

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Caractérisation de la composition
 $Ca_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ synthétisée par voie sol-gel et
son application comme capteur d'humidité*

Présenté par : M^{lle} ELIAS Nabila

Soutenu publiquement, le 08 / 07 / 2018, devant le Jury composé de :

M ^{me} BEKDA	Hamida	MCB	UMMTO	PRESIDENTE
M ^{me} AMAOUZ	Nouara	MCA	UMMTO	ENCADREUR
M ^{me} DOUANI	Rachida	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M ^{me} SELLAM	Djamila	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

Ce travail a été effectué au *Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC)* de l'*Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou*.

Je remercie Mr Smain Hocine, Directeur du Laboratoire LCAGC, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Mme LAMRANI AMAOUZ Nouara, Maître de Conférences à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son encadrement et son accompagnement durant mon travail. Ses conseils et ses critiques objectives m'ont permis de me remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Je remercie également le Professeur CHAOUCHI Ahcène, responsable de l'équipe céramiques et polymères de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie également M^{me} BEKDA Hamida, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie chaleureusement Mme DOUANI Rachida d'avoir pris le temps de me montrer et expliquer plusieurs de mes expériences au sein du laboratoire et d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie très vivement Mme SELLAM Djamilia pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin je tiens à remercier également, toute l'équipe pédagogique de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, et les intervenants professionnelles responsables de la formation, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : RAPPELS THEORIQUES ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. LES MATERIAUX	3
I.1. Définitions : nanomatériaux / nanoparticules/ nanocharges	3
I.2. Les matériaux nanocomposites	3
I.3. Les matériaux diélectriques et leurs propriétés	4
I.3.1. Définitions	4
I.3.2. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques	4
a) La constante diélectrique	4
b) Les pertes diélectriques	5
c) La résistivité « résistance d'isolement »	5
d) L'impédance électrique	5
II. LES CAPTEURS	6
II. 1. Définition	6
II. 3. Les performances d'un capteur d'humidité	7
II. 4. Les capteurs d'humidité	8
a) Capteur d'humidité capacitif	8
b) Capteur d'humidité résistif	8
c) Capteurs hygrométriques	9
III. LES OXYDES PEROVSKITES	
III. 1. Le matériau CaTiO_3	10
III. 2. Propriétés cristallographiques de CaTiO_3	10
III. 3. Propriétés diélectriques de CaTiO_3	11
IV. LES FIBRES DE CARBONE	11
V. METHODES D'ELABORATION DES POUDRES DE MATERIAUX	12
V. 1. Synthèse par voie solide	12
V. 2. Synthèse par voie liquide	13
a) Synthèse par voie hydrothermale	13
b) Synthèse par coprécipitation	13
c) Méthode sol-gel	13
VI. CONCLUSION	14

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES POUDRES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
I. SYNTHÈSE DES POUDRES	15
I. 1. Synthèse des poudres de $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (CSTZ)	15
I. 2. Synthèse des nanocomposites CSTZ-x%(FC)	16
II. TECHNIQUES D'ANALYSE	17
II. 1. Caractérisations structurale et texturale	17
a) La diffraction des rayons X	17
b) Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	18
c) Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	18
II. 2. Caractérisations spectrales par Spectroscopie UV-Visible	19
a) Préparation des échantillons	19
b) Détermination de l'énergie de gap E_g	20
II. 3. Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance	20
II.3.1. La spectroscopie d'impédance	20
II.3.2. Préparation des capteurs d'humidité	21
II.3.3. Les Solution salines	22
III. CONCLUSION	22
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET TEXTURALE	23
I.1 Analyse structurale par diffraction aux rayons X	23
I.2. Analyse de la texture et de la morphologie des grains	24
II. CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION L'UV-VISIBLE	25
III. CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET DIELECTRIQUE	26
a) Variation de Z en fonction de %RH	26
b) L'hystérésis	27
c) La réponse	28
IV. CONCLUSION	28
CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
	31

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est l'une des composantes essentielles de tous les organismes vivants sur Terre, de la biosphère, ainsi que de la plupart des matériaux utilisés par l'homme. Même des traces peuvent affecter de façon dramatique les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et technologiques des matériaux naturels ou artificiels. La mesure précise et fiable de la teneur en eau dans différents environnements et matériaux est un pré-requis important pour une variété de processus.

Les capteurs d'humidité en tant que capteurs chimiques sont des dispositifs analytiques miniaturisés capables de fournir automatiquement des informations en temps réel de traces d'humidité [1]. Ils sont utilisés dans divers domaines de l'activité humaine et leur conception et fabrication sont devenues l'un des domaines de recherche les plus actifs [2-5].

L'évolution des capteurs de manière générale, s'appuie entre autres sur les performances des matériaux qui les constituent. L'emploi de polymères, de céramiques diélectriques et conductrices, d'alliages et de composites présentant des propriétés particulières, a profondément modifié l'offre de composants électroniques et a permis des évolutions majeures.

Un certain nombre de capteurs d'humidité est actuellement disponible sur la base de la mesure de l'impédance électrique des matériaux de détection exposés à l'atmosphère. En général, les capteurs commerciaux sont destinés à fonctionner dans des plages d'humidité et / ou de température relativement étroites, car tous les matériaux étudiés pour ce déversement présentent de bonnes caractéristiques dans certaines conditions mais également des limitations extérieures. Par exemple, les capteurs à base de films organiques polymères possèdent une sensibilité élevée dans toute la plage d'humidité relative (0-100% HR), mais ne peuvent pas fonctionner à haute température et nécessitent une compensation de température. Au contraire, les capteurs à base d'oxydes métalliques peuvent être utilisés sur une plage de température plus large, en particulier à haute température,

Aujourd'hui, l'élaboration de nanomatériaux et de nanocomposites est en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive. Elle permet la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, on arrive par exemple à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques.

Les capteurs à base de matériaux nanocomposites de type ABO_3 présentent un avantage de stabilité élevée. Cette famille offre une énorme variété de modifications structurales et de variantes de leurs propriétés physiques et chimiques. Parmi les oxydes pérovskites, le $CaTiO_3$ est souvent rencontrée dans la chimie inorganique à l'état solide. La structure contient une grande variété de composés. La plupart des ions métalliques du tableau périodique peuvent former une structure pérovskite, et les cations dans les deux positions cristallographiques peuvent être partiellement substitués sans modifier la structure pérovskite [6-7]. C'est dans cette optique que s'inscrit notre investigation.

L'objectif de notre travail est donc étudier les propriétés de la poudre de $Ca_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ noté CSTZ pure et hybridée avec les fibres de carbone, en tant que capteurs d'humidité. Le CSTZ, est un matériau diélectrique dérivé de la pérovskite $CaTiO_3$ doublement substituée dans les sites A et B, respectivement par Sr et Zr. Le matériau est obtenu via la synthèse sol-gel.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il décrit dans un premier temps les différentes classifications des matériaux, une brève présentation générale des nanocomposites, suivie des notions sur les capteurs. puis une description de la pérovskite $CaTiO_3$ et les fibres de carbones FC ainsi que leurs différentes propriétés. Le chapitre se voit clôturer par une présentation des différentes techniques de synthèse physico-chimiques.
- Les modes opératoires des nanopoudres de CSTZ et CSTZ-10%FC sont détaillés dans le deuxième chapitre suivi d'un bref rappel sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.
- Enfin le troisième chapitre est dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus des différentes caractérisations.

On termine notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I: RAPPELS THÉORIQUES ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie bibliographique, nous décrivons les notions de base qui seront nécessaire pour notre étude. Dans un premier temps nous rappellerons brièvement les différentes classifications des matériaux, puis nous nous s'intéresserons aux capteurs en particulier les capteurs d'humidité et leurs propriétés physiques. Par la suite nous donnerons un aperçu sur le matériau CaTiO_3 et sur les fibres de carbone. En dernier lieu on définira vaguement les méthodes de synthèse existantes.

La science des matériaux est au cœur d'une grande révolution technique dans différents domaines ; en électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD...), automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux classés par familles.

I. LES MATERIAUX

Les matériaux sont classés scientifiquement, selon leurs origines, leurs propriétés et leurs structures.

Origine	Propriétés électriques	Structure
- Métaux - Oxydes et verres - Organiques.	- Conducteurs - Semi-conducteurs, - Isolants.	Dense, poreux, mésoporeux et microporeux et nanopoudres (nanomatériaux).

I. 1. Définitions : nanomatériaux / nanoparticules / nanocharges

La définition des nanoparticules / nanomatériaux / nanocomposites / a été publiée pour la première fois en 2008 par l'Organisation International de Normalisation « *International Standard Organisation* ». Selon l'ISO, un nanomatériau ou un nano objet remplit au moins l'un des critères suivants :

- Il est composé de particules avec au moins une dimension dans la gamme 1-100 nanomètres, pour au moins 1% d'entre elles.
- Il a des structurations internes ou de surface avec au moins une dimension dans la gamme 1 à 100 nanomètres.
- Il a une surface spécifique de plus de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, en excluant les matériaux formés de particules de tailles inférieures au nanomètre.

I. 2. Les matériaux nanocomposites

Les nanocomposites sont une classe spéciale de matériaux biphasés « charge-matrice » ayant des propriétés physiques uniques et un large potentiel d'application dans divers domaines. Elles sont constituées de phase de renfort dite « charge ou nanocharge » dispersée dans une matrice qui peut être organique « polymère » ou inorganique, « céramique ou métallique » à l'échelle nanométrique. Cette classe de matériaux combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ces constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients. Une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet remarquable

sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes de carbone dans une matrice polyétherimide a pu améliorer les propriétés mécaniques et les conductivités électrique et thermique [8].

