



## Mémoire de Master

Présenté par :

- KORICHE Fatima
- OUARET Dyhia

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

# Étude optique et photocatalytique de la solution solide $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}$

Soutenu le :04/10/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
DJOUADI Djamel	Génie des procédés	Examineur
AIT AHMED Nadia	Chimie	Examineur
M <sup>me</sup> TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur
M <sup>lle</sup> HAMDI Dounia	Chimie	Co-encadreur

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous rendons grâce à Dieu, qui nous a donné le courage, la Patience durant notre formation.*

*Mes remerciements les plus sincères à Mme Touati, professeur à la faculté des sciences exactes de l'Université de Bejaia, qui nous a fait l'honneur d'accepter d'encadrer ce mémoire. Ses conseils et ses critiques objectives nous ont permis de nous remettre continuellement en question pour aller de l'avant.*

*Nous remercions également notre Co-encadreur Mlle Hamdi de nous avoir guidé durant la pratique.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres du jury qui vont examiner notre travail.*

*Sans oublier tous les techniciens, du laboratoire du LGÉ et des départements, du chimie, du physique et du génie des procédés. Sans eux les caractérisations de nos matériaux n'auraient pas été possibles.*

*Dédicace*

*Je dédie ce travail :  
À mes parents et ma famille.*

*Dyhia*

*À ma famille*

*Fatima*

# Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction : .....	1
----------------------	---

## Chapitre I : recherche bibliographique

I.1 Céramique .....	2
I.1.1 Céramiques traditionnelles .....	2
I.1.2 Céramiques techniques .....	2
I.1.3 Caractéristiques des matériaux céramiques .....	3
I.2 Structure de pérovskite .....	3
I.2.1 Critères de stabilité des pérovskites .....	4
I.2.2 Distorsions de la structure pérovskite idéale .....	6
I.3 Titanate de baryum .....	8
I.3.1 Définition .....	8
I.3.2 Propriétés polaire de titanate de baryum .....	9
I.3.3 Application de BaTiO <sub>3</sub> .....	13
I.4 Technique d'élaboration des matériaux céramiques .....	13
I.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide (céramique) .....	14
I.4.2 Méthode sol-gel .....	14
I.4.3 Méthode hydrothermale .....	15
I.4.4 Méthode co-précipitation .....	15
I.5 Le dopage .....	17
I.5.1 Définition de dopage .....	17
I.5.2 Effet de dopage sur BaTiO <sub>3</sub> .....	17
I.6 Le néodyme .....	17

## **Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation**

II.1	Introduction .....	19
II.2	Synthèse par voie solide (céramique) .....	19
II.2.1	Caractéristique des produits utilisés .....	19
II.2.2	Préparation de BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé .....	21
II.3	Méthode de caractérisation .....	23
II.3.1	Spectroscopie infra rouge .....	23
II.3.2	Spectroscopie ultra-violet – visible .....	25
II.3.3	Photo-catalyse .....	28

## **CHAPITRE III : résultats et discussions**

III.1	Analyse infrarouge à transformée de Fourier.....	31
III.2	Analyse par UV-Visible .....	32
III.3	Analyse photocatalytique .....	37

## Liste des figures

<b>Fig. 1:</b> Céramiques traditionnelles .....	2
<b>Fig. 2:</b> Différentes représentations de la structures cristalline idéale d'un oxyde pérovskite $ABO_3$ : (a) maille élémentaire cubique et (b) structures tridimensionnelles de l'oxyde $ABO_3$ .....	4
<b>Fig. 3:</b> Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre .....	7
<b>Fig. 4:</b> Représentation schématique de: (a) l'empilement idéal des octaèdres et (b) la rotation des octaèdres d'oxygène .....	7
<b>Fig. 5:</b> Évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de $BaTiO_3$ .....	8
<b>Fig. 6:</b> Répartition des classes cristallins selon certains propriété physique des matériaux .....	10
<b>Fig. 7:</b> Schéma représentatif de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.....	11
<b>Fig. 8:</b> Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique.....	12
<b>Fig. 9:</b> Les techniques de fabrications de $BaTiO_3$ .....	13
<b>Fig.10:</b> Poudre métallique néodyme .....	18
<b>Fig. 11:</b> Des oxydes de terres rares. Du haut et dans le sens des aiguilles d'une montre : praséodyme (noir), cérium (jaune), lanthane (crème), néodyme (gris), samarium (jaune), gadolinium (blanc).....	18
<b>Fig. 12:</b> Structures cristallographiques des différents types de $TiO_2$ : (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite .....	21
<b>Fig. 13:</b> Procédé de la préparation de la poudre $BaTiO_3$ .....	21
<b>Fig. 14:</b> Balance utilisé pour le pesage .....	22
<b>Fig. 15:</b> Mortier en agate.....	22
<b>Fig. 16:</b> Creuset en porcelaine .....	22
<b>Fig. 17:</b> Four utilisé pour la calcination .....	23
<b>Fig. 18:</b> Cycle thermique de calcination .....	23
<b>Fig. 19:</b> Pastille $KBr/BaTiO_3$ .....	24
<b>Fig. 20:</b> Presse hydrostatique .....	24
<b>Fig. 21:</b> Plage étudiée en spectroscopie UV-visible .....	25
<b>Fig. 22:</b> Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.....	26
<b>Fig. 23:</b> Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible .....	27
<b>Fig. 24:</b> Photo-excitation d'un semi-conducteur.....	28
<b>Fig. 25:</b> Les différentes solutions après la dilution (MO) .....	29
<b>Fig. 26:</b> Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée .....	30
<b>Fig. 27:</b> Spectre infrarouge de $BaTiO_3$ pur et dopé.....	31
<b>Fig. 28 :</b> spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de $BaTiO_3$ pur et dopé.....	32

<b>Fig. 29:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> pur.....	34
<b>Fig. 30:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé par Nd (x=2%).....	35
<b>Fig. 31:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé par Nd (x=4%).....	35
<b>Fig. 32:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé par Nd <sup>+</sup> (x=6%).....	36
<b>Fig. 33:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé par Nd (x=8%).....	36
<b>Fig. 34:</b> Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé par Nd (x=10%).....	37
<b>Fig. 35:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (0%).....	38
<b>Fig. 36:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (2%).....	38
<b>Fig. 37:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (4%).....	39
<b>Fig. 38:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (6%).....	39
<b>Fig. 39:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (8%).....	40
<b>Fig. 40:</b> Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (10%).....	40
<b>Fig. 41:</b> Variation de C/C <sub>0</sub> en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique.....	41

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Principales familles des céramiques techniques.....	3
<b>Tableau 2.</b> Évolution des structures cristallines en fonction de t.....	6
<b>Tableau 3.</b> Structure de BaTiO <sub>3</sub> en fonction de la température .....	8
<b>Tableau 4.</b> Avantages et inconvénients de différentes méthodes d'élaborations.....	16
<b>Tableau 5.</b> Produits commerciaux utilisés .....	19
<b>Tableau 6.</b> L'absorbance déterminé sur la série des solutions diluées.....	29
<b>Tableau 7.</b> Différentes énergies de gap de différentes compositions .....	34
<b>Tableau 8.</b> Taux de la dégradation des différents composés.....	41

# Introduction

### Introduction

Les matériaux ferroélectriques avec des structures pérovskites ont fait l'objet d'une grande attention, en raison de leurs excellentes propriétés fonctionnelles, telles que la piézoélectricité, la pyroélectricité et les effets électro-optiques [1-3].

Parmi ces matériaux, les pérovskites ferroélectriques de structure type  $ABO_3$ , sont les plus populaires. De nombreuses céramiques telles que le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ), le titanate de plomb ( $PbTiO_3$ ), le titanate de zirconium et de plomb (PZT) cristallisent dans cette structure [4-6].

Le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) est l'un des oxydes de type pérovskite les plus étudiés, depuis la description de la structure cristalline de la pérovskite par V. M. Goldschmidt [7] et sa détermination ultérieure par H. D. Megaw [8], en raison de sa constante diélectrique élevée et de faibles pertes [9].

L'intérêt de ces matériaux réside dans la possibilité et la facilité de substituer totalement ou partiellement les cations A et B par d'autres cations de même valence ou de valence différente sans pour autant provoquer un changement majeur de la structure [10-12].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence du dopage par le Néodyme sur la structure, ainsi que les propriétés optiques et photo catalytiques de  $BaTiO_3$ .

Ce travail est composé de trois chapitres qui se présentent comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à un aperçu général sur les différents types de céramiques ainsi que les généralités sur les pérovskites, notamment le titanate de baryum.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques de caractérisations et des méthodes de préparation de  $BaTiO_3$ .
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation par analyse infra-rouge, Ultra-violet et photocatalyse des échantillons  $BaTiO_3$  obtenus par la méthode céramique
- En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

**CHAPITRE I :**  
**Recherche**  
**bibliographique**

## I.1 Céramique

Une céramique est un matériau qui est ni métallique ni organique. Elle peut être cristalline, vitreuse ou à la fois cristalline et vitreuse. Les céramiques sont généralement dures et chimiquement non réactives et peuvent être formées ou densifiées par la chaleur.

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés reliés par des zones moins ordonnées.

On distingue deux types de céramiques :

### I.1.1 Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont en général des silicates ( $\text{SiO}_4$ ) ou des aluminosilicates ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) issus d'une ou plusieurs matières premières minérales naturelles à base d'argile et de quartz. Les céramiques traditionnelles sont celles qu'on trouve dans notre environnement quotidien comme les articles domestiques (vaisselles, arts de la table et poterie) et les produits pour le bâtiment (sanitaire, briques et tuiles), (Fig. 1). Longtemps artisanales, les techniques traditionnelles se sont largement adaptées et améliorées.



Fig. 1: Céramiques traditionnelles [13]

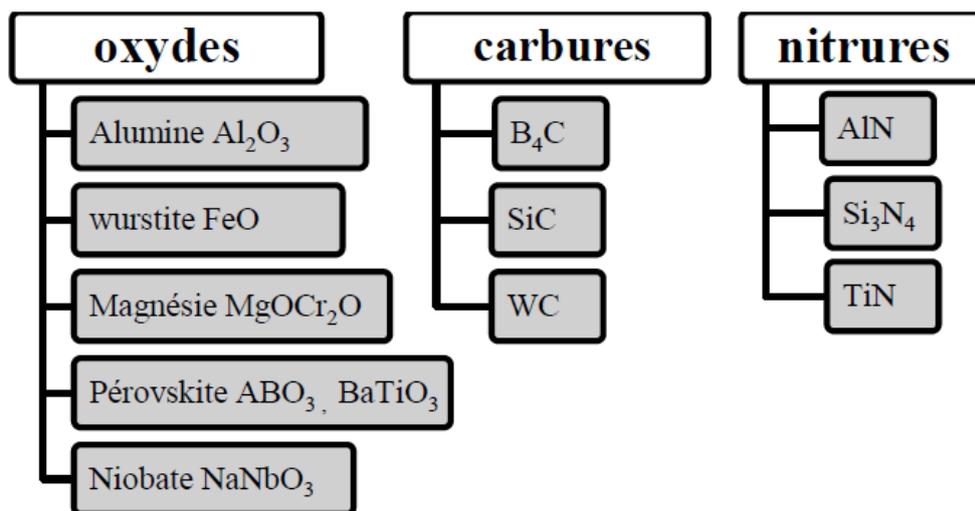
### I.1.2 Céramiques techniques

L'utilisation de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Aujourd'hui, cette branche de céramique est dédiée aux divers secteurs d'activités. Elles ont envahi tous les secteurs : Hydraulique, Mécanique, Électrotechnique, Électronique, Optique, Informatique, Médecine, Industrie aérospatiale,

Industrie nucléaire, Sport...etc. Ces matériaux céramiques sont obtenus par traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, ou par électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Le tableau 1, représente les principales familles des céramiques techniques.

**Tableau 1.** Principales familles des céramiques techniques



### I.1.3 Caractéristiques des matériaux céramiques

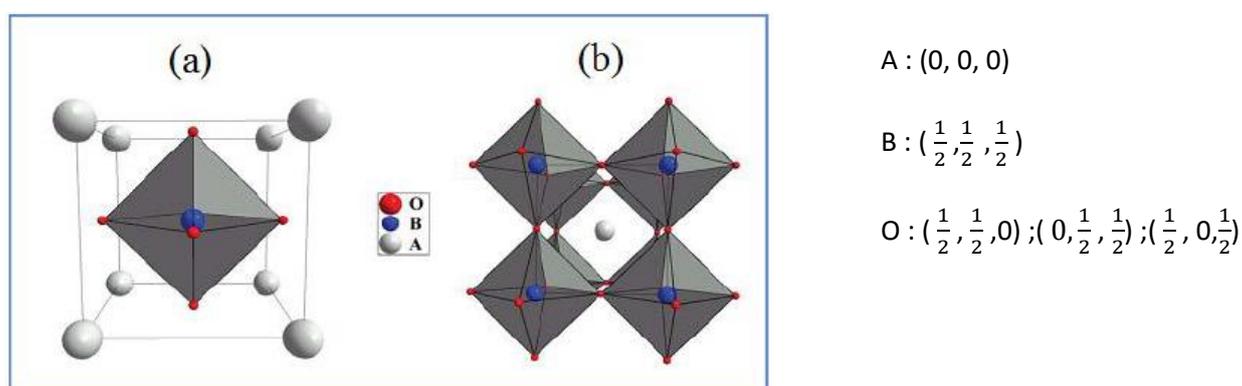
Les composants en matières céramiques possèdent généralement des caractéristiques suivantes :

- Excellente résistance mécanique.
- Forte dureté.
- Résistance élevée à l'usure et à haute température.
- Densité relativement faible.
- Excellent isolant électrique et thermique.
- Faible conductivité et expansion thermique.

## I.2 Structure de pérovskite

La pérovskite a été décrite pour la première fois en 1839 par le géologue GUSTAV ROSE et son nom provient d'un minéralogiste russe Aleksevich Von Péroveski.

Les matériaux de type pérovskite forment une famille de composés de formule  $ABO_3$  dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium  $CaTiO_3$ . La structure idéale de ces pérovskite est cubique simple de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Cette structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  reliés par leurs sommets. Le cation  $A^{n+}$  (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) de plus grand rayon ionique, généralement mono ou bivalent, de coordination 12 se place au sommet du cube. Le cation  $B^{m+}$  (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta ...) de faible rayon ionique qui est généralement tétravalent ou pentavalent et de nombre de coordination 6 est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des faces du cube (Fig. 2).



