



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE 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

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

**Elaboration et caractérisation des matériaux de type
pérovskite et application photo-catalytique**

Réalisé par :

- **Imen Rezzai**
- **Loubna Bouledjoudja**

Soutenu : le 25/06/2023 ; 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^r O.DILMI	MCB	à l'U. de Jijel.	Examineur
M^{elle} W.REMACHE	MCA	à l'U. de Jijel.	Co-encadreur

Année universitaire : 2022 / 2023

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 M^r **O.Dilmi** Maître de conférences (B) à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel, qui a bien voulu examiner ce travail.*

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 et génie des procédés.

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers **parents** qui m'ont montré le bon chemin en me rappelant que le succès est une preuve de volonté et qui ont patiemment attendu les fruits de leur enseignement,*

que Dieu les protège et les garde toujours à sa merci.

*A toute **ma famille** sans exception, à mes amis, en particulier mameilleure amie **Loubna**.*

*Au plus beau cadeau que j'ai rencontré dans ma vie, **Rofia**.*

A la personne avec qui je vivrai un jour pour son soutien moral et ses encouragements.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'atteinte de mon objectif

Imen

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

*À ma **mère** qui m'a encouragé à terminer ma carrière universitaire. À mon cher **père**, grâce à qui j'ai atteint ce niveau. À la personne avec qui je vivrai un jour, pour son soutien moral et ses encouragements. À ma grand-mère **Fajriya**, que Dieu la protège, ainsi que tous les membres de la famille, à tous les amis, en particulier **Imen** et **Rofia**. Ce qui m'a apporté affection et confiance tout en réalisant ce travail.*



Loubna

Table de matière**Introduction générale**..... 1**Références bibliographiques****Chapitre I :****Notions fondamentales sur les ferroélectriques**

I-Définitions	3
I.1 Isolant	3
I.2 diélectrique	3
I.3 Polarisation.....	4
I.3.1 polarisation électronique	4
I.3.2 Polarisation ionique PI.....	4
I.3.3 Polarisation dipolaire	5
I.3.4 Polarisation interrassiale.....	5
I.4 Capacité et permittivité.....	7
I.4.1 Capacité.....	7
I.4.2 Permittivité.....	7
I.5 conductivité	8
II-Diélectriques à propriétés non linéaires	8
II.1 Caractéristiques électrique des matériaux ferroïques	8
II.1.1 Polarisation spontanée	8
II.1.2 cycle d'hystérésis.....	9
II.1.3 Température de curie et transition de phase	10
II.1.4 relaxation diélectrique	11
II.2 Caractéristique de symétrie ferroïques	11
II.3 Aspects structuraux des transitions de phase.....	13
II.4 Structure en domaine.....	14
II.5 Classification des matériaux ferroélectriques.....	15
II.5.1 Comparaison F.R-F.C.....	17
II. 5.2 paramètres caractéristiques des F.R.....	20
III- Considérations structurales	21
III.1 Description de la structure pérovskite.....	21
III.2 Considérations théoriques de l'occupation des sites	23

III.3 Degré d'ordre et ferroélectricité.....	26
IV- traitement des eaux par photo-catalyse solaire	27
IV.1 Contamination des eaux.....	27
IV.2 Le terme de photo-catalyse.....	29
IV.3 Rappels sur les structures électroniques des solides.....	29
IV.4 Mécanisme de la photo-catalytique	32
IV.4.1 Mécanisme d'oxydation.....	33
IV.4.2 Mécanisme de réduction	34
IV.5 Paramètres influençant la réaction photo-catalytique	35
IV.6 Applications de la photo-catalyse	35
IV.7 Avantages de la photo-catalyse sur l'environnement et l'économie	36

Références bibliographiques

Chapitre II :

Partie Expérimentale

I- La méthode solide « méthode céramique »	37
II- Protocole de synthèse.....	37
II-1 Calcination des poudres	38
II-2 Frittage des céramiques.....	39
III- Techniques d'analyse	40
III-1 Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre.....	40
III-2 Mesures diélectriques	41
III-3 Microscopie Electronique à Balayage	41
IV- Tests expérimentaux de photo catalyse	42
IV-1 Méthode d'analyse	43
IV-1.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	43
IV-2 Structure chimique et propriétés du cristal violet.....	45
IV-2.1 Structure chimique.....	45
IV-2.2 Choix du colorant Le choix du composé organique (colorant) modèle a été guidé par les critères suivants	46

Références bibliographiques

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction	47
---------------------------	-----------

I- les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ ($A= Ba ; A'= Y$)	48
II- les composés $A(B_{1-y}B'_y)O_3$ ($A=Ba ; B = Ti$ et $B' = Zr$)	49
III-Les composés $(A_{1-x} A'_x) (B_{1-y}B'_y)O_3$ ($A = Ba ; A'= Y, Bi; B=Ti$ et $B'=Zr$)	55
IV-Test photocatalytique sur le matériau $Ba_{0.95}Bi_{0.016}Y_{0.016}(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O_3$	60
IV.1.Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet.....	60
IV.2.Photodegradation de CV en présence d'une solution solide dérivé de $BaTiO_3$	61
Conclusion générale	63

Liste des figures

Chapitre I :

Notion fondamentale sur les ferroélectriques

Figure I.1: cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique.....	9
Figure I.2 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.	10
Figure I.3 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO ₃ de structure pérovskite	14
Figure I.4 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.....	14
Figure I.5 : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique	15
Figure I.6: Variation de ϵ' en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeurs (b)	16
Figure I.7 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.	18
Figure I.8: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.....	18
Figure I.9 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.....	19
Figure I.10 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs.	19
Figure I.11 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'$ dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs.....	19
Figure I.12 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs.	20
Figure I.13: Directions de déformation privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	23
Figure I.14 : Structure pérovskite.....	24
Figure I.15 : Enchaînement d'octaédrique d'atome d'oxygène	24
Figure I.16 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	25
Figure I.17 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)	26
Figure I.18 : Etat ordonné 1 :2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)	27
Figure I.19 : classification des colorants	28

Figure I.20: Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi conducteur et isolant.	30
Figure I.21: Absorption de photon par un semi-conducteur.....	31
Figure I.22: Mécanisme de l'activité photo-catalytique d'un semi-conducteur	32
Figure I.23: Représentation schématique du mécanisme d'oxydation.....	33
Figure I.24: Représentation schématique du mécanisme de réduction.....	34

Chapitre II :

Partie expérimentale

Figure II.1 :a. Balance utilisé pour pesées b. Mortier utilisé pour le broyage.....	38
Figure II.2 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.	39
Figure. II.3 :Schéma du cycle de calcination.....	39
Figure II.4: La pareille de DRX.	40
Figure II.5: principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible	43
Figure : II.6 : Le spectrophotomètre UV-Visible	44

Chapitre III :

Résultats et discussion

Figure III.1 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température ..	47
Figure III.2: Variation thermique de ϵ'_r pour une céramique de composition $Ba_{0,975}Y_{0,0166}TiO_3$	49
Figure III.3 : Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour une céramique de composition $Ba_{0,975}Y_{0,017}TiO_3$	49
Figure III.4: Diffractogrammes des phases $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ $y = 0,30$ (a) et $y = 0,40$ (b) ..	51
Figure III.5: Micrographie de la phase $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ $y = 0,30$	52
Figure III.6: Evolution du paramètre et du volume de la maille en fonction de la composition dans la phase $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$	52
Figure III.7 Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $Ba(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O_3$	53
Figure III.8: Variation thermique de ϵ'_r (a) et (b) pour une céramique de composition $Ba(Ti_{0,60}Zr_{0,40})O_3$	54
Figure III.9: Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour des céramiques de compositions $Ba(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O_3$ ($f = 1KHz$).....	55
Figure III.10:.....Spectre de diffraction des rayons X du composé $Ba_{1-x}Bi_{x/3}Y_{x/3}(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O_3$ ($X=0,025$ (a) et $X=0,050$ (b))	56

Figure III.11: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($X=0.025$).....	57
Figure III.12: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($X=0.050$).....	58
Figure III.13: Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour les phases $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ (a) $x=0,025$, (b) $x=0,05$, $f=1\text{KHz}$.....	59
Figure III.14: Spectre UV/Visible du Cristal violet (10^{-5} M, $\text{pH}= 5.8$)	60
Figure III.15 : cinétiques de décoloration de CV (10^{-5} M) dans différentes conditions ...	61

Liste des tableaux

Chapitre I : Notion fondamentales sur les ferroélectriques

Tableau I.1 : Différents mécanismes de polarisation 6

Tableau I.2 : les différence types de relaxations 12

Tableau I.3 : Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie 13

Tableau I.4 : Comparaison entre Ferroélectriques classiques et relaxeurs 17

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés..... 38

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du colorant cristal violet 46

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau III.1 : Caractéristiques relaxeurs de céramiques de formule $Ba(Ti_{1-y} Zr_y)O_3$ 50

Liste des abréviations

α	Coefficient d'absorption optique
B	potentiel de jonction
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BT	BaTiO 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
VBP	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	la susceptibilité électrique
Z	Nombre de groupements formulaires par maille
CV	Cristal violet
Ls	lumière solaire

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple qui peut permettre des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1, 2], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Les matériaux ferroélectriques constituent un groupe de matériaux qui se distinguent par des propriétés diélectriques particulières. Ce sont des diélectriques anisotropes dont les propriétés non linéaires sont étroitement liées à la symétrie du réseau cristallin. Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt en vue de la diversité des applications qu'ils engendrent :

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

Selon leur comportement en fréquence et en température, on distingue les composés ferroélectriques classiques (FC) des ferroélectriques relaxeurs (FR) [3]. Ces derniers présentent une forte dispersion en fréquence, caractérisée par une diminution du maximum de la permittivité diélectrique (ϵ'_{max}) et une augmentation de la température (T_m) associée à ce maximum lorsque la fréquence de mesure augmente. En outre la transition de phase diffuse et la polarisation ne disparaît pas à T_m comme dans le cas des F.C. Ce sont ces caractéristiques supplémentaires qui distinguent les ferroélectriques relaxeurs des ferroélectriques classiques.

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. Dans le cadre du respect de l'environnement, les recherches actuelles sont orientées vers de nouveaux produits dépourvus de plomb mais qui présenteraient des performances similaires à celles des céramiques au plomb actuellement utilisées dans l'industrie. C'est ainsi que de nombreux travaux sont menés sur des matériaux

pérovskites dérivés de BaTiO_3 , obtenus par des substitutions cationiques (homovalentes ou hétérovalentes) en site A et/ou B [4, 5]. C'est également dans cet esprit que se réalise le présent travail : de nouveaux matériaux sans plomb dérivés de BaTiO_3 , par des substitutions cationiques en site octaédrique et/ou dodécaédrique, ont été élaborés et étudiés au plan de leurs propriétés diélectriques. Notre objectif est non seulement d'élaborer et de caractériser les céramiques, mais également de relier leurs propriétés ferroélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B.

Ce manuscrit s'articule de la façon 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 photocatalytique.
- Un troisième chapitre dans lequel nous exposons nos résultats et leurs discussions.
- Une conclusion générale

Références bibliographiques

- [1] Khan, M.M., S.F. Adil, and A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*, 2015, Elsevier. p. 462-464.
- [2] Schirmer, E.K.a.O.F., *Photorefractive Materials and their Application* 1988.
- [3] Cross, L.E., *Relaxor ferroelectrics*. *Ferroelectrics*, 1987. **76**(1): p. 241-267.
- [4] Cross, L.E., *Relaxorferroelectrics: an overview*. *Ferroelectrics*, 1994. **151**(1): p. 305-320.
- [5] Desouky, O.A. and K. Rady, *Effect of Pr₆O₁₁ Substitution on Structural and Dielectric Properties of BaZrTiO₅ Ceramic Materials*. *Menoufia Journal of Electronic Engineering Research*, 2021. **30**(1): p. 29-34.

Chapitre I :

Notions

Fondamentales sur

ferroélectriques

I-Définitions

I.1 Isolant :

Substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents.

I.2 diélectrique :

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement standard affinité à leur position d'équilibre au niveau microscopique c'est sous l'influence d'un champ électrique externe, Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques [1].

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (1.1)$$

Avec χ : est la susceptibilité électrique, c'est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique.

\vec{P} : est la polarisation du diélectrique.

\vec{E} : est le champ électrique

❖ Constante diélectrique

La constante diélectrique symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent du constant diélectrique relatif :

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1.2)$$

C'est à dire le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle de la constante diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$) [2, 3].

I. 3 Polarisation

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 type de polarisation électronique (optique), ionique (atomique), dipolaire, interfacialecelles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. Aussi, tous ces types de polarisation peuvent être classés en deux groupes selon leurs caractères : la polarisation de résonance, et la polarisation de relaxation.

La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation (**Tableau I.1**)

I.3.1 polarisation électronique

La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle résulte des déplacements des orbitales électroniques externes par rapport au noyau de l'atome. Sous l'influence d'un champ électrique E , une orbitale électronique a tendance à se déformer. Il en découle un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un moment dipolaire électrique induit

$$P_e = \alpha_e E \quad (1.3)$$

Où α_e est la polarisabilité électrique.

I.3.2 Polarisation ionique P_i

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

l'équilibre entre les forces de rappel et la force due au champ local. Pour les petits déplacements, les forces de rappel peuvent être supposées proportionnelles à Δx . Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit en 10^{-13} seconde environ, donc

plus lentement que la polarisation électronique. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondantes à l'infrarouge; elle est propre à la plupart des matériaux céramiques.

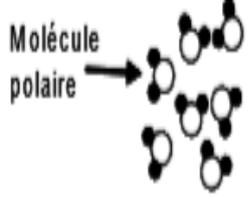
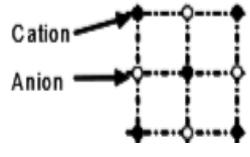
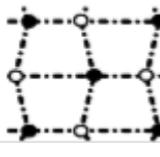
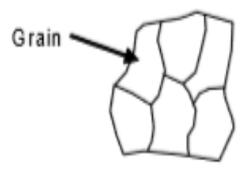
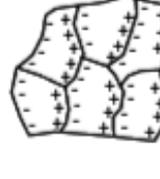
I.3.3 Polarisation dipolaire

La polarisation par orientation (dipolaire) consiste en l'orientation sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique : le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives. Les moments dipolaires peuvent être orientés sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^5 Hz (100 kHz).

I.3.4 Polarisation interrassiale

La Polarisation interrassiale est liée aux mouvements libres des charges électroniques à l'intérieur des grains. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints des grains. Chaque grain du matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Tableau I.1 : Différents mécanismes de polarisation

Durée d'établissement	Type de Polarizabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E	Description
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire $f = 10^4 - 10^8$ Hz	 <p>Molécule polaire</p>		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou atomique $f = 10^{11} - 10^{13}$ Hz	 <p>Cation Anion</p>		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique $f = 10^{15} - 10^{18}$ Hz	 <p>Nuage électronique Noyau</p>		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-3} à 10^5 s	Charge d'espace ou Interfaciale $f = 10 - 10^4$ Hz	 <p>Grain</p>		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

I.4 Capacité et permittivité

I.4.1 Capacité

La capacité est la quantité de charge qu'un condensateur peut contenir par tension de condensateur (c'est-à-dire, combien de coulombs par volt) [4].

$$C = Q/V \quad (1.4)$$

Puisque l'équation est exacte par définition, elle conduit à la définition de l'unité de capacitance. Cette unité est le farad (F) du nom de Michael Faraday (1791–1867) [5]:

$$1F = 1 \frac{C}{V} \quad (1.5)$$

I.4.2 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:

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \quad (1.6)$$

✚ Permittivité absolue

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

$$\epsilon = \epsilon_r' \cdot \epsilon_0 \quad (1.7)$$

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

✚ Permittivité relative et pertes diélectriques

On définit également une permittivité relative complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (1.8)$$

Où ϵ_r' (permittivités relatives réelles) joue le rôle analogue à celui de ϵ_r dans le cas des diélectriques parfaits. Par ailleurs, le rapport entre ϵ_r'' (permittivités relatives imaginaires) 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 **tang δ** , tel que :

$$\mathit{tang} \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (1.9)$$

Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique

I.5 conductivité

La conductivité électrique σ traduit l'aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ϵ par la relation suivante :

$$\sigma = \epsilon'' \omega \epsilon_0 \quad (1.10)$$

Avec ω : pulsation

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 électrique des matériaux ferroïques

II.1.1 Polarisation spontanée

Si deux éléments constituant une liaison possèdent deux charges partielles de signes opposés, la liaison est dite polarisée et possède donc un moment dipolaire.

La polarisation spontanée d'un matériau ferroélectrique résulte de la dissymétrie des atomes qui la constituent et peut être définie comme la valeur du moment dipolaire par unité de volume ou encore la valeur de la charge par unité de surface calculée sur la surface

perpendiculaire à l'axe de polarisation spontanée. Il est possible de calculer le moment dipolaire comme le produit de la valeur absolue de la charge par la distance entre les charges. Nous pouvons représenter le moment dipolaire par l'équation suivante [6]:

$$\vec{\mu} = q \cdot l \cdot \vec{u} \quad (1.11)$$

$\vec{\mu}$: Moment dipolaire

q : charge élémentaire de l'électron

l : distance entre les centres de charges

\vec{u} : vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives

II.1.2 cycle d'hystérésis

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe $P=f(E)$ (**figure I.6**). Où $P(\text{C/m}^2)$ représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et $E (\text{V/m})$ est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente P_r est la valeur de la polarisation à champ nul, la valeur du champ à polarisation nulle est le champ coercitif noté E_c , la polarisation P_s est la polarisation de saturation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés [7].

