



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : chimie
Spécialité : chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
MEGUELLATI Ichrak
BAKHTI Aymen
Thème :

Les composés de type BNT, méthodes de
synthèse, propriétés et domaines
d'application

Jury

Dr.	Abdeslam Noura	MCA	Université Mohamed Khider de Biskra	Présidente
Dr.	Abba Malika	MCA	Université Mohamed Khider de Biskra	Rapporteur
Dr.	Chadli Ilham	MCB	Université Mohamed Khider de Biskra	xamineur

Année universitaire : 2021/2022



Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions **ALLAH** tout puissant de Nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Toute notre gratitude à notre encadreur, Dr. **Abba Malika** avec qui nous avons eu l'honneur de travailler. Nous tenons la remercier vivement pour avoir assuré le bon déroulement de ce travail, malgré ses lourdes responsabilités, ainsi que pour ses conseils précieux. Nous la remercions aussi pour le temps qu'elle a passé à la lecture de notre manuscrit, avec les corrections et suggestions qui ont suivi....

Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, Dr. **Abdessalam Nouira**, pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et Dr. **Chadli Itham**, Maître de conférences (A) d'avoir examiné ce travail et participé au jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Arous Omar**, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB) pour leur aide et pour ses conseils, ses encouragements et ses qualités humaines

Et nous ne pouvons pas oublier de rendre hommage à tous nos collègues de la classe Master 2 de 2022.

Un grand merci à toutes nos familles pour leur encouragement constant et leur soutien moral et leur sacrifice et patience tout aux longs de nos études.

Enfin, merci à tous ceux qui nous ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Meguellati Ichrak

Bakhti Aymen





Dedicace

*Je tiens à dédier mon travail de fin d'étude avec un grand plaisir et
humilité à ma famille.*

*Je remercie ma famille de m'avoir éduqué et de tout l'amour qu'ils
m'ont apporté pour faire de moi ce que je suis*

*Particulièrement A l'être le plus chère de ma vie, ma mère **Arezki DJahida**
qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'elle trouve
ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A l'homme, mon précieux, qui m'a épaulé durant toute ma vie, je lui doit
ma réussite et tout mon respect : mon cher papa **Derradji**.*

*A mon frère **Okba**, ma source d'espoir et de motivation.*

*A mes chères sœurs **Halima, meriem et saida** qui n'ont pas cessé de me
conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les
protège et leur offre la chance et le bonheur.*

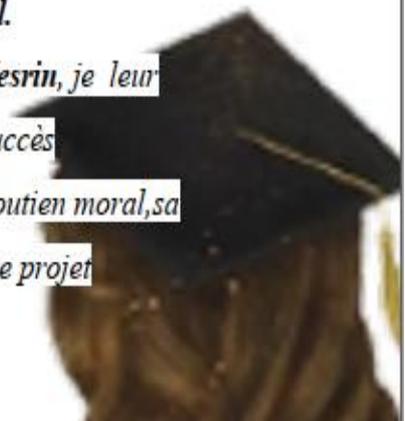
*A mes neveux **Adem, Nazim & yakin** et mes nièces **Iline, Miral, allae &
Hanna**. Que je leur souhaite toute la réussite, prospérité et longue vie*

*Ainsi mon adorable cousin **walid Djidel**.*

*A mes meilleures amies d'enfance **Abir, Amina & Nesrin**, je leur
souhaite un avenir plein de bonheur et de succès*

*Sans oublier mon binôme ***Bakhti Aymen*** pour son soutien moral, sa
patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

Ichrak Meguellati



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma famille BAKHTI

*A vous mes parents les plus chères au monde sur tout ma très
cher mère pour ses encouragements en toutes ma vie et ses
sacrifices.*

A mes chers frères et ma chère sœur

A mes amis : Bachir, Hamza, Mohamed, Salem.

A tous ceux que je porte dans mon cœur.

Et toute la promotion chimie des matériaux 2021|2022

Bakhti Aymen

Résumé

Depuis un demi-siècle, une importante activité de recherche est consacrée aux matériaux à structures de type pérovskite ABO_3 présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, ou propriétés électrostrictives, pour des applications dans des dispositifs électromécaniques ou à ultrasons.

L'objectif principal de ce travail est connaître les composés de type BNT, méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'application et analyser chaque méthode de synthèse (voie solide (céramique), sol-gel, co-précipitation et hydrothermal). On a trouvé que chaque méthode sa donne un système cristallin différente qui à été réalisée à l'aide de DRX, Ceci est dû à une différence de température et de substances dans chaque méthode.

Mots clés : ABO_3 , piézoélectriques, céramique, DRX, BNT.

Abstract

For half a century, a major research activity has been devoted to materials with ABO_3 perovskite structures with ferroelectric and piezoelectric properties, or electrostrictive properties, for applications in electromechanical or ultrasonic devices.

The main objective of this work is to know the BNT-type compounds, synthesis methods, properties and fields of application and to analyse each synthesis method (solid (ceramic), sol-gel, co-precipitation and hydrothermal). It has been found that each method gives a different crystalline system that was performed using DRX; this is due to a difference in temperature and substances in each method.

Keywords: ABO_3 , piezoelectric, ceramic, DRX, BNT.

Sommaire

Résumé.....	1
Liste des figures	1
Introduction générale :.....	1
Références bibliographiques :.....	3
<i>Chapitre I: Généralités sur les composés de type BNT</i>	
I.1 Introduction.....	5
I.2. Généralité sur la structure pérovskite	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	6
I.2.2.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t).....	6
I.2.2.2. Condition d'électro neutralité.....	7
I.2.2.3. Condition stœchiométrique	7
I.2.3. Dopage des pérovskites.....	8
I.3. La ferroélectricité.....	8
I.3.1. Définition	8
I.3.2 Les domaines ferroélectriques	9
I.4. La pyroélectricité	10
I.5. La piézoélectricité	10
I.5.1. Définition	10
I.5.2. Symétrie et piézoélectricité.....	11
I.6. Les matériaux diélectriques	11
I.6.1. Définition	11
I.6.2 Les propriétés diélectrique.....	12
I.6.2.1. Constante diélectrique	12
I.6.2.2. L'angle de perte (tg δ).....	13
I.7. Les matériaux piézoélectriques à base de plomb	13
I.7.1. Toxicité de plomb	14
I.8. Généralité sur les composés de type BNT	16
I.8.1. Historique	16
I.8.2. La structure de type BNT.....	16
I.8.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de température	17
I.9. Les propriétés des composés de type BNT.....	17
I.9.1. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT.....	17
I.9.2. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques du (BNT).....	17

I.9.3. Avantages et inconvénients de NBT	19
I.10. L'effet de dopage sur les composés de type BNT	19
I.10.1. Définition de dopage	19
I.10.2. Solutions solides formées par dopage en sites A de BNT	20
<i>Références bibliographiques</i>	21
<i>Chapitre II: Les méthodes de synthèse des composés de type BNT</i>	
II.1. Introduction :	25
II.2. Les méthodes de synthèse :	25
II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique) :	25
II.2.1.1. Les matières premières :	26
II.2.1.2. Le mélange et le broyage :	26
II.2.1.3 Le chamottage ou la calcination :	27
II.2.1.4 Le broyage de la chamotte :	27
II.2.1.5 La mise en forme et le frittage :	27
II.2.1.5.a. La mise en forme :	27
II.2.1.5.b Le frittage :	28
II.2.1.5.b.1 Les Différents types de frittage :	28
II.2.1.6. Les paramètres influençant la réaction :	29
II.2.1.7 Les inconvénients et les avantages de la voie solide :	30
II.2.1.7.a. Les avantage :	30
II.2.1.7.b. Les Inconvénients :	30
II.2.1.8 Exemple pratique sur la synthèse par voie solide (céramique) du composé	30
II.2 Le procédé Sol-Gel :	33
II.2.1 Les différentes voies de la synthèse Sol-Gel	34
II.2.2. Avantages et inconvénients du procédé Sol – Gel [24]:	35
II.2.3. Exemple pratique sur la synthèse par voie sol gel du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$	36
II.3 Synthèse co-précipitation :	38
II.3.2 Types de précipités :	39
II.3.3 Influence du pH :	39
II.3.4 Les avantages par rapport aux autres techniques :	39
II.3.5 les Inconvénients :	39
II.3.6 Les grands paramètres de synthèse :	40
II.4 Synthèse hydrothermale	40
II.4.2 Les avantages	41
II.4.3 Les Inconvénients :	41
II.2.3. Exemple pratique sur la synthèse par voie hydrothermale du composé	41
<i>Références bibliographiques</i>	44

Chapitre III: Les applications des matériaux de type BNT	
III.1.Introduction	48
III.2. Applications des matériaux BNT :	48
III.2.1. Capteurs et les actionneurs	50
II.2.3 L'accéléromètres	54
III.2.4 Récupération d'énergie	56
II.2.4.1 Energie dissipé par le corps humain :	57
Références bibliographiques	58
Conclusion générale	60

Liste des figures

Figure I.1. Unité structurale de base de la pérovskite : (a) L'unité structurale est un cube. (b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO_6	5
Figure I.2. Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique ABO_3 aux rayons ioniques.....	6
Figure I.3. Élément chimique pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite ABO_3	8
Figure I.4. Evolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.....	9
Figure I.5. Représentation des domaines perpendiculaires (90°) et antiparallèles (180°).....	9
Figure I.6. Représentation de l'effet direct et l'effet inverse des matériaux piézoélectriques.....	11
Figure I.7. Représentation de l'apparition de la piézoélectricité.....	11
Figure I.8. Schéma d'une céramique diélectrique.....	13
Figure I.9. Nombre de publications concernant les piézoélectriques sans plomb de 1950 à 2008.....	15
Figure I.10. (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BO_6	16
Figure I.11. Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants.....	17
Figure I.12. Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de BNT en fonction de la température.....	18
Figure I.13. Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de BNT à différentes températures.....	18
Figure II.1. Les principales étapes de fabrication d'une céramique.....	26
Figure II.2. Illustration et image de la presse uni-axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	28
Figure II.3. Réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	28
Figure II.4. Les différents stades du frittage.....	29
Figure II.5. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie solide.....	32
Figure II.6. Diffractogrammes des rayons X du composé $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ fritté à $1150^\circ C$	33
Figure II.7. Présentation des étapes principale de la méthode sol gel.....	34

Figure II.8. Les voies de synthèse du procédé Sol-Gel.....	35
Figure II.9. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie sol gel selon A. Chaouchi et al.....	37
Figure II.10. Diffractogrammes des rayons X du composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ calciné à différentes température (500,600, 800 et 900°C).....	38
Figure II.11. Présentation des étapes principale de la synthèse par méthode Co-précipitation.....	39
Figure II.12. Un Autoclave et ces principaux composants.....	40
Figure II.13. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie hydrothermale selon Andrea Nesterović et al.....	42
Figure II.14. Diffractogrammes des rayons X du composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ fritté à différentes température (1050,1100 et 1150°C).....	43
Figure III.1. Grands axes d'applications des matériaux BNT.....	49
Figure III.2. Représentation de l'effet direct et inverse.....	50
Figure III.3. Principe de fonctionnement d'un capteur.....	50
Figure III.4. Capteur mesure pression des pneus.....	51
Figure III.5. Le briquet piézoélectrique.....	51
Figure III.6. Façade d'un bâtiment de bureau à Utrecht au Pays bas.....	52
Figure III.7. Autoroute piézoélectrique.....	53
Figure III.8. Quelques appareils qui contiennent des microphones dans leurs systèmes	54
Figure III.9. Quelques appareils qui contiennent des accéléromètres dans leurs systèmes.....	55
Figure III.10. Un pacemaker.....	55
Figure III.11. Les principales sources d'énergie ambiantes.....	56
Figure III.12. Les énergies provenant des activités humaines.....	57
Figure III.13. Chaussures qui utilisent le principe de piézoélectricité pour produire de l'énergie.....	57

Liste des tableaux

Tableau I.1. Evolution des structures cristallines en fonction de t.....	7
Tableau I.2. Les permittivités relatives de quelques matériaux.....	13
Tableau I.3. Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb.....	15
Tableau II.1. Caractéristiques des précurseurs de synthèse.....	31
Tableau II.2. Les masses nécessaires des oxydes pour la synthèse de 10g de BNT.....	31
Tableau II.3. Les paramètres des mailles tétraogonales et le volume du système BNT.....	33

Introduction générale

Introduction générale :

Les céramiques piézoélectriques PZT sont des matériaux inorganiques élaborés à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique [1].

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO_3 présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes [2].

Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT. Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites complexes à base de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ et $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [3].

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (abrégié NBT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à température ambiante et des constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du Plomb. Des études antérieures ont montré que le système NBT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure pérovskite, par biais de substitution sur le site A ou B [4].

L'objectif de ce travail est les composés de type BNT, méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'application.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à des généralités sur les composés de type BNT

Le deuxième chapitre, présente les méthodes de synthèse des composés de type BNT

Le troisième chapitre, donne les domaines d'application des composés de type BNT

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail

Références bibliographiques :

[1].**F.J.M.Haussone**, *Technique de l'ingénieur, traiter électronique E1820, céramique pour composants électronique, Paris, (1996).*

[2].**H. Lidjici**, *étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de Doctorat en sciences, Electronique, Université Mentouri-Constantine, (2011).*

[3].**Z. Chabira, S .Zeid**, *Effet de dopage par le Samarium (sm) sur les propriétés structurales et morphologique dans un matériau de type BNT dopé, Thèse de Master, Université de Biskra, (26 Juin 2019).*

[4].**S.Malika**, *L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectrique et piézoélectrique de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ synthétisé par technique sol-gel. Mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou, (2012).*

Chapitre I

Généralités sur les composites

de type BNT

I.1 Introduction

Le premier chapitre est un résumé bibliographique des concepts de base qui font ce travail.

Dans la première partie vise à décrire en détail la structure pérovskite, ainsi que des informations générales sur la ferroélectricité, la pyroélectricité, la piézoélectricité et les matériaux diélectrique.

Dans la deuxième partie on présente les matériaux qui contiennent du plomb et leur toxicité.

Nous terminons par l'effet de dopage dans les composés de type du titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

I.2. Généralité sur la structure pérovskite

I.2.1. Définition

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [1].