Actuellement, beaucoup de chercheurs et des industriels s'intéressent aux charges nanométriques. Celle-ci, présentent un rapport surface/masse élevé dans la matrice et sous condition de très bonne dispersion, les interactions du renfort avec la matrice vont être importantes, rendant ainsi la charge particulièrement efficace. Cette efficacité se situe dans l'augmentation des propriétés du matériau, propriétés mécaniques, structurales,... et dans l'utilisation de moins de charges que les charges conventionnelles pour un même effet sur les propriétés [9].

I. 3. Les matériaux diélectriques et leurs propriétés

I. 3. 1. Définitions

Les matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants, ils ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, ils ne permettent pas le passage du courant électrique, ces derniers sont caractérisés par une résistivité extrêmement élevée supérieure à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. On compte parmi ces matériaux, le verre, de nombreux polymères et les céramiques.

Les matériaux diélectriques sont classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champ électrique ou par d'autres contraintes, on distingue les matériaux paraélectriques, les matériaux pyroélectrique, les matériaux ferroélectrique et les matériaux piézoélectriques.

I. 3. 2. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

a) La constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée (ϵ_r), est une propriété intrinsèque du matériau qui dépend de la température, de la tension appliquée et de la fréquence. La Permittivité relative est définie par rapport à celle de vide selon la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \dots\dots\dots(1)$$

Avec « ϵ_0 » la permittivité absolue du vide, « ϵ_r » la permittivité relative et « ϵ » la permittivité absolue.

On calcule aussi la permittivité absolue par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{C.e}{S} \dots\dots\dots(2)$$

Avec « S » la surface des électrodes, « e » l'épaisseur de l'échantillon et « C » la capacité du matériau de diélectrique.

b) Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées **tan δ** , traduisent l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique. Cette énergie est de la forme :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{C.e}{\varepsilon_0.S} \\ \varepsilon'' = \frac{e}{R.S.\omega.\varepsilon_0} \end{cases} \dots\dots\dots(3)$$

Avec « ' et '' » les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative respectivement, « C » la capacité du matériau, « R » sa résistance et « $\omega=2\pi f$ » avec « f » la fréquence de mesure.

c) La résistivité « résistance d'isolement »

La résistivité présente le caractère isolant d'un diélectrique sous un champ électrique statique. Elle dépend de la température qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges, de la tension appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau. La résistivité électrique (ρ) est déduite directement de la valeur de la résistance (R) par la relation suivante :

$$R = \rho \cdot \frac{e}{S} \dots\dots\dots(4)$$

d) L'impédance électrique

Le mot **impédance** vient du verbe anglais « *to impede* » signifiant « retenir », « faire obstacle à » ; verbe qui dérive lui-même du latin « *impedire* » qui veut dire « entraver ».

L'impédance électrique notée Z est définie comme étant la généralisation de la loi d'Ohm au courant alternatif. Elle mesure l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant électrique sinusoïdal. L'impédance complexe se définit par :

$$\mathbf{Z} = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = \mathbf{Z} + j\mathbf{Z} \dots\dots\dots(5)$$

Avec : Z' partie réelle représente la résistance, Z'' partie imaginaire qui peut être soit inductive soit capacitive.

$$U(t) = U_0 e^{j\omega t} \text{ et } I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$$

Où φ est le déphasage courant/tension, ω la pulsation tel que $\omega = 2\pi f$.

II. LES CAPTEURS

II. 1. Définition

Un capteur est un organe de prélèvement d'informations qui élabore, à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (généralement électrique) représentative de la grandeur prélevée, et utilisable à des fins de mesure.

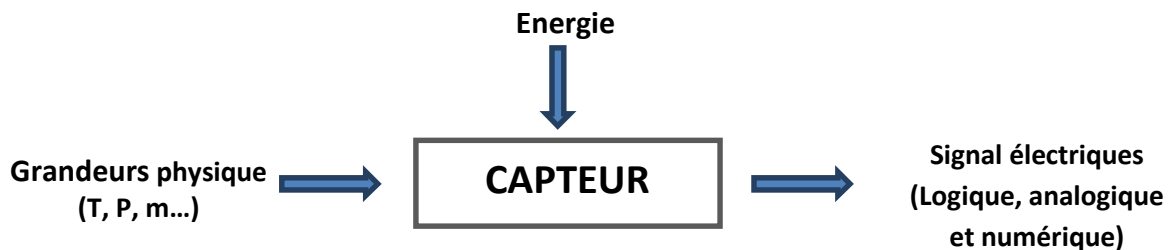


Figure (I.1) : schéma représentatif d'un capteur.

Si l'on s'intéresse aux phénomènes physiques mis en jeu dans les capteurs, on peut classer ces derniers en deux catégories.

- Capteur actif : Ce type de capteur fonctionne comme un générateur, dès qu'il est soumis à l'action d'une énergie propre à la grandeur physique, celui-ci transforme celle-ci en une grandeur directement exploitable à savoir une énergie électrique (ex : thermocouple, transforme directement la température en tension électrique).
- Capteur passif : Ce sont des capteurs modélisable par une impédance ; une variation du phénomène physique étudié engendre une variation de l'impédance. Ce type de capteur nécessite une alimentation pour obtenir un signal de sortie.

Et selon le domaine d'application, on distingue les capteurs de pression, de position, de température (les thermistances), les capteurs de gaz, les capteurs d'humidité.....

II. 2. Les capteurs d'humidité

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température, elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. Elle affecte les caractéristiques électriques des matériaux et influe sur le fonctionnement des systèmes.

Le capteur d'humidité en tant que capteur chimique, permet comme son nom l'indique de mesurer l'humidité à la température ambiante. Il est souvent nécessaire dans de nombreux domaines industriels, agricole, météorologique et médical, de connaître et de réguler le taux d'humidité de l'air [10]. Parmi les différents types de capteurs d'humidité, on cite :

d) Capteur d'humidité capacitif

Représentant la majeure partie des systèmes dotés d'un capteur d'humidité, ils sont basés sur la variation de capacité d'une couche diélectrique exposée à un changement du taux d'humidité. Ces capteurs se composent d'un substrat sur lequel une couche mince d'oxyde de polymère ou de métal est déposée entre deux électrodes conductrices.

Les capteurs capacitifs sont caractérisés par un coefficient de basse température, capacité de fonctionner à des températures élevées (jusqu'à 200°C), plein rétablissement de condensation, et une résistance raisonnable aux vapeurs chimiques.

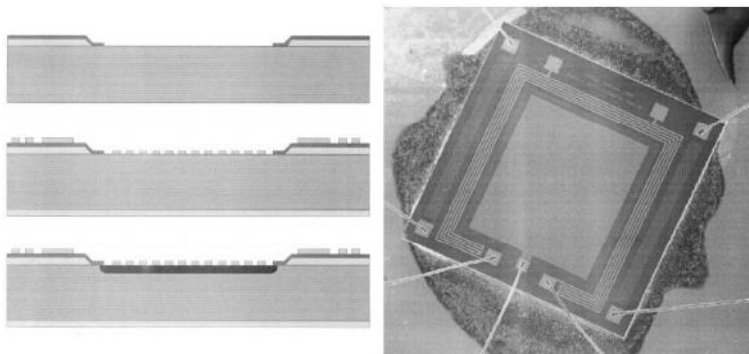


Figure (I.2) : Capteur d'humidité capacitif en Si poreux [11]

e) Capteur d'humidité résistif

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après absorption d'humidité. Trois types de matériaux sont généralement utilisés comme couche sensible : céramiques, polymères et électrolytes. Ce type de sonde ne fonctionne que sur une plage d'humidité réduite, la variation de température peut également influencer sur les résistances des matériaux.

f) Capteurs hygrométriques

Le principe de la transduction repose sur la déformation d'un solide : membrane, cheveu,... après absorption d'humidité qui induit un effet de gonflement qui se traduit par une variation [12]. L'avantage de cette technique de transduction est qu'elle n'est pas sujette à la dérive en température, le matériau est généralement fiable sur une longue durée.

II. 3. Les performances d'un capteur d'humidité

De manière à classer les capteurs en fonction de leurs performances, on est amené à définir des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application désirée.

- Sensibilité : définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation du mesurande (m) et s'écrit : $\frac{S}{m}$.
- Le temps de réponse : Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10 et 90% de la valeur stabilisée.
- Le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption.
- La réponse d'humidité : est la variation de capacité par rapport aux valeurs d'humidité relative, à la température ambiante, cette dernière est définie par la relation suivante :

$$R = \left(\frac{C_{RH} - C_{11}}{C_{11}} \right) \times 100$$

- Précision : Aptitude du capteur à donner une mesure proche de la valeur vraie.
- Etendue de mesure : Valeurs extrêmes (limite supérieure et limite inférieure) pouvant être mesurée par le capteur.
- L'hystérésis : est une caractéristique importante d'humidité définie par la relation :

$$\gamma_H = \frac{C_{max}}{C_{FC}} \times 100$$

Où C_{max} : la variation maximale de la capacité pendant le cycle de l'humidité à certain niveau de HR. C_{FC} est la valeur la plus élevée de la capacité.

III. LES OXYDES PEROVSKITES

Les oxydes ABO_3 de type pérovskite, bien connus et utilisés comme diélectriques, ferroélectriques, semi-conducteurs et conducteurs ioniques à haute température, ont également été étudiés pour leur réponse à l'humidité. L'un des principaux avantages de tels composés est

la possibilité d'obtenir des matériaux de détection qui peuvent fonctionner à basse température (<100°C) en tant que capteurs ioniques et à des températures plus élevées ($\approx 400^\circ\text{C}$) en tant que semi-conducteurs.

