping, L. Ling, X. Jihao, H. Jifan, *J. Rare Earths*, 34 (2016) 704.
- [23] S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare, S.R. Kulal, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.V. Bangale, S.R. Bamane, *Sci. Technol.*, 41 (2014) 5347.
- [24] C. Balamurugan, D.-W. Lee, *Sens. Actuators B Chem.*, 221 (2015) 857.
- [25] S.V. Jagtap, A.V. Kadu, V.S. Sangawar, S.V. Manorama, G.N. Chaudhari, *Sens. Actuators B Chem.*, 131 (2008) 290.
- [26] G.H. Jain, L.A. Patil, M.S. Wagh, D.R. Patil, S.A. Patil, D.P. Amalnerkar, *Sens. Actuators B Chem.*, 117 (2006) 159.
- [27] W. Li, F. Yang, P. Xiong, Y. Jia, J. Liu, X. Yan, X. Chen, *J. Mater. Sci.*, 54 (2019) 7460.
- [28] L. Sun, H. Qin, K. Wang, M. Zhao, J. Hu, *Mater. Chem. Phys.*, 125 (2011) 305.
- [29] A. Chuchmala, R.J. Wiglusz, B. Macalik, P. Gluchowski, B. Mazurek, W. Str, *J. Rare Earths*, 27 (2009) 646.
- [30] L. Zhang, J.F. Hu, P. Song, H.W. Qin, K. An, *Sens. Actuators B.*, 119 (2006) 315.
- [31] X. Liu, B. Cheng, J.F. Hu, H.W. Qin, M.H. Jiang. *Sens. Actuators B.*, 133 (2008) 340.
- [32] Y. Wang, T. Wang, G. Si, Y. Li, S. Zhang, X. Deng, X. Xu, *Sens. Actuators B Chem.*, 302 (2020) 127165.
- [33] V. Luthra, K. F.E. Pratt, R.G. Palgrave, D. E. Williams, R.P. Tandon, I. P. Parkin, *Polyhedron*, 29 (2010) 1225-1230.
- [34] H.J. Kim, J.H. Lee, *Sens. Actuators B Chem.*, 192 (2014) 607.
- [35] J-C. Ding, H-Y. Li, Z-X. Cai, X-X. Wang, X. Guo, *Sens. Actuators B Chem.*, 222 (2016) 517.
- [36] X. Liu, B. Cheng, J. Hu, H. Qin, M. Jiang, *Sens. Actuators B Chem.*, 129 (2008) 53.
- [37] X. Liu, B. Cheng, H. Qin, P. Song, S. Huang, R. Zhang, J. Hu, M. Jiang, *Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 511.
- [38] C. Xiangfeng, L. Xingqin, M. Guangyao, *Sens. Actuators B Chem.*, 65 (2000) 64.

[39] S. Bai, C. Chen, D. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, C.C. Liu, Sens. Actuators. B Chem., 204 (2014) 754.

[40] C. Balamurugan, D. W. Lee, Sens. Actuators B Chem., 221 (2015) 857.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la méthode de préparation et de la substitution de baryum et de bismuth sur les propriétés structurale, morphologique, diélectrique et particulièrement la détection des gaz d'éthanol et de H₂S des composés La_{1-2x}Ba_xBi_xFeO₃ ($0,00 \leq x \leq 0,20$). Ces composés ont été préparés au sein du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences de Sfax.

Les mesures ont été réalisées au département de Physique CFisUC de l'Université de Coimbra (Portugal), le département physique IN3 de l'Université d'Aveiro (Portugal) alors que les mesures de détection des gaz ont été réalisées à l'Université Sichuan Normal (Chine).

Dans **le chapitre I**, nous avons donné une brève description de la structure cristallographique des pérovskites, une étude des propriétés diélectriques de ces composés ainsi qu'une introduction au principe de la détection de gaz.

Le chapitre II a été consacré à une description des méthodes d'élaboration des échantillons utilisées dans ce travail ainsi qu'à la présentation des techniques de caractérisations des composés synthétisés.

Dans **le chapitre III**, nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés structurale, morphologique, la vibration Raman et diélectrique du composé La_{0,1}Ba_{0,1}Bi_{0,1}FeO₃. Nous avons préparé ce composé par les deux méthodes de préparation sol-gel et auto-combustion.

