



## Mémoire de Master

Présenté par :

- *RAMDANI Dihia*
- *KECHIDI Aldja*

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

# *Synthèse et caractérisation du titanate de baryum : application en photocatalyse*

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> BARKA Fatiha	Chimie	Président
M <sup>me</sup> AIT AHMED Nadia	Chimie	Examineur
M <sup>me</sup> TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadrant
M <sup>lle</sup> HAMDI Dounia	Chimie	Co-encadrante

# ***Remerciement***

Nous remercions Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la santé et la volonté a fin d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait de cette richesse et n'aurait pu voir le jour sans l'immense aide et le travail minutieux de M<sup>me</sup> Touati-Talantikite Djahida, à qui nous devons une qualité d'encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à notre Co-encadrante M<sup>lle</sup> Hamdi Dounia pour son aide précieuse, sa présence permanente à nos côtés afin de mieux perfectionner notre travail, son soutien moral et ses encouragements motivants.

Nous remercions également tous nos collègues de classe pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail. Grâce à vous, nous avons fait d'une classe une vraie famille.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs sacrifices et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

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

# ***Dédicace***

**Je dédie ce modeste travail à**

Mon cher Papa, qui été toujours derrière moi et qui s'est sacrifié  
pendant toutes ces années.

Ma chère Maman, qui m'a soutenu avec ses sincères prières.

Mes trois chères sœurs LYNDA, HANANE, IMEN pour leur soutien,  
leurs encouragements et leur disponibilité.

Mon chère frère FERHAT pour son soutien moral.

Ma nièce HANA que j'adore.

Mon cher ami AMIR pour ses encouragements.

Mes camarades, vraiment j'oublierai jamais les bons moments que j'ai  
passé avec vous.

Merci à vous !

**DIHIA**

# ***Dédicace***

À la mémoire des membres de ma famille qui sont auprès du seigneur le tout puissant, mon père, que j'ai perdue si jeune et si tôt, comme preuve de mon profond amour. De la part de ta fille « Djoudjou mimi » qui a toujours été fière de toi, ma grand-mère que j'aimais tant, à ma très chère tante Sissa, parti trop tôt, notre vie après toi n'a plus le même goût, puisse Dieu le tout puissant vous couvrir de sa sainte miséricorde.

A ma très chère mère en témoignage de ma reconnaissance envers les sacrifices qu'elle a fait pour mon éducation ainsi que mon enseignement, je dédie ce modeste travail avec tous mes vœux de bonne santé et de bonheur.

A Ouarda... Ma sœur, ma deuxième mère, la prune de mes yeux, toi qui ne cesses d'illuminer ma vie depuis que j'ai ouvert les yeux au monde, je ne saurais te remercier pour tous les sacrifices que tu as faits pour que je devienne la femme que je suis à présent, je t'aime d'un amour inconditionnel.

A Louise, ma nièce, mon rayon de soleil, qui grandi loin de mes yeux mais jamais loin de mon cœur. Merci de m'avoir donné le plus beau rôle de ma vie, celui d'être ta tante.

A mes sœurs : Dalila et Thiziri, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'affection que j'ai pour vous.

A mes beaux-frères : Sofiane, Driss et Mouloud.

A mes tantes Nora et Naima. Mes oncles : Yahia et Lakhdar.

A mes cousins : Mira, Sissi, Djalil, Fateh, Walid, Yani, Lydia, Aksil, Maya et Lina.

A mes neveux et nièces : Massi, Guguss, Nélia, Masten, Gaya.

A ma chère aimable Wawa, tu es pour moi le symbole de la bonté et l'exemple de dévouement.

A **Célia**, ma meilleure amie, ma sœur et ma confidente, je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien et ton encouragement.

A mes camarades de classe avec qui j'ai partagé mes meilleures années universitaires.

A mes amis : Nouara, Rachid, Mimi, Doula, Mélissa, Ahlam, Lina et Bilel.

**Aldja**

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur les céramiques.....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 Classification des matériaux céramiques.....	5
I.1.2.1 Céramiques traditionnelles.....	5
I.1.2.2 Céramiques techniques.....	6
I.2 Structure pérovskite $ABX_3$ .....	8
I.2.1 Critères de stabilités des pérovskites.....	9
I.2.2 Distorsions de la structure pérovskite idéale.....	10
I.3 Titanate de baryum.....	12
I.3.1 Propriétés générales de titanate de baryum.....	13
I.3.1.1 Piézoélectricité.....	14
I.3.1.2 Pyroélectricité.....	15
I.3.1.3 Ferroélectricité.....	15
I.3.2 Applications de $BaTiO_3$ .....	17
I.4 Technique d'élaboration des matériaux céramiques.....	17
I.4.1 Synthèse par voie solide.....	17
I.4.2 Méthode sol-gel.....	18
I.4.3 Méthode hydrothermale.....	19
I.5 Dopage.....	19

I.5.1 Définition .....	19
I.5.2 Effet du dopage sur BaTiO <sub>3</sub> .....	20
I.6 Terres rares.....	20
I.6.1 Lanthane.....	21
I.6.2 Néodyme .....	21
I.6.3 Erbium.....	22

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

II.1 Préparation des solutions et protocole expérimental.....	24
II.2 Méthodes de caractérisation .....	27
II.2.1 Diffraction des rayons X .....	27
II.2.2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	29
II.2.3 Spectrophotométrie UV-visible .....	31
II.2.4 Photoluminescence.....	33
II.3 Photocatalyse .....	34

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1 Analyses DRX.....	40
III.2 Analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	41
III.3 Analyse par UV-visible.....	43
III.4 Photoluminescence.....	46
III.5 photocatalyse.....	48
Conclusion .....	53
Références bibliographiques.	

## *LISTE DES FIGURES*

Figure I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie .....	4
Figure I.2. Microphotographie en MEB d'une céramique .....	4
Figure I.3. Céramique traditionnelles.....	5
Figure I.4. Domaines d'application des céramiques techniques .....	7
Figure I.5. Structure générale de pérovskite .....	8
Figure I.6. Directions de déformation de l'ion B dans l'octaèdre .....	11
Figure I.7. Représentation schématique de a) l'empilement idéal des octaèdres, b) la rotation des octaèdres d'oxygène .....	11
Figure I.8. Transitions successives du composé BaTiO <sub>3</sub> .....	12
Figure I.9. Classes cristallines et propriétés des matériaux .....	13
Figure I.10. Schéma représentative de l'effet direct et indirect de la piézoélectricité ....	14
Figure I.11. Effet de la température sur la constante diélectrique pour un cristal de BaTiO <sub>3</sub> .....	15
Figure I.12. Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état para électrique.. ..	16
Figure I.13. Cycle d'hystérésis de BaTiO <sub>3</sub> à température ambiante .....	16
Figure I.14. Classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev ..	20
Figure II.1. Etapes de la synthèse hydrothermale. ....	26
Figure II.2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan réticulaire .....	27
Figure II.3. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X. ....	28
Figure II.4. Détermination de la largeur de la mi-hauteur ( $\beta$ ) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X. ....	29
Figure II.5. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.. ..	30
Figure II.6. Spectrophotomètre Infrarouge IR. ....	30
Figure II.7. Presse hydrostatique.....	31
Figure II.8. Pastille KBr/BaTiO <sub>3</sub> .....	31
Figure II.9. Schéma présente le principe d'un spectrophotomètre.....	31
Figure II.10. Appareil UV-visible utilisé.....	32
Figure II.11. Détermination l'énergie du gap par la méthode d'extrapolation .....	33
Figure II.12. Représentation schématique du principe de la photoluminescence .....	34

Figure II.13. Spectrophotomètre de luminescence.....	34
Figure II.14. Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique .....	35
Figure II.15. Détermination de la longueur d'onde maximale. ....	36
Figure II. 16. Différentes solutions après la dilution (MB). ....	37
Figure II. 17. Spectrophotomètre UV-visible. ....	37
Figure II. 18. Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.....	38
Figure III.1. Diffractogrammes des poudres BT pur et dopé élaborées par la méthode hydrothermale.....	40
Figure III.2. Spectres infrarouges de BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé.....	42
Figure III.3. Spectres d'absorptions de BT pur et dopé Er 10%.....	44
Figure III.4. Spectres d'absorptions de BT pur et dopé par 2% La, 2% Nd.....	44
Figure III.5. Spectre des énergies du gap (E <sub>g</sub> ) de BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé.....	45
Figure III.6. Spectres photoluminescence à 350 nm de BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé.....	46
Figure III.7. Différentes photoluminescences en fonction de la longueur d'onde de BaTiO <sub>3</sub> dopé Er 10%.....	47
Figure III.8. Spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant MB dégradé par les catalyseurs BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé.....	48
Figure III.9. Variation de C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> en fonction de temps pour les poudres de photocatalyseurs.....	49
Figure III.10. Cinétique de la dégradation du MB par les poudres de photocatalyseurs BT pur et dopé.....	50

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau I.1. Principales familles des céramiques techniques .....	6
Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques du lanthane .....	21
Tableau I.3. Caractéristiques physico-chimiques du néodyme .....	21
Tableau I.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'erbium .....	22
Tableau II.1. Produits utilisés pour préparation des solutions. ....	24
Tableau II.2. Masses pour les différentes compositions des précurseurs.....	25
Tableau III.1. Caractéristiques cristallographiques des BT pur et dopé.....	41
Tableau III.2. Taux de dégradation de MB par les différents catalyseurs.....	50
Tableau III.3. Constante de vitesse k pour BaTiO <sub>3</sub> pur et dopé.....	51

# **Introduction**

## Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée revêt une importance économique majeure. Cette recherche se concentre principalement sur la création de matériaux performants qui doivent satisfaire divers critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de manipulation et coût réduit. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Parmi ces matériaux, les pérovskites ferroélectriques de type  $ABO_3$  font l'objet de nombreuses et diverses études, grâce à leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électrochromes, électrochimique et les capteurs chimiques [1,2]. De nombreuses céramiques telles que le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ), le titanate de zirconium et de plomb (PZT), le titanate de plomb ( $PbTiO_3$ ) ont cette structure de type pérovskites.

La céramique ferroélectrique  $BaTiO_3$  est l'un des matériaux qui présente un intérêt considérable dans de nombreux domaines en raison de ses propriétés électriques, optiques et diélectriques. Il est largement utilisé dans des applications telles que l'électronique, l'optique, la photocatalyse et les dispositifs de stockage d'énergie [3,4].

La principale valeur de ce matériau réside dans sa capacité et sa facilité à remplacer entièrement ou partiellement les cations A et B par d'autres cations ayant la même valence ou une valence différente, sans entraîner de modifications majeures de leur structure [5,6].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet du dopage par des lanthanides sur la structure, les propriétés optiques et les propriétés photocatalytiques de  $BaTiO_3$ . Le manuscrit se divise en trois chapitres, qui sont organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre donne les généralités sur les différentes céramiques, ainsi que la structure et les propriétés de titanate de baryum.

Le deuxième Chapitre donne le procédé de synthèse de nos matériaux et décrit les principales techniques expérimentales employées pour la caractérisation des poudres.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectrophotométrie UV-visible et photoluminescence (PL). Les résultats de la photo dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) par nos matériaux élaborés ont été discutés.

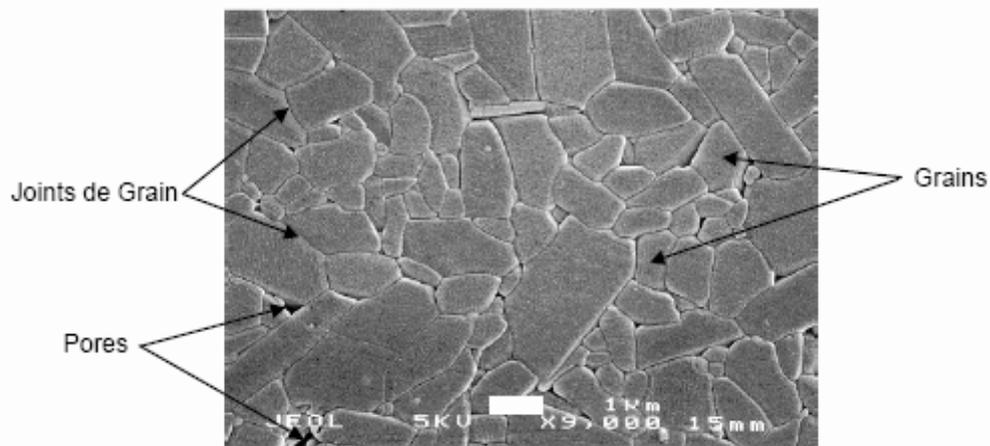
En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

**CHAPITRE I :**  
**Recherche**  
**Bibliographique**

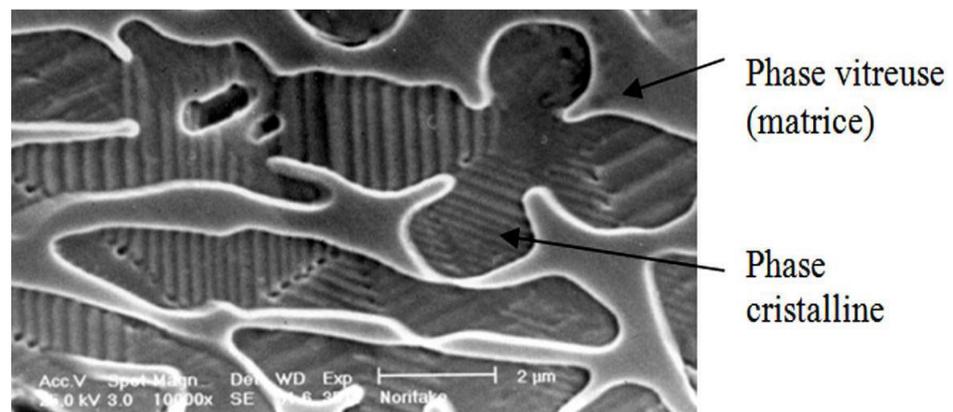
## I.1 Généralités sur les céramiques

### I.1.1 Définition

Les céramiques sont des matériaux inorganiques et non métalliques [7]. Elles sont solides à température ambiante et souvent d'origine minérale. Les céramiques sont caractérisées par leur structure polycristalline, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées appelées joints de grains comme illustré en figure I.1. Les liaisons à l'intérieur peuvent être ioniques ou covalentes [8]. Elles se présentent sous forme de poudres et sont en général constituées d'oxydes ( $ZnO$ ,  $MgO$ ...), de carbures ( $SiC$ , ...), de nitrures ( $AlN$ ,  $NB$ ...) et de borures ( $AlB_2$ ). Ces matériaux peuvent également être constitués par un assemblage de phases vitreuses et cristallines [9] (figure I.2).



**Figure I.1.** Microstructure typique d'une surface céramique polie [10].



**Figure I.2.** Microphotographie en MEB d'une céramique.

Ces céramiques sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment la fabrication de carrelage, de briques, de vaisselle et de matériaux réfractaires. Leurs propriétés dépendent de leur composition chimique et du mode de préparation.

### I.1.2 Classification des matériaux céramiques

On peut classer les matériaux céramiques selon leurs applications. On distingue deux catégories principales :

- ❖ Les céramiques traditionnelles ;
- ❖ Les céramiques techniques ;

#### I.1.2.1 Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles, sont les premiers matériaux que l'homme a élaboré par transformation de matières premières naturelles. Elles sont obtenues à des températures comprises entre 850 et 1200 °C, à partir de sable, d'argile, de kaolin et de feldspath [8,9]. Ces céramiques sont composées essentiellement de silicates ( $\text{SiO}_4$ ) et de silico-aluminates ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Les céramiques traditionnelles peuvent être utilisées pour fabriquer des pots d'argile, de la faïence, du carrelage, des briques, des tuiles et d'autres objets artisanaux (Figure I.3).

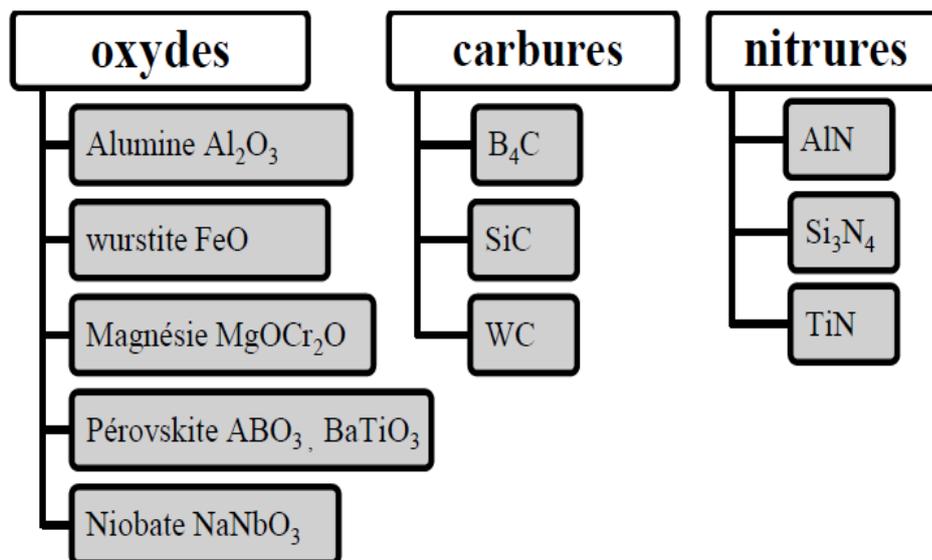


**Figure I.3.** Céramique traditionnelles [11].

### I.1.2.2 Céramiques techniques

Les céramiques techniques sont souvent fabriquées à partir de matières premières plus complexes, obtenues le plus souvent par frittage. Elles se distinguent des céramiques traditionnelles, par leur composition chimique et leur processus de fabrication. Ces céramiques sont souvent composées de matériaux céramiques avancés tels que l'oxyde d'aluminium, le nitrure de silicium et carbures (tableau I.1). Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés bien spécifiques comme la ferroélectricité, la pyroélectricité et la piézoélectricité. Elles peuvent acquérir des propriétés optiques et semi-conductrices sous certaines conditions.

