



**HAL**  
open science

## Synthèses par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT - BT - BKT

Jean-François Trelcat

► **To cite this version:**

Jean-François Trelcat. Synthèses par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT - BT - BKT. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2010. Français. NNT : 2010VALE0029 . tel-03009476

**HAL Id: tel-03009476**

**<https://uphf.hal.science/tel-03009476v1>**

Submitted on 17 Nov 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2010 VAE 0029

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**SCIENCES ET TECHNOLOGIE**  
Mention Mécanique Spécialité Energétique, Matériaux  
présentée à  
**l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis**  
Par  
**Jean-François TRELCAT**

---

**SYNTHESES PAR VOIES SOLIDE ET  
HYDROTHERMALE POUR CÉRAMIQUES DE TYPE  
BNT - BT - BKT**

---

*Soutenue publiquement le 07 Octobre 2010*

**Rapporteurs :**

Paul-Henri DUVIGNEAUD	Professeur, Université Libre de Bruxelles
Pascal MARCHET	Maître de Conférences, HDR, Université de Limoges

**Examineurs :**

Philippe CHAMPAGNE	Maître de conférences, Université de Lille Nord de France
Christian COURTOIS	Professeur, Université de Lille Nord de France
Anne LERICHE *	Professeur, Université de Lille Nord de France
Mai PHAM THI	Ingénieur de recherche, Thalès group

**Membres invités :**

Sophie d'ASTORG	Maître de conférences, Université de Lille Nord de France
Franck BECLIN	Maître de conférences, Université de Lille Nord de France
Mohamed RGUITI	Maître de conférences, Université de Lille Nord de France

**\* Présidente du jury**

## REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et financés par une allocation de recherche allouée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus profonds remerciements à mes pairs, membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ces travaux. Pour reprendre une célèbre citation d'Isaac Newton, leurs nombreux compliments me donnent davantage envie de continuer à naviguer autant qu'il me sera possible au milieu de cet « immense et mystérieux océan de vérité » qu'est la science.

Je remercie très sincèrement Anne LERICHE, Directrice du laboratoire et Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour m'avoir permis de mener ces travaux de recherche au sein du laboratoire. Merci pour sa compréhension face aux nombreuses difficultés auxquelles j'ai été confronté tant sur le plan professionnel qu'affectif, pour son aide, son soutien et sa grande disponibilité. Merci finalement de m'avoir accepté tel que je suis.

Je remercie tout autant Christian COURTOIS, Directeur de cette thèse et Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour m'avoir aidé tout au long de ce travail et soutenu sans jamais me faire défaut malgré les nombreuses difficultés que nous avons tous deux rencontrées ces quatre dernières années au hasard de nos existences. Je le remercie également pour avoir finalement accepté mon perfectionnisme exacerbé qui peut devenir, j'en suis aujourd'hui convaincu, extrêmement pénible. Mais comme disait l'autre, « Nul n'est parfait ici-bas ; le soleil lui-même a ses taches ».

Je remercie également Philippe CHAMPAGNE, responsable scientifique de cette thèse et Maître de conférences à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour m'avoir aidé tout particulièrement sur l'approche hydrothermale de ce travail et son soutien pédagogique en tant qu'encadrant de mon monitorat. Merci aussi pour tous ces riches échanges que nous avons régulièrement eus, mélomanes invétérés que nous sommes.

Je tiens ensuite à remercier Paul-Henri DUVIGNEAUD, Directeur du Laboratoire des Matières et Matériaux et Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire au tout début de cette thèse et Tiriana SEGATO, Technicienne Scientifique au sein de ce même laboratoire, pour son aide précieuse et toutes les analyses par diffraction des rayons X, Rietveld et fluorescence X de qualité qu'elle a réalisées pour ce travail.

Je remercie également Franck BECLIN, Maître de conférences à l'Université de Lille I, pour son invitation au sein du Laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de Lille I et pour avoir réalisé les analyses en Microscopie Electronique à Transmission des poudres hydrothermales.

Je tiens maintenant à remercier toute l'équipe du LMCPA et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à un moment ou à un autre, à l'aboutissement de ces travaux de recherche et au présent mémoire.

Gérard MOREAU, Ingénieur de Recherche, pour son travail en Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse. Ses compétences, son expérience et son savoir faire ont grandement facilité le développement de cette recherche.

Hugues JOIRE, Technicien Scientifique, pour son soutien tout au long de cette thèse. Merci de m'avoir aidé pour la préparation des TP que j'ai été amené à encadrer.

Mohamed R'GUITI, Maître de conférences à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour ses compétences en électronique et son aide concernant les caractérisations électriques et piézoélectriques réalisées au cours de ce travail.

Sophie d'ASTORG, Maître de conférences à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour le temps précieux qu'elle m'a accordé dans la phase finale de la rédaction de ce mémoire. Merci de m'avoir également beaucoup aidé dans la rédaction de mes articles.

Eric DUPRET, Informaticien du laboratoire, pour m'avoir secouru lors de mes nombreux plantages pc. Merci de m'avoir ouvert les yeux sur cette noble vérité : Windows est un virus, merci Linux.

Et au hasard de ma pensée : Mélanie, merci pour les fous rires de la pause clope, on se sera quand même bien marré ; Corinne, merci de m'avoir réveillé à temps pour le début de mes cours et pour le café du matin, un moment de la journée que tu sais non compatible avec mon biorythme ; Mimi, merci d'avoir ramassé les tasses à café que j'ai semées un peu partout dans le labo, en cherchant bien on devrait pouvoir encore en retrouver quelques-unes ; Ahmed, chokrane pour les cours d'arabe et ton aide précieuse pour la préparation des TP « Synthèse des Verres » ; Benoît et Laurent, merci pour votre « non » soutien constant (je vous avez prévenus) ; Carole, merci de m'avoir aidé dans toutes mes lourdeurs administratives, mes petites taquineries c'est sans rancune aucune ; Matthieu, merci pour la préparation des TP « Sol-Gel ». Enfin merci à Jean-Denis, Benjamin, Emmanuelle, Jean-Christophe, Michel, Christelle, Pascal, Cyrille, Françoise, Isabelle et Hilda.

Maintenant du côté privé, merci Papa, merci Maman, sans vous et votre soutien je ne serais certainement pas là où j'en suis aujourd'hui ; merci à mes deux frangins, Manu et Séb, leur épouse et les deux morveux ; merci à tous mes potes, ma deuxième famille, Aliette, Alex, Anaïs, Anne-Gaëlle, Aurélie 1, Aurélie 2, Aurélie 3, Benoît 1, Benoît 2, Claire, David 1, David 2, Emilie 1, Emilie 2, Fabien 1, Fabien 2, Franck, François, Gégé 1, Gégé 2, Jérémy, Julie 1, Julie 2, Julie 3, Laurent 1, Laurent 2, Laurent 3, Mathilde, Matthias, Nico 1, Nico 2, Perrine, Philippe, Roméo, Sarah, Sylvain, Sylvie, Thomas 1, Thomas 2, Tonio, Vianney, Vincent 1, Vincent 2 et tous les potes de l'USMB.

*« Regarde l'œuvre de Dieu : qui pourra redresser ce qu'il a courbé ? »*

*Ecclésiaste 7.13*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL</b>	
I. 1. Généralités sur la piézoélectricité.....	5
I. 1. 1. Origine et lois fondamentales .....	5
I. 1. 2. Les matériaux piézoélectriques et leurs applications .....	6
I. 2. Cas particulier du PZT .....	7
I. 2. 1. Structure cristalline du PZT.....	7
I. 2. 2. Propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT.....	10
I. 3. Piézocéramiques sans plomb : état de l'art.....	10
I. 3. 1. Introduction .....	10
I. 3. 2. Solutions solides à base de BNT .....	12
<b>CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE PARTIE I - SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE ET CARACTERISATIONS DU SYSTEME TERNAIRE BNT - BT - BKT</b>	
II. 1. Introduction .....	13
II. 2. Système binaire $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$ .....	13
II. 3. Système binaire $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ .....	15
II. 4. Système ternaire $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - y \text{BaTiO}_3 - z \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ .....	16
II. 5. Conclusion.....	20
<b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE ET CARACTERISATIONS DE CERAMIQUES DU TYPE <math>\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3</math> (BNT - BT - BKT)</b>	
III. 1. Introduction.....	21
III. 2. Choix des compositions .....	21
III. 3. Synthèse et frittage naturel des poudres.....	21
III. 3. 1. Choix des oxydes .....	22
III. 3. 2. Protocole de synthèse et de frittage des poudres .....	22
III. 3. 3. Analyses microstructurales des céramiques.....	23

III. 3. 4. Analyses structurales .....	24
III. 4. Caractérisations électriques et piézoélectriques des céramiques .....	27
III. 5. Conclusion .....	30
<b>CHAPITRE IV : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE PARTIE II - SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE DU <math>\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3</math></b>	
IV. 1. Généralités sur la synthèse hydrothermale .....	32
IV. 1. 1. Historique .....	32
IV. 1. 2. Propriétés physiques et chimiques de l'eau sous certaines conditions de température et de pression .....	32
IV. 1. 3. Principe de la technique.....	35
IV. 2. Synthèse hydrothermale de BNT .....	36
IV. 2. 1. Approche thermodynamique .....	36
IV. 2. 2. Approche expérimentale.....	37
IV. 2. 3. Conclusion .....	40
<b>CHAPITRE V : SYNTHÈSE HYDROTHERMALE ET CARACTÉRISATIONS DU <math>\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3</math></b>	
V. 1. Introduction.....	41
V. 2. Préparation d'un précurseur Bi - Ti homogène.....	42
V. 2. 1. Vers un premier protocole.....	42
V. 2. 2. Analyse et conclusion .....	44
V. 3. Préparation du précurseur Bi - Ti par un mélange hétérogène .....	44
V. 3. 1. Premiers essais à 265°C .....	44
V. 3. 2. Conclusion .....	48
V. 4. Synthèses à 160°C - 12M pour différents temps .....	49
V. 4. 1. Premiers résultats .....	49
V. 4. 2. Frittage naturel des poudres $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$ ; $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$ ; $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$ et $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$ .....	52
V. 4. 3. Effet d'un recuit sur les poudres : frittage naturel des poudres $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau-R}}$ ; $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau-R}}$ ; $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau-R}}$ et $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau-R}}$ .....	54

V. 4. 4. Effet d'un broyage planétaire sur les recuits : frittage naturel des poudres 160-3-12-H <sub>S</sub> -L <sub>eau</sub> -R-B ; 160-6-12-H <sub>S</sub> -L <sub>eau</sub> -R-B ; 160-12-12-H <sub>S</sub> -L <sub>eau</sub> -R-B et 160-24-12-H <sub>S</sub> -L <sub>eau</sub> -R-B.....	58
V. 4. 5. Conclusion .....	59
V. 5. Influence d'un lavage à l'acide acétique 30% .....	60
V. 5. 1. En partant d'une hydrolyse standard.....	60
V. 5. 1. 1. Influence du lavage sur les poudres .....	60
V. 5. 1. 2. Influence du lavage acide sur les céramiques .....	63
V. 5. 2. En partant d'une hydrolyse lente préalable.....	64
V. 5. 2. 1. Analyses des poudres .....	64
V. 5. 2. 2. Analyses des céramiques.....	67
V. 6. Optimisation du protocole de synthèse de BNT .....	69
V. 6. 1. Hydrolyse lente finalisée.....	70
V. 6. 2. Hydrolyse lente finalisée avec distillation sous vide de l'excès d'isopropanol ...	71
V. 6. 2. 1. Analyses structurales et microstructurales des poudres .....	72
V. 6. 2. 2. Analyses structurales et microstructurales des céramiques.....	77
V. 6. 3. Frittage naturel de la poudre H <sub>LFD</sub> -160-3-12-L <sub>eau</sub> à des températures intermédiaires.....	80
V. 6. 4. Frittage naturel de la poudre H <sub>LFD</sub> -160-3-12-L <sub>aa30%</sub> à des températures intermédiaires.....	84
V. 7. Synthèse par hydrolyse lente suivie d'un lavage à l'acide fort.....	86
V. 7. 1. Synthèse des poudres H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl1M</sub> ; H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl2M</sub> et H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl4M</sub> .....	86
V. 7. 2. Frittage naturel des poudres H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl1M</sub> ; H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl2M</sub> et H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl4M</sub> à 1150°C.....	89
V. 7. 3. Frittage naturel des poudres H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl2M</sub> et H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl4M</sub> à 1050°C .....	90
V. 7. 4. Trempe des échantillons H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl2M</sub> /F1050 ; H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl4M</sub> /F1050 ; H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl2M</sub> /F1150 & H <sub>L</sub> -160-3-12-L <sub>HCl4M</sub> /F1150.....	92
V. 8. Conclusion .....	94

## **CHAPITRE VI : SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DU (1 - x) Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> - x BaTiO<sub>3</sub>**

VI. 1. Introduction.....	97
VI. 2. Synthèse hydrothermale du 0,50 Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - 0,50 BaTiO <sub>3</sub> avec hydrolyse lente préalable.....	98
VI. 2. 1. Protocole expérimental.....	98
VI. 2. 2. Résultats et discussions.....	98
VI. 3. Synthèse du 0,935 Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - 0,065 BaTiO <sub>3</sub> avec hydrolyse lente préalable..	100
VI. 3. 1. Protocole expérimental.....	100
VI. 3. 2. Résultats et discussions.....	101
VI. 4. Synthèse du binaire 0,935 Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - 0,065 BaTiO <sub>3</sub> par dissolution préalable des précurseurs bismuth et baryum.....	102
VI. 4. 1. Protocole expérimental.....	102
VI. 4. 2. Résultats et discussions.....	104
VI. 5. Conclusion .....	105
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>109</b>
<b>ANNEXE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
A. 1. Synthèse des poudres .....	115
A. 1. 1. Synthèse par voie solide.....	115
A. 1. 2. Synthèse par voie hydrothermale.....	115
A. 2. Caractérisations des poudres et/ou des céramiques .....	115
A. 2. 1. Analyse thermogravimétrique.....	115
A. 2. 2. Granulométrie laser.....	116
A. 2. 3. Surface spécifique des poudres .....	116
A. 2. 4. Masse volumique des poudres et des céramiques.....	116
A. 2. 5. Microscopie électronique à balayage MEB et analyse X-EDS.....	117
A. 2. 6. Diffraction des rayons X et fluorescence X.....	118

A. 2. 7. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	118
A. 3. Mise en forme et frittage des céramiques .....	118
A. 3. 1. Mise en forme .....	118
A. 3. 2. Frittages et calcinations isothermes .....	119
A. 4. Caractérisations des céramiques .....	119
A. 4. 1. Préparations des échantillons .....	119
A. 4. 2. Polarisation des échantillons.....	119
A. 4. 3. Mesure des propriétés électriques et piézoélectriques .....	120
<b>ANNEXE II :</b>	
Vérification par fluorescence X avant et après frittage des compositions massiques des échantillons obtenus par voie solide .....	121
<b>ANNEXE III :</b>	
Fiche ICDD n°36-0340 du BNT .....	122
<b>ANNEXE IV :</b>	
Fiche ICDD n°36-0339 du BKT .....	124
<b>ANNEXE V :</b>	
Fiche ICDD n°05-0626 du BT .....	126
<b>ANNEXE VI :</b>	
Fiche ICDD n°44-1246 du Bi .....	128
<b>ANNEXE VII :</b>	
Fiche ICDD n°41-1449 du Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	131
<b>ANNEXE VIII :</b>	
Fiche ICDD n°89-1379 du Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub> .....	134

## INTRODUCTION GENERALE

---

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de recherches menées depuis plus d'une décennie sur la synthèse de matériaux piézoélectriques sans plomb. Comparativement à leurs précurseurs historiques, les composés basés sur la solution solide de titano-zirconate de plomb  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , ces matériaux sans plomb présentent, depuis leur synthèse chimique jusqu'à leur fonctionnalisation finale, un ensemble de contraintes spécifiques qu'il appartient à la communauté des physico-chimistes de résoudre si l'on veut que ces composés puissent un jour devenir une alternative écologiquement et bien évidemment économiquement viable.

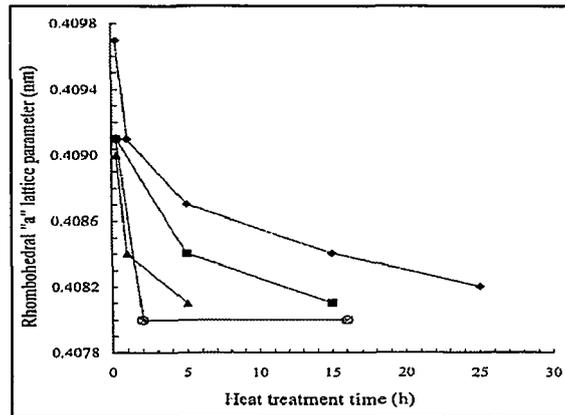
Tout comme le PZT, certains de ces composés cristallisent dans une structure pérovskite déformée de type  $\text{ABO}_3$ . Néanmoins, il n'existe pas une solution solide sans plomb qui permet l'élaboration de piézocéramiques variées correspondant à toutes les applications (capteur, déformateur, résonateur, ...). La famille à investiguer est extrêmement large. De nombreuses compositions sont donc étudiées, chacune ayant un domaine relativement étroit de caractéristiques piézoélectriques (température de Curie, stabilité en température, coefficients de couplage électromécaniques, ...) et donc d'applications définies par cette même étroitesse.

L'intérêt de la solution solide PZT est en effet la présence d'une large zone de transformation morphotropique : dans un domaine de composition plus ou moins précis, la solution solide hésite entre deux (rhomboédrique et quadratique) voire trois structures (rhomboédrique, quadratique et monoclinique), ce qui se traduit par un état d'énergie interne maximale qui exacerbe les propriétés physico-chimiques du matériau. Toutes ces structures étant non centrosymétriques maximalisent alors le caractère piézoélectrique global. Cette transition de phase est très peu dépendante de la température (la température de Curie des PZT varie entre 230°C et 500°C suivant la composition). Un double avantage est donc obtenu : des propriétés piézoélectriques très élevées et une relative stabilité en température de ces dernières.

Parmi les systèmes sans plomb les plus étudiés, on peut citer  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BKT),  $\text{KNbO}_3$  ou bien encore  $\text{NaNbO}_3$  ([SAI04]). Comme dans le cas de la solution solide PZT, de nombreux systèmes binaires voire ternaires ont été investigués en vue de mettre en évidence la présence de compositions morphotropiques. Un des exemples les plus prometteurs est le système  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT - BT - BKT) dont une première estimation de la zone de transformation morphotropique a été proposée par Nagata *et al.* [NAG03]. Il existe des compositions morphotropiques dans deux binaires (BNT - BT et BNT - BKT) et un domaine morphotropique dans le ternaire BNT - BT - BKT. Tout comme pour le système PZT, la localisation exacte de ces compositions morphotropiques, les structures cristallographiques des phases en hésitation sont encore le sujet de nombreuses investigations et discussions.

L'origine des variabilités des résultats expérimentaux vient de la nature même de cette transition et de l'état des céramiques. Pour les compositions que l'on peut tirer en monocristaux (ce qui n'est pas le cas du système PZT et de ses éventuels successeurs sans plomb qui présentent tous des fusions non congruentes), on peut espérer l'obtention de compositions précises, sans fluctuation chimique. L'hésitation entre plusieurs structures se fait à composition exacte. A contrario, pour les céramiques piézoélectriques, la synthèse des

compositions morphotropiques est réalisée à plus ou moins haute température par interdiffusion des espèces (calcination de poudres, sol-gel, thermolyse hydrothermale, ...). L'homogénéité chimique est donc fortement tributaire de la qualité de cette synthèse et aussi de l'amplitude du traitement thermique correspondant au frittage des poudres, celui-ci participant également au lissage des espèces chimiques à l'intérieur de la céramique ainsi obtenue. A titre d'exemple et pour illustrer les constats précédents, la figure ci-dessous montre l'évolution du paramètre de maille « a » de la phase rhomboédrique d'une composition PZT morphotropique en fonction du temps de calcination et/ou de frittage des poudres.



*Evolution du paramètre de maille « a » de la phase rhomboédrique pour la composition  $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$  en fonction du temps de traitement thermique pour une température de calcination de 900°C (◆) ; 1000°C (■) ; 1100°C (▲) et une température de frittage de 1150°C (○) ; 1250°C (×) (d'après [SOA99])*

Si de telles fluctuations chimiques perdurent, une apparence de zone morphotropique est observée mais elle résulte d'une hésitation cristallographique entre deux phases de composition légèrement différente. Cette transition n'est pas strictement du second ordre. Les caractéristiques piézoélectriques sont en deçà de celles que l'on pourrait attendre d'une transition morphotropique idéale.

On peut ainsi expliquer les incertitudes importantes de localisation de cette zone de transformation morphotropique que l'on peut retenir des différents travaux de la littérature.

Le développement des PZT a requis un travail conséquent d'optimisation de leur chimie et de leur microstructure après frittage ce qui a permis d'augmenter considérablement les caractéristiques piézoélectriques premières. Il est probable que cette optimisation pour les piézo-céramiques sans plomb ne prendra pas aussi longtemps. Cela reste cependant un défi important que se doit de relever la communauté scientifique.

Les améliorations de ces matériaux sans plomb passent ainsi par la prise en compte simultanée des contributions extrinsèques et intrinsèques du comportement piézoélectrique des pièces.

Les contributions intrinsèques relèvent de la chimie du matériau, de sa composition globale ou de l'influence de dopants en site A ou en site B si l'on émet l'hypothèse qu'ils sont intégrés à la structure pérovskite d'une façon statistiquement homogène. La ou les maille(s)

cristallographique(s) est ou sont alors plus ou moins polaire(s) et les températures de changement de phase plus ou moins modifiées et donc adaptées.

Les contributions extrinsèques dépendent de la qualité de la structuration en domaine. Evidemment, cette structuration est tributaire du type et du nombre de domaines ferroélectriques possibles, eux-mêmes définis par l'ensemble des symétries cristallographiques des différentes phases en présence. Cependant, la microstructure (taille des grains), la ségrégation éventuelle de certains dopants aux joints de grains ou bien encore l'éventuelle partition chimique de certains éléments peuvent contrecarrer une bonne structuration en domaine, ce qui revient dans le cas de céramiques polycristallines à en réduire les caractéristiques piézoélectriques.

Optimiser un matériau piézoélectrique nécessite dès lors d'apprécier ces deux contributions, ce qui réclame une approche globale allant de la chimie de synthèse des poudres, à leur céramisation puis enfin à l'analyse des caractéristiques piézoélectriques (cycle d'hystérésis) relativement aux caractéristiques structurales et microstructurales. Cette approche est rendue complexe car les interactions microscopiques et macroscopiques sont souvent liées et en conséquence difficiles à sérier. A titre d'exemple, certains dopants jouent un double rôle : en s'associant à la structure pérovskite, ils modifient les caractères intrinsèques des mailles cristallographiques ; en améliorant le frittage, ils facilitent le grossissement des grains et donc modifient la contribution extrinsèque.

Dans ce travail, nous avons choisi de travailler sur la contribution intrinsèque en nous focalisant sur la synthèse des poudres. Cependant et pour valider nos résultats, il a bien fallu densifier ces poudres pour pouvoir apprécier les caractéristiques piézoélectriques des céramiques ainsi obtenues. Nous avons ainsi choisi de limiter au mieux l'influence de l'étape de céramisation (conditions de frittages ciblées) de façon à identifier l'influence du procédé de synthèse sur ces mêmes caractéristiques piézoélectriques.

Les caractéristiques piézoélectriques de ces compositions peuvent être améliorées de deux façons :

- synthétiser des matériaux les mieux définis possibles.

- exacerber le caractère piézoélectrique par une texturation spécifique de la céramique. Cette approche a par ailleurs été développée dans le cas du système PZT et a permis des améliorations spectaculaires des caractéristiques piézoélectriques ([DEV09]).

Les travaux présentés dans ce mémoire sont au cœur de cette problématique et portent sur la première voie, à savoir améliorer l'homogénéité chimique et donc la synthèse de céramiques non texturées du système ternaire BNT - BT - BKT.

Cette étude se développe suivant deux axes :

- le premier vise à mieux définir la zone de transformation morphotrope dans le système ternaire BNT - BT - BKT en élaborant des poudres par voie solide, approche de synthèse utilisée par la plupart des auteurs.

- le second est basé sur la synthèse hydrothermale de certaines de ces compositions. Cette approche présente un ensemble de qualités spécifiques adaptées pour la réalisation de

poudres pouvant être facilement densifiées et conduisant à l'obtention de céramiques piézoélectriques denses et homogènes. Cette thermolyse hydrothermale permet en effet la synthèse de poudres d'oxyde fines, désagglomérées, cristallisées et parfaitement définies chimiquement parlant. L'utilisation de telles poudres, réactives et de composition exacte, a permis la réalisation de céramiques à plus basse température (ce qui limite le délicat problème de volatilisation de certaines espèces) avec une croissance granulaire maîtrisée dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  et de PZT ([TRA99] ; [PIN99a] ; [PIN99b] ; [TRA00] ; [TEX04]). Il nous a paru en conséquence opportun d'investiguer cette voie de synthèse pour certaines compositions du ternaire BNT - BT - BKT.

Cette dissertation doctorale se présente sous forme de six chapitres.

Le premier expose quelques généralités concernant le phénomène de la piézoélectricité en insistant plus précisément sur le cas particulier de la solution solide PZT, puis un état de l'art concernant les matériaux alternatifs sans plomb les plus prometteurs.

Une première partie d'étude bibliographique est proposée au chapitre II et se focalise sur la synthèse par voie solide de l'un de ces systèmes alternatifs, la solution solide BNT - BT - BKT. Plus particulièrement, les premières estimations de la localisation de la zone de transformation morphotropique proposées dans la littérature pour ce système sont exposées et commentées. Le lecteur comprendra dès lors que cette dernière est source de nombreuses controverses et mérite de plus amples investigations. La première pierre de ce travail était donc posée : compléter ces premières estimations par la synthèse de nouvelles compositions morphotropiques.

Le troisième chapitre de cet ouvrage expose en conséquence les résultats qui ont été obtenus pour ces nouvelles compositions.

Une seconde partie d'étude bibliographique concernant la synthèse hydrothermale de BNT est proposée au chapitre IV.

Le cinquième chapitre propose ainsi tous les protocoles mis au point pour cette synthèse et une discussion des résultats.

Le sixième et dernier chapitre de ce mémoire expose les investigations menées sur la faisabilité par voie hydrothermale de compositions morphotropiques du système binaire BNT - BT.

Enfin, la dernière partie est une conclusion générale sur ces travaux. Elle met en perspectives les avancées et réalisations de ceux-ci.

# CHAPITRE I : CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL

Afin d'introduire au mieux ce travail, ce premier chapitre décrit les quelques généralités concernant la piézoélectricité et propose une rétrospective des propriétés remarquables de la solution solide PZT, de loin la plus utilisée aujourd'hui, en insistant tout particulièrement sur son caractère morphotropique. Enfin, les systèmes sans plomb les plus étudiés en tant que potentiels substitués au PZT sont exposés et commentés.

## I. 1. Généralités sur la piézoélectricité

### I. 1. 1. Origine et lois fondamentales

La piézoélectricité (du grec *piezein* que l'on peut traduire par *presser* ou *appuyer*) est un phénomène qui fut mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 au sein d'un cristal de quartz. Elle se caractérise par l'apparition dans certains matériaux de charges ou encore d'une polarisation électrique sous l'influence d'une contrainte. Ces charges proviennent d'un couplage entre les propriétés électriques et élastiques d'un matériau. Ce phénomène présente deux propriétés importantes : lorsque la contrainte appliquée est ramenée à zéro, les charges s'annulent ; si son sens est inversé, le signe des charges l'est aussi. Ces dernières sont donc proportionnelles aux contraintes et aux déformations subies par le milieu suivant l'équation :

$$\mathbf{D} = \mathbf{d} \times \mathbf{T}$$

où  $\mathbf{D}$  est l'induction électrique, c'est-à-dire la densité de charge par unité de surface apparaissant sur le matériau et  $\mathbf{T}$  la contrainte. Le coefficient de proportionnalité  $\mathbf{d}$  (pC/N) est appelé constante piézoélectrique (ou constante de charge). Si la contrainte  $\mathbf{T}$  est suivant le même axe que l'induction électrique  $\mathbf{D}$ , on parlera alors de constante de charge  $d_{33}$ .

Le phénomène étant réversible, l'application d'un champ électrique induit une déformation proportionnelle au champ électrique :

$$\mathbf{S} = \mathbf{d} \times \mathbf{E}$$

où  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{E}$  sont respectivement la déformation et le champ électrique. Cette équation peut aussi être exprimée sous la forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{g} \times \mathbf{S}$$

où  $\mathbf{g}$  représente la constante de tension (V.m/N).

Les matériaux piézoélectriques possèdent donc une aptitude à convertir de façon réciproque l'énergie élastique en énergie électrique. Le coefficient de couplage  $k$ , exprimé en pourcentage, caractérise cette conversion. On définit deux principaux coefficients de couplage électromécanique, le  $k_p$  obtenu selon la direction radiale et le  $k_t$ , caractéristique du mode épaisseur.

On définit ainsi l'effet piézoélectrique direct comme étant la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique.

Réciproquement, l'effet inverse (ou indirect) consiste en une déformation du cristal piézoélectrique soumis à un champ électrique.

Les applications piézoélectriques sont en grande partie réalisées à partir de céramiques polycristallines dites ferroélectriques, c'est-à-dire possédant une polarisation électrique à l'état spontané. La structuration en domaines ferroélectriques ne peut être obtenue qu'après frittage de ces céramiques et résulte d'une minimisation de l'énergie électromécanique dans le matériau à l'apparition de la ferroélectricité.

La mobilité de ces domaines permet d'expliquer les cycles d'hystérésis de polarisation macroscopique de ces matériaux.

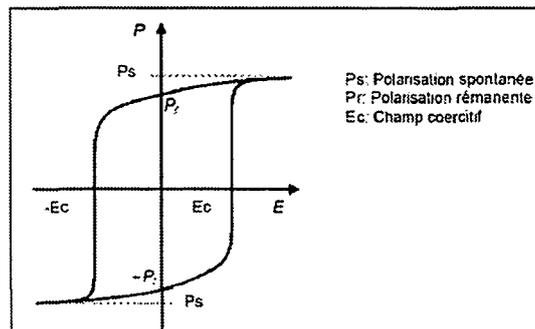


Figure 1.1 : « Signature » d'un matériau ferroélectrique : le cycle d'hystérésis

Les polarisations spontanées des différents domaines étant orientées au hasard après frittage, la céramique ne présente macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Ces matériaux ne peuvent être utilisés pour des applications piézoélectriques qu'après avoir été soumis à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction l'orientation des domaines.

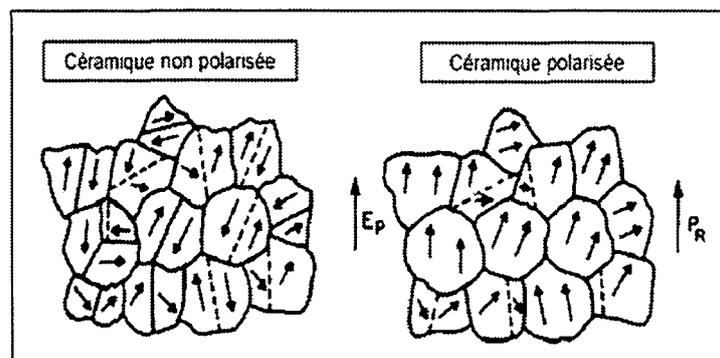


Figure 1.2 : Alignement des domaines ferroélectriques après application d'un champ électrique

### I. 1. 2. Les matériaux piézoélectriques et leurs applications

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

- les céramiques : ce sont le plus souvent des solutions solides binaires ou ternaires. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont

apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

- les cristaux : on peut citer le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont plus délicates et coûteuses.

- les polymères : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.

- les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines. Les composites ont montré leur intérêt par rapport aux céramiques conventionnelles dans le domaine des transducteurs acoustiques hautes fréquences pour l'imagerie : leur meilleur coefficient de couplage électromécanique et leur impédance acoustique plus adaptée permettent d'améliorer la résolution des images (en particulier dans le domaine médical) [SHU07].

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect [MOU90]. On peut distinguer quatre grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques [HAE99] : générateurs de puissance (utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques), actionneur (utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ), génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques (utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ électrique alternatif permet d'engendrer des vibrations), contrôle de fréquence (l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence).

## I. 2. Cas particulier du PZT

### I. 2. 1. Structure cristalline du PZT

La solution solide de titano-zirconate de plomb existe dans tout le domaine de composition chimique du système  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbZrO}_3$ . Les oxydes  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  appartiennent à la famille des composés du type pérovskite. La structure cristalline de ces composés est généralement représentée par une maille cubique de formule chimique  $\text{ABO}_3$  (figure I.3).

Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique de cations A de grand rayon (par exemple les ions  $\text{Pb}^{2+}$  bivalents et de coordinence douze). Le cation B, de rayon plus petit, se positionne au centre de la maille (par exemple les ions  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$  tétravalents et de coordinence six). Les anions  $\text{O}^{2-}$  quant à eux occupent le centre des faces du cube [JAF71].

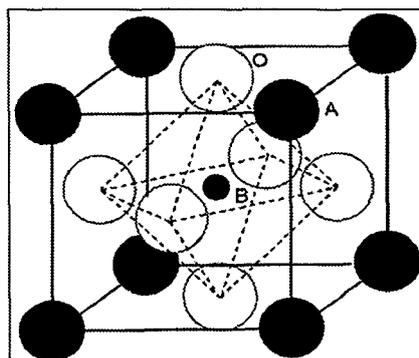


Figure I.3 : Représentation d'une maille pérovskite de type  $ABO_3$

Le PZT est apprécié pour ses excellentes propriétés piézoélectriques par rapport aux autres composés. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques. Du fait de la diversité de compositions existant dans le système  $PbTiO_3 - PbZrO_3$ , le PZT permet une modulation plus grande des propriétés et donc des applications.

La structure cubique pour les espèces  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  et  $Pb(Zr,Ti)O_3$  n'est stable qu'à haute température. Le matériau présente alors un comportement diélectrique caractérisé par une polarisation électrique nulle définissant ainsi un état paraélectrique. En dessous d'une température particulière dite de Curie ( $T_C$ ), le réseau cristallin se déforme spontanément provoquant la dissociation des barycentres cationiques et anioniques. Ce phénomène engendre, à l'échelle de la maille, l'apparition d'un dipôle électrique et à l'échelle macroscopique la formation de domaines ferroélectriques. Le diagramme de phase du système  $(100 - x) PbZrO_3 - x PbTiO_3$  est présenté à la figure I.4.

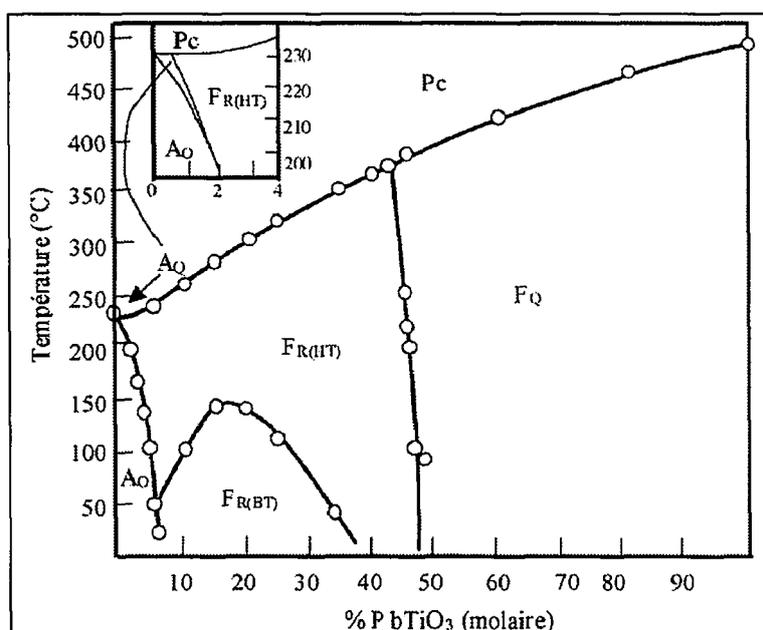


Figure I.4 : Diagramme de phase des solutions solides de PZT (d'après [JAF71])  
 $A_0$  : antiferroélectrique orthorhombique ;  $A_Q$  : antiferroélectrique quadratique ;  $F_{R(BT)}$  : ferroélectrique rhomboédrique basse température ;  $F_{R(HT)}$  : ferroélectrique rhomboédrique haute température ;  $F_Q$  : ferroélectrique quadratique ;  $P_C$  : paraélectrique cubique

Le titanate de plomb adopte une structure quadratique en dessous de  $T_c = 490^\circ\text{C}$  où il présente un comportement ferroélectrique. A l'autre extrémité du diagramme, le zirconate de plomb adopte une structure orthorhombique en dessous de  $T_c = 230^\circ\text{C}$  où il présente un comportement antiferroélectrique, c'est-à-dire non polaire (il est antiferroélectrique sous champ électrique faible mais devient ferroélectrique sous l'application d'un champ plus élevé). Dans la solution solide, la substitution des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par les ions  $\text{Zr}^{4+}$  provoque une diminution de la température de Curie. En dessous de cette température, la structure cristalline et les caractéristiques ferroélectriques du PZT évoluent avec sa composition chimique.

Ainsi, pour des compositions très riches en zirconium, la structure orthorhombique et le comportement antiferroélectrique du matériau PZT n'existent que jusqu'à  $x = 6\%$ . Au-delà de cette limite, le PZT adopte un comportement ferroélectrique et présente deux structures cristallines différentes ([SHI52a] & [SHI52b]) : pour des compositions riches en plomb, le PZT cristallise dans le système quadratique ; pour un PZT intermédiaire enrichi en zirconium, la structure est rhomboédrique. Le fait remarquable de cette solution solide PZT est le changement de système cristallin pour la composition à 48% molaire de  $\text{PbTiO}_3$ . On admet qu'il y a à cet endroit coexistence à parts égales des deux phases quadratique et rhomboédrique pour la même composition chimique. Cette transition est appelée domaine morphotropique.

Le mot domaine traduit bien toute l'ambiguïté expérimentale à élaborer des PZT d'une seule composition mais hésitant parfaitement entre deux structures cristallines. L'énergie libre du système est alors maximale. Comme les deux phases sont piézoélectriques, un terme d'échange apparaît et les propriétés résultantes (diélectriques et piézoélectriques) sont alors exacerbées.

De nombreux auteurs se sont attachés à définir au plus près cette zone de transformation morphotropique. Il est très difficile d'obtenir l'homogénéité chimique parfaite en zirconium et en titane. Toute hétérogénéité se traduit par le basculement de la zone enrichie en zirconium dans la structure rhomboédrique (R) et inversement de la zone appauvrie dans la structure quadratique (Q).

Très récemment, il a été montré que pour des compositions PZT morphotropiques très bien synthétisées, le matériau présentait une autre phase stable : un léger domaine monoclinique apparaît entre la zone quadratique et la zone rhomboédrique [GUA07] qui consiste en un intermédiaire cristallographique entre les deux zones précédentes.

Toutes ces hésitations, sur la définition de ce morphotropisme chimique, résultent de deux contraintes expérimentales :

- une réalisation de matériaux parfaitement homogènes extrêmement délicate.
- une analyse fine des diffractogrammes  $\text{rX}$  de compositions morphotropiques des plus complexes.

L'intérêt de la zone morphotropique a été mis en évidence par Jaffe *et al.* [JAF71] dans le cadre de l'étude des propriétés piézoélectriques en fonction de la composition chimique  $x$  du PZT. C'est dans cette zone qu'une activité piézoélectrique maximale est observée. La permittivité relative, les coefficients de couplage électromécaniques et les constantes piézoélectriques présentent ainsi leur valeur maximale pour  $x = 48\%$ .

## **I. 2. 2. Propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT**

A haute température, les PZT cristallisent avec une structure cubique. Une polarisation ne peut donc pas exister dans ce domaine de température. A l'approche de la température de transition de Curie  $T_c$ , une elongation de la maille cubique est observée, la symétrie devient alors rhomboédrique (elongation selon l'axe 3) ou quadratique (elongation selon l'axe 4) et les PZT sont alors polarisables.

La température de Curie des PZT varie entre 230°C et 350°C suivant la composition. Cependant, les titano-zirconates de plomb ont des propriétés électromécaniques plus élevées et plus stables en température que le titanate de baryum qui se caractérise par une température de Curie plus faible et égale à 130°C.

Jaffe *et al.* ([JAF54] & [JAF71]) ont montré que dans le diagramme  $(100 - x) \text{PbZrO}_3 - x \text{PbTiO}_3$ , certaines compositions présentent de fortes propriétés piézoélectriques. En particulier, la constante diélectrique  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage  $k_p$  atteignent leurs valeurs maximales, respectivement 750 et 0,40, pour la composition morphotropique  $x = 48\%$ .

Les compositions riches en  $\text{PbTiO}_3$  sont peu polarisables. Par contre, pour les compositions rhomboédriques, les propriétés piézoélectriques ne sont pas négligeables. Les céramiques PZT ont une polarisation plus élevée que le titanate de baryum et le maximum de polarisation est obtenu pour des compositions contenant 44% molaire de  $\text{PbTiO}_3$ .

Les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT sont susceptibles d'être modifiées par de nombreux facteurs [GON98] :

- la composition et la structure.
- des facteurs externes tels que les contraintes mécaniques, le champ électrique ou bien encore la température.
- le manque d'homogénéité et la fiabilité de fabrication : problème de volatilisation du plomb, existence de phases secondaires parasites.
- le vieillissement des propriétés après polarisation.
- la porosité : des céramiques ayant une trop faible densité ne sont pas polarisables, il y a généralement claquage (destruction du matériau) lors de l'application du champ électrique.

La maîtrise des procédés céramiques est donc nécessaire à l'obtention d'échantillons présentant de bonnes propriétés électriques.

## **I. 3. Piézocéramiques sans plomb : état de l'art**

### **I. 3. 1. Introduction**

L'accumulation des composés à base de plomb devient problématique face aux nouvelles politiques environnementales, la toxicité de ce dernier étant maintenant bien connue. C'est dans le domaine de l'électronique que l'on dénombre le plus de composés à base de plomb, la source principale étant les dispositifs PZT. Selon les directives 2002/95/EC

et 2002/96/EC [JEU02], les composants électroniques à base de ce métal seront interdits dans un futur proche.

Malheureusement, les matériaux alternatifs sans plomb ne présentent pas les mêmes caractéristiques piézoélectriques que le PZT. De nombreux travaux s'orientent vers de nouveaux matériaux sans plomb plus prometteurs afin d'améliorer leurs propriétés piézoélectriques et de remplacer progressivement les dispositifs à base de PZT. Les systèmes les plus étudiés sont  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNa}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et les systèmes à base de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  [AST05].

Saito *et al.* proposent une comparaison en termes de constante  $d_{33}$  et de température de Curie entre les piézo-céramiques sans plomb les plus étudiées et celles appartenant à la famille des PZT. Ces résultats sont présentés à la figure I.5.

