



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :.....

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat LMD en Chimie

Option : Chimie Inorganique

Thème :

**Élaboration et caractérisation
physico -chimique d'un matériau
céramique de type BNT modifié**

Présentée Par

Ouahab Zakaria

Soutenu le: 22 / 05 / 2025

Devant le jury composé de :

Mm MENASRA Hayet

Prof., Univ.Biskra

Président

Mm. BOUNAB Karima

Pr., Univ. Biskra

Rapportrice

Mm. NECIRA Zelikha

MCA, Univ. Biskra

Co-rapportrice

Mr HAMIZIOUI Louanes

MCA Univ. Msila

Examineur

Mm ABBA Malika

MCA Univ. Biskra

Examinatrice

Mr HACHANI Salah Eddine

MCB Univ. El-Oued

Invité

Remerciements

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude aux membres du jury qui ont supervisé la discussion de ma thèse de doctorat.

Je remercie particulièrement la professeure **Manasra Hayet**, qui est professeure à l'Université de Biskra, pour avoir présidé le jury de ma soutenance.

Je souhaite tout d'abord remercier et exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, M^{me} **Karima Bounab**, Professeur à l'Université de Biskra. Elle m'a accordé sa confiance tout au long de mes années de recherche et m'a permis de travailler sur un thème d'une grande pertinence.

Je souhaite également exprimer mes remerciements les plus sincères à M^{me} **Zelikha Necira**, Professeur chargé de cours à l'Université de Biskra, pour son soutien constant, ses critiques constructives et sa contribution au bon déroulement de ce travail.

Je remercie également le professeur **Hamzioui Louanes** qui est professeur à l'Université de M'sila, et qui a participé en tant que membre du jury pour ce travail de recherche.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à la professeure **Abba Malika**, professeure à l'Université de Biskra, pour avoir discuté cette thèse.

Nous tenons également à remercier le professeur **Hachani Salah Eddine** pour avoir accepté notre invitation à assister à cette soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements et ma gratitude à mes collègues qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à l'âme de mon père, de ma mère, de mes frères et sœurs, ainsi qu'à leurs enfants. Je le dédie également à mes amis et à mes proches.

Abstract:

This study investigates the synthesis and effects of Mg doping on the structural, physical, morphological, dielectric, and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ BNT-type ceramics, abbreviated as NBTZZN-xMg, with x varying from 0.00 to 0.08. These ceramics were prepared using the molten salts method. X-ray diffraction results confirmed that the samples crystallized in a cubic perovskite structure with the Pm-3m space group, along with a minor amount of pyrochlore-type secondary phase. Scanning electron microscope (SEM) observations revealed that the microstructure of the samples sintered at 1150 °C consists of cubic grains of varying sizes. It was found that the average grain size was reduced after the adding of different percentages of doping leading to semiconductor behavior. Dielectric measurements indicated that Mg doping Give values of relative dielectric permittivity's ranging between 3000 and 240, and values of electrical conductivity ranging between 2×10^{-5} and $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: BNT, ceramic, perovskite, Dielectric, DRX, SEM, Molten Salt.

Résumé:

Cette étude examine la synthèse et les effets du dopage au magnésium sur les propriétés structurales, physiques, morphologiques, diélectriques et électriques des céramiques de type BNT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$, abrégées BNTZZN-xMg, avec x variant de 0,00 à 0,08. Ces céramiques ont été préparées par la méthode des sels fondus. Les résultats de diffraction des rayons X ont confirmé que les échantillons cristallisaient dans une structure pérovskite cubique avec un groupe d'espace Pm-3m, ainsi qu'une quantité mineure de phase secondaire de type pyrochlore. Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé que la microstructure des échantillons frittés à 1 150 °C est constituée de grains cubiques de différentes tailles. La taille moyenne des grains est réduite après l'ajout des différents pourcentages du dopant celui qui tend à un comportement semiconducteur. Les mesures diélectriques ont indiqué que le dopage au magnésium donne des valeurs de permittivités diélectriques relatives se situent entre 3000 et 240, et des valeurs de conductivité électrique varient entre $2,10^{-5}$ et $5,10^{-5}$ S.cm⁻¹.

Mots clés : **BNT, céramique, Pérovskite, Diélectrique, DRX, MEB, Sel fondu.**

ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير ودراسة تأثير عنصر المغنيزيوم على الخصائص البنيوية الفيزيائية المورفولوجية الكهربائية $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ BNT، والعازلة لمواد سيراميكية من نوع BNTZZN-xMg . تم اختصار اسمها إلى BNTZZN-xMg حيث تتراوح قيمة x بين 0,00 و 0,08. تم تحضير هذه السيراميك باستخدام طريقة الأملاح المنصهرة، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن العينات تتبلور في بنية بلورية مكعبة من نوع بيروفسكايت، مع وجود كمية من طور ثانوي من نوع بيروكلور. وكشفت صور المجهر الإلكتروني الماسح أن البنية المجهرية للعينات التي تم تلييدها عند درجة حرارة 1150 درجة مئوية تتكون من حبيبات مكعبة بأحجام مختلفة. وقد لوحظ انخفاض في حجم الحبيبات. وقد لوحظ انخفاض في متوسط حجم الحبيبات مع زيادة نسبة المغنيزيوم المضاف. مما يؤدي إلى سلوك شبه موصل. وأظهرت القياسات الكهربائية أن لثوابت العزل النسبية تتراوح بين 3000 و 240، وقيمًا للتوصيلية الكهربائية تتراوح بين 10×10^{-5} و 5×10^{-5} إضافة المغنيزيوم أعطى قيمًا - S.cm^{-1}

الكلمات المفتاحية: BNT سيراميك، بيروفسكايت، العازلة، DRX، MEB، والملح المنصهر.

Sommaire

Remercîments et dédicaces	i
Abstract	ii
Resumé	iii
المخلص	iv
Sommaire	
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	viii
Introduction générale	2
Chapitre I: Généralités sur les matériaux céramiques d'oxydes mixtes (Bi_{0,5} Na_{0,5})TiO₃	
I.1.Introduction	6
I.2propriétés Fondamentales des céramiques(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃	6
I.2.1.Historique des céramiques BNT	8
I.2.2. Structure cristalline et phases du BNT	9
I. 2.3. Propriétés physiques des matériaux BNT	11
I.2.3.1. Rôle du titane (Ti) dans la structure et les propriétés des matériaux BNT	12
I.3. Optimisation des Propriétés du (Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ par Dopage	12
I.3.1.Dopage avec des Terres Rares : Amélioration des Propriétés Ferroélectriques	12
I.3.2. Dopage avec des Métaux de Transition : Multifonctionnalité et Propriétés Magnétoélectriques	13
I.3.3.Dopage avec le Zirconium (Zr) : Stabilité à Haute Température	13
I.3.4.Dopage avec le Zinc (Zn) et le Niobium (Nb) : Solutions Solides pour la Conversion d'Énergie	13
I.3.5.Dopage avec le Magnésium (Mg) : Effets sur la Densité et la Stabilité Structurale	14
I.3.6.Techniques de synthèse du BNT dopés (synthèse sol-gel, hydrothermale, etc.)	15
I. 4. Nanostructuration du BNT ((Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃)	15
I.4.1 Avantages de la réduction à l'échelle nanométrique	15
I.5. Applications Industrielles du ((Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ Dopé	16
I. 5.1 Utilisation dans les dispositifs piézoélectriques	16
I.5.2.Utilisations dans l'industrie électronique et médicale	18
I.6. Défis et Perspectives des BNT	19
I.7. Conclusion	20
Références	21
Chapitre II : Procédé de Synthèse et Méthodes de Caractérisation des Matériaux BNTZZN-x% Mg	
II.1.Introduction	31
II.2. Matériaux et réactifs de synthèse du BNTZZN-x%Mg	32

II.2.1. Choix des matériaux de base dans BNTZZN-x%Mg	33
II.2.2. Choix des dopants dans BNTZZN-x%Mg	34
II.3. Techniques de Synthèse des Compositions BNTZZN-x%Mg	35
II.3.1. Synthèse par méthode des sels fondus (Molten Salt synthesis (MSS))	35
II.3.1.1. Etapes de la synthèse MSS	35
II.3.2. Optimisation des paramètres de synthèse	37
II.4. Méthodes de caractérisation	38
II.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	38
II.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	40
II.4.3. Spectroscopie infrarouge	45
II.4.4. Mesure des grandeurs diélectriques	46
II.4.4.1. Mesure de la constante diélectrique	46
II.4.4.2. Mesure de l'angle de perte $\tan \delta$ (facteur de dissipation)	47
II.4.4.3. Conductivité	48
II.5. Conclusion	48
Références	49

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de BNTZZN-x% Mg

III.1. Introduction	54
III.2. Travaux antérieurs	54
III.3. Elaboration et caractérisation de BNTZZN-xMg	56
III.4. Caractérisation morphologique des matériaux BNTZZN-x%Mg élaborés	57
III.4.1. Masse volumique (ρ) ou densité (d)	57
III.4.2. Caractérisation microstructurale par MEB	60
III.5. Caractérisation structurale des matériaux BNTZZN-x%Mg par DRX	63
III.5.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	65
III.5.2 Taille des cristallites	66
III.6. Caractérisation des matériaux BNTZZN-x%Mg par FTIR	69
III.7. Conclusion	70
Références	72

Chapitre IV : Caractérisations diélectriques de BNTZZN-x%Mg

VI. 1. Introduction	73
VI.2. Travaux antérieurs	73
VI.3. Caractéristiques électriques du nouveau composé BNTZZN-x%Mg	74
IV.3.1. Permittivité diélectrique	74
IV.3.2. Perte diélectrique	79
IV.3.3. Conductivité	82

VI.4. Conclusion	85
Références	87
Conclusion générale	95

Liste des figures

Figure I.1	Microstructure typique d'une surface céramique	7
Figure I.2	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .	8
Figure I.3	Structure pérovskite cubique du BNT	9
Figure I.4	Les structures cristallines du BNT avec (a) une symétrie cristalline rhomboédrique avec le groupe d'espace (R3c), (b) une symétrie cubique (Pm-3m), (c) une symétrie tétragonale (P4mm), et (d) une structure pyrochlore du $Bi_2 Ti_2 O_7$.	10
Figure I.5	Chronologie de divers matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie.	18
Figure II.1	Le processus de synthèse des céramiques BNT par la méthode des sels fondus	35
Figure II.2	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	39
Figure II.3	Diffractomètre de type Miniflex600.	41
Figure II.4	Schéma de principe du fonctionnement de MEB.	43
Figure II.5	Microscope électronique à balayage de type BRUKER.	43
Figure II.6	Pulvérisateur cathodique.	44
Figure II.7	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.	47
Figure II.8	Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.	48
Figure III.1	Variations de densité des céramiques en fonction de température de frittage BNTZZN-xMg.	58
Figure III.2	Clichés MEB avec Histogrammes des compositions céramiques BNTZZN-x%Mg montrant la taille moyenne des grains.	61
Figure III.3	Phase pyrochlore dans la micrographie de BNTZZN-x%Mg.	62
Figure III.4	Diffractogramme RX des composés BNTZZN-x%Mg après la calcination à 900°C	63

Figure III.5	Diffractogrammes RX des composés BNTZZN-x%Mg frittées à 1150°C.	64
Figure III.6	Evolution de taille des cristallites des BNTZZN-%xMg calculée par D.S et W.H.	66
Figure III.7	Spectres FTIR de BNTZZN-x%Mg après la calcination à 900°C.	67
Figure IV.1	Evolution de la constante diélectrique pour les compositions de BNTZZN-x%Mg %Mg en fonction de la température et la fréquence.	77
Figure IV.2	L'évolution de perte diélectrique pour toutes les compositions de BNTZZN-x%Mg Mg en fonction de la température et la fréquence.	80
Figure VI.3	Evolution de la conductivité en fonction de température pour toutes les compositions BNTZZN-x%Mg %Mg.	82

Liste des tableaux

Tableau II.1	Composition, désignation, formule chimique et facteur de tolérance des différentes compositions.	32
Tableau III.1	Caractéristiques des produits de départ.	56
Tableau III.2	Evolution de la densité expérimentale, densité théorique, la porosité et taux de densification en fonction du taux de dopage par Magnésium	59
Tableau III.3	Taille des grains les différentes compositions étudiées.	62
Tableau III.4	Les paramètres de maille des céramiques BNTZZN-x%Mg.	64
Tableau III.5	Les valeurs des tailles des cristallites des céramiques BNTZZN-x%Mg.	66
Tableau IV.2	Les valeurs de constante diélectrique maximale et la température de Curie pour BNTZZN-x %Mg.	78
Tableau IV.3	Les valeurs de perte diélectrique pour BNTZZN-xMg.	82

Liste des abréviations et des symboles

BNT	oxyde de titanate et de Bismuth de sodium
MEB	Microscope électronique à balayage
PZT	Titano-zirconate du plomb
T _c	Température de Curie
T _m	Température maximale qui correspond à une permittivité maximale
e	Épaisseur
ϵ_r	permittivité
σ	conductivité électrique
δ	L'angle de pert diélectrique
Å	Angström
D.S	Debye Sherrer
W.H	Williamson Hall-plot
t	Facteur de tolérance
SF	sel Fondu
MMS	Méthode de Molten Salt
C	Capacité d'un condensateur diélectrique
C ₀	Capacité d'un condensateur sans diélectrique
ϵ_0	permittivité du vide
S	Surface d'une pastille
E _a	Énergie d'activation
R _p	Résistance mesurée(Farad)

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis les années 1950, les céramiques piézoélectriques à base de zircono-titanate de plomb, connues sous la formule $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), ont fait l'objet de recherches approfondies et ont trouvé des applications industrielles variées, telles que les transducteurs, les capteurs et les moteurs à ultrasons, en raison de leurs remarquables propriétés électromécaniques [1, 2]. Cependant, avec le temps, la prise de conscience des impacts sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation de matériaux toxiques, comme le plomb, a incité les gouvernements et les organismes de réglementation à adopter des législations strictes, d'abord au Japon, puis en Europe, en Chine et aux États-Unis, afin de restreindre l'usage de ces substances [2-5].

Cette réglementation a poussé de nombreux laboratoires à travers le monde à se tourner vers la recherche de solutions alternatives exemptes de plomb, tout en préservant des propriétés électromécaniques comparables à celles des matériaux conventionnels comme le PZT [6, 7]. Parmi ces solutions, les ferroélectriques de type pérovskite (ABO_3), tels que le BaTiO_3 (BT), le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT), le KNbO_3 et le NaTaO_3 , sont devenus des candidats prometteurs, car ils présentent des propriétés piézoélectriques intéressantes et ne contiennent pas de plomb. Toutefois, ces céramiques posent certains défis, notamment des températures de Curie relativement basses, des difficultés lors des traitements de polarisation et parfois une densité relative insuffisante.

Parmi ces matériaux, le BNT ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) se distingue comme l'un des plus prometteurs grâce à sa température de Curie élevée ($T_c = 320^\circ\text{C}$) et ses propriétés ferroélectriques significatives, telles qu'une polarisation rémanente de $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $73 \text{ kV}/\text{cm}$ à température ambiante. Cependant, malgré ses propriétés intéressantes, le BNT présente certaines limitations pour des applications pratiques, notamment un champ coercitif élevé et des difficultés de polarisation [7]. De plus, le BNT subit deux transitions de phase : une phase antiferroélectrique en dessous de 200°C et une phase paraélectrique au-delà de 320°C . Afin de pallier ces limites, des recherches récentes se sont concentrées sur l'effet du dopage dans le BNT et sur l'exploration de solutions solides pour améliorer ses performances [8-10].

L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'impact du dopage au magnésium (Mg) dans la solution solide $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{0,1}\text{O}_3$, abrégée

BNTZZN-x%Mg. Ce travail se concentre sur l'évaluation des effets de cette substitution sur les propriétés structurales, morphologiques et électromécaniques du matériau. L'introduction de Mg^{2+} dans le site A de la structure pérovskite est envisagée comme un moyen de modifier les interactions cristallines et d'améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques du système étudié, dans le but de concevoir une céramique performante sans plomb.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre aborde les généralités concernant les céramiques piézoélectriques, avec une attention particulière portée aux matériaux sans plomb, tels que les céramiques à base de BNT, en mettant en lumière leurs propriétés structurales et physiques.
- Le deuxième chapitre décrit le procédé de synthèse de la poudre BNTZZN-x%Mg, en détaillant les techniques utilisées pour caractériser cette nouvelle composition. Parmi ces techniques figurent la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, des mesures diélectriques sont effectuées afin de caractériser les propriétés électriques du matériau.
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'effet du magnésium en tant qu'élément dopant dans le site A de la structure pérovskite. Cette partie met en avant l'influence de la substitution sur les caractéristiques morphologiques et structurales, en analysant les changements au niveau de la taille des grains, la densité relative, ainsi que les éventuelles modifications de la structure cristalline.
- Le quatrième chapitre interprète les résultats des analyses diélectriques obtenues, avec un focus sur les propriétés électriques, telles que la constante diélectrique, la température de Curie, la polarisation rémanente et le champ coercitif des échantillons dopés au magnésium. Ces résultats permettent de comprendre l'influence du dopage sur les performances globales du matériau et de discuter les perspectives d'applications industrielles des nouveaux composés.

Cette structure permet d'aborder de manière progressive les effets du dopage au magnésium sur le système BNTZZN, tout en fournissant une analyse complète des différentes propriétés du matériau étudié.

Références

- [1] A. Paul Blessington Selvadurai, V. Pazhnivelu, B. Vasanth, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, Investigation of structural and optical spectroscopy of 5% Pr doped (Bi_{0.5} Na_{0.5}) TiO₃ ferroelectric ceramics: Site depended study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 7655-7665.
- [2] Y.-J. Seo, J.-S. Park, W.-S. Lee, Chemical mechanical polishing of PZT thin films for FRAM applications, *Microelectronic engineering*, 83 (2006) 2238-2242.
- [3] G. Smolenskii, New ferroelectrics of complex composition. IV, *Soviet Physics-Solid State*, 2 (1961) 2651-2654.
- [4] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *Journal of electroceramics*, 19 (2007) 113-126.
- [5] H.-P. Kim, C.W. Ahn, Y. Hwang, H.-Y. Lee, W. Jo, Strategies of a potential importance, making lead-free piezoceramics truly alternative to PZTs, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54 (2017) 86-95.
- [6] G. Jones, P. Thomas, The tetragonal phase of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃—a new variant of the perovskite structure, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 56 (2000) 426-430.
- [7] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, H. Du, Dielectric and ferroelectric properties of (1– x) BaTiO₃–xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 33 (2007) 1041-1046.
- [8] K. Orlik, *Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif*, Université Polytechnique Hauts-de-France, 2019.
- [9] H. Nie, G. Wang, X. Dong, *New Bismuth Sodium Titanate Based Ceramics and Their Applications*, *Advanced Ceramic Materials*, (2021) 131.
- [10] L.K. Pradhan, R. Pandey, S. Kumar, S. Kumari, M. Kar, Evidence of compositional fluctuation induced relaxor antiferroelectric to antiferroelectric ordering in Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃–Bi_{0.5} K_{0.5} TiO₃ based lead free ferroelectric, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019) 9547-9557.

CHAPITRE I

Généralités sur les
matériaux céramiques
d'oxydes mixtes
 $(\text{Bi}_{0,5} \text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$

I.1. Introduction

Le titanate de sodium et de bismuth ($(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$), souvent abrégé sous l'acronyme BNT, est un matériau ferroélectrique qui a attiré l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés exceptionnelles dans le domaine de la conversion d'énergie, de la détection et des actionneurs piézoélectriques. Avec la nécessité croissante de développer des matériaux à haute performance et respectueux de l'environnement, le BNT, qui est sans plomb, a émergé comme une alternative prometteuse aux matériaux piézoélectriques traditionnels à base de plomb, tels que le PZT (zirconate titanate de plomb) [1-3].

Le dopage du BNT avec divers éléments a permis d'améliorer ses propriétés électriques et mécaniques, ce qui est essentiel pour son utilisation dans des dispositifs industriels. En effet, le dopage modifie la structure cristalline du matériau, entraînant ainsi une amélioration de ses performances sous diverses conditions opérationnelles [4, 5]. De plus, la nanostructuration du BNT, via des techniques de synthèse avancées, permet de moduler ses propriétés à l'échelle nanométrique, augmentant ainsi son efficacité dans des applications spécifiques telles que les capteurs et les actionneurs [6-8].

Dans ce chapitre, nous aborderons tout d'abord les propriétés fondamentales du BNT, avant de discuter des différents types de dopage et leurs effets sur les caractéristiques du matériau. Nous explorerons également les procédés de nanostructuration du BNT et leur impact sur ses performances, pour enfin examiner ses applications industrielles dans les domaines de l'électronique et de la médecine. Ce chapitre se conclura par une analyse des défis actuels et des perspectives pour le développement futur de ces matériaux innovants.

I.2. Propriétés Fondamentales des céramiques $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère [9]. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [10]. La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme c'est illustré en **Figure I.1**.

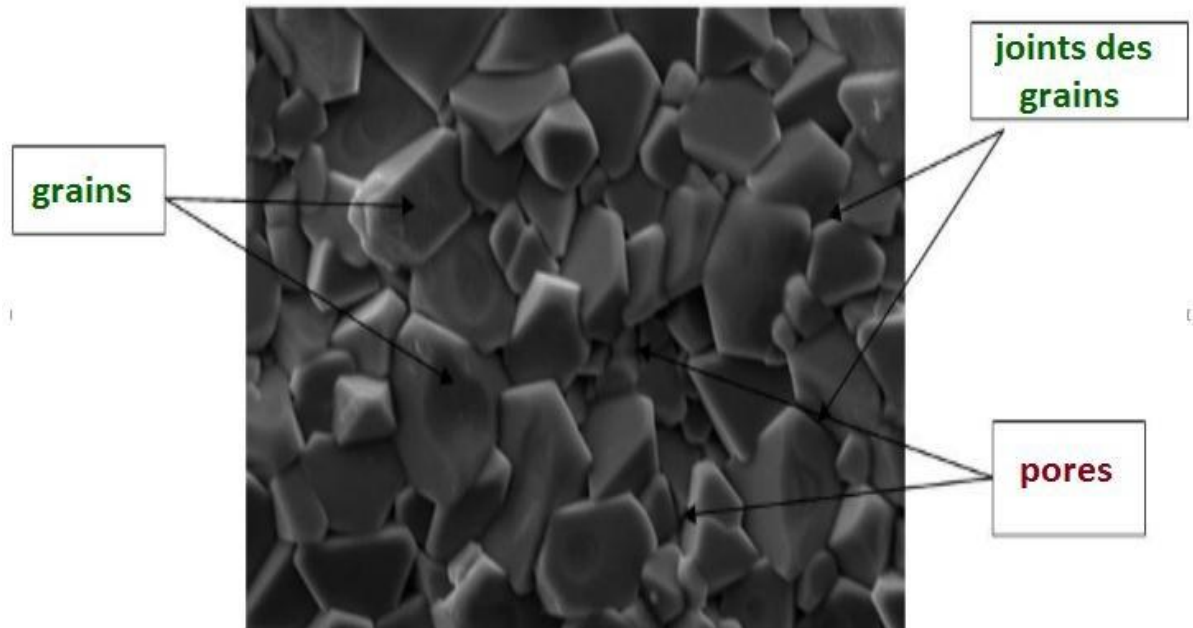


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique [10].

Les éléments qui composent les céramiques sont liés par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, formant ainsi des composés hétéropolaires. Dans les liaisons covalentes, les électrons sont partagés entre les constituants pour maintenir cette liaison, tandis que les liaisons ioniques impliquent un transfert d'électrons. Les liaisons covalentes, bien que fortes, présentent des forces interatomiques inférieures à celles des liaisons ioniques.

Les propriétés générales des céramiques qui découlent de ces liaisons sont les suivantes :

- ❖ Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- ❖ Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires [11].

Parmi les céramiques connues, les pérovskites de structure ABO_3 , où A et B représentent deux éléments atomiques, occupent une place importante [12]. La structure idéale de ces pérovskites est cubique et appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [13]. Elle se caractérise par l'association de gros cations A (qui peuvent être des alcalins, des alcalino-terreux ou des terres rares) et de cations B, plus petits (généralement des métaux de transition) [13]. Les cations A sont situés au centre des cavités formées par huit octaèdres d'oxygène, tandis que les cations B occupent le centre de chaque octaèdre d'oxygène (**Figure I.2**).

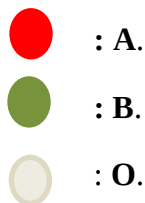
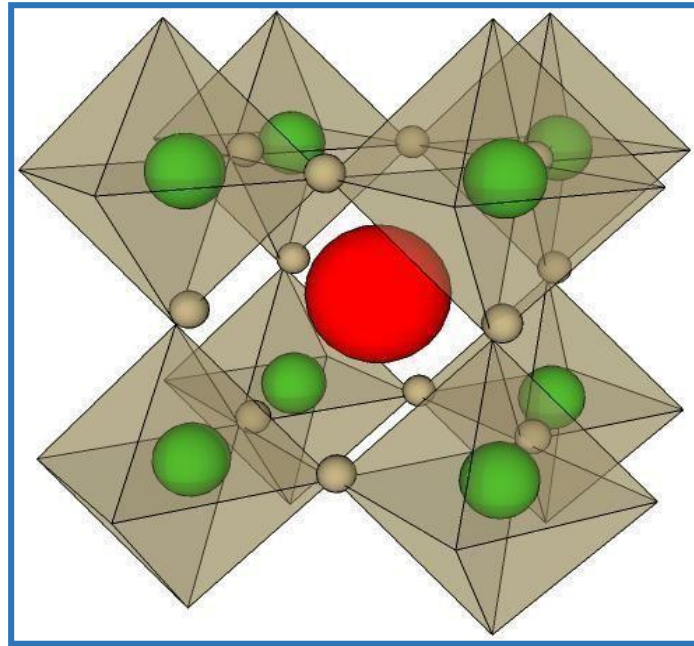


Figure I.2: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

I.2.1. Historique des céramiques BNT

Le titanate de bismuth et de sodium $((\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ ou BNT) fait partie des matériaux diélectriques sans plomb qui suscitent un intérêt croissant en raison des préoccupations environnementales liées à l'utilisation de composés au plomb. L'émergence du BNT remonte aux travaux pionniers d'une équipe soviétique en 1956, qui substitua les ions Pb^{2+} du PZT par des ions Bi^{3+} et Na^+ dans la structure pérovskite, donnant naissance à cette nouvelle classe de matériaux [14, 15].

Le BNT a été formellement identifié en 1960 par Smolensky et ses collaborateurs, montrant une structure perovskite à double substitution au niveau des sites A par des cations de valence différente, à savoir le sodium (Na^+) et le bismuth (Bi^{3+}), tandis que le titane (Ti^{4+}) occupe le site octaédrique B de la structure [16]. Dès 1961, ses propriétés ferroélectriques furent caractérisées, marquant son potentiel dans les applications piézoélectriques et diélectriques. Cependant, après une période de déclin d'intérêt entre 1962 et 1970, l'évolution des réglementations sur la toxicité du plomb a relancé les recherches sur le BNT, principalement en raison de son statut de matériau alternatif écologique sans plomb [17-19].