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



Elles sont utilisées dans une grande variété de domaines, y compris l'industrie nucléaire et automobile, l'électronique et l'électrotechnique, les télécommunications et optique [9]. La figure I.4 présente quelques propriétés de ces céramiques techniques et leurs applications.

Elles peuvent être transformées et modifiées par la maîtrise des défauts cristallins, comme les défauts de substitutions, les lacunes anioniques ou cationiques ou les défauts d'insertions. Par conséquent, on peut exploiter ces propriétés pour la synthèse de nouveaux matériaux.

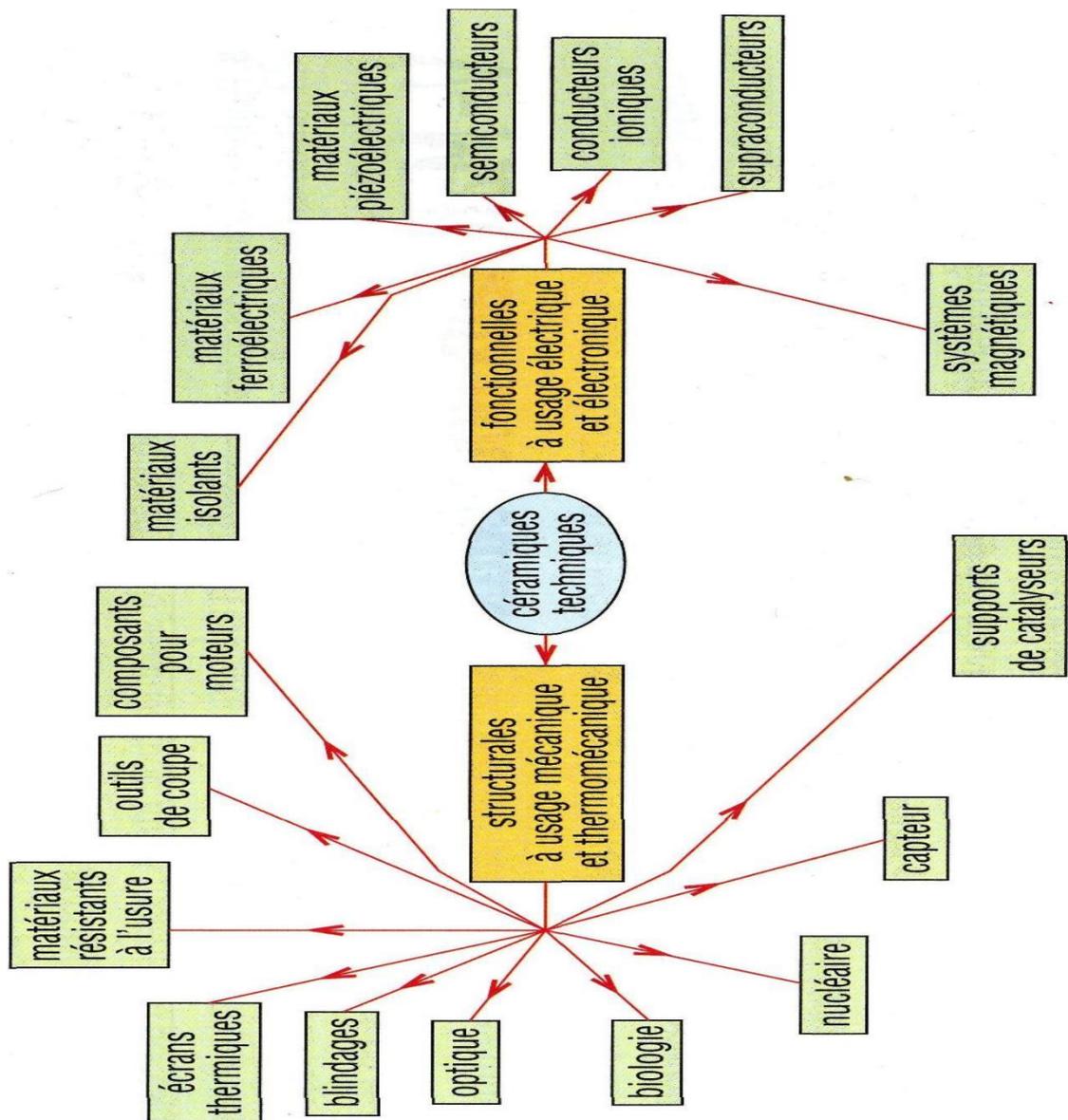


Figure I.4. Domaines d’application des céramiques techniques [12].

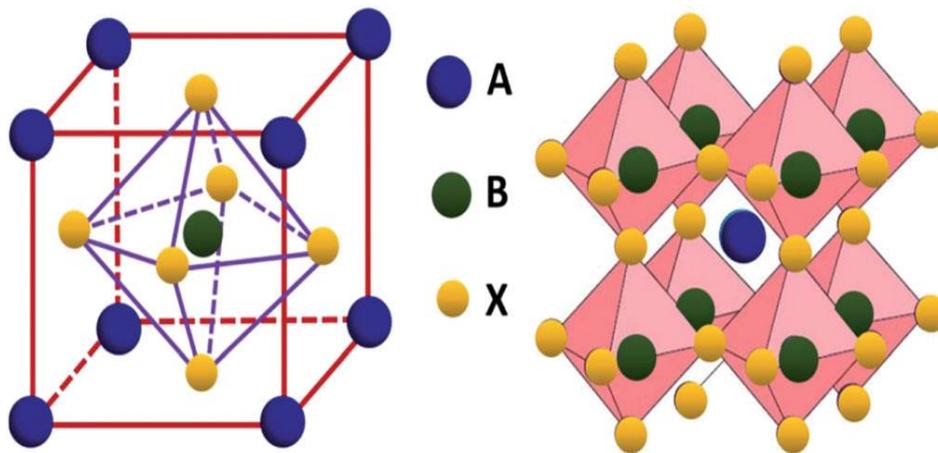
## I.2 Structure pérovskite $ABX_3$

La structure pérovskite est une structure commune à de nombreux matériaux oxydes. Elle a été nommée ainsi en l'honneur du minéralogiste russe L. A. Perovski. La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $CaTiO_3$ , décrit par Gustav Rose en 1839 [13].

La structure pérovskite est caractérisée par une maille cubique simple de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Elle est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres réguliers  $BX_6$  liés par leurs sommets. Cette structure est représentée par la formule chimique  $ABX_3$  :

- A est un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Sr, Pb, Na, Rb, K...), de coordinence 12, il se place aux sommets de la maille  $(0, 0, 0)$ .
- B est un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, W, Sn, Zr, Nb, Ta, ...), de coordinence 6, localisé au centre de la maille  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .
- X est soit l'ion d'oxygène soit l'ion fluor, qui occupent le milieu des faces du cube  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$   $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

La figure I.5 représente la maille pérovskite  $ABX_3$  et enchaînement des octaèdres  $BX_6$ .



**Figure I.5.** Structure générale de pérovskite [13].

Parmi les céramiques  $ABX_3$ , les pérovskites  $ABO_3$  sont les plus connues. On en distingue généralement deux types suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples : ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés par un seul type de cation comme  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $CaTiO_3$ .
- Les pérovskites complexes : elles sont obtenues par simple, double ou triple substitution des cations A et B ou de l'anion. Comme  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST),  $Na_{1-x}Bi_xTiO_3$ (NBT),  $BaCe_xMn_{1-x}O_3$ (BCM),  $PbMg_{1-x}Nb_xO_3$ (PMN),  $Ba_{1-x}Nb_xTiO_3$ (BNT).

Ces structures sont très intéressantes en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Elles sont souvent utilisées comme matériaux pour des applications optoélectroniques [14] et catalytiques [3]. Ces pérovskites sont également utilisées comme matériaux pour les cellules solaires à haut rendement [13].

### I.2.1 Critères de stabilités des pérovskites

Les critères de stabilité des pérovskites sont déterminés par plusieurs facteurs, notamment la taille des cations A et B, leur valence et la polarisabilité des anions X. ces critères sont basés sur la théorie des liaisons chimiques et sur la théorie des champs cristallins.

Goldschmidt a défini un critère appelé facteur de tolérance  $t$  qui permet de quantifier les contraintes en fonction des rayons ioniques dans la structure pérovskite. Si la structure pérovskite est idéale, on va avoir :

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

La relation de stabilité s'écrit :

$$\frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} = 1 \quad (\text{I.1})$$

Le facteur de tolérance  $t$  est défini comme [15] ;

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (\text{I.2})$$

$R_A$  : Rayon ionique du cation A.

$R_B$  : Rayon ionique du cation B.

$R_x$  : Rayon ionique de x et  $a$  : Paramètre de la maille cubique.

Suivant la valeur de  $t$ , la structure pérovskite peut être cubique ou subir plusieurs distorsions. On aura donc :

\* pérovskite idéale :  $0,95 < t < 1,10$  ; pérovskite idéal cubique ( $\text{SrTiO}_3$ ).

\*  $0,9 < t < 0,95$  : distorsion quadratique ( $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ).

\*  $0,8 < t < 0,9$  : distorsion orthorhombique ( $\text{CaTiO}_3$ ).

L'ionicité des liaisons : La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $\text{ABX}_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

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

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

En plus de ces critères, d'autres facteurs peuvent également influencer la stabilité des pérovskites, tels que la température, la pression et la concentration des dopants.

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

Les distorsions de la maille pérovskite sont dues à des contraintes stériques entre les différents ions, qui peuvent provoquer des déformations des octaèdres  $\text{BO}_6$ . Ces distorsions sont dues à des mouvements de l'ion B suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie. Ces directions sont les suivantes :

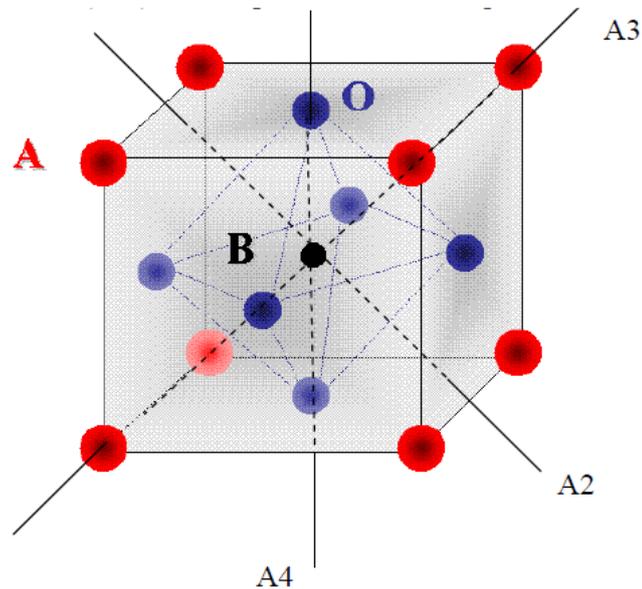
- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

Les figures I.6 et I.7 présentent les directions des déformations et enchaînement des octaèdres respectivement.

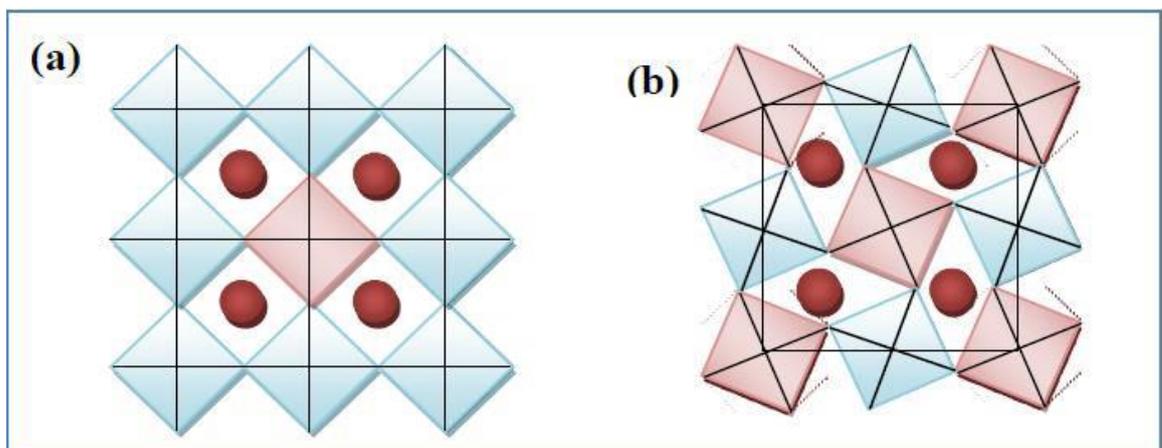
Les distorsions de cette structure peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Par exemple, les distorsions

géométriques peuvent modifier la distance entre les ions, ce qui peut avoir un impact sur les interactions ioniques et la conductivité ionique.

De nombreux matériaux pérovskites présentent des distorsions de structure, ce qui rend leur étude très intéressante pour les chimistes et les physiciens. Les avancées récentes dans la synthèse et la caractérisation de ces matériaux ont permis de mieux comprendre l'impact des distorsions de structure sur les propriétés des pérovskites.



**Figure I.6.** Directions de déformation de l'ion B dans l'octaèdre [10]



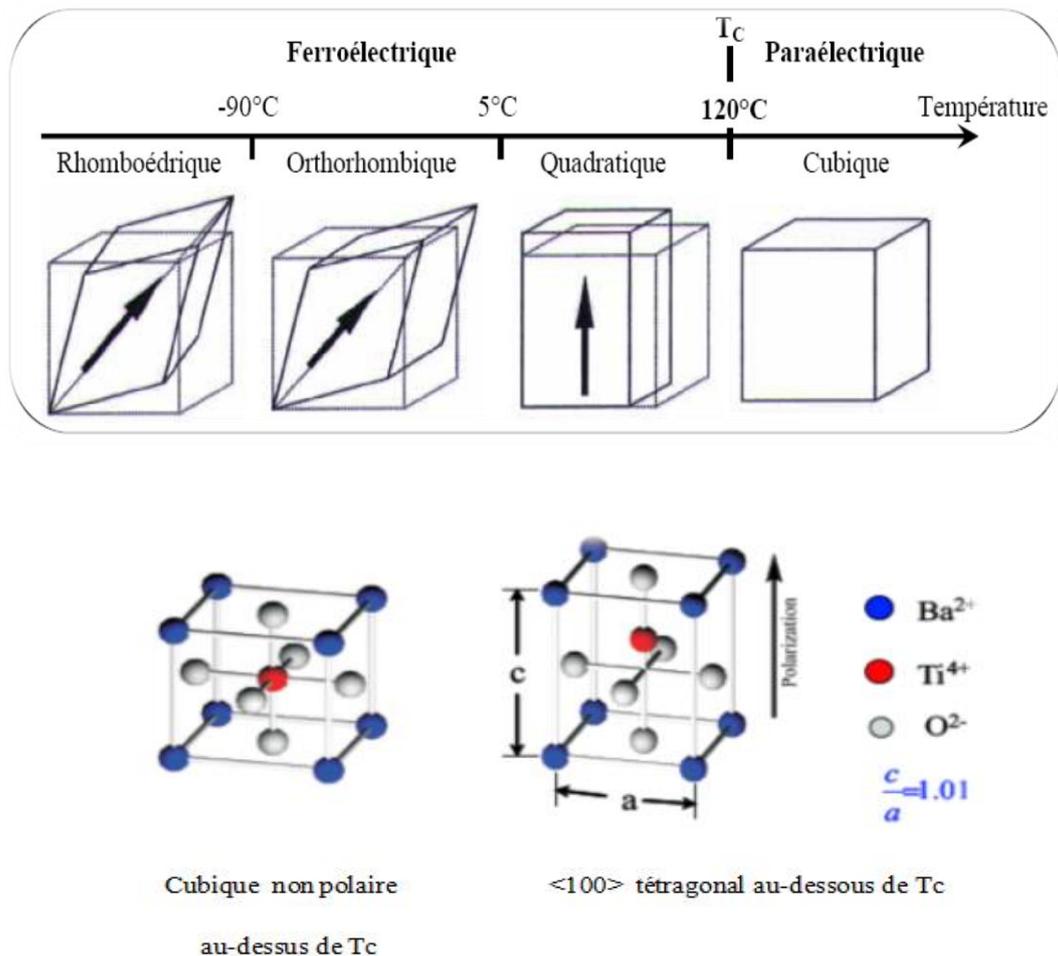
**Figure I.7.** Représentation schématique de a) l'empilement idéal des octaèdres, b) la rotation des octaèdres d'oxygène [16].