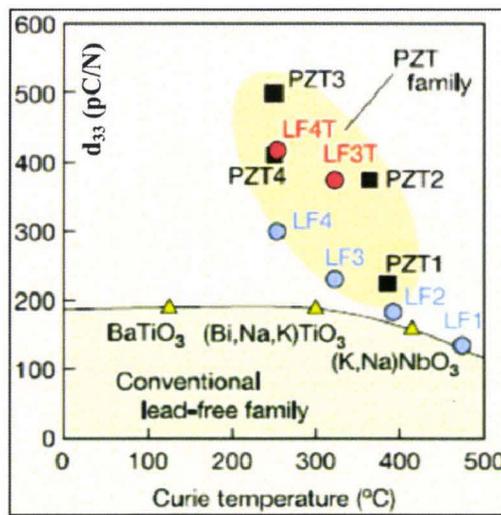


Figure I.5 : Evolution de la constante  $d_{33}$  en fonction de la température de Curie pour différentes piézo-céramiques (d'après [SAI04])

Les compositions LF1, LF2 et LF3 sont situées dans le système  $\{(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x\}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ . La céramique LF4 correspond à la composition  $\{(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\}\text{O}_3$ . Les céramiques LF3T et LF4T sont dites texturées, c'est-à-dire qu'une orientation des grains anisotropes de grande taille (germes) servant de semences dans une matrice de poudre fine est réalisée préalablement au frittage par un cisaillement mécanique [HIR95], l'application d'un champ électromagnétique [HOL93] ou un gradient de température [HAL83]. Les procédés mécaniques généralement utilisés sont le forgeage à chaud [TAK80], le pressage à chaud [TRO02], le coulage en bande [HIR95] et l'extrusion [TAK00]. Les céramiques PZT1, PZT2, PZT4 définissent respectivement la composition morphotropique  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  non dopée, dopée au niobium ( $\text{Pb}_{0,988}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,976}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$ ), dopée au lanthane et au baryum ( $\{(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})_{0,9925}\text{La}_{0,0005}\}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ ). Enfin, la céramique PZT3 est une composition commerciale non précisée.

La température de Curie du système  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  est de l'ordre de  $410^\circ\text{C}$  et donc légèrement supérieure à un PZT morphotropique non dopé. Même si le système  $(\text{Bi,Na,K})\text{TiO}_3$  présente une température de Curie  $100^\circ\text{C}$  moindre, il se distingue néanmoins par une constante  $d_{33}$  légèrement supérieure à celle obtenue pour le système  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  et dans l'ordre de grandeur des actuels PZT morphotropiques non dopés.

### I. 3. 2. Solutions solides à base de BNT

Smolenskii *et al.* [SMO61] sont les premiers à s'intéresser aux titanates à base de bismuth. Tous comme le  $\text{BaTiO}_3$  (BT) ou le  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) bien connus, les oxydes  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (initialement abrégé NBT par Smolenskii *et al.* [SMO61] mais plus récemment appelé BNT probablement par logique alphabétique) et  $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (KBT, actuellement BKT) appartiennent à la famille des composés de type pérovskite. Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  ou les ensembles d'ions  $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})^{2+}$  et  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})^{2+}$  occupent les sites A tandis que le cation  $\text{Ti}^{4+}$  occupe le site B. Les anions  $\text{O}^{2-}$  sont situés au centre de chacune des six faces du cube.

De nombreux auteurs s'intéressent dès lors aux propriétés ferroélectriques du pérovskite BNT qui se caractérise par une polarisation rémanente de  $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , un champ coercitif de  $73 \text{ kV}/\text{cm}$  et une température de curie de  $320^\circ\text{C}$  ([BUH62] ; [SUC88] ; [ROL89]). Sakata *et al.* [SAK74] estiment sa température de transition ferroélectrique - antiferroélectrique à  $200^\circ\text{C}$ .

Néanmoins, ces propriétés ne se suffisent pas à elles seules. Les dernières investigations se sont en conséquence centrées soit sur l'ajout de différents dopants (on citera à titre d'exemple le dopage du BNT au lanthane [HER97], au manganèse [NAG01] ou bien encore au calcium ou au strontium [WAT08]), soit sur la recherche de solutions solides binaires voire ternaires à base de BNT bien plus prometteuses, le but étant bien évidemment de se placer dans une zone d'hésitation cristallographique où les propriétés piézoélectriques seront, par analogie au système PZT, exacerbées. Bien que la liste soit non exhaustive, on peut citer les systèmes binaires  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{KNbO}_3$  [PEN08],  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{NaNbO}_3$  [LI04],  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  [PEN05] ou bien encore le ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  [NAG03]. La figure 1.6 propose un récapitulatif des constantes piézoélectriques maximales obtenues pour chacun des systèmes précédemment énoncés.

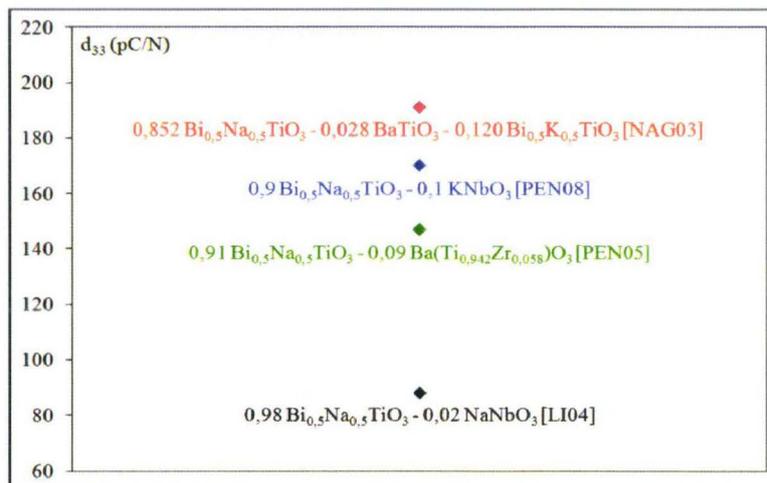


Figure I.6 : Récapitulatif des constantes  $d_{33}$  maximales obtenues sur les principaux systèmes à base de BNT

Avec un  $d_{33}$  maximal de  $191 \text{ pC}/\text{N}$  et une température de Curie avoisinant les  $300^\circ\text{C}$  (figure 1.5), le système ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  apparaît comme étant l'un des plus prometteurs en tant que substitut aux actuels systèmes PZT. Le chapitre suivant se propose en conséquence d'établir une rétrospective des travaux réalisés sur ce système et ses binaires associés ces dix dernières années.

# CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE PARTIE I SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE ET CARACTÉRISATIONS DU SYSTÈME TERNAIRE BNT - BT - BKT

## II. 1. Introduction

De nombreux travaux ayant été réalisés sur le système ternaire  $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - y \text{BaTiO}_3 - z \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  et les binaires associés, la suite de cette étude se focalise donc sur ces derniers. Les oxydes utilisés pour ces synthèses par voie solide sont typiquement  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , de pureté généralement supérieure à 99%. Après mélange dans l'éthanol, les poudres sont calcinées sous air, broyées puis mises en forme par pressage uniaxial. Les pièces, de géométrie et de dimensions variables, sont densifiées sans enrobage et sous air puis polarisées dans de l'huile de silicone. Les paramètres de frittage et de polarisation des céramiques sont détaillés suivant les auteurs.

Pour une grande clarté, ce chapitre est fractionné en trois grandes parties : la première expose les investigations menées sur le binaire  $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$ . S'en suivent les résultats obtenus sur le système  $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Enfin, les dernières études réalisées sur le ternaire  $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - y \text{BaTiO}_3 - z \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  sont analysées et commentées.

## II. 2. Système binaire $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$

Par analogie au système PZT qui montre de bien meilleures propriétés électriques et piézoélectriques au voisinage de la zone de transformation morphotropique [JAF71], de nombreux auteurs ont travaillé ces vingt dernières années sur la synthèse par voie solide du binaire  $(1 - x) \text{BNT} - x \text{BT}$ , parfois abrégé  $\text{BNBT}_x$ , pour en estimer la localisation sur ce dernier.

Takenaka *et al.* [TAK91] ont effectué diverses synthèses de ce système pour des valeurs de  $x$  variant de 0 à 0,3. Les céramiques sont densifiées sans enrobage à  $1200^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 heures et polarisées à  $60^\circ\text{C}$  dans de l'huile de silicone par application d'un champ électrique de  $3 \text{ kV/mm}$  maintenu 5 minutes. Les taux de densification sont supérieurs à 90% mais aucune valeur n'est réellement proposée. Ils montrent néanmoins en corrélant les diffractogrammes  $rX$  aux propriétés ferroélectriques et diélectriques obtenues pour chacune des compositions que la transition de phase morphotropique dans ce système est caractérisée par une transformation rhomboédrique - quadratique qu'ils estiment entre 0,06 et 0,07 molaire de BT (figure II.1). Ils obtiennent par ailleurs un  $d_{33}$  de  $125 \text{ pC/N}$  pour la composition morphotropique  $0,94 \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,06 \text{BaTiO}_3$ . D'autre part et pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0,3, ils remarquent l'apparition d'un domaine paraélectrique aux environs de  $300^\circ\text{C}$ .

Chu *et al.* [CHU02] confirment ces premières observations cristallographiques. Bien que leurs conditions de frittage et de polarisation des céramiques soient légèrement différentes, à savoir une température de frittage de  $1160 - 1180^\circ\text{C}$  pendant 1 heure et l'application d'un champ électrique de  $3 \text{ kV/mm}$  maintenu 20 minutes dans un bain d'huile à  $80^\circ\text{C}$ , ils obtiennent néanmoins pour cette même composition une valeur de constante  $d_{33}$  analogue et égale à  $122 \text{ pC/N}$ .

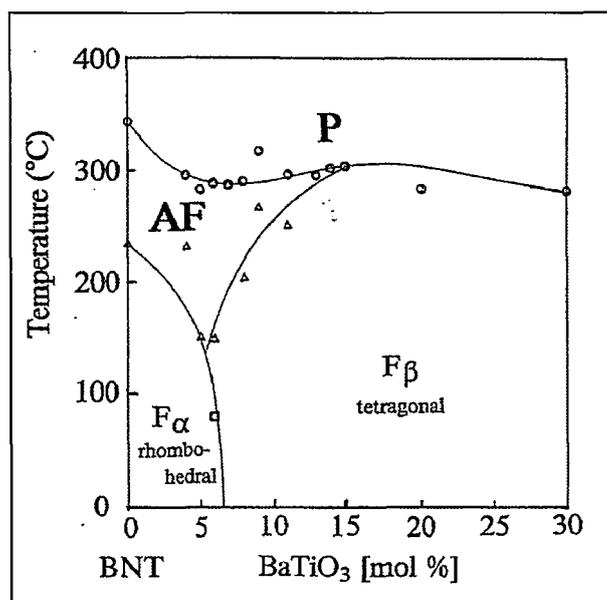


Figure II.1 : Structure cristalline du système binaire BNT - BT en fonction du pourcentage molaire de BT où  $F_{\alpha}$ ,  $F_{\beta}$ , AF & P représentent respectivement les phases rhomboédrique ferroélectrique, quadratique ferroélectrique, antiferroélectrique & paraélectrique (d'après [TAK91])

A contrario et avec des conditions de frittage quasi identiques (1150°C pendant 2 heures, sous air et sans enrobage), Xu *et al.* [XU05a] obtiennent, avec l'application d'un champ électrique légèrement supérieur (3,5 kV/mm) maintenu 15 minutes et dans les mêmes conditions de température du bain d'huile, un  $d_{33}$  de 180 pC/N pour la composition binaire précitée.

Xu *et al.* [XU05b] ont étudié en conséquence l'influence de la température de frittage et des conditions de polarisation sur les propriétés piézoélectriques de ces céramiques dites dures et nécessitant irrémédiablement l'application de champs électriques importants. Ils remarquent premièrement qu'au-delà de 4 kV/mm les échantillons ont tendance à se briser ce qui les a amenés à limiter les champs à 3,5 kV/mm maximum. Pour le binaire 0,94 Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> - 0,06 BaTiO<sub>3</sub> et avec un champ électrique de 3 kV/mm, ils obtiennent un  $d_{33}$  de 125 pC/N similaire aux précédents travaux ([TAK91] ; [CHU02]) mais contradictoire avec celui obtenu lors de leurs précédentes investigations (180 pC/N) où le champ imposé était de 3,5 kV/mm. La valeur du champ électrique choisie est donc primordiale à l'obtention d'une polarisation optimale de ces céramiques et doit être a priori fixée à 3,5 kV/mm minimum. La température du bain d'huile utilisée est également importante : elle doit être absolument inférieure à 80°C pour éviter toute perte significative des propriétés piézoélectriques, phénomène que l'on peut aisément attribuer à la faible température de transition ferroélectrique - antiferroélectrique du BNT estimée à 200°C [SAK74]. Par contre le temps de maintien du champ électrique variant ici de 5 à 25 minutes n'apporte aucune amélioration significative en termes de propriétés piézoélectriques. De même et quelle que soit la fraction molaire de BT, la température de frittage ne semble pas apporter de meilleurs résultats lorsque celle-ci se situe dans la gamme 1130 - 1160°C.

Le tableau II.1 propose pour plus de clarté un récapitulatif des propriétés piézoélectriques obtenues par les différents auteurs pour la composition 0,94 BNT - 0,06 BT.

Auteurs	Température et temps de frittage	Température du bain d'huile	Valeur du champ et temps de maintien	$d_{33}$ (pC/N)
Takenaka <i>et al.</i> [TAK91]	1200°C ; 2h	60°C	3 kV/mm ; 5 minutes	125
Chu <i>et al.</i> [CHU02]	1160 - 1180°C ; 1h	80°C	3 kV/mm ; 20 minutes	122
Xu <i>et al.</i> [XU05a]	1200°C ; 2h	80°C	3,5 kV/mm ; 20 minutes	180
Xu <i>et al.</i> [XU05b]	1130 - 1160°C ; 2h	20 - 80°C	3 kV/mm ; 5 - 25 minutes	125

Tableau II.1 : Récapitulatif des constantes  $d_{33}$  obtenues pour la composition 0,94 BNT - 0,06 BT

Dans le cas de ce système et lorsque la température de frittage se situe entre 1130 et 1200°C, la valeur du champ de polarisation appliqué est le seul paramètre primordial à l'obtention de propriétés piézoélectriques correctes.

### II. 3. Système binaire $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

Sasaki *et al.* [SAS99] ont étudié la composition binaire  $(1 - x) \text{BNT} - x \text{BKT}$ , parfois abrégé BNKT $x$  ou BNTK $x$ , pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1. La température et le temps de frittage sont respectivement égaux à 1100 - 1200°C et 2 heures. Ils proposent les diffractogrammes rX des compositions à 0 (BNT), 0,16 (BNTK16), 0,20 (BNTK20) et 1 molaire de BKT (figure II.2). La phase BNT se caractérise par la présence d'un simple pic correspondant au plan (2 0 0) à  $2\theta \approx 47^\circ$  tandis que la phase BKT se distingue aux mêmes angles par deux pics correspondant aux plans (2 0 0) et (0 0 2).

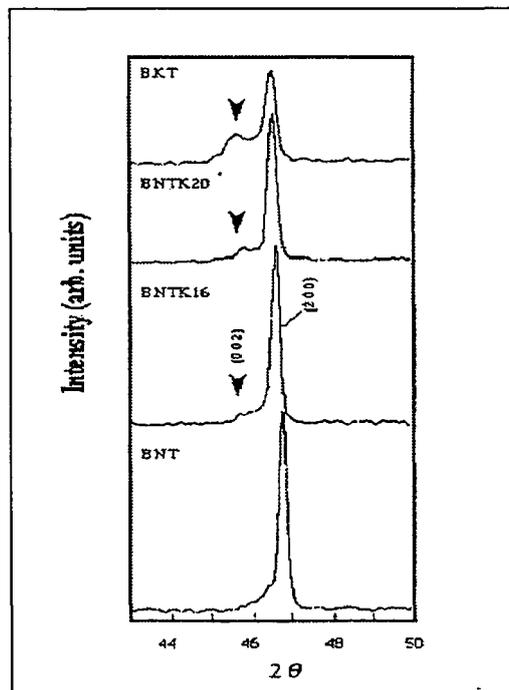


Figure II.2 : Diffractogrammes rX des compositions binaires  $(1 - x) \text{BNT} - x \text{BKT}$  à 0 ; 0,16 ; 0,20 et 1 molaire de BKT (d'après [SAS99])

Pour les compositions intermédiaires ( $x = 0,16$  et  $x = 0,20$ ), les diffractogrammes indiquent un mélange intime des deux pics précédents indiquant que la zone de transformation morphotropique se situe entre ces deux valeurs.

Avec des conditions de frittage similaires, Yang *et al.* [YAN08] confirment ces premières estimations. En effet, les trois compositions 0,84 BNT - 0,16 BKT, 0,82 BNT - 0,18 BKT et 0,80 BNT - 0,20 BKT se distinguent par un mélange intime de phases rhomboédrique et quadratique. Par ailleurs et après polarisation des céramiques sous un champ de 3 - 4 kV/mm maintenu 15 minutes dans un bain d'huile à 80°C, un  $d_{33}$  très prometteur de 144 pC/N est obtenu pour la composition à 18% molaire de BKT.

Les travaux de Otoničar *et al.* [OTO10] ont permis d'affiner davantage la localisation de la zone de transformation morphotropique pour ce binaire. En effet, pour des températures de frittage comprises entre 1030 et 1120°C et un temps de frittage constant et égal à 5 heures, les compositions pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0,17 présentent une structure rhomboédrique tandis que les compositions situées entre  $x = 0,25$  et  $x = 1$  se distinguent par une symétrie quadratique. La zone de transformation morphotropique serait donc plus étendue que celle proposée initialement par Sasaki *et al.* [SAS99] et se situerait finalement entre 0,17 et 0,25 molaire de BKT. Par ailleurs et après polarisation des céramiques sous un champ de 5 kV/mm maintenu 10 minutes dans un bain d'huile à 100°C, Otoničar *et al.* [OTO10] obtiennent un  $d_{33}$  maximum de 134 pC/N pour la composition 0,80 BNT - 0,20 BKT.

#### II. 4. Système ternaire $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - y \text{BaTiO}_3 - z \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

En se centrant sur les travaux de Takenaka *et al.* [TAK91] qui estiment la localisation de la zone de transformation morphotropique du binaire  $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$  pour  $0,06 \leq x \leq 0,07$  et sur ceux de Sasaki *et al.* [SAS99] qui localisent celle du système  $(1 - x) \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$  pour  $0,16 \leq x \leq 0,20$ , Nagata *et al.* [NAG03] ont proposé une première étude du système ternaire associé. Les compositions 0,94 BNT - 0,06 BT (BNBT6) et 0,84 BNT - 0,16 BKT (BNKT16) définissent ainsi une première frontière approximative de la zone de transformation morphotropique. De même, les compositions 0,93 BNT - 0,07 BT (BNBT7) et 0,80 BNT - 0,20 BKT (BNKT20) fixent la seconde. Plusieurs synthèses du ternaire  $x \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - y \text{BaTiO}_3 - z \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  localisées sur ces deux frontières ont été réalisées. Les compositions appartenant aux frontières  $a$  BNBT6 -  $(1 - a)$  BNKT16 et  $a$  BNBT7 -  $(1 - a)$  BNKT20 sont respectivement appelées BNBK1 -  $a$  et BNBK2 -  $a$  avec  $a$  variant de 0 à 1 par pas de 0,2.

La figure II.3 propose une représentation schématique du système ternaire et récapitule les constats précédents.

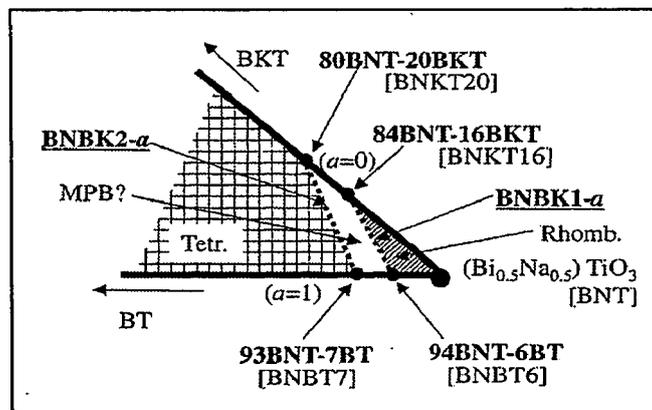


Figure II.3 : Estimation de la zone de transformation morphotropique dans le système ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (d'après [NAG03])

Tous les échantillons sont densifiés à une température de 1200°C pendant 2 heures et présentent un taux de densification supérieur à 95%. La figure II.4 montre les diffractogrammes  $rX$  des compositions BNBK1 -  $a$  et BNBK2 -  $a$ . Les compositions BNBK2 -  $a$  se distinguent toutes par une phase purement quadratique avec deux pics caractéristiques situés entre 95 et 96°  $2\theta$ . A contrario, les compositions BNBK1 - 0 ; - 0,2 ; - 0,4 et - 0,6 présentent une structure purement rhomboédrique suggérant ainsi que la localisation de la zone de transformation morphotrope s'étend au-delà de la frontière BNBK1 -  $a$ .

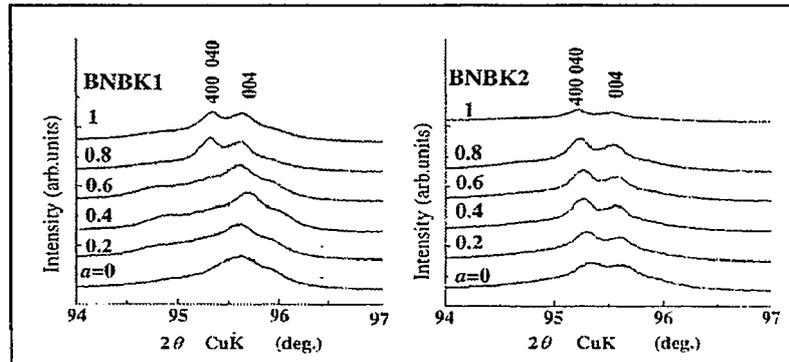


Figure II.4 : Diffractogrammes  $rX$  des compositions BNBK1 -  $a$  & BNBK2 -  $a$  (d'après [NAG03])

Chaque échantillon est polarisé à température ambiante dans un bain d'huile de silicone et sous un champ électrique variant de 5 à 9 kV/mm maintenu 10 minutes. Nagata *et al.* [NAG03] obtiennent un  $d_{33}$  maximum de 191 pC/N pour la composition BNBK2 - 0,4 (0,852 BNT - 0,028 BT - 0,120 BKT) qui présente une phase purement quadratique.

En se basant sur les travaux de Nagata *et al.* [NAG03], Li *et al.* ([LI05a] ; [LI05b]) ont proposé une étude sur les deux lignes de compositions 0,66 BNKT - 0,33 BNBT et 0,80 BNKT - 0,20 BNBT correspondant respectivement aux compositions ternaires  $(1 - 3x)$  BNT -  $x$  BT -  $2x$  BKT et  $(1 - 5x)$  BNT -  $x$  BT -  $4x$  BKT avec  $x$  variant de 0 à 0,04. Toutes les céramiques sont densifiées sous air à 1160°C pendant 2 heures. Les résultats de diffraction  $rX$  de ces compositions sont présentés à la figure II.5 et sont partiellement contradictoires avec ceux proposés par Nagata *et al.* [NAG03] précédemment cités.

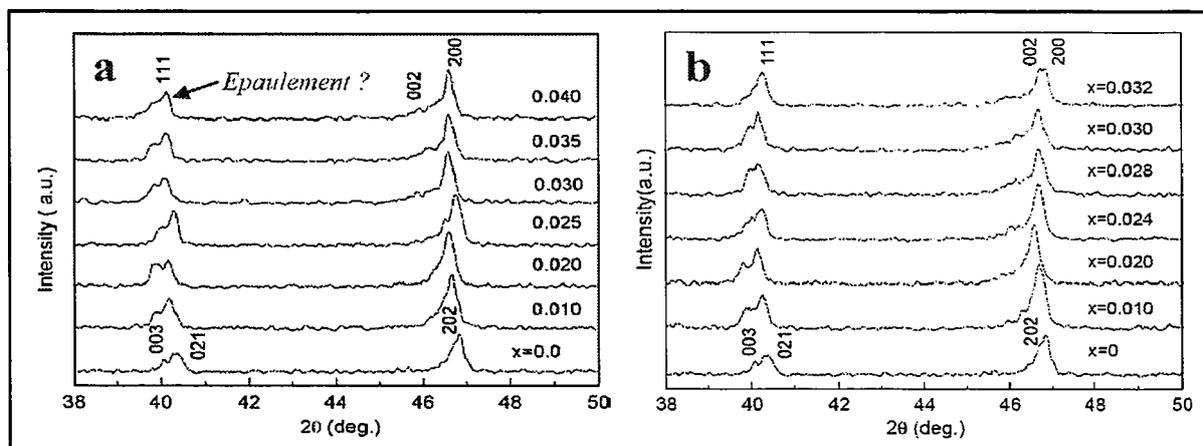


Figure II.5 : Diffractogrammes  $rX$  des compositions ternaires  $(1 - 3x)$  BNT -  $x$  BT -  $2x$  BKT (a) &  $(1 - 5x)$  BNT -  $x$  BT -  $4x$  BKT (b) (d'après [LI05a] & [LI05b])

Pour  $0 \leq x \leq 0,020$ , les diffractogrammes rX des compositions ternaires  $(1 - 3x)$  BNT -  $x$  BT -  $2x$  BKT et  $(1 - 5x)$  BNT -  $x$  BT -  $4x$  BKT indiquent une structure purement rhomboédrique. Ils se distinguent en effet par un double pic correspondant aux plans  $(0\ 0\ 3)$  et  $(0\ 2\ 1)$  ainsi que par un simple pic caractéristique du plan  $(2\ 0\ 2)$  respectivement à  $39 - 41^\circ 2\theta$  et  $45 - 48^\circ 2\theta$ . Dans le cas précisément des compositions ternaires  $(1 - 3x)$  BNT -  $x$  BT -  $2x$  BKT et pour  $x \geq 0,025$  (figure II.5.a), un double pic distinct significatif des plans  $(0\ 0\ 2)$  et  $(2\ 0\ 0)$  apparaît clairement à  $45 - 48^\circ 2\theta$  indiquant l'apparition d'une structure quadratique qui se mélange à la phase rhomboédrique initiale. Par contre et bien que Li *et al.* [LI05a] affirment l'exact contraire, la disparition à  $x = 0,040$  du double pic situé à  $39 - 41^\circ 2\theta$  et sa substitution en un pic simple correspondant au plan  $(1\ 1\ 1)$  sont loin d'être évidentes et ne peuvent être objectivement retenues dans le cadre de cette étude. L'épaulement du pic observé (figure II.5.a en rouge) mériterait en effet un agrandissement et une étude plus approfondie avant toute conclusion hâtive. Pour les compositions ternaires  $(1 - 5x)$  BNT -  $x$  BT -  $4x$  BKT (figure II.5.b), le double pic à  $39 - 41^\circ 2\theta$  disparaît clairement à  $x = 0,032$  pour engendrer l'apparition d'un pic simple correspondant au plan  $(1\ 1\ 1)$  significatif d'une structure quadratique pure. A  $45 - 48^\circ 2\theta$ , le double pic significatif des plans  $(0\ 0\ 2)$  et  $(2\ 0\ 0)$  apparaît de manière évidente pour  $x \geq 0,024$  précisant un mélange des phases quadratique et rhomboédrique. Les compositions ternaires  $(1 - 3x)$  BNT -  $x$  BT -  $2x$  BKT et  $(1 - 5x)$  BNT -  $x$  BT -  $4x$  BKT présentent donc un mélange intime de phases quadratique et rhomboédrique pour respectivement  $x \geq 0,025$  et  $0,024 \leq x \leq 0,030$ , suggérant ainsi que la zone de transformation morphotropique s'étend au-delà des lignes de compositions BNBK1 - *a* et BNBK2 - *a* précédemment définies. Par ailleurs, chaque échantillon est polarisé dans un bain d'huile de silicone à  $80^\circ\text{C}$  sous un champ électrique de  $3,5\text{ kV/mm}$  maintenu 15 minutes. Les valeurs de constante piézoélectrique maximales sont obtenues pour les compositions  $0,895\text{ BNT} - 0,035\text{ BT} - 0,070\text{ BKT}$  et  $0,85\text{ BNT} - 0,03\text{ BT} - 0,12\text{ BKT}$  avec respectivement un  $d_{33}$  de 150 et 149 pC/N confirmant ainsi les précédentes observations cristallographiques.

Shieh *et al.* [SHI07] ont quant à eux centré leurs investigations sur la ligne de composition  $0,60\text{ BNKT} - 0,40\text{ BNBT}$ . Ils réalisent ainsi 11 synthèses du système ternaire, 9 d'entre elles sont localisées sur la ligne de composition précitée et appartiennent à la zone de transformation morphotropique estimée par Nagata *et al.* [NAG03], les 2 dernières sont choisies arbitrairement de part et d'autre de cette dernière. La figure II.6 propose un visuel de localisation de chacune de ces 11 compositions dans le diagramme ternaire.

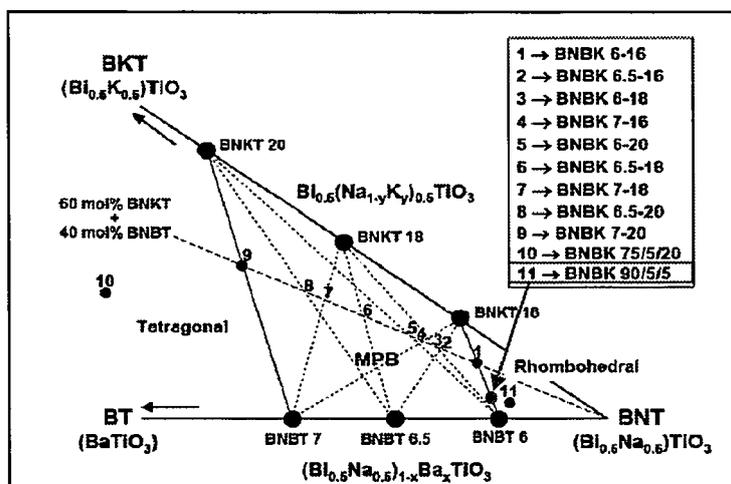


Figure II.6 : Visuel de localisation des 11 compositions dans le diagramme ternaire BNT - BT - BKT (d'après [SHI07])

Les compositions 1 à 9 abrégées BNBK x - y représentent les compositions ternaires 0,40 BNBT<sub>x</sub> - 0,60 BNKTy. Les compositions 10 et 11 correspondent respectivement aux compositions 0,75 BNT - 0,05 BT - 0,20 BKT et 0,90 BNT - 0,05 BT - 0,05 BKT.

Toutes les poudres sont densifiées sous air et sans enrobage à 1170°C pendant 2 heures. La figure II.7 propose quelques résultats de diffraction des rayons X.

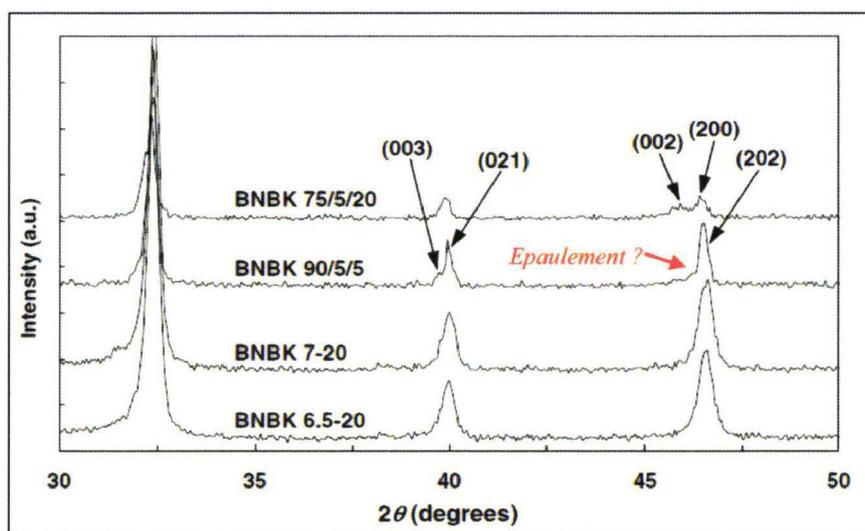


Figure II.7 : Diffractogrammes rX des compositions BNBK 6,5 - 20, BNBK 7 - 20, BNBK 90/5/5 & BNBK 75/5/20 (d'après [SHI07])

Bien que seuls les diffractogrammes rX de BNBK 6,5 - 20 et BNBK 7 - 20 soient proposés, Shieh *et al.* affirment que les 9 compositions BNBK x-y sont analogues et présentent un mélange intime de phases rhomboédrique et quadratique significatif d'une composition morphotropique. Ces observations confirment donc les travaux de Nagata *et al.* [NAG03].

A 45 - 48° 2θ, la composition BNBK 75/5/20 se distingue par le double pic correspondant aux plans (2 0 0) et (0 0 2) significatif d'une structure quadratique pure, confirmant ainsi que cette composition est en conséquence externe à la zone de transformation morphotropique.

Par contre, l'analyse cristallographique de la composition BNBK 90/5/5 proposée par Shieh *et al.* est des plus discutables. D'une part, la présence de l'épaulement du pic 45 - 48° 2θ (figure II.7 en rouge), bien que moins significatif, ne peut être négligé. D'autre part, le double pic situé à 39 - 41° 2θ correspondant aux plans cristallins (0 0 3) et (0 2 1) est évident. Il serait en conséquence précipité d'affirmer que cette composition est purement rhomboédrique et externe à la zone de transformation morphotropique. Après calcul, il apparaît finalement que la composition BNBK 90/5/5 est en réalité interne à la zone de transformation morphotropique proposée par Nagata *et al.* [NAG03] confirmant ainsi les précédentes observations (correction en rouge sur la figure II.6).

Les résultats de caractérisations électriques et piézoélectriques sont également sources à controverses. En effet et à titre d'exemple, un  $d_{33}$  maximum de 361 pC/N est observé pour la composition binaire BNBT6,5. En l'occurrence, le  $d_{33}$  n'est pas mesuré à l'aide d'un

piézomètre conventionnel mais estimé à partir de la déformation mécanique engendrée par l'application du champ électrique dont la valeur n'est par ailleurs pas précisée. Ces valeurs ne seront donc pas retenues dans cette étude.

## II. 5. Conclusion

La figure I.8 propose pour plus de clarté une nouvelle estimation de la localisation de la zone de transformation morphotropique dans le diagramme ternaire BNT - BT - BKT en se basant sur les constats précédemment énoncés.

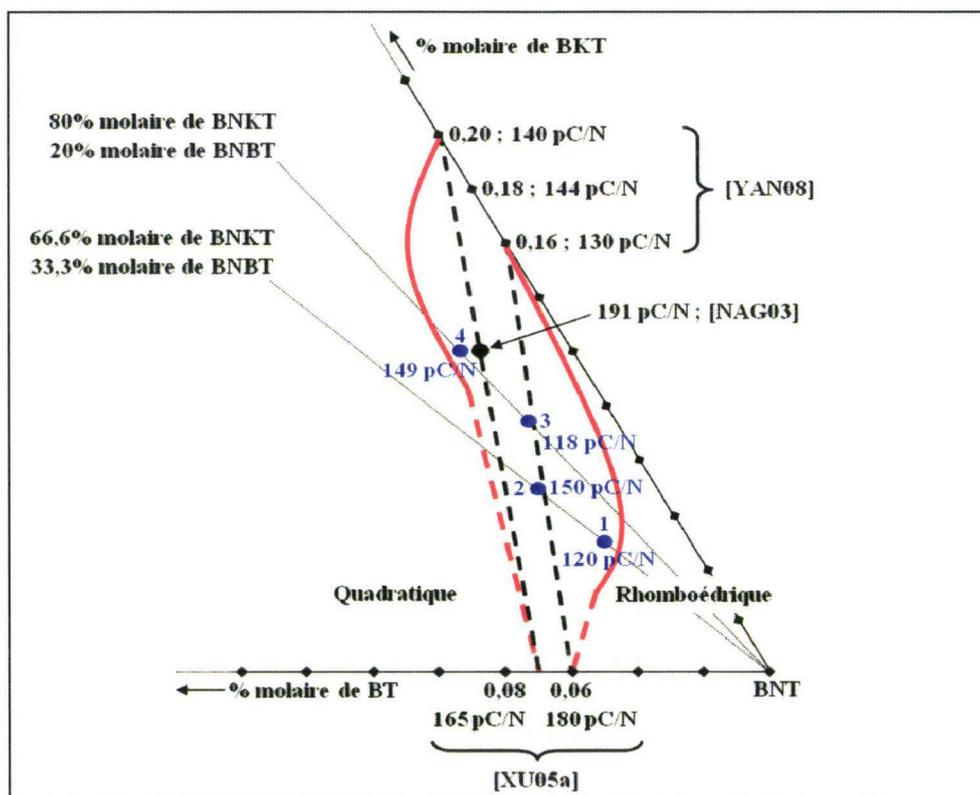


Figure II.8 : Nouvelle estimation de la zone de transformation morphotropique dans le diagramme ternaire BNT - BT - BKT à partir des compositions 1, 2, 3 & 4 respectivement 0,925 BNT - 0,025 BT - 0,050 BKT & 0,895 BNT - 0,035 BT - 0,070 BKT [LI05a] 0,880 BNT - 0,024 BT - 0,096 BKT & 0,850 BNT - 0,030 BT - 0,120 BKT [LI05b]

De par les travaux déjà réalisés, cette rétrospective a permis de mettre en évidence les singularités que propose le système ternaire BNT - BT - BKT en termes de propriétés électriques et piézoélectriques.

Une première estimation de la localisation de la zone de transformation morphotropique dans ce système a pu être proposée via la littérature. Il est maintenant évident que des travaux complémentaires permettront d'en établir les frontières avec une plus grande exactitude.

# CHAPITRE III : SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE ET CARACTÉRISATIONS DE CÉRAMIQUES DU TYPE $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT - BT - BKT)

## III. 1. Introduction

Ce chapitre se propose donc de réaliser des synthèses par voie solide complémentaires à proximité de la transition de phase morphotropique pour en déterminer avec plus de précision la frontière.

Dans une première partie, le protocole d'élaboration des échantillons est présenté. S'en suivent quelques résultats de caractérisations structurales et microstructurales. En conclusion, les mesures électriques et piézoélectriques sont présentées et commentées.

## III. 2. Choix des compositions

De précédents travaux ont indiqué des propriétés piézoélectriques prometteuses concernant les compositions  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,06 et 0,07 [TAK91] et  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,16 et 0,20 [SAS99]. En référence au diagramme de phase proposé par Nagata *et al.* [NAG03] et aux précisions apportées sur celui-ci par les travaux de Li *et al.* ([LI05a]; [LI05b]), les compositions ont été choisies de manière à préciser davantage la localisation de la zone de transformation morphotropique dans ces systèmes. Elles sont récapitulées dans le tableau III.1. On se propose d'étudier le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT pour des valeurs de  $x$  comprise entre 0 et 0,07, le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT pour  $0,12 \leq x \leq 0,20$  ainsi que trois compositions ternaires, à savoir 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,10 BKT, 0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT et 0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT.

Compositions choisies
BNT
0,96 BNT - 0,04 BT
0,94 BNT - 0,06 BT
0,935 BNT - 0,065 BT
0,93 BNT - 0,07 BT
0,88 BNT - 0,12 BKT
0,84 BNT - 0,16 BKT
0,80 BNT - 0,20 BKT
0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT
0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT
0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT

Tableau III.1 : Liste des compositions étudiées

## III. 3. Synthèse et frittage naturel des poudres

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire des Matières et Matériaux de l'Université Libre de Bruxelles.

### III. 3. 1. Choix des oxydes

Le tableau III.2 récapitule l'ensemble des oxydes et carbonates qui ont été utilisés pour ces différentes synthèses. Les différentes poudres utilisées sont  $TiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $NaCO_3$  et  $K_2CO_3$ . Leurs puretés sont à plus de 99%.

Oxydes	Fournisseurs	Masse molaire (g/mol)	% de pureté
$TiO_2$	Labosi	79,90	> 99%
$Bi_2O_3$	Sigma Aldrich	465,96	99,9%
$BaCO_3$	Sigma Aldrich	197,35	> 99%
$NaCO_3$	Sigma Aldrich	106,00	> 99,5%
$K_2CO_3$	Carlo Erba	138,21	> 99%

Tableau III.2 : Liste des oxydes utilisés

### III. 3. 2. Protocole de synthèse et de frittage des poudres

Les diverses compositions sont synthétisées par voie solide. La figure III.1 reprend les différentes étapes à l'élaboration des échantillons.

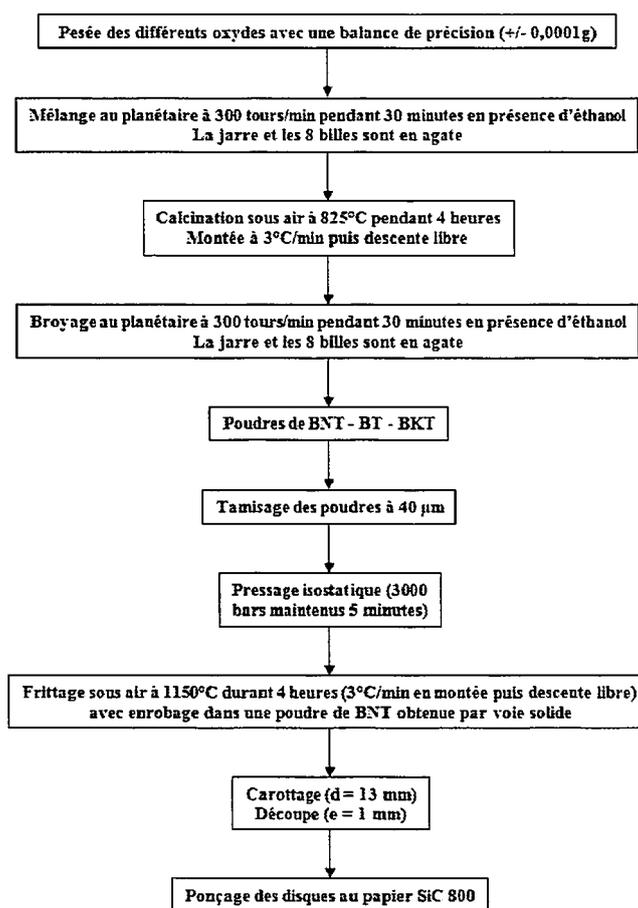


Figure III.1 : Protocole de synthèse et de frittage des poudres

En partant de 0,1 mole de  $TiO_2$ , les masses des autres précurseurs préalablement placés dans un dessiccateur sont pesées avec une précision de 0,0001g de manière à réaliser

les diverses compositions binaires ou ternaires. Aucun excès de K, de Na ou de Bi n'est ajouté pour compenser une éventuelle volatilisation au cours du traitement thermique. Les poudres sont mélangées et broyées au planétaire durant 30 minutes à 300 tours par minute en présence d'éthanol puis séchées à 60°C une nuit entière. Un premier traitement thermique à 825°C pendant 4 heures est effectué de manière à décomposer les carbonates. Après calcination, les poudres sont à nouveau broyées puis séchées dans les mêmes conditions. La mise en forme des céramiques est effectuée par pressage isostatique des poudres sous une pression de 3000 bars maintenue pendant 5 minutes. Le frittage des échantillons qui s'en suit est réalisé à 1150°C pendant 4 heures sous air. Après carottage et découpe des massifs, les pastilles ainsi obtenues se présentent sous la forme de disques de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ces dernières sont enfin polies pour éliminer les éventuelles traces de découpe.