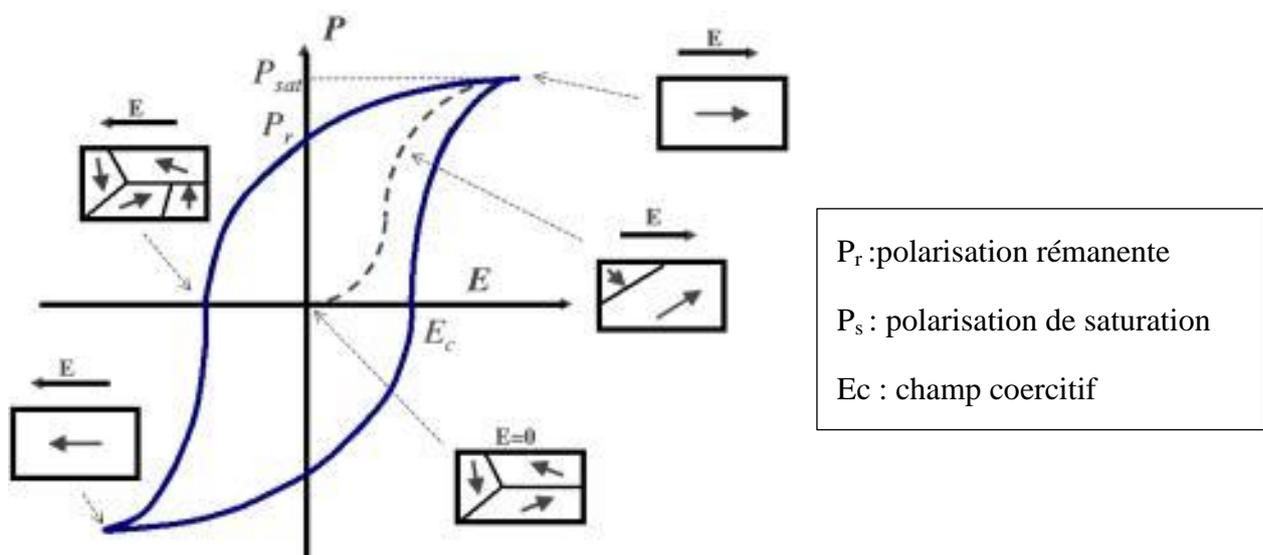


Figure I.1: cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique.

II.1.3 Température de curie et transition de phase

Il est bien connu qu'il existe un lien fort entre les matériaux et la température. De par le fait d'être pyroélectrique, il est évident que les propriétés du matériau peuvent être modifiées sous l'effet de la température. Si l'on prend le cas des matériaux ferroélectriques, ceux-ci sont capables de changer de phase cristallographique. Cette transition est réalisée à une température particulière nommée température de Curie (T_c).

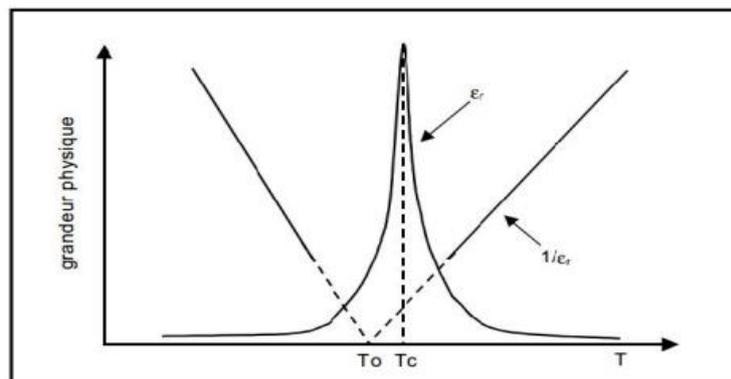


Figure I.2 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.

Au-dessus de celle-ci, le matériau est en phase paraélectrique, en dessous il est considéré comme étant ferroélectrique. La transition de phase se caractérise par un maximum de permittivité.

La relation qui décrit la dépendance de la constante diélectrique à la température est définie par la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)} \quad (1.12)$$

Où ϵ_0 , C , T_0 représente respectivement la constante diélectrique du vide, la constante de Curie ainsi que la température de Curie-Weiss. La température de Curie-Weiss diffère de la température de Curie, elle est généralement inférieure à celle-ci.

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 ($f \leq 10^8$ Hz), les dipôles s'orientent selon la direction de E. La polarisation globale est due à la contribution d'orientation (P_o) et d'un facteur de charges d'espaces (P_c). Ceci engendre une dispersion diélectrique correspondant à des relaxations. Trois modèles décrivent ce phénomène [8, 9] (Tableau I.3).

II.2 Caractéristique de symétrie 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 : les différence types de relaxations

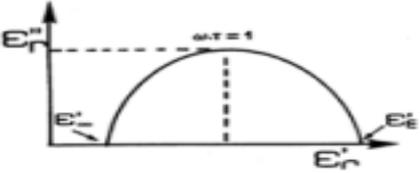
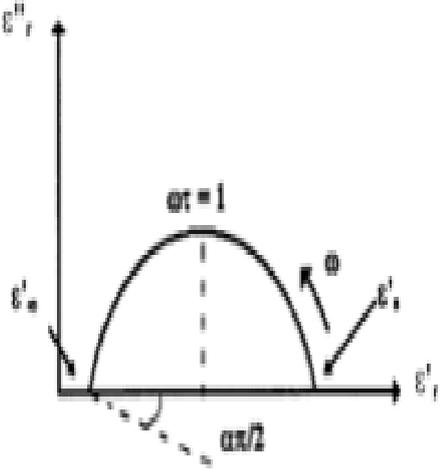
Modèle	Définition	Graphe correspondant
<p>Modèle de Debye</p>	<p>Dans ce modèle, Debye considère que tous les porteurs de charges sont caractérisés par le même temps de relaxation.</p>	<p>Demi-cercle centré sur l'axe des abscisses</p> 
<p>Modèle de Cole-Cole</p>	<p>Afin de tenir compte de l'écart entre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

Tableau I.3 : Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie

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

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.

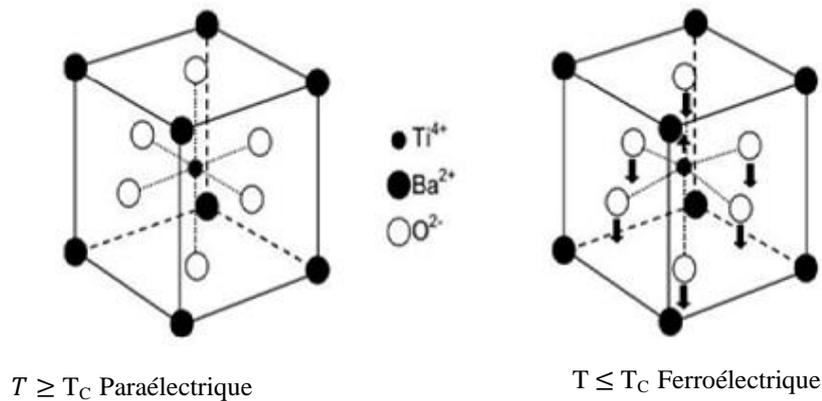


Figure I.3 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite

II.4 Structure en domaine

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées «domaines» séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens de la vectrice polarisation différente de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique de vectrices polarisations des différents domaines (**Figure I.4**)

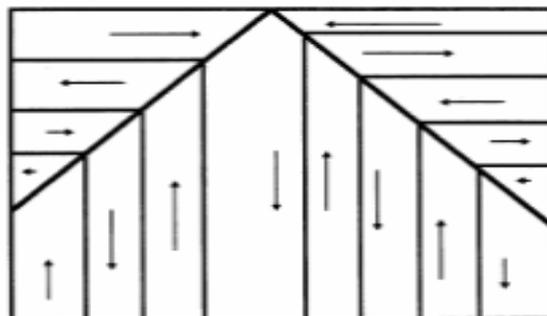


Figure I.4 : Représentation schématisée des domaines ferroélectriques

Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin. Celui-ci reste continu à travers une paroi bien qu'il soit distordu au niveau du réseau. Lorsque deux types de domaines ont des directions de polarisation différentes, l'orientation de la paroi entre ces deux domaines est telle que l'énergie libre soit minimale. Dans un cristal ferroélectrique, l'existence des domaines est due aux différents états de polarisation [10, 11].

La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs: 180° , 71° , 90° et 109° [12]. Les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas une déformation structurale, en revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (**figure I.5**) [13].

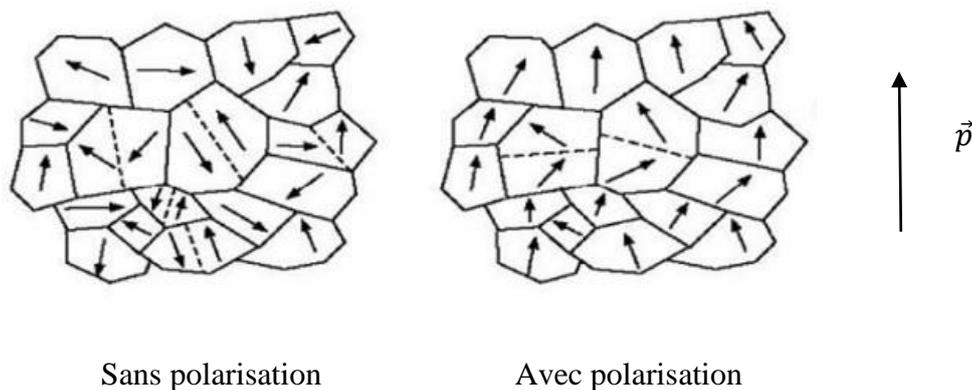


Figure I.5 : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [14].

II.5 Classification des matériaux ferroélectriques

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.

Ferroélectriques classiques

Sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à TC (**Figure.I.6 (a)**). De plus, les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique ne présentent aucune variation en fonction de la fréquence (elle peut

être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de TC est donc indépendante de la fréquence.

Ferroélectriques relaxeurs

Présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (**Figure.I.6 (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 : une chute brutale de la partie réelle (ϵ'_r) associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ''_r). Cette relaxation a lieu dans la gamme de fréquence 10³ -10⁶ Hz.

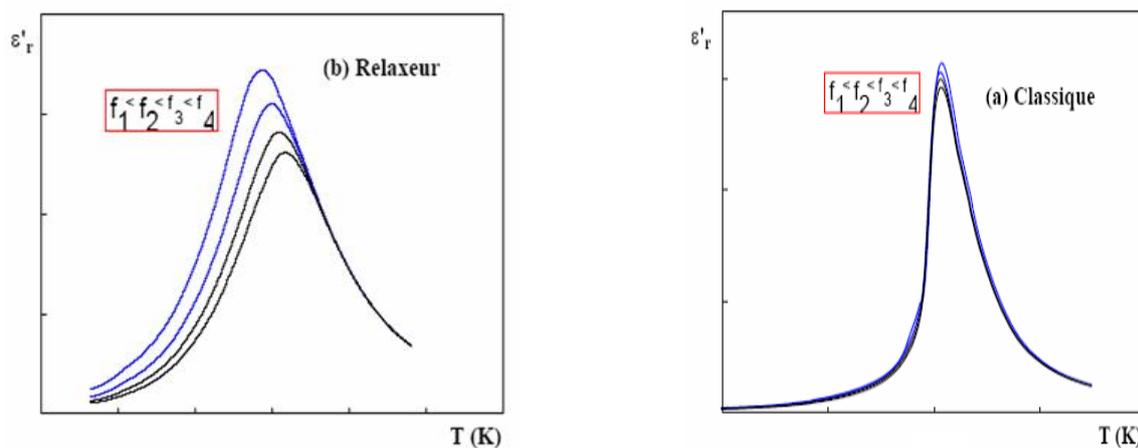


Figure I.6: Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeurs (b)

II.5.1 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 (Fig. 4)	Diffuse : La permittivité reste élevée dans une large gamme de température (Fig. 7)
Maximum de Permittivité	ϵ'_{rmax} et ϵ''_{rmax} varient peu avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$) (Fig. 2)	ϵ'_{rmax} et ϵ''_{rmax} varient sensiblement avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$) (Fig. 5)
Température du maximum de Permittivité	$T(\epsilon'_{\text{rmax}}) = T_C$ indépendante de la fréquence : $f \uparrow T_C = C^{\text{te}}$ (Fig. 2)	$T(\epsilon'_{\text{rmax}})$ ne correspond plus à T_C : le terme T_m est plus approprié. T_m dépend de la fréquence (dispersion en fréquence): $f \uparrow T_m \uparrow$ (Fig.5).
Polarisation spontanée	Quand $T \uparrow P_S$ diminue lentement puis s'annule à T_C (Fig. 2)	Quand $T \uparrow P$ (déterminée par mesures pyroélectriques) chute rapidement et s'annule à une température $T_g \ll T_m$ P_{RMS} (obtenue par mesures dilatométriques) persiste et s'annule à une température $T_d \gg T_m$ (Fig.5).
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 (Fig. 3)	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 (Fig.6).
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. 4).	Comportement semblable à celui des F.C. (Fig.7).
Comportement aux basses fréquences	Les parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) sont quasiment invariables (Fig. 4).	Une relaxation liée à la présence de nanostructures polaires apparaît dans la phase ferro (Fig.7).

Remarque :

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

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

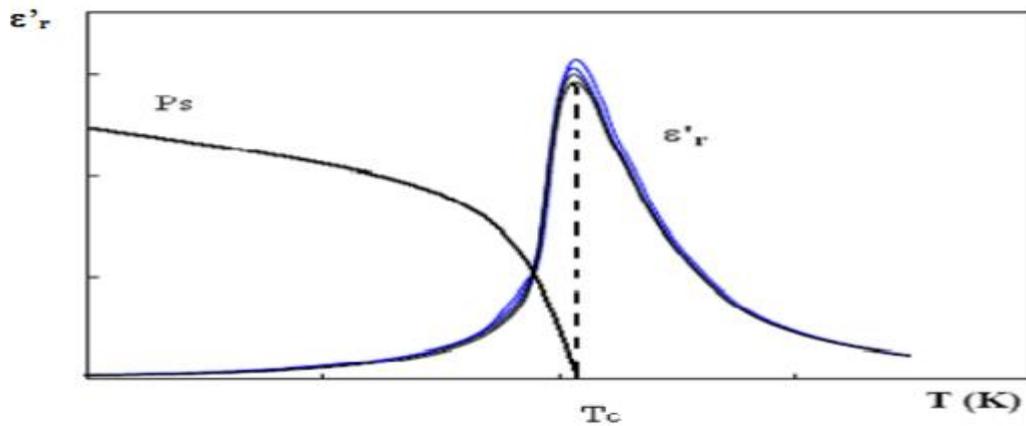


Figure I.7 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.

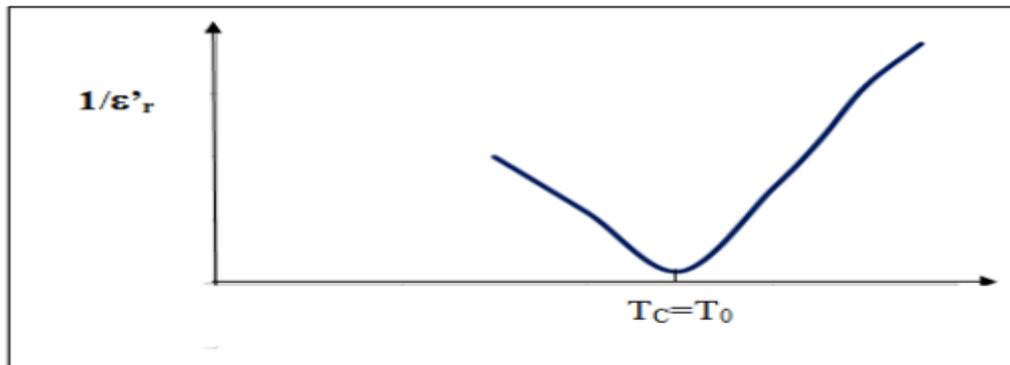


Figure I.8: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.

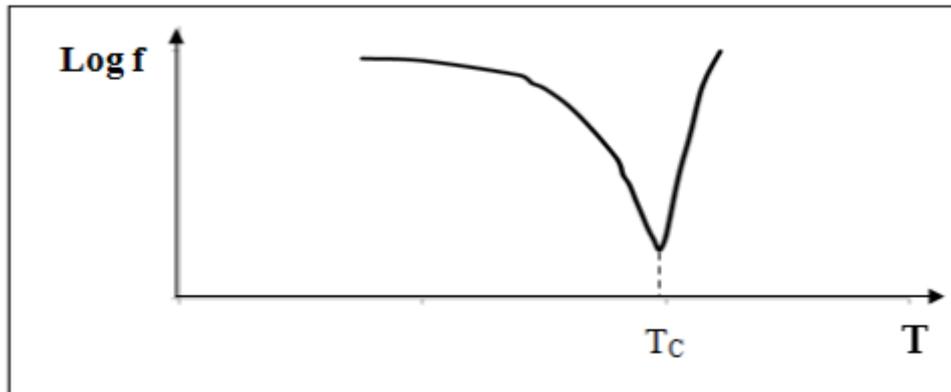


Figure I.9 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Classique.