I.2.2. Structure cristalline et phases du BNT

Le titanate de sodium et de bismuth ($(\text{Bi}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$), ou BNT, présente une structure cristalline dérivée de la pérovskite ABO_3 (Figure I.3. selon J. Zvirgzds, et al. [19]).

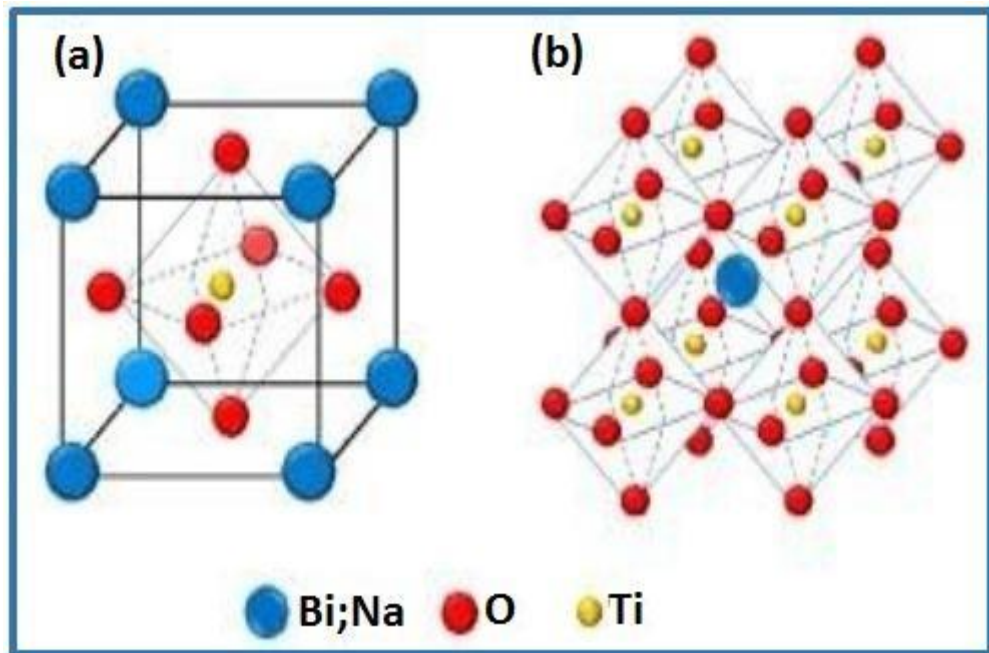


Figure I.3: Structure pérovskite cubique du BNT [19].

Comme de nombreux matériaux ferroélectriques, le BNT adopte une structure cubique ou pseudo-cubique à haute température et subit plusieurs transitions de phase lorsqu'il est refroidi [20, 21].

À température ambiante, la phase stable du BNT est de structure rhomboédrique, bien que des phases tétraogonales puissent également apparaître dans certaines conditions, notamment lors du dopage ou en fonction de la taille des particules [22, 23]. La structure de type pérovskite du BNT repose sur une interaction entre les ions de bismuth (Bi^{3+}) et de sodium (Na^+) dans les positions A du réseau, tandis que les ions de titane (Ti^{4+}) occupent les positions B. Les ions oxygène entourent le titane, formant des octaèdres TiO_6 , caractéristiques des matériaux à structure pérovskite [24].

La présence de deux types de cations à la position A, Bi^{3+} et Na^+ , confère au matériau une certaine complexité structurale et chimique, qui contribue à ses propriétés ferroélectriques uniques [25]. Les différences de taille ionique et de valence entre Bi^{3+} et Na^+ peuvent générer des distorsions locales dans le réseau cristallin, influençant directement les propriétés du matériau [8].

La Figure I.4 illustre les structures cristallines de BNT [26].

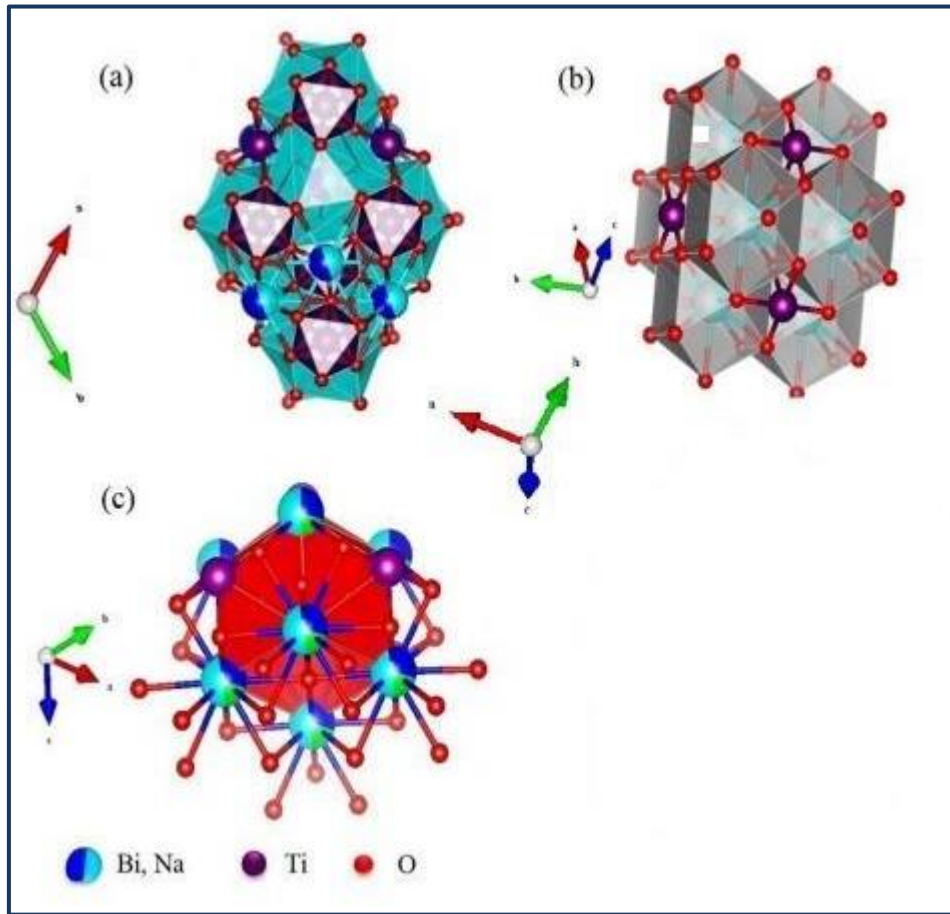


Figure I.4 : Les structures cristallines du BNT avec **(a)** une symétrie cristalline rhomboédrique avec le groupe d'espace **(R3c)**, **(b)** une symétrie cubique **(Pm-3m)**, **(c)** une symétrie tétragonale **(P4mm)** .

I. 2.3. Propriétés physiques des matériaux BNT

- ✓ Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ est largement étudié en raison de ses **propriétés ferroélectriques**. En tant que matériau ferroélectrique, il présente une polarisation spontanée réversible sous l'effet d'un champ électrique externe [27]. La polarisation résiduelle et la coercivité du BNT le rendent intéressant pour des applications dans les dispositifs de stockage d'énergie et les mémoires ferroélectriques [28].
- ✓ **Température de Curie (T_c)** : La température de Curie est la température à laquelle un matériau ferroélectrique perd sa polarisation spontanée. Pour le BNT, la T_c est un paramètre important qui peut être lié à ses propriétés ferroélectriques. Sa température de Curie est $T_c=320^\circ\text{C}$ (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation, correspondant à l'apparition d'une variété anti-ferroélectrique, est d'environ 230°C [29, 30][19].
- ✓ Les **propriétés diélectriques** du BNT sont également remarquables, avec un constant diélectrique relativement élevée, qui est affectée par la fréquence et la température. Le BNT présente une grande stabilité diélectrique sur une large gamme de températures, ce qui est essentiel pour les applications à haute performance, telles que les condensateurs et les dispositifs à haute fréquence [31, 32].
- ✓ Sur le plan **piézoélectrique**, le BNT affiche une bonne réponse, bien qu'il soit souvent considéré comme moins performant que les matériaux à base de plomb tels que le PZT (plomb-zirconate-titanate). Néanmoins, le BNT est attractif en raison de son caractère écologique (sans plomb), et son dopage avec des éléments tels que le lanthane ou le baryum améliore ses propriétés piézoélectriques. Cela le rend prometteur pour les capteurs, les actionneurs et les générateurs d'énergie piézoélectriques [33].
- ✓ le BNT pur présente une forte ferroélectricité avec une grande polarisation rémanente (**P_r**) de **$38\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$** . Cependant, il a un champ coercitif élevé (**E_c**) de **$73\ \text{kV}/\text{cm}$** , supérieur à la résistance habituelle à la rupture dans les céramiques polycristallines, et la conductivité pose également problème. Cela crée des difficultés lors du processus de polarisation, entraînant ainsi de faibles propriétés piézoélectriques [34].

I.2.3.1. Rôle du titane (Ti) dans la structure et les propriétés des matériaux BNT

Dans la structure du BNT, le titane (Ti^{4+}) joue un rôle crucial en formant des octaèdres TiO_6 . Ces octaèdres sont essentiels pour les propriétés ferroélectriques et diélectriques du matériau, car ils constituent la base de la distorsion du réseau cristallin qui génère la polarisation ferroélectrique [35]. Le Ti^{4+} est très stable dans ces octaèdres, et sa valence élevée permet de maintenir une forte interaction électrostatique avec les ions oxygène environnants, ce qui stabilise la structure perovskite [36].

Le rôle du titane est également significatif dans le processus de dopage. Les dopants introduits dans la structure du BNT peuvent remplacer partiellement les ions Ti^{4+} ou modifier les octaèdres TiO_6 . Cela a un impact direct sur les propriétés du matériau. Par exemple, lorsque des éléments comme le fer ou le manganèse sont introduits en tant que dopants, les propriétés magnétoélectriques du BNT peuvent être modifiées, ce qui ouvre des perspectives pour des applications multifonctionnelles [37, 38].

Le Ti^{4+} dans le BNT joue donc un rôle central non seulement dans la stabilisation de la structure cristalline, mais aussi dans l'ajustement des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du matériau, en particulier lorsque le matériau est dopé pour optimiser ses performances [37].

I.2.4. Optimisation des Propriétés du $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ par Dopage

Le dopage du $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ permet d'améliorer les propriétés électriques, mécaniques et thermiques du matériau en modifiant sa structure cristalline et électronique. Le choix des dopants dépend des objectifs spécifiques, tels que l'amélioration des performances piézoélectriques, ferroélectriques ou la stabilité thermique [22].

I.3.1. Dopage avec des Terres Rares : Amélioration des Propriétés Ferroélectriques

Les éléments des terres rares, comme le lanthane (La^{3+}), le néodyme (Nd^{3+}) et le samarium (Sm^{3+}), sont utilisés pour stabiliser la structure pérovskite et améliorer les propriétés ferroélectriques. Par exemple, le dopage au lanthane permet de stabiliser la phase rhomboédrique à température ambiante, un avantage pour les dispositifs piézoélectriques [39-42].

Du point de vue des propriétés mécaniques, le dopage peut également augmenter la résistance à la rupture et améliorer les performances sous stress mécanique. Par exemple, le dopage avec des terres rares comme le lanthane permet de renforcer la matrice cristalline, augmentant ainsi la dureté et la durabilité du matériau [40]. Cela est particulièrement important pour les dispositifs piézoélectriques et diélectriques utilisés dans des environnements industriels sévères [14, 43].

I.3.2. Dopage avec des Métaux de Transition : Multifonctionnalité et Propriétés Magnétoélectriques

Les métaux de transition, tels que le manganèse (Mn), le cobalt (Co), et le fer (Fe), influencent la conductivité et les propriétés électriques. Le manganèse, par exemple, réduit la conductivité tout en améliorant les propriétés piézoélectriques, tandis que le fer et le cobalt introduisent des propriétés magnétoélectriques, utiles pour des dispositifs multifonctionnels comme les capteurs [44-46].

I.3.3. Dopage avec le Zirconium (Zr) : Stabilité à Haute Température

Le dopage du Bismuth Sodium Titanate (BNT) avec le zirconium (Zr) améliore la stabilité de la phase ferroélectrique, permettant au matériau de maintenir ses propriétés ferroélectriques même à des températures élevées, ce qui est crucial pour des applications comme les capteurs et les dispositifs piézoélectriques. Le Zr^{4+} , ayant un rayon ionique supérieur à celui du Ti^{4+} , enrichit également la structure cristalline, influençant positivement la densité, la permittivité, et la conductivité du matériau. Ces améliorations rendent le BNT-Zr, également connu sous le nom de Bismuth Sodium Titanate-Zirconate, idéal pour une variété d'applications, y compris le stockage d'énergie [47-50].

I.3.4. Dopage avec le Zinc (Zn) et le Niobium (Nb) : Solutions Solides pour la Conversion d'Énergie

L'effet de dopage par le zinc (Zn) et le niobium (Nb) sur le Bismuth Sodium Titanate (BNT) engendre un système ternaire qui crée des solutions solides. Cette modification de la composition chimique apporte des améliorations significatives aux propriétés du BNT, comme l'augmentation de la conductivité électrique et de la résistance mécanique, ainsi qu'une amélioration de la réponse piézoélectrique [51, 52]. Les propriétés et les caractéristiques des solutions solides BNT (Zn, Nb) varient en fonction de la composition et

du ratio de Zn et Nb présents dans le matériau. Ces matériaux sont particulièrement valorisés pour leur potentiel dans diverses applications, telles que la conversion d'énergie, les dispositifs piézoélectriques, et les films minces ferroélectriques [53, 54]. La recherche continue dans ce domaine vise à exploiter pleinement ces propriétés pour le développement de nouvelles technologies et dispositifs, accentuant ainsi l'importance des études sur les matériaux à base de BNT.

I.3.5. Dopage avec le Magnésium (Mg) : Effets sur la Densité et la Stabilité Structurale

Le dopage du Bismuth Sodium Titanate (BNT) par le magnésium (Mg) est un sujet de recherche particulièrement prometteur dans le domaine des céramiques ferroélectriques. Le magnésium, grâce à son rayon ionique et sa valence de +2, remplace partiellement certains ions dans la matrice du BNT, modifiant ainsi les liaisons chimiques et les interactions atomiques au sein du matériau. Cette substitution ionique a des effets notables sur la structure cristalline du BNT, favorisant la réduction des défauts structuraux et améliorant la densité globale du matériau. Ces ajustements structuraux se traduisent par une amélioration de la stabilité de la phase ferroélectrique, permettant au matériau de conserver ses propriétés à haute température, ce qui est essentiel pour des applications industrielles exigeant une fiabilité thermique accrue. En outre, le magnésium influence les déplacements ioniques, contribuant à une meilleure polarisation ferroélectrique et à une augmentation de la permittivité et de la conductivité électrique, rendant le BNT-Mg particulièrement adapté aux dispositifs piézoélectriques et aux capteurs sensibles aux variations de température et de pression [54, 55].

Les études expérimentales montrent également que le dopage en MgO n'a pas d'effet significatif sur la taille moyenne des grains lorsque la température de frittage reste constante, autour de 1150 °C. Par exemple, à cette température, les échantillons avec des concentrations en MgO de 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % et 2,0 % présentent des tailles de grains de 12,32 μm , 13,57 μm , 16,71 μm et 14,51 μm respectivement. Cette observation s'explique par la présence de phases intermédiaires (MT comme MgTiO_3 , MgTi_2O_4 et MgTi_2O_5) qui empêchent la diffusion atomique, limitant ainsi la croissance des grains du BNT. Cependant, avec une concentration de 2,0 % en MgO, des phases MT cubiques centrées sur les faces apparaissent, comme détecté dans les modèles de diffraction des rayons X, révélant des pics correspondant à MgTiO_3 , MgTi_2O_4 et MgTi_2O_5 . Cela suggère qu'à des températures de frittage élevées et avec une teneur adéquate en MgO, la structure du BNT est principalement composée de pérovskite cubique associée à ces phases MT, sans formation d'autres phases cristallines indésirables. Ces caractéristiques structurales renforcent l'intérêt

pour l'utilisation du BNT dopé au magnésium dans des applications exigeantes telles que les dispositifs de conversion d'énergie, les actionneurs piézoélectriques et les films minces ferroélectriques [56].

I.3.6. Techniques de synthèse du BNT dopés (synthèse sol-gel, hydrothermale, etc.)

Les techniques de dopage jouent un rôle crucial dans l'incorporation efficace des éléments dopants dans la structure du BNT. Parmi les méthodes les plus utilisées, on trouve la *synthèse sol-gel*, une technique chimique qui permet de produire des nanoparticules de BNT dopé à des températures relativement basses [57, 58]. Cette méthode offre une excellente maîtrise de la taille et de l'homogénéité des particules, ce qui est essentiel pour les applications nécessitant une grande précision dans les propriétés physiques du matériau. Le sol-gel est particulièrement efficace pour introduire des dopants uniformément dans la structure du BNT, garantissant une distribution homogène du dopant [58].

Une autre technique couramment utilisée est la *synthèse hydrothermale*, qui permet de produire des matériaux dopés à haute pureté dans des conditions de température et de pression élevées. Cette méthode favorise une meilleure cristallinité et permet d'ajuster la taille des grains, ce qui est crucial pour optimiser les propriétés piézoélectriques et diélectriques du BNT dopé. La synthèse hydrothermale est également utilisée pour incorporer des dopants métalliques, garantissant leur interaction optimale avec la matrice de BNT [59-61].

D'autres techniques incluent la méthode de combustion [62, 63] et la synthèse par réaction d'état solide [64, 65], qui sont souvent utilisées pour préparer des matériaux en vrac ou des films minces dopés de BNT. Ces méthodes sont généralement plus adaptées aux grandes échelles de production industrielle, bien qu'elles puissent nécessiter des températures plus élevées que les méthodes chimiques comme le sol-gel.

I. 4. Nanostructuration du BNT $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$

I.4.1 Avantages de la réduction à l'échelle nanométrique

La réduction de la taille de l'échelle nanométrique offre de nombreux avantages dans le domaine des matériaux ferroélectriques, en particulier pour le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT). En effet, lorsque les matériaux ferroélectriques sont réduits à l'échelle nanométrique, ils présentent des propriétés physiques et chimiques différentes de leurs homologues [66, 67].

L'un des principaux avantages est l'amélioration des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. À cette échelle, l'augmentation du rapport surface/volume conduit à une intensification des effets de surface et à des changements dans la dynamique des domaines

ferroélectriques [68, 69]. Cela peut entraîner une augmentation de la polarisation résiduelle et une réduction des champs coercitifs, améliorant ainsi la performance des dispositifs basés sur ces matériaux.

De plus, la nanostructuration permet de mieux contrôler la taille des grains, ce qui a un impact direct sur les propriétés mécaniques et électriques du BNT dopé. Par exemple, la taille réduite des particules entraîne une diminution de la température de transition ferroélectrique, rendant le matériau plus sensible à de faibles variations de température, ce qui est utile pour les capteurs thermiques [15, 70]. De plus, la réduction de la taille des particules peut également améliorer la performance du BNT dans des applications multifonctionnelles telles que les actionneurs et les dispositifs de récupération d'énergie [4, 71].

Enfin, la nanostructuration permet de réaliser des films minces de BNT dopé, qui sont particulièrement utiles dans les dispositifs miniaturisés, comme les microcapteurs ou les MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Les films minces de BNT présentent des avantages en termes de flexibilité et de performance à haute fréquence, ce qui les rend particulièrement intéressants pour l'électronique portable et les dispositifs médicaux [72].

I. 5. Applications Industrielles du $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ Dopé

I. 5.1 Utilisation dans les dispositifs piézoélectriques

Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) dopé a suscité un grand intérêt en tant que matériau piézoélectrique sans Plomb, offrant une alternative aux matériaux traditionnels comme le PZT (Zircono-Titanate de Plomb). Avec la prise de conscience croissante des effets néfastes des matériaux à base de Plomb sur l'environnement et la santé, l'exploration de solutions écologiques telles que le BNT dopé est devenue une priorité dans l'industrie [73, 74].

Le dopage du BNT permet d'améliorer ses propriétés piézoélectriques, telles que le coefficient piézoélectrique et la constante diélectrique, le rendant compétitif par rapport aux matériaux à base de Plomb. Cela est essentiel dans des dispositifs comme les transducteurs piézoélectriques, utilisés pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Ces dispositifs sont essentiels dans de nombreuses applications, notamment dans les équipements médicaux, comme les échographes, et dans les technologies de récupération.

Les performances du BNT dopé dans les dispositifs piézoélectriques dépendent en grande partie du type de dopant utilisé, ce qui permet d'ajuster les propriétés en fonction des besoins spécifiques de chaque application. Par exemple, le dopage au Lanthane ou au Baryum améliore les coefficients piézoélectriques, rendant le matériau plus sensible aux changements de pression et de vibration, ce qui est essentiel pour les capteurs de haute

précision [49, 73].

Le BNT dopé joue un rôle clé dans les **capteurs piézoélectriques**, qui sont utilisés dans une large gamme d'industries pour la détection de la pression, des vibrations et des changements de température. Grâce à ses excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques, le BNT dopé permet une détection précise et rapide, ce qui est crucial dans les environnements industriels exigeants [7, 37].

Dans les actionneurs, le BNT dopé est utilisé pour convertir les signaux électriques en mouvement mécanique. Ces dispositifs sont largement utilisés dans l'industrie automobile, l'aéronautique et la robotique, où la précision des mouvements et la fiabilité sont essentielles [76, 77]. Les actionneurs basés sur le BNT dopé peuvent également être utilisés dans les dispositifs de micromanipulation, tels que les MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), qui nécessitent une grande sensibilité et des réponses rapides [78, 79].

En plus des capteurs et des actionneurs, le BNT dopé trouve des applications dans les dispositifs de stockage d'énergie, tels que les supercondensateurs et les batteries piézoélectriques. Ces dispositifs exploitent les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du BNT pour stocker et libérer de l'énergie de manière efficace [80, 81]. En particulier, les technologies de récupération d'énergie utilisant des matériaux piézoélectriques comme le BNT dopé sont de plus en plus développées pour les systèmes autonomes, tels que les capteurs sans fil ou les dispositifs portables, qui nécessitent une alimentation continue et fiable [9].

Selon Wen Zhu et al. [82], présente une chronologie et une comparaison des caractéristiques de divers matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie dans le Figure I.5. En (a), une image de Rochelle salt (tartrate de potassium) est montrée, datant de 1920, illustrant son utilisation dans les applications piézoélectriques. Les graphiques (b) et (c) comparent les propriétés piézoélectriques et de densité d'énergie de différents matériaux tels que BaTiO_3 et $(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT), introduits par Smolenskii en 1960. La partie (d) résume les applications actuelles en stockage d'énergie, montrant l'évolution des utilisations des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques. La partie (e) illustre un axe temporel allant de la découverte du BNT en 1960 à des études récentes en 2011, axées sur l'amélioration des caractéristiques piézoélectriques et l'évolution thermique du BNT, soulignant les progrès significatifs dans l'amélioration de l'efficacité et de la capacité de stockage.

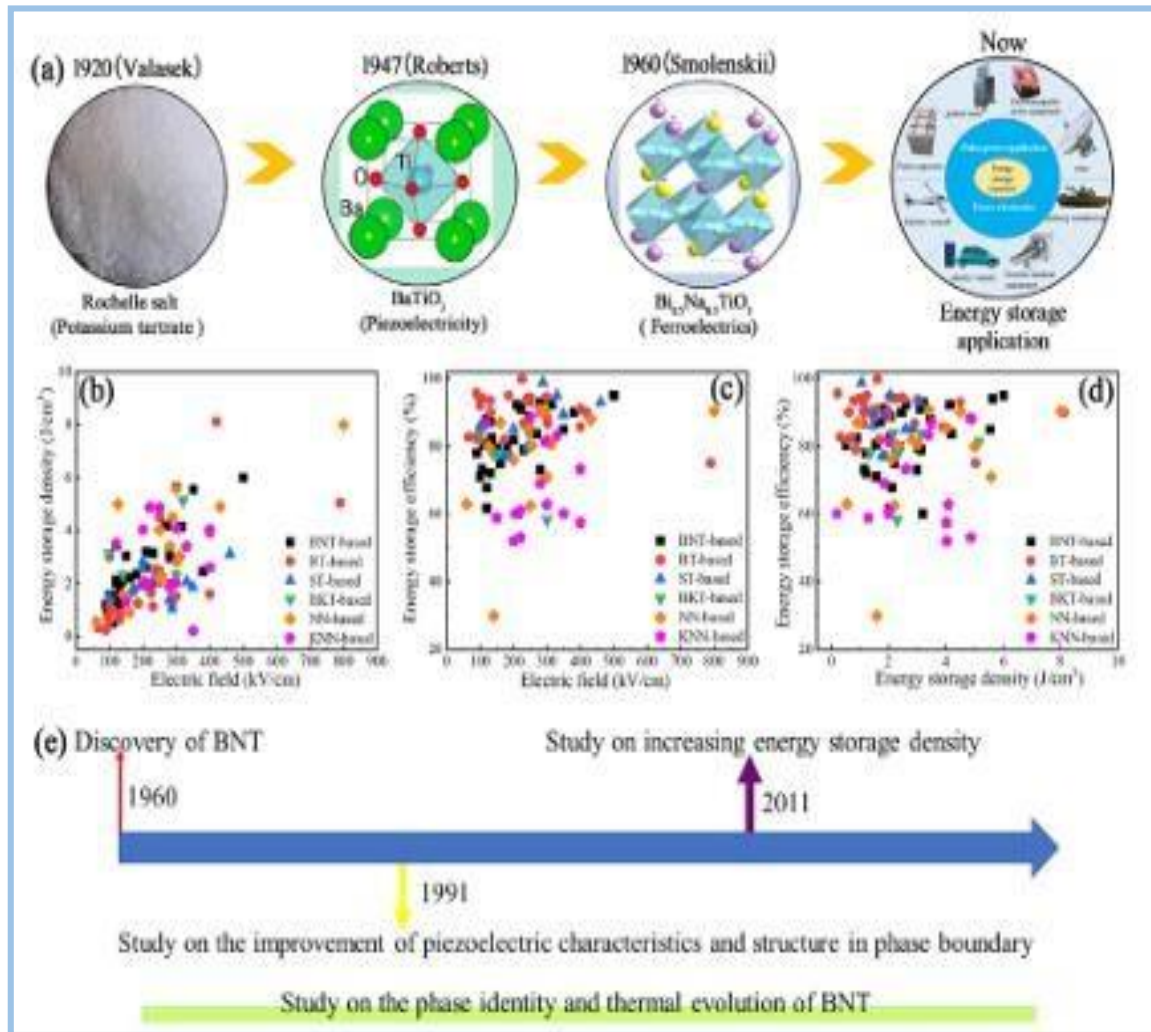


Figure I.5 : Chronologie de divers matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie.

I.5.2. Utilisations dans l'industrie électronique et médicale

Le BNT dopé offre un large éventail de perspectives pour l'industrie électronique, où il peut être utilisé dans des composants miniaturisés à haute performance, tels que les capacités intégrées, les transducteurs et les microsystèmes électromécaniques (MEMS). Grâce à sa stabilité thermique et à ses propriétés piézoélectriques améliorées, le BNT dopé est un candidat prometteur pour remplacer les matériaux à base de plomb dans les applications électroniques de pointe [83-85].