### *III. 3. 3. Analyses microstructurales des céramiques*

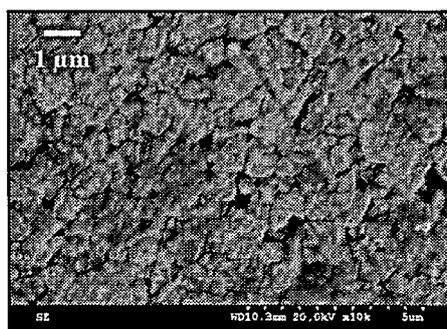
La masse volumique des céramiques obtenues après compaction et frittage est calculée par pesée et mesures du diamètre et de l'épaisseur des pièces. Rapportée à la masse volumique théorique (cf. Annexe I), le taux de densification en est déduit.

Le tableau III.3 récapitule les valeurs de taux de densification des céramiques ainsi obtenues.

Compositions	Masse volumique théorique (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique après frittage (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de densification (%)
BNT	5,99	5,62	94
0,96 BNT - 0,04 BT	5,99	5,61	94
0,94 BNT - 0,06 BT	5,99	5,58	93
0,935 BNT - 0,065 BT	5,99	5,49	92
0,93 BNT - 0,07 BT	5,99	5,67	95
0,88 BNT - 0,12 BKT	5,98	5,60	94
0,84 BNT - 0,16 BKT	5,98	5,51	92
0,80 BNT - 0,20 BKT	5,97	5,66	95
0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT	5,98	5,65	94
0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT	5,98	5,69	95
0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT	5,98	5,50	92

*Tableau III.3 : Taux de densification des céramiques*

Les taux de densification varient entre 92 et 95%. Les microstructures sont toutes équivalentes et un exemple en est donné à la figure III.2.



*Figure III.2 : Micrographie MEB de la céramique 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT*

Les microstructures sont microniques (la taille des grains varie de 0,2  $\mu m$  à 1  $\mu m$ ) avec une croissance normale des grains et la persistance de légères porosités aux points triples.

La composition des divers échantillons est vérifiée après frittage par fluorescence X afin de s'assurer si une volatilisation s'est produite ou non. Le tableau III.4 indique les quantités d'oxydes avant et après frittage des compositions 0,94 BNT - 0,06 BT, 0,80 BNT - 0,20 BKT et 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT prises comme exemples.

Oxydes équivalents	% massique des compositions initiales	% massique après frittage
TiO <sub>2</sub>	37,46	37,42
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,37	51,34
BaO	4,31	4,25
Na <sub>2</sub> O	6,83	6,80
<b>0,94 BNT - 0,06 BT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,38	37,35
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,56	54,54
Na <sub>2</sub> O	5,81	5,79
K <sub>2</sub> O	2,19	2,18
<b>0,80 BNT - 0,20 BKT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,42	37,29
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,68	52,58
BaO	2,52	2,51
Na <sub>2</sub> O	6,28	6,24
K <sub>2</sub> O	1,10	1,08
<b>0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT</b>		

*Tableau III.4 : Composition massique avant et après frittage des échantillons 0,94 BNT - 0,06 BT ; 0,80 BNT - 0,20 BKT & 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,10 BKT*

Compte tenu des incertitudes de mesure (0,01% massique en équivalent oxyde), les compositions après frittage sont très proches de celles calculées directement après pesée, il n'y a aucune perte significative en éléments volatils durant le frittage. Il en est de même pour toutes les céramiques synthétisées au cours de ce travail (cf. Annexe II).

### **III. 3. 4. Analyses structurales**

Des mesures de diffraction des rayons X sont effectuées sur chacun des échantillons densifiés. Les échantillons ont été obtenus par carottage et découpe des pièces brutes de frittage. L'analyse par diffraction des rayons X en surface des pastilles est donc représentative du cœur des échantillons bruts. Ils sont tous caractérisés soit par une structure quadratique, soit par une structure rhomboédrique, soit par un mélange intime de chacune de ces deux phases.

La proportion volumique des phases rhomboédrique et quadratique de chaque échantillon a pu être estimée par la méthode Rietveld. Le tableau III.5 récapitule les résultats obtenus. Plusieurs compositions morphotropiques sont identifiées : les compositions binaires 0,94 BNT - 0,06 BT et 0,935 BNT - 0,065 BT, la composition binaire 0,88 BNT - 0,12 BKT ainsi que les compositions ternaires 0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT et 0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT qui présentent toutes un mélange intime des phases quadratique et

rhomboédrique. Ces compositions particulières vont être progressivement analysées et commentées. On se propose d'analyser dans un premier temps les compositions du binaire (1 - x) BNT - x BT.

Compositions	Fraction volumique (%) Quadratique (Q) / Rhomboédrique (R)
BNT	0 / 100
0,96 BNT - 0,04 BT	0 / 100
0,94 BNT - 0,06 BT	31 / 69
0,935 BNT - 0,065 BT	49 / 51
0,93 BNT - 0,07 BT	100 / 0
0,88 BNT - 0,12 BKT	24 / 76
0,84 BNT - 0,16 BKT	100 / 0
0,80 BNT - 0,20 BKT	100 / 0
0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT	65 / 35
0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT	40 / 60
0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT	> 90 / < 10

Tableau III.5 : Proportion volumique des phases quadratique (Q) et rhomboédrique (R)

La figure III.3 montre les évolutions structurales des phases observées dans le binaire (1 - x) BNT - x BT lors de la transition que  $x = 0,06$  et  $x = 0,07$ . On observe l'unique présence de la phase quadratique pour  $x = 0,07$  puis des proportions de plus en plus importantes de la phase rhomboédrique lorsque  $x$  diminue jusqu'à  $0,06$ .

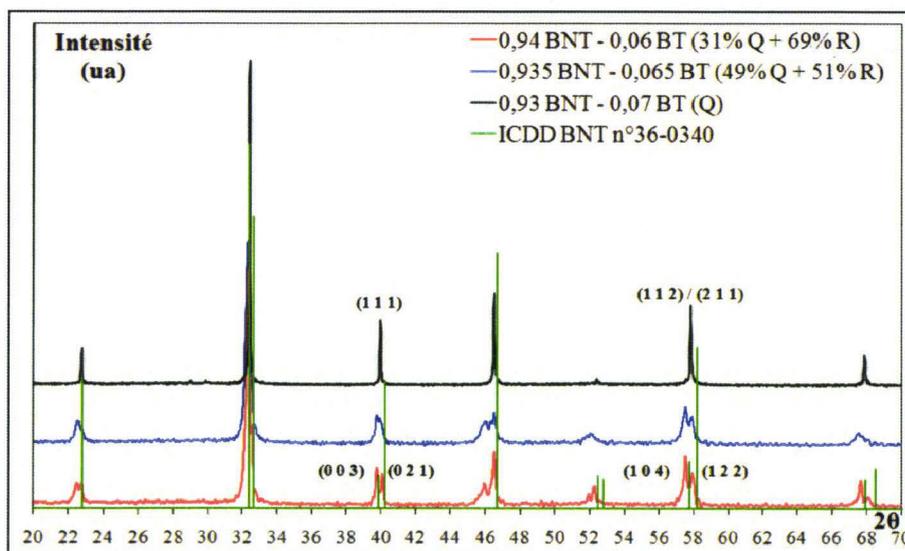


Figure III.3 : Diffractogrammes rX des compositions 0,94 BNT - 0,06 BT ; 0,935 BNT - 0,065 BT & 0,93 BNT - 0,07 BT

La phase rhomboédrique se caractérise par deux pics doubles particuliers : l'un correspondant aux plans cristallins (0 0 3) et (0 2 1) se situe aux environs de  $39 - 41^\circ 2\theta$ , l'autre caractéristique des plans cristallins (1 0 4) et (1 2 2) est localisé entre  $57$  et  $59^\circ 2\theta$ . La phase quadratique pure est quant à elle caractérisée par deux pics simples : le premier à  $40^\circ 2\theta$  correspondant au plan (1 1 1), le second à  $57,7^\circ 2\theta$  caractéristique des deux plans cristallins (1 1 2) et (2 1 1). Ainsi, la céramique 0,93 BNT - 0,07 BT est un quadratique pur, la composition 0,935 BNT - 0,065 BT est un mélange à environ 50% en volume des phases rhomboédrique et

quadratique expliquant ainsi les observations de la figure III.3. La transition de phase morphotropique pour le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT commence donc entre  $x = 0,065$  et  $x = 0,07$  ce qui reste conforme aux observations issues de précédents travaux ([TAK91]; [CHU02]).

D'après le tableau III.5 précédent, le pourcentage volumique de la maille quadratique augmente avec la substitution du sodium et du bismuth par le baryum, ce qui peut se concevoir compte tenu des rayons ioniques des sites A du BNT et du BT respectivement égaux à 1,08 Å et 1,35 Å (d'après [BUH61]).

Pour le binaire BNT - BKT, il manque une composition intermédiaire entre 0,12 et 0,16 molaire en BKT. Pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,12 et 0,16 molaire de BKT, la transition de phase morphotropique se caractérise également par une augmentation du pourcentage volumique de la maille quadratique (de 24 à 100%) avec la substitution du sodium et du bismuth par le potassium ( $r_{\text{siteA BNT}} = 1,08$  Å et  $r_{\text{siteA BKT}} = 1,24$  Å, d'après [BUH61]). Les céramiques 0,84 BNT - 0,16 BKT et 0,80 BNT - 0,20 BKT présentent une structure quadratique pure. Ces résultats ne sont pas en accord avec la littérature. Pour Sasaki *et al.* [SAS99], la composition 0,84 BNT - 0,16 BKT indique une structure rhomboédrique et la transition de phase morphotropique se situe dès lors entre ces deux compositions. En considérant les résultats précédents, elle semble ici se situer entre  $x = 0,12$  et  $x = 0,16$  probablement en raison d'une courbure de sa surface dans le diagramme ternaire.

Pour les compositions ternaires, la figure III.4 montre les diffractogrammes  $rX$  des compositions 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT, 0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT et 0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT.

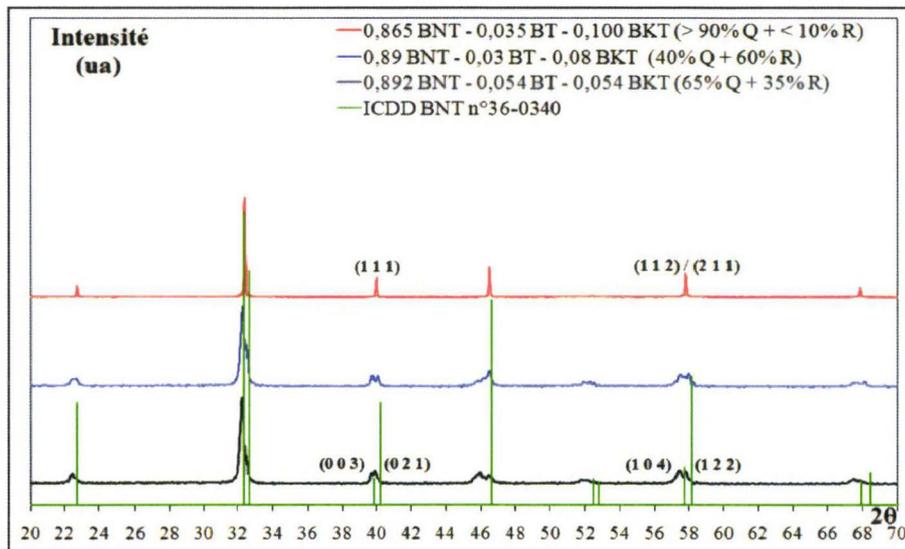


Figure III.4 : Diffractogrammes  $rX$  des compositions 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT ; 0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT & 0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT

Les compositions 0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT et 0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT présentent un mélange des deux structures rhomboédrique et quadratique alors que la composition 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT est presque exclusivement quadratique.

La figure III.5 montre le diagramme de phase BNT - BT - BKT ainsi affiné et comparé à celui qu'ont proposé Nagata *et al.* [NAG03]. La composition morphotropique 0,925 BNT - 0,025 BT - 0,050 BKT proposée par Li *et al.* [LI05a] (cf. Chapitre II) y est également ajoutée.

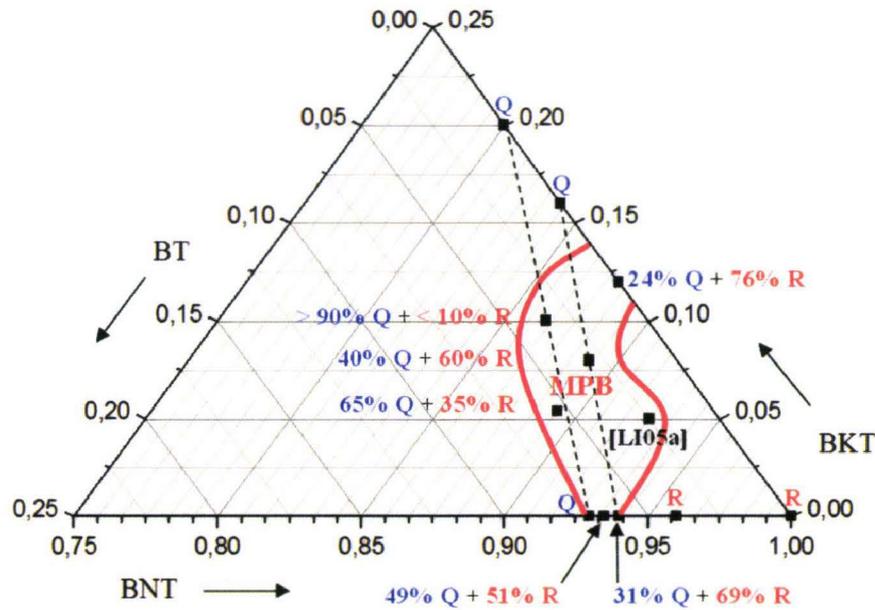


Figure III.5 : Nouvelle estimation de la localisation de la zone de transformation morphotropique dans le système ternaire BNT - BT - BKT

La localisation de la zone de transformation morphotropique du système BNT - BT - BKT est ainsi mieux définie. On remarquera d'une part qu'elle confirme les travaux de Li *et al.* ([LI05a] ; [LI05b]) et d'autre part qu'elle est effectivement plus étendue que ne l'avaient prédit Nagata *et al.* [NAG03].

### III. 4. Caractérisations électriques et piézoélectriques des céramiques

Les céramiques ont été métallisées et polarisées conformément au protocole décrit en annexe I. Le tableau III.6 récapitule l'ensemble des valeurs de caractérisations électriques et piézoélectriques.

Compositions	$\epsilon$	Tan $\delta$ (%)	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$	$k_t$
BNT	423	5,0	$67 \pm 10$	$0,11 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$
0,96 BNT - 0,04 BT	532	1,7	$123 \pm 10$	$0,13 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
0,94 BNT - 0,06 BT	<b>782</b>	<b>3,1</b>	<b><math>170 \pm 4</math></b>	<b><math>0,35 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,53 \pm 0,05</math></b>
0,935 BNT - 0,065 BT	<b>873</b>	<b>3,4</b>	<b><math>147 \pm 9</math></b>	<b><math>0,26 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,49 \pm 0,05</math></b>
0,93 BNT - 0,07 BT	626	2,1	$123 \pm 3$	$0,18 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,05$
0,88 BNT - 0,12 BKT	541	4,1	$78 \pm 9$	$0,22 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,03$
0,84 BNT - 0,16 BKT	<b>710</b>	<b>3,6</b>	<b><math>130 \pm 7</math></b>	<b><math>0,29 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,44 \pm 0,02</math></b>
0,80 BNT - 0,20 BKT	<b>936</b>	<b>3,9</b>	<b><math>137 \pm 7</math></b>	<b><math>0,39 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,54 \pm 0,05</math></b>
0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT	<b>904</b>	<b>3,6</b>	<b><math>130 \pm 10</math></b>	<b><math>0,20 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,43 \pm 0,01</math></b>
0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT	665	3,8	$112 \pm 4$	$0,26 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$
0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT	<b>891</b>	<b>4,2</b>	<b><math>133 \pm 6</math></b>	<b><math>0,26 \pm 0,02</math></b>	<b><math>0,57 \pm 0,05</math></b>

Tableau III.6 : Caractérisations électriques et piézoélectriques des céramiques

Dans le cas du binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT, les compositions 0,94 BNT - 0,06 BT et 0,935 BNT - 0,065 BT sont particulièrement intéressantes. Pour plus de clarté, les figures III.6 et III.7 montrent respectivement l'évolution du  $d_{33}$  et du  $k_p$  en fonction de la fraction molaire de BT.

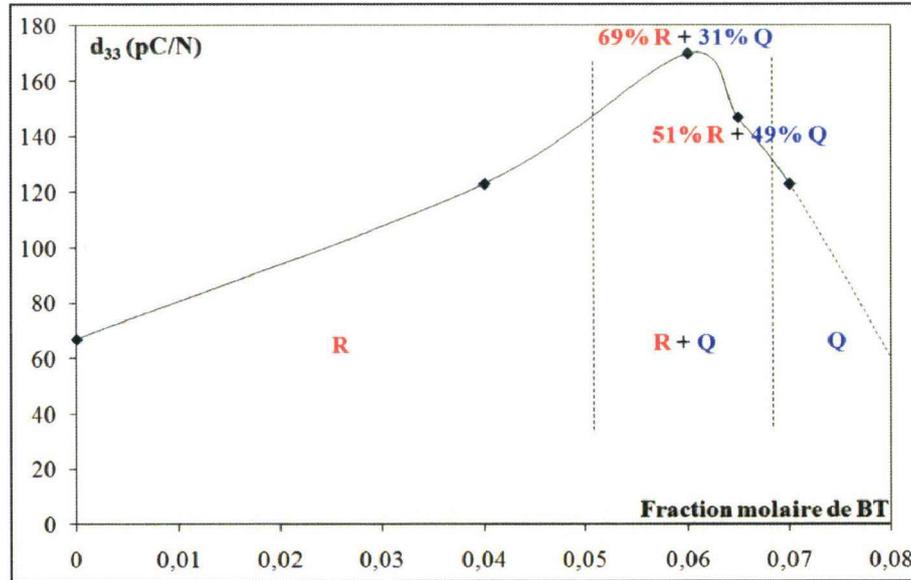


Figure III.6 : Evolution du  $d_{33}$  dans le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT en fonction de la fraction molaire de BT

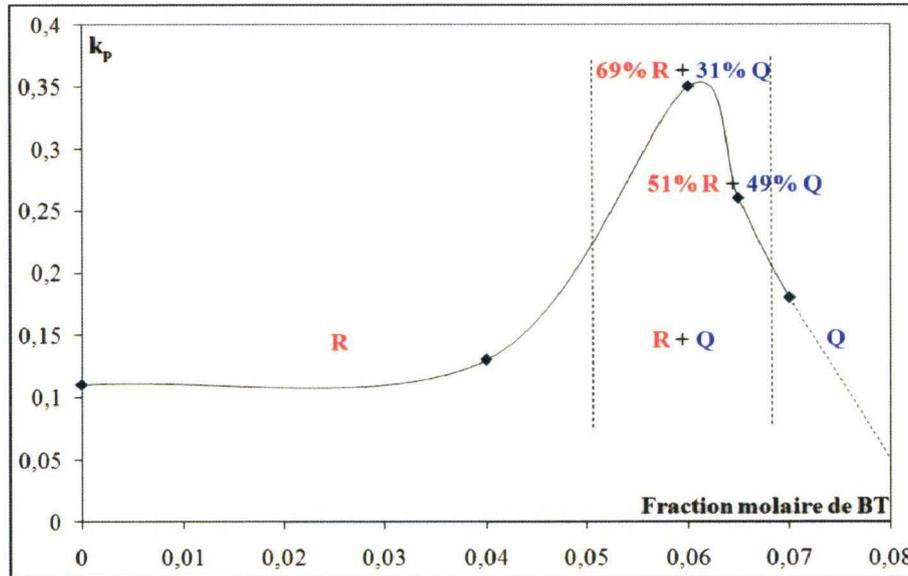


Figure III.7 : Evolution du  $k_p$  dans le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT en fonction de la fraction molaire de BT

Dans le cas du binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BT, les compositions présentant les meilleures propriétés électriques et piézoélectriques sont effectivement caractéristiques d'une structure cristalline mixte à la fois quadratique et rhomboédrique. Avec des valeurs de  $d_{33}$  respectivement égales à 170 et 147 pC/N, des valeurs de  $k_p$  respectivement égales 0,35 et

0,26, les compositions 0,94 BNT - 0,06 BT et 0,935 BNT - 0,065 BT apparaissent bien meilleures que leurs homologues quadratiques ou rhomboédriques.

Pour le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT, ce sont les compositions 0,84 BNT - 0,16 BKT et 0,80 BNT - 0,20 BKT qui présentent les meilleures propriétés. De la même manière que précédemment, les figures III.8 et III.9 montrent respectivement l'évolution du  $d_{33}$  et du  $k_p$  en fonction de la fraction molaire de BKT.

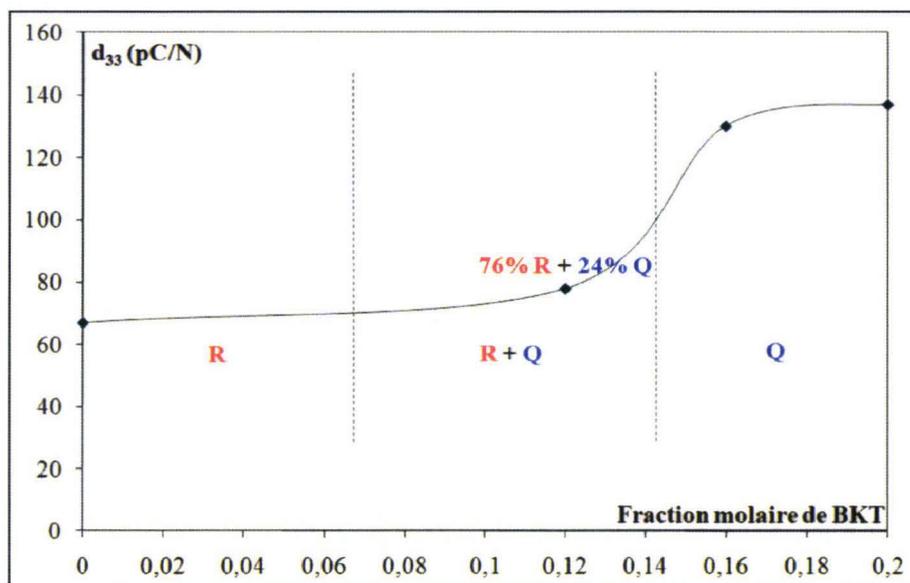


Figure III.8 : Evolution du  $d_{33}$  dans le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT en fonction de la fraction molaire de BKT

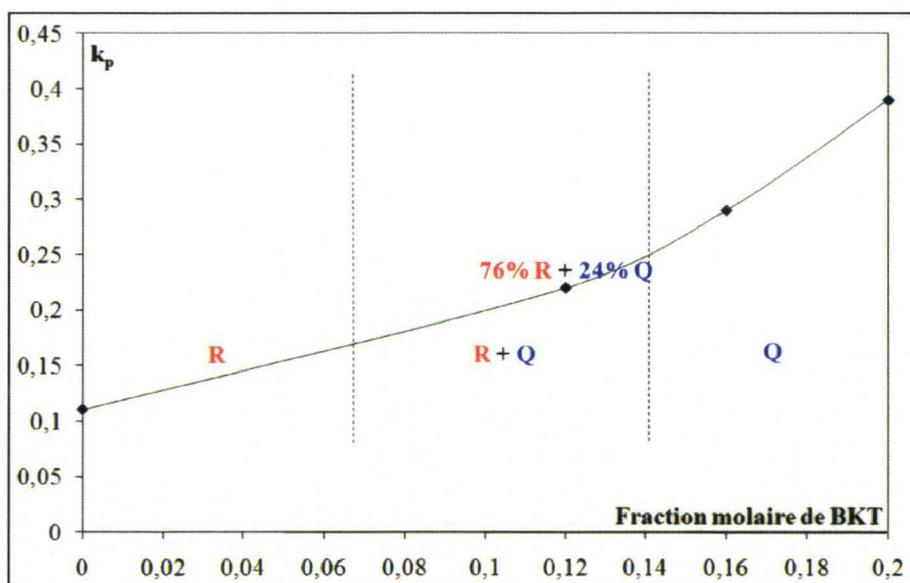


Figure III.9 : Evolution du  $k_p$  dans le binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT en fonction de la fraction molaire de BKT

Paradoxalement, dans le cas du binaire  $(1 - x)$  BNT -  $x$  BKT, ce sont les compositions purement quadratiques 0,84 BNT - 0,16 BKT et 0,80 BNT - 0,20 BKT qui présentent les

meilleures propriétés électriques et piézoélectriques avec des valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  respectivement égales à 130 pC/N, 137 pC/N, 0,29 et 0,39. Ces deux compositions sont en conséquence extrêmement proches de la zone morphotropique.

Pour le ternaire, la constante  $d_{33}$  varie entre 110 et 130 pC/N pour des compositions mixtes quadratique et rhomboédrique. A contrario, la composition de plus faible fraction molaire en BNT est purement quadratique et présente un  $d_{33}$  légèrement plus élevé (133 pC/N).

La figure III.10 montre le diagramme ternaire du système BNT - BT - BKT indexé par les couples  $d_{33} - k_p$  de chacune des compositions synthétisées au cours de ce travail.

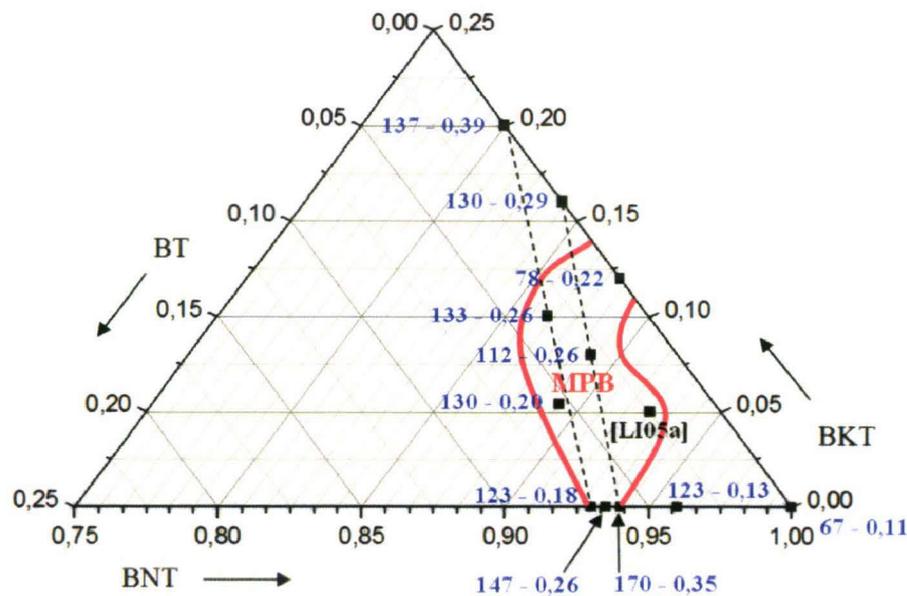


Figure III.10 : Diagramme de phase du système ternaire BNT - BT - BKT avec les couples  $d_{33} - k_p$  obtenus

### III. 5. Conclusion

Dans le cas idéal d'une transition du deuxième ordre, le morphotropisme résulte d'une hésitation entre deux voire parfois trois structures cristallines de même composition. Dans ce cas, la transition est purement displacive et cette hésitation cristallographique est caractérisée par une enthalpie libre très importante. Cette hésitation se fait entre plusieurs structures cristallographiques toutes piézoélectriques. Le caractère piézoélectrique est donc particulièrement exacerbé à cette transition.

Dans la réalité, on ne peut pas s'assurer de l'égale composition chimique des phases en équilibre à la frontière morphotropique. C'est d'ailleurs l'un des arguments avancé pour l'utilisation de la synthèse hydrothermale dans l'élaboration de ces matériaux. Une bonne synthèse sera avant tout celle qui permettra de s'assurer au plus fin de l'homogénéité chimique du matériau. Ainsi, il est bien connu que le frittage, en plus de la consolidation et de la densification, participe de façon notable au lissage chimique des hétérogénéités de composition qu'a pu laisser le procédé de synthèse.

Toute hétérogénéité conduit à une apparence de composition morphotropique mais ici avec des compositions différentes selon les phases cristallines. Chacune de ces phases est donc légèrement éloignée de la composition idéale morphotropique. Elles sont donc plus stables, leurs énergies libres sont plus faibles et leurs caractères piézoélectriques moins prononcés. On a donc l'apparence d'une composition morphotropique sur le diffractogramme rX mais finalement avec un comportement piézoélectrique moyen.

Toute la littérature peut être analysée à l'aune de ces remarques. Finalement, que sait-on de l'homogénéité chimique des matériaux préparés ? Ainsi, peut-être vaut-il mieux être très homogène, monophasé et très près de la transition que morphotropique et très hétérogène.

C'est ainsi que l'on peut expliquer les caractéristiques des compositions 0,84 BNT - 0,16 BKT et 0,80 BNT - 0,20 BKT purement quadratique.

Ainsi, le diagramme ternaire proposé est tributaire de la qualité des synthèses effectuées au cours de ce travail et il est probable que d'autres auteurs observeront de légères nuances. Finalement, le seul critère pertinent est le comportement piézoélectrique des matériaux réalisés.

# CHAPITRE IV : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE PARTIE II

## SYNTHÈSE PAR VOIE HYDROTHERMALE DU $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$

### IV. 1. Généralités sur la synthèse hydrothermale

#### IV. 1. 1. Historique

La synthèse hydrothermale fut développée à l'origine pour recréer les conditions géologiques de formation de minéraux cristallisés. Les travaux de Morey *et al.* [MOR53] exposent les théories fondamentales de cette synthèse et l'application de cette dernière à un grand nombre de système minéraux. Son domaine d'application s'est ensuite étendu à la réalisation de monocristaux, de poudres céramiques ou bien encore de couches minces. L'exemple type est sans nul doute la synthèse de l'alumine à partir de la bauxite en présence de soude connue sous le nom de procédé Bayer découvert en 1888. Depuis, cette technique a été appliquée à d'autres systèmes tels que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , PZT, PLZT, ...

#### IV. 1. 2. Propriétés physiques et chimiques de l'eau sous certaines conditions de température et de pression

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent aux températures et aux pressions supérieures à  $100^\circ\text{C}$  et 1 bar respectivement. Ces conditions permettent de modifier considérablement les processus chimiques en solution et favorisent par là même la formation de structures métastables et l'accélération des cinétiques de diverses réactions, telle que la transformation de solides en suspension.

Dans de telles conditions, les phases eau liquide et eau vapeur sont en général en équilibre. Cet équilibre, entraînant une modification significative des propriétés physiques et chimiques de l'eau, est régi par les trois grandeurs P, V et T qui forment ainsi le diagramme de phase proposé à la figure IV.1.

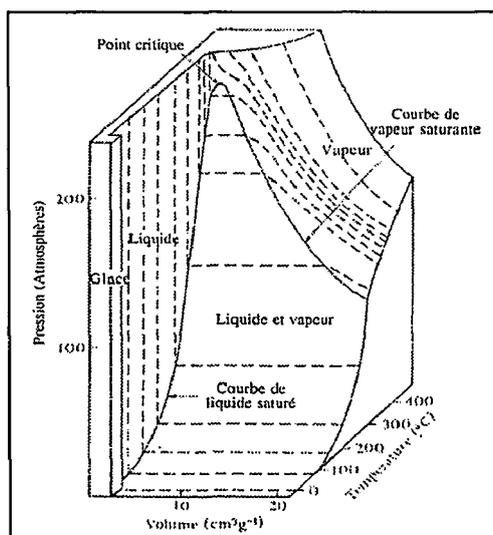


Figure IV.1 : Diagramme PVT de l'eau (d'après [SLA39])  
NB : les courbes hachurées sont des isothermes

Une projection de ce diagramme dans le plan (P,V) conduit aux courbes d'Andrews :  $P = f(V)_T$ , où V est le volume spécifique (figure IV.2). Le domaine hachuré représente le domaine d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse. Au-delà du point critique C, le fluide est dans un état supercritique ( $T_c = 374^\circ\text{C}$  ;  $P_c = 223 \text{ bar}$ ) qui est un état particulier de la matière où le fluide a un comportement intermédiaire entre le gaz et le liquide. Dans des conditions de synthèse hydrothermale, on se placera généralement en deçà de ce point.

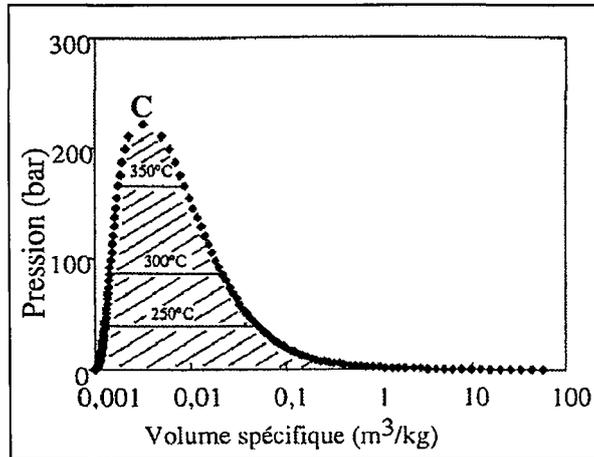


Figure IV.2 : Courbe d'Andrews  $P = f(V)_T$  (d'après [HAN90])

Dans le cas de synthèses hydrothermales effectuées en autoclave fermé et à pression autogène, la projection  $P = f(T)_V$  met davantage en évidence l'importance du taux de remplissage de ce dernier, c'est-à-dire le rapport entre le volume total de l'enceinte et le volume d'eau liquide introduit avant synthèse. Il s'agit des courbes de Kennedy *et al.* [KEN50], elles sont présentées à la figure IV.3.

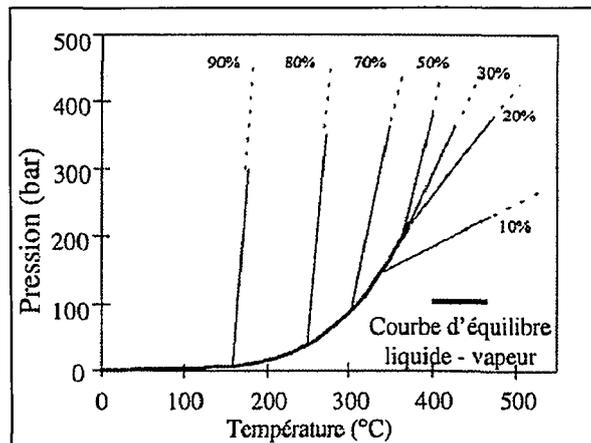


Figure IV.3 : Courbes de Kennedy *et al.* [KEN50]

Les droites de la figure IV.3 correspondent à l'effet de dilatation du volume mort de gaz (différence entre le volume total de l'enceinte et le volume d'eau introduit), en l'occurrence ici l'air. Pour des remplissages de l'ordre de 30 - 40% et des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ , l'influence du taux de remplissage sur la pression est relativement faible et cette dernière ne devrait pas dépasser les quelques bars. Par contre et pour un taux de

remplissage supérieur à 75%, la pression augmente très rapidement avec la température lorsque celle-ci atteint 250°C.

La viscosité de l'eau est également un paramètre qui dépend de la température et de la pression (figure IV.4). La forte chute de viscosité quand la température augmente entraîne une augmentation de la mobilité des espèces dissoutes favorisant ainsi leur transport et l'homogénéité du système.

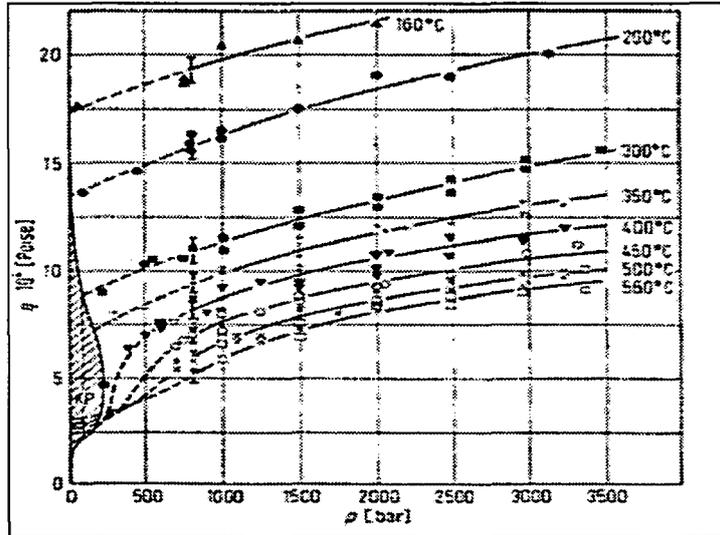


Figure IV.4 : Evolution de la viscosité en fonction de la pression pour différentes températures (d'après [DUD66])

Les propriétés chimiques de l'eau sont également modifiées, principalement la constante diélectrique et le produit ionique, ce qui a une influence sur la solubilité des électrolytes. La constante diélectrique de l'eau est une fonction décroissante de la température et croissante de la pression (figure IV.5).

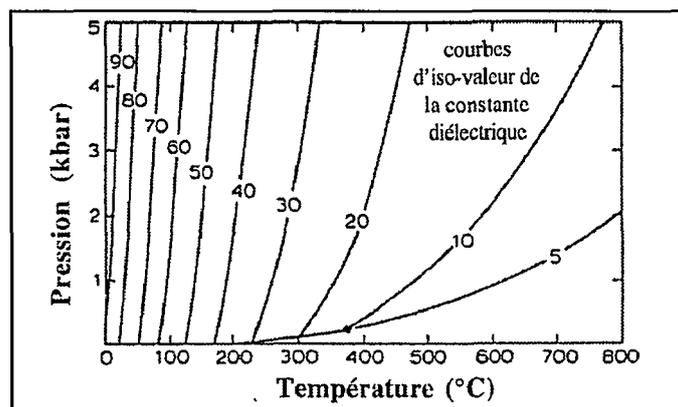


Figure IV.5 : Variation de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température et de la pression (d'après [SEW81])

Le premier effet est lié à l'augmentation de l'agitation thermique (désorganisation des chaînes polaires) tandis que le deuxième est lié à l'augmentation de la densité de l'eau, donc du nombre de dipôles par unité de volume.

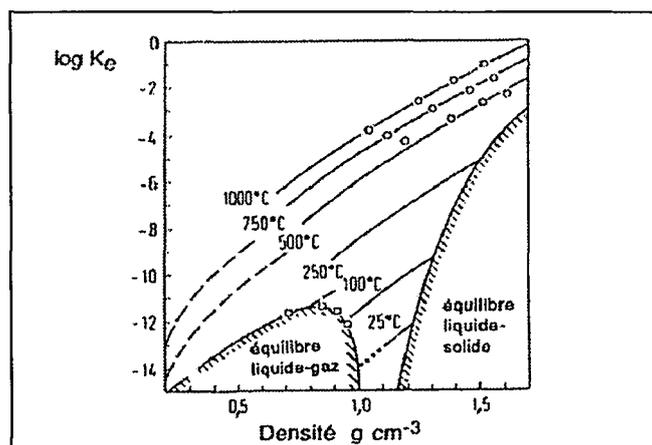


Figure IV.6 : Variation du produit ionique de l'eau en fonction de la densité pour différentes températures (d'après [HOL66])

Globalement, dans des conditions hydrothermales sous pression autogène, la constante diélectrique diminue quand la température augmente. Cela entraîne également une diminution du caractère dissociant de l'eau. Ainsi, des électrolytes totalement dissociés dans les conditions normales vont former préférentiellement des paires d'ions à plus haute température.

Le produit ionique de l'eau augmente fortement avec la température (figure IV.6), selon la relation :

$$\text{Log } K_e = -1,0 - \frac{3870}{T} + 10 \log \rho + \frac{7500}{T + 600} \rho \log \rho$$

où T est la température en Kelvin et  $\rho$  la masse volumique de l'eau en  $\text{g/cm}^3$ .

L'eau est donc plus dissociée dans des conditions hydrothermales que dans des conditions normales et son échelle d'acidité est réduite.

En conclusion et dans les conditions de synthèses qui ont été effectuées au cours de ce travail, c'est-à-dire une température en deçà de 300°C et un taux de remplissage de l'autoclave entre 30 et 40 %, les conditions hydrothermales ne seront pas sévères et les pressions attendues ne devraient pas dépasser quelques bars. Les facteurs prépondérants seront surtout l'abaissement de la viscosité, de la constante diélectrique et l'augmentation du produit ionique. Une viscosité plus faible favorise les propriétés de transport des ions, alors qu'un produit ionique élevé favorise par contre les réactions acido-basiques. Une constante diélectrique faible favorise l'association des ions et donc la formation de phases solides.

#### IV. 1. 3. Principe de la technique

La synthèse hydrothermale consiste ici en une thermolyse en milieu aqueux d'une solution plus ou moins claire de différents cations, de pH variable et pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Selon les conditions, cette thermolyse conduit à l'obtention d'oxydes mixtes plus ou moins cristallisés et très souvent, après une étape de séchage, complètement déshydroxylés. Les basses températures de synthèse et l'agitation thermique maintenues pendant le processus hydrothermal permettent l'obtention de poudres fines, pures, anhydres et désagglomérées. Cet ensemble de propriétés est spécifique à la synthèse

hydrothermale. Cette solution est obtenue, soit par dissolution de précurseurs solubles dans l'eau, soit par hydrolyse contrôlée d'organométalliques (alcoolates). Le milieu aqueux est maintenu liquide par la mise sous pression, généralement autogénérée, de l'autoclave fermé. On distingue deux mécanismes principaux de précipitation de l'oxyde : un mécanisme de dissolution - précipitation résultant d'une dissolution des cations puis de leur précipitation sous forme d'oxydes et un mécanisme de cristallisation in situ qui résulte d'un effondrement sur lui-même du précurseur oxo-hydroxylé résultant de l'hydrolyse et de la modification du pH. Au mécanisme de dissolution - précipitation peut s'ajouter un mécanisme de mûrissement d'Oswald. Par exemple, dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , il a été montré que celui-ci était légèrement soluble dans le milieu basique hydrothermal ([PIN99a] ; [PIN99b]). Cette solubilité partielle provoque donc le mûrissement des premières populations. Evidemment, le mécanisme réel résulte souvent d'une combinaison de tous ces mécanismes.

Les faibles températures de cette synthèse ainsi que les faibles concentrations des espèces réactives ( $< 1\text{M}$ ) ne permettent pas des mécanismes de transport sur de grandes distances. On obtient donc des poudres fines (de l'ordre du micron) et il devient très difficile d'obtenir des poudres très grossières.

## IV. 2. Synthèse hydrothermale de BNT

### IV. 2. 1. Approche thermodynamique

Il existe très peu de références concernant la synthèse hydrothermale du BNT. Lencka *et al.* [LEN00] sont les premiers à s'y intéresser et proposent le diagramme de stabilité théorique du système Na-Bi-Ti- $\text{H}_2\text{O}$  (figure IV.7) en se basant sur une approche thermodynamique par le calcul des enthalpies libres de réaction. Ce dernier suggère que la concentration en soude (jouant a priori le double rôle de base précipitante et de précurseur sodium) doit être comprise entre 4 et 14M pour l'obtention d'un BNT pur et monophasé.