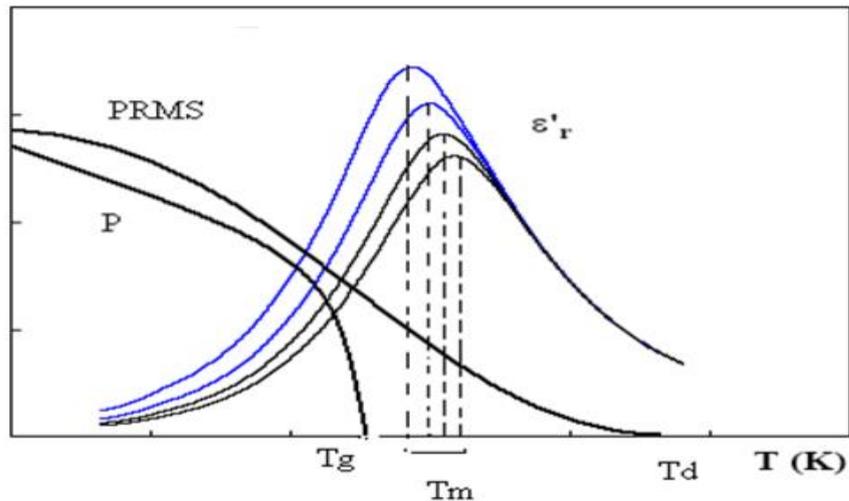


Figure I.10 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs.

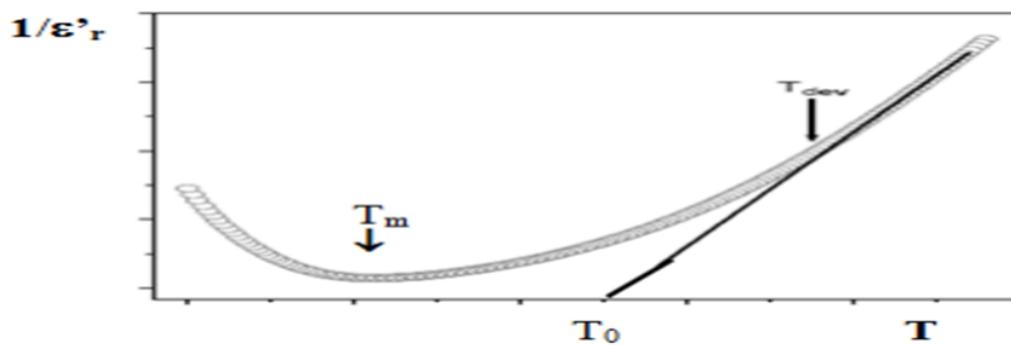


Figure I.11 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs

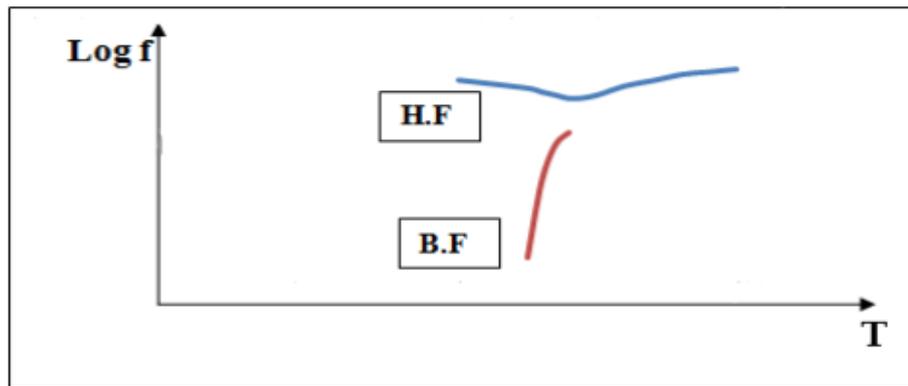


Figure I.12 : Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un Ferroélectrique Relaxeurs.

II.5.2 paramètres caractéristiques des F.R

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

$$\Delta T, \Delta T_m, \Delta \epsilon_r' / \epsilon_r' \text{ et } T_{VG}$$

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

$$\Delta T = T_m - T_{dev} \text{ et } \Delta T_m = T_m(105\text{Hz}) - T_m(102\text{Hz})$$

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 relaxeurs est important.

* TVG (ou Tg) appelée température de gel est un paramètre important dans l'interprétation du phénomène relaxeurs : au-dessus de T_{VG} , il existe des régions polaires désordonnés; lorsque la température diminue, la polarisation se bloque (gel) empêchant le développement d'un ordre

ferroélectrique à longue distance caractéristique des F.C. Dans le cas d'un F.R, le déplacement de T_m vers les faibles valeurs lorsque la fréquence décroît obéit à la loi de Vogel-Fulcher[10] :

$$f = f_0 \exp \frac{-Ea}{(T_m - T_{VG})} \quad (1.13)$$

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

III-Considérations structurales

Il existe plus de trois milles composés ferroélectriques qui sont classés en diverses familles : oxydes [ABO_3 (pérovskites), $A_2BC_2M_5X_{15}$ (bronze quadratique de tungstène), ...], fluorures [AMF_5 , $A_5M_3F_{19}$...], oxyfluorures dérivés d'oxydes [$A_{1-x}A'_xMO_{3-x}F_x$...]. Des études structurales effectuées par DRX sur le composé F.R. prototype $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (P.M.N.) ont montré que sa structure (de type pérovskite) reste cubique de 5 K à 1000 K[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

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste russe **L. A.Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

- ❖ **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ❖ **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).

- ❖ **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type **A** et 2 du type **B**). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $m\bar{3}m$ où:
 - les atomes **A** occupent les sommets des cubes
 - les atomes **B** occupent les centres des cubes
 - les atomes d'oxygène **O** occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B**:

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites **A** ou **B** est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...)

Dans la symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires

Correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex. : CaSnO_3).

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. Ces directions sont schématisées sur **la figure I.12**:

- Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique

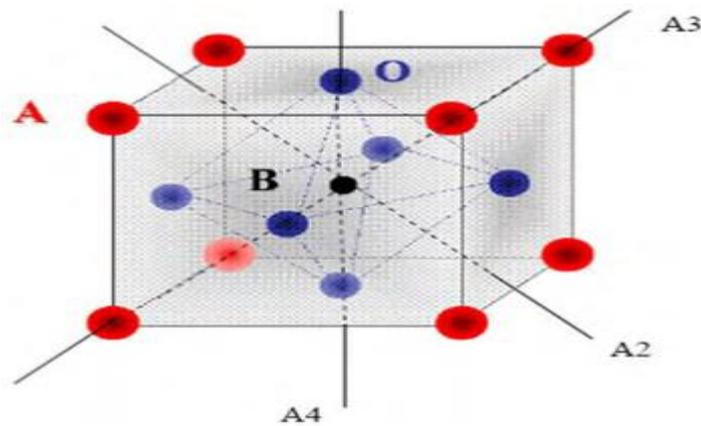


Figure I.13: Directions de déformation privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes[8].

Les déplacements des ions **B** selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison **B-O** dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion **A** le baryum et comme l'ion **B** le titane ; le titanate de baryum (**BaTiO₃**) dont la structure est tétragonale à température ambiante, parce que l'ion **Ti⁴⁺** est assez petit pour pouvoir bouger à l'intérieur de l'octaèdre est prend une position décalée par rapport au centre. A l'opposé, **BaSnO₃** est cubique et para-électrique parce que l'ion **Sn⁴⁺** plus gros est décalé au centre de l'octaèdre, il peut, cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques mais para-électrique comme c'est le cas dans le **CaTiO₃**, **CaSnO₃**etc... [16].

III.2 Considérations théoriques de l'occupation des sites

Le phénomène de substitution ionique est régi par divers facteurs [17]. 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 :

$$t = r_A + r_0 / \sqrt{2(r_B + r_0)} \quad (1.14)$$

r_A = rayon du cation en site dodécaédrique.-

r_B = rayon du cation en site octaédrique.

r_0 = 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).

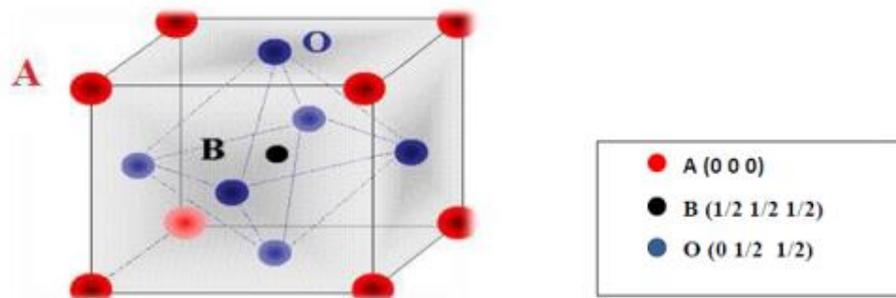


Figure I.14 : Structure pérovskite

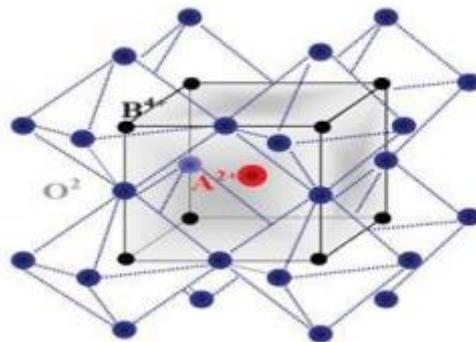


Figure I.15 : Enchaînement d'octaédrique d'atome d'oxygène

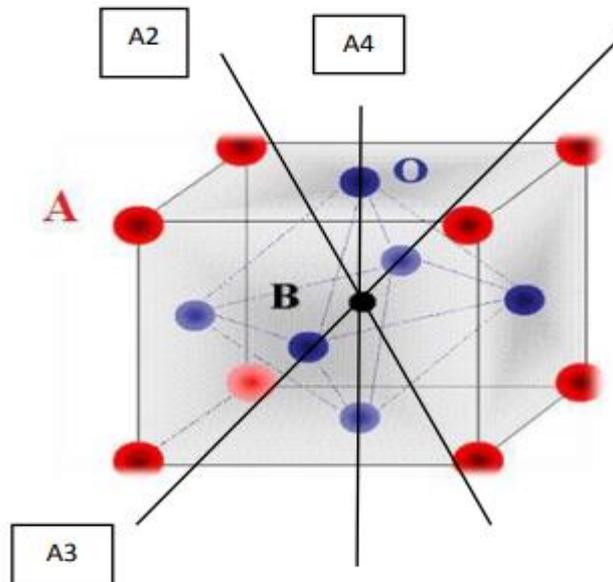


Figure I.16 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Le mécanisme d'incorporation par dopage dans BaTiO_3 a été largement étudié [18] :

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

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

*Pour les ions de tailles intermédiaires, le site de substitution dépend de plusieurs paramètres (température de frittage, composition, rapport molaire Ba/Ti...). De tels ions sont dits amphotériques 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 relaxeurs 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 [19]

Le degré d'ordre concerne le sous-réseau atomique formé par les atomes situés principalement en site B. Deux principales formulations prédominent au sein des pérovskites complexes

$AB'_{1-y}B''_yO_3$:

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

a) Composés $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ Dans ce type de composés où l'ordre cationique stœchiométrique en site B est noté 1:1, on observe un état ordonné conduisant à un interstice de la maille. Dans ce cas, la structure peut être décrite par l'empilement des plans contenant successivement des cations B' et des cations B'' (Figure I. 20).

b) Composés $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ Ce type de composés présente un ordre cationique stœchiométrique noté 1 :2 Cet ordre est décrit par l'empilement alterné d'un plan {111} occupé par des cations B' et de deux plans {111} formés de cations B'' (Figure I.21). A noter que l'ordre stœchiométrique 1:2 n'est pas toujours respecté. En effet, certains composés comme le PMN ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) présentent un ordre local 1:1. Cet ordre local, à courte distance, implique la présence de régions polaires différentes au sein du matériau.

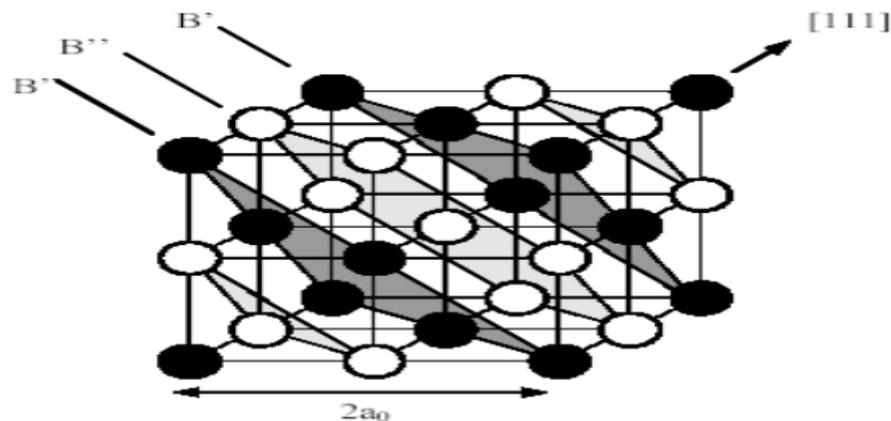


Figure I.17 : Etat ordonné 1 :1(seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

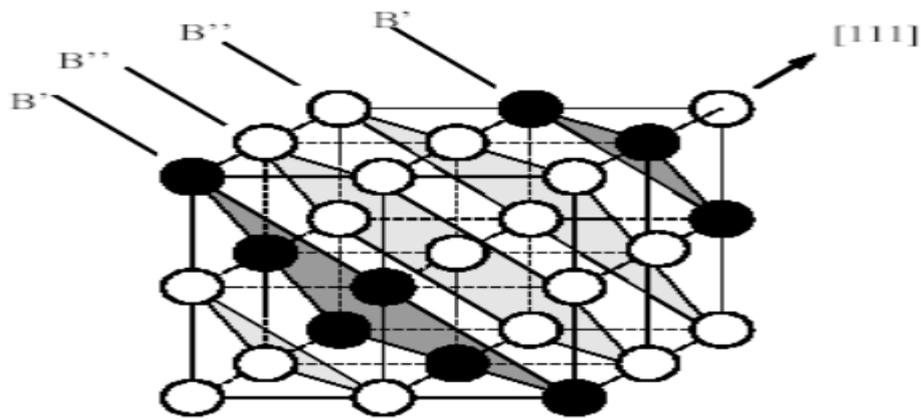


Figure I.18 : Etat ordonné 1 :2 (seuls les plans {111} contenant les cations B sont représentés)

IV- traitement des eaux par photo-catalyse solaire

IV.1 Contamination des eaux

La nécessité d'utilisation des colorants dans plusieurs secteurs (cosmétique, produits alimentaire, les industries textiles, pharmaceutique) pour améliorer la vie de l'être humain cause une pollution dans notre environnement et plus particulièrement de l'eau.

Il n'est un secret pour personne que l'eau, au même titre que l'air, est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre, les colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire [20].

Les colorants par définition ce sont des substances colorées par elles-mêmes qui interagissent, en colorant le milieu dans lequel elles sont introduites par dissolution et dispersion. Les colorants ce sont des composés organiques définis comme étant un produit, d'origine naturelle ou synthétique, capable de teindre une substance d'une manière [21, 22].

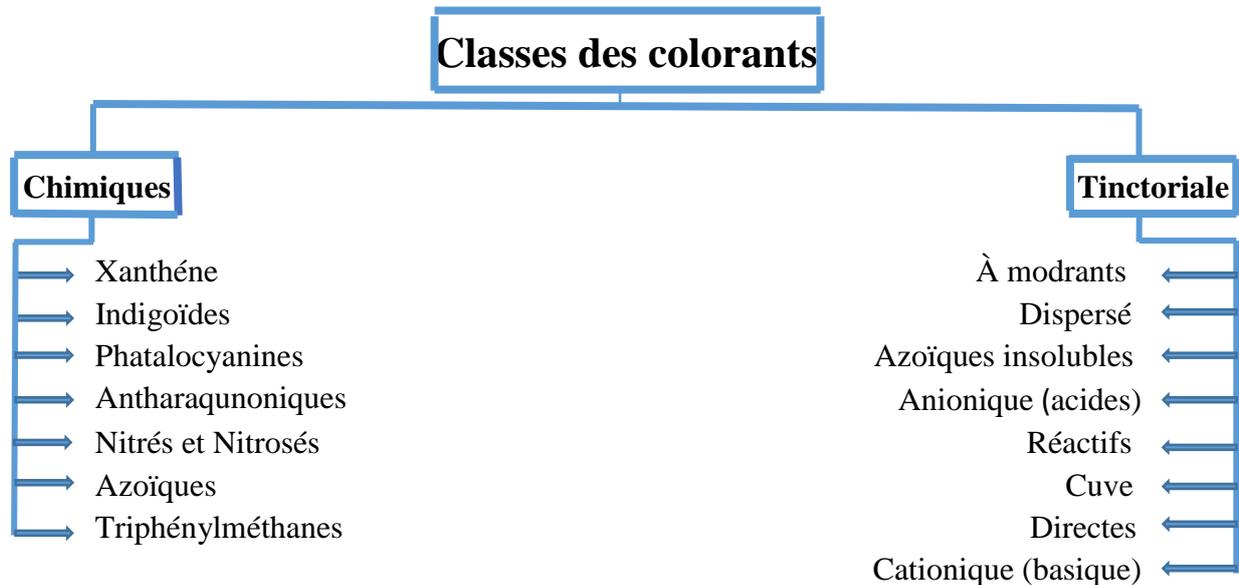


Figure I.19 : classification des colorants

A titre d'exemple le cristal violet fait partie des colorants cationiques, ces derniers sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

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 [23]. Par conséquent, le CV a été choisi comme polluant modèle dans cette recherche.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau: 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [24].