Dans l'industrie médicale, le BNT dopé est particulièrement intéressant pour les dispositifs de diagnostic et de traitement utilisant la technologie piézoélectrique, tels que les échographes et les stimulateurs cardiaques [86-88]. Le caractère sans plomb du BNT en fait une solution plus sûre pour les dispositifs médicaux implantables, réduisant les risques d'effets toxiques à long terme. De plus, les capacités de récupération d'énergie du BNT dopé ouvrent la voie à des dispositifs médicaux implantables autonomes, qui peuvent générer leur

propre énergie à partir des mouvements du corps.

À l'avenir, la combinaison des propriétés électromécaniques et biocompatibles du BNT dopé pourrait permettre le développement de nouvelles applications, telles que les prothèses intelligentes, les dispositifs de microchirurgie et les capteurs médicaux portables. Le potentiel de ce matériau dans l'industrie électronique et médicale continue d'être exploré, et il est probable que des avancées technologiques dans le dopage et la nanostructuration amélioreront encore ses performances [89-91].

I.6. Défis et Perspectives des BNT

Les matériaux de type BNT offrent un potentiel intéressant en tant qu'alternative aux matériaux ferroélectriques à base de Plomb, particulièrement dans les domaines des dispositifs piézoélectriques, des capteurs et des actionneurs. Cependant, malgré ces avantages, plusieurs défis techniques et scientifiques subsistent, freinant leur pleine adoption et leur utilisation à grande échelle.

L'un des principaux défis est lié à la vaporisation du bismuth (Bi), un problème courant lors de la synthèse des BNT. Cette vaporisation entraîne la formation de lacunes d'oxygène qui, à leur tour, affectent l'ancrage des parois des domaines ferroélectriques. Les lacunes d'oxygène augmentent les courants de fuite, diminuant ainsi les performances diélectriques et les propriétés ferroélectriques du matériau. Ce phénomène impacte négativement la stabilité à long terme des dispositifs fabriqués à partir de BNT, en particulier dans des conditions de fonctionnement à haute température ou dans des environnements humides.

Par ailleurs, la complexité des méthodes de synthèse représente un autre obstacle important. Des techniques comme la méthode sol-gel ou la méthode hydrothermale, bien qu'efficaces pour le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules, demeurent coûteuses et difficiles à mettre en œuvre à grande échelle. Ce coût élevé constitue un frein à la commercialisation des BNT, malgré leurs propriétés prometteuses en termes de respect de l'environnement et de non-toxicité, comparé aux matériaux à base de Plomb.

En ce qui concerne la perspective de l'optimisation des propriétés des BNT, l'une des pistes les plus explorées est le dopage. Dans le cadre de cette étude, l'incorporation de magnésium (Mg) dans la solution solide (Na_{0,5} Bi_{0,5})_{1-x} Mg_x[(Ti_{0,8}Zr_{0,2})_{0,9} (Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0,1}]O₃ (BNTZZN-x Mg) par la méthode des sels fondus a été envisagée pour pallier la vaporisation du Bi en remplaçant partiellement le Bismuth par du magnésium et du sodium (Na). Ce type de dopage vise à réduire les fuites diélectriques tout en maintenant, voire en améliorant, les propriétés ferroélectriques et diélectriques du matériau. En effet, l'ajout de

Mg pourrait stabiliser la structure cristalline tout en minimisant la formation de lacunes d'oxygène, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour des applications industrielles nécessitant des performances élevées et une stabilité accrue.

En conclusion, bien que le BNT dopé au magnésium présente des perspectives prometteuses, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour surmonter les défis associés à la vaporisation du Bi, à la réduction des courants de fuite, et à la mise au point de méthodes de synthèse plus économiques et adaptées à une production industrielle. La prochaine étape de cette étude se concentrera donc sur l'évaluation des propriétés électriques de ces nouveaux matériaux dopés, afin de déterminer leur potentiel dans des applications fonctionnelles à grande échelle.

I.7. Conclusion

Cette étude souligne le potentiel du Titanate de Sodium et de Bismuth (BNT) dopé comme une alternative prometteuse aux matériaux piézoélectriques à base de Plomb, notamment dans les applications industrielles et médicales. Le BNT présente des propriétés remarquables telles que la polarisation ferroélectrique, la stabilité thermique, et une constante diélectrique élevée, le rendant attractif pour les dispositifs à haute performance. De plus, le dopage avec des terres rares ou des métaux de transition améliore ses caractéristiques, offrant ainsi une meilleure réponse piézoélectrique et une stabilité accrue dans des environnements complexes. Toutefois, la synthèse à grande échelle du BNT dopé reste un défi majeur en raison des coûts de production élevés et de la variabilité des propriétés selon les méthodes de fabrication. La sensibilité du matériau aux conditions environnementales, telles que l'humidité et les températures élevées, limite également son utilisation dans certaines industries. À l'avenir, des innovations dans le dopage multivalence et la nanostructuration pourraient résoudre ces contraintes, ouvrant ainsi la voie à une utilisation plus large du BNT dopé dans des dispositifs de stockage d'énergie, de récupération d'énergie, ainsi que dans des dispositifs médicaux implantables autonomes, marquant une avancée significative vers des matériaux plus écologiques et performants.

Références

- [1] R.m. Rouffaud, Modélisation et caractérisation de nouveaux matériaux piézoélectriques (sans plomb et composites de connectivité 1-3) pour la transduction ultrasonore, Université de Tours/Région Centre, 2014.
- [2] A. Zhang, R. Chu, G. Lu, Y. Zhang, L. Duan, G. Li, Z. Xu, Electrical, luminescent properties and electronic structure of (Ho, Nb) co-doped BNT-based multifunctional ceramics, *Ceramics International*, 49 (2023) 20799-20807.
- [3] J. Tan, R. Huang, Y. Dai, Z. Liang, J. Feng, H.-T. Lin, Improvement of electrostrain properties of BNT-based piezoelectric ceramics by co-doping of Sr^{2+} and Ta^{5+} in A and B sites, *Ceramics International*, 49 (2023) 35399-35405.
- [4] S. Manotham, P. Jaita, P. Butnoi, N. Lertcumfu, G. Rujijanagul, Improvements of depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of BNT-based ceramics by doping an interstitial dopant, *Journal of Alloys and Compounds*, 897 (2022) 163021.
- [5] F. Akram, J. Kim, S.A. Khan, A. Zeb, H.G. Yeo, Y.S. Sung, T.K. Song, M.-H. Kim, S. Lee, Less temperature-dependent high dielectric and energy-storage properties of eco-friendly $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ -based ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 818 (2020) 152878.
- [6] Y. Liao, D. Xiao, D. Lin, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, X. Wang, Synthesis and properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Ag}_y)\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Ceramics International*, 33 (2007) 1445-1448.
- [7] F. Yan, K. Huang, T. Jiang, X. Zhou, Y. Shi, G. Ge, B. Shen, J. Zhai, Significantly enhanced energy storage density and efficiency of BNT-based perovskite ceramics via A-site defect engineering, *Energy Storage Materials*, 30 (2020) 392-400.
- [8] I.A. Parinov, S.V. Zubkov, V.A. Chebanenko, A.S. Skaliukh, A.V. Cherpakov, Y.E. Drobotov, *Advanced Ferroelectric and Piezoelectric Materials: With Improved Properties and their Applications*, World Scientific 2024.
- [9] S. Deniel, *Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates*, Limoges, 2010.
- [10] F. Kahoul, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique*, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [11] D.J. Duval, S.H. Risbud, J.F. Shackelford, *Mullite, Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, Springer 2008, pp. 27-39.

- [12] F. Fadil, Synthèse et caractérisation des matériaux PT: Mg et LN: Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines, Université de Lorraine, 2012.
- [13] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology, *Materials research innovations*, 4 (2000) 3-26.
- [14] S. Quignon, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Université De Valenciennes Et Du Hainaut-Cambrésis, 2013.
- [15] D. Guyomar, Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, INSA, Lyon, 2013.
- [16] A. Meklid, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [17] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials, *Progress in materials science*, 98 (2018) 552-624.
- [18] C.-H. Hong, H.-P. Kim, B.-Y. Choi, H.-S. Han, J.S. Son, C.W. Ahn, W. Jo, Lead-free piezoceramics—Where to move on?, *Journal of Materiomics*, 2 (2016) 1-24.
- [19] J. Zvirgzds, P. Kapostin, J. Zvirgzde, T. Kruzina, X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 40 (1982) 75-77.
- [20] L. Liu, M. Knapp, H. Ehrenberg, L. Fang, H. Fan, L.A. Schmitt, H. Fuess, M. Hoelzel, H. Dammak, M.P. Thi, Average vs. local structure and composition-property phase diagram of $\text{K}_0.5\text{Na}_0.5\text{NbO}_3\text{-Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017) 1387-1399.
- [21] B. Parija, Study of Structural, Electrical and Optical Properties of Lead-Free ($\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$) Based Ceramic Systems, 2012.
- [22] S. Supriya, Synthesis mechanisms and effects of BaTiO_3 doping on the optical properties of $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Solid State Chemistry*, 308 (2022) 122940.
- [23] X. Zhou, G. Xue, H. Luo, C.R. Bowen, D. Zhang, Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics, *Progress in materials science*, 122 (2021) 100836.
- [24] L. Betancourt-Cantera, A. Bolarín-Miró, A. Reyes-Montero, C. Cortés-Escobedo, F. Sánchez-De Jesús, Low temperature sintering of iron-barium co-doping bismuth sodium titanate lead free piezoelectric, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 170 (2024) 107942.

- [25] X. Liu, J. Yin, J. Wu, A new class of ion substitution to achieve high electrostrain under low electric field in BNT- based ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 104 (2021) 6277-6289.
- [26] S. Supriya, Crystal structure engineered non-toxic $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based thin films-fabrication process, enhanced electrical performance, challenges and recent reports, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33 (2023) 3013-3026.
- [27] Y.H. Jeon, Development of Bi-based lead-free piezoelectric materials: thin film piezoelectric materials via PVD and CSD routes, (2012).
- [28] H. Palneedi, M. Peddigari, G.T. Hwang, D.Y. Jeong, J. Ryu, High- performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1803665.
- [29] B. Tang, S.-R. Zhang, X.-H. Zhou, Y. Yuan, L.-B. Yang, Preparation and modification of high Curie point BaTiO_3 -based X9R ceramics, *Journal of electroceramics*, 25 (2010) 93-97.
- [30] N.B. Mahmood, E.K. Al-Shakarchi, Dielectric properties of BNT-x BT prepared by hydrothermal process, *Journal of Advanced Dielectrics*, 7 (2017) 1750019.
- [31] B. Chen, M. Niu, Z. Peng, X. Qiao, P. Liang, Z. Yang, X. Chao, Dielectric properties of lead-free BNT-based ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary, *Materials Chemistry and Physics*, 256 (2020) 123639.
- [32] V. Isupov, Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites and their solid solutions, *Ferroelectrics*, 315 (2005) 123-147.
- [33] H. Maiwa, T. Kogure, W. Sakamoto, T. Hayashi, Preparation and properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by chemical solution deposition, *Ferroelectrics*, 405 (2010) 204-210.
- [34] J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen, Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 135 (2019) 1-57.
- [35] A.S. Padhi, synthesis and characterisation of NBT-BT piezoelectric ceramics by Solid state Processing Route Method, 2012.
- [36] J. Jumpatam, K. Sreejivungsa, C. Sarapak, P. Wongbua-Ngam, B. Putasaeng, P. Thongbai, Dielectric Response, Non-Ohmic Behaviors and Humidity-sensing Characteristics: Tin Doping in Sodium Yttrium Copper Titanate Ceramics, *Ceramics International*, (2024).

- [37] T.H. Chung, Study of low-temperature sintered lead-free piezoelectric ceramics for multilayer applications, (2017).
- [38] A. Singh, R. Chatterjee, V. Gupta, Effect of stoichiometric addition of La on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ and large strain in thus modified $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at room temperature and above, *Materials Chemistry and Physics*, 265 (2021) 124483.
- [39] P. Sharma, A. Kumar, Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials, (2022).
- [40] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, A. Zaman, T.K. Song, W.-J. Kim, M.-H. Kim, Dielectric and ferroelectric properties of Nb doped BNT-based relaxor ferroelectrics, *Korean Journal of Materials Research*, 25 (2015) 317-321.
- [41] J. Yañez-Limón, K.M. Canul, STUDY OF $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) SYSTEM DOPED WITH LANTHANUM (La^{3+}) OBTAINED BY ACETIC ACID ROUTE IN SOL-GEL PROCESS, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19 (2020) 335-343.
- [42] A. Deng, J. Wu, Effects of rare-earth dopants on phase structure and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate-based ceramics, *Journal of Materiomics*, 6 (2020) 286-292.
- [43] M. Saidi, L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ synthétisée par technique Sol-Gel, UMMTO, 2012.
- [44] M. Hejazi, E. Taghaddos, E. Gurdal, K. Uchino, A. Safari, High power performance of manganese- doped BNT- based Pb- free piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014) 3192-3196.
- [45] M.Q. Awan, J. Ahmad, A. Berlie, Q. Sun, R. Withers, Y. Liu, The upper Manganese doping limit and its effects on physical properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 44 (2018) 12767-12773.
- [46] P. Peng, K. Liu, K. Li, X. Luo, X. Xiao, W. Li, C. Zheng, Effect of doping Mn/Fe/Co on the ferroelectric properties and depolarization behavior of BNT ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34 (2023) 2238.
- [47] B. Barick, R. Choudhary, D. Pradhan, Dielectric and impedance spectroscopy of zirconium modified $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 39 (2013) 5695-5704.

- [48] J. Rödel, W. Jo, K.T. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead- free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1153-1177.
- [49] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *Journal of electroceramics*, 19 (2007) 113-126.
- [50] J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 1659-1681.
- [51] Q. Wei, M. Zhu, M. Zheng, Y. Hou, Giant strain of 0.65% obtained in B-site complex cations ($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) 4+-modified BNT-7BT ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 782 (2019) 611-618.
- [52] X. Qilong, W. Shiyu, J. Rui, M. Xiongfeng, W. Hao, S. Yajuan, S. Shuai, W. Wenjuan, Properties of ZnNb_2O_6 Doped BNT-Based Lead-Free Relaxor Ferroelectric Ceramics, *Journal of Synthetic Crystals*, 53 (2024).
- [53] L. Fei, D. Shi, Y. Huang, L. Liu, Low dielectric loss and good thermal stability of Eu and Ti co-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 7159-7164.
- [54] S. Swain, R. Bhaskar, K.B. Narayanan, M.K. Gupta, S. Sharma, S. Dasgupta, S.S. Han, P. Kumar, Physicochemical, mechanical, dielectric, and biological properties of sintered hydroxyapatite/barium titanate nanocomposites for bone regeneration, *Biomedical Materials*, 18 (2023) 025016.
- [55] Z. Li, Q. Yang, C. Wang, J. Zhang, Z. Wang, B. Gao, Z. Li, Z. Wang, X. Yan, T. Ai, A brief review of sodium bismuth titanate-based lead-free materials for energy storage: solid solution modification, metal/metallic oxide doping, defect engineering and process optimizing, *Crystals*, 13 (2023) 295.
- [56] C.-S. Chou, J.-H. Chen, R.-Y. Yang, S.-W. Chou, The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelectric ceramic of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Powder technology*, 202 (2010) 39-45.
- [57] S. Abou Dargham, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis; Université Libanaise, 2016.
- [58] A. Hamieh, Synthèse et micro-structuration des films piézoélectriques sans plomb pour la réalisation de composites céramique/polymère, Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021.

- [59] R. Lu, J. Yuan, H. Shi, B. Li, W. Wang, D. Wang, M. Cao, Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route, *CrystEngComm*, 15 (2013) 3984-3991.
- [60] Y. Ma, J. Cho, Y. Lee, B. Kim, Hydrothermal synthesis of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2006) 5-8.
- [61] Y. Liu, Y. Lu, S. Dai, Hydrothermal synthesis of monosized $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ spherical particles under low alkaline solution concentration, *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (2009) 801-805.
- [62] J. Li, R. Huang, C. Peng, Y. Dai, S. Xiong, C. Cai, H.-T. Lin, Low temperature synthesis of plate-like $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ via molten salt method, *Ceramics International*, 46 (2020) 19752-19757.
- [63] X. Zhou, Q. Sun, D. Zhai, G. Xue, H. Luo, D. Zhang, Excellent catalytic performance of molten-salt-synthesized $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanorods by the piezophototronic coupling effect, *Nano Energy*, 84 (2021) 105936.
- [64] M.-S. Yoon, N.H. Khansur, S.-C. Ur, The effect of pre-milling/pre-synthesis process and excess Ba on the microstructure and dielectric/piezoelectric properties of nano-sized $0.94[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3]-0.06[\text{Ba}(1+x)\text{TiO}_3]$, *Ceramics International*, 36 (2010) 1265-1275.
- [65] R. Rahal, M. Abba, Z. Necira, S.E. Hachani, A. Achour, A. Meklid, A. Dahri, S. Kenouche, D. Sahnoune, Synthesis of novel $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.95}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Sb}_{0.6})_{0.05}\text{O}_3$ perovskite material used as a photocatalyst for methylene blue degradation under sunlight irradiation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, (2024) 1-17.
- [66] M. Kumari, M. Chahar, S. Shankar, O. Thakur, Temperature dependent dielectric, ferroelectric and energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 67 (2022) 688-693.
- [67] J. Li, G. Chen, X. Lin, S. Huang, X. Cheng, Enhanced energy density in poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with dopamine-modified BNT nanoparticles, *Journal of materials science*, 55 (2020) 2503-2515.
- [68] C. Kruea-In, T. Glansuvarn, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on electrical and magnetoelectric properties of BNT based ceramics, *Electronic Materials Letters*, 9 (2013) 833-836.

- [69] P. Parjansri, M. Kamnoy, S. Eitssayeam, Electrical Properties of Lead-Free (Bi 0.5 Na 0.5) TiO 3 Piezoelectric Ceramics Induced by BNT Nanoparticles, *Journal of Electronic Materials*, (2022) 1-9.
- [70] J. Boudan, Appareils pour la mesure des niveaux rapidement variables sur modele reduit, *La Houille Blanche*, 39 (1953) 526-545.
- [71] P. Thakur, N. Sharma, P. Thakur, M. Lal, P. Sharma, D. Pathak, Development of Piezoelectric Energy Harvesting Devices from Lead-Free Piezoelectric Materials, *Nanomaterials: An Approach Towards Environmental Remediation*, (2024) 200.
- [72] B. Upendra, B. Panigrahi, K. Singh, G. Sabareesh, Recent advancements in piezoelectric energy harvesting for implantable medical devices, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 35 (2024) 129-155.
- [73] G. Clementi, F. Cottone, A. Di Michele, L. Gammaitoni, M. Mattarelli, G. Perna, M. López-Suárez, S. Baglio, C. Trigona, I. Neri, Review on innovative piezoelectric materials for mechanical energy harvesting, *Energies*, 15 (2022) 6227.
- [74] P. Panda, Environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *Journal of materials science*, 44 (2009) 5049-5062.
- [75] J. Wu, Perovskite lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Applied Physics*, 127 (2020).
- [76] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, S. Dong, Piezoelectric actuators and motors: materials, designs, and applications, *Advanced Materials Technologies*, 5 (2020) 1900716.
- [77] S. Banerjee, S. Bairagi, S.W. Ali, A critical review on lead-free hybrid materials for next generation piezoelectric energy harvesting and conversion, *Ceramics International*, 47 (2021) 16402-16421.
- [78] M.C. Sekhar, E. Veena, N.S. Kumar, K.C.B. Naidu, A. Mallikarjuna, D.B. Basha, A review on piezoelectric materials and their applications, *Crystal Research and Technology*, 58 (2023) 2200130.
- [79] H. Jin, X. Gao, K. Ren, J. Liu, L. Qiao, M. Liu, W. Chen, Y. He, S. Dong, Z. Xu, Review on piezoelectric actuators based on high-performance piezoelectric materials, *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 69 (2022) 3057-3069.
- [80] Z. Pan, H. Hao, D. Li, Q. Guo, Z. Yao, M. Cao, H. Liu, Sm doped BNT–BZT lead-free ceramic for energy storage applications with broad temperature range, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (2022) 14644-14654.

- [81] Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu, Antiferroelectrics for energy storage applications: a review, *Advanced Materials Technologies*, 3 (2018) 1800111.
- [82] W. Zhu, Z.-Y. Shen, W. Deng, K. Li, W. Luo, F. Song, X. Zeng, Z. Wang, Y. Li, A review: (Bi, Na) TiO_3 (BNT)-based energy storage ceramics, *Journal of Materiomics*, 10 (2024) 86-123.
- [83] Y. Zhang, H. Kim, Q. Wang, W. Jo, A.I. Kingon, S.-H. Kim, C.K. Jeong, Progress in lead-free piezoelectric nanofiller materials and related composite nanogenerator devices, *Nanoscale Advances*, 2 (2020) 3131-3149.
- [84] C. Groppi, Thin films of lead-free oxides for piezoelectric and ferroelectric applications, (2022).
- [85] J. Nunes-Pereira, P. Costa, S. Lanceros-Mendez, Piezoelectric energy production, *Comprehensive energy systems*, (2018) 380-415.
- [86] F. Alam, M. Ashfaq Ahmed, A.H. Jalal, I. Siddiquee, R.Z. Adury, G.M. Hossain, N. Pala, Recent Progress and Challenges of Implantable Biodegradable Biosensors, *Micromachines*, 15 (2024) 475.
- [87] R.B. Heimann, Biomaterials—characteristics, history, applications, *Materials for Medical Applications*, 1st edn. Walter de Gruyter, Berlin/Boston, (2020) 1-74.
- [88] J. Oevermann, Effects of biocompatible encapsulations on the acoustic characteristics of CMUTs, (2022).
- [89] Y. Liu, Q. Yu, L. Yang, Y. Cui, Materials and biomedical applications of implantable electronic devices, *Advanced Materials Technologies*, 8 (2023) 2200853.
- [90] L.J. Bakhtar, H. Abdoos, S. Rashidi, A review on fabrication and in vivo applications of piezoelectric nanocomposites for energy harvesting, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 148 (2023) 104651.
- [91] Y. Du, W. Du, D. Lin, M. Ai, S. Li, L. Zhang, Recent progress on hydrogel-based piezoelectric devices for biomedical applications, *Micromachines*, 14 (2023) 167.

Chapitre II

Procédé de Synthèse et Méthodes de Caractérisation des Matériaux BNTZLN-x% Mg

II.1. Introduction

Dans le cadre de la recherche sur les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques, les pérovskites de type $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physiques uniques, telles qu'une température de Curie élevée et une faible constante diélectrique [1]. Cependant, l'amélioration de leurs performances en termes de stabilité structurale et de réponses électriques nécessite souvent l'incorporation d'éléments dopants dans la structure cristalline [2, 3].

L'un des principaux défis dans l'optimisation des matériaux de type pérovskite est de maintenir un équilibre entre la stabilité de la phase pérovskite et les distorsions structurales induites par le dopage. À cet égard, le choix judicieux des dopants et des conditions de synthèse est crucial pour contrôler les propriétés finales des matériaux.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux effets du dopage par le Magnésium (Mg^{2+}) sur les propriétés structurales et morphologiques des compositions $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ dopées avec des éléments tels que le Zirconium (Zr), le Zinc (Zn) et le Niobium (Nb).

Le dopage avec des ions Mg^{2+} est particulièrement pertinent pour plusieurs raisons. D'une part, le rayon ionique plus petit du Mg^{2+} par rapport à celui de Na^+ peut entraîner une réduction des paramètres de maille, modifiant ainsi les propriétés cristallines du matériau. D'autre part, la charge doublement positive de Mg^{2+} peut perturber l'équilibre de charge dans la structure, influençant la stabilité de la phase pérovskite et la formation éventuelle de phases secondaires [4]. Par conséquent, l'étude du facteur de tolérance, qui mesure la capacité d'une structure à maintenir une configuration stable, devient un indicateur clé pour comprendre ces effets.

Ce chapitre se concentre sur la synthèse des compositions de type $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ dopées avec différents pourcentages de Mg^{2+} , ainsi que sur les méthodes de caractérisation employées pour analyser la structure et la morphologie de ces matériaux. Nous décrivons en détail la procédure de synthèse suivie, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer l'impact du dopage sur les propriétés des matériaux synthétisés. Ces techniques comprennent la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse de la structure cristalline, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour la caractérisation des liaisons chimiques.

II.2. Matériaux et réactifs de synthèse du BNTZZN-x%Mg

La méthode choisie pour former un matériau solide dépend de plusieurs facteurs, tels que sa composition, son état d'utilisation et les propriétés recherchées. La préparation des poudres est une étape cruciale dans les procédés de mise en forme des céramiques. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permettra d'obtenir la microstructure souhaitée, avec une densité et une homogénéité appropriées pendant la mise en forme, ainsi qu'une densification satisfaisante lors du frittage [5, 6].

Les compositions élaborées, leurs désignations, formules chimiques et facteurs de tolérance (t) sont résumés dans le **Tableau II.1**.

Le facteur de tolérance est un paramètre crucial pour évaluer la stabilité des structures cristallines de type pérovskite. Il est calculé à partir des paramètres de maille et permet de prédire la tendance d'une structure à se déformer ou à subir des distorsions structurales. Un facteur de tolérance plus élevé suggère une meilleure stabilité structurale, tandis qu'un facteur plus bas indique une plus grande propension à la distorsion.

Tableau II.1 : Composition, désignation, formule chimique et facteur de tolérance des différentes compositions.

Composition & Désignation BNTZZN-x Mg	Formule chimique	t
BNTZZN-0%Mg	$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$	0,9225
BNTZZN-2%Mg	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\text{Mg}_{0,02}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$	0,9138
BNTZZN-4%Mg	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Mg}_{0,04}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$	0,9051
BNTZZN-6%Mg	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Mg}_{0,06}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$	0,8964
BNTZZN-8%Mg	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\text{Mg}_{0,08}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$	0,8748

Le dopage par différents pourcentages de Mg^{2+} dans la composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$ permet d'évaluer les variations du facteur de tolérance et leur impact sur la structure pérovskite. Le dopage par Mg peut avoir plusieurs effets sur les propriétés du matériau comme :

On observe que le facteur de tolérance diminue avec l'augmentation de la concentration de Mg^{2+} . Cela peut s'expliquer par deux raisons principales :

- **Différence de taille des ions :** Le rayon ionique de Mg^{2+} (0,72 Å) est plus petit que celui de Na^+ (0,95 Å). Le dopage par Mg^{2+} remplace donc des ions Na^+ plus grands par des ions Mg^{2+} plus petits, ce qui réduit la taille globale de la structure pérovskite.

- **Charge électrique** : Les ions Mg^{2+} ont une charge double positive, tandis que les ions Na^+ ont une charge simple positive. Le dopage par Mg^{2+} introduit donc un déséquilibre de charge dans la structure pérovskite, ce qui peut affecter sa stabilité. La diminution du facteur de tolérance peut avoir plusieurs conséquences sur la structure pérovskite :
- **Distorsion de la structure** : la structure pérovskite est une structure cubique. La diminution du facteur de tolérance peut entraîner une distorsion de la structure cubique, ce qui peut affecter ses propriétés physiques et chimiques.
- **Formation de phases secondaires** : la diminution du facteur de tolérance peut également favoriser la formation de phases secondaires indésirables.
- **Diminution de la stabilité** : la diminution du facteur de tolérance peut réduire la stabilité de la structure pérovskite, ce qui peut la rendre plus susceptible de se décomposer.