### I.3 Titanate de baryum

Découvert à la fin des années 1940, le titanate de baryum de formule chimique  $\text{BaTiO}_3$ , fait partie de la grande famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  [17]. C'est un matériau chimiquement et physiquement complexe qui présente des propriétés ferroélectriques sur un large domaine de température. Il est relativement simple à synthétiser et peut être préparé sous forme de poudre, de céramique ou de couches minces. La structure du Titanate de Baryum a été déterminée en 1945 par Megaw et confirmée par plusieurs auteurs [18,19].  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique à température ambiante avec une structure quadratique, de paramètres de maille :

$$a = 3,986 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,026 \text{ \AA}.$$

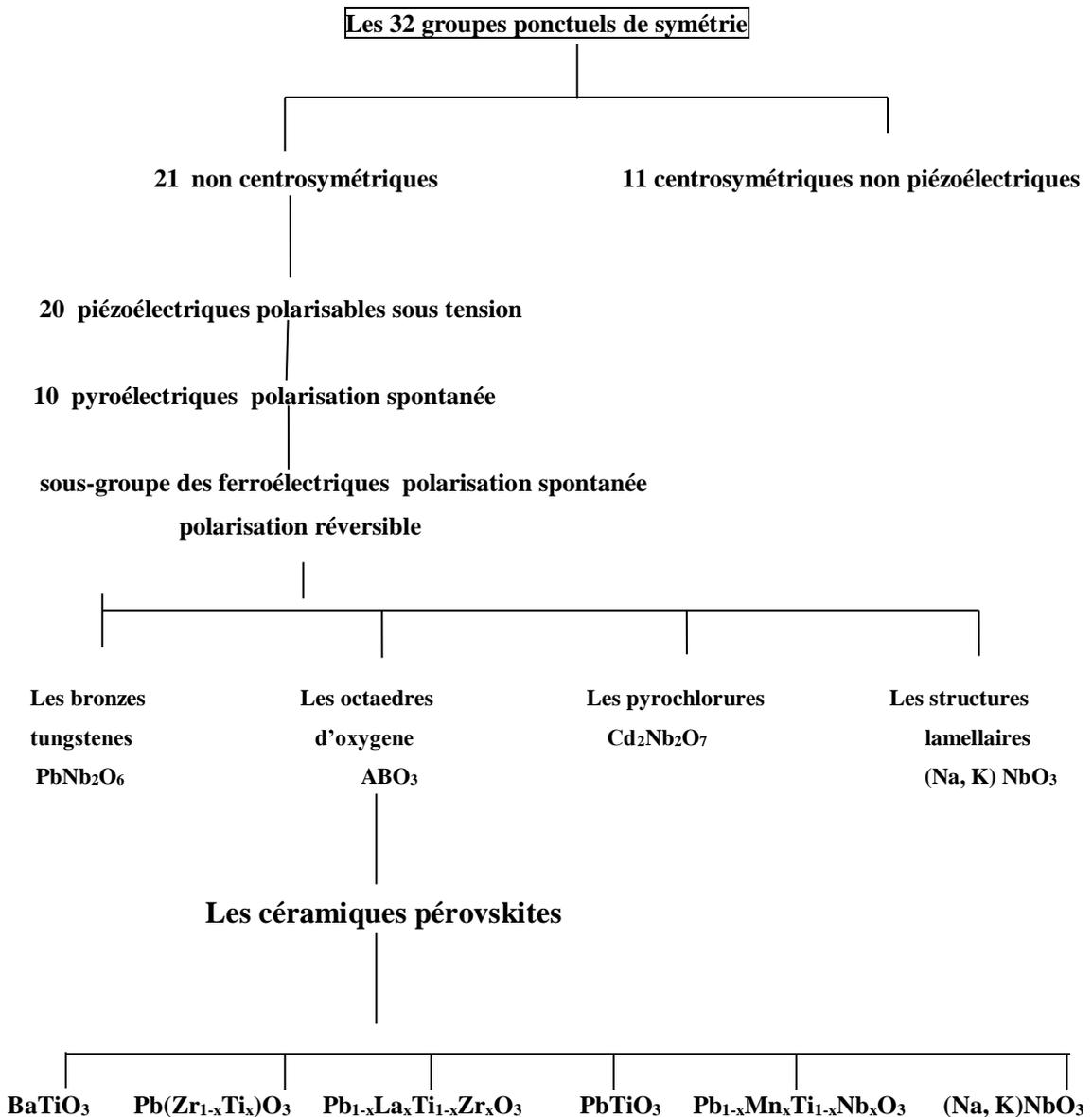
Ce matériau subit plusieurs transitions de phases qui correspondent à un changement dans la structure cristalline [17] en fonction de la température. La figure I.8 résume ce phénomène.



**Figure I.8.** Transitions successives du composé  $\text{BaTiO}_3$  [20].

### I.3.1 Propriétés générales de titanate de baryum

Les propriétés des matériaux sont liées à leur structure cristalline et à leur groupe d'espace. Ils présentent ainsi différents comportements tels que la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité, Les relations entre le groupe ponctuel et les propriétés sont présentées en Figure I.9.



**Figure I.9.** Classes cristallines et propriétés des matériaux [20].

### I.3.1.1 Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. C'est l'effet direct ou générateur. A l'inverse, quand le matériau est soumis à un champ électrique, il se déforme. Le phénomène piézoélectrique est résumé par les deux équations :

$$\vec{P} = d_{ikl} \cdot \vec{\sigma}_{kl} \quad \text{Effet direct (I. 4)}$$

$$\vec{S}_{ik} = d_{ikl} \cdot \vec{E} \quad \text{Effet inverse (I. 5)}$$

$\vec{P}$  : Polarisation (tenseur d'ordre 1)

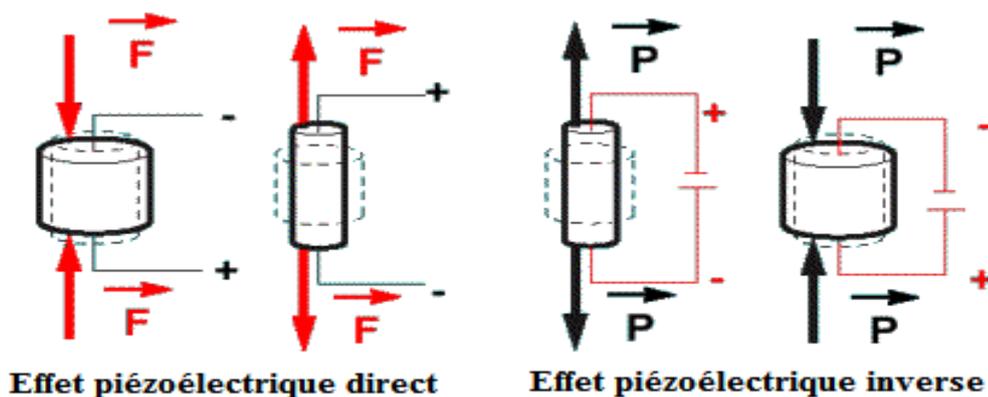
$d$  : Coefficient piézoélectrique (tenseur d'ordre 3).

$\vec{\sigma}$  : Contrainte mécanique (tenseur d'ordre 2)

$\vec{S}$  : Déformation (tenseur d'ordre 2)

$\vec{E}$  : Champ électrique (tenseur d'ordre 1)

L'origine de la piézoélectricité est le déplacement des charges ioniques à l'intérieur du cristal. En l'absence d'une contrainte externe, la distribution de charge est symétrique et le moment dipolaire est nul. A partir de l'application d'une contrainte, les charges sont déplacées et leur distribution devient asymétrique, ce qui entraîne l'apparition d'un moment dipolaire (figure I.10).



**Figure I.10.** Schéma représentative de l'effet direct et indirect de la piézoélectricité

[21].

### I.3.1.2 Pyroélectricité

Le phénomène de pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation spontanée. La variation de la polarisation spontanée ( $P_s$ ) en fonction de la température est donnée par :

$$\Delta \vec{P}_s = \vec{p} \cdot \Delta T \quad (\text{I. 6})$$

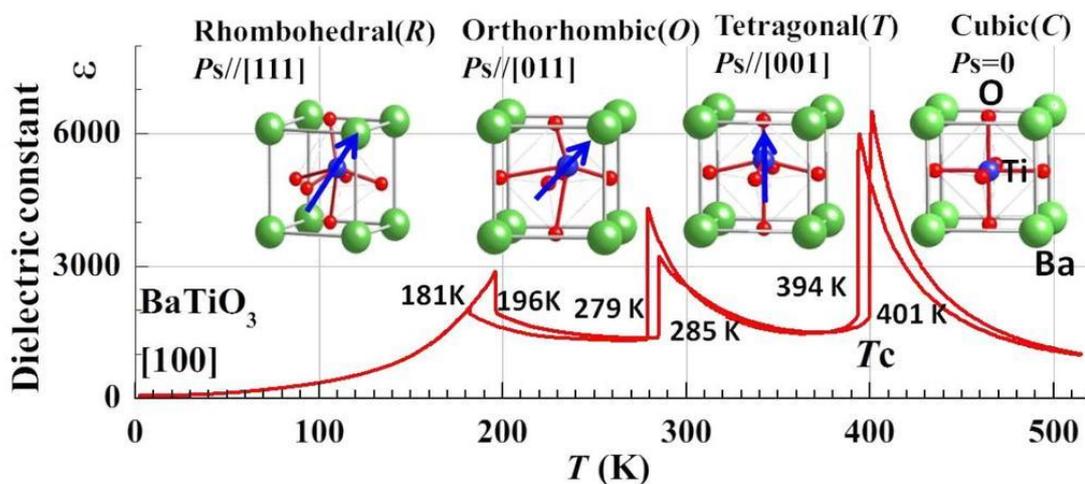
Où  $\vec{p}$  est le vecteur des coefficients pyroélectriques,  $\Delta T$  est la variation de la température et  $\Delta P_s$  est la polarisation spontanée.

### I.3.1.3 Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux possédant une polarisation spontanée  $P_s$  même en absence d'un champ électrique extérieur. Cette polarisation doit aussi être inversée après application d'un champ électrique dans un domaine de température donné. Pour ces matériaux, la polarisation spontanée disparaît à partir d'une certaine température, appelée température de Curie ( $T_c$ ). Ceci se traduit par un pic diélectrique à  $T_c$  et la permittivité diélectrique suit alors la loi de Curie – Weiss :

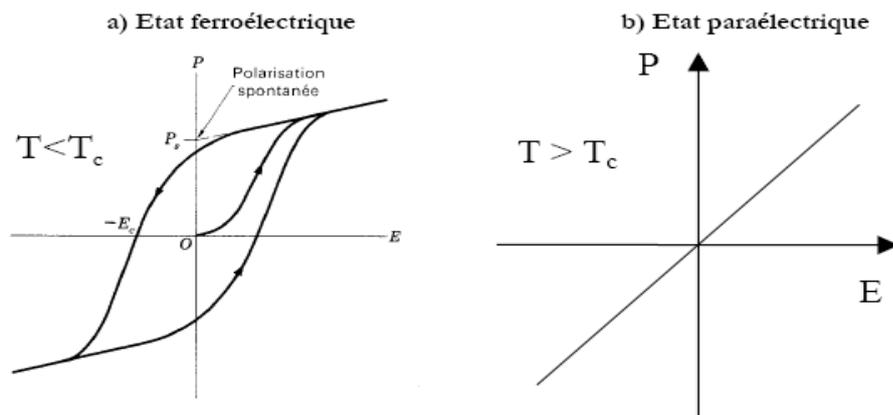
$$\varepsilon_r' = \frac{C}{T - T_c} \quad ; \quad C \text{ est la constante de Curie} \quad (\text{I. 7})$$

La figure I.11 donne la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température du titanate de baryum.

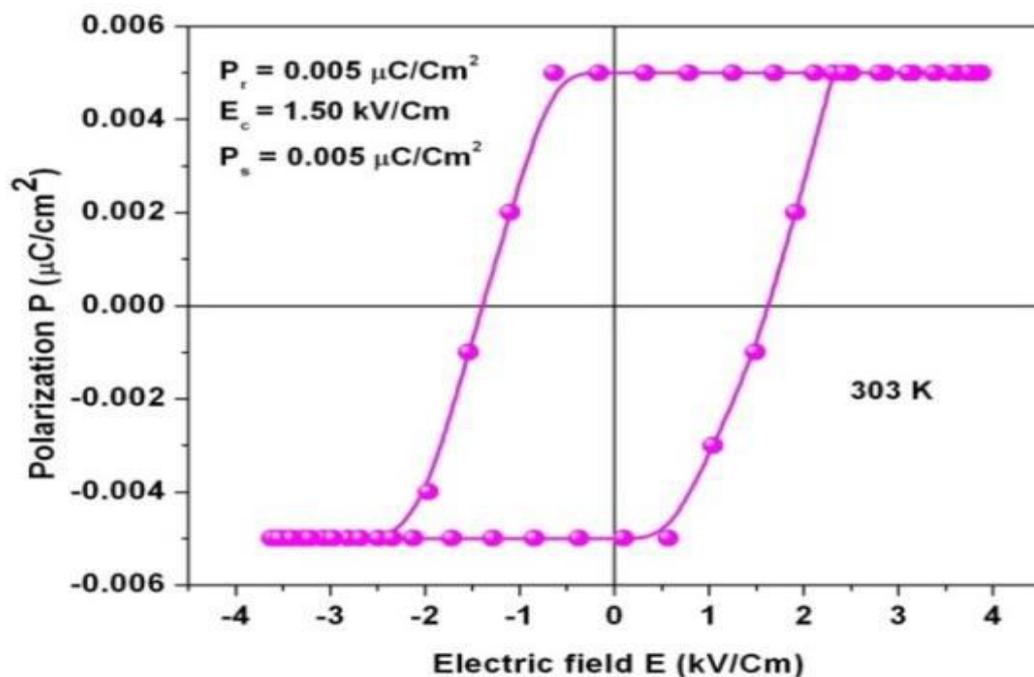


**Figure I.11.** Effet de la température sur la constante diélectrique pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  [22].

La température de Curie de  $\text{BaTiO}_3$  est voisine de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, le matériau perd ses propriétés ferroélectriques et devient para-électrique. Il présente alors une structure pérovskite de type cubique. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés aussi par un cycle d'hystérésis polarisation = f (champ électrique). La figure I.12 donne les cycles d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique et d'un matériau para-électrique. La figure I.13 donne cycle d'hystérésis de BT à température ambiante.



**Figure I. 12.** Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau diélectrique, a) dans l'état ferroélectrique, b) dans l'état para électrique [10].



**Figure I.13.** Cycle d'hystérésis de  $\text{BaTiO}_3$  à température ambiante [23].

### I.3.2 Applications de BaTiO<sub>3</sub>

- ❖ Mémoires d'ordinateurs, les DRAM's (Dynamics Random Access Memory) et les FRAM's (Ferroelectric Random Access Memories) [24]
- ❖ Condensateurs multicouches [25].
- ❖ Médecine : thérapie du cancer [26], implants [27].
- ❖ Détecteurs, d'humidité [28], de gaz [29].
- ❖ Dispositifs piézoélectriques [30].
- ❖ Photocatalyse : dégradation des polluants organique [3], production de H<sub>2</sub> [2], dégradation des médicaments [31].

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

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau dépendent de la nature des précurseurs, de la voie de synthèse utilisée ainsi que des techniques de mise en forme employées. Le titanate de baryum peut être préparé par plusieurs méthodes, comme la réaction à l'état solide, la méthode sol-gel ou la méthode hydrothermale.

### I.4.1 Synthèse par voie solide

La synthèse des pérovskites par réaction à l'état solide ou méthode céramique est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide, que ce soit dans l'industrie ou dans la recherche.

Cette méthode traditionnelle consiste à chauffer à haute température le mélange de deux ou plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. On donne ci-dessous le mécanisme réactionnel de la synthèse de BaTiO<sub>3</sub> :



#### *Avantages*

- Coût de revient bas des précurseurs.
- Facilité des manipulations.
- Ne nécessite pas des installations et du matériel.

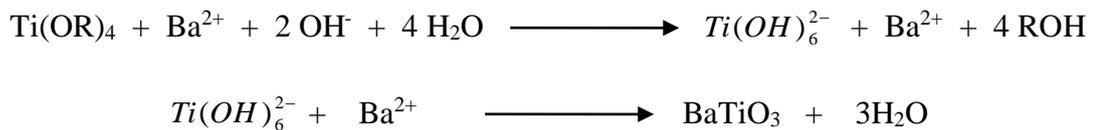
***Inconvénients***

- Inhomogénéité de la composition de produit formé avec formation de phases intermédiaires.
- Met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique

**I.4.2 Méthode sol-gel**

La méthode sol-gel est un procédé de chimie douce, connu depuis quelque année. Cette technique permet l'élaboration de plusieurs types de matériaux, comme les verres, les argiles, les céramiques et les matériaux vivants (sérum et vitrée de l'œil).

La solution de départ est constituée généralement de précurseurs d'oxydes métalliques [32], dispersés dans un solvant organique. On donne ci-dessous le mécanisme réactionnel de la synthèse de BaTiO<sub>3</sub> :

***Avantages*** [33]

- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré
- Pureté des précurseurs
- Possibilité de réaliser des matériaux sous forme de couches minces et de poudres à basse température

***Inconvénients***

- Faible épaisseur des couches.
- Temps du processus long
- Coût des précurseurs alcoxydes élevé

### I.4.3 Méthode hydrothermale

Le terme « hydrothermal » est dérivé des mots grecs « hydro » qui signifie eau et « thermo » signifie chaleur, Il a été utilisé pour la première fois par le britannique, Sir Roderick Murchison (1792-1871), pour décrire l'action de l'eau à température et pression élevées.

La synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et de solvants aqueux ou de minéralisateurs à des pressions et des températures variables.

#### *Avantages* [33]

- Obtention de nanoparticules avec des tailles voisines
- Pureté des produits obtenus.
- Réactions rapides, temps et température de synthèse abaissés

#### *Inconvénients*

- La réaction n'est pas contrôlée lors de la synthèse
- Nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon

## I.5 Dopage

### I.5.1 Définition

Le dopage est le processus d'introduction d'atomes étrangers (impuretés) par voie d'insertion ou de substitution dans un matériau, pour modifier ses propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...). Ces impuretés, utilisées en très petites quantités, vont ainsi permettre d'introduire de porteurs de charges libres (électrons et trous) ou d'en augmenter le nombre.

Les propriétés des matériaux dopés sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Les dopants utilisés pour modifier ces propriétés peuvent être des ions de terres rares, des ions métalliques ou des ions de transition.

Il existe deux types de dopage

- ❖ Le dopage de type N, qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres.
- ❖ Le dopage de type P, qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons donc un excès de trous libres.