La pollution des eaux qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant.

Par conséquent, l'accès à une eau de bonne qualité nécessite un engagement de notre côté pour le protéger d'une éventuelle contamination [25]. Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de technologies de dépollution de l'eau (physique, chimique et biologique) Parmi les procédés de traitement des milieux aquatiques on trouve la photo-catalyse [26].

La photo-catalyse est un procédé d'oxydation avancée (POA) qui combine les radiations lumineuses avec un photo-catalyseur. Ce procédé a démontré son efficacité pour le traitement des polluants récalcitrants [27].

IV.2 Le terme de photo-catalyse

La photo-catalyse peut être définie comme «un changement du taux de Réactions chimiques ou de leur génération sous l'action de la lumière en présence de Substances appelées photo-catalyseurs qui absorbent les quanta de lumière et participent aux Transformations chimiques des réactifs» [28].

Les photo-catalyseurs sont classés en deux catégories: homogènes et hétérogènes [29, 30].

Homogènes :

si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide et le catalyseur est alors soluble dans le milieu réactionnel).

Hétérogènes :

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

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 :

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.

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.

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

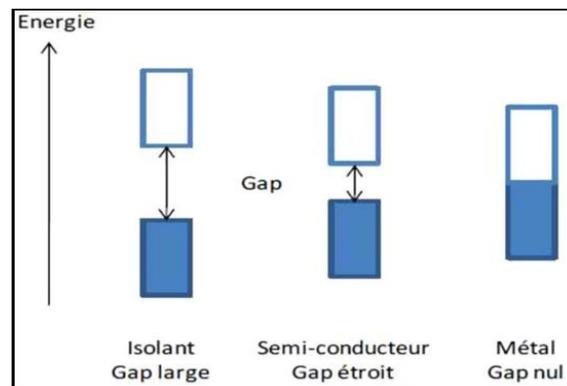


Figure I.20: Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi conducteur et isolant.

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

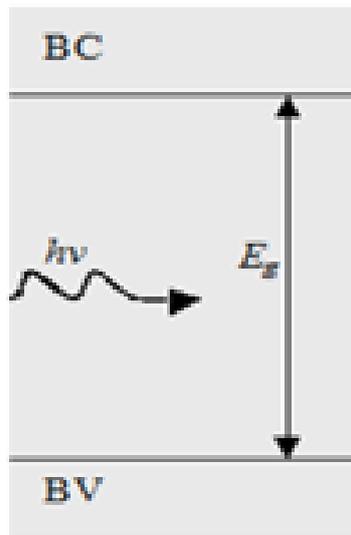


Figure I.21: Absorption de photon par un semi-conducteur

Avec

BV : bande de valance

BC : bande de conduction

E_r : bande interdite

$h\nu$: énergie des photons

IV.4 Mécanisme de la photo-catalyse

La réaction photo-catalytique dépend principalement de la longueur d'onde ou de l'énergie lumineuse (photon) et du catalyseur. En général, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme catalyseurs qui agissent comme sensibilisateurs pour l'irradiation du processus redox stimulé par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie et une bande de conduction vacante [31, 32]. La **figure.I.22**. Montre la représentation schématique du mécanisme photo-catalytique à semi-conducteur.

Les étapes fondamentales du processus de photo-catalyse des semi-conducteurs sont les suivantes [28-32],

- Lorsque l'énergie lumineuse en termes de photons tombe sur la surface d'un semi-conducteur et si l'énergie du rayon incident est équivalents ou supérieure à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, les électrons de la bande de valence sont agités et se déplacent vers la bande de conduction du semi-conducteur.
- Des trous seraient laissés dans la bande de valence du semi-conducteur. Ces trous dans la bande de valence peuvent oxyder les molécules donneuses et réagir avec les molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyle qui ont un fort pouvoir oxydant responsable de la dégradation des polluants.
- Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissous pour former des ions super-oxyde. Ces électrons induisent les réactions redox.

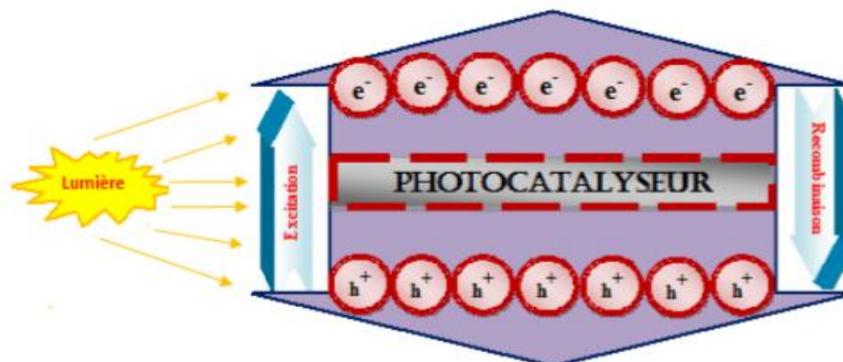


Figure I.22: Mécanisme de l'activité photo-catalytique d'un semi-conducteur

Ces trous et électrons pourraient subir des réactions d'oxydation et de réduction successives avec n'importe quelle espèce, qui pourraient être adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner les produits nécessaires.

IV.4.1 Mécanisme d'oxydation

La surface du photo-catalyseur contient de l'eau, qui est mentionnée comme «eau adsorbée». Cette eau est oxydée par les trous positifs créés dans la bande de valence en raison du déplacement des électrons vers la bande de conduction à la suite de l'irradiation lumineuse, laissant ainsi la place à la formation de radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) (agents qui ont un fort pouvoir de décomposition oxydant). Par la suite, ces radicaux hydroxyle réagissent avec la matière organique présente dans les polluants. Si l'oxygène est présent lorsque ce processus se produit, les radicaux intermédiaires dans les composés organiques ainsi que les molécules d'oxygène peuvent subir des réactions en chaîne radicalaires et consommer de l'oxygène dans certains cas. Dans un tel cas, la matière organique se décompose finalement pour devenir du dioxyde de carbone et de l'eau [29, 31, 33]. Dans de telles circonstances, les composés organiques peuvent réagir directement avec les trous positifs, entraînant une décomposition oxydative. Les processus d'oxydation complets ont été présentés sur la **figure I.23**

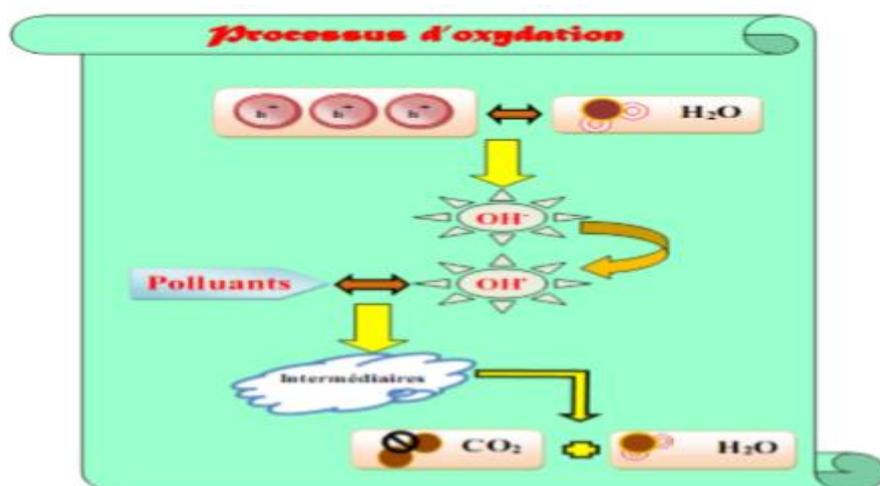


Figure I.23: Représentation schématique du mécanisme d'oxydation

IV.4.2 Mécanisme de réduction

La figure I.24 représente le processus de réduction, la réduction de l'oxygène contenu dans l'air se produit comme une réaction d'appariement [31, 32, 34, 35]. La réduction de l'oxygène est une alternative à la génération d'hydrogène car l'oxygène est une substance facilement réductible. Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissous pour former des anions super-oxyde. Ces anions super-oxyde se fixent aux produits intermédiaires dans la réaction oxydative, formant du peroxyde ou se transformant en peroxyde d'hydrogène puis en eau. La réduction est susceptible de se produire plus facilement dans la matière organique que dans l'eau. Par conséquent, la concentration plus élevée de matière organique a tendance à augmenter le nombre de trous positifs. Cela réduit la recombinaison des porteurs et améliore l'activité photo-catalytique [29, 31, 36].

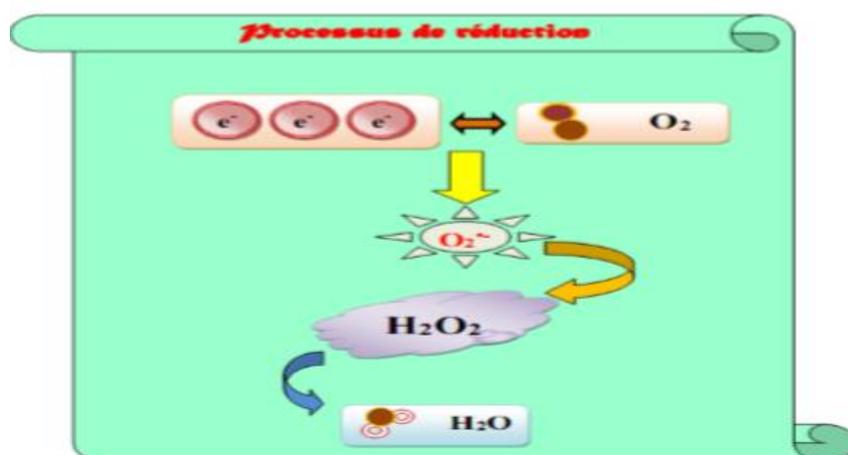
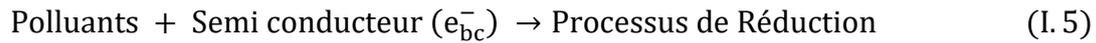
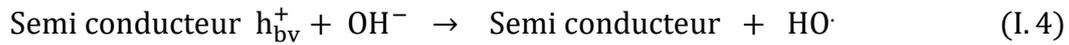
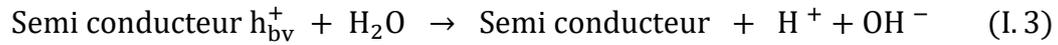
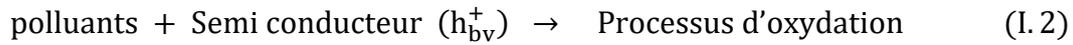
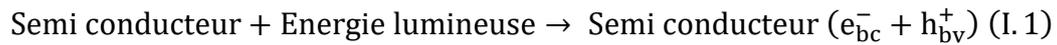


Figure I.24: Représentation schématique du mécanisme de réduction.

De façon générale, le mécanisme des réactions photo-catalytiques sur des semi-conducteurs est représenté par l'enchaînement réactionnel suivant [32, 37]



IV.5 Paramètres influençant la réaction photo-catalytique

L'efficacité de la réaction photo-catalytique dépend de nombreux paramètres. Dans ce contexte, on peut citer les caractéristiques du photo-catalyseur lui-même, sa concentration [38], l'état de surface du catalyseur (charge, espèces adsorbées, défaut, composition) [39], les conditions du milieu réactionnel (température, pression, pH, solvant, ...) [40, 41], le type, la concentration et l'adsorption des réactifs [42], la concentration d'oxygène [43], la source lumineuse (longueur d'onde, intensité, distance) [44].

IV.6 Applications de la photo-catalyse

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.7 Avantages de la photo-catalyse sur l'environnement et l'économie [45]:

- 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.

Références bibliographiques

- [1] Missoumi, M.M. and H. ASSAD, *Etude Electromagnétique d'un Filtre à Résonateur Diélectrique: Application Micro-onde*. 2017.
- [2] Reymond, V., *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃: optimisation des propriétés diélectriques*, 2004, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [3] Delage, T., *Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO: phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables*, 2003, Limoges.
- [4] Barger, V.D., & Olson, M. G, *Classical Electricity and Magnetism (Boston: Allyn*, 1987.
- [5] Enge, H.A., *Introduction to nuclear physics*. 1972.
- [6] L.Solymar, D.W., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, 1988.
- [7] Benayad, A., *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application*, 2005, Lyon, INSA.
- [8] Aydi, A., *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca)*, 2005, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [9] Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*. The Journal of chemical physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
- [10] Fousek, J. and V. Janovec, *The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals*. Journal of Applied Physics, 1969. **40**(1): p. 135-142.
- [11] Luspin, Y., J. Servoin, and F. Gervais, *Soft mode spectroscopy in barium titanate*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980. **13**(19): p. 3761.
- [12] S.VENKATARAMANI and J. BIGGERS , C.B., (1980.
- [13] T. Yamaguchi, H.S., M. Makamori and H. Kuno, *Ceramurgia Intn*, 2,. (1976.

- [14] Matsuo, Y. and H. Sasaki, *Formation of lead zirconate-lead titanate solid solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 1965. **48**(6): p. 289-291.
- [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] Ralls, K., T. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York. 1976.
- [17] Buscaglia, M.T., et al., *Incorporation of Er³⁺ into BaTiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(6): p. 1569-1575.
- [18] Setter, N. and L. Cross, *The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics*. Journal of Materials Science, 1980. **15**: p. 2478-2482.
- [19] Lynda, A. and B. Nabila, *Etude de nouveau matériaux ferroélectriques de type pérovskite simple ou complexe sans plomb*, 2020, université de jijel.
- [20] Benaissa, A. and C. Kacem, *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*. Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine, 2011.
- [21] Wang, Y. and W. Chu, *Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode*. Water research, 2011. **45**(13): p. 3883-3889.
- [22] Christie, M., *Colour Chemistry: A Brief Historical Perspective*, 2007, RSC.
- [23] 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.
- [24] Desjardins, R., *Le traitement des eaux. 2 eme édition*. Ed. de l'école polytechnique de Montréal, 1997.
- [25] Cheurfi, W. and B. Kebabi, *Utilisation de bactéries prélevées dans la station d'épuration d'El Menia Constantine pour la dénitrification*. 2017.
- [26] Andreatti, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 51-59.

- [27] Carabin, A., *Traitement photocatalytique des eaux contaminées par des résidus médicamenteux*, 2014, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
- [28] Hagen, J., *Industrial catalysis: a practical approach* 2015: John Wiley & Sons.
- [29] Rajeshwar, K., et al., *Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media*. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2008. **9**(4): p. 171-192.
- [30] Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
- [31] Khan, M.M., S.F. Adil, and A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*, 2015, Elsevier. p. 462-464.
- [32] Saravanan, R., et al., *Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods*. Journal of Molecular Liquids, 2013. **181**: p. 133-141.
- [33] Fujishima A, H.K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. .
- [34] Fujishima A, H.K., *K Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. . 1972.
- [35] Rehman, S., et al., *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*. Journal of hazardous materials, 2009. **170**(2-3): p. 560-569.
- [36] Nakata, K. and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2012. **13**(3): p. 169-189.
- [37] Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**(1): p. 1-14.

- [38] Zhu, X., et al., *Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions*. Environmental science & technology, 2005. **39**(10): p. 3784-3791.
- [39] Azeez, F., Al-Hetlani E. Arafa M. Abdelmonem Y. Nazeer AA Amin MO Madkour M. Sci. Rep, 2018. **8**: p. 7104.
- [40] Kadhim, M., M. Mahdi, and J. Hassan, *Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanorods*. Mater. Int, 2020. **2**(2): p. 0064-0072.
- [41] Kočí, K., et al., *Effect of temperature, pressure and volume of reacting phase on photocatalytic CO₂ reduction on suspended nanocrystalline TiO₂*. Collection of czechoslovak chemical communications, 2008. **73**(8): p. 1192-1204.
- [42] El-Daly, S., M. Okamoto, and S. Hirayama, *Fluorescence quenching of N, N'-bis (2, 5-di-tert-butylphenyl)-3, 4: 9, 10-perylenebis (dicarboximide)(DBPI) by molecular oxygen*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995. **91**(2): p. 105-110.
- [43] Sansotera, M., et al., *The effect of oxygen in the photocatalytic oxidation pathways of perfluorooctanoic acid*. Journal of Fluorine Chemistry, 2015. **179**: p. 159-168.
- [44] Enesca, A. and L. Isac, *The influence of light irradiation on the photocatalytic degradation of organic pollutants*. Materials, 2020. **13**(11): p. 2494.
- [45] Shah, *Semiconductor metal oxide nanoparticles for visible light photocatalysis. in NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference. .*

Chapitre I. I.

Partie expérimentale

Introduction

Aujourd'hui un grand nombre de méthodes de synthèse par voie chimique sont disponibles tel que la méthode solide et présentent l'avantage d'être en général simples à mettre en œuvre et d'être souvent quantitatives et peu coûteuses. Cette méthode permet d'obtenir des particules avec une distribution détaillée relativement étroite et de morphologies variées. Ce Chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

I. La méthode solide « méthode céramique »

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [1]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé ciblé. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitements thermiques seront nombreuses.

II. Protocole de synthèse

La synthèse à l'état solide des céramiques se compose finalement de cinq étapes principales conduisant à des matériaux denses avec une composition et une structure bien définies, telles que l'organigramme de la **Figure II.1** le montre.

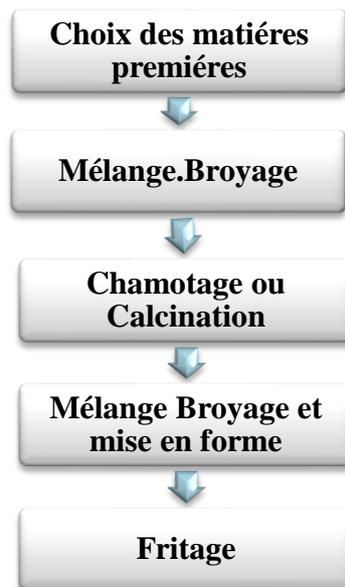


Schéma II.1:Etapes de synthèse d'une céramique par voie solide

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

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

Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire	La pureté (%)
Carbonate de baryum	BaCO ₃	197,335	99,9
Oxyde de Bismuth	Bi ₂ O ₃	465,9578	99,9
Dioxyde de Titane	TiO ₂	79,865	99,9
Dioxyde de zirconium	ZrO ₂	123,222	99,9
Oxyde d'yttrium	Y ₂ O ₃	225,803	99,9

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

II-1 Calcination des poudres

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition bien défini et qui constitue l'élément principal de notre échantillon. Dans ce but, le matériau est soumis à un cycle thermique, au cours duquel par des phénomènes de diffusion, il va réagir et former la phase recherchée. Après pesée (200 à 250 mg de produit) et broyage fin durant 2 heures (Figure II.1), 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) (Figure II.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 (800 et 1300 °C). (Figure II.3)

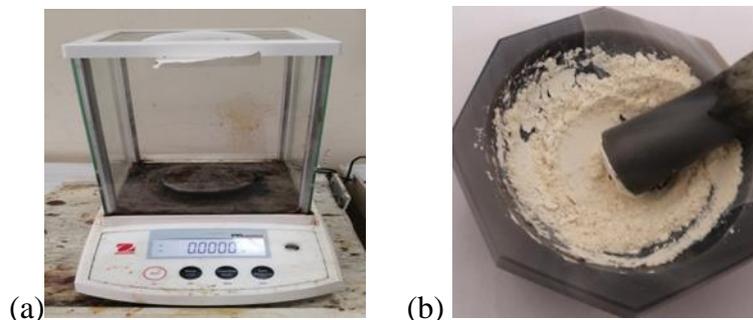


Figure II.1 : a. Balance utilisé pour pesées b. Mortier utilisé pour le broyage



Figure II.2 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

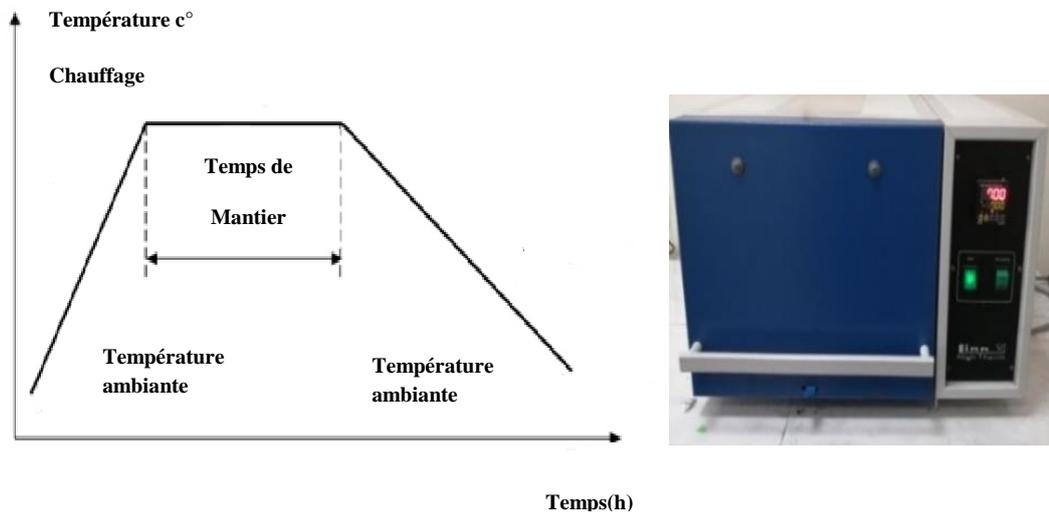


Figure. II.3 : Schéma du cycle de calcination

II-2 Frittage des céramiques

Le frittage consiste en la consolidation et la densification de l'échantillon. Ceci conduit à une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Pour cela les poudres obtenues par calcination sont de nouveau broyées finement durant 45 minutes, elles sont ensuite pressées à 3 T.cm^{-2} sous forme de cylindre de 13 mm de diamètre. Les pastilles obtenues sont alors frittées durant 4 heures à des températures qui varient entre (1150 et 1400°C).

III- Techniques d'analyse

III.1. Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre

L'analyse radiocristallographique sur poudres a été réalisée sur un diffractomètre équipé d'un spectrogoniomètre utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre. Cette analyse a été effectuée à l'I.C.M.C.B.-C.N.R.S. (Université de Bordeaux I). Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon en aluminium. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 5 et 80 en 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 **D_{hkl}** et l'affinement des paramètres de maille a l'aide du logiciel **AFPAR** qui est basé sur la méthode des moindres carrées [2].



Figure II.4 : L'appareil de DRX.

III.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.

III.3. Microscopie Electronique à Balayage

L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les échantillons on a utilisé un microscope de type JEOL JSM 5500. Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.

IV. Tests expérimentaux de photo catalyse :

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 suivants:

- Colorant cristal violet

✚ Préparation de la solution mère du colorant Orange G et cristal violet (10^4M)

Il convient de mentionner que 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 ». De 0.0101 de CV a été diluée à 250 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, 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 100 ml 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.

IV.1 Méthode d'analyse

IV.1.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-visible (UV-Vis) est une méthode spectroscopique basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde située dans le domaine de l'UV ou bien dans le visible. Les orbitales moléculaires de transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, contiennent des groupements chromophores qui conduisent à des bandes d'absorption dans le domaine UV-Vis. Ainsi les molécules capables d'absorber un rayonnement dont la longueur d'onde (λ) est comprise entre 200 nm et 800 nm peuvent être identifiables et éventuellement quantifiables par spectroscopie UV-Vis.

Un spectre UV-visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse traversant l'échantillon solubilisé.

Pour ce faire, on utilise un spectrophotomètre dont le principe est le suivant :

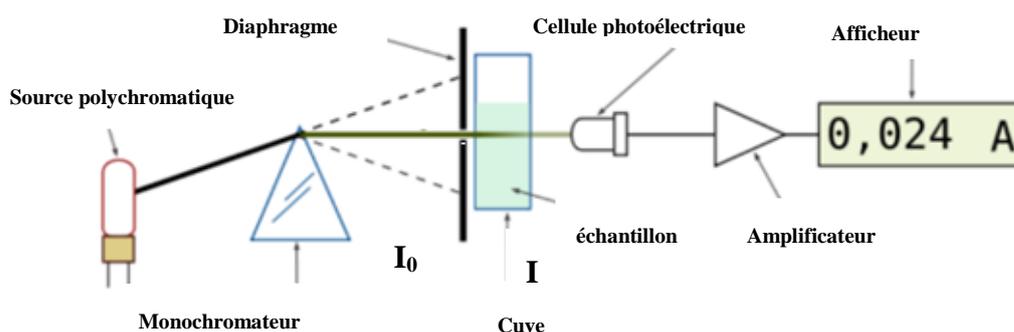


Figure II.5: principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

La lumière blanche est un mélange de radiations de couleurs (longueurs d'ondes) différentes séparables par un monochromateur. Un diaphragme permet de sélectionner une radiation et l'on mesure l'intensité de cette radiation après son passage dans l'échantillon.

L'appareil affiche l'absorbance de l'échantillon défini par :

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.1)$$

Où :

- I_0 est l'intensité de la radiation incidente
- I est l'intensité de la radiation après son passage dans l'échantillon

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration C de la substance colorée en solution :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad (2.2)$$

Où:

- l est la longueur de la cuve
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer l'absorbance des deux colorants de restant en solution, au cours de sa photo dégradation chimique par les différentes photos catalyseurs.

Le spectrophotomètre UV-Visible employé dans ce contexte est un appareil de type UviLine 9400 (**Figure : II.6**).



Figure : II.6 :Le spectrophotomètre UV-Visible

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).

❖ **Domaine spectrale**

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

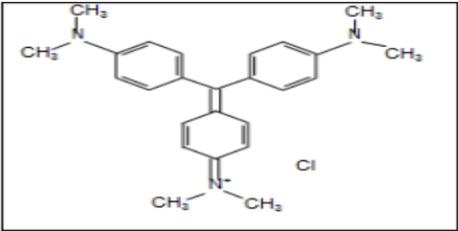
- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm

IV-2 Structure chimique et propriétés du cristal violet

IV.2.1. Structure chimique

Le cristal violet est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes. La principale forme structurale 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.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du colorant cristal violet.

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

IV.2.2. 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 UV-Visible.

Références bibliographiques :

- [1] Gushee, B.E., L. Katz, and R. Ward, *The Preparation of a Barium Cobalt Oxide and other Phases with Similar Structures* 1, 2. Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**(21): p. 5601-5603.
- [2] Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 1976. **32**(5): p. 751-767.

Chapitre I I I :

Résultats et

Discussions

Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter et interpréter les résultats obtenus dans notre travail qui a été réalisé au laboratoire de chimie.

La pérovskite BaTiO_3 (titanate de baryum) est un prototype représentatif en raison de ses excellentes propriétés ferroélectrique de formule générale ABO_3 . Et se distingue par les trois transitions de phase suivantes :

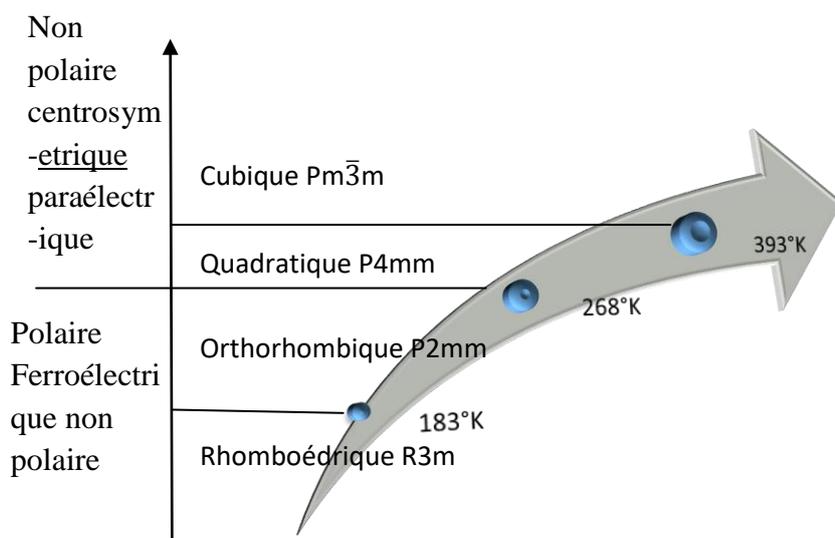
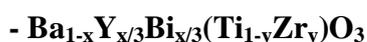


Figure III.1 : Evolution des Propriétés ferroélectrique en fonction de la température [1].

Selon leur comportement en fréquence, les matériaux ferroélectriques sont appelés matériaux classiques ou matériaux relaxeurs. La transformation des ferroélectriques conventionnels en relaxeurs peut être obtenue en modifiant la composition, par un traitement thermique spécial, un recuit, une trempe, etc., ou en appliquant un champ électrique approprié. Dans notre travail, nous avons entrepris de préparer de nouveaux matériaux en changeant la composition. Nous avons effectué des substitutions de couplage simples (sites A et B) ou doubles (site A) sur les pérovskites BaTiO_3 . Les compositions concernées sont



Les compositions étudiées ont été limités aux valeurs suivantes: $x=0.025$; $x=0.05$ et $y=0.35$.

I- les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ (A= Ba ; A'= Y)

$Ba_{1-x}Y_{2x/3}TiO_3$ présente une structure tétragonale pour $x < 0,059$ et cubique pour $x \geq 0,059$. L'évolution thermique et en fréquence de ϵ'_r et ϵ''_r ($0,028 < x < 0,258$) montre la présence d'un pic avec dispersion en fréquence pour $x > 0,028$ et dont le maximum décroît lorsque la quantité d'yttrium augmente. La température correspondant à ce maximum diminue linéairement avec un écart de 29 K pour $y < 0,122$ puis demeure constante pour $y > 0,122$. Un comportement relaxeur typique est observé et devient de plus en plus important lorsque la concentration en yttrium croît [2, 3].

Pour cette solution solide, nous avons utilisé une formulation supposant une substitution en site A dans un domaine $0 < x < 0,10$. Dans ce cas, l'étude par DRX a montré que les phases obtenues étaient pures pour $x < 0,10$.

L'étude diélectrique a révélé un comportement ferroélectrique classique quelles que soient les compositions pour $x < 0,10$.

A titre d'exemple les figures (1 et 2) présentent respectivement, l'évolution thermique de ϵ'_r et $1/\epsilon'_r$ pour une céramique de composition $Ba_{0,95}Y_{0,033}TiO_3$. Par ailleurs, lorsque la quantité d'yttrium augmente, les températures de transitions T_1 , T_2 et T_3 demeurent pratiquement constantes. Malgré la différence de taille entre les cations substitués, le remplacement de Ba^{2+} par Y^{3+} n'a pratiquement pas d'influence sur les caractéristiques électriques de $BaTiO_3$. En effet, au lieu de décroître, T_C demeure pratiquement constante lors de l'ajout de Y^{3+} . Nous avons tenté d'expliquer cette anomalie par le fait que Y^{3+} (de très faible taille par rapport à Ba^{2+}) était susceptible de se substituer également en site octaédrique [4]. Si tel était le cas, il se produirait une augmentation de la taille et une diminution de la charge correspondant au passage de Ti^{4+} à Y^{3+} ($r_{Y^{3+}} = 0,90 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ en coordination 6 [5] et entraînerait une diminution de T_C . Cette anomalie a été alors attribuée à la création de lacunes au sein du réseau cristallin dues à la différence de charge entre Ba^{2+} et Y^{3+} . En effet, lorsque l'on passe de Ba^{2+} à Y^{3+} le nombre de lacunes augmente et influe sur l'ordre cationique. La présence de ces lacunes conduit à des structures désordonnées (Δz croît) et par conséquent à des valeurs plus élevées de T_C [6]. Ce sont donc ces deux effets contradictoires qui conduisent à des valeurs de T_C pratiquement constantes.

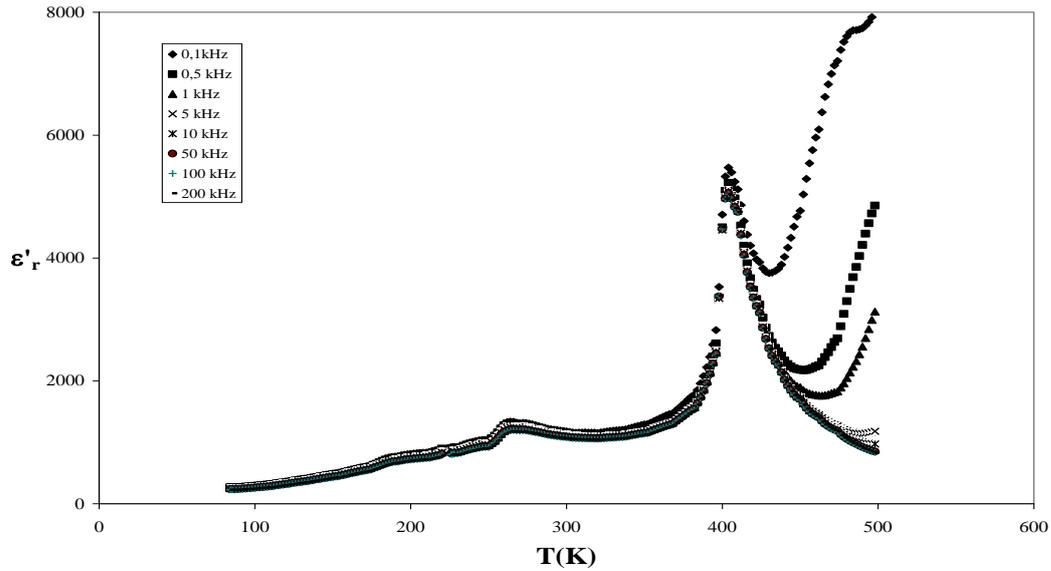


Figure III.2: Variation thermique de ε'_r pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,975}\text{Y}_{0,0166}\text{TiO}_3$

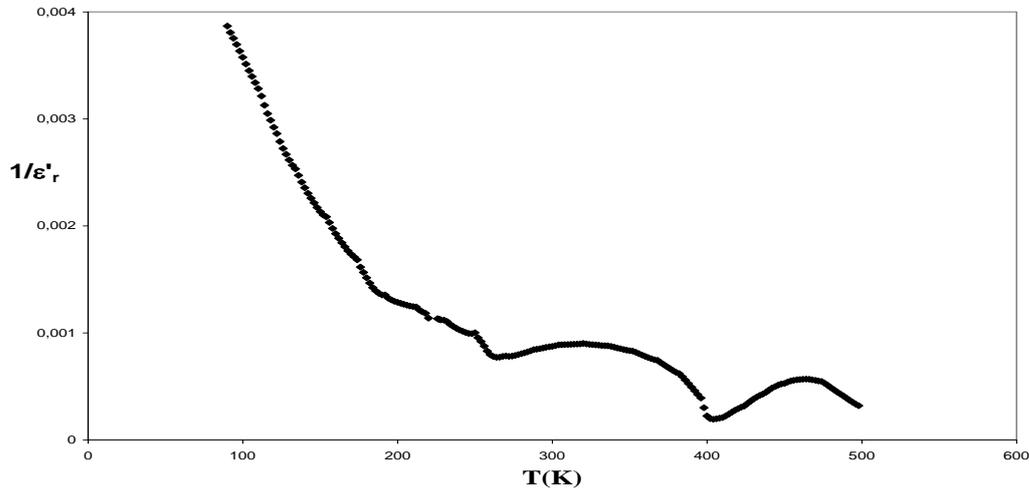


Figure III.3 : Variation thermique de $1/\varepsilon'_r$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,975}\text{Y}_{0,017}\text{TiO}_3$

II- les composés $\text{A}(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}$; $\text{B} = \text{Ti}$ et $\text{B}' = \text{Zr}$)

Il s'agit de substitution homovalente de Ti^{4+} par des ions de même charge tels que : Zr^{4+} .