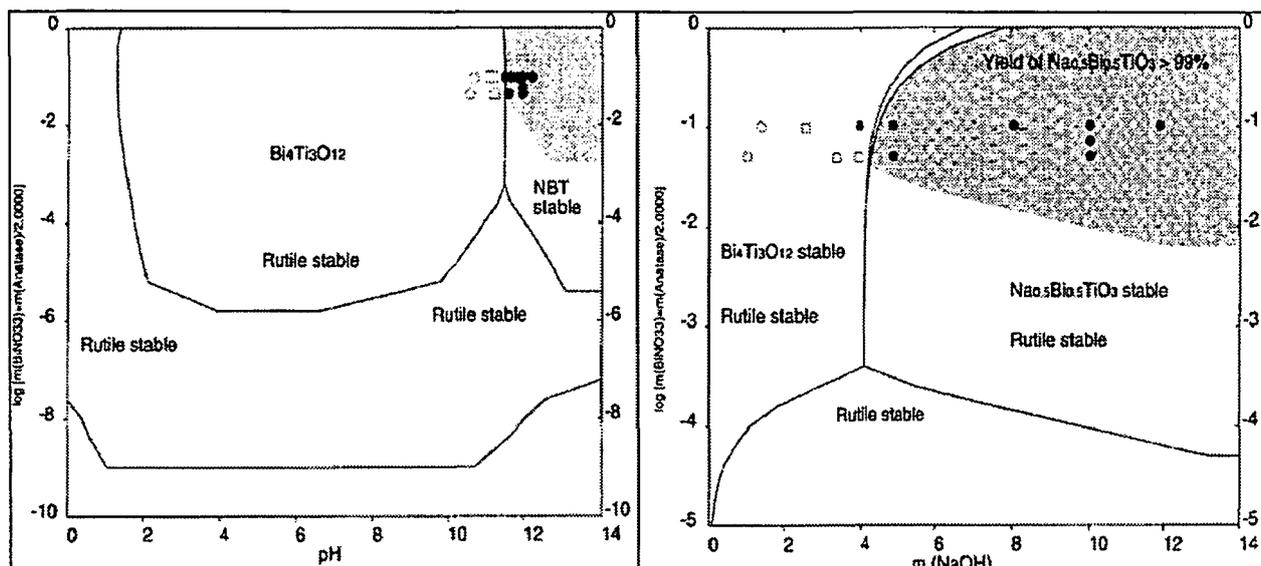


Figure IV.7 : Diagramme de phase du système Na-Bi-Ti- $\text{H}_2\text{O}$  à  $200^\circ\text{C}$  en fonction du pH (a) et de la concentration en soude notée  $m(\text{NaOH})$  (b) (d'après [LEN00])

NB : Les symboles  $\circ$ ,  $\square$  et  $\bullet$  représentent respectivement les systèmes  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{TiO}_2 + \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  obtenus expérimentalement

En effet, en deçà d'une très forte molarité en soude, des phases non sodées précipitent préférentiellement (rutile) et dans une moindre mesure, il faut un excès plus léger de bismuth pour stabiliser le titanate de bismuth préférentiellement au rutile. Il y a donc une fonction de partage défavorable à la précipitation de BNT.

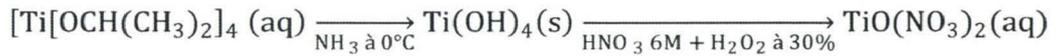
Le fait remarquable de cette étude thermodynamique est l'extrême difficulté d'intégration du sodium à la structure pérovskite. Cette particularité avait été utilisée positivement pour la synthèse de structures pérovskites au plomb, le minéralisant utilisé étant le plus souvent la potasse. Même à des concentrations relativement élevées (1 à 2M), aucune intégration de la potasse n'est prédite thermodynamiquement et n'est observée expérimentalement dans la structure pérovskite : seul  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{TiO}_3$  apparaît. Pour le BNT, l'intégration très difficile du cation monovalent, qui conduit à de très forts excès de soude, pourra constituer à terme un handicap à cette synthèse : il faudra réaliser des lavages importants pour éliminer ces excès de soude après synthèse.

#### IV. 2. 2. Approche expérimentale

Lencka *et al.* [LEN00] réalisent ainsi une étude expérimentale de la synthèse hydrothermale du BNT. Toutes les synthèses sont réalisées au sein d'un autoclave pourvu d'un seau en téflon de capacité 110 ml, les précurseurs Bi et Ti utilisés étant respectivement le nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  pour un ratio Bi/Ti égal à 0,5 et une concentration finale en bismuth variant entre 0,05 et 0,1M. Avant traitement hydrothermal, les précurseurs  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  sont mélangés intimement dans 50ml de soude de concentration comprise entre 1 et 12M. Les paramètres variables sont le temps et la température de synthèse, la concentration en bismuth, les conditions d'agitation en autoclave (avec ou sans) et bien évidemment la concentration en soude. Après synthèse, les poudres sont filtrées à 0,22  $\mu\text{m}$ , lavées avec 1L d'eau distillée puis séchées une nuit entière à 60°C.

Pour une température en réacteur de 200°C et une concentration en bismuth comprise entre 0,05 et 0,1M, il semblerait qu'un BNT pur et monophasé soit obtenu pour une concentration minimale en soude de 4M, le temps nécessaire à cette obtention dépendant des conditions d'agitation : respectivement 8 heures sans agitation et 24 heures avec agitation, corroborant ainsi leurs prédictions thermodynamiques (figure IV.7). Néanmoins, aucun diffractogramme rX n'est proposé et le taux de cristallisation de ces synthèses n'est pas mentionné.

L'expérience acquise au laboratoire sur la synthèse hydrothermale (PZT et  $\text{BaTiO}_3$ ) a montré qu'il est préférable dans le cadre de ces synthèses de partir d'une solution parfaitement homogène avant d'effectuer le traitement hydrothermal. Ainsi le précurseur liquide du titane pourrait être l'alcoolate. Subsiste néanmoins le problème de la difficile solubilité du nitrate de bismuth, seul sel à disposition pour une synthèse hydrothermale de BNT et qui semble n'être soluble qu'en milieu acide très concentré. Pookmanee *et al.* [POO04] ont travaillé sur la synthèse hydrothermale du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  que Lencka *et al.* [LEN00] ont par ailleurs obtenu pour des concentrations en soude inférieures à 4M. En partant du nitrate de bismuth pentahydraté et de l'isopropanoate de titane  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  pour un rapport molaire Bi/Ti = 4/3, ils proposent l'élaboration d'un précurseur aqueux issu du mélange de deux solutions : la première est obtenue par dissolution du nitrate de bismuth à l'acide nitrique 6M, la seconde par des traitements successifs à l'ammoniac puis à l'acide nitrique de l'alcoolate de titane, le mécanisme proposé se présente comme suit :



Ces deux solutions sont mélangées sous agitation dans un bain thermostaté à 80°C durant 10 minutes, le traitement hydrothermal qui s'en suit se faisant en présence d'une soude très concentrée (12M) et à 150°C pour différents temps de synthèse (5, 10 et 15 heures). Les poudres ainsi obtenues sont filtrées, lavées à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH final de 7 puis séchées à 100°C durant 5 heures.

La figure IV.8 récapitule les diffractogrammes rX des poudres ainsi obtenues. Bien que ces poudres aient un état de cristallisation partiel avec une légère amélioration pour des temps de synthèse plus longs (seuls quelques pics sont détectés et plus particulièrement celui du plan (1 7 1) à  $2\theta = 30,056^\circ$ ), l'idée d'une mise en solution du nitrate de bismuth par l'acide nitrique pour la préparation de notre précurseur ne peut être écartée et doit être étudiée, le but étant de préparer une solution claire de bismuth et de titane avant le traitement hydrothermal.

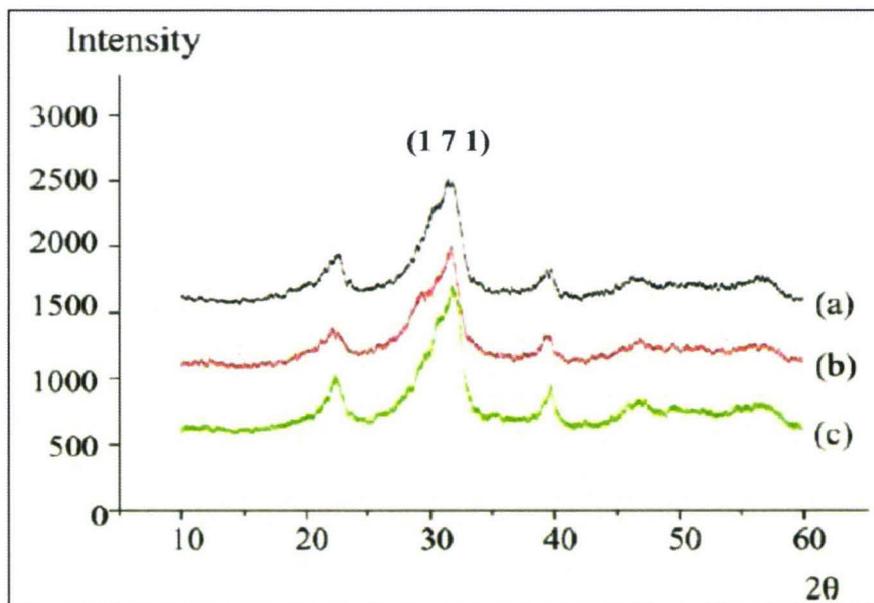


Figure IV.8 : Diffractogrammes rX des poudres  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  obtenues après traitement hydrothermal à 150°C pendant 5 heures (a), 10 heures (b) & 15 heures (c) (d'après [POO04])

Une autre possibilité serait de s'épargner cette difficile solubilisation du nitrate de bismuth en partant de l'hypothèse que les conditions hydrothermales de synthèse seront suffisamment agressives pour le dissoudre complètement. Jing *et al.* [JIN03] ont justement mis au point un protocole consistant en un mélange *tel quel* des deux précurseurs  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (solide) et  $\text{Ti}[\text{OC}_4\text{H}_9]_4$  (liquide) dans de l'eau distillée. Après ajout d'une solution sodique de concentration donnée au précédent mélange, une thermolyse du gel ainsi obtenu est réalisée au sein d'un réacteur en téflon dans diverses conditions. S'en suivent les opérations usuelles de filtration, lavage (à l'eau distillée) et séchage.

Avec une concentration en bismuth de 0,1M pour un ratio Bi/Ti de 0,5 et une concentration en soude variant entre 0,5 et 14M, plusieurs synthèses ont été réalisées à différentes températures pour différents temps. Le tableau IV.1 récapitule les conditions exactes de ces synthèses.

Starting materials		NaOH (M)	Time (h)	Temperature (°C)	Crystal structure
Ti	Bi				
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,5	24	160	Amorphous
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	14,0	24	160	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	1,5	160	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BNT <sup>a</sup>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	3	160	BNT, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	6	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	12	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	100	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	120	BNT, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,0	24	180–220	BNT, Bi <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Small part.  
<sup>b</sup> Trace of.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des synthèses réalisées (d’après [JIN03])

D’après ces résultats, il est clair qu’en partant d’un mélange tel quel et brutal des différents réactifs, seules les synthèses à concentration en soude comprise entre 2 et 12M pour des températures de travail de 160°C et pour des temps compris entre 6 et 24 heures semblent permettre la précipitation d’un BNT monophasé. La figure IV.9 présente les diffractogrammes rX obtenus sur les poudres synthétisées dans les conditions précédemment citées.

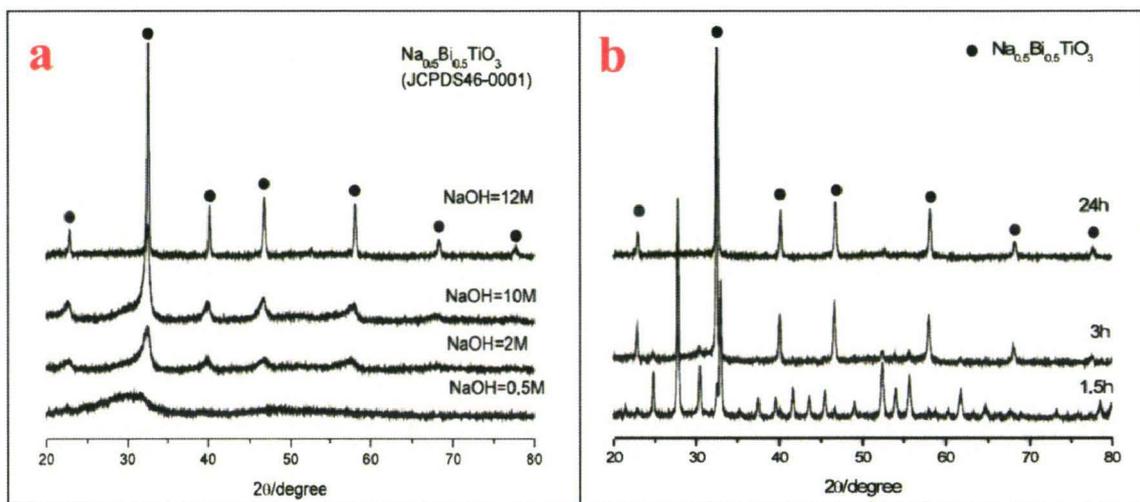


Figure IV.9 : Diffractogrammes rX des poudres BNT obtenues à 160°C et 24 heures pour différentes concentrations en soude (a) & à 160°C et 12M de soude pour différents temps (b) (d’après [JIN03])

A une température de 160°C, un compromis concentration en soude - temps de synthèse semble inévitable. En effet pour un temps de 24 heures, seule une concentration en soude de 12M permet l’obtention d’un diffractogramme rX bien défini, tous les pics sont indexés et laisse supposer un taux de cristallisation correct mais néanmoins non précisé (figure IV.9.a). Pour des temps de synthèse plus courts (de 1,5 heures à 3 heures) et en se fixant toujours à 12M de soude, plusieurs phases secondaires sont observées : une phase Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la proportion est d’autant plus élevée que le temps de synthèse devient faible (tableau IV.1 en rouge) et plus particulièrement une phase Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> détectée aux rayons X pour un temps de 1,5 heures (figure IV.9.b).

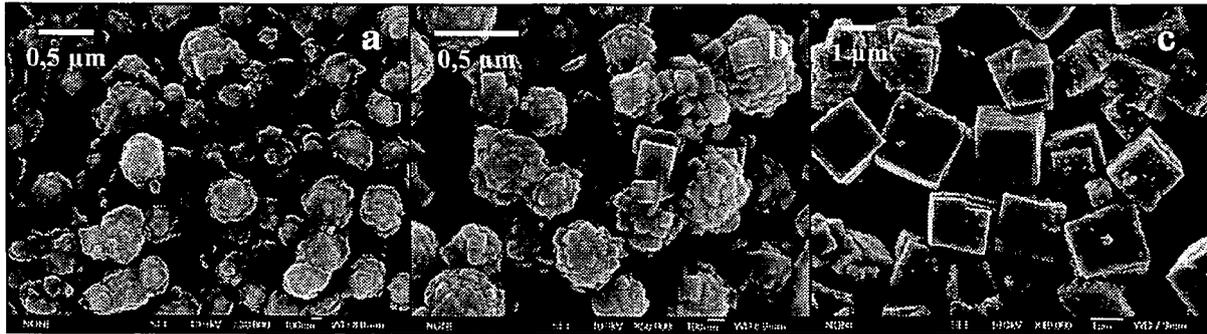


Figure IV.10 : Micrographies MEB des poudres BNT obtenues pour une température de 160°C, un temps de 24h & [NaOH] = 6M (a), 10M (b), 12M (c) (d'après [JIN03])

Les micrographies présentées à la figure IV.10 montre qu'à faible concentration de soude, la nucléation est multiple et conduit à la création de grains multigermes de morphologie macroscopiquement sphérique. Lorsque la concentration en soude augmente, la nucléation secondaire est fortement atténuée. A 12M, la précipitation est réalisée par une seule salve de nucléation et conduit à l'obtention d'une population relativement monodisperse de grains parfaitement facettés. Ils deviennent donc insolubles dans le milieu hydrothermal.

#### IV. 2. 3. Conclusion

L'aspect remarquable de cette étude est l'importance capitale de la température de synthèse : à 160°C les conditions optimales sont a priori une concentration en soude de 12M et un temps de synthèse de 24 heures mais qu'en est-il pour des températures plus faibles ou a contrario plus élevées ? Dans des conditions similaires de concentration en soude (12M) et de temps (24 heures), des synthèses à 120°C et 180 - 220°C sont réalisées. Seul le tableau IV.1 surligné en bleu renseigne sur le résultat de ces synthèses et à 120°C une phase secondaire de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bien qu'infime est observée tandis qu'à 180 - 220°C une faible quantité du précurseur bismuth se retrouve à l'état de métal élémentaire.

Les conditions optimales de synthèse seraient donc d'après Jing *et al.* [JIN03] une concentration en soude de 12M, une température en réacteur de 160°C et un temps de travail de 24 heures.

# CHAPITRE V : SYNTHÈSE HYDROTHERMALE ET CARACTÉRISATIONS DU $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$

## V. 1. Introduction

Dans le cas des pérovskites PZT ou  $\text{BaTiO}_3$ , l'utilisation d'alcoolates de titane et de zirconium a fait l'objet de nombreux travaux au sein du laboratoire ([TRA99] ; [PIN99a] ; [PIN99b] ; [TRA00] ; [TEX04]), en partie exploités dans cette étude. Cette technique présente de nombreux avantages reconnus tels que la réduction des températures et des temps de synthèse, l'obtention de poudres cristallisées, sans agglomérat, de distributions granulométriques souvent étroites, de grande pureté et d'homogénéité chimique améliorée. Les opérations de broyage, longues, potentiellement polluantes et nécessaires après synthèse de poudres par voie solide sont ainsi évitées.

Dans ce cinquième chapitre sont exposées les diverses démarches expérimentales adoptées pour la synthèse hydrothermale de poudres de BNT. Les difficultés rencontrées dans ces divers protocoles y sont expliquées et plus particulièrement comment ces dernières ont pu être contournées.

Quatre techniques d'élaboration des précurseurs Ti-Bi sont utilisées. L'approche consistant en une dissolution préalable du nitrate de bismuth pentahydraté et du séchage intermédiaire du précurseur Bi-Ti obtenu sera notée  $\text{S}_{\text{Bi+Ti}}$ . Les hydrolyses standard et lente seront appelées respectivement  $\text{H}_\text{S}$  et  $\text{H}_\text{L}$ . L'hydrolyse lente finalisée par un mélange eau/isopropanol sera nommée  $\text{H}_{\text{LF}}$ . Enfin, l'hydrolyse lente finalisée par un mélange eau/isopropanol suivie d'une distillation sous vide de l'isopropanol sera notée  $\text{H}_{\text{LFD}}$ .

La température, le temps de synthèse et la concentration en soude retenus seront dénommés par leurs valeurs respectives.

Plusieurs types de lavage des poudres sont également utilisés. Les lavages à l'eau et à l'acide acétique 30% seront appelés respectivement  $\text{L}_{\text{eau}}$  et  $\text{L}_{\text{aa}30\%}$ . Le lavage à l'acide chlorhydrique sera noté  $\text{L}_{\text{HCl}n\text{M}}$  où nM représente la molarité avec  $n = \{1 ; 2 ; 4\}$ .

A titre d'exemple, une poudre obtenue par hydrolyse standard préalable des précurseurs, synthétisée à 160°C durant 3 heures avec une concentration en soude de 12M et lavée à l'eau distillée sera appelée  $\text{H}_\text{S}$ -160-3-12- $\text{L}_{\text{eau}}$ .

La nomenclature précédente sera éventuellement suivie de **R** et de **B** dans le cas respectivement d'une calcination à 700°C durant 4 heures et d'un broyage au planétaire des poudres.

L'appellation des céramiques reprendra la dénomination des poudres correspondantes suivie de /F « température » et de / $\text{P}_n$  (avec  $n = \{1 ; 2\}$ ) dans le cas respectivement du frittage des poudres (le temps étant maintenu constant et égal à 4 heures) et d'un polissage des céramiques. Le polissage  $\text{P}_1$  se fait au papier SiC 2400 à 300 trs/min pendant 1 heure à 30N et sous eau après enrobage en résine de l'échantillon. S'il est complété par un polissage de 10 minutes à la pâte de diamant 9, 6, 3 et enfin 1  $\mu\text{m}$ , il sera noté  $\text{P}_2$ .

Si la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  de l'exemple précédent est recuite, broyée puis densifiée à  $1150^\circ\text{C}$ , la céramique ainsi obtenue après polissage  $\text{P}_1$  sera notée  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau-R-B/F1150/P}_1}$ .

Pour plus de clarté, la figure V.1 récapitule les étapes générales de préparation des poudres et des céramiques en reprenant la nomenclature utilisée pour leur appellation.

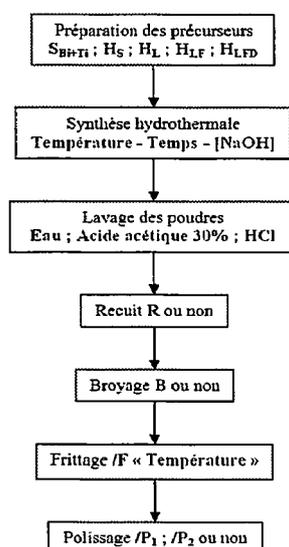


Figure V.1 : Etapes générales de préparation des poudres et des céramiques

## V. 2. Préparation d'un précurseur Bi - Ti homogène

### V. 2. 1. Vers un premier protocole

Cette première approche consiste à obtenir une solution claire de titane et de bismuth en s'inspirant directement du protocole de synthèse du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  mis au point par Pookmanee *et al.* [POO04] qui a été exposé au chapitre précédent. Le réacteur utilisé pour ces travaux est équipé d'un seau en zirconium (cf. Annexe I) ce qui permet d'envisager des températures de travail beaucoup plus élevées que celles précisées dans les travaux de Jing *et al.* [JING03] étudiés également au chapitre précédent. L'objectif est ici l'amélioration de l'état de cristallisation des poudres.

La figure V.2 récapitule les différentes étapes à l'élaboration de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi+Ti-265-2-12-L}_{\text{eau}}}$ . En partant sur une production théorique de 10g de BNT (masse molaire = 211,86 g/mol), pour un rapport atomique Bi/Ti = 0,5 et en tenant compte des impuretés respectives du  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (cf. Annexe I), cette première approche consiste en la dissolution préalable de 11,68g de nitrate de bismuth pentahydraté dans 100 ml d'acide nitrique à 65% dans l'eau distillée puis d'un ajout au goutte à goutte à  $0^\circ\text{C}$  d'une solution de 13,83g de tétraisopropanoate de titane dilué dans 100 ml d'isopropanol. En fin d'ajout, l'acide nitrique résiduel est neutralisé par 10g de soude dilué dans un minimum d'eau distillée. Le précurseur  $\text{S}_{\text{Bi+Ti}}$  ainsi obtenu est filtré puis séché à  $100^\circ\text{C}$  une nuit entière. Une solution sodique 12M de 1L est ajoutée au précurseur préalablement préparé et séché, le traitement hydrothermal qui s'en suit se fait à  $265^\circ\text{C}$  pour un temps de 2 heures sous une agitation de 300-350 tours/min. Après filtration de la solution, la poudre ainsi récupérée est lavée à l'eau distillée puis séchée à  $100^\circ\text{C}$  une nuit entière.

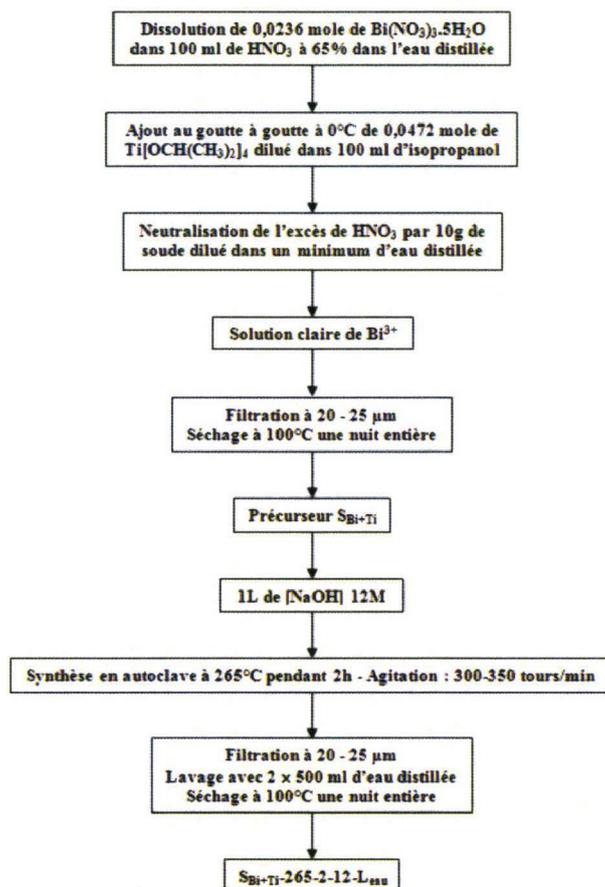


Figure V.2 : Protocole de synthèse hydrothermale de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi}+\text{Ti}}-265-2-12-L_{\text{eau}}$

La figure V.3 présente le diffractogramme rX de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi}+\text{Ti}}-265-2-12-L_{\text{eau}}$  ainsi obtenue et son indexation par rapport aux fiches ICDD n°36-0340 du BNT et n°44-1246 du Bi.

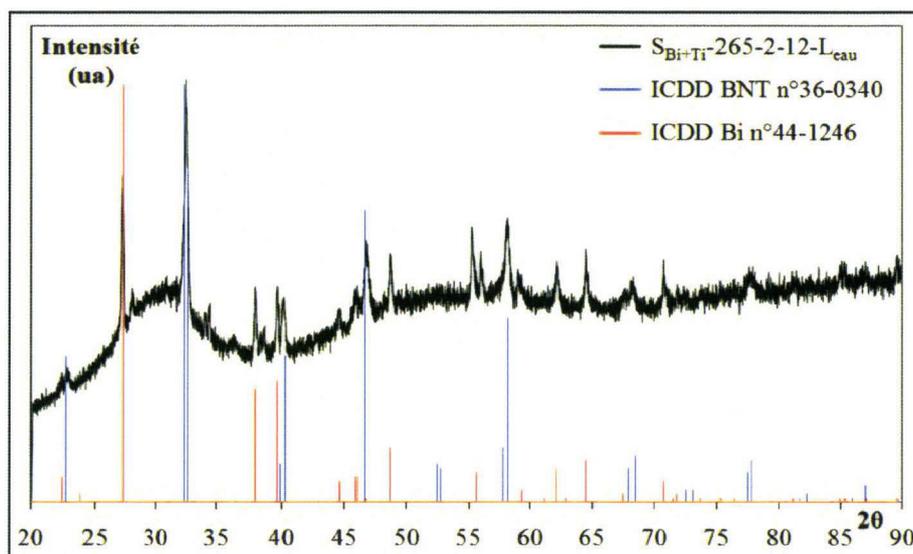


Figure V.3 : Diffractogramme rX de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi}+\text{Ti}}-265-2-12-L_{\text{eau}}$  indexé par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT & n°44-1246 du Bi

L'état de cristallisation de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi+Ti-265-2-12-L}_{\text{eau}}}$  est partiel, tous les pics caractéristiques de la phase BNT sont indexés mais la présence d'un fond continu laisse suggérer une part d'amorphe non négligeable malgré une température de synthèse de 265°C. De plus une partie du précurseur bismuth n'a pas intégré la structure pérovskite et une phase secondaire du métal résiduel (que l'on peut supposer non négligeable puisque détectée au rX) est également observée. Bien que l'approche expérimentale soit complètement différente de celle présentée ici, ce résultat n'est pas sans rappeler les premières observations de Jing *et al.* [JIN03] concernant la présence de ce bismuth métallique dès 180°C pour des temps de synthèse de 24 heures avec une concentration en soude de 12M.

### V. 2. 2. Analyse et conclusion

L'élaboration d'un précurseur homogène à la synthèse hydrothermale du BNT sous-entend la dissolution en milieu très acide du nitrate de bismuth. Dans ces conditions et malgré une température de 265°C deux constats peuvent être faits : le premier est qu'indéniablement l'état de cristallisation est totalement insatisfaisant (la poudre est donc inexploitable en l'état), deuxièmement il semblerait qu'une proportion non négligeable du précurseur bismuth cristallise indépendamment de la structure pérovskite sous sa forme métallique sans que nous puissions en expliquer la ou les raisons. La réalisation d'une solution acide claire de bismuth avant ajout du précurseur de titane n'est donc pas la condition suffisante pour s'assurer de son intégration au réseau pérovskite. La question est donc de savoir à quel moment du protocole il y a séparation irréversible entre le bismuth (quelle que soit sa forme) et le futur réseau pérovskite. Il serait donc intéressant de revenir sur le protocole mis au point par Jing *et al.* [JIN03] qui n'impose pas de dissolution préalable du sel de bismuth. L'étape suivante se propose d'investiguer la voie de Jing *et al.* [JIN03] mais avec des conditions de synthèse plus sévères (ici 265°C) en gardant toujours à l'esprit qu'une température plus élevée peut améliorer l'état de cristallisation des poudres.

## V. 3. Préparation du précurseur Bi - Ti par un mélange hétérogène

### V. 3. 1. Premiers essais à 265°C

Le protocole mis au point par Jing *et al.* [JIN03] consiste à mélanger les précurseurs de bismuth et de titane sans mise en solution préalable du nitrate de bismuth pentahydraté puis d'y ajouter la solution de soude. Cette « hydrolyse standard » des précurseurs en milieu hétérogène sera noter  $\text{H}_S$ . Sachant que Jing *et al.* [JIN03] se sont limités à une température maximale de 220°C et afin d'étudier l'influence de la concentration en soude pour une température de synthèse plus élevée, deux essais à 265°C pendant 2 heures sont réalisés pour  $[\text{NaOH}] = 10$  et 12M, les masses en précurseurs étant les mêmes que celles utilisées pour la synthèse de la poudre  $\text{S}_{\text{Bi+Ti-265-2-12-L}_{\text{eau}}}$ . La figure V.4 résume le protocole adopté pour les synthèses des poudres  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$ .

La figure V.5 présente les diffractogrammes rX des poudres  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$  indexés par la fiche ICDD n°36-0340 du BNT.

On observe la présence exclusive des pics caractéristiques de la phase BNT. Aucune phase secondaire n'est observée dans la limite de sensibilité de détection de diffraction des rayons X. Jing *et al.* [JIN03] ont montré que pour une température de synthèse de 160°C la concentration en soude a une importance capitale sur l'état de cristallisation des poudres. Il

semblerait qu'il en soit de même à 265°C : la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$  se distingue par des pics plus intenses et mieux définis suggérant un meilleur état de cristallisation.

Plus particulièrement, les plans (1 1 3), (2 2 1) et (0 4 2) sont détectables sur la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$  et non sur la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$ .

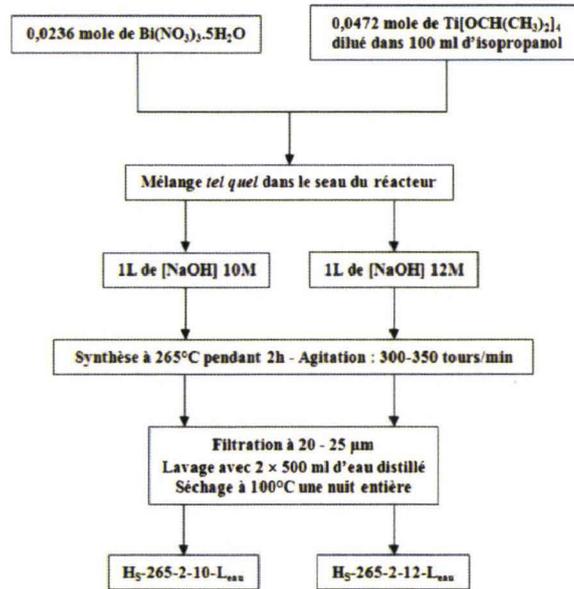


Figure V.4 : Protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$

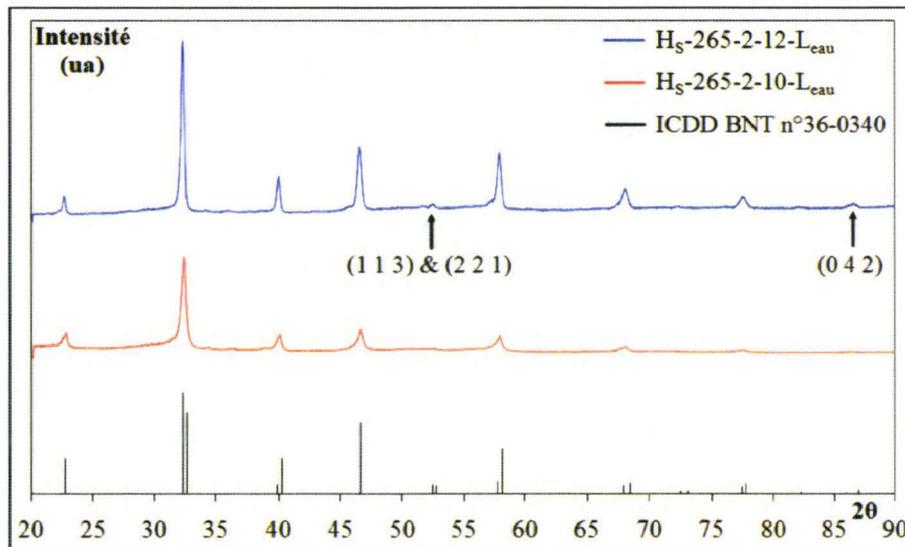


Figure V.5 : Diffractogrammes  $rX$  de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $265\text{-2-10-}H_S\text{-L}_{\text{eau}}$  &  $265\text{-2-12-}H_S\text{-L}_{\text{eau}}$

Les valeurs de surfaces spécifiques présentées au tableau V.1 confirment par ailleurs cette hypothèse ( $6,53 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$  contre  $13,88 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$ ). Le taux de cristallisation des poudres, correspondant au rapport entre la masse volumique expérimentale (mesurée par pycnométrie à hélium) et la valeur théorique

( $5,99 \text{ g/cm}^3$  d'après la fiche ICDD n°36-0340 du BNT), peut être défini comme étant le taux de précipitation de la phase désirée, c'est-à-dire la proportion de matière se trouvant dans l'état cristallin, et renseigne en conséquence sur la qualité de la synthèse hydrothermale. L'apparente contradiction des valeurs de taux de cristallisation des poudres  $H_S-265-2-10-L_{eau}$  et  $H_S-265-2-12-L_{eau}$  proposées au tableau V.1 sera expliquée un peu plus loin.

Poudres	Surface Spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	Taux de cristallisation (%)
$H_S-265-2-10-L_{eau}$	13,88	5,51	92
$H_S-265-2-12-L_{eau}$	6,53	5,22	87

Tableau V.1 : Surfaces spécifiques, masses volumiques et taux de cristallisation des poudres  $H_S-265-2-10-L_{eau}$  &  $H_S-265-2-12-L_{eau}$

Il est remarquable de constater que dans des conditions de mélange hétérogène des précurseurs et malgré une température et un temps de travail similaires au protocole de synthèse de la poudre  $S_{Bi+Ti}-265-2-12-L_{eau}$  (basé sur la dissolution préalable du précurseur bismuth), aucune phase secondaire du bismuth métallique n'est détectée. Jing *et al.* [JIN03] ont néanmoins remarqué la présence de bismuth métallique pour des températures de synthèse voisines mais pour des temps beaucoup plus longs.

Les micrographies MEB des poudres  $H_S-265-2-10-L_{eau}$  et  $H_S-265-2-12-L_{eau}$  sont présentées à la figure V.6.

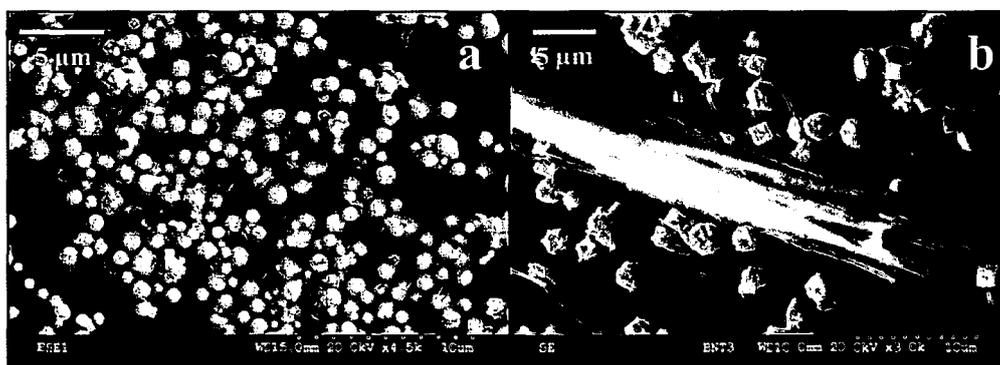


Figure V.6 : Micrographies MEB des poudres  $H_S-265-2-10-L_{eau}$  (a) &  $H_S-265-2-12-L_{eau}$  (b)

Pour une concentration en soude de 10M, les grains sont microniques, plutôt sphériques et leur facettage est inexistant. Entre ces grains quelques amas de gel peu denses sont détectés. On observe également quelques grains aciculaires. Pour une concentration en soude de 12M, le nombre de ces grains aciculaires augmente, les grains ont une taille moyenne légèrement plus élevée et certains se distinguent par une morphologie parfaitement cubique. Le taux de nucléation est plus faible, ce qui conduit à la précipitation de grains moins nombreux, plus grossiers. Par ailleurs, le facettage est amélioré. On remarque toutefois la coexistence de grains bien facettés avec des grains présentant une morphologie en « choux fleurs » traduisant un mécanisme de nucléation secondaire sur des germes préexistants. Des zones non cristallisées perdurent traduisant une réaction non totale. Il y a donc dans cette précipitation concurrence entre un mécanisme de nucléation - agrégation progressif qui conduit à la création d'une poudre polydisperse avec une morphologie en « choux fleurs » et un mécanisme de nucléation brutal, unique, qui conduit à l'obtention d'une population monodisperse de grains facettés. On peut donc imaginer que le précurseur gélifié n'est pas

homogène en réactivité. Pour un taux relativement faible de minéralisant, cette hétérogénéité conduit à une précipitation progressive de grains. Par contre, pour de forts taux de minéralisant, cette hétérogénéité initiale devient alors négligeable et la précipitation se fait de façon séquentielle en une seule salve de nucléation.

Dans des conditions de synthèse similaires mais pour des températures inférieures, *Jing et al.* [JIN03] ne mentionnent pas l'existence de ces grains aciculaires. Une température de synthèse de 265°C semble donc favoriser l'apparition de ces derniers dont le nombre augmente avec la concentration en soude. La formation de ces grains aciculaires a par contre été observée par *Kasuga et al.* [KAS06] qui ont synthétisé des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par un traitement hydrothermal du  $\text{TiO}_2$  rutile en milieu fortement alcalin. En partant de 12g de  $\text{TiO}_2$  rutile nanométrique (0,15 mole) et avec une concentration en soude de 10M, ces nanotubes sont synthétisés par traitement hydrothermal à 110°C pendant 20 heures. Au cours de ce traitement, les liaisons  $\text{Ti} - \text{O}$  se brisent et se forment alors arbitrairement de nouvelles liaisons de type  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Na}$  et  $\text{Ti} - \text{OH}$  expliquant ainsi la présence d'ions  $\text{Na}^+$  à l'intérieur même de ces nanotubes.

Les figures V.7 et V.8 montrent respectivement une cartographie X-EDS des grains aciculaires et des grains cubiques observés sur la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$ .

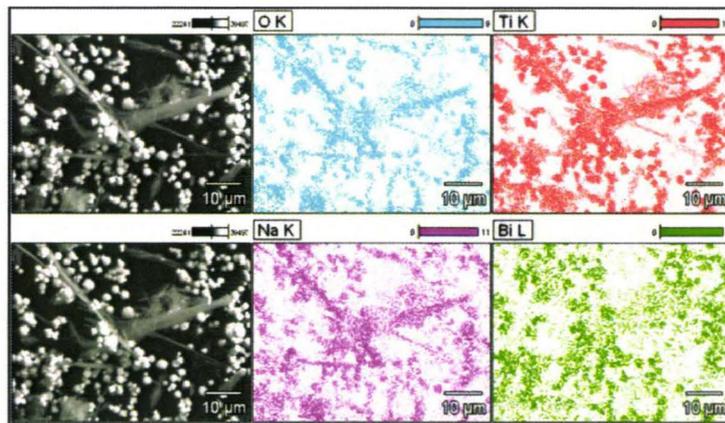


Figure V.7 : Cartographie X-EDS des grains aciculaires observés sur la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$

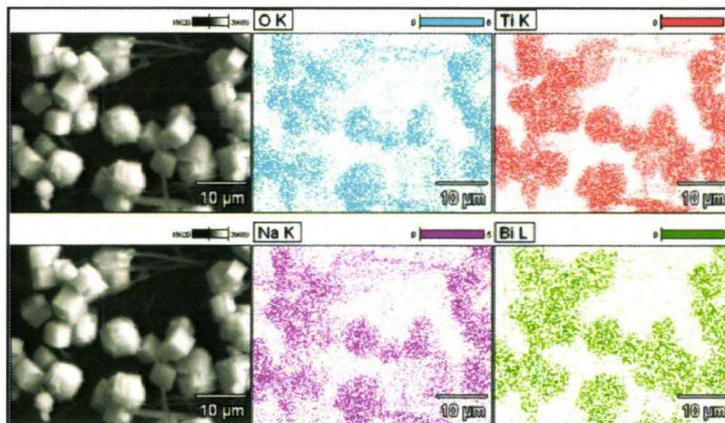


Figure V.8 : Cartographie X-EDS des grains cubiques observés sur la poudre  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$

Tous les éléments constitutifs du système BNT sont présents au sein des grains cubiques. Par ailleurs l'analyse X-EDS proposée au tableau V.2 des grains sphériques et cubiques observés respectivement sur les poudres  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$  confirme ces observations.

Analyses X-EDS	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
Grains sphériques observés sur la poudre $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
Grains cubiques observés sur la poudre $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$

Tableau V.2 : Analyses X-EDS des poudres  $\text{H}_S\text{-265-2-10-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-265-2-12-L}_{\text{eau}}$

A contrario seuls le titane, l'oxygène et le sodium apparaissent dans ces grains aciculaires confortant ainsi les premières observations de Kasuga *et al.* [KAS06]. Il est important de rappeler qu'aucune phase secondaire n'est observée sur les diffractogrammes rX présentés à la figure V.5 et laisse supposer que ces nanotubes ne précipitent qu'en quantité très limitée et/ou sont amorphes et peu denses. L'apparente contradiction des valeurs de taux de cristallisation présentées au tableau V.1 peut alors s'expliquer comme suit : en partant de l'hypothèse que ces nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ont une masse volumique nettement inférieure à celle de BNT et sachant qu'ils coexistent en plus grand nombre pour des concentrations en soude plus élevées, la diminution de la masse volumique résultante imputable à la loi des mélanges devient parfaitement évidente.

### V. 3. 2. Conclusion

Dans ces conditions de concentration en soude, de température et de temps de synthèse, l'approche consistant à mélanger directement les précurseurs bismuth et titane sans passer par une mise en solution préalable semble la seule voie possible à l'élaboration d'un BNT par voie hydrothermale sans précipitation séparée de bismuth métallique. Dans le cadre d'une synthèse hydrothermale, des températures de travail plus élevées permettent dans la plupart des cas l'obtention d'un meilleur état de cristallisation. A  $265^\circ\text{C}$ , la forte molarité en soude indispensable à la précipitation du BNT conduit à la précipitation de nanotubes dont la présence peut s'avérer gênante dans le cadre d'une étude de comportement au frittage. Travailler à plus basse température et éviter ainsi la formation de ces nanotubes semble donc préférable.