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

Le titanate de baryum est une céramique qui possède des propriétés intrinsèques remarquables, mais le dopage peut améliorer davantage ses propriétés et en faire apparaître d'autre comme la semi conduction [34] ou le magnétisme [35]. L'insertion d'atomes étrangers dans la céramique se fait dans le but d'applications diverses bien spécifiques [24, 31].

Plusieurs travaux de recherche ont étudié l'effet du dopage sur les nombreuses propriétés de BaTiO<sub>3</sub> [36, 37]. Ainsi, le BaTiO<sub>3</sub> dopé au néodyme [38] peut améliorer la ferroélectricité, la pyroélectricité en augmentant la polarisation spontanée et la permittivité à température ambiante. Tandis que le dopage avec le lanthane fait apparaître la conduction dans la céramique [15].

De plus, le dopage avec certains ions spécifiques peut augmenter efficacement l'absorption de la lumière du matériau dans le domaine du visible, ce qui est la principale raison de l'amélioration de l'activité photocatalytique [3,31].

### I.6 Terres rares

Les terres rares (TR) sont représentées, dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, par les quinze éléments chimiques métalliques (Figure I.14), qui sont les lanthanides, situés sur la sixième période et au bloc f. A ces éléments, on ajoute le scandium et l'yttrium, qui ont des propriétés très voisines des terres rares.

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	88.906
LREE								HREE							

**Figure I.14.** Classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev.

### I.6.1 Lanthane

Il fut découvert en 1839. A température ambiante, il se présente sous forme de métal gris argent, malléable et ductile. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau. Le tableau I.2 ci-dessous donne les caractéristiques physico-chimiques du lanthane.

**Tableau I.2.** Caractéristiques physico-chimiques du lanthane [39].

Symbole	La
Numéro atomique	57
Masse atomique (g /mol)	138,91
Période, bloc	6, f
Configuration électronique	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	6,145
Point de fusion (°C)	920
Point d'ébullition (°C)	3464
Degré d'oxydation	3

### I.6.2 Néodyme

C'est un métal rare, de couleur gris argent, malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde rapidement à l'air. Il est utilisé souvent, comme la plupart des autres lanthanides dans la fabrication d'aimants. Le tableau I.3 donne les caractéristiques physico-chimiques du néodyme.

**Tableau I.3.** Caractéristiques physico-chimiques du néodyme [39].

Symbole	Nd
Numéro atomique	60
Masse atomique (g /mol)	144.24
Période, bloc	6, f
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	7,008
Point de fusion (°C)	1016
Point d'ébullition (°C)	3074
Degré d'oxydation	3

### I.6.3 Erbium

L'erbium métallique fut isolé la première fois par Mosander en 1842. Il se présente sous forme de métal gris. Il s'oxyde peu à l'air par rapport aux autres terres rares. Le tableau I.4 donne les caractéristiques physico-chimiques du l'erbium.

**Tableau I.4.** Caractéristiques physico-chimiques du l'erbium [39].

Symbole	Er
Numéro atomique	68
Masse atomique (g /mol)	167,26
Période, bloc	6, f
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	9,066
Point de fusion (°C)	1529
Point d'ébullition (°C)	2868
Degré d'oxydation	3

En raison de leurs propriétés, les applications des terres rares sont multiples :

- ❖ Batteries
- ❖ Catalyse et photocatalyse
- ❖ Industries des verres et des céramiques
- ❖ Alliages métalliques
- ❖ Télécommunications et procédés optiques
- ❖ Médecine

## **CHAPITRE II :**

# **Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation**

En raison des nombreux avantages présentés par la méthode hydrothermale, tels que décrits dans chapitre 1, nous avons choisi d'utiliser cette technique pour synthétiser des nanostructures à base de BaTiO<sub>3</sub> et réaliser leurs dopages par le lanthane, le néodyme et l'erbium.

## II.1 Préparation des solutions et protocole expérimental

### ❖ Produits utilisés

Le tableau II.1 présente les différents précurseurs employés lors de la préparation des solutions.

**Tableau II.1.** Produits utilisés pour préparation des solutions.

Produits	Formules chimiques	Rôles	FABRICANT
Chlorure de Baryum di-hydraté	BaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	Source de (Ba <sup>2+</sup> )	SIGMA ALDRICH
Hydroxyde de sodium	Na OH	Ajuster le pH	SIGMA ALDRICH
Isopropoxide de titane (IV)	Ti [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>4</sub>	Source de (Ti <sup>4+</sup> )	FLUKA
Nitrate de néodyme (III) hexa-hydraté	Nd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Source de (Nd <sup>3+</sup> )	SIGMA ALDRICH
Nitrate de lanthane (III) hexa-hydraté	La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Source de (La <sup>3+</sup> )	SIGMA ALDRICH
Acétate d'erbium (III) hydraté	Er (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> . 4H <sub>2</sub> O	Source de (Er <sup>3+</sup> )	BIOCHEM Chemopharma

### ❖ Préparation du BaTiO<sub>3</sub> pur

Nous avons utilisé la formule suivante afin de déterminer les masses des différents composés utilisés lors de cette préparation.

$$m = \frac{M \cdot C \cdot V}{1000} \quad (\text{II. 1})$$

Avec : m : masse du composé

M : masse molaire.

C : concentration ; V : volume

### *Mode opératoire*

Pour préparer le BaTiO<sub>3</sub> pur, on met dans un bécher 2,9314 g de BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O dans 20 ml d'eau distillée. La soude de concentration 3 M est utilisée pour ajuster le pH à environs 13,5. Ensuite la solution de BaCl<sub>2</sub>, est mise sous agitation pendant 5 minutes. Après dissolution complète du sel, on ajoute 5 ml d'isopropoxide de titane et on laisse le mélange sous agitation pendant 10 minutes. La solution finale est versée dans un flacon en téflon. Après avoir bien fermé le flacon, on le met à l'étuve pendant 10 heures à 160°C. La solution obtenue est ensuite filtrée et rincée avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Un séchage à l'étuve pendant 5 heures à 70°C nous permet d'obtenir le BaTiO<sub>3</sub> sous forme d'une poudre blanche (Figure I.1).

### ❖ Préparation du BaTiO<sub>3</sub> dopé

Le mode opératoire est le même que pour la préparation du BaTiO<sub>3</sub> pur, sauf qu'on remplace une quantité du BaTiO<sub>3</sub> avec les différents dopants utilisés. Les quantités stœchiométriques des précurseurs (Tableau II.2) ont été déterminées avec la formule suivante :



$$m' = m * (1-x) \quad (\text{II. 2})$$

**Tableau II.2.** Masses pour les différentes compositions des précurseurs.

Produits utilisées	BaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	La (NO <sub>3</sub> ). 6H <sub>2</sub> O	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Er.xH <sub>2</sub> O
M (g/mol)	244,28	433,01	438,35	344,39
C (M)	0,3	0,3	0,3	0,3
m'(g) x=2%	2,8728	0,10392	0,10520	/
m'(g) x=10%	2,6382	/	/	0,4133



Agitation des solutions



verser les solutions dans les flacons



Filtrer et rincer les solutions



Mettre à l'étuve pendant 10 h



Cristaux obtenus après séchage 5h

**Figure II.1.** Étapes de la synthèse hydrothermale.

## II.2 Méthodes de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description, des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons, à savoir

- La diffraction des rayons X (DRX)
- L'analyse spectrale IR à transformée de Fourier (IRTF).
- La spectroscopie UV-visible
- La photoluminescence

### II.2.1 Diffraction des rayons X

Le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal a été réalisé en 1912 par Max Von Laue et ses collaborateurs.

Le principe de cette technique repose sur le fait que lorsque le rayonnement X traverse un matériau, il est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans cristallins génère un pic de diffraction à un angle  $2\theta$ , qui est l'angle entre les rayons X incidents et les rayons X diffractés (figure II.2). La relation entre l'angle de diffraction  $2\theta$  et la distance inter-réticulaire est donnée par la formule de Bragg [40] :

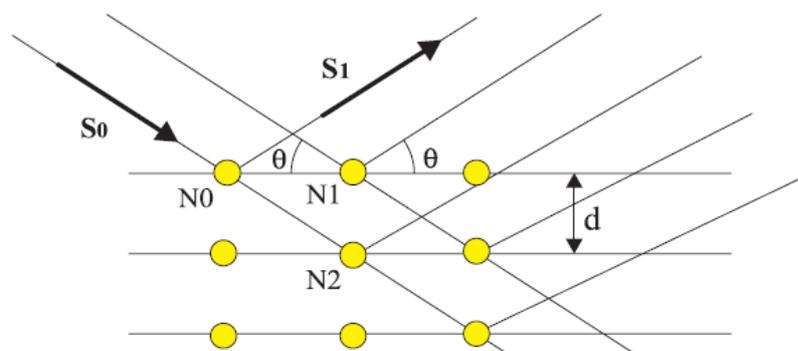
$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II. 3})$$

Avec :  $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ( $\text{\AA}$ )

$\Theta$  : Angle de diffraction ( $^\circ$ ).

$d_{hkl}$ : distance inter- réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices  $h, k, l$ .



**Figure II.2.** Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan réticulaire [40].

Les données sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre de type PANALYTICAL (figure II.3) et les résultats sont collectés sous la forme d'un diffractogramme, qui représente l'intensité des pics en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (°). L'analyse et l'interprétation de ce spectre permet de déterminer la nature et la structure des produits cristallisés. De plus, il est possible d'identifier le composé en comparant son spectre à une base de données [40].



**Figure II.3.** Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.

- ✚ La taille des grains et les contraintes, sont calculés en utilisant les formules de Scherrer suivantes :

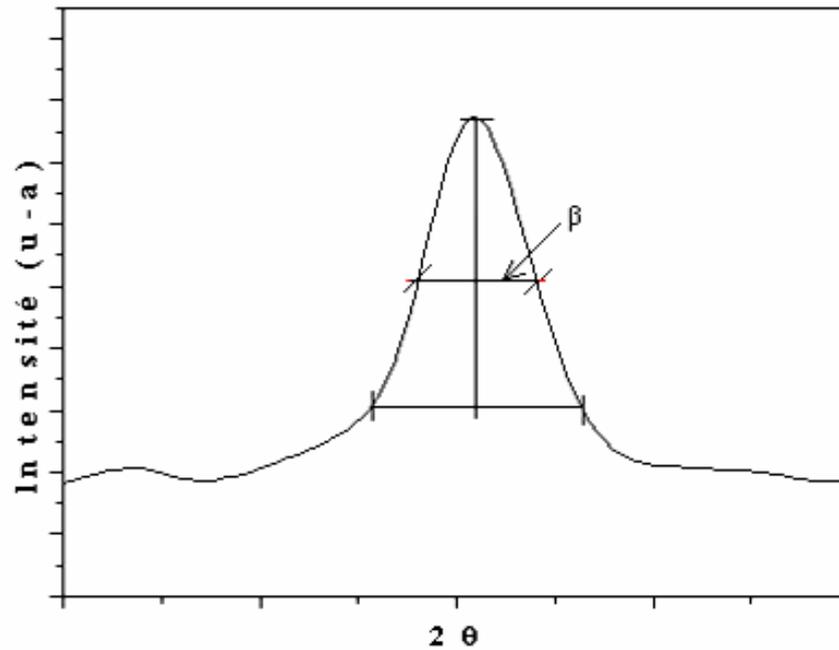
$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 4}) \quad ; \quad \varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II. 5})$$

Avec :  $D$  : désigne la taille des cristallites en Å ;  $\varepsilon$  : la contrainte exprimée en %

$\theta$  : La position du pic de diffraction considéré en degré.

$\beta$ : La largeur à mi- hauteur exprimé en radian.

La figure II.4 représenter la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ )



**Figure II.4.** Détermination de la largeur de la mi-hauteur ( $\beta$ ) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.

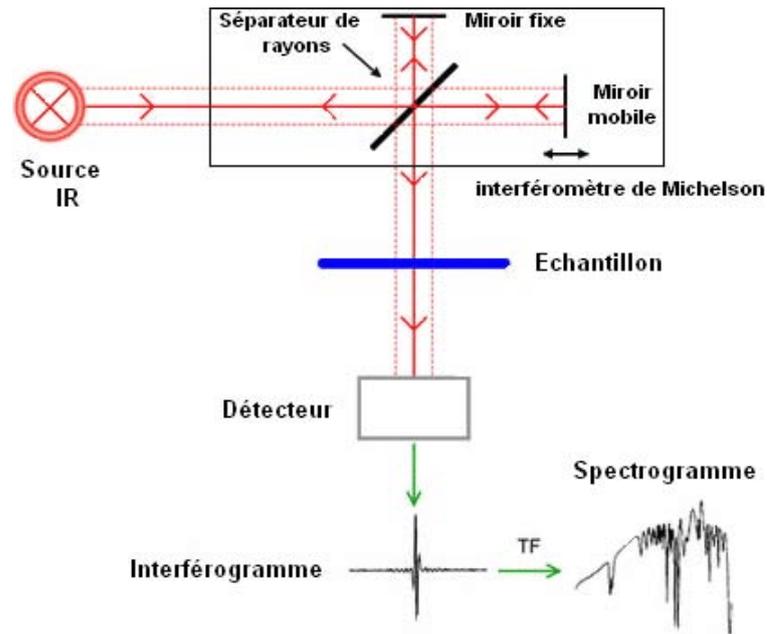
## II.2.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse qui s'intéresse à la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle s'étend dans un large domaine situé entre 2,5 et 25 micromètres et qui correspondent à des nombres d'onde compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ [41].

Pour effectuer cette analyse, un instrument appelé spectromètre IR est utilisé et il permet de faire passer un faisceau monochromatique infrarouge à travers l'échantillon [42]. Lorsque l'énergie infrarouge est absorbée, elle influence les vibrations des molécules selon les modes de vibration d'élongation (symétrique ou asymétrique) et de déformation (symétrique ou asymétrique, dans le plan ou hors du plan).

L'analyse de ce spectre fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et permet la caractérisation des groupements fonctionnels présents dans la molécule [42].

Le spectre IR est représenté graphiquement en traçant la transmittance (T%) en fonction du nombre d'ondes  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). La figure II.5 représente le schéma de principe de l'analyse par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).



**Figure II.5.** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [43].

Les spectres IR de tous nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAffinity-1 shimadzu (figure II.6) dans la gamme spectrale comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Préparation des pastilles : On prépare un échantillon en poudre de  $\text{BaTiO}_3$  en l'incorporant à un support qui ne présente pas d'absorption dans l'infrarouge (KBr). Pour obtenir un mélange homogène contenant environ 1% de poudre de  $\text{BaTiO}_3$  dans une poudre de KBr, on le broie finement. Ensuite, ce mélange est déposé dans un moule qui est soumis à une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique (voir Figure II.7). L'échantillon est ensuite retiré du moule sous forme d'une pastille (voir Figure II.8).



**Figure II.6.** Spectrophotomètre Infrarouge IR.



Figure II.7. Presse hydrostatique



Figure II.8. Pastille KBr/BaTiO<sub>3</sub>

### II.2.3 Spectrophotométrie UV-visible

C'est une méthode d'analyse optique, non destructive qui se base sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 200-800 nm qui correspondent à l'ultraviolet (200-400 nm) et au visible (400-800 nm) [44]. Le Spectrophotomètre UV-visible est un appareil constitué d'une source de lumière (UV ou visible), d'un monochromateur et d'un détecteur. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure (Figure II.9)

Cette technique permet de déterminer plusieurs caractéristiques du matériau analysé, notamment :

- Le seuil d'absorption optique.
- Le coefficient d'absorption.
- L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- L'indice de réfraction.

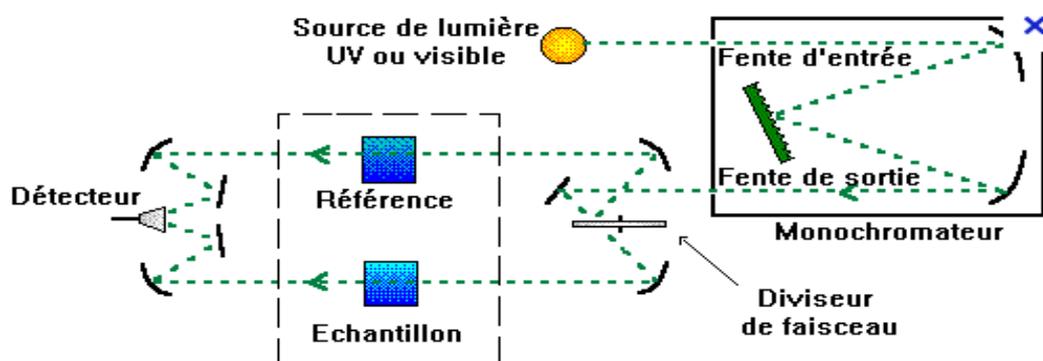
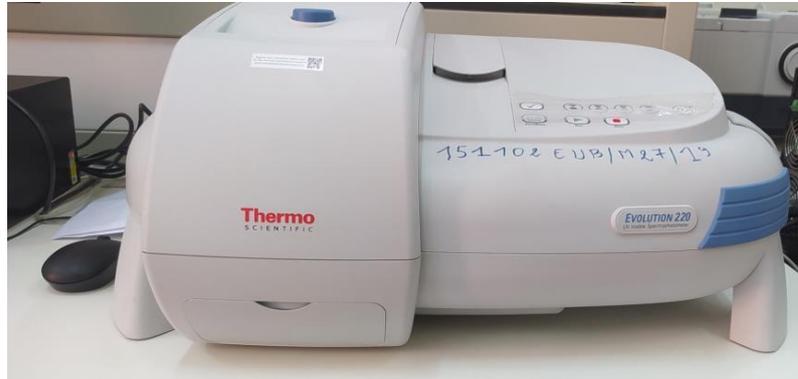


Figure II.9. Schéma présente le principe d'un spectrophotomètre.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, de marque Thermo Scientific Evolution 220 (figure II.10). Les spectres ont été enregistré dans le domaine spectral 200-800 nm à température ambiante.