**Fig. 2:** différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite  $ABO_3$  : (a) maille élémentaire cubique et (b) structures tridimensionnelles de l'oxyde  $ABO_3$  [14]

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples : pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation comme :  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ....
- Les pérovskites complexes : où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ ,  $Pb(Mg_{0,33}Nb_{0,67})O_3$ ,  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

### I.2.1 Critères de stabilité des pérovskites

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $BO_6$  sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs.

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs essentiels :

**a) Facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT**

Goldschmidt [7] a défini un critère dimensionnel appelé facteur de tolérance  $t$  qui permet de quantifier les contraintes dans la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques ( $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$ ) ou des distances interatomiques A-O et B-O [15].

Dans la structure de pérovskite idéale, la relation de stabilité s'écrit comme suit :

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A) \quad \text{et} \quad a = (2R_O + 2R_B)$$

Donc :

$$\frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1 \quad (1)$$

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  : Rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

$a$  : Paramètre de la maille cubique.

Généralement, pour une structure pérovskite, le facteur de tolérance  $t$  est défini comme suit :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

si le facteur  $t$  proche de 1 les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique, de groupe spatial  $Pm\bar{3}m$ . Au contraire plus  $t$  s'éloigne de 1, les contraintes sont importantes plus la symétrie est basse. On peut distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance, indiquées dans le tableau (2) ci-dessous :

Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur et ne permet pas avec certitude de savoir si la pérovskite se formera ou non. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'expérience, où d'autres paramètres peuvent intervenir, telles que la cinétique et la thermodynamique.

**Tableau 2.** Évolution des structures cristallines en fonction de  $t$  [14,16]

$t < 0,75$	$0,75 < t < 1,06$				$t > 1,06$
ilménite	Pérovskite				Hexagonal
	$0,75 < t < 0,9$	$0,9 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	BaNiO <sub>3</sub>
	Distorsions Orthorhombique CaTiO <sub>3</sub> , LnCrO <sub>3</sub>	Distorsions Quadratique RbTaO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub>	Distorsions Rhombodrique LaCoO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub>	Cubique SrTiO <sub>3</sub>	

### b) Électronégativité

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicité des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne [17] :

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (3)$$

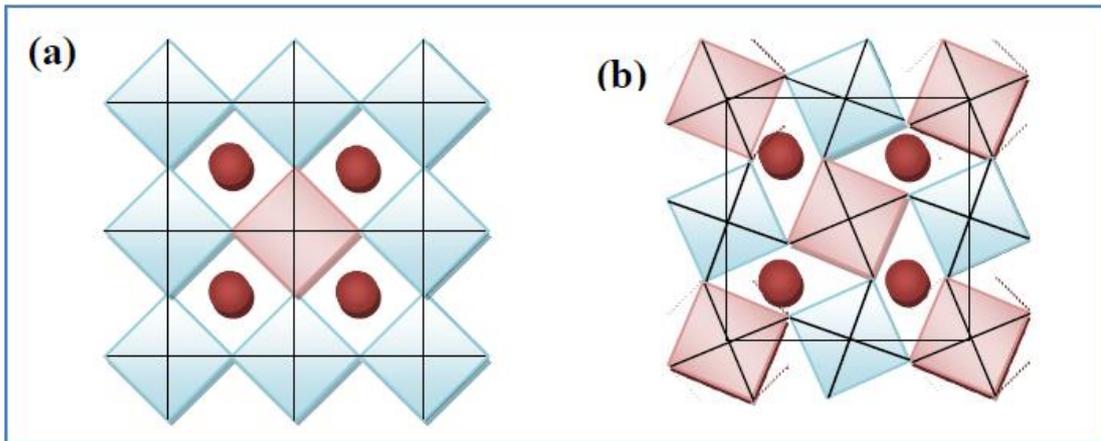
Où  $X_{A-O}$  et  $X_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés.

### I.2.2 Distorsions de la structure pérovskite idéale

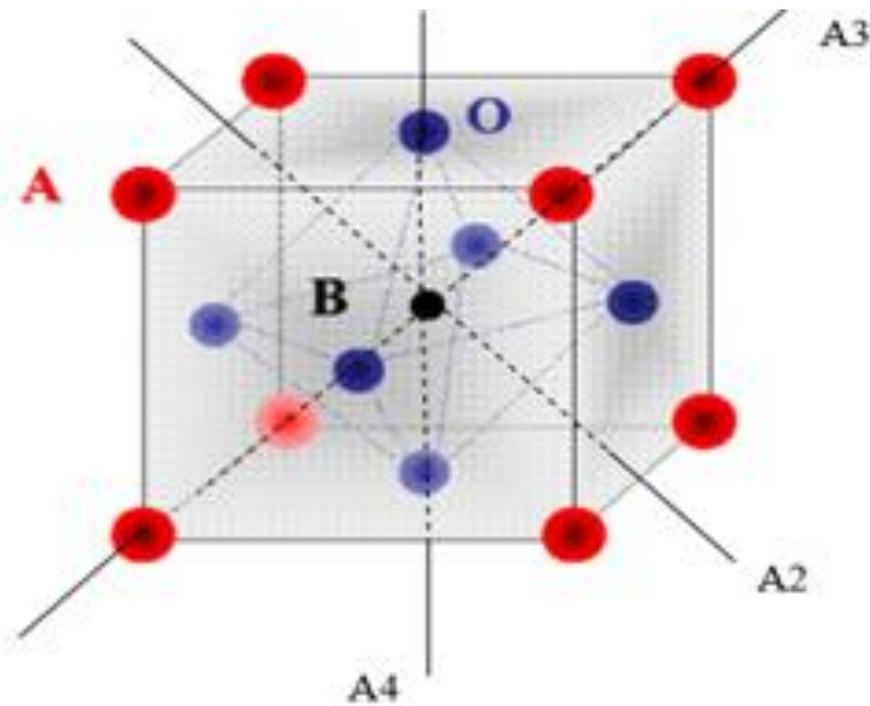
Dans la symétrie  $Pm\bar{3}m$  les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhombodrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique [18].

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, (Fig. 3). Ces directions sont les suivantes (Fig. 4) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhombodrique.



**Fig. 3:** Représentation schématique de (a) l'empilement idéal des octaèdres et (b) la rotation des octaèdres d'oxygène [14]



**Fig. 4:** Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [18]

## I.3 Titanate de baryum

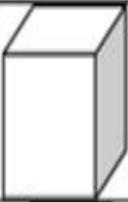
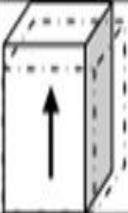
### I.3.1 Définition

Dans la famille des céramiques ferroélectriques pérovskites  $ABO_3$ , le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) est un matériau fonctionnel ferroélectrique important qui a longtemps retenu l'attention des chercheurs. Il a été étudié de manière expérimentale et théorique dans les dernières décennies [19].

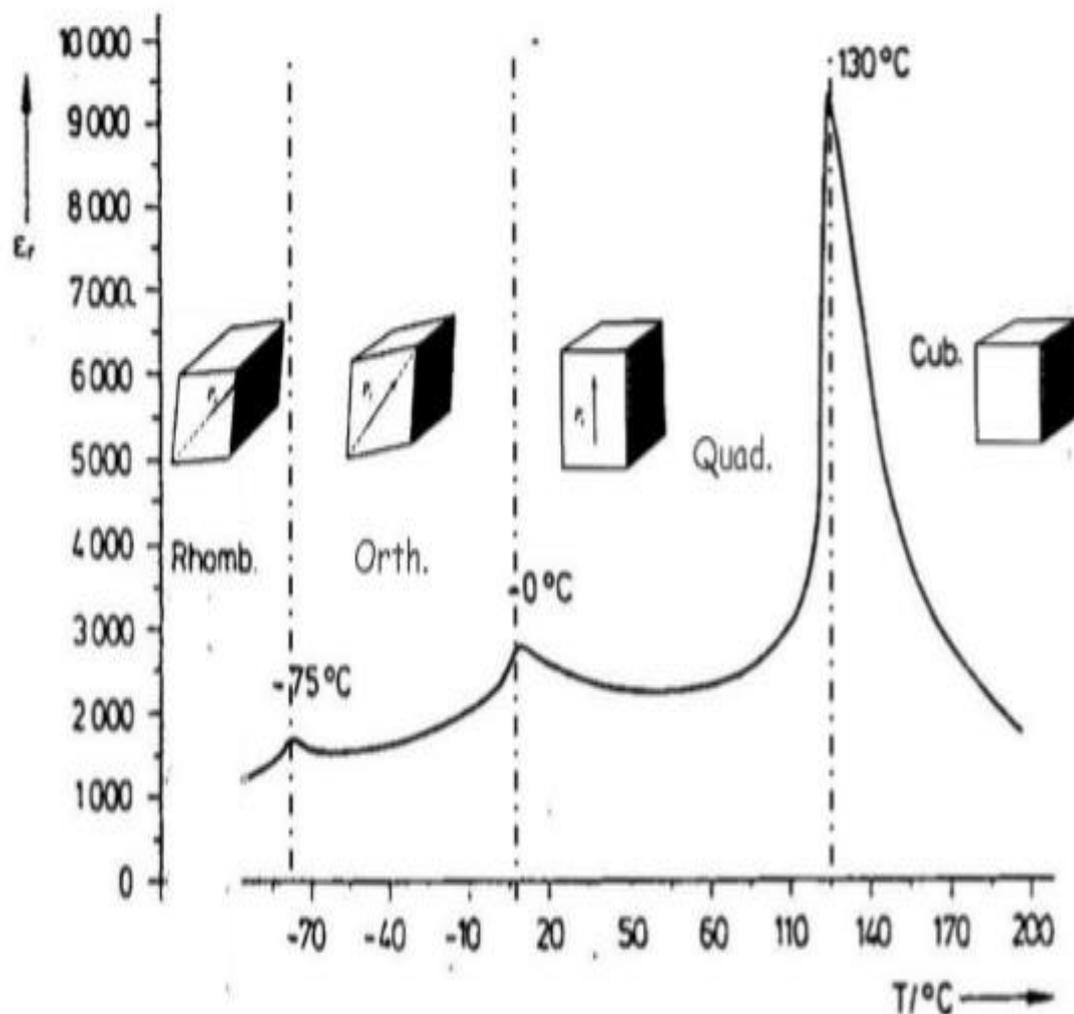
La structure de cette céramique a été déterminée par Helen Megaw en 1945 [8]. À température ambiante,  $BaTiO_3$  se présente sous forme d'une phase polaire quadratique ( $a=3,986 \text{ \AA}$ ,  $c=4,026 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $P4mm$ .

Le BTO subit une série de transitions de phase avec la température (Tableau 3).

**Tableau 3.** Structure de  $BaTiO_3$  en fonction de la température [20]

Température	Structure	Description	Groupe ponctuel	Groupe D'espace
$T > 120^\circ\text{C}$		Cubique Pas d'axe polaire Paraélectrique	$\bar{m}3m$	$P\bar{m}3m$
$0 < T < 120^\circ\text{C}$		Quadratique Axe polaire : $[001]$ Ferroélectrique	$4mm$	$P4mm$
$-90 < T < 0^\circ\text{C}$		Orthorhombique Axe polaire : $[110]$ Ferroélectrique	$2mm$	$Cmm2$
$T < -90^\circ\text{C}$		Rhomboédrique Axe polaire : $[111]$ Ferroélectrique	$3m$	$R3m$

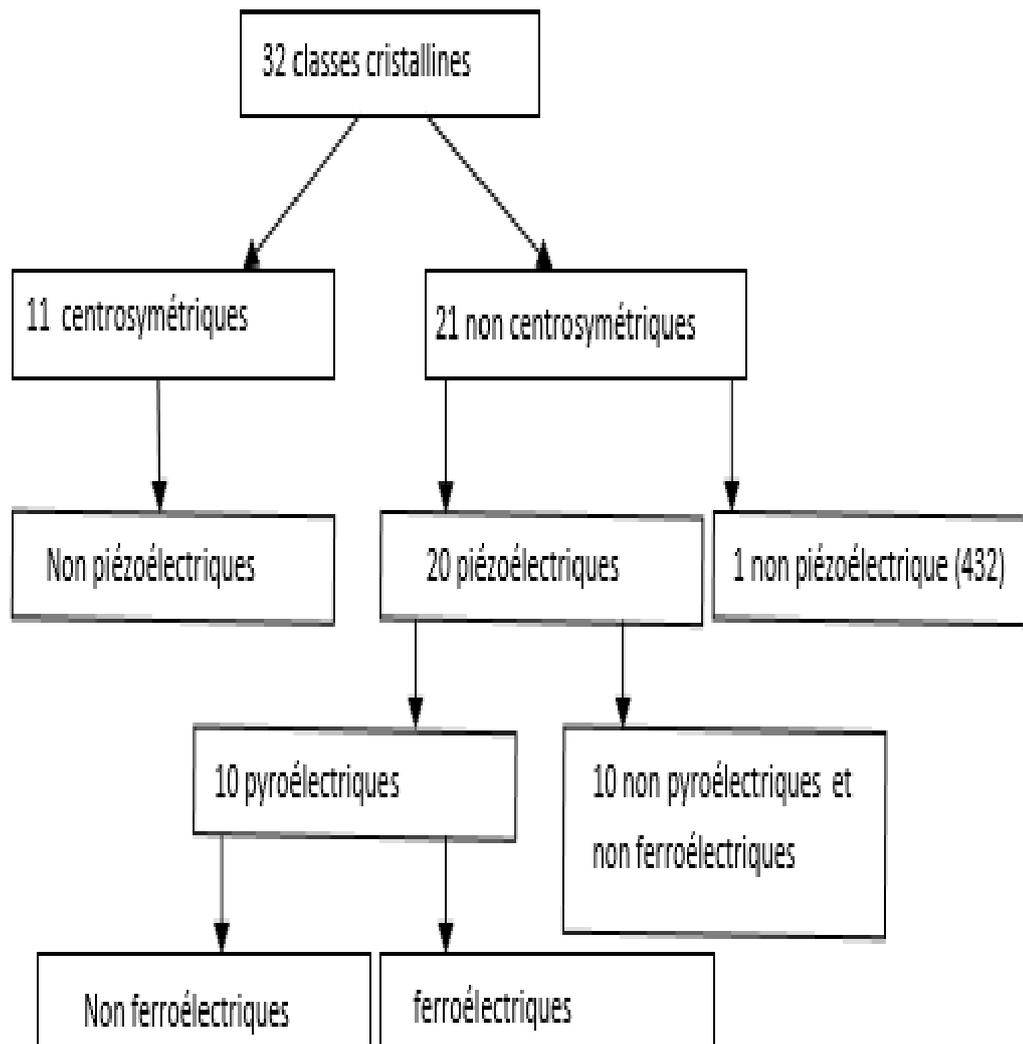
La figure 5 représente l'influence de la température sur la constante diélectrique d'un cristal  $\text{BaTiO}_3$



**Fig. 1:** Évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  [20]

### I.3.2 Propriétés polaires de titanate de baryum

Les propriétés des matériaux sont directement liées à leur structure cristalline et donc à leur groupe d'espace. Suivant leur symétrie, ils pourront ainsi présenter différents comportements tels que la piézoélectricité, la pyroélectricité ou la ferroélectricité, La figure 6 répertorie les différentes classes cristallines :



**Fig. 4:** Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux [21]

#### a) La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présente certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives, c'est l'effet direct. Réciproquement l'effet inverse est l'apparition d'une déformation mécanique sous un champ électrique appliqué [22] (Fig. 7).