Plusieurs auteurs ont étudié les modifications du comportement électrique induites par l'humidité dans les pérovskites de type BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, CaTiO_3 et SrSnO_3 , généralement sous la forme de céramiques poreuses auxquelles sont ajoutées des atomes alcalins à des concentrations de 1-5 mol% [13-18].

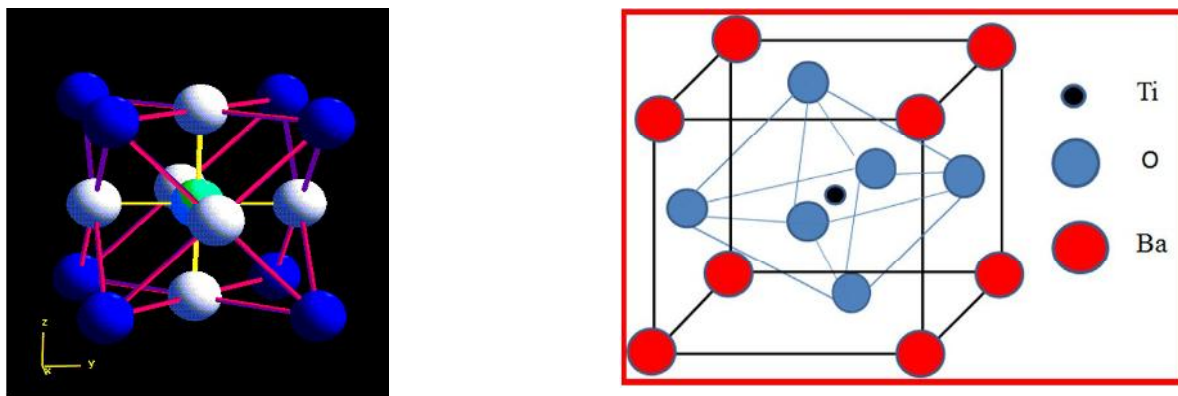


Figure (I.4) : La maille pérovskite idéale ABO_3 (BaTiO_3)

III. 1. Le matériau CaTiO_3

Cette pérovskite fût découverte pour la première fois pour le titanate de calcium CaTiO_3 en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Ross qui l'a nommé « pérovskite ». Le tableau I.1 regroupe quelques caractéristiques physiques de CaTiO_3 .

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques du titanate de calcium CaTiO_3 .

Température de fusion	1975 °C	Coefficient de dilatation de 0 à 1000°C	2,2. 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Masse moléculaire	135,96 g/mol	Température de frittage	1200 °C
Dureté	5,5	Densité électronique ρ	4,03 g/cm ³
Densité	4,044 g.cm ⁻³	Photoélectricité PE	9,49 barns/électron

Contrairement à beaucoup d'autres composés tels que le BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiAlO_3 ..., le titanate de calcium CaTiO_3 existe à l'état naturel. Il est associé à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et melilite. La figure (I.3) illustre le minéral CaTiO_3 à l'état naturel.



Figure (I.3) : Minéral CaTiO_3 à l'état naturel.

Perovskite cubique avec l'étiquette originale de G. Rose. (webmineral.com/data/perovskite.shtml-36K)

III. 2. Propriétés cristallographiques de CaTiO_3

La structure cristalline du titanate de calcium CaTiO_3 a été déterminée par B.F. NAYLOR et O.A. Cook [19], et fût ensuite confirmée et affinée par plusieurs auteurs [20-25]. Elle se présente sous une structure orthorhombique avec un groupe spatial Pbnm à une température inférieure à 1380 K. Dans la plage de température entre 1380 et 1500 K, le CaTiO_3 subit une transition de phase et change le groupe d'espace pour Cmcm. À 1500 K, la structure orthorhombique se transforme en structure «tétraгонаle» avec le groupe spatial I4/mcm. Au dessus de 1580 K. Le matériau présente une structure « cubique» avec le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ [26].

La stabilité de cette structure dépend de la taille des ions Ca^{2+} , Ti^{4+} et O^{2-} , qui peuvent varier par application d'une pression ou par abaissement ou élévation de la température.

III. 3. Propriétés diélectriques de CaTiO_3

Le CaTiO_3 est caractérisé par une constante diélectrique élevée ($\epsilon=190$) [27], faible perte diélectrique et coefficient de température de la fréquence de résonance élevé ($\tau_f = 800$) ce qui en fait de ce matériau un composant prometteur dans la production d'équipements de communication fonctionnant aux hyperfréquences (ultra haute fréquence (UHF) et super haute fréquence (SHF)) (comme résonateurs et filtres) [28-30]. En outre, il s'agit d'un matériau qui peut être utilisé comme élément de résistance thermosensible en raison de son coefficient de température négatif ($\tau_\epsilon = -1468\text{ppm}/^\circ\text{C}$) [27] et pour l'immobilisation de déchets hautement radioactifs. De telles propriétés uniques donnent beaucoup d'attention à ce matériau, et de nombreuses recherches concernant ses nombreuses utilisations ont été réalisées ces dernières années [31]. Récemment, des propriétés de photoluminescence visibles à température ambiante dans des titanates de pérovskite désordonnés

structurellement (CaTiO_3) et des luminophores à émission rouge fortement émissifs ont été rapportées dans la littérature [32-38]. Le CaTiO_3 a été étudié pur et dopé en site A par le strontium (SrTiO_3 de structure cubique $\epsilon=300$, $\tau\epsilon=-3600\text{ppm}/^\circ\text{C}$) ou en site B par zirconium Zr (CaZrO_3 de structure orthorhombique, $\epsilon=30$, $\tau\epsilon=40\text{ ppm}/^\circ\text{C}$) ou simultanément. Ces deux pérovskites sont parfaitement miscibles dans le CaTiO_3 et forment des solutions solides stables. La solution solide de $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ frittée à 1500°C présente une $\epsilon=196$, $\tau\epsilon=-1132\text{ ppm}/^\circ\text{C}$) [27].

IV. Les fibres de Carbone

Apparues dans les années 1950, initialement pour le secteur aéronautique, elles se sont depuis fortement développées pour d'autres secteurs tels que le secteur des sports et loisirs, le secteur industriel.

Les Fibres de carbone sont généralement utilisées sous forme de filaments continus, mais peuvent être employés sous la forme de filés de fibres, utilisés principalement comme renfort dans des matériaux composites à hautes performances [39]. Ils se distinguent en particulier par :

- ses performances mécaniques en traction (module et résistance) associées à une masse volumique bien plus faible que celle des fibres de verre (1.8 g/cm^3 environ contre 2.6 g/cm^3).
- une très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes ; en effet, en présence d'oxygène, le carbone se dégrade à partir de 400°C environ, alors qu'il est stable jusqu'à 3000°C sous atmosphère inerte.
- une bonne conductivité électrique et une bonne conductivité thermique.



Figure (I.5) : Fibre de carbonnes.

V. METHODES D'ELABORATION DES POUDRES

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des poudres de matériaux oxydes. On distingue la voie liquide et la voie solide.

V. 1. Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [40,41]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée. Les inconvénients de ce procédé sont :

- la taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large,
- les températures de frittage et celles de calcination sont élevées.

V. 2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

a. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxyde ou d'hydroxyde. Typiquement la réaction se produit vers 250°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux :

- Synthèse à basse température.
- L'utilisation de matière première relativement peu coûteuse.

b. Synthèse par coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne méthode utilisée pour la préparation des oxydes mixtes. Elle a été développée par Eyraud YRAUD et AL [42]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes.

c. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre,...etc). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [43,44] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis calciné. La calcination sert aussi à décomposer les groupes alkoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- la synthèse de poudres très fines,
- des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces.

VI. CONCLUSION

Dans cette partie nous avons présenté une synthèse théorique sur les propriétés de CaTiO_3 . Beaucoup de travaux ont été réalisés sur les propriétés structurales, électriques et diélectriques. Dans notre travail nous allons nous focaliser sur les propriétés électriques de CaTiO_3 bi-substitué en site A et B élaboré par voie sol-gel et son application en tant que capteur d'humidité.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES POUDRES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I. SYNTHÈSE DES POUDRES

La maîtrise de la technique de synthèse des poudres et le dépôt des couches minces est très important dans le domaine des matériaux inorganiques. En effet, les propriétés finales du composant élaboré dépendent de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et sa répartition sur le support.

I. 1. Synthèse des poudres de $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (CSTZ)

Dans ce travail, nous avons utilisé des poudres CSTZ synthétisée antérieurement avec le procédé Sol-gel. Les précurseurs utilisés pour l'élaboration des poudres de CaTiO_3 substituées au strontium et au zirconium sont regroupés dans le tableau (II.1). Le mode opératoire utilisé est détaillé ci-dessous.