L'étude structurale a montré que les deux méthodes de préparation conduisent à avoir des composés avec une taille nanométrique des cristallites. L'analyse par MEB/EDS nous a permis de s'assurer de la présence de tous les éléments dans chaque composé.

Des études vibrationnelles par Raman ont montré la présence de tous les modes de vibrations liés au groupe d'espace Pnma.

L'étude de la variation de l'impédance et du modulus en fonction de la fréquence de ces deux composés a révélé la présence des phénomènes de relaxation et a confirmé que le composé préparé par la méthode d'auto-combustion présente des propriétés physiques plus importantes. Ces résultats nous ont permis de conclure que la méthode d'auto-combustion est plus intéressante, ce qui nous a poussé à l'utiliser pour la

préparation du reste des composés utilisés pour l'application dans le domaine de détection de gaz.

Le **chapitre IV** a été dédié à l'étude des propriétés physiques des composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) préparés par la méthode d'auto-combustion. L'affinement des diffractogrammes des RX a montré que tous les composés cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma avec l'apparition de deux phases secondaires minoritaires pour les deux composés avec $x = 0,15$ et $0,20$.

Les analyses par DRX et par MEB ont révélé que le composé avec $x = 0,10$ présente la taille de cristallites la plus petite.

L'étude vibrationnelle, par spectroscopie RAMAN, a montré la présence de tous les modes de vibration liés au groupe d'espace Pnma.

Les propriétés électrique et diélectrique de ces composés ont été trouvés fortement dépendantes de la température et de la fréquence à la fois. La variation de l'impédance et du modulus en fonction de la fréquence a bien confirmé la présence d'un phénomène de relaxation au sein de nos matériaux.

Les diagrammes d'impédance complexe ont été modélisés par deux circuits parallèles montés en série prouvant la présence de plus qu'une seule contribution au sein de nos matériaux.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons analysé les données de spectroscopie d'impédance, du modulus et de la conductivité. Cette analyse nous a permis de bien confirmer la présence des phénomènes de relaxation et de déduire que le composé avec $x = 0,10$ possède la résistance la plus petite.

L'évolution de la conductivité alternative nous a prouvé un comportement de type Jonscher pour tous les composés où l'exposant "s" augmente avec l'augmentation de la température. Nous avons pu déduire que le modèle NSPT est le modèle le plus adéquat pour décrire le processus de conduction.

En se basant sur les différents résultats obtenus, nous avons pu tirer la conclusion que le composé avec $x = 0,10$ possède la plus petite taille des cristallites et des propriétés physiques plus importantes ce qui est souhaitable pour l'application dans le domaine de détection de gaz.

Enfin, nous avons offert **le chapitre V** à l'étude de la réponse de nos composés $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) envers les deux gaz d'éthanol et de H_2S .

L'étude morphologique a bien confirmé que le composé avec $x = 0,10$ présente la taille des grains la plus petite alors que les analyses par Microscopie à Force Atomique (AFM) ont montré la plus grande rugosité de la surface pour le même composé ($x = 0,10$).

L'étude de l'évolution de la résistance (R) en présence des deux gaz testés a montré une augmentation de R , révélant un comportement de semi-conducteurs de type p pour tous les composés.

Nous avons par la suite déterminé la réponse des différents capteurs, donnée par le rapport entre la résistance en présence du gaz et celle à vide. Nous avons déduit que le composé $x = 0,10$ présente la meilleure réponse envers les deux gaz testés à la température de fonctionnement $T = 180\text{ °C}$ pour l'éthanol et 200 °C pour le H_2S avec la possibilité de détection de faibles concentrations.

Les temps de réponse, du capteur à la base du composé avec $x = 0,10$, à 50 ppm d'éthanol et de H_2S ont été trouvés de l'ordre de 10 et 7 s , respectivement, alors que les temps de recouvrement pour la même concentration sont de l'ordre de 6 et 5 s , respectivement.

Comme perspectives, nous envisagerons d'étudier la possibilité d'effectuer une substitution au site B du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($x = 0,10$) afin d'améliorer davantage sa sensibilité envers les gaz nocifs.

En terme de perspectives aussi, nous envisagerons de tester la reproductibilité et la durée de vie de nos capteurs, réaliser un multi-capteurs permettant de détecter plusieurs gaz au même temps dont chacun est caractérisé par sa propre température de fonctionnement et tester la sélectivité de nos capteurs.