

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Seddik

جامعة محمد الصديق بن يحي-جيجل

BEN-YAHIA-JIJEL

Faculté de Science Exactes et
Informatique

كلية العلوم الدقيقة والاعلام الالي

Département de chimie

قسم الكيمياء



Mémoire

Présenté en vue de l'obtention de Master en chimie de la recherche

Option : **Chimie des matériaux**

Réalisé par :

Amina MADI et Souhila BOUFENGHOUR

Thème :

Elaboration et caractérisation des matériaux de type pérovskite : application dans la photocatalyse

Devant Le Jury:

Dr. Ammar KhALED	MC	Président
Dr. Naima BOUTAL	MC	Encadreur
Dr. Meriem ACILA	MA	Examinatrice
Dr. Wassila REMACHE	MC	Co-encadreur

Année Universitaire 2020/2021



Remerciements

« Remercions Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail »

Nous tenons à remercier Madame **BOUZAOUT BOUTAL Naima**, Maître de conférence qui a dirigé ce mémoire. Sa disponibilité, son aide, ses conseils, ont été déterminants pour mener à son terme ce mémoire. Qu'elle soit sincèrement remerciée pour avoir accepté d'encadrer ce travail et qu'elle trouve ici l'expression de profonde et sincère reconnaissance.

Nos remerciements vont à Mademoiselle **Wassila Remache**, maître de conférences B à l'université Mohamed Seddik Benyahia, qui a contribué à ce travail de recherche avec son expertise sur les applications photocatalytique. Sa disponibilité, son aide, ses conseils.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur **A.KHALED**, Maître de conférence à l'université Mohamed Seddik Ben Yahia jijel qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à remercier Mademoiselle **M.ACILA** maître assistant à l'université Mohamed Seddik Ben Yahia jijel qui a bien voulu faire partie du jury de ce mémoire.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère **Noura**, la source de tendresse et d'amour, qui a été toujours près de moi pendant toutes ces années d'études, qui m'a entouré avec ses conseils utiles et lumineux ;

A mon cher père **Abderrahman**, qui a été le meilleur des pères, par son encouragement, son aide, son soutien qu'il m'a apporté et le sacrifice qu'il a fait pour nous en m'aidant à aller de l'avant vers le meilleur ;

" Que Dieu les protège et les entoure de sa bénédiction "

A ma sœur **Hind**, pour sa encouragement permanent et sa soutien moral ;

A mes chers frères **Oussama, Zakaria, Islam, Dido, Mouataz**, pour leurs appuis et leurs encouragements ;

A mon cher marié '**Dirar**' qui m'a toujours soutenu, qui m'a aidé à affronter les difficultés ;

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire ;

A mes très chères copines **Youssra, Imane, Souhila, Sawsane, Wassila, Siham, kawther**

A tous mes ami (es) sans exception ;

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

« *Amina* »

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère "**Zoubida**", la source de tendresse et d'amour, qui a été toujours près de moi pendant toutes ces années d'études, qui m'a entouré avec ses conseils utiles et lumineux ;

A mon cher père "**Mostapha**", qui a été le meilleur des pères, par son encouragement, son aide, son soutien qu'il m'a apporté et le sacrifice qu'il a fait pour nous en m'aidant à aller de l'avant vers le meilleur ;

" Que Dieu les protège et les entoure de sa bénédiction "

A mes sœurs **Sara, Amel, Samia, Samira, Faiza, Djanet, Souad,**

pour leurs encouragements permanent et sa soutien moral ;

A mes chers frères **Adel, Wassim**

, pour leurs appuis et leurs encouragements ;

A mon cher marié "**Mohammed**"

qui m'a toujours soutenu, qui m'a aidé à affronter les difficultés ;

A ma fille : **Ranim**

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire ;

A mes très chères copines ; **Wassila, Kawther, Amina, Siham, Imane, Sawssen**

A tous mes amis (es) sans exception ;

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment

« **Souhila** »

Table des matières

Introduction Générale 1

Références Bibliographiques

Chapitre I :

Notions fondamentales sur Les ferroélectriques

I- Définitions 4

I-1 Isolants et diélectriques 4

a- Isolant 4

b- Diélectrique 4

I-2 Polarisation 4

I-2-1 Polarisation électronique P_E 4

I-2-2 Polarisation ionique P_I 4

I-2-3 Polarisation d'orientation P_o 5

I-2-4 Polarisation interfaciale 5

I-3 Capacité et permittivité 7

I-3-1 Capacité 7

I-3-2 Permittivité 7

I-3-2-1 Permittivité relative 7

I-3-2-2 Permittivité absolue 7

I-3-2-3 Permittivité relative complexe et pertes diélectriques 7

I-4 Conductivité 8

II- Diélectrique à propriétés non linéaires 8

II-1 Les différents types de matériaux ferroïques 8

II-2 Caractéristiques électriques des matériaux ferroïques 10

II-2-1 Polarisation spontanée 10

II-2-2 Cycle d'hystérésis	10
II-2-3 Relaxation diélectrique.....	11
II-3 Caractéristiques de symétrie des matériaux ferroïques	11
II-4 Aspects structuraux des transitions de phase	13
II-5 Structure en domaines.....	14
II-6 Les ferroélectriques classiques et relaxeurs	14
II-6-1 Les ferroélectriques classiques.....	15
II-6-2 Les ferroélectriques relaxeurs	15
II-6-3 Comparaison F.R-F.C.....	15
II-6-4 Paramètres caractéristiques des F.R	19
III-Considérations structurales	20
III-1 Description de la structure pérovskite	20
III-2 Considérations théoriques de l'occupation des sites	21
III-3 Degré d'ordre et ferroélectricité.....	24
IV -Propriétés photoélectrochimiques des semi-conducteurs	26
IV -1 Rappels sur les structures électroniques des solides :	26
IV -3 Un semi-conducteur extrinsèque	27
V- Principe de la photo catalyse.....	29
VI- Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalyse.....	31
VI-1 Masse du photo catalyseur	31
VI-2 Influence de la longueur d'onde λ	32
VI-3 Influence de la température	32
VI-4 Influence du flux lumineux.....	32
VI-5 Influence du pH.....	32
VI-6 Influence de la concentration initiale des réactifs	32
V-II Effets des accepteurs d'électrons.....	33

Références Bibliographiques

Chapitre II : Etude Expérimentale

I-Préparation des échantillons	36
I-1 Calcination des poudres	38
I-2 Frittage des céramiques.....	38
II. Techniques d'analyse	38
II.1. DRX sur poudre	38
II.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	39
II.3. Mesures diélectriques :.....	39
II.4. Tests expérimentaux de photocatalyse :	40
III. Méthode d'analyse.....	41
III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	41
IV. Cristal violet (CV).....	41
IV.1. Choix du colorant.....	41
IV.2. Propriétés physico-chimiques du cristal violet.....	41

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I-Introduction.....	433
II- Les substitutions en site octaédrique (site B).....	444
II-1 les composés $A(B_{1-y}B'_y)O_3$ ($A=Ba$; $B = Ti$; $B' = Zr$)	44
III. Dégradation photocatalytique du cristal violet.....	50
III.1. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet.....	50
III.2. Photolyse (exposition à la lumière solaire).....	522
III.3. Etude de l'équilibre d'adsorption (CV / $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$)	533
III.4. Photo dégradation de CV en présence de $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$	544

Références bibliographiques

Conclusion & Perspectives 56

Liste des tableaux

Tableau I : Représentation schématique des différents types de polarisation	6
Tableau II : Les différents types de matériaux ferroïques	9
Tableau III : Les différents types de relaxations	12
Tableau IV : Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie	13
Tableau V : Comparaison entre Ferroélectriques classiques et relaxeurs	16
Tableau VI. Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux	36
Tableau VII : Matériel utilisée pour préparer une céramique	37
Tableau VIII. Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du CV.....	42
Tableau IX : Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO ₃	444
Tableau X: Caractéristiques relaxeurs de céramiques de formule Ba(Ti _{1-y} Zry)O ₃	455
Tableau XI : Taux d'adsorption après 120 minutes.....	544

Liste des figures

Fig.1 : Variation thermique de P_s Pour un matériau ferroélectrique 10

Fig.2 : Cycle d'hystérésis $P(E)$ 10

Fig.3: Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de $BaTiO_3$. Le déplacement relatif des ions Ti^{+4} et O^{2-} 14

Fig.4: représentation schématique des domaines ferroélectriques 14

Fig.5 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes 15
Fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b). 15

Fig.6: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans la cas d'un Ferroelectrique Classique..... 17

Fig.7: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique..... 18

Fig.8: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un Ferroelectrique Classique. 18

Fig.9: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans la cas d'un Ferroelectrique Relaxeur..... 18

Fig.10 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroelectrique Relaxeur..... 19

Fig.11: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un Ferroelectrique Relaxeur. 19

Fig.12 : Structure pérovskite..... 22

Fig.13 : Enchainement d'octaédrique d'atome d'oxygène 22

Fig.14 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre 23

Fig.15 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés) . 25

Fig.16 : Etat ordonné 1:2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés) . 25

Fig. 17 : Diagramme des bandes d'énergie : (a) S.C de type p (b) S.C de type n..... 29

Figure.18 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite..... 30

Figure 19 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température [1].....	433
Figure 20 : Diffractogrammes des phases Ba (Ti _{1-y} Zr _y) O ₃ y = 0,30 (a) et y = 0,40 (b).....	466
Figure 21: Evolution du paramètre a et du volume de la maille en fonction de la composition dans la phase Ba(Ti _{1-y} Zr _y)O ₃	477
Figure 22 : Micrographie de la phase Ba(Ti _{1-y} Zr _y)O ₃ y = 0,30.....	477
Figure 23 : Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition Ba(Ti _{0,65} Zr _{0,35})O ₃	488
Figure 24 : Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition Ba(Ti _{0,60} Zr _{0,40})O ₃	499
Figure 25 : Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour des céramiques de composition Ba(Ti _{0,65} Zr _{0,35})O ₃ (f = 1KHz).....	50
Figure 26 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (10 ⁻⁵ M, pH= 5. 8).....	511
Figure 27 : influence du pH sur le spectre UV/Visible du CV (10 ⁻⁵ M).....	511
Figure 28 : Courbe d'étalonnage du CV obtenue par spectrophotométrie UV-Visible :.....	522
[CV] ₀ = 4×10 ⁻⁶ M– 2×10 ⁻⁵ M, pH= 5,8.	522
Figure 29 : cinétique de disparition du CV 10 ⁻⁵ M en présence des rayonnements solaires	533
Figure 30 : Cinétiques de photo dégradation du CV (10 ⁻⁵ M) en présence de Ba _{1-y} Zr _y TiO ₃ (0,25 ≤ y ≤ 0,40).....	544

Liste des abréviations

- α : Coefficient d'absorption optique
- B : potentiel de jonction
- BC : Bande de conduction
- BI : Bande interdite
- BV : Bande de valence
- BT : BaTiO₃
- BZT (ou BTZ) : BaZrTiO₃
- CW : Curie-Weiss
- DRX : Diffraction des Rayons X
- σ : Conductivité électrique
- E : Champ électrique
- E_a : Energie d'activation
- E_F : Energie de Fermi
- E_g : Energie du gap
- E_{ox/red} : Potentiel d'oxydo-réduction
- F.C : Ferroélectrique classique
- F.R : Ferroélectrique relaxeur
- ϵ_0 : Permittivité du vide
- ϵ'_r : Permittivité relative réelle
- ϵ''_r : Permittivité relative imaginaire
- tg δ : Pertes diélectriques
- δ : longueur de la zone de charge d'espace
- e⁻ : Electron
- h⁺ : Trou
- e⁻/h⁺ : Paire électron-trou
- ϕ : Diamètre des pastille
- λ : Longueur d'onde
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- P_s : Polarisation spontanée
- S : Pouvoir thermoélectrique
- SC : Semi-conducteur

T_C : Température de Curie

T_m : Température du maximum de permittivité

T_g (ou T_{VF}): Température de gel (Température de Vogel-Fülcher)

T_{dev} : Température à partir de laquelle débute l'écart à la loi de Curie-Weiss

V : Volume de la maille

V_{BP} : Potentiel de bande plate

χ : Electronégativité

Z : Nombre de groupements formulaires par maille

CV: Cristal violet

Introduction

Générale

Introduction Générale

Les matériaux ferroélectriques constituent un groupe de matériaux qui se distinguent par des propriétés diélectriques particulières. Ce sont des diélectriques anisotropes dont les propriétés non linéaires sont étroitement liées à la symétrie du réseau cristallin.

Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt en vue de la diversité des applications qu'ils engendrent :

- * Céramiques utilisées dans la fabrication des condensateurs à forte permittivité, de convertisseurs électromécaniques, de détecteurs infrarouges...
- * Composants passifs, utilisés dans la réalisation des dispositifs de défense d'applications spatiales.

Selon leur comportement en fréquence et en température, on distingue les composés ferroélectriques classiques (FC) des ferroélectriques relaxeurs (FR)[1]. En plus des applications traditionnelles des ferroélectriques classiques, les relaxeurs sont caractérisés notamment par :

- * Une forte permittivité qui s'étale sur une large gamme de température.
- * Une forte dispersion en fréquence.

Ces caractéristiques supplémentaires confèrent aux matériaux ferroélectriques relaxeurs une place de choix dans le domaine industriel (fabrication de condensateurs multicouches, actionneurs électrostrictifs...).

Il existe actuellement diverses familles de composés ferroélectriques. Ce sont les oxydes ou dérivés dont la structure cristalline s'apparente au type pérovskite, qui constitue la plus importante famille ferroélectrique. Le nombre important de travaux sur de tels composés est lié à :

- * L'existence d'un grand nombre de phases et à la variété de substitution permettant de moduler à la demande les propriétés.
- * La simplicité de la structure qui se prête facilement aux interprétations théoriques.
- * La performance des propriétés physiques dans le domaine des applications.

Les matériaux ferroélectriques actuellement utilisés sont des céramiques à base de plomb. De tels composés sont nocifs à l'environnement en raison de la toxicité et de la volatilité de l'oxyde de plomb dégagés lors de leur préparation. Dans le cadre du respect de l'environnement, les recherches actuelles sont orientées vers de nouveaux produits dépourvus de plomb. Dans cette perspective, les matériaux à base de titanate de baryum se sont révélés une alternative intéressante. La plupart des travaux signalés dans la littérature concernent des solutions solides

dérivées de BaTiO_3 obtenues par substitution cationique (homo ou hétérovalente) en site octaédriques. Au cours de ce travail, nous contribuons par l'étude de solutions solides dérivés de BaTiO_3 en utilisant simultanément des substitutions cationiques hétérovalente en site dodécaédrique et homovalente en site octaédrique.

Ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

- Une introduction générale
- Un premier chapitre où nous présentons les concepts fondamentaux relatifs aux matériaux ferroélectriques et photocatalytiques des matériaux de type pérovskite.
- Un deuxième chapitre que nous avons réservé à la description des méthodes de préparation, de caractérisation et de mesure utilisées au cours de nos investigations (diffraction des rayons X ; microscopie électronique à balayage ; mesures diélectriques ...).
- Un troisième chapitre dans lequel nous exposons nos résultats et leurs discussions.
- Une conclusion générale

Références Bibliographies

[1].L. E. Cross, "Relaxorferroelectrics: an overview," *Ferroelectrics*, vol. 151, pp. 305-320, 1994.

Chapitre I :

Notions fondamentales sur

Les ferroélectriques

I- Définitions

I-1 Isolants et diélectriques

a- Isolant

On qualifie d'isolant toute substance pourvu d'une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée dans la séparation de pièces conductrices portées à des potentiels différents.

b- Diélectrique

Un diélectrique est une substance dépourvue de charges électriques susceptibles de se déplacer à l'échelle macroscopique. Cependant, à l'échelle atomique, un diélectrique possède des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre. Ainsi, on peut considérer un diélectrique comme un isolant.

I-2 Polarisation

L'application d'un champ électrique induit des mouvements au sein des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. Michael Faraday en 1837 était le premier à découvrir l'effet de la polarisation diélectrique. Plusieurs types de polarisation (Tableau I) sont à distinguer : électronique, ionique, dipolaire, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner) [1-2] :

I-2-1 Polarisation électronique P_E

Elle caractérise tous les diélectriques sans exception et résulte des déplacements d'orbites électroniques externes par rapport au noyau d'un atome. En l'absence de champ électrique, le noyau se trouve au centre de la sphère. Un champ local (E_l) crée des forces de répulsion F_r tendant à extraire le noyau de la sphère chargée. Mais un déplacement δ du noyau par rapport au centre de la sphère, crée à son tour des forces d'attraction coulombienne F_a tendant à ramener le noyau au centre de cette sphère. La polarisation électronique s'établit en 10^{-15} seconde environ; elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet.