II.2.1. Choix des matériaux de base dans BNTZZN-x%Mg

Dans cette étude, les principaux composants choisis pour élaborer les compositions BNTZZN-x%Mg sont les cations : Bismuth (Bi^{3+}), Sodium (Na^+), Titane (Ti^{4+}), Zirconium (Zr^{4+}), Zinc (Zn^{2+}) et Niobium (Nb^{5+}), chacun jouant un rôle distinct dans la structure pérovskite.

- ↪ **Bismuth (Bi^{3+})** : Le cation de Bismuth, en tant que composant de la phase pérovskite ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT)), contribue de manière significative aux propriétés ferroélectriques du matériau. Son rayon ionique relativement grand et sa polarisation électronique unique renforcent les propriétés de distorsion de la structure octaédrique TiO_3 , favorisant ainsi la formation d'une phase stable avec un comportement ferroélectrique prononcé à température ambiante [7]. Le cation Bismuth améliore également la stabilité thermique et chimique du matériau.
- ↪ **Sodium (Na^+)** : Le cation Sodium (Na^+), souvent utilisé en association avec le cation Bismuth, contribue à stabiliser la structure pérovskite en occupant les sites A de la cellule unitaire de la structure cristalline ABO_3 . En remplaçant une partie du Bi^{3+} dans la structure, Na^+ influence directement le facteur de tolérance, qui contrôle la stabilité de la phase cristalline [8, 9]. Le cation Sodium est crucial pour obtenir un équilibre entre la distorsion structurale et la stabilisation de la pérovskite.

- ↳ **Titane (Ti^{4+})** : Le cation Titane (Ti^{4+}) occupe les sites B de la structure pérovskite et joue un rôle essentiel dans les propriétés ferroélectriques du matériau. Les octaèdres TiO_6 constituent l'ossature des liaisons dans la structure pérovskite, et leur distorsion est au cœur des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du matériau [3, 10]. Le Ti^{4+} est aussi un élément clé dans la polarisation ferroélectrique, car il subit des déplacements dans la structure en réponse aux champs électriques externes.
- ↳ **Zirconium (Zr^{4+})** : Le cation Zirconium (Zr^{4+}) est souvent utilisé pour remplacer partiellement le Titane dans la structure TiO_6 pour ajuster les propriétés physiques, telles que la constante diélectrique et la température de Curie. En introduisant du Zr^{4+} , dont le rayon ionique est légèrement plus grand que celui du Ti^{4+} , on peut modifier la distorsion de la structure cristalline, ce qui permet d'affiner les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du matériau [11, 12].
- ↳ **Zinc (Zn^{2+})** : Le cation Zinc (Zn^{2+}) est ajouté dans de petites quantités pour ajuster les propriétés électriques du matériau. En occupant des sites B dans la structure pérovskite, le Zn^{2+} favorise la stabilisation des phases et améliore les propriétés conductrices du matériau, tout en réduisant les pertes diélectriques. Son rayon ionique intermédiaire et sa valence permettent une certaine flexibilité dans la modification des paramètres de maille [13].
- ↳ **Niobium (Nb^{5+})** : Le cation Niobium (Nb^{5+}) est un dopant fréquemment utilisé dans les matériaux pérovskites pour améliorer les propriétés électriques. En remplaçant partiellement les ions Ti^{4+} dans les octaèdres TiO_6 , Nb^{5+} augmente la polarisation des matériaux et améliore leur capacité à répondre aux champs électriques externes, ce qui en fait un candidat idéal pour des applications dans les dispositifs piézoélectriques et ferroélectriques [14-16].

Ces matériaux de base sont choisis en raison de leur compatibilité avec la structure pérovskite et de leur capacité à améliorer les propriétés électriques et ferroélectriques des matériaux BNTZZN-x%Mg. Ensemble, ils forment une matrice cristalline capable de supporter différentes distorsions et dopages tout en maintenant des propriétés fonctionnelles optimales.

II.2.2. Choix des dopants dans BNTZZN-x%Mg

Le choix du Magnésium (Mg^{2+}) comme dopant dans la structure $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ est motivé par plusieurs facteurs stratégiques liés généralement à ses propriétés physico-chimiques. En remplaçant les ions Na^+ dans la structure, le Mg^{2+} modifie également la polarisation globale du matériau [17]. Son insertion dans la matrice cristalline peut améliorer la réponse électrique en

réduisant les pertes diélectriques, augmentant ainsi l'efficacité des dispositifs piézoélectriques ou ferroélectriques [18-21]. Le dopage au Mg^{2+} est donc utilisé pour ajuster la constante diélectrique et améliorer les performances sous des champs électriques alternatifs.

Le Magnésium est ainsi choisi comme dopant en raison de sa capacité à moduler les propriétés structurales et électriques du matériau. Grâce à son impact sur le facteur de tolérance et la stabilisation de la phase pérovskite, le Mg^{2+} permet d'optimiser les caractéristiques ferroélectriques et piézoélectriques des compositions BNTZZN-x%Mg.

II.3. Techniques de Synthèse des Compositions BNTZZN-x%Mg

II.3.1. Synthèse par méthode des sels fondus (Molten Salt synthesis (MSS))

La méthode de synthèse par sels fondus est une technique couramment utilisée pour obtenir des matériaux céramiques avec une taille de particule contrôlée et une distribution homogène des phases. Cette méthode est particulièrement adaptée aux compositions pérovskites telles que $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ [22, 23]. L'objectif principal de cette méthode est d'utiliser un milieu de réaction composé de sels fondus pour favoriser la croissance contrôlée des cristaux à une température relativement basse par rapport à d'autres méthodes de synthèse solide.

La MSS repose sur l'utilisation d'un mélange de sels fondus comme milieu réactionnel pour la synthèse de la phase céramique souhaitée. Les sels fondus, généralement des chlorures alcalins (NaCl, KCl, LiCl), des nitrates ($NaNO_3$, KNO_3), agissent comme solvants à haute température, permettant la dissolution des précurseurs et la précipitation contrôlée de la phase céramique [24].

II.3.1.1. Etapes de la synthèse MSS

Le procédé de synthèse par la méthode des sels fondus est schématisé dans la **Figure II.1**.

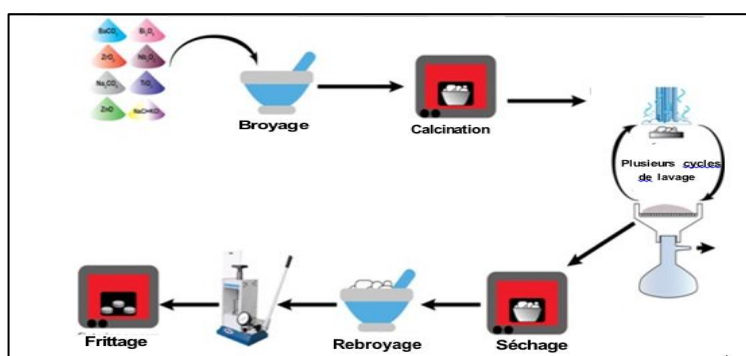


Figure II.1 : Le processus de synthèse des matériaux BNT par la méthode des sels fondus [27].

Les précurseurs, généralement des oxydes métalliques ou des sels métalliques, sont dissous dans le mélange de sels fondus à haute température.

Pour la préparation des composés BNTZZN-x%Mg, on utilise :

- Bi_2O_3 (oxyde de Bismuth)
- Na_2CO_3 (carbonate de Sodium)
- TiO_2 (dioxyde de Titane)
- ZrO_2 (oxyde de Zirconium)
- ZnO (oxyde de Zinc)
- Nb_2O_5 (pentoxyde de Niobium)
- MgO (oxyde de Magnésium) pour les compositions dopées en Mg.

✓ **Mélange avec des sels**

Une fois les précurseurs de base pesés, ils sont ensuite mélangés avec un excès de sels fondus, tels que des chlorures de sodium et de potassium (NaCl et KCl), dans un rapport de 1:1. Les sels fondus servent de "flux", réduisant la température de fusion du mélange et permettant une diffusion ionique plus rapide, favorisant ainsi la formation de la phase pérovskite [25, 26]. Ce procédé permet également de contrôler la taille des particules finales et d'obtenir des grains de petite taille.

Notant bien, que le choix des sels fondus dépend de la composition finale de la céramique souhaitée et de la température de fusion requise.

✓ **Chauffage et réaction**

Le mélange de précurseurs et de sels fondus est placé dans un creuset en alumine résistant à haute température. Ce creuset est ensuite introduit dans un four programmable. La température de synthèse est 900°C, selon la composition, et le chauffage est effectué pendant une durée de 4 heures. L'atmosphère peut être contrôlée (souvent une atmosphère d'argon ou d'air sec) pour éviter l'oxydation ou la décomposition des composants.

✓ **Refroidissement**

Après la période de maintien à haute température, le mélange est refroidi lentement à température ambiante. Ce refroidissement lent permet de stabiliser la phase pérovskite formée et de prévenir la formation de phases secondaires indésirables.

✓ **Lavage et récupération du produit**

Le produit solide obtenu après le chauffage est ensuite lavé à l'eau distillée chaude pour éliminer les sels résiduels. Plusieurs cycles de lavage sont effectués pour s'assurer que les sels solubles, tels que NaCl et KCl, sont complètement éliminés. Après le lavage, le produit est filtré et séché à environ 100°C pour obtenir la poudre finale de la composition BNTZZN-x%Mg.

II.3.2.2. Optimisation des paramètres de synthèse

L'optimisation des paramètres dans la méthode du sel fondu est cruciale pour garantir une qualité optimale des matériaux produits et pour obtenir les phases cristallines souhaitées avec des propriétés structurales stables. Les principaux paramètres d'optimisation sont discutés ci-dessous :

a. Température de réaction

La température joue un rôle essentiel dans la formation de la phase pérovskite. En dessous de 850°C, la formation de phases secondaires peut être favorisée, tandis qu'à des températures trop élevées (>1000°C), il peut y avoir une décomposition des phases souhaitées. Une optimisation autour de 900°C à 950°C est souvent idéale pour obtenir une bonne cristallisation tout en évitant la décomposition thermique [28, 29].

b. Durée de la réaction

La durée de maintien à haute température influence la taille des cristaux et la pureté des phases. Une durée trop courte peut ne pas permettre une cristallisation complète, tandis qu'une durée trop longue peut favoriser la croissance excessive des grains ou la formation de phases indésirables. Typiquement, une durée de 4 heures est utilisée pour permettre une réaction complète, suivie d'un refroidissement contrôlé.

c. Taux de dopage en Mg²⁺

Le pourcentage de Magnésium ajouté dans la matrice pérovskite influence directement les propriétés structurales et électriques. Les taux de dopage testés vont généralement de 2% à 8%. Un taux de dopage trop faible peut ne pas avoir d'effet significatif sur les propriétés du matériau, tandis qu'un taux trop élevé (>10%) peut entraîner la formation de phases secondaires ou la déstabilisation de la structure pérovskite. Ainsi, les compositions BNTZZN-2%Mg, BNTZZN-4%Mg, et BNTZZN-6%Mg sont évaluées pour identifier le meilleur compromis entre la distorsion structurale et la stabilisation des propriétés électriques.

d. Ratio précurseur/sel

Le rapport entre les précurseurs et les sels (flux) est un autre paramètre important à optimiser. Des ratios élevés de sel (1:1) favorisent une meilleure dispersion des ions et une meilleure cristallisation. Cependant, un excès de sel peut rendre l'étape de lavage plus difficile et prolongée [25, 26].

L'optimisation de ces paramètres permet d'obtenir une composition BNTZZN-x%Mg avec des propriétés structurales et fonctionnelles optimales pour des applications dans des dispositifs piézoélectriques et ferroélectriques.

Le Magnésium est ainsi choisi comme dopant en raison de sa capacité à moduler les propriétés structurales et électriques du matériau. Grâce à son impact sur le facteur de tolérance et la stabilisation de la phase pérovskite, le Mg^{2+} permet d'optimiser les caractéristiques ferroélectriques et piézoélectriques des compositions BNTZZN-x%Mg.

II.4. Méthodes de Caractérisation

Les méthodes de caractérisation sont essentielles pour comprendre la structure, la morphologie et les propriétés des matériaux synthétisés. Dans cette étude, plusieurs techniques sont employées pour évaluer les propriétés cristallines, morphologiques et chimiques des compositions BNTZZN-x%Mg. La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des techniques les plus importantes pour l'analyse de la structure cristalline des matériaux obtenus.

II.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

✧ Principe de la méthode

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique puissante utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques du cristal, selon la loi de Bragg. Lorsque les rayons X sont dirigés sur un matériau cristallin, ils sont diffractés à des angles spécifiques, selon l'espacement entre les plans atomiques. Cette diffraction produit un motif caractéristique de pics d'intensité, appelés pics de diffraction, qui peuvent être analysés pour déduire la structure atomique, les dimensions de la maille cristalline et les phases présentes dans le matériau (fig.II.2).

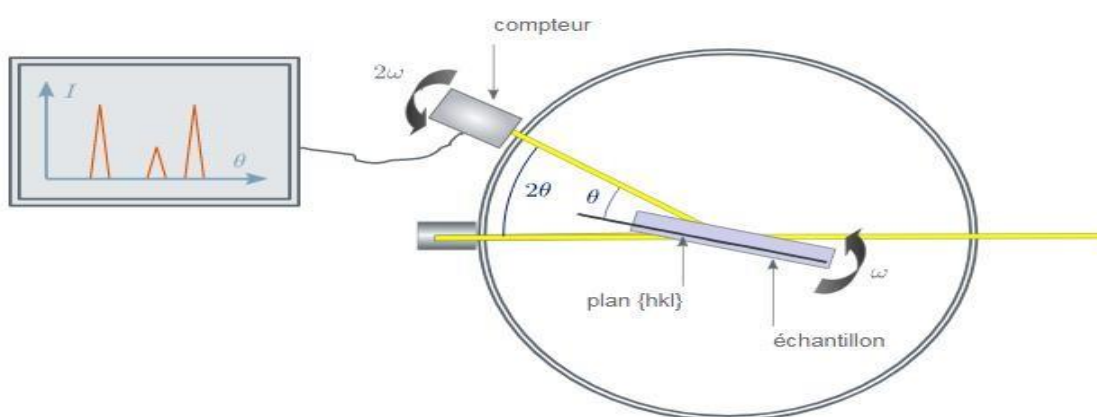


Figure II.2: Schéma d'un diffractomètre à compteur.

La loi de Bragg est donnée par l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Où :

- n : est l'ordre de diffraction (généralement égal à 1),
- λ : est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé,
- d : est l'espacement entre les plans atomiques,
- θ : est l'angle de diffraction.

Cette méthode permet de déterminer des paramètres clés comme la taille de la maille, la symétrie cristalline, et la présence de phases secondaires.

✧ Paramètres expérimentaux

Pour caractériser les compositions BNTZZN-x%Mg, la diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre à rayons X de haute précision. Voici les détails des paramètres expérimentaux utilisés dans cette étude :

✧ Type de diffractomètre

L'instrument utilisé pour la DRX est un **diffractomètre à rayons X** équipé d'un tube à rayons X fonctionnant avec une anode en cuivre (Cu). Ce type de diffractomètre est couramment utilisé pour analyser les matériaux céramiques, car il permet d'obtenir une bonne résolution des pics de diffraction. Les modèles typiques utilisés pour des analyses de haute précision incluent le Miniflex600(fig.II.3) ou le PANalytical X'Pert PRO.



Figure II.3: Diffractomètre de type Miniflex600.

↳ Rayonnement utilisé

Le rayonnement utilisé est le **rayonnement CuK α** , avec une longueur d'onde de **1,5406 Å**. Ce rayonnement est adapté pour la caractérisation des céramiques en raison de sa pénétration efficace dans les structures cristallines et de la clarté des motifs de diffraction qu'il génère.

↳ Vitesse de balayage

La vitesse de balayage (ou step size) est réglée entre **0,01° et 0,02° par seconde** pour garantir une résolution suffisante des pics. Une vitesse de balayage plus lente permet d'améliorer la précision de l'analyse en séparant mieux les pics adjacents.

↳ Analyse des phases et détermination des paramètres de maille

Les pics de diffraction sont analysés pour identifier les phases présentes. Chaque pic correspond à un plan atomique spécifique de la structure cristalline. En comparant ces pics avec les cartes de diffraction de la base de données **ICDD (International Centre for Diffraction Data)**, les phases principales et les éventuelles phases secondaires peuvent être identifiées. L'analyse permet également de calculer les paramètres de la maille cristalline (taille des axes a, b, c) et d'évaluer les distorsions dues au dopage par Mg²⁺.

✧ Importance de la DRX dans cette étude

La DRX est cruciale pour l'étude des compositions BNTZZN-x%Mg, car elle permet de vérifier la formation de la phase pérovskite souhaitée et d'évaluer l'effet du dopage au Mg²⁺ sur la structure cristalline. En particulier, la méthode permet de :

- ✓ **Vérifier la pureté des phases** : S'assurer que les compositions synthétisées ne contiennent pas de phases secondaires indésirables.
- ✓ **Déterminer l'effet du dopage** : Analyser les variations des paramètres de la maille cristalline en fonction du pourcentage de Mg dopé, ce qui permet de comprendre comment le dopage affecte la structure globale.
- ✓ **Évaluer la stabilité de la phase pérovskite** : La stabilité des phases cristallines, en particulier les phases pérovskites, peut être évaluée en fonction de la largeur et de la position des pics de diffraction.

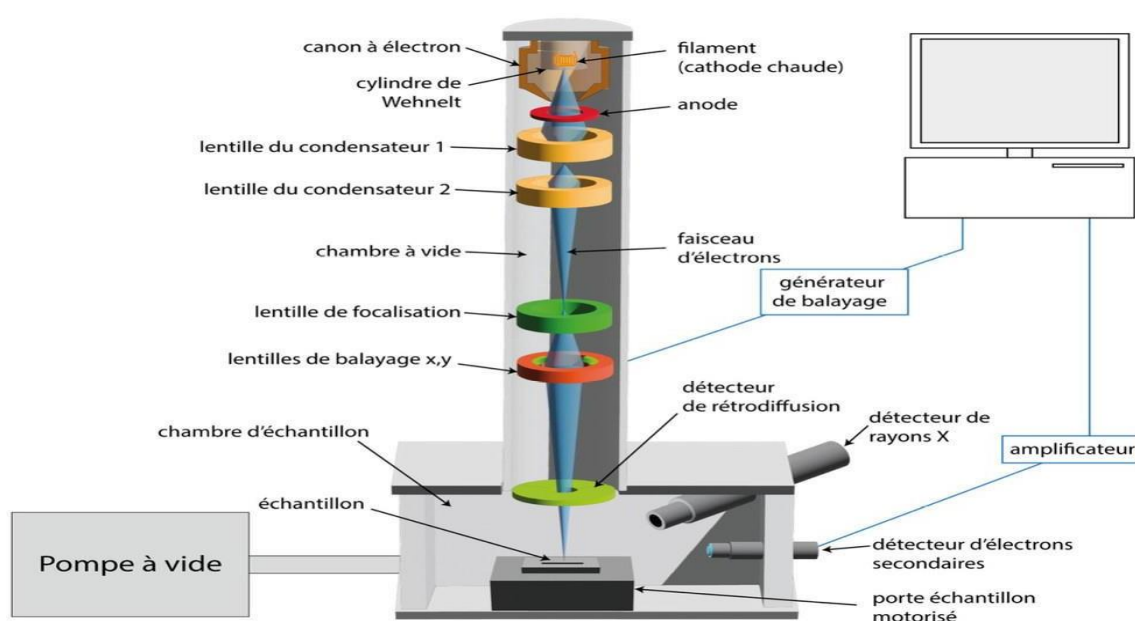
II.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

✧ Principe de la technique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation puissante qui permet d'observer la morphologie des matériaux à une échelle

nanométrique. Le principe de cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons balaie la surface, il induit l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont collectés pour produire une image à haute résolution.

Le MEB est particulièrement utile pour étudier la morphologie, la taille des grains, et la distribution des particules dans les matériaux céramiques comme les compositions BNTZZN-x%Mg. Il permet également d'évaluer l'homogénéité des échantillons, la présence de pores ou de défauts structuraux, ainsi que la distribution des dopants dans la matrice (figII.4).



FigureII.4: Schéma de principe du fonctionnement de MEB.

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type BRUKER, au sein du laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « LPCM » de l'université de Biskra, (fig. II.5).

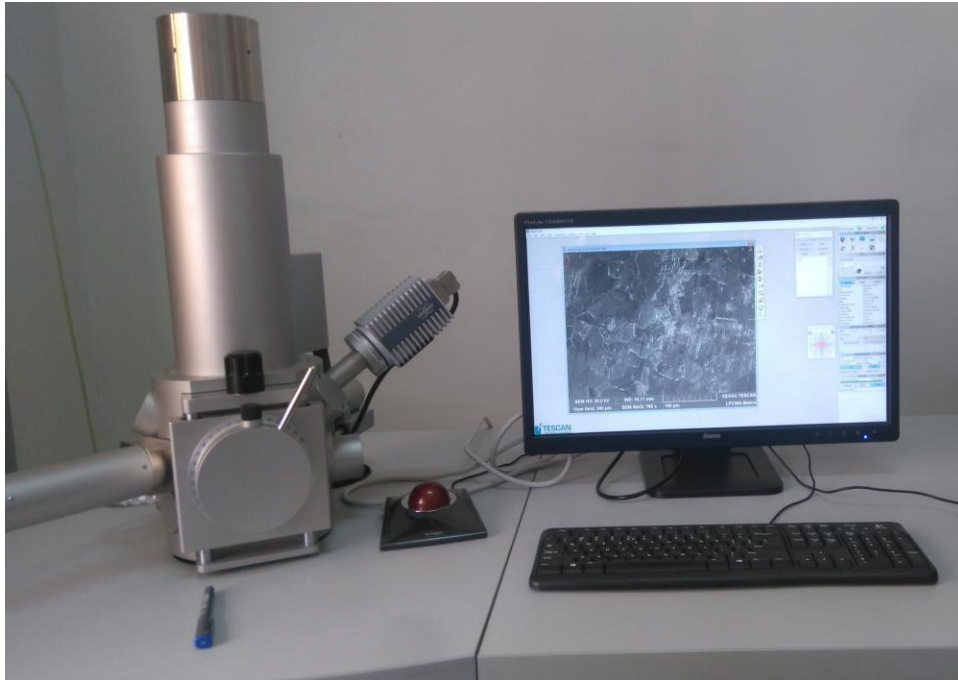


Figure II.5 : Microscope électronique à balayage de type BRUKER.

Pour une bonne qualité des images, les surfaces de nos échantillons frittés sont métallisées par une fine couche d'Argent qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons (**fige II.6**). Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.



Figure II.6: Pulvérisateur cathodique.

Les principales informations obtenues grâce au MEB sont :

- ✓ **Morphologie des particules** : La forme et la texture de la surface des particules synthétisées.
- ✓ **Taille des grains** : Une mesure directe des dimensions des grains ou des cristaux formés dans l'échantillon, ce qui est essentiel pour comprendre la croissance cristalline influencée par le dopage en Mg^{2+} .
- ✓ **Distribution des particules** : La dispersion des particules dans l'échantillon peut être analysée pour identifier d'éventuelles agglomérations ou une répartition homogène des phases.
- ✓ **Homogénéité de l'échantillon** : L'observation permet d'identifier si les échantillons sont uniformes en termes de texture ou s'il existe des régions où des phases secondaires sont présentes.

✧ **Paramètres spécifiques utilisés pour l'analyse**

Pour l'étude des compositions BNTZZN-x%Mg, plusieurs paramètres doivent être optimisés pour obtenir des images claires et exploitables des échantillons :

1. Tension d'accélération

La tension d'accélération, généralement comprise entre **10 et 20 kV**, est un paramètre clé dans la microscopie électronique à balayage. Elle influence la pénétration des électrons dans l'échantillon et, par conséquent, la résolution et le contraste de l'image. Une tension

plus élevée offre une meilleure pénétration pour observer des détails internes des particules, tandis qu'une tension plus basse donne une meilleure résolution de surface.

2. Mode d'imagerie

Le MEB peut fonctionner en différents modes, mais deux sont principalement utilisés dans cette étude :

- **Électrons secondaires** : Ce mode permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface des particules, fournissant des informations sur la topographie et la texture de l'échantillon.
- **Électrons rétrodiffusés** : Ce mode est utilisé pour étudier le contraste de composition chimique. Les électrons rétrodiffusés sont sensibles à la densité atomique des éléments présents, permettant ainsi d'identifier les variations de composition et d'observer la distribution du magnésium dans l'échantillon.

3. Préparation des échantillons

Les échantillons de BNTZZN-x Mg sont déposés sur un porte-échantillon conducteur (souvent en aluminium) et recouverts d'une fine couche de matériau conducteur (généralement de l'or ou du carbone) pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques à la surface sous le faisceau d'électrons. Cette préparation garantit une meilleure conductivité et améliore la qualité des images.

4. Résolution spatiale

La résolution spatiale du MEB dépend des conditions de l'analyse et du microscope utilisé. En général, les résolutions peuvent atteindre des valeurs nanométriques (de l'ordre de **1 à 10 nm**), ce qui est suffisant pour observer la taille des grains dans les matériaux BNTZZN-x Mg et identifier des détails morphologiques précis.

5. Grossissement

Le grossissement utilisé dans les analyses de MEB peut varier de **100x à 100 000x**, en fonction de la taille des particules observées et des détails souhaités. Pour les matériaux céramiques comme les pérovskites dopées, des grossissements de **10 000x à 50 000x** sont couramment utilisés pour visualiser la taille des grains et la morphologie des particules.

6. Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (EDS)

En complément de l'analyse morphologique, la MEB peut être couplée à une analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) pour obtenir des informations sur la composition élémentaire des échantillons. Cela permet de vérifier la présence et la distribution des éléments dans la matrice cristalline et de confirmer l'incorporation du dopant

Mg²⁺.

✧ **Importance du MEB dans cette étude**

Le MEB est une technique indispensable pour l'analyse morphologique des compositions BNTZZN-x Mg, car elle permet d'étudier :

- ✓ **L'effet du dopage en Mg²⁺ sur la taille des grains** : Le dopage peut modifier la croissance des grains, ce qui influencera les propriétés électriques et mécaniques des matériaux. Une analyse MEB permet de quantifier ces changements.
- ✓ **L'homogénéité de la distribution du Mg²⁺** : La MEB, couplée à l'EDS, permet de s'assurer que le magnésium est uniformément distribué dans la structure pérovskite, sans formation de phases secondaires indésirables.
- ✓ **Les défauts structuraux** : Les images à haute résolution permettent de détecter les défauts de surface, les fissures ou les porosités, qui peuvent affecter la performance des matériaux dans des applications pratiques.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge :

➤ La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation- oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatives**: Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Quantitatives**: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désignée dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopie). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme 400-4000 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ (figure II.7).

Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du Bromure de Potassium avec une proportion de 1 à 3 unité en masse. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.



Figure II.7 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.

II.4.4. Mesure des grandeurs diélectriques

II.4.4.1. Mesure de la constante diélectrique

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température. Nous avons fait des mesures sur des échantillons de 11 mm de diamètre et de 1.1 mm d'épaisseur en balayant la gamme de température entre 300 et 500°C et aussi en changeant la fréquence (**fig.II.7**).