Tableau(II.1): Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés

<i>Nom du composé</i>	<i>La formule chimique</i>	<i>Le fournisseur</i>	<i>Etat physique</i>	<i>La pureté en %</i>
<i>Butoxyde de titane</i>	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	Aldrich	Liquide	98
<i>Ethoxyde de zirconium</i>	$\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Fluka	Liquide	97
<i>Butanol-2</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Prolabo	Liquide	98
<i>Acide acétique</i>	CH_3COOH	Prolabo	Liquide	96
<i>Acétate de calcium</i>	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Merck	Solide	99
<i>Acétate de strontium</i>	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Merck	Solide	99

Mode Opératoire

Les poudres CSTZ sont synthétisées au laboratoire à 40 °C sous une forte agitation magnétique. Les réactifs de la réaction de synthèse sont mélangés dans les rapports suivants :

[Ca,Sr] : [Ti,Zr]	[Bu-OH-2] : [Ti,Zr]	[CH ₃ CO ₂ H] : [Ti,Zr]	[H ₂ O] : [Ti,Zr]
1 : 1	8 : 1	4 : 1	20 : 1

Les alkoxydes et les sels métalliques sont dilués et dissous séparément dans les proportions stœchiométriques souhaitées puis mélangés selon le mode opératoire suivant :

- *1^{ère} étape* : les alkoxydes de titane (V=9,40mL) et de zirconium (0,80mL), étant très réactifs à l'humidité, sont dilués dans 22mL du butanol-2. Après 15 min d'agitation à température ambiante, 7mL d'acide acétique sont ajoutés pour stabiliser les précurseurs

alkoxydes, ainsi on obtient la « *solution S1* » qu'on maintient sous forte agitation pendant 40min.

- *2^{ème} étape* : les sels d'acétates de calcium (4.074 g) et de strontium (0.96 g) sont dissouts dans 11mL l'eau bi-distillée, sous forte agitation pendant 30 min formant ainsi une solution aqueuse saturée « *solution S2.* »

- *3^{ème} étape* : On verse goutte à goutte la solution S2 dans la solution S1 sous forte agitation, on obtient alors un sol limpide. Le mélange obtenu est porté à 40 °C pendant 2 heures. L'augmentation de la viscosité du sol colloïdale conduit à la formation d'un gel.

- *4^{ème} étape* : le gel formé est séché à l'étuve pendant 48 heures à 100 °C ce qui entrainera l'élimination de l'eau jusqu'à la formation d'un réseau d'oxyde plus ou moins hydraté. Le xerogel obtenu est broyé dans un mortier puis calciné à 1100°C.

I. 2. Synthèse des composites CSTZ-10%(FC)

Les compositions hybrides CSTZ-FC ont été synthétisées à partir de fibres de carbone (FC) et des poudres de CSTZ traitées par un simple processus hydrothermal. Une masse de 0.025 g de la poudre de fibres de carbone broyée est dissoute dans 5,0 mL de H₂O (à raison de 10% en masse d'oxyde CSTZ). Après une dissolution totale sous ultrason, la solution de fibres de carbone a été ajoutée à la suspension aqueuse de Ca_{0,85}Sr_{0,5}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O₃ (25mL, 10mg/mL) sous ultrason.

Le mélange résultant est, ensuite, transféré dans des tubes hermétiques de 50 ml et chauffé à 100°C pendant 6 heures dans l'huile de silicone, puis refroidi naturellement à la température ambiante. Après refroidissement, le précipité obtenu est récupéré et lavé avec de l'eau bi-distillée et avec de l'éthanol, puis séché à 80°C pendant 24h. L'organigramme ci-dessous résume le mode opératoire de la synthèse des CSTZ-FC.



Figure (II.1): Synthèse des nanocomposites CSTZ-FC par le processus hydrothermale.

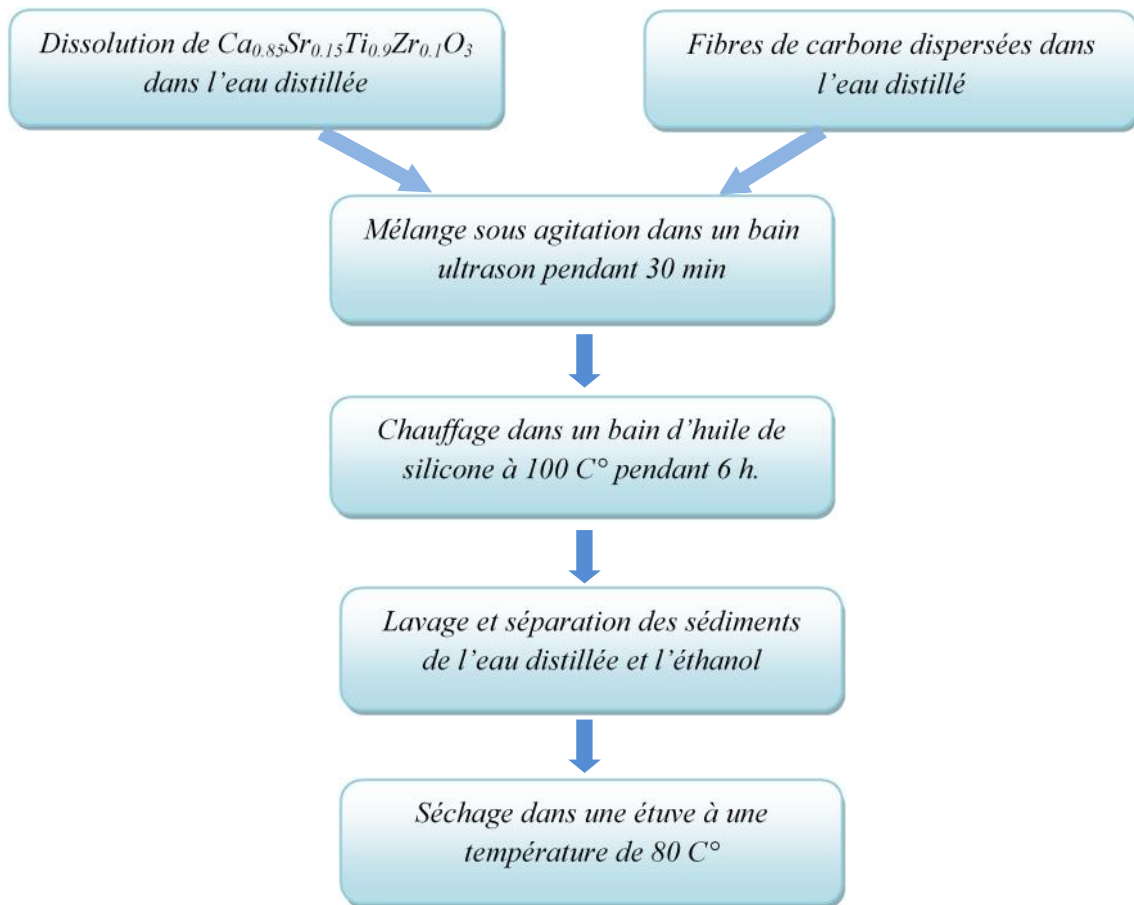


Figure (II.2) : Organigramme de synthèse des nanocomposites.

II. Techniques d'analyse

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation structurale et microstructurale, spectrales et électriques et diélectriques de nanocomposites de CSTZ-10%FC. Toutes ces méthodes sont largement développées dans la littérature. Nous donnons un bref rappel

II. 1. Caractérisations structurale et texturale

a) La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Elle s'applique uniquement aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée (Eq. II. 1):

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

La diffraction X permet de déterminer la structure cristalline des matériaux et de différencier les phases. Elle permet aussi de déterminer les contraintes résiduelles et la taille des grains en utilisant la méthode de Debye Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots (11.2)$$

Avec

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire,	n : ordre de la diffraction,
θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).	λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
D : Diamètre moyen des cristallites.	β : La largeur à mi-hauteur du pic.

Dans cette étude la diffraction aux rayons X a été réalisée sur la poudre du matériau à l'aide d'un diffractogramme de type XPERT PRO.

b) Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules et estimer leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon. Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière.

Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode) est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon. Ce dernier provoque lors de son impact un ensemble de phénomènes dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires, Auger, l'émission de rayons X, ...etc. Le microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un *Philips XL 30 FEG*.

c) Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules.

La surface spécifique d'une poudre est estimée, après dégazage, à partir de la quantité d'azote adsorbée autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon, en relation avec sa pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les résultats obtenus sont exploités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET).

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Avec :

- P et P_0 : sont respectivement « pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat » ;
- V et V_m : sont respectivement « volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ; et « volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat » ;
- C : Constante caractéristique du système gaz-solide.

La surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S = \frac{\delta V_m N}{V_r} \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

Où :

- δ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1.62 nm^2 à 77 k pour l'azote ;
- N : Nombre d'Avogadro ;
- V_m : Volume de la monocouche ;
- V_r : Volume occupée par une mole de gaz : $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

L'appareil utilisé pour la mesure de la surface spécifique de nos échantillons est Quanta chrome instrument piloté par logiciel Nova Win.

II. 2. Caractérisations spectrales par Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible (des transitions de l'état fondamental vers un état excité) ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

La spectroscopie d'absorption consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité « I_0 » en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur « l » contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis « I » est donnée par la loi de BEER-LAMBERT.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon C l \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

a) Préparation des échantillons

Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision (10^{-4} g) puis dispersés dans de l'eau déionisée sous ultrasons pendant 10 min afin de dissoudre les grains de la poudre. La concentration des solutions utilisées pour les mesures d'absorbance est de 10^{-3} mol/l .

b) Détermination de l'énergie de gap E_g

L'énergie de gap correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Elle est déterminée graphiquement à partir de l'équation de TRAUC (équation (II.6) [45].

$$h\nu = C(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(II.6)$$

Tableau II.2: Relations permettant d'extraire E_g .