I-2-2 Polarisation ionique P_I

Elle résulte du déplacement des atomes liés par des forces ioniques. Ces liaisons sont rencontrées dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec une structure mono cristalline (exemple : un monocristal ionique de structure cubique simple). Dans une structure donnée, le déplacement des ions sous l'action d'un champ local d'une quantité Δx par rapport à leurs positions de repos, donne naissance à une polarisation dite ionique. Δx correspond à

l'équilibre entre les forces de rappel et la force due au champ local. Pour les petits déplacements, les forces de rappel peuvent être supposées proportionnelles à Δx . Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit en 10^{-13} seconde environ, donc plus lentement que la polarisation électronique. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondantes à l'infrarouge ; elle est propre à la plupart des matériaux céramiques.

I-2-3 Polarisation d'orientation P_o

Les molécules présentant un moment dipolaire sont orientées sous l'action du champ électrique. La structure de ces molécules est asymétrique : le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives. Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés ayant des liaisons ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique (par exemple H₂O). Ce type de polarisation s'établit entre 10^{-6} et 10^{-3} seconde environ.

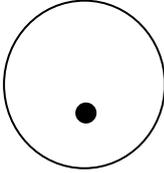
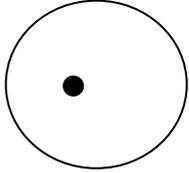
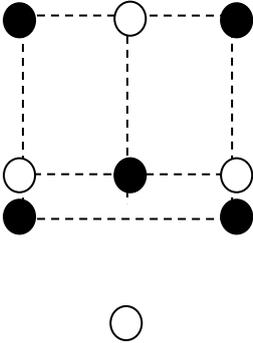
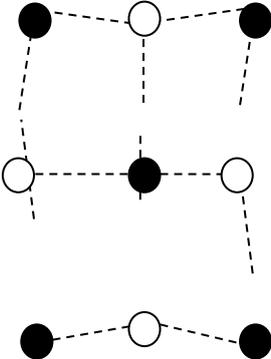
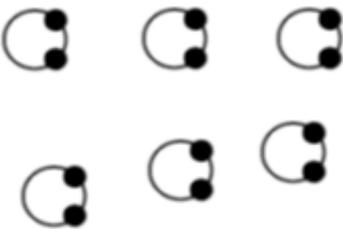
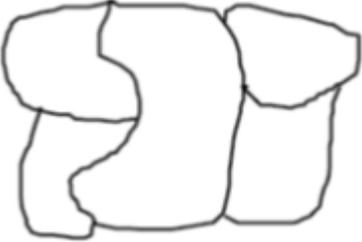
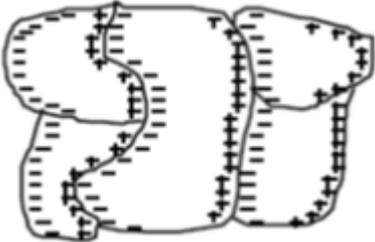
I-2-4 Polarisation interfaciale

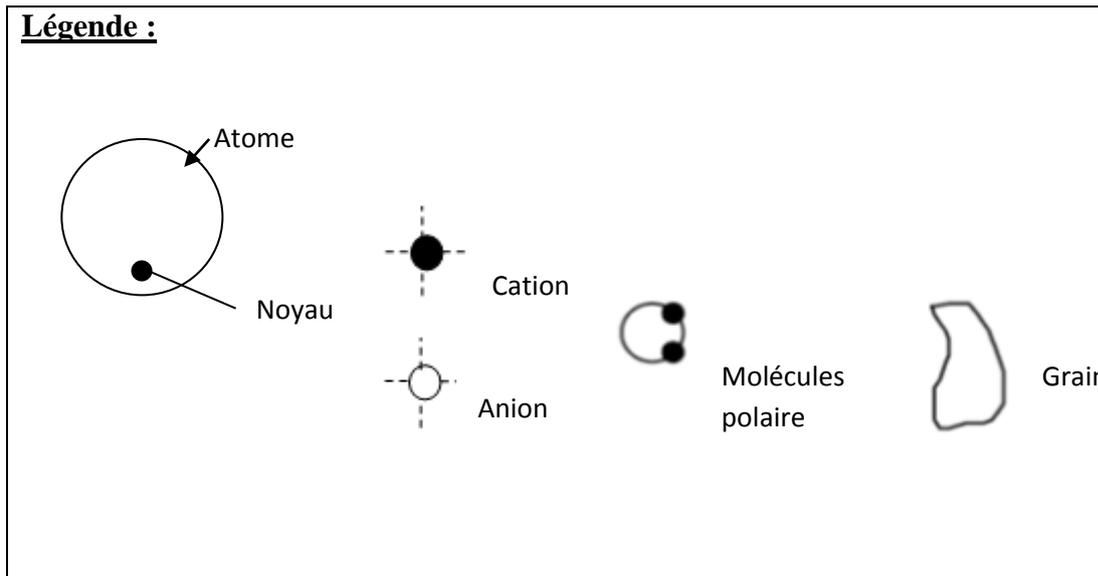
Elle peut apparaître lorsqu'il y a association de deux diélectriques non homogènes dont les permittivités (ϵ'_1 et ϵ'_2) et les conductivités (σ_1 et σ_2) sont telles que :

$$\epsilon'_1 / \epsilon'_2 \neq \sigma_1 / \sigma_2$$

Elle résulte d'une accumulation de charges dues à l'ensemble des phénomènes de migration à la frontière des deux milieux. En effet, les porteurs de charges, jamais totalement absents dans un diélectrique, migrent sous l'effet du champ et tendent à se concentrer autour de défauts tels que les impuretés, les lacunes et les joints de grains. Cette polarisation est caractérisée par le temps d'établissement le plus long de tous, qui peut atteindre plusieurs minutes et même davantage.

Tableau I : Représentation schématique des différents types de polarisation

Type de polarisation	$E=0$	$E \rightarrow$
Electronique		
Ionique		
Par orientation		
Interfaciale		



I-3 Capacité et permittivité

I-3-1 Capacité

La capacité (C) d'un diélectrique mesure son aptitude à emmagasiner des charges électriques sur ces armatures. Elle représente le rapport entre la quantité de charge (Q) et la tension appliquée (V). C, Q et V s'expriment respectivement en Farad, Coulomb et Volt.

I-3-2 Permittivité

I-3-2-1 Permittivité relative

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r . Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est le quotient de la capacité C_x entre deux électrodes, supposées noyées dans ce diélectrique, par la capacité C_v de la même configuration d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v}$$

I-3-2-2 Permittivité absolue

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$) :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$$

Elle définit la possibilité d'un matériau d'être traversé par un courant électrique, sous l'action du champ électrique.

I-3-2-3 Permittivité relative complexe et pertes diélectriques

On définit également une permittivité relative complexe : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$

Où ε'_r (permittivité relative réelle) joue le rôle analogue à celui de ε_r dans le cas des diélectriques parfaits. Par ailleurs, le rapport entre ε''_r (permittivité relative imaginaire) et ε'_r définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans l'isolant indépendamment de ses dimensions. Ce rapport caractérise les pertes diélectriques et se note $\tan \delta$, tel que :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r}$$

Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique [3,4].

I-4 Conductivité

La conductivité est la propriété d'un corps ou d'une substance à transmettre le courant électrique. Elle se mesure en milliSiemens par centimètre (mS/cm). Cette propriété est majoritairement due aux déplacements des électrons au sein du réseau cristallin [5].

Dans le cas d'un diélectrique, elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε''_r par la relation suivante : $\sigma = \varepsilon''_r \omega \varepsilon_0$ avec $\omega = 2\pi f$ pulsation

II- Diélectrique à propriétés non linéaires

Certains diélectriques se distinguent par des variations non linéaires de leurs propriétés. De tels diélectriques sont nommés matériaux ferroïques.

II-1 Les différents types de matériaux ferroïques

Le tableau II résume les différents types de matériaux ferroïques et leurs propriétés correspondantes.

Tableau II : Les différents types de matériaux ferroïques

	Type de propriété	Ps (Polarisation spontanée)
En absence de toute action extérieure	Paraélectrique	Ps n'existe pas.
	Pyroélectrique	Ps varie avec la température.
En présence de E	Ferroélectrique	Piézo direct : Polarisation lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique.
		Piézo inverse : Déformation lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.
		Leurs dipôles élémentaires étant antiparallèles, ils ne présentent pas de polarisation spontanée à l'échelle macroscopique et pas de cycle d'hystérésis $P = f(E)$ au-dessous de T_C (température de Curie). Cependant, ils se manifestent par un maximum de ϵ'_r à T_C et l'application d'un champ électrique peut induire une transition anti ferroélectrique-ferroélectrique.
	Anti ferroélectriques	
	Electrostrictifs	Ce sont des espèces de structure cristalline centrosymétrique susceptibles de donner lieu à une déformation sous l'action d'un champ électrique.
		Ps peut être réorientée, voire inversée

II-2 Caractéristiques électriques des matériaux ferroïques

II-2-1 Polarisation spontanée

La Polarisation spontanée résulte d'un déséquilibre de charges provoquant l'apparition de dipôles au sein d'un matériau ferroélectrique.

La polarisation spontanée dépend de la température : elle disparaît au-delà de T_C (Température de Curie) et le matériau devient alors Paraélectrique (fig.1).

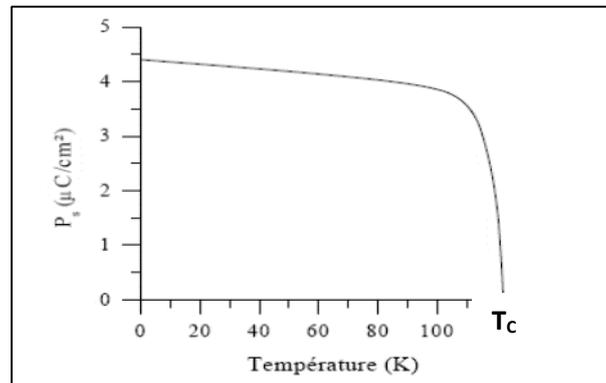


Fig.1 : Variation thermique de P_s Pour un matériau ferroélectrique

II-2-2 Cycle d'hystérésis

Un cycle d'hystérésis représente l'évolution de la polarisation (P) du noyau ferroélectrique en fonction du champ électrique (E) appliqué. On dit qu'il y a hystérésis parce que la courbe $P = f(E)$ obtenue à la croissance de E ne se superpose pas avec la courbe obtenue à la décroissance de E .

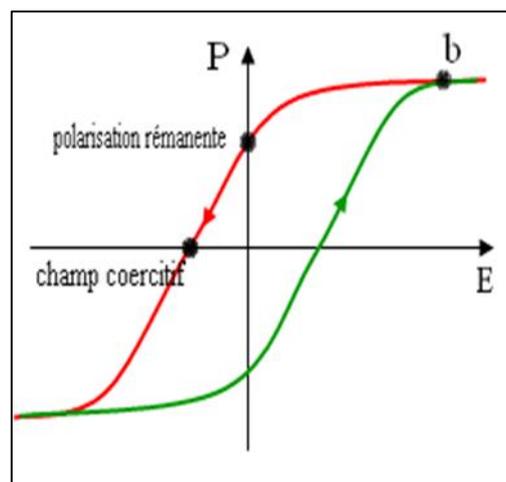


Fig.2 : Cycle d'hystérésis $P(E)$

Le cycle d'hystérésis est toujours symétrique. Au point b la polarisation P n'est plus proportionnelle au champ E qui la produit et une valeur P limite est atteinte (polarisation de saturation). Lorsque l'on diminue l'intensité du champ E , une polarisation P_{est} observée (polarisation rémanente) à $E=0$, et il est nécessaire d'appliquer un champ E de sens opposé (champ coercitif) pour faire disparaître la rémanence.

II-2-3 Relaxation diélectrique

Aux hautes fréquences ($f > 10^8$ Hz), la polarisation globale fait intervenir une composante électronique (P_e) et une composante ionique (P_i). Dans ce cas, la dispersion diélectrique correspond à des courbes de résonance.

Aux basses fréquences ($f \leq 10^8$ Hz), les dipôles s'orientent selon la direction de E . La polarisation globale est due à la contribution d'orientation (P_o) et d'un facteur de charges d'espaces (P_c). Ceci engendre une dispersion diélectrique correspondant à des relaxations. Trois modèles décrivent ce phénomène [6,7] (Tableau III).

II-3 Caractéristiques de symétrie des matériaux ferroïques

Selon la température, un matériau peut se présenter sous diverses phases d'un même état physique. Le passage d'un état à l'autre correspond à une transition de phase au cours de laquelle le matériau change de structure cristalline. Il en est de même pour un matériau ferroïque où il a été bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions. Ainsi, la symétrie de la phase ferroélectrique est toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype). D'autre part, les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux comme nous pouvons l'observer sur le tableau IV.

Tableau III : Les différents types de relaxations

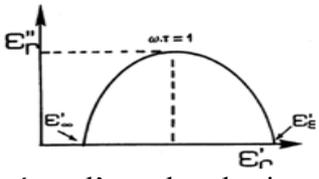
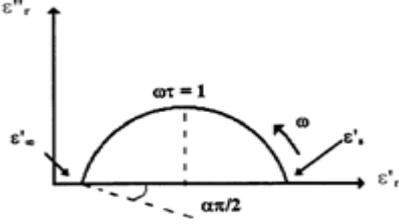
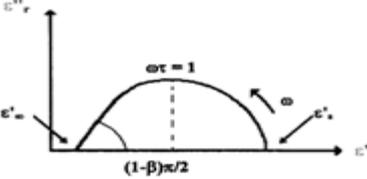
Modèle	Définition	Graphe correspondant
<p>Modèle de Debye</p>	<p>Dans ce modèle, Debye considère que tous les porteurs de charges sont caractérisés par le même temps de relaxation.</p>	<p>Demi-cercle</p>  <p>centré sur l'axe des abscisses</p>
<p>Modèle de Cole-Cole</p>	<p>Afin de tenir compte de l'écart entre la théorie et l'expérience, K.S. et R.H. Cole proposèrent de nouvelles relations en introduisant un coefficient α représentant une distribution du temps de relaxation. Pour $\alpha=0$, on retrouve le modèle de Debye qui correspond à un temps de relaxation unique.</p>	<p>Demi-cercle décentré sur l'axe des abscisses</p> 
<p>Modèle de Cole-Davidson</p>	<p>Dans ce modèle, Cole et Davidson proposèrent de nouvelles relations pour les permittivités qu'ils expriment en introduisant un nouveau coefficient noté β.</p>	<p>Demi-cercle décentré sur l'axe des abscisses</p> 

Tableau IV : Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie

Système cristallin	Classe de symétrie			
	Centrosymétriques		non centrosymétriques	
	non piézoélectrique	!	Piézoélectrique	
			non polaire	polaire/ pyroélectrique
Triclinique	$\bar{1}$			1
Monoclinique	2/m			2 m
Orthorhombique	Mmm		222	mm 2
Quadratique	4/m 4/m mm		$\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 422	4 4mm
Trigonal	$\bar{3}$ $\bar{3}m$		32	3 3m
Hexagonal	6/m 6/m mm		$\bar{6}$ $\bar{6}2m$ 622	6 6mm
Cubique	$m\bar{3}m\bar{3}m$	432	23 $\bar{4}3m$	

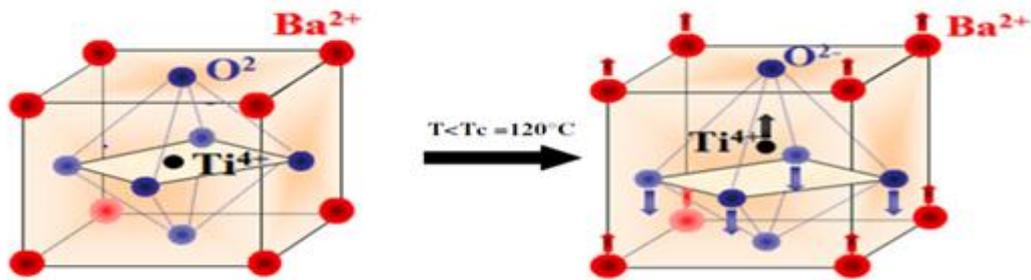
II-4 Aspects structuraux des transitions de phase

Les transitions de phase dites structurales font intervenir des déplacements atomiques. Deux types de mécanismes fondamentaux les décrivent :

Mécanisme displacif : La nouvelle phase résulte d'un déplacement des ions dans la maille. Dans la phase paraélectrique, le système est non polaire même d'un point de vue microscopique. Le matériau devient ferroélectrique par déplacements des atomes induisant ainsi des dipôles dirigés selon l'axe de déplacement.