La valeur du constant diélectrique relative est donnée par la formule suivante :

Avec

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq.II.1}$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad \text{Eq.II.2}$$

Où :

C : Capacité d'un condensateur diélectrique

C₀ : Capacité d'un condensateur sans diélectrique

ε₀ : Permittivité du vide

S : Surface de la pastille

e : épaisseur de la pastille

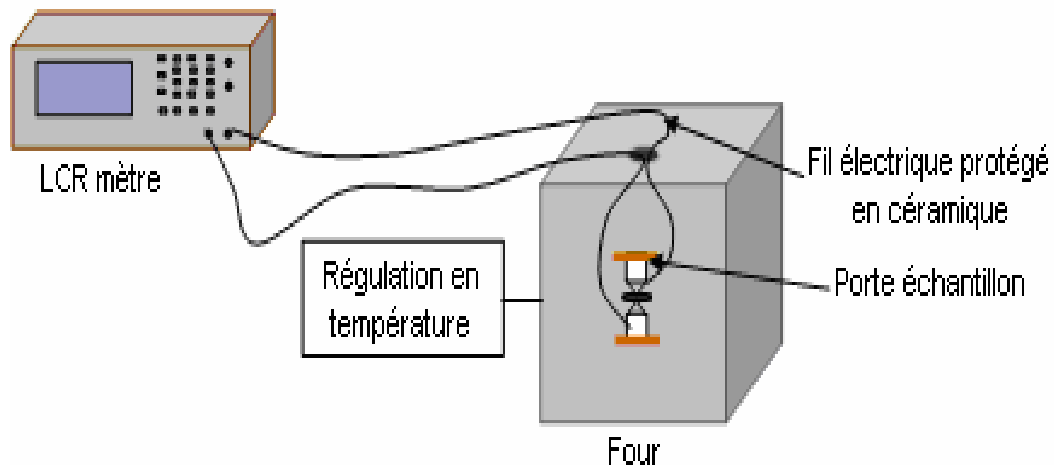


Figure II.8 : Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.

II.4.4.2. Mesure de l'angle de perte $\tan \delta$ (facteur de dissipation)

Ce facteur, qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important car il caractérise, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles. Cette perte d'énergie se traduit par une augmentation de température [56].

L'angle de perte est calculé par la relation :

$$\tan \delta = R_s \times C_p \times \omega \quad \text{Eq.II.3}$$

R_s : résistance du matériau (Ω).

C_p : capacité du matériau (F).

$\omega=2\pi f$ (f : fréquence utilisé) : pulsation (rad. Hz).

II.4.4.3. Conductivité :

On utilise le même appareillage de la **Figure II.6**, pour prélever directement du RLC mètre les valeurs de la résistance de nos matériaux. Cette mesure peut être utilisée pour calculer la conductivité électrique à l'aide de la relation inverse :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq.II.4}$$

Tel que :

σ : conductivité électrique de matériau(s).

ρ : Résistivité de matériau($\Omega.m$) [57].

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les procédés de fabrication et mise en forme des céramiques. Ensuite nous avons donné les techniques utilisées pour les caractérisations des propriétés physiques de nos matériaux. Cette étude montre combien il est important de comprendre les phénomènes physicochimiques qui interviennent dans l'élaboration de matériaux denses et montre aussi la nécessité d'une bonne maîtrise de l'ensemble du processus de synthèse-caractérisation pour obtenir des matériaux de qualité, aux propriétés attendues et contrôlé.

Références

- [1] S. Manotham, P. Jaita, P. Butnoi, N. Lertcumfu, G. Rujijanagul, Improvements of depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of BNT-based ceramics by doping an interstitial dopant, *Journal of Alloys and Compounds*, 897 (2022) 163021.
- [2] Y.S. Sung, M.H. Kim, Effects of B-site donor and acceptor doping in Pb-free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics, *Ferroelectrics*, 13 (2010) 217.
- [3] W. Zhu, Z.-Y. Shen, W. Deng, K. Li, W. Luo, F. Song, X. Zeng, Z. Wang, Y. Li, A review:(Bi, Na) TiO₃ (BNT)-based energy storage ceramics, *Journal of Materiomics*, 10 (2024) 86-123.
- [4] Y. Slimani, B. Ünal, A. Baykal, M.A. Almessiere, A. Thakur, K.M. Batoo, A study on the temperature-dependent impedance spectroscopic measurements of barium titanate mixed with Mg²⁺/Ca²⁺ modified barium hard-type ferrite, *Emergent Materials*, (2024) 1-21.
- [5] A. Meklid, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [6] K. Bounab, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, *chimie*, 2015.
- [7] X. Zhou, G. Xue, H. Luo, C.R. Bowen, D. Zhang, Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics, *Progress in materials science*, 122 (2021) 100836.
- [8] W. Kang, Z. Zheng, Y. Li, R. Zhao, Enhanced dielectric, piezoelectric properties and strengthened relaxor behavior in K-modified Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics, *Ceramics International*, 46 (2020) 24091-24096.
- [9] M. Rawat, K. Yadav, Structural, dielectric and ferroelectric properties of Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})xTiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 39 (2013) 3627-3633.
- [10] S. Supriya, A review on lead-free-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ based ceramics and films: dielectric, piezoelectric, ferroelectric and energy storage performance, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32 (2022) 3659-3676.

-
- [11] A. Ullah, M. Ullah, A. Ullah, G. Saddiq, B. Ullah, A. Zeb, S. Ullah Jan, I.W. Kim, Dielectric and electromechanical properties of Zr-doped BNT-ST lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the Korean Physical Society*, 74 (2019) 589-594.
- [12] N.D. Quan, V.N. Hung, D.D. Dung, Effect of Zr doping on structural and ferroelectric properties of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ films, *Journal of Electronic Materials*, 46 (2017) 5814-5819.
- [13] L. Wang, J. Cho, Y. Sung, M. Kim, T. Song, S. Kim, B. Choi, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free BaTiO₃-Bi (Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ and (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-Bi (Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics, *Ferroelectrics*, 380 (2009) 177-182.
- [14] N. Petnoi, P. Bomlai, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, Effects of Nb-doping on the micro-structure and dielectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 39 (2013) S113-S117.
- [15] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, A. Zaman, T.K. Song, W.-J. Kim, M.-H. Kim, Dielectric and ferroelectric properties of Nb doped BNT-based relaxor ferroelectrics, *Korean Journal of Materials Research*, 25 (2015) 317-321.
- [16] K.-N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, W.K. Ill, S.J. Jeong, J.-S. Lee, Giant strain in Nb-doped Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ lead-free electromechanical ceramics, *Materials Letters*, 64 (2010) 2219-2222.
- [17] Y. Qiao, W. Li, Y. Zhang, L. Jing, X. Yang, C. Gao, W. Cao, W. Fei, Ba and Mg co-doping to suppress high-temperature dielectric loss in lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based systems, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 720-727.
- [18] C.-S. Chou, J.-H. Chen, R.-Y. Yang, S.-W. Chou, The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃, *Powder technology*, 202 (2010) 39-45.
- [19] Q. Wang, J. Chen, L. Fan, L. Liu, L. Fang, X. Xing, Preparation and Electric Properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi (Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Lead- Free Piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (2013) 1171-1175.
- [20] D. Breamecker, M. Slabki, J. Koruza, J. Rödel, Characterization of crystal structure, electrical and electromechanical properties of Mg-doped 0.94 Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.06 BaTiO₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 42 (2022) 5591-5597.
- [21] J. He, Q. Feng, H. Huang, T. Sui, Z. Cen, X. Chen, T. Fujita, H. You, C. Yuan, N. Luo, The effect of A-site Mg substitution on energy-storage density and efficiency of Bi_{0.5}

-
- 47Na0. 47Ba0. 06TiO₃ ceramics by disordered induction, *Ceramics International*, 50 (2024) 3334-3343.
- [22] J. Li, R. Huang, C. Peng, Y. Dai, S. Xiong, C. Cai, H.-T. Lin, Low temperature synthesis of plate-like Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ via molten salt method, *Ceramics International*, 46 (2020) 19752-19757.
- [23] X. Zhou, Q. Sun, D. Zhai, G. Xue, H. Luo, D. Zhang, Excellent catalytic performance of molten-salt-synthesized Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ nanorods by the piezo-phototronic coupling effect, *Nano Energy*, 84 (2021) 105936.
- [24] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology, *Materials research innovations*, 4 (2000) 3-26.
- [25] S.K. Gupta, Y. Mao, A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge, *Progress in materials science*, 117 (2021) 100734.
- [26] Q. Sun, S. Zhu, Z. Shen, Y. Liu, C. Wu, L. Kang, Y. Yang, Molten-salt assisted synthesis of two-dimensional materials and energy storage application, *Materials Today Chemistry*, 29 (2023) 101419.
- [27] S. Bouali, K. Bounab, H. Menasra, Z. Necira, M. Abba, The effects of 4% barium doping on the morphological, structural and dielectric characteristics of (Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{0.9}(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_{0.1}O₃, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 18 (2023).
- [28] T. Zaremba, Synthesis of Ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ by MSS (Molten Salt Synthesis) Method, *Ferroelectrics-Material Aspects*. Ed. M. LALLART. RIJEKA, InTech, (2011) 31-48.
- [29] P.-Y. Chen, C.-S. Chen, C.-S. Tu, P.-H. Chen, J. Anthoniappen, Effects of texture on microstructure, Raman vibration, and ferroelectric properties in 92.5%(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–7.5% BaTiO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 1613-1622.

CHAPITRE III

Étude structurale et morphologique de BNTZZN- x%Mg

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de fournir une description détaillée de l'élaboration et de la caractérisation des matériaux céramiques BNTZZN-x%Mg. Les résultats présentés permettent de mieux comprendre l'influence du dopage au magnésium sur les propriétés structurales, physiques et morphologiques de ces matériaux.

La diffraction des rayons X (DRX) s'avère être une technique incontournable pour l'étude de la structure cristalline des matériaux. Nous présentons et discutons en détail les diffractogrammes obtenus pour les différentes compositions étudiées. Cette analyse permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les céramiques, de déterminer leur structure cristalline (système cristallin, paramètres de maille) et d'évaluer la pureté des échantillons. De plus, grâce à l'analyse des largeurs des pics de diffraction, nous pouvons estimer la taille des grains et des cristallites, deux paramètres importants qui influencent les propriétés mécaniques et électriques des matériaux céramiques.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge (IR) n'est qu'une analyse complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la stabilité de la structure de phase après dopage du composé BNTZZN-x%Mg.

La densité et la porosité sont deux propriétés physiques essentielles qui caractérisent les matériaux céramiques. Nous présentons les résultats des mesures de densité apparente et de porosité ouverte réalisées sur les échantillons. Ces données permettent d'évaluer la qualité de la densification des céramiques et d'identifier d'éventuels défauts tels que les pores ouverts.

Enfin, nous utilisons la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie de surface des céramiques. Les micrographies obtenues permettent d'observer la microstructure des matériaux, d'évaluer la taille et la forme des grains, ainsi que de mettre en évidence d'éventuels défauts tels que les fissures ou les pores. L'analyse morphologique complète ainsi les informations obtenues par DRX et par les mesures de densité et de porosité.

III.2. Travaux antérieurs

Les matériaux de type BNT, déjà largement étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques et diélectriques dans le premier chapitre, ont fait l'objet de nombreuses modifications par l'introduction de divers dopants étudiés par notre équipe. Ces travaux antérieurs ont démontré l'impact du dopage sur la stabilité de phase, la taille des grains et les propriétés électriques des céramiques BNT.

Dans ce contexte, notre équipe a exploré divers dopants pour optimiser davantage les propriétés structurales de ces matériaux. Une étude approfondie sur l'optimisation des propriétés structurales de matériaux BNT a été menée en explorant différentes options de dopage.

Plus spécifiquement, nous nous sommes intéressés aux travaux de Bouali S. et al. [1] qui ont porté sur des composés BNT de formule $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x [(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})_{0,1}]\text{O}_3$ (abrégé $\text{NB}_{1-x}\text{BxTZNZ}$). Ces chercheurs ont procédé au dopage de ces matériaux par des ions Ba^{2+} en faisant varier la teneur en baryum (x) entre 0 et 0,08.

La méthode de synthèse par sels fondus, reconnue pour produire des poudres cristallines de haute pureté, a été utilisée pour élaborer ces composés. Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la formation de la structure pérovskite caractéristique de ces matériaux, bien que la présence d'une faible quantité de phase pyrochlore ait également été détectée.

Les résultats obtenus ont mis en évidence un impact significatif du dopage au baryum sur les propriétés du matériau. En effet, l'incorporation d'ions Ba^{2+} a entraîné une modification de la taille des grains, ce qui a eu pour conséquence d'améliorer les propriétés diélectriques et électriques du matériau BNT.

Ces travaux soulignent l'importance cruciale de la stœchiométrie et du dopage dans la maîtrise des performances électriques des céramiques BNT. En ajustant la composition chimique de ces matériaux, il est possible d'optimiser leurs propriétés et d'envisager de nouvelles applications.

Parallèlement, Rahal et al. [2] ont approfondi les recherches en étudiant des matériaux $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{R}_{0,04}\text{Ti}_{0,95}(\text{Ni}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})_{0,05}\text{O}_3$, désignés par l'acronyme NBT-RNFS, dopés avec des éléments de terres rares tels que le lanthane (La), le néodyme (Nd), le gadolinium (Gd) et l'yttrium (Y). Ces céramiques ont été élaborées selon la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide.

Les analyses structurales ont révélé une évolution notable des phases cristallines en fonction de la nature et de la concentration du dopant. Tandis que les échantillons non dopés présentaient une structure cristalline pure de type rhomboédrique, l'introduction d'éléments de terres rares a induit la coexistence de phases rhomboédriques et pyrochlores. Cette transformation structurale est une conséquence directe du dopage et met en évidence l'influence des ions de terres rares sur l'organisation cristalline du matériau.

En complément de ces investigations structurales, les propriétés optiques des céramiques dopées ont été étudiées. Les résultats ont montré que le dopage aux terres rares confère à ces matériaux des propriétés photocatalytiques améliorées. Cette caractéristique est

particulièrement intéressante pour des applications potentielles dans le domaine de la conversion de l'énergie lumineuse.

Par ailleurs, les propriétés électriques des céramiques pérovskites BNT ont également été influencées par le dopage aux terres rares. Les auteurs ont observé une amélioration des propriétés électriques de ces matériaux, suggérant ainsi un effet bénéfique du dopage sur la conductivité électrique et/ou la polarisation.

Des études ont également porté sur le dopage du BNT avec d'autres éléments tels que le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le magnésium (Mg) et le zinc (Zn). Ces éléments de substitution ont démontré leur capacité à moduler de manière fine les propriétés intrinsèques des matériaux BNT (Voir chapitre I).

En effet, le dopage par ces éléments a permis d'ajuster avec précision la stabilité des phases cristallines. Ces propriétés sont d'une importance capitale pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la conversion d'énergie.

Ces résultats soulignent l'importance cruciale du contrôle de la stœchiométrie et du choix des dopants pour optimiser les propriétés des titanates de bismuth et de sodium. En jouant sur la nature et la concentration des éléments dopants, il est possible de concevoir des matériaux aux propriétés spécifiquement adaptées à des applications spécifiques.

III.3. Elaboration et caractérisation de BNTZZN-xMg

Les composés BNTZZN-x%Mg dont la composition chimique (en matrice) : BNTZZN-0%Mg, BNTZZN-2%Mg, BNTZZN-4%Mg, BNTZZN-6%Mg et BNTZZN-8%Mg ont été préparées par la méthode des sels fondus (MSS) suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le chapitre II.

Tout d'abord, des quantités stœchiométriques des précurseurs (**Tab.III.1**) ont été mélangées avec une quantité des sels NaCl/KCl de rapport massique (1/1) pour engendrer une solution réactive lors du processus de calcination. Ensuite, le mélange obtenu a été broyé dans un mortier en verre pendant 5 heures et puis calciné à 900°C pendant 4 heures, avec une vitesse de chauffage de 2°C/min dans un four programmable. Le produit calciné est broyé pour minimiser les agglomérats créés durant la calcination afin d'obtenir une poudre homogène et fine. La poudre résultante est lavée plusieurs fois par l'eau distillée puis testée par une solution de nitrate d'argent jusqu'à l'élimination totale des sels utilisés. Enfin, la poudre obtenue a été frittée à différentes températures (1050-1200°C) dans le même four programmable.

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départ.

Produits de départ	Degré de Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
Bi₂O₃	99,00	465,9500
Na₂CO₃	99,50	105,9900
TiO₂	99,00	79,6850
ZrO₂	99,00	123,2200
ZnO	99,50	81,3800
Nb₂O₅	99,99	265,8090
MgO	99,00	40,3044

III.4. Caractérisation morphologique des matériaux BNTZZN-x%Mg élaborés

III.4.1. Masse volumique (ρ) ou densité (d)

Un protocole expérimental a été mis en œuvre pour étudier l'influence de la température de frittage sur la densification des pastilles en céramiques BNTZZN-x%Mg. Des pastilles cylindriques de 1,5 g et de 13 mm de diamètre ont été élaborées par compactage des poudres. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 2500 Kg/cm² et la descente en pression se fait lentement pour éviter un relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation des céramiques crues. Ces échantillons ont ensuite été soumis à des cycles de frittage à différentes températures (1050, 1100, 1150 et 1200°C) dans un four programmable à haute température. La densité de chaque pastille frittée a été mesurée afin de déterminer la température optimale de densification [3].

La masse volumique d'une céramique est un critère de qualité très important, compte tenu de l'impact direct de ce critère sur toutes ses propriétés. Elle dépend fortement du cycle de frittage. Différentes techniques et instruments permettent de déterminer la masse volumique d'une pièce céramique, à savoir des techniques indirectes comme le micromètre palmer (électronique) et le pycnomètre ou directes ; comme le pycnomètre à Hélium et la poussée d'Archimède[4]. La masse volumique des échantillons frittés de BNTZZN-x%Mg a été mesurée en utilisant un micromètre palmer et calculée à partir de la relation (Eq. .III .1)[4]:

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 e} \quad (g / cm^3) \quad \text{Eq. III.1}$$

m : la masse (g) de la pastille frittée

Ø : diamètre(cm) de la pastille frittée

e : épaisseur (cm) de la pastille frittée

La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La **Figure III.1** présente les courbes de la densité de tous les échantillons BNTZZN-x%Mg en fonction de la température de frittage.

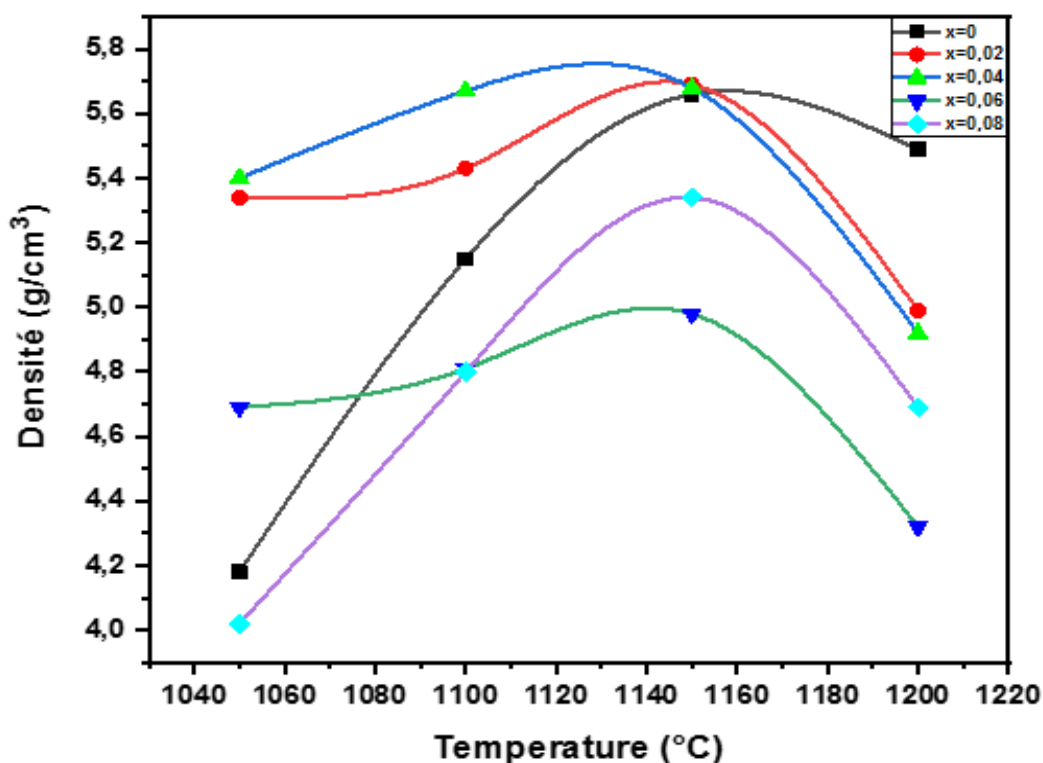


Figure III.1 : Variations de densité des céramiques en fonction de température de frittage BNTZZN-xMg.

On observe que toutes les courbes montrent un comportement similaire : la densité est minimale pour une température de frittage $T_f = 1050$ °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_f = 1150$ °C, température optimale de frittage, sans pour autant dégrader le matériau. Au-delà de cette température, la densité diminue.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

Nous avons mesuré la variation de la densité des compositions céramiques étudiées et sa réciproque, la porosité qui peut être calculée par la relation suivante (Eq.III.2)[4, 5] :

$$Porosité(p) (\%) = 1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 \quad \text{Eq.III.2}$$

Où :

d : Densité calculée (g/cm^3).

d_{th} : Densité théorique (g/cm^3).

La densité théorique a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V N_A} \quad \text{Eq.III.3}$$

Où :

Z : le nombre de motifs par maille élémentaire ;

M : la masse molaire du composé ;

V : le volume de la maille élémentaire ;

N_A : le nombre d'Avogadro.

Les différents résultats de l'analyse morphologique (densité expérimentale, densité théorique, porosité et taux de densification) des composés synthétisés sont rassemblés dans le **Tableau III.2**.

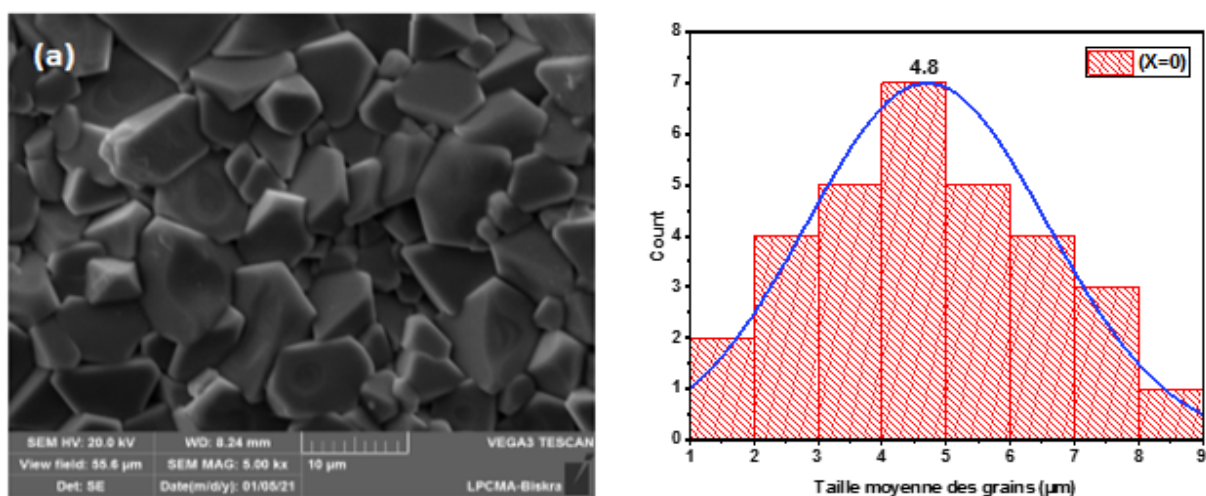
Tableau III.2 : Evolution de la densité expérimentale, densité théorique, la porosité et taux de densification en fonction du taux de dopage par Magnésium