**Figure II.10.** Appareil UV-visible utilisé.

✚ Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) :

Le coefficient d'absorption est donné à partir de la relation de Bouguer-beer-Lambert

$$T = \exp^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II. 6})$$

T : transmission.

$\alpha$ : Coefficient d'absorption molaire.

d : trajet optique (cm).

Si d est connu, on peut déterminer le coefficient par cette relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln}\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{II. 7})$$

✚ Détermination du gap optique [45]

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie des photons  $h\nu$  est donné par :

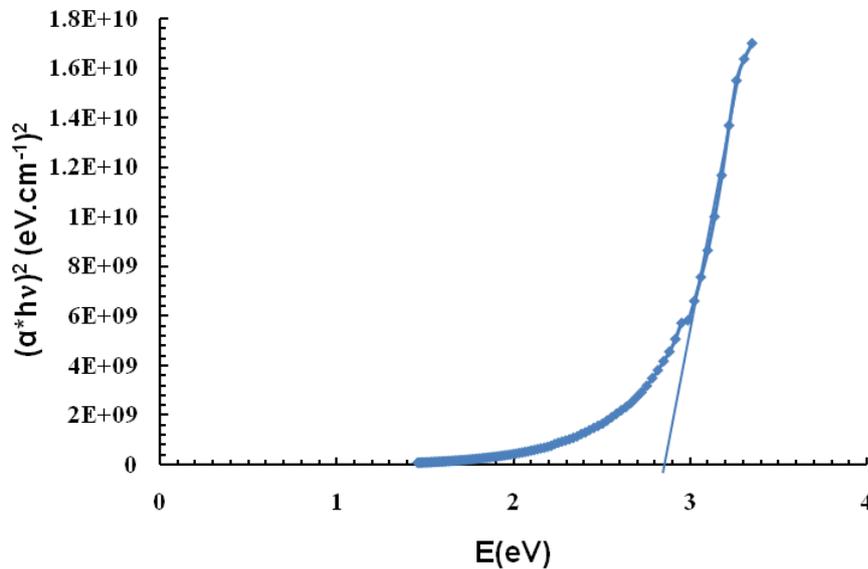
$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{II. 8})$$

k : Constante.

$E_g$  : Gap optique en (eV).

$h\nu$  : l'énergie d'un photon.

Le gap optique ( $E_g$ ) est déterminé par l'intersection de la tangente de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  avec l'axe des énergies ( $h\nu$ ) au point  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . La figure II.11 montre la méthode de détermination du gap optique  $E_g$ .

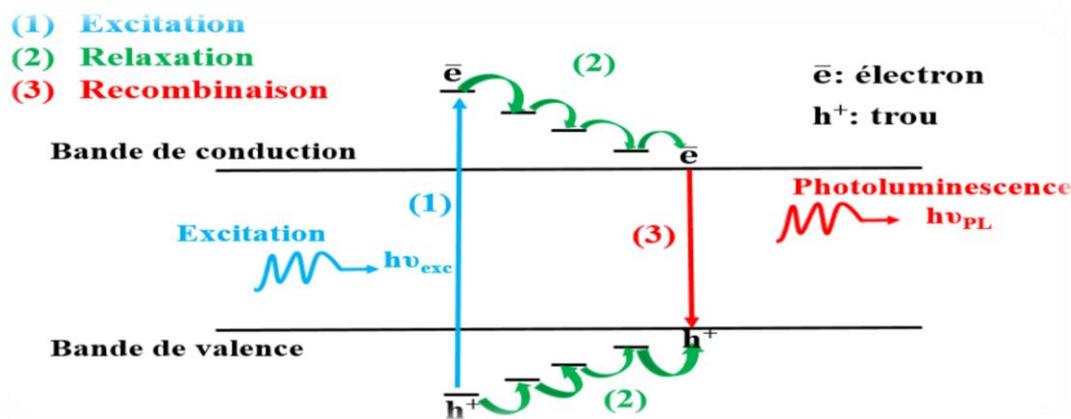


**Figure II.11.** Détermination l'énergie du gap par la méthode d'extrapolation [46].

## II.2.4 Photoluminescence

La photoluminescence est une technique utilisée pour étudier les caractéristiques d'émission optique des matériaux semi-conducteurs et isolants. Elle permet aussi de détecter la présence de défauts dans la structure cristalline d'un matériau et de déterminer leur nature [47].

Le principe de la photoluminescence est basé sur l'émission de la lumière par un matériau suite à son excitation optique. Lorsque le matériau est exposé à une source de lumière (par exemple un laser ou une lampe), les électrons présents dans le matériau absorbent de l'énergie et sont promus vers des niveaux d'énergie plus élevés. Ces électrons excités restent dans cet état pendant un certain laps de temps, puis reviennent à leur état fondamental en émettant de l'énergie sous forme de photons de lumière. Cette lumière émise a une énergie inférieure à celle de l'excitation ( $h\nu_{PL} < h\nu_{exc}$ ) et correspond à la photoluminescence. La figure ci-dessous (Figure II.12) représente le schéma de principe de ce phénomène.



**Figure II.12.** Représentation schématique du principe de la photoluminescence [48].

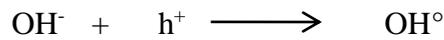
Dans notre étude, l'analyse de photoluminescence a été effectuée sur des échantillons sous forme de poudre, à température ambiante, avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm et une vitesse de balayage de 200 nm/min. Le spectrophotomètre utilisé est de marque SHIMADZU RF-6000 (figure II.13).



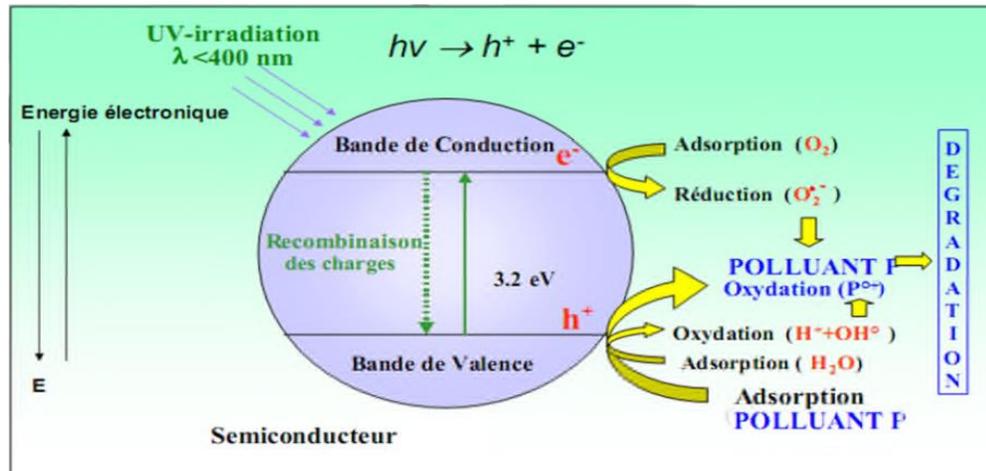
**Figure II.13.** Spectrophotomètre de luminescence.

### II.3 Photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation avancée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau [49]. Dans ce processus, les photons sont absorbés par un photocatalyseur, généralement dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide. La photocatalyse peut également être définie comme un ensemble de réactions photochimiques déclenchées par l'absorption de photons UV-visible par un photocatalyseur :



La Figure II.14 représente le mécanisme de dégradation photocatalytique.



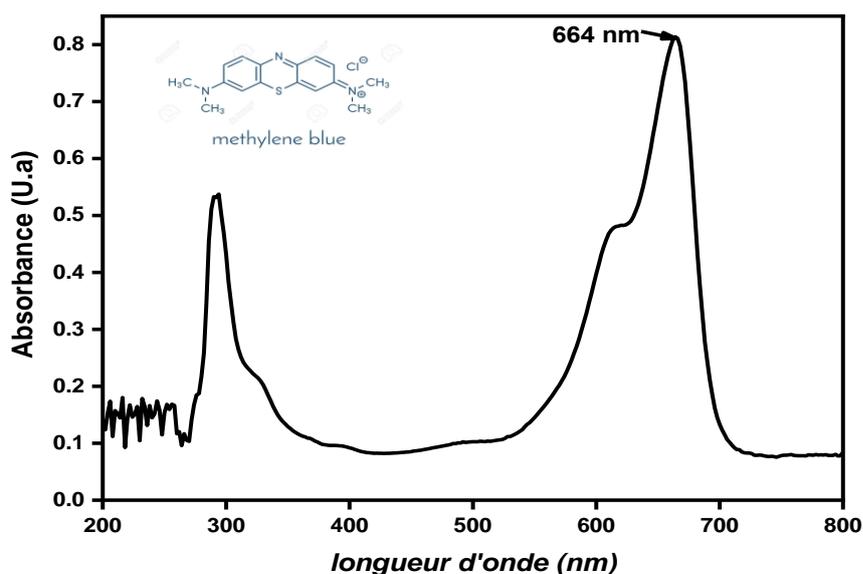
**Figure II.14.** Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique [50].

#### ❖ Préparation des solutions étalons

Afin d'évaluer la capacité photocatalytique des composés synthétisés nous avons utilisé le bleu de méthylène (BM) comme colorant. Ce dernier est un polluant organique dérivé de la phénothiazine. Il est à la fois un médicament et un colorant. Ce colorant est utilisé dans divers domaines et a été étudié dans nombreuses recherches antérieures [51,52].

#### ❖ Détermination de $\lambda_{\max}$

La longueur d'onde maximale a été mesurée en utilisant une solution de concentration de 10 mg/L de colorant bleu de méthylène. Le résultat obtenu était de 664 nm (voir Figure II.15).



**Figure II.15.** Détermination de la longueur d'onde maximale.

Dans un bécher de 125 ml, nous avons mélangé 100 ml de la solution mère colorée (BM) avec 0,1 g du catalyseur BaTiO<sub>3</sub> pur et BaTiO<sub>3</sub>:Ln (Ln = Er ; La et Nd) respectivement. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant toute la durée de l'expérience, qui a duré 6 heures 30 min, dans la chambre de la photocatalyse. Des prélèvements ainsi que des mesures d'absorptions sont effectuées chaque 30 min.

La préparation des solutions (catalyseur-colorant) a été réalisée la veille pour permettre l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre les phases (liquide-solide). Avant de mettre les solutions dans la chambre de la photocatalyse, nous avons effectué des mesures d'absorption.

Le dispositif utilisé pour l'étude photocatalytique est une cellule à doubles parois en PVC, dont l'intérieur est recouvert de papier aluminium pour éviter l'influence de la lumière naturelle. Nous avons une lampe UV qui émet entre 254 nm et 365 nm.

#### ❖ Courbe d'étalonnage

Pour la préparation de la solution mère de concentration initiale 10 mg/l (C<sub>0</sub>), nous avons utilisé une masse de 0,005 g de bleu de méthylène (BM) dans une fiole de 500 ml d'eau distillée et on la laisse sous agitation pendant 4 heures.

À partir de cette solution mère, nous avons préparé une série de solutions avec des concentrations de (0%; 1%; 1,5%; 2%; 2,5%; 3%) en effectuant des dilutions successives. La figure II.16 montre les différentes solutions après les dilutions.

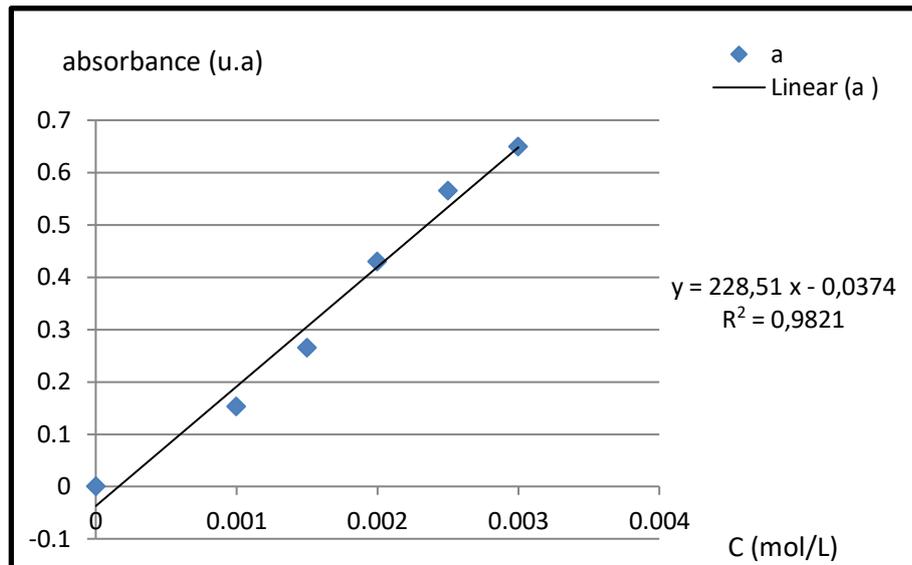


**Figure II. 16.** Différentes solutions après la dilution (BM).

Ensuite, ces solutions ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque GENESYS 10S UV-VIS (figure II.17) avec la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ . Nous avons établi une courbe d'étalonnage représentant la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration  $C$  des solutions, (voir figure II.18).



**Figure II. 17.** Spectrophotomètre UV-visible.



**Figure II. 18.** Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.

#### ❖ Détermination du taux d'élimination

Le taux de dégradation est donné par la relation [45] :

$$\text{Taux \%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale de la solution.

$C_t$  : concentration de la solution à l'instant (t).

#### ❖ Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de photo-dégradation

La cinétique de dégradation du colorant (MB) peut être décrite par l'équation classique de Langmuir-Hinshelwood [45] :

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_0} = -k t \quad (\text{II. 10})$$

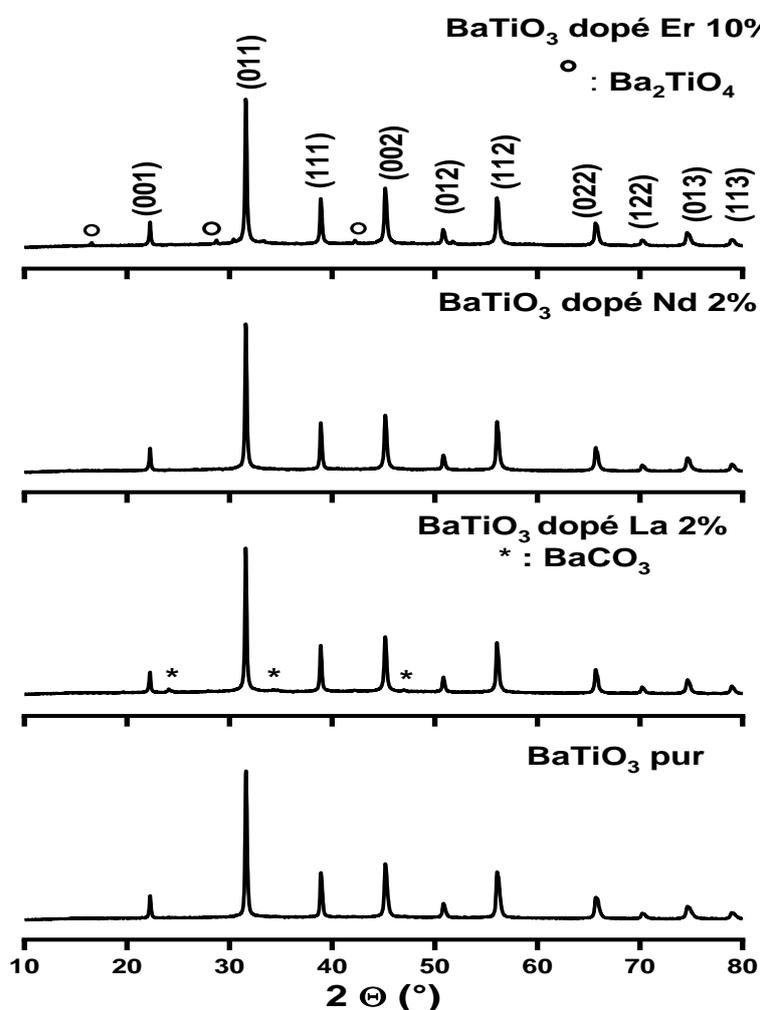
K : la constante du taux de dégradation

# **CHAPITRE III :**

## **Résultats et discussions**

### III.1 Analyses DRX

La figure III.1 illustre les diffractogrammes des poudres de  $\text{BaTiO}_3$  pur et  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  et  $\text{Er}$ ). L'analyse DRX montre que les matériaux synthétisés sont bien cristallisés. Les pics de diffraction situés aux  $2\Theta$  ( $^\circ$ ) : 22,257 ; 31,616 ; 38,934 ; 45,237 ; 50,899 ; 56,163 ; 65,805 ; 70,230 ; 74,759 et 78,958 sont caractéristiques de la phase  $\text{BaTiO}_3$  cubique et ils ont été indexés par la fiche JCPDS N° 96-150-7758. Ce qui prouve que les ions lanthanides se sont bien incorporés dans le réseau de la pérovskite. Le spectre BT:La montre des pics de très faible intensité, attribués au carbonate de baryum (fiche JCPDS N° 00-001-0506). De plus, l'analyse du matériau BT:Er présente aussi des pics de faibles intensités qu'on a indexés avec la phase intermédiaire  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  (fiche JCPDS N° 00-035-0813).



**Figure III.1.** Diffractogrammes des poudres BT pur et dopé élaborées par la méthode hydrothermale.

Les spectres DRX montrent un décalage vers la gauche des pics de diffraction de Ln-BT par rapport à ceux de BT. Ce déplacement est dû à la substitution de l'ion  $Ti^{4+}$  par les lanthanides [53, 54].

Le tableau III. 1 donne les paramètres de maille (a), le volume (V), la taille des cristallites (D) et la contrainte ( $\epsilon$ ) de nos matériaux. Ces valeurs ont été déterminées à partir des trois pics les plus intenses, (011), (002), (112).

Le calcul de Scherrer (équation II. 4 et III. 5) montre bien que la taille de nos particules est nanométrique. Une légère augmentation est observée pour les matériaux dopés par rapport à  $BaTiO_3$  pur.

La formule utilisée pour calculer le paramètre de la maille est :

$$d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{III. 1})$$

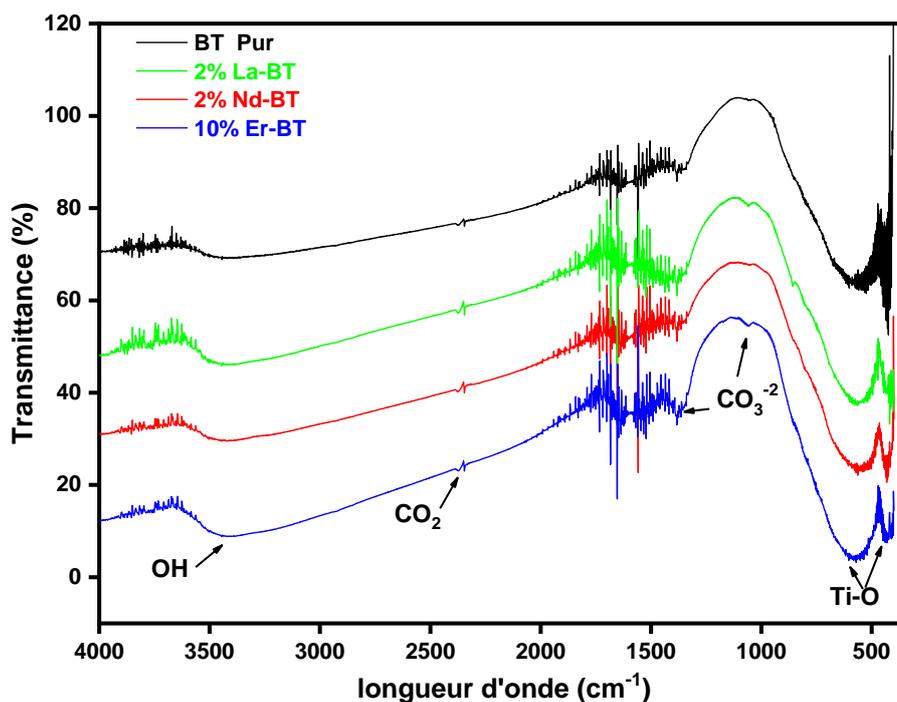
Le calcul du paramètre de maille confirme les observations faites sur les spectres. En effet, a augmenté très légèrement avec le dopage et le volume de la maille est pratiquement constant pour tous les échantillons. Ce résultat est relié avec la taille des différents ions. En effet on passe d'un rayon en coordinence 6, de 0,65 Å pour  $Ti^{4+}$  à 1,36 Å ; 1,27 Å et 0,89 Å pour  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  et  $Er^{3+}$  respectivement [55].

**Tableau III.1.** Caractéristiques cristallographiques des BT pur et dopé.

Les compositions	$BaTiO_3$ pur	2% La- $BaTiO_3$	2% Nd- $BaTiO_3$	10% Er- $BaTiO_3$
$a_{moy}$ (nm)	0,4006	0,4015	0,4013	0,4011
$V_{moy}$ (nm <sup>3</sup> )	0,0643	0,0647	0,0646	0,0645
$D_{moy}$ (nm)	19,87	22,03	21,28	22,68
$\epsilon_{moy}$ (%)	0,49	0,44	0,45	0,48

### III.2 Analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III.2 montre les spectres FTIR de  $BaTiO_3$  pur et  $BaTiO_3$  dopé (Er, La, Nd) de composition 10% pour Er et 2% pour La et Nd. Les spectres IR montrent une série de bandes de vibrations situées à : 433  $cm^{-1}$ , 554  $cm^{-1}$ , 1058  $cm^{-1}$ , 1381  $cm^{-1}$ , 2345  $cm^{-1}$  et 3442  $cm^{-1}$ .



**Figure III.2.** Spectres infrarouges de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.

La première bande, située à environ 433 cm<sup>-1</sup>, est associée aux vibrations métal-oxygène (Ti-O). La seconde bande (la bande très intense), observée à environ 554 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de Ti-O. Ces deux bandes sont caractéristiques de la liaison Ti-O de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>. Ceci confirme donc la formation de la céramique BaTiO<sub>3</sub> [36, 56].

Les pics d'absorption observés à 1058 cm<sup>-1</sup> et 1381 cm<sup>-1</sup> sont généralement attribués à l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans BaCO<sub>3</sub>. La présence de ce dernier dans l'échantillon a été observé aussi par l'analyse DRX [37, 57].

La bande d'absorption observée à 2345 cm<sup>-1</sup> avec une faible intensité, est généralement associée à la présence de dioxyde de carbone atmosphérique CO<sub>2</sub> adsorbé à la surface de l'échantillon [58].

Le pic IR centre autour de 3441 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration d'étirement du groupe hydroxyle (-OH) provenant de l'eau présente à la surface des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> [56]. La présence de ce pic est généralement attribuée à l'humidité de l'air environnant.

Les spectres IR du BT pur et dopé montrent des bandes similaires, ce qui suggère que le dopage n'a pas altéré les vibrations caractéristiques des liaisons dans la structure du titanate de

baryum. Les spectres obtenus et les bandes d'absorption observées sont en accord avec les précédemment rapportés dans la littérature [36, 56].

### III.3 Analyse par UV-visible

L'analyse par UV-visible a été faite sur poudres par la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à température ambiante. L'analyse a été faite dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm avec un spectrophotomètre de type EVOLUTION 220 à double faisceau.

Les figures III.3 et III.4 représentent les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) de BT pur, BT:Er et BT dopé La et Nd respectivement.

Pour le BaTiO<sub>3</sub> pur, le seuil d'absorption est observé sur les courbes autour de 400 nm. Selon plusieurs auteurs, l'écart de cette valeur par rapport à celle rapportée dans la littérature pour le BaTiO<sub>3</sub> massif (386 nm) est attribué à un effet de confinement quantique [59].

En revanche, on observe un décalage vers des longueurs d'onde plus faibles du seuil d'absorption pour les échantillons dopés. Ce déplacement vers le bleu, appelé blue Shift, est caractéristique de la diminution de la taille des particules. Ce résultat confirme ainsi l'analyse DRX. De plus, des bandes d'absorption supplémentaires apparaissent dans le domaine du visible (400-600 nm) sur les spectres Nd-BT et Er-BT. L'intensité et le nombre de ces bandes est plus importante dans le cas du dopage avec l'erbium qu'avec le néodyme. Ce phénomène est dû à l'existence de niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite.

#### L'énergie du gap

La bande interdite optique correspond à la largeur entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La détermination de la largeur de la bande interdite optique, également appelée énergie de gap ( $E_g$ ), est réalisée en utilisant la relation de Tauc (équation II. 8).

L'énergie du gap des nanoparticules est déterminée par l'intersection de la tangente de la partie droite de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des énergies ( $h\nu$ ), comme le montre la figure III.5.

Les valeurs trouvées montrent une légère augmentation de l'énergie de la bande interdite avec les dopages par rapport au BaTiO<sub>3</sub> pur. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [31, 60].

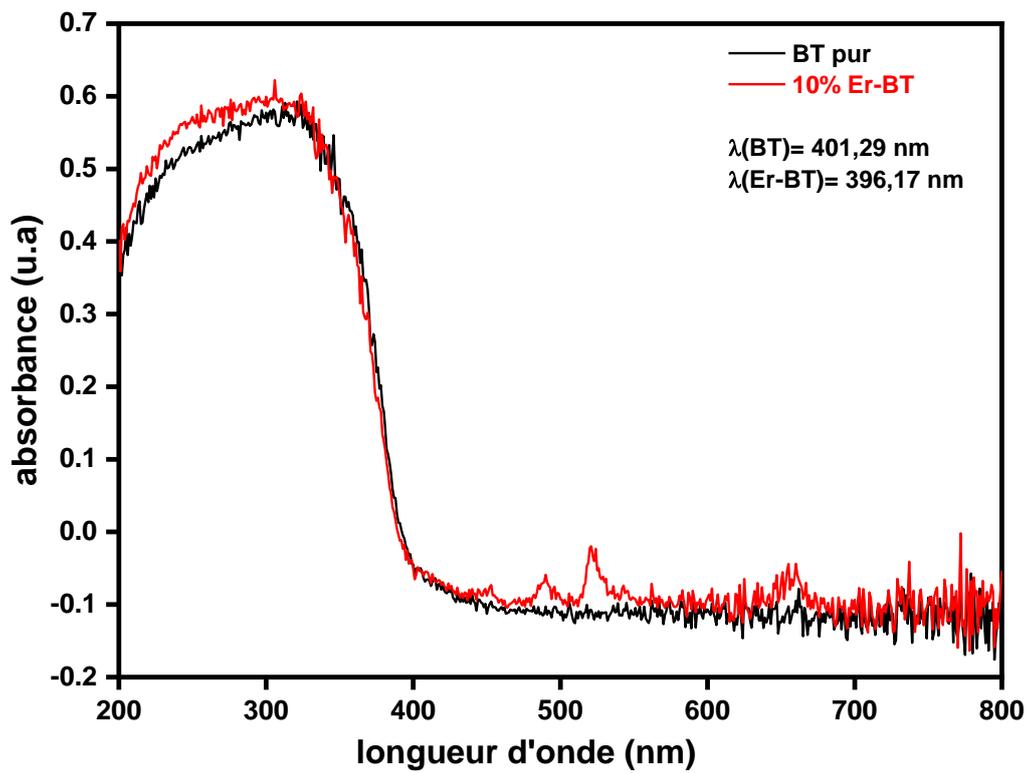


Figure III.3. Spectres d'absorptions de BT pur et dopé Er 10%.

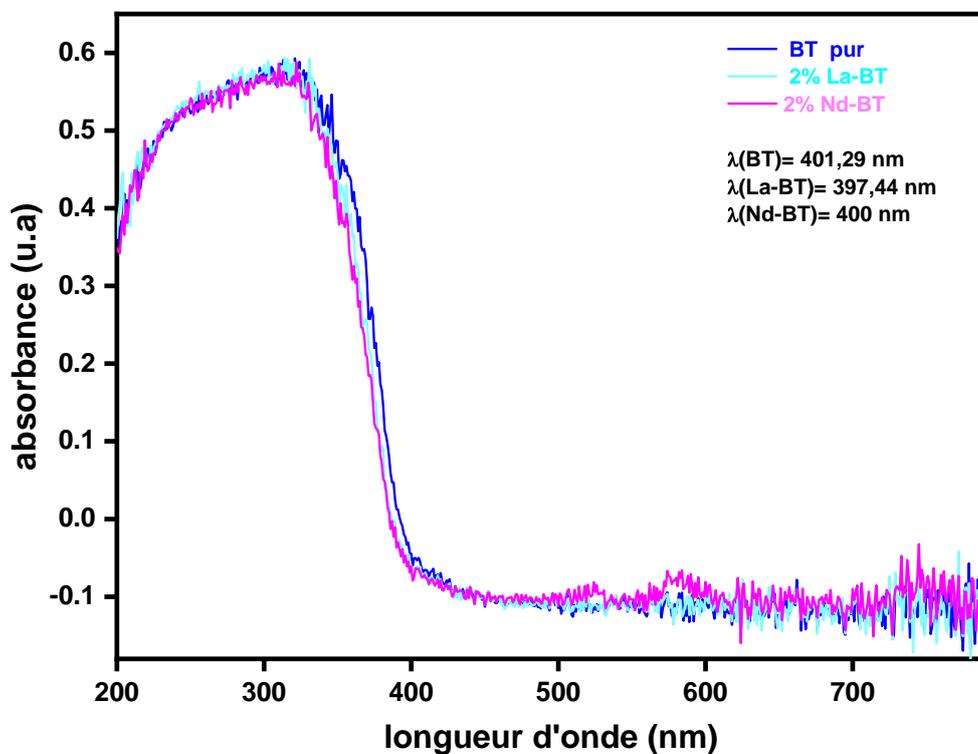
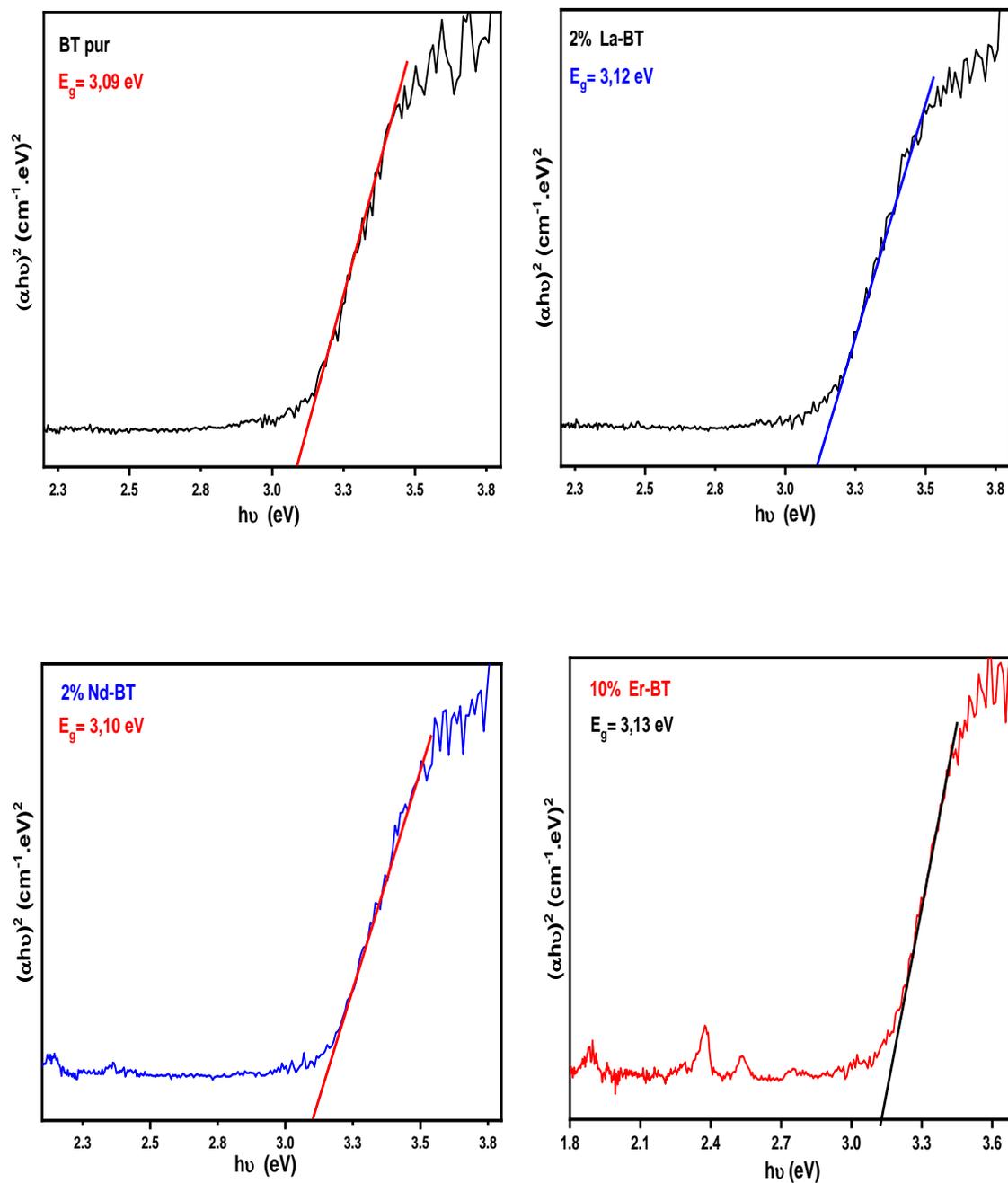


Figure III.4. Spectres d'absorptions de BT pur et dopé par 2% La, 2% Nd.



**Figure III.5.** Spectre des énergies du gap ( $E_g$ ) de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.

### III.4 Photoluminescence

La photoluminescence nous permet d'obtenir des informations sur les divers défauts présents dans un cristal. Parmi ces imperfections, les défauts de Schottky et de Frenkel sont les plus importants dans les solides, car ils résultent du déplacement des ions à l'intérieur de la structure cristalline.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée à température ambiante, avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. La figure III.6 montre l'apparition d'un pic très intense et fin à 388 nm (3,20 eV). De part et d'autre de ce dernier, on a des pics d'intensité très faibles, à 378 nm ; 466 nm et 540 qui correspondent respectivement aux énergies 3,28 eV ; 2,66 eV et 2,30. Ces pics d'émissions apparaissent aux mêmes longueurs d'ondes pour les différents systèmes, par conséquent, le dopage n'affecte pas les propriétés photoluminescentes. Les intensités des pics sont différentes suivant le dopant. Ainsi, le pic le plus intense apparaît pour Er-BT.

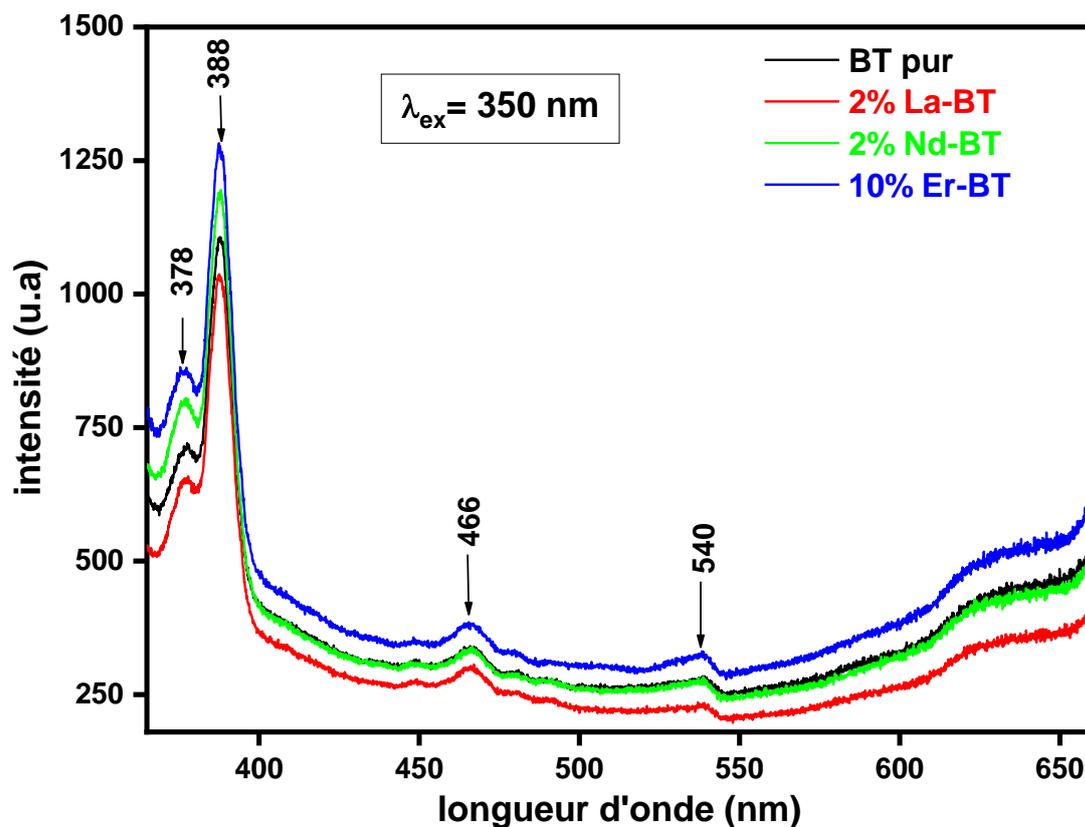
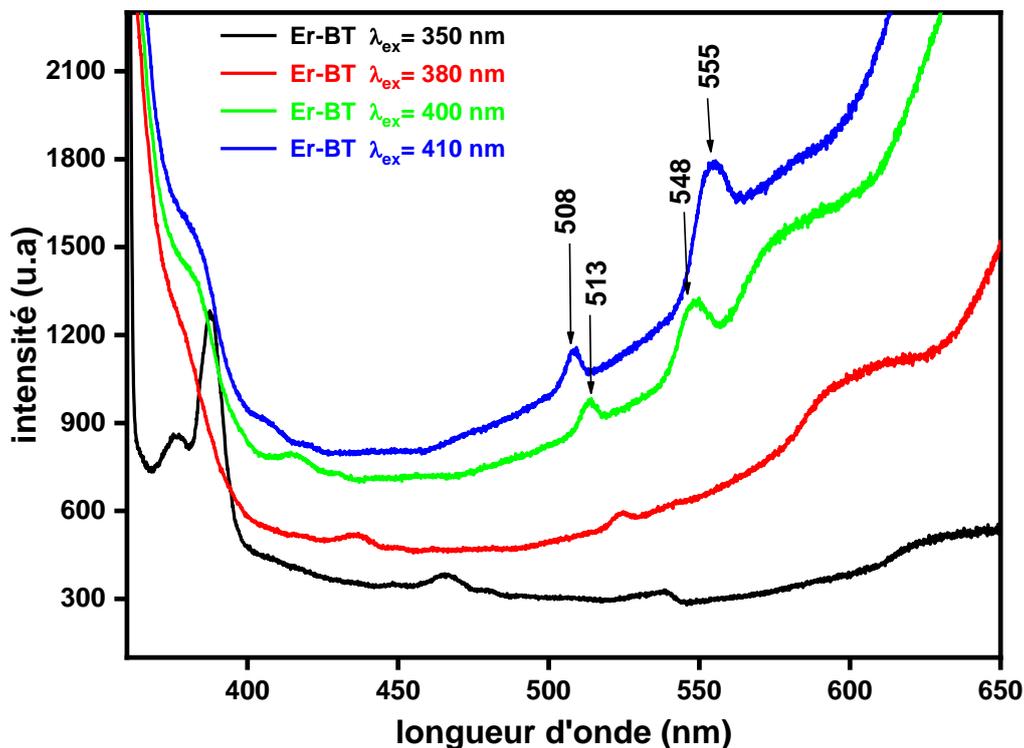
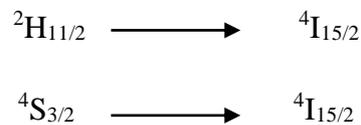


Figure III.6. Spectres photoluminescence à 350 nm de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.

Certains auteurs attribuent les émissions l'UV à la recombinaison entre les électrons de la bande de conduction (BC) et les trous de la bande de valence (BV). Ainsi, la bande 378 nm peut éventuellement correspondre à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) de BaTiO<sub>3</sub> massif [61]. Les émissions qui apparaissent dans le vert (visible) sont attribuées aux différents défauts existant au sein du cristal, comme les lacunes d'oxygène et les défauts de surface [61].

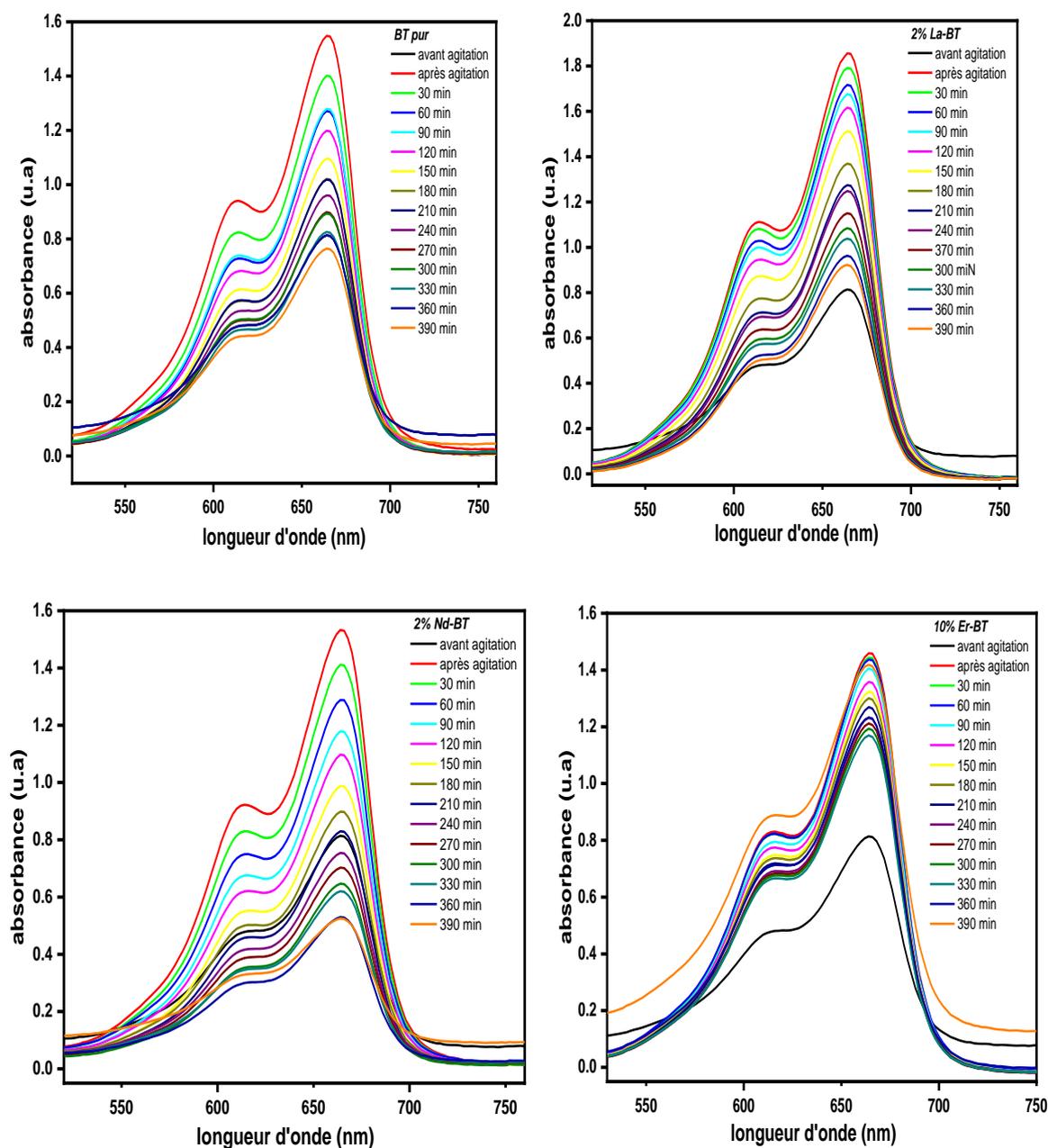
La figure III.7 représente les spectres PL de BT:Er effectués avec plusieurs longueurs d'onde d'excitation. Aux longueurs d'onde d'excitation 400 nm et 410, on voit apparaître sur les spectres, des pics caractéristiques de l'ion Er<sup>3+</sup>. Le premier à 508-513 nm et le deuxième à 548-555 nm. Ces bandes des émissions sont attribuées par certains auteurs [5,6] aux transitions :



**Figure III.7.** Différentes photoluminescences en fonction de la longueur d'onde de BaTiO<sub>3</sub> dopé Er 10%

### III.5 photocatalyse

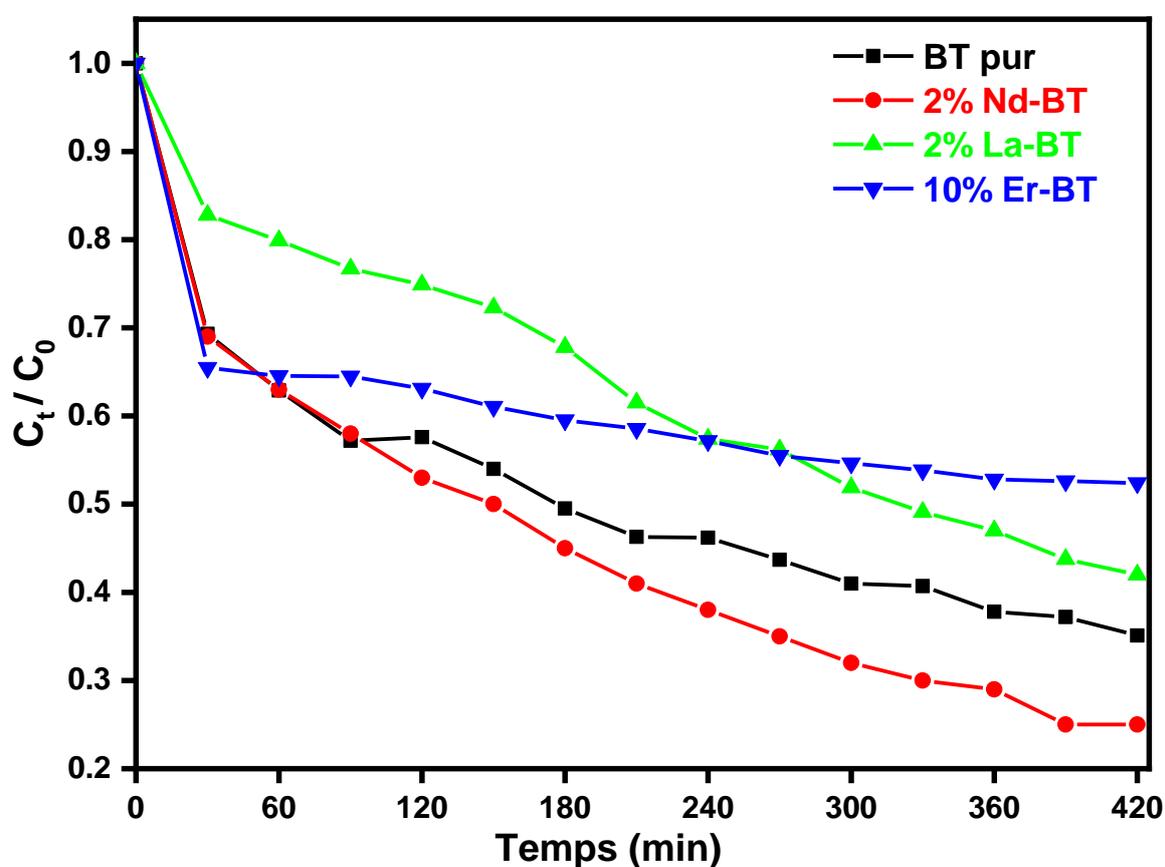
La Figure III.8 représente les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de dégradation du bleu de méthylène (BM) par les catalyseurs BT pur, BT:La, BT:Nd et BT:Er. Toutes les courbes ont le même profil mais on remarque une diminution plus au moins grande de l'absorbance en fonction du dopant. Ainsi, le colorant se dégrade plus rapidement dans le cas du dopage avec le néodyme et le lanthane.



**Figure III.8.** Spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant BM dégradé par les catalyseurs BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.

On observe aussi sur les courbes que l'absorbance avant agitation est plus faible que toutes les autres. Ceci s'explique par le fait que l'équilibre thermodynamique entre les phases (colorant-catalyseur) n'a pas encore été atteint.

La figure III.9 représente la variation de  $C_t/C_0$  en fonction du temps pour les poudres photocatalytiques BT pur et dopé. On voit que la dégradation du BM par les photocatalyseurs La-BT et Er-BT est assez faible par rapport à BT pur et Nd-BT. Tous les photocatalyseurs sauf La-BT atteignent un taux de dégradation de 30% au bout de 30 min. on observe aussi une dégradation très lente et pratiquement constante pour Er-BT.



**Figure III.9.** Variation de  $C_t/C_0$  en fonction de temps pour les poudres de photocatalyseurs.

Le tableau III.2 donne les taux de dégradation de bleu de méthylène. Le taux de dégradation est nettement amélioré dans le cas de dopage BT par Nd, puisque c'est ce dernier qui donne le meilleur taux de dégradation.

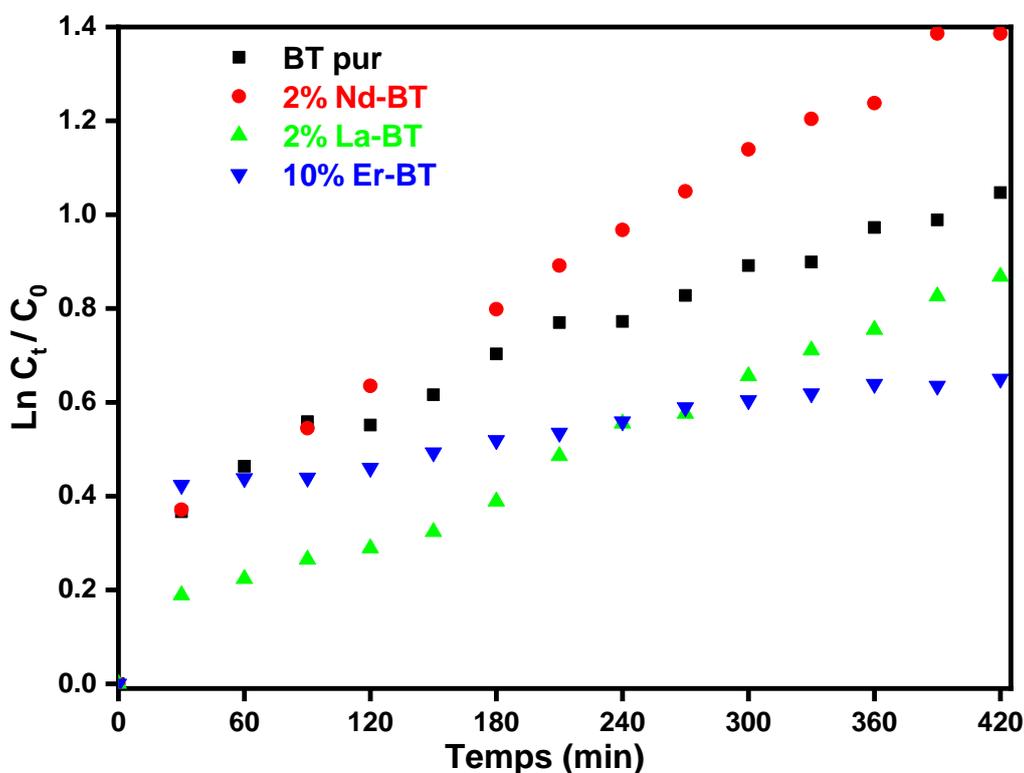
**Tableau III. 2.** Taux de dégradation de MB par les différents catalyseurs.

Les compositions	Taux de dégradation (%)
BT (0%)	65
La-BT (2%)	58
Nd-BT (2%)	75
Er-BT (10%)	48

La cinétique de réaction de la dégradation photocatalytique de BM est illustrée dans la figure III.10. Elle est exprimée selon l'équation classique de Langmuir-Hinshelwood suivante [60]:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (\text{III. 2})$$

Où :  $C_0$  est la concentration initiale (à  $t=0$ ),  $C_t$  est la concentration à différents temps d'irradiation,  $k$  est la constante du taux de dégradation et  $t$  est le temps.



**Figure III.10.** Cinétique de la dégradation du BM par les poudres de photocatalyseurs BT pur et dopé

D'après la figure III.10, la réaction de dégradation de BM suit une cinétique du premier ordre car la variation  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$  est linéaire.

Les valeurs calculées de la constante de vitesse du premier ordre  $k$  pour tous les échantillons sont données dans le tableau III.3. La constante de vitesse ( $k$ ) pour les systèmes BT pur et BT:Nd est plus élevée par rapport aux autres photocatalyseurs. Ces résultats montrent que le MB se dégrade plus rapidement en présence du matériau BT:Nd. Ces résultats confirment les valeurs trouvées pour les taux de dégradation (tableau III.4).