Jing *et al.* [JIN03] ont centré leur étude sur des températures comprises entre  $100$  et  $220^\circ\text{C}$ . Ils ont montré d'une part que quelles que soient ces températures, une concentration en soude de  $12\text{M}$  était la plus appropriée. Au-delà de la problématique précipitation secondaire de nanotubes, ces résultats sont confirmés pour une température de  $265^\circ\text{C}$ . Il est peu probable que des températures intermédiaires ( $220^\circ\text{C} < T < 265^\circ\text{C}$ ) puissent donner des résultats fondamentalement différents. D'autre part, pour des synthèses à  $180 - 220^\circ\text{C}$  et une concentration en soude de  $12\text{M}$ , il a déjà été mentionné que Jing *et al.* [JIN03] ont remarqué que des temps longs (24 heures) favorisent la précipitation secondaire de bismuth métallique. Les synthèses les plus probantes ont finalement été obtenues pour une concentration en soude de  $12\text{M}$  et une température de  $160^\circ\text{C}$ .

La suite de cette étude se focalisera en conséquence sur l'influence du temps de synthèse en fixant les paramètres température et concentration en soude respectivement à  $160^\circ\text{C}$  et  $12\text{M}$ .

## V. 4. Synthèses à 160°C - 12M pour différents temps

### V. 4. 1. Premiers résultats

Quatre nouvelles synthèses ont été réalisées. Le protocole est le même que celui présenté à la figure V.4 mais avec une température et une concentration en soude respectivement égales à 160°C et 12M, les temps de synthèse sont de 3, 6, 12 et 24 heures.

La figure V.9 montre les diffractogrammes rX obtenus sur les quatre poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$ ,  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$ ,  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  (en adéquation à la nomenclature présentée au début de ce chapitre). Aucune différence majeure n'est constatée entre les diffractogrammes rX des quatre poudres. D'une part tous les pics de la phase BNT sont identifiés quel que soit le temps de synthèse et aucune phase secondaire n'est d'autre part détectée.

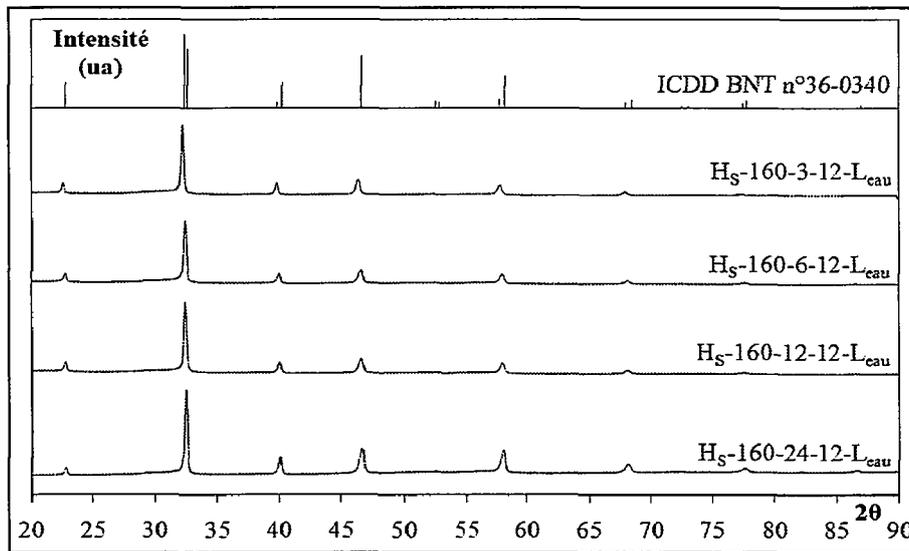


Figure V.9 : Diffractogrammes rX de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$

Afin d'établir une éventuelle influence du temps de synthèse sur l'état de cristallisation des poudres, des mesures de masse volumique ont été réalisées sur chacune des quatre poudres. Le tableau V.3 présente les taux de cristallisation ainsi obtenus.

Poudres	Taux de cristallisation (%)
$\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$	86
$\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$	89
$\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$	89
$\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$	88

Tableau V.3 : Taux de cristallisation des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$

On peut noter une légère amélioration de l'état de cristallisation des poudres pour des temps au moins égaux à 6 heures. Les synthèses à 6, 12 et 24 heures présentent des taux de cristallisation analogues.

Les rapports stœchiométriques ont ensuite été évalués par X-EDS. D'après le tableau V.4 et en considérant l'incertitude relative à ce type d'analyse, aucun défaut notable en stœchiométrie n'est observé et les rapports atomiques Bi/Ti et Na/Ti obtenus sont relativement proches de la valeur théorique 0,5. Un rapport global (Bi+Na)/Ti proche de 1 est également à noter.

Poudres	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$	$0,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,4$

Tableau V.4 : Analyses X-EDS des poudres  
 $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$

Les micrographies MEB des quatre poudres sont présentées à la figure V.10. Aucune différence morphologique n'est observée, les poudres sont toutes caractérisées par une population de grains cubiques de 1 à 5  $\mu\text{m}$  quel que soit le temps de synthèse. Il reste cependant entre ces grains quelques amas de gel peu denses.

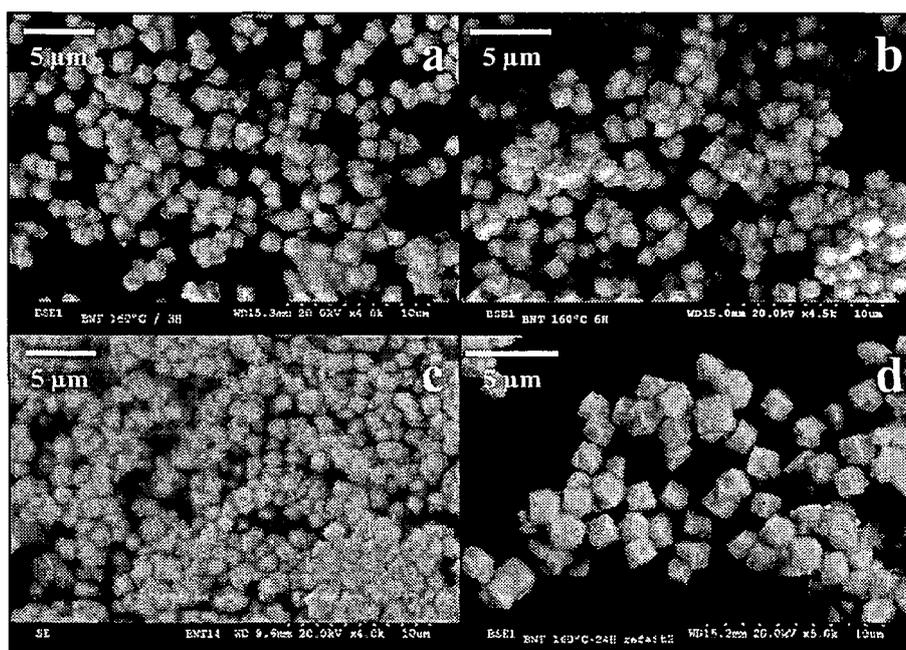


Figure V.10 : Micrographies MEB des poudres  
 $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  (a) ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$  (b) ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  (c) &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  (d)

Ces résultats sont finalement conformes aux premières observations de *Jing et al.* [JIN03] qui ne remarquent aucune différence notable (des points de vue structural et stœchiométrique) sur les synthèses à 3 heures et 24 heures obtenues dans des conditions de température et de concentration en soude similaires.

Afin de vérifier le comportement en température de ces poudres, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  et sont présentées à la figure V.11.

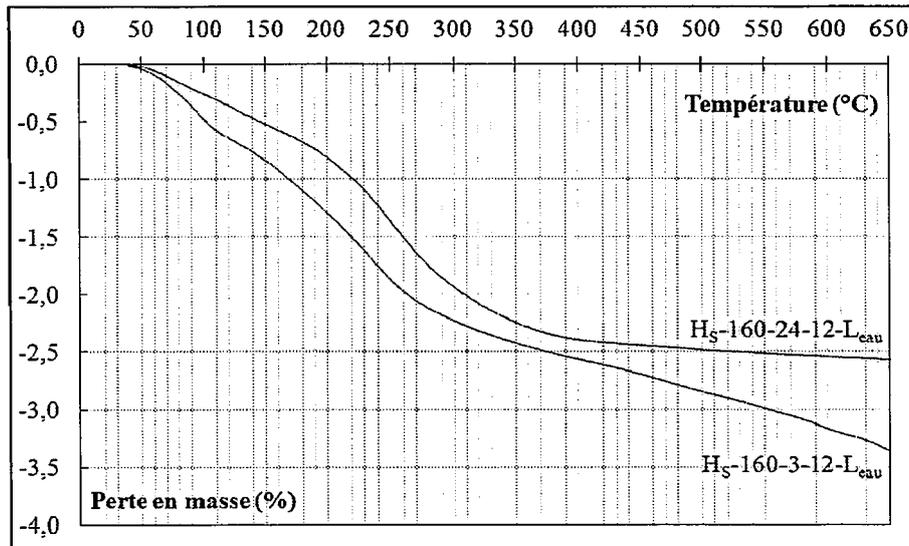


Figure V.11 : Analyses thermogravimétriques des poudres  $H_S-160-3-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{eau}$

Pour la poudre  $H_S-160-24-12-L_{eau}$ , les pertes massiques se stabilisent aux environs de 400°C. Les matières instables sont donc identifiées en deçà de cette température et limitées dans les dépôts pour une perte totale finale avoisinant les 2,5%.

L'évolution thermogravimétrique de la poudre 160-3-12- $H_S-L_{eau}$  est légèrement différente, les pertes sont progressives et même à 650°C elles ne sont toujours pas stabilisées indiquant que les composés qui se dégradent sont plus diversifiés. Néanmoins, un écart de seulement 1% de perte en masse observé à 650°C différencie la synthèse à temps court (3 heures) de celle à temps long (24 heures).

Par ailleurs les diffractogrammes rX ne sont pas significativement différents. En particulier les pics sont d'intensité et de largeur comparables quel que soit le temps de synthèse, ce qui indique que les quantités de BNT cristallisé sont significativement peu variables et que leur état de cristallisation est voisin.

Les différences observées sur les analyses thermogravimétriques sont donc relatives aux phases non cristallisées et non détectées par diffraction des rayons X. Cette phase amorphe se dégrade plus progressivement pour des temps de synthèse courts ce qui implique un état d'organisation plus faible. Pour un temps de synthèse de 24 heures, on observe la présence de deux pertes importantes : une perte diffuse avant 150 - 200°C associée à l'eau plus ou moins liée et une perte franche à 250°C probablement associée au départ d'hydroxyles.

Quel que soit le temps de synthèse, la quantité massique de ces composés instables n'excède pas les 4%. Par analogie aux nombreux travaux traitant de la synthèse hydrothermale de PZT, une perte si faible ne devrait pas a fortiori compromettre la densification des poudres. Des essais de frittage peuvent donc être envisagés.

La partie suivante se propose d'étudier le comportement au frittage des quatre poudres  $H_S-160-3-12-L_{eau}$ ,  $H_S-160-6-12-L_{eau}$ ,  $H_S-160-12-12-L_{eau}$  et  $H_S-160-24-12-L_{eau}$ .

V. 4. 2. *Frittage naturel des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$*

Les procédures de mise en forme, frittage et caractérisations piézoélectriques des céramiques obtenues par voie hydrothermale sont précisées en annexe I.

La figure V.12 montre les microstructures MEB des fractures obtenues sur les céramiques  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$ .

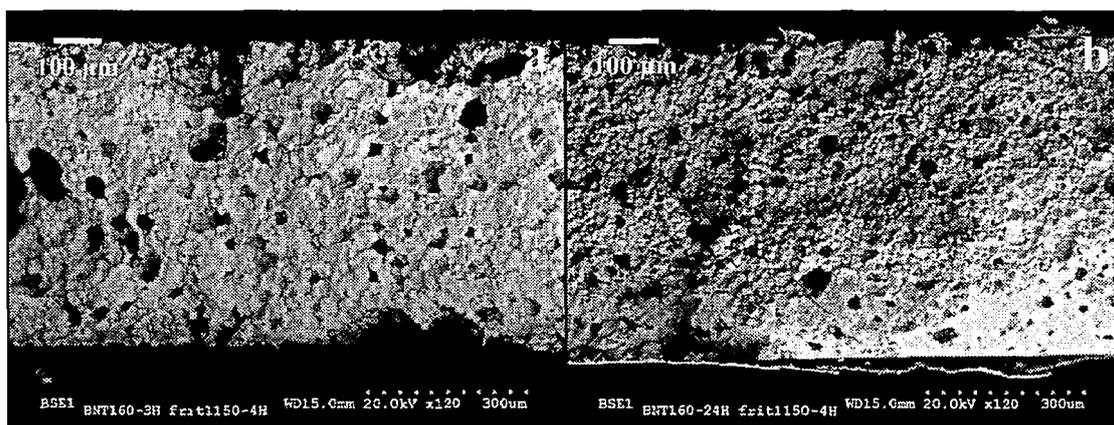


Figure V.12 : Micrographies MEB des fractures obtenues sur les céramiques  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$  (a) &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$  (b)

Bien que les pertes en masse observées en ATG soient relativement faibles, les céramiques présentent une forte porosité rendant impossible toute opération de caractérisation. Ce taux élevé de porosité ne résulte pas d'un frittage non total. Il est dû à la présence de quelques grosses porosités (jusqu'à 50-60  $\mu\text{m}$ ) régulièrement dispersées dans la matrice, de taille largement supérieure à la taille initiale des grains (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) et à la taille finale après frittage (les plus gros grains atteignent les 30  $\mu\text{m}$ ). On peut également noter que cette macroporosité est plus importante sur la céramique  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$ .

La micrographie MEB présentée à la figure V.13 montre la coupe d'un cru obtenu à partir de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$ .

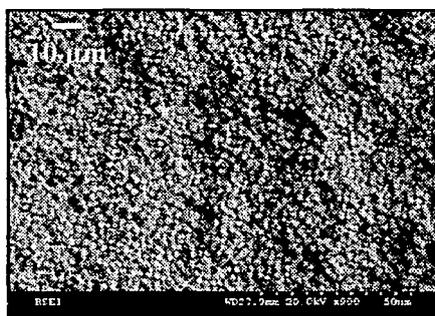


Figure V.13 : Micrographie MEB de la coupe d'un cru obtenu à partir la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$

L'hypothèse selon laquelle cette forte porosité post-frittage est due à des inhomogénéités de compaction est infirmée.

Aucune particularité n'est observée et le taux de compactage du cru issu de la poudre H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub> avoisine les 60%.

Afin de comprendre l'origine de la forte porosité observée après frittage, les distributions granulométriques des deux poudres ont été réalisées et sont présentées à la figure V.14.

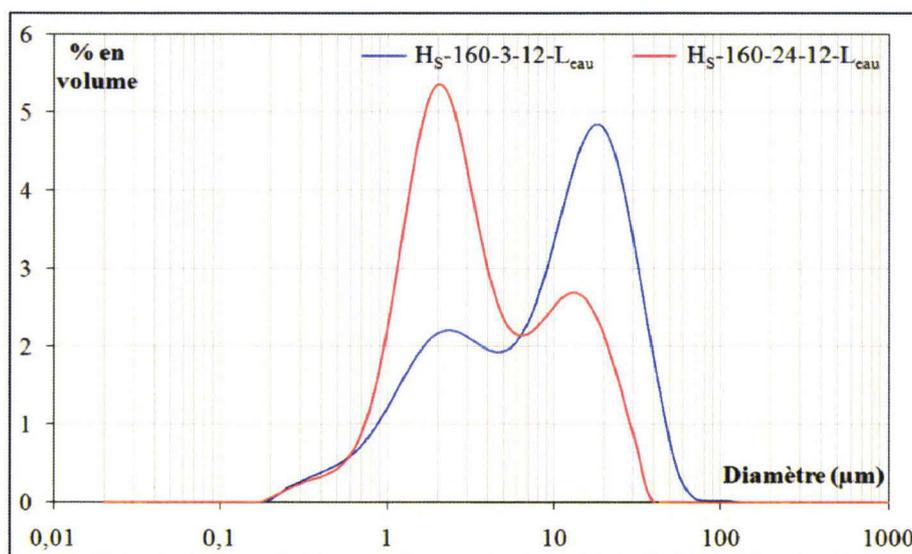


Figure V.14 : Distributions granulométriques des poudres  $H_S-160-3-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{eau}$

Globalement les distributions granulométriques des poudres H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub> et H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub> ne sont pas monomodales et s'étalent de 0,2 à presque 100 µm.

La synthèse à temps long se distingue par une population majoritaire de grains fins de 1 à 5 µm associée à une population plus grossière de 10 à 40 µm.

Pour la synthèse à temps court, la tendance est inverse : les gros grains pouvant atteindre 70 µm sont majoritaires, observation pouvant expliquer que la céramique H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub>/F1150 se distingue par une plus forte porosité que la céramique H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>/F1150.

Quel que soit le temps de synthèse, la présence d'agglomérats est donc confirmée et ces derniers peuvent être à l'origine de la macroporosité observée à la figure V.12.

Une autre hypothèse est que les pertes massiques aussi faibles soient-elles sont à l'origine de l'obtention d'un taux de densification incorrect. Pour infirmer ou confirmer celle-ci, il serait intéressant d'effectuer un recuit des poudres afin de permettre l'élimination des composés instables et d'effectuer un nouveau frittage dans des conditions similaires aux précédentes.

Il est supposé qu'un recuit à 700°C durant 4 heures devrait être suffisant pour éliminer complètement ces composés instables en température. Dans le paragraphe suivant, les poudres ainsi recuites seront notées H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub>-R, H<sub>S</sub>-160-6-12-L<sub>eau</sub>-R, H<sub>S</sub>-160-12-12-L<sub>eau</sub>-R et H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>-R.

V. 4. 3. Effet d'un recuit sur les poudres : frittage naturel des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau-R}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-}L_{\text{eau-R}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-}L_{\text{eau-R}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau-R}}$

Les figures V.15 et V.16 montrent respectivement les distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau}}$  et de  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}$  avant et après recuit.

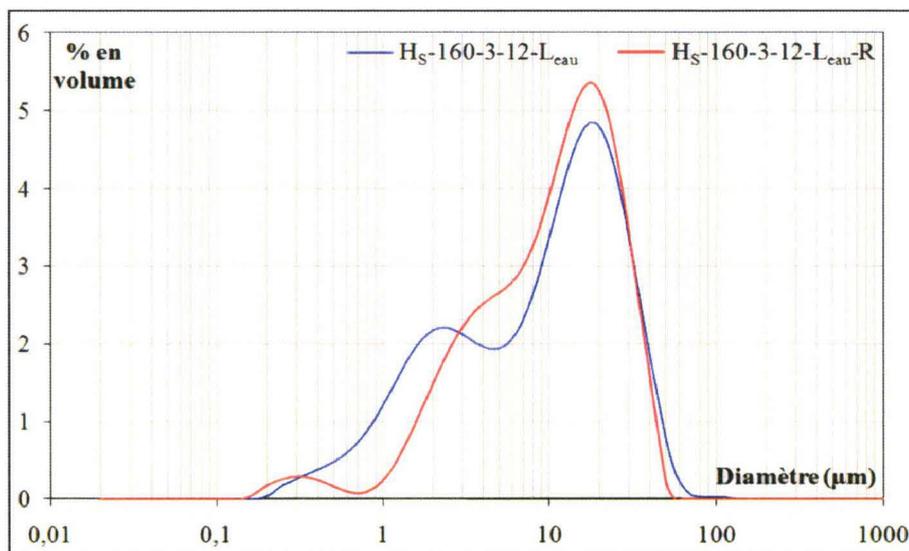


Figure V.15 : Distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau-R}}$

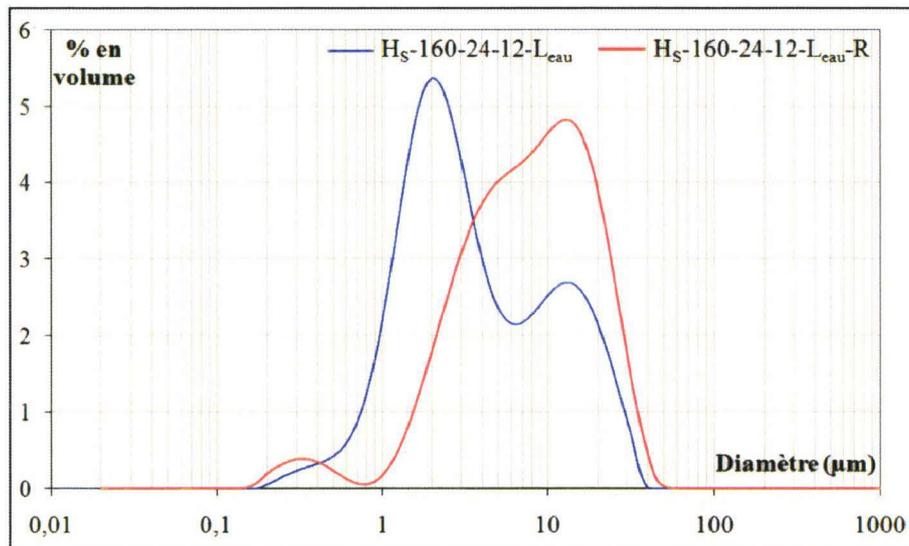


Figure V.16 : Distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau-R}}$

Les distributions granulométriques précédentes mettent en évidence la présence de deux populations : des petits grains (1 à 5 µm) et des agglomérats (jusqu'à 50 µm). Dans le cas des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}L_{\text{eau-R}}$ , le recuit semble favoriser une légère agglomération des populations les plus fines mais n'a aucune incidence sur les populations les plus grossières. Dans les deux cas, le D50 est de l'ordre de 10 µm.

Par contre le recuit de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  engendre une disparition des populations les plus fines (2 - 3  $\mu\text{m}$ ) et une augmentation des agglomérats intermédiaires (10 à 30  $\mu\text{m}$ ). Le D50 évolue par ailleurs de 2,8  $\mu\text{m}$  avant recuit à 7,5  $\mu\text{m}$  après recuit.

Les diffractogrammes rX des poudres recuites à 700°C pendant 4 heures sont présentés à la figure V.17 et n'indiquent aucune évolution cristallographique.

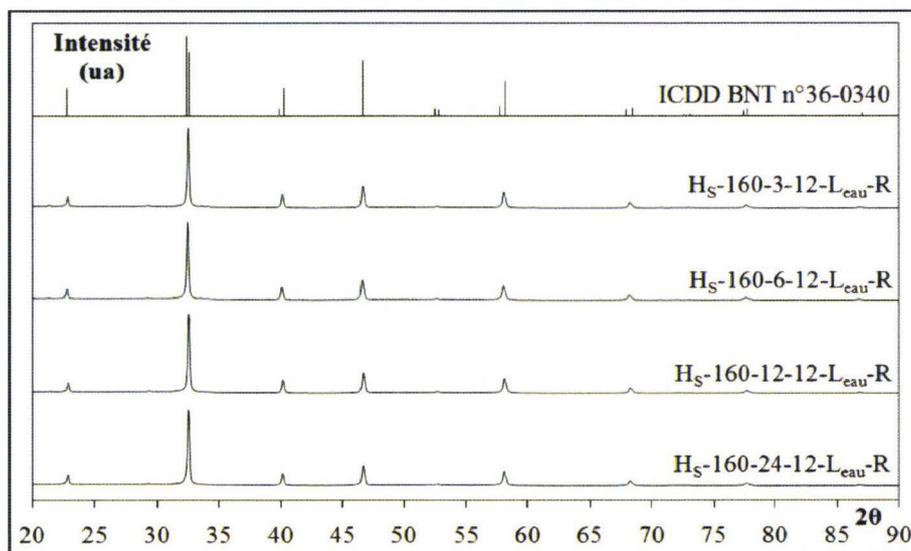


Figure V.17 : Diffractogrammes rX de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau-R}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-6-12-L}_{\text{eau-R}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-12-12-L}_{\text{eau-R}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau-R}}$

La figure V.18 montre les évolutions thermogravimétriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  avant et après recuit à 700°C durant 4 heures. Ces analyses confirment que les conditions du traitement thermique de recuit ont permis une élimination quasi-totale de ces matières instables.

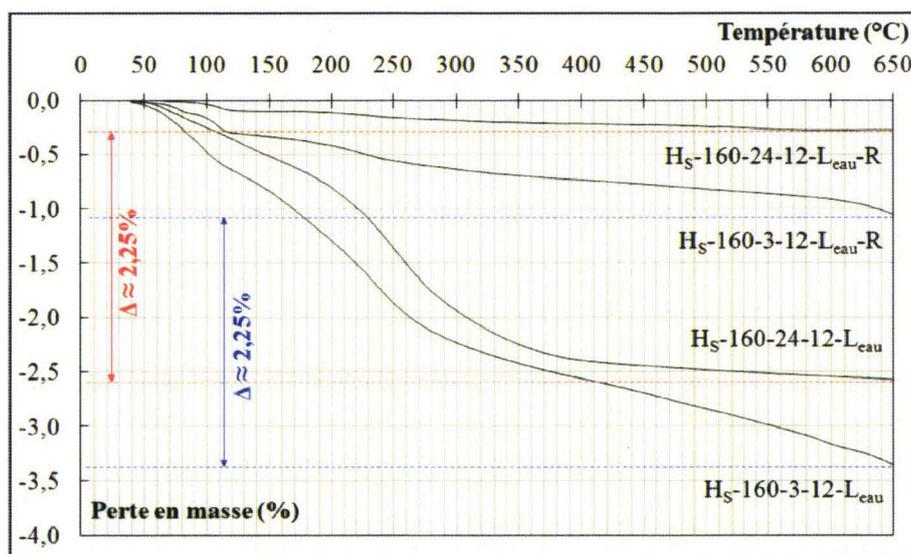


Figure V.18 : Analyses thermogravimétriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau-R}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau-R}}$

On observe effectivement une diminution de la quantité de ces matières volatiles d'environ 2,25% en masse quel que soit le temps de synthèse. A 650°C, l'évolution des pertes en masse des poudres recuites devient asymptotique et il est en conséquence peu probable qu'une température de recuit supérieure puisse apporter des résultats fondamentalement différents.

Par ailleurs, les valeurs de surfaces spécifiques présentées au tableau V.5 confirment que ce traitement thermique à 700°C a probablement permis une cristallisation de ces matières instables. Ainsi la surface spécifique des poudres recuites diminue significativement.

Poudres non recuites	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Poudres recuites	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
H <sub>S</sub> -160-3-12-L <sub>eau</sub>	9,93	H <sub>S</sub> -160-3-12-L <sub>eau</sub> -R	1,19
H <sub>S</sub> -160-6-12-L <sub>eau</sub>	10,23	H <sub>S</sub> -160-6-12-L <sub>eau</sub> -R	1,63
H <sub>S</sub> -160-12-12-L <sub>eau</sub>	5,83	H <sub>S</sub> -160-12-12-L <sub>eau</sub> -R	1,36
H <sub>S</sub> -160-24-12-L <sub>eau</sub>	3,54	H <sub>S</sub> -160-24-12-L <sub>eau</sub> -R	1,23

Tableau V.5 : Surfaces spécifiques avant et après recuit des poudres H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub> ; H<sub>S</sub>-160-6-12-L<sub>eau</sub> ; H<sub>S</sub>-160-12-12-L<sub>eau</sub> & H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>

Aucune perte en éléments volatils n'est observée après ce traitement thermique. Les valeurs des rapports Bi/Ti et Na/Ti présentées au tableau V.6 avoisinent le 0,5 théorique et la stoechiométrie est vérifiée. Aucune évolution significative n'est remarquée avant et après recuit.

Poudres	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
H <sub>S</sub> -160-3-12-L <sub>eau</sub>	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-3-12-L <sub>eau</sub> -R	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-6-12-L <sub>eau</sub>	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-6-12-L <sub>eau</sub> -R	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-12-12-L <sub>eau</sub>	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-12-12-L <sub>eau</sub> -R	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,8 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-24-12-L <sub>eau</sub>	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,0 ± 0,4
H <sub>S</sub> -160-24-12-L <sub>eau</sub> -R	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4

Tableau V.6 : Analyses X-EDS avant et après recuit des poudres H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub> ; H<sub>S</sub>-160-6-12-L<sub>eau</sub> ; H<sub>S</sub>-160-12-12-L<sub>eau</sub> & H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>

Afin d'étudier l'influence du recuit sur la densification des poudres, des essais de frittage sont réalisés sur les poudres recuites. La figure V.19 montre les microstructures MEB des céramiques issues des poudres H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub>-R et H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>-R après polissage P<sub>1</sub>. On les notera respectivement H<sub>S</sub>-160-3-12-L<sub>eau</sub>-R/F1150/P<sub>1</sub> et H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>eau</sub>-R/F1150/P<sub>1</sub>.

Dans les deux cas, les échantillons présentent une assez forte porosité. Plus particulièrement, sa taille peut aller jusqu'à 10 - 20 µm. Cette observation est en accord avec les distributions granulométriques présentées aux figures V.15 et V.16 sur lesquelles de gros agglomérats ont été détectés. Ce post traitement thermique n'est donc pas réellement bénéfique. Du point de vue de la densification, il élimine les populations les plus fines mais laisse perdurer la présence des agglomérats intermédiaires. La porosité résiduelle demeure notable ce qui précise que ce sont ces agglomérats qui sont à l'origine de cette macroporosité.

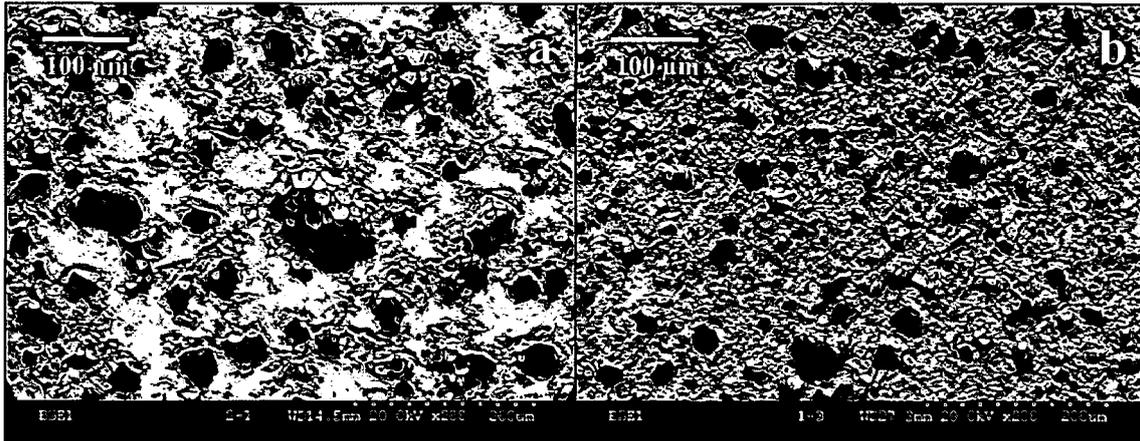


Figure V.19 : Micrographies MEB des céramiques  
 $H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R/F1150/P_1$  (a) &  $H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R/F1150/P_1$  (b)

Les analyses X-EDS présentées au tableau V.7 montrent par ailleurs que les céramiques issues du frittage des poudres recuites ne sont pas en sous stœchiométrie des éléments bismuth, sodium et titane. Les rapports Bi/Ti et Na/Ti sont proches de la valeur théorique 0,5.

Poudres et céramiques	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	$0,56 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,10$
$H_S-160-6-12-L_{\text{eau}}-R$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$H_S-160-6-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	$0,51 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,10$
$H_S-160-12-12-L_{\text{eau}}-R$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
$H_S-160-12-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	$0,53 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,10$
$H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	$0,66 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,10$

Tableau V.7 : Analyses X-EDS avant et après frittage des poudres  
 $H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R$  ;  $H_S-160-6-12-L_{\text{eau}}-R$  ;  $H_S-160-12-12-L_{\text{eau}}-R$  &  $H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R$

Le taux de densification de ces céramiques étant plus élevé, des caractérisations piézoélectriques ont été permises et sont présentées au tableau V.8.

Céramiques	Taux de densification (%)	$d_{33}$ (pC/N)
$H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	85	$43 \pm 2$
$H_S-160-6-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	85	$45 \pm 2$
$H_S-160-12-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	89	$46 \pm 2$
$H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R/F1150$	89	$46 \pm 2$

Tableau V.8 : Taux de densification et caractérisations des céramiques issues des poudres  
 $H_S-160-3-12-L_{\text{eau}}-R$  ;  $H_S-160-6-12-L_{\text{eau}}-R$  ;  $H_S-160-12-12-L_{\text{eau}}-R$  &  $H_S-160-24-12-L_{\text{eau}}-R$

Après frittage, la stœchiométrie des échantillons est vérifiée mais leur taux de densification atteint au maximum 89% pour un  $d_{33}$  moyen de 46 pC/N, la forte porosité observée à la figure V.19 étant à l'origine de ces faibles valeurs. Pour rappel, le  $d_{33}$  du BNT obtenu par voie solide est de l'ordre de  $67 \pm 10$  pC/N.

Afin de diminuer la proportion d'agglomérats dus à l'étape du recuit à  $700^\circ\text{C}$ , un léger broyage au planétaire de 30 minutes et en présence d'éthanol est effectué sur les quatre poudres recuites.

**V. 4. 4. Effet d'un broyage planétaire sur les recuits : frittage naturel des poudres 160-3-12- $H_S$ - $L_{\text{eau}}$ -R-B ; 160-6-12- $H_S$ - $L_{\text{eau}}$ -R-B ; 160-12-12- $H_S$ - $L_{\text{eau}}$ -R-B et 160-24-12- $H_S$ - $L_{\text{eau}}$ -R-B**

Les figures V.20 et V.21 montrent respectivement les distributions granulométriques des poudres  $H_S$ -160-3-12- $L_{\text{eau}}$ -R et  $H_S$ -160-24-12- $L_{\text{eau}}$ -R avant et après broyage. A titre de comparaison celles des poudres  $H_S$ -160-3-12- $L_{\text{eau}}$  et  $H_S$ -160-24-12- $L_{\text{eau}}$  y sont également présentées.

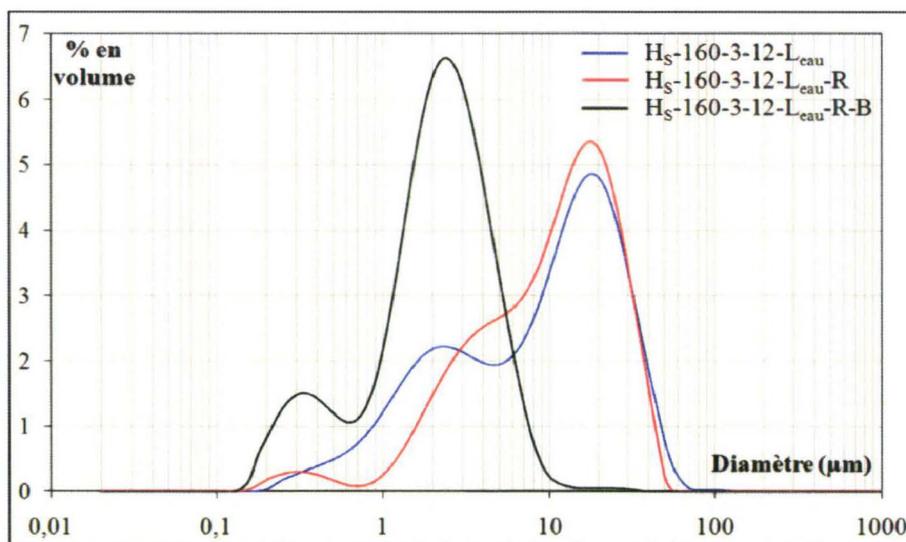


Figure V.20 : Distributions granulométriques des poudres  $H_S$ -160-3-12- $L_{\text{eau}}$  ;  $H_S$ -160-3-12- $L_{\text{eau}}$ -R &  $H_S$ -160-3-12- $L_{\text{eau}}$ -R-B

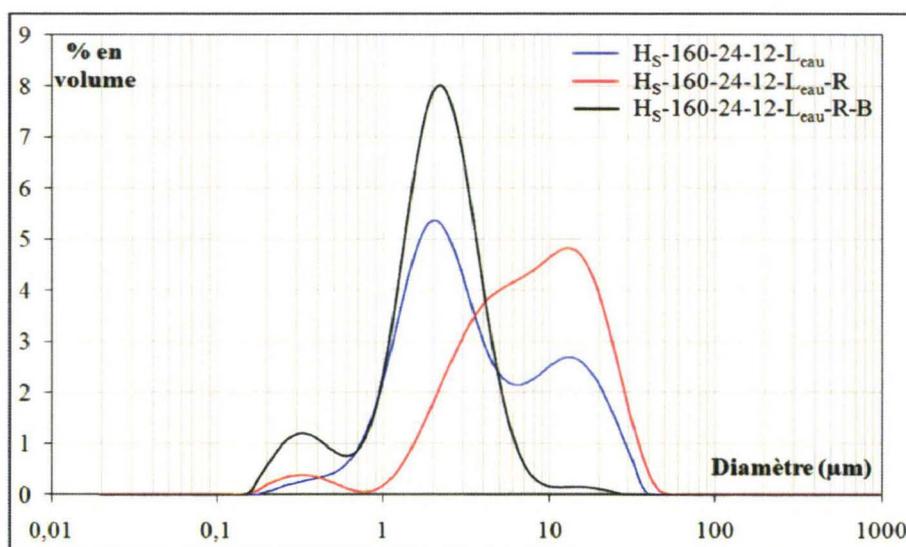


Figure V.21 : Distributions granulométriques des poudres  $H_S$ -160-24-12- $L_{\text{eau}}$  ;  $H_S$ -160-24-12- $L_{\text{eau}}$ -R &  $H_S$ -160-24-12- $L_{\text{eau}}$ -R-B

Les distributions granulométriques des poudres  $H_S-160-3-12-L_{eau}-R-B$  et  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R-B$  confirment l'hypothèse selon laquelle le broyage a permis une désagglomération des poudres.

Quel que soit le temps de synthèse, on observe une population bimodale dont la classe granulométrique la plus importante est légèrement supérieure à  $2 \mu m$  et correspond aux grains facettés observés après synthèse hydrothermale. Dans les deux cas, un D50 d'environ  $2 \mu m$  est mesuré confirmant ainsi les précédentes observations.

Les quatre poudres recuites et broyées sont densifiées suivant le protocole habituel. Les céramiques ainsi obtenues seront appelées  $H_S-160-3-12-L_{eau}-R-B/F1150$ ,  $H_S-160-6-12-L_{eau}-R-B/F1150$ ,  $H_S-160-12-12-L_{eau}-R-B/F1150$  et  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R-B/F1150$ .

La figure V.22 montre les microstructures MEB des céramiques  $H_S-160-3-12-L_{eau}-R-B/F1150$  et  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R-B/F1150$  après polissage  $P_1$ .

Bien que le broyage ait permis une désagglomération des poudres recuites (population bimodale à  $0,1$  et  $2 - 3 \mu m$ ), les céramiques se distinguent encore par la présence d'une forte porosité. Le comportement au frittage n'a été que très légèrement amélioré suite à ce broyage et le taux de densification ne dépasse pas les 91%.

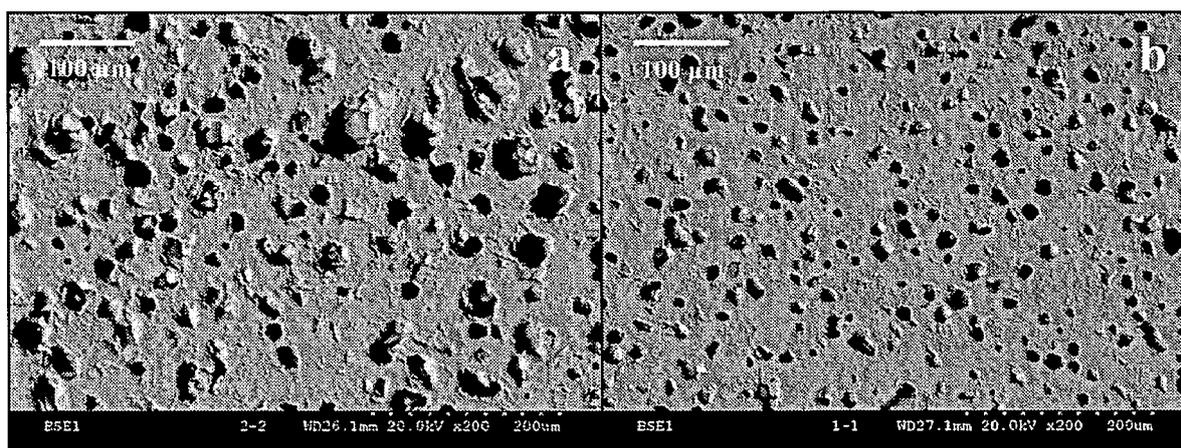


Figure V.22 : Micrographies MEB des céramiques  $H_S-160-3-12-L_{eau}-R-B/F1150/P_1$  (a) &  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R-B/F1150/P_1$  (b)

Une légère amélioration des propriétés piézoélectriques est néanmoins constatée sur la céramique  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R-B/F1150$  qui se distingue par un  $d_{33}$  moyen de  $57 \pm 6$  pC/N (contre  $46 \pm 2$  pour la céramique  $H_S-160-24-12-L_{eau}-R/F1150$ ).

#### V. 4. 5. Conclusion

Il a été montré que dans le cadre d'une synthèse hydrothermale de BNT consistant préalablement en un mélange hétérogène des précurseurs titane et bismuth, les phases instables résultantes bien qu'infimes sont un réel obstacle à l'obtention d'un taux de densification correct, même pour les temps de synthèse les plus longs. Nous avons montré que ce comportement au frittage ne peut être attribué à un défaut de compaction des crus. Un recuit des poudres permet l'élimination partielle de ces phases instables mais le taux de densification des céramiques reste encore très faible. L'hypothèse selon laquelle les

agglomérats générés par ce recuit sont à l'origine de cette porosité est infirmée puisque même après un broyage des poudres recuites, aucune amélioration en termes de densification n'est observée.

A ce stade d'avancement des travaux, la création de cette porosité reste incomprise. La mise en forme des poudres par CIP ne peut être incriminée. Elle a été utilisée dans des conditions similaires pour la voie solide (cf. chapitre III) et n'a jamais conduit à la création d'une telle porosité. Cette dernière est donc liée au procédé hydrothermal et son origine n'a pu être identifiée, l'hypothèse la plus probable étant qu'elle est engendrée par un taux de cristallisation partiel après synthèse hydrothermale.

Une solution possible et envisageable serait d'élaborer un protocole permettant d'éviter la formation de ces phases instables et il s'agit précisément de la partie suivante.