La structure pérovskite idéale [2] présente une maille cubique simple dont le groupe d'espace est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où :

- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygènes occupent les faces des cubes. (*Figure I.1*)

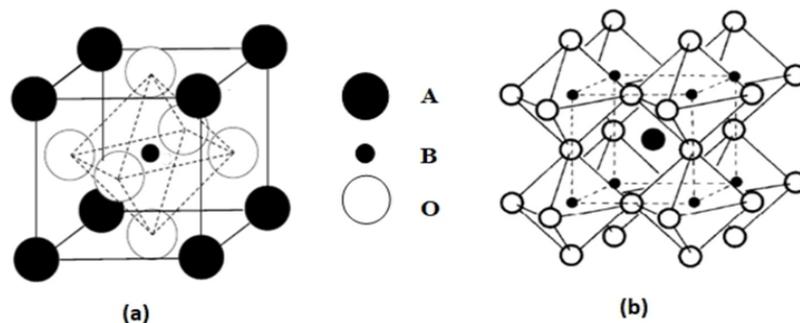


Figure I.1. Unité structurale de base de la pérovskite :
 (a) L'unité structurale est un cube.
 (b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO_6 .

On distingue généralement deux type de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples

Ce sont les structure ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, KNO_3 , $PbTiO_3\dots$).

Les pérovskites complexes

Ce sont les structure ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{2/3}O_3$) [3].

I.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

I.2.2.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns des autres, la distance B-O est égale

Est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est égale à

Cette relation est souvent caractérisée par l'égalité suivant [4] :

$$a = \sqrt{2} (r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

Cette relation est décrite par les deux expressions représentées sur la (**Figure I.2**). Le rapport de ces deux expressions est le facteur de tolérance à la pérovskite t (ou facteur de Goldschmidt, le fondateur de la science de la cristallographie), qui devrait évidemment être de 1 dans le cas idéal.

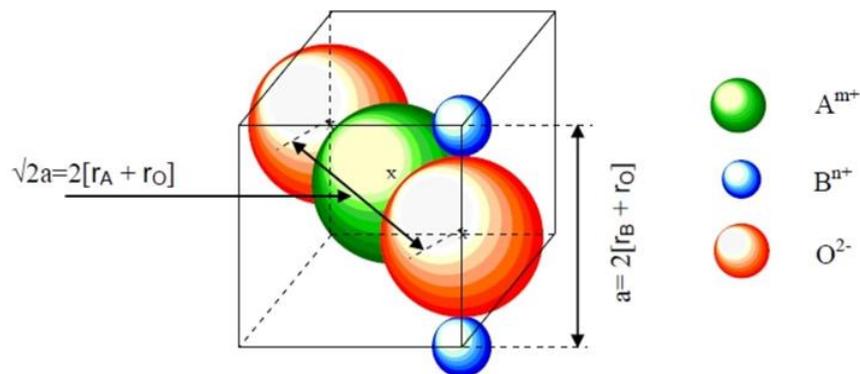


Figure I.2. Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique ABO_3 aux Rayons ioniques [5].

Le facteur de Goldschmidt, permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la liberté de mouvement des cations A et B, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes

valeurs relatives des rayons ioniques. Ce facteur de tolérance (t) est exprimé par la relation suivante : [5]

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des cations de site A, de site B et de l'ion O^{2-} respectivement selon SHANNON et C.T. PREWITT [5]

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Donc en fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [6].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.9$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

I.2.2.2. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Ou (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutralisé la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante

$$\sum_{i=1} X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1} X_{Bj} n_{Bj} = 6$$

On a : X_{Ai} : la fraction de moles au cation A_i .

X_{Bj} : la fraction de moles au cation B_j .

n_{Ai} : nombre de valence de cation A_i .

n_{Bj} : nombre de valence de cation B_j . [1]

I.2.2.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1} X_{Ai} n_{Ai} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1} X_{Bj} n_{Bj} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

I.2.3. Dopage des pérovskites

Les différentes propriétés des pérovskites peuvent être considérablement modifiées ou encore améliorées par la substitution d'un ou plusieurs cations étrangers appelés « dopants » qui vont se substituer au site A ou B de la structure pérovskite ABO_3 , dont la valence peut être identique ou différente de celle de l'ion substitué. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue [7].

La Figure I.3 Présente les éléments chimiques pouvant occuper des sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [8].

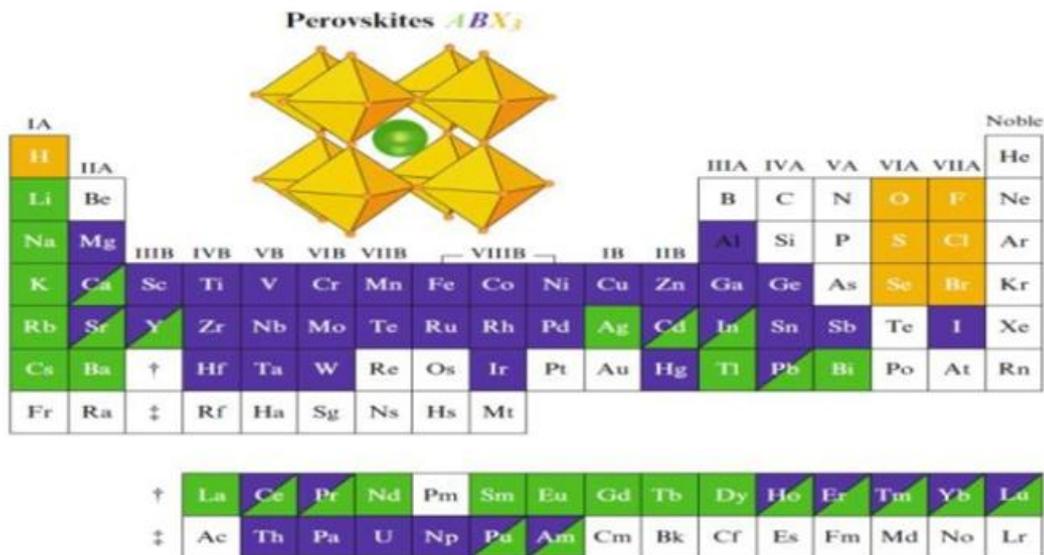


Figure I.3. Elément chimique pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite ABO_3 [9].

I.3. La ferroélectricité

I.3.1. Définition

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la (Figure I.4), la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense [10]. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus couteuse [11].

Les céramiques poly-cristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans

la même direction, chaque domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine [12].

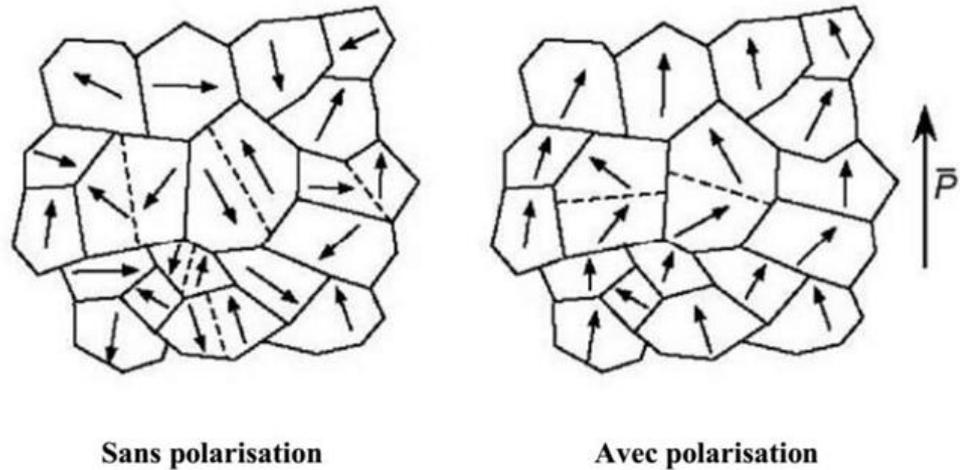


Figure I.4. Evolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [13].

I.3.2 Les domaines ferroélectriques

La polarisation peut être expliquée par un petit déplacement des ions positifs dans une direction et des ions négatifs dans la direction opposée. La région dans laquelle les axes de polarisation sont identiques est appelée « domaine ferroélectrique ».

(La Figure I.5) illustre 2 types de domaines :

- Les domaines à 90° : domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation perpendiculaires.
- Les domaines à 180° : domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation orientés antiparallèlement (en sens opposé).



La Figure I.5. Représentation des domaines perpendiculaires (90°) et antiparallèles (180°).

Les domaines antiparallèles existent dans le cas où il y a un axe de polarisation dans le matériau. La présence de plusieurs axes conduit à une configuration plus complexe de domaines [14].

I.4. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Brewster, le préfixe « pyro » provient de grec « pyr », qui veut dire « feu ». C'est le développement des charges électriques sur les surfaces des certains cristaux non-Centro symétriques, ces cristaux constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques (il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques).

Structuralement, en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée P_S) du matériau. Cette propriété disparaît à une température de transition de phase appelée point de Curie. Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type para électrique [5].

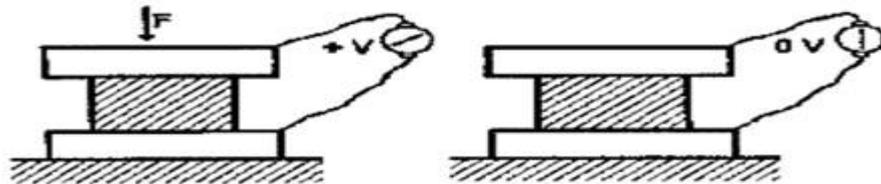
I.5. La piézoélectricité

I.5.1. Définition

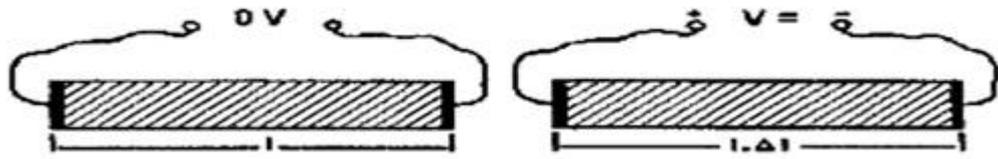
On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct (*La Figure I.6.a*). L'effet réciproque, est appelé effet piézoélectrique inverse (*La Figure I.6.b*) ;

si l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880, mais c'est Lippmann qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères Curie. L'effet piézoélectrique est schématisé sur les deux (*Figures I.6*) [15].

Energie électrique \leftarrow ----- \rightarrow Energie mécanique



a- On applique une force on récolte une tension (l'effet piézoélectrique direct)

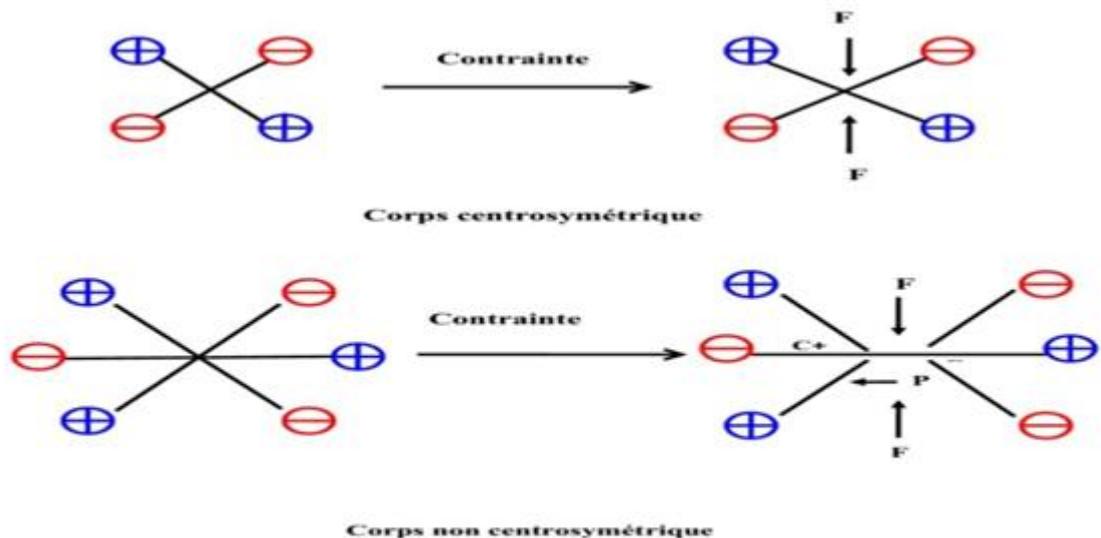


b- On applique une tension on récolte une déformation (l'effet piézoélectrique inverse)

Figures I.6. Représentation de l'effet direct et l'effet inverse des matériaux piézoélectriques [15].

I.5.2. Symétrie et piézoélectricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contrainte. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**Figures I.7**)[16].



Figures I.7. Représentation de l'apparition de la piézoélectricité [16].

I.6. Les matériaux diélectriques

I.6.1. Définition

Les isolants n'ont presque pas de charge gratuite, ils y sont piégés, contrairement aux matériaux conducteurs qui ont un grand nombre de charges et est libre de se déplacer sous l'action d'un champ électromagnétique.

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique [17], ayant une résistivité élevée : 10^8 à $10^{16} \Omega.m$ [18].

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique.

Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique [15].

Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à notre échelle, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [17].

I.6.2 Les propriétés diélectrique

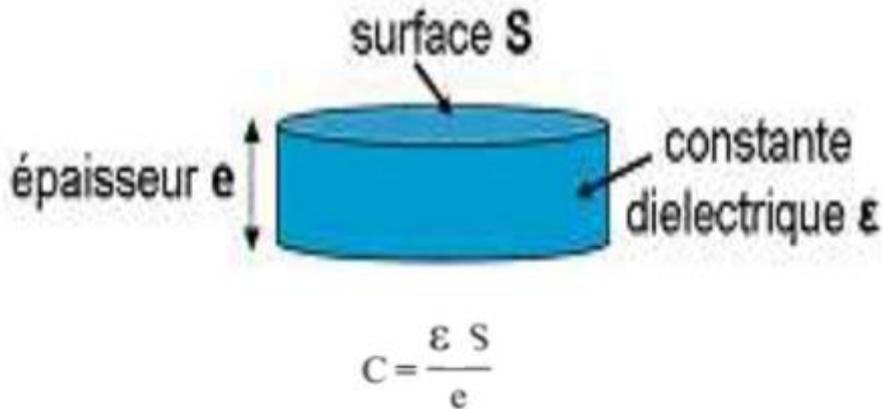
I.6.2.1. Constante diélectrique

La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (*Figures I.8*). Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevé [19]. Dans la littérature, on parle souvent de la permittivité relative (ϵ_r) :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$$

C'est-à-dire du rapport entre la permittivité diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence. La permittivité relative est appelée également constante diélectrique.

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur C avec S la surface des électrodes, et e l'épaisseur du diélectrique (*Figures I.8*) [20] :



Figures I.8. Schéma d'une céramique diélectrique [21].

Tableau I.2. Les permittivités relatives de quelques matériaux [15].

Matériau	ϵ_r
Mylar	3
Papier	4.6
Micas	4.8
Verre	3.7 à 19
Aluminium	9
TiO ₂	150
BaTiO ₃	1500 à 4000

I.6.2.2. L'angle de perte (tgδ)

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques [20].