Mécanisme ordre-désordre : La nouvelle phase provient d'un réarrangement des ions dans la maille. Il existe des dipôles permanents même dans la phase paraélectrique mais ils sont parfaitement désordonnés et par suite la polarisation macroscopique est nulle. C'est l'alignement de ces dipôles suivant certaines directions dépendant de la nature du matériau, dans des

directions opposées est à l'origine de l'apparition d'une polarisation spontanée qui entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée.



Phase paraélectrique (Cubique)

phase ferroélectrique (quadratique)

Fig.3: Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de BaTiO₃. Le déplacement relatif des ions Ti⁴⁺ et O²⁻

II-5 Structure en domaines

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées « domaines » et séparées par des parois fictives. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines (Fig 4).

D'un point de vue expérimental, les domaines ferroélectriques peuvent s'observer sur un microscope polarisant.

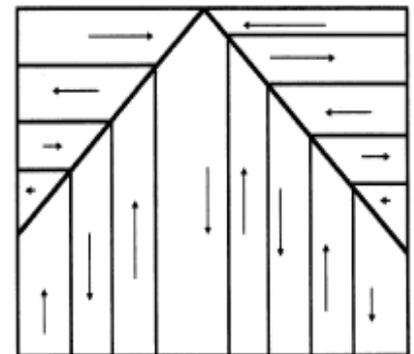


Fig.4: représentation schématique des domaines ferroélectriques [8]

II-6 Les ferroélectriques classiques et relaxeurs

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition, mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

II-6-1 Les ferroélectriques classiques

Sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_c (fig.5 a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de T_c , le constant diélectrique relatif, suit la loi de Curie-Weiss.

II-6-2 Les ferroélectriques relaxeurs

Présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ') se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Fig.5 b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ϵ') associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ'').

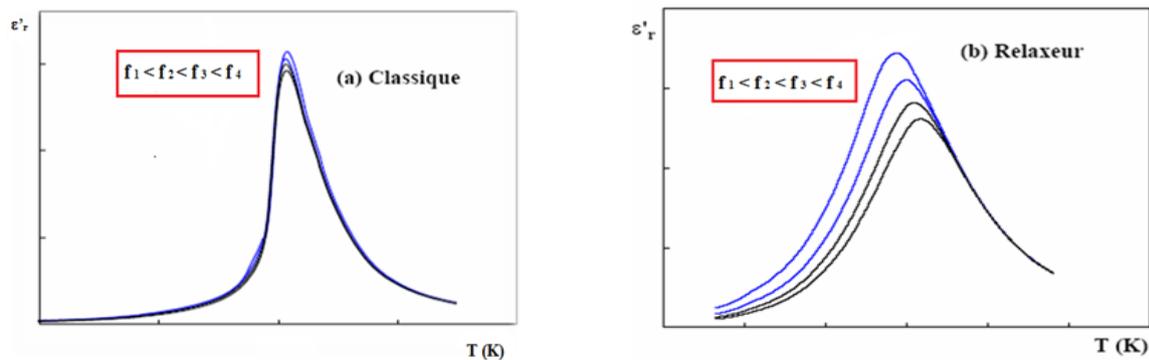


Fig.5 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes Fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b).

II-6-3 Comparaison F.R-F.C

Le tableau V résume les principales caractéristiques des composés ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs :

Tableau V : Comparaison entre Ferroélectriques classiques et relaxeurs

Caractéristiques	F.C	F. R
Transition de phase Ferro-para	Abrupte : La permittivité présente un maximum pour une température fixe (Figure. 4)	Diffuse : La permittivité reste élevée dans une large gamme de température (Figure. 6)
Maximum de Permittivité	$\epsilon'_{r \max}$ et $\epsilon''_{r \max}$ varient peu avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_{r \max} \downarrow \epsilon''_{r \max} \uparrow$) (Figure. 4)	$\epsilon'_{r \max}$ et $\epsilon''_{r \max}$ varient sensiblement avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_{r \max} \downarrow \epsilon''_{r \max} \uparrow$) (Figure. 6)
Température du maximum de Permittivité	$T(\epsilon'_{r \max}) = T_C$ indépendante de la fréquence : $f \uparrow T_C = C^{te}$ (Fig. 4)	$T(\epsilon'_{r \max})$ ne correspond plus à T_C : le terme T_m est plus approprié. T_m dépend de la fréquence (dispersion en fréquence) : $f \uparrow T_m \uparrow$ (Figure.6).
Polarisation spontanée	Quand $T \uparrow P_s$ diminue lentement puis s'annule à T_C (Fig. 4)	Quand $T \uparrow P$ (déterminée par mesures pyroélectriques) chute rapidement et s'annule à une température $T_g \ll T_m$ P_{RMS} (obtenue par mesures dilatométriques) persiste et s'annule à une température $T_d \gg T_m$ (Fig.5 b).
Loi de Curie-Weiss	Respectée Au-delà de $T_C \epsilon'_{r \max}$ suit la loi de Curie-Weiss [$1/\epsilon'_{r \max} = (T - T_C)/C$] : l'évolution thermique de $1/\epsilon'_{r \max}$ met en évidence une égalité entre T_0 et T_C (Fig. 5 a)	Non valable Au-delà de $T_m \epsilon'_{r \max}$ présente un écart important à loi de Curie-Weiss. L'évolution thermique de $1/\epsilon'_{r \max}$ met en évidence une inégalité entre T_0 et T_m (Fig.7).

Comportement aux hautes fréquences	Forte relaxation qui persiste dans les 2 phases ferro et para avec un minimum de f_r à T_c (Fig. 5 b).	Comportement semblable à celui des F.C. (Fig.8).
Comportement aux basses fréquences	Les parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) sont quasiment invariables (Fig. 5 b).	Une relaxation liée à la présence de nanostructures polaires apparaît dans la phase ferro (Fig.8).

Remarques :

* P_{RMS} vient de l'anglais « Root Mean Square Polarisation » signifiant « racine carré moyenne de la polarisation.

* T_g que l'on note également T_{VF} est appelée température de gel ou température de Vogel-Fulcher.

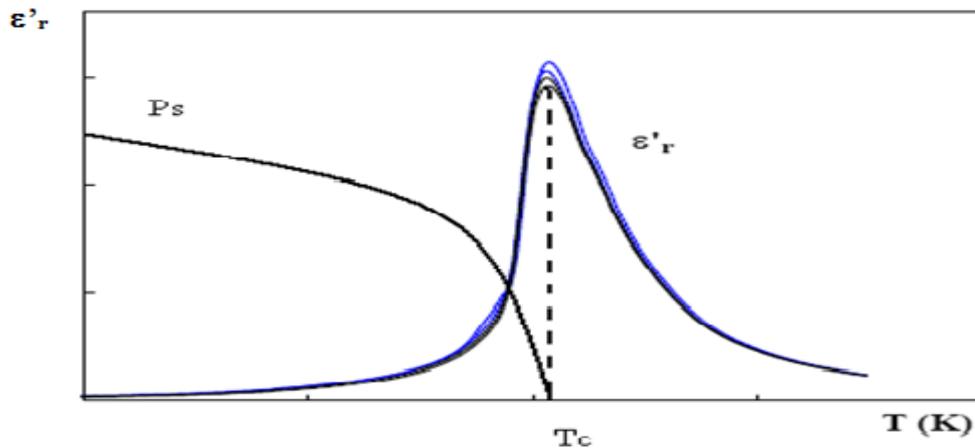


Fig.6: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans la cas d'un Ferroelectrique Classique.

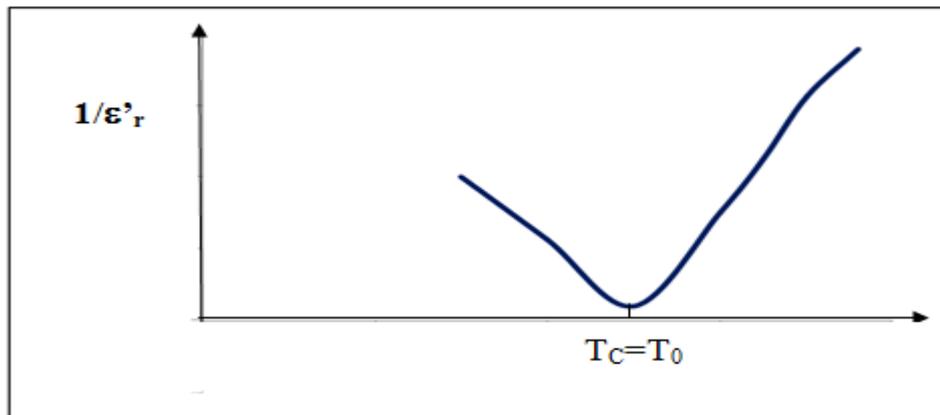


Fig.7: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique .

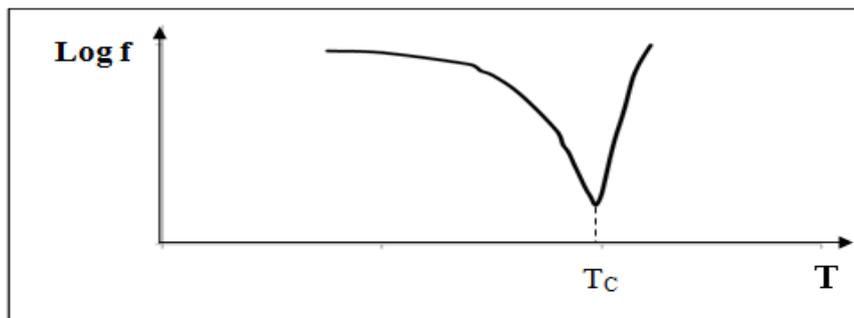


Fig.8: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.

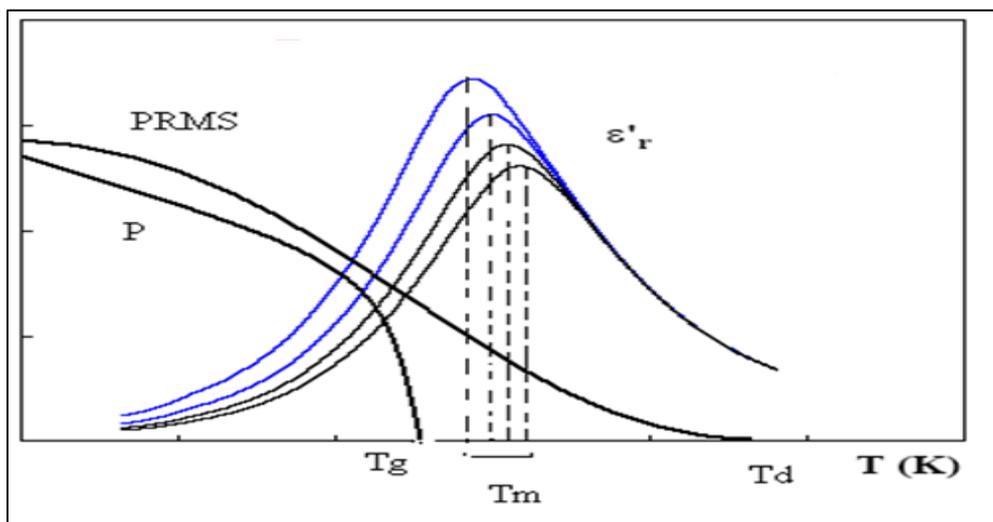


Fig.9: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeur.

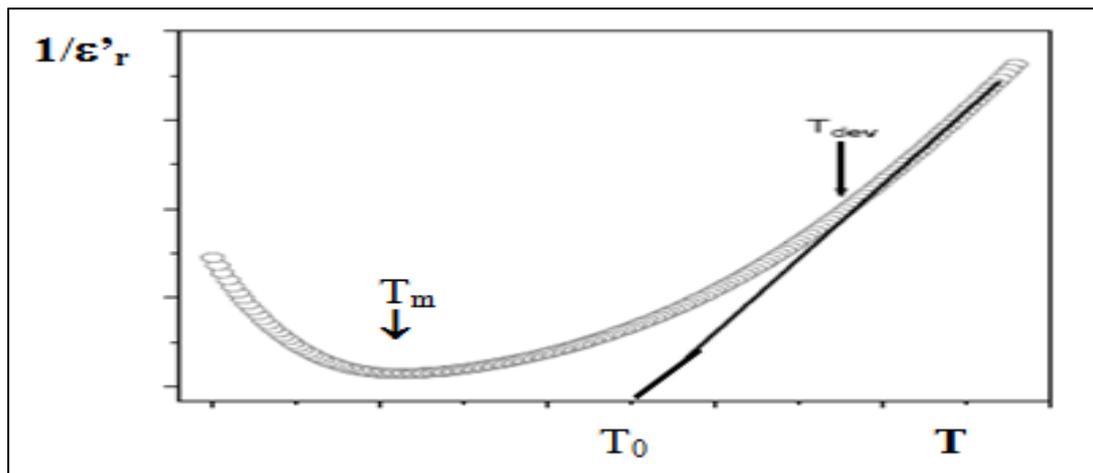


Fig.10 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.

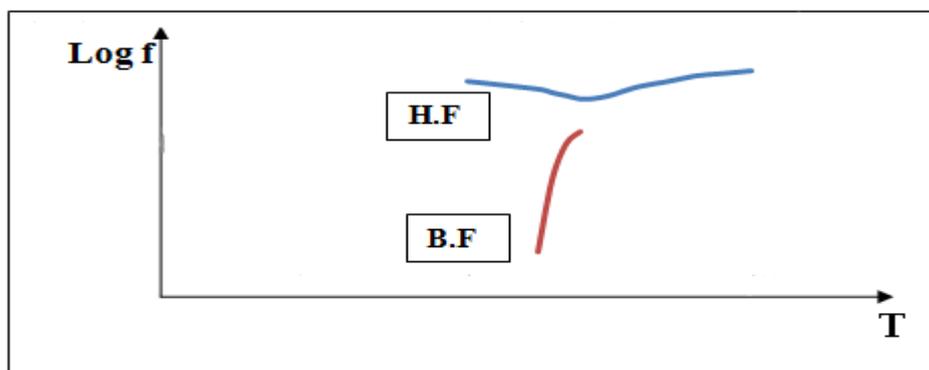


Fig.11: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.

II-6-4 Paramètres caractéristiques des F.R

D'un point de vue mathématique, les principaux paramètres distinctifs des F.R sont : ΔT , ΔT_m , $\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r$ et T_{VG} .

* Pour évaluer le degré de déviation à la loi de Curie-Weiss (pour une fréquence donnée) on utilise les grandeurs :

$$\Delta T = T_m - T_{dev} \quad \text{et} \quad \Delta T_m = T_{m(10^5 \text{ Hz})} - T_{m(10^2 \text{ Hz})}$$

Avec : T_m = température du maximum de ϵ'_r

T_{dev} = température à partir de laquelle débute l'écart à la loi de Curie-Weiss

ΔT et ΔT_m mettent en évidence le caractère diffus de la transition de phase

* Le paramètre rendant compte de la dispersion en fréquence correspond au rapport $\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r$, tel que : $\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r = (\epsilon'_r(10^2 \text{Hz}) - \epsilon'_r(10^5 \text{Hz})) / \epsilon'_{r \max}(10^2 \text{Hz})$

Les valeurs correspondantes sont d'autant plus élevées que la composition s'éloigne d'un F.C et par conséquent que l'effet relaxeur est important.

* T_{VG} (ou T_g) appelée température de gel est un paramètre important dans l'interprétation du phénomène relaxeur : au-dessus de T_{VG} , il existe des régions polaires désordonnées ; lorsque la température diminue, la polarisation se bloque (gel) empêchant le développement d'un ordre ferroélectrique à longue distance caractéristique des F.C. Dans le cas d'un F.R, le déplacement de T_m vers les faibles valeurs lorsque la fréquence décroît obéit à la loi de Vogel-Fulcher [9] :

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{(T_m - T_{VG})}$$

Avec : f = fréquence ; f_0 = fréquence de Debye ; E_a = énergie d'activation

III-Considérations structurales

Il existe plus de trois milles composés ferroélectriques qui sont classés en diverses familles : oxydes [ABO_3 (pérovskites), $A_2BC_2M_5X_{15}$ (bronze quadratique de tungstène), ...], fluorures [AMF_5 , $A_5M_3F_{19}$...], oxyfluorures dérivés d'oxydes [$A_{1-x}A'_xMO_{3-x}F_x$...].