$h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots (II.7)$	<p>h : Constante de PLANK (6.626 x 10⁻³⁴) ; ν : Fréquence de radiation ; A : Absorbance ; $n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct ; $h\nu$: Energie du photon (ev) ;</p>
$= \frac{(1-R)^2}{R'} \dots\dots (II.8)$	<p>: Coefficient d'adsorption ;</p>
$R' = \frac{R}{100} \dots\dots (II.9)$	<p>R : Réfexion.</p>
$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2} \dots\dots (II.10)$	<p>T : Transmittance; A : Absorbance.</p>

II. 3. Caractérisation électrique et diélectriques par spectroscopie d'impédance

II. 3.1. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance apparait comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, corrosion et caractérisation des diélectriques. Cette technique permet de déterminer entre autres la capacité C et l'impédance Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

Son principe est basé sur l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de courant de réponse. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et d'inductances traduisant le caractère résistant ou capacitif du matériau. Les mesures diélectriques sont effectuées à l'aide d'un impédance- mètre HP 4284A (20Hz-1MHz).



Figure (II.3) : Photographie de l'appareil de mesure des propriétés diélectriques.

II. 3.2. Préparation des capteurs d'humidité

Les principales étapes de fabrication des capteurs d'humidité à base de poudre de CSTZ-10%FC sont les suivants : tout d'abord, une masse de 0,02g du composites est mélangée avec une goutte de l'alcool polyvinylique (PVA) pour former une pâte ou un mélange homogène. Cette solution composite a ensuite été déposée sur une structure électronique composée de trois paires d'électrodes interdigitées en cuivre puis séchée à 150°C pendant 1 heure afin d'éliminer la matrice de PVA et former un film polycristallin uniforme. Le polymère PVA (le rodoviol) a été utilisé comme matrice pour améliorer l'adhésion du film des composites sur les structures interdigitées.

Les figures II.4 (a et b) montrent respectivement les photographies du capteur à blanc et du capteur recouvert de film de particules de CSTZ-x%FC.

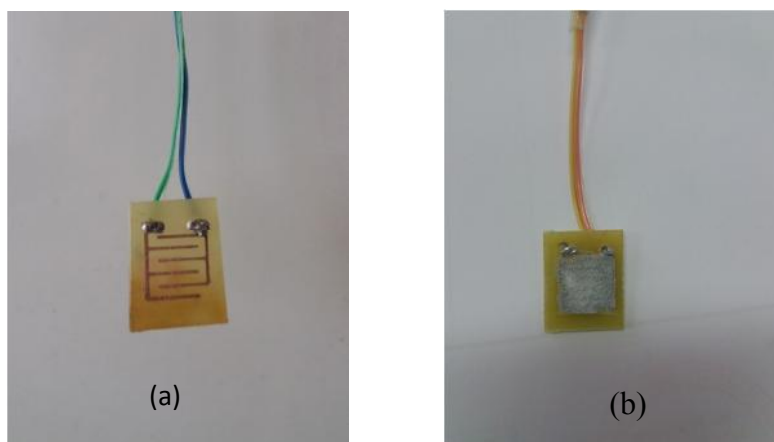


Figure (II.4) : (a) capteur à blanc. (b) capteur recouvert de film de CSTZ-10% FC.

II. 3.3. Les Solution salines

Les différents niveaux d'humidité relative (HR) ont été générés dans des bouteilles en verres fermées. Les sept solutions salines aqueuses saturées standards de KOH, CH_3COOH , MgCl_2 , MgNO_3 , NaCl, KCl et KNO_3 ont été utilisés pour agir comme source d'humidité. Les solutions de sel saturées ont été placées dans les bouteilles hermétiques pendant 12 h pour s'assurer que l'air dans la bouteille atteint l'état d'équilibre.

Tableau II.3 : Les solutions salines saturées et les taux RH% étudiés.

Nature de la solution	gel de silice	KOH	CH_3COOH	MgCl_2	MgNO_3	NaCl	KCl	KNO_3
HR %	12	20	30	36	47	63	78	93



Figure (II.5) : solutions salines utilisés pour le capteur d'humidité

Toutes les mesures de détection ont été effectuées à une température ambiante.

III. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit les procédés de synthèse des composites CSTZ-x%FC, les principales techniques de caractérisation utilisées dans notre étude et les différentes étapes de fabrication des capteurs d'humidité à base de poudre de CSTZ-x%FC.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET TEXTURALE

I.1. Analyse structurale par diffraction aux rayons X

Le diffractogramme des rayons X de la poudre CSTZ calcinée à 1100 °C est présenté dans la figure. III.1. Ce profil de diffraction permet d'identifier les phases présentes et d'estimer la taille des particules. Le logiciel utilisé pour le dépouillement est le *X'Pert HighScore*.

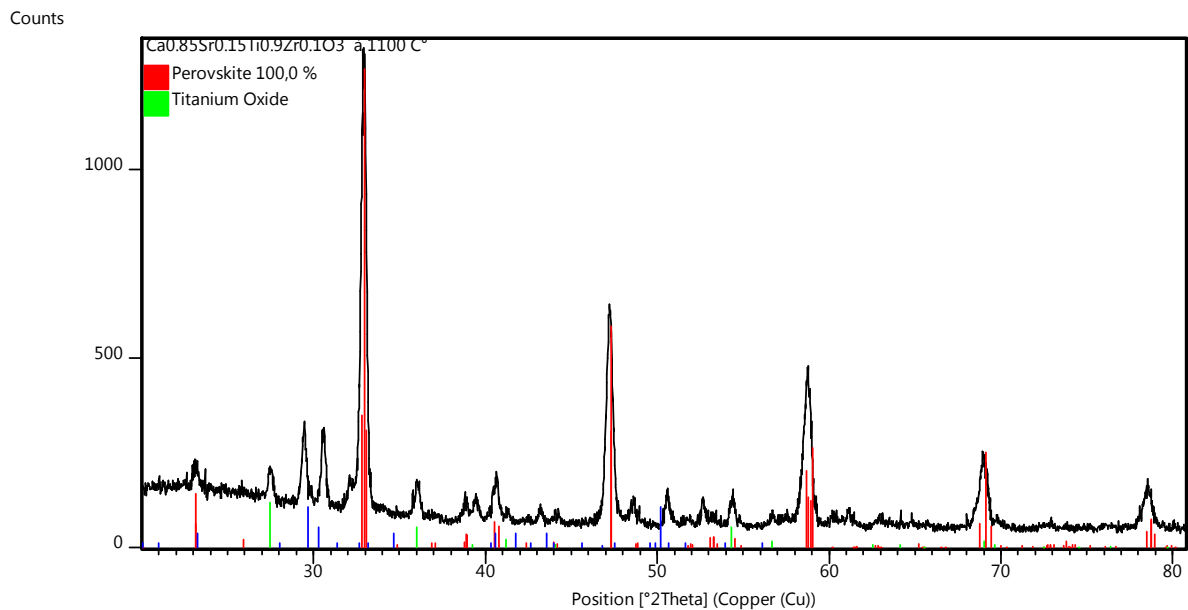


Figure III. 1 : diagramme de diffraction des poudres de CSTZ calcinée à 1100C°

Le cliché de diffraction X obtenu montre que la poudre CSTZ est multiphasés. Le dépouillement de ce diffractogramme permet d'attribuer la majorité des raies à la structure pérovskite orthorhombique proche de CaTiO₃ [fiche JCPDS 96-900-6174] dont le pic principal <121 > apparait à $2\theta = 32,9403^\circ$, et d'indexer les pics supplémentaires comme étant les phases TiO₂ [03-065-1119] et Ca₂Zr₇O₁₆ [048-0904]. L'apparition des phases secondaires dans le profil de diffraction permet de conclure qu'une température de calcination de 1100 °C est insuffisante pour l'obtention de CSTZ pure bien cristallisée.

La taille des particules est calculée à partir de la méthode de Debby Scherrer. Les paramètres de la maille CSTZ formée sont calculés à partir de l'affinement de Rietveld et sont comparés aux paramètres de maille de CaTiO₃ [96-900-6174]. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 1.

Composition	$\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$	CaTiO_3 [96-900-6174]
Paramètres		
a (Å°)	5,47199	5,4550
b (Å°)	7.68828	7,6780
c (Å°)	5.43715	5,4090
Taille des particules (Å°)	311	-----

I.2. Analyse de la texture et de la morphologie des grains

Les poudres CSTZ et CSTZ-10%FC ont été dispersées dans l'éthanol sous ultrason pendant 15min afin d'avoir une bonne dispersions des grains sur le porte-échantillon.

L'observation au microscope électronique à balayage permet de mettre en évidence des agglomérats accompagnés de fibres de carbone (**Fig. III-2**). Ces agglomérats sont constitués de très petits grains de taille nanométrique reliés entre eux et forment des amas de particules sous forme d'une roche poreuse.

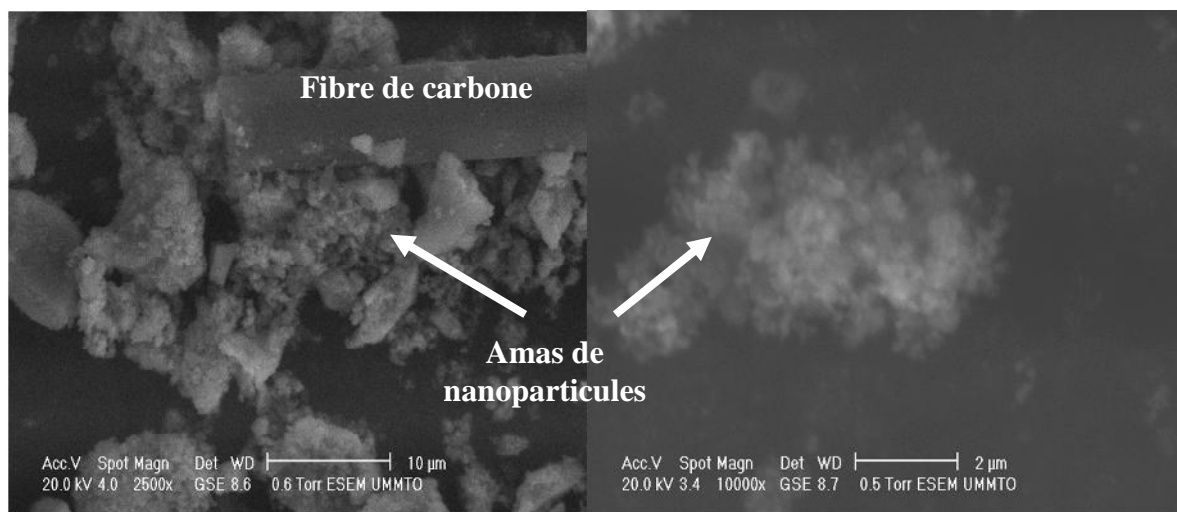


Figure III.2: Micrographies des poudres de CSTZ pur et CSTZ-10%FC

La résolution, du microscope utilisé ne nous permet pas d'estimer avec plus de précision la taille exacte des particules ni ou moins elle montre, d'une part que leur taille est en accord avec la taille des particules calculées à partir des diagrammes de la diffraction X. D'autre part, elle nous permet de confirmer que les fibres de carbone ne modifient pas la structure cristalline. Ce dernier résultat est en accord avec les mesures de surfaces spécifiques déterminées par la théorie BET et BJH, qui montrent des surfaces spécifiques voisines pour les deux compositions CSTZ-pur et CSTZ-10% FC; elles sont respectivement de l'ordre $2.832 \text{ m}^2/\text{g}$ et $2,943 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le rayon des pores du composite supérieur à celui du composé pur (tableau III.1) ainsi la condensation capillaire est importante dans le CSTZ-10% par conséquent l'évacuation de l'eau sera difficile, une observation similaire a été observé par LUDURCZAK WILLY dans son étude portant sur capteur d'humidité en Si poreux [46].

Tableau III.1: Surface spécifique, volume et rayon des pores des composites CSTZ pur et CSTZ-10%FC.

Echantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Rayon des pores (Å)
CSTZ-PUR	2,832	1,425. 10 ⁻³	19.284
CSTZ-10%FC	2,943	1,2. 10 ⁻³	21.218

II-CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon CSTZ illustré dans la figure III.3, montre un large pic d'absorption dans l'intervalle de 500 à 800 nm, ceci montre que les particules de la poudre CSTZ absorbent dans le domaine de la lumière visible.

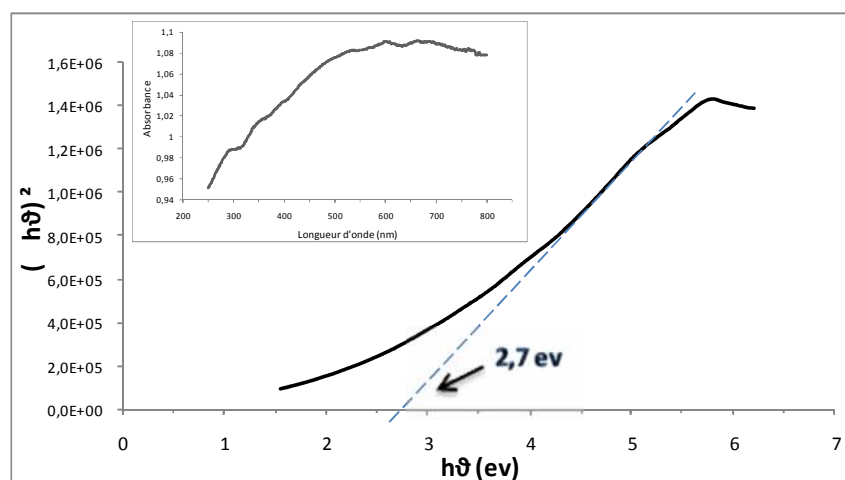


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV- visible, avec la bande d'énergie du gap Eg.

L'extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$, (Fig.III.3) nous a permis de déterminer l'énergie du gap de CSTZ, elle est de 2.7 eV. D'après la littérature [47] l'énergie du gap de CT a été évaluée à 3.55 eV. La différence observée entre les valeurs de E_g

est liée d'une part au degré d'ordre – désordre structural engendré par le dopage des sites A et B selon D.L.Wood et J. Tauc [48], et à l'apparition d'impureté (phases secondaires) et de défauts dans la structure de CaTiO_3 [49].

III-CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET DIELECTRIQUE

a) Variation de Z en fonction de %RH –Effet de la fréquence

Pour étudier les propriétés de la poudre CSTZ comme capteur d'humidité, nous avons suivi les variations de l'impédance électrique en fonction du taux d'humidité (RH%) à différentes fréquences (de 1 KHz à 1 MHz), les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.5. Pour une meilleure lecture comparative, les valeurs de l'impédance sont tracées avec échelle logarithmique.

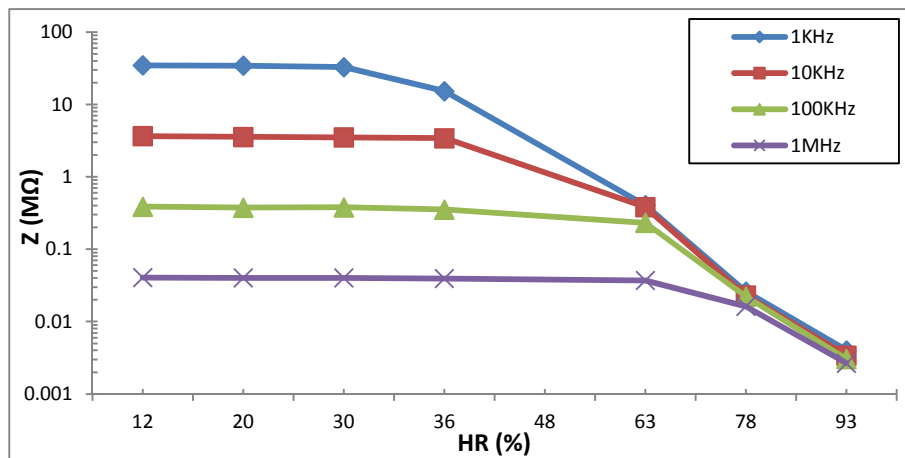


Figure III.5 : Variations de l'impédance en fonction de RH % du capteur à base de CSTZ à différentes fréquences

Nous remarquons sur cette figure qu'en passant de 1KHz à 1MHz respectivement, l'impédance décroît à partir de 30% RH mais elle est retardée jusqu'à 63% de RH. A partir de ces courbes deux informations importantes peuvent être tirées.

- Indépendamment de la fréquence, l'impédance électrique du capteur diminue de manière remarquable en fonction du taux d'humidité pour se rejoindre progressivement et devient plus petite à des hautes valeurs de RH. D'après les travaux de H. Farahani et ses collaborateurs sur les capteurs d'humidité de la pérovskite $(\text{Zr,Sr})\text{TiO}_3$ dopée au MgO , [50], la régression de ces courbes est due à la forte polarisation des électrolytes en accord avec la morphologie des microstructures. Cette transduction est causée par trois phénomènes : la physisorption de la vapeur d'eau, la formation de plusieurs couches et la condensation capillaire des molécules à l'intérieur des pores capillaires à la surface.

– A faible valeurs RH% (<30%), lorsque le capteur d'humidité CSTZ fonctionne à **haute fréquence** l'impédance du capteur devient indépendante de l'humidité, ce qui se traduit par des courbes plates, ce comportement peut être attribuée au phénomène diélectrique du matériau CSTZ. En effet, lorsque la fréquence est élevée, la direction du champ électrique, change à une vitesse plus rapide que la polarisation de l'eau ne peut pas le rattraper, et donc la constante diélectrique devient plus petite et indépendante de % HR. Par contre à basse fréquence la direction du champ électrique change lentement avec l'apparition de la polarisation de la charge d'espace due à l'eau adsorbée. Un pourcentage de RH plus élevé implique plus d'eau adsorbée, une polarisation plus forte [50].

b) Variation de Z en fonction de %RH –Effet des charges

La figure III.6 représente la variation d'impédance des capteurs à base de CSTZ pur et CSTZ-10% FC en fonction d'humidité relative à 1KHz. A partir de ces courbes nous pourrions constater une diminution précoce de Z pour le capteur à base CSTZ pur. Cette diminution commence à partir de 20% de RH par contre la décroissance de l'impédance du capteur à base de CSTZ-10%FC ne commence qu'à partir de 36% de RH. On peut conclure que l'ajout des charges (FC) n'améliore pas les propriétés de détection d'humidité.

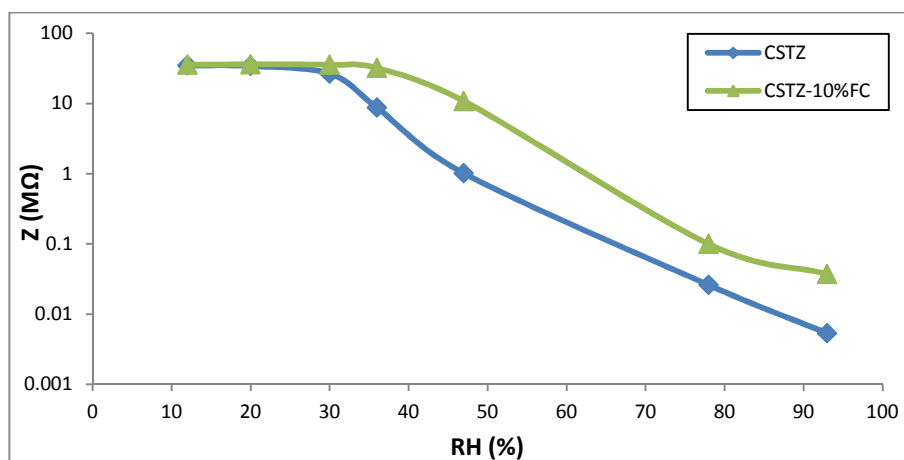


Figure III.6 : Courbes d'impédance et d'humidité relative du capteur d'humidité CSTZ et CSTZ -10%NTC à 1KHz.

c) L'hystérésis

L'hystérésis, en tant que caractéristique importante pour évaluer la fiabilité des capteurs d'humidité, est généralement définie comme la différence maximale de la sortie du capteur entre le processus d'adsorption et de désorption [31]. Les figures III.6 (a et b) illustrent la caractéristique d'hystérésis pendant l'adsorption et la désorption des vapeurs d'eau à 1 KHz.

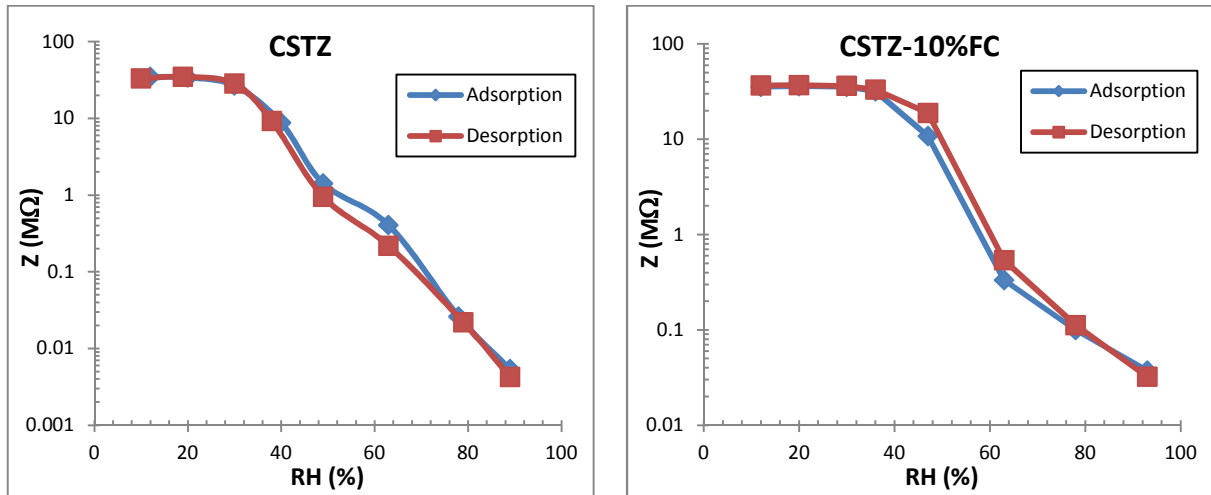


Figure III.7 : Hystérésis des poudre CSTZ et CSTZ-10%FC mesuré à 1KHz.

Une hystérésis faible est remarquable dans la plage moyenne d’humidité (entre 40 et 80% RH) pour les deux capteurs. Pour le capteur à base de CSTZ pur, la désorption est retardée ; la courbe de désorption est placée en dessous de la courbe d’adsorption par contre le capteur à base de CSTZ-10%FC la désorption est rapide ; la courbe de désorption se place au-dessus de celle d’adsorption. Ce résultat était prévisible en tenant compte de la différence de la taille des pores (tableau III.1). Les pores étant légèrement plus larges dans le composite CSTZ-10%FC, saturés de molécules d’eau chimisorbées et physisorbées ce qui rend l’évacuation de ces molécules rapide ce qui explique la diminution de la résistance. Compte tenu de ces résultats on peut conclure que le processus d’adsorption-désorption est réversible.

d) La réponse

Nous avons tracé les courbes de réponse d’humidité pour les deux capteurs à différentes fréquences celles enregistrées à 1MHz sont représentées dans la figure III.8. À cette valeur de fréquence, la différence entre le comportement des deux capteurs est plus remarquable.

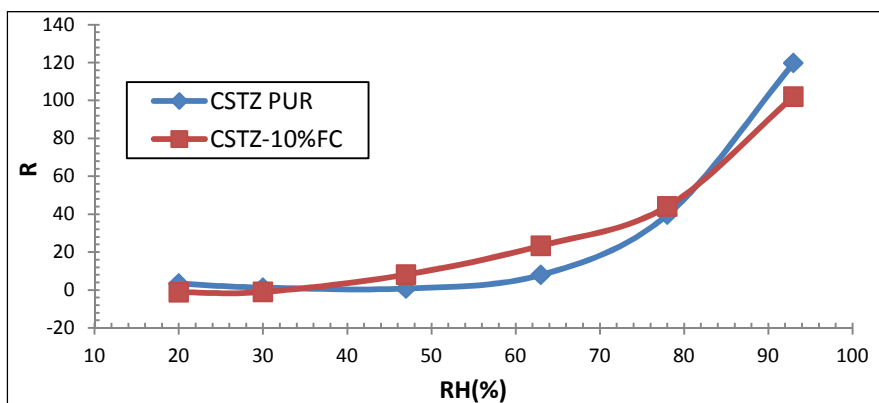


Figure III.8 : Courbes de réponse d’humidité pour les capteurs CSTZ et CSTZ-10FC à 1MHz.

On observe une réponse d'humidité plus rapide pour CSTZ-10%FC qui commence à partir de 30% RH, en revanche on constate une réponse d'humidité tardive pour CSTZ pur qui apparaît à partir de 63%. Malgré que l'échantillon pur atteint une réponse plus élevée que CSTZ dopé, la sensibilité de ce dernier reste plus intéressante grâce à l'ajout des FC qui améliore les propriétés de détection.

IV. CONCLUSION

Dans cette étude nous avons procédé à une série de mesures électriques en fonction du taux d'humidité. Nous avons constaté que l'impédance varie en fonction de l'humidité et de la fréquence. Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'effet des charges sur les propriétés électriques du matériau $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ synthétisé par voie sol-gel, avec les fibres de carbone la réponse du capteur est obtenue à partir de 20% d'humidité du milieu.

CONCLUSION GÉNÉRALES

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons comme objectif de synthétisé des composites $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ (noté CSTZ) sous forme de nanopoudres dopé avec de fibres de carbonnes (FC),

Les poudres synthétisées par voie sol-gel obtenues ont été caractérisées et analysées par divers techniques de caractérisation structurales optique et électrique, tel que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie d'impédance. On a obtenu les résultats suivants:

L'analyse aux rayons X nous a permet d'identifier les phases cristallines formées et calculé la taille des particules. Le profile de diffraction a montré, que la poudre CSTZ calcinée à 1100°C , cristallise dans une structure pérovskite de symétrie orthorhombique. Le diagramme de diffraction met en évidence la présence de TiO_2 et $\text{Ca}_2\text{Zr}_7\text{O}_{12}$ comme étant des phases secondaires. On conclue que la cristallisation de pérovskite n'est pas complète à cette température. La taille des particules calculées est de l'ordre 31nm.

L'étude par la microscopie électronique à balayage, nous a montré que le composé CSTZ et le composite CSTZ/FC sont constitués des particules nanométriques fortement agglomérées formant des amas accompagnés de fibres de carbonnes dans le cas du composite.

Les résultats de l'étude des propriétés optiques (UV-Visible) ont montré une forte absorption de l'échantillon CSTZ dans le domaine de la lumière visible, la valeur de l'énergie de gap de CSTZ a été déterminée graphiquement elle est de 2,7eV comparé à la valeur de CT qui est de 3.55 eV. Cette diminution de E_g peut s'explique par l'apparition d'impureté et de défaut dans CT d'une part et du degré ordre- désordre structural provoqué par le dopage des sites A et B.

Enfin, l'analyse par spectroscopie d'impédance nous avons étudié les propriétés électriques de ces nanomatériaux en mesurant à la température ambiante la variation de leur impédance et leurs sensibilités en fonction de l'humidité. Les résultats obtenus montrent que l'ajout des charges de FC n'a aucune amélioration sur la variation de l'impédance, par contre la réponse de CSTZ-10%FC est meilleur par rapport à CSTZ pur. Un faible taux d'hystérésis est obtenu avec les deux capteurs et une sensibilité de l'ordre de 120% est obtenue pour le capteur CSTZ pur.

Conclusion Générale

L'ensemble des résultats obtenus montre que la pérovskite $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ est un candidat prometteur pour la détection d'humidité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] O. S. Wolfbeis, B. M. Weidgans, «*Fiber optic chemical sensors and biosensors*», Optical Chemical Sensors, Springer, Netherlands, (2006)16–44.

[2] S. Cha, M. G. Choi, H. R. Jeon, S. K. Chang, «*Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents*», Sens. Actuators, (2011) 14–18.

[3] Xiaofeng Song, Qi Qi, Tong Zhang, Ce Wang, «*A humidity sensor based on KCl-doped SnO₂ nanofibers*», Sens. Actuators, (2009) 368–373.

[4] K. M. Tan, C. M. Tay, S. C. Tjin, C. C. Chan, H. Rahardjo, «*High relative humidity measurements using gelatine coated long-period grating sensors*», Sens. Actuators, (2005) 335–341.

[5] J. Liu, M. Agarwal, K. Varahramyan, E. S. Berney IV, W. D. Hodo, «*Polymer-based microsensor for soil moisture measurement*», Sens. Actuators, (2008) 599– 604.

[6] E. He, W. Ma, J. Yu, J. Yue, J. Gao, «*Solid state reaction synthesis and total electrical conductivity of La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_yMn_zCo_(1-y-z)O_{3-δ}*», J. of Rare Earths, vol. 28, (2010) 88–91.

[7] G. Zhang, Q. Li, J. Cao, M. Cui, «*Defect structure and electrical properties of LaSr₃Fe₃O_{10-δ}*», J. of Rare Earths, vol. 28, (2010) 270– 273.

[8] J. P. Salvetat, P. Poulin, «*Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone* », Techniques de l'ingénieur Avril 2007.

[9] Ch. Otto, U. A. Handge, O. Aschenbrenner, J. Kerwitz, C. Abetz and V. Abetz, «*Solvent-Free Preparation of Electrically Conductive Polyetherimide Membranes Using Carbon Nanotubes*», Macromol. Mater. Eng. (2015) 1246–1256.

[10] N. M. White, J. D. Turner, «*Thick film sensors: past, present and future Measur*», Sci. Technol, (1997) 1-20.

[11] Z.M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker, W. Benecke, «*A novel surface micro-machined capacitive porous silicon humidity sensor*», Sens. Actuators B, Vol. 68, (2000) 210-217.

- [12] Nguyen Thi Thu Ha, Dao Khac An, Phan Viet Phong, Pham Thi Mai Hoa, Le Hoang Mai, «*Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses*», *Sensors and Actuators B*, Vol. 66, (2000) 200-202.
- [13] T. J. Hwang, G. M. Choi, «*Humidity response characteristics of Barium Titanate*», *J. Am. Ceram. Soc.*, (1993) 766–768.
- [14] J. Wang, B. Xu, G. Liu, Y. Liu, F. Wu, X. Li, M. Zhao, «*Influence of doping on humidity sensing properties of nanocrystalline BaTiO₃*», *J. Mater. Sci. Lett.*, (1998) 857–859.
- [15] J. Holc, J. Sluneko, M. Hrovat, «*Temperature characteristics of electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thick film humidity sensor*», *Sens. Actuators B*, (1995) 26–27, 99–102.
- [16] Y. C. Yeh, Y. Tseng, «*Analysis of the d.c. and a.c. properties of K₂O-doped porous Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramic humidity sensor*», *J. Mater. Sci.*, (1989) 2739–2745.
- [17] D. Chang, T. Y. Tseng, «*Humidity-sensitive characteristics of CaTiO₃ porous ceramics*», *J. Mater. Sci. Lett.*, (1990) 943–944.
- [18] Y. Shimizu, M. Shimabukuro, H. Arai, T. Seiyama, «*Humidity-sensitive characteristics of La³⁺ doped and undoped SrSnO₃*», *Electrochem. Soc.*, (1989).
- [19] B. F. Naylor, O. A. Cook, «*High-Temperature Heat Contents of the Metatitanates of Calcium, Iron and Magnesium*», *J. Am. Chem. Soc.*, (1946) 1003–1005.
- [20] R. H. Buttner, E. N. Maslen, «*Electron Difference Density and Structural Parameters in CaTiO₃*», *Acta Crystallogr.* (1992) 644-649.
- [21] M. Hu, H. R. Wenk, D. Sinitsyna, «*Microstructures in natural perovskite*», *J. Am. Mineral*, (1992) 359-373.
- [22] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, T. Nagasaki, «*High temperature phase transitions of CaTiO₃ and (Ca_{0.85}Nd_{0.15})TiO₃ by X-ray diffractometry and differential thermal analysis*», *J. Nuclear Materials*, (1997) 72-75.
- [23] H. Mitchell, P. Liferovich, «*A structural study of the perovskite series Ca_{1-x}NaxTi_{1-x}TaxO₃*», *J. Solid State Chemistry*, (2004) 4420–4427.

- [24] K. L. Smith, N. J. Zaluzec, «*The displacement energies of cations in perovskite (CaTiO₃)*», J. Nuclear Materials, (2005) 261–266.
- [25] B.J. Kenndey, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, «*Phase transitions in perovskite at elevated temperatures a powder neutron diffraction study*», J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 1479–1488.
- [26] N. LAMRANI, «*Synthèse et caractérisation de matériaux diélectrique à structure pérovskite complexe de type Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO₃ (A=Sr, B=Zr, ...)*», Thèse de doctorat, U.M.M. Tizi-Ouzou, (2011).
- [27] G. Pfaff, «*Synthesis of calcium titanate powders by the sol–gel process*», Chem. Mater (1994) 58–62.
- [28] L.S. Cavalcante, VS. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, M.R. Joya, J.A.Varela, M.R.M.C. Santos, P.S. Pizani, E. Longo, «*Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces*», J. Chem. Eng. (2008) 299–307.
- [29] L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, L.P.S. Santos, M.R.M.C. Santos, E. Longo, J.A. Varela, «*Dielectric properties of Ca(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ thin films prepared by chemical solution deposition*», J. Solid State Chem. (2006) 3739–3743.
- [30] I.R. Evans, J.A.K. Howard, T. Sreckovic, M.M. Ristic, «*Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate* », Mater Res Bull (2003) 1203–1213.
- [31] VS. Marques, LS. Cavalcante, JC. Sczancoski, M.R.M.C. Santos, E. Longo, F. S. De Vicente, J.M.C. Teixeira, «*Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties*», Spectrochim Acta. A (2009) 1050–1059.
- [32] S. de Lazaro, J. Milanez, A.T. de Figueiredo, V.M. Longo, «*Relation between photoluminescence emission and local order–disorder in the CaTiO₃ lattice modifier*», Appl. Phys. Lett. (2007).
- [33] Y. Pan, Q. Su, H. Xu, C. Tianhu, G. Weikun, Y. Chunlei, W. Mingmei, «*Synthesis and red luminescence of Pr³⁺-doped CaTiO₃ nanophosphor from polymer precursor*», J. Solid State Chem. (2003) 69–73.

- [34] D. Haranath, AF. Khan, H.Chander, «*Bright red luminescence and energy transfer of Pr³⁺ doped (Ca,Zn)TiO₃ phosphor for long decay applications*», J. Phys. D: Appl. Phys. (2006).
- [35] X .Zhang, J. Zhang, Z. Nie, W. Meiyuan, R. Xinguang, «*Enhanced red phosphorescence in nanosized CaTiO₃:Pr³⁺ phosphors*», Appl. Phys. Lett. (2007).
- [36] S. Okamoto, H .Kobayashi, H.Yamamoto, «*Enhancement of characteristic red emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al addition*», J. Appl. Phys. (1999).
- [37] N. Lamrani, B. Itaalit, S. Marinel, M. Aliouat, «*Influence of strontium substitution on the dielectric properties of Ca(1-x)SrxTi0.9Zr0.1O3 solid solutions*», Materials Letters 65 (2011) 346–349.
- [38] P. Miaudet, «*Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*», Mat. Cond. P 19 (2007).
- [39] Y. Cao, H. Luo, D. Jia, «*Low-heating solid-state synthesis and excellent gas sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles* », Sens. Actuators B: Chemical 176 (2013) 618-624.
- [40] K. J. Sreeram, R. Indumathy, A. Rajaram, B. U. T. Nair Ramasami, «*Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize* », Materials Research Bulletin, (2006) 1875-1881.
- [41] T. Hoang-Minh, T. L. Le, J. Kasbohm, R. Gieré, «*UV-protection characteristics of some clays*», Applied Clay Science 48 (2010) 349-357.
- [42] M. F. R. Ouda, M. B. El-Khol, S. A. Moustafa, A. I. Hussien, M. A. Wahba, M. F. El Shahat, «*Synthesis and characterization of nanosized Fe₂O₃ pigments*», International Journal of Inorganic Chemistry, (2012).
- [43] N. Mufti, T. Atma, A. Fuad, E. Sutadji, «*Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand*», AIP Conferences Proceedings 1617 (2014) 165-169.
- [44] R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan, «*Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M = Cu, Ni and Co) doped alpha-Fe₂O₃ nanoparticles* », J. Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 1956–1968.

- [45] W. Ludurkzaz, «*Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des système in package*», Thèse de doctorat, (2008).
- [46] Y. Pan, Q. Su, H. Xu, T. Chen, W. Ge, C. Yang, M. Wu, « *Synthesis and red luminescence of Pr³⁺-doped CaTiO₃ nanophosphor from polymer precursor* », Solid State Chem. 174 (2003) 69–73.
- [47] D. L. Wood, J. Tauc, « *Weak absorption tails in amorphous semiconductors* », Phys. Rev. (1972) 3144–3151
- [48] L.S. Cavalcante, V.S. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, M.R. Joya, J.A. Varela, M.R.M.C. Santos, P.S. Pizani, E. Longo, « *Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces* », J. Chemical Engineering 143 (2008) 299–307.
- [49] H. Farahani , R. Wagiran, G. Urban, «*MgO-Doped (Zr,Sr)TiO₃ Perovskite Humidity Sensors: Microstructural Effects on Water Permeation*», Eurosenors, Paris (2017).
- [50] A. Tripathy, S. Pramanik, A. Manna, A. Shah, H. N. Shasmin, Z. Radzi et N. A. Abu Osman , « *Uniformly Porous Nanocrystalline CaMgFe_{1.33}Ti₃O₁₂ Ceramic Derived Electro-Ceramic Nanocomposite for Impedance Type Humidity Sensor*», J. Sensors, (2016)1-22.