La relation qui décrit l'effet piézoélectrique direct est :

$$\mathbf{P} = \mathbf{d}_{ikl} \sigma_{kl} \quad (4)$$

- ✓ P est la polarisation (tenseur d'ordre 1).
- ✓ d est le coefficient piézoélectrique (tenseur d'ordre 3).

✓  $\sigma$  est la contrainte mécanique (tenseur d'ordre 2).

Quant à l'effet piézoélectrique inverse, il est exprimé comme suit :

$$S_{ik} = d_{ikl} E_l \quad (5)$$

✓  $S$  : la déformation (tenseur d'ordre 2).

✓  $E$  : le champ électrique (tenseur d'ordre 1).

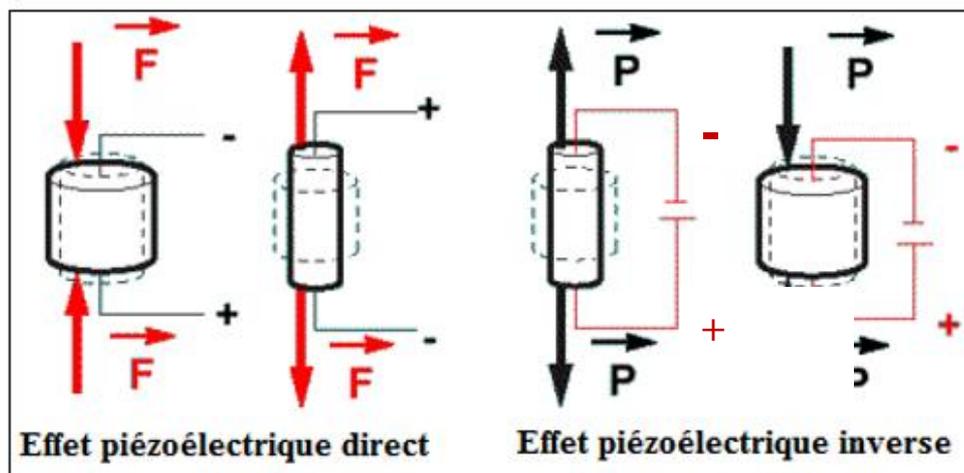


Fig. 5: Schéma représentatif de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité [23]

### b) La pyroélectricité

Certains composés piézoélectriques possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Il existe donc une polarisation spontanée à l'échelle macroscopique. Ces matériaux sont dits pyroélectriques. Structuralement, cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée  $P_s$ ) du matériau [24].  $P_s$  évolue avec la température et il est possible de caractériser ces matériaux par leur coefficient pyroélectrique "p" :

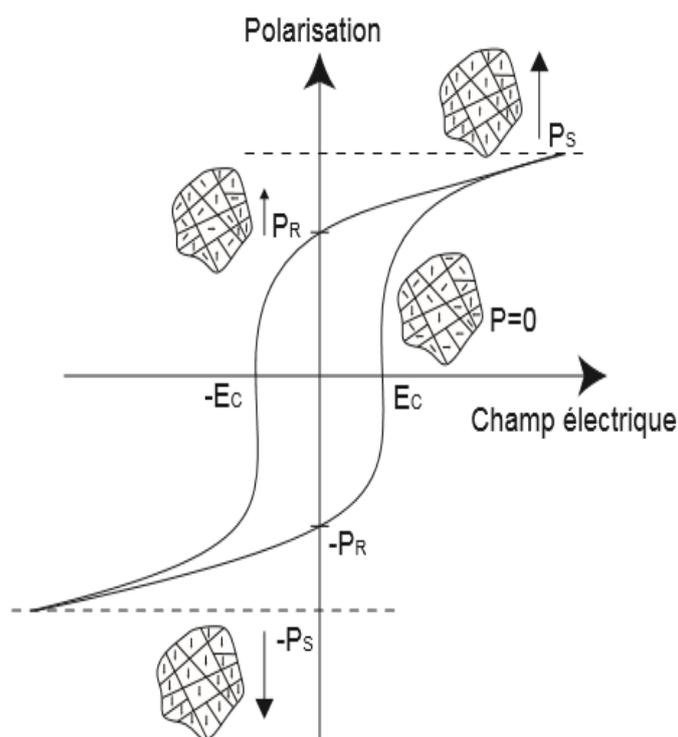
$$P = \frac{dP_s}{dT} \quad (6)$$

### c) La ferroélectricité

La classe des ferroélectriques est constituée de cristaux dont la polarisation spontanée des domaines microscopiques peut être réorientée par l'application d'un champ électrique extérieur.

#### c.1) Cycle d'hystérésis

L'état de polarisation du matériau est caractérisé par un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  (Fig. 8) La polarisation est saturée à  $\pm P_s$  pour les valeurs de champ importante (supérieur au champ coercitif  $E_c$ ) et la polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la disparition de champ [25].



**Fig. 6:** Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique [25]

En vertu de la polarisation rémanente, un matériau ferroélectrique peut être polarisé si on le soumet à un champ électrique supérieur au champ coercitif. Un matériau ferroélectrique ne présente pas de propriétés macroscopiques piézoélectriques avant polarisation. Une fois polarisé il devient alors piézoélectrique [20].

### c.2) Température de Curie

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température à partir de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie  $T_c$ , sépare l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) de l'état paraélectrique ( $T > T_c$ ) [26].

Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type paraélectrique. Il est alors régi par une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (7)$$

Avec,  $\chi$  la susceptibilité diélectrique,  $C$  la constante de Curie,  $T$  la température et  $T_c$  la température de Curie-Weiss.

### I.3.3 Application de BaTiO<sub>3</sub> [27]

Les céramiques à base de titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) sont largement utilisées dans l'industrie, parmi ces utilisations on trouve :

- Fabrication des condensateurs céramiques multicouches (MLCC).
- Détecteur de gaz.
- Détecteur d'humidité.
- Les mémoires non volatiles ferroélectriques, les moteurs piézoélectriques.
- Les microphones et d'autres types de transducteurs.
- Les détecteurs à infrarouge.
- Les senseurs d'horizon pour satellites.
- Les appareils à ultrasons médicaux (échographie).

### I.4 Technique d'élaboration des matériaux céramiques

L'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé.

L'organigramme ci-dessous (Fig. 9) résume quelques-unes de ces méthodes.

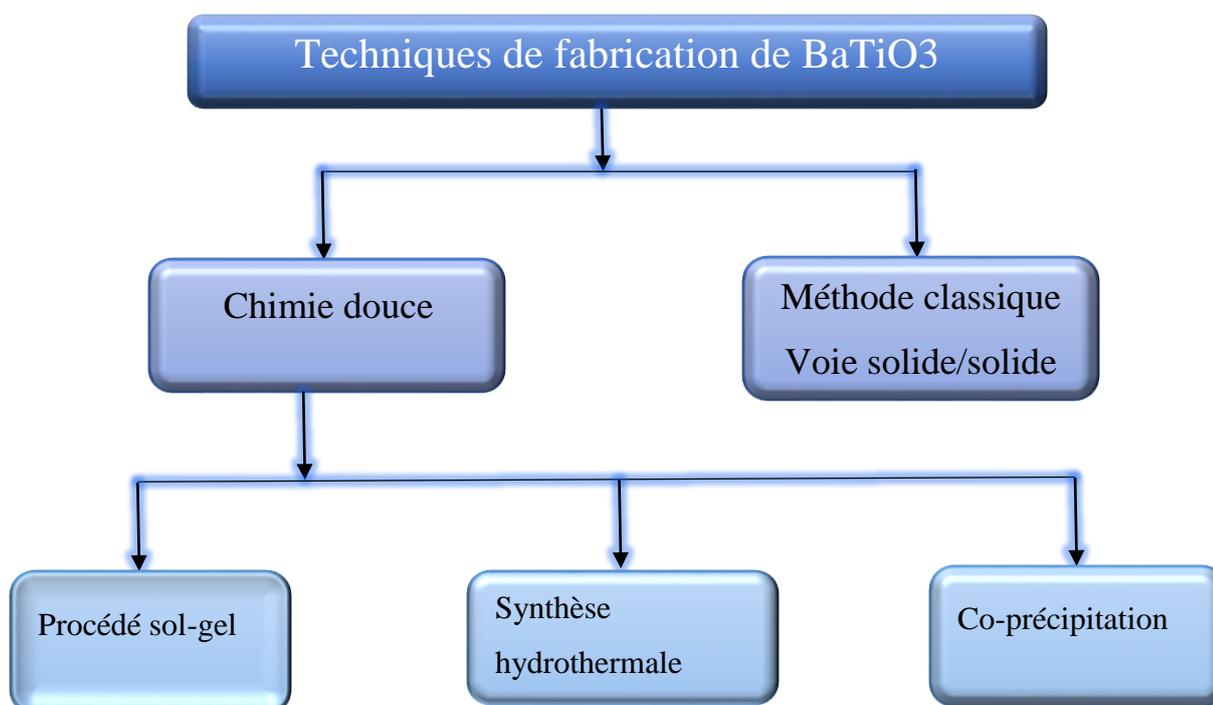


Fig. 9: Techniques de fabrication de BaTiO<sub>3</sub>

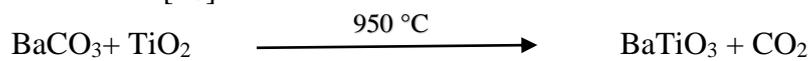
### I.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans la chimie solide, l'industrie et au laboratoire. À la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances, sous forme solide qui sont initialement mélangées. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion [28].

Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [28]. L'inconvénient majeur de cette méthode traditionnelle est la difficulté de contrôler la stœchiométrie et la taille des grains [29].

#### ❖ Synthèse de BaTiO<sub>3</sub>

Le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> est préparé à partir de BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> selon le schéma réactionnel suivant [28] :



### I.4.2 Méthode sol-gel

La technique sol gel est un procédé d'élaboration de matériau permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseur en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilement de nanoparticules d'oxyde métallique [30].

Ce procédé s'effectue dans les conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse – condensation, à température modérée pour préparer des réseaux d'oxyde, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [31].

#### ❖ Préparation de BaTiO<sub>3</sub>

Le BTO peut être synthétisé à partir de la réaction entre l'acétate de baryum (Ba[CH<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>) et le titanate de tétrabutyle (Ti[OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>4</sub>) à température ambiante, en utilisant l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) et l'éthanol comme solvants ce qui donne le gel, ensuite on le sèche afin d'obtenir la poudre de BTO [32].

Selon Kazaoui, la synthèse de BaTiO<sub>3</sub> s'effectue selon la réaction suivante [33] :



### I.4.3 Méthode hydrothermale

D'une manière générale, la méthode hydrothermale est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition).

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant, au-delà de sa propre température d'ébullition.

#### ❖ Synthèse de BaTiO<sub>3</sub>

Par cette méthode, le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> est synthétisé à partir de TiO<sub>2</sub> et Ba(OH)<sub>2</sub> en solution aqueuse. La poudre TiO<sub>2</sub> réagit avec la solution Ba(OH)<sub>2</sub> pour former BaTiO<sub>3</sub> avec une taille de particules qui varie de 0,1 à 1,5µm [19].

### I.4.4 Méthode de co-précipitation

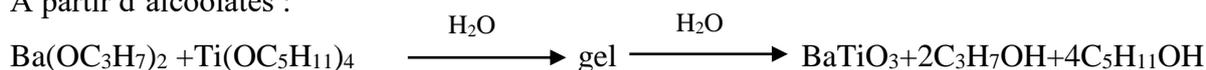
Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce la co-précipitation permet de conduire à l'obtention de plus grande quantité de poudre et à des tailles de grains nanométriques.

Son principe repose sur la co-précipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau. Il consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxydes mixtes.

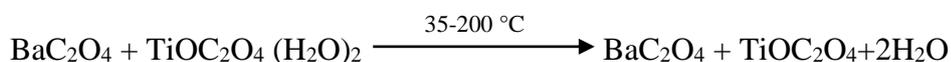
#### ❖ Préparation de BTO

L'élaboration de BTO par co-précipitation est basée sur les réactions entre les alcoolates, ou les oxalates [34].

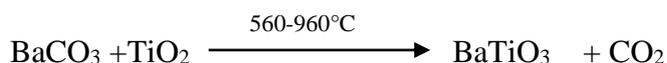
À partir d'alcoolates :



Ou à partir d'oxalates [35] :



200-560 °C



#### ✚ Avantages et inconvénients [31,36]

Les avantages et les inconvénients de ces méthodes sont résumés dans le tableau ci-dessous (tableau 4).