Des études structurales effectuées par DRX sur le composé F.R. prototype $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (P.M.N.) ont montré que sa structure (de type pérovskite) reste cubique de 5 K à 1000 K [10]. Ainsi, contrairement au FC, les FR s'illustrent par l'absence de transition de phase structurale lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique .

III-1 Description de la structure pérovskite

La maille prototype conventionnelle (Fig. 12) contient une seule molécule ABO_3 où :

- A est un gros cation avec un nombre de proches voisins oxygène au nombre de coordination égal à 12 ($A = Ba^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Na^+, K^+ \dots$). Le site occupé alors par A est un site dodécaédrique.
- B représente un cation de taille plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : $Ti^{+++}, Sr^{+++}, Zr^{+++}, Nb^{+++}, Ta^{+++}, \dots$). Le site occupé alors par B est un site octaédrique.

Selon l'occupation des sites A et B, on distingue :

- les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome, tels que : BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃....
- les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B (ou bien les deux simultanément) sont occupés par deux types d'atomes tels que : PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (site B occupé par 2 types d'atomes : Mg et Nb), (BaSr) Ti O₃ (site A occupé par 2 types d'atomes Ba et Sr) ou (BaSr)(ZrTi)O₃ (A et B occupés par 2 types d'atomes respectivement (BaSr) et (ZrTi))

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Certaines pérovskites présentent des structures polaires qui correspondent à des symétries plus basses (quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin les 1 axes d'ordre 4 (A₄) dans la phase quadratique, les 6 axes d'ordre 2 (A₂) dans la phase orthorhombique et les 1 axes d'ordre 3 (A₃) dans la phase rhomboédrique. (Fig. 14)

III-2 Considérations théoriques de l'occupation des sites

Le phénomène de substitution ionique est régi par divers facteurs [11]. Cependant, afin de comparer des espèces de même nature et occupant le même site, il est possible d'utiliser exclusivement le facteur de tolérance de Goldschmidt :

$$t = r_A + r_O / \sqrt{2(r_B + r_O)}$$

r_A = rayon du cation en site dodécaédrique

r_B = rayon du cation en site octaédrique

r_O = rayon ionique de l'oxygène

* ($t > 0.94$) : substitution préférentielle en **site A** (gros cations)

* ($t < 0.87$) : substitution préférentielle en **site B** (petits cations)

* $0.87 < t < 0.94$: substitution dans les 2 sites **A et B** (amphotère)

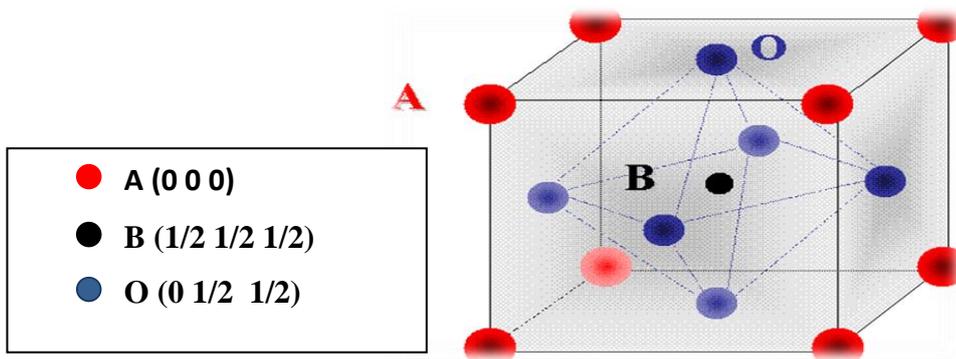


Fig.12 : Structure pérovskite

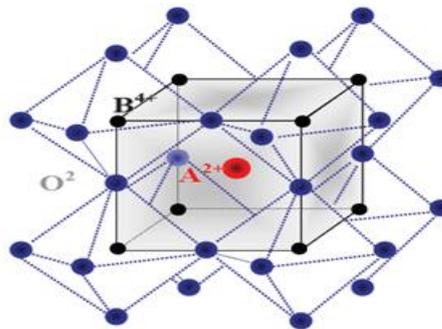


Fig.13 : Enchainement d'octaédrique d'atome d'oxygène

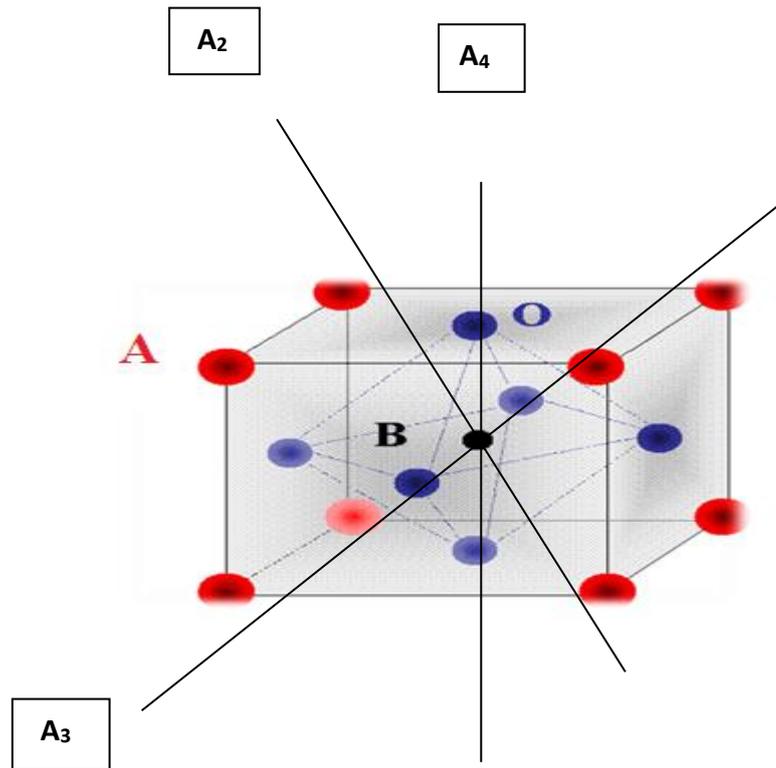


Fig.14 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Le mécanisme d'incorporation par dopage dans BaTiO_3 a été largement étudié [12] :

* Les ions de forte taille (terres rares...) s'incorporent généralement en site A car leur taille est incompatible avec celle de Ti^{4+} et conduisent à des céramiques semi-conductrices à température ambiante.

* En raison de leur taille relativement faible (incompatible avec celle de Ba^{2+}), les ions de transitions se substituent préférentiellement en site B et donnent des matériaux isolant à température ambiante.

* Pour les ions de tailles intermédiaires, le site de substitution dépend de plusieurs paramètres (température de frittage, composition, rapport molaire Ba/Ti...). De tels ions sont dits amphiphiles car ils peuvent se substituer en site A et B.

Par ailleurs, on distingue les substitutions homovalentes (remplacement d'un ion par un autre ion de même charge) des substitutions hétérovalentes (remplacement d'un ion par un autre

ion de valence différente). L'effet relaxeur est essentiellement observé dans les pérovskites où le site B est occupé par au moins deux cations de valence différente.

III-3 Degré d'ordre et ferroélectricité [13]

Le degré d'ordre concerne le sous-réseau atomique formé par les atomes situés principalement en site B. Deux principales formulations prédominent au sein des pérovskites complexes $AB'_{1-y}B''_yO_3$: $y = 1/2 \rightarrow [A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3]$ et $y = 2/3 \rightarrow [A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3]$

a) Composés $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$

Dans ce type de composés où l'ordre cationique stœchiométrique en site B est noté 1:1, on observe un état ordonné conduisant à un interstice de la maille. Dans ce cas, la structure peut être décrite par l'empilement des plans $\{111\}$ contenant successivement des cations B' et des cations B'' (Fig. 15).

b) Composés $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$

Ce type de composés présente un ordre cationique stœchiométrique noté 1 :2. Cet ordre est décrit par l'empilement alterné d'un plan $\{111\}$ occupé par des cations B' et de deux plans $\{111\}$ formés de cations B'' (Fig.16).

A noter que l'ordre stœchiométrique 1 :2 n'est pas toujours respecté. En effet, certains composés comme le PMN ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) présentent un ordre local 1 :1. Cet ordre local, à courte distance, implique la présence de régions polaires différentes au sein du matériau.

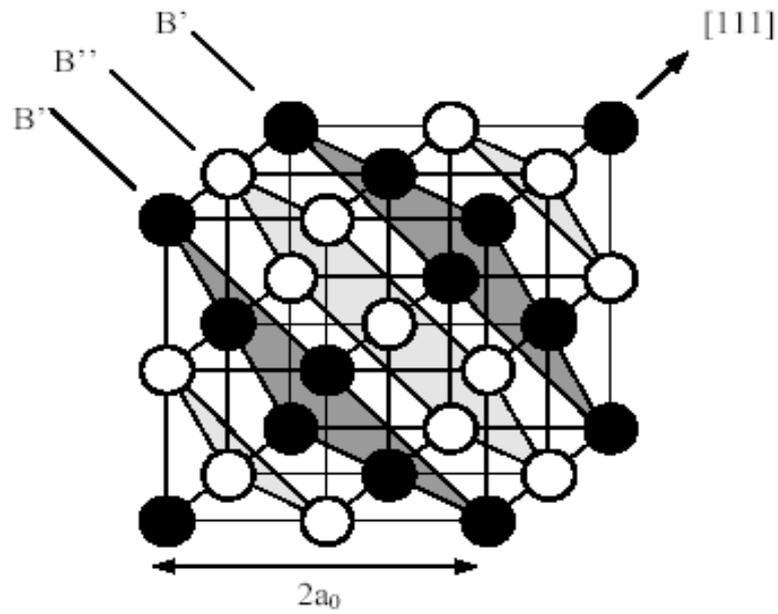


Fig.15 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

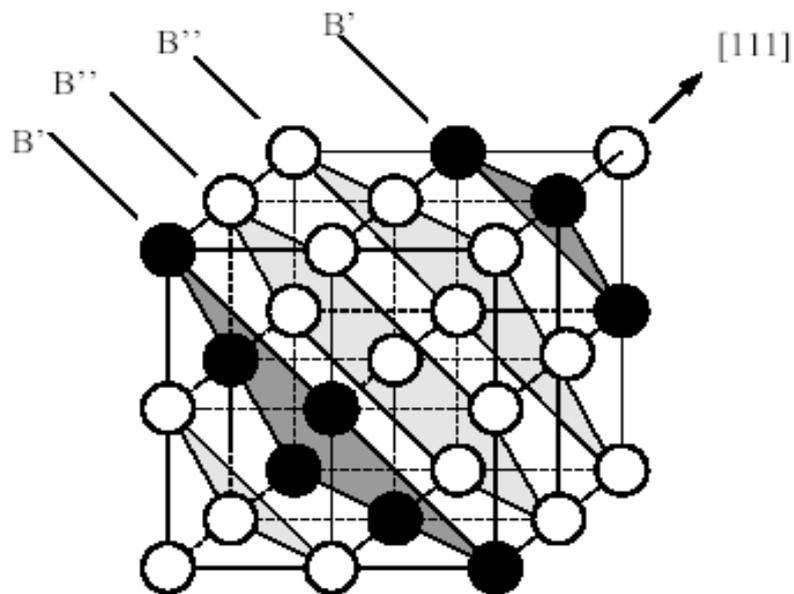


Fig.16 : Etat ordonné 1:2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

IV -Propriétés photoélectrochimiques des semi-conducteurs

IV -1 Rappels sur les structures électroniques des solides :

Selon la valeur de l'énergie de bande interdite (E_g) les solides sont classés usuellement en trois catégories :

- 1. Les conducteurs** : ce sont des matériaux dont les bandes de conduction et de valence se chevauchent ; E_g tend vers zéro. la BC est partiellement remplie : un faible champ électrique peut faire passer un e^- aux niveaux d'énergies supérieurs.
- 2. Les isolants** : ce sont des matériaux qui possèdent une bande de conduction totalement vide et E_g élevée (~ 10 eV) ; dans ce cas, les électrons de la bande de valence entièrement remplie ne peuvent pas contribuer à la conduction électrique puisque l'état énergétique vacant n'est pas accessible.
- 3. Les semi-conducteurs** : ne sont qu'un cas particulier des isolants pour lesquels une conduction électrique peut être obtenue sous certaines conditions, l'une d'entre elles est que la bande de gap qui est l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction soit faible. Les matériaux ayant une largeur de la bande interdite entre 0 et 5 eV, ils sont caractérisés par une résistivité très supérieure à celle d'un bon conducteur et très inférieure à celle d'un bon isolant.

Dans les semi-conducteurs (SC), les porteurs de charge sont principalement les électrons(e^-) et les trous (h^+) et l'on distingue trois zones :

→ **La bande de valence (BV)** correspondant à une zone d'énergie potentielle à l'état fondamental de chacun des e^- de valence (toujours lié à un noyau donné).

→ **La bande de conduction (BC)** correspondant à une zone d'énergie potentielle à l'état non lié de l' e^- (sans toutefois quitter le solide).

La bande interdite (BI), étant la zone qui sépare les BV et BC ; sa hauteur est appelée gap et notée E_g .

Pour $E_g < 3$ eV l'absorption se fait dans le visible et pour $E_g > 3$ eV (ex : TiO_2 et $BaTiO_3$) l'absorption se fait dans l'ultraviolet.

IV -2 Interaction entre lumière et semi-conducteur

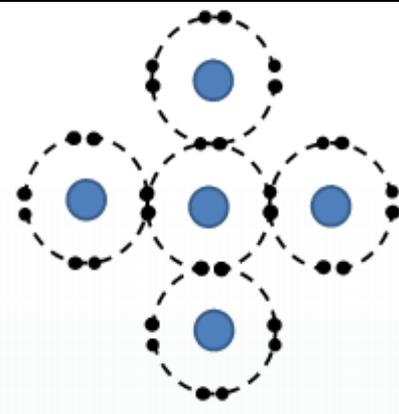
Quand un SC reçoit une énergie appropriée ($h\nu$), un e^- de la BV passe à la BC et laisse un emplacement vide (h^+). Un autre e^- de la BV se déplace pour occuper la place vacante et créer

ainsi un autre h^+ . Ce déplacement d' e^- suivi par la création de h^+ est équivalent à un déplacement de h^+ dans le sens opposé. La création d'une paire électron - trou (e^-/h^+) dans un SC s'observe pour :

$$h\nu > E_g \quad \rightarrow \quad \lambda < \frac{hc}{E_g} \quad \text{et} \quad \lambda \text{ (nm)} < \frac{1240}{E_g} \quad (\text{eV})$$

Un semi-conducteur peut être soit **J intrinsèque** ou **extrinsèque** :

Un Semi-conducteur intrinsèque (pur) : Un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; le silicium (Si) et de Germanium (Ge).

 <p>Schéma 1</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Un SC^{int} conduit très peu le courant, sauf à des températures élevées. Le schéma 1 représente l'exemple des atomes de Si. A 0K, tous les e^- de valence sont utilisés dans des liaisons de covalence. Pas d'électrons libres \rightarrow aucune possibilité de conduction (isolant) • Quand la température augmente, l'agitation thermique donne à certains e^- un supplément d'énergie suffisant pour briser la liaison de covalence. Ces e^- libres peuvent alors se déplacer sous l'action d'un champ électrique extérieur (conducteur)
--	---

Dans un SC^{int}, les e^- de la BC sont générés en laissant un h^+ dans la BV ; d'où, les concentrations d' e^- et de h^+ sont égales

IV -3 Un semi-conducteur extrinsèque

Est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc....) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc....).

Si on prend par exemple du silicium assez pur (SC intrinsèque) et qu'on lui ajoute un atome de bore ou de phosphore (SC extrinsèque) pour 10^5 atomes de silicium, sa résistivité passe de 10^3 à environ $10^{-2}\Omega \text{ cm}$

Dans un semi-conducteur il existe 2 types de porteurs de charges :

- ❖ Des porteurs négatifs : les électrons de la bande de conduction,
- ❖ Et des porteurs positifs : les trous de la bande de valence

La conductivité électrique des semi-conducteurs intrinsèques (non dopés) est faible à cause de leur faible concentration électronique de l'ordre de 10^{19} m^{-3} . Pour améliorer la conductivité du SC, il faut augmenter le nombre de porteurs de charge, les semi-conducteurs donc sont dopés avec des atomes de valence différente. On peut distinguer deux types de semi-conducteurs selon la nature du dopant, type **n** (respectivement **p**) avec des atomes de valence supérieure (respectivement inférieure)

• **SC de type p** : (Fig. 17 a)

- Nb e^- valence de l'**impureté** < Nb e^- valence du **semi-conducteur**.

- Densité (e^-) < Densité (h^+) **mais** > Densité (SC^{int}) → conduction assurée par **les h^+** qui sont les porteurs majoritaires.

- **Des états électroniques accepteurs subsistent dans la BI proches de la BV** pour générer des h^+ → la densité d'accepteurs est élevée et le niveau de **Fermi se rapproche de la BV**

- **Un SC type p** est un SC^{int} (ex : ${}_{14}\text{Si} [\text{Ne}]3s^2 3p^2$) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : ${}_{5}\text{B} [\text{He}] 2s^2 2p^1$). Il manque 1 e^- à l'atome pour qu'il puisse s'entourer d'un octet donc chaque impureté crée un h^+ qui peut être comblé par un e^- libre. Ces impuretés génèrent des h^+ qui acceptent 1 e^- de la BC pour se lier avec le SC (schéma 2).

• **SC de type n**: (Fig. 17 b)

- Nb e^- valence de l'**impureté** > Nb e^- valence du **semi-conducteur**.

- Densité (e^-) > Densité (h^+) **mais** < Densité (SC^{int}) → conduction assurée par **les e^-** qui sont les **porteurs majoritaires**.

- **Des états électroniques donneurs subsistent dans la BI proches de la BC** pour générer des e^- → la densité de donneurs est élevée et le niveau de Fermi se rapproche de la BC.

* **Un SC type n** est un semi -conducteur intrinsèque (ex : ${}_{14}\text{Si} [\text{Ne}]3s^2 3p^2$) dans lequel on a introduit des **impuretés de type donneurs** (ex : ${}_{15}\text{P} [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$). Ces impuretés **génèrent des e^-** qui **donnent 1 e^-** de la BV pour se lier avec le SC (schéma 3). L'atome d'impureté a 1 e^- de trop

pour constituer un octet. Cet e^- excédentaire est libre dans le SC.

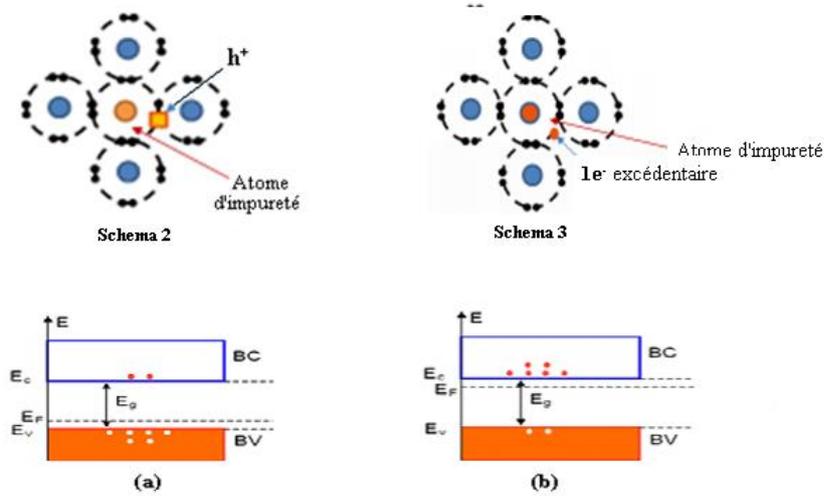


Fig. 17 : Diagramme des bandes d'énergie : (a) S.C de type p (b) S.C de type n

V- Principe de la photo catalyse

Le mécanisme de photocatalyse des semi-conducteurs est bien connu. Le principe de photo-activation d'un semi-conducteur est présenté dans la figure 18. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante $h\nu$ (c'est-à-dire au moins égale à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur) par le semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron (e^-) de sa bande de valence (BV) vers sa bande de conduction (BC), créant un trou chargé positivement (h^+) dans la bande de valence Eq 1. Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu suite à la création de cette paire électron-trou. L'électron et le trou formés peuvent se recombiner au sein du cristal (1) sur le schéma, ou migrer et se recombiner à la surface de la particule (2) ou bien migrer séparément à la surface de la particule (processus rapide de 10-11 s) et réagir avec les molécules adsorbées (3) et (4).

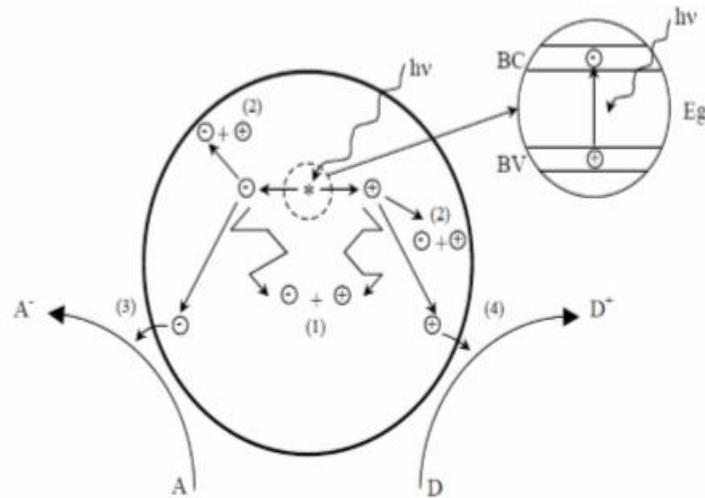
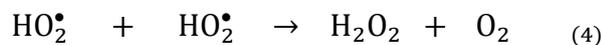
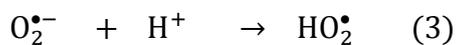
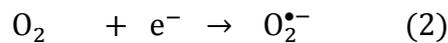


Figure.18 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite

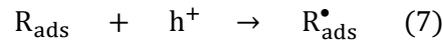
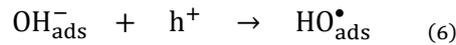


Lorsqu' ils migrent à la surface de la particule :

- ❖ L'électron excité réagit avec de l'oxygène et forme le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$. En milieu acide, le radical superoxide peut finalement se transformer en radical hydroperoxyde qui par dismutation donne le H_2O_2 et l' O_2 .



- ❖ Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur (Eq (5 à 7) pour former le radical hydroxyle HO^{\bullet} , espèce instable et très réactive et des produits intermédiaires notés R^{\bullet} . Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone et carbone hydrogène.



Remarques

2. La photocatalyse hétérogène implique les photo réactions se produisant à la surface du catalyseur.

- ✓ Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo réaction catalysée.
- ✓ Si la photo excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagi avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur

VI- Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalyse

La vitesse de la réaction photocatalytiques dépend des paramètres réactionnels (pH de la solution, concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température) et des paramètres liés aux caractéristiques du photo catalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [14]

VI-1 Masse du photo catalyseur

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photo catalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV ou visible. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières.

VI-2 Influence de la longueur d'onde λ

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, et pour que le photo catalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap [15].

Par exemple TiO_2 , qui a une largeur de bande interdite de 3,2 eV, n'absorbe que les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 400 nm ($E = hc/\lambda$), c'est-à-dire les rayonnements UV. Il est aussi important de préciser que les réactifs ne doivent pas absorber de lumière afin de ne pas provoquer une compétition entre les processus photocatalytique et photochimique.

VI-3 Influence de la température

La chaleur n'a aucune influence sur le système photocatalytique, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. D'autre part, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80 °C : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température [16].

VI-4 Influence du flux lumineux

La vitesse initiale est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. D'autre part, au-delà d'une certaine valeur (25 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), les paires (e^- , h^+) photo générée sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de ce fait l'efficacité du processus [17].

VI-5 Influence du pH

Le pH peut affecter la charge superficielle du catalyseur et les structures des composés organiques à dégrader. Cela crée des interactions électrostatiques entre ces différentes espèces ioniques en solution et par conséquent, influe sur la variation de la vitesse de disparition des composés organiques en solution.

D'une part il peut modifier la taille des particules dans le milieu aqueux, et d'autre part peut modifier l'adsorption du polluant sur la surface du semi-conducteur.

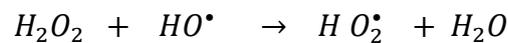
VI-6 Influence de la concentration initiale des réactifs

La vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs, jusqu'à une certaine valeur puis elle devient indépendante. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs mène à une saturation de la surface du photo catalyseur (sites actifs saturés) [18].

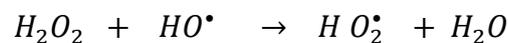
VII- Effets des accepteurs d'électrons

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces O_2^{\bullet} très réactives, comme expliqué ci-dessus. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation. L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photo dégradation.

En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyle est de 3.0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ par rupture photolytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Pour les grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent:



Il est important de remarquer à partir de ces deux réactions qu'une forte concentration en H_2O_2 présente un effet négatif sur la cinétique de photo dégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyle et hydro peroxyde nécessaires à la photo dégradation des molécules organiques [19]



Références Bibliographiques

- [1]. A.von Hippel, Diélectriques and Waves (Artech House, Boston London, (1995).
- [2].B. Hilczer, Elektrety i piezopolimery, PWN ,Warsgawa,(1992).
- [3].J.C .Mage.origine des pertes dans les matériaux,RGE ,N°7 P24(juin1991).
- [4].R.Coelho,B.Aladenize,les Dielectriques :propriétés dielectriques des materiaux,Hermés paris(1993).
- [5].Mabrook M.F,Petty M.C Effect of composition on the electrical conductance of milk Journal of food engineering.60 :321-325,(2003).
- [6] :K.S.Cole et R.H.Cole,j .Chem.Phys,9,341,(1941) .
- [7] : A.Ayadi,thèse de doctorat,U.Bordeaux I ,(2005).
- [8] :D.Viehlarnd,S.J.Jang .I.E. Cross et M.Wuttig,J.Appl.Phys,68 ,2916 ,(1990)
- [9] :P. Bonneau, P.Gamier, G.Calvarin,E.Husson,J.R.Gavarri,A.W.Hewat et A.Morell,J.solide State Chem,91 ,350 ,(1991)
- [10] :P. Bonneau, P.Garnier, G.Calvarin, E.Hosson,J.R.Gavarri,A.W.Hewat et A.Morell,J.Solid State Chem.,97,2368(1993)
- [11] :M.T. Buscaglia,M. Viviani,v .Buscaglia and C.Bottino,J.Am.Ceram.Soc.,85[6]1569(2002)
- [12] :N.Setter et L.E.Cross,J.Mater.Sc .15,2478(1980)
- [13]: C.G.F. Stengeret A.J.Burgraaf,Phys.State Sol.(a),61 ,275(1980).
- [14] HERRMANN J. M. Environmental photocatalysis: perspectives for China. Journal of Science China Chemistry, vol 53, (2010), p 1831- 1843.
- [15] OHTANI, B. Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. Chemistry Letters, vol 37, (2008), p 217-229.
- [16] SIMON, J. C., DAUBY, B., NONET, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photo catalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), journal Scientifique des ISILF, n°22, (2008), p 2-25.

[17] ACERO, J., BENITEZ, J., GONZALEZ, M., BENITEZ, R. Kinetics of Fenuron Decomposition by Single-Chemical Oxydants and Combined Système. Ind. Journal of Eng. Chem. Res, vol 41, (2002), p 4225-4232.

[18] SCACCHI, G., BOUCHY, M., FOUCAUT, J. F., ZAHRAA, O. Cinétique et Catalyse. Technique & Documentation, paris, 1996.

[19] Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse .

Chapitre II :

Etude Expérimentale

Dans ce chapitre, seront exposées les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de cette étude. Nous donnerons, également, les principales caractéristiques des matières premières utilisées pour l'élaboration de nos composés et les différentes étapes suivies dans l'étude des propriétés diélectriques.

I-Préparation des échantillons

L'organigramme général de préparation peut être décrit selon le schéma :



Les différentes compositions sont préparées à partir des réactifs présentés dans le tableau VI suivant :

Tableau VI. Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux

Produit	Marquee	Pureté
BaCO ₃	Merck	99,9 %
TiO ₂	Aldrich	99,9 %
ZrO ₂	Aldrich	99,9 %

Les carbonates et oxydes sont portés à 150°C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'eau.

Le tableau suivant (tab.VII) regroupe le matériel utilisé pour préparer une céramique.

Tableau VII : Matériel utilisée pour préparer une céramique

			
<p>Mortier</p>	<p>Balance</p>	<p>Pastilleuse</p>	<p>Moule</p>
			
<p>Verre de montre</p>	<p>Creuset en Platine</p>	<p>Spatule</p>	
			
<p>Four (synthèse à haut température)</p>			

I-1 Calcination des poudres

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition bien défini et qui constitue l'élément principal de notre échantillon. Dans ce but, le matériau est soumis à un cycle thermique, au cours duquel par des phénomènes de diffusion, il va réagir et former la phase recherchée. Après pesée (200 à 250 mg de produit) et broyage fin durant 2 heures, le mélange stœchiométrique des produits de départ est introduit dans un moule puis comprimé à l'aide d'une presse sous (2 à 3 T.cm⁻²). Les pastilles obtenues sont placées dans un creuset en platine puis introduit dans le four pendant une nuit environ (15 à 16h) à des températures qui varient entre (1300 et 1350 °C).

I-2 Frittage des céramiques

Le frittage consiste en la consolidation et la densification de l'échantillon. Ceci conduit à une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Pour cela les poudres obtenues par calcination sont de nouveau broyées finement durant 45 minutes, elles sont ensuite pressées à 3 T.cm⁻² sous forme de cylindre de 13 mm de diamètre. Les pastilles obtenues sont alors frittées durant 4 heures à des températures qui varient entre (1400 et 1450°C).

II. Techniques d'analyse

II.1. DRX sur poudre

L'analyse radio cristallographique sur poudres a été réalisée sur un diffractomètre équipé d'un spectrogoniomètre utilisant le rayonnement K α d'une anticathode en cuivre. Cette analyse a été effectuée à l'I.C.M.C.B.-C.N.R.S. (Université de Bordeaux I). Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon en aluminium. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 5 et 80 en 2 θ selon les deux procédures suivantes :

-**Enregistrement rapide** (temps de comptage court : 1seconde) : il permet d'identifier les phases cristallines obtenues, de contrôler leur pureté par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données. Ce type d'enregistrement permet également de déterminer les domaines d'existence des phases recherchées.

-**Enregistrement lent** ou acquisition pas à pas (temps de comptage 10 seconde) : il permet de repérer les variations des intensités correspondant à des changements de structure et de calculer avec précision les paramètres cristallins.

L'indexation des réflexions a été effectuée en utilisant le logiciel **Dhkl** et l'affinement des paramètres de maille à l'aide du logiciel **AFPAR** qui est basé sur la méthode des moindres carrés

II.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau (dimension, distribution de taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique). Elle donne également les images de répartition ainsi que le pourcentage pondéral des éléments chimiques présents.

Concernant nos travaux, l'étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée au moyen d'un appareil JEOL JSM-5500 muni d'un dispositif d'analyse EDAX qui permet l'analyse semi-quantitative de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire des Sciences des Matériaux de la Faculté de Génie des Procédés (USTHB).

II.3. Mesures diélectriques :

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électrique d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif E de fréquence variable. Dans ce but, l'échantillon à étudier est utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques : la capacité (C) et le facteur de perte ($\text{tg} \delta$). D'un point de vue expérimental, ces mesures permettent d'atteindre les valeurs des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) en tenant compte des capacités parasites (C_p), de la permittivité du vide (ϵ_0), de l'épaisseur (e) et de la surface (S) de l'échantillon :

$$\epsilon'_r = (C - C_p) \cdot \frac{e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = \epsilon'_r \cdot \text{tg} \delta$$

L'échantillon est placé dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques en nickel électriquement isolées par des pièces en Téflon. L'ensemble est placé dans une enceinte en silice qui permet d'effectuer les manipulations sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Un dégazage préalable sous vide en présence d'un piège à azote liquide, permet d'éliminer toute trace d'humidité présente dans la cellule.

Pour des températures inférieures ou égales à l'ambiante (77 à 300 K), la cellule est entourée d'un cordant chauffant, l'ensemble baignant dans un vase de DEWAR rempli d'azote liquide. Pour les mesures aux hautes températures (300 à 1000 K), un four est utilisé; la programmation en température est assurée par un régulateur EURO THERM 818.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pont de capacité automatique de type WAYNE-KERR 6425 piloté par micro-ordinateur
- gamme de température : 77 à 500 K.
- gamme de fréquence : 100 Hz à $2 \cdot 10^5$ Hz
- vitesse de chauffe et de refroidissement : 0,1 à 5 K.mn⁻¹.

II.4. Tests expérimentaux de photocatalyse :

Dans cette partie, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination du colorant utilisé.

➤ Réactifs utilisés

Les expériences menées dans le cadre de ce travail, dans diverses conditions ont nécessité les Produits de qualités analytiques suivantes :

➤ Préparation de la solution mère du colorant cristal violet ($10^{-4}M$)

Il convient de mentionner que le CV en solution aqueuse est stable à l'obscurité et à température ambiante. Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions du colorant, ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, pH 211 ».

0.0203 g de CV a été diluée à 500 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant 5h a été maintenue pour obtenir la concentration voulue de CV.

➤ Démarche expérimentale

Au cours de ce travail, le CV a été choisi comme représentant de la famille des colorants cationiques. Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimiques du composé étudié est primordiale pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie va permettre de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir les longueurs d'onde d'irradiation adéquates.

En photocatalyse (phase hétérogène), Un volume de 100mL et d'une solution aqueuse du colorant (CV) est utilisé à une concentration initiale de 10^{-5} M et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée. Une quantité de 0,1g des catalyseurs synthétisés est ajoutée à cette solution de 100 ml, ce qui correspond à une concentration en catalyseur de 1g/L.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'exposer la solution aux rayonnements solaires, un prélèvement est effectué, correspondant à t=0 minute. La solution continuellement

maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. La centrifugation des échantillons est nécessaire pour séparer le catalyseur et analyser la solution.

III. Méthode d'analyse

III.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration. Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre "Uviline 9400 UV-Visible Secomam-Jeulin". Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

IV. Cristal violet (CV)

Le cristal violet est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes, utilisé en microbiologie : dans la coloration de Gram et dans certains milieux sélectifs (par exemple dans la gélose de Drygalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif) et utilisé aussi comme un indicateur coloré de pH. Sa formule moléculaire brute est $C_{25}H_{30}N_3Cl$ et sa structure chimique développée est montrée dans le Tableau (II-1). Ce colorant est nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique et présente une toxicité est aigue.

IV.1. Choix du colorant

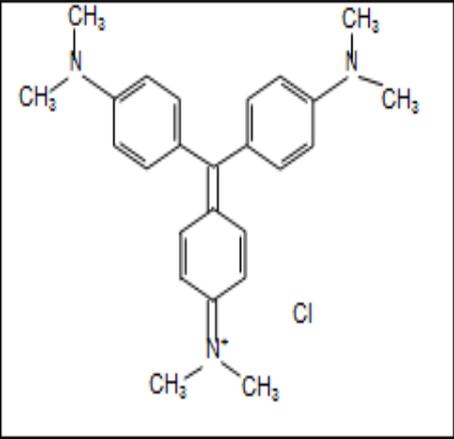
Le choix du composé organique (colorant) modèle a été guidé par les critères suivants :

- Très faible dégradation par photolyse-Solubilité dans l'eau.
- Analyse aisée par UV.
- visible.

IV.2. Propriétés physico-chimiques du cristal violet

Les quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié sont rassemblées dans le Tableau (VIII).

Tableau VIII. Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du CV.

Colorant	Cristal violet
Structure chimique	
Apparence	Poudre verte foncée (Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur violet)
Masse molaire (g/mol)	407.99
Solubilité dans l'eau	Elevée (4 g/l à 25 °C)
pKa	1,8
T° de fusion	205-215°C

Chapitre III : RESULTATS

ET DISCUSSION

I-Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons et interprétons les résultats obtenus après synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux sans plomb dérivés de BaTiO_3 .

BaTiO_3 est un composé appartenant à la famille des pérovskites simples de formule générale ABO_3 . Il possède des propriétés ferroélectriques et se distingue par les trois transitions de phase suivantes

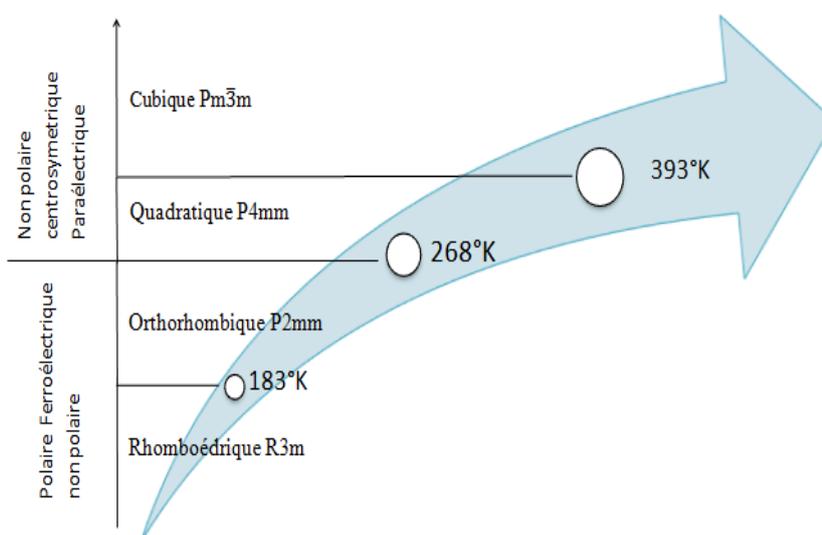


Figure 19 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température [1]

Selon leur comportement en fréquence les matériaux ferroélectriques sont dits classiques ou relaxeurs. Le passage de ferroélectrique classique à relaxeur peut s'effectuer par changement de composition, par traitement thermique particulier recuit, trempes...) ou par application d'un champ électrique approprié.

Dans notre travail, nous avons procédé à la préparation de nouveaux matériaux par changement de composition. Nous avons effectué des substitutions couplées simples en site B de la pérovskite BaTiO_3 .

Les compositions de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$ étudiées ont été limités aux valeurs suivantes :

$$0,25 \leq y \leq 0,40.$$

Le tableau VII ci-dessous regroupe les plus importantes familles de matériaux dérivées de BaTiO_3 qui possèdent des propriétés ferroélectriques classiques et/ou relaxeurs :

Tableau IX : Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO₃

Substitution	Sites	Solutions solides et domaines	Systèmes
Hovalente	A	$(\text{Ba}_{1-y} \text{A}_y)\text{TiO}_3$ (A = Ca, Sr)	BaTiO ₃ -ATiO ₃
	B	$\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y} \text{B}_y)\text{O}_3$ (B = Zr, Sn, Hf, Ce)	BaTiO ₃ -BaBTiO ₃
	A et B	$(\text{Ba}_{1-y} \text{A}_y)(\text{Ti}_{1-y} \text{B}_y)\text{O}_3$ (A = Ca, Sr ; B = Zr)	BaTiO ₃ -ABO ₃
Hétérovalente	A	$(\text{Ba}_{1-y} \text{A}_{2y/3} \square_{y/3})\text{TiO}_3$ (A = Y, La, Bi)	BaTiO ₃ -A _{2/3} TiO ₃
	B	$(\text{Ba}_{1-y/2} \square_{y/2})(\text{Ti}_{1-y} \text{B}_y)\text{O}_3$ (B = Y, Nb)	BaTiO ₃ -Ba _{1/2} BO ₃
	A et B	$\text{Ba}_{1-y} \text{Na}_y(\text{Ti}_{1-y} \text{Nb}_y)\text{O}_3$	BaTiO ₃ -NaNbO ₃
		$(\text{Ba}_{1-y} \text{A}_{2y/3})(\text{Ti}_{1-y} \text{B}_y)\text{O}_3$ (A = Y, La, Bi ; B = Zr)	BaTiO ₃ -A _{2/3} BO ₃

D'une manière générale :

- * le comportement relaxeur dépend du type de substitution et de la quantité (x) substituée.
- * les principales caractéristiques des relaxeurs deviennent de plus en plus prononcées lorsque la composition s'éloigne de celle de BaTiO₃.

II- Les substitutions en site octaédrique (site B)

II-1 les composés A(B_{1-y}B'_y) O₃ (A=Ba ; B = Ti ; B' = Zr)

Il s'agit de substitution homovalente de Ti⁴⁺ par des ions de même charge tels que : Zr⁴⁺.

* Les solutions solides Ba (Ti_{1-y}Zr_y) O₃ présentent différents comportements [2] :

- pour $y < 0,10$, le comportement est celui d'un ferroélectrique classique. Dans cette région, les permittivités sont de l'ordre de 18000 pour $y = 0,10$ à 10^3 Hz
- pour $0,10 \leq y \leq 0,26$, on observe un seul pic diélectrique avec une transition de phase diffuse sans dispersion en fréquence. ϵ'_r varie entre 11000 ($y = 0,25$) et 22000 ($y = 0,15$) à 10^3 Hz
- pour $0,26 < y \leq 0,40$ on obtient une transition de phase diffuse avec dispersion en fréquence. En outre, il y a déviation de la loi de Curie-Weiss. Dans ce domaine, les permittivités sont de l'ordre de 5000 à 1 kHz. Par ailleurs, les paramètres caractéristiques (TAB. VIII) montrent clairement la présence de transitions de phase diffuses dans l'intervalle $0,30 \leq y \leq 0,40$.

Tableau X: Caractéristiques relaxeurs de céramiques de formule Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃[10]

Y	$\Delta\epsilon'_r / \epsilon'_r$	T _m (K)	ΔT_m (K)
0,30	0,19	240	6
0,35	0,43	200	10
0,40	0,56	190	16

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons réexaminé quelques compositions Ba (Ti_{1-y}Zr_y) O₃ dans l'intervalle de composition : $0,25 \leq y \leq 0,40$.

Les investigations par DRX et MEB laissent apparaître les observations suivantes :

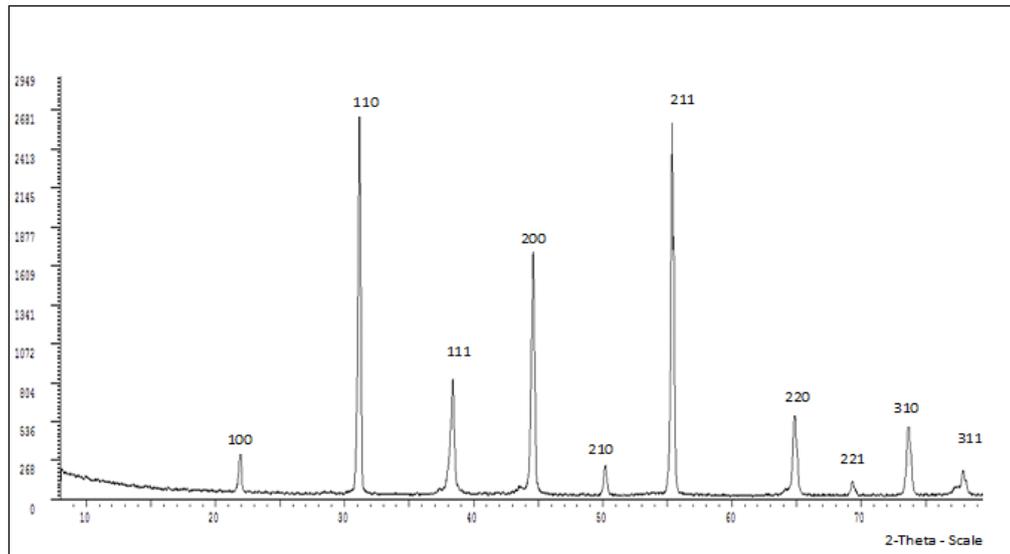
- Les solutions solides obtenues sont parfaitement pures. Les diffractogrammes correspondant sont constitués d'une phase unique de type pérovskite et comparable à la variété cubique de BaTiO₃ (Fig.20).
- Les diagrammes relatifs à ces solutions solides ont été indexés par isotype à la phase cubique de BaTiO₃ en utilisant le programme Dhkl. Après un calcul approché, les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel AFDAR [3].
- La figure 21 montre l'évolution des paramètres de maille (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition. Le remplacement de l'ion Ti⁴⁺ par l'ion Zr⁴⁺ entraîne une augmentation des paramètres de maille et du volume. Cette extension de la maille est liée à la forte taille de Zr⁴⁺ comparativement à celle de Ti⁴⁺ ($r_{Zr^{4+}} = 0,720 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ en coordination 6 [4]).
- La microscopie électronique à balayage nous a permis de rendre compte que la synthèse de nos produits s'est déroulée dans de bonnes conditions. Nous observons une microstructure relativement dense et peu homogène. La taille des grains varie entre 0,2 et 3 μm (Fig. 22). Par ailleurs, les plus grandes tailles sont obtenues pour les compositions à fortes valeurs de y. Ceci est en accord avec la difficulté de substitution de Ba²⁺ par Zr⁴⁺ pour des valeurs de y supérieures à 0,4.

Les mesures diélectriques ont donné les résultats reportés sur les figures 23 et 24. Celles-ci illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) pour les solutions solides de compositions $y = 0,35$ et $y = 0,40$.

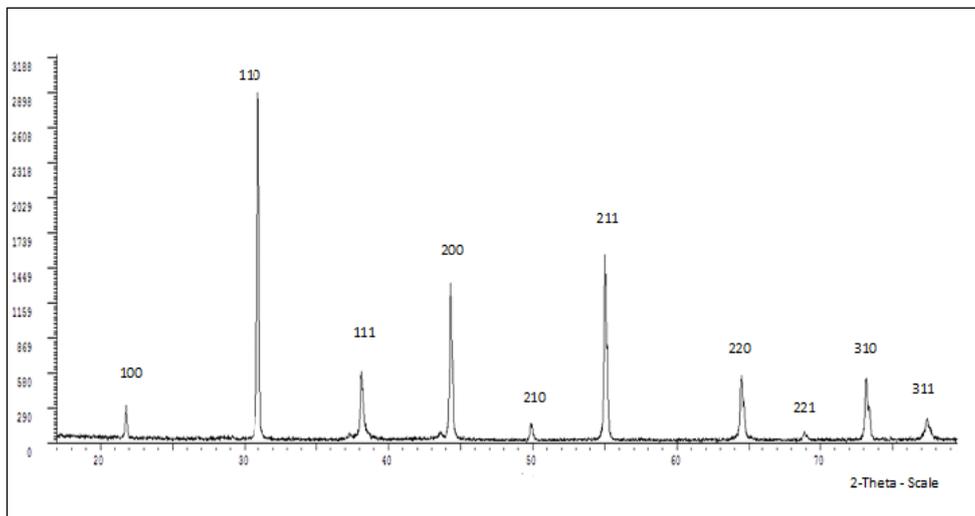
Un seul pic diffus apparaît, dont la température du maximum de permittivité (T_m) augmente avec la fréquence. Cette dispersion en fréquence ne se manifeste que dans la phase ferroélectrique : quand la fréquence croît, ϵ'_r diminue et ϵ''_r augmente et les températures de $\epsilon'_{r(\text{max})}$ et $\epsilon''_{r(\text{max})}$ augmentent. Nous observons également une dispersion plus importante lorsque les taux de

substitution sont plus élevés : ΔT_m varie de 6 K (pour $y = 0,30$) à 16 K (pour $y = 0,40$) [2]. Dans le cas de nos compositions ΔT_m varie de 5 K (pour $y = 0,30$) à 30 K (pour $y = 0,40$).

D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ (Fig. 25) présente un écart important à la loi de Curie-Weiss. La forte courbure de $1/\epsilon'_r$ autour de T_m est bien caractéristique d'une transition de phase diffuse. Toutes ces observations indiquent que les solutions solides $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ont un comportement de type ferroélectrique relaxeur.



(a)



(b)

Figure 20 : Diffractogrammes des phases $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$ (a) et $y = 0,40$ (b)

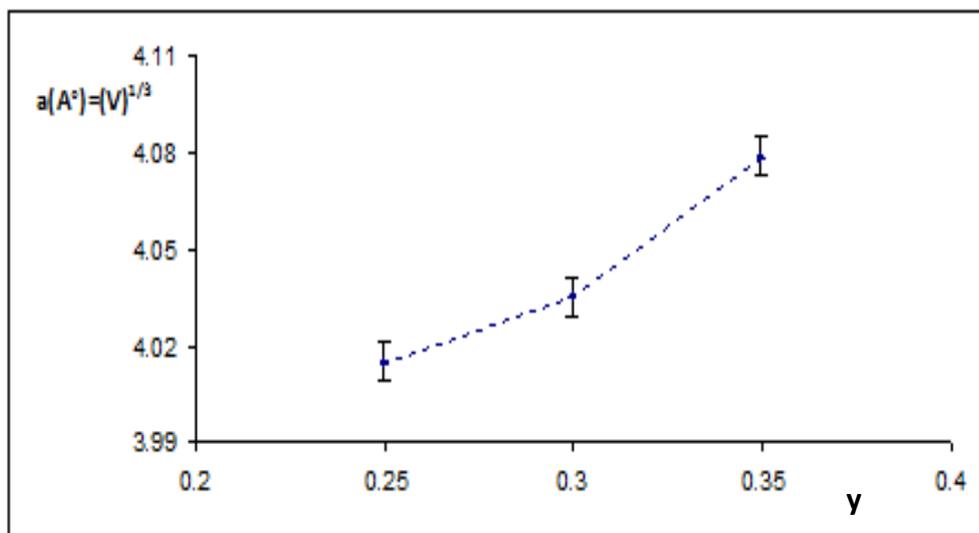


Figure 21: Evolution du paramètre et du volume de la maille en fonction de la composition dans la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$

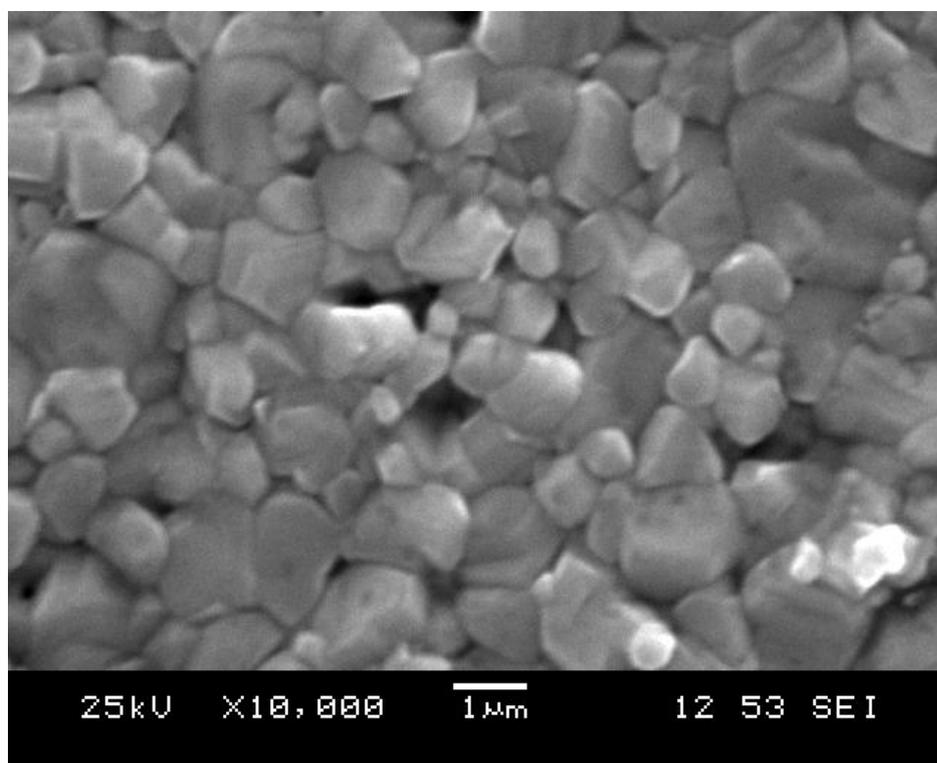
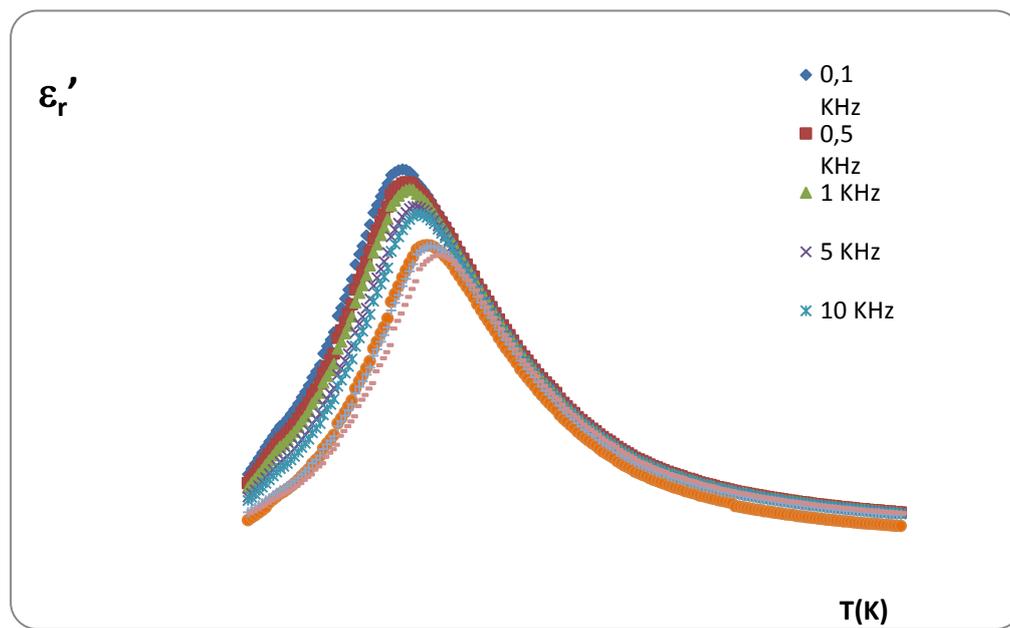
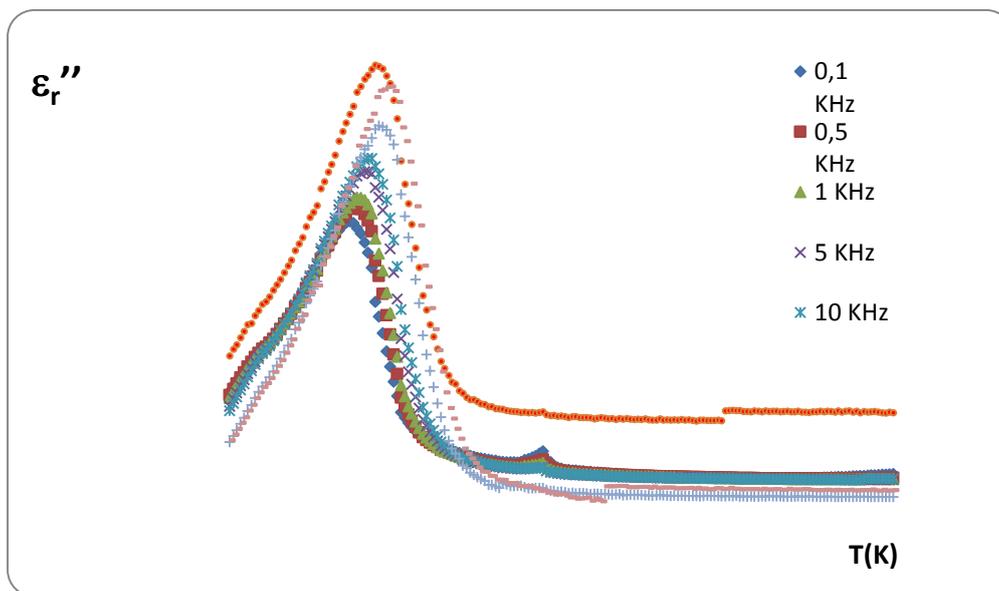


Figure 22 : Micrographie de la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$

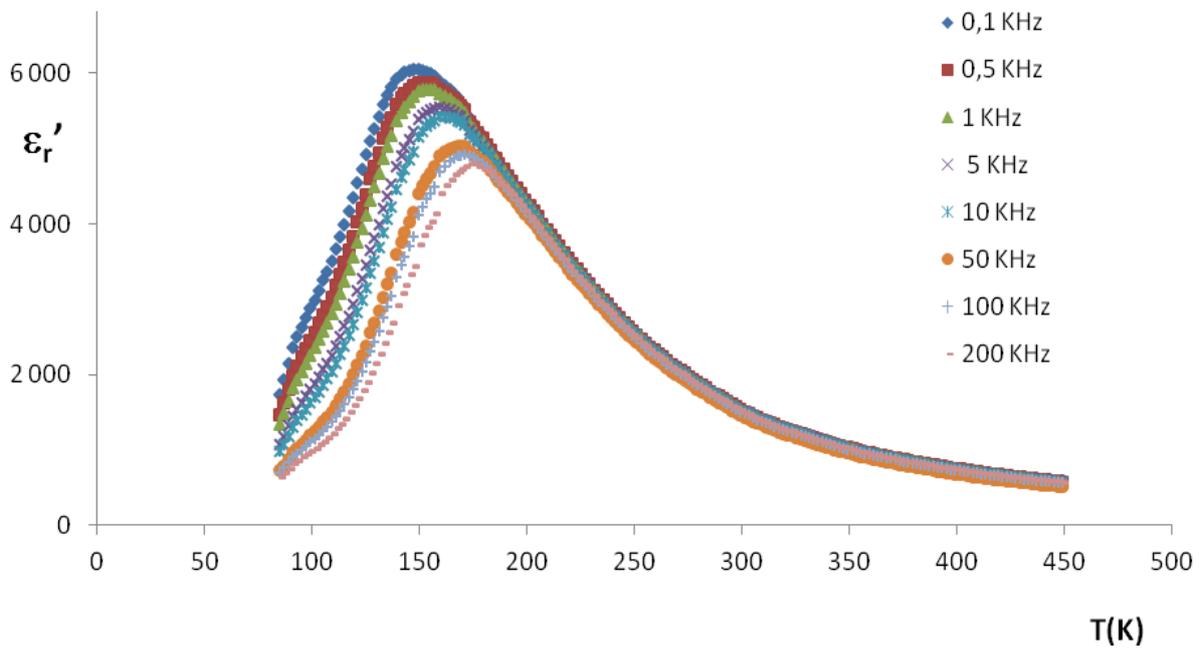


(a)

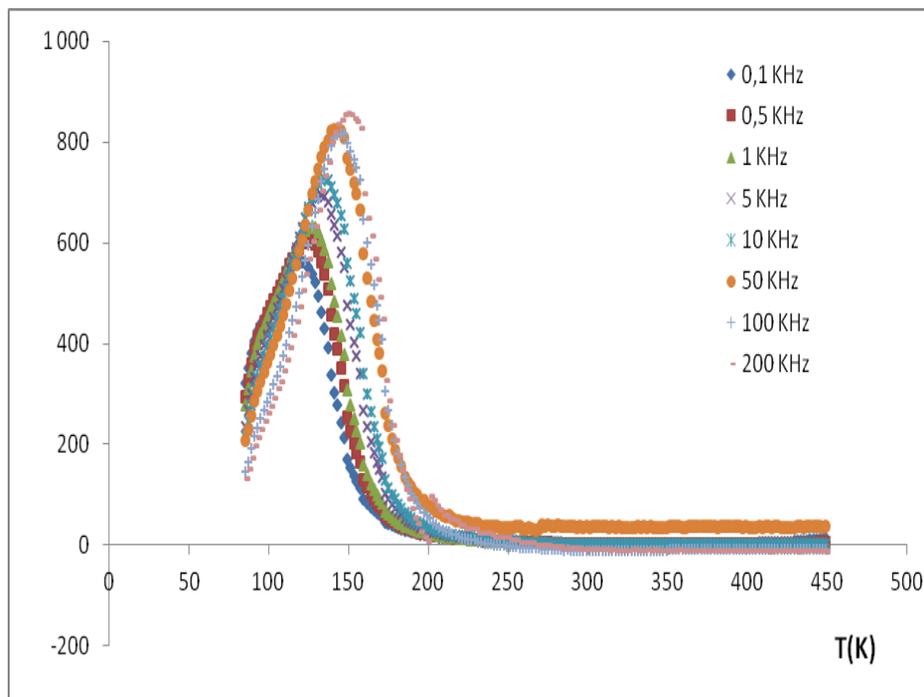


(b)

Figure 23 : Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$

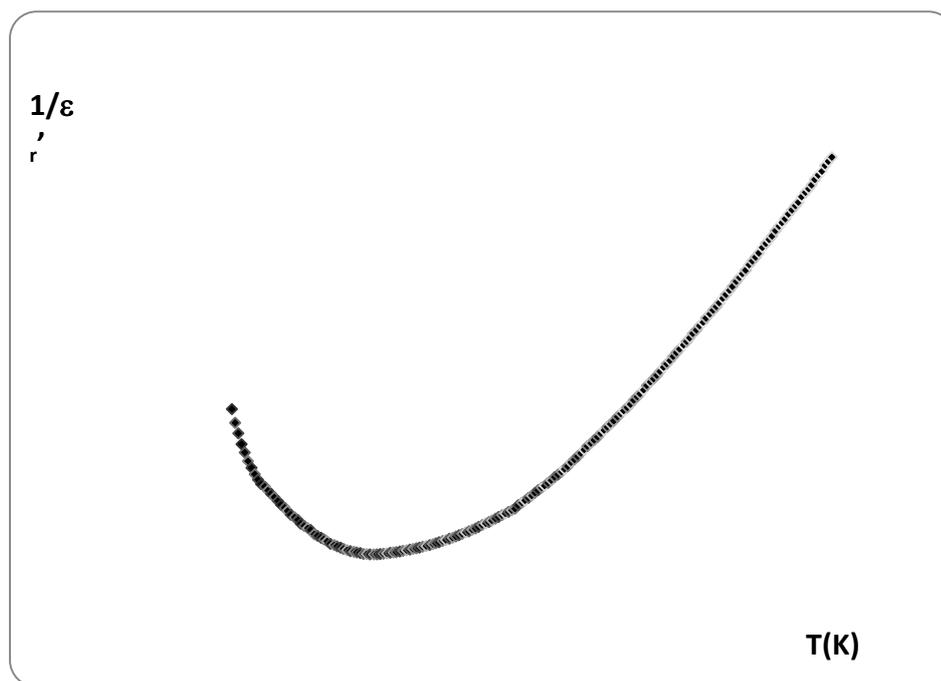


(a)



(b)

Figure 24 : Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.60}\text{Zr}_{0.40})\text{O}_3$



(a)

Figure 25 : Variation thermique de $1/\epsilon'$ pour des céramiques de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($f = 1\text{KHz}$)

III. Dégradation photocatalytique du cristal violet

Ce chapitre présente les résultats relatifs au processus de l'élimination d'un colorant cationique qui est le cristal violet (CV) par photocatalyse hétérogène. Nous décrirons l'effet des métaux leurs performances photocatalytiques sous lumière solaire en faisant varier : les concentrations de chaque métal.

Le choix de CV a été surtout dicté par le fait qu'il est très toxique et difficilement dégradable sous irradiation UV et solaire [5].

III.1. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet

Le spectre UV-Visible du CV (10^{-5}M) en milieu dilué et à pH naturel (5,8) montre l'existence de 4 bandes d'absorption d'intensité variable et localisées respectivement à 208nm ($\epsilon = 53600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), à 248nm ($\epsilon = 18600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), à 304 nm ($\epsilon = 22200 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et à 591 nm ($\epsilon = 99000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

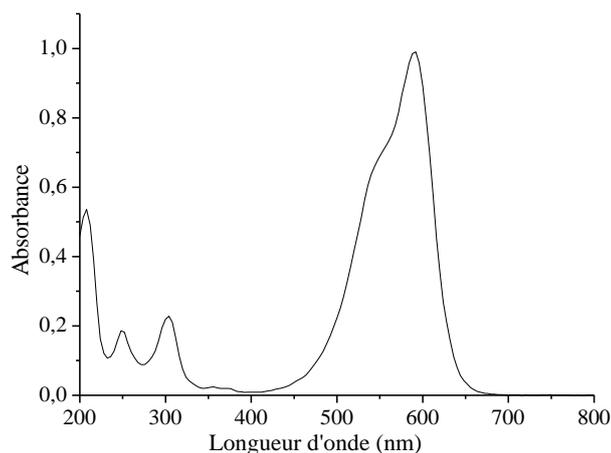


Figure 26 : Spectre UV/Visible du Cristal violet (10⁻⁵ M, pH= 5. 8)

Le pH influe sur le comportement du CV en milieu acide (pH =2,4) où nous avons remarqué un changement de couleur de la solution virant du violet au bleu violacé, un élargissement de la bande la plus intense ($\lambda=591\text{nm}$) et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. ($\epsilon=90000 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Par contre en milieu basique (pH =10), nous n'avons observé aucun changement sur la couleur ou les positions des bandes (figure (27))

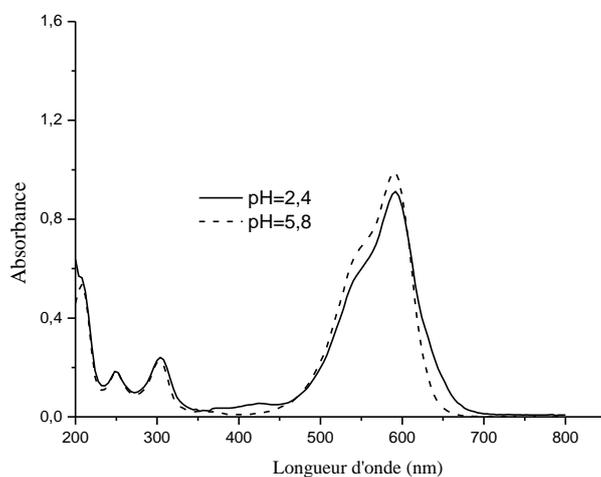


Figure 27 : influence du pH sur le spectre UV/Visible du CV (10⁻⁵ M)

Pour vérifier l'influence de la concentration du colorant sur la linéarité de l'absorbance comme le stipule la loi de Beer-Lambert, nous avons fait varier sa concentration de 4×10^{-6} à $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ à partir d'une solution mère 10^{-4} M par dilutions jusqu'aux concentrations désirées.

Nous avons remarqué que l'allure du spectre UV-Visible reste la même avec une intensité qui augmente avec l'accroissement de la concentration du CV.

A partir des spectres, nous avons reporté l'absorbance à 591 nm en fonction de la concentration de CV. Sur l'intervalle des concentrations étudiées une bonne linéarité est obtenue avec un coefficient d'absorption molaire ϵ égal à $0,7597 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ comme le montre la figure 28.

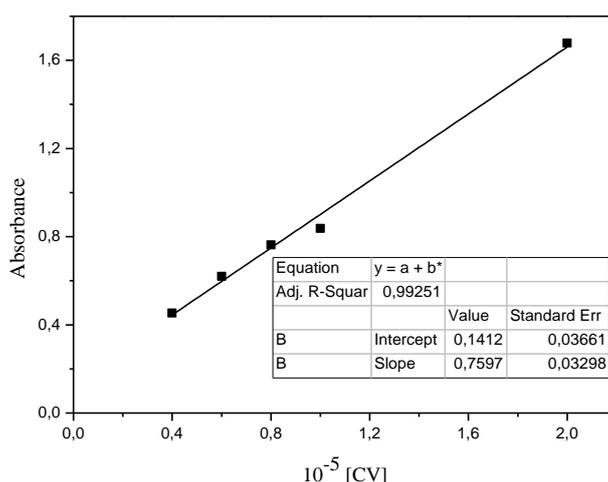


Figure 28 : Courbe d'étalonnage du CV obtenue par spectrophotométrie UV-Visible :
 $[\text{CV}]_0 = 4 \times 10^{-6} \text{ M} - 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH= 5,8.

❖ Stabilité du CV à l'obscurité

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de (10^{-5}M) de CV est restée constante pendant la période des expériences. Le CV est stable après un mois et la photo transformation reste la voie principale de sa dégradation.

III.2. Photolyse (exposition à la lumière solaire)

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du CV dans nos conditions expérimentales.

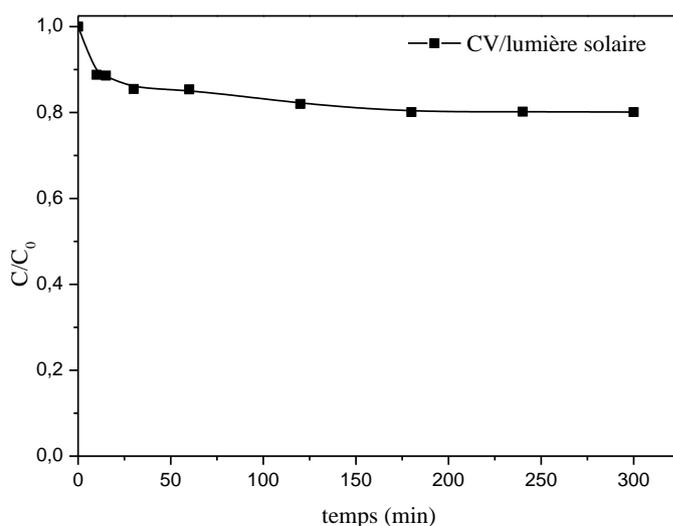


Figure 29 : cinétique de disparition du CV 10^{-5} M en présence des rayonnements solaires

D'après la figure 29 le taux de dégradation du CV est de 18% au bout de 5 heures d'exposition à la lumière solaire. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption. Elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière dans le même domaine de longueur d'onde d'émission du spectre solaire et des lampes. Ce faible taux de photo dégradation est dû au fait que le CV n'absorbe que faiblement la lumière solaire.

III.3. Etude de l'équilibre d'adsorption (CV / $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$)

L'adsorption à la surface du catalyseur est généralement l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse [6,7]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux HO^{\bullet} peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants à la surface [8, 9]. L'estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur, peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique du polluant. Pour se faire, des suspensions $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$ / CV ($1g.L^{-1}-10^{-5}M$) ($0,25 \leq y \leq 0,4$) ont été agitées pendant 2 heures à température ambiante, Les réactions ont systématiquement été conduites à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction de photolyse.

Tableau XI : Taux d'adsorption après 120 minutes

y	0,25	0.30	0.35	0.4
Taux d'adsorption %	35	18	12	19

D'après le tableau, Le CV ne s'adsorbe que faiblement sur $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$ pour les différents y .

Après 120 minutes de traitement, le taux d'élimination du CV par adsorption le plus élevé est de 35 % lorsque $y=0,25$.

III.4. Photo dégradation de CV en présence de $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$

La figure 30 présente l'évolution de la concentration de CV ($10^{-5}M$) en fonction du temps pour les différents catalyseurs synthétisés

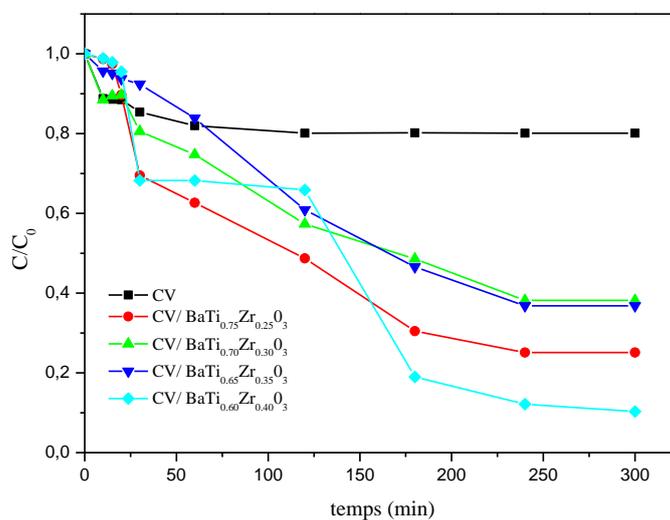


Figure 30 : Cinétiques de photo dégradation du CV ($10^{-5}M$) en présence de $Ba_{1-y}Zr_yTiO_3$ ($0,25 \leq Y \leq 0,40$)

L'ajout de $\text{Ba}_{1-Y}\text{Zr}_Y\text{TiO}_3$ au système CV/lumière solaire provoque une forte amélioration du taux de la dégradation comparativement à la photolyse. Il est à noter que l'activité change de manière significative avec Y pour la pérovskite $\text{Ba}_{1-Y}\text{Zr}_Y\text{TiO}_3$ et montre un maximum d'activité lorsque $Y = 0,4$. 90% de CV ont été disparus au bout de 5 heures d'irradiation solaire. Cette dégradation est due au recouvrement entre le spectre d'absorption de $\text{Ba}_{1-Y}\text{Zr}_Y\text{TiO}_3$ et le spectre d'émission solaire ($\lambda > 290 \text{ nm}$) indiquant ainsi la capacité de BST à photo induire la dégradation du colorant sous irradiation solaire. En effet, l'absorption de la lumière par les particules de

$\text{Ba}_{1-Y}\text{Zr}_Y\text{TiO}_3$ donne naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du CV en solution.

Références bibliographiques

- [1]. See Kai, al. J physical. Cham 97, 2368 (1993)
- [2].J. Ravez et A. Simon, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 34, 1199 (1997)
- [3].R. D. Shannon, Acta Cryst, A32, 751 (1976).
- [4].S.C. Abrahams, S.K. Kurtz et J.B. Jamieson, Phys. Rev. , 172, 551 (1968)
- [5].S. Aliouche et K. E. Djebbar, "Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV)," Université frères Mentouri Constantine 1.
- [6].J. Wu, M. Muruganandham, J. Yang, and S. Lin, "Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH," Catalysis Communications, vol. 7, pp. 901-906, 2006.
- [7].M. Muruganandham, N. Shobana, and M. Swaminathan, "Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 246, pp. 154-161, 2006.
- [8].U. Schwertmann, "The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals," in Advances in soil science, ed: Springer, 1958, pp. 171-200.
- [9].H. H. Huang, M.-C. Lu, and J.-N. Chen, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides," Water Research, vol. 35, pp. 2291-2299, 2001.

Conclusion & Perspectives

Conclusion & Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons préparé par voie solide, diverses compositions dérivées de BaTiO_3 de formules $\text{A}(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A}' = (\text{Ba: alcalino-terreux ou terres rares; B}' = \text{Zr: éléments de transitions})$). Les céramiques correspondantes ont été élaborées par frittage à haute température. Cette étude a été menée en opérant par des substitutions homovalentes et/ou hétérovalentes en site octaédrique (B) et/ou dodécaédrique (A) de la pérovskite BaTiO_3

- L'étude radio cristallographique sur poudre à température ambiante a permis de contrôler la pureté des différentes solutions solides et de limiter leurs domaines d'existence. A température ambiante, toutes les réflexions apparaissant dans les diffractogrammes s'indexent par isotypie à BaTiO_3 . Toutefois, il est à noter que :

- les réflexions relatives aux phases présentant un comportement ferroélectrique relaxeur s'indexent dans la symétrie cubique

En effet, la symétrie cubique observée est caractéristique des ferroélectriques relaxeurs dont les structures cristallines des phases haute température et basse température sont indiscernables par DRX classique.

- L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de s'assurer de l'homogénéité et de la conformité de la composition chimique des phases obtenues. Cette étude a permis également de sélectionner les conditions optimales de frittage.

Les caractéristiques diélectriques ont été déterminées puis reliées à la nature et à la taille des cations substitués. Dans ces céramiques, la réponse diélectrique indique un comportement FR avec une diminution de la température de transition et de la constante diélectrique.

Ces matériaux ont été testés en tant que photo catalyseurs pour la dégradation du cristal violet. Un tel composé est nocif à l'environnement en raison de sa toxicité et de sa faible dégradation sous irradiation UV et solaire.

La photo activité de chaque catalyseur (semi-conducteur) est définie comme étant l'aptitude à dégrader une molécule organique en solution aqueuse. Un semi-conducteur doit posséder certaines propriétés spécifiques pour pouvoir être utilisé en tant que photo catalyseur :

- ✓ Avoir une largeur de bande interdite la plus faible possible afin d'absorber le plus de photons possibles ; d'autant plus que le visible représente 40% du rayonnement solaire sur Terre,
- ✓ Être stable chimiquement en milieu aqueux dans le noir et sous illumination.

Les résultats obtenus sont satisfaisants, l'ajout de $\text{BaTi}_{1-Y}\text{Zr}_Y\text{O}_3$ améliore fortement la cinétique de photo dégradation. La valeur optimale de Y, qui donne l'activité la plus élevée dans le système est $Y=0,4$.

RESUME

Les matériaux ferroélectriques actuellement utilisés sont des céramiques à base de plomb. De tels composés sont nocifs à l'environnement en raison de la toxicité et de la volatilité de l'oxyde de plomb. Notre travail intervient dans le cadre de la protection de l'environnement. Dans cet esprit de nouveaux matériaux sans plomb dérivés de $BaTiO_3$, par des substitutions cationiques en site dodécaédrique ont été examinés. La présente étude concerne des compositions relativement proches de $BaTiO_3$. Ainsi, nous avons élaborés les composés $BaTi_{1-y}Zr_yO_3$ ($0.25 \leq Y \leq 0,40$). Les synthèses ont été réalisées par réaction à l'état solide. La pureté des phases obtenues a été contrôlée par DRX, mesures diélectriques en température et en fréquence respectivement dans les gammes 77-400 K et 10^2 - 2.10^5 Hz. Par ailleurs, l'activité photocatalytique des composés $BaZr_{1-y}Ti_yO_3$ a été étudiée en utilisant le cristal violet (CV), un colorant cationique, comme polluant modèle. Les résultats obtenus ont montré que le taux de dégradation de CV seul est seulement de 18% au bout de 5 heures d'exposition à la lumière solaire. Cependant l'ajout de $BaZr_{1-y}Ti_yO_3$ améliore la cinétique de photo dégradation. Il est à noter que l'activité change de manière significative avec x pour la pérovskite $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ et montre un maximum d'activité lorsque $Y = 0,40$. 90% de CV ont été disparus au bout de 5 heures d'irradiation solaire.

ABSTRACT

The ferroelectric materials currently used are lead-based ceramics. Such compounds are harmful to the environment due to the toxicity and volatility of lead oxide. Our work is done in the context of the protection of the environment. In this spirit new lead-free materials derived from $BaTiO_3$, by cationic substitutions in dodecahedral site were examined. The present study concerns compositions relatively close to $BaTiO_3$. Thus, we developed the compounds $BaTi_{1-y}Zr_yO_3$ ($0.25 \leq Y \leq 0,40$).

The syntheses were carried out by reaction in the solid state. The purity of the phases obtained was checked by XRD. dielectric measurements in temperature and frequency respectively in the ranges 77-400 K and 10^2 - 2.10^5 Hz. Furthermore, the photocatalytic activity of $BaZr_{1-y}Ti_yO_3$ was studied using crystal violet (CV), a cationic dye, as a model pollutant. The results obtained showed that the rate of degradation of CV alone was only 18% after 5 hours of exposure to sunlight. However, the addition of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ improves the kinetics of photodegradation. It should be noted that the activity changes significantly with x for perovskite $BaZr_{1-y}Ti_yO_3$ and shows a maximum activity at $Y = 0.4$. 90% of CV were disappeared after 5 hours of irradiation solar.

المخلص:

المواد الحديدية التي تستخدم حالياً هي السيراميك القائم على الرصاص، هذه المركبات مضرّة بالبيئة بسبب سمية وتطاير أكسيد الرصاص. عملنا يدخل في إطار حماية البيئة. في هذا الدراسة تم اختبار مادة جديدة خالية من الرصاص، مشتقة من $BaTiO_3$ ، بواسطة بدائل موجبة في الموقع دوديكايدرال. تتعلق الدراسة الحالية بالتركيبات القريبة نسبياً من $BaTiO_3$ ، و بالتالي قمنا بتطوير المركبات التالية: $BaTi_{1-y}Zr_yO_3$ ($0.25 \leq y \leq 0,40$)

اجريت التركيبات بواسطة تفاعل في الحالة الصلبة، تم فحص نقاوة الأطوار المتحصل عليها بواسطة تحليل DRX، قياس العزل الكهربائي عند درجة حرارة وتردد على التوالي في المجالين 77-400 K و 10^2 - 2.10^5 Hz. تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي باستخدام الكريستال البنفسجي كملون نموذجي، CV صبغة كاتيونية، كنموذج ملوث اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان معدل ازالة لون الكريستال البنفسجي وحده كانت 18% فقط بعد 5 ساعات من التعرض للأشعة الشمسية. الا ان اضافة $BaSr_{1-x}Ti_xO_3$ يحسن من حركية التحليل الضوئي. وتجدر الإشارة الى ان النشاط يتغير بشكل كبير مع X للبيروفسكيت $BaSr_{1-x}Ti_xO_3$ و يظهر ان افضل قيمة ل y تساوي 0,4. حيث تم ازالة 90% من الملون بعد 5 ساعات من التعرض للأشعة الشمسية