## V. 5. Influence d'un lavage à l'acide acétique 30%

Les analyses thermogravimétriques et les valeurs de surfaces spécifiques ont permis de mettre en évidence l'influence du temps de synthèse : les synthèses à temps longs (24 heures) se distinguent par une quantité plus faible de matières instables résiduelles. Elles sont néanmoins encore trop importantes pour permettre l'obtention d'un taux de densification correct. Les nombreux travaux réalisés au sein du laboratoire sur la synthèse de PZT ([TRA99] ; [TRA00]) ont permis de constater qu'un lavage acide des poudres peut permettre l'élimination de ces phases instables indésirables qui compromettent a priori le frittage des poudres. Cette idée avait été écartée jusqu'ici afin d'éviter une éventuelle solubilisation des éléments bismuth et sodium mais semble inévitable et doit être investiguée dans le cas présent.

### V. 5. 1. En partant d'une hydrolyse standard

#### V. 5. 1. 1. Influence du lavage sur les poudres

Afin d'étudier l'influence d'un lavage acide sur la poudre  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$ , une nouvelle synthèse à 24 heures est réalisée selon le protocole décrit au paragraphe précédent mais un lavage final à l'acide acétique 30% se substitue au lavage à l'eau. La poudre ainsi obtenue sera appelée  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{aa30\%}}$ .

Dans le but de vérifier l'efficacité d'un tel lavage sur l'élimination des matières résiduelles instables, des analyses thermogravimétriques ont tout d'abord été entreprises sur les poudres  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{aa30\%}}$ . Les résultats sont présentés à la figure V.23.

La comparaison des deux courbes obtenues met en évidence un écart de comportement en température. En effet, le lavage à l'acide acétique 30% permet effectivement une élimination partielle des phases instables supérieure d'environ 0,5% en masse par rapport au lavage à l'eau. Les pertes sont toujours localisées à une température particulière et se stabilisent dans les deux cas aux environs de 400°C.

Les poudres précédentes ont été ensuite comparées du point de vue de leur granulométrie. Les distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{\text{aa30\%}}$  sont présentées à la figure V.24.

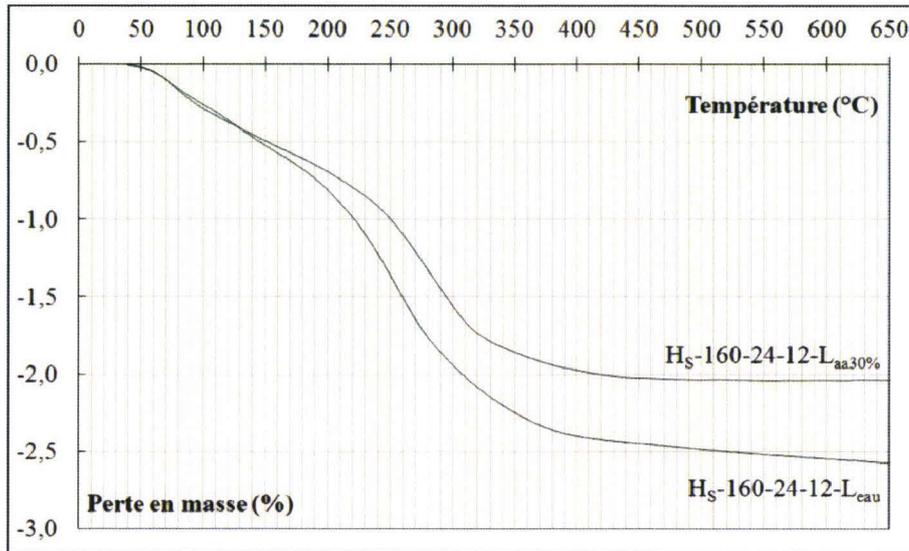


Figure V.23 : Analyses thermogravimétriques des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$

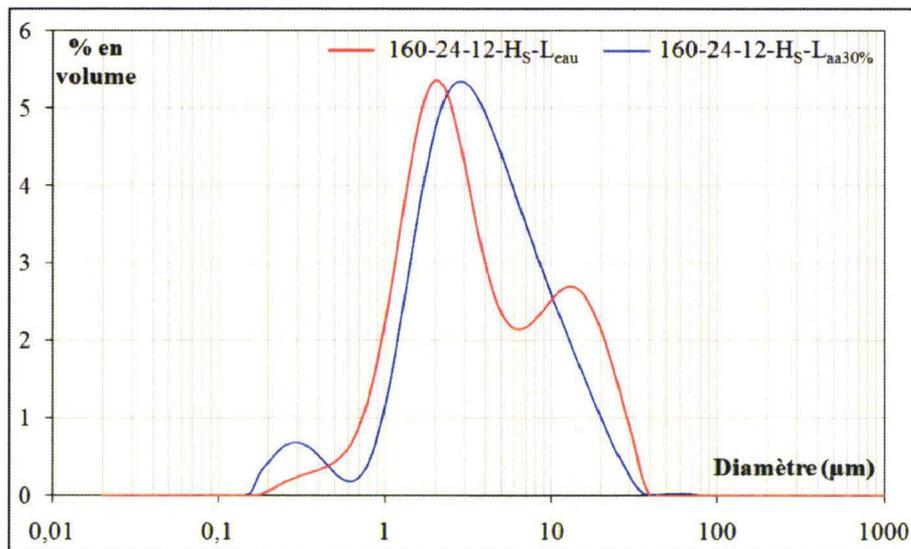


Figure V.24 : Distributions granulométriques des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$

Globalement et avec un D50 d'environ 2,8  $\mu\text{m}$  dans les deux cas, les distributions granulométriques sont comparables. Néanmoins la poudre  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$  se distingue par une désagglomération partielle des populations grossières (10 à 30  $\mu\text{m}$ ).

La figure V.25 montre les micrographies MEB des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  et  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$ .

Aucune différence morphologique n'est remarquée. Les deux poudres sont caractérisées par une population de grains cubiques de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . Cependant et dans les deux cas, des amas de gel peu denses sont détectés entre les grains.

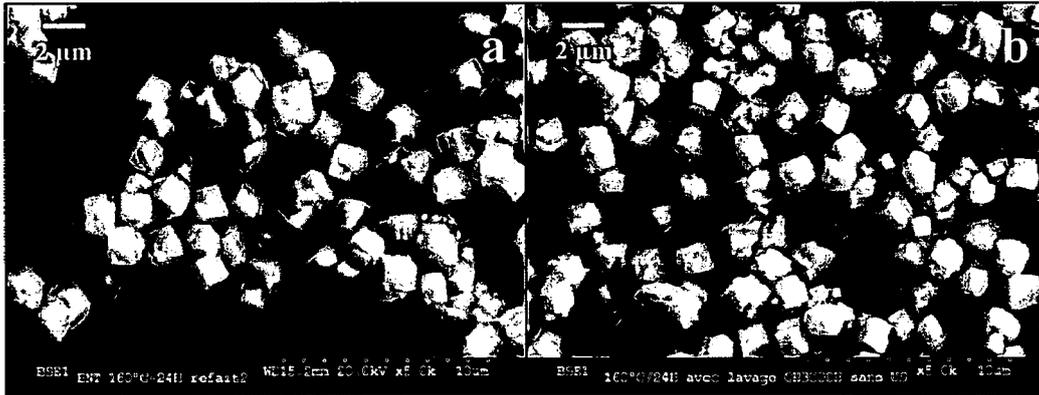


Figure V.25 : Micrographies MEB des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  (a) &  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$  (b)

Du point de vue structural, les diffractogrammes rX de la figure V.26 ne présentent aucune différence notable.

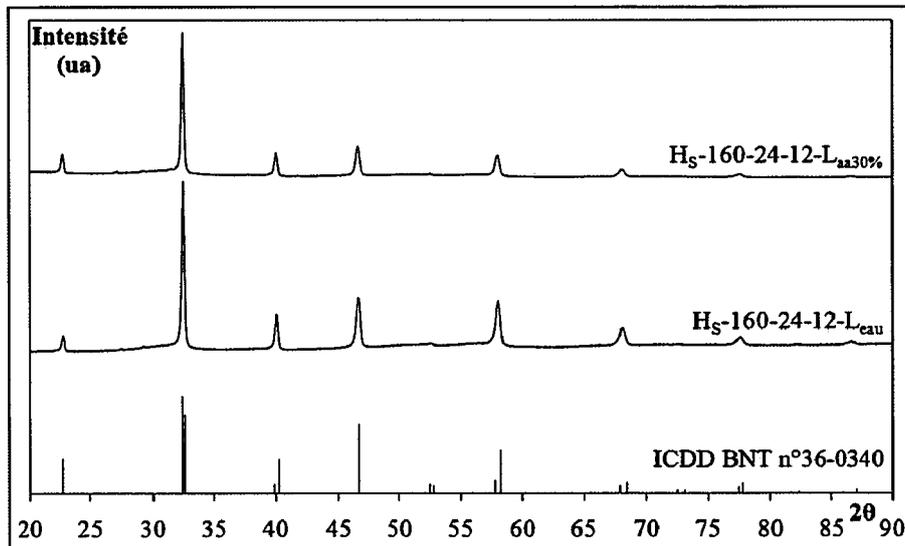


Figure V.26 : Diffractogrammes rX de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$

Néanmoins une analyse X-EDS est effectuée sur la poudre  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$ . Le tableau V.9 donne les résultats ainsi obtenus et pour rappel ceux de la poudre  $H_S-160-24-12-L_{eau}$ .

Poudres	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$H_S-160-24-12-L_{eau}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,4$
$H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$

Tableau V.9 : Analyses X-EDS des poudres  $H_S-160-24-12-L_{eau}$  &  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$

Quel que soit le lavage, les rapports Bi/Ti sont proches de la valeur théorique 0,5. L'appauvrissement apparent en élément sodium de la poudre  $H_S-160-24-12-L_{aa30\%}$  peut être aisément attribué à l'incertitude de la mesure.

V. 5. 1. 2. Influence du lavage acide sur les céramiques

Afin d'étudier l'influence du lavage acide sur la densification et la microstructure finale de la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$ , le frittage de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}$  est effectué suivant le protocole habituel. Le tableau V.10 montre le taux de densification et les rapports atomiques de la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  ainsi obtenue et à titre comparatif ceux de la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$ .

Céramiques	Taux de densification (%)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$	87	$0,61 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,10$
$\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$	91	$0,47 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,10$

Tableau V.10 : Taux de densification et analyses X-EDS des céramiques  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$

Il est clair que dans le cas d'une hydrolyse standard et pour un temps de synthèse de 24 heures, le lavage à l'acide acétique 30% permet l'obtention d'un meilleur taux de densification (91% contre 87% sans lavage acide). Les rapports atomiques sont dans l'ordre de grandeur habituel.

Les micrographies MEB des fractures obtenues à partir des céramiques  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  sont présentées à la figure V.27.

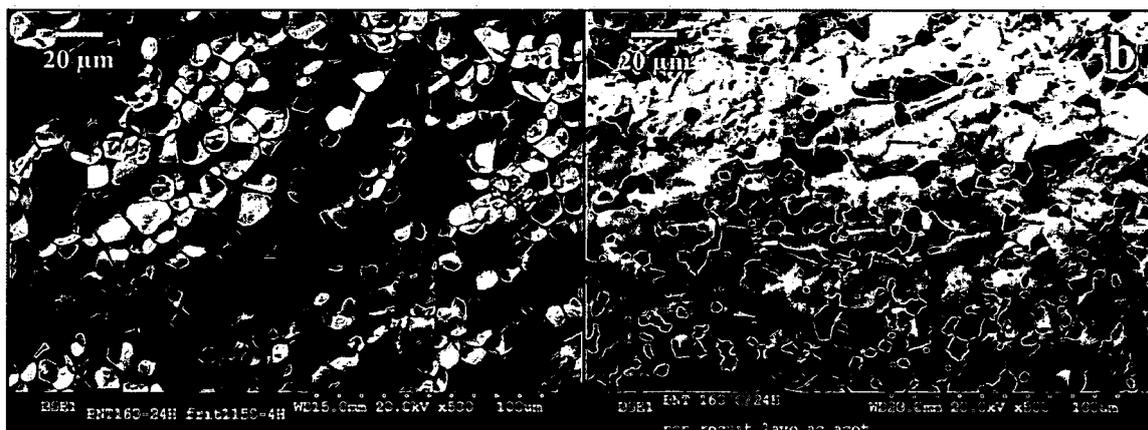


Figure V.27 : Micrographies MEB des fractures obtenues sur les céramiques  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$  (a) &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  (b)

Les microstructures de la figure précédente confirment le meilleur comportement au frittage de la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$ . Néanmoins, le taux de porosité est encore très élevé avec une taille de pores pouvant atteindre 20  $\mu\text{m}$ . Malgré l'obtention d'un  $d_{33}$  très prometteur de  $60 \pm 2$  pC/N (contre environ  $68 \pm 10$  pC/N par voie solide), la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  se distingue par l'apparition d'une phase secondaire mise en évidence par cartographie X-EDS. La figure V.28 indique que cette dernière est riche en titane mais totalement exempte de bismuth expliquant ainsi la sous stœchiométrie apparente en sodium (tableau V.10). N'ayant pas été observée sur la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{eau}}/\text{F1150}$ , l'origine de sa précipitation ne peut donc être attribuée qu'au lavage acide effectué sur la poudre  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}L_{\text{aa30\%}}$ , une des hypothèses pouvant expliquer son apparition étant que ce dernier élimine le bismuth et le sodium de la phase amorphe

résiduelle. Ce gel riche en titane précipite alors indépendamment de la matrice au cours du frittage.

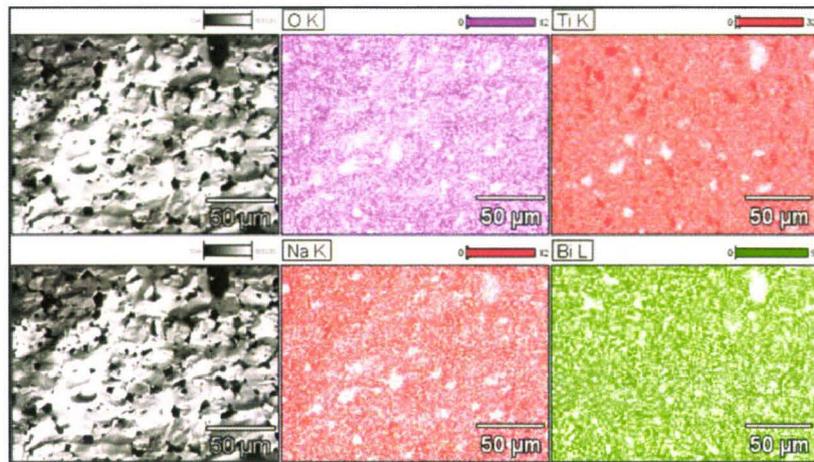


Figure V.28 : Cartographie X-EDS de la phase secondaire observée sur la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-}\text{L}_{aa30\%}/\text{F1150}$

Afin de réduire cette quantité de phase amorphe post synthèse et/ou de la rendre moins sensible au lavage acide et limiter en conséquence la précipitation éventuelle d'un titanate secondaire, une nouvelle approche d'hydrolyse préalable à la synthèse hydrothermale des précurseurs est proposée.

### V. 5. 2. En partant d'une hydrolyse lente préalable

#### V. 5. 2. 1. Analyses des poudres

L'hypothèse est ici que l'eau liée au nitrate de bismuth pentahydraté est en quantité suffisante pour hydrolyser totalement l'alcoolate et qu'un mélange lent et préalable en boîte à gants de ces derniers peut augmenter le taux de cristallisation des poudres. Afin d'étudier l'influence d'un lavage acide des poudres obtenues à partir de cette nouvelle approche d'hydrolyse, deux synthèses sont réalisées par « hydrolyse lente » préalable des précurseurs (notée  $\text{H}_L$ ). L'une est terminée par un lavage acide, l'autre non. Le protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{aa30\%}$  est présenté à la figure V.29. Le tableau V.11 présente les taux de cristallisation ainsi que les rapports atomiques des deux poudres ainsi obtenues.

Poudres	Taux de Cristallisation (%)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$	89	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{aa30\%}$		$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$

Tableau V.11 : Taux de cristallisation et analyses X-EDS des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{aa30\%}$

D'une part, les rapports atomiques des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}\text{L}_{aa30\%}$  sont relativement corrects. D'autre part et pour un même temps de synthèse, l'hydrolyse lente semble favoriser une légère amélioration du taux de cristallisation par rapport à une hydrolyse standard (il était de 87% dans le cas de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$ ).

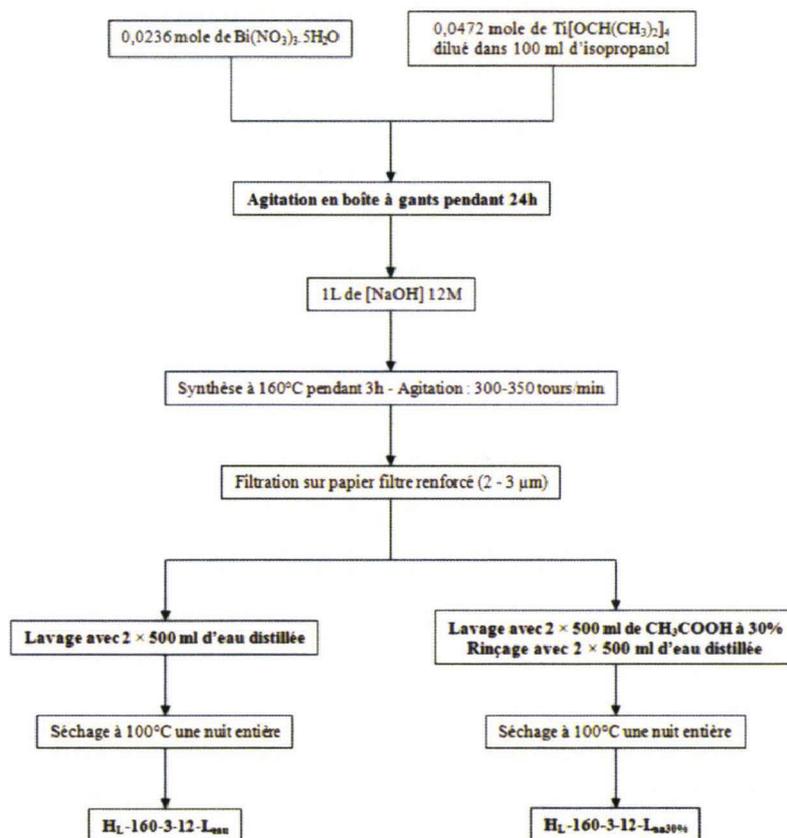


Figure V.29 : Protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{eau}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{aa30\%}$

La figure V.30 présente les micrographies MEB des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{eau}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{aa30\%}$ .

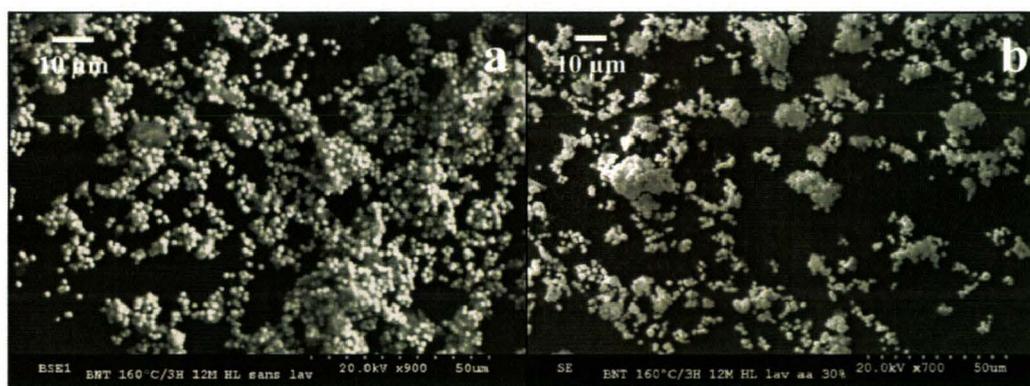


Figure V.30 : Micrographies MEB des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{eau}$  (a) &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{aa30\%}$  (b)

Aucune différence morphologique n'est remarquée. Cependant et dans les deux cas, des amas de gel peu denses sont détectés entre les grains.

Les analyses thermogravimétriques des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{eau}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-}L_{aa30\%}$  ont ensuite été réalisées et sont présentées à la figure V.31.

Les pertes en masse obtenues pour les poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{aa30\%}}$  sont du même ordre de grandeur mais le lavage à l'acide acétique 30% permet comme déjà vu précédemment (figure V.23) une élimination partielle des phases instables de l'ordre de 0,5% en masse par rapport au lavage à l'eau.

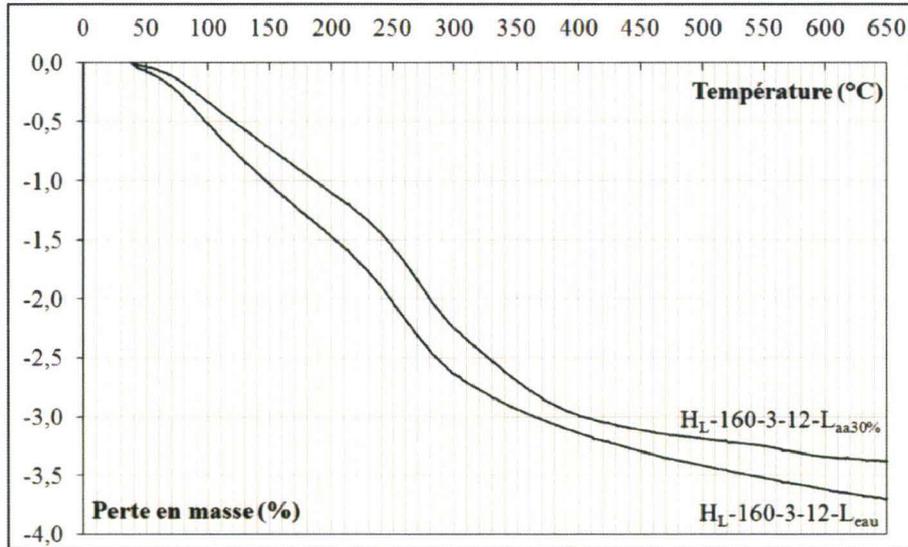


Figure V.31 : Analyses thermogravimétriques des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{aa30\%}}$

Les distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{aa30\%}}$  sont présentées à la figure V.32. A titre comparatif, celle de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  y est également ajoutée.

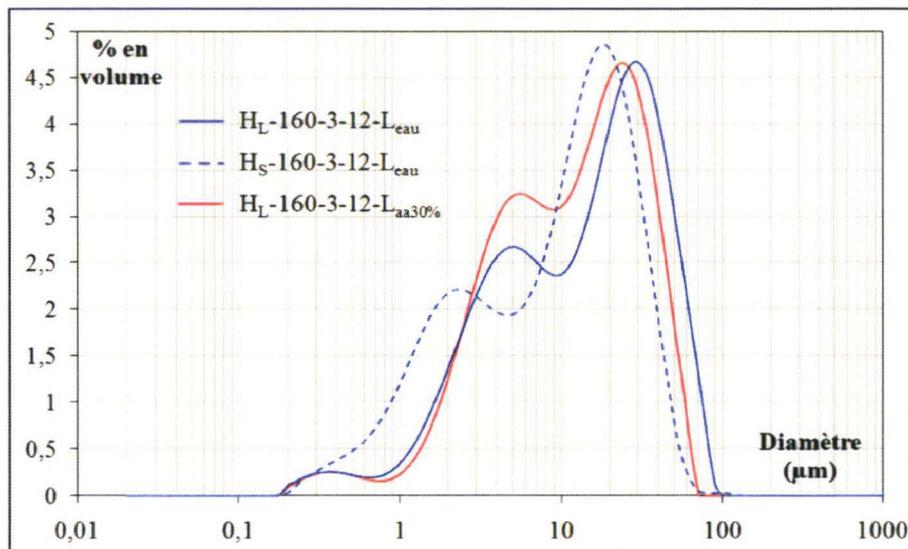


Figure V.32 : Distributions granulométriques des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  ;  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{aa30\%}}$

Les granulométries des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{aa30\%}}$  sont légèrement plus grossières que celle de la poudre  $\text{H}_S\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$ . Néanmoins et dans le cas

de l'hydrolyse lente, la poudre  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}$  se distingue par la présence de fines populations (1 à 5  $\mu\text{m}$ ) en quantité légèrement plus importante et d'une désagglomération partielle des populations grossières (10 à 30  $\mu\text{m}$  pour la poudre  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}$  contre 10 à 20  $\mu\text{m}$  pour la poudre  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}$ ). Le lavage acide reste cependant peu influent sur la granulométrie.

Les diffractogrammes rX des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}$  sont présentés à la figure V.33.

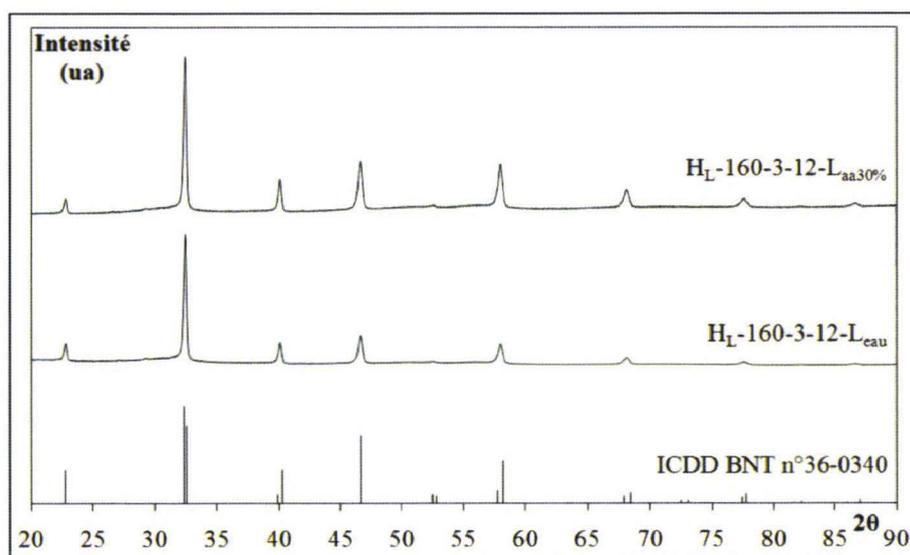


Figure V.33 : Diffractogrammes rX de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}$

Aucune phase secondaire n'est détectée suggérant un état de cristallisation similaire pour les deux poudres et confortant ainsi les valeurs de taux de cristallisation présentées au tableau V.11.

#### V. 5. 2. 2. Analyses des céramiques

Des essais de frittage sont donc réalisés sur les poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}$ . Les céramiques seront respectivement appelées  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$ .

Le tableau V.12 récapitule les valeurs de taux de densification et les analyses X-EDS obtenues pour les céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$ ,  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$  et pour rappel celles obtenues pour la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$ .

Céramiques	Taux de densification (%)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$	88	$0,54 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,10$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$	95	$0,45 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,10$
$\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$	91	$0,47 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,10$

Tableau V.12 : Taux de densification et analyses X-EDS des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$  ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$  &  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$

Les rapports atomiques des trois céramiques sont dans l'ordre de grandeur habituel. L'effet du lavage acide, même s'il a peu d'influence sur la répartition granulométrique, est positif sur le comportement au frittage du matériau. Pour les mêmes conditions de frittage, le taux de densification passe de 88 à 95%. La préparation par hydrolyse lente préalable des précurseurs est également bénéfique. On observe effectivement une légère amélioration en termes de densification et de propriétés piézoélectriques par rapport à une hydrolyse standard. La céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$  se distingue ainsi par un  $d_{33}$  de  $68 \pm 2$  pC/N pour un taux de densification égal à 95%, valeurs comparables à celles obtenues par voie solide.

La figure V.34 montre les micrographies MEB des fractures issues des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$ .

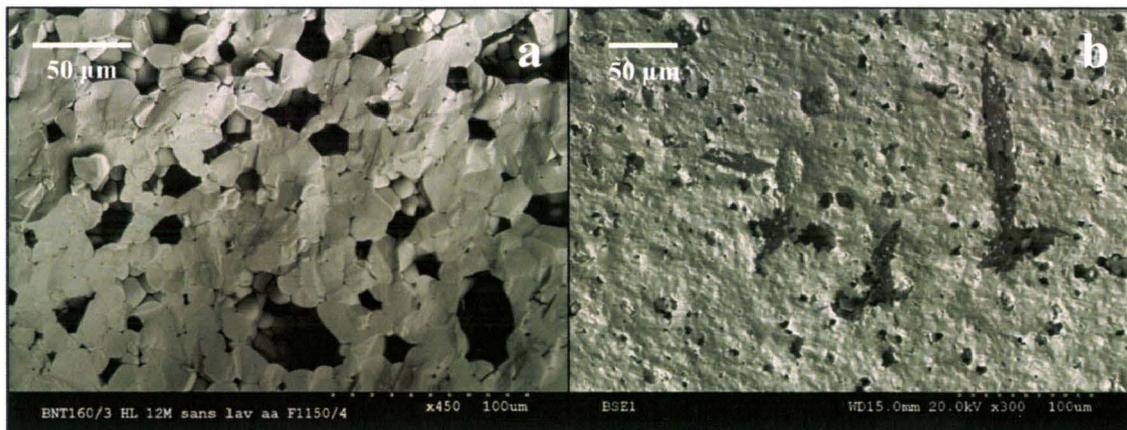


Figure V.34 : Micrographies MEB des fractures issues des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$  (a) &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$  (b)

La céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{eau}/\text{F1150}$  se distingue par la présence d'une forte porosité. Les macropores peuvent atteindre  $30 \mu\text{m}$  confortant ainsi la valeur du taux de densification présentée au tableau V.12. Malgré un  $d_{33}$  et un taux de densification très prometteurs, la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$ , tout comme la céramique  $\text{H}_S\text{-160-24-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$ , se distingue par l'apparition d'une phase secondaire mise en évidence par cartographie X-EDS qui est proposée par ailleurs à la figure V.35.

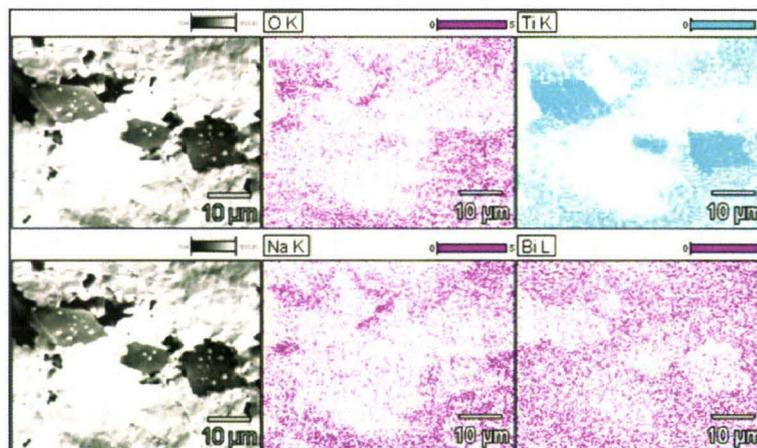


Figure V.35 : Cartographie X-EDS de la phase secondaire observée sur la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{aa30\%}/\text{F1150}$

Cette phase secondaire a déjà été observée sur la céramique H<sub>S</sub>-160-24-12-L<sub>aa30%</sub>/F1150. Elle est constituée de titane et d'oxygène mais est totalement exempte des éléments sodium et bismuth. A contrario, tous les éléments constitutifs du BNT sont présents dans la phase majoritaire.

Il est clair que cette phase secondaire ne peut être que du  $\text{TiO}_2$  et une hypothèse peut être formulée quant à l'origine de son apparition. En effet, le lavage acide attaque la phase la plus réactive, la phase amorphe, en éliminant préférentiellement les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ . Il reste alors une phase hydrolysée constituée essentiellement de titanate qui se densifie au cours du frittage et conduit à la précipitation de  $\text{TiO}_2$ . Cette phase amorphe liait les gros agglomérats observés par granulométrie. Son effondrement et sa densification conduit à la formation de gros grains de  $\text{TiO}_2$  dans lesquels on distingue des petits grains de BNT. A côté de ces gros grains de  $\text{TiO}_2$ , la phase BNT, plus fine se densifie en une microstructure plus compatible avec la taille initiale des grains facettés de BNT. En conclusion, ce protocole d'hydrolyse conduit toujours à des cristallisations imparfaites du BNT. Le lavage acide n'est pas suffisant pour éliminer la phase amorphe résiduelle. Il permet cependant une densification correcte du matériau mais conduit à la création d'un composite à dispersoïde BNT/ $\text{TiO}_2$ .

## V. 6. Optimisation du protocole de synthèse de BNT

Les analyses précédentes ont permis d'établir plusieurs constats :

- le premier est qu'incontestablement une dissolution préalable du précurseur bismuth avant le procédé hydrothermal est à proscrire. Une telle approche conduit à la précipitation secondaire du bismuth métallique. Ainsi, un mélange hétérogène des précurseurs avant synthèse semble être la seule solution envisageable pour la précipitation d'une phase BNT exempte de bismuth métallique. Dans ces conditions de préparation des précurseurs, la concentration en soude et la température de synthèse ont une importance capitale.

- à 265°C, les synthèses à 12M de soude se distinguent par un meilleur état de cristallisation global que leurs homologues à 10M. Néanmoins et quelle que soit la concentration en soude utilisée, la précipitation secondaire de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  a été mise en évidence.

- dès lors, travailler à plus basse température pour éviter la formation de ces derniers devient inévitable. Ainsi, les paramètres température de synthèse et concentration en soude ont pu être fixés respectivement à 160°C et 12M. Les poudres synthétisées à cette température et pour cette concentration en soude sont toutes caractérisées par la présence de phases thermiquement instables en quantité plus ou moins importante. Bien que les céramiques issues des synthèses à temps longs (24 heures) présentent un taux de densification plus important que leurs homologues à temps courts, elles se distinguent toutes, et ce quel que soit le temps de synthèse, par l'apparition d'une macroporosité dont l'origine peut être attribuée à la sublimation de ces phases instables.

- un lavage à l'acide acétique 30% des poudres permet l'élimination partielle de la phase amorphe. Les céramiques obtenues à partir des poudres ainsi lavées présentent un taux de densification plus élevé et des propriétés piézoélectriques comparables à celles obtenues par voie solide mais se distinguent par la précipitation secondaire de  $\text{TiO}_2$ .

- l'hydrolyse lente préalable des précurseurs permet un gain en temps de synthèse non négligeable. Ainsi, les céramiques issues des poudres synthétisées à 3 heures avec hydrolyse lente préalable sont comparables en termes de taux de densification et de propriétés piézoélectriques à celles issues des poudres synthétisées à 24 heures avec hydrolyse standard. Néanmoins, les céramiques obtenues dans de telles conditions de préparation se distinguent toujours par la présence de  $\text{TiO}_2$  secondaire.

On se propose donc d'étudier dans le paragraphe qui suit l'influence d'une nouvelle approche de préparation préalable des précurseurs. Dans l'hypothèse où l'hydrolyse lente précédente est encore incomplète, une finalisation de cette dernière par l'ajout lent d'un mélange eau-isopropanol à 20/80 en volume avant le traitement hydrothermal devrait être suffisant pour la terminer complètement. On notera cette nouvelle technique d'hydrolyse  $\text{H}_{\text{LF}}$ .

On espère ainsi limiter davantage la quantité de phase amorphe générée après synthèse ou à défaut la rendre moins réactive au lavage acide.

### V. 6. 1. Hydrolyse lente finalisée

Une nouvelle synthèse de poudre est donc réalisée en suivant le protocole proposé à la figure V.36. On appellera cette nouvelle poudre  $\text{H}_{\text{LF}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}$ .

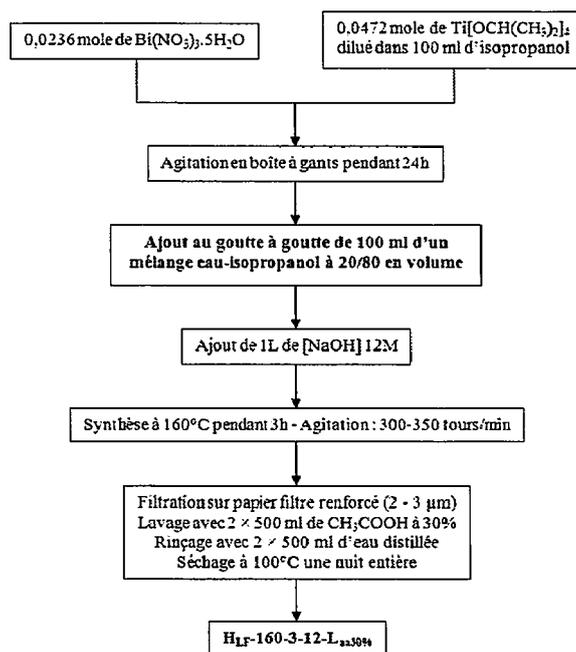


Figure V.36 : Protocole de synthèse hydrothermale de la poudre  $\text{H}_{\text{LF}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}$

Le diffractogramme rX ainsi que l'analyse thermogravimétrique de la poudre  $\text{H}_{\text{LF}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}$  sont présentés respectivement aux figures V.37 et V.38.

Le diffractogramme rX de  $\text{H}_{\text{LF}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}$  se distingue par la présence d'un fond continu important laissant supposer la présence de phases amorphes en quantité importante. L'évolution thermogravimétrique confirme par ailleurs cette hypothèse et les pertes en masse atteignent les 13%. Deux phases sont détectées, l'une correspondant à la pérovskite BNT et l'autre à un titanate de bismuth ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ).

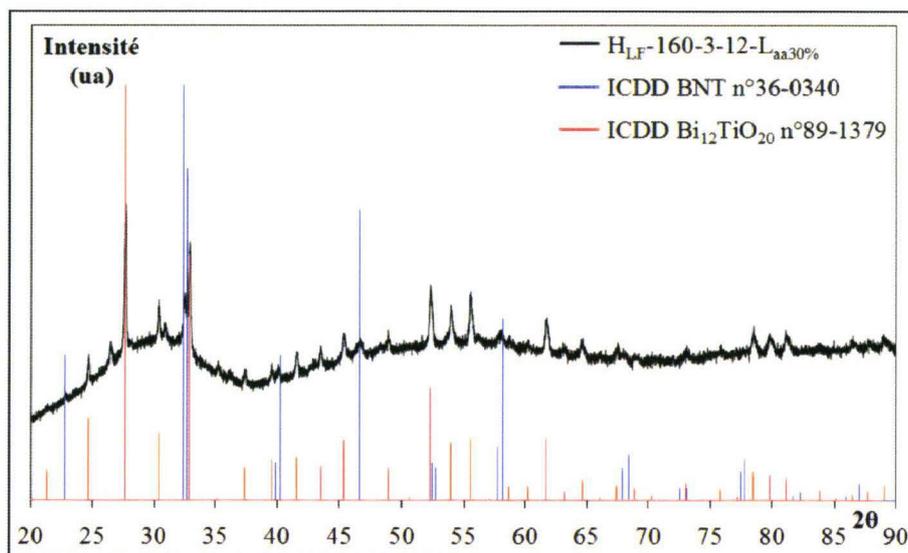


Figure V.37 : Diffractogramme rX de la poudre  $H_{LF-160-3-12-L_{aa30\%}}$  indexé par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT & n°89-1379 du  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

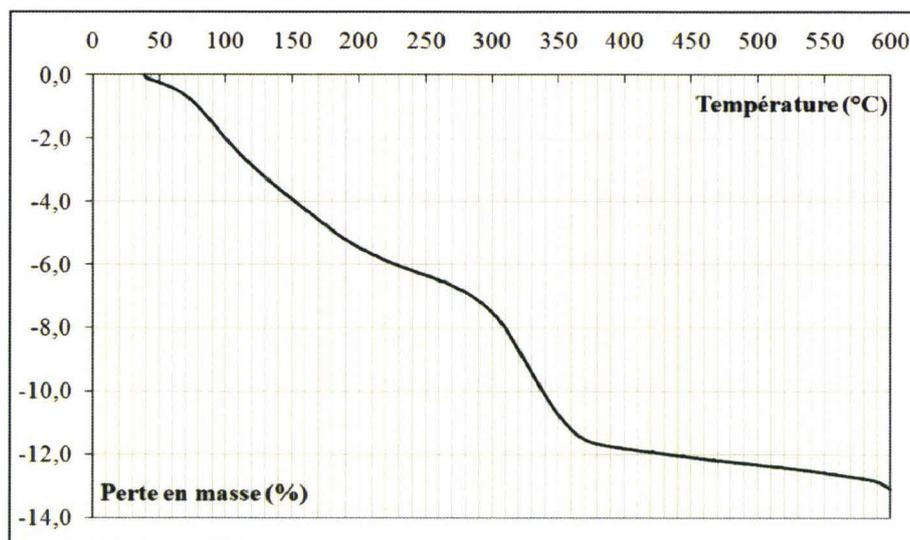


Figure V.38 : Analyse thermogravimétrique de la poudre  $H_{LF-160-3-12-L_{aa30\%}}$

Il semblerait donc qu'un volume trop important d'isopropanol dans le milieu réactionnel favorise une réaction entre ce dernier et la soude lors du traitement hydrothermal. En effet cette réaction contribue par consommation des ions hydroxyde à une diminution significative du pH compromettante pour la cristallisation des poudres de BNT. Afin d'éviter toute réaction entre la soude et l'isopropanol, une distillation sous vide de ce dernier après finalisation de l'hydrolyse lente semble inévitable.

#### V. 6. 2. Hydrolyse lente finalisée avec distillation sous vide de l'excès d'isopropanol

Deux nouvelles synthèses ayant pour lavage respectif l'eau distillée et l'acide acétique 30% sont donc réalisées dans ces conditions d'hydrolyse lente finalisée avec distillation sous vide de l'isopropanol résiduel. On notera  $H_{LFD}$  cette nouvelle approche de préparation des précurseurs.

Le protocole présenté à la figure V.39 récapitule les étapes de synthèse hydrothermale des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  et  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$ .

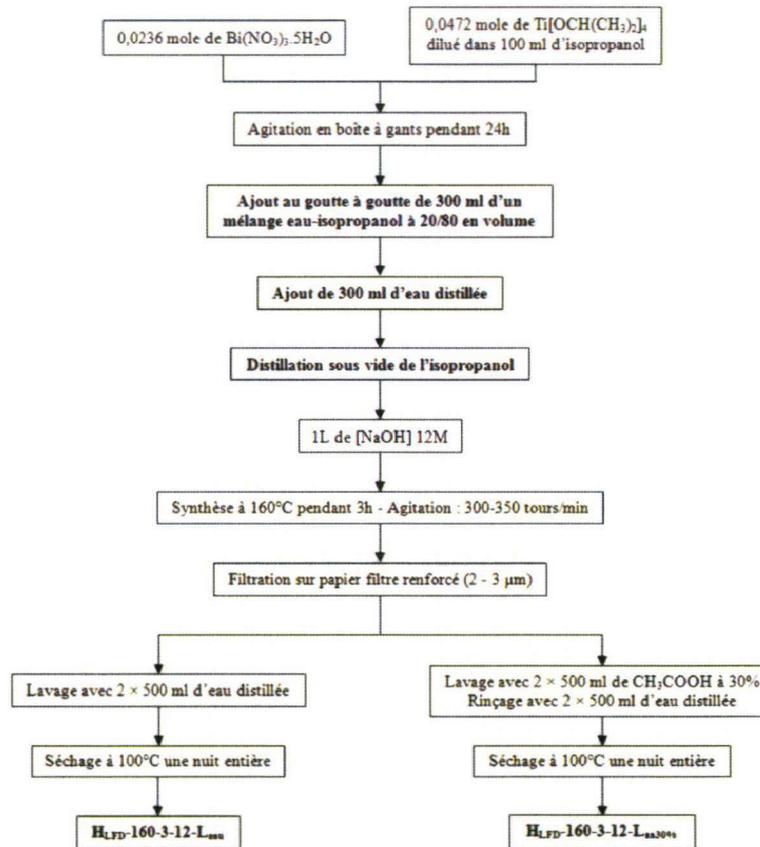


Figure V.39 : Protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  &  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$

#### V. 6. 2. 1. Analyses structurales et microstructurales des poudres

Le tableau V.13 récapitule les taux de cristallisation et les analyses X-EDS obtenus pour chacune des deux poudres.