**Tableau 4.** Avantages et inconvénients de différentes méthodes d'élaborations

Méthode	Avantage	Inconvénient
<b>Céramique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- haute résistance à l'usure, à la chaleur et à la pression.</li> <li>- Dureté élevée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hautes températures.</li> <li>- Lenteur des réactions.</li> <li>- Possible hétérogénéité de composition du produit.</li> </ul>
<b>Sol- gel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pureté des précurseurs.</li> <li>- bonne homogénéité de la distribution des précurseurs.</li> <li>- basses T de préparation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coût élevé des alcoxydes.</li> <li>- changement volumique important durant l'élaboration.</li> <li>- grande porosité résiduelle.</li> </ul>
<b>Hydrothermale</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réactions rapides.</li> <li>- temps de synthèse abaissés.</li> <li>- pureté.</li> <li>- faible dispersion de taille des particules</li> <li>- cristallinité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nécessité d'autoclaves assez coûteux.</li> </ul>
<b>Co-précipitation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne homogénéité</li> <li>- diffusion facile des réactifs .</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- difficulté de contrôler la stichométrie .</li> </ul>

## I.5 Le dopage

### I.5.1 Définition de dopage

Le dopage est l'action d'ajouter les impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent (électrons ou trous) [37].

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

### I.5.2 Effet de dopage sur BaTiO<sub>3</sub>

Le BaTiO<sub>3</sub> pur est un type de matériau hautement isolant. Des études ont indiqué qu'en ajoutant des dopants, des caractéristiques très intéressantes pour diverses applications de dispositifs peuvent être obtenues. L'incorporation du Nd<sup>3+</sup> peut améliorer efficacement la permittivité à température ambiante de BaTiO<sub>3</sub>, améliorant ainsi les performances des dispositifs de stockages d'énergie concernés. BaTiO<sub>3</sub> dopé aux éléments de terres rares a été considéré comme l'un des matériaux les plus appropriés pour les condensateurs ferroélectriques, en raison de sa constante diélectrique [38].

## I.6 Le néodyme

Le néodyme est un élément chimique de symbole Nd et de numéro atomique 60 c'est un métal gris argent du groupe des terres rares (lanthanides+scandium+yttrium) (Fig. 10). Les éléments de la famille des terres rares ont tous des propriétés comparables et des domaines d'applications similaires. Ils sont utilisés en catalyse, en métallurgie, comme colorant dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes, (Fig. 11) [39].

On trouve peu de néodyme dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le néodyme est principalement dangereux sur le lieu de travail, où on peut en respirer les vapeurs. Ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Lorsqu'ils sont absorbés, les éléments de la famille des terres rares ont en général tendance à s'accumuler dans le foie.



**Fig. 10:** Poudre de néodyme métallique



**Fig. 11:** Des oxydes de terres rares. Du haut et dans le sens des aiguilles d'une montre : praséodyme (noir), cérium (jaune), lanthane (crème), néodyme (gris), samarium (jaune), gadolinium (blanc)

# **Chapitre II**

## **Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation**

## II.1 Introduction

Le BaTiO<sub>3</sub> pur est un type de matériau hautement isolant. Des études ont indiqué qu'en ajoutant des dopants, des caractéristiques très intéressantes pour diverses applications peuvent être obtenues [36]. Le BTO dopé au néodyme fait l'objet d'une attention significative de la part de nombreux chercheurs tels que Wang et al [10], Liu et al [40], Gajula et al [41] et Rejab et al [42] qui ont élaboré le BaTiO<sub>3</sub> dopé au Nd via la réaction à l'état solide. Au cours de la dernière décennie, un grand nombre de méthodes d'élaboration ont été développées pour la préparation de poudres de titanate de baryum [27,29], mais la production à grande échelle est souvent basée sur des réactions à l'état solide de poudres de BaCO<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub> à hautes températures (950-1400 °C).

## II.2 Synthèse par voie solide (céramique)

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de deux solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Une quantité appropriée de précurseurs, BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>, a été mélangée et broyée dans un mortier et un pilon en agate pendant 1h. Le mélange a été soumis à un traitement thermique à 950°C pendant 24h et à l'air, dans un creuset en porcelaine pour obtenir du BaTiO<sub>3</sub>.

### II.2.1 Caractéristique des produits utilisés

BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des produits commerciaux dont la pureté et la masse molaire sont précisées dans le tableau 5 :

**Tableau 5.** Produits commerciaux utilisés

Produit	Masse molaire (g /mol)	Pureté (%)
BaCO <sub>3</sub>	197,34	99
TiO <sub>2</sub>	79,87	99
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	336,48	99,5

### II.2.1.1 Carbonate de baryum $\text{BaCO}_3$

C'est une poudre blanche, de densité  $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , qui présente un point de fusion à  $811 \text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{BaCO}_3$  cristallise dans le système cristallin orthorhombique, de paramètres de maille  $a = 5,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,904 \text{ \AA}$  et  $c = 6,43 \text{ \AA}$  [43].

### II.2.1.2 Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

À température ambiante, c'est une poudre blanche, qui présente un point de fusion à  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques, le rutile, l'anatase et la brookite (Fig. 12) [44].

- **Anatase**

L'anatase a une structure tétragonale allongée, le paramètre  $c$  est plus grand que  $a$  et  $b$  tels que :  $a = b = 3,73 \text{ \AA}$  et  $c = 9,37 \text{ \AA}$  [45].

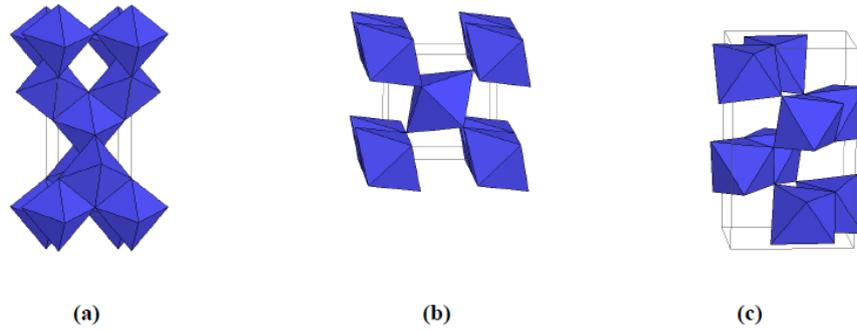
La structure est un enchaînement d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ , reliés par les sommets. Les distances moyennes Ti-O ( $1,917 \text{ \AA}$ ) sont sensiblement égales à la distance correspondant à la même liaison dans le rutile.

- **Rutile**

Le rutile a un réseau tétragonal dont les nœuds sont occupés par des octaèdres d'oxygène entourant les cations  $\text{Ti}^{4+}$ . Les paramètres de maille sont  $a=b = 4,592 \text{ \AA}$  et  $c = 2,967 \text{ \AA}$  [46]. La distance inter-atomique moyenne correspondant à la liaison Ti-O dans le rutile est de  $1,959 \text{ \AA}$ . Celles correspondant aux longueurs de liaisons Ti-Ti, suivant les axes  $a$  et  $c$  sont de  $2,96 \text{ \AA}$  et  $3,57 \text{ \AA}$ , respectivement.

- **La brookite**

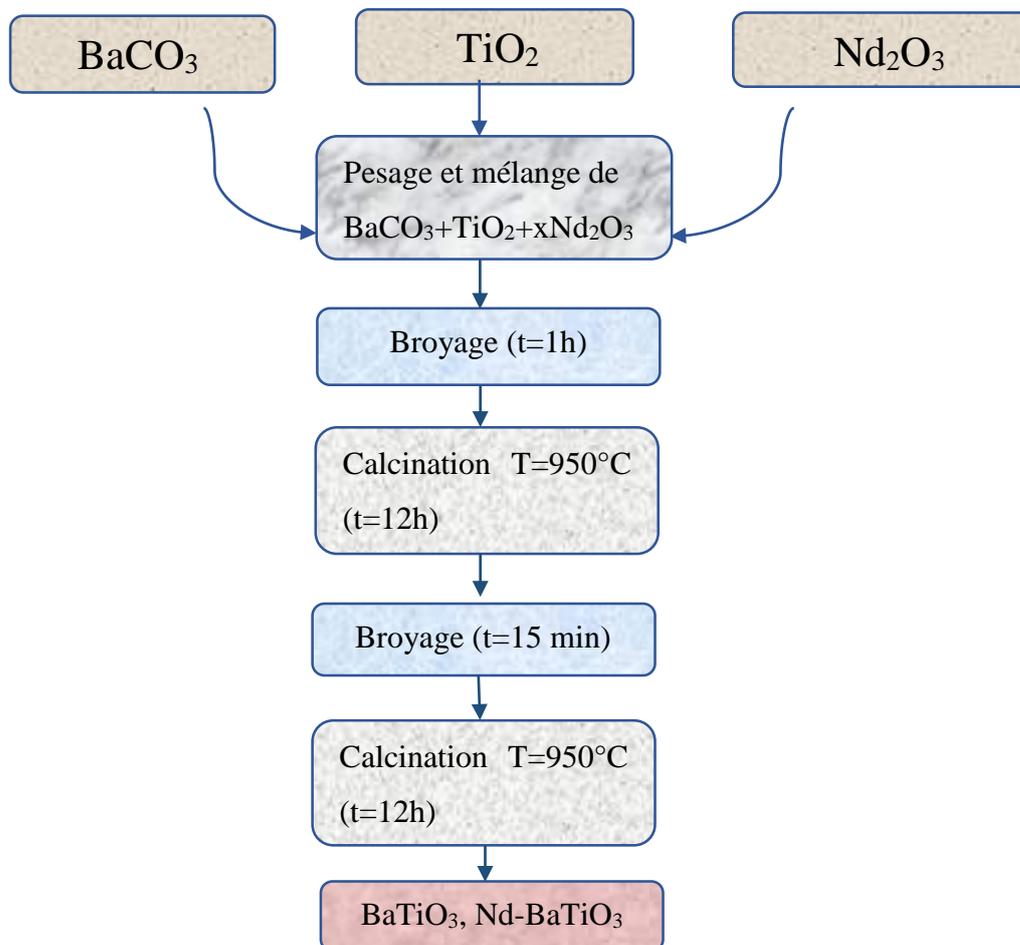
La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles correspondant aux autres structures (rutile et anatase). Les paramètres de maille sont :  $a = 5,138 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,174 \text{ \AA}$  et  $c = 5,449 \text{ \AA}$  [47].



**Fig. 12:** Structures cristallographiques des différents types de  $\text{TiO}_2$  : (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite [44]

## II.2.2 Préparation de $\text{BaTiO}_3$ pur et dopé

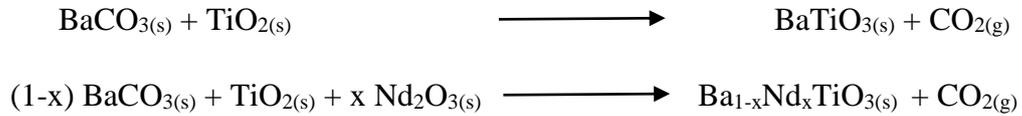
La synthèse des céramiques par voie solide comporte trois étapes principales afin d'aboutir à des matériaux denses de composition et de structure bien déterminées comme l'indique l'organigramme (Fig. 13).



**Fig. 13:** Procédé de la préparation de la poudre  $\text{BaTiO}_3$

### a. Pesage et Mélange

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées à l'aide d'une balance (Fig. 14) et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant les équations réactionnelles :



Avec :  $x=0\%$ ,  $x=2\%$ ,  $x=4\%$ ,  $x=6\%$ ,  $x=8\%$ ,  $x=10\%$  (pourcentage massique).



**Fig. 14 :** Balance utilisé pour le pesage

### b. Le broyage

Cette étape effectuée en milieu sec dans un mortier en agate (Fig. 15), conduit à l'obtention de grains fins et d'optimiser la surface spécifique du matériau.

Ces deux étapes (mélange et broyage), assurent simultanément une répartition uniforme des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes.



**Fig. 15:** Mortier en agate



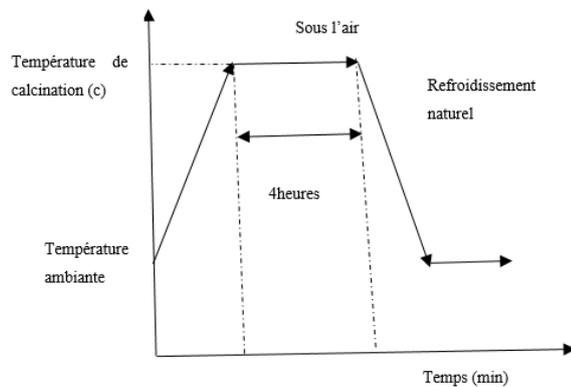
**Fig. 16:** Creuset en porcelaine

### c. Traitement thermique

Le mélange issu des opérations précédentes est porté en température dans un creuset en porcelaine (Fig. 16) à 950°C pendant 12 heures. La réaction de la synthèse a eu lieu à l'air libre dans un four électrique, avec une vitesse de montée de 3 °C/min et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four (Fig. 17). Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>. La pesée du mélange est effectuée afin de s'assurer du départ de CO<sub>2</sub>. La poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre subit un deuxième traitement thermique à la même température, pendant 12 h (Fig. 18).



**Fig. 17:** Four utilisé pour la calcination



**Fig. 78:** Cycle thermique de calcination

## II.3 Méthodes de caractérisation

### II.3.1 Spectroscopie infra rouge

Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. La partie infra-rouge de rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines [48] :

- Le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14000 à 4000 cm<sup>-1</sup> (0,7 – 2,5 μm en longueur d'onde).
- L'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> (2,5 – 25 μm).

- L'infrarouge lointain : qui couvre le domaine spectral de  $400$  à  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $25$ -  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ).

### II.3.1.1 Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule [49]. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de  $4000$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ ).

### II.3.1.2 Préparation des pastilles

L'échantillon en poudre ( $\text{BaTiO}_3$ ) est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR (KBr). Un mélange homogène à environ 1% de poudre  $\text{BaTiO}_3$  dans une poudre de KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique (Fig. 19). Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille (Fig. 20). Le porte-échantillon contenant la pastille KBr / $\text{BaTiO}_3$  est placé dans le compartiment de mesure du spectre sur le trajet du faisceau incident.