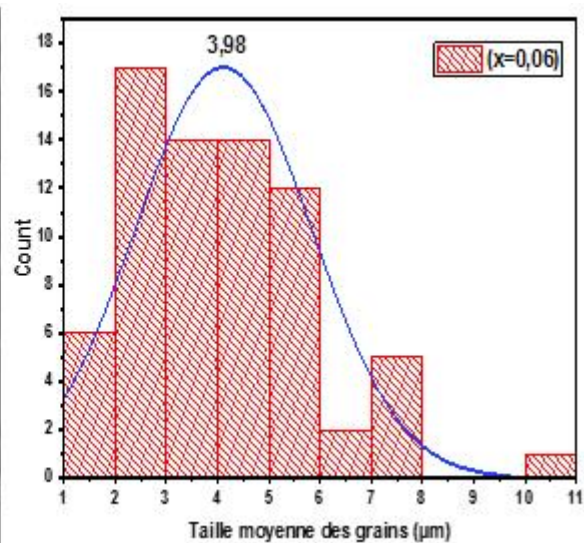
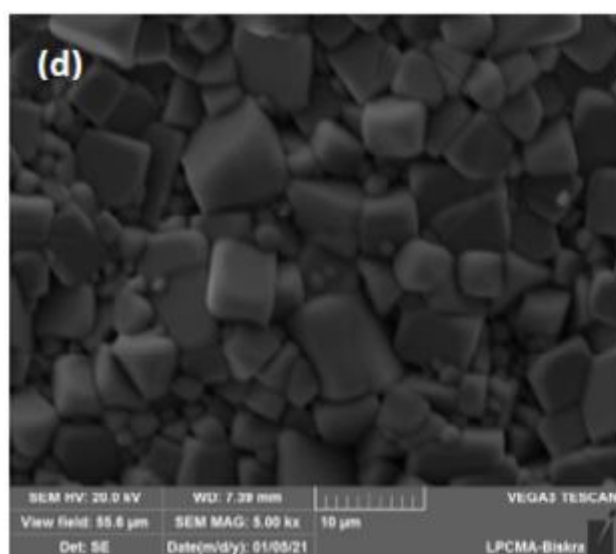
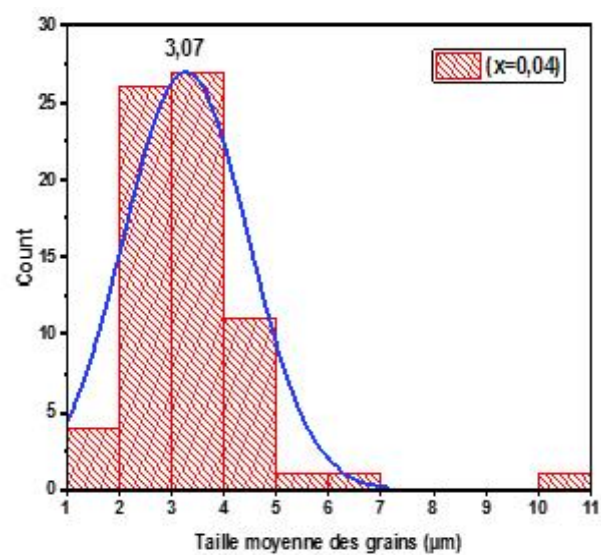
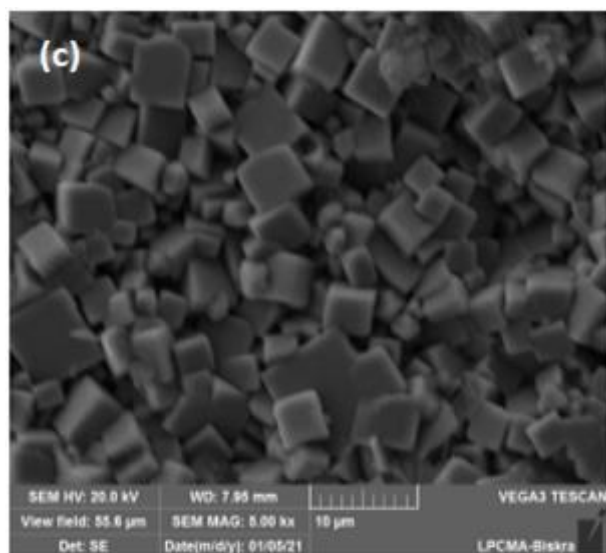
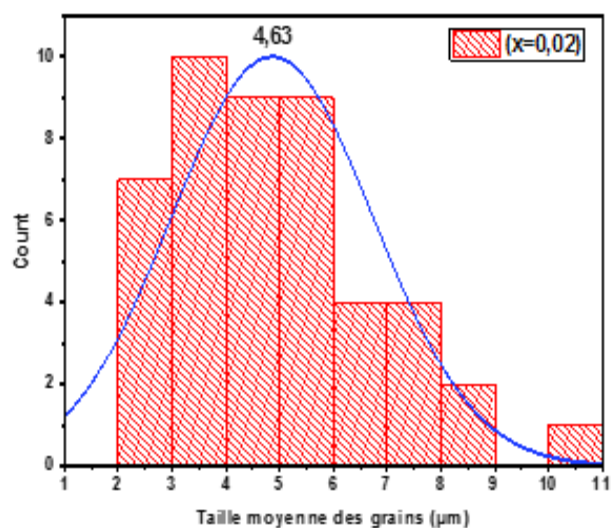
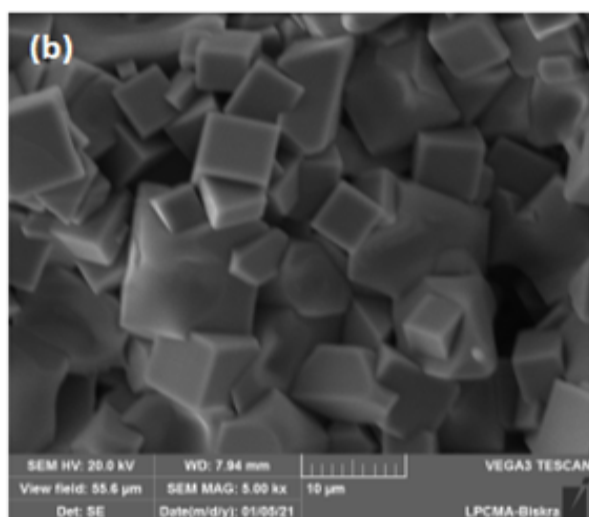
X	0	0.02	0.04	0.06	0.08
Densité théorique (g/cm^3)	6,12	6,13	6,14	6,15	6,16
Densité (g/cm^3)	5,66	5,43	5,68	5,26	5,53
Porosité (%)	7,52	11,15	7,5	14,48	10,22
Taux de densification (%)	92,48	88,58	92,50	85,52	89,77

D'après le tableau ci-dessus, on observe que la densité théorique augmente légèrement avec l'augmentation du taux de dopage, passant de $6,12 \text{ g/cm}^3$ à $6,16 \text{ g/cm}^3$. En revanche, la densité expérimentale varie de manière significative, atteignant un maximum de $5,68 \text{ g/cm}^3$ à 4 % de dopage au Mg, tandis qu'elle est la plus basse à $5,26 \text{ g/cm}^3$ à 6 % de dopage. Cette variation pourrait indiquer que des défauts de densification se produisent à des concentrations de dopage plus élevées. Concernant la porosité, celle-ci atteint un pic de 14,48 % au taux de dopage de 6 %, suggérant une augmentation significative de la porosité qui pourrait être liée à des lacunes dans le processus de densification. En ce qui concerne le taux de densification, il reste élevé, supérieur à 85 %, avec un maximum de 92,50 % à 4 % de dopage au Mg. Ces résultats indiquent que le dopage par le magnésium améliore la densification jusqu'à un certain seuil, après lequel les performances semblent se dégrader. Ainsi, ces données soulignent l'importance d'optimiser le taux de dopage pour équilibrer les propriétés électriques et la structure du matériau.

III.4.2. Caractérisation microstructurale par MEB

La **Figure III.2** présente les micrographies MEB associées aux histogrammes des échantillons BNTZZN-x%Mg après frittage à 1150°C . Pour chacun des cinq échantillons, on constate une répartition uniforme des grains de forme cubique sur toute la surface des compositions. Les micrographies des céramiques révèlent une densité satisfaisante des matériaux, ainsi qu'une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon. Les histogrammes obtenus à l'aide du logiciel Image J [6] a permis de déterminer une taille moyenne des grains variant de $3,07 \mu\text{m}$ à $4,80 \mu\text{m}$ pour les cinq échantillons.





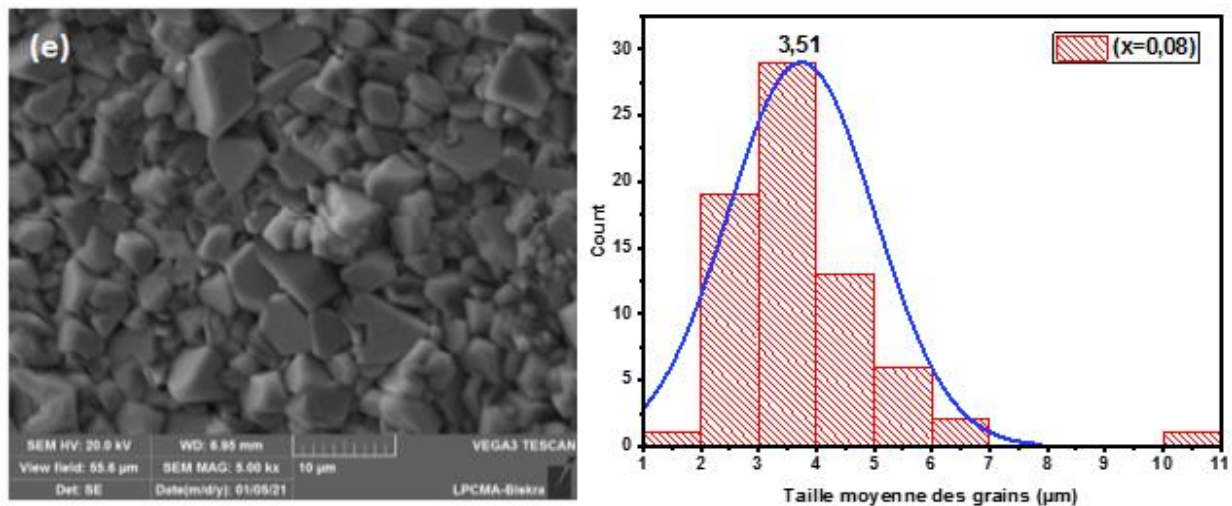


Figure III.2: Clichés MEB avec Histogrammes des compositions céramiques BNTZZN-x%Mg montrant la taille moyenne des grains.

Le **Tableau III.3** présente une évolution intéressante de la taille des grains en fonction de la teneur en Mg dans les composés BNTZZN. On observe une diminution significative de la taille des grains lorsque la teneur en Mg passe de 0% à 4%. Par la suite, la taille des grains augmente légèrement mais reste inférieure à la valeur initiale (pour $x=0$). Les micrographies MEB ont confirmés visuellement l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en Mg. Pour la composition BNTZZN-4%Mg, on a observé des grains plus fins et une microstructure plus homogène par rapport aux autres compositions. Les histogrammes de distribution de taille des grains ont également montré un déplacement du pic vers les faibles tailles pour la composition BNTZZN-4%Mg, ainsi qu'une diminution de la largeur de la distribution, indiquant une meilleure homogénéité de la taille des grains. Ainsi, l'ajout de Mg dans la matrice BNTZZN semble jouer un rôle crucial pour la croissance des grains. Cet effet est particulièrement marqué pour une teneur en Mg de 4%.

Tableau III.3 : Taille des grains les différentes compositions étudiées.

X	Taille des grains (µm)
0	4,80
0,02	4,63
0,04	3,07
0,06	3,981
0,08	3,51

De plus, l'ajout de Mg peut conduire à la formation de nouvelles phases comme le pyrochlore qui peuvent piéger les défauts et limiter la croissance des grains. Ce résultat est en accord avec les données rapportées dans la littérature sur les effets du dopage au Mg sur la microstructure des matériaux de type BNT[7, 8].

Les micrographies MEB apportent une confirmation visuelle de la présence de la phase pyrochlore, en complément des résultats de diffraction des rayons X. Les clichés mettent en évidence des grains distincts de morphologie pyramidale, caractéristiques de cette phase secondaire (**Fig. III.3**). Cette observation suggère que la saturation du réseau pérovskite en ions Mg favorise la formation de la phase pyrochlore. La présence de cette phase minoritaire dans la composition BNTZZN-4%Mg indique une ségrégation de phase à l'échelle microscopique, ce qui pourrait avoir des conséquences significatives sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques du matériau. Ces résultats seront corroborés par une analyse quantitative plus approfondie des diffractogrammes de rayons X.

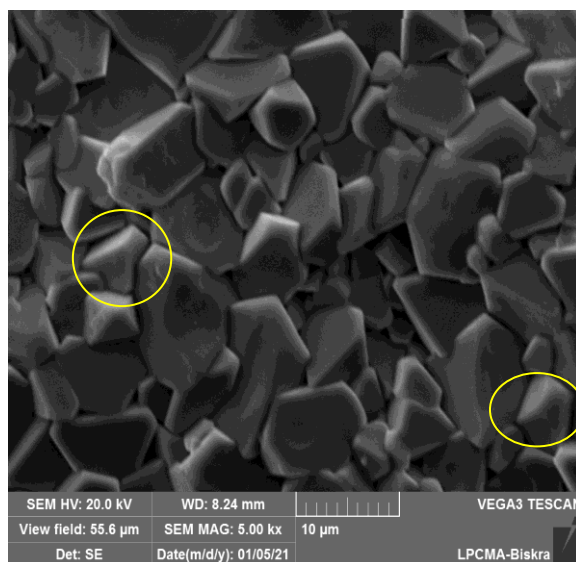


Figure III.3 : Phase pyrochlore dans la micrographie de BNTZZN-x%Mg.

III.5. Caractérisation structurale des matériaux BNTZZN-x%Mg par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour identifier les phases existantes pour les composés calcinés et frittés. La **Figure III.4** présente les diffractogrammes des cinq composés calcinés. La comparaison des pics de chaque diffractogramme avec ceux de la base de données cristallographiques ICSD révèle que les pics situés aux angles $2\theta = 22,84^\circ, 32,53^\circ, 40,12^\circ, 46,66^\circ, 58,03^\circ, 68,12^\circ$ et $77,54^\circ$, correspondant aux plans (hkl) : (100), (110), (111), (200), (211), (220) et (310), sont similaires à ceux de la phase pérovskite $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, de

système cubique et de groupe d'espace Pm-3m (Fichier N° : 01-089-3109). Ces résultats confirment la diffusion complète des dopants au sein de la matrice étudiée, formant ainsi les solutions solides BNTZZN-x%Mg. De plus, des pics supplémentaires détectés à $2\theta = 28,33^\circ$, $29,59^\circ$ et $34,36^\circ$ sont attribués à la présence d'une phase secondaire minoritaire, dite phase pyrochlore (Fichier N° : 98-009-9437).

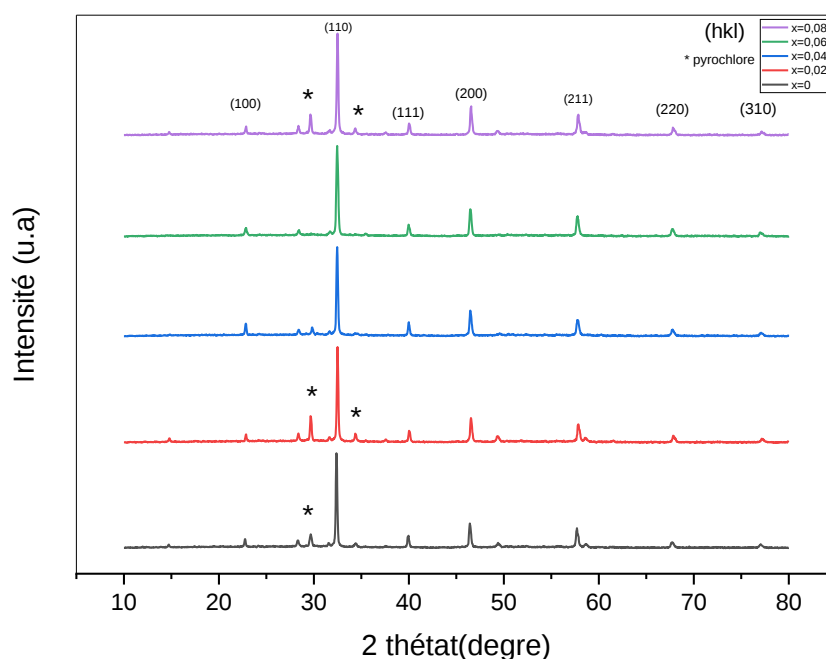


Figure III.4: Diffractogramme RX des composés BNTZZN-x%Mg après la calcination à 900°C

Les Diffractogramme RX des composés BNTZZN-x%Mg frittés à 1150°C sont illustrés dans la **Figure III.5**. Ces diffractogrammes RX révèlent une évolution significative de la structure cristalline de ces composés après frittage à 1150°C . La phase pérovskite, déjà présente dans les échantillons calcinés à 900°C , est renforcée par le traitement thermique, tandis que la phase pyrochlore voit son intensité considérablement diminuer, suggérant une transformation préférentielle vers la phase pérovskite plus stable thermiquement.

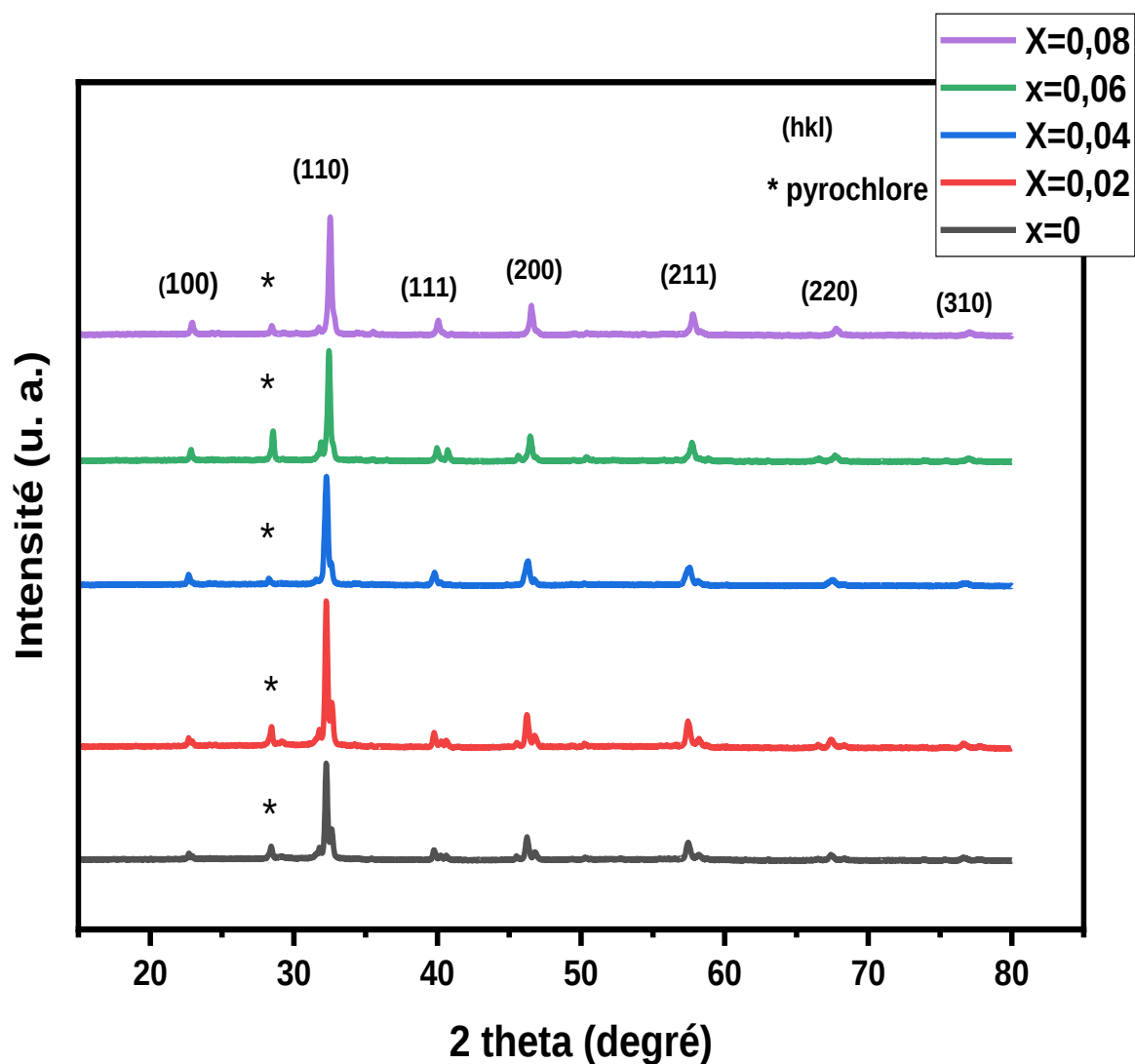


Figure III.5: Diffractogrammes RX des composés BNTZZN-x%Mg frittées à 1150°C.

III.5.1 Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

L'affinement structurale des cinq formulations céramiques étudiées a été effectué à l'aide du logiciel X'Pert HighScore. On trouve que les céramiques analysées se cristallisent dans un système cubique. Les résultats des paramètres de maille pour chaque échantillon sont résumés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Les paramètres de maille des céramiques BNTZZN-x%Mg.

X	0	0,02	0,04	0,06	0,08
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90	90
A = b = c(Å)	55, 2	55, 0	44, 4	44, 3	42, 5
Volume (Å ³)	168196,608	166375	87528,384	86938,307	76765,625

La réduction des paramètres de maille avec l'augmentation du dopage en Mg peut indiquer une contraction de la structure cristalline, probablement due à la substitution de Bi et Na par Mg, car Mg a un rayon ionique plus petit que Bi et Na dans la structure perovskite. Ce phénomène est typique des matériaux dopés où le remplacement d'un ion plus gros par un ion plus petit provoque une réduction des distances interatomiques et donc des dimensions de la maille

III.5.2. Taille des cristallites

La taille des cristallites est une caractéristique importante des matériaux cristallins et peut être déterminée expérimentalement à l'aide de diverses techniques de diffraction et de microscopie.

Pour déterminer la taille des cristallites, les méthodes de Debye-Scherrer (**Eq.III.4**) et de Williamson-Hall (**Eq.III.3**) sont fréquemment utilisées [9].

La méthode de Debye-Scherrer permet de calculer la taille des cristallites en se basant sur l'élargissement des pics observés lors de la diffraction des rayons X, en tenant compte de la longueur d'onde de la radiation et de l'angle de diffraction selon l'équation (**Eq. .III .5**)[10] . Cependant, cette méthode ne prend pas en considération d'autres facteurs pouvant affecter l'élargissement des pics, tels que les déformations du réseau cristallin.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. .III .4}$$

Où:

k : Constante de Scherrer (0,89).

λ : Longueur d'onde de DRX (λ=0,15406nm).

β : Largeur mi-hauteur (FWHM).

θ : L'angle d'inflexion.

$$\beta \cos\theta = k \lambda / D + 4\epsilon \sin\theta \quad \text{Eq.III.5}$$

Dans cette équation, **D** représente la taille des cristallites, **ε** représente la déformation de la maille, **k** = 0,9 est le facteur de forme, **λ** = 1,5406 Å est la longueur d'onde des rayons X et **β** représente la largeur à mi-hauteur.

C'est ici que la méthode de Williamson-Hall devient utile. En effet, cette approche permet de corréler la taille des cristallites et les micro-déformations, offrant ainsi une analyse plus complète. En établissant une relation linéaire entre l'élargissement des pics de diffraction

et le facteur de diffraction ($\cos\theta/\sin\theta$), il est possible de séparer les contributions de la taille des cristallites et des déformations internes[11]. Ces deux méthodes sont donc appliquées à tous les échantillons afin d'obtenir une estimation plus précise de la taille des cristallites et des contraintes présentes au sein des structures cristallines (**Tab. III.5** et **Fig. III.6**).

Pour calculer la taille des cristallites on applique les deux lois, cités précédemment, sur tous les échantillons [12, 13]:

Tableau III.5: Les valeurs des tailles des cristallites des ceramiques BNTZZN-x%Mg.

X	0	0,02	0,04	0,06	0,08
Taille de cristallite par la méthode de Debye Scherrer (Å)	474,2769	564,2195	406,2419	410,0495	564,2286
Taille de cristallite par la méthode de Williamson Hall-Plot (Å)	462	663	710	669	1417

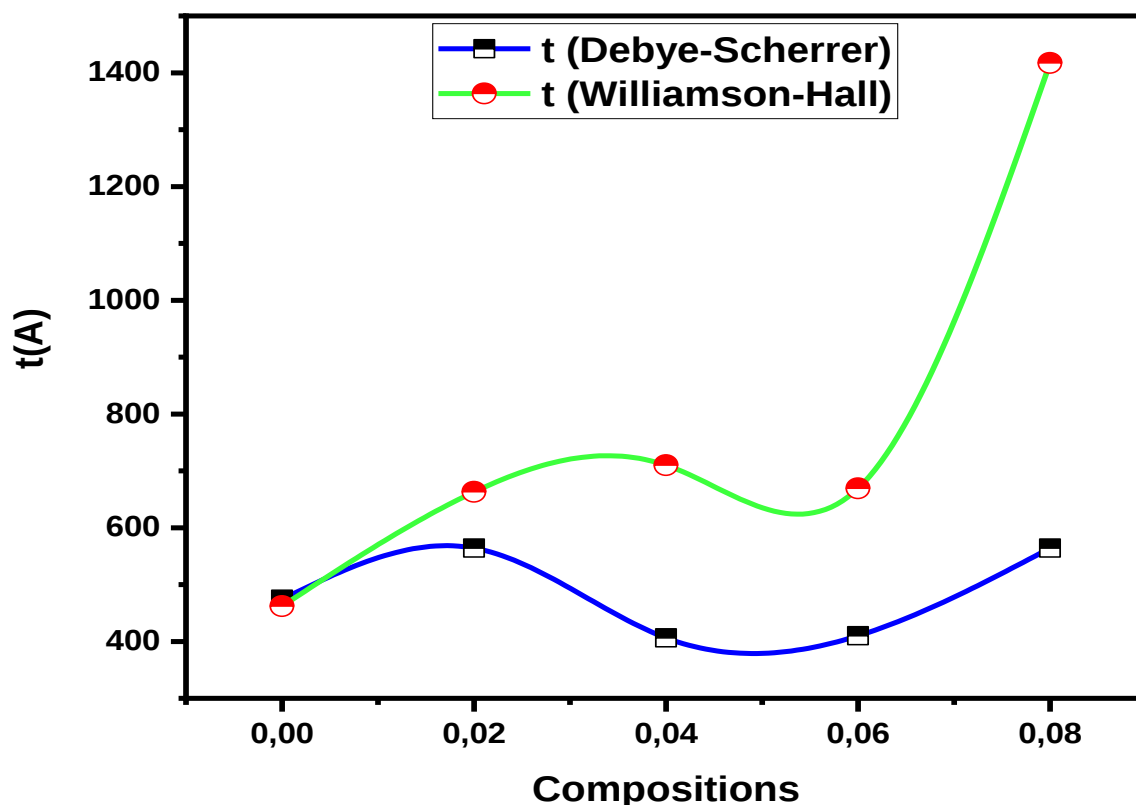


Figure III.6: Evolution de taille des cristallites des BNTZZN-%xMg
calculée par D.S et W.H.

Pour l'analyse de la taille de cristallite de la perovskite BNTZZN-%xMg, les tailles obtenues par la méthode de Debye-Scherrer montrent une variabilité significative en fonction du taux de dopage x%. Cette variabilité indique que l'incorporation de Mg influence les paramètres cristallins et la taille des cristallites. Par exemple, pour $x = 0.02$, la taille de cristallite atteint une valeur élevée de 564,2195 Å, tandis que pour $x=0.04$ et $x=0.06$, elle diminue autour de 406-410 Å, ce qui pourrait témoigner de contraintes cristallines ou d'une perturbation de la structure due à la présence de Mg.

L'analyse par la méthode de Williamson-Hall, qui permet de déconvoluer les contributions de la taille des cristallites et des micro-déformations, confirme la présence d'une phase secondaire de type pyrochlore. Cette phase secondaire pourrait résulter d'une saturation du site cationique par les ions Mg, conduisant à la formation de défauts et à la formation de la phase pyrochlore afin de relâcher les contraintes accumulées dans le réseau. La coexistence de cette phase secondaire pourrait avoir des conséquences significatives sur les propriétés

physiques du matériau, notamment en affectant sa stabilité structurale et ses propriétés électriques.

III.6. Caractérisation des matériaux BNTZZN-x%Mg par FTIR

Le FTIR est un autre instrument pour étudier les vibrations et propriétés structurales des matériaux céramiques diélectriques, en plus à XRD. Les spectres FTIR des échantillons ont été étudiés à température ambiante sur un nombre d'onde plage de 400 à 4 000 cm^{-1} , comme le montre la **Figure III.7**.

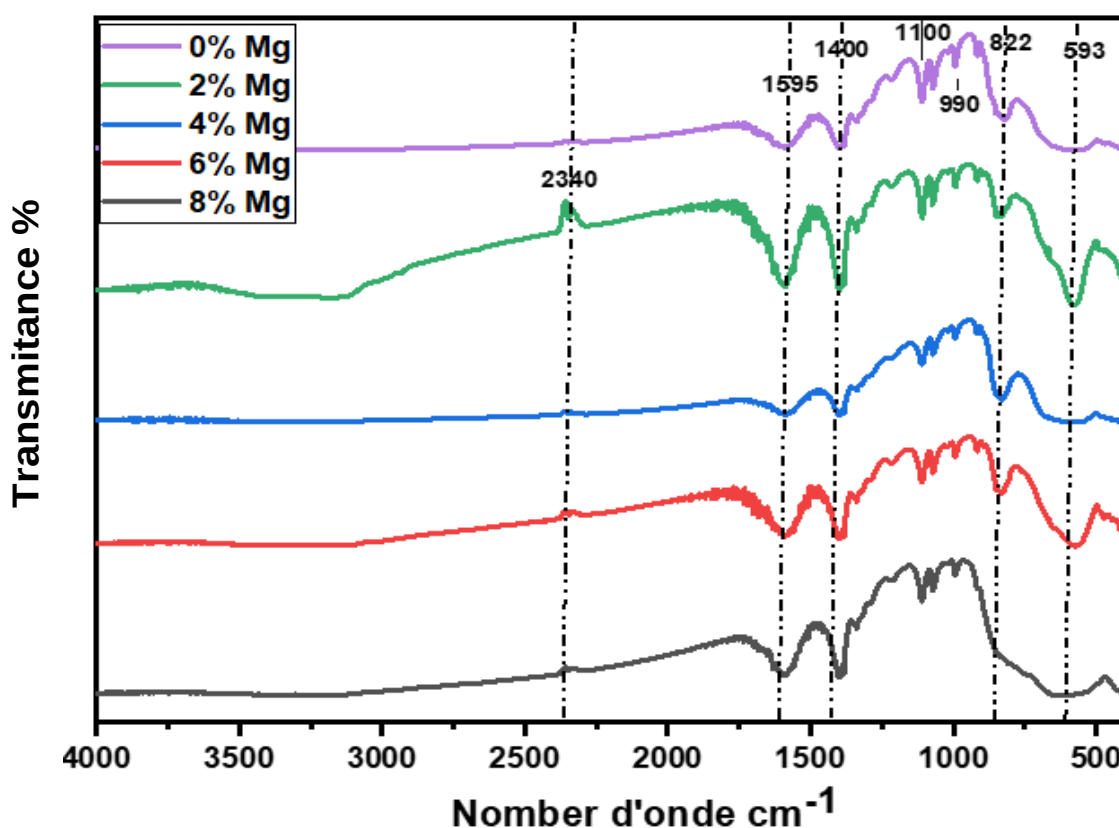


Figure III.7: Spectres FTIR de BNTZZN-x%Mg après la calcination à 900°C.

Le spectre FTIR de la céramique dopée avec différents pourcentages de Mg dans la composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$ révèle plusieurs bandes caractéristiques correspondant aux vibrations des liaisons présentes dans la structure cristalline. L'analyse de ces bandes nous permet de mieux comprendre l'impact du dopage en Mg sur la structure et les propriétés des composés.

Les bandes observées à 593 cm^{-1} et 822 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de la liaison Ti–O, Zr–O et métal–O dans la structure pérovskite[14-16]. L'introduction du Mg dans la composition perturbe légèrement ces bandes, ce qui reflète une modification de la dynamique de la structure cristalline. L'ion Mg^{2+} , avec une charge plus faible que Bi^{3+} ou Na^{+} , entraîne des variations dans la force des liaisons, modifiant ainsi les fréquences de vibration des liaisons métal–O[16]. Cette observation suggère que le dopage en Mg modifie la répartition des charges et les interactions ioniques dans la matrice, influençant les propriétés structurales et peut-être également la réactivité électrique des composés.

La bande intense à environ 990 cm^{-1} pourrait être associée aux vibrations des groupes Zn–O et Nb–O, qui sont présents dans la composition [17]. L'intensité de cette bande semble diminuer légèrement avec l'augmentation du pourcentage de Mg, ce qui peut indiquer que l'introduction du Mg perturbe la coordination des ions Zn et Nb dans la matrice cristalline. Cela pourrait également signifier une modification de la symétrie locale autour de ces ions en raison du dopage.

Concernant les bandes situées autour de 1400 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} , La bande à $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ confirme BO_6 groupes octaédriques dans la structure pérovskite, fournissant des liaisons B – O le long de l'axe c [18].

Pour la bande à $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ plus probable que cette bande correspond à des vibrations des liaisons carbonées ou à des restes de composés organiques introduits lors des processus de synthèse [19]. La présence de cette bande pourrait indiquer une légère contamination organique ou des résidus issus de l'étape de préparation, ce qui nécessiterait une étude plus approfondie pour déterminer leur origine exacte.

III.6. Conclusion :

À la lumière des discussions précédentes, nous pouvons conclure les points suivants :

- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que les matériaux BNTZZN-xMg préparés adoptent une structure cubique, avec la présence d'une phase secondaire appelée 'pyrochlore'.
- ✓ Les céramiques BNTZZN-xMg frittées à 1150°C présentent la plus grande densité par rapport à celles frittées à 1050°C , 1100°C et 1200°C .
- ✓ Le test de densité montre que le taux de densification des céramiques analysées varie entre 85,52% et 92,50%.

- ✓ Les observations effectuées au moyen d'un microscope électronique à balayage MEB montrent une microstructure dense avec une distribution étroite et homogène des grains dont la taille se situe autour de 3,51 μ m.

Ces résultats structuraux et de densification serviront de base à l'étude des propriétés diélectriques de ces matériaux dans le chapitre suivant.

Références

- [1] S. Bouali, K. Bounab, H. Menasra, Z. Necira, M. Abba, The effects of 4% barium doping on the morphological, structural and dielectric characteristics of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})_{0.1}\text{O}_3$, Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 18 (2023).
- [2] R. Rahal, M. Abba, Z. Necira, S.E. Hachani, A. Achour, A. Meklid, A. Dahri, S. Kenouche, D. Sahnoune, Synthesis of novel $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.95}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Sb}_{0.6})_{0.05}\text{O}_3$ perovskite material used as a photocatalyst for methylene blue degradation under sunlight irradiation, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, (2024) 1-17.
- [3] H.E.K. Jeaidi, Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX, Université Grenoble Alpes; Institut National des Sciences Appliquées et de ..., 2017.
- [4] Z. Necira, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [5] A. Meklid, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [6] C. Igathinathane, L. Pordesimo, E. Columbus, W. Batchelor, S. Methuku, Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ, Computers and electronics in agriculture, 63 (2008) 168-182.
- [7] R.A.U. Rahman, D.J. Ruth, M. Ramaswamy, Emerging scenario on displacive cubic bismuth pyrochlores $(\text{Bi}, \text{M})\text{MnO}_{7-\delta}$ (M = transition metal, N = Nb, Ta, Sb) in context of their fascinating structural, dielectric and magnetic properties, Ceramics International, 46 (2020) 14346-14360.
- [8] Y. Wang, C. Jing, Z.-Y. Ding, Y.-Z. Zhang, T. Wei, J.-H. Ouyang, Z.-G. Liu, Y.-J. Wang, Y.-M. Wang, The structure, property, and ion irradiation effects of pyrochlores: a comprehensive review, Crystals, 13 (2023) 143.
- [9] S. Mustapha, M. Ndamitso, A. Abdulkareem, J. Tijani, D. Shuaib, A. Mohammed, A. Sumaila, Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 10 (2019) 045013.

- [10] I. Yaremiy, V. Bushkova, N. Bushkov, S. Yaremiy, X-ray Analysis of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Nanoparticles Using Debye-Sherrer, Williamson-Hall and Size-strain Plot Methods, *Journal of nano-and electronic physics*, (2019) 04020-04021-04020-04028.
- [11] S. Mustapha, J. Tijani, M. Ndamitso, A. Abdulkareem, D. Shuaib, A. Amigun, H. Abubakar, Facile synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles: X-ray peak profile analysis using Williamson–Hall and Debye–Scherrer methods, *International Nano Letters*, 11 (2021) 241-261.
- [12] A. Bokuniaeva, A. Vorokh, Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO_2 powder, *journal of physics: Conference series*, IOP Publishing, 2019, pp. 012057.
- [13] G. Jones, P. Thomas, The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ —a new variant of the perovskite structure, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 56 (2000) 426-430.
- [14] Y. Yang, Y. Sun, Y. Jiang, Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds, *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006) 234-239.
- [15] A. Abdel Aal, T. Hammad, M. Zawrah, I. Battisha, A. Abou Hammad, FTIR Study of Nanostructure Perovskite BaTiO_3 Doped with Both Fe^{3+} and Ni^{2+} Ions Prepared by Sol-Gel Technique, *Acta Physica Polonica A*, 126 (2014) 1318-1321.
- [16] S. Hajra, S. Sahoo, R. Das, R. Choudhary, Structural, dielectric and impedance characteristics of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 electronic system, *Journal of Alloys and Compounds*, 750 (2018) 507-514.
- [17] A. Paul Blessington Selvadurai, V. Pazhnivelu, B. Vasanth, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, Investigation of structural and optical spectroscopy of 5% Pr doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics: Site depended study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 7655-7665.
- [18] C. Sun, X. Wang, C. Ma, L. Li, Low-Temperature Sintering Barium Titanate-Based X8R Ceramics with Nd_2O_3 Dopant and ZnO – B_2O_3 Flux Agent, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1613-1616.
- [19] A. Guedes, B. Valentim, A. Prieto, S. Rodrigues, F. Noronha, Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite, *International Journal of Coal Geology*, 83 (2010) 415-422.

CHAPITRE IV

Caractérisation
diélectrique de
BNTZZN-
 $x\% \text{Mg}$

IV.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'analyse approfondie des propriétés diélectriques et électriques des céramiques BNTZZN-x%Mg, avec x prenant les valeurs 0, 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08. L'évolution des propriétés diélectriques, notamment la constante diélectrique relative (ϵ_r) et le facteur de perte ($\tan\delta$), est examinée en fonction de plusieurs paramètres clés tels que la température et la fréquence. Cette étude permet de mettre en évidence les variations des propriétés en fonction du dopage au magnésium (Mg) et de comprendre les mécanismes sous-jacents à ces modifications.

En parallèle, la conductivité électrique des échantillons est évaluée. L'analyse comparative des résultats obtenus pour les différentes concentrations de magnésium permet de mieux cerner l'influence de ce dopant sur les propriétés globales de la matrice pérovskite BNTZZN.

IV.2.Travaux antérieurs

Dans le but d'améliorer les propriétés diélectriques des céramiques à base de BNT, de nombreuses études ont exploré l'effet de divers dopants. Herabut et Safari[1], par exemple, ont étudié l'influence du dopage au lanthane (La) comme additif dans le BNT. Ils ont constaté que l'augmentation du taux de dopage en La provoquait une diminution de la constante diélectrique ainsi que du facteur de dissipation au point de Curie. Cela suggère que le lanthane peut stabiliser la structure ferroélectrique du BNT en réduisant les pertes diélectriques près de la transition de phase [2, 3].

Nagata H. et al.[4] Ont également rapporté que les solutions solides à base de BNT, présentaient des performances piézoélectriques et pyroélectriques supérieures par rapport aux céramiques BNT non modifiées. Ces observations ont par la suite été confirmées par Wang et al.[5, 6].

En ce qui concerne le dopage au niobium (Nb), il a été démontré que le Nb^{5+} se comporte comme un additif doux, améliorant à la fois les constantes diélectrique et piézoélectrique tout en réduisant le facteur de perte diélectrique. Cette amélioration est attribuée à la capacité du Nb^{5+} à influencer la polarisation et la densité des charges dans la structure pérovskite. De plus, l'ajout de La_2O_3 et de CeO_4 a également montré des effets bénéfiques sur les propriétés diélectriques, comme en témoigne une augmentation de la constante diélectrique de 625 à 831

dans certaines compositions. Chu et al.[7] ont examiné les effets combinés du dopage en La, Nb, et Co dans des solutions solides à base de BNT-BT (titanate de baryum), ont conclu que l'ajout d'oxyde de cérium (CeO_4) est particulièrement efficace pour améliorer les propriétés des céramiques BNBT, notamment en augmentant la constante diélectrique.

L'effet du manganèse (Mn) a également été étudié dans ces systèmes. Il a été observé que l'ajout de Mn entraîne une baisse significative de la température de Curie (T_c), ce qui pourrait limiter son utilisation dans des applications nécessitant des températures élevées [8]. En ce qui concerne les systèmes à base de BNT-Ba(Ti,Zr) O_3 (BZT), il a été montré que ces céramiques présentent généralement des températures de Curie plus élevées, mais qu'une faible addition de BZT peut réduire considérablement la T_c . Cependant, au-delà d'un seuil de 9 % en moles de BZT, une légère augmentation de la T_c a été observée. La cause de cette variation n'est pas encore bien comprise, mais elle pourrait être liée à une influence sur la microstructure frittée en plus de l'effet chimique de BZT[9].

IV.3. Caractéristiques électriques du nouveau composé BNTZZN-x%Mg

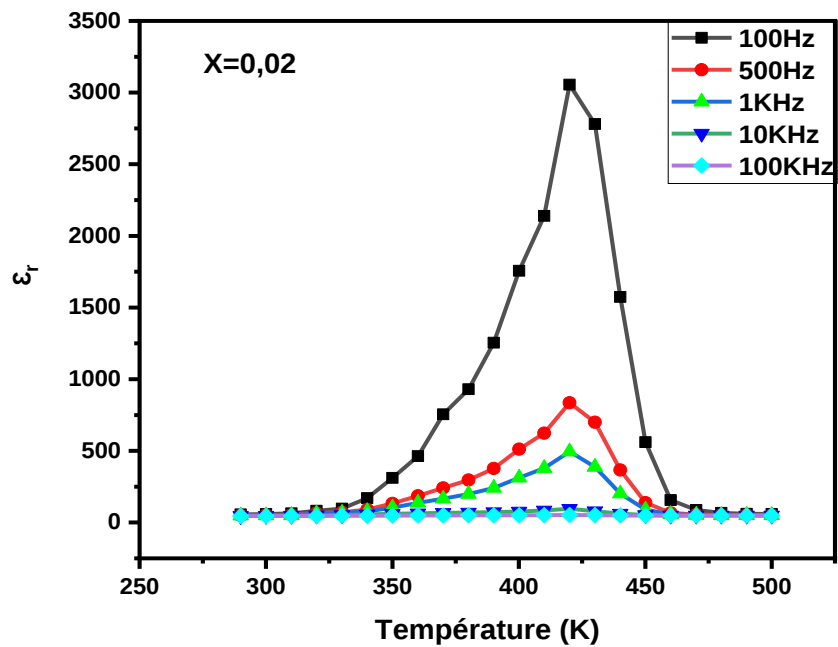
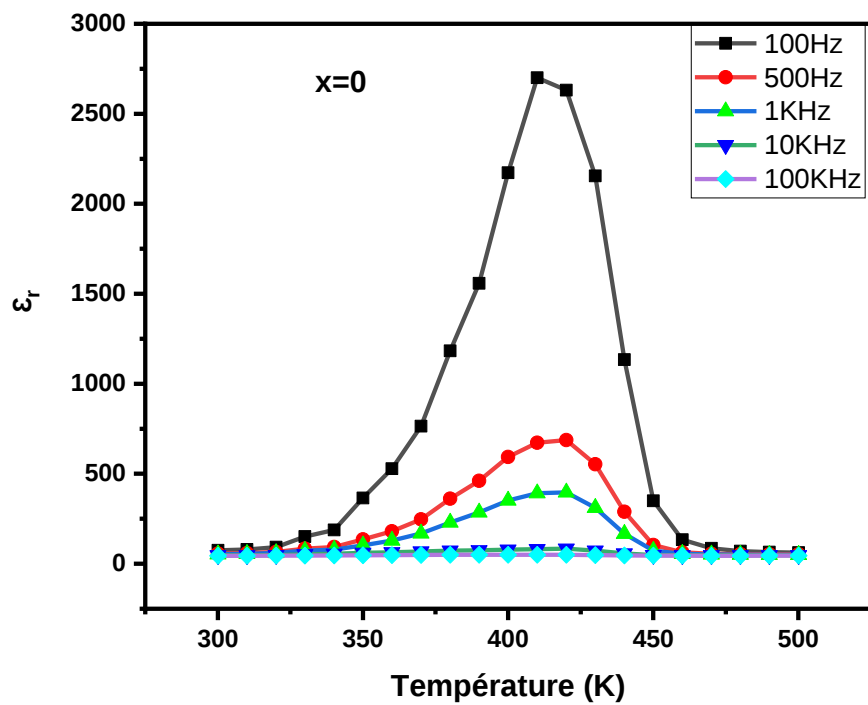
IV.3.1. Permittivité diélectrique

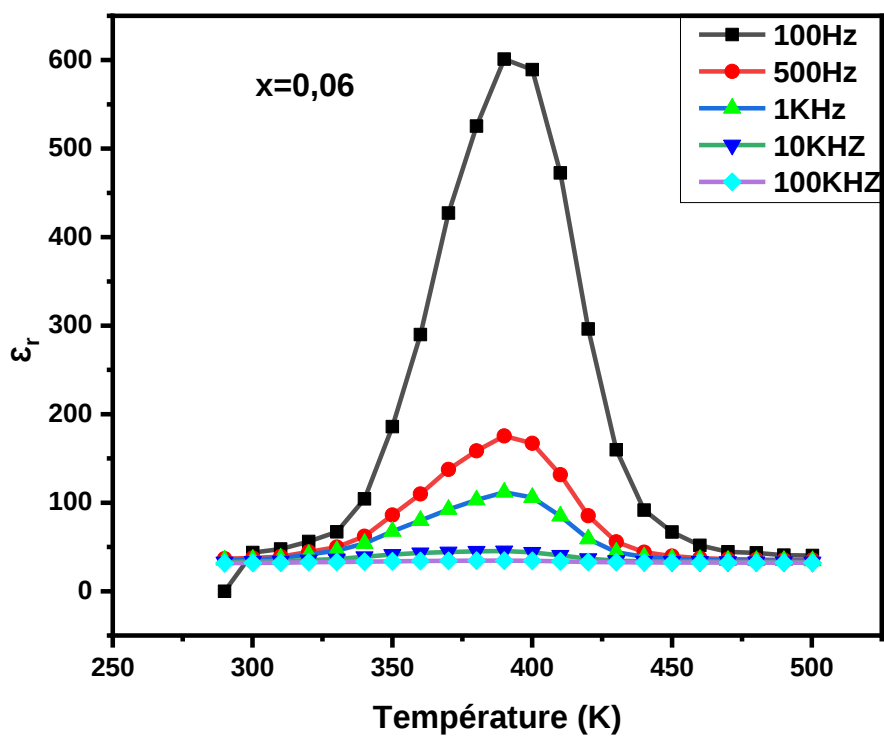
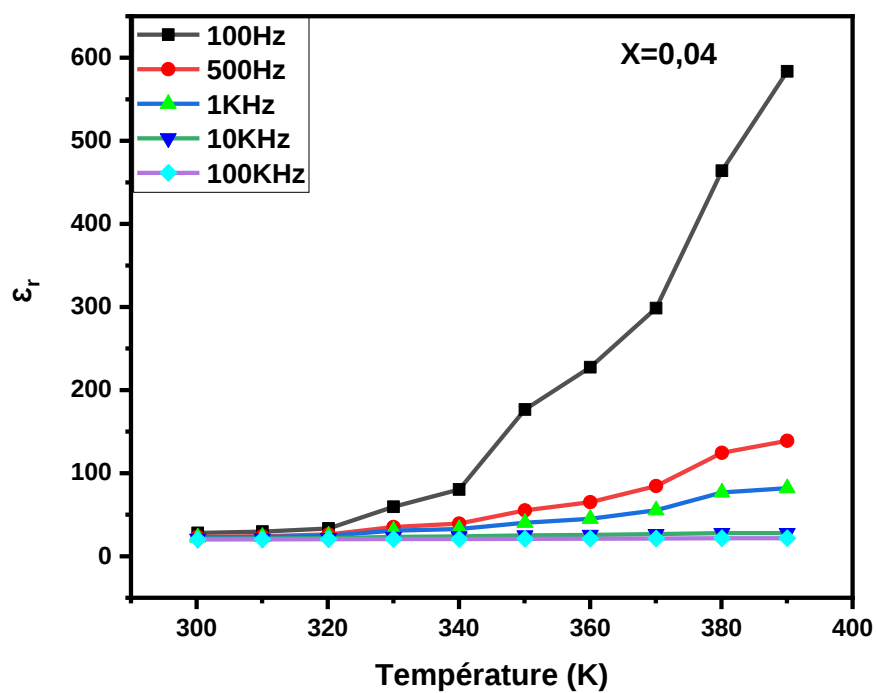
La permittivité des matériaux ferroélectriques peut être mesurée en fonction de la température, ce qui permet d'obtenir des informations cruciales sur l'existence de transitions de phase[10].

La **Figure IV.1** illustre l'évolution de la constante diélectrique du matériau BNTZZN-x%Mg pour diverses valeurs de x (0, 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08) en fonction de la température (entre 300 et 500 K), avec différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Les courbes $\epsilon_r(T)$ montrent une tendance similaire, augmentant avec la température jusqu'à atteindre un maximum, puis diminuant. Cependant, ces courbes diffèrent en termes de position et d'intensité de leur sommet, lequel correspond à la température de Curie T_C [10, 11].

Dans le domaine ferroélectrique, la constante diélectrique ϵ_r augmente avec la température, ce qui signifie que le matériau possède un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique extérieur [12]. La constante diélectrique atteint un maximum à la température de Curie, qui correspond à la transition du matériau de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Au-delà de cette température, les céramiques perdent leurs

caractéristiques ferroélectriques, passant à une phase de haute symétrie, ce qui entraîne une diminution de la permittivité diélectrique[11, 13].





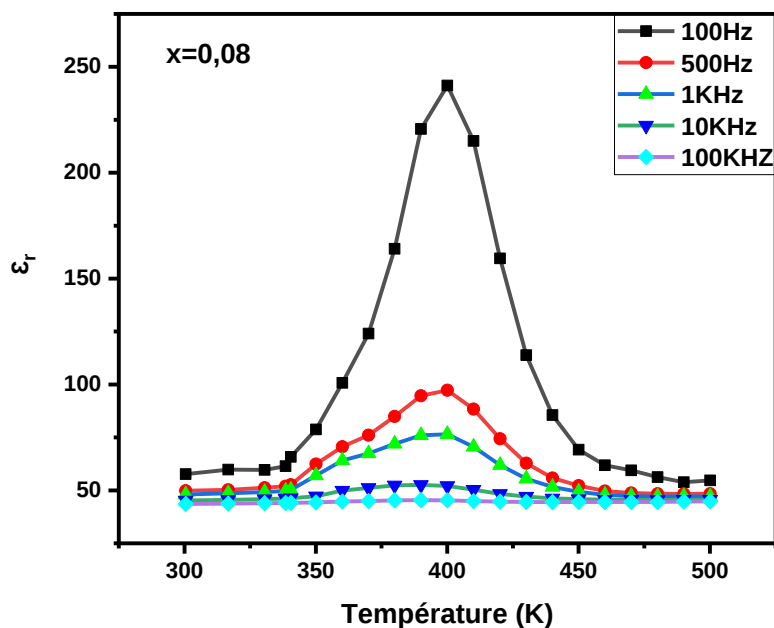


Figure IV.1: Evolution de la constante diélectrique pour les compositions de BNTZZN-x %Mg en fonction de la température et la fréquence.

Il est observé que les valeurs élevées de la permittivité diélectrique pour chaque composition se manifestent à 100 Hz. La constante diélectrique (ϵ_r) augmente avec la diminution de la fréquence et devient presque nulle à des valeurs élevées de fréquence (100 kHz) pour toutes les compositions. La constante diélectrique dépend de la fréquence, en particulier aux basses fréquences, phénomène connu sous le nom de dispersion diélectrique à basse fréquence. Une forte dispersion diélectrique à basse fréquence a également été observée dans le matériau BNT précédemment rapporté [14].

À des températures supérieures à T_m et aux basses fréquences, on observe une augmentation de la dispersion, causée par une augmentation de la conductivité électrique. Le pic diélectrique s'élargit avec l'augmentation de la fréquence, un phénomène attribuable au désordre structural du système. La partie réelle de la constante diélectrique traduit la réponse élastique sans perte du matériau à un champ électrique alternatif appliqué. À des températures supérieures à T_m et aux basses fréquences, cette dispersion s'accroît en raison de la croissance de la conductivité électrique. Le pic diélectrique s'élargit alors que la fréquence augmente, ce qui témoigne du désordre structural du système [15]. Certains auteurs expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des fréquences faibles par l'existence de différents types de polarisation [10].

La polarisation des céramiques diélectriques diffère considérablement, principalement en raison des différents mécanismes de polarisation présents dans les diverses compositions. La polarisation des céramiques diélectriques résulte principalement du déplacement des électrons, des ions et des défauts chimiques sous l'effet d'un champ électrique, incluant la polarisation électronique, la polarisation ionique, la polarisation d'orientation et la polarisation de charge d'espace. Elle peut être divisée en polarisation de déplacement et polarisation de relaxation [5].

La résistance à la rupture électrique (E_b) désigne la propriété diélectrique d'un matériau à se rompre et perdre son pouvoir isolant lorsque le champ électrique appliqué dépasse une valeur critique, passant ainsi de l'état isolant à l'état conducteur. Cela est lié à la tension appliquée et à l'épaisseur du matériau. L' E_b est généralement influencée par la constante diélectrique, la taille des grains, la densité de la céramique et d'autres facteurs. On considère généralement que plus la constante diélectrique est élevée, plus la résistance à la rupture électrique est faible [16]. McPherson et al. ont découvert que la résistance à la rupture électrique était inversement proportionnelle à la constante diélectrique, une constante diélectrique élevée rendant les céramiques plus vulnérables à la rupture [17].

De plus, les céramiques présentant une petite taille de grain uniformément répartie et une densité élevée de joints de grain ont généralement une résistance à la rupture électrique plus élevée [18]. Les facteurs affectant l' E_b incluent également la température, l'humidité, le type de tension (CC, CA et impulsion), la durée du test et l'épaisseur de la couche diélectrique. Dans une expérience spécifique, l' E_b peut être améliorée en augmentant la résistivité, en réduisant la porosité, en augmentant la densité et en réduisant la taille des grains.

Le tableau suivant (**Tab. IV.1**) rassemble les valeurs de constant diélectrique maximale et la température de curie pour les différentes compositions synthétisés.

Tableau IV.2: Les valeurs de constant diélectrique maximale et la température de curie pour BNTZZN-x %Mg.

X	ϵ_m	T_c (K)
0	2171,9664	400
0,02	3055,8643	425
0,04	583,68384	390
0,06	589,23792	400
0,08	241,17264	400

L'augmentation du taux de magnésium (Mg) induit une évolution complexe des propriétés électriques du matériau. Initialement, la permittivité relative (ϵ_m) croît de 2171,9664 à 3055,8643, puis décroît jusqu'à 583,68384 avant de connaître une légère remontée à 589,23792. Parallèlement, la température critique (T_c) varie entre 390 et 425 K. L'angle de perte tangentielle ($\tan\delta$) suit un profil similaire, passant de 10 à 14, puis redescendant à 8 avant de remonter à 14. Ces variations suggèrent une corrélation non linéaire entre le taux de magnésium et les propriétés diélectriques du matériau. En l'absence de données complémentaires, il est cependant difficile d'établir une interprétation détaillée et plus précises de ces résultats [19]. Ainsi, les taux de dopage au magnésium doivent être optimisés pour ce matériau, car au-delà d'un certain seuil, les propriétés peuvent se dégrader.

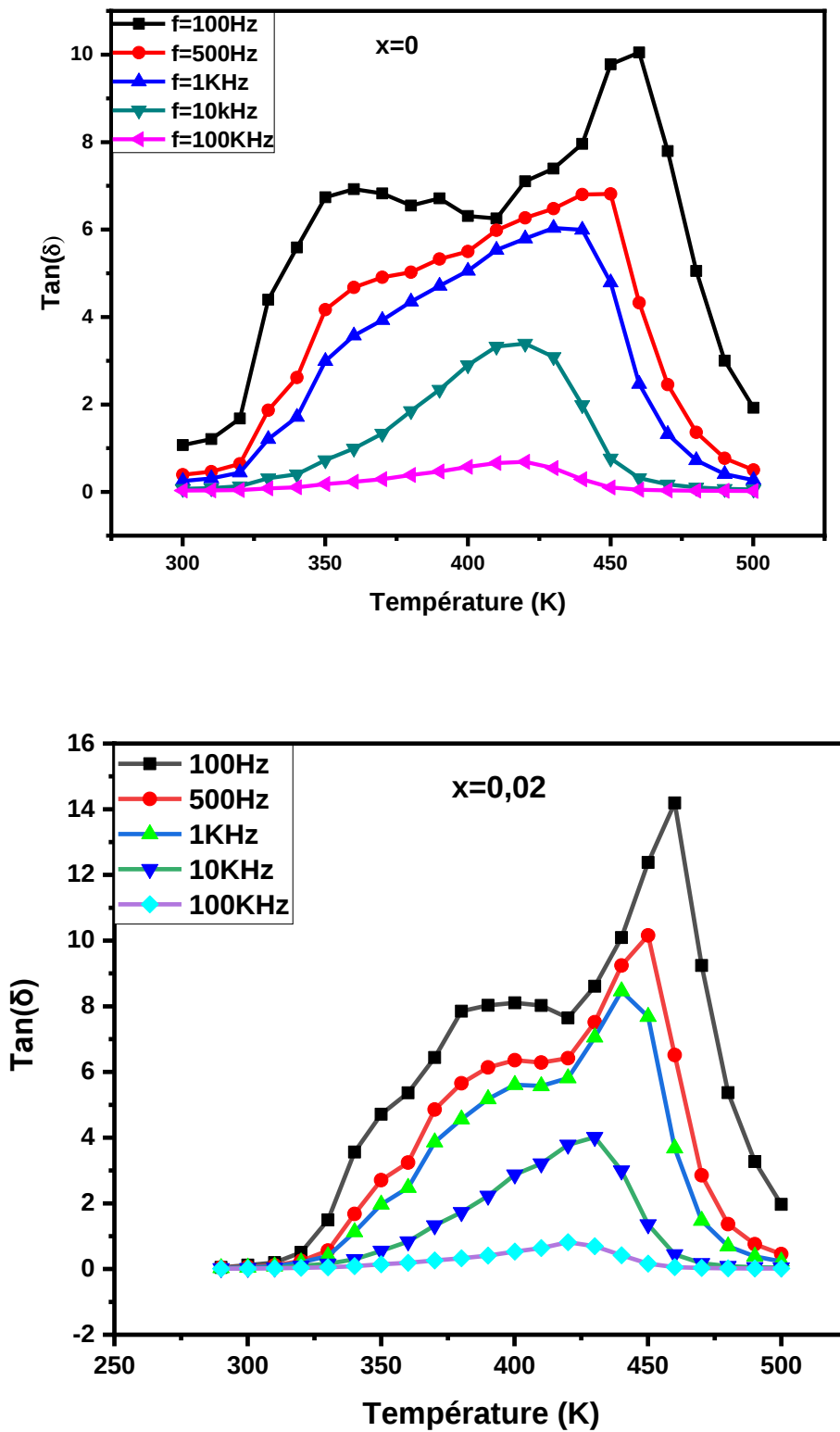
IV.3.2. Perte diélectrique

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est soumis à une sollicitation électrique ou mécanique, une conversion d'énergie se produit, entraînant des pertes diélectriques [10]. Ces pertes, dans le cas des céramiques, sont attribuables aux dislocations étendues, aux joints de grains, aux inclusions et aux phases secondaires [12].

La perte diélectrique se réfère à l'énergie consommée par les matériaux diélectriques en raison du chauffage sous l'action du champ électrique, et elle est représentée par le $\tan \delta$. Un $\tan \delta$ plus élevé indique non seulement une consommation d'énergie accrue, mais aussi une élévation de la température du matériau diélectrique. Ainsi, un $\tan \delta$ faible est synonyme de meilleures performances du matériau diélectrique et d'une plus grande valeur d'application. Dans les céramiques diélectriques, le $\tan\delta$ est généralement dû à la perte de conductivité, à la perte de polarisation d'orientation et de relaxation, ainsi qu'à la perte structurelle [5].

La **Figure IV.2** illustre l'évolution des pertes diélectriques des matériaux céramiques étudiés pour diverses valeurs de x (0, 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08) en fonction de la température (entre 300 et 500 °C) et de la fréquence (100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Il est clairement observé que l'angle de perte augmente avec l'élévation de la température jusqu'à atteindre un maximum à une certaine température, résultant en un pic des pertes diélectriques de l'échantillon, suivi d'une diminution. Cette diminution, causée par l'augmentation de la température, détériore les propriétés du matériau en lien avec le mouvement des parois de domaines [10]. Plus la permittivité est élevée, plus les pertes sont importantes. Le rôle des pertes intrinsèques dans le processus de pertes augmente avec la permittivité du matériau. Pour les

bons ferroélectriques, à l'état paraélectrique ou proche de la transition, les pertes intrinsèques pourraient même dominer les pertes diélectriques totales [12].



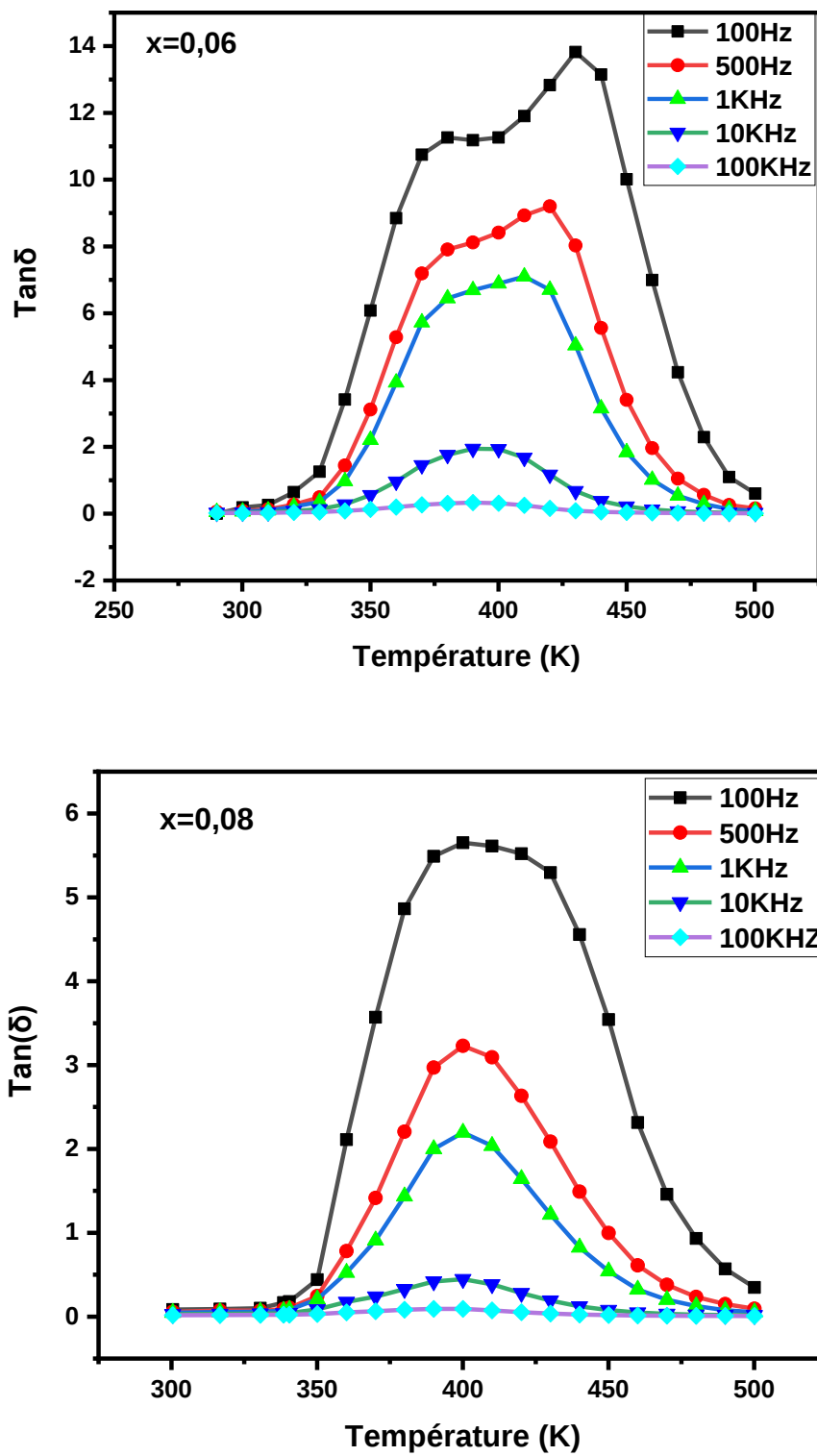


Figure IV.2 : L'évolution de perte diélectrique pour toutes les compositions de BNTZZN-x Mg en fonction de la température et la fréquence.

L'analyse des données du Tableau IV.2 révèle une influence non monotone du taux de magnésium (X) sur le coefficient de perte tangentielle ($\tan\delta$) du matériau BNTZN-xMg. En effet, bien qu'une tendance générale à la baisse de $\tan\delta$ soit observée avec l'augmentation de X, des fluctuations significatives apparaissent, notamment pour les faibles valeurs de X. Cette complexité suggère que les mécanismes à l'origine des pertes diélectriques sont sensibles aux variations de composition, même pour des faibles teneurs en magnésium. Étant donné que tous les autres éléments sont maintenus constants, il est raisonnable d'attribuer ces variations principalement à l'effet du dopage en magnésium [20,21].

Tableau IV. 3: Les valeurs de perte diélectrique pour BNTZZN-xMg.

X	$\tan\delta$
0	10
0,02	14
0,04	8
0,06	14
0,08	6

IV.3.3. Conductivité

Pour comprendre les effets des différents mécanismes et transporteurs responsables du processus de conduction dans un matériau, il est nécessaire d'analyser plusieurs aspects[22]. La mesure de la conductivité électrique joue un rôle crucial dans la détermination de preuves fiables. La conductivité électrique d'un matériau évalue sa capacité à conduire le courant électrique. Elle est directement liée au nombre de porteurs de charge disponibles dans le matériau et à leur mobilité. La conductivité permet de distinguer différents types de matériaux en fonction du mouvement de leurs porteurs de charge. Ainsi, la nature du matériau peut être comprise en fonction de sa conductivité[22, 23].

Dans un composé diélectrique, le mouvement des porteurs de charge sous l'influence d'un champ électrique peut révéler un mécanisme de conduction. L'étude de la conductivité électrique de l'échantillon permet d'explorer la relation entre les propriétés physiques (telles que les propriétés optiques, mécaniques, diélectriques, etc.) et les signaux électriques appliqués[22, 24].

La conductivité a été calculée à partir des mesures effectuées de R_p et C_p et grâce à la relation suivante :

$$R_p = \frac{1}{\sigma} \times \frac{e}{s} \quad \text{Eq IV.1}$$

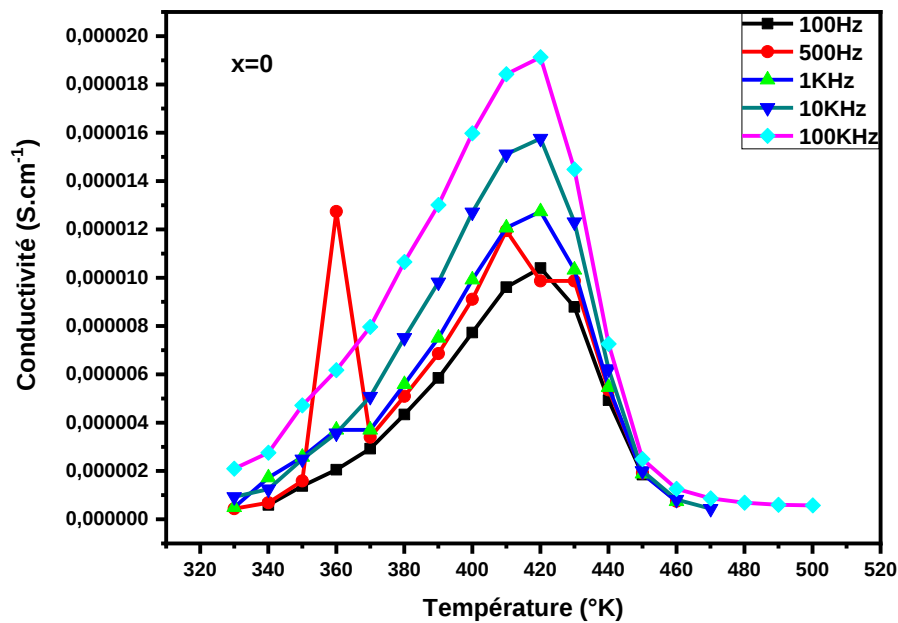
Où :

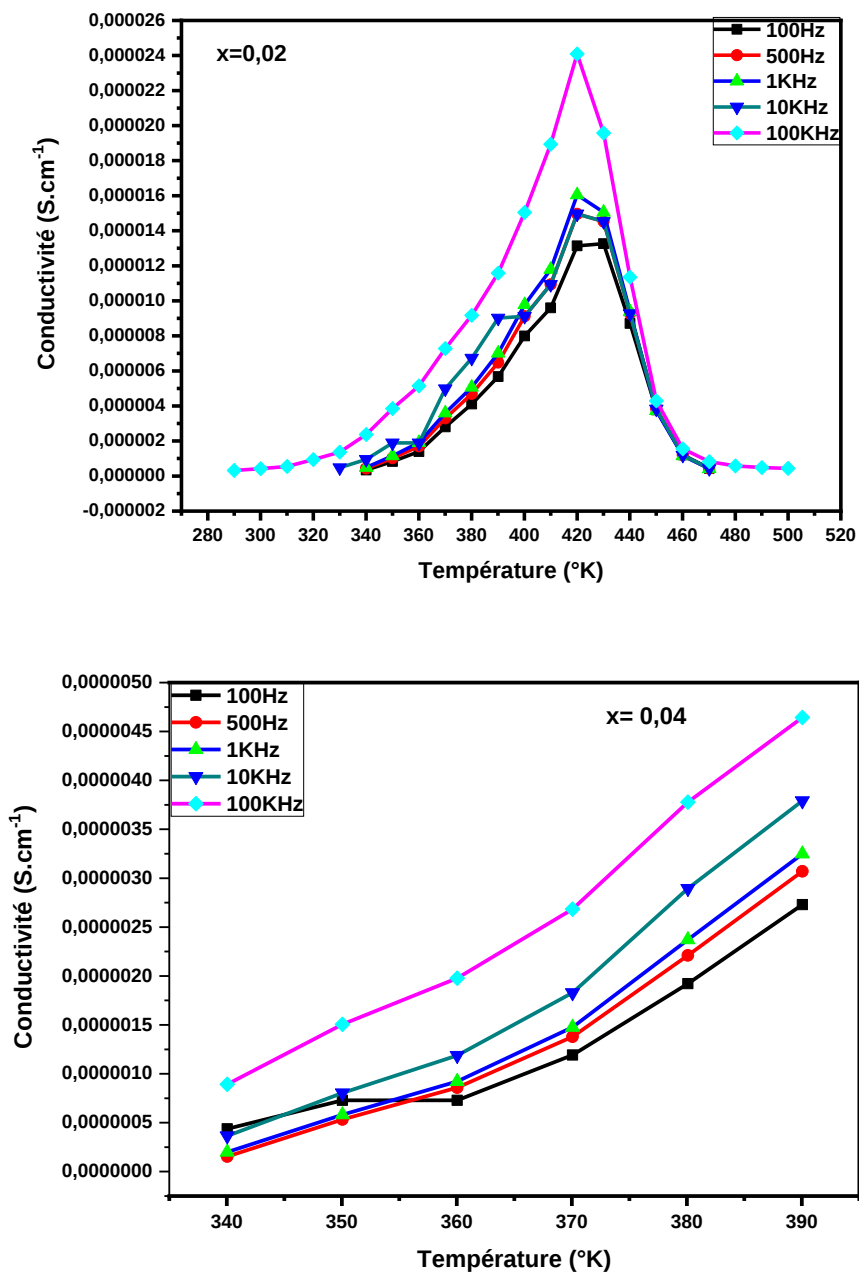
- e: épaisseur de l'échantillon (cm)
- s: surface de l'échantillon (cm²)
- σ : conductivité électrique (Siemens/cm)
- R_p : résistance mesurée (Farad)

La **Figure IV.3** illustre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température et de la fréquence pour les différentes compositions BNTZZN-x%Mg. L'augmentation de la conductivité observée avec la fréquence et la température suggère la prédominance d'un mécanisme de conduction ionique, favorisé par la présence de défauts cristallins tels que :

- Lacunes d'oxygène
- Impuretés dans le réseau, comme la phase secondaire
- Absorption d'énergie thermique

Ainsi, l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la fréquence et de la température suggère l'existence d'un coefficient de résistance thermique négatif (NTCR)[25].





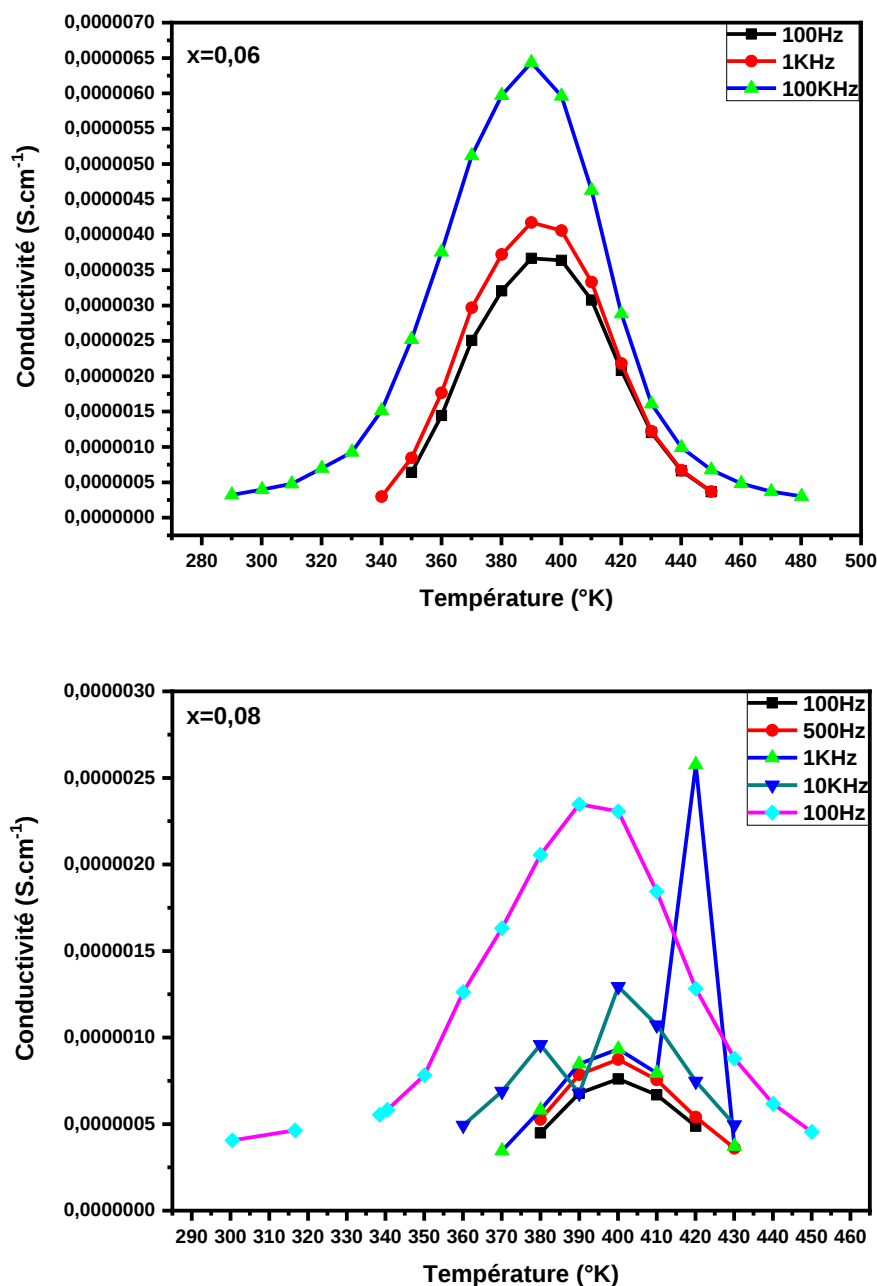


Figure VI.3: Evolution de la conductivité en fonction de température pour toutes les compositions BNTZZN-x %Mg.

IV.4. Conclusion

Les propriétés diélectriques des matériaux étudiés présentent une forte dépendance à la température, à la fréquence et à la composition. L'augmentation de la température entraîne généralement une hausse de la permittivité jusqu'à la température de Curie, suivie d'une diminution. La dispersion diélectrique à basse fréquence est attribuable à des mécanismes de polarisation multiples et à la conductivité ionique. La résistance à la rupture électrique, quant à elle, est influencée par divers facteurs tels que la microstructure, la densité et les conditions

environnementales. Une corrélation négative est observée entre la permittivité et la résistance à la rupture. Les pertes diélectriques, mesurées par l'angle de perte, présentent un comportement complexe lié à la température et à la fréquence, et sont influencées par les mécanismes de polarisation et de conduction.

Références

- [1] A. Herabut, A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 2954-2958.
- [2] K. Orlik, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif, Université Polytechnique Hauts-de-France, 2019.
- [3] F. Hobar, H. Lidjici, Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, (2011).
- [4] H. Nagata, T. Takenaka, Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 1299-1302.
- [5] W. Zhu, Z.-Y. Shen, W. Deng, K. Li, W. Luo, F. Song, X. Zeng, Z. Wang, Y. Li, A review: $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ (BNT)-based energy storage ceramics, *Journal of Materiomics*, 10 (2024) 86-123.
- [6] M. Wang, T. Bai, A. He, Z. Pan, J. Zhao, L. Tang, Z. Zhao, J. Liu, S. Li, W. Xia, Excellent thermal stability and high energy storage performances of BNT-based ceramics via phase-structure engineering, *Journal of Materiomics*, 9 (2023) 1015-1023.
- [7] B. Chu, J. Hao, P. Li, Y. Li, W. Li, L. Zheng, H. Zeng, High-energy storage properties over a broad temperature range in La-modified BNT-based lead-free ceramics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (2022) 19683-19696.
- [8] M. Hejazi, E. Taghaddos, E. Gurdal, K. Uchino, A. Safari, High power performance of manganese-doped BNT-based Pb-free piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014) 3192-3196.
- [9] F. Guo, B. Yang, S. Zhang, F. Wu, D. Liu, P. Hu, Y. Sun, D. Wang, W. Cao, Enhanced pyroelectric property in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_{3-x}\text{Ba}(\text{Zr}_{0.055}\text{Ti}_{0.945})\text{O}_3$: Role of morphotropic phase boundary and ferroelectric-antiferroelectric phase transition, *Applied Physics Letters*, 103 (2013).
- [10] M. Abba, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [11] K. Bounab, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, chimie, 2015.
- [12] S. Nenez, Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique, Université de Bourgogne, 2001.
- [13] A. Meklid, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [14] T. Oh, Dielectric relaxor properties in the system of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics, *Japanese journal of applied physics*, 45 (2006) 5138.
- [15] B. Tilak, Low-frequency dielectric dispersion and impedance spectroscopy of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) based ferroelectric ceramic, *J. Mater. Sci. Eng*, 1 (2012) 1000108.
- [16] Z.M. Dang, J.K. Yuan, S.H. Yao, R.J. Liao, Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage, *Advanced Materials*, 25 (2013) 6334-6365.

- [17] J.W. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, J. Rodriguez, Trends in the ultimate breakdown strength of high dielectric-constant materials, *IEEE transactions on electron devices*, 50 (2003) 1771-1778.
- [18] C. Neusel, H. Jelitto, D. Schmidt, R. Janßen, F. Felten, G.A. Schneider, Thickness-dependence of the breakdown strength: Analysis of the dielectric and mechanical failure, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 113-123.
- [19] C.-S. Chou, J.-H. Chen, R.-Y. Yang, S.-W. Chou, The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃, *Powder technology*, 202 (2010) 39-45.
- [20] C.F. Buhrer, Some properties of bismuth perovskites, *The Journal of chemical physics*, 36 (1962) 798-803.
- [21] B. Barick, R. Choudhary, D. Pradhan, Dielectric and impedance spectroscopy of zirconium modified (Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃ ceramics, *Ceramics International*, 39 (2013) 5695-5704.
- [22] C. Kittel, *Elementary statistical physics*, Courier Corporation, 2004.
- [23] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, S. Rodriguez, *Solid state physics*, *American Journal of Physics*, 46 (1978) 116-117.
- [24] K. Zahia, C. Nabila, K. Karima, Contribution à l'étude de l'effet des décharges électriques sur la surface d'un solide isolant sous tension alternative 50 Hz, *Université Mouloud Mammeri*, 2008.
- [25] J. Maier, Ionics versus electronics, and the general case of mixed conductor, *Annalen der Physik*, 518 (2006) 469-479.

CONCLUSION

GÉNÉRAE

Conclusion générale

Cette contribution scientifique originale porte sur l'élaboration de céramiques de type BNT par la méthode des sels fondus; $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Mg}_x[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})_{0,1}]\text{O}_3$ où $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$, désignées BNTZZN-xMg. Les compositions développées ont été analysées à l'aide de diverses techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la densimétrie, ainsi que des mesures diélectriques et électriques afin d'estimer l'effet du dopage au magnésium (Mg) sur les différentes propriétés de la matrice céramique étudiée.

Cette étude se divise en deux parties principales : la première partie présente la synthèse des formulations BNTZZN-xMg, frittées à 1050 °C, 1100 °C, 1150°C et 1200 °C ainsi que les résultats concernant leurs propriétés structurales, leurs densités et leurs morphologies. Cette étape nous permet de conclure que:

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que les matériaux BNTZZN-xMg préparés adoptent une structure cubique, avec la présence d'une phase secondaire minoritaire appelée "pyrochlore".
- Les céramiques BNTZZN-xMg frittées à 1150 °C présentent une densité supérieure par rapport à celles frittées à 1050 °C, 1100 °C et 1200 °C.
- La mesure de densité montre que le taux de densification des céramiques analysées varie entre 90,8 % et 94,6 %, cette valeur est proche à la valeur de densité théorique (85,52% à 92,50%).
- Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) révèlent une microstructure dense avec une distribution homogène et étroite des grains, dont la taille moyenne varie de 3,51 μm à 4,80 μm ce qui valide les résultats de mesures de densité.

La deuxième partie présente les résultats des mesures des propriétés diélectriques, y compris la permittivité diélectrique et les pertes diélectriques, ainsi que les résultats de conductivité électrique ce qui nous permet de cibler les points suivants:

- Les valeurs de permittivités diélectriques relatives se situent entre 3000 et 240.
- Les valeurs de conductivité électrique varient entre $2,10^{-5}$ et $5,10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

En perspective, les matériaux étudiés présentent des propriétés optiques intéressantes, ce qui favorise leur utilisation en tant que photocatalyseurs pour l'élimination des polluants et la remédiation environnementale.