I.7. Les matériaux piézoélectriques à base de plomb

Il existe notamment une large classe de composés du type PbBB'O₃ (noté PBB') caractérisés par une très forte valeur de leur constante diélectrique dans une large gamme de température. Les zircono-titanates du plomb de structure pérovskite Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ dites PZT, ont été élaborés dès 1952 par le groupe de chercheurs Takeda, G. Shirane et Suzuki à l'université de technologie Tokyo-Japon, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques

et coefficient de couplage électromécaniques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Marzullo[22].

Ces solutions solides sont obtenues à partir du titanate de plomb PbTiO_3 et du zirconate de plomb PbZrO_3 (le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti). La structure cristallographique des PZT est dépendante de la fraction molaire de PbTiO_3 ainsi que de la température. Dans les proportions 52% de PbZrO_3 / 48% de PbTiO_3 , les propriétés sont optimales [23] [24].

I.7.1. Toxicité de plomb

Le succès du PZT, entraîne de façon indirecte l'augmentation de la présence de plomb dans l'environnement de manière incontrôlée, principalement sous forme d'oxyde de plomb et de zircono-titanates de plomb. L'évaporation d'oxyde de plomb a lieu lors de la synthèse des composés par les techniques de dépôts, en particulier lors des cycles de cristallisation en température. Du plomb peut également être rejeté dans l'environnement lors de l'usinage des composants et, au moment du recyclage et l'élimination des déchets. En 2003, l'union européenne a voulu classer le PZT comme substance dangereuse dans sa législation. Cela oblige à proposer l'utilisation des matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb [25]. La version la plus récente concernant cette réglementation est la directive 2011/65/EU qui a pris effet le 2 janvier 2013.

L'utilisation de certains matériaux dangereux dans les dispositifs électroniques et les équipements électriques est restreinte dans l'UE [24].

Les effets nocifs du plomb sur la santé sont corrélés à l'importance de l'imprégnation dans l'organisme. Toutefois, il est aujourd'hui établi que le plomb est toxique pour les enfants, les femmes enceintes et les adultes, même à de faibles concentrations [26]. Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb (également appelé saturnisme) sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires. *Le Tableau I.3* récapitule les symptômes et signes d'intoxication au Plomb en fonction de leur gravité.

Tableau I.3. Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb [27].

Faible	Modéré	Important
Léthargie	Anémie	Convulsions
Anorexie	Mal de tête	Coma
Gêne abdominale	Crampe abdominale	Encéphalopathie
Arthrose	Problème aux gencives (apparition d'une ligne bleue)	Disfonctionnement rénaux
	Problèmes neurologiques liés à la zone périphérique (motricité)	

L'Union européenne en 2003 incluait le PZT dans sa législation afin qu'il soit classé comme substance dangereuse et remplacé par des matériaux « propre ». Cette directive a donné une impulsion à la recherche sur les matériaux piézoélectriques sans plomb qui avait déjà démarrée avant les années 2000 comme en témoigne (*Figure I.9*) [28].

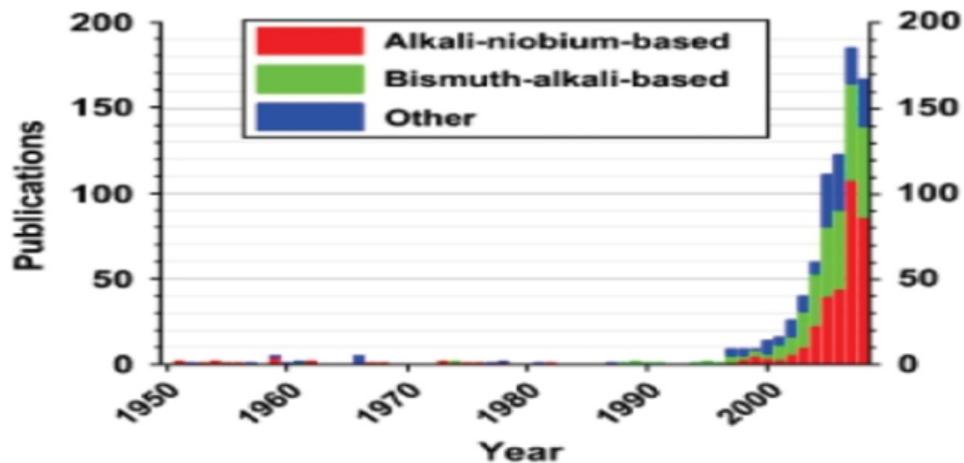


Figure I.9 Nombre de publications concernant les piézoélectriques sans plomb de 1950 à 2008[29].

I.8. Généralité sur les composés de type BNT

I.8.1. Historique

En 1960, Smolensk et al [19] découvrent le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante. [30, 31, 32, 33,34].

Entre 1962 et 1970, il y a eu très peu d'activité dans le domaine de BNT, seulement cinq articles sur ces matériaux sous forme de céramique [35]. Les nouvelles directives portant sur la toxicité du plomb ont néanmoins provoqué un regain d'intérêt dans le domaine de BNT comme un matériau ferroélectrique sans plomb [20].

I.8.2. La structure de type BNT

Les BNT ont une structure pérovskite complexe, dans laquelle les ions Bi^{3+} et Na^+ occupent le site A, tandis que les ions Ti^{4+} occupent le site B de la cellule unitaire pérovskite, avec la formule générale ABO_3 [37] (les sommets du cube) occupent aléatoirement le bismuth atomes (Bi) Ou un atome de sodium (Na), la position B (le centre du cube) est occupée par le titane (Ti), et un atome d'oxygène (O) est situé au centre de la face. Ces atomes d'oxygène forment un site octaédrique, et on retrouve un atome de titane en son centre. Les sites octaédriques sont reliés par des sommets ; leur disposition géométrique forme un cube avec des atomes de sodium et de bismuth en leur centre [20].

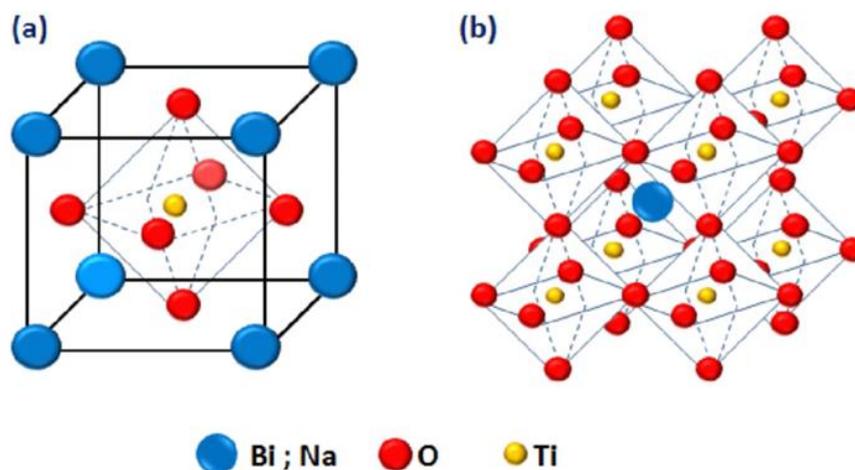


Figure I.10 (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BO_6 [38].

I.8.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de température

Il existe au moins deux transitions de phase structurales entre la température ambiante et la température de frittage. Par conséquent, BNT a trois variantes polymorphes (plusieurs formes) : rhomboédrique, tétraogonales et cubique. Cependant, à ce jour, aucun consensus n'a été atteint sur le nombre exact de transitions de phase.

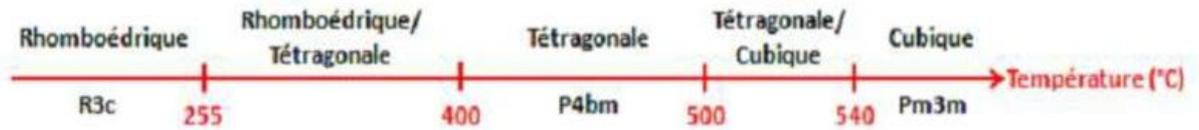


Figure I.11. Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants. [39].

Une étude réalisée par Jones et al. À l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre ont montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 °C. Une région de phase mixte rhomboédrique / tétraogonale a été trouvée entre 300 °C et 320 °C. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes de 400 °C à 500 °C, une phase tétraogonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région mixte tétraogonale / cubique a été observée entre 500 °C et 540 °C. Au-delà de cette température de 540 °C la structure devient cubique [20].

I.9. Les propriétés des composés de type BNT

I.9.1. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT

Un problème inhérent à ce composé implique un contrôle strict de sa stœchiométrie, à savoir la volatilité de certains éléments (Na et Bi) présents. Une solution utilisée consiste à réduire la teneur en titane d'environ 1% lors de sa synthèse à l'état solide pour compenser la perte de sodium et de bismuth de la synthèse. [20].

Il y a petites différences dans la composition du site A (Bi^{3+} et Na^+) structure cristalline microstructure et propriétés piézoélectriques des matériaux. En plus augmentation de la constante piézoélectrique et diminution de la constante piézoélectrique en position A (Na et Bi) Constante diélectrique et perte diélectrique. Carence en sodium ou excès de bismuth la composition de départ augmente le coefficient piézoélectrique, mais abaisse la température dépolariation et granulométrie céramique [40,41].

I.9.2. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques du (BNT)

A température ambiante, le groupe d'espace de BNT est R3c. Par conséquent, son groupe ponctuel est 3m et il fait partie des composés pyroélectriques (polaires). Sa polarisation

spontanée est de l'ordre de $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$. De plus, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. BNT est donc un matériau ferroélectrique, dont le champ coercitif mesuré sur céramique est compris entre 6 et $7.5\text{kV}/\text{mm}$, alors qu'il est plus faible sur monocristal ($2.8\text{kV}/\text{mm}$). En qualité de matériau ferroélectrique, BNT possède également des propriétés piézoélectriques. Ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de $d_{33}=65\text{pC}/\text{N}$, $d_{31}=15\text{pC}/\text{N}$ [40].

En fonction de la température, BNT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs ont montré grâce à des mesures de courant pyroélectriques, que BNT est ferroélectrique jusqu'à $200\text{-}230^\circ\text{C}$ (figure I.12). Au-delà, il se comporte comme un matériau anti ferroélectrique c'est-à-dire qu'un double boucle est observé sur le cycle d'hystérésis P-E (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la (figure I.13). Toutefois, les études par diffraction des rayons X et des neutrons n'ont jamais mis en évidence un doublement des paramètres de maille, caractéristique des matériaux anti ferroélectriques. De surcroît, une activité piézoélectrique a été détectée au-dessus de 230°C , attestant de la présence d'une phase non centro symétrique.

C'est pourquoi suchanicz, a émis l'hypothèse que ce phénomène (double boucle) serait la réponse d'un système ou plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tetragonales) sous l'action d'un champ électrique fort. [42][43].

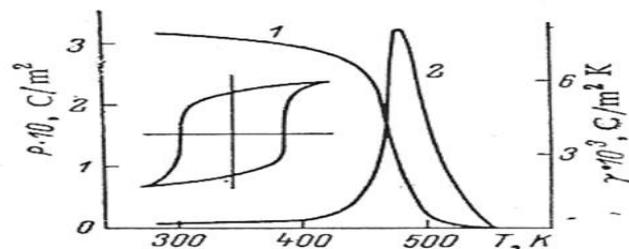


Figure I.12. Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de BNT en fonction de la température [42].

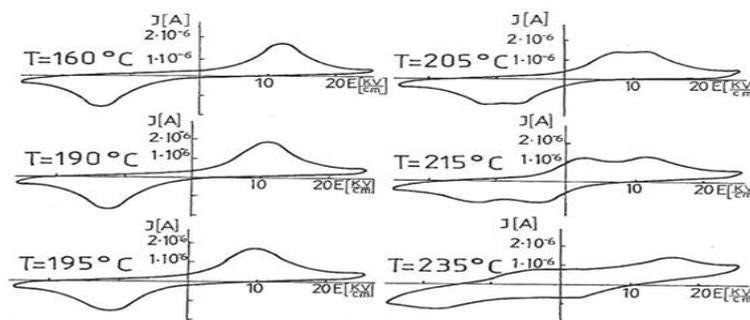


Figure I.13. Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de BNT à différentes températures [42].

I.9.3. Avantages et inconvénients de NBT

Le BNT qui possède de nombreuses propriétés intéressantes et considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs :

➤ Le BNT peut former des solutions solides avec d'autres pérovskites. La modification de la composition chimique de ces solutions solides permet de jouer sur les propriétés physiques (diminuer la conductivité, réduire le champ coercitif, augmenter la constance piézoélectrique...); c'est par exemple le cas du système BNT-BT.

➤ Dans les systèmes ferroélectriques à base du plomb, l'ion Pb^{2+} est responsable de la forte polarisation en raison des paires d'électrons libres de la couche de valence 6s. Il est à noter que Bi^{3+} a une configuration électronique similaire à celle de Pb^{2+} (iso électronique) dans BNT

➤ D'après la bibliographie, des phases para électriques, anti ferroélectriques et ferroélectriques existent à différentes températures.

➤ Il apparaît dans les diagrammes une zone appelée MPB (zone de transformation morpho tropique) [36].

Malgré leurs bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, la faiblesse des BNT réside dans la présence de fuites diélectriques importantes, ce qui explique les problèmes couramment rencontrés lors de la polarisation. Compte tenu de la forte volatilité de certains des éléments présents (Na et Bi) et donc de la génération de lacunes d'oxygène qui fixent (ancrent) les parois du domaine, les forts courants de fuite observés résultent de leurs problèmes stœchiométriques.

Pour pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : agir sur la composition en position

A, doper et/ou former une solution solide.

I.10. L'effet de dopage sur les composés de type BNT

I.10.1. Définition de dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire

d'avantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [1].

I.10.2. Solutions solides formées par dopage en sites A de BNT

Dans le but de pallier ces problèmes (stœchiométrie et courants de fuites), mais également d'améliorer les propriétés piézoélectriques, BNT a été modifié par formation de solutions solides.

En effet, la présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'obtenir une frontière morpho tropique par formation de solution solide avec un autre composé ferroélectrique de structure tetragonales (analogie avec le système PZT)[5].

Les solutions solides les plus connues sont :

- $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT),
- $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT-KBT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ (BNT-BF), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ (BNT-NN), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (BNT-ST), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BNT-PT),
etc.[5].

Notons enfin que les propriétés BNT et ses dérivés ont déjà été mises à profit dans diverses applications de type transducteurs médicaux à ultrasons, filtres micro-onde et actionneur cymbale [23].

Références bibliographiques

- [1] **M. Walid**, *l'effet de dopage sur la structure de la composition à pérovskite ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)*, Thèse de master, université de Biskra, (8 juillet 2019).
- [2] **C. Millon**, *Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrés, INSA Lyon (France), 2003.
- [3] **A. Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectrique de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$)*, Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX(Tunisie), 2005.
- [4] **M. Tyunina, O. Pacherova, J.Perantie, M. Savinov, M. Jelinek, H Jantunen & A. Dejneka**, *Perovskiteferroelectricity tuned by thermal strain*. *Scientific reports*, 9(1), 1-7. (2019).
- [5] **H.Hannane & T.Cirta**, *Synthèse et étude structural de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$* . Thèse de master, université de Biskra, (2021).
- [6] **M.Lebid**, *Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium*, Thèse de Doctorat, Université Biskra. (21/02/2016).
- [7] **D. Chaima & S. Hassina**, *étude de pérovskites semi-conductrices et leur application dans le domaine de capteurs de gaz : le composé $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ dopé*, Mémoire de master, université de Biskra (2021).
- [8] **I. TATSUMI**, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York. ISBN 978-0-387-77707-8. DOI 10.1007/978-0-387-77708-5. (2009).
- [9] **D.G. Schlom, L.Q.Chen, X. Pan, A. Schmehl & M.A. Zurbuchen**, *A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides*, *J.Am.Ceram.Soc.*, vol. 91, p. 2429. (2008)
- [10] **R.Bounouia**, *Thèse de magister, université de Constantine* (2006).
- [11] **G.sebald**, *nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doctorat, Université de Lyon, (2004).
- [12] **W.S.Otas**, *fracture of ferroelectric materials, thesis presented to the academic faculty, Georgia institute of technology*, (2004).
- [13] **E.Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT BT-Substituée et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. Thèse doctorat, université de Lyon (2002).

- [14] **A.Sara**, *Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol-gel et applications potentielles dans les MEMS*, Thèse de doctorat, université libanaise, (16 décembre 2016).
- [15] **B.Hakima**, *Etude des propriétés électrique et diélectrique de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (en présence d'agent LiF)*, thèse de master, université de Tizi-Ouzou, (2011-2012).
- [16] **Z.YANG, R.ZHANG, L.YANG & Y.CHANG**, *Effects of Cr_2O_3 doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics*, *Mater. Resea. Bulletin*, vol 42, No 12, p2156-2162, (2007).
- [17] **Pr.water**, *Master Matériau. Institut Bel, 9^{ème} étage nord université Strasbourg*.
- [18] **T.Amar**, *Chapitre 7. Matériaux diélectriques*.
- [19] **K.M.Ralls, T.H.Courtney & J.Wulff**, *Introduction to materials science and engineering*, New York, (1976).
- [20] **H.Souad, H.Chaima**, *synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb*, Thèse de Master, université de Biskra (20 septembre 2020).
- [21] **A.F.Devonshire**, *Adv. Phys.*, 3,85, (1954).
- [22] **Jaffe.B, Roth.R.S & Marzullo.S**, *Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics* *Journal of applied physics*, 25(6), 809-810. (1954).
- [23] **M.Bousquet, Croissance**, *caractérisation et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* (Doctoral dissertation, Limoges). (2010).
- [24] **K.Orlik**, *Nouvelles céramiques piézoélectrique sans plomb par des applications sonar ou de contrôle non destructif* (Doctoral dissertation, Université polytechnique Hauts-de-France). (2019)
- [25] **B.Wague**, *Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie* (doctoral dissertation, Université de Lyon). (2018).
- [26] **A.Sedki**, *Saturnisme : intoxication au plomb* *SMET ox Journal*, 1(1), 06-09. (2018).
- [27] **S. Quignon**, *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux*. (2013).
- [28] **Z.Chabira & S.Zeid**, *Effet de dopage par le Samarium (sm) sur les propriétés structurales et morphologique dans un matériau de type BNT dopé*, Thèse de Master, Université de Biskra, (26 Juin 2019).
- [29] **J. Rodel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, T. Granzow & J. Am. Ceram, Soc.**, 92[6] pp. 1153-1177 (2009).
- [30] **J.Kwapulinski, I.Jankowska, Sumara, J.Suchanicz & K.Roleder**, *Dielectric and structural relaxation phenomena in BNT single crystal. Phase transition*, 57,173-182 (1996).

[31] **J.Suchanicz**, *Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramic in the Ac electric field*. *Ferroelectrics*, 209 : p561-568, (1998).

[32] **J.Suchanicz, A.Moiak and Cz. Kus**, *Dpendence of the electric permittivity of sampie thickness of NBT: the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition*. *Ferrorlectrics vol .177*, p.201-206, (1996).

[33] **J.suchanicz**, *Time evolution of the phase transition in NBT*. *Ferroélectriques*, vol. 200, p.319-325, (1997).

[34] **K.haddouf**, *Etude structural d'une solution solide ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) $[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1-x}(\text{Ni,Sb})_x]\text{O}_3$* . Thèse de Master, université du Biskra, (2017-2018).

[35] **T.Connsly & E.Turner**, *Ferroelectricmaterials and ferro- electricity, solid state physicsLiterature guides vol.1*, (1970).

[36] **R.Roukas**, *Transitions de phase dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas des systèmes $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$* (Doctoral dissertation université de bourgogne). (2015). [37] **S.Park, S.Chung**, **phase transition of ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$** , *Proceedings of the Ninth IEEE International symposium on applications of Ferroelectrics*, pp.255-268, (1994).

[38] **V.Dorcet**, *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{Bi Fe O}_3$* , Thèse de doctorat, l'université de limoges, (2008).

[39] **K.Roleder, I.Franke, A.H.Glazer, P.A.Thomas, S.Miga & J.Suchanicz**, *The piezoelectric effect in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Ceramics*, *Journal of physics – condensed Master*, Vol.14 No. 21, pp. 5399-5406, (2002).

[40] **Y.S.Sung, J.M.Kim, J.H.Cho, T.K.Song, M.H.Kim, H.H.Chong, T.G.Park, D.Do & S.S.Kim**, *Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ Ceramics*, *applied physics Lettres*, Vol.96, 022901, (2010).

[41] **I.K.Jeong, Y.S.Sung, T.K.Song & M.H.Kim**, *titanate induced by A-site non-stoichiometry: Neutron ponder diffraction studies*, *Journal of the Korean physical society*, Vol-67, No.9, (2015).

[42] **Y.Hiruma, H. Nagata & T. Takenaka**, *Thermal depoling process and piezoelectric proprieties of bismuth sodium titanate ceramics*. *Journal of applied physics*, (105/8), 084112. (2009).

[43] **H.Nagata, T.Shinya, Y. Hiruma, T.Takenaka, I.Sakaguchi & H. Haneda**, *Devlopments in dielectric materials and electronic devices*, *ceramic transactions*, 167, 213-221. (2004).

Chapitre II

Les méthodes de synthèse des composés de type BNT

II.1. Introduction :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie solide, synthèse par voie hydrothermale...etc.

Ce chapitre est consacré à la description de certaines méthodes utilisées pour la préparation des composés de type BNT qui sont : céramique, sol-gel, Co-précipitation et hydrothermale

II.2. Les méthodes de synthèse :

II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique) :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température est inférieure à sa température de fusion et est tenue avoisine, en général 1000°C. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant [1, 2].

La fabrication des céramiques par voie solide fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en cinq blocs sur l'organigramme suivant :

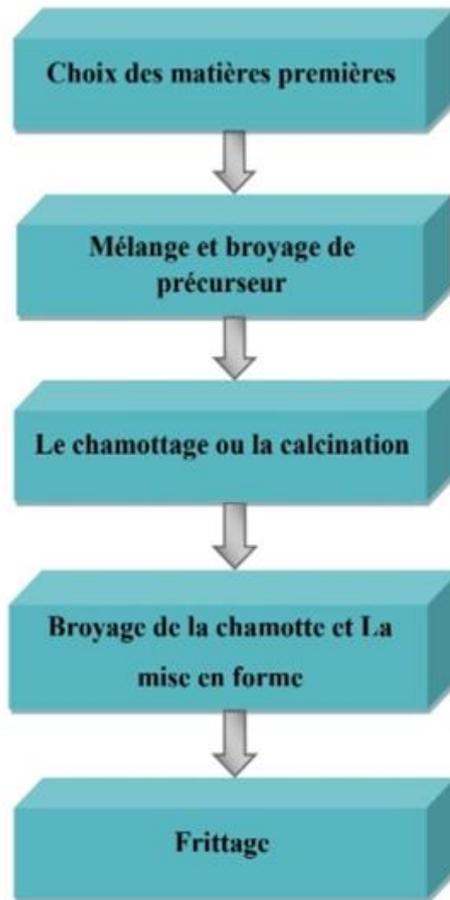


Figure II.1 : Les principales étapes de fabrication d'une céramique.

II.2.1.1. Les matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut-être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important. [3,4]

II.2.1.2. Le mélange et le broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Puis mélangées, généralement, dans un milieu acétonique.

Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide/solide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point

d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi ne réagit avec aucun produit du mélange [5].

II.2.1.3 Le chamottage ou la calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [6].

II.2.1.4 Le broyage de la chamotte :

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [7,8].

Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.2.1.5 La mise en forme et le frittage :

Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

II.2.1.5.a. La mise en forme :

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter granulaires de la poudre initiale. La méthode de pressage uni-axiale à froid correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (*Figure II.2*). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements, ...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille et de

limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [9, 10].

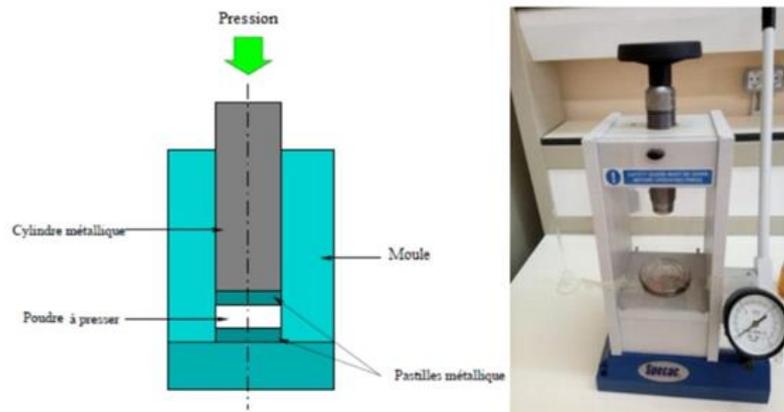


Figure II.2. Illustration et image de la presse uni-axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

II.2.1.5.b Le frittage :

Le frittage (sintering en anglais) est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques ou métalliques qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif [11].

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [12].

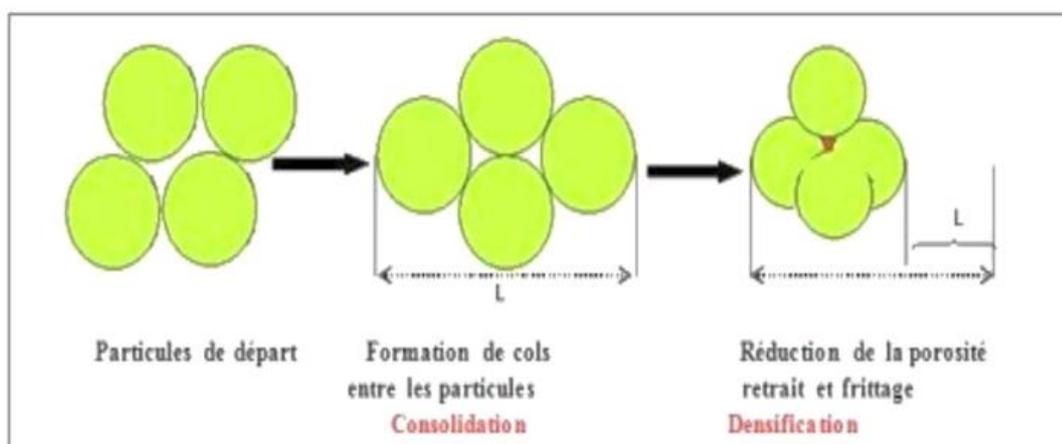


Figure II.3. Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

II.2.1.5.b.1 Les Différents types de frittage :

D'un point de vue technologique, on distingue : le frittage naturel, réalisé sans application d'une contrainte mécanique, et le frittage sous charge, effectué en appliquant une

pression extérieure au cours du chauffage. Le frittage naturel présente l'avantage de la simplicité tandis que celui sous charge est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à densifier ou pour obtenir des céramiques exemptes de porosité.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**Figure II.4**).

✓ **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ($Dr < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte).

✓ **Stade intermédiaire** : pour $65\% < Dr < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée).

✓ **Stade final** : pour $92\% < Dr < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée. [13]

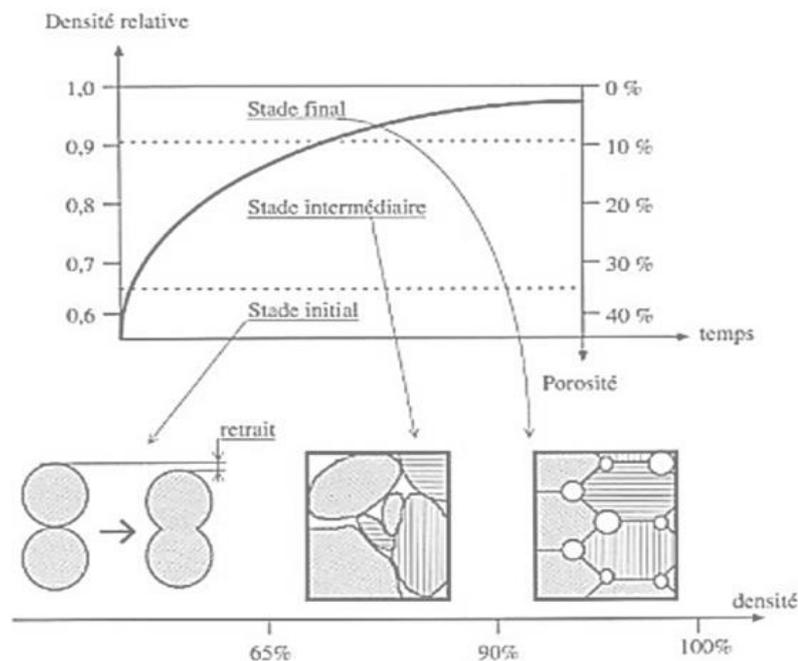


Figure II.4 : Les différents stades du frittage.

II.2.1.6. Les paramètres influençant la réaction :

Les paramètres influençant la réaction sont [14] :

✓ La température et la durée de réaction. Elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser les bons produits.

✓ La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains).

✓ L'homogénéité de la poudre favorise les contacts interarticulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.

✓ La nature et les proportions des matières premières. Le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phase permet de prévoir les réactions.

II.2.1.7 Les inconvénients et les avantages de la voie solide :

II.2.1.7.a. Les avantages :

✓ Méthode peu onéreuse (un faible coût de revient).

✓ Simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.

✓ Permet d'envisager l'obtention de grains fins ainsi qu'une bonne répartition des dopants

II.2.1.7.b. Les Inconvénients :

✓ Mise en jeu de très hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie,

✓ Instabilité probable du composé désiré à la température de synthèse,

✓ Problème de diffusion,

✓ Homogénéité en surface et en profondeur de la composition du produit différente,

✓ Broyages intermédiaires fréquents pouvant rendre le matériau amorphe.

✓ Réaction lente à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (Dépourvu de fluctuation de composition), il est important que les matériaux de départ soient: bien broyés pour réduire la taille des particules, très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.[15]

II.2.1.8 Exemple pratique sur la synthèse par voie solide (céramique) du composé

$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ abrégé NBT : [16]

Le composé NBT a été préparé par tebirha sirta et hamouche hanene par voie solide classique (céramique). Les précurseurs Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 utilisé sont des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le *Tableau II.1*.

Tableau II.1. Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom du composé	Formule	Masse	La	Etat	Fournisseur	
	Chimique	molaire (g/mol)	Pureté (%)	physique		
Produits de base	<u>Carbonate de sodium</u>	Na ₂ CO ₃	105,99	99,8	Poudre blanche	BIOCHEM <u>Chemopharma</u>
	<u>Dioxyde de titane</u>	TiO ₂	79,87	99,5	Poudre blanche	BIOCHEM <u>Chemopharma</u>
	<u>Oxyde de bismuth (III)</u>	Bi ₂ O ₃	465,96	99	Poudre jaune	<u>Riedel-de Haën</u>

Le Tableau II.2. Résume les masses nécessaires des oxydes pour la synthèse de 10g de BNT.

Tableau II.2. Les masses nécessaires des oxydes pour la synthèse de 10g de BNT.

Matrices	X%	m (Na ₂ CO ₃)	m (TiO ₂)	m (Bi ₂ O ₃)
(Na _{0,5} Bi _{0,5})TiO ₃	0	1,25328	3.80822	5,52636

Les différentes étapes de la méthode de synthèse de BNT par voie solide sont résumées dans la Figure II.5



Figure II.5. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie solide.

La **figure II.6** illustre le diffractogramme des rayons X de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ après l'étape de frittage à 1150°C. Le diffractogramme a été traité à l'aide du programme X'PertHighScore. L'indexation des pics est faite par comparaison avec les pics d'une maille tétragonale isotype de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ de groupe d'espace P4bm présentée dans le fichier ICSD (98-028-0984).

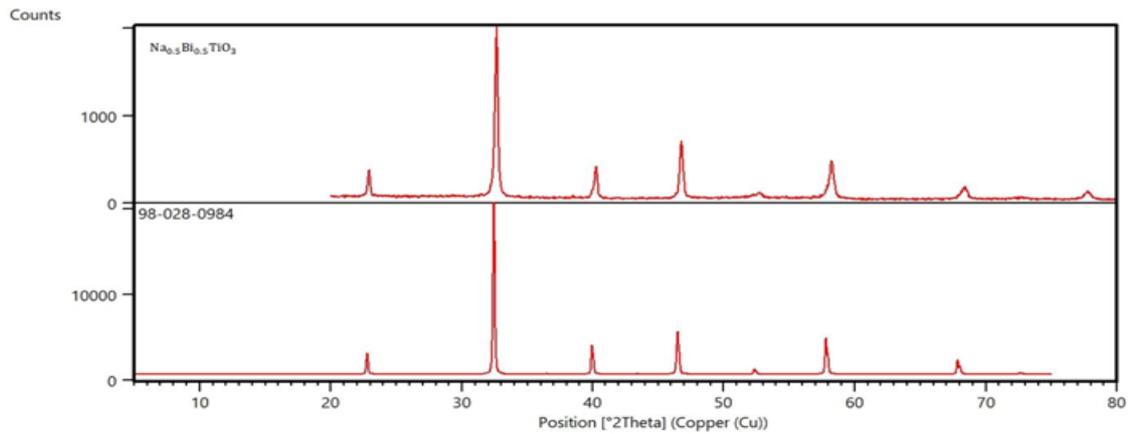


Figure II.6. Diffractogramme/des rayons X du composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ fritté à 1150°C .

L'analyse structural par logiciel celref a montré que la structure est quadratique avec les paramètres donnée dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3 : Les paramètres des mailles tétraogonales et le volume du système BNT

Composition	Structure Cristalline	Paramètre de maille (Å)		c_T/a_T	Volume (Å ³)
		a = b	c		
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}) \text{TiO}_3$	Tétraogonale	5,4872	3,8758	0,7063	116,70

II.2 Le procédé Sol-Gel :

Le terme sol-gel, composé de deux mots « sol et gel », est utilisé pour désigner l'élaboration des poudres de matériaux à partir d'une solution organométallique :

➤ Le sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm,

➤ Le gel est un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide, qui peut être colloïdale (un sol concentré) ou un polymère.

La préparation du sol consiste simplement à disperser un solide insoluble ou à ajouter un précurseur à un solvant pour former un produit à l'état colloïdal. L'augmentation de la viscosité du sol, sous le chauffage ou du vieillissement, conduit à la formation du gel. Ce dernier est séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou

le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel. [17]

Alors la préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes ;

- ✓ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base.
- ✓ Gélification.
- ✓ Formation d'un xérogel par le séchage.

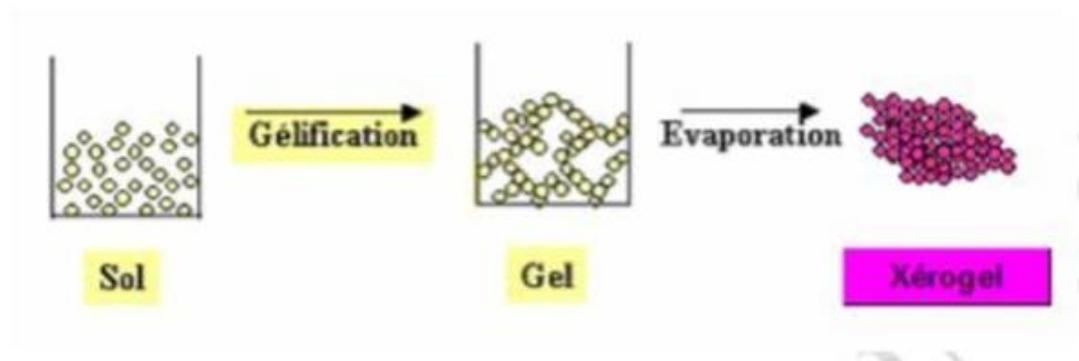


Figure II.7. Présentation des étapes principale de la méthode sol gel [18]

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [19,20]

II.2.1 Les différentes voies de la synthèse Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel possède trois voies de synthèse comme l'indique la *figure II.8*. la voie alcoxyde, la voie organométallique et la voie polymère ayant chacune leurs propres mécanismes réactionnels.

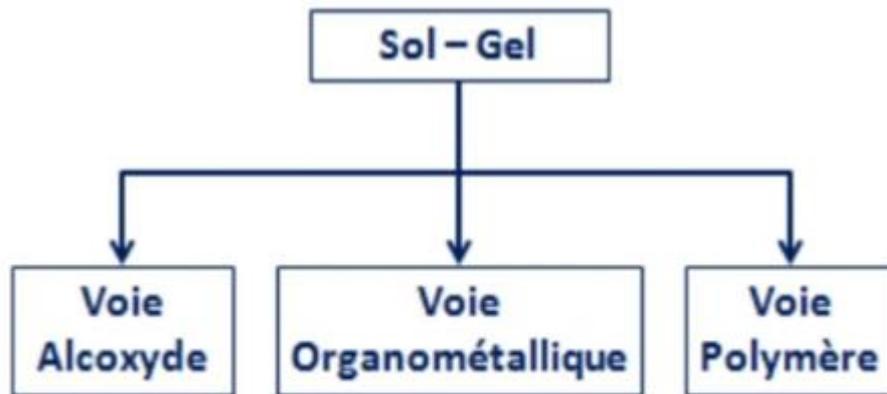


Figure II.8. Les voies de synthèse du procédé Sol-Gel.

La voie alcoxyde consiste à utiliser un alcoxyde métallique de formule générale $M [OR]_n$ où M représente un métal de valence n et OR est un groupement alcoxy(alcoolate – base conjuguée d’un alcool). R est un groupement alkyl.

L’alcoxyde métallique est dissous dans un solvant approprié, il s’ensuit des réactions conduisant à la formation d’un réseau tridimensionnel de particules. [21, 22]

➤ Pour la synthèse de la solution par voie organométallique, les précurseurs utilisés sont des composés métalliques à chaînes carbonées (il existe au moins une liaison métal – carbone).

➤ La synthèse par voie polymère consiste à introduire des métaux dans une chaîne polymérique se trouvant dans une solution. Cette voie est couramment utilisée pour fabriquer des oxydes sous forme de poudre. [23]

II.2.2. Avantages et inconvénients du procédé Sol – Gel [24]:

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- ✓ Une meilleure pureté.
- ✓ Une meilleure homogénéité.
- ✓ Une distribution taille des particules pouvant être réduite (échelle nanométrique).
- ✓ Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
- ✓ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe
- ✓ L’adaptation de plusieurs mises en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithe et les fibres.
- ✓ On obtient des matériaux totalement originaux, les hybrides organo – minéraux, de véritables nano composites, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangés

à l'échelle moléculaire. Des inconvénients viennent cependant freiner le développement du procédé sol- gel :

- ✓ Le prix élevé des précurseurs de synthèse.
- ✓ Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- ✓ Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- ✓ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

II.2.3. Exemple pratique sur la synthèse par voie sol gel du composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ abrégé NBT [25]

Le composé NBT a été préparé par A. Chaouchi et al. par voie sol gel. Les précurseurs utilisés sont : Nitrate de sodium (NaNO_3), Nitrate de Bismuth penta-hydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et le butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$).

Le choix des solvants est une étape cruciale ; le solvant doit pouvoir diluer et dissoudre les précurseurs (qu'ils soient initialement à l'état liquide et/ou à l'état solide) utilisés pour la synthèse. La dissolution du bismuth a été faite dans l'acide acétique, alors pour le nitrate de sodium elle est faite dans l'eau distillée et le complexant utilisé c'est l'éthanol.

Les étapes de la synthèse de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ sont présentées dans l'organigramme de la figure II.9.

Tout d'abord Le butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (pur à 99,5 %) a été dilué dans de l'éthanol absolu (pur à 99,5 %) (Solution 1). Du nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) est dissous dans l'acide acétique (solution 2) et du nitrate de sodium (NaNO_3) a été dissous dans de l'eau distillée (solution 3). Les solutions 2 et 3 ont été agitées afin de les rendre homogènes. Ensuite, nous avons ajouté goutte à goutte le mélange des solutions 2 et 3 à la solution 1, sous agitation pendant 2 h. Un gel homogène a été obtenu. Ce dernier a été chauffé à 110°C pendant une nuit. Ensuite, le gel séché résultant a été broyé dans un mortier d'agate pour obtenir la poudre de gel, et il a finalement été traité thermiquement à différentes températures (500°C , 600°C , 800°C et 900°C) pendant 2 h sous airs.

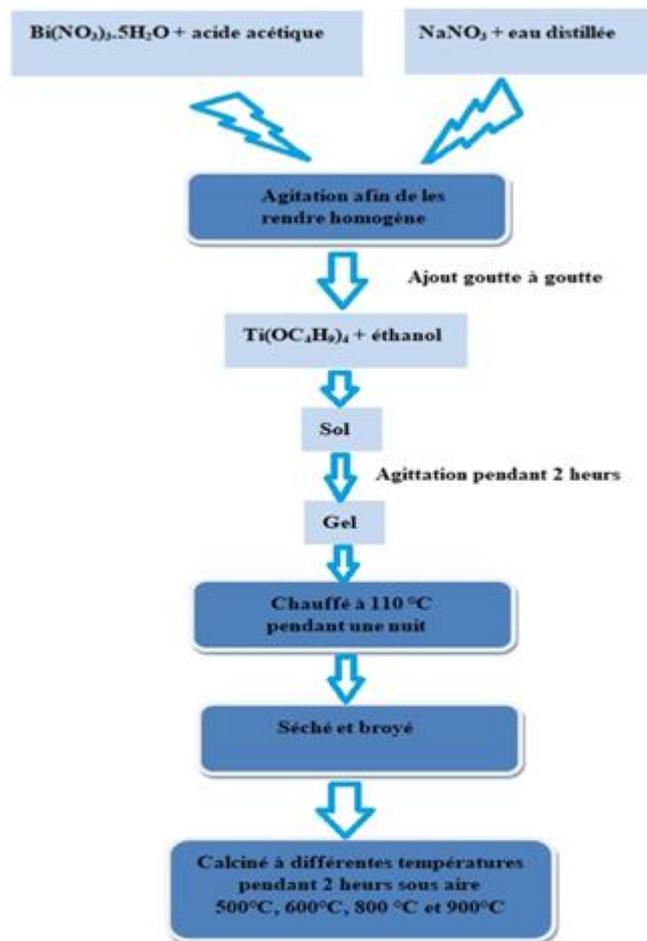


Figure II.9. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie sol gel selon A. Chaouchi/et al.

Une analyse DRX a été effectuée pour étudier l'évolution de la phase de gels séchés pendant les processus de calcination. La Figure II.2 montre les spectres DRX de gels séchés et calcinés à 500, 600, 800 et 900 °C, respectivement. Après le traitement thermique à 500 °C pendant 2 h, la phase pérovskite n'a pas été détectée. Cependant, en augmentant la température de calcination à 600 °C, des pics correspondant à la phase pérovskite ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) ont été observés avec quelques pics secondaires. Une augmentation supplémentaire de la température à 800 °C était suffisante pour obtenir une poudre monophasée de pérovskite NBT. Les résultats ci-dessus montrent que la température de synthèse de la poudre de phase pérovskite NBT pure préparée par le procédé sol-gel étudié est bien inférieure à celle requise avec la technique conventionnelle à l'état solide [26].

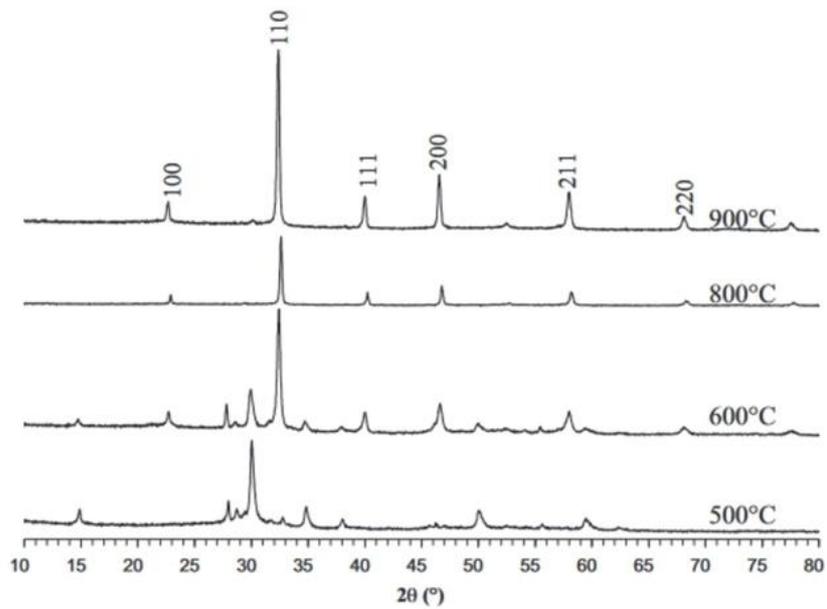


Figure II.10. Diffractogramme des rayons X du composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ calciné à différentes température (500, 600, 800 et 900°C) [25].

D'après le spectre DRX le composé BNT présente la symétrie rhomboédrique qui est caractérisée par un seul pic (2 0 2) dans le domaine angulaire $[45^\circ, 48^\circ]$.

II.3 Synthèse co-précipitation :

La co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi conductivité [27].

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La coprécipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau.

Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

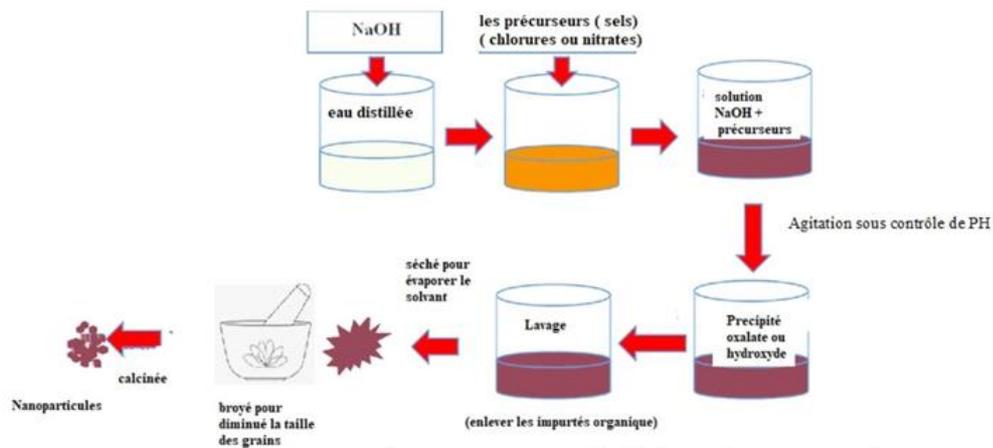


Figure II.11. Présentation des étapes principale de la synthèse par méthode Co-précipitation/

II.3.2 Types de précipités :

Les précipités obtenus par coprécipitation diffèrent en morphologie, en structure et en texture. On distingue deux types de précipités :

- ✓ Précipité cristallisé : avait une stœchiométrie définie.
- ✓ Précipité amorphe : avait une composition variable [29].

II.3.3 Influence du pH :

La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la co-précipitation, après la dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques.

Le pH du milieu réactionnel a donc une grande importance pour la majorité des réactions de coprécipitation, puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité et il affecte sur la forme et la taille de cristallites synthétisées. [29]

II.3.4 Les avantages par rapport aux autres techniques :

- ✓ Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- ✓ Haute pureté du produit
- ✓ Contrôle de la morphologie des produits
- ✓ Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- ✓ Nécessitant pas de solvant organique
- ✓ Faible traitement thermique
- ✓ Faible coût
- ✓ La diffusion facile des réactifs. [31,32]

II.3.5 les Inconvénients :

- ✓ Ne s'applique pas aux espèces non chargées.

- ✓ Les traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit.
- ✓ La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. [29]

II.3.6 Les grands paramètres de synthèse :

- ✓ La température ambiante égale à 25°C
- ✓ Contrôle du pH
- ✓ Temps d'agitation
- ✓ Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [33]

II.4 Synthèse hydrothermale

Le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé «un autoclave» (Figure (II.12)), en présence des précurseurs solides tels que les chlorures et les nitrates et d'un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique, ...etc. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions de température et de pression normales (dans l'eau à basse température et pression atmosphérique) [34].



Figure II.12. Un Autoclave et ses principaux composants

II.4.2 Les avantages

Les avantages de la méthode hydrothermale par rapport aux autres types de croissance cristalline incluent la capacité de créer des phases cristallines qui ne sont pas stables au point de fusion. En outre, les matériaux qui ont une pression de vapeur élevée près de leurs points de fusion peuvent être cultivés par la méthode hydrothermale. Le procédé est également particulièrement adapté à la croissance de gros cristaux de bonne qualité tout en gardant la maîtrise de leur composition. Les inconvénients de la méthode comprennent la nécessité d'autoclaves coûteux et l'impossibilité d'observer le cristal pendant sa croissance si un tube en acier est utilisé. [35].

Il existe des autoclaves en verre à paroi épaisse, qui peuvent être utilisés jusqu'à 300 °C et 10 bar. [36]

II.4.3 Les Inconvénients :

- ✓ Difficulté de maintien de la haute pression
- ✓ Corrosion causée à haute température par la base (Dans la plupart des cas, les particules en suspension ne sont pas suffisamment solubles en solution aqueuse, d'où la nécessité de rendre la solution basique par addition d'une base). [37]
- ✓ Limite de choix des compositions des poudres car certains précurseurs non solubles, ne peuvent pas être utilisés. [38]

II.2.3. Exemple pratique sur la synthèse par voie hydrothermale du composé

Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ abrégé NBT [39]

Le composé NBT a été préparé par Andrea Nesterović et al. par voie hydrothermale selon le protocole suivant :

Le nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) ont été utilisés comme des matériaux de départ. Dans la première étape, 2,91 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 30 ml d'eau distillée on ajoutant une petite quantité d'acide nitrique HNO_3 . Deuxièmement, une quantité stoechiométrique de butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) a été ajoutée lentement dans la solution préalablement préparée sous agitation constante. Le rapport molaire de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 / \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ était de 0,5 : 1. Ensuite, 60 ml de NaOH de concentration 10 M ont été introduits dans le mélange goutte à goutte sous agitation pendant 30 min. Le mélange a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 120 ml. La synthèse hydrothermale a été réalisée à 180°C pendant 6 heures. Le mélange a été refroidi naturellement à température ambiante, lavé par l'eau distillée jusqu'à pH = 7 et enfin séché à 100°C pendant 20 h. Les poudres obtenues ont été pressées uniaxialement en pastilles sous une pression

de 320 MPa. Les pastilles résultantes ont finalement été frittées à diverses températures jusqu'à 1150°C sous l'air avec une vitesse de chauffage de 5°C/min pendant 1 heure. Ainsi, les diffractogrammes du composé BNT fritté à 1050°C, 1100°C et 1150°C pendant 1 h sont présentés sur *la figure II.13*

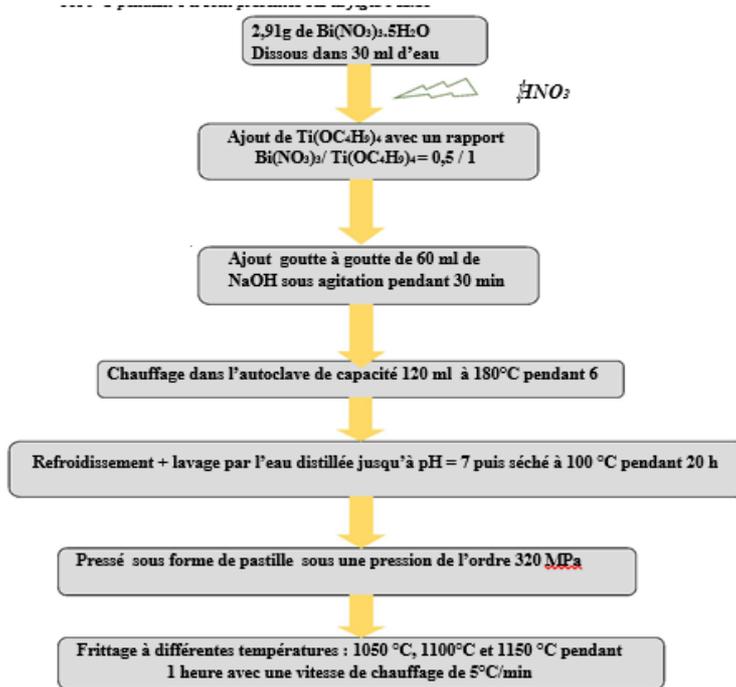


Figure II.13. Les étapes de synthèse du composé BNT par voie hydrothermale selon Andrea Nesterović et al.

La Figure II.14 Présente les spectres de DRX pour le composé BNT à différentes température de frittage.

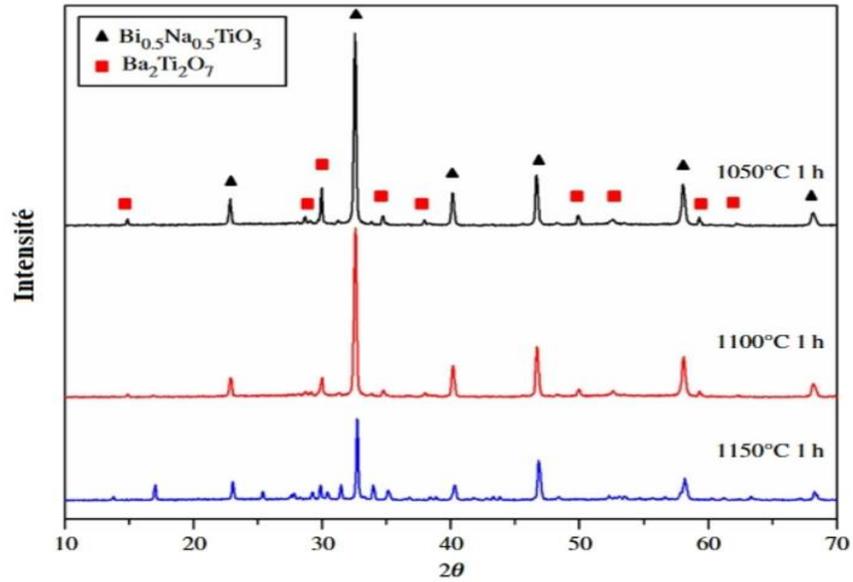


Figure II.14 : Diffractogrammes/des rayons X du composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ fritté à différentes température (1050, 1100 et 1150°C)[25].

Les spectres DRX pour le composé BNT montrent la présence de la phase pérovskite de structure rhomboédrique (carte JCPDS No. 36-0340) qui se stabilise à partir de la température 1100°C. Notant ainsi qu'une phase secondaire qui correspond au composé $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (fiche JCPDS n° 32-0118) a également été constatée. [28].

Références bibliographiques

- [1] **A.G.Murillo**, *Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd_2O_3 et Lu_2O_3 dopés Eu^{3+}* (Doctoral dissertation, PhD Thesis, Claude Bernard Lyon I University, Lyon. (2002)
- [2] **M.Benchikhi**, *Élaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type $CuInS_2$) et d'oxydes (de type $CuMoO_4$)* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier). (2012).
- [3] **A.Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramique ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$)* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2005)
- [4] **A.Benaïcha**, *Synthèse et propriétés des oxydes $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra). (2018).
- [5] **F.Kahoul**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique* (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra). (2013).
- [6] **H.Mostaghaci & R.J.Brook**, *Kinetics of hot-pressing of $BaTiO_3$ ceramics. British ceramic. Transactions and journal*, 84(6), 203-206. (1985).
- [7] **B.Domenichini & T.Caillot**, *Sintering of Fe_2NiO_4 with an internal binder : a way to obtain a very dense material. Acta materialia*, 51(16), 4815-4821. (2003).
- [8] **F.Fadil**, *Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2012).
- [9] **E.Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA). (2002).
- [10] **B.Guiffard**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA). (1999).
- [11] **A.Ndayishimiye**, *Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique* (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux). (2017).
- [12] **N.Aklouche**, *Préparation et étude des composés corierite et anorthite*. (2009).
- [13] **S .Kitouni**, *Impact des additions en petites et grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine*. (2013).

- [14] **M.B, Abdellah**, *Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran). (2012).*
- [15] **E.R.Kip.koech, F.Azough & R.Freer**, *the effect of Crand La on MgTiO₃ and MgTiO₃- CaTiO₃ micro wave dielectric ceramics. J.Mater Res 12 (1997) 3293-3299.*
- [16] **H.Hannane & T.Cirta**, *Synthèse et étude structural de la solution solide (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃.Thèse de master, université de Biskra, (2021).*
- [17] **F.KAHOUL**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP).thèse de doctorat. Université Mohamed Khider -Biskra, p38, (2013).*
- [18] **CH. Ilham**, *Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol gel, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2017).*
- [19] **D.S.Bae.K.S.Han.S.H.Choi**, *Solid State Ionics 109(1998)239-245*
- [20] **Z.Cranjak Orel & I.Musivec**, *Nanostructured Matrerrial, Vol.12 (1999) 399-404*
- [21] **D.B.Mitzi**, *"Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials," Chemistry Materials, vol 13, pp. 3283-3298, (2011).*
- [22] **R.Corriu & D.Leclercq**, *"Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes," Angewandte Chemie, vol. 35, pp. 1420-1436, (1996).*
- [23] **A.Galenda, M.M.Natile, V.Krishnan, H.Bertagnolli & A.Glisenti**, *"LaSrCoFeO and Fe₂O₃/LaSrCoFeO Powders: Synthesis and Characterization," Chemistry of Materials, vol. 19, no. 11, pp. 2796-2808,(2007).*
- [24] **B. AMAL**, *Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semi-conducteurs et leurs applications, Thèse de doctorat, Université LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI (2020).*
- [25] **A.Chaouchi, S.Kennour, S.d'Astorg, M.Rguiti, C.Courtois, S.Marinel & M. Aliouat**, *Characterization of sol-gel synthesised lead-free (1 - x)Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3 -xBaTiO 3 - based ceramics, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9138-9143*
- [26] **Y.Hiruma, R.Aoyagi, H.Nagata, T.Takenaka**, *J.Appl. Phys.43 (2004)*
- [27] **B. Abdellah**, *Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Université d'Oran (2012).*
- [28] **N,Andrea, V. Jelena, S.Ivan, M.Marija , B.Branimir, T.Elvira , C.Željka & S. Vladimir**, *Structure and dielectric properties of (1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x} BaTiO₃ piezoceramics prepared using hydrothermally synthesized powders ;Royal society of chemistry, royalsocietypublishing.org/journal/rsos R. Soc. Open Sci. 8: 202365(2021)*

- [29] **M.EL Bouamri**, Thèse de doctorat-Méthode de co-précipitation-univ-Hassan II Casablanca-Ain Chock
- [30] **M.Cernea, L.Trupina, C.Dragoi, B.Vasile & R.Trusca**, "Structural and piezoelectric characteristics of BNT–BT0.05 thin films processed by sol–gel technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol.515, pp. 166-170, (2012).
- [31] **M.Nazari, N.Ghasemi, H.Maddah, M.M.Moltagh & J.Nanostruct.** *Chem.* 4, 99, (2014)
- [32] **L.P.Rivas-Va`zquez, J.C.Rendo´n-Angeles, J.L. Rodrı́guez- Galicia, K.Zhub & K.Yanagisawa**, *J.Solid State Ionics* 172, 389, (2004)
- [33] **KH.Tassadit**, *Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Bi- x Al x FeO $_3$ Application : capteur d'humidité, Mémoire de master, UNIVERSITE MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU* (2017).
- [34] **A.Collomb & al.** «Synthèse de quelques oxydes mixtes de type $A^{6+}B_2^{3+}O_6$ en milieu hydrothermal sous très haute pression. *Journal of Solid State Chemistry, Volume 23, Issues 3- 4, Pages 315-319, (1978).*
- [35] **M.O'Donoghue**, *Un guide des pierres précieuses artificielles. Grande-Bretagne : Van Nostrand Reinhold Company. p. 40-44. ISBN 0-442-27253-7. (1983).*
- [36] **Sch.Ulrich. & H.Nicola**, *Synthèse de matériaux inorganiques Weinheim : Wiley-VCH, page 161. (2012).*
- [37] **M.Hélie**, « *Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion* », *Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d'Evry.*
- [38] **A.Royer**, « *Etude, caractérisations et développement de mélanges de polymères biosourcés chargés de poudre d'Inconel 718 pour l'élaboration de composants et microcomposants via moulage par injection d*

Chapitre III
Les applications des
matériaux de type BNT

III.1.Introduction

Au milieu du vingtième siècle, de nombreux matériaux piézoélectriques ont été découverts.

En 1960, Smolenski découvrit le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ noté (BNT). Ce composé cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 . Contrairement au PZT ou au KNN, il n'est pas issu d'une solution solide. La différence de valence entre le Bismuth et le Sodium, respectivement +III et +I ainsi que le principe d'électro-neutralité d'une molécule expliquent le fait que le BNT n'existe que dans une seule composition $(\text{Bi}_{0,5} \text{Na}_{0,5})$. Les propriétés données classiquement pour le BNT, sous forme de céramique, sont une température de Curie de 320°C , une polarisation rémanente de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, des champs coercitifs assez élevés ($E_C = 70 - 80 \text{ kV}/\text{cm}$) et un coefficient piézoélectrique d_{33} se situant entre 60 et 90 pC/N.

[1]

le titanate de bismuth et de sodium $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transition de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du plomb. Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A.

III.2. Applications des matériaux BNT :

Les applications des matériaux BNT sont nombreuses, on peut citer :

- Capteurs et actionneurs.
- Microphones
- Accéléromètres
- Récupération d'énergie
- Haut-parleurs
- Sonars

Les grands axes d'applications des matériaux BNT sont résumés dans la *figure III.1*

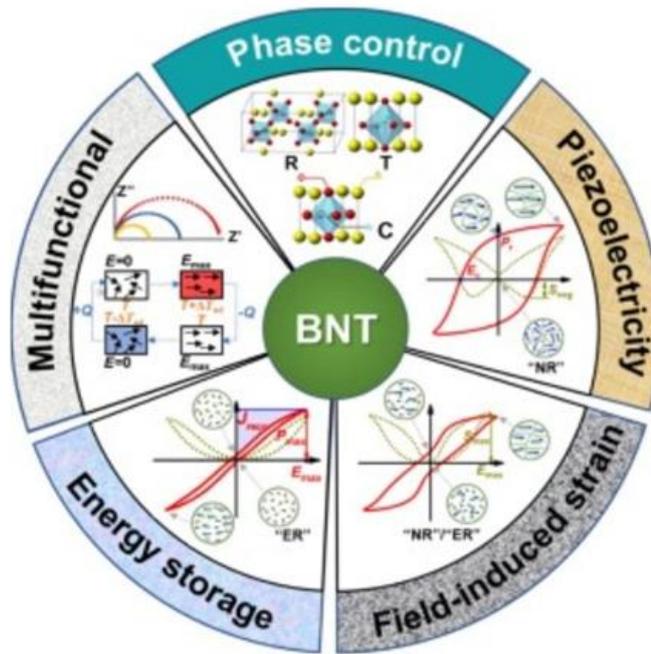


Figure III.1. Grands axes d'applications des matériaux BNT [2]

Les composés de type BNT sont largement utilisés dans les condensateurs céramiques, dans les dispositifs des micro-ondes et dans plusieurs autres domaines de la matière organique avec une amélioration du rendement à cause de leurs excellentes propriétés diélectriques.

Actuellement, les composés à base de bismuth, alcalins et titane sont conçus en poudre de porcelaine de micro-ondes, de la poudre de porcelaine de condensateurs et autres produits électroniques.

Le système de titanate de bismuth de sodium plomb (BNT) a été largement étudié au cours de la dernière décennie en raison de ses propriétés électro-actives multifonctionnelles. La structure de phase, les transitions de phase et les caractéristiques de relaxation des solutions solides à base de BNT sont décrites avec soin, avec une série de diagrammes de phase proposés. Les propriétés fonctionnelles attrayantes des céramiques à base de BNT comprennent la piézoélectricité, la contrainte induite par le champ électrique et les performances de stockage d'énergie pour les applications dans les capteurs, les actionneurs et les condensateurs diélectriques. Les céramiques à base de $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont considérées comme l'un des matériaux sans plomb les plus prometteurs pour remplacer les céramiques ferroélectriques contenant du plomb en raison de leurs excellentes propriétés ferroélectriques, de leurs caractéristiques de relaxation et de leur point de Curie élevé. Après des décennies d'efforts, de grands progrès ont été réalisés dans la caractérisation de la structure

de phase et l'amélioration des propriétés des céramiques à base de BNT. Cependant, la plupart des études sur le système BNT se concentrent principalement sur ses propriétés piézoélectriques et l'application de capteurs piézoélectriques et d'actionneurs de contrainte, peu d'attention est accordée à ses propriétés ferroélectriques.

III.2.1. Capteurs et les actionneurs

L'effet piézoélectrique direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression...) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs de précision (injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nano manipulateur...). **Figure III.2**

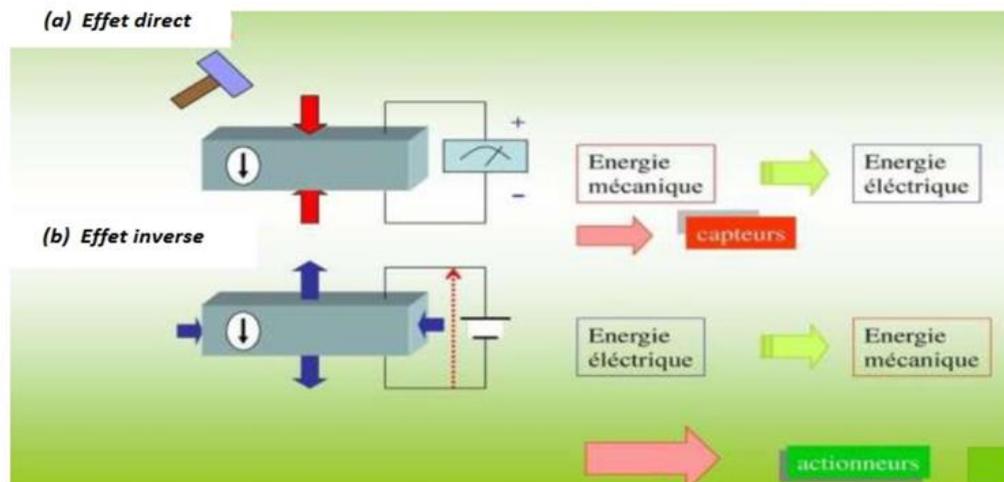


Figure III.2. Représentation de l'effet direct et inverse [3]

Un capteur piézoélectrique est un capteur utilisant l'effet piézoélectrique afin de mesurer des grandeurs physiques telles que la pression, l'accélération, ou tout autre grandeur physique engendrant des contraintes ou des déformations mécaniques par le biais de matériaux actifs (magnétique, électrique, thermique, mécanique...) **Figure III.3**

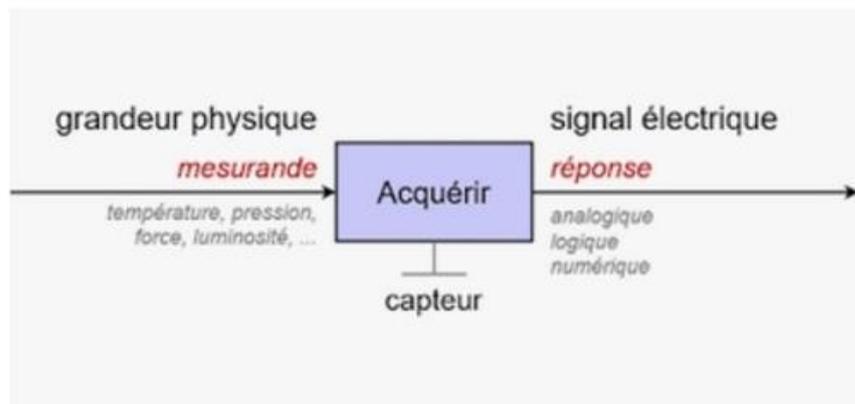


Figure III.3. Principe de fonctionnement d'un capteur.

Le capteur de pression piézoélectrique est une application industrielle : ils sont notamment utilisés pour l'automobile (mesure de la pression des pneus...), l'aéronautique (mesure de la pression dans les tuyères...), ainsi que pour les mesures de niveau. **Figure III.4**



Figure III.4. Capteur mesure pression des pneus

Le briquet piézoélectrique est un exemple de création. En appuyant sur le bouton, l'élément piézoélectrique reçoit une pression [4].

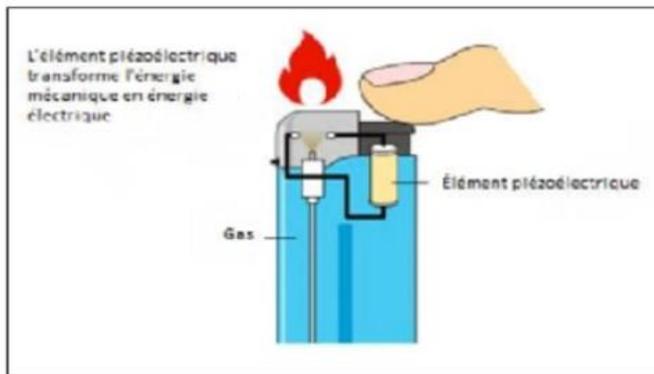


Figure III.5. Le briquet piézoélectrique [5]

De nombreuses études ont été menées par des chercheurs afin de développer des systèmes piézoélectriques qui ont la capacité de produire de l'énergie en captant la force d'éléments naturels qui nous entoure ou bien nos déplacements quotidiens. Cela permettra aux systèmes de s'adapter et de fournir un maximum d'énergie mécanique reçu en un courant électrique. Elle est une source naturellement ambiante pouvant générer de l'énergie à travers différents systèmes. L'éolienne est une source d'exploitation rentable dans les régions fortement exposées au vent, mais elles engendrent parfois des nuisances sonores et visuelles en venant polluer certains paysages [5].

La Figure III.6. Présente un bâtiment de bureau à Utrecht au Pays bas, réalisé par Cepezed en collaboration avec Ned Kahn Studios. Ils ont adapté un système piézoélectrique sur la façade. Composé de 3250 carrés de maille en acier inoxydable couplé à un disque en plastique qui vibre et se déplace par l'effet du vent, ce système permet de créer de l'énergie

et avoir une façade artistique en mouvement avec un jeu d'ombres et de lumières dessiné par le vent.

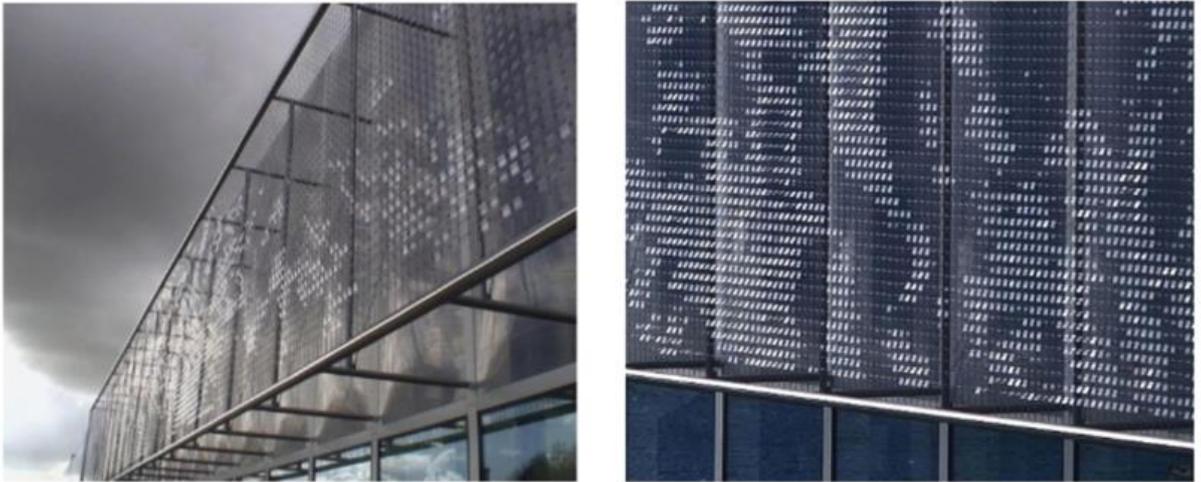


Figure III.6. Façade d'un bâtiment de bureau à Utrecht au Pays bas [5].

Une autre application des matériaux piézoélectrique c'est les routes piézoélectriques.

Le principe de ce type de route consiste à intégrer des capteurs piézoélectriques sous la chaussée, qui auront la capacité de transformer l'énergie mécanique du poids des véhicules en énergie électrique+. Le principe consiste à utiliser l'énergie mécanique du trafic routier pour produire un courant électrique pour alimenter les équipements routiers ou bien être transmis aux villes. Un tronçon de 1km permettrait d'alimenter la consommation de 600 à 800 maisons si 600 véhicules empruntent cette voie chaque heure. Ces capteurs vont être testés dans différents pays en vue de produire des énergies dite "vertes", le poids des voitures et camions est très important, et permettra sûrement de générer de grande quantité d'énergie, si l'on met en place des systèmes de ce type sur nos autoroutes [5].

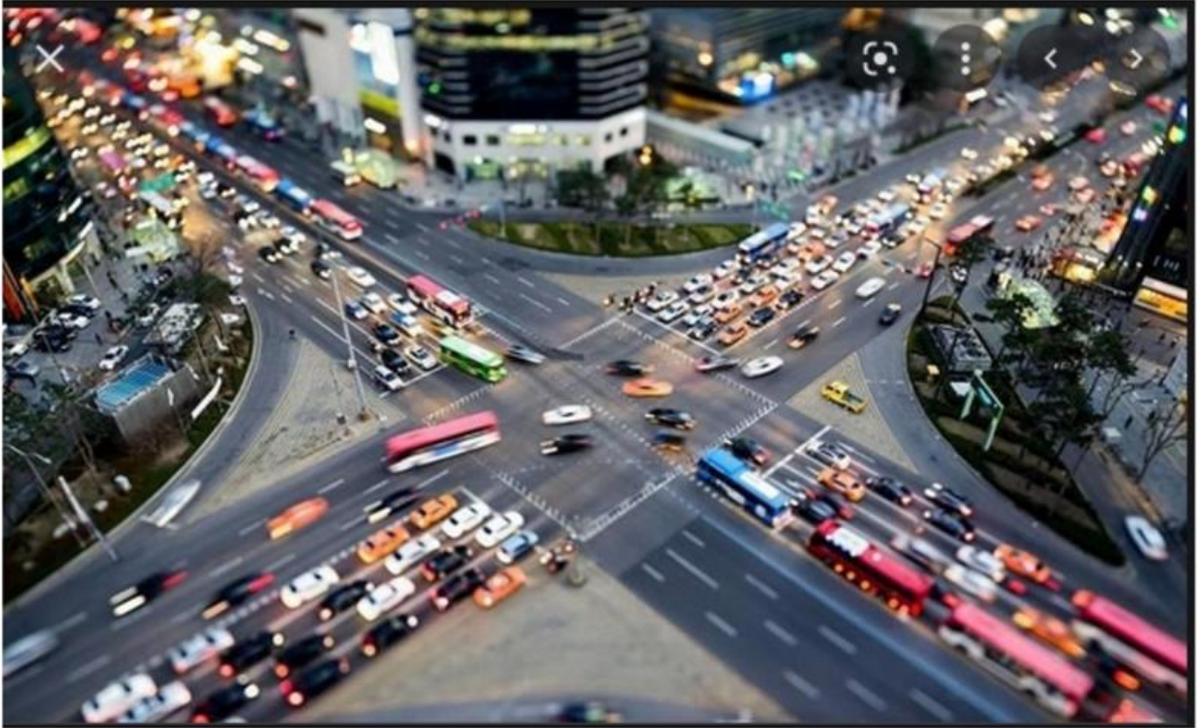


Figure III.7. Autoroute piézoélectrique

III.2.2 Microphones

Un microphone est un transducteur électroacoustique, c'est-à-dire un appareil capable de convertir un signal acoustique en signal électrique. L'usage de microphones est aujourd'hui largement répandu et concourt à de nombreuses applications pratiques :

- ✓ Télécommunications (téléphone, radiotéléphonie, Interphone, systèmes d'intercommunication).
- ✓ Sonorisation.
- ✓ Radiodiffusion et télévision.
- ✓ Enregistrement sonore notamment musical.
- ✓ Mesure acoustique. [6]



télévision.



Interphone



téléphone,



Microphone

Figure III.8. Quelques appareils qui contiennent des microphones dans leurs systèmes.

II.2.3 L'accéléromètres

Un accéléromètre est utilisé dès lors que l'on souhaite effectuer et utiliser des mesures d'accélération sur un appareil. Mesurer l'accélération permet notamment de calculer la vitesse, le déplacement, les vibrations et les chocs de l'appareil, quelle que soit sa taille. On trouve des accéléromètres sur :

- ✓ Les Smartphones.
- ✓ Les coussins de sécurité dans les voitures.
- ✓ Les manettes de consoles de jeux vidéo.
- ✓ Les montres connectées.
- ✓ Les appareils photo.
- ✓ Les ordinateurs portables.
- ✓ Divers véhicules et machines. [7]



les coussins de sécurité dans les voitures.



Les manettes de consoles de jeux vidéo.



appareils photo.



Les ordinateurs portables.

Figure III.9. Quelques appareils qui contiennent des accéléromètres dans leurs systèmes

Dans le domaine médicale le pacemaker est un régulateur du rythme cardiaque implanté dans le corps du patient qui doit fonctionner sans cesse, que le patient soit au repos ou en phase s'exercices physiques. Il se compose d'une pile, sonde, capteur (accéléromètre) et partie électronique. Le système étant implanté, les exigences en termes de faible consommation, faibles dimensions, masse et durée de vie des batteries très fortes. [8]

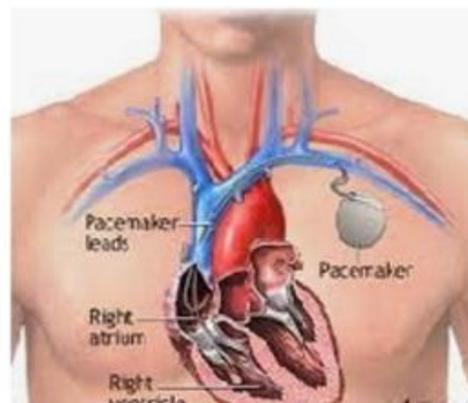


Figure III.10. Un pacemaker

III.2.4 Récupération d'énergie

La récupération d'énergie consiste à exploiter une source d'énergie disponible en la convertissant principalement en énergie électrique pour alimenter des dispositifs électriques et électroniques. Cette récupération d'énergie peut être utilisée à une échelle industrielle [9]. Diverses sources d'énergie ambiante peuvent être exploitées, leur conversion en énergie électrique est un défi majeur pour accroître l'autonomie de systèmes isolés ou abandonnés.

Ces sources peuvent être classées en quatre catégories :

✓ **Source de température** : Dans ce cas, la source d'énergie à convertir est la chaleur ou une variation de température. Les micros générateurs conçus à cet effet ont un rendement faible qui ne dépasse pas le 10% [10].

✓ **Source de rayonnement** : Il existe divers types de rayonnement pouvant être utilisés pour la conversion électrique. Les rayonnements solaires, nucléaires et les rayonnements radiofréquences sont des exemples les plus développés depuis quelques années.

✓ **Source d'énergie cinétique** : Les exemples les plus connus sont l'énergie hydroélectrique et l'énergie éolienne, qui permettent de récupérer respectivement l'énergie de l'eau et l'énergie du vent. Dans le cas de grandes éoliennes par exemple, la puissance maximale générée peut être très importante, de l'ordre de 2MW. Cette énergie récupérée peut ensuite être réinjectée sur le réseau électrique [11].

✓ **Source d'énergie mécanique** : nous pouvons citer trois types de ressources mécaniques comme les activités domestiques et industrielles, ainsi que les activités du corps humain qui peuvent être naturelles comme la chaleur du corps, la respiration, les battements du cœur et autres volontaires (pédaler, tourner une manivelle, la marche...).

La Figure III.11 qui suit donne un récapitulatif des différentes sources d'énergies tels qu'ils ont été présentés.



Figure III.11. Les principales sources d'énergie ambiantes [9-11]

II.2.4.1 Energie dissipé par le corps humain :

L'énergie dissipée par le corps humain est très attrayante pour faire fonctionner des systèmes à faible besoins énergétiques, de l'ordre d'une centaine de μW à quelques mW . La conversion l'énergie pouvant être issue du corps humain est intéressante de la récupérer de telle sorte à alimenter des dispositifs médicaux. *la figure III.12.* Présente les énergies provenant des activités humaines [9].

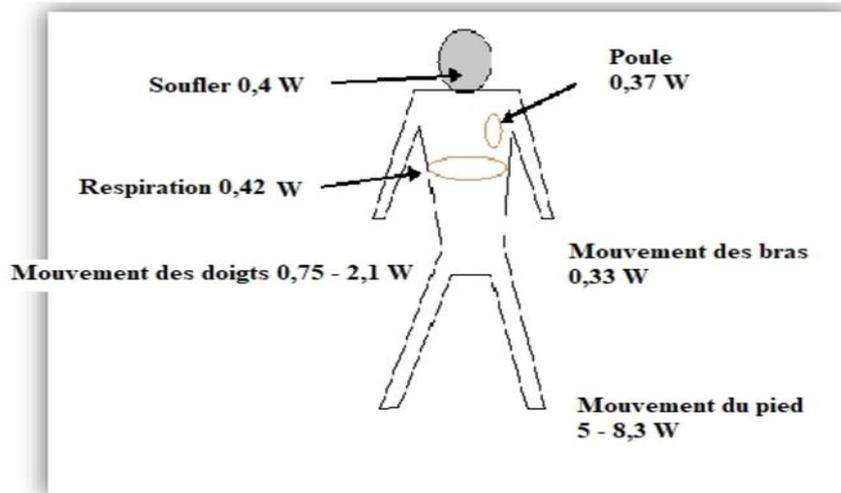


Figure III.12. Les énergies provenant des activités humaines [12].

L'énergie produit en marchant peuvent être convertit en énergie électrique grâce à des chaussures dont un élément piézoélectrique est introduit dans ces semelles. L'armée américaine a déjà utilisé ce système pour recharger tous les appareils électriques tels que les walkies-talkies, radios, GPS, etc. Afin de rendre les soldats électriquement indépendants [13].



Figure III.13. Chaussures qui utilisent le principe de piézoélectricité pour produire de l'énergie [4]

Références bibliographiques

- [1] G. A. Smolenskii & A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Physics-Solid State*, vol. 1, no. 10, pp. 1429-1437, (1960).
- [2] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim & J. Lee, *Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some (Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO₃ system compositions*. *Materials Letters*. 59 (2005) 2437 – 2441.
- [3] EL KETROUSSI Mohammed El amine, *Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO₃*, *Mémoire de master, Université de Abdelhamid Ben Badis – Mostaganem(2018)*.
- [4] R.Ali & R.Fawzia, *Prothèse visuelle au moyen de deux sondes ultrasonores*, *Mémoire de master, Université de Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen(2013)*.
- [5] www.msiusa.com
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia>
- [7] <https://www.futura-sciences.com/tech/definitions/electronique-accelerometre>
- [8] C. Zakia, CH.Lamia, *Elaboration d'une pastille piézoélectrique pour une application médicale*, *Mémoire de master, Université de MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU (2016)*.
- [9] B. Fatima Zohra et CH.Ikrame, *Récupération d'énergie à base d'un matériau piézoélectrique pour alimenter un dispositif médical*, *Mémoire de master, Université de Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen (2020)*.
- [10] A. Einstein, « « La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. », p. 235
- [11] M. Defosseux, « Conception et caractérisation de micro générateurs piézoélectriques pour microsystèmes autonomes », p. 224.
- [12] T.Sylvie (ATER), M. Bernard (PU), BEN AHMED. Hamid (MC) & M. Dominique (PRAG), « ANALYSE DES POSSIBILITES DE RECUPERATION DE L'ENERGIE SUR L'ETRE HUMAIN, NOTAMMENT SUR LES MOUVEMENTS ET CONCEPTION D'UN GENERATEUR ELECTROMAGNETIQUE LINEAIRE ALTERNATIF.pdf »
- [13] http://www2.ac-lyon.fr/etab/lycees/lyc_69/descartes/IMG/pdf/Poirel_2_-_piezo.

Conclusion générale

Conclusion générale

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb de formule générale $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes.

Des législations ont été progressivement mises en place, au Japon d'abord, puis en Europe, en Chine, aux Etats-Unis, dans le but de limiter l'usage des substances toxiques.

Vue la toxicité du plomb, plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles des PZT. Parmi les système étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites complexes à base de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ et $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique.

Le titanate de bismuth et de sodium $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transition de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du plomb. Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A.

Les propriétés des composés de type BNT dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse de ce type de matériaux, tel que la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie solide, synthèse par voie hydrothermale...etc.

Le composé NBT a été préparé par tebirha sirta et hamouche hanene par voie solide classique (céramique) on utilisant les précurseurs Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , et on suivant les étape : broyage – calcination à $900^\circ C$, rebroyage et frittage à $1150^\circ C$. Le diffractogramme des rayons X de $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ après l'étape de frittage à $1150^\circ C$ a été traité à l'aide du programme X'PertHighScore. L'indexation des pics est faite par comparaison avec les pics d'une maille tétragonale isotype de $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ de groupe d'espace $P4bm$ présentée dans le fichier ICSD (98-028-0984).

Le composé NBT a été préparé par A. Chaouchi et al. par voie sol gel. Les précurseurs utilisés sont : Nitrate de sodium (NaNO_3), Nitrate de Bismuth penta-hydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et le butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$). La dissolution du bismuth a été faite dans l'acide acétique, alors que pour le nitrate de sodium elle est faite dans l'eau distillée et le complexant utilisé c'est l'éthanol. Les spectres DRX de gels séchés et calcinés à 500, 600, 800 et 900 °C, respectivement montrent que la température 800 °C était suffisante pour obtenir une poudre monophasée de pérovskite NBT de symétrie rhomboédrique.

Le composé NBT a été préparé par Andrea Nesterović et al. par voie hydrothermale. Les précurseurs utilisés sont : le nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$). La synthèse hydrothermale a été réalisée à 180°C pendant 6 heures dans un autoclave.

La poudre résultante est pressée sous forme des pastilles ensuite frittées à différentes températures 1050°C, 1100 °C et 1150°C sous l'air avec une vitesse de chauffage de 5°C/min pendant 1 heure.

Les spectres DRX pour le composé BNT montrent la présence de la phase pérovskite de structure rhomboédrique (carte JCPDS No. 36-0340) qui se stabilise à partir de la température 1100°C. Notant ainsi qu'une phase secondaire qui correspond au composé $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (fiche JCPDS n° 32-0118) a également été constatée.

Enfin, d'après cette étude bibliographique on peut confirmer que la méthode de synthèse influe sur la structure cristallographique du composé BNT et sa stabilité.

Aujourd'hui les matériaux piézoélectriques de type BNT sont présents dans un très grand nombre d'applications capteurs, actionneurs, transducteurs. Elles couvrent un très grand nombre de domaines d'activités : des microsystèmes à la microélectronique en passant par la médecine et l'industrie nucléaire ou aéronautique. Ils sont souvent cachés mais essentiels dans de nombreuses applications.