Diverses compositions monophasées de formule $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ pour $0,26 < y \leq 0,40$ on obtient une transition de phase diffuse avec dispersion en fréquence. En outre, il y a déviation de la loi de Curie-Weiss. Dans ce domaine, les permittivités sont de l'ordre de 5000 à 1 kHz. Par ailleurs, les paramètres caractéristiques (**Tab.III.1**) montrent clairement la présence de transitions de phase diffuses dans l'intervalle $0,30 \leq y \leq 0,40$.

Tableau III.1: Caractéristiques relaxeurs de céramiques de formule Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃[7].

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

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

- Les solutions solides obtenues sont parfaitement pures. Les diffractogrammes correspondant sont constitués d'une phase unique de type pérovskite et comparable à la variété cubique de BaTiO₃ (**Figure III.4**)
- Les diagrammes relatifs à ces solutions solides ont été indexés par isotypie à la phase cubique de BaTiO₃ en utilisant le programme Dhkl. Après un calcul approché, les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel AFDAR [8].
- **La figure III.6** montre l'évolution des paramètres de maille (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition. Le remplacement de l'ion Ti⁴⁺ par l'ion Zr⁴⁺ entraîne une augmentation des paramètres de maille et du volume. Cette extension de la maille est liée à la forte taille de Zr⁴⁺ comparativement à celle de Ti⁴⁺ ($r_{Zr^{4+}}=0,720 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}}=0,605 \text{ \AA}$ en coordination 6 [5]).
- La microscopie électronique à balayage nous a permis de rendre compte que la synthèse de nos produits s'est déroulée dans de bonnes conditions. Nous observons une microstructure relativement dense et peu homogène. La taille des grains varie entre 0,2 et 3 μm (Fig.30). Par ailleurs, les plus grandes tailles sont obtenues pour les compositions à fortes valeurs de y. Ceci est en accord avec la difficulté de substitution de Ba²⁺ par Zr⁴⁺ pour des valeurs de y supérieures à 0,4.

Les mesures diélectriques ont donné les résultats reportés sur les (**figures III.7**). Celles-ci illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) pour la solution solides de compositions y = 0,35.

Un seul pic diffus apparaît, dont la température du maximum de permittivité (T_m) augmente avec la fréquence. Cette dispersion en fréquence ne se manifeste que dans la phase ferroélectrique : quand la fréquence croît, ϵ'_r diminue et ϵ''_r augmente et les températures de $\epsilon'_{r(\text{max})}$ et $\epsilon''_{r(\text{max})}$ augmentent. Nous observons également une dispersion plus importante lorsque les taux de substitution sont plus élevés : ΔT_m varie de 6 K (pour y = 0,30) à 16 K (pour

$y = 0,40$][9]. Dans le cas de nos compositions ΔT_m varie de 5 K (pour $y = 0,30$) à 30 K (pour $y = 0,40$).

D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ (**figures III.9**) présente un écart important à la loi de Curie-Weiss. La forte courbure de $1/\epsilon'_r$ autour de T_m est bien caractéristique d'une transition de phase diffuse. Toutes ces observations indiquent que les solutions solides $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ont un comportement de type ferroélectrique relaxeur.

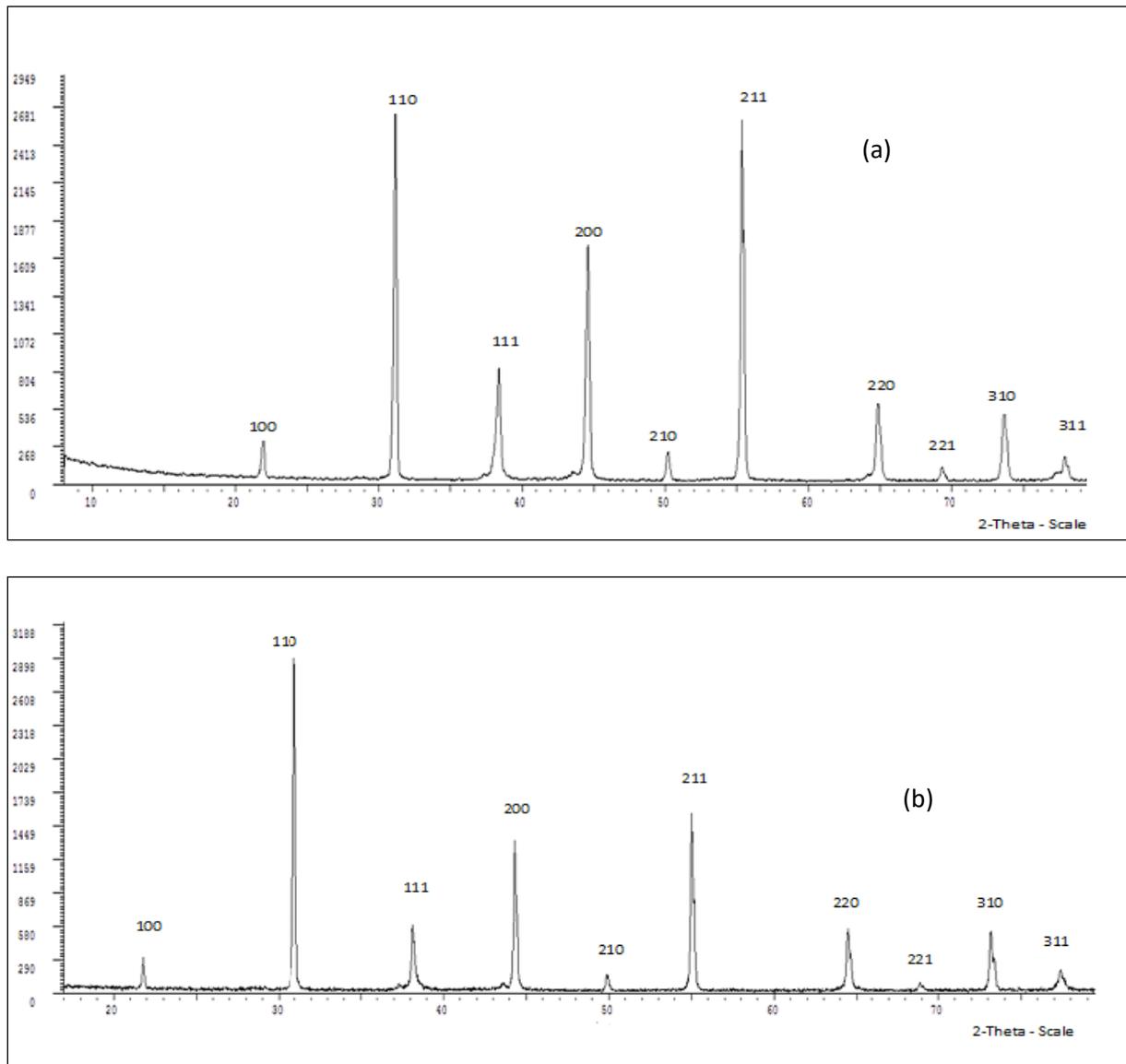


Figure III.4: Diffractogrammes des phases $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$ (a) et $y = 0,40$ (b)

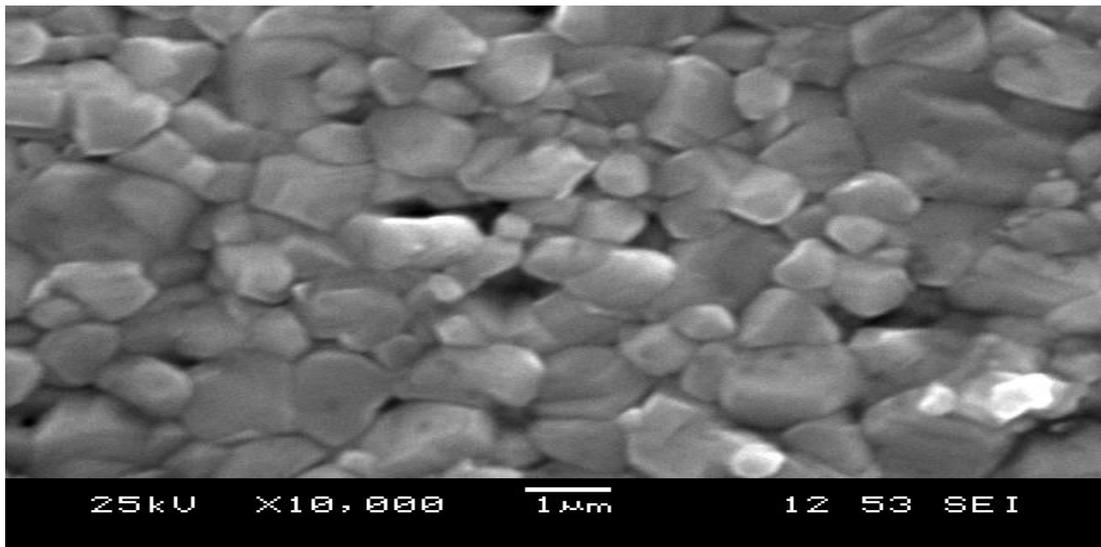


Figure III.5: Micrographie de la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$

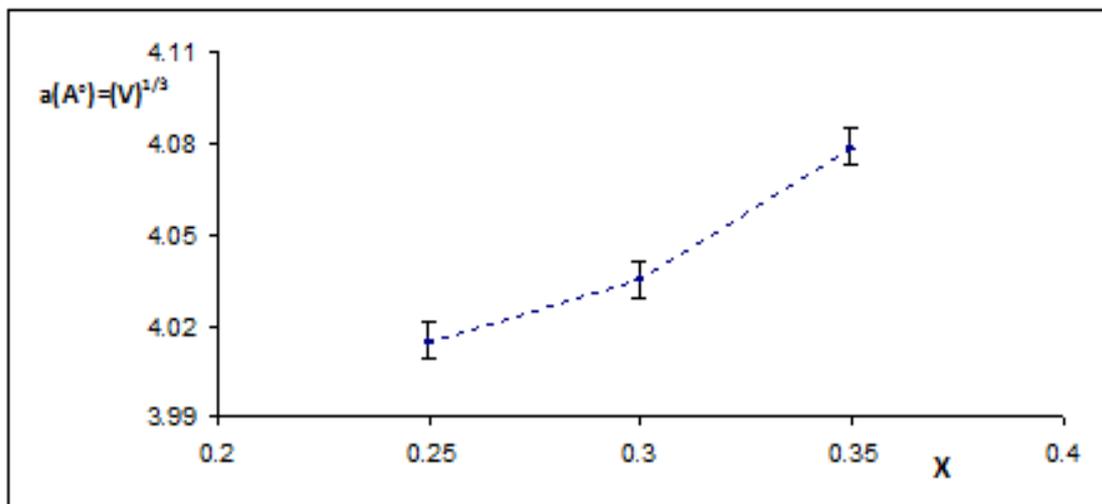


Figure III.6: Evolution du paramètre et du volume de la maille en fonction de la composition dans la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$

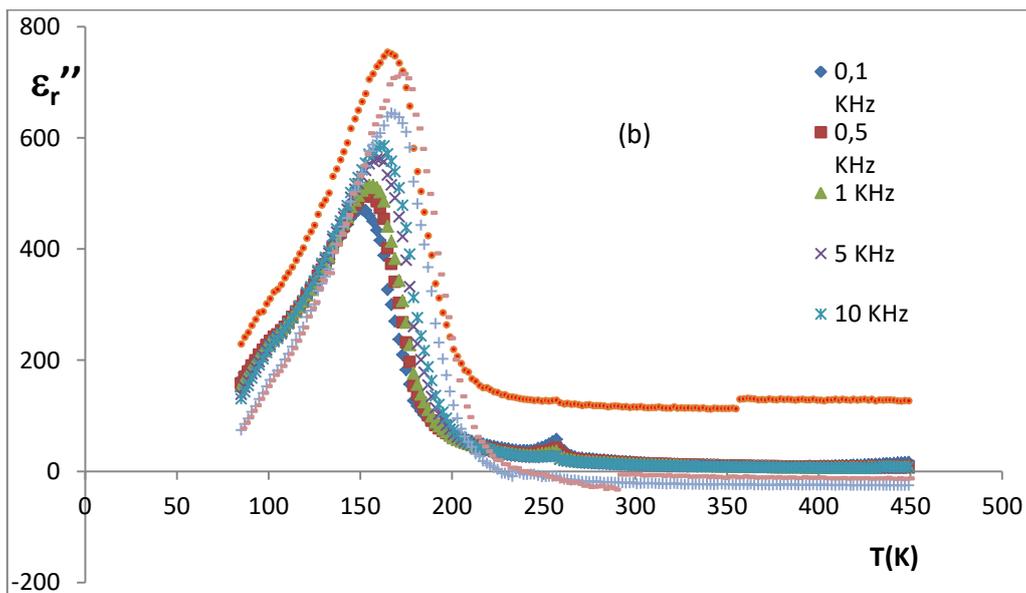
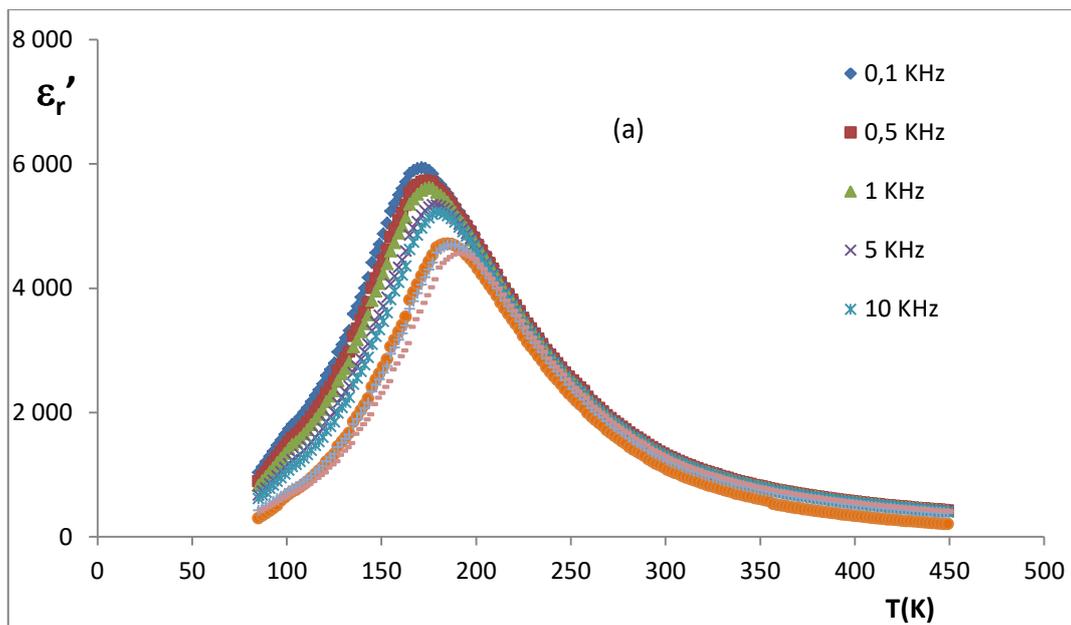


Figure III.7 : Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$

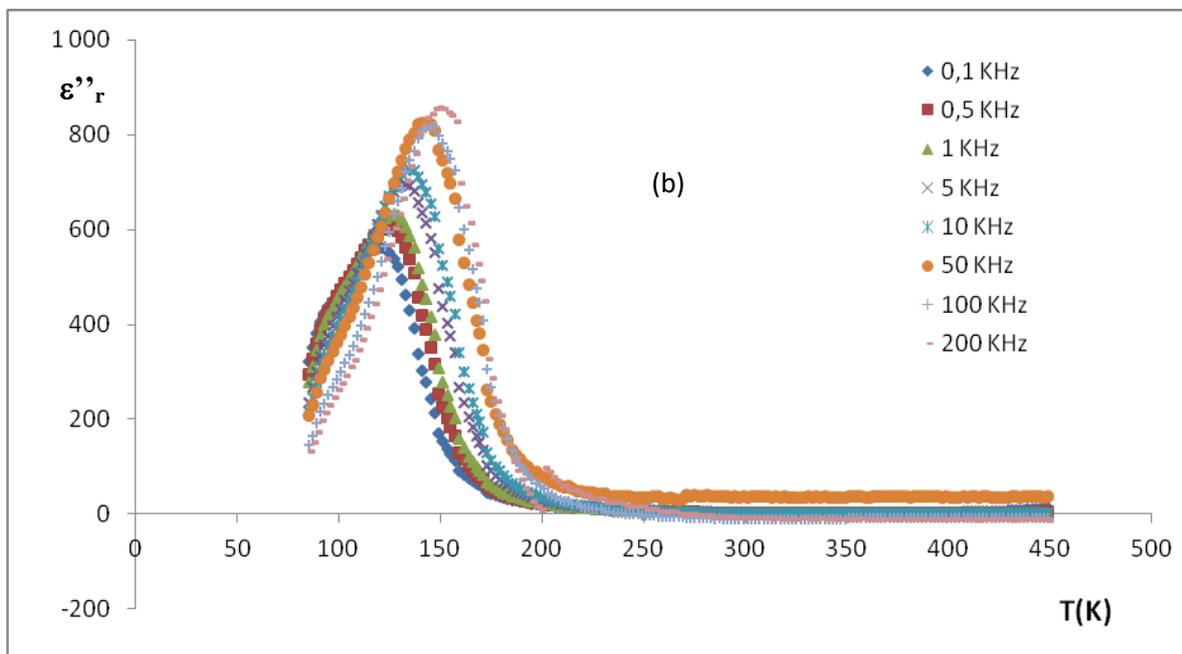
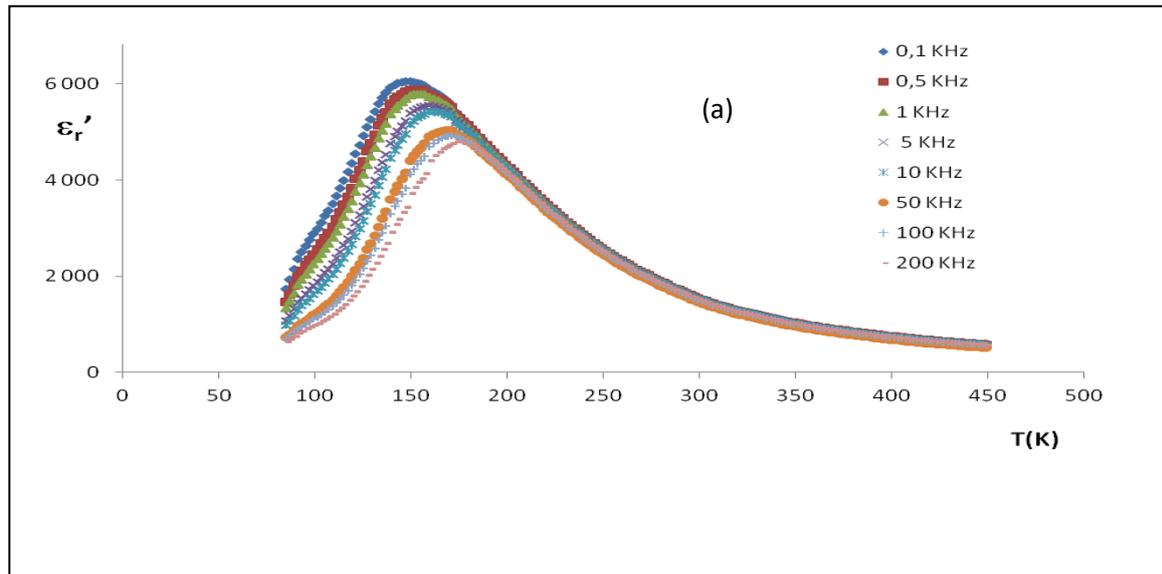


Figure III.8: Variation thermique de ϵ'_r (a) et (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,60}\text{Zr}_{0,40})\text{O}_3$

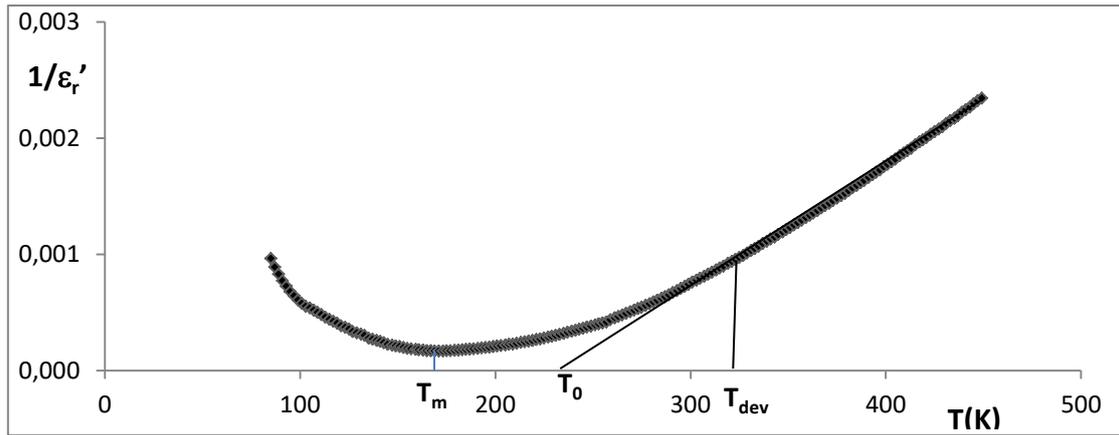


Figure III.9: Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour des céramiques de compositions $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($f= 1\text{KHz}$)

III-Les composés $(\text{A}_{1-x} \text{A}'_{x/3}(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}$; $\text{A}' = \text{Y, Bi}$; $\text{B}=\text{Ti}$ et $\text{B}'=\text{Zr}$)

Pour les solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_{x/3}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ ($\text{A}' = \text{Bi, Y}$), les substitutions progressives dans les sites dodécaédriques des cations Ba^{2+} par Bi^{3+} ou Y^{3+} provoquent la diminution du volume V et du paramètre a lorsque x croît. Ces variations sont en bon accord avec la taille des ions substitués. ($r \text{Ba}^{2+} = 1,42 \text{ \AA}$; $r \text{Bi}^{3+} = 1,17 \text{ \AA}$ en coordinence 8). Par contre, une évolution inverse est mise en évidence dans le cas des composés contenant l'yttrium. Bien que Y^{3+} possède un rayon plus faible que celui de Ba^{2+} ($r \text{Y}^{3+} = 1,019 \text{ \AA}$ en coordinence 8)[10], le paramètre de maille augmente lorsque la quantité de Y^{3+} (et par conséquent x) croît. Cette variation est en contradiction avec l'évolution de la taille des ions lorsque Y^{3+} remplace Ba^{2+} si l'on suppose que ces ions occupent le même site cristallographique. Il est probable, qu'en raison de leur plus faible taille, les ions Y^{3+} se substituent non seulement à Ba^{2+} (en site A) mais aussi aux ions Ti^{4+} ou Zr^{4+} (en site B). Dans ce cas, les augmentations du paramètre de maille et du volume avec x peuvent s'expliquer.

Parmi les substitutions couplées en sites A et B, nous avons examiné au cours de ce travail, les compositions $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{y/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ pour $x = 0,025$; $0,050$ et $y = 0,35$. Il s'agit de la substitution hétérovalente du baryum par bismuth et yttrium parallèlement à la substitution homovalente du titane par le zirconium.

Nous obtenons des phases pures pour $x = 0,025$. Malgré le choix optimal des conditions d'élaboration, dès la valeur $x = 0,050$, quelques raies d'impuretés apparaissent à côté des pic

de Bragg. La **figures III.10** présente les diffractogrammes obtenus dans le cas des compositions $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ pour $x = 0,025$ (a) ; $0,050$ (b) et $y = 0,35$. La présence de ces impuretés peut être attribuée aux fait que ces terres rares présentent une faible solubilité en site A des pérovskites et qu'ils sont généralement susceptibles de s'incorporer simultanément en site A et B.

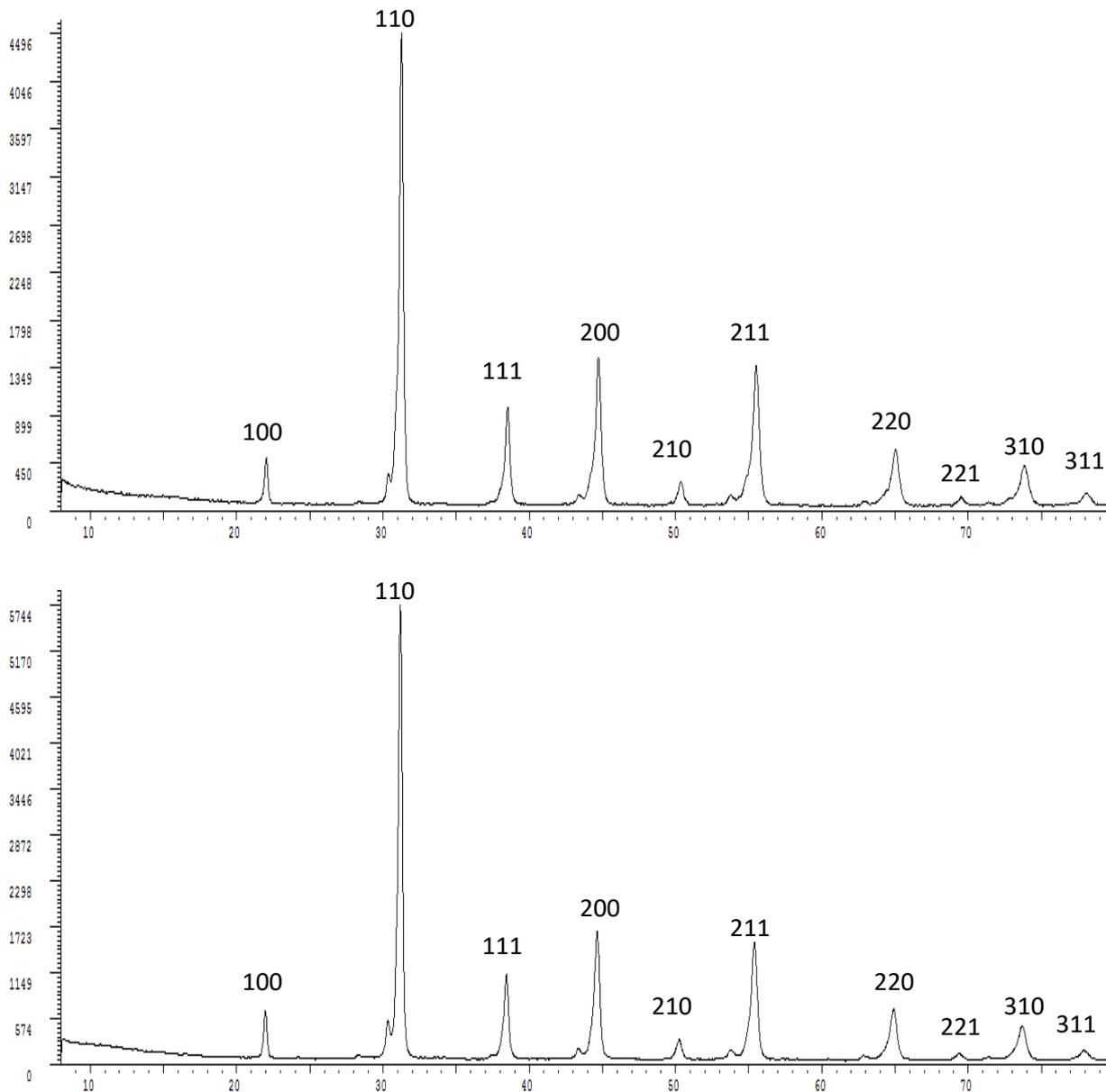


Figure III.10: Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($x=0,025$ (a) et $x=0,050$ (b))

Les mesures diélectriques ont mis en évidence la présence du phénomène relaxeur dans tout le domaine des compositions que nous avons exploré. Nous notons également que le caractère

diffus de la transition (caractère relaxeur) s'amplifie principalement avec l'augmentation du taux de substitution en site B (lorsque y croît).

Les figures (figure III.11 et figure III.12) illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) dans le cas de céramiques de formules $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ pour $x = 0,025$ (a) ; 0,050 (b) et $y = 0,35$.

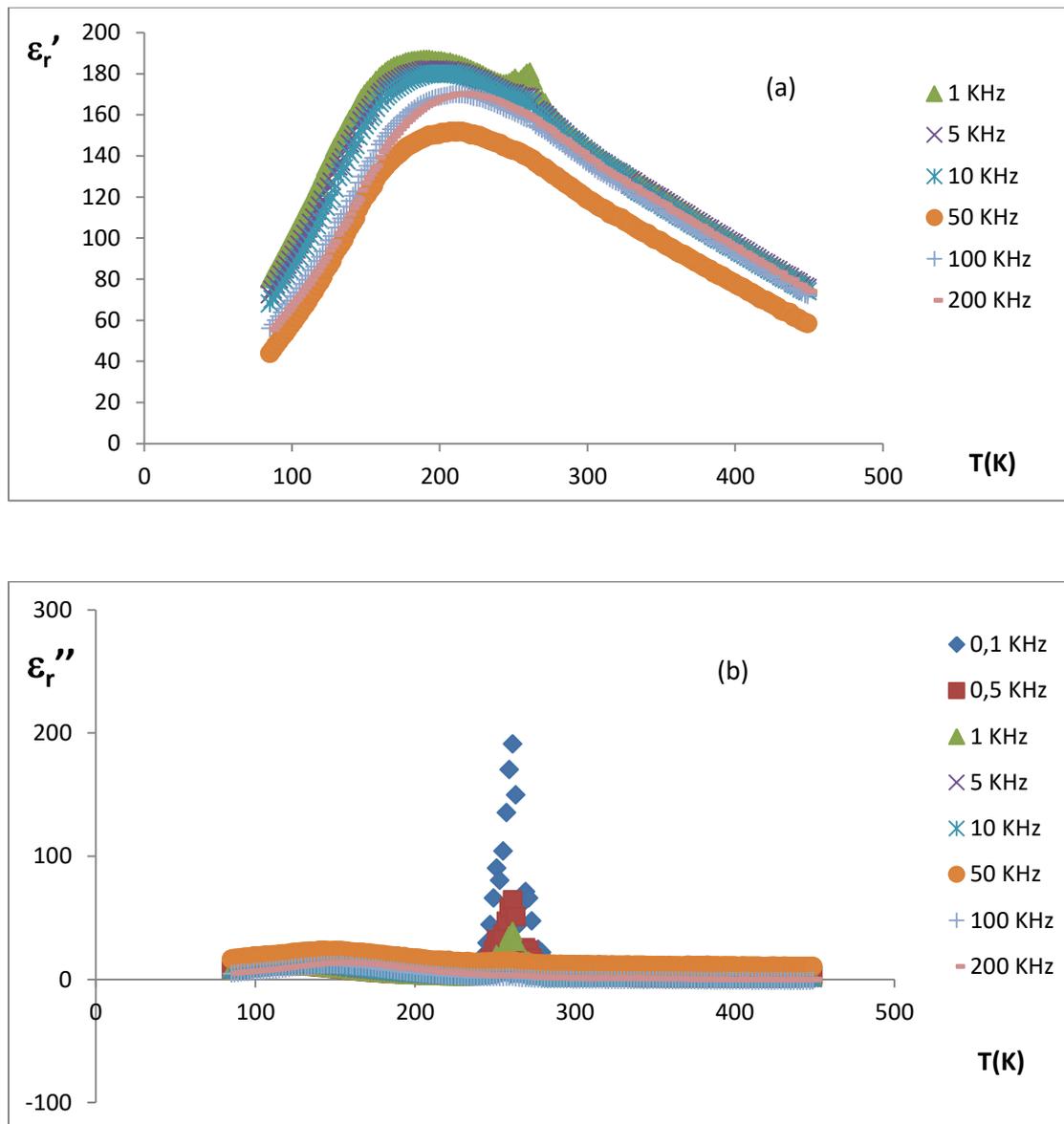
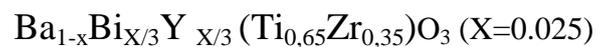


Figure III.11: Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition



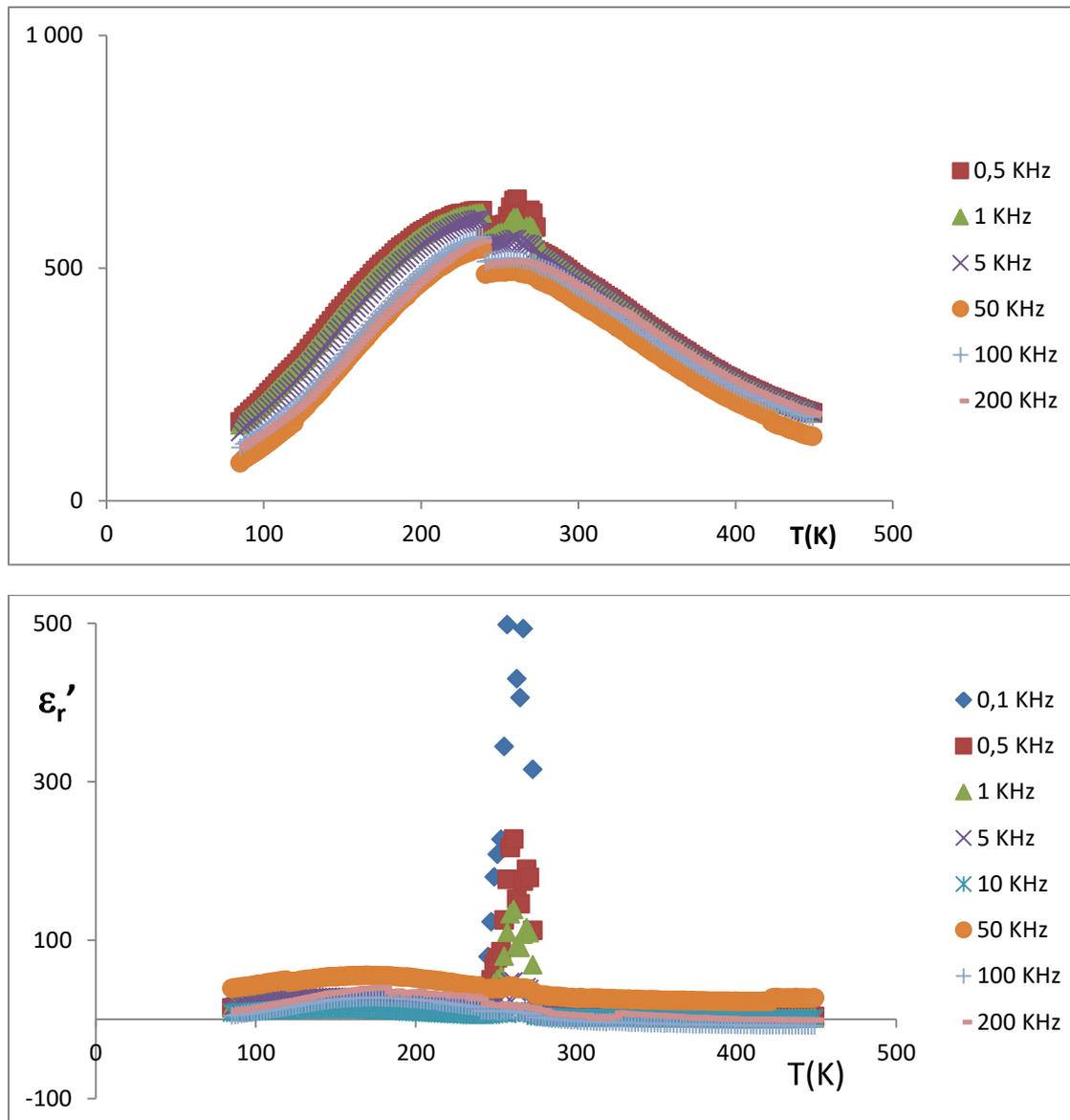
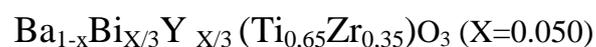


Figure III.12: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon_r'$ (figure 19) 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.

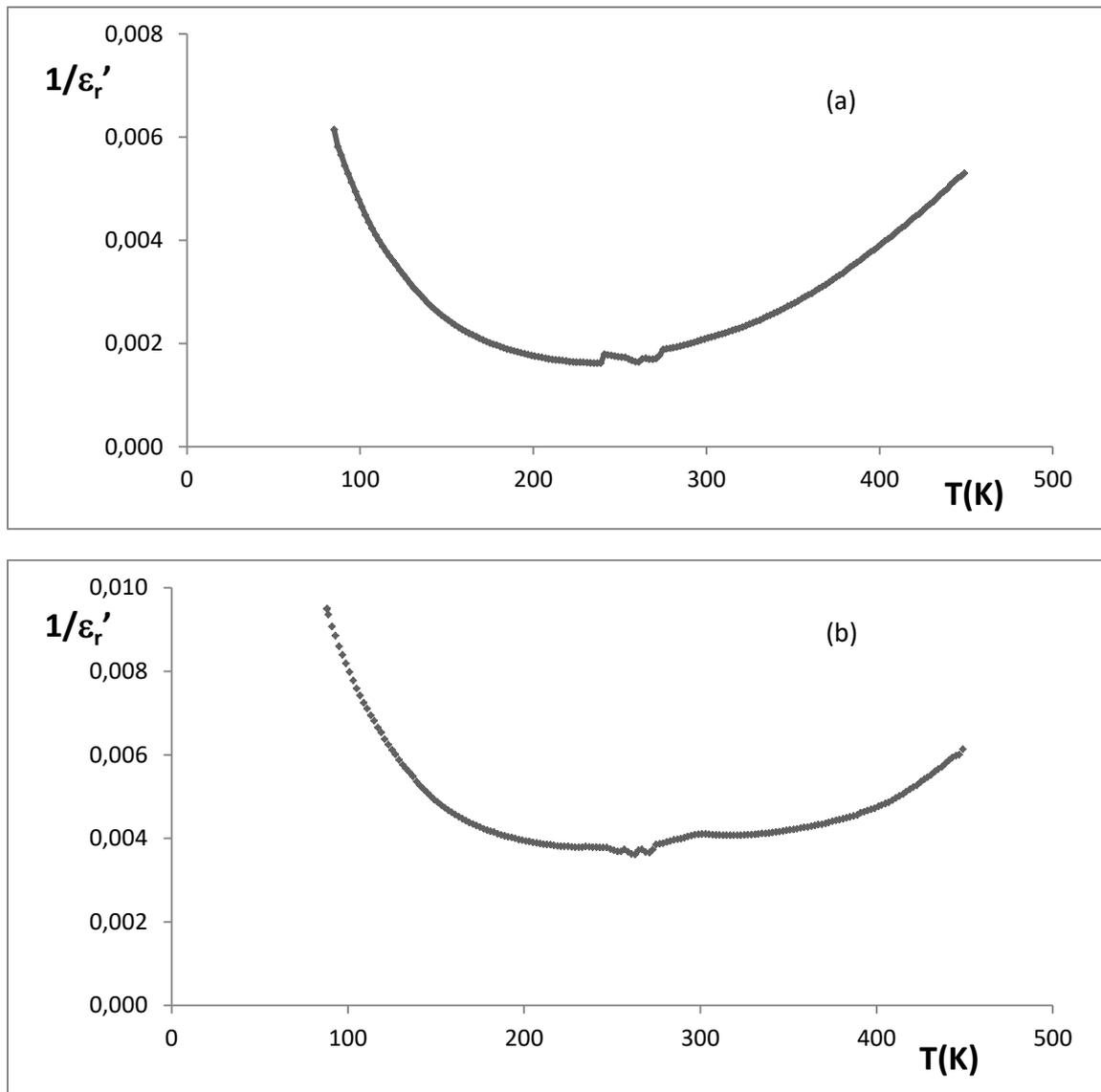


Figure III.13: Evolution thermique de l'inverse de la permittivité relative réelle pour les phases $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{x/3}\text{Y}_{x/3}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ (a) $x=0,025$, (b) $x=0,05$, $f=1\text{KHz}$.

IV. Test photocatalytique sur le matériau $\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.016}\text{Y}_{0.016}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$

Cette partie présente les résultats relatifs au processus de l'élimination du cristal violet (CV) par photocatalyse hétérogène en présence d'un des SC dérivés de BaTiO_3 il s'agit de $\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.016}\text{Y}_{0.016}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$. Le choix de CV a été surtout dicté par le fait qu'il est très toxique et difficilement dégradé sous irradiation UV et solaire.

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

Avant l'oxydation, le spectre d'absorption de CV (10^{-5}M) dans l'eau Comme le montre la **figure III.14** est caractérisé par trois bandes dans l'ultraviolet (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) avec des absorptions maximales à 208 nm ($\epsilon = 53600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), et 248 ($\epsilon = 18600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), et 304 nm ($\epsilon = 22200 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), et par une autre bande principale dans le visible transition ($n \rightarrow \pi^*$) située à 591 nm ($\epsilon = 99000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Cette bande est responsable de la coloration violette qui caractérise le CV à cette valeur de pH.

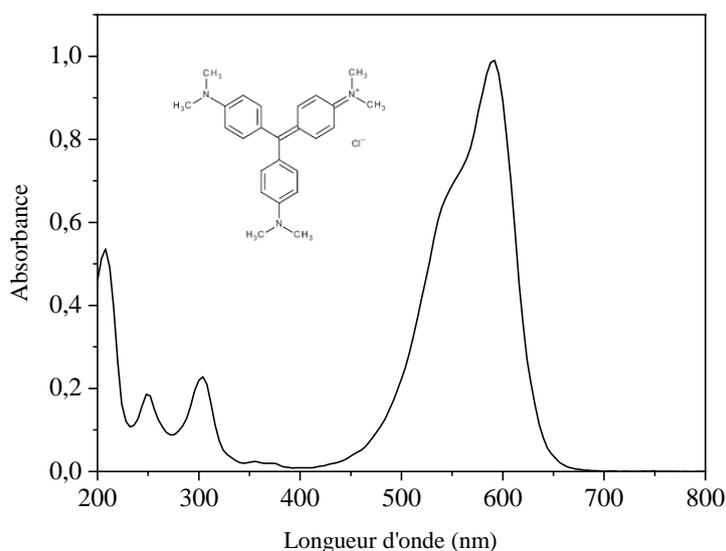


Figure III.14: Spectre UV/Visible du Cristal violet (10^{-5} M , $\text{pH}= 5.8$)

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

IV.2. Photodégradation de CV en présence d'une solution solide dérivé de BaTiO₃

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. La figure III-14 présente l'évolution de la concentration de CV (10^{-5} M) en fonction du temps dans les systèmes : CV/lumière solaire (photolyse), BaTiO₃ pur/lumière solaire et Ba_{0.95}Bi_{0.016}Y_{0.016}(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O₃ / lumière solaire.

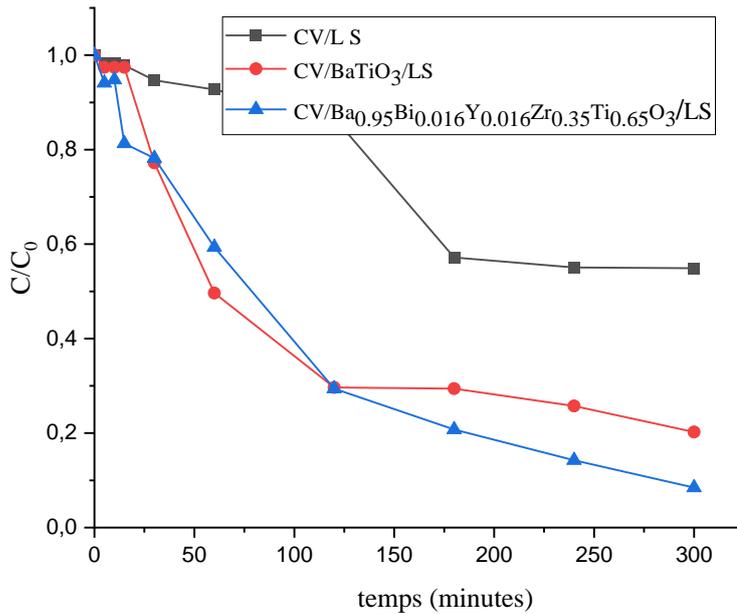


Figure III.15 : cinétiques de décoloration de CV (10^{-5} M) dans différentes conditions

Sous irradiations solaire et en absence de photocatalyseurs, une diminution de 45 % de la quantité initialement introduite de CV est observée après 300 minutes d'irradiation. Cette disparition serait due à la photolyse directe, résultant de l'absorption du CV aux radiations émises par le soleil. Cependant la dégradation reste lente.

L'ajout de BaTiO₃ (structure tétragonale) au système CV/lumière solaire provoque une 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 au bout de 300 min d'exposition à la lumière solaire. Nos résultats sont en accord avec Kappadan et al. [11] qui ont constaté que la modification de la structure cubique du BaTiO₃ 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 (400 nm) et montre une absorption plus élevée dans la région du visible ce qui le rend plus actif sous irradiation visible.

En présence simultanée de $\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.016}\text{Y}_{0.016}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$ et des rayonnements solaires, on remarque une légère amélioration de la dégradation, le taux de décoloration passe à 93% au bout de 300 min d'exposition à la lumière solaire. Par ailleurs, on peut noter que durant la période de photocatalyse, les bandes d'absorption caractéristiques ont diminué en intensité et ont subi une variation de leur forme spectrale, indiquant la décoloration presque totale du colorant et la formation de produits intermédiaires.

Ces résultats permettent de confirmer la nature photocatalytique de la réaction. Les particules $\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.016}\text{Y}_{0.016}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$ vont absorber les radiations solaires pour donner naissance à des espèces très réactives comme les radicaux hydroxyle et l'anion superoxyde O_2^- qui conduiront à la dégradation de CV.

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] Jing, Z., et al., *Dielectric properties of Ba (Ti_{1-y} Y_y) O₃ ceramics*. Journal of applied physics, 1998. **84**(2): p. 983-986.
- [3] Zhi, J., et al., *Incorporation of yttrium in barium titanate ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(5): p. 1345-1348.
- [4] Qi, J., et al., *Yttrium doping behavior in BaTiO₃ ceramics at different sintered temperature*. Materials chemistry and physics, 2003. **82**(2): p. 423-427.
- [5] Abrahams, S., S. Kurtz, and P. Jamieson, *Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics*. Physical Review, 1968. **172**(2): p. 551.
- [6] A. Verbaere, Y.P., Z. G. Ye et E. Husson,, *Mat. Res. Bull.*, V27, 1227 1992.
- [7] Ravez, J. and A. Simon, *Relaxor-like behavior in highly modified BaTiO₃ ceramics*. Eur. J. Solid State Inorg. Chem, 1997. **34**: p. 1199.
- [8] Buscaglia, M.T., et al., *Incorporation of Er³⁺ into BaTiO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(6): p. 1569-1575.
- [9] J. Ravez et A. Simon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, . (1997).
- [10] R. D. Shannon, , *Acta cryst*, A32, 751 (1976).
- [11] 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.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

- Au cours de ce travail, nous avons préparé par voie solide, diverses compositions dérivées de BaTiO_3 de formules $\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_{x/3}\text{A}''_{x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A}' =$ alcalino-terreux ou terres rares; $\text{B}' =$ éléments de transitions). Les céramiques correspondantes ont été élaborées par frittage à haute température. Cette étude a été menée en opérant par des substitutions homovalentes et/ou hétérovalentes en site octaédrique (B) et/ou dodécaédrique (A) de la pérovskite BaTiO_3 .

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

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

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

- L'étude diélectrique réalisée dans un large domaine de température et de fréquence a mis en évidence:

- un comportement de type ferroélectrique relaxeur pour les solutions solides issues des substitutions mixtes en site A et B $\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_{x/3}\text{A}''_{x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A}' = \text{Y, Bi}$, et $\text{B}' = \text{Zr}$).

- Les caractéristiques diélectriques ont été déterminées puis reliées à la nature et à la taille des cations substitués. La variation thermique de $1/\varepsilon'_r$ présente un écart important à la loi de Curie-Weiss.

- Toutes les compositions étudiées présentent un intérêt du fait que les céramiques correspondantes possèdent des propriétés ferroélectriques relaxeur. En outre, ces compositions préservent l'environnement et par conséquent pourraient

remplacer les matériaux à base de plomb actuellement utilisés dans divers appareillages électroniques. Cependant, ces composés ont des températures T_m relativement basses.

- 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. De tels matériaux seraient très intéressants sur le plan des applications. Pour cela, nous nous sommes fixés pour le travail futur les objectifs suivants:

- améliorer les conditions de frittage
- élaborer des céramiques dans lesquelles interviennent des substitutions couplées favorables à l'obtention de valeurs élevées de T_m ,

Ces résultats permettent de confirmer la nature photocatalytique de la réaction. Les particules $\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.016}\text{Y}_{0.016}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$ vont absorber les radiations solaires pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation de CV.

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 BaTiO₃, par des substitutions cationiques en site dodécaédrique ont été examinés. La présente étude concerne des compositions relativement proches de BaTiO₃. Ainsi, nous avons élaborés les composés Ba_{1-x} Y_{x/3} Bi_{x/3} (Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃ (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 102-2.105 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_{1-x} Y_{x/3} Bi_{x/3} (Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃ (x=0.05), le taux de dégradation à 93% au bout de 5h d'exposition à la lumière solaire.

Mots clés: relaseur, pérovskite, ferroélectrique et photocatalytique.

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 BaTiO₃, by cationic substitutions in dodecahedral site were examined. The present study concerns compositions relatively close to BaTiO₃. Thus, we developed the compounds Ba_{1-x} Y_{x/3} Bi_{x/3} (Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃ (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_{1-x} Y_{x/3} Bi_{x/3} (Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃, the degradation rate is 93%, after 5 hours of exposure to sunlight.

Keywords: FERROELECTRIC, RELAXOR, PEROVSKITES, ET PHOTOCATALYTIC.

ملخص

المواد الحديدية المستخدمة حاليًا هي السيراميك أساسه الرصاص. هذه المركبات ضارة بالبيئة بسبب سمية وتطاير أكسيد الرصاص. عملنا يدخل في إطار حماية البيئة. تم اختبار مواد جديدة خالية من الرصاص مشتقة من $BaTiO_3$ ، بواسطة بدائل موجبة في الموقع دوديكاهايدرال. تتعلق الدراسة الحالية بالتركيبات القريبة نسبيًا من $BaTiO_3$. وهكذا قمنا بتطوير المركب $Ba_{1-x}Y_{x/3}Bi_x$ ($x=0.025$ et 0.05). تم إجراء المركب عن طريق تفاعل في الحالة الصلبة، تم فحص نقاوة الاطوار المتحصل عليها بواسطة تحليل DRX، تمت دراسة الخواص عن طريق العزل الكهربائي عند درجة الحرارة وتردد على التوالي في المجالين (400-77 K) و (2.10^5-10^2 Hz).

وقد تم فحص نشاط التحليل الضوئي لهذه المركبات باستخدام البلورة البنفسجية (CV)

كملوث نموذجي. وقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البيروفسكيت المصنوع يظهر امتصاصًا قوي البؤر المرئية. في وجود $Ba_{1-x}Y_{x/3}Bi_x(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O_3$ كان معدل التناقص 93% بعد 5 ساعات من التعرض لأشعة الشمس.