**Tableau III. 3.** Constante de vitesse  $k$  pour  $\text{BaTiO}_3$  pur et dopé.

Catalyseurs	$K_{app} (\text{min}^{-1})$
BT (0%)	$1,866 * 10^{-3}$
La-BT (2%)	$1,773 * 10^{-3}$
Nd-BT (2%)	$2,682 * 10^{-3}$
Er-BT (10%)	$0,573 * 10^{-3}$

# **Conclusion**

L'objectif de notre mémoire est l'élaboration et la caractérisation optique, photocatalytique de la céramique BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé par différentes terres rares tels que : le lanthane, l'erbium et le néodyme. Nos matériaux ont été élaborés par la méthode hydrothermale en présence de deux à trois précurseurs et de l'eau dans des flacons en téflon. Notre choix s'est porté sur cette méthode à cause de la rapidité des réactions, la facilité de la mise en œuvre des manipulations (temps et température) et la pureté des produits obtenus.

Les poudres synthétisées par la méthode hydrothermale ont été caractérisées et analysées par diverses techniques de caractérisations structurale, optique et photocatalytique. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels, la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques telles que la transmittance et l'énergie du gap, la diffraction aux rayons X (DRX) pour déterminer les propriétés structurales, la photoluminescence pour déterminer la configuration des bandes d'énergie et leurs niveaux d'impureté. Enfin la photocatalyse qu'on a effectué nous a permis de suivre la dégradation d'un polluant qui est dans notre cas le colorant bleu de méthylène (BM) par les différents catalyseurs BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé.

Les résultats obtenus dans ce travail sont les suivants :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les ions lanthanides se sont bien incorporés dans le réseau de la pérovskite. En effet les phases obtenues sont pures et elles ont été indexées par isotypie avec la phase BaTiO<sub>3</sub> cubique. De plus, le calcul de Scherrer montre bien que la taille de nos particules est nanométrique.

L'analyse par la spectroscopie infrarouge (FTIR) des poudres a montré l'apparition des deux bandes de vibrations situées à : 433 cm<sup>-1</sup>, 554 cm<sup>-1</sup> et qui sont caractéristiques de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> dans la céramique BaTiO<sub>3</sub>.

L'analyse par la spectrophotométrie UV-visible a montré une forte absorption de l'échantillon BaTiO<sub>3</sub> dans le domaine UV autour de 405nm. Quant aux échantillons dopés, on a observé un déplacement des longueurs d'onde vers le bleu. Ceci est dû à la diminution des tailles des particules. Des bandes d'absorption supplémentaires dans le domaine visible sont observées sur les spectres BT:Nd et BT:Er. Les valeurs de

l'énergie de gap ont été déterminées graphiquement et sont : (3,09 eV), (3,10 eV), (3,12 eV) et (3,13eV). Respectivement de BaTiO<sub>3</sub> pur et BT-Ln (Ln= La, Nd, Er). Elles montrent une légère augmentation de l'E<sub>g</sub> avec le dopage par rapport au BaTiO<sub>3</sub> pur.

L'analyse par la photoluminescence a montré l'apparition des pics suivants : 378 nm, 466 nm et 540 nm. Le premier pic correspond à la largeur de la bande interdite (E<sub>g</sub>) de BaTiO<sub>3</sub> massif, les autres pics peuvent correspondre aux différents défauts existant au sein du cristal.

Enfin, l'étude de la dégradation photocatalytique du colorant méthylène bleu (MB) par les catalyseurs BaTiO<sub>3</sub> pur et BaTiO<sub>3</sub> dopé nous montre que tous les photocatalyseurs atteignent un taux de dégradation de 50%. Le meilleur résultat est obtenu pour le photocatalyseur Nd-BT vers 75% au bout de 6h et 30 min.

# **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] R. Sydam, M. Deepa, S. M. Shivaprasad, A. K. Srivastava, A WO<sub>3</sub>-poly(butyl viologen) layer-by-layer film/ruthenium purple film based electrochromic device switching by 1 volt application, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132 (2015) 148-161.
- [2] L. Guo, C. Zhong, J. Cao, Y. Hao, M. Lei, K. Bi, Q. Sun, Z. L. Wang, Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution by plasmonic and piezotronic effects based on periodic Al/BaTiO<sub>3</sub> heterostructures, *Nano Energy*, 62 (2019) 513-520.
- [3] L. Wang, N. O. Haugen, Z. Wu, X. Shu, Y. Jia, J. Ma, S. Yu, H. Li, Q. Chai, Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>@ZnO heterostructure nanofibers with enhanced pyroelectrically-driven-catalysis, *Ceramics International*, 45 (2019) 90-95.
- [4] H. Wang, B. Liu, X. Wang, Effects of dielectric thickness on energy storage properties of surface modified BaTiO<sub>3</sub> multilayer ceramic capacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 817 (2020) 152804.
- [5] L. V. Maneeshya, P. V. Thomas, K. Joy, Effects of site substitutions and concentration on the structural, optical and visible photoluminescence properties of Er doped BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Optical Materials*, 46 (2015) 304-309.
- [6] Y. Zhang, J. Hao, C. L. Mak, X. Wei, Effects of site substitutions and concentration on upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped perovskite titanate, *Opt. Express*, 19 (2011) 1824.
- [7] G. Lesoult, *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*, éd. Presses polytechniques et universitaires romandes (2010) Lausanne.
- [8] J. P. Bailon, J. M. Dorlot, *Des matériaux*, éd. Presses internationales polytechnique (2000) canada.
- [9] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, et J. Masounave, *Des matériaux*, éd. De l'école polytechnique (1986) Montréal.
- [10] B. Tarek, *Étude des céramiques diélectriques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Influence de différentes additions*, Thèse de doctorat (2017) Université des Frères Mentouri, Constantine 1.
- [11] H. Ernst, *Bois, ceramique, bijoux, cuir*, Exposition internationales des arts décoratifs et industriels modernes (1925) Paris.
- [12] [http://www.zpag.net/Tecnologies\\_Indistrielles/Materiaux\\_Generalite.htm](http://www.zpag.net/Tecnologies_Indistrielles/Materiaux_Generalite.htm).
- [13] S. Aftab, T. Nawaz, M. Bilal Tahir, Recent development in shape memory based perovskite materials for energy conversion and storage applications, *Int. J. of Energy Research*, 45 (2021) 1-14.
- [14] X. G. Zhao, D. Yang, J. C. Ren, Y. Sun, Z. Xiao, L. Zhang, Rational Design of Halide Double Perovskites for Optoelectronic Applications, *Joule*, 2 (2018) 1662-1673.

- [15] M. Ganguly, S. K. Rout, T. P. Sinha, S.K. Sharma, H. Y. Park, C. W. Ahn, I. W. Kim, Characterization and Rietveld Refinement of A-site deficient Lanthanum doped Barium Titanate, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 473-484.
- [16] F. Aissat, Synthèse caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite, Thèse de doctorat (2019), USTHB, Alger.
- [17] S. Paul, D. Kumar, Manokamna, Gaagandeeep, Barium titanate as a ferroelectric and piezoelectric ceramics, *Journal of Biosphere*, 2(1) (2013) 55-58.
- [18] H. D. Megaw, Crystal structure of barium titanate, *Nature*, 155 (1945) 484-485.
- [19] R. H. Buttner, E. N. Maslen, Structural parameters and electron difference density in BaTiO<sub>3</sub>, *Acta Struct.*, 48 (1992) 764-769.
- [20] D. Talantikite, Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO<sub>3</sub> : A=Ca, Sr, Ba, Thèse de doctorat (2008) USTHB, Alger.
- [21] H. Kaddoussi, Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>(Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>)<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de doctorat (2016) Université de Picardie Jules Verne.
- [22] H. Bakhti, Caractérisation diélectrique d'un mélange de Titanate et d'oxyde (Résine époxyde, BaTiO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O) fritté en fonction de la fréquence, Thèse de doctorat (2018) Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [23] V. N. Reddy, K. C. B. Naidu, T. Subbarao, Structural, optical and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Journal of ovonic Research*, 12 (2016) 185-191.
- [24] A. Ali, K. Park, A. Ullah, R. Huh, Y. S. Kim, Ferroelectric enhancement of La-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films using SrTiO<sub>3</sub> buffer layer, *Thin Solid Films*, 551 (2014) 127-130.
- [25] H. Wang, B. Liu, X. Wang, Effects of dielectric thickness on energy storage properties of surface modified BaTiO<sub>3</sub> multilayer ceramic capacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 817 (2020) 152804.
- [26] M. Fakhar-e-Alam, S. Saddique, N. Hossain, A. Shahzad, I. Ullah, A. Sohail, M. J. Khan, M. Saadullah, Synthesis, Characterization, and Application of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles for Anti-Cancer Activity, *Journal of Cluster* (2022) 1-11.
- [27] M. Jelínek, P. Vanek, Z. Tolde, E. Buixaderas, T. Kocourek, V. Studnicka, J. Drahekoupil, J. Petzelt, J. Remasa, M. Tyunina, PLD prepared bioactive BaTiO<sub>3</sub> films on TiNb implants, *Materials Science and Engineering C*, 70 (2017) 334-339.
- [28] S. Mallick, Z. Ahmad, K. W. Qadir, A. Rehman, R. A. Shakoore, F. Touati, S. Al-Muhtasebl, Effect of BaTiO<sub>3</sub> on the sensing properties of PVDF composite-based capacitive humidity sensors, *Ceramics International*, 46 (2020) 2949-2953.

- [29] R. P. Patil, C. Hiragond, G. H. Jain, P. Khanna, V. B. Gaikwad, P. V. More, La doped BaTiO<sub>3</sub> nanostructures for room temperature sensing of NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>: Focus on La concentration and sensing mechanism, *Vacuum*, 166 (2019) 37-44.
- [30] J. Lim, H. Jung, C. Baek, G. Hwang, J. Ryu, D. Yoon, J. Yoo, K. Park, J. Kim, All-inkjet-printed flexible piezoelectric generator made of solvent evaporation assisted BaTiO<sub>3</sub> hybrid material, *Nano Energy*, 41 (2017) 337-343.
- [31] B. Wang, K. Wei, F. Chen, Y. Wang, G. He, W. Li, J. Liu, Q. He, Effects of active species on degrading A-ring of tetracycline in the Z-scheme heterostructured core-shell La(OH)<sub>3</sub>@BaTiO<sub>3</sub> composition, *Journal of Alloys and Compounds*, 804 (2019) 100-110.
- [32] R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek, Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> obtained by sol-gel methods, *Materials Science-Poland*, 22 (2004) 219-225.
- [33] N. Viart, Méthodes d'élaboration de matériaux, GdR MICO, CNRS (2014) ILL Grenoble.
- [34] X. Wang, S. Liu, L. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, Influence of sintering time and donor concentration on the PTCR effect of La-doped BaTiO<sub>3</sub>-Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, *Ceramics International*, 44 (2018) S216-S219.
- [35] A. Muzaffar, M. Ahamed, K. Deshmukh, M. Faisal, Electromagnetic interference shielding properties of polyvinylchloride (PVC), barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) and nickel oxide (NiO) based nanocomposites, *Polymer Testing*, 77 (2019) 105925.
- [36] Ch. S. Devi, G. S. Kumar, G. Prasad, Spectroscopic and electrical studies on Nd<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> ions doped nano-sized BaTiO<sub>3</sub> ferroelectrics prepared by sol-gel method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 (2015) 366-372.
- [37] A. Garrido-Hernández, A. G. Murillo, F. C. Romo, A. C. Santiago, G. Chadeyron, A. M. Ramirez, S. Velumani, Structural studies of BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> and BaTiO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> powders synthesized by hydrothermal method, *Journal of Rare Earths*, 32 (2014) 1016-1021.
- [38] Q. Sun, Q. Gu, K. Zhu, R. Jin, J. Liu, J. Wang, J. Qiu, Crystalline Structure, Defect Chemistry and Room Temperature Colossal Permittivity of Nd-doped Barium Titanate, *Sci Rep*, 7 (2017) 42274.
- [39] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, ed. Wiley (2006), England.
- [40] J. J. Rousseau et A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie : cours et exercices corrigés, éd. Dunod (2007) Paris.
- [41] Mendham, Denney, Barnes, Thomas, Analyse chimique quantitative de Vogel, éd. de boeck, (2006) Bruxelles.
- [42] X. Bataille, Physique chimie spécialité termS, éd. (2012) Paris.
- [43] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat (2010) Université Paul Sabatier Toulouse III.

- [44] É. Biéumont, Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale, éd. de boeck (2008) Bruxelles.
- [45] D. Bhat, H. Bantawal, U. Shenoy, Rhodium doping augments photocatalytic activity of barium titanate: effect of electronic structure engineering, *Nanoscale Adv.*, 2 (2020) 5688-5698.
- [46] S. B. Jami, The physical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by rheotaxial growth and thermal oxidation method, *physical sci. Research International*, 2 (4) (2014) 62-67.
- [47] A. Djelloul, Étude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/ CIS, Thèse de doctorat (2017) USTOMB, Oran.
- [48] A. Yangui, Étude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de doctorat (2016) Université de Versailles ST-Quentin.
- [49] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. K-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A. Rincon, D. Robert, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *l'actualité chimique*, 308-309 (2007) 78-93.
- [50] B. Mohamed, Étude de l'activité photocatalytique des catalyseurs Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> synthétisés vis à-vis de la dégradation de l'orange II et du phénol, Thèse de doctorat (2018) université Djillali Liabes.
- [51] M. Loukili, G. Sbai, K. Oukili, Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [ Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue, *International Journal of Innovation and App. Studies*, 16 (2016) 272-279.
- [52] K. Kifuani, A. Mayeko, P. Vesituluta, B. Lopaka, G. Bakambo, B. Mavinga, J. Lunguya, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin, *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 12 (1) (2018) 558-575.
- [53] Y. Lou, Y. Chen, C. Liu, P. Chen, R. Jia, X. Liu, L. Yang, J. Li, N. Dai, Temperature induced modulation of near-infrared photoluminescence in BaTiO<sub>3</sub> : Er, *Journal of Luminescence*, 223 (2020) 117220.
- [54] M. Vega, S. Fuentes, I. R. Martín, J. Llanos, Up-conversion photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup> under excitation at 1500 nm, *Materials Research Bulletin*, 86 (2017) 95-100.
- [55] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, 32 (1976) 751-767.
- [56] S. Utara, S. Hunpratub, Ultrasonic assisted synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles at 25 °C and atmospheric pressure, *Ultrasonics Sonochemistry*, 41 (2018) 441-448.

- [57] S. Goel, A. Tyagi, A. Garg, S. Kumar, H. Baskey, R. Gupta, S. Tyagi, Microwave absorption study of composites based on CQD@BaTiO<sub>3</sub> core shell and BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 855 (2021) 157411.
- [58] G. D. Webler, M. J. M. Zapata, G. S. Maciel, A. Patra, J. M. Hickmann, M. A. R. C. Alencar, Influence of Impurities on the Luminescence of Er<sup>3+</sup> Doped BaTiO<sub>3</sub> Nanophosphors, *Journal of Nanomaterials*, 2014 (2014) 1-9.
- [59] Z. Fu, B. K. Moon, H. K. Yang, J. H. Jeong, Solvothermal Synthesis and Luminescent Properties of BaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> Nanocrystals, *J. Korean Phys. Soc.*, 51 (2007) 2036-2039.
- [60] H. Bantawal, D. Krishna Bhat, Hierarchical Porous BaTiO<sub>3</sub> Nano-Hexagons as A Visible Light Photocatalyst, *Int. J. Eng. Tech.*, 7 (4.5) (2018) 105-109.
- [61] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran, Synthesis and Characterization of cubic BaTiO<sub>3</sub> nanorods via facile hydrothermal method and their optical properties, *Dig. Jou. Of Nan. And Bio.* 5 (2010) 511-517

## ***Résumé***

Dans cette étude, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) a été préparé en le dopant avec différents lanthanides Ln (Ln = La, Nd, Er) afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés optiques et photocatalytiques de  $\text{BaTiO}_3$ . Les composés ont été synthétisés par la méthode hydrothermale. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les phases obtenues étaient pures et qu'elles présentaient une structure cubique isotypique avec la phase  $\text{BaTiO}_3$ . Les spectres FTIR ont permis d'observer les bandes de vibrations caractéristiques de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  et de confirmer ainsi la présence de  $\text{BaTiO}_3$ . Le gap optique a été déterminé par l'analyse UV-visible. L'analyse par photoluminescence a révélé que le premier pic correspondait à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) du  $\text{BaTiO}_3$  massif, tandis que les autres pics pouvaient correspondre à différents défauts présents dans le cristal. En ce qui concerne l'activité photocatalytique, tous les photocatalyseurs ont atteint un taux de dégradation de 50%. Le meilleur résultat a été obtenu avec le photocatalyseur Nd-BT.

## ***Abstract***

In this study, barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) was prepared by doping it with different lanthanides (Ln = La, Nd, Er) in order to study the effect of doping on the optical and photocatalytic properties of  $\text{BaTiO}_3$ . The compounds were synthesized by the hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the obtained phases were pure and exhibited a  $\text{BaTiO}_3$  cubic structure phase. FTIR spectra revealed the characteristic vibration bands of the  $\text{TiO}_6$  octahedron in the  $\text{BaTiO}_3$ . The optical gap was determined by UV-visible analysis. Photoluminescence analysis revealed that the first peak corresponded to the band gap ( $E_g$ ) of bulk  $\text{BaTiO}_3$ , while the other peaks could correspond to different defects present in the crystal. All the photocatalysts achieved a 50% degradation rate. The best result was obtained with the Nd-BT photocatalyst.