Poudres	Taux de cristallisation (%)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$	90	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
$H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$		$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$

Tableau V.13 : Taux de cristallisation et analyses X-EDS des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  &  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$

Finaliser l'hydrolyse lente par un mélange eau-isopropanol 20/80 en volume permet une très légère amélioration du taux de cristallisation des poudres. Il atteint 90% contre 89% pour les poudres issues d'une hydrolyse non finalisée (tableau V.11). Les rapports stœchiométriques Bi/Ti et Na/Ti sont dans l'ordre de grandeur habituel.

Les poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  et  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$  ont été analysées par diffraction des rayons X. La figure V.40 présente les diffractogrammes rX ainsi obtenus.

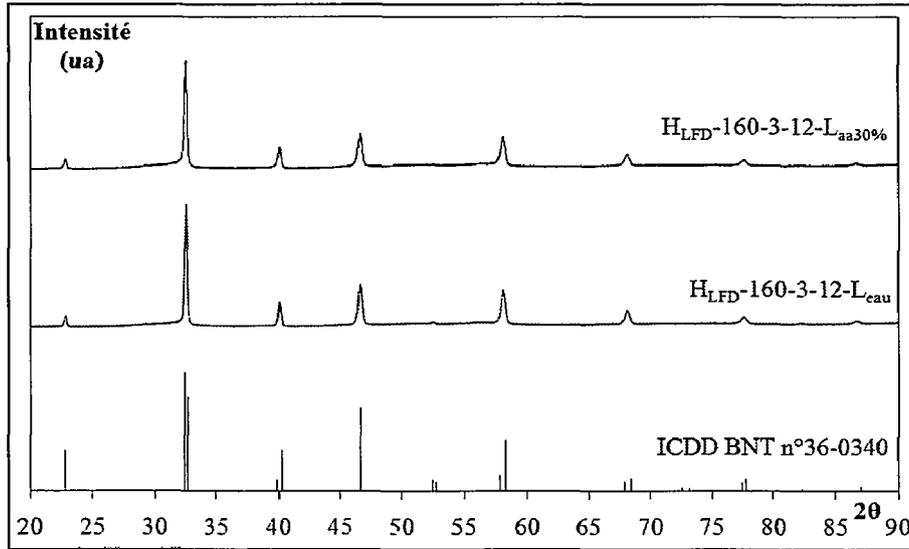


Figure V.40 : Diffractogrammes  $rX$  de la fiche ICDD n°36-0340 du BNT et des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  &  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$

Aucune différence significative n'est observée entre les diffractogrammes  $rX$  des deux poudres.

Les analyses MET et X-EDS des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  et  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$  qui suivent ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille I.

Afin d'assurer une parfaite désagglomération de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$ , un broyage au planétaire d'une heure dans l'éthanol est réalisé préalablement.

Les figures V.41 et V.42 présentent les clichés MET et de microdiffraction ainsi obtenus.

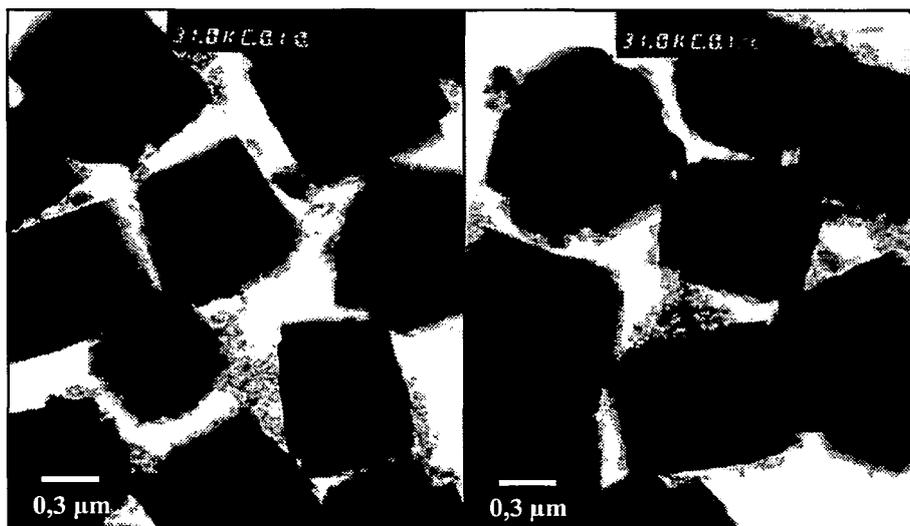


Figure V.41 : Clichés MET de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  après désagglomération au planétaire une heure dans l'éthanol

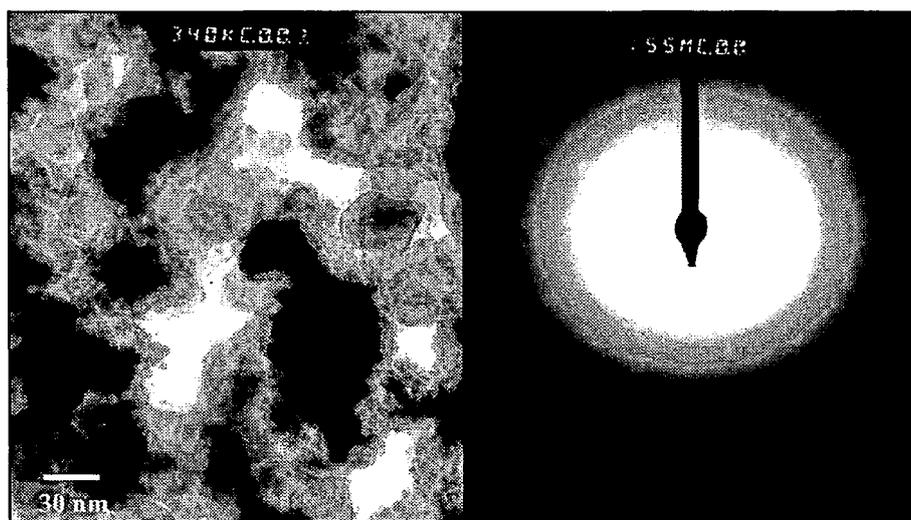


Figure V.42 : Clichés MET et de microdiffraction de la phase amorphe observée sur la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  après désagglomération au planétaire une heure dans l'éthanol

Sur la figure V.41, on observe des grains facettés, denses et de taille constante inférieure au micron. La dispersion granulométrique est très resserrée. Le facettage indique que les grains juste précipités sont insolubles dans le milieu hydrothermal : il n'y a donc pas de croissance par dissolution - précipitation de BNT dans le milieu hydrothermal. La distribution resserrée indique que le mécanisme, in situ, a lieu en une seule salve de nucléation. Les phases amorphes ou partiellement cristallisées entourent et lient parfois les faces très lisses des grains. A côté de ces grains bien facettés, des amas en cours d'effondrement sur eux-mêmes sont détectés. La figure V.42 présente un cliché à plus fort grossissement de ces phases amorphes à l'intérieur desquelles des zones plus denses commencent à être cristallisées. Le cliché de microdiffraction correspondant présente des anneaux de diffusion. Quelques taches de diffraction sont présentes.

L'analyse X-EDS présentée à la figure V.43.a indique par ailleurs que ces zones plus denses sont des nanograins de  $\text{TiO}_2$ .

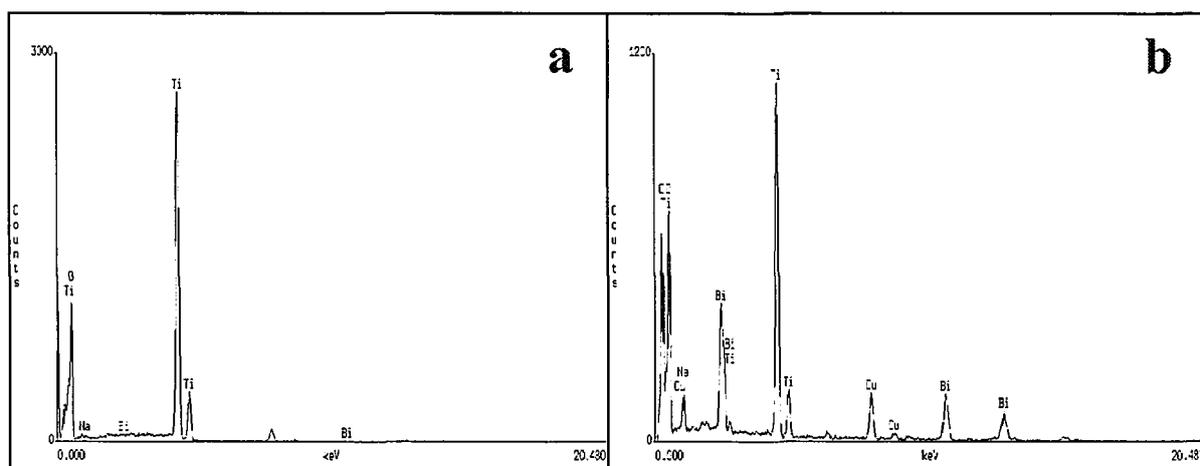


Figure V.43 : Analyses X-EDS des nanograins de  $\text{TiO}_2$  (a) et des phases amorphes (b) observés sur la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  après désagglomération au planétaire une heure dans l'éthanol

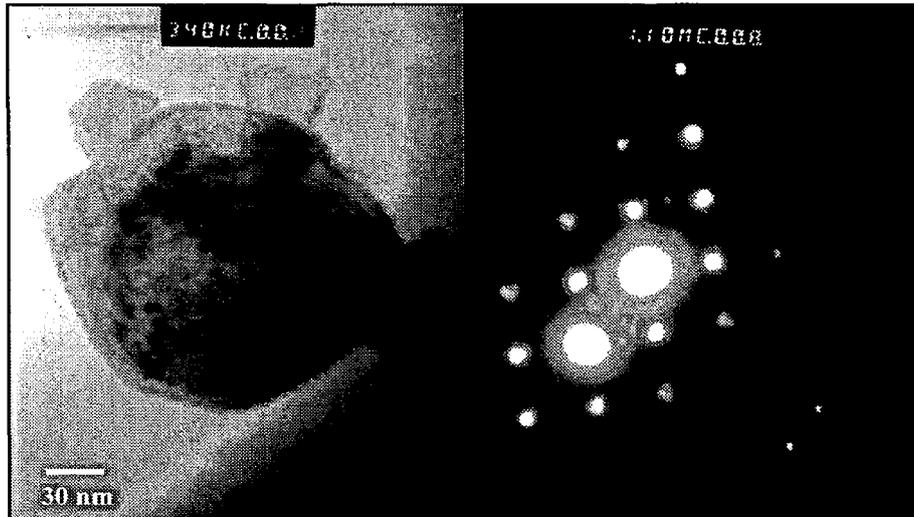


Figure V.44 : Clichés MET et de microdiffraction d'un nanograin de  $\text{TiO}_2$  observé sur la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}-160-3-12-\text{L}_{\text{eau}}$  après désagglomération au planétaire une heure dans l'éthanol

Le cliché de microdiffraction de ces nanograins présenté à la figure V.44 se distingue par la présence d'un réseau de symétrie cubique significatif de sa composition. Le réseau est bien défini, les zones cristallisées sont donc de taille assez importante. Les taches de diffraction observées à la figure V.42 sous-entendent donc que des grains de  $\text{TiO}_2$  sont dispersés dans la phase amorphe. Ces grains sont nanométriques et de forme sphérique. Leur cristallisation est progressive. Il est probable que leur précipitation résulte d'un mécanisme in situ progressif assisté par de la dissolution - précipitation.

Les analyses X-EDS de la phase amorphe présentées à la figure V.43.b précédentes indiquent que le gel est très riche en titane. Les grains sont essentiellement constitués de  $\text{TiO}_2$  sur lesquels s'adsorbe une faible quantité de bismuth et de sodium.

Les figures V.45 et V.46 présentent deux clichés MET de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}-160-3-12-\text{L}_{\text{aa}30\%}$ . Aucune désagglomération préalable au planétaire n'a été effectuée sur cette dernière.

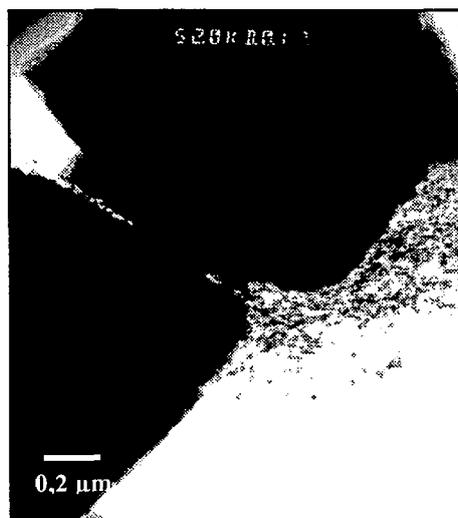


Figure V.45 : Cliché MET de grains de BNT observés sur la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}-160-3-12-\text{L}_{\text{aa}30\%}$

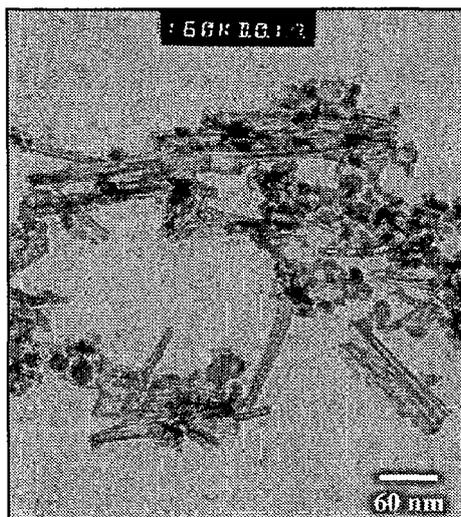


Figure V.46 : Cliché MET des nanotubes observés sur la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$

La figure V.45 présente un cliché MET des grains de BNT observés sur la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$  qui confirme qu'ils sont toujours aussi bien facettés.

Sur le cliché présenté à la figure V.46, on peut observer un mélange de phase amorphe, de grains sphériques de  $\text{TiO}_2$  et de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Ces nanotubes n'ont pas été observés sur la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$ . La désagglomération préalable de la poudre effectuée dans l'éthanol les aura probablement détruits et/ou la sonde n'arrive pas à traverser les phases amorphes encore trop concentrées.

Le mécanisme de cristallisation hydrothermale du BNT est ainsi un peu plus clair. Le précurseur élaboré avec mélange des réactifs est constitué d'un gel de titane plus ou moins réticulé sur lequel sont adsorbés dans des proportions variables les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$ . Deux hypothèses peuvent alors être avancées :

- soit la thermolyse hydrothermale provoque l'effondrement du gel de titane sur lui-même et, si les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sont présents, la précipitation de BNT. Dans les conditions hydrothermales utilisées pour cette étude, cette cristallisation n'est pas totale et il reste une phase amorphe en faible quantité mais qui a un fort impact sur le comportement au frittage de ces poudres. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  adsorbés à la surface de la phase amorphe sont plus ou moins éliminés par les lavages. Dans certaines conditions hydrothermales, une phase parasite (nanograins de  $\text{TiO}_2$  ou nanotubes riches en  $\text{TiO}_2$ ) peut précipiter à côté du BNT.

- soit le gel de titane s'effondre et précipite préalablement et progressivement sous forme de nanograins de  $\text{TiO}_2$  au cours du traitement hydrothermal. Ces derniers réagissent ensuite avec le milieu hydrothermal riche en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$ , par un mécanisme de dissolution - précipitation, pour conduire à la cristallisation de BNT. Le mécanisme est progressif et des conditions hydrothermales plus sévères peuvent avoir des effets contradictoires : favoriser la précipitation de nanograins ou de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  de mieux en mieux cristallisés et donc de plus en plus stables et pérennes, ou favoriser leur dissolution - précipitation pour conduire à la cristallisation en BNT.

Ces deux hypothèses conduisent au même résultat : il est très difficile d'obtenir des poudres sans phase amorphe et sans  $\text{TiO}_2$ .

V. 6. 2. 2. Analyses structurales et microstructurales des céramiques

Les poudres  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}$  sont densifiées selon le mode opératoire habituel.

La figure V.47 présente les micrographies MEB des céramiques ainsi obtenues après polissage  $\text{P}_1$ . On les notera respectivement  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}/\text{F1150}/\text{P}_1$  et  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}/\text{P}_1$ .

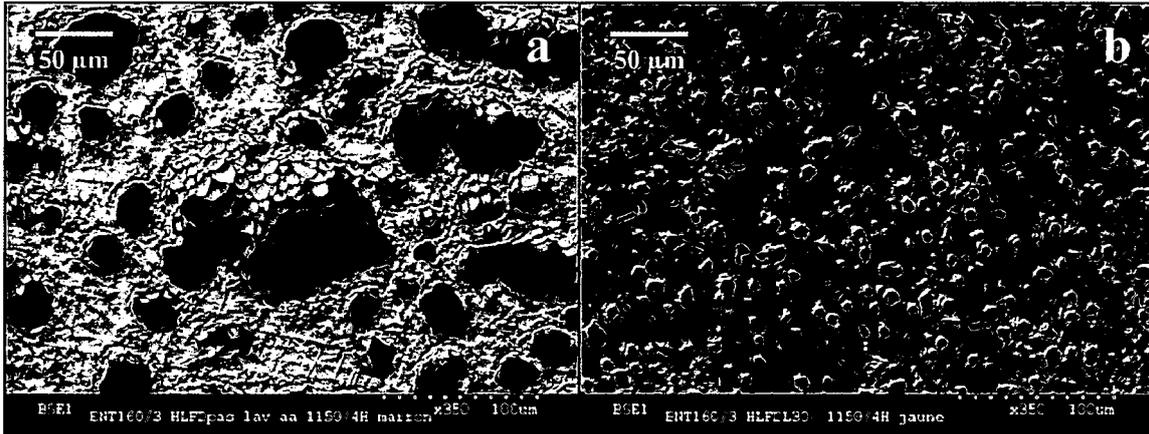


Figure V.47 : Micrographies MEB des céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}/\text{F1150}/\text{P}_1$  (a) &  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}/\text{P}_1$  (b)

Les rapports atomiques Bi/Ti et Na/Ti présentés au tableau V.14 indiquent une stœchiométrie relativement correcte des deux céramiques précédentes.

Néanmoins, la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$  se distingue encore par l'apparition d'une macroporosité expliquant très certainement le faible taux de densification de 70% également présenté au tableau V.14.

Céramiques	Taux de densification (%)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$	70	$0,46 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,05$	$0,94 \pm 0,10$
$\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$	94	$0,47 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,10$

Tableau V.14 : Taux de densification et analyses X-EDS des céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{eau}}/\text{F1150}$  &  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$

Par contre et avec un taux de densification de 94%, la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  se distingue par l'apparition d'une phase  $\text{TiO}_2$  secondaire mise en évidence par cartographie X-EDS (figure V.48) et qui n'est pas sans rappeler celle déjà observée sur les céramiques  $\text{H}_{\text{S}}\text{-160-24-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  (figure V.28) et  $\text{H}_{\text{L}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  (figure V.35).

Cette phase secondaire coexiste en faible quantité (probablement inférieure à 4%) puisque non détectée sur le diffractogramme  $\text{rX}$  de la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa30\%}}/\text{F1150}$  présenté à la figure V.49. De plus, tous les pics de la phase BNT sont détectés et aucune phase secondaire n'est observée excepté la poudre de CaO utilisée afin de caler et de centrer l'échantillon dans la chambre de mesure.

Les figures V.48 et V.49 montrent respectivement la cartographie X-EDS et le diffractogramme rX précédemment cités.

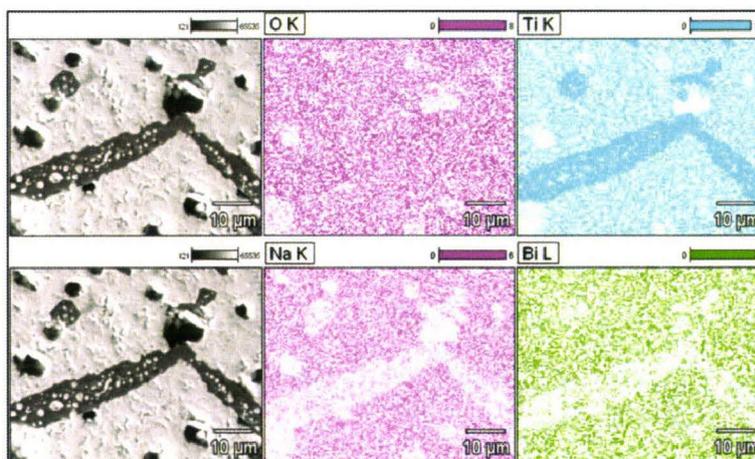


Figure V.48 : Cartographie X-EDS de la phase secondaire observée sur la céramique  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}/F1150}$

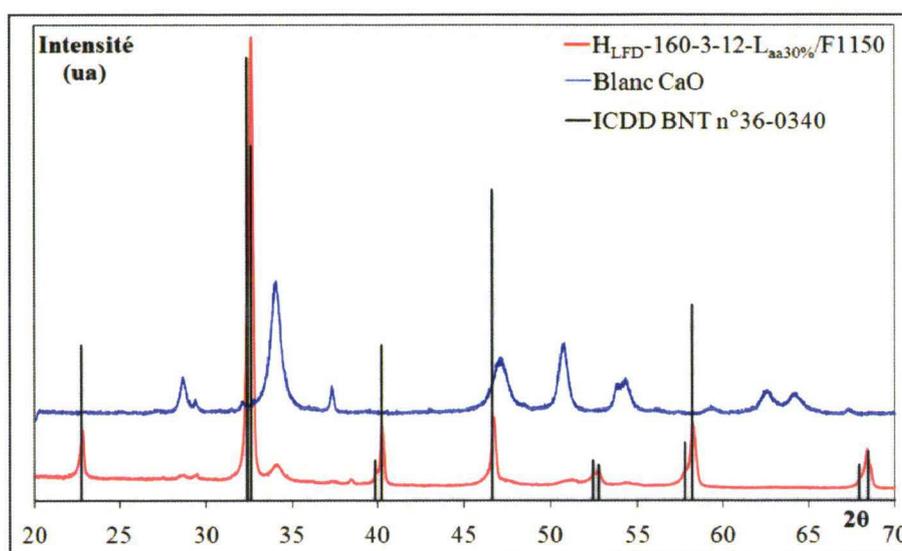


Figure V.49 : Diffractogramme rX de la céramique  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}/F1150}$  indexé par la fiche ICDD n°36-0340 du BNT

Afin d'expliquer l'origine de la précipitation secondaire de  $\text{TiO}_2$ , des cartographies X-EDS ont été réalisées sur une coupe de crus issus des poudres  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  et  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$ . Elles sont présentées respectivement aux figures V.50 et V.51.

Aucune inhomogénéité n'est remarquée sur le cru issu de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  et la macroporosité observée post frittage (figure V.47.a) ne peut être en conséquence attribuée au protocole de compaction. Par contre, les inclusions remarquées sur le cru issu de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$  sont très riches en titane et très certainement à l'origine de la précipitation secondaire de  $\text{TiO}_2$  au cours du frittage.

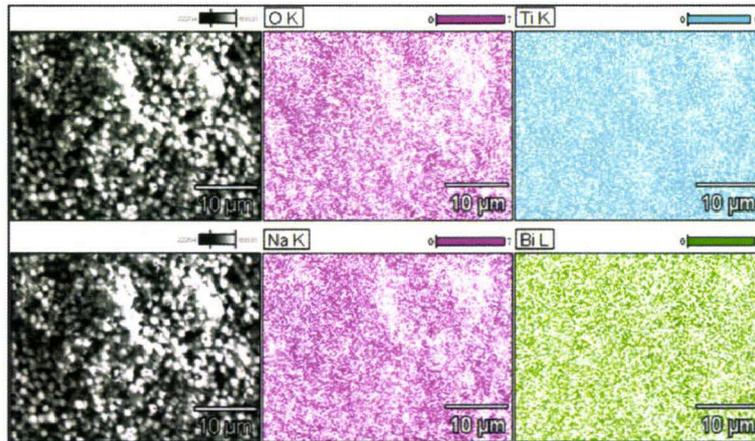


Figure V.50 : Cartographie X-EDS de la coupe d'un cru obtenu à partir de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$

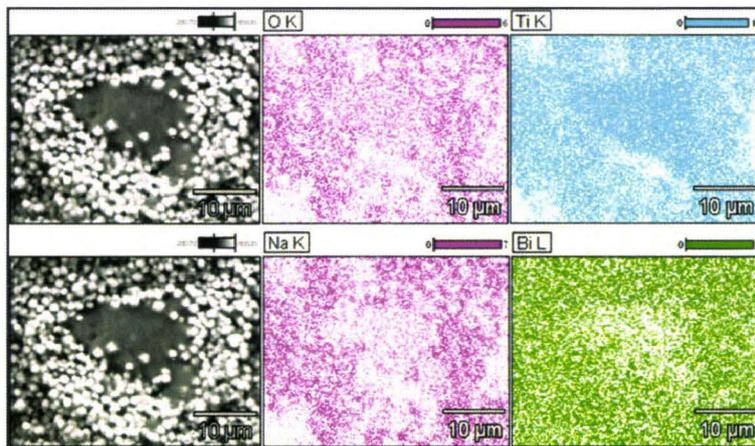


Figure V.51 : Cartographie X-EDS de la coupe d'un cru obtenu à partir de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{aa30\%}}$

Le protocole optimisé de préparation des précurseurs ne permet pas d'obtenir des qualités de cristallisation en BNT très améliorées. Les tendances sont les mêmes que précédemment :

- un taux de précipitation/cristallisation inférieur à 100%.
- après un lavage à l'eau, la phase amorphe résiduelle provoque l'apparition d'une macroporosité importante et définitive dans le matériau.
- après un lavage à l'acide acétique 30%, la phase amorphe résiduelle conduit à la précipitation d'une phase secondaire essentiellement constituée de  $\text{TiO}_2$ .

Afin de mieux comprendre l'origine de la forte porosité observée sur la céramique  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F1150}$ , de nouveaux essais de frittage sont réalisés à des températures intermédiaires (700, 800, 900 et 1000°C) pour un temps constant et égal à quatre heures.

V. 6. 3. Frittage naturel de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  à des températures intermédiaires

Les céramiques ainsi obtenues après polissage  $P_1$  seront respectivement appelées  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F700/P_1}$ ,  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F800/P_1}$ ,  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F900/P_1}$  et  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F1000/P_1}$ . La figure V.52 présente les micrographies MEB et les valeurs de rapports atomiques obtenues par X-EDS.

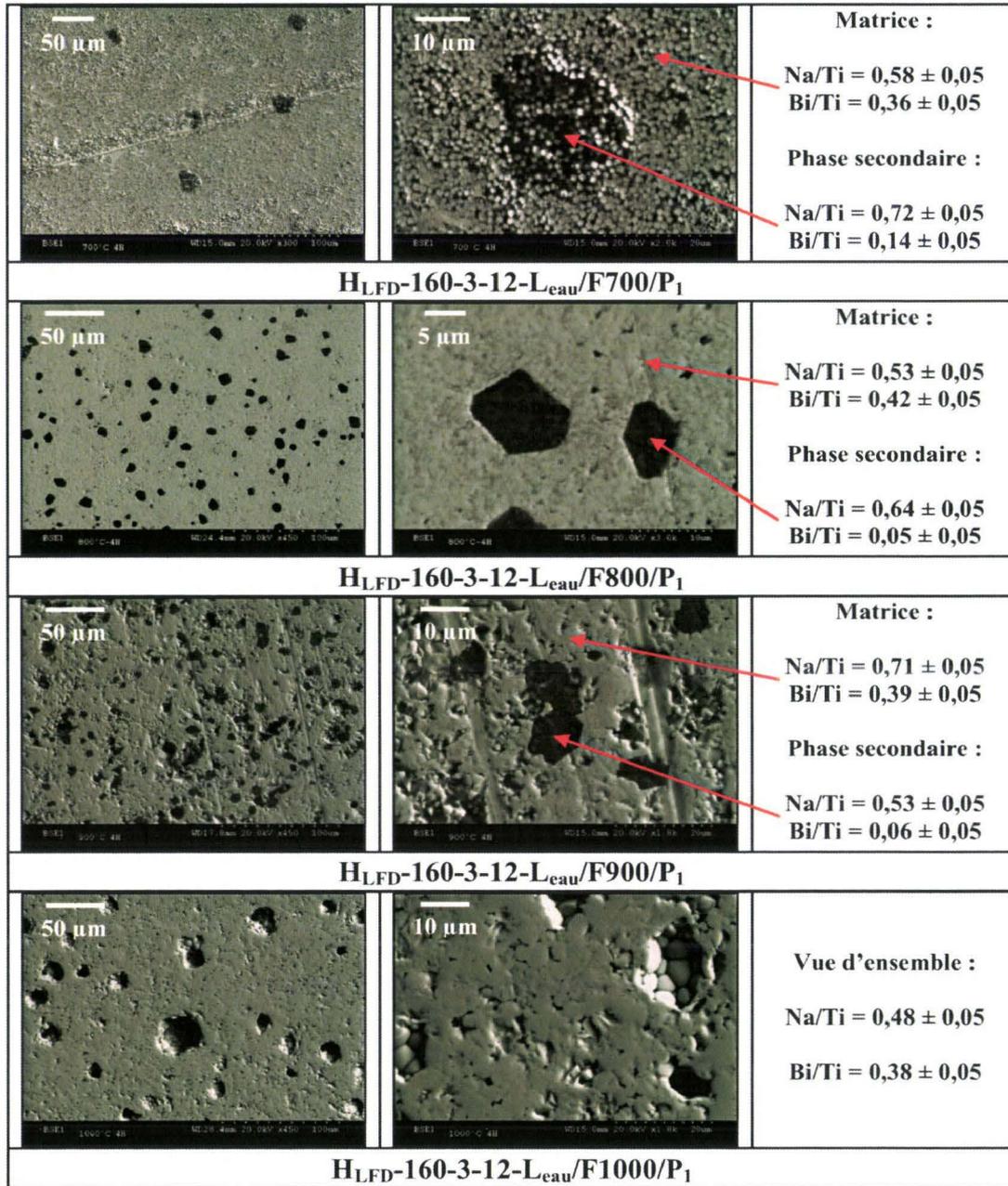


Figure V.52 : Micrographies MEB et analyses X-EDS des céramiques issues de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$

Bien qu'aucune inclusion n'ait été détectée sur la cartographie X-EDS du cru issu de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  présentée à la figure V.50, les micrographies MEB de la

céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F700}/\text{P1}$  se distinguent par la présence de zones plus sombres en quantité limitée très riches en sodium et en titane. A  $800^\circ\text{C}$ , ces inclusions se multiplient et leur taille peut atteindre  $10\ \mu\text{m}$ . Elles semblent totalement exemptes de bismuth. A  $900^\circ\text{C}$ , cette phase secondaire pauvre en bismuth se stabilise puis disparaît complètement à  $1000^\circ\text{C}$  en laissant apparaître une macroporosité pouvant atteindre  $30\ \mu\text{m}$ .

Les figures V.53 et V.54 montrent respectivement les cartographies X-EDS des céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F800}$  et  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1000}$ .

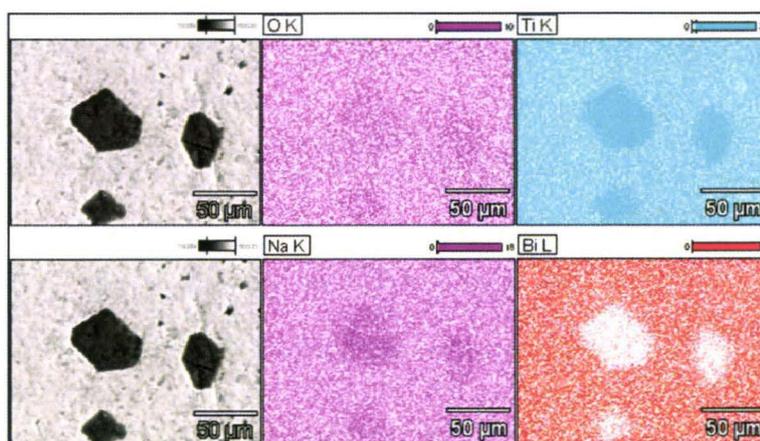


Figure V.53 : Cartographie de la phase secondaire observée sur la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F800}$

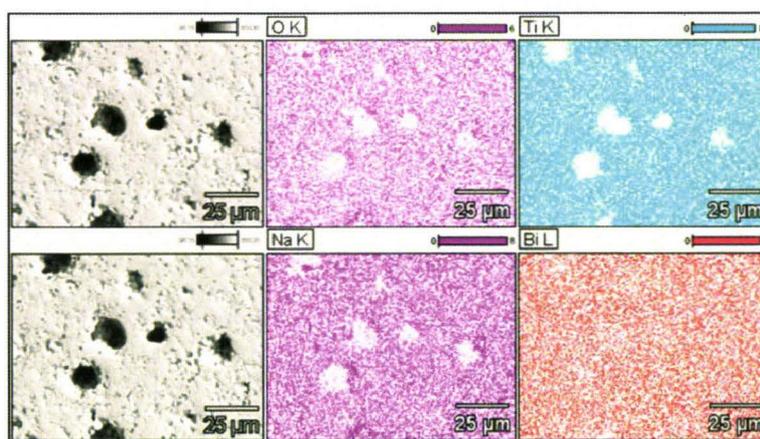


Figure V.54 : Cartographie de la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1000}$

Ces synthèses sont incomplètes et le taux de cristallisation de ces dernières ne dépasse pas les 90% quel que soit le lavage utilisé. Or aucune inhomogénéité n'a été observée par cartographie X-EDS sur le cru issu de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}$  (figure V.50) laissant supposer que le bismuth, le sodium et le titane sont présents dans la phase amorphe résiduelle. Néanmoins les céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F700}$ ,  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F800}$ ,  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F900}$  se distinguent par l'apparition d'une phase secondaire riche en titane et en sodium mais totalement exempte de bismuth (figures V.52 et V.53), l'absence de ce dernier pouvant être expliquée par hypothèse à sa fusion au cours du frittage ( $T_{\text{fusion}}\text{Bi} = 271,3^\circ\text{C}$ ). Dès lors, l'origine de la macroporosité observée à  $1000^\circ\text{C}$  peut être attribuée à la sublimation ou l'évaporation de cette phase secondaire puisque non détectée à cette même température.

Bien qu'il n'existe dans la littérature aucun système connu à base de titane et de sodium présentant un eutectique à 700°C, le diagramme de phase  $Na_2CO_3$ - $Na_2O$  [BOU75] présenté à la figure V.55 se distingue à l'inverse par une composition eutectique à 27% en masse de  $Na_2CO_3$  dont le point de fusion est situé à 695°C.

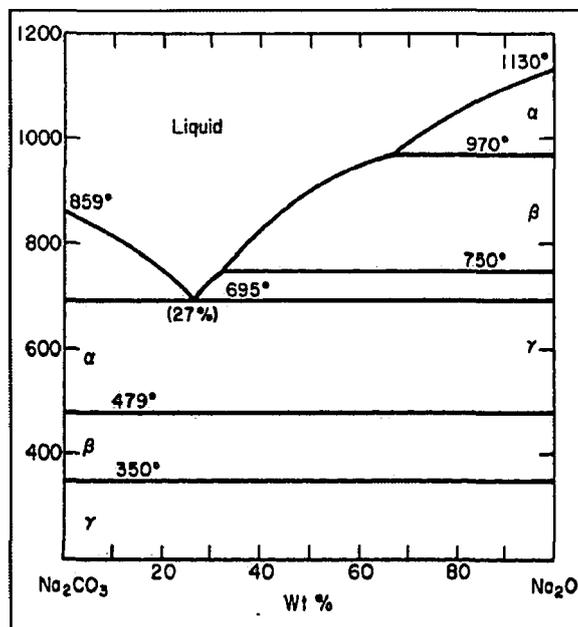


Figure V.55 : Diagramme de phase  $Na_2CO_3$ - $Na_2O$  (d'après [BOU75])

Dès lors, une hypothèse peut être formulée quant à l'apparition de cette phase secondaire et sa sublimation entre 900 et 1000°C : après synthèse subsistent des carbonates de sodium, issus très certainement du large excès en soude utilisée, qui n'ont pu être éliminés par un lavage à l'eau distillée. Au cours du traitement thermique, ces carbonates et les phases amorphes résiduelles très riches en oxyde de sodium forment la composition eutectique précédemment énoncée. La présence du titane observée à 700°C dans cette phase liquide peut être aisément attribuée à la labilité de ce dernier. A 1000°C, la fusion de cette composition eutectique riche en titane est complète et laisse apparaître une macroporosité.

Afin de confirmer les observations précédentes, la figure V.56 présente deux cartographies X-EDS des pores observés sur la céramique  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}/F1000}$ .

La surface intérieure des pores semble effectivement très riche en sodium et en titane et tout particulièrement au niveau des points triples. L'analyse X-EDS présentée à la figure V.57 confirme par ailleurs cette observation.

Les phases liquides détectées aux points triples sont effectivement plus riches en sodium et en titane (avec un ratio Na/Ti de 0,98 contre le 0,50 théorique) et le reste de la structure est relativement dense.

Un lavage à l'eau n'a a priori aucun effet sur les poudres. La cartographie du cru issu de la poudre  $H_{LFD-160-3-12-L_{eau}}$  ne présente aucune particularité laissant supposer que la phase amorphe ne présente aucun défaut en stœchiométrie. Dans l'hypothèse où le bismuth contenu dans cette phase amorphe est labile, sa fusion devient évidente dès le début du frittage.

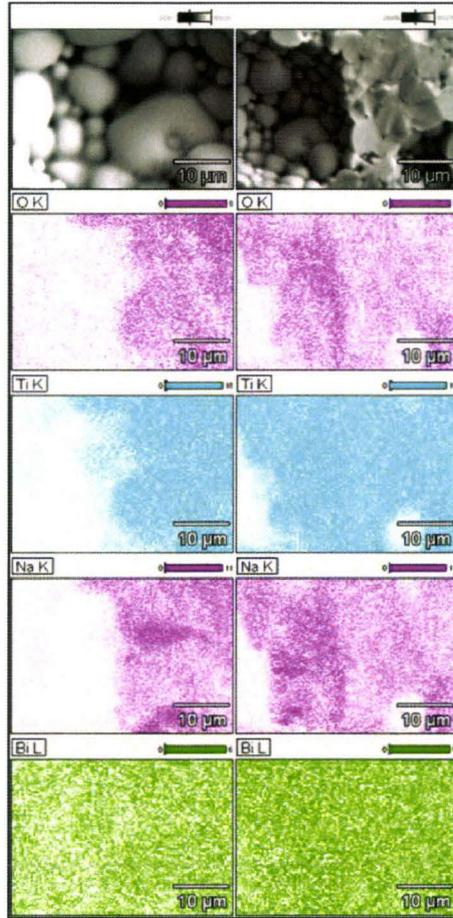
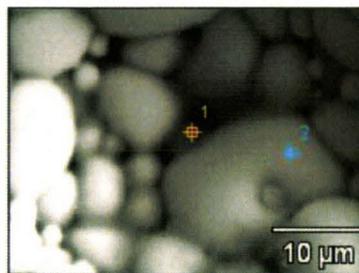


Figure V.56 : Cartographies X-EDS des pores observés sur la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1000}$



Analyses X-EDS	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
Pointé 1 (joint de grain)	$0,32 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,10$
Pointé 2 (grain)	$0,31 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,05$	$0,94 \pm 0,10$

Figure V.57 : Micrographie MEB et analyse X-EDS d'un grain et d'un point triple observés sur la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1000}$

La littérature a permis de mettre en évidence l'existence à  $695^\circ\text{C}$  d'une composition eutectique dans le système  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}$  autour de laquelle s'adsorbe probablement le titane résiduel non précipité. La forte porosité observée sur la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F1000}$  peut être attribuée à la fusion progressive de cette phase secondaire riche en titane et en sodium expliquant ainsi l'excès de ces derniers à l'intérieur des pores.

**V. 6. 4. Frittage naturel de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa}30\%}$  à des températures intermédiaires**

Dans le cas d'un lavage à l'acide acétique 30% des poudres, la cartographie X-EDS du cru se distingue par la présence d'inclusions très riches en titane (figure V.51). De la même manière que précédemment et afin de mieux comprendre l'origine de la précipitation secondaire de  $\text{TiO}_2$ , de nouveaux essais de frittage de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa}30\%}$  sont réalisés à des températures intermédiaires (700, 800, 900 et 1000°C) pour un temps constant et égal à quatre heures. Les micrographies MEB des céramiques ainsi obtenues après polissage  $\text{P}_1$  sont présentées à la figure V.58.

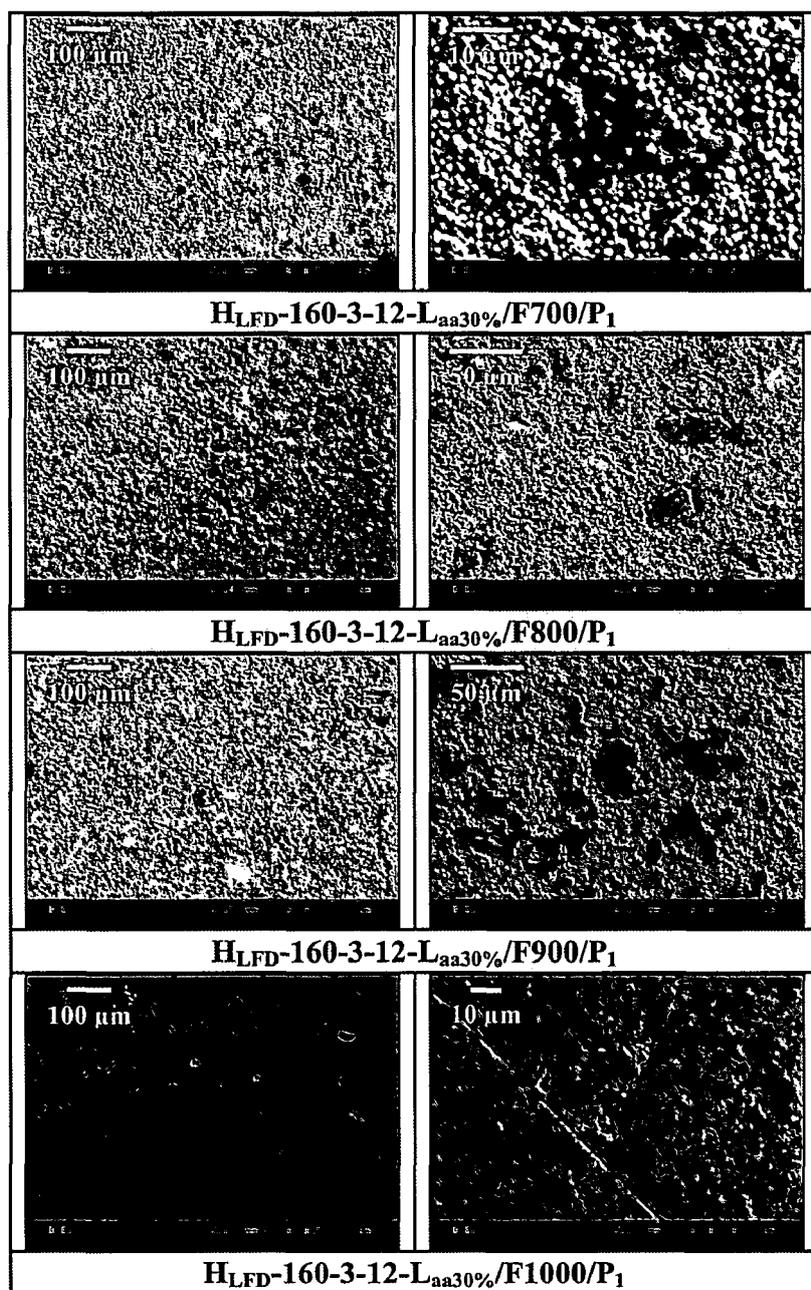


Figure V.58 : Micrographies MEB des céramiques issues de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-}\text{L}_{\text{aa}30\%}$

Dans le cas de la poudre  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}$ , le lavage acide a probablement permis l'élimination des carbonates de sodium résiduels et a empêché ainsi la formation de la composition eutectique observée sur la céramique  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{eau}}/\text{F700}$ . Les phases amorphes résiduelles ont été partiellement attaquées par le lavage acide et se retrouvent en large défaut des éléments sodium et bismuth expliquant ainsi la présence à froid de clusters de  $\text{TiO}_2$  dont la taille peut aller jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ . A 700°C, ils sont toujours présents et leur taille n'évolue pas. Leur densification augmente progressivement à 800, 900 puis 1000°C indépendamment de la matrice BNT.

La figure V.59 montre les cartographies X-EDS des céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F700}/\text{P}_1$ ,  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F800}/\text{P}_1$ ,  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F900}/\text{P}_1$  et  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F1000}/\text{P}_1$ .

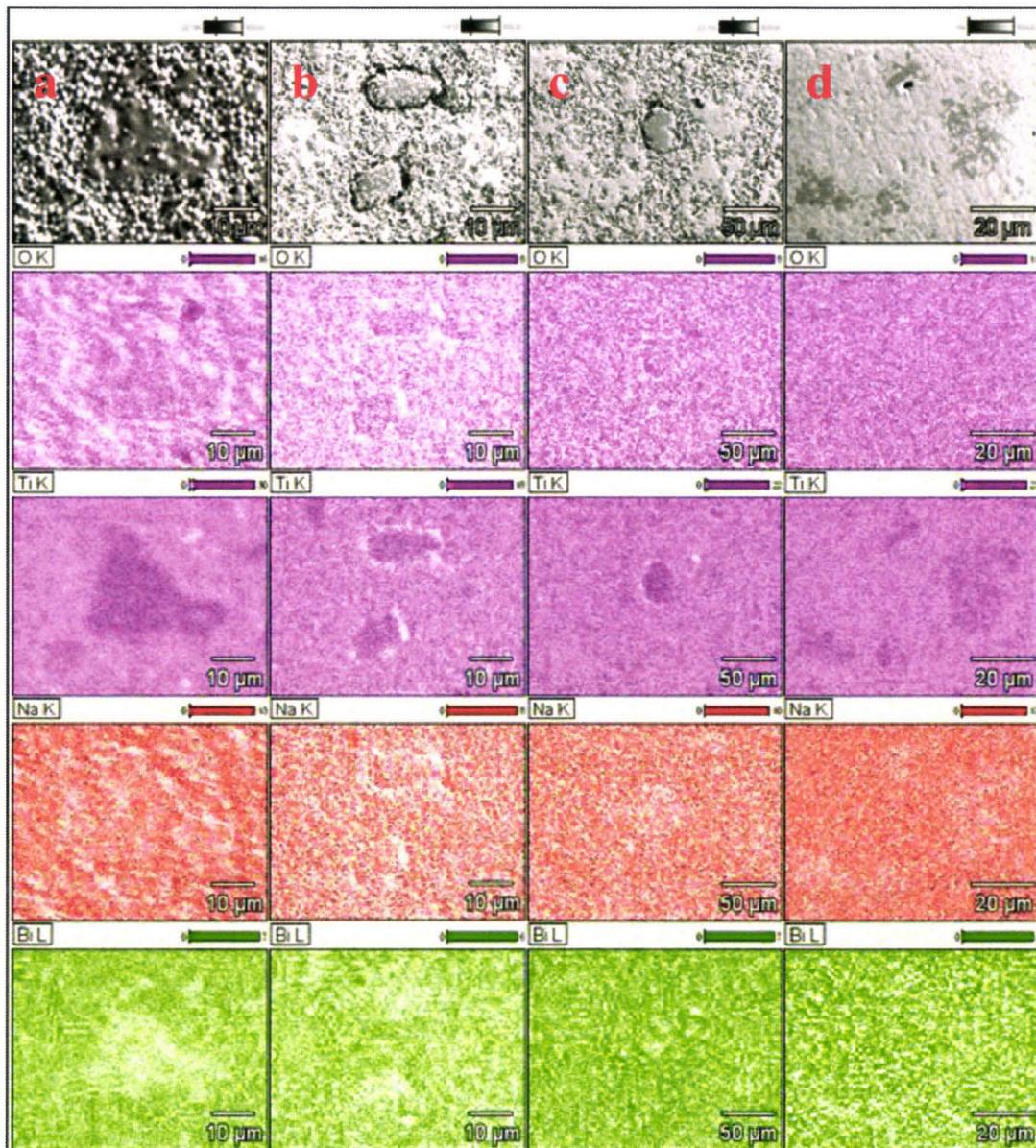


Figure V.59 : Cartographies X-EDS des céramiques  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F700}/\text{P}_1$  (a) ;  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F800}/\text{P}_1$  (b)  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F900}/\text{P}_1$  (c) &  $\text{H}_{\text{LFD}}\text{-160-3-12-L}_{\text{aa}30\%}/\text{F1000}/\text{P}_1$  (d)

Les clusters observés à froid et générés par le lavage acide sont totalement exempts des éléments bismuth et sodium. Le gel riche en titane qui en résulte se densifie progressivement au cours du traitement thermique indépendamment de la matrice BNT pour former  $\text{TiO}_2$ .

L'hydrolyse lente finalisée par un mélange eau-isopropanol, bien qu'elle permette une légère amélioration de l'état de cristallisation des poudres, est encore incomplète. La quantité de phase amorphe résiduelle, aussi faible soit-elle, est toujours un obstacle à l'obtention d'un taux de densification correct.

Le frittage des poudres lavées à l'eau entraîne l'apparition dès  $700^\circ\text{C}$  d'une composition eutectique secondaire qui sublime progressivement au cours du traitement thermique laissant apparaître une macroporosité à  $1000^\circ\text{C}$ .

Dans le cas d'un lavage des poudres à l'acide acétique 30%, la phase amorphe résiduelle s'appauvrit en éléments sodium et bismuth entraînant l'apparition à froid de clusters riches en titane. Ces inclusions se densifient indépendamment de la matrice BNT pour former une phase  $\text{TiO}_2$  secondaire.

S'il est impossible d'obtenir un taux de cristallisation des poudres de 100% et si le lavage à l'acide acétique 30% est trop « faible » pour permettre l'élimination complète de la phase amorphe résiduelle, une nouvelle approche consisterait à « attaquer » les poudres synthétisées par un lavage plus agressif. C'est précisément ce qui fait l'objet de la partie suivante.

## V. 7. Synthèse par hydrolyse lente suivie d'un lavage à l'acide fort

Le lavage à l'acide acétique 30% des poudres favorise un appauvrissement des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  adsorbés autour des nanograins de  $\text{TiO}_2$  entraînant la précipitation d'une phase  $\text{TiO}_2$  secondaire au cours du frittage. Se débarrasser complètement de la phase amorphe résiduelle après synthèse et éviter ainsi une précipitation secondaire indésirable semblent être la seule solution. Sachant qu'une finalisation de l'hydrolyse lente par un mélange eau-isopropanol n'apporte qu'une légère amélioration de l'état général de cristallisation des poudres et n'ayant donc en conséquence que peu d'intérêt, trois nouvelles synthèses sont réalisées par hydrolyse lente préalable non finalisée des précurseurs. Le lavage des trois nouvelles poudres se fait sous ultrasons par des solutions d'acide chlorhydrique respectivement de 1, 2 et 4M.

### V. 7. 1. Synthèse des poudres $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}1\text{M}}$ ; $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}2\text{M}}$ et $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}4\text{M}}$

Le protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}1\text{M}}$ ,  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}2\text{M}}$  et  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}4\text{M}}$  est présenté à la figure V.60.

Les trois poudres ont tout d'abord été caractérisées du point de vue de leur composition. Le tableau V.15 présente les rapports X-EDS des poudres  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}1\text{M}}$ ,  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}2\text{M}}$  et  $H_L-160-3-12-L_{\text{HCl}4\text{M}}$ . Les rapports atomiques Bi/Ti et Na/Ti des trois poudres sont proches de la valeur théorique 0,5. Le lavage à l'acide chlorhydrique, quelle que soit sa concentration, ne semble pas affecter la stœchiométrie des poudres.

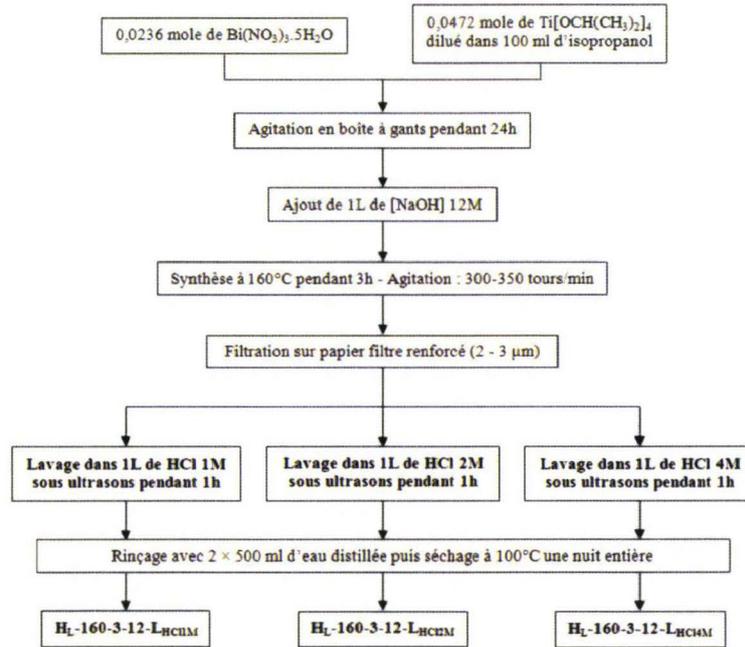


Figure V.60 : Protocole de synthèse hydrothermale des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}1\text{M}}$  ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}2\text{M}}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}4\text{M}}$

Poudres	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}1\text{M}}$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}2\text{M}}$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}4\text{M}}$	$0,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,4$

Tableau V.15 : Analyses X-EDS des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}1\text{M}}$  ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}2\text{M}}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}4\text{M}}$

Les poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}1\text{M}}$ ,  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}2\text{M}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}4\text{M}}$  ont ensuite été caractérisées du point de vue de leur morphologie et de leur granulométrie. La figure V.61 présente les micrographies MEB de ces poudres.

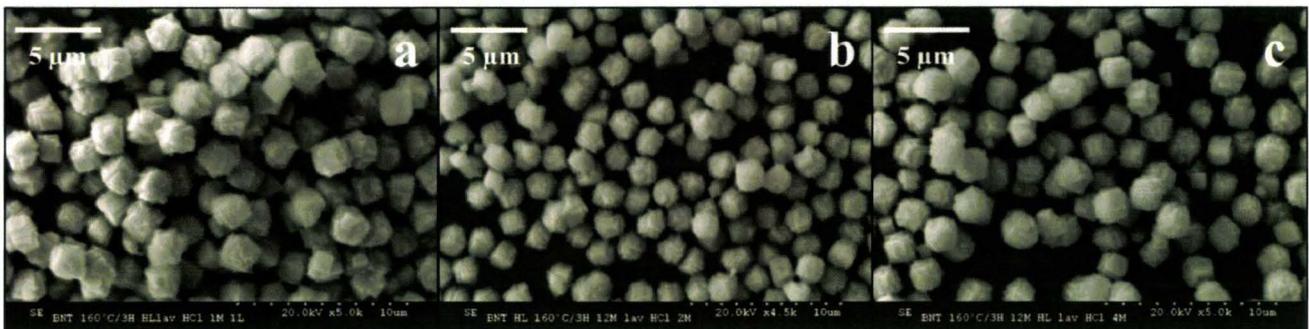


Figure V.61 : Micrographies MEB des poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}1\text{M}}$  (a),  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}2\text{M}}$  (b) &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl}4\text{M}}$  (c)

Quelle que soit la concentration en acide chlorhydrique utilisée pour le lavage, les grains sont toujours aussi bien facettés avec une taille moyenne de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Aucun amas de gel peu dense n'est par ailleurs détecté.

La figure V.62 montre à titre d'exemple la distribution granulométrique de la poudre  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HClIM}}$  et à titre comparatif celles des poudres  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{eau}}$  et  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{aa30\%}}$ .

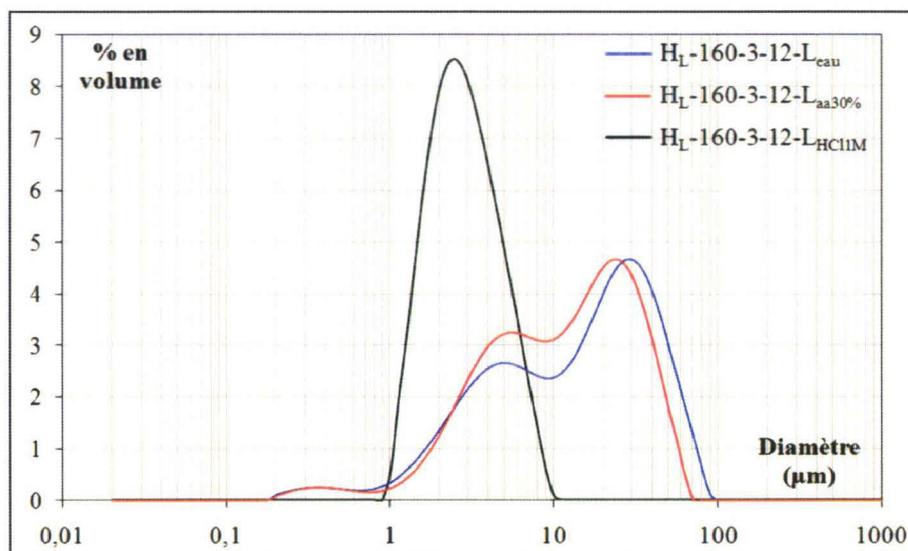


Figure V.62 : Distribution granulométrique de la poudre  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HClIM}}$

Les poudres lavées à l'acide chlorhydrique se distinguent par une distribution monomodale avec un D50 de 2,5 µm. L'absence d'agglomérat doit être également notée.

Afin d'apprécier le taux de cristallisation des trois poudres précédentes, des mesures de surface spécifique ont été effectuées sur ces dernières et sont présentées à la figure V.63.

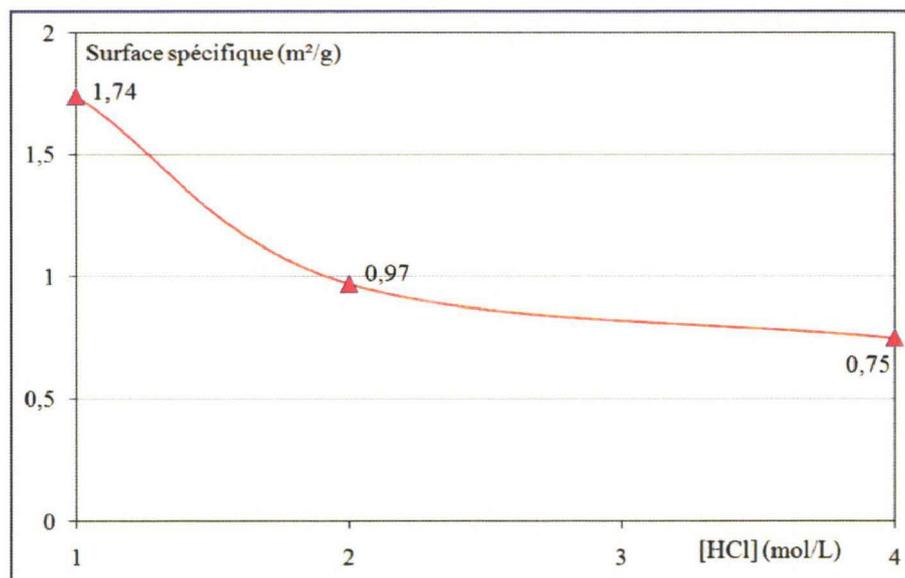


Figure V.63 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la concentration en HCl utilisé pour le lavage

L'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique n'influence pas la taille ou la morphologie des grains. Or sachant qu'il est aisé de relier le diamètre moyen des grains à la

masse volumique et à la surface spécifique des poudres, le seul paramètre qui peut influencer sur la valeur de cette surface spécifique est donc la masse volumique et par conséquent la quantité de phase amorphe résiduelle. La surface spécifique de la poudre  $H_L-160-3-12-L_{HCl1M}$  est quasiment deux fois supérieure à celle de la poudre  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$ . Par contre, celles des poudres  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$  et  $H_L-160-3-12-L_{HCl4M}$  sont du même ordre de grandeur laissant supposer que le taux d'amorphe résiduelle de ces deux poudres est lui aussi équivalent. Il serait donc a priori inutile d'envisager un lavage avec une concentration en acide chlorhydrique supérieure à 4M.

Afin de s'assurer d'une compaction satisfaisante des poudres et plus particulièrement l'absence de clusters de  $TiO_2$ , la figure V.64 montre une micrographie MEB d'une coupe d'un cru issu de la poudre  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$ .

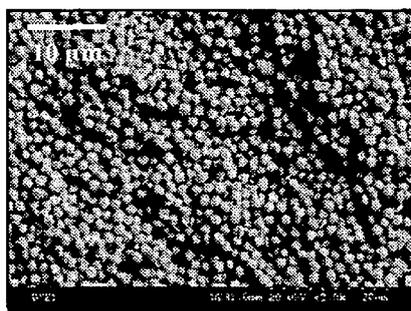


Figure V.64 : Micrographie MEB d'une coupe du cru obtenu à partir de la poudre  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$

Aucun défaut de compaction n'est détecté et aucun cluster de titane n'apparaît. Le lavage à l'acide chlorhydrique semble permettre une élimination complète de la phase amorphe résiduelle.

#### V. 7. 2. Frittage naturel des poudres $H_L-160-3-12-L_{HCl1M}$ ; $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$ et $H_L-160-3-12-L_{HCl4M}$ à 1150°C

Les poudres  $H_L-160-3-12-L_{HCl1M}$ ,  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}$  et  $H_L-160-3-12-L_{HCl4M}$  sont donc densifiées à 1150°C durant 4 heures conformément au protocole habituel. Les céramiques seront appelées  $H_L-160-3-12-L_{HCl1M}/F1150$ ,  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}/F1150$  et  $H_L-160-3-12-L_{HCl4M}/F1150$ . La figure V.65 montre les micrographies MEB de ces céramiques après polissage  $P_1$ .

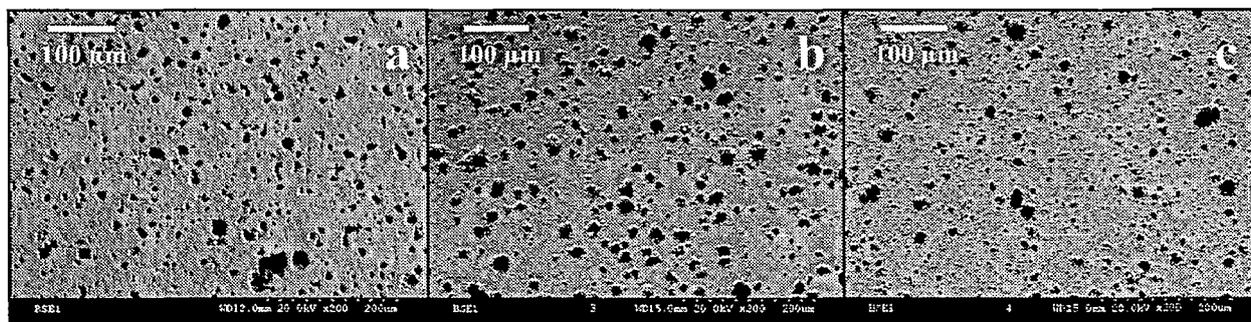


Figure V.65 : Micrographies MEB des céramiques  $H_L-160-3-12-L_{HCl1M}/F1150/P_1$  (a)  $H_L-160-3-12-L_{HCl2M}/F1150/P_1$  (b) &  $H_L-160-3-12-L_{HCl4M}/F1150/P_1$  (c)

On note toujours la présence d'une macroporosité quelle que soit la concentration en HCl utilisé pour le lavage des poudres. Par contre, aucune phase de  $\text{TiO}_2$  secondaire n'est détectée. Le tableau V.16 présente par ailleurs les taux de densification, les constantes piézoélectriques  $d_{33}$  et les rapports X-EDS obtenus sur les céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl1M}}/\text{F1150}$ ,  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$ .

Céramiques	Taux de densification (%)	$d_{33}$ (pC/N)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl1M}}/\text{F1150}$	95	$57 \pm 4$	$0,33 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,10$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$		$75 \pm 1$	$0,37 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$	$0,84 \pm 0,10$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$		$63 \pm 1$	$0,32 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,05$	$0,84 \pm 0,10$

Tableau V.16 : Taux de densification, constantes  $d_{33}$  et analyses X-EDS des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl1M}}/\text{F1150}$  ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$

Les valeurs de taux de densification, de rapports atomiques et de constantes piézoélectriques obtenues sur les trois céramiques (même si l'on constate avec toute la retenue qui s'impose une légère amélioration du  $d_{33}$  pour la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$ ) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas d'un lavage à l'acide acétique 30% des poudres. Le lavage à l'acide chlorhydrique, quelle que soit sa concentration, permet donc d'éviter la précipitation secondaire de  $\text{TiO}_2$  au cours du frittage mais semble favoriser l'apparition d'une macroporosité dont l'origine est encore indéterminée.

Afin de vérifier s'il est possible d'obtenir des valeurs de constantes piézoélectriques  $d_{33}$  similaires pour des températures de frittage plus faibles, de nouveaux essais de frittage à  $1050^\circ\text{C}$  ont donc été réalisés sur les poudres  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}$ . Ils ne seront pas réalisés sur la poudre  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl1M}}$  qui se distingue par une surface spécifique plus élevée et donc un taux de cristallisation inférieur (figure V.63).

### V. 7. 3. Frittage naturel des poudres $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}$ et $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}$ à $1050^\circ\text{C}$

La figure V.68 montre les micrographies MEB des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$  après polissage  $\text{P}_1$ .

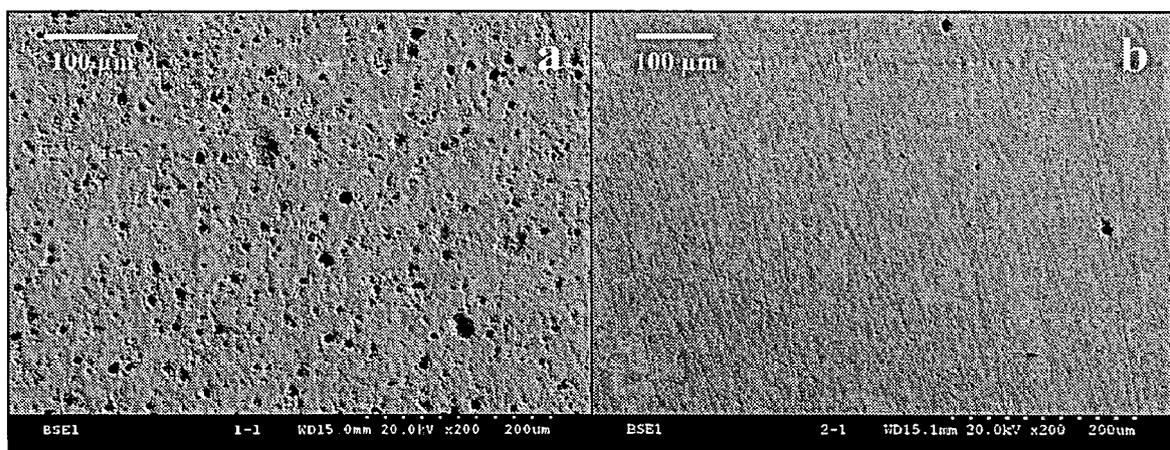


Figure V.66 : Micrographies MEB des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}/\text{P}_1$  (a) &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}/\text{P}_1$  (b)

Paradoxalement, la surface polie de la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}/\text{P}_1$  et dans une moindre mesure celle de la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}/\text{P}_1$  semblent indiquer un meilleur état de densification que leurs homologues  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}/\text{P}_1$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}/\text{P}_1$  (figure V.65 b & c). Néanmoins, les valeurs de taux de densification présentées au tableau V.17 infirment les observations micrographiques précédentes.

Céramiques	Taux de densification (%)	$d_{33}$ (pC/N)	Bi/Ti	Na/Ti	(Bi+Na)/Ti
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}$	90	$46 \pm 2$	$0,40 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,10$
$\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$		$37 \pm 1$	$0,30 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,10$

Tableau V.17 : Taux de densification, constantes  $d_{33}$  et analyses X-EDS des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$

Les céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}$  présentent effectivement un taux de densification plus faible que leurs homologues  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$  (90 contre 95%). On remarque par ailleurs que les valeurs de constantes piézoélectriques  $d_{33}$  obtenues pour ces céramiques sont nettement inférieures aux précédentes (46 contre 75 pC/N). Afin de vérifier si cette apparente contradiction n'est pas due à un arrachement mécanique lors du polissage  $\text{P}_1$ , un traitement de surface plus fin est effectué sur les céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}$ ,  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$ ,  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$ . Conformément à la nomenclature précisée au début de ce chapitre, ce nouveau polissage micronique sera appelé  $\text{P}_2$ . La figure V.67 montre les micrographies MEB de ces céramiques après polissage  $\text{P}_2$ .

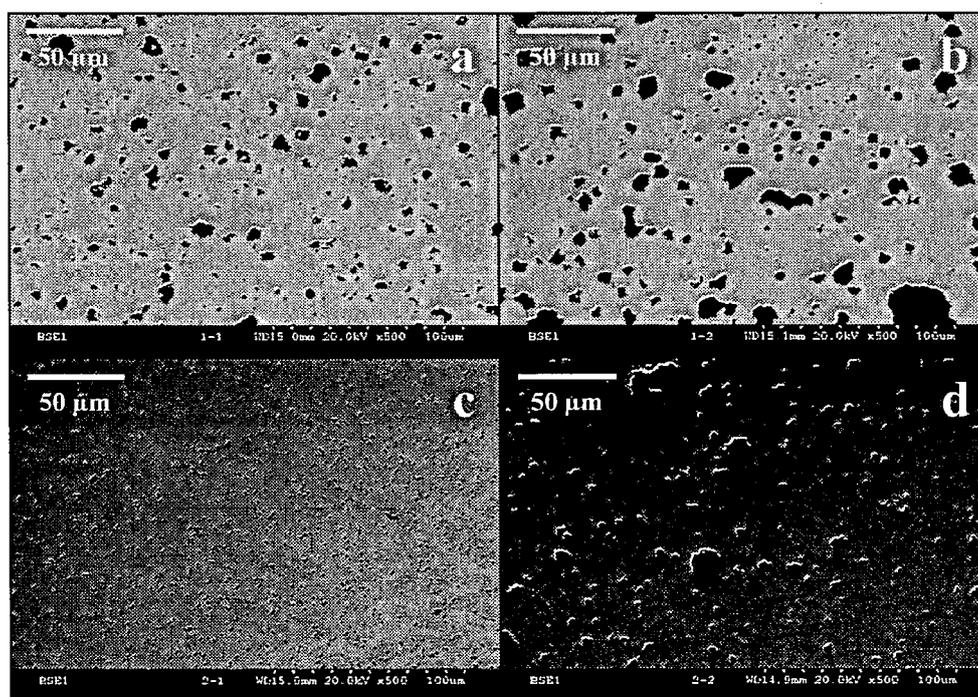


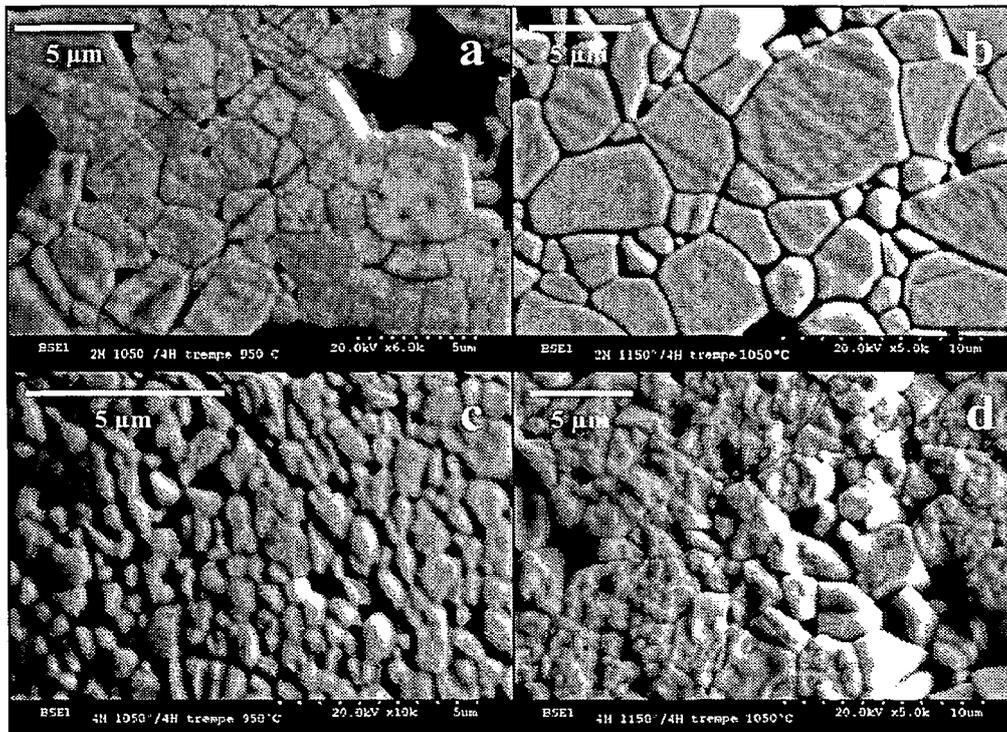
Figure V.67 : Micrographies MEB des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  (a) ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}/\text{P}_2$  (b) ;  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  (c) &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}/\text{P}_2$  (d)

Avec un tel polissage, on observe toujours la même tendance contradictoire : malgré les valeurs de taux de densification présentées aux tableaux V.16 et V.17, la céramique  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1050}$ , et dans une moindre mesure la céramique  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1050}$ , présentent une porosité apparente moins grossière que leurs homologues  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1150}$ .

Afin d'interpréter au mieux les précédentes observations, des trempes sont réalisées sur les quatre céramiques à une température  $100^\circ\text{C}$  inférieure à celle du frittage. La révélation des joints de grains ainsi obtenue permettra sans nul doute de montrer s'il y a bien un arrachement mécanique suite aux polissages  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$ .

*V. 7. 4. Trempe des échantillons  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1050}$  ;  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1050}$  ;  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1150}$  &  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1150}$*

La figure V.68 montre les micrographies MEB des céramiques  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1050}$ ,  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1050}$ ,  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1150}$  et  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1150}$  trempées à  $950^\circ\text{C}$  ou  $1050^\circ\text{C}$  selon la température de frittage.



*Figure V.68 : Micrographies MEB des céramiques trempées  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  (a) ;  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1150}/\text{P}_2$  (b) ;  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  (c) &  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1150}/\text{P}_2$  (d)*

Quelle que soit la concentration en HCl utilisé pour le lavage des poudres, la taille des grains des poudres densifiées à  $1050^\circ\text{C}$  ne dépasse pas  $5\ \mu\text{m}$  (figure V.68 a & c). Pour un frittage à  $1150^\circ\text{C}$ , leur taille peut atteindre  $10\ \mu\text{m}$  (figure V.68 b & d). Or la porosité observée sur les céramiques  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}2\text{M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  et  $\text{H}_\text{L}-160-3-12-\text{L}_{\text{HCl}4\text{M}}/\text{F1050}/\text{P}_2$  (figure V.67 a & c) se situe justement aux environs de  $5\ \mu\text{m}$ . Par contre les poudres densifiées à  $1150^\circ\text{C}$  (figure V.67 b & d) se distinguent par une porosité plus grossière pouvant atteindre  $10\ \mu\text{m}$ .

La figure V.69 montre par ailleurs les micrographies MEB de fractures obtenues sur les céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$  et  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$ .

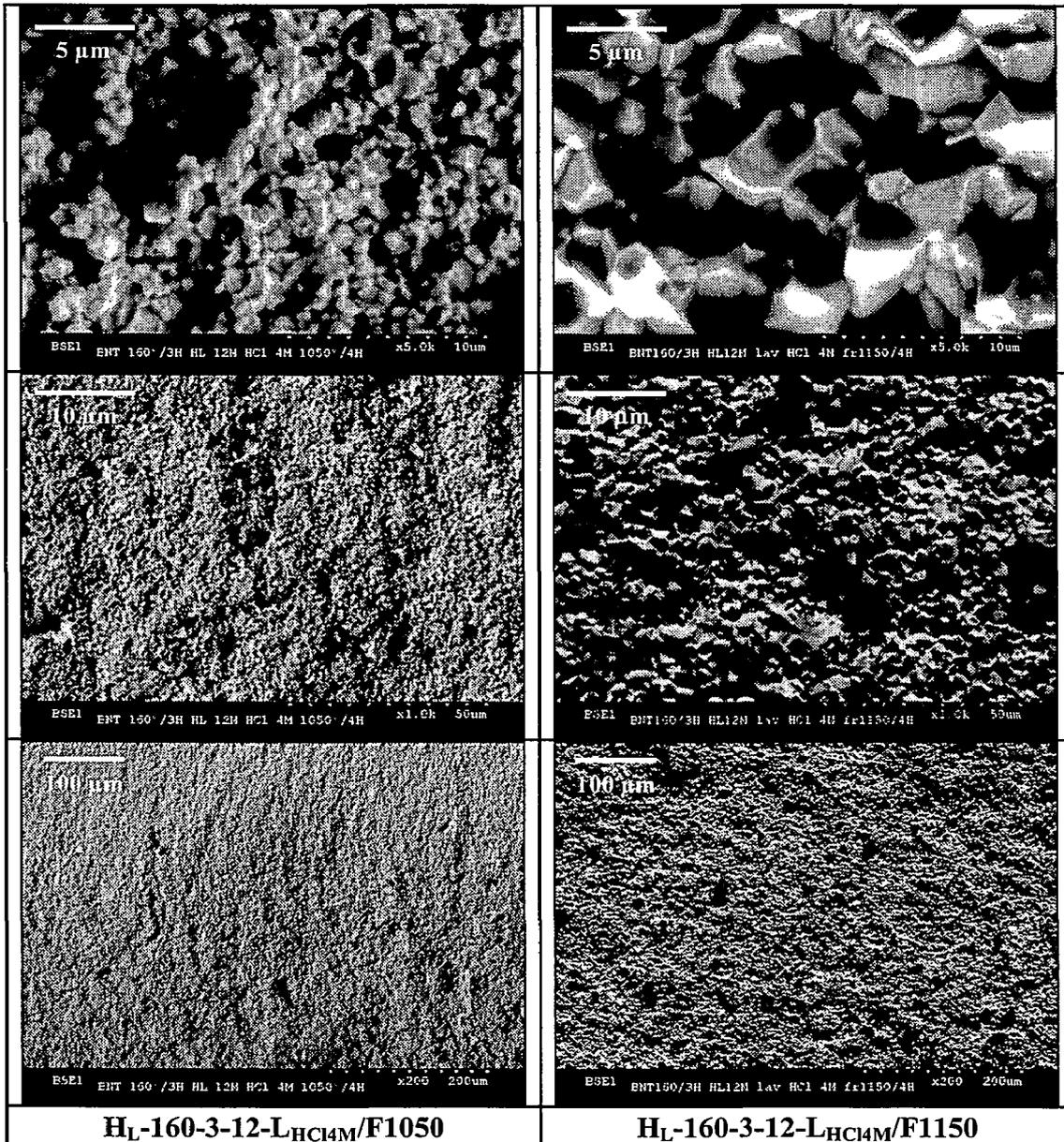


Figure V.69 : Micrographies MEB des fractures issues des céramiques  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1050}$  &  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$

Les micrographies MEB précédentes confirment qu'il y a bien un arrachement de grain dans le cas de la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl4M}}/\text{F1150}$  à l'origine de cette « pseudo » macroporosité. Dès lors, les valeurs de taux de densification et de constantes piézoélectriques présentées aux tableaux V.16 et V.17 deviennent plus compréhensibles.

Effectivement, les meilleures propriétés piézoélectriques sont obtenues pour les céramiques les plus grossières. Deux contributions peuvent en être à l'origine : premièrement, le mouvement des joints de grains au cours de la croissance granulaire provoque un lissage chimique (ce phénomène a été particulièrement mis en évidence sur le système PZT par les

travaux de Soares *et al.* [SOA99]) ; deuxièmement, l'épinglage des parois de domaine sur la microstructure est fortement diminué lorsque cette dernière devient grossière entraînant réciproquement une meilleure structuration en domaine. Il semble que ces deux contributions à elles seules permettent d'expliquer l'ensemble de ces résultats et sont prédominantes devant les valeurs de taux de densification et de constantes piézoélectriques. Par ailleurs, en considérant avec circonspection les rapports atomiques obtenus par X-EDS, il semble que les céramiques présentant un taux de bismuth plus important sont celles qui se densifient le mieux et se distinguent par un plus fort grossissement pour une température donnée (figure V.68). De plus, les microstructures de la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl14M}}/\text{F1150}$  présentées à la figure V.69 semblent indiquer la présence d'une phase liquide aux points triples. Sachant que cette céramique est densifiée à plus haute température que son homologue  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl14M}}/\text{F1050}$  sur laquelle la présence de cette phase liquide est moins évidente, l'hypothèse selon laquelle le frittage a lieu en phase liquide devient parfaitement plausible. La croissance granulaire est donc favorisée par la quantité de cette phase liquide qui augmente avec la température et le rapport atomique Bi/Ti. Les propriétés piézoélectriques apparaissent meilleures quand ces deux conditions sont réalisées (75 pC/N pour la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl12M}}/\text{F1150}$ ).

L'arrachement est également plus important quand la microstructure est grossière. L'apparition de la phase liquide favorise effectivement la croissance granulaire et fragilise ainsi les joints de grains. Comme la fissuration est intergranulaire, l'arrachement est favorisé expliquant dès lors les apparentes contradictions entre micrographies MEB et masses volumiques précédemment proposées.

## V. 8. Conclusion

Le tableau V.18 (page 96) récapitule les principaux résultats présentés dans ce chapitre.

Les premières synthèses réalisées durant ce travail ont permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle la synthèse hydrothermale de BNT est basée sur un mécanisme in situ. Le taux de nucléation et sa progressivité sont fortement influencés par le taux de minéralisant. Les paramètres concentration en soude et température de synthèse ont une importance capitale sur la qualité et l'homogénéité des poudres. Ainsi, pour une température de 220°C, la précipitation secondaire de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  est évidente aussi bien à 10 qu'à 12M obligeant à travailler à plus basse température. Néanmoins, les poudres synthétisées à 12M présentent un taux de cristallisation plus élevé.

Dès lors, les paramètres température de synthèse et concentration en soude ont pu être fixés respectivement à 160°C et 12M. Les poudres issues de ces nouvelles synthèses, quel que soit le temps imposé, sont toutes caractérisées par la présence de phases thermiquement instables qui engendrent après frittage l'apparition d'une macroporosité. Seul un lavage acide des poudres peut permettre leur élimination.

Globalement un lavage à l'acide acétique 30% est positif. Il permet en effet l'obtention d'un taux de densification des céramiques plus élevé qui se distinguent par des propriétés piézoélectriques comparables à celles obtenues par voie solide. Néanmoins, il favorise la formation de clusters riches en titane. Les diverses techniques d'hydrolyse préalable des précurseurs n'ont pas empêché leur formation. Au cours du frittage, la précipitation secondaire d'une phase  $\text{TiO}_2$  devient dès lors inévitable.

Le lavage à l'acide chlorhydrique permet une élimination complète des phases thermiquement instables et empêche la formation de clusters secondaires à froid. Après frittage, aucune phase secondaire indésirable n'est détectée. Dans ces conditions de lavage des poudres, le frittage a lieu en phase liquide. Le caractère piézoélectrique des céramiques est tributaire de la quantité de cette phase liquide elle-même fixée par le taux de bismuth et la température de frittage. Plus cette phase liquide est importante, plus la croissance granulaire est favorisée. La structuration en domaine et donc le caractère piézoélectrique de ces céramiques sont alors améliorés. Ainsi, la céramique  $\text{H}_L\text{-160-3-12-L}_{\text{HCl2M}}/\text{F1150}$  se distingue par une constante  $d_{33}$  légèrement supérieure à celle obtenue par voie solide.

Poudres			Céramiques	
Technique d'hydrolyse	Conditions de synthèse et de lavage	Observations	Frittage 4h	Observations
Hydrolyse standard	265°C - 2h ; [NaOH] = 10M Lavage à l'eau	- Grains de BNT de morphologie sphérique - Grains aciculaires de $\text{TiO}_2$		
Hydrolyse standard	265°C - 2h ; [NaOH] = 12M Lavage à l'eau	- Grains de BNT de morphologie cubique - Grains aciculaires de $\text{TiO}_2$ - Taux de cristallisation plus élevé		
Hydrolyse standard	160°C - 3, 6, 12 et 24h [NaOH] = 12M Lavage à l'eau	- Grains de BNT de morphologie cubique - Présence de composés instables jusqu'à 650°C - Taux de cristallisation plus élevé à 24h	A 1150°C sans recuit à 700°C préalable des poudres	- Forte porosité
			A 1150°C avec recuit à 700°C et broyage préalables des poudres	- Forte porosité - Taux de densification plus important
Hydrolyse standard	160°C - 24h [NaOH] = 12M Lavage à l'acide acétique 30%	- Elimination partielle des phases instables	A 1150°C	- $d_{33}$ comparable à celui obtenu par voie solide (60 pC/N) - Précipitation secondaire de $\text{TiO}_2$
Hydrolyse lente	160°C - 3h [NaOH] = 12M Lavage à l'acide acétique 30%	- Taux de cristallisation comparable à la synthèse précédente	A 1150°C	- $d_{33} = 68$ pC/N - On note toujours la précipitation secondaire de $\text{TiO}_2$
Hydrolyse lente finalisée avec distillation sous vide de l'isopropanol	160°C - 3h [NaOH] = 12M Lavage à l'acide acétique 30%	- Aucune amélioration significative	A 1150°C	- Aucune amélioration en termes de taux de densification et de constante $d_{33}$ - Précipitation secondaire de $\text{TiