



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BEN YAHIA –JIJEL

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER II

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

***Synthèse et caractérisation de matériaux à propriétés
ferroélectriques et application photocatalytique***

Réalisé par :

♥Amina Sadoud

♥Fatima Bouatam

Soutenu : le 03 /07/2022, devant le jury composé de :

M^r H. LAHMAR	MCA	à l'U. de Jijel.	Président
M^{me} N. BOUTAL	MCB	à l'U. de Jijel.	Encadreur
M^{me} S. BENSAM	MAA	à l'U. de Jijel.	Examinatrice
M^{elle} W. REMACHE	MCA	à l'U. de Jijel.	Co-encadreur

Année universitaire : 2021/ 2022

Remerciements

Nous remercions, tout d'abord, Allah le tout grand puissant de nous avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté de compléter à bien ce modeste travail.

L'ensemble de ce travail s'est déroulé au laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Jijel.

*Nous remercions notre vertueuse Madame **BOUTAL Naima**, maître de conférences B à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia pour avoir supervisé notre mémoire de recherche et pour ses précieux conseils scientifiques, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements vont à Mademoiselle **WASSILA Remache**, maître de conférences A à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia, qui a contribué à ce travail de recherche avec son expertise sur les applications photocatalytique. Sa disponibilité, son aide, ses conseils.*

*Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Seddik Ben Yahia – Jijel, **M^r H. Lahmer**, Maître de conférences (A), pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury de sentence.*

*Nous tenons à remercier Madame **S. Bensam** maitre-assistant (A) à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel, qui a bien voulu examiner ce travaille.*

Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de chimie de département des Sciences de la Matière, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition pour mener à bien ce travail.

Ainsi que l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de physique.

Nous avons également une dette de reconnaissance envers tous les enseignants de département chimie qui nous ont suivis durant notre cycle d'étude.

Enfin, nous aimerons faire une mention spéciale à nos amis et collègues de la promo 2021/2022 chimie des matériaux.

Merci sincèrement.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

*A mes chères **mère** et **grand-mère**, la source de tendresse et d'amour, qui ont été toujours près de moi pendant toutes ces années d'études, qui m'ont entourée avec leur conseils utiles et lumineux ;*

*A mon cher **père Abbas**, 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 **Imen, Sara**, pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral ;*

*A mes chers frères, **Hamza, Antar, Ali, Seif Eddine, Chems Eddine** pour leur appui et leur encouragement ;*

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

*A ma copine **Mouna** ;*

*A mes très chères copines **Selma, Mona, Asma, Sisem** ;*

*A tous mes amis **Farhat, Cherif, Oussama, Haroun, Yasser, Igor** ;*

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

Tima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A ma chère **mère**, 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**, 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, **Hiba, Nedjma**, pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral ;*

*A mes chers frères, **Zaki, Mohamed, Karim**, pour leur appui et leur encouragement ;
A toute ma famille et la famille **Belhouari** pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire ;*

*A ma copine **Tima** ;*

*A mes très chères copines **Mouna, Imen, Asma ; raouia** ;*

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

Amina

Table de matière

Introduction générale..... 1

Références bibliographiques

Chapitre I:

Notions fondamentales sur les ferroélectriques

I- Définitions 3

 I.1 Isolants et diélectrique 3

 I.1.1 Isolant..... 3

 I.1.2 Diélectriques 3

 I-2 Polarisations..... 4

 I-2-1 Polarisation électronique 4

 I.2.2 Polarisation ionique..... 4

 I.2.3 Polarisation dipolaire 5

 I.2.4 Polarisation interrassiale..... 5

 I.3 Capacité et Permittivité..... 7

 I.3.1 Capacité..... 7

 I.3.2 Permittivité..... 7

 I.4 Conductivité..... 8

II- Diélectriques à propriétés non linéaires..... 8

 II.1 Caractéristiques électriques des matériaux ferroïques 8

 II.1.1 Polarisation spontanée 8

 II.1.2 Cycle d'hystérésis..... 8

 II.1.3 Température de Curie et transition de phase 9

 II.1.4 Relaxation diélectrique 10

 II.2 Caractéristique de symétrie des matériaux ferroïques 10

 II.3 Aspects structuraux des transitions de phase 12

 II.4 structure en domaines 13

 II.5 Ferroélectrique relaxeurs 14

 II.5.1 Ferroélectriques classiques 14

 II.5.2 Ferroélectriques relaxeurs..... 15

 II.5.3 Comparaison F.R-F.C 16

 II.5.4 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.....	23
IV – Traitement des eaux par photocatalyse solaire.....	25
IV.1 Colorants et contamination des eaux.....	25
IV.2 Terme de photo-catalyse.	26
IV.3 Rappels sur les structures électroniques des solides	27
IV.4 Interaction entre lumière et semi-conducteur.....	27
IV.5 Principe de la photocatalyse.....	30
IV.6 Facteurs influençant le processus photocatalytique	32
IV.6.1 Masse du photocatalyseur	32
IV.6.2 Concentration du polluant.....	32
IV.6.3 Influence de la longueur d'onde	33
IV.6.4 Influence de la température.....	33
IV.6.5 Influence du flux lumineux	33
IV.6.6 Influence de la taille des particule.....	33
IV.7 Applications de la photocatalyse.....	34
IV.8 Avantages de la photocatalyse sur l'environnement et l'économie	34

Références bibliographiques

Chapitre II :

Partie Expérimentale

I-Synthèse des céramiques.....	35
II-Choix de la méthode.....	35
III-Préparation des échantillons	36
III.1 Choix des précurseurs et des conditions de synthèse	36
III.2 Préparation des poudres.....	37
III.3 Mélange et broyage	39
III.4 Calcination des poudres.....	39
III.5 Mise en forme.....	40
III.6 Frittage des céramiques	41
IV- Techniques d'analyse.....	41
IV.1. DRX sur poudres.....	41
IV.2. Mesures diélectriques.....	42
V. Tests expérimentaux de photocatalyse	43
VI. Méthode d'analyse	44
VI.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	44
VII- Structure chimique et propriétés du cristal violet	47

VII.1. Structure chimique	47
VII.2. Choix du colorant.....	47
VII.3. Propriétés physico-chimiques du cristal violet	47

Référence bibliographique

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction	49
I- Le système $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.3})O_3$	50
I-1 Analyse par DRX.....	50
I-2 Mesures diélectriques	51
II- Le système $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$.....	56
II-1 Analyse par DRX	56
II.2. Mesures diélectriques	57
III. Dégradation photocatalytique du cristal violet.....	61
III.1. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet.....	62
III.2 Courbe d'étalonnage.....	63
III.3 Dégradation du cristal violet dans différentes conditions	64
III.4. Photodegradation de CV en présence des solutions solides dérivés de $BaTiO_3$	66
Références bibliographiques	
Conclusion Générale	69

Liste des figures

Chapitre I:

Notions fondamentales sur les ferroélectriques

Figure I.1: déformation d'une orbitale électronique	4
Figure I.2: Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique	5
Figure I.3: orientation des moments dipolaire sous l'action du champ électrique	5
Figure I.4: représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains	6
Figure I.5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [8].....	9
Figure I.6: Le cycle d'hystérésis à différentes températures[10].....	9
Figure I.7 : Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de BaTiO ₃ . Le déplacement relatif des ions Ti ⁴⁺ et O ²⁻	13
Figure I.8 : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.....	14
Figure I.9: Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique poly cristalline.....	14
Figure I.10 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)	15
Figure I.11: 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
Figure I.12: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique	17
Figure I.13: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un Ferroelectrique Classique.	18
Figure I.14: 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
Figure I.15 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon''_r$ dans le cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.	19
Figure I.16 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.....	19
Figure I.17 : Structure pérovskite	22
Figure I.18 : Enchainement d'octaédrique d'atome d'oxygène.....	22
Figure I.19 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre ...	22
Figure I.20 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)	24
Figure I.21 : Etat ordonné 1 :2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés).....	24
Figure I.22 : Diagramme des bandes d'énergie : (a) S.C de type p (b) S.C de type n....	30
Figure I.23 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC).....	32

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Figure II.1 : Four programmable avec cycle thermique de la calcination. 39

Figure II.2: Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques. 40

Figure.II.3 : Schéma du dispositif pour les mesures diélectriques 43

Figure II.4 : Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau 45

Figure II.5: Spectromètre UV-visible de type "PerkinElmer UV Lambda 25" 47

Chapitre III :

Résultats et discussions

Figure III.1 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température. 49

Figure III.2: Diffractogrammes d'une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$. 51

Figure III.3: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,025$ 53

Figure III.4: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,05$ 54

Figure III.5: Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour les phases $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ (a) $x=0,025$, (b) $x=0,05$, $f=1$ KHz. 55

Figure III.6: évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité. 56

Figure III.7: Diffractogramme d'une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ $x=0.025$ et (b) $x=0,05$ 57

Figure III.8: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,025$ 59

Figure III.9: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,05$ 60

Figure III.10 : Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour la phase $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,025$, $f=1$ KHz. 60

Figure III.11 : Evolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité pour la phase $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,025$ 61

Figure III.12: Spectre UV/Visible du Cristal violet (10^{-5} M, $pH= 5.8$)..... 62

Liste des tableaux

Chapitre I : Notions fondamentales sur les ferroélectriques

Tableau I.1 : Différents mécanismes de polarisation.....6
Tableau I.2 : Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie.....11
Tableau I.3 : Les différents types de relaxations12
Tableau I.4 : Comparaison entre Ferroélectriques classiques et relaxeurs16

Chapitre II : Etude Expérimentale

Tableau II.1 : Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux37
Tableau II.2 : Matériel utilisée pour préparer une céramique.....37
Tableau II.3: Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du CV40

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1: Principales caractéristiques relaxeurs des compositions $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}$
 $(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O_3$56

Liste des abréviations

α	Coefficient d'absorption optique
B	potentiel de jonction
BC	Bande de conduction
BI	Bande interdite
BV	Bande de valence
BT	BaTiO ₃
BSTZ	BaSmTiZrO ₃
BSBTZ	BaSmBiTiZrO ₃
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
r_A	rayon du cation en site dodécaédrique
r_B	rayon du cation en site octaédrique
r_O	rayon ionique de l'oxygène
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 vu 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 perovskite.
- 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 ...) et application photocatalyse.
- Un troisième chapitre dans lequel nous exposons nos résultats et leurs discussions.
- Une conclusion générale

Références bibliographiques

- [1] Cross, L.E., *Relaxor ferroelectrics*. *Ferroelectrics*, 1987. **76**(1): p. 241-267.

Chapite I



I- Définitions

I.1 Isolants et diélectrique

I.1.1 Isolant

Un isolant est un matériau qui limite les échanges d'énergie entre deux systèmes. Il peut être électrique, thermique, acoustique ou mécanique.

I.1.2 Les diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique.[1]

Constante diélectrique

Aussi sous notation comme la permittivité diélectrique d'un matériau, il peut être défini comme la capacité de stockage des charges électrique à l'intérieur de ce matériau.

La capacité d'un condensateur (C_0) plan vide est donnée par la relation : [2]

$$C_0 = \epsilon_0 * S/e$$

ϵ_0 : La permittivité du vide.

S : La surface des armatures du condensateur.

e : L'épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures.

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur, sa capacité (C) devient :

$$C = \epsilon'_r * S/e$$

ϵ'_r : Constante diélectrique du matériau

La permittivité diélectrique relative (ϵ_r) est définie par :

$$\epsilon_r = C/C_0 = \epsilon'_r / \epsilon_0$$

I-2 Polarisations

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837.

On distingue plusieurs types de polarisation : électronique, ionique, dipolaire, celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation élastique (ou de résonance) et la polarisation de relaxation. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation. [3]

I-2-1 Polarisation électronique

La polarisation électronique se produit lorsque la fréquence f est inférieure à 10^{15} Hz (UV visible). Elle est engendrée par le mouvement des électrons de valence par rapport aux noyaux sous l'influence d'un champ électrique E :

$$\mathbf{P}_e = \alpha_e \mathbf{E}$$

Où α_e est la polarisabilité électronique.



Figure I.1: déformation d'une orbitale électronique

I.2.2 Polarisation ionique

Elle est due aux déplacements des cations ou des anions les uns par rapport aux autres. Cette polarisation apparaît quand $f \leq 10^{12}$ à 10^{13} Hz :

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}$$

Où α_i est la polarisabilité ionique

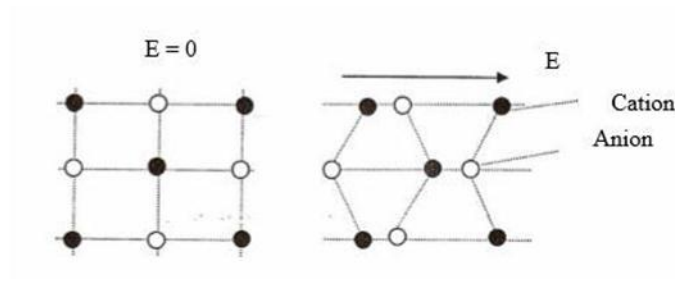


Figure I.2: Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique

I.2.3 Polarisation dipolaire

Ce mécanisme a lieu à $f \leq 10^7 \text{ Hz}$, elle provient des perturbations des dipôles ioniques ou moléculaires :

$$P_d = \alpha d E$$

Où αd est la polarisabilité dipolaire.

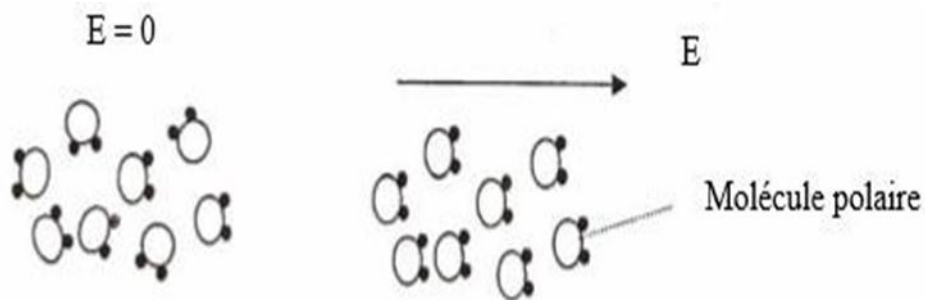


Figure I.3: orientation des moments dipolaire sous l'action du champ électrique

I.2.4 Polarisation interracial

Elle est due à l'accumulation des charges mobiles à la surface du matériau, car le mouvement de ces derniers est arrêté par des barrières physiques telles que l'interface et les joints de grains.

Dans ce cas, le domaine de f se situe entre 10^{-3} et 10^3 Hz (ondes radio).

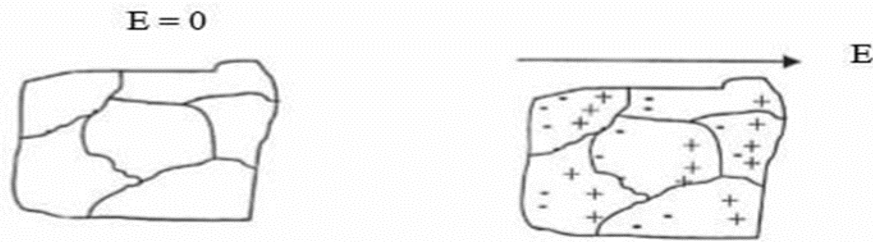


Figure I.4: représentation schématique du phénomène de dépoliarisation des grains

Tableau I.1: Différents mécanismes de polarisation [4]

Durée d'établissement	Type de polarisabilité	En absence du champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10-14 à 10-16s	Electronique	<p>nyauo</p> <p>Nuage e électronique</p>		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10-10 à 10-13s	Ionique ou atomique	<p>cation</p> <p>anion</p>		Déplacement relatif d'ions de charge opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10-9 à 10-3 s	Par orientation	<p>Molécule polaire</p>		Déplacement de dipôles permanents (molécule par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas des matériaux cristallins)
10-3 à 105 s	Charge d'espace ou Interfacial	<p>Grain</p>		Déplacement des porteurs libres qui se concentrent au défaut, lacunes, joints de grains créant une polarisation aux interfaces.

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

- **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 :

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

- **Permittivité absolue**

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{f/m}$

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

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

- **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 :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique.[5, 6]

I.4 La conductivité

La conductivité électrique σ est un paramètre important pour toutes les applications électriques surtout sous tension continue. A partir des mesures de constante diélectrique et de l'angle de perte diélectrique, d'autres paramètres électriques peuvent être obtenus. Concernant les polymères, la conductivité σ peut s'exprimer sous la forme : [7]

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

Avec :

σ : est la conductivité électrique

ω : est la pulsation.

δ : est l'angle de perte diélectrique.

ϵ : est la permittivité diélectrique.

ϵ_0 : est la permittivité du vide.

II- Diélectriques 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 Caractéristiques électriques des matériaux ferroïques

II.1.1 Polarisation spontanée

La polarisation spontanée est définie par la valeur du moment dipolaire par unité de volume, elle décroît lorsque la température augmente et s'annule au point de curie.

II.1.2 Le cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis obtenu en représentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.5). Lors d'une première polarisation, celle-ci augmente avec le champ électrique appliqué et finit par être saturée. Cette valeur de polarisation saturante P_s , est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation décroît

aussi et prend la valeur P_r quand le champ devient nul. P_r est dit polarisation rémanente ou polarisation en absence du champ extérieur. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ égal au champ coercitif E_c , nécessaire pour inverser les dipôles.

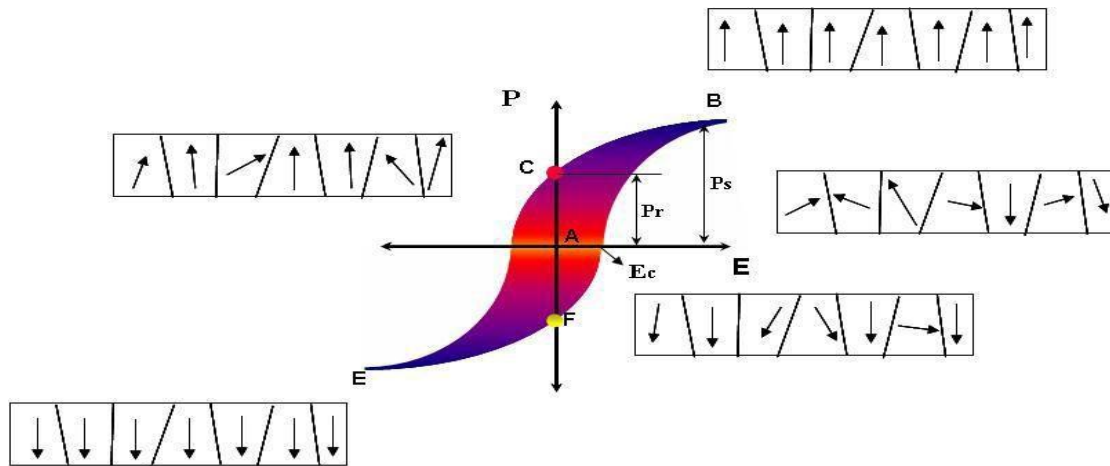


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [8]

II.1.3 Température de Curie et transition de phase

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé il existe une température nommée température de Curie notée T_C , le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique, au-dessus de cette température le matériau piézoélectrique se trouve dans un état para-électrique non polaire, le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température, plus on se rapproche de la phase para-électrique plus la polarisation spontanée est petite[9]. La Figure I.6 montre l'évolution de cycle d'hystérésis de céramique massive ferroélectrique avec la température.

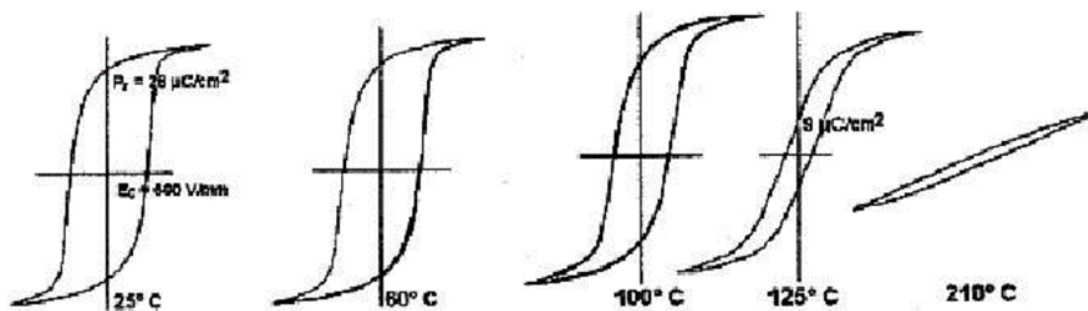


Figure I.6: Le cycle d'hystérésis à différentes températures[10].

II.1.4 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 ($f < 10^8$ 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.

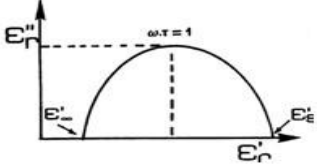
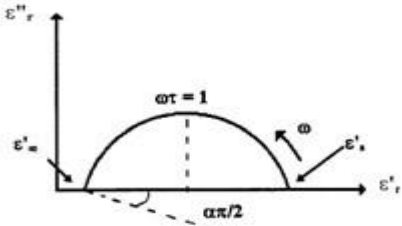
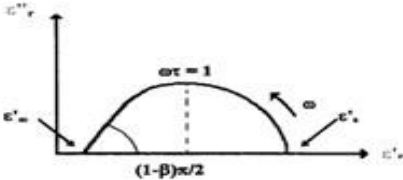
II.2 Caractéristique de symétrie des matériaux ferroïques

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 I.2.

Tableau I.2: Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie.

Système cristallin	Classe de symétrie			
	centrosymétrique		Non centrosymétrique	
	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/mmm		$\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 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 $\bar{4}3m$	

Tableau I.3 : Les différents types de relaxations

Modèle	Définition	Graphe correspondant
Modèle de Debye	Dans ce modèle, Debye considère que tous les porteurs de charges sont caractérisés par le même temps de relaxation.	Demi-cercle centré sur l'axe des abscisses 
Modèle de Cole-Cole	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.	Demi-cercle décentré sur l'axe des abscisses 
Modèle de Cole-Davidson	Dans ce modèle, Cole et Davidson proposèrent de nouvelles relations pour les permittivités qu'ils expriment en introduisant un nouveau coefficient noté β .	Demi-cercle décentré sur l'axe des abscisses 

II.3 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.

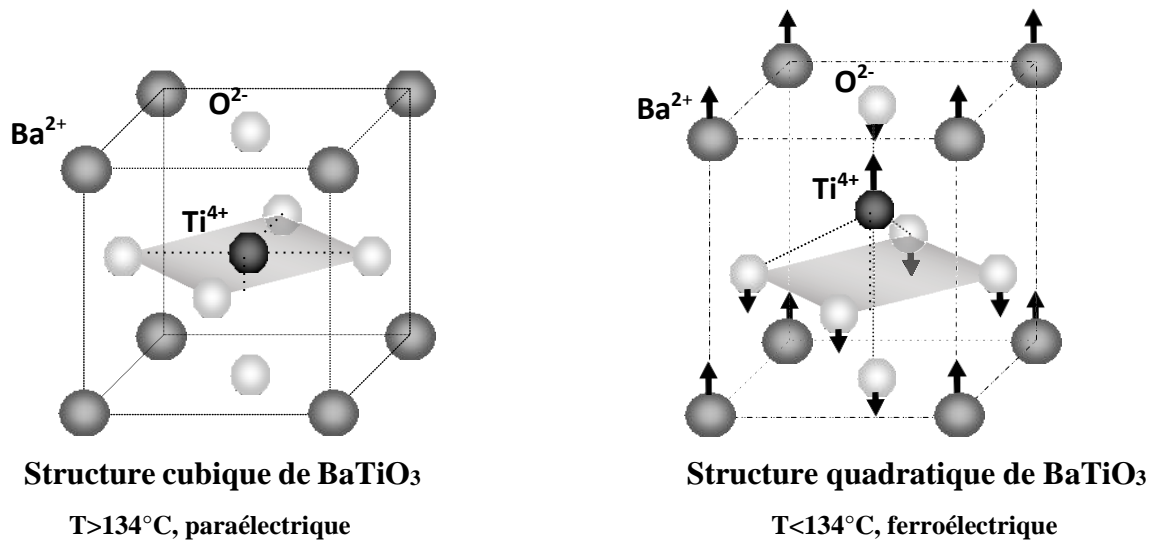


Figure 1.7 : Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de BaTiO₃. Le déplacement relatif des ions Ti⁴⁺ et O²⁻.

II.4 structure en domaines

Un cristal ferroélectrique est formé de régions homogènes appelées 'domaines' séparées par des parois ou murs de domaines[11]. Chaque domaine possède un sens de vecteur de polarisation qui est différent de celui de son voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisation de différents domaines. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions dépolariation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur. Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale[12]. Alors que, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90°(structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [13]qui se traduit par une réorientation partielle de ces domaines. La figure I.9 donne une

description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

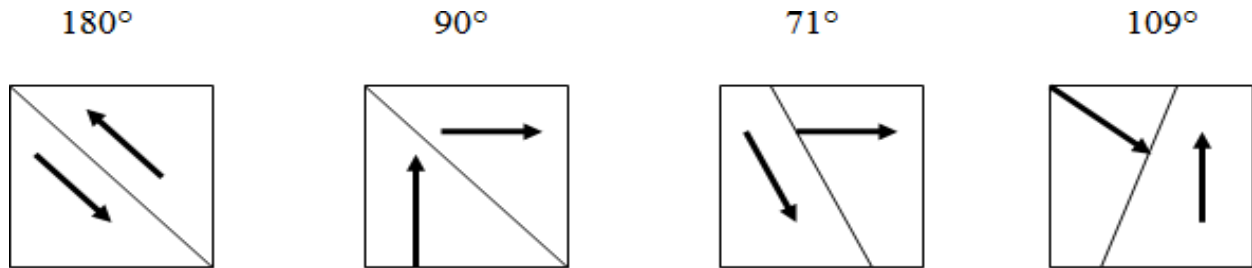


Figure I.8 : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.

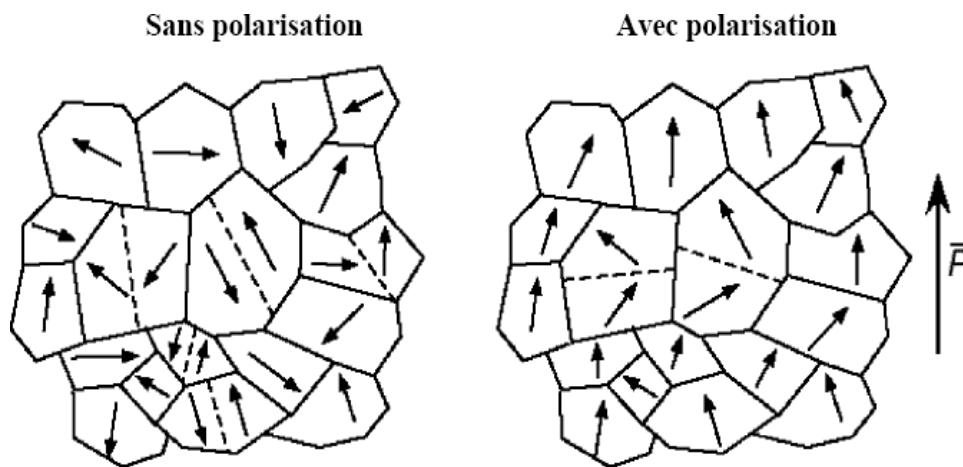


Figure I.9: Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique polycristalline.

II.5 les ferroélectrique relaxeurs

Parmi les matériaux de structure pérovskite, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition de phase et leur comportement diélectrique en fréquence, les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.

II.5.1 Ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques présentent au moins une transition de phase structurale passant ainsi d'une phase cubique paraélectrique à une phase polaire ferroélectrique. Cette transition peut être du premier ou du second ordre selon que la polarisation subit une discontinuité ou non. A la température de transition T_C la courbe de permittivité diélectrique présente un maximum étroit. Au dessus de T_C , la permittivité diélectrique suit une loi de Curie-Weiss et son maximum se situe près de la température de Curie quel que soit la fréquence de mesure.[14]

Les ferroélectriques classiques, à la chauffe, ne présentent aucune variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence (Figure I.11 (a)).

II.5.2 Ferroélectriques relaxeurs

L'effet relaxeur n'apparaît que dans les pérovskites complexes pour lesquelles les sites A ou/et B sont occupés par au moins deux cations différents. Il est caractérisé par l'existence dans un large intervalle de température d'une forte permittivité diélectrique et par une relaxation diélectrique (diminution de maximum de ϵ'_r et augmentation de la température de ce maximum T_c lorsque la fréquence de mesure augmente) dans une large gamme de fréquences. Les composés présentant l'effet relaxeur sont caractérisés, d'un point de vue structural, par un désordre des cations. Contrairement aux ferroélectriques classiques, ce composé ne présente aucune transition de phase et se caractérise par l'absence d'une polarisation macroscopique.[13]

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. La température de maximum de la permittivité (ϵ'_r) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure I.10(b)). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation.

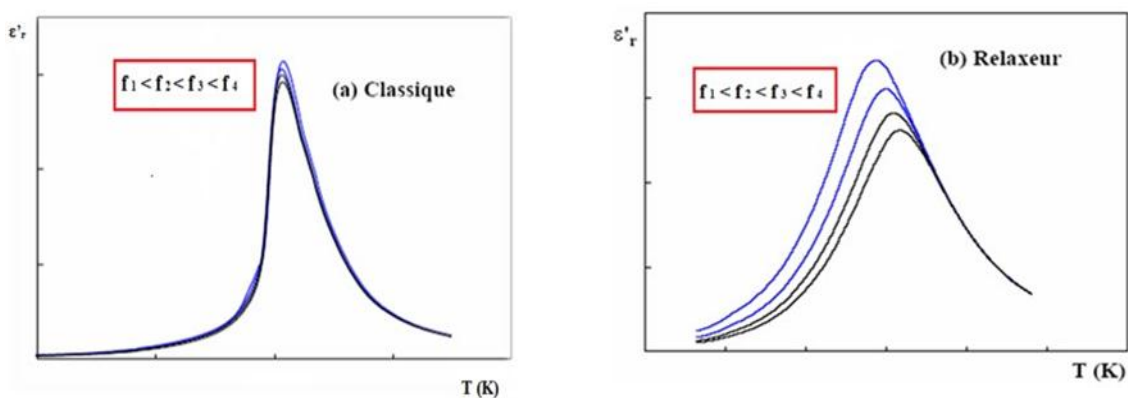


Figure 1.10 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b).

II.5.3 Comparaison F.R-F.C

Tableau I.4 : 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.	Diffuse : La permittivité reste élevée dans une large gamme de température .
Maximum de Permittivité	$\epsilon'_{r \max}$ et $\epsilon''_{r \max}$ varient peu avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$)	$\epsilon'_{r \max}$ et $\epsilon''_{r \max}$ varient sensiblement Avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$).
Température du maximum de Permittivité	$T(\epsilon'_{r \max}) = T_C$ indépendante de la fréquence : $f \uparrow T_C = C^e$	$T(\epsilon'_{r \max})$ ne correspond plus à T_C : le terme T_m est plus approprié. T_m dépend de la fréquence (dispersion en fréquence): $f \uparrow T_m \uparrow$
Polarization spontanée	Quand $T \uparrow P_S$ diminue lentement puis s'annule à T_C	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.I.10 b).
Loi de Curie-Weiss	Respectée Au-delà de T_C ϵ'_r suit la loi de Curie-Weiss [$1/\epsilon'_r = (T - T_C)/C$]: l'évolution thermique de $1/\epsilon'_r$ met en évidence une égalité entre T_0 et T_C (Figure.I.10 a)	Non valable Au-delà de T_m ϵ'_r présente un écart important à loi de Curie-Weiss. L'évolution thermique de $1/\epsilon'_r$ met en évidence une inégalité entre T_0 et T_m
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.I.10 b).	Comportement semblable à celui des F.C.
Comportement aux basses fréquences	Les parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) sont quasiment invariables (Figure.I .10 b).	Une relaxation liée à la présence de nanostructures polaires apparaît dans la phase ferro

Remarques :

* PRMS vient de l'anglais « Root Mean Square Polarisation » signifiant « racine carré moyenne de la polarisation.

* Tg que l'on note également TVF est appelée température de gel ou température de Vogel-Fulcher.

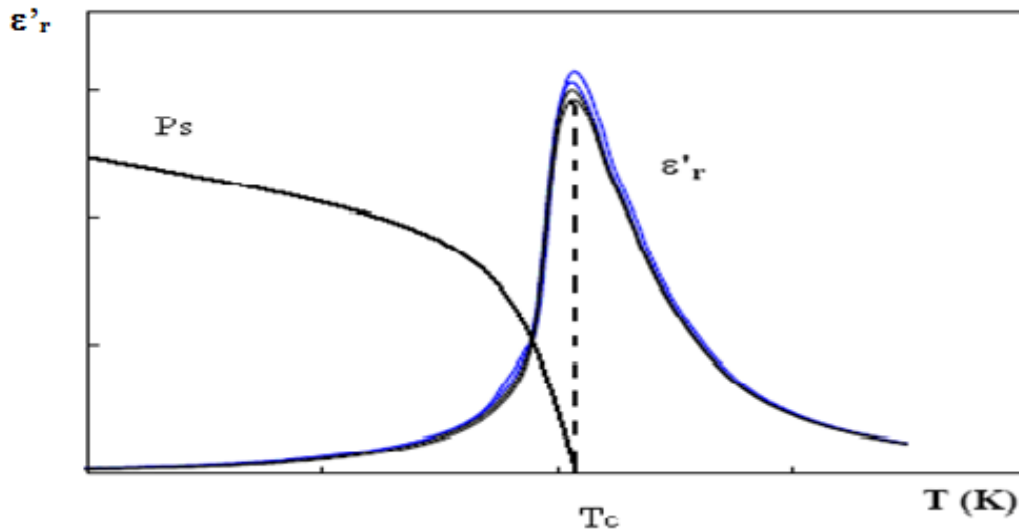


Figure I.11: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans la cas d'un Ferroelectrique Classique.

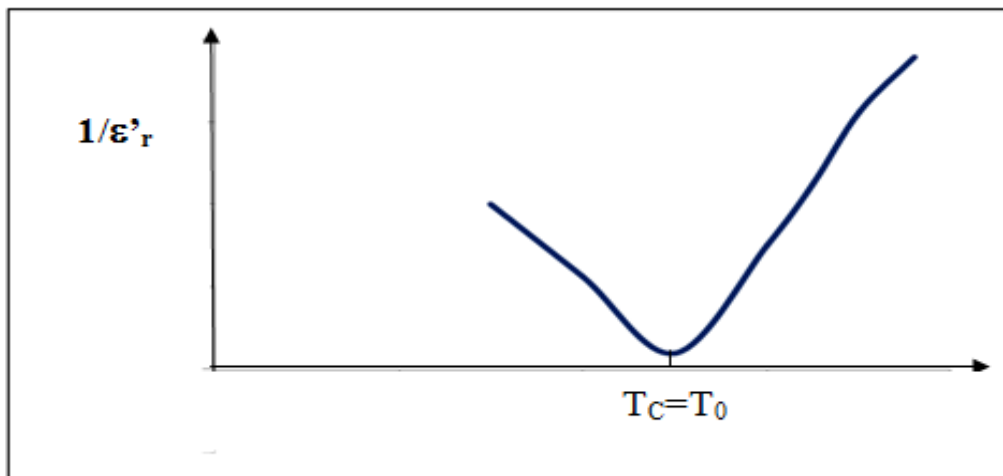


Figure I.12: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique .

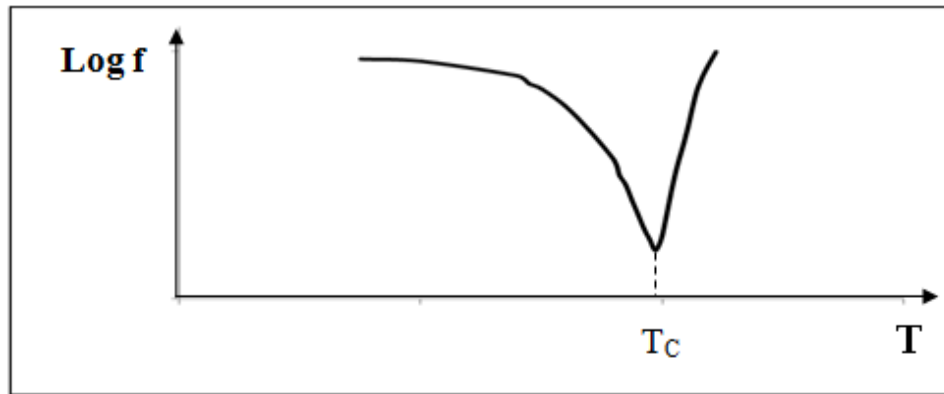


Figure I.13: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.

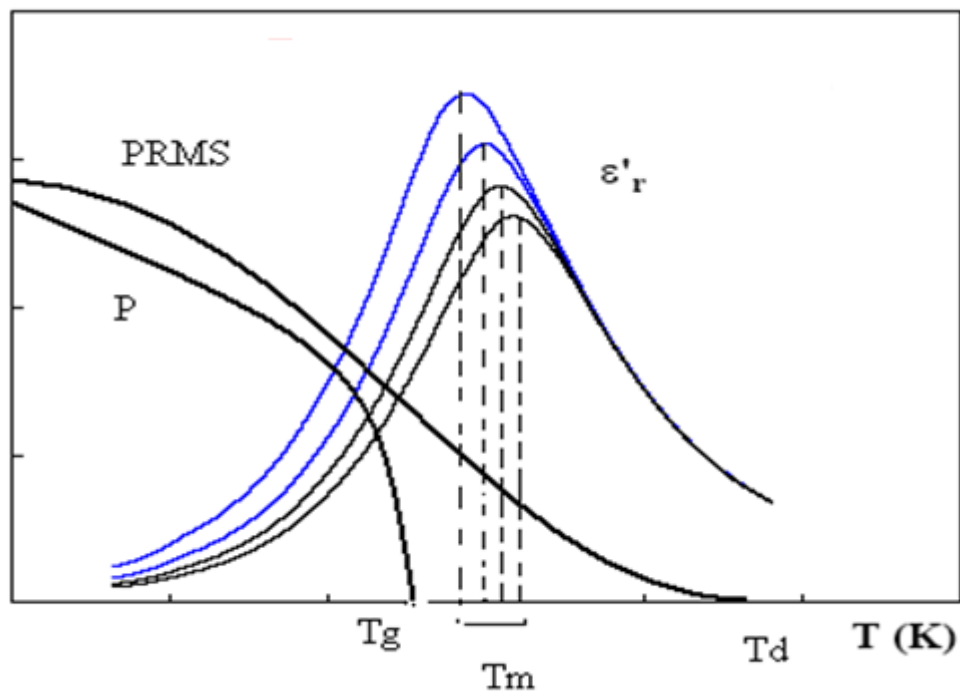


Figure I.14: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeur.

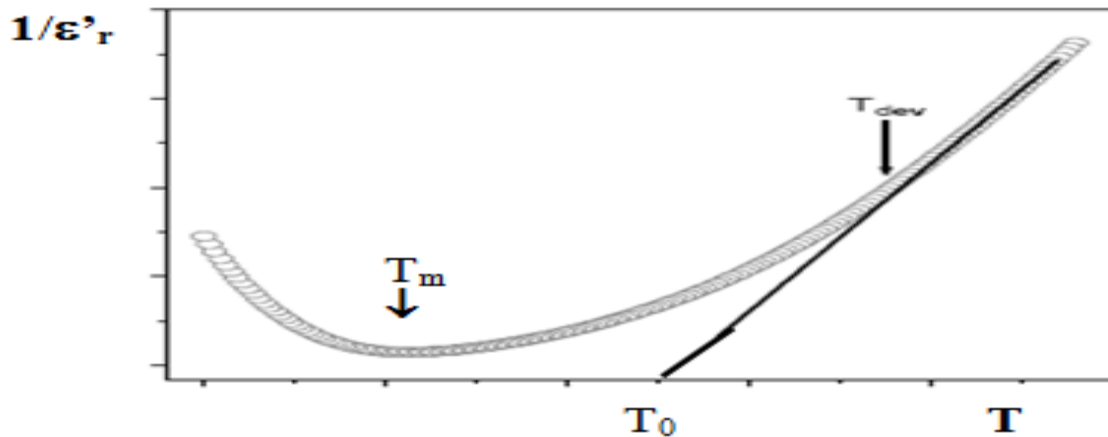


Figure I.15 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.

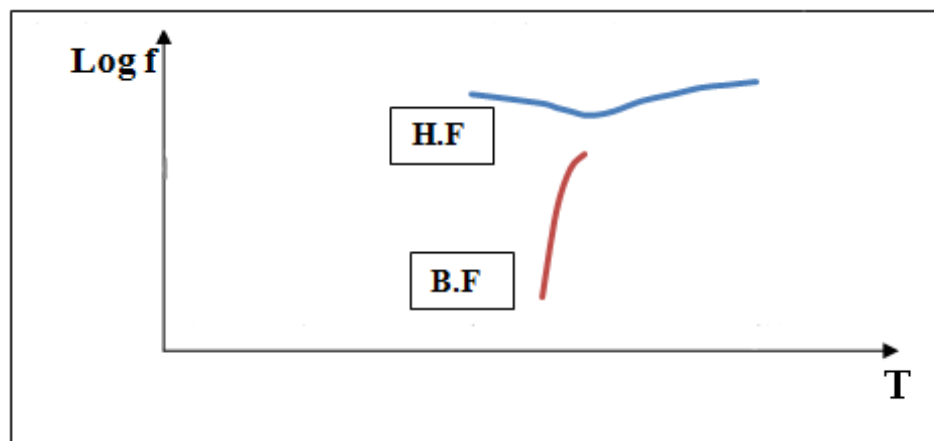


Figure I.16 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un Ferroelectrique Relaxeur.

II.5.4 paramètres caractéristiques des F.R

D'un point de vue mathématique, les principaux paramètres distinctifs des F.R sont :

$$\Delta T, \Delta T_m, \Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r \text{ et TVG}$$

* 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.

* TVG (ou Tg) appelée température de gel est un paramètre important dans l'interprétation du phénomène relaxeur : au-dessus de TVG, 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 Tm vers les faibles valeurs lorsque la fréquence décroît obéit à la loi de Vogel-Fulcher[10] :

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

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 [ABO₃ (pérovskites), A₂BC₂M₅X₁₅ (bronze quadratique de tungstène), ...], fluorures [AM_{F5}, A₅M₃F₁₉...], 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}O₃ (P.M.N.) ont montré que sa structure (de type pérovskite) reste cubique de 5 K à 1000 K.[15] 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 (Figure I. 17) contient une seule molécule ABO₃ où

- A est un gros cation avec un nombre de proches voisins oxygène au nombre d:e coordination égal à 12 (A= Ba⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Na⁺, K⁺...). 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^{+++} , ...). 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 : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$

- 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 : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (site B occupé par 2 types d'atomes : Mg et Nb), $(BaSr)TiO_3$ (site A occupé par 2 types d'atomes Ba et Sr) ou $(BaSr)(ZrTi)O_3$ (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. (Figure I. 19)

III-2 Considérations théoriques de l'occupation des sites

Le phénomène de substitution ionique est régi par divers facteurs[16]. 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).

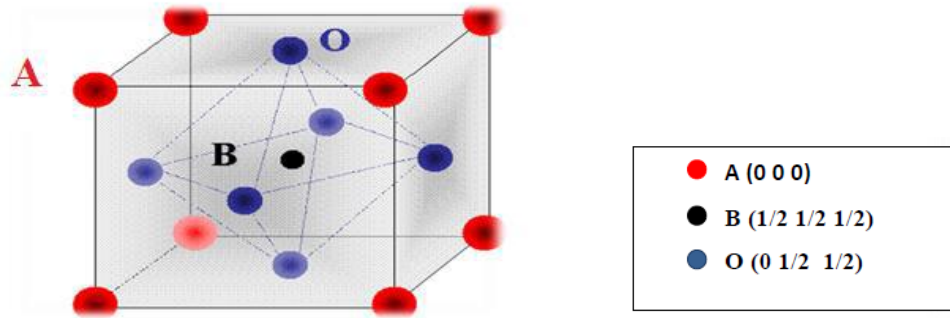


Figure I.17 : Structure pérovskite

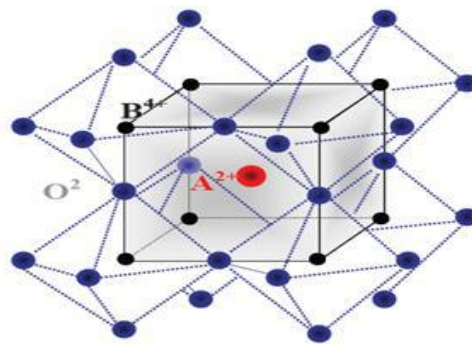


Figure I.18 : Enchaînement d'octaédrique d'atome d'oxygène

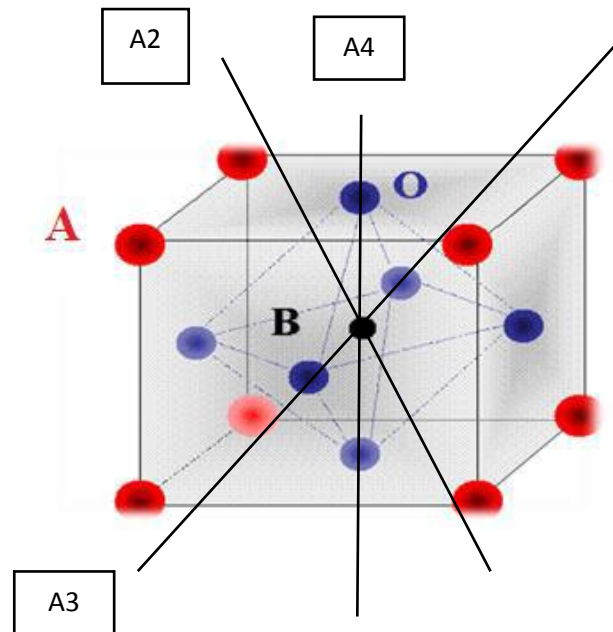


Figure I.19 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Le mécanisme d'incorporation par dopage dans BaTiO₃ a été largement étudié[17]:

* Les ions de forte taille (terres rares...) s'incorporent généralement en site A car leur taille est incompatible avec celle de Ti⁴⁺ et conduisent à des céramiques semi-conductrices à température ambiante.

* En raison de leur taille relativement faible (incompatible avec celle de Ba²⁺), 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 amphoriques 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 [18]

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''_yO₃ : $y = 1/2 \rightarrow [A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3]$ et $y = 2/3 \rightarrow [A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3]$

a) Composés A(B'_{1/2}B''_{1/2})O₃

Dans ce type de composés où l'ordre cationique stoechiométrique 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 contenant successivement des cations B' et des cations B'' (Figure I. 20).

b) Composés A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃

Ce type de composés présente un ordre cationique stoechiométrique 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''(Figure I.21).

A noter que l'ordre stoechiométrique 1:2 n'est pas toujours respecté. En effet, certains composés comme le PMN (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃) présentent un ordre local 1:1. Cet ordre local, à courte distance, implique la présence de régions polaires différentes au sein du matériau.

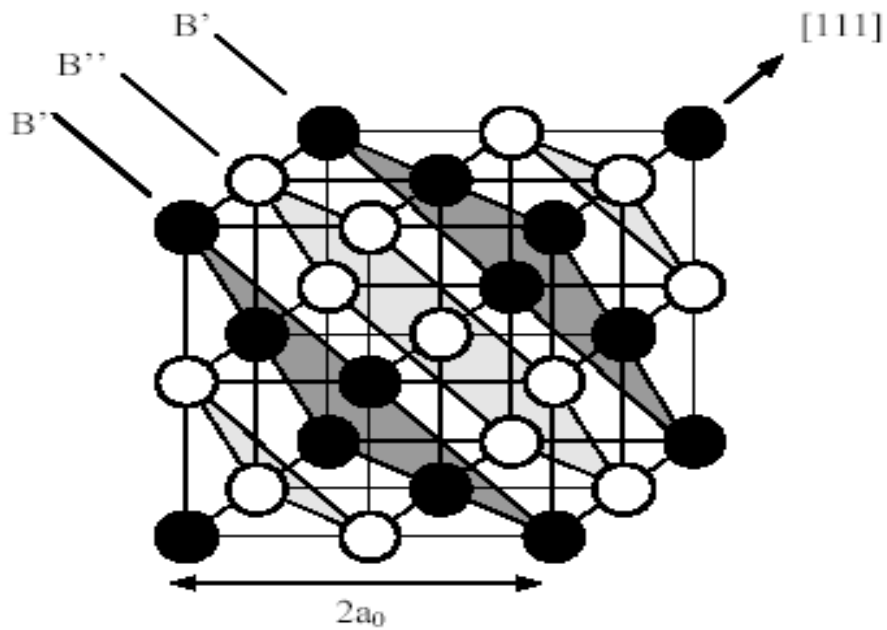


Figure I.20 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

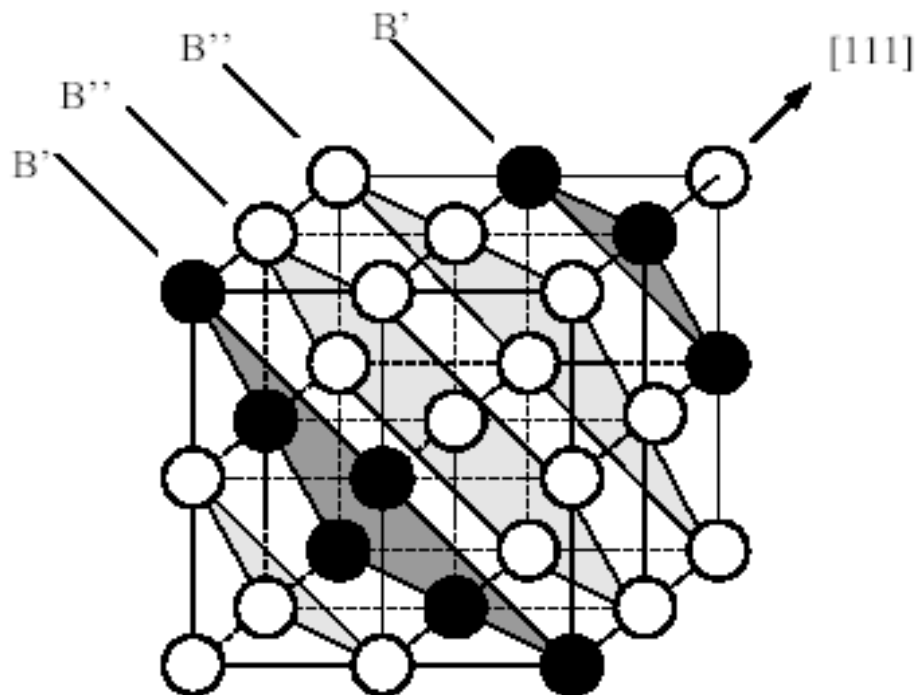


Figure I.21 : Etat ordonné 1 :2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

IV – traitement des eaux par photocatalyse solaire

IV.1 Colorants et contamination des eaux

La pollution de l'eau causée par le déversement de colorants organiques non traités, notamment de teintures, de pigments, de peintures et d'encre dans les cours d'eau, les rivières, les lacs et les océans, est l'un des problèmes environnementaux les plus graves au monde[19] Comme de nombreux colorants organiques ont des cycles aromatiques dans leur structure chimique, ils sont extrêmement difficiles à biodégrader et peuvent durer longtemps dans la nature.[20] Les colorants organiques peuvent être toxiques et avoir des effets cancérogènes, provoquant de nombreuses maladies graves telles que les cancers du foie, de la vessie et des reins. [21]

A titre d'exemple, le cristal violet dont le nom IUPAC est le chlorure de Tris (4-(diméthylamino) phényl) méthylium, qui est de couleur bleu-violet en apparence, est un colorant cationique typique, qui a été largement utilisé comme colorant biologique, agent dermatologique, colorant capillaire temporaire, teinture des cotons, des laines et dans diverses autres opérations textiles commerciales [22,23]. Sa couleur violette est d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente. Sa couleur se rapproche des pétales de la gentiane dont il tire son nom. Il appartient à une classe de composés organiques intensément colorés qui sont collectivement appelés colorants triphénylméthanes. Les eaux usées rejetées par différentes industries contiennent une forte teneur en CV avec des valeurs élevées de DBO et de DCO ainsi que divers types de composés organiques toxiques récalcitrants, qui diminuent considérablement la teneur en oxygène dissous dans l'environnement aquatique[24, 25].

Le Cristal Violet peut provoquer une toxicité aiguë par voie orale et une irritation jusqu'à des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. Il est très toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets néfastes à long terme, pour les cellules de mammifères et est un mutagène et un poison mitotique [26]. Le CV⁺, lorsqu'il est libéré dans les écosystèmes aquatiques sans traitement adéquat, interfère avec le pouvoir de pénétration de la lumière du soleil et l'activité photosynthétique des plantes aquatiques, ce qui entraîne une réduction de la teneur en oxygène dissous et perturbe finalement le processus de vie normal de la flore et de la faune aquatiques[27, 28]. En outre, les impuretés colloïdales et en suspension provoquent également la turbidité des masses d'eau réceptrices et les minéraux dissous augmentent la salinité de l'eau, ce qui la rend impropre/difficile à recycler ou à irriguer. Par conséquent, le CV a été choisi comme polluant modèle dans cette recherche.

Plusieurs procédés d'éliminations du colorant ont été reportés : Procédés membranaires.

extraction par solvant, procédés d'échange d'ions, électrocoagulation, précipitation chimique, précipitation électrochimique, bio- réduction par les bactéries et les champignons. Cependant, ces techniques traditionnellement s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire des colorants, elles présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Il est donc essentiel de développer une approche efficace pour l'élimination des colorants nocifs dans l'eau contaminée pour la santé humaine et la durabilité de l'environnement.[29] Au cours des dernières décennies, la photocatalyse des semi-conducteurs utilisant l'énergie solaire renouvelable a été développée pour être la technologie la plus efficace et la plus écologique pour convertir les colorants organiques en espèces sûres (par ex, CO₂, H₂O et acides minéraux). [30-32] A ce jour, une variété de photocatalyseurs comprenant des oxydes métalliques, des nitrures métalliques, des sulfures métalliques et d'autres semi-conducteurs ont été étudiés pour la dégradation photocatalytique des polluants colorants. [26, 33-38]

IV.2 Le terme de photo-catalyse a été introduit dans les années 1930[39-41]. Elle est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par l'absorption d'un rayonnement Uv ou visible entraînant des modifications électroniques au sein de la structure du semi-conducteur (photocatalyseur).

Les réactions catalytiques peuvent être distinguées selon la nature du catalyseur :

- ❖ **catalyse homogène** : si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide et le catalyseur est alors soluble dans le milieu réactionnel).
- ❖ **catalyse hétérogène** : si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide). La réaction catalytique se produit à la surface du solide
- ❖ **catalyse enzymatique** : si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

IV.3 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 :

- a. **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.
- b. **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.
- c. **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 est 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.4 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:

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

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).

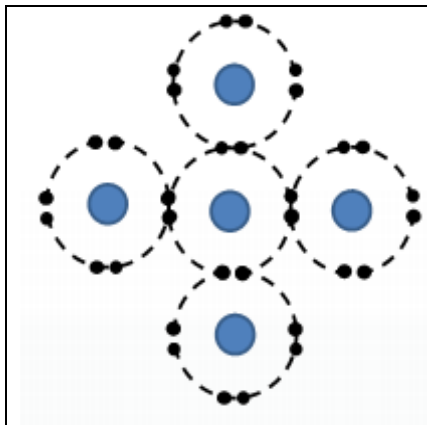


Schéma 1

- 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

- **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**: (Figure I.22 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: ¹⁴Si [Ne]3s² 3p²) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : ⁵B [He] 2s²2p¹). Il manque 1e⁻ 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.

• **SC de type n** : (Figure I.22 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: ¹⁴Si [Ne]3s² 3p²) dans lequel on a introduit des **impuretés de type donneurs** (ex : ¹⁵P [Ne] 3s²3p³). Ces impuretés **génèrent des e⁻** qui **donnent 1 e⁻** de la BV pour se lier avec le SC. L'atome d'impureté a 1e⁻ de trop pour constituer un octet. Cet e⁻ excédentaire est libre dans le SC.

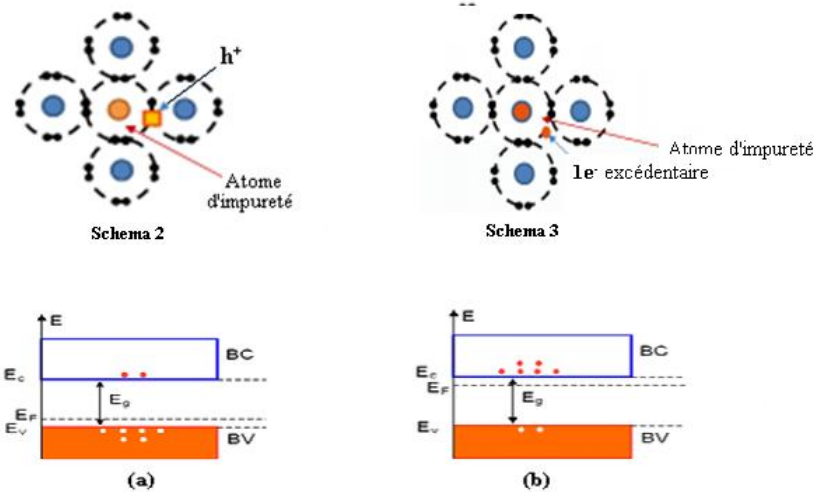


Figure I.22 : Diagramme des bandes d'énergie :(a) S.C de type p (b) S.C de type n

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ».

Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- ❖ Etre photoactif.
- ❖ Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- ❖ Etre biologiquement et chimiquement inerte.
- ❖ Etre photostable (non photocorrosif).
- ❖ Etre peu coûteux et non toxique.

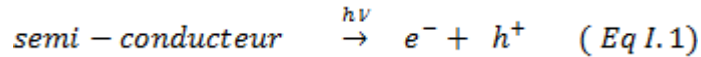
En photocatalyse, quelque soit le catalyseur utilisé, on distingue toujours plusieurs étapes qui sont :

- i.** La diffusion dans les réactifs vers la surface catalytique à travers la couche limite (transport externe). La diffusion dans les pores du catalyseur (transport interne).
- ii.** Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- iii.** Réaction dans la phase adsorbée.
- iv.** Désorption des produits de réaction.
- v.** Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

IV.5 Principe de la photocatalyse

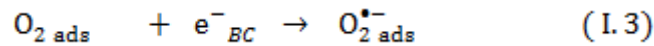
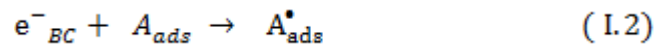
Chaque semi-conducteur est caractérisé par la largeur de sa bande interdite qui correspond à la différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence. Si le semi-conducteur est irradié par un rayonnement d'énergie supérieure à cette bande interdite, un électron de la bande de valence passe alors dans la bande de conduction laissant derrière lui

un trou positif appelé aussi, lacune électronique. Il y a alors création d'une paire électron trou (Eq I.1)



Ce sont ensuite l'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence qui sont à l'origine respectivement, des réactions de réduction et d'oxydation de différentes espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur, dont O₂ et H₂O.

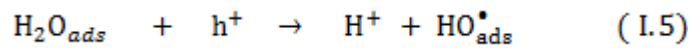
- ❖ **Réduction** des espèces accepteuses d'électrons adsorbées sur le semi-conducteur par les accepteurs d'électrons tel que l'oxygène :



- ❖ **Oxydation** des espèces donneuses d'électrons adsorbées sur le semi-conducteur par les lacunes positives :

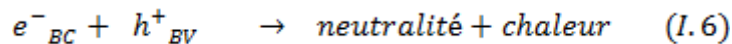


telle que l'eau pour former les radicaux OH[•]:



Les radicaux OH[•], à durée de vie très courte, sont les principales espèces actives.

- ❖ Enfin, le trou positif et l'électron de la bande de conduction peuvent se recombiner pour rendre la neutralité au semi-conducteur :



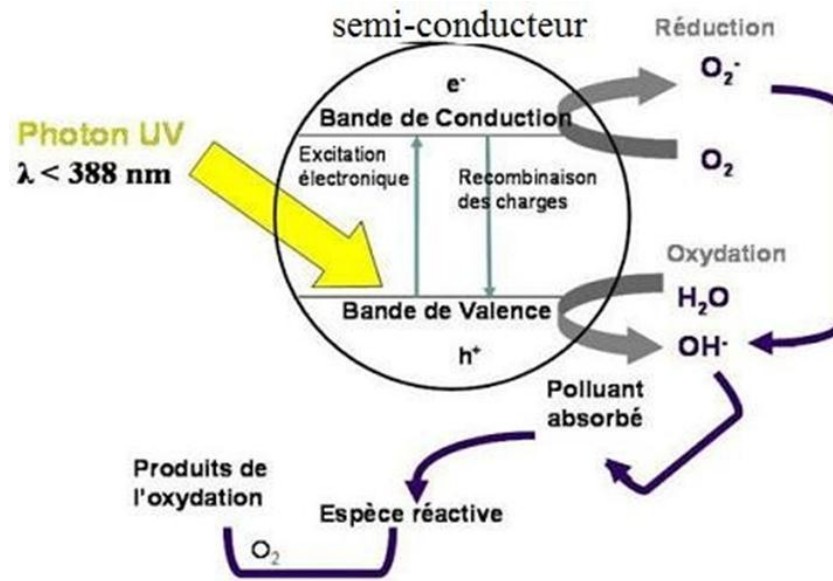


Figure I.23 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC) [42].

IV.6 Les facteurs influençant le processus photocatalytique

Le procédé photocatalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur [43].

IV.6.1 Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse du catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photo-catalyseur, toute la surface photo-catalytique est exposée au rayonnements. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières cela entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur. La masse optimale du catalyseur doit être choisie de sorte à éviter l'excès du catalyseur et assurer une absorption des photons.

IV.6.2 Concentration du polluant :

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la

vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration.

IV.6.3 Influence de la longueur d'onde :

La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite.

IV.6.4 Influence de la température :

De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. 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 limitant, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température.

IV.6.5 Influence du flux lumineux :

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires e^-/h^+ sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire. Aux radiations puissantes fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires e^-/h^+ devient trop importante. A très forte radiation, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau [44].

IV.6.6 Influence de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à la surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+). Ismat et al. ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm.

IV.7 Applications de la photocatalyse :

Ce procédé est appliqué surtout dans :

- ❖ Le traitement de l'air.
- ❖ Le traitement de l'eau avec élimination des polluants organiques et inorganiques toxiques.
- ❖ L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau en zones isolées et semi-arides.
- ❖ La fonctionnalisation des matériaux.
- ❖ La chimie fine et la chimie verte.

IV.8 Avantages de la photocatalyse sur l'environnement et l'économie :

- ❖ Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- ❖ Faible perte d'adsorbants due à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.
- ❖ Destruction par minéralisation complète des polluants à température ambiante.
- ❖ Effet bactéricide fort.
- ❖ Destruction possible d'une grande variété de composés [45].

Références bibliographiques

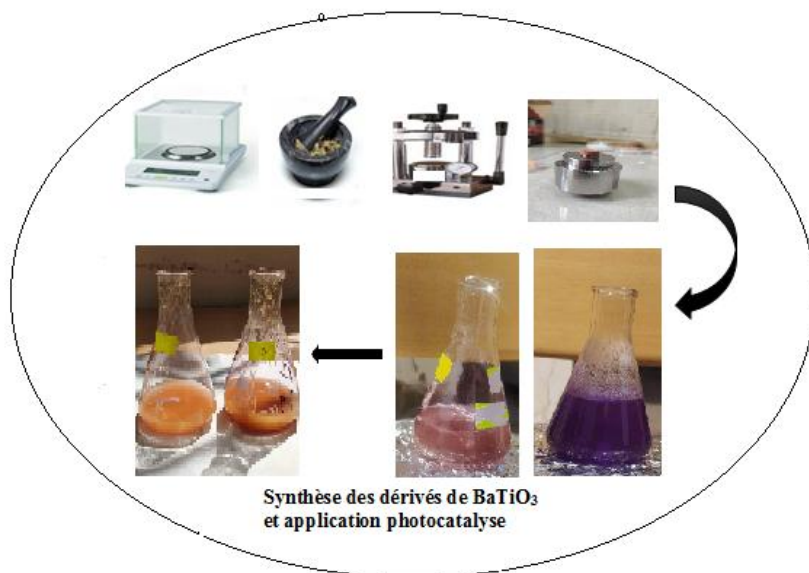
- [1] BENAYAD, A., *matériaux monocristallins à forte activité : élaboration, caractérisation, et application*, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon.
- [2] Moussaouit, M.S., *Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation physicochimique De $Ba_{1-x}Mg_xTiO$ avec: $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6 ; 0.8; 1$* , Fès (2014). Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST.
- [3] Aladenize, C.a.B., *Les Diélectriques- Propriétés diélectriques des matériaux Isolantes* 1993, Hèmes, paris.
- [4] Huber, C., « *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences* » (2003). Université Bordeaux I.
- [5] Mage, J.C., *Origine des pertes dans les matériaux*, (Juin 1991). p., RGE, N°7 ,p.24.
- [6] R. Coelho, B.A., *propriétés diélectriques des matériaux isolants*", (1993), Traité des nouvelles technologies, série matériaux, Hermès, Paris
- [7] Kitouni, S., « *impact addition en petites et grands proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine* », , 2013, thèse de doctorat Université de Constantine 1.
- [8] Vijatović, M., J. Bobić, and B.D. Stojanović, *History and challenges of barium titanate: Part I*. Science of Sintering, 2008. **40**(2): p. 155-165.
- [9] Meriem, M.M., *Mémoire de Magister, Etude du système chimique $BaTiO-SrF-LiF$: synthèse et caractérisation*, (2005). Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE
- [10] Sebald, G., *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*. Thèse doctorat, (2004).
- [11] T.Ogawa, *Domain structure of ferroelectric ceramics, ceramic international*, , (2000).
- [12] Arlt, G., *The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics*. Ferroelectrics, 1990. **104**(1): p. 217-227.
- [13] Glazounov, A.E., et al., *Contribution from Ferroelastic Domain Switching Detected Using X-ray Diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(12): p. 2921-2929.
- [14] Hentati, M.A., *effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux $PZN-x\%PT$* . , (2013), Thèse de doctorat .France.
- [15] Madi, A., S. Boufenghour, and N.E. Boutal, *Elaboration et caractérisation des matériaux de type pérovskite: application dans la photocatalyse*, 2021, université de jijel.

- [16] Buscaglia, M.T., et al., *Incorporation of Er³⁺ into BaTiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(6): p. 1569-1575.
- [17] Setter, N. and L. Cross, *The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(10): p. 2478-2482.
- [18] Lynda, A. and B. Nabila, *Etude de nouveaux matériaux ferroélectriques de type pérovskite simple ou complexe sans plomb*, 2020, université de jijel.
- [19] Pavithra, K.G. and V. Jaikumar, *Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019. **75**: p. 1-19.
- [20] Raju, T.D., S. Veeralingam, and S. Badhulika, *Polyvinylidene fluoride/ZnSnO₃ nanocube/Co₃O₄ nanoparticle thermoplastic composites for ultrasound-assisted piezo-catalytic dye degradation*. ACS Applied Nano Materials, 2020. **3**(5): p. 4777-4787.
- [21] Nambela, L., L.V. Haule, and Q. Mgani, *A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants*. Journal of Cleaner Production, 2020. **246**: p. 119036.
- [22] Li, S., *Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose*. Bioresource technology, 2010. **101**(7): p. 2197-2202.
- [23] Senthilkumar, S., P. Kalaamani, and C. Subburaam, *Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree*. Journal of hazardous materials, 2006. **136**(3): p. 800-808.
- [24] Kagalkar, A.N., et al., *Studies on phytoremediation potentiality of Typhonium flagelliforme for the degradation of Brilliant Blue R*. Planta, 2010. **232**(1): p. 271-285.
- [25] Rajamohan, N. and C. Karthikeyan, *Fungal Biodegradation of Dyehouse Effluent and Kinetic Modeling*. Department of Chemical Engineering, Annamalai University, Annamalainagar, Tamilnadu-India. Standard methods for the examinations of water and wastewater (1989) 17th edition, American Public Health Association (APHA), Washington DC, 2004.
- [26] Arul, N.S., D. Mangalaraj, and J.I. Han, *Enhanced photocatalytic property of self-assembled Fe-doped CeO₂ hierarchical nanostructures*. Materials Letters, 2015. **145**: p. 189-192.
- [27] Ajao, A., G. Adebayo, and S. Yakubu, *Bioremediation of textile industrial effluent using mixed culture of Pseudomonas aeruginosa and Bacillus subtilis immobilized on agar agar in a bioreactor*. Journal of microbiology and biotechnology research, 2011. **1**(3): p. 50-56.

- [28] Mani, S. and R.N. Bharagava, *Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237, 2016: p. 71-104.
- [29] Collivignarelli, M.C., et al., *Treatments for color removal from wastewater: State of the art*. Journal of environmental management, 2019. **236**: p. 727-745.
- [30] Phanichphant, S., A. Nakaruk, and D. Channei, *Photocatalytic activity of the binary composite CeO₂/SiO₂ for degradation of dye*. Applied Surface Science, 2016. **387**: p. 214-220.
- [31] Serpone, N. and A. Emeline, *Semiconductor Photocatalysis □ Past, Present, and Future Outlook*, 2012, ACS Publications. p. 673-677.
- [32] Ma, R., et al., *Enhanced visible-light-induced photoactivity of type-II CeO₂/g-C₃N₄ nanosheet toward organic pollutants degradation*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(10): p. 9699-9708.
- [33] Arul, N.S., D. Mangalaraj, and T.W. Kim, *Photocatalytic degradation mechanisms of CeO₂/Tb₂O₃ nanotubes*. Applied Surface Science, 2015. **349**: p. 459-464.
- [34] Wang, H., et al., *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(15): p. 5234-5244.
- [35] Khan, A.A., et al., *Phase tuned originated dual properties of cobalt sulfide nanostructures as photocatalyst and adsorbent for removal of dye pollutants*. ACS Applied Nano Materials, 2018. **1**(7): p. 3474-3485.
- [36] Kaviyarasu, K., et al., *High performance of pyrochlore like Sm₂Ti₂O₇ heterojunction photocatalyst for efficient degradation of rhodamine-B dye with waste water under visible light irradiation*. Journal of King Saud University-Science, 2020. **32**(2): p. 1516-1522.
- [37] Magdalane, C.M., et al., *Improved photocatalytic decomposition of aqueous Rhodamine-B by solar light illuminated hierarchical yttria nanosphere decorated ceria nanorods*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(3): p. 2898-2909.
- [38] Panimalar, S., et al., *Studies of MnO₂/g-C₃N₄ heterostructure efficient of visible light photocatalyst for pollutants degradation by sol-gel technique*. Surfaces and Interfaces, 2020. **20**: p. 100512.
- [39] Schlom, D.G., et al., *Strain tuning of ferroelectric thin films*. Annual Review of Materials Research, 2007. **37**(1): p. 589-626.
- [40] Jaffe, B., W. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London, in JCPDS 71-21711971.

- [41] Berlincourt, D., *Piezoelectric ceramic compositional development*. The Journal of the Acoustical Society of America, 1992. **91**(5): p. 3034-3040.
- [42] LEILA, Z., *Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques, en phase aqueuse, par des Procédés d'Oxydations Avancés*, Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid.
- [43] Moussous.L., Y.S., *Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite /TiO₂* » Université A. MIRA – Bejaia. Algérie.
- [44] HOANG, L.V., et al, *Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux*, 2009. Thèse de doctorat. , Poitiers.
- [45] Shah, S.I., et al. *Semiconductor metal oxide nanoparticles for visible light photocatalysis*. in *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*. 2003.

Chapitre II



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-Synthèse des céramiques

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients :

- ✚ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- ✚ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- ✚ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

II-Choix de la méthode

Il existe deux grandes voies de fabrications des céramiques[1-3].

- La voie liquide ou chimique (chimie douce; sol-gel, co-précipitation...etc).
- La voie solide (méthode conventionnelle (abrégée) MC).

Pour la synthèse de nos composés céramiques, Nous avons opté pour la méthode par voie solide qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel [4].

III-Préparation des échantillons

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

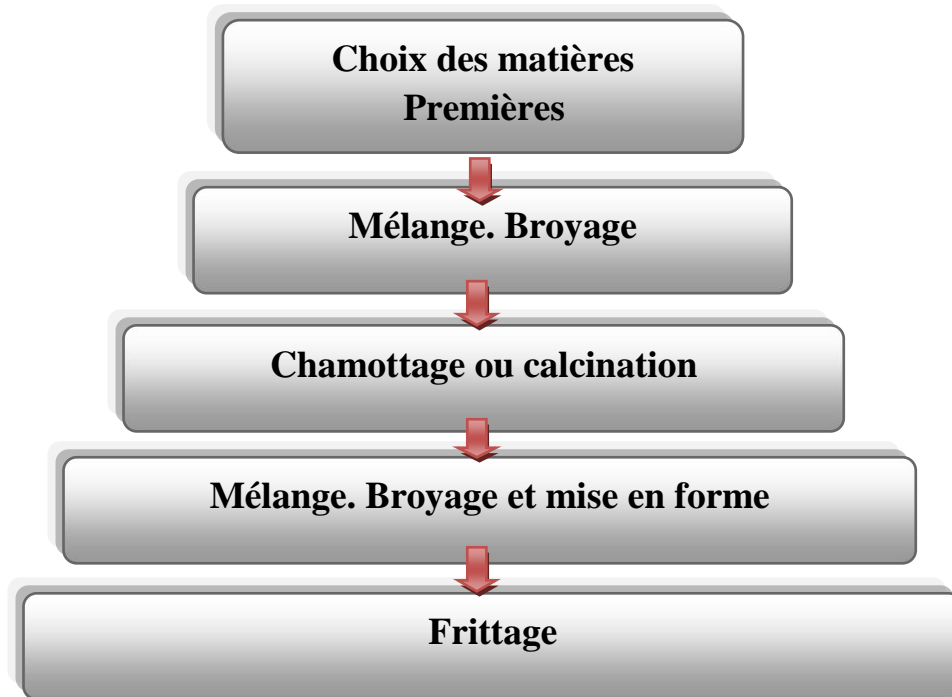


Schéma : Etapes de synthèse d'une céramique par voie solide.




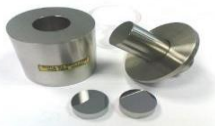



III.1 Choix des précurseurs et des conditions de synthèse

Les précurseurs sont des poudres à base d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc... Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de $1\mu\text{m}$), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite et une grande pureté. Les phases des solutions solides étudiées, ont été préparées à partir des poudres d'oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , Bi_2O_3 ,) et de carbonates (BaCO_3 ...) des éléments du matériau à élaborer, d'une grande pureté.

Tableau II.1 : Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux.

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

Tableau II.2 : Matériel utilisée pour préparer une céramique.

			
Mortier	Balance	Pastilleuse	Moule
			
Verre de montre	Creuset en Platine	Spatule	

III.2 Préparation des poudres

La calcination permet de transformer le mélange des produits de base en un matériau de composition et structure bien déterminées. Au cours de cette étape, et par traitement thermique à des températures relativement élevées, les réactifs forment la phase recherchée par diffusion en phase solide. Après pesée (200 à 250 mg de produit) et broyage fin durant 1 heure, le mélange stœchiométrique des produits de départ est placé dans un creuset en platine, puis introduit dans le four pour le traitement thermique.

Des calcinations à l'air d'une durée comprise entre 15 et 17 heures sont effectuées dans un domaine de température variant entre 1300°C et 1350°C. La durée et la température de calcination dépendent de la nature des phases préparées.

Les pesées du creuset ou du tube contenant l'échantillon avant et après le traitement thermique permettent de contrôler les éventuelles pertes de masse.

Cette technique se fait en trois étapes principales :

Le mélange

Le mélange des Oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, et cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapidement. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 1g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

Les précurseurs de départ sont des poudres d'oxydes tels que le carbonate de baryum (BaCO_3) l'oxyde de Titane (TiO_2), l'oxyde de Zirconium ZrO_2 , l'oxyde de samarium (Sm_2O_3), et (Bi_2O_3)...etc

Traitement thermique

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

Le premier traitement thermique est réalisé vers 800°C pendant deux heures dans un four programmable avec une pente de montée en température de 2°C/mn.

Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

III.3 Mélange et broyage

Après la pesée à l'aide d'une balance électronique, les divers constituants sont mélangés suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction et broyés manuellement dans un mortier en agate en milieu sec. La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre environ 13 mm et d'épaisseur de 1 mm, en utilisant une pastilleuse et une presse hydraulique. Cette méthode permet de réduire la taille de tous les grains, d'homogénéiser parfaitement le mélange et d'augmenter la réactivité chimique des composés.

III.4 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 (900 et 1350 °C)

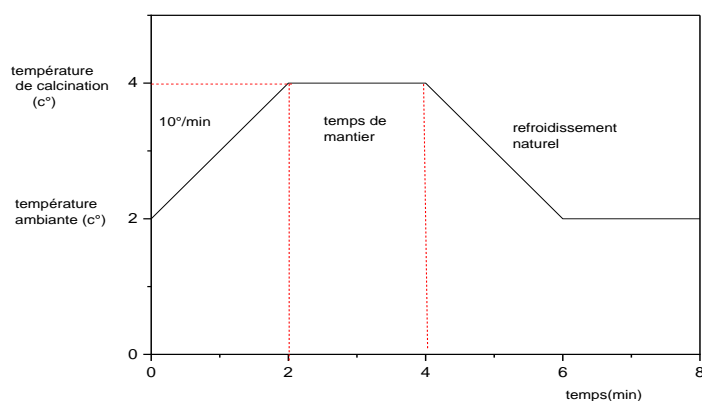
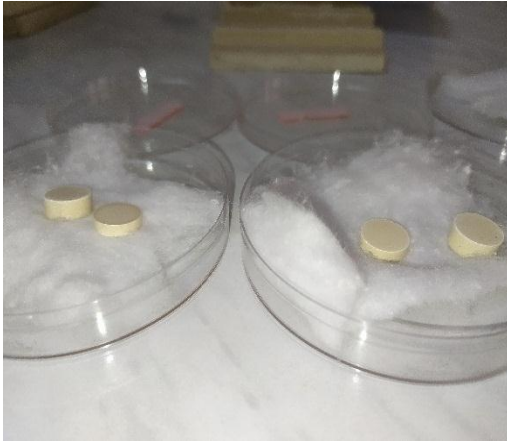


Figure II.1 : Four programmable avec cycle thermique de la calcination.

III.5 Mise en forme

Suite au cycle thermique de calcination, la pastille est rebroyée une autre fois dans un mortier en agate pendant une heure. La poudre obtenue est mis sous forme de pastilles de diamètre 8 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Cette pastille subira ensuite la dernière étape qui est le traitement thermique à haute température entre 1400°C et 1430°C pendant 2 ou 3h dans un autre four.



Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement sur la **Figure II.2**.

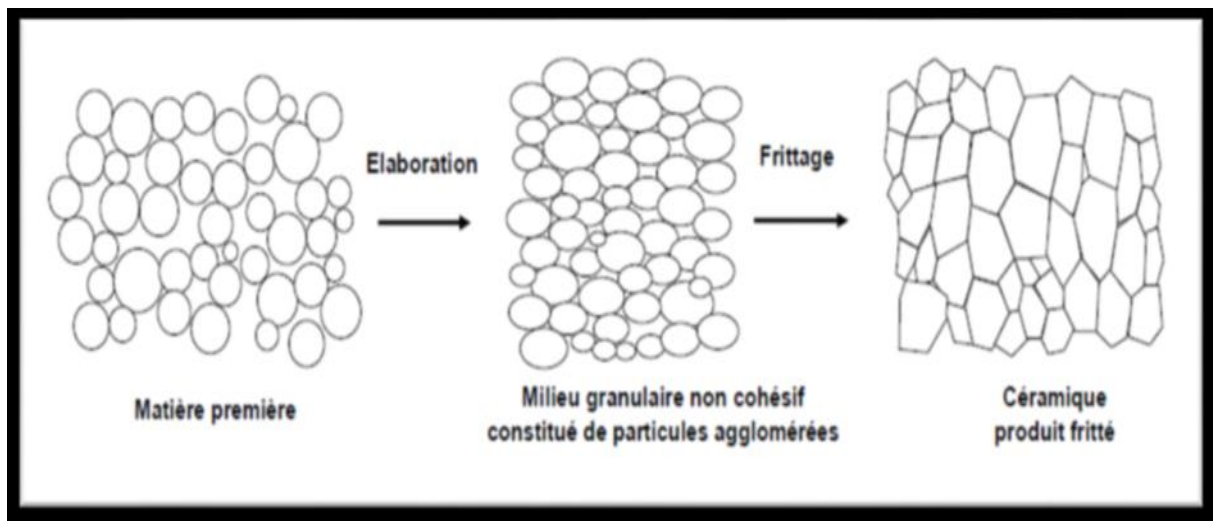


Figure II.2: Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.

III.6 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).

Les conditions optimales ont été fixées après différents essais effectués en fonction des paramètres d'élaboration : temps de broyage, température et durée de calcination et de frittage. Les céramiques ont été caractérisées par DRX, en vérifiant chaque fois la pureté des phases étudiées.

IV- Techniques d'analyse

IV.1. DRX sur poudres

L'analyse radio cristallographique sur poudres se réalise sur un diffractomètre équipé d'un spectrogoniomètre utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre. Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon en aluminium. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 5 et 80 en (2θ) 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 donnée. 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 carrées.

IV.2. 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.

Toutes ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Mesures Diélectriques (I.C.M.C.B.) de l'Université de Bordeaux I.

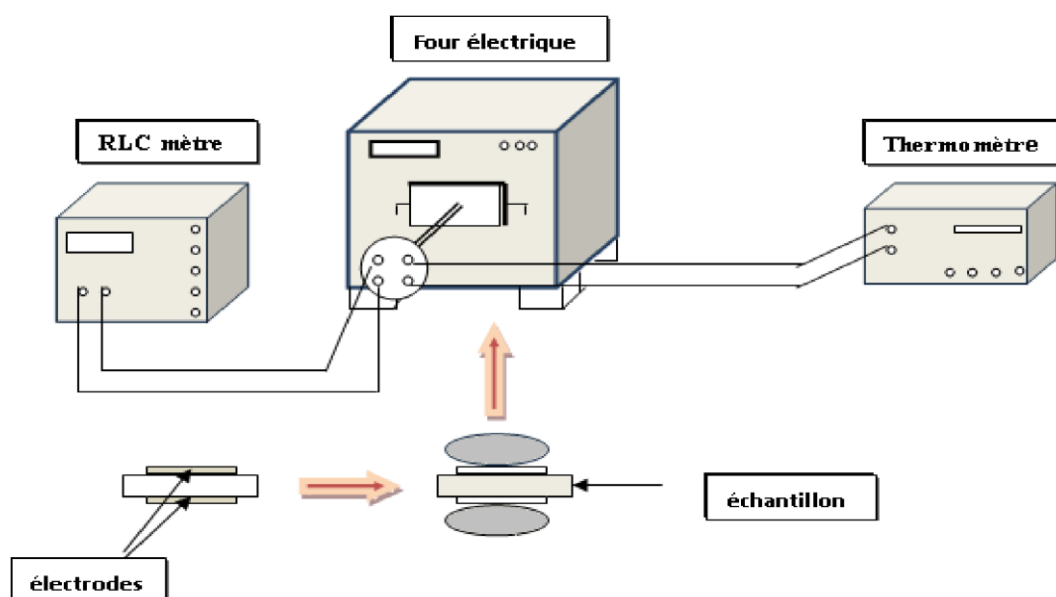


Figure.II.3 Schéma du dispositif pour les mesures diélectriques

V. 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 :

- Cristal violet « CV », Alfa Aesar.
- Acide perchlorique (HClO_4), Merck, 60%.
- Hydroxyde de sodium, Prolabo, > 97%.

✚ 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.

VI. Méthode d'analyse

VI.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

C'est une technique d'analyse optique, non destructive qui repose sur l'interaction de la matière, et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 200-800 nm (Figure.19). L'appareil est composé essentiellement d' :

- Une source de lumière (UV ou visible).
- Un monochromateur.
- Un détecteur.

Cette technique nous permet de déterminer :

- a. Le seuil d'absorption optique.
- b. Le coefficient d'absorption.

- c. L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- d. L'indice de réfraction.
- e. L'épaisseur (pour les couches minces)..

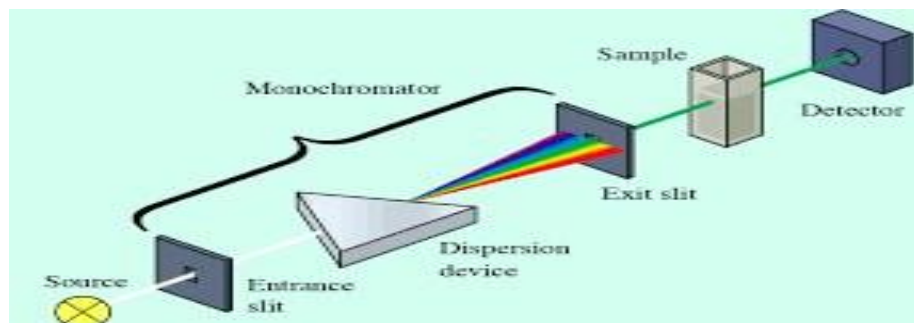


Figure II.4 : Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau.

✚ Domaine spectrale

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties .

- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

✚ Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visible mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 KJmol^{-1}). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [5].

✚ Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l c}$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- C est la concentration des espèces absorbantes.
- k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log (I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$

- $\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A).
- $I/I_0 = T$ est la transmission.
- % T est la transmittance.
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert [5]:

$$A = -\log T = \epsilon l C$$



Figure II.5: Spectromètre UV-visible de type "PerkinElmer UV Lambda 25".

VII- Structure chimique et propriétés du cristal violet

VII.1. Structure chimique

Le cristal violet est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes. La principale forme structurelle du CV est le cation monovalent (CV^+), qui est la forme prédominante du CV à l'état solide ainsi qu'en solution aqueuse sur une large gamme de valeurs de pH allant de 1 à 13. De plus, la charge positive sur l'atome de carbone central de CV est délocalisée par le mécanisme de résonance des trois atomes d'azote (Sharma et al. 2011). La délocalisation de la charge à travers les doubles liaisons des cycles benzéniques stabilise la carbonatation et est responsable de la couleur violette vibrante du CV.

VII.2. Choix du colorant

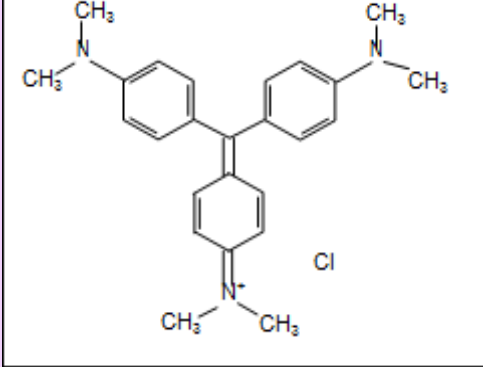
Le choix du composé organique (colorant) modèle a été guidé par les critères suivants :

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

VII.3. Propriétés physico-chimiques du cristal violet

Les quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié sont rassemblées dans le Tableau (II.3) :

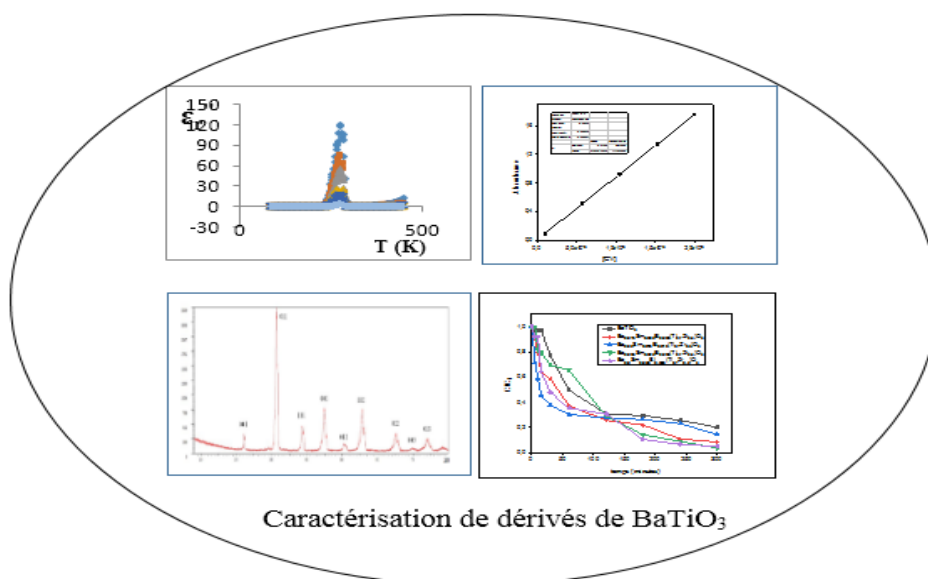
Tableau II.3 : Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du CV.

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

Références bibliographiques

- [1] Hankey, D.L. and J.V. Diggers, *Solid-State Reactions in the System PbO-TiO₂-ZrO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(12): p. C-172-C-173.
- [2] Rousset, A., *Chimie douce et science des matériaux*. L'Actualité chimique (Paris. 1973), 2000(4): p. 27-34.
- [3] Cheng, H., et al., *Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(3): p. 625-629.
- [4] HIZEBRY, A., *Propagation de fissures dans les ceramiques piezo-electriques de type PZT*, (2007). , I.N.S.A -LYON (France).
- [5] Burt, R., *Leigh et CJ Pickett*. J. Chem. Soc. Chem. Comm, 1996. **940**.

Chapitre III



Caractérisation de dérivés de BaTiO₃

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:

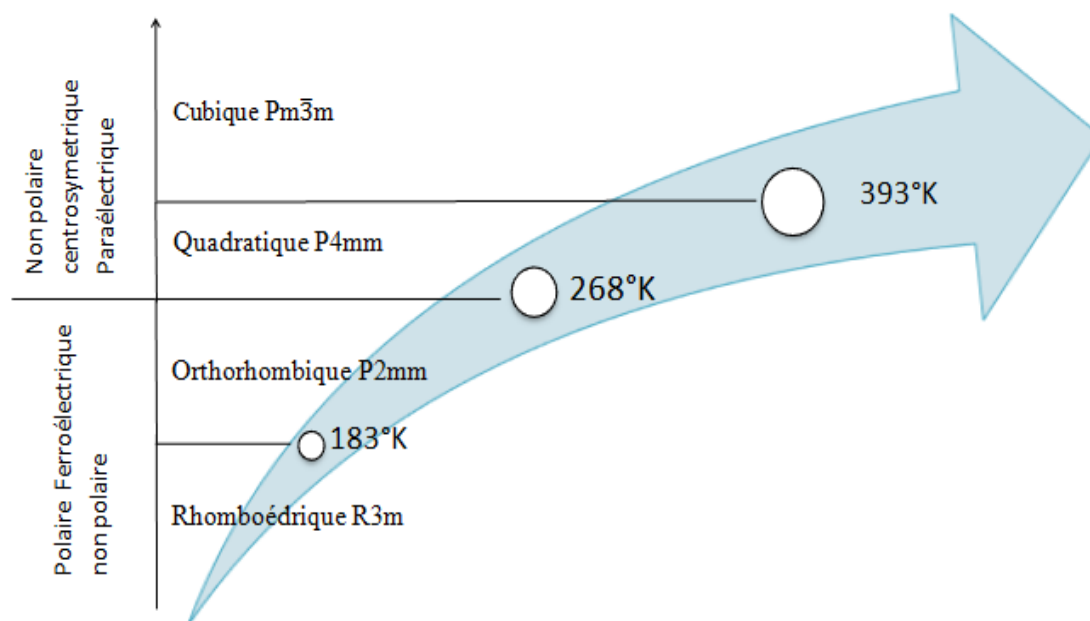


Figure III.1 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température [1].

Selon leur comportement en fréquence les matériaux ferroélectriques sont dit 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 A et B) ou doubles (en site A) de la pérovskite BaTiO_3 . Les compositions concernées sont :

- $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$
- $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$

Les compositions étudiées ont été limités aux valeurs suivantes : $x=0.025$; $x=0.05$ et $y=0$. Dans le cas des substitutions homovalentes en site B, nous avons choisi une composition fixe ($y = 0,30$) correspondant au remplacement de Ti^{4+} ($r = 0,605 \text{ \AA}$) par Zr^{4+} ($r = 0,720 \text{ \AA}$). Ce choix est lié à des résultats antérieurs signalant le maximum de l'effet relaxeur au sein des

compositions $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ [2]. En effet, ces études ont montré qu'à température ambiante, la symétrie cristalline passe de quadratique ($y < 0,06$) à cubique ($0.06 \leq y \leq 0.3$) et que le comportement relaxeur est maximal pour $y = 0,30$.

Concernant les substitutions hétérovalentes en site A, nous avons utilisés des substitutions simples ou doubles. Dans le cas des substitutions simples, nous avons substitués Ba^{2+} ($r = 1,42\text{Å}$) par Sm^{3+} ($r = 1,08\text{Å}$). Pour les substitutions doubles, nous avons substitué simultanément :

- Ba^{2+} ($r = 1,42\text{Å}$) par Sm^{3+} ($r = 1,08\text{Å}$) et Bi^{3+} ($r = 1,17\text{Å}$)

Dans tous les cas, nous avons examiné uniquement les compositions $x = 0,025$ et $x = 0,050$ en relation avec les données de la littérature qui indiquent une faible solubilité des lanthanides en site A de la pérovskite.

I- Le système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$

Cette solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ pour $x=0,025$ et $x=0,05$ est obtenue par substitution hétérovalente de Ba^{2+} par un ion de charge différente Sm^{3+} et une substitution homovalente de Ti^{4+} par un ion de même charge Zr^{4+} .

En ce qui concerne le composé Sm_2O_3 , il a été préalablement chauffé a 1200°C pour éliminer l'eau ainsi que toute trace d'impureté car c'est un composé très hygroscopique.

I-1 Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de vérifier la pureté d'échantillons et déterminer la présence de la phase recherchée en la comparant a la base de donné.

Les spectres obtenus (figure III.2) montrent la présence d'une phase unique de type pérovskite et qui s'indexe parfaitement par rapport à la variété cubique de BaTiO_3 .

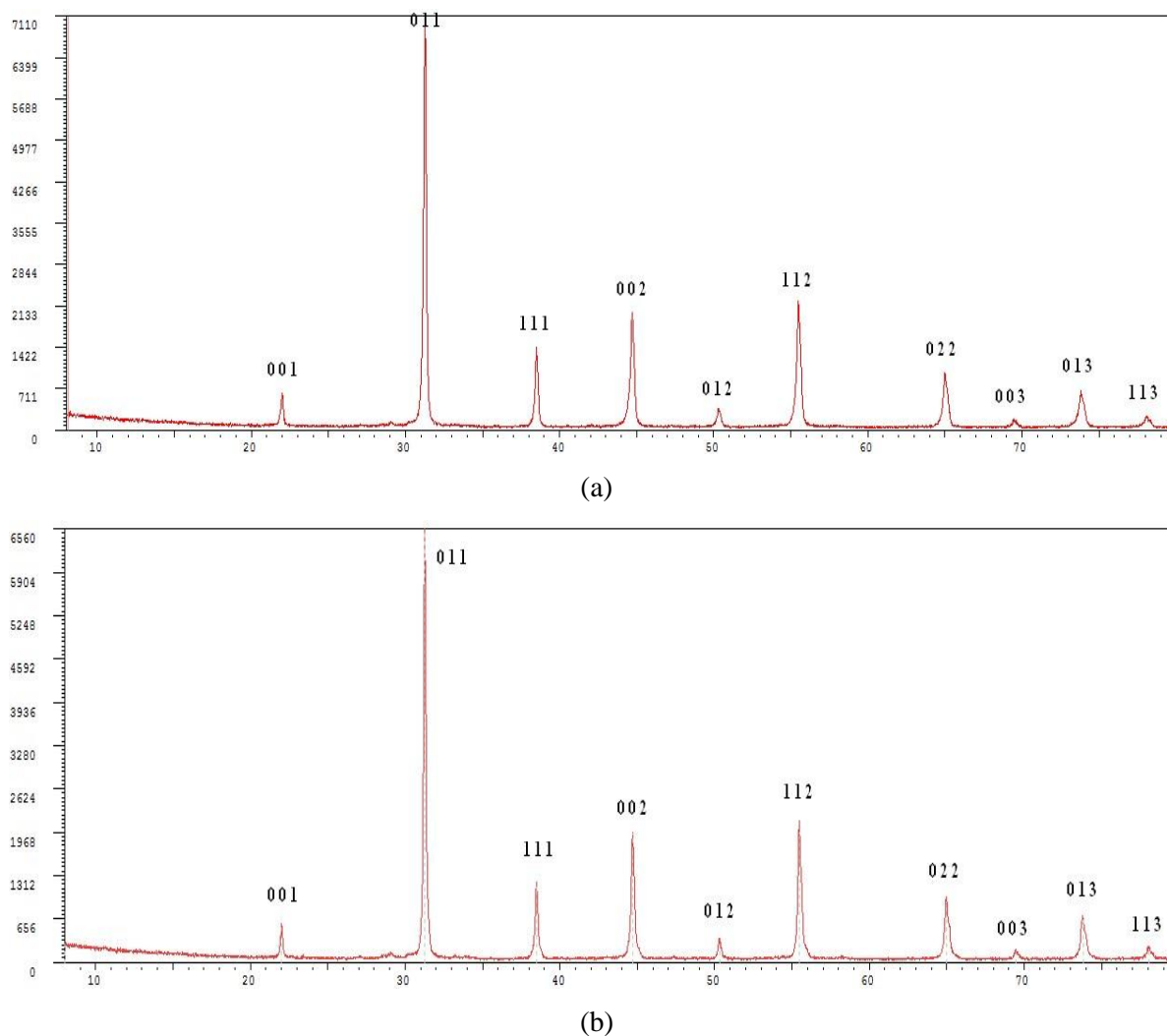


Figure III.2: Diffractogrammes d'une céramique de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$
 $x=0.025$ (a) et $x=0.050$ (b)

Les paramètres cristallins obtenus après affinement sont :

- $a = 4.04602$ (41) Å (pour $x = 0.025$)
- $a = 4.04484$ (32) Å (pour $x = 0.050$)

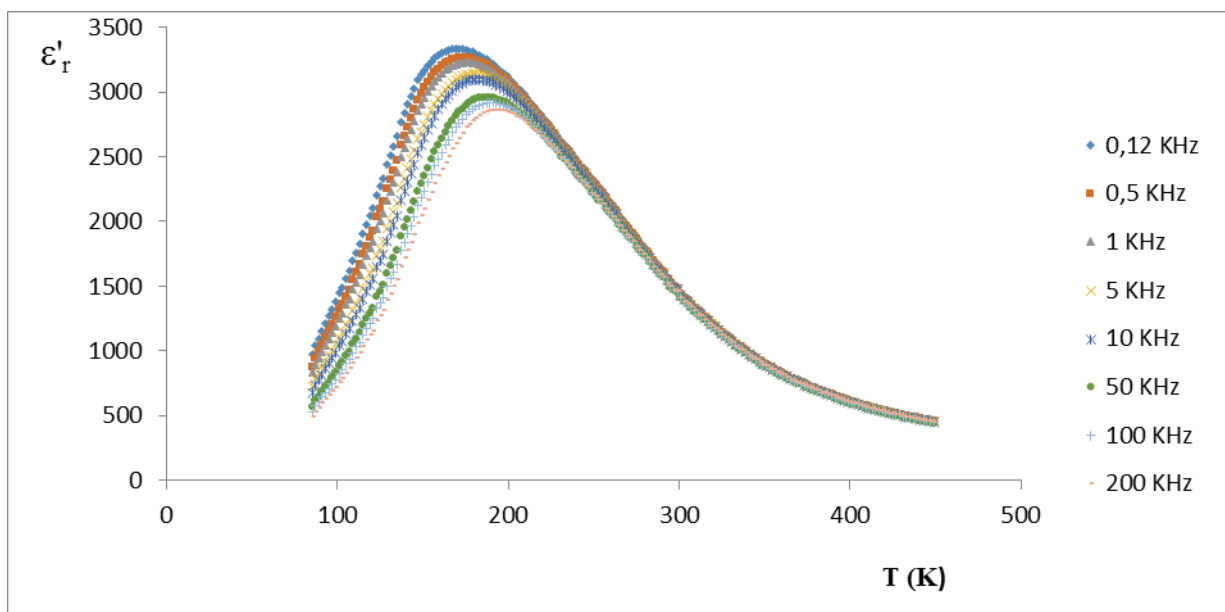
Pour ces solutions solides, obtenues en maintenant la composition y fixe en site octaédrique, la substitution progressive dans les sites dodécaédriques des cations Ba^{2+} par Sm^{3+} provoquent une légère diminution du paramètre a . Ces variations sont en bon accord avec l'évolution de la taille des cations substitués ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,42$ Å et $r_{\text{Sm}^{3+}} = 1,08$ Å).

I-2 Mesures diélectriques

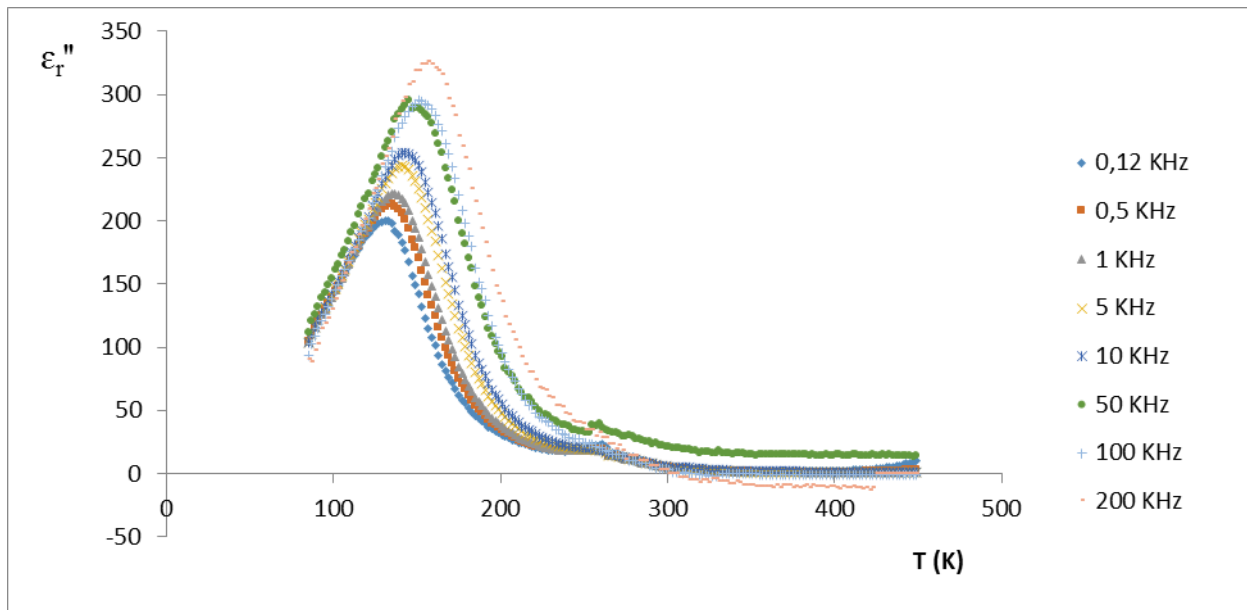
Dans le domaine de compositions que nous avons explorées, les mesures diélectriques montrent la présence du comportement ferroélectrique relaxeur. En effet, ce comportement est

mis en évidence sur les figures III.3 et III.4 qui illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) pour chacune des solutions solides étudiées.

Pour ϵ'_r , 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 f croît, ϵ'_r diminue et ϵ''_r au contraire augmente et les températures de $\epsilon'_{r(\max)}$ et $\epsilon''_{r(\max)}$ augmentent. Ces observations confirment le caractère relaxeur de ces compositions.

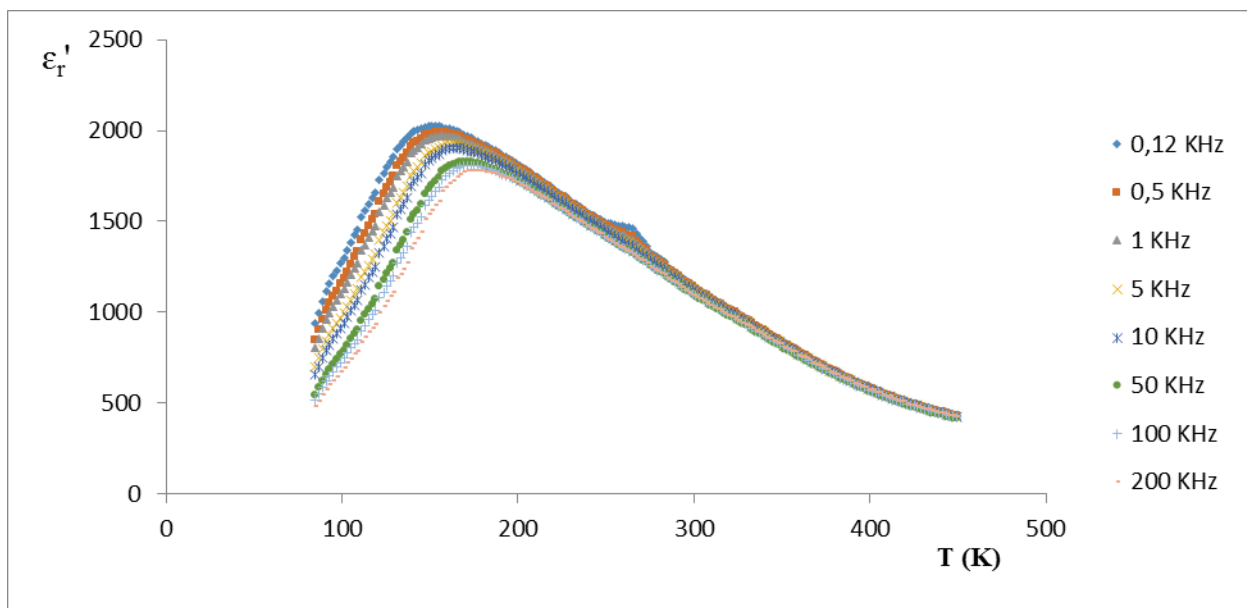


(a)

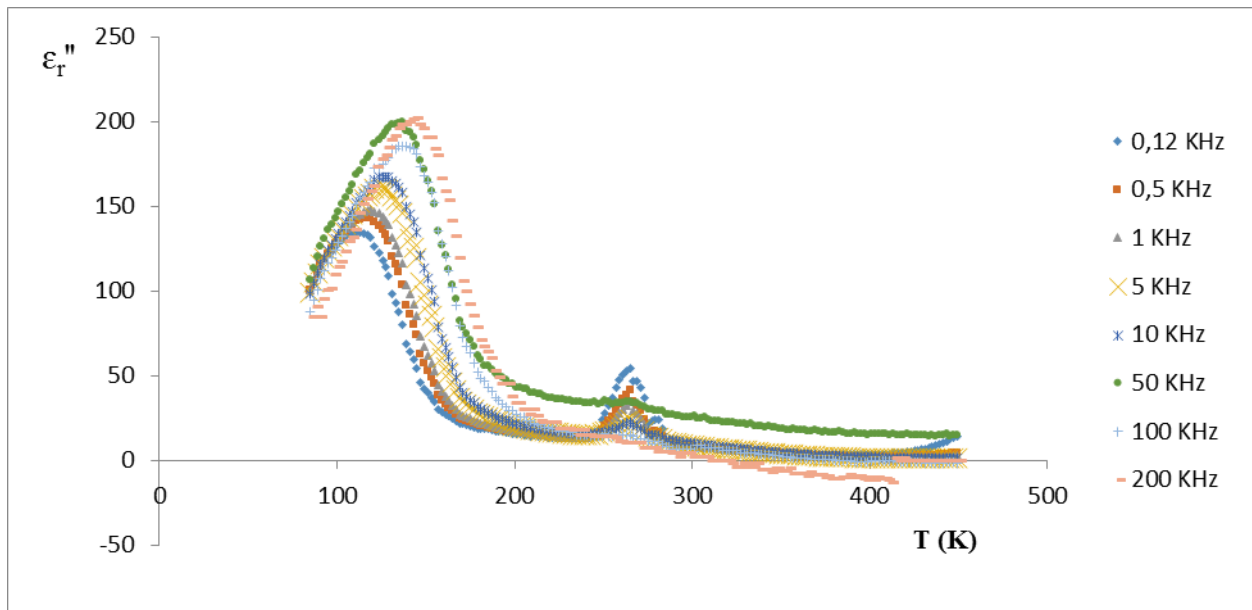


(b)

Figure III.3: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O_3$ pour $x=0,025$

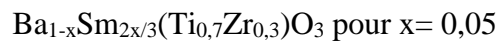


(a)

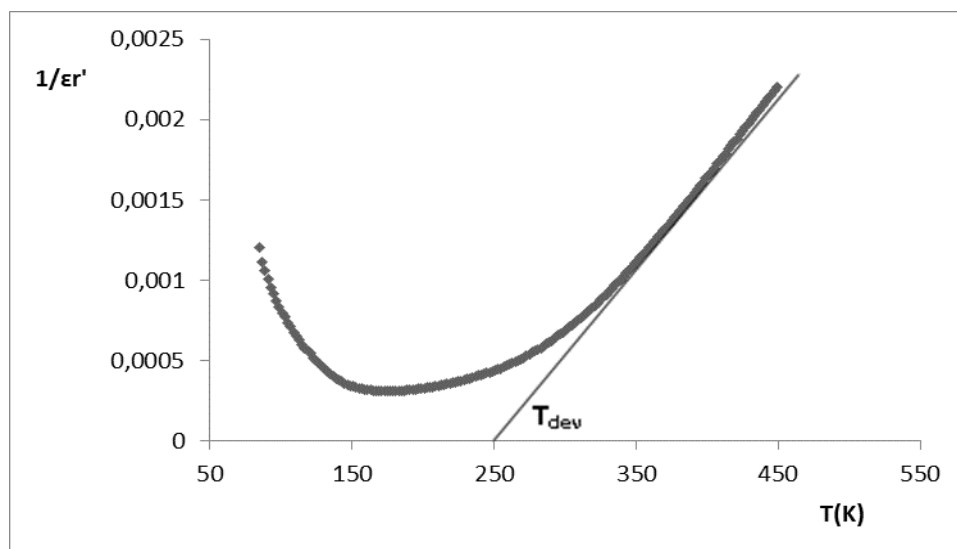


(b)

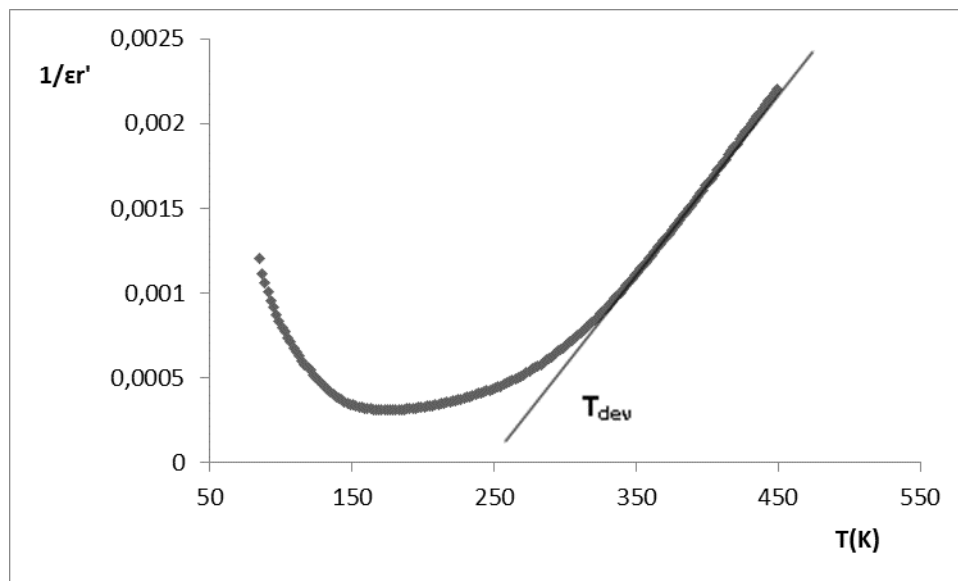
Figure III.4: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon_r'$ (figure III.5) 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. Ces observations caractérisent également un comportement de type ferroélectrique relaxeur.

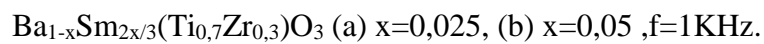


(a)

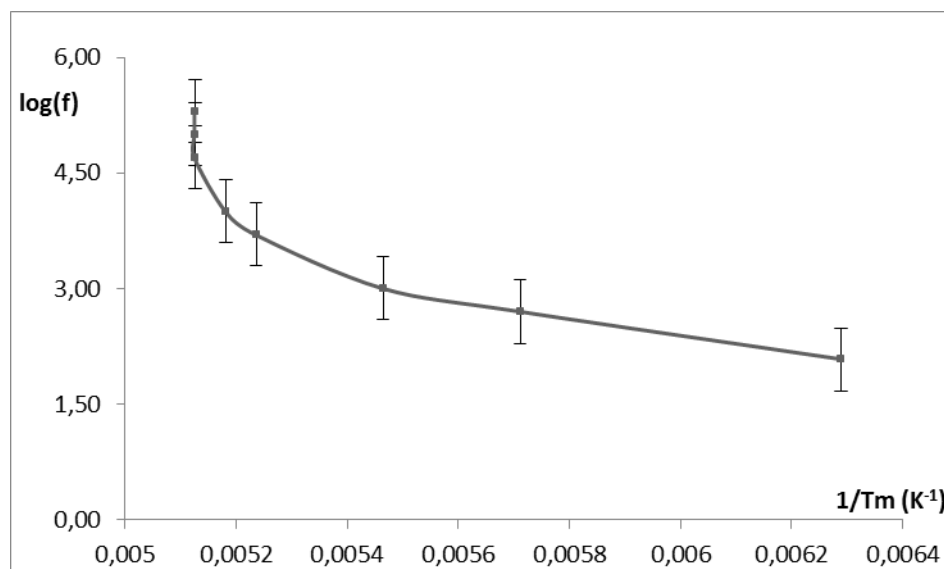


(b)

Figure III.5: Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour les phases



Par ailleurs, la figure III.6 présente l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité relative réelle ; Comme pour le premier système $[Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O_3]$, nous remarquons que l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de T_m ne suit pas la loi d'Arrhenius à cause de la non linéarité de la courbe $\log f = f(1/T_m)$. En revanche, elle suivrait la loi de Vogel Fulcher.



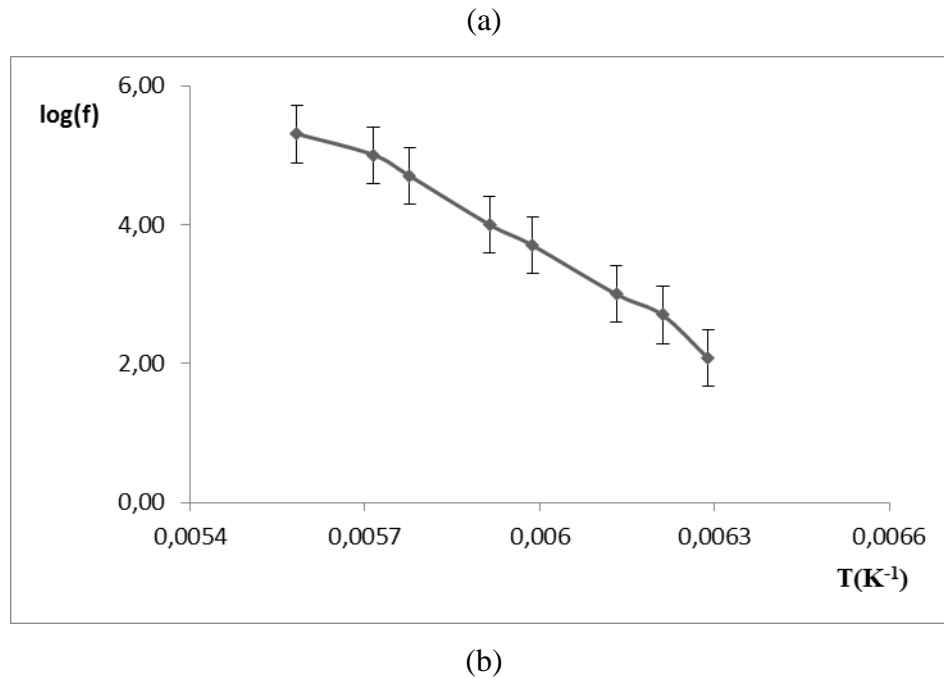
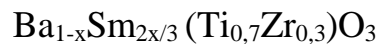


Figure III.6: évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité.

De même, le caractère relaxeur, diminue lorsque la composition x augmente (Tableau III.1)

Tableau III.1: Principales caractéristiques relaxeurs des compositions



x	$T_m(1\text{kHz})$	ΔT_m (K)	ΔT (K)	$\epsilon_r'(1\text{kHz})$	$\Delta\epsilon_r'/\epsilon_r'$
0.025	179	22.1	85	3200	0.12
0.05	163	6.1	95	1800	0.10

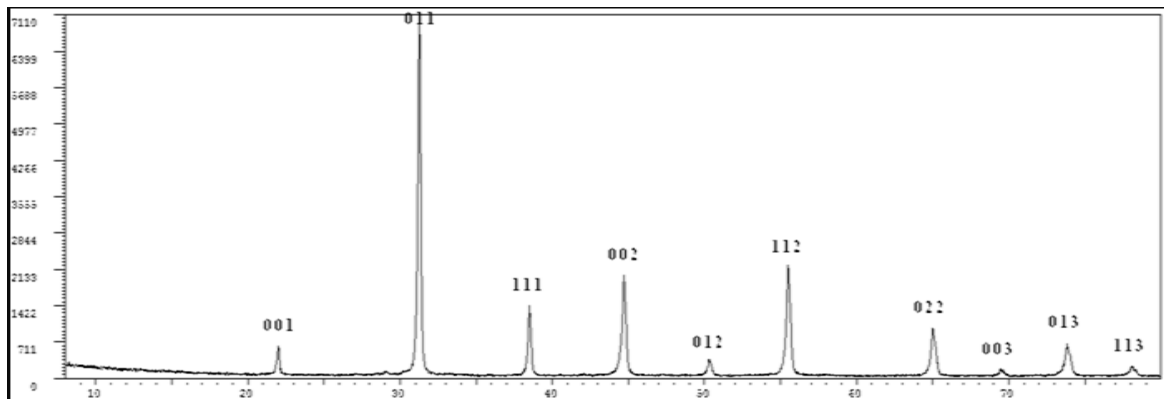
II- Le système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$

Ce type de solution solide concerne une double substitution hétérovalente en site A ($\text{Ba}^{2+} - \text{Sm}^{3+} - \text{Bi}^{3+}$) couplée à une substitution homovalente en site B ($\text{Ti}^{4+} - \text{Zr}^{4+}$).

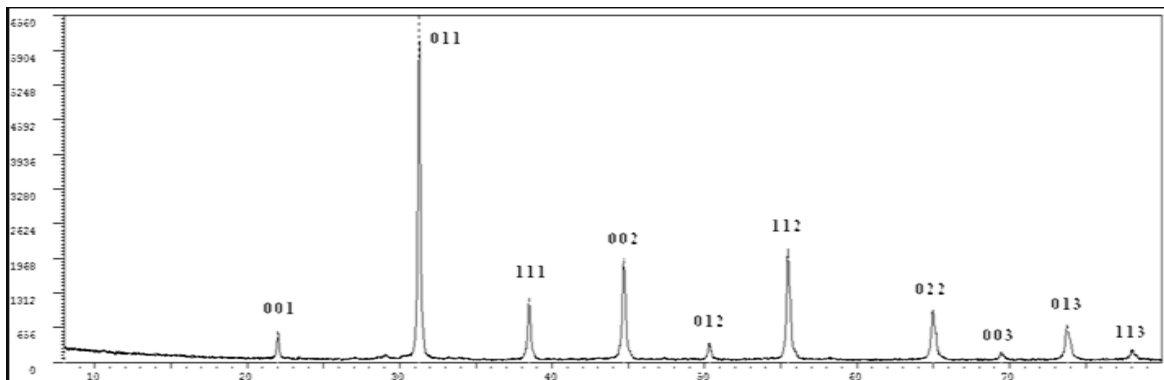
II-1 Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'obtenir les diffractogrammes reportés sur la figure 26. Pour la composition $x=0,025$ nous remarquons quelques raies d'impuretés. Néanmoins, la phase pérovskite existe et nous avons pu indexer l'ensemble des

réflexions par isotypie à la phase cubique de BaTiO_3 . Concernant la composition $x=0,05$, les pics obtenus ne correspondent à aucune des deux variétés (cubique ou quadratique) de BaTiO_3 . Ce résultat serait dû à un mauvais choix des conditions de synthèse et d'élaboration des matériaux. En outre, afin d'éviter la volatilité de l'oxyde de bismuth, nous avons utilisé des températures de calcination ($T = 850^\circ\text{C}$) relativement faibles ne permettant pas d'obtenir la phase recherchée.



(a)



(b)

Figure III.7: Diffractogramme d'une céramique de composition

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ $x=0.025$ et (b) $x=0,05$

II.2. Mesures diélectriques

Comme dans le cas des compositions $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$, nous observons un comportement assez particulier des composés $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$. En effet, l'examen des figures III.8 et III.9, représentant l'évolution thermique de la permittivité relative réelle et imaginaire conduit aux remarques suivantes :

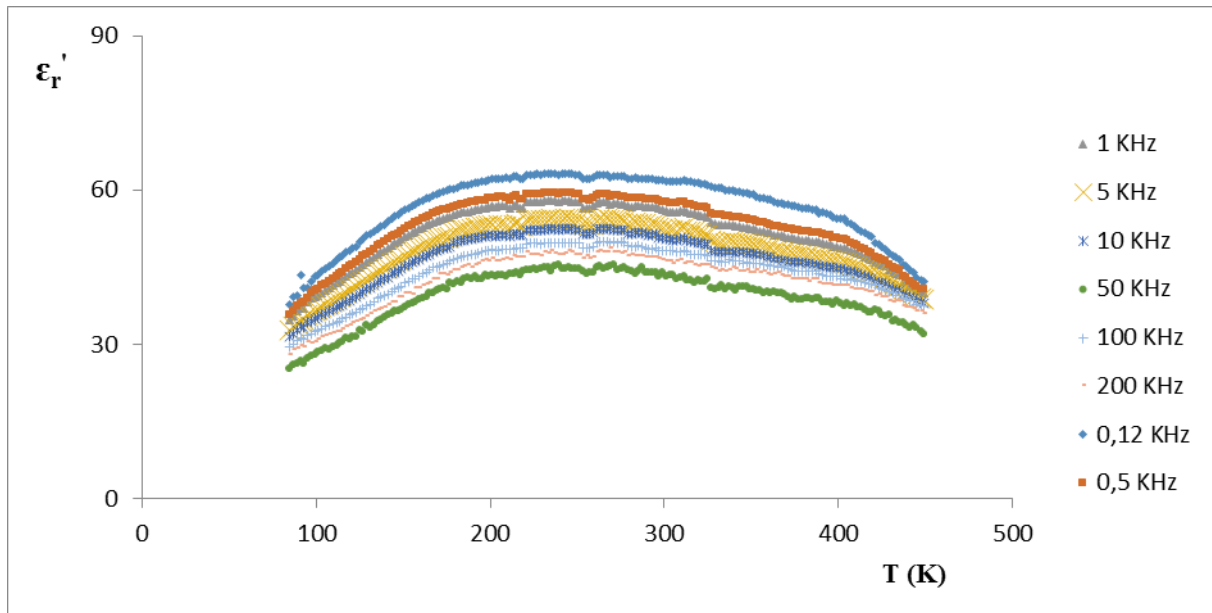
- les transitions de phase sont très diffuses.
- les valeurs des permittivités sont très faibles.

- Le maximum de permittivité s'étend sur une large gamme de température (150-400 K).
- La qualité des figures est médiocre en particulier pour la composition $x=0,05$ où les résultats obtenus ne concorde pas avec le caractère relaxeur de ce système.
- Comparativement au système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$, nous notons des valeurs relativement plus élevées des caractéristiques relaxeurs.

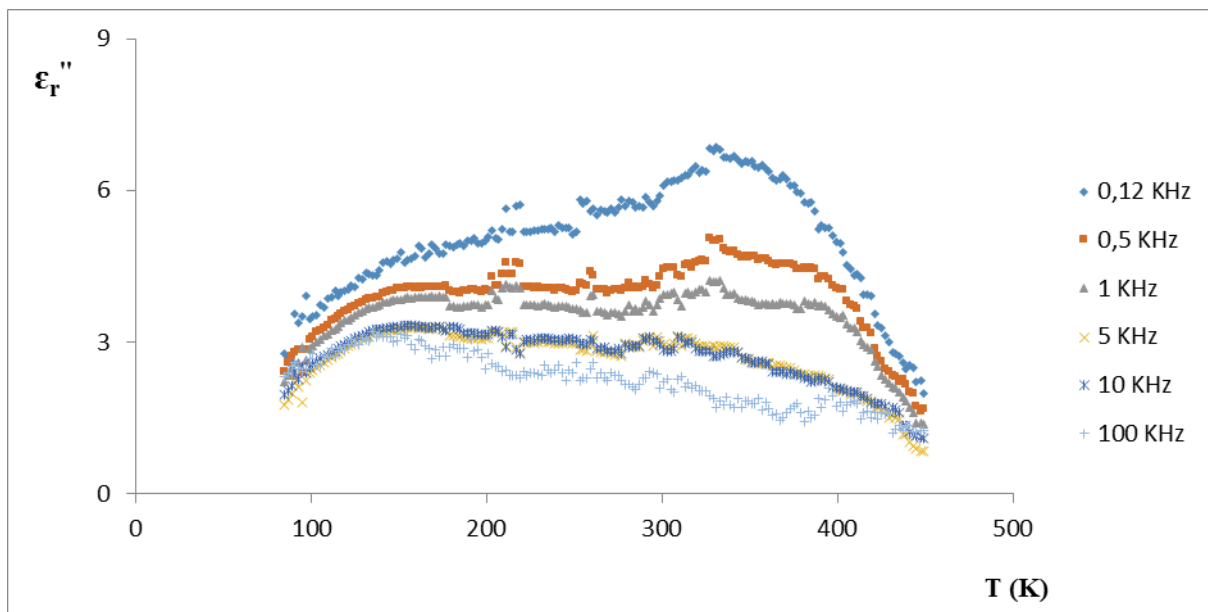
La variation de l'inverse de la permittivité relative réel en fonction de la température pour $x=0.025$ (figure III.10) présente un écart très important par rapport à la loi de Curie-Weiss. La courbure de $1/\epsilon'_r$ autour de T_m est bien caractéristique d'une transition de phase très diffuse et de type ferroélectrique relaxeur.

La figure III.11 présente l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité relative réelle pour $x=0.025$. La aussi, nous constatons que la fréquence suit la loi de Vogel Fulcher et ne respecte pas la loi d'Arrhenius.

Les courbes relatives à la variation thermique de l'inverse de la permittivité relative réel et à l'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de T_m pour $x=0.050$ n'ont pas pu être établies à cause des résultats incohérents.

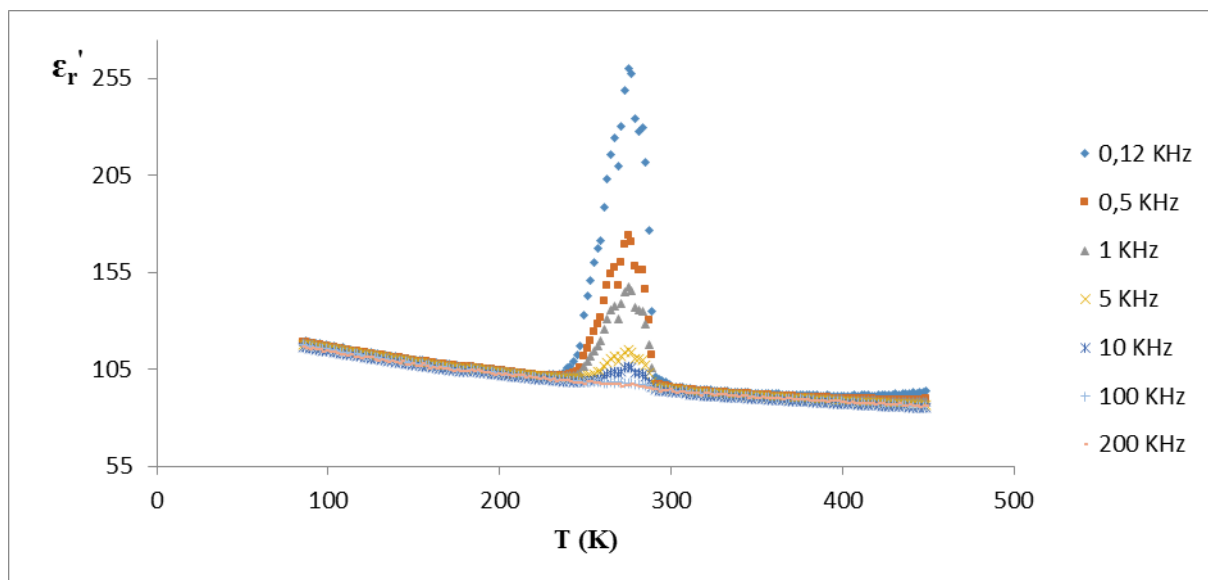


(a)

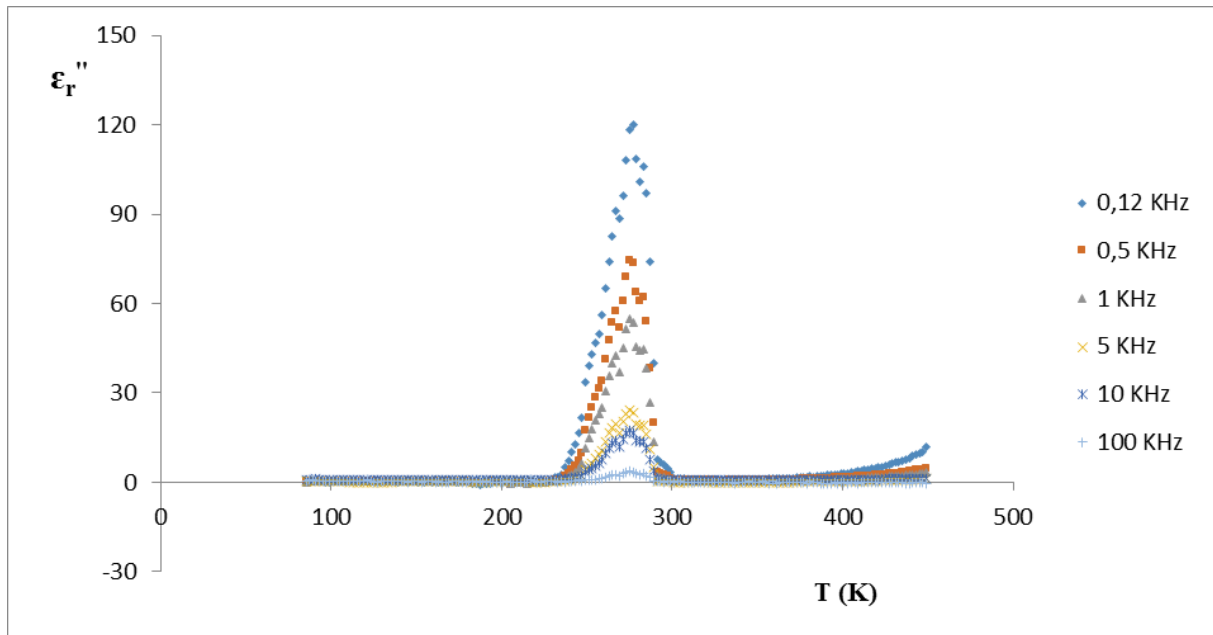


(b)

Figure III.8: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x= 0,025$



(a)



(b)

Figure III.9: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x=0,05$.

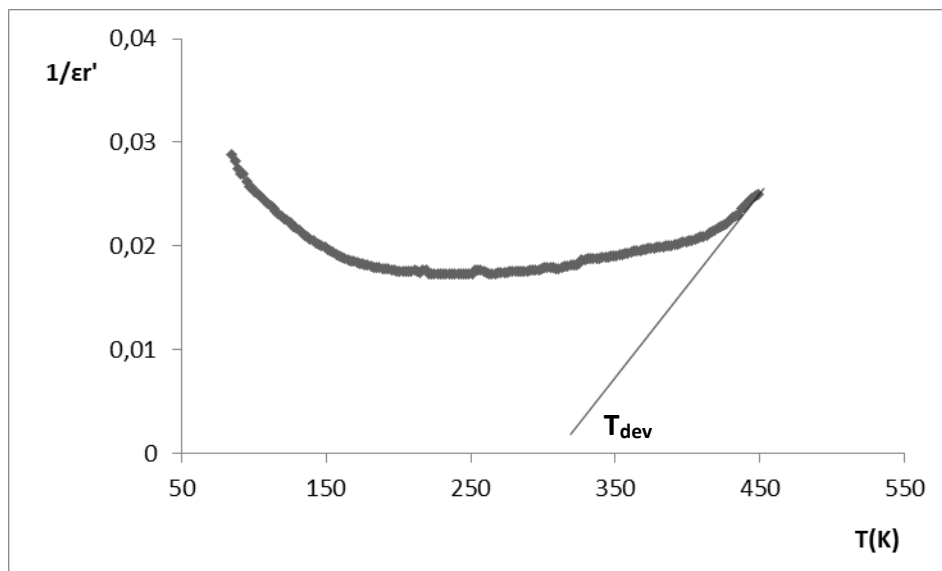


Figure III.10 : Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour la phase

$Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ pour $x=0,025, f=1KHz$.

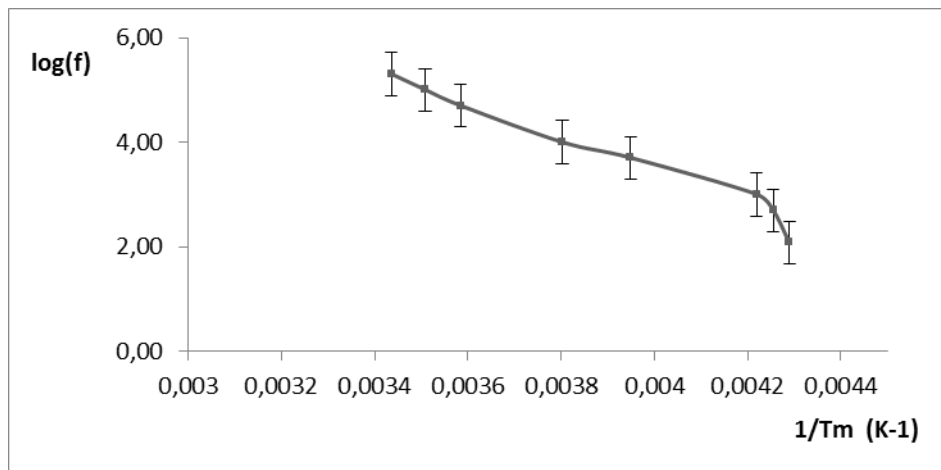


Figure III.11 : Evolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité pour la phase $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ pour $x= 0,025$.

III. Dégradation photocatalytique du cristal violet

La photocatalyse et l'adsorption sont des domaines prometteurs pour créer des technologies environnementales efficaces [3,4]. Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV. Le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques. Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficace. Les propriétés photocatalytiques de la pérovskite BaTiO_3 (BT) ont été étudiées en détail uniquement sous irradiation UV[5-10]. Reste que l'une des limitations du procédé photocatalytique en présence de BT sous lumière visible est la recombinaison des porteurs de charge (e^- - trou) dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du BT. D'autre part, la non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Le BT a une bande interdite d'environ 3,2 à 3,3 eV, l'illumination visible ne provoque pas l'excitation de l'électron et par conséquent la non formation des porteurs de charge qui sont nécessaires à l'apparition des espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyle. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du BT, plusieurs recherches se sont effectuées sur la modification de sa structure[10, 11]. Kappadan et al. ont constaté que la modification de la structure cubique du BaTiO_3 para électrique à la structure tétragonale ferroélectrique préparée par calcination au-dessus de 1100 °C entraîne la diminution de la bande gap du 3.2 à environ

3,1 eV et montre une absorption plus élevée dans la région du visible ce qui le rend plus actif sous irradiation visible[10]. Cette partie présente les résultats relatifs au processus de l'élimination du cristal violet (CV) par photocatalyse hétérogène en présence de BT et des SC dérivés de BT. Le choix de CV a été surtout dicté par le fait qu'il est très toxique et difficilement dégradable sous irradiation UV et solaire.

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 ($\epsilon = 99000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

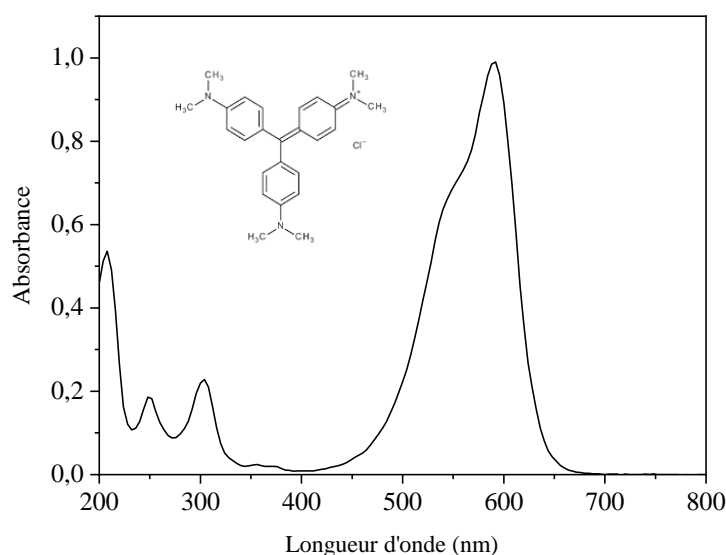


Figure III.12: Spectre UV/Visible du Cristal violet (10^{-5} M, pH= 5. 8)

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. ($\epsilon=90000 \text{ L. mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$). En milieu basique, pour des pH supérieurs à 10 nous avons observé une disparition de la couleur et de la bande (figure III.13).

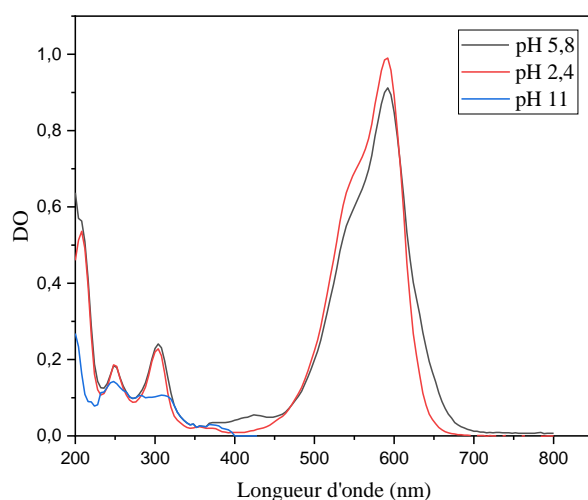


Figure III.13: Spectre UV-Visible du Cristal violet en fonction du pH

III.2 Courbe d'étalonnage

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 10^{-6} à 10^{-5} 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 $87026 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ comme le montre la **figure III.14**.

Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

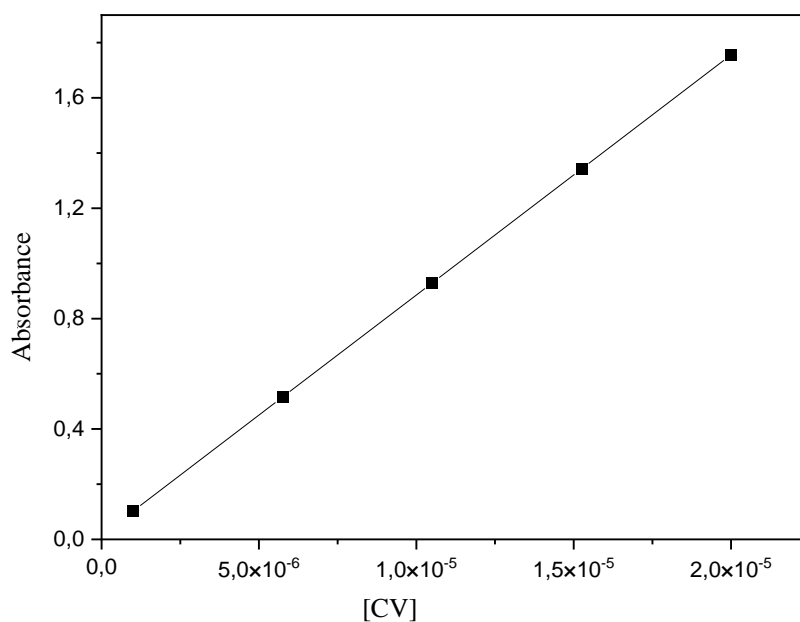


Figure III.14 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant CV par spectrophotométrie UV- visible.

❖ Stabilité du CV à l'obscurité

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de (10^{-4} M) de CV est restée constante pendant une période d'un mois. Ce qui confirme la stabilité du CV et la phototransformation reste la voie principale de sa dégradation.

III.3 Dégradation du cristal violet dans différentes conditions

Dans cette étude le CV a été soumis à différents procédés: une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur qui joue le rôle d'adsorbant sans aucun contact avec une source lumineuse, une photolyse où le polluant est mis en contact avec de la lumière naturelle en l'absence de catalyseur et une photocatalyse en présence du catalyseur BaTiO_3 et de la source de rayonnement solaire. La figure III.14 représente la concentration réduite en CV en fonction du temps d'irradiation pour les différents procédés étudiés. Pour toutes les expériences nous avons utilisé une concentration en polluant de 10^{-5} M, une masse en catalyseur de 1g/L et un volume de 100 ml.

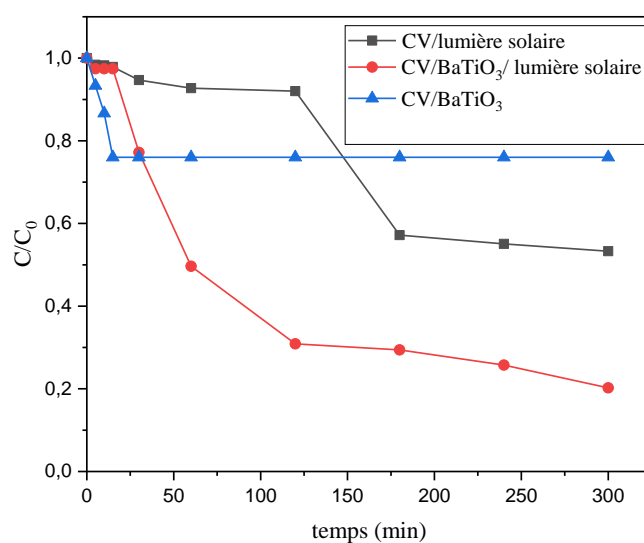


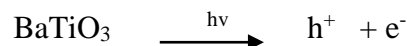
Figure III.15: cinétiques de disparition du CV 10^{-5} M dans différentes conditions

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. D'après la figure III.15 la dégradation de CV en l'absence du photocatalyseur BT est de l'ordre de 47 % en 5 heures d'illumination 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. Par ailleurs, les colorants textiles généralement ne sont pas réactifs sous la lumière solaire en raison de leurs états excités de courte durée et de leur degré de complexité structurelle élevé qui contient des cycles aromatiques. Ainsi, l'excitation des molécules de colorant par les photons n'a aucun rôle sur la décoloration du colorant. De plus, la complexité du mécanisme réactionnel rend possible la formation de nombreux intermédiaires stables considérés comme des sous-produits de dégradation, ils peuvent être toxiques, voire plus toxiques que les composés initiaux.

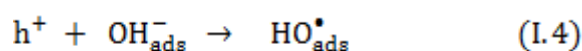
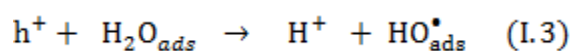
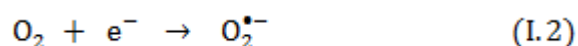
Pour ce qui est d'adsorption où la réaction se déroule sans lumière, on a seulement un taux de disparition de 24%. BT ne présente donc pas d'activité catalytique vis à vis du CV, par conséquent c'est l'effet photocatalytique qui permet d'expliquer la variation d'absorbance sous illumination solaire.

L'ajout de BT au système CV/lumière solaire provoque une forte amélioration du taux de décoloration comparativement à la photolyse (CV seul). Environ 80 % de la concentration initiale du CV en solution aqueuse a été éliminée. La capacité du semi-conducteur d'agir en

tant qu'élément photosensible est attribuée à sa structure électronique qui est caractérisée par une bande remplie de valence et une bande de conduction vide. Sous l'illumination par une lumière avec de l'énergie plus grande que son gap (3.1 eV pour la structure tétragonale), des électrons et des trous sont photogénérés (Eq I.1).



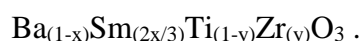
Les espèces ($\text{e}^- - \text{h}^+$) produites réagissent avec des molécules de l'oxygène et d'eau pour produire les forts radicaux d'oxydation comme les radicaux hydroxyle HO^\bullet et le radical anion superoxide $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Eqs I.2-I.4) qui peuvent favoriser l'oxydation de la molécule de CV.

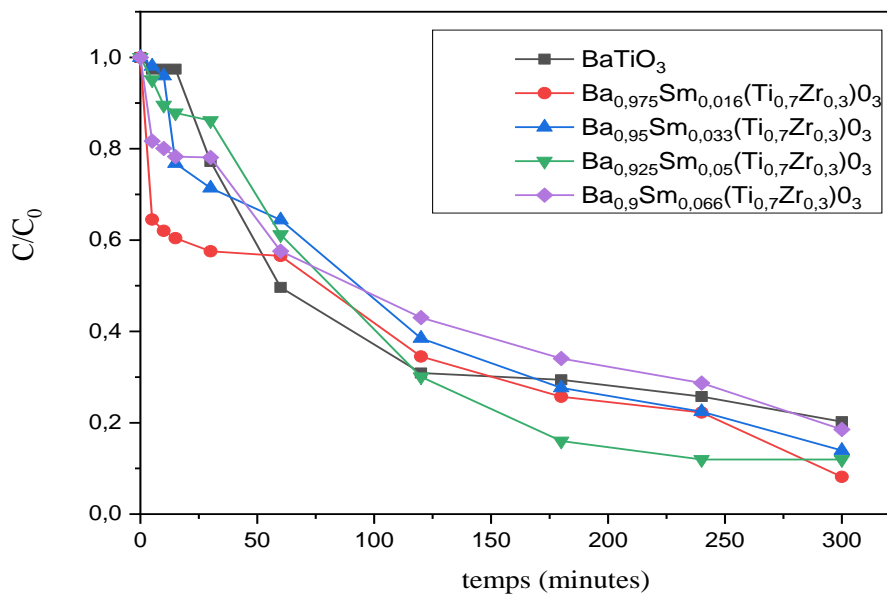
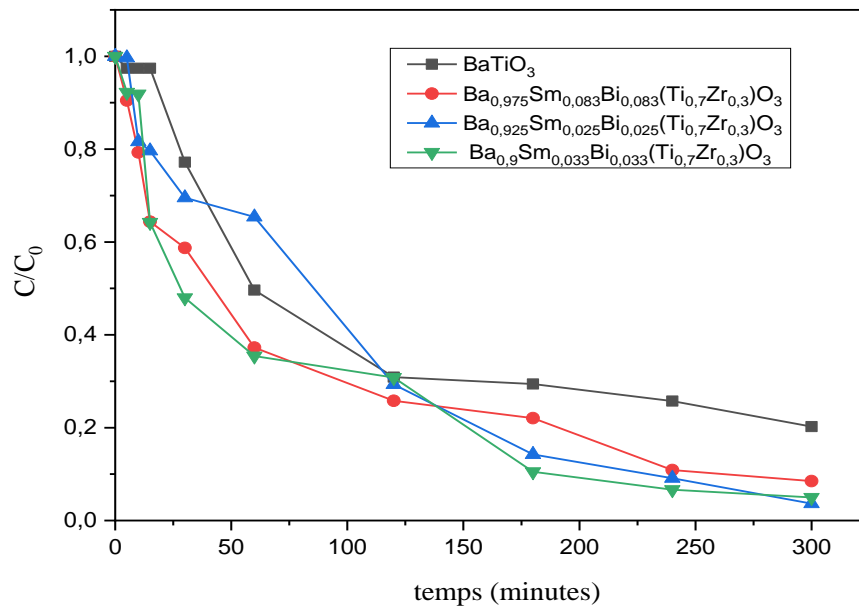


III.4. Photodegradation de CV en présence des solutions solides dérivés de BaTiO_3

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. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur (1g/L), la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min puis exposée aux rayonnements solaires.

La figure III.16 présente l'évolution de la concentration du CV (10^{-5}M) en fonction du temps pour les différents catalyseurs synthétisés $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sm}_{(x/3)}\text{Bi}_{(x/3)}\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_{(y)}\text{O}_3$ et





Figures III.16 : Cinétiques de disparition du CV 10^{-5} M en présence des pérovskites dérivées de BaTiO_3 .

D'après la figure III.16, les solides synthétisés présentent une absorption intense de la lumière visible et par conséquent, une meilleure performance photocatalytique que celle du BT et cela en raison de la diminution de la bande gap qui est due à la substitution du barium par les différents métaux. L'absorption de la lumière visible par les catalyseurs donne naissance à des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux hydroxyle qui conduiront à la dégradation du CV en solution. Il est à noter que l'activité change de manière significative avec x pour la pérovskite $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ et montre un maximum d'activité à ($x=0.1, y=0.3$), le taux de dégradation est égal à 96% au bout de 5h d'exposition à la lumière solaire.

En présence de $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ une très faible teneur en métaux introduits dans $BaTiO_3$ suffit largement pour améliorer la dégradation du CV, on peut noter que le taux de dégradation le plus élevé est égal à 92 % pour la pérovskite $Ba_{0.975}Sm_{0.016}Ti_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ ($x=0,025, y=0,3$) en 5h d'exposition à la lumière solaire. Un effet négatif a été observé pour les fortes teneurs en samarium.

Références bibliographiques

- [1] Madi, A., S. Boufenghour, and N.E. Boutal, *Elaboration et caractérisation des matériaux de type pérovskite: application dans la photocatalyse*, 2021, université de jijel.
- [2] Hippel, A.V., *Dielectrics and waves*, Artech House, (1995). Boston London,.
- [3] Thompson, T.L. and J.T. Yates, *Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes*. Chemical reviews, 2006. 106(10): p. 4428-4453.
- [4] Bagheri, H., et al., *Nanomaterial-based adsorbents for wastewater treatment*, in *Smart nanocontainers2020*, Elsevier. p. 467-485.
- [5] Demydov, D. and K.J. Klabunde, *Characterization of mixed metal oxides (SrTiO₃ and BaTiO₃) synthesized by a modified aerogel procedure*. Journal of non-crystalline solids, 2004. 350: p. 165-172.
- [6] Khalameida, S., et al., *Specific features of the photocatalytic destruction of Safranin T on mechanochemically produced barium titanate*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2010. 83(10): p. 1799-1803.
- [7] Kaya, İ.C., V. Kalem, and H. Akyildiz, *Hydrothermal synthesis of pseudocubic BaTiO₃ nanoparticles using TiO₂ nanofibers: Study on photocatalytic and dielectric properties*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019. 16(4): p. 1557-1569.
- [8] Jiao, H., et al., *A simple one-step hydrothermal synthesis and photocatalysis of bowl-like BaTiO₃ nanoparticles*. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2017. 47(5): p. 647-654.
- [9] Pirgholi-Givi, G., Y. Azizian-Kalandaragh, and J. Farazin, *Comparison of the photocatalytic activity of perovskite structures: Bismuth, barium, and zinc titanate nanostructures for photodegradation of methylene blue from water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021. 408: p. 113104.
- [10] Kappadan, S., et al., *Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants*. Materials Science in semiconductor processing, 2016. 51: p. 42-47.
- [11] Cui, Y., J. Briscoe, and S. Dunn, *Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO₃ □ Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation*. Chemistry of Materials, 2013. 25(21): p. 4215-4223.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons préparé par voie solide, diverses compositions dérivées de BaTiO_3 de formules, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$, et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$. Les céramiques correspondantes ont été élaborées par frittage à haute température. Cette étude a été menée en opérant par des substitutions hétérovalentes en site dodécaédrique (A) et homovalentes en site octaédrique (B) de la pérovskite BaTiO_3 .

- L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante a permis de contrôler la pureté de différentes solutions solides et de limiter leurs domaines d'existence. A température ambiante, mis à part la composition $x=0,05$ correspondant au système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$, toutes les réflexions apparaissant dans les diffractogrammes s'indexent par isotypie à la variété cubique de BaTiO_3 .

- L'étude diélectrique dans un large domaine de température et de fréquence a mis en évidence un comportement est de type ferroélectrique relaxeur avec des transitions de phase très diffuse dans le cas des matériaux contenant du bismuth.

- Les caractéristiques diélectriques ont été déterminées puis reliées à la nature et à la taille des cations substitués. L'évolution de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum de permittivité (T_m) a montré que nos matériaux ne suivent pas la loi d'Arrhenius et qu'ils suivent la loi de Vogel Fulcher.

- Toutes les compositions étudiées présentent un intérêt du fait que les céramiques correspondantes possèdent des propriétés ferroélectriques relaxeurs. En outre, ces compositions préservent l'environnement et par conséquent peuvent remplacer les matériaux à base de plomb actuellement utilisés dans divers appareillages électroniques. Cependant, ces composés ont des températures T_m relativement basses.

Ces matériaux ont été testés en tant que photocatalyseurs 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.

Dans un premier temps, nous avons photolysé le CV (en absence du photocatalyseur), 47% de la concentration initiale du colorant est dégradé en 300 minutes d'irradiation. Cependant, cette vitesse reste en dessous de celle observée dans le cas de BaTiO_3 pur.

En présence du photocatalyseur BaTiO_3 , L'amélioration de la dégradation est due à la capacité de ce semi-conducteur à absorber les radiations de la lumière solaire dans le milieu

aqueux ce qui permet la séparation des charges et entraîne la formation des paires électron-trou, qui peuvent être utilisés pour la dégradation du CV. En effet un semi-conducteur doit posséder certaines propriétés spécifiques pour pouvoir être utilisé en tant que photocatalyseur:

- 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.

Dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques de la pérovskite BaTiO_3 , nous avons effectué des substitutions (en site A et B) pour obtenir les matériaux $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$, et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{x/3}\text{Bi}_{x/3}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$ dans le but de diminuer la bande gap et absorber la lumière visible. Nos résultats ont mis en évidence que la substitution partielle du Ba par les différents métaux a clairement influencé l'activité photocatalytique de BaTiO_3 . En présence de $\text{Ba}_{0,9}\text{Sm}_{0,033}\text{Bi}_{0,033}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0,975}\text{Sm}_{0,016}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$, le taux de dégradation est respectivement égal à 97% et 92 % au bout de 5h d'exposition à la lumière solaire.

En perspective, les études que nous prévoyons s'orienteront vers l'obtention de diélectriques de forte permittivité, pouvant être frittées à basse température, présentant des températures T_m voisines de l'ambiante et des caractéristiques relaxeurs optimales.

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 $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$ et

$Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$ ($x=0.025$ ET 0.05). Les synthèses ont été réalisées par réaction à l'état solide. La pureté des phases obtenues a été contrôlée par DRX. L'étude des propriétés a été réalisée par des mesures diélectriques en température et en fréquence respectivement dans les gammes 77-400 K et 10^2 - 2.10^5 Hz.

L'activité photocatalytique de ces composés a été étudiée en utilisant le cristal violet (CV), un colorant cationique, comme polluant modèle. Les résultats obtenus ont montré que les pérovskites synthétisées présentent une forte absorption dans le visible. En présence de $Ba_{0.9}Sm_{0.033}Bi_{0.033}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ et $Ba_{0.975}Sm_{0.016}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$, le taux de dégradation égal respectivement à 97% et 92 % au bout de 5h d'exposition à la lumière 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 $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.30})O_3$ and $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$ ($x = 0.025$ and 0.05). The syntheses were carried out by reaction in the solid state. The purity of the phases obtained was checked by XRD. The study of the properties was carried out by dielectric measurements in temperature and frequency respectively in the ranges 77-400 K and 102-2.105 Hz.

The photocatalytic activity of these compounds was studied using the purple crystal (CV), a cationic dye, as a model pollutant. The results obtained showed that the synthesized perovskites exhibit a high absorption in the visible. In the presence of $Ba_{0.9}Sm_{0.033}Bi_{0.033}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ and $Ba_{0.975}Sm_{0.016}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$, the degradation rate is 97% and 92%, respectively, after 5 hours of exposure to sunlight.

المخلص:

المواد الحديدية التي تستخدم حالياً هي السيراميك القائم على الرصاص، هذه المركبات مضرّة بالبيئة بسبب سمية و تطاير أكسيد الرصاص. عملنا يدخل في اطار حماية البيئة. في هذا الدراسة تم اختبار مادة جديدة خالية من الرصاص، مشتقة من $BaTiO_3$ ، بواسطة بدائل موجبة في الموقع دوديكاهايدرال. تتعلق الدراسة الحالية بالتركيبات القريبة نسبياً من $BaTiO_3$ ، وبالتالي قمنا بتطوير المركبات $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$ و $Ba_{1-x}Sm_{x/3}Bi_{x/3}(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$. اجريت التركيبات بواسطة تفاعل في الحالة الصلبة، تم فحص نقاوة الأطوار المتحصل عليها بواسطة تحليل DRX، تمت دراسة الخواص عن طريق قياس العزل الكهربائي عند درجة حرارة و تردد على التوالي في المجالين 77-400 K و 10²-2.10⁵ Hz.

وقد تم فحص نشاط التحليل الضوئي لهذه المركبات باستخدام البلورة البنفسجية (CV) وهي عبارة عن لون قمرى كملاوثات نموذجية. وقد أظهرت النتائج أن البروفسكيت المصنوع لديها امتصاص قوي في البؤر المرئية. في وجود

$Ba_{0.975}Sm_{0.016}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ و $Ba_{0.9}Sm_{0.033}Bi_{0.033}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ معدل التناقص يساوي على التوالي 97% و 92% في نهاية 5 ساعات من التعرض للضوء الشمسي.