Fig. 19: Presse hydrostatique



Fig. 20: Pastille KBr/ $\text{BaTiO}_3$

### II.3.1.3 Appareillage

Le spectromètre infrarouge se comporte de :

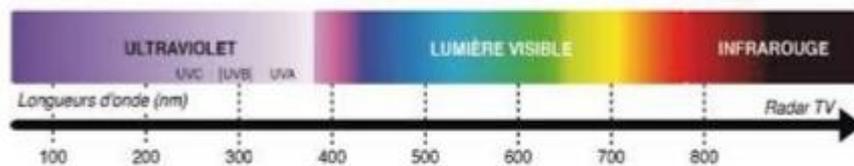
- Une source IR émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme de  $\lambda$ .

- Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- Un compartiment pour l'échantillon qui reçoit donc l'ensemble des  $\lambda$  simultanément mais ne les transmet pas de la même façon.
- Un capteur qui enregistre la superposition des signaux transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.

### II.3.2 Spectroscopie UV– visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique non destructive et rapide, permettant de déterminer les propriétés optiques (transmittance, réflectance et absorbance) des liquides et des solides. Elle peut être utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs, les revêtements, le verre et de nombreux autres matériaux de recherche et de fabrication. L'UV - VIS fonctionne dans la plage optique comprise entre 200 nm et 800 nm (Fig. 21) [50].

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm.



**Fig. 21:** Plage étudiée en spectroscopie UV-visible [51]

L'UV-visible peut être utilisé de deux manières :

- ❖ Qualitative : pour identifier les groupes fonctionnels ou de confirmer l'identité d'un composé en comparant le spectre d'absorbance.
- ❖ Quantitative : comme la concentration de l'analyte qui est liée à l'absorption à l'aide de la Loi de Beer.

**Loi de Beer-Lambert :** lorsqu'un milieu transparent de longueur  $L$  absorbe une radiation.

L'intensité varie selon cette loi :

$$A = -\log_{10}(T) = \varepsilon l C \quad , \quad T=I/I_0 \quad (8)$$

A : Absorbance.

T : Transmittance.

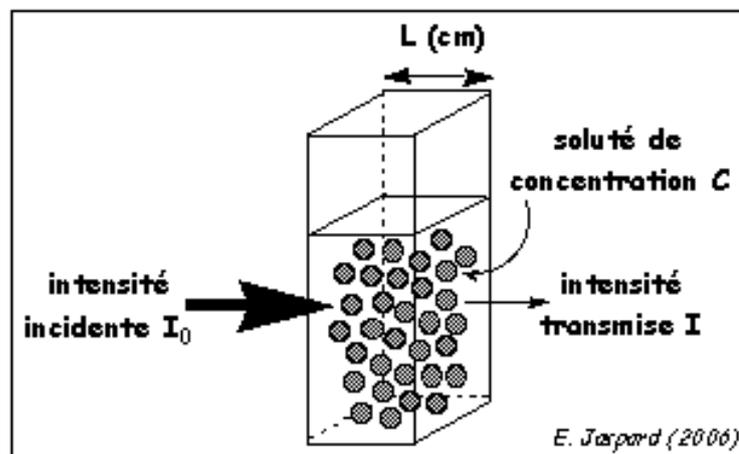
$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde et du milieu traversé .

$I_0$  : Intensité incidente.

I : Intensité transmise.

l : Longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré.

Le principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible est présenté dans la figure 22.



**Fig. 22:** Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

### II.3.2.1 Principe de la méthode

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté sur la figure 23 :

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique.

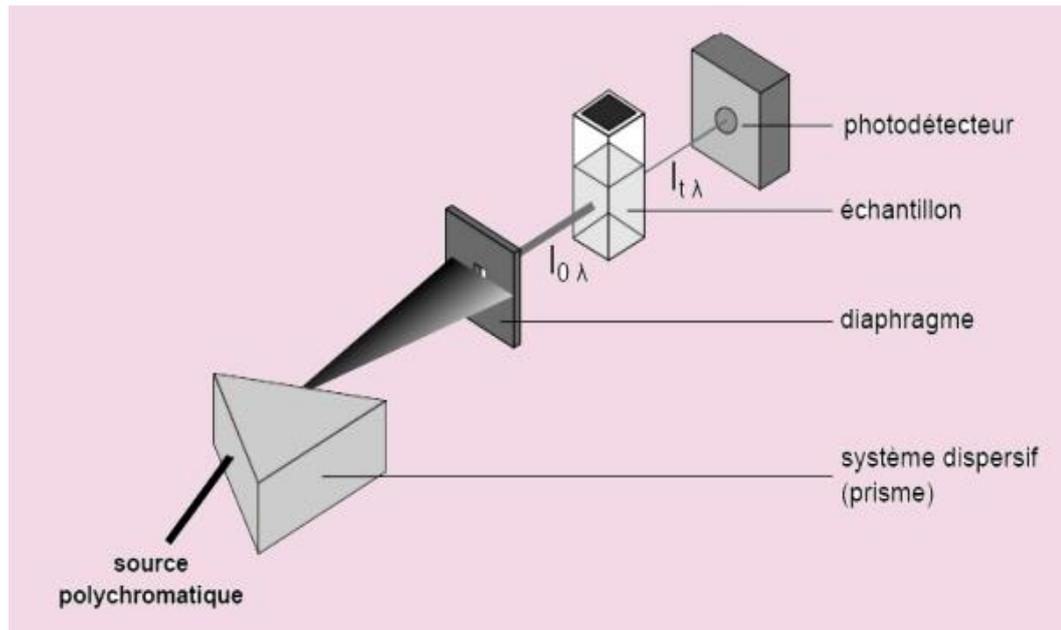


Fig. 8: Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible [52]

### II.3.2.2 Préparation de la solution à analyser

Les échantillons pour la spectrophotométrie UV-visible sont la plupart du temps des solutions, bien que l'absorbance de gaz ou de solides puisse également être mesurée. La solution préparée pour l'analyse UV est de concentration  $10^{-4}$  M. Les échantillons sont placés dans des cellules transparentes (cuves), qui ont une forme parallélépipédique, avec un trajet optique souvent de l'ordre du 1 cm (correspondant à la longueur  $l$  dans la loi de Beer-Lambert). Les cuves qu'on a utilisées sont de haute qualité en quartz car elles sont transparentes dans les régions UV-visible et proche-infrarouge.

### II.3.2.3 Appareillage

Un spectrophotomètre UV-visible est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée.

Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte :

- Une source de radiations polychromatique.
- Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique.
- L'échantillon à tester.
- Un photodétecteur.

### II.3.3 Photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau [53]. Ce processus peut être défini aussi comme un ensemble de photo-réactions induites par l'absorption du photon UV-visible par un photo-catalyseur (Fig. 24). Les photocatalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ( $E_g$ ) qui se sont souvent les oxydes et les sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) [54].

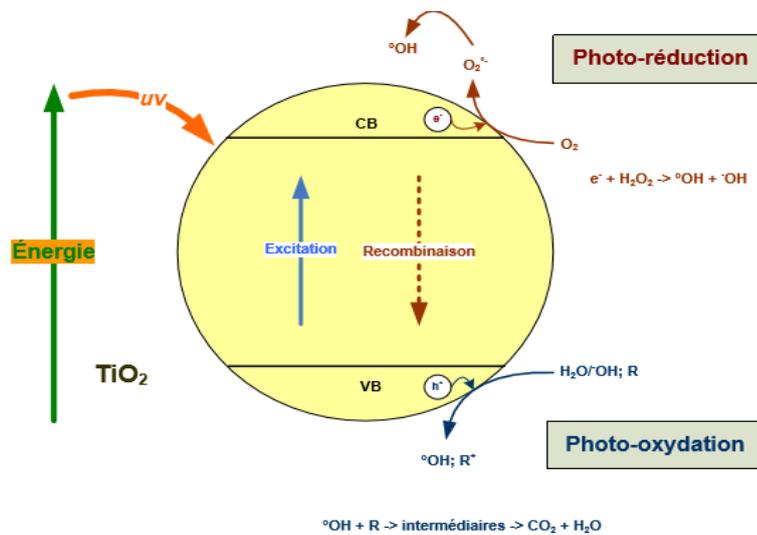


Fig. 24: Photoexcitation d'un semi-conducteur [55]

### Protocole expérimental

Pour estimer la capacité photo-catalytiques des composés synthétisés nous avons choisi le méthyl orange (MO) comme colorant, qui est un polluant organique rejeté dans la nature par les industriels. Ce colorant a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [56].

Le dispositif utilisé pour l'étude photo-catalytique est une cellule à double parois en PVC, couverte avec de papier aluminium pour éviter l'effet de la lumière naturelle, nous avons utilisé une lampe UV qui émet entre 254 nm et 365 nm.

Pour la préparation de la solution mère, nous avons utilisé une masse de 0.01 g de méthyle orange dans 1L d'eau distillée, pour préparer une solution de concentration initiale de 10mg/l ( $C_0$ ). À partir de la solution mère, nous avons préparé une série de solutions de concentrations

variant de (1/10) par dilutions successives (tableau 6). Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible d'une marque SCHUMADZU UV 180. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration  $C$  des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert (Fig. 26). La figure 25 représente les différentes solutions après les dilutions.



**Fig. 25:** Les différentes solutions après la dilution (MO)

**Tableau 6.** Absorbance déterminée sur la série des solutions diluées.

$C_f$ (mg/l)	1	2	4	6	8	10
$V_M$ (ml)	5	10	20	30	40	50
$A$ (u.a)	0,085	0,182	0,353	0,53	0,712	0,871

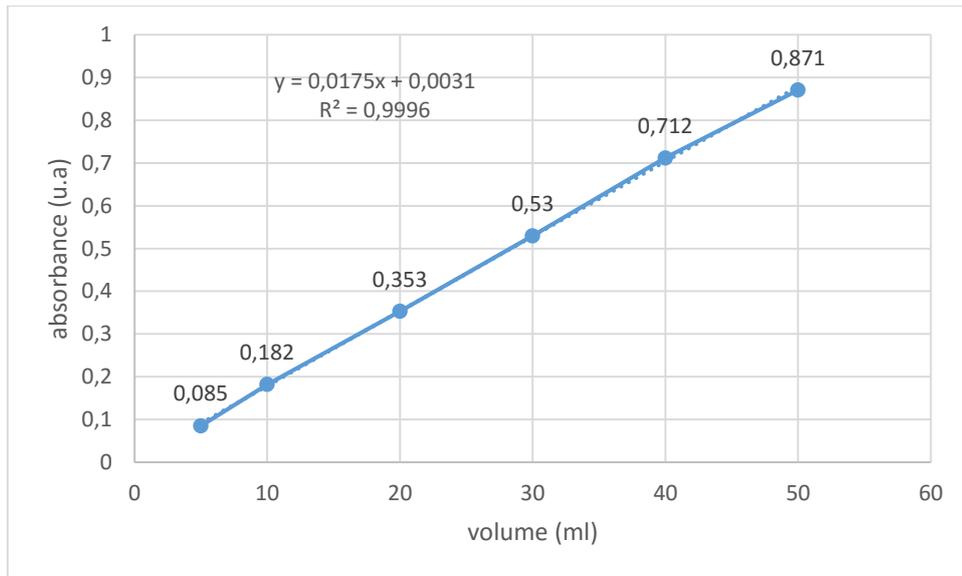
Équation de la courbe :  $y = 0,0175x + 0,0031$  avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,9996$ .

La loi de Beer Lambert est définie par la relation suivante :  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

Donc : 
$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad (9)$$

$\epsilon = 0,0175$  étant le coefficient d'absorption.

$l$  : l'épaisseur de la cuve (1cm).



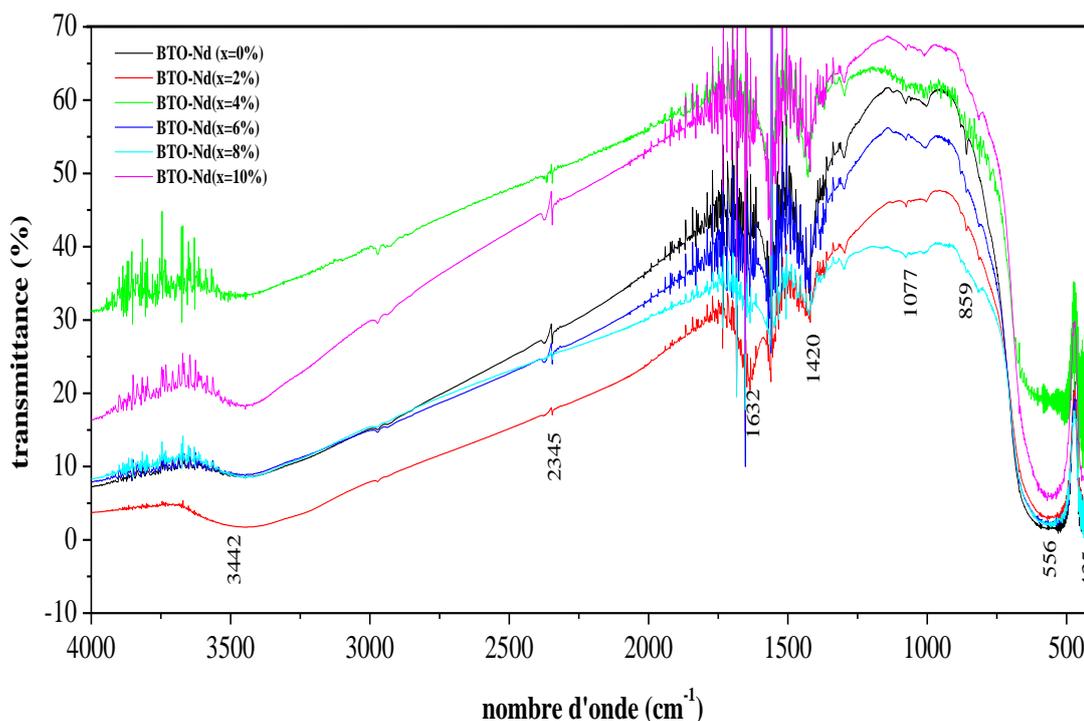
**Fig. 26:** Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée

# CHAPITRE III :

## Résultats et discussions

### III.1 Analyse infrarouge à transformée de Fourier

La figure 27 montre les spectres FTIR de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé. Les spectres montrent une série de bandes de vibrations situées à : 435 cm<sup>-1</sup>, 556 cm<sup>-1</sup>, 859 cm<sup>-1</sup>, 1077 cm<sup>-1</sup>, 1420 cm<sup>-1</sup>, 1632 cm<sup>-1</sup>, 2345 cm<sup>-1</sup> et 3442 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. 27:** Spectres infrarouges de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé

La première bande très intense, observée autour de 435 cm<sup>-1</sup> pourrait être attribuée aux vibrations métal-oxygène (Ti-O). La bande observée à 556 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de Ti-O. Ces deux bandes sont caractéristiques de la vibration des liaisons de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> dans la céramique BaTiO<sub>3</sub> et représente son empreinte digitale [57].

Les pics d'absorption qui apparaissent à 859 cm<sup>-1</sup>, 1077 cm<sup>-1</sup> et 1420 cm<sup>-1</sup> correspondent au carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Le BaTiO<sub>3</sub> a été synthétisé à partir de TiO<sub>2</sub> et du BaCO<sub>3</sub>, Ces trois pics de vibration sont donc probablement dus à du BaCO<sub>3</sub> résiduel [58, 59].

Un pic de très faible intensité apparaît à 2345 cm<sup>-1</sup>. Il caractérise le dioxyde de carbone atmosphérique CO<sub>2</sub> adsorbé à la surface de l'échantillon [59].

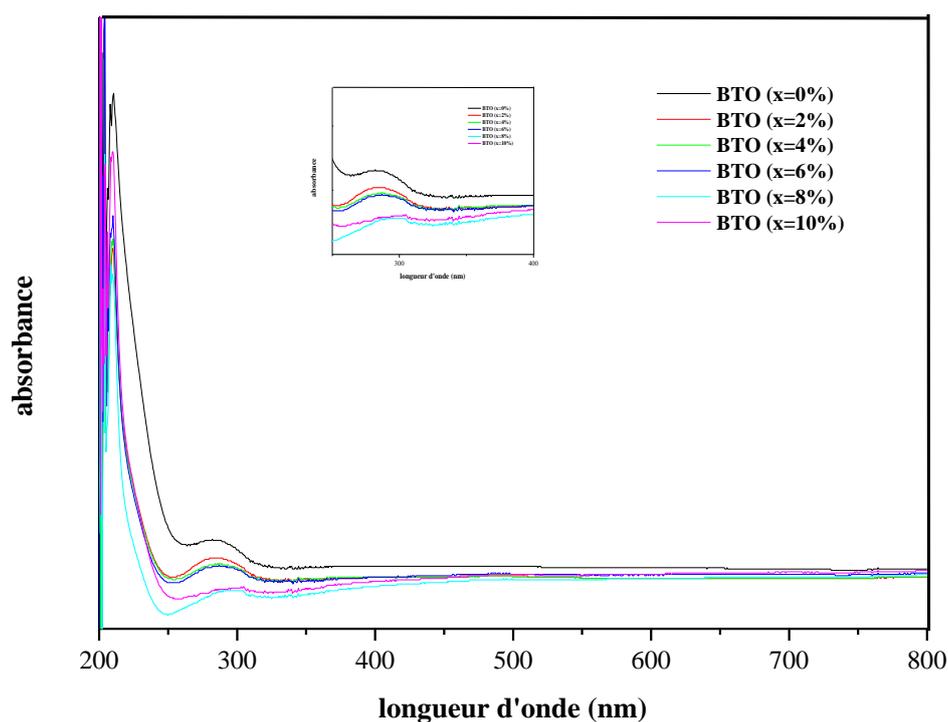
Les deux bandes IR centrées à  $3442\text{ cm}^{-1}$  et  $1632\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'étirement et de flexion de  $-\text{OH}$  des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces dernières sont dues à l'humidité de l'air. Elles sont apportées par le KBr ou absorbées à la surface des poudres à partir de l'atmosphère [60].

Toutes les bandes apparaissent de la même manière pour le BTO pur et dopé sauf pour le BTO-Nd ( $x=4\%$ ) à  $556\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres obtenus et les bandes d'absorption sont en accords avec ceux trouvés dans la littérature [57-60].

### III.2 Analyse par UV-Visible

L'analyse par UV-visible a été faite sur la solution préparée (HCl dilué + poudre BTO), par la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (Fig. 28). Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 1800 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 200 à 800 nm.



**Fig. 28:** Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de  $\text{BaTiO}_3$  pur et dopé

Une bande d'absorption autour de 284 nm est observée pour le  $\text{BaTiO}_3$  pur. Un décalage vers les grandes longueurs d'onde du maximum d'absorption est observé pour les échantillons dopés au Néodyme. Ce déplacement vers le rouge (Red Shift) est caractéristique de la

diminution de la taille des particules et elle est associée à une taille nanométrique des particules [61]. Cette bande d'absorption trouvée dans la région des UV correspond à la transition extrinsèque entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

Le décalage entre les courbes d'absorption pourrait être associé à la diminution de la largeur de la bande interdite des nano-systèmes Nd-BTO en raison de l'introduction d'un niveau d'énergie supplémentaire dans la bande interdite [62].

La détermination de la largeur de la bande interdite optique ou énergie de gap ( $E_g$ ) se fait à partir de la relation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (10)$$

$\alpha$  : coefficient d'absorption optique.

$h\nu$  : énergie de photon en (eV).

A : constante.

$E_g$  : énergie de gap (eV).

La valeur de la bande interdite ou gap ( $E_g$ ) des nanoparticules est déterminée à partir des courbes absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) par l'intersection de la tangente par rapport à la partie droite de la courbe avec l'axe des longueurs d'onde.

Ainsi les bandes d'énergies de tous les échantillons préparés ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$E_g^{\text{nano}} = h\mu_g^{\text{nano}} = \frac{hc}{\lambda_g^{\text{nano}}} \quad (11)$$

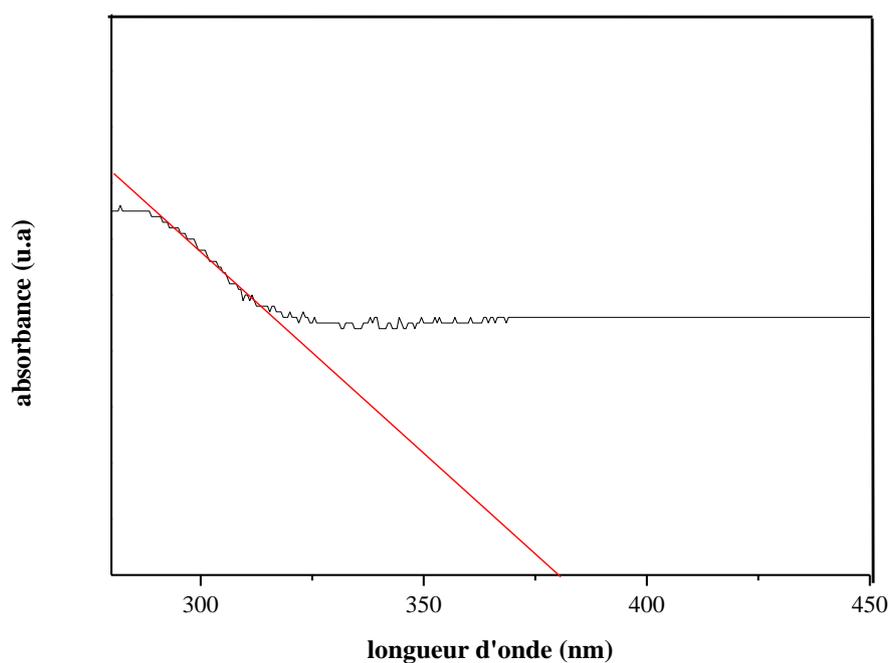
Le gap des compositions BTO dopés au Nd est donné dans le tableau 7. Le gap trouvé pour BTO est de 3,25 eV, cette valeur est en accord avec celle donnée dans la littérature [11,60]. Il est constaté que la bande interdite optique de BTO pur est plus grande que celles des échantillons dopés. De plus les valeurs obtenues diminuent avec l'augmentation du taux du dopant. Ce résultat était prévisible, l'addition des ions  $\text{Nd}^{3+}$  diminue la largeur de la bande interdite. Cela est dû au fait que les ions  $\text{Nd}^{3+}$  introduisent dans le réseau de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$ , des niveaux d'énergie supplémentaires, appelés niveaux d'impuretés donneurs [63].

Les valeurs trouvées pour les compositions dopées sont légèrement différentes de celles trouvées par d'autres chercheurs, ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration, aux conditions de travail et aux précurseurs utilisés [19,27].

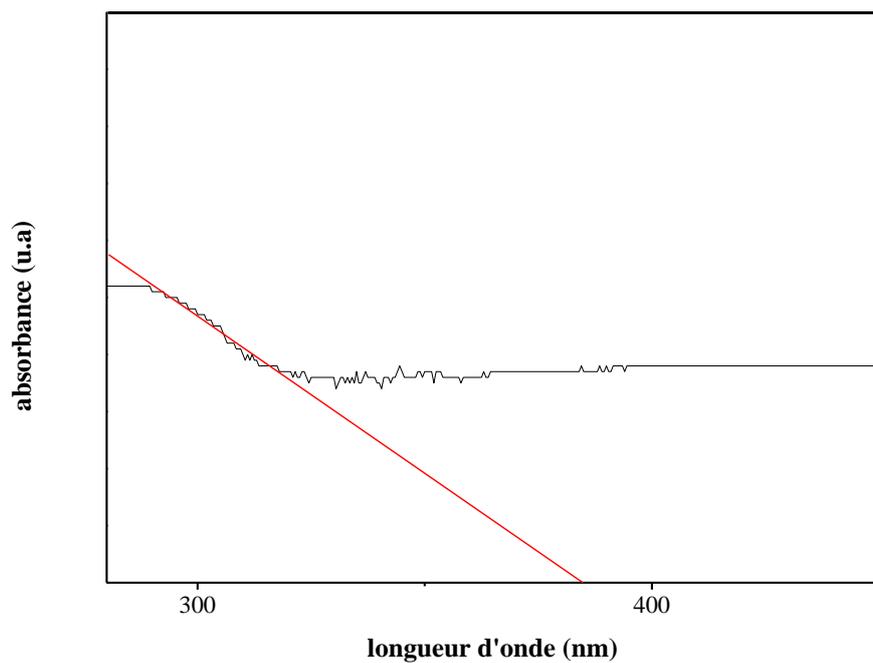
**Tableau 7.** Différentes énergies de gap de différentes compositions

Compositions	Longueur d'onde (nm)	Énergie de gap (eV)
0%	381	3,25
2%	385	3,22
4%	387	3,20
6%	388	3,19
8%	390	3,18
10%	392	3,16

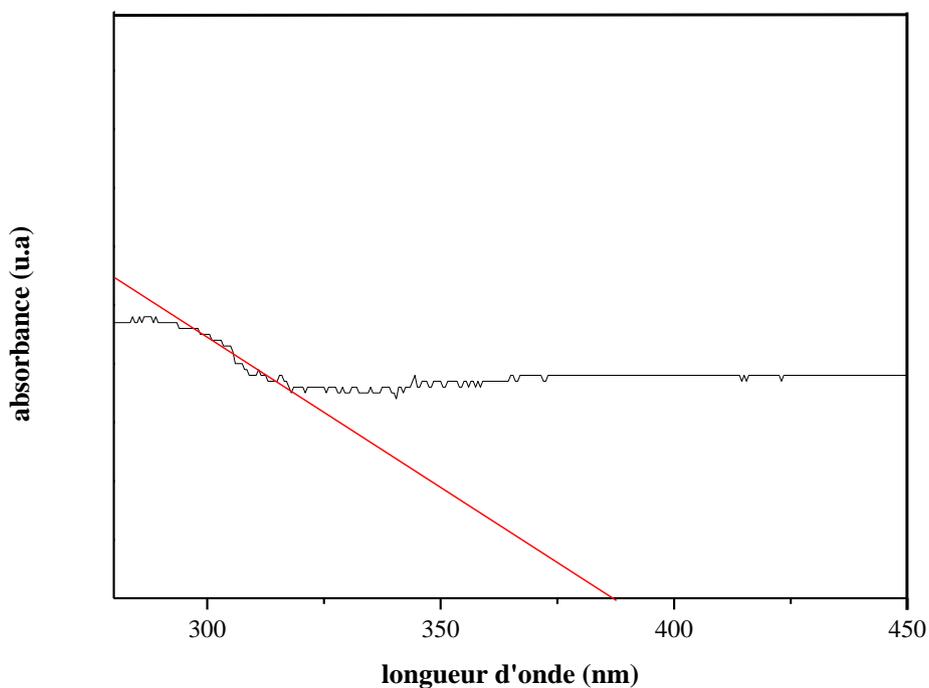
Les figures 29, 30, 31, 32, 33, 34 représentent les spectres d'absorbances en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.



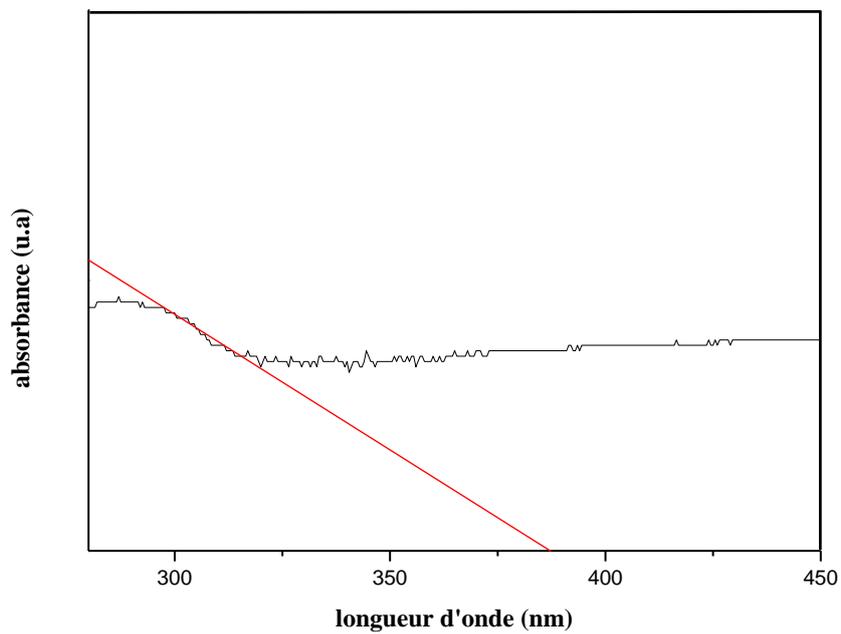
**Fig. 29:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> pur



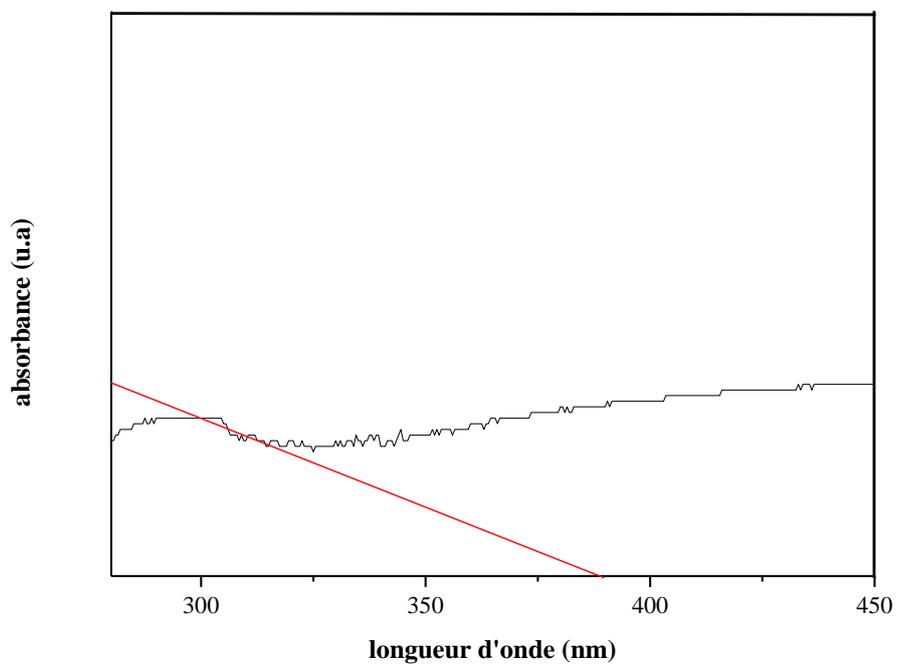
**Fig. 30:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé par Nd (x=2%)



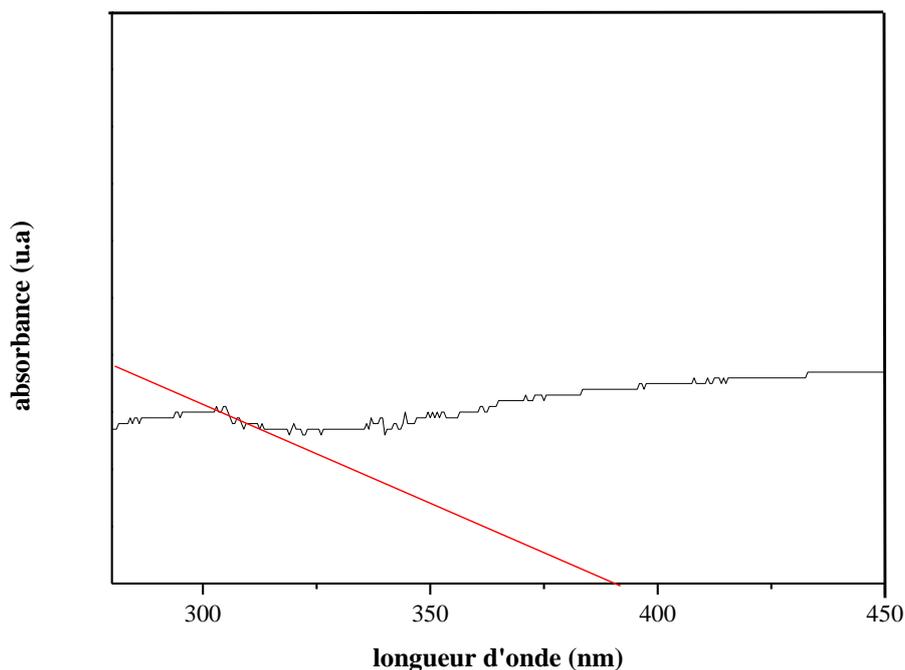
**Fig. 31:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé par Nd (x=4%)



**Fig. 32:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé par Nd (x=6%)



**Fig. 33:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé par Nd (x=8%)

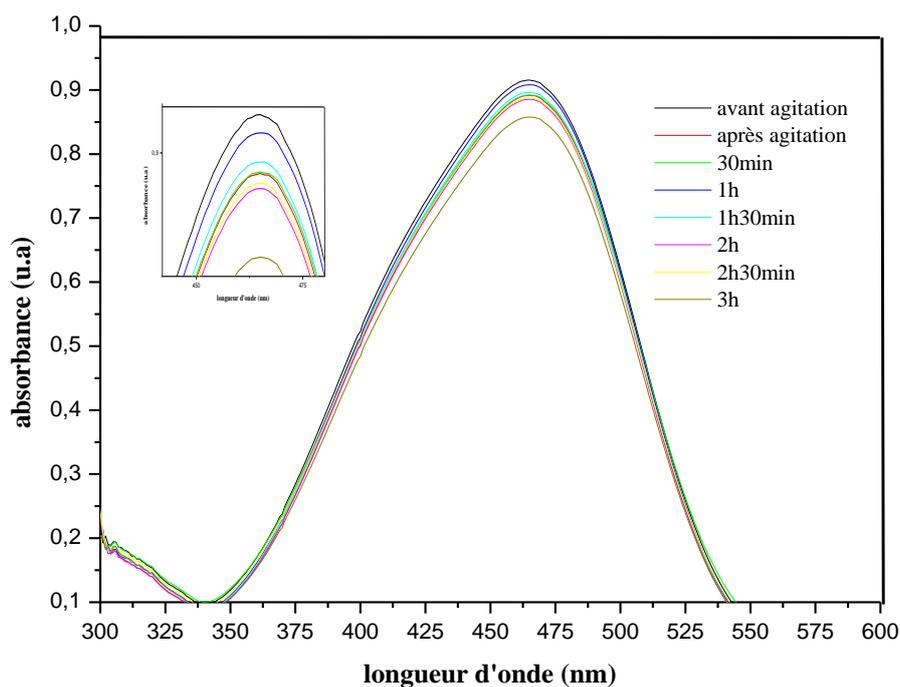


**Fig. 34:** Spectre d'absorbance en fonction de longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé par Nd (x=10%)

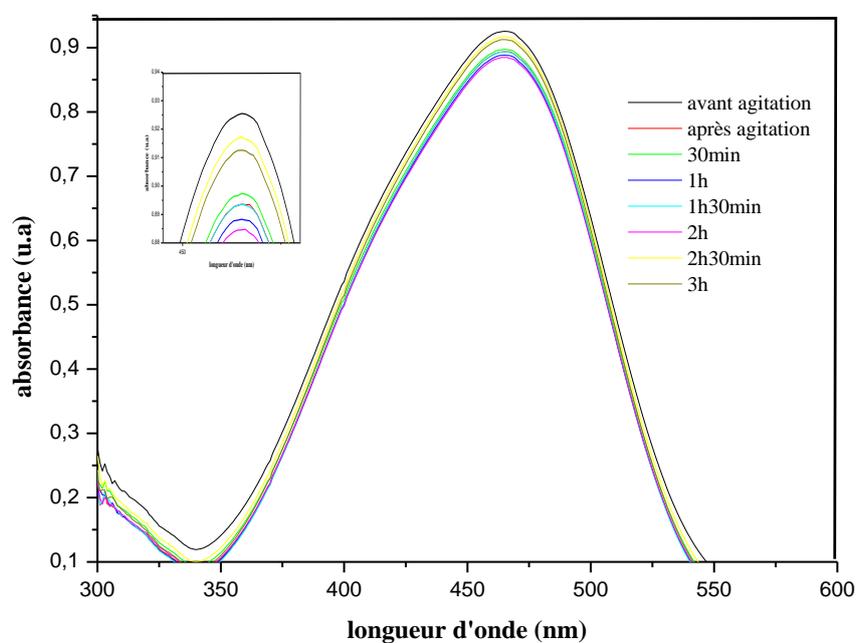
### III.3 Analyse photocatlytique

Dans des béchers de 150 ml, nous avons préparé des solutions, en mélangeant 100 ml de la solution mère colorée (MO) avec 0,1 g de catalyseur, BaTiO<sub>3</sub> pur et BaTiO<sub>3</sub>-Nd respectivement. Ces solutions sont faites la veille afin de permettre l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre les phases (liquide-solide). Les mesures d'absorbance sont effectuées à chaque étape. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique durant toute la durée de l'expérience (3h) dans le photo-réacteur photo-catalytique. Des prélèvements sont effectués chaque 30 min pour des mesures d'absorbance.

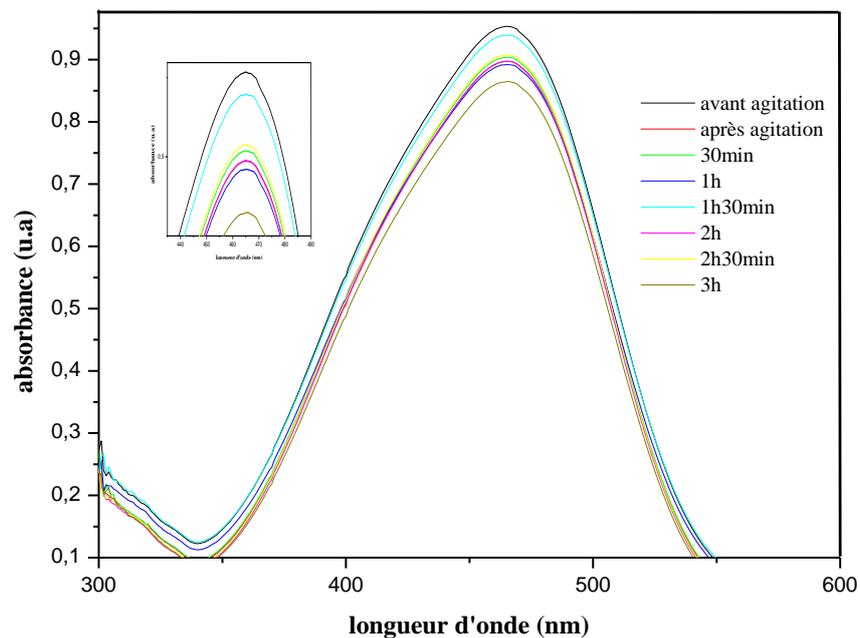
Les résultats de l'expérience photo-catalytique sont présentés dans les Figures 36,37,38,39,40 et 41. Il est évident à partir des résultats qu'il n'y a pas de changement significatif dans la couleur de MO sous l'obscurité. L'efficacité de dégradation du colorant reste presque la même au Nd [61].



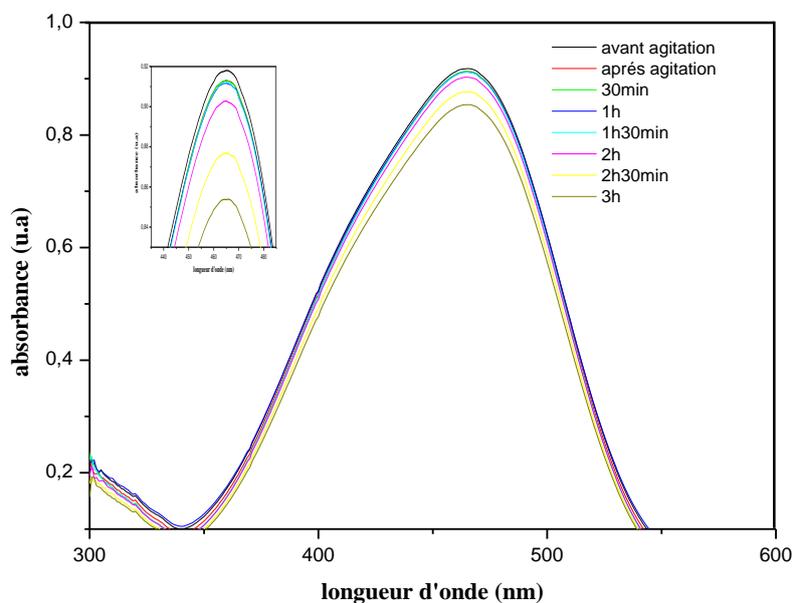
**Fig. 35:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (0%)



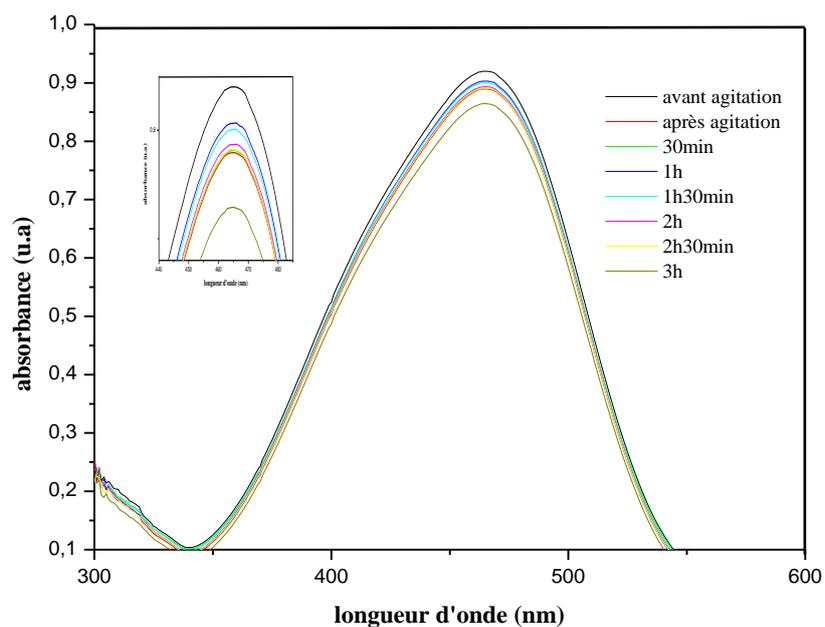
**Fig. 36:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (2%)



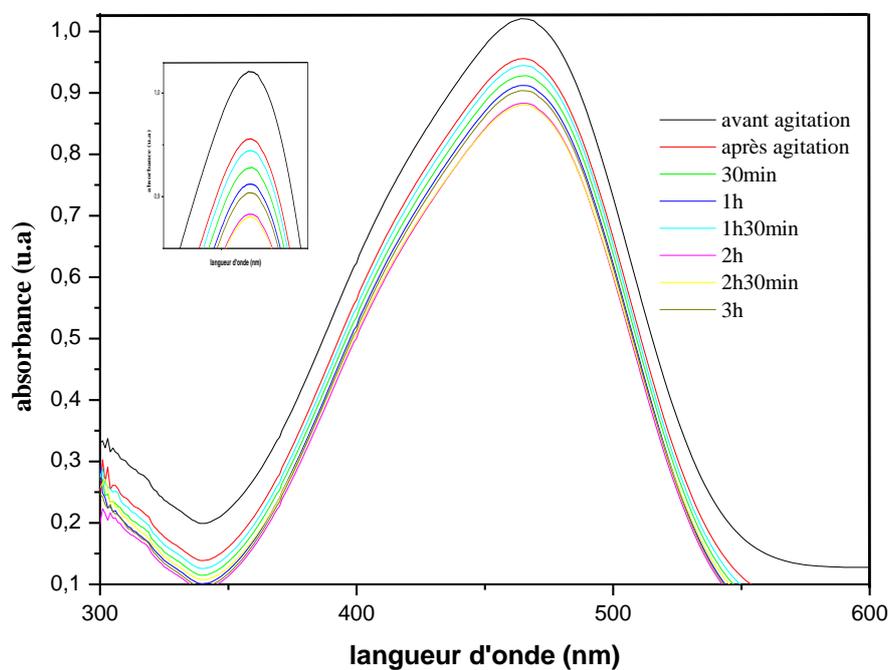
**Fig. 37:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (4%)



**Fig. 38:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (6%)

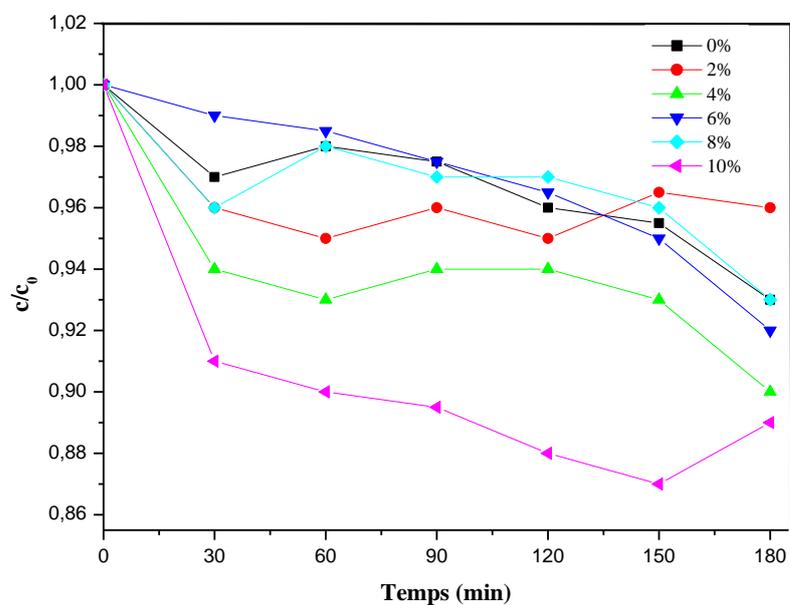


**Fig. 39:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (8%)



**Fig. 40:** Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur BTO-Nd (10%)

La figure 41 ci-dessous représente, la variation de  $C/C_0$  en fonction de temps pour les poudres photo-catalytiques. Le taux de dégradation pour toutes les compositions est assez faible. Il est de 7% pour BTO pur. La valeur maximum  $C/C_0$  est atteinte pour BTO-Nd (X=10%) le tableau résume les valeurs obtenues.



**Fig. 41:** Variation de  $C/C_0$  en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique

Les valeurs qu'on a obtenues (tableau 8) sont plus faibles que celles données dans la littérature [56,64]. Ceci est probablement dû aux conditions expérimentales.

**Tableau 8.** Taux de la dégradation des différents composés

Les compositions	Taux de dégradation (%)	Temps de dégradation max (min)
BTO-Nd (0%)	7	180
BTO-Nd (2%)	5	120
BTO-Nd (4%)	10	180
BTO-Nd (6%)	8	90
BTO-Nd (8%)	7	180
BTO-Nd (10)	13	150

# **Conclusion**

## **générale**

Les objectifs de la recherche présentés dans ce mémoire étaient de synthétiser un ensemble de différentes poudres de nanoparticules de titanate de baryum, comme diélectrique intrinsèque ou dopé au néodyme, et d'explorer leurs propriétés optiques et photo-catalytiques.

La première étape pour cette recherche a été de choisir la meilleure méthode pour synthétiser les particules de BaTiO<sub>3</sub>-Nd. La méthode des poudres par voie solide à l'air a été utilisée pour produire le matériau céramique BaTiO<sub>3</sub>-Nd, à partir des précurseurs BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une température de 950 °C.

Les poudres synthétisées par voie solide obtenues ont été caractérisées et analysées par divers techniques de caractérisations structurales, optiques et photo-catalytiques, telles que la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-Visible et les tests photo-catalytiques. On a obtenu les résultats suivants :

L'analyse par la spectroscopie FTIR a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques de la vibration des liaisons de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> dans la céramique BaTiO<sub>3</sub> à 435 cm<sup>-1</sup> et 556 cm<sup>-1</sup>.

Les résultats de l'étude optique (UV-Visible) ont montré une forte absorption de l'échantillon BaTiO<sub>3</sub> dans le domaine UV, la valeur de l'énergie de gap de BaTiO<sub>3</sub> a été déterminée graphiquement et elle est de 3,25 eV. Comparée aux valeurs de BaTiO<sub>3</sub>-Nd qui sont comprise entre 3,22 eV et 3,16 eV, cette diminution peut s'expliquer par l'apparition des niveaux d'énergie supplémentaires d'impuretés provoqués par le dopage des sites A et B.

Enfin, l'étude de la dégradation photo catalytique du colorant méthyle orange (MO) en présence des catalyseurs BaTiO<sub>3</sub> pur et BaTiO<sub>3</sub> dopé au Nd montre que le taux de la dégradation augmente avec la teneur de néodyme.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Salhi, S. Sayouri, A. Alimoussa, L. Kadira, *Mater. Today Proc* 13 (2019) 1248–1258.
- [2] S. Kim, G. Hwang, K. Song, C. K. Jeong, K. Park, *Nano Energy* 58 (2019) 78–84.
- [3] S. Bahsine, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2018).
- [4] K. I. Osman, Thèse de Doctorat, Université de Cairo (2011).
- [5] J. Wang, X. Pang, M. Akinc, Z. Lin, *Materials Chemistry* (2010) 5945–5949.
- [6] P. K. Panda, B. Sahoo, *Florida Atlantic University* 474 (2015) 128–143.
- [7] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477–485.
- [8] H.D. Megaw, *Nature*, 155 (1945) 484–485.
- [9] C. Chen, H. Hao, T. Wang, J. Cheng, Z. Luo, L. Zhang, M. Cao, Z. Yao, H. Liu, *Ceramics International* (2018).
- [10] J. Wang, J. Hu, L. Yang, K. Zhu, B. Li, Q. Sun, Y. Li, J. Qiu, *Materiomics* 4 (2018) 44–50.
- [11] A. S. Basaleh, R. M. Mohamed, *Materiels Research and Technology* 9 (2020) 9550–9558.
- [12] Y. Tsung, S. Fu, M. Horng, Y. Ru, *Ceramics International* 44 (2018) 3531–3535.
- [13] H. Ernst, *Bois, céramique, bijoux, cuir*, Editeur 35, Paris, (1926).
- [14] F. Aissat, Thèse de Doctorat, USTHB, (2019).
- [15] Y. Tsur, T. D. Dunbar, C. A. Randall, *Electroceraamics* 7 (2001) 25–34.
- [16] M. Lebid, Thèse de Doctorat, Université Mohamed KHeider-Biskra (2012).
- [17] M. A. Bayart, Thèse de Doctorat, Université d’Artois (2014).
- [18] H. Menasra, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2015).
- [19] M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, et B. D. Stojanovic, *Science of Sintering* 40 (2008) 155-165.
- [20] C. Huber, Thèse Doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2003).
- [21] V. Reymond, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2004).
- [22] L. Smart, E. Moore, *introduction à la chimie de solides*, Ed. Masson, Paris (1997).
- [23] H. Kaddoussi, Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne (2016).
- [24] G. Mesnard, L. Eyraud, *le journal de physique et le radium physique appliquée* (1956) 62-77.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] Arnaud Parent, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2008).
- [26] J-M. Haussonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2002).
- [27] D. TALANTIKITE, Thèse de Doctorat, USTHB (2008).
- [28] P. E. Rubavathi, M. V. G. Babu, B. Bagyalakshmi, L. Venkidu, D. Dhayanithi, N.V. Giridharan, B. Sundarakannan, *Vacuum* 159 (2019) 374–378
- [29] F. Kahoul, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [30] M. Science-poland, "obtained by Sol-Gel methods", 22 (2004).
- [31] F.J-M. Haussonne, Les matériaux sol-gel et organométallique pour couche minces, Ed SEPTIMA, Paris (1993).
- [32] H. Aminirastabi, H. Xue, V. V. Mitić, G. Lazović, G. Ji, D. Peng, *materials chemistry and Physics* 239 (2020) 122-261.
- [33] S. Kazaoui, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (1991).
- [34] H. N. Xuan, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2002).
- [35] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *Materials chemistry and physics* 58 (1999) 121-127.
- [36] Nath and A. Viart, "Méthodes d'élaboration de matériaux," (2014).
- [37] F.Z. Gadi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2015).
- [38] Q. Sun, Q. Gu, K. Zhu, R. Jin, J. Liu, J. Wang, J. Qiu, *Scientific Reports* 7 (2017) 1–8.
- [39] Fiche de synthèse sur la criticité des métaux, Le Néodyme (Nd) – éléments de criticité, (2015) 1–7.
- [40] Q. Liu, J. Liu, D. Lu, W. Zheng, *Ceramics International* 44 (2018) 7251–7258.
- [41] G. R. Gajula, L. R. Buddiga, K.N. C. Kumar, N. Vattikunta, T. S. Kala, G. P. Nethala, K. V. Prasad, *Pre-proof* 241 (2020) 122-347.
- [42] N. A. Rejab, S Sreekantan, A Khairunisak, A. Zainal, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron*, 22 (2011) 167-173.
- [43] Fiche ASTM 00-001-0506.
- [44] T. BEZZI, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2017).
- [45] Fiche ASTM 96-101-0943.
- [46] Fiche ASTM 96-900-1682.
- [47] Fiche ASTM 96-900-4138.

- [48] L. Servant, Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre, Université bordeaux 1, institut des sciences moléculaires, (2011) 68–73
- [49] C. Trifa, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1 (2014).
- [50] S. Yoon, K. Son, S. G. Ebbinghaus, M. Widenmeyer, A. Weidenkaff, journal of Alloys and compounds (2018).
- [51] D. Bertrand, E. dufour, spectroscopie infra-rouge, collect. Sci tech. Agroaliment (2000) 660.
- [52] F. Denat, spectroscopie UV-Visible.
- [53] H. C. Huang, C. L Yang, M. S. Wang, X. G. Ma, *pectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 208 (2019) 65-72.
- [54] L. Palmisano, V. Loddo, S. Yurdakal, *Catalysis Today* (2017) 281.
- [55] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. F. Blais, *journal of water science* 22 (2009) 535-564.
- [56] I. C. Amaechi, A. H. Youssef, G. Kolhatkar, D. Rawach, C. Gomez-yañez, J. P. Claverie (2019) 1–9.
- [57] C. S. Devi, G. S. Kumar, G. Prasad, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc* 136 (2015) 366–372.
- [58] G. Chadeyron, S. Velumani, *journal of rare earths* 32 (2014) 1016–1021.
- [59] S. Utara, S. Hunpratub, *Ultrasonics – Sonochemistry* 41 (2018) 441–448.
- [60] M. Yakout, *Journal of Solid State* 290 (2020).
- [61] R. Tomar, R. Prajapati, S. Verma, N. Rana, *Mater. Today Proc* (2020) 3–6.
- [62] M. Borah, D. Mohanta, *Applied Physics* (2014).
- [63] W. Jiang, W. Cai, Z. Lin, and C. Fu, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3092–3097.
- [64] S. Kumar, M. Sharma, S. Powar, E. N. Kabachkov, R. Vaish, *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019) 2915–2922.

## Résumé

Dans ce travail, le titanate de baryum, BaTiO<sub>3</sub> a été élaboré avec des différents taux de Néodyme, pour étudier l'effet de dopage sur les propriétés optiques et photocatalytique de BaTiO<sub>3</sub>. Le BaTiO<sub>3</sub>-Nd a été synthétisé par la méthode céramique. Les spectres FTIR ont permis d'observer les liaisons chimiques existantes dans les solutions solides de BaTiO<sub>3</sub>-Nd et confirmer la présence de BaTiO<sub>3</sub>. Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie UV-visible nous a permis de constater que la bande interdite optique de BaTiO<sub>3</sub> pur est plus grande que celles des échantillons dopés au Néodyme. De plus les valeurs obtenues diminuent avec l'augmentation du taux du dopant. L'activité photo catalytique montre que le taux de la dégradation de BaTiO<sub>3</sub>-Nd augmente avec la teneur de néodyme.

## Abstract

In this work, the barium titanate was synthesized with different neodymium doping rates, To study the effect of doping on the optical and photocatalytic properties of BaTiO<sub>3</sub>. BaTiO<sub>3</sub>-Nd was synthesized by the ceramic method. The FTIR spectra made it possible to observe the existing chemical bonds in the solid solutions of BaTiO<sub>3</sub>-Nd and to confirm the presence of BaTiO<sub>3</sub>. The results of the characterization by UV-visible spectroscopy allowed us to observe that the optical band gap of pure BaTiO<sub>3</sub> is greater than those of the samples doped with neodymium. In addition, the values obtained decrease with the increase in the dopant level. The photocatalytic activity shows that the rate of degradation of BaTiO<sub>3</sub>-Nd increases with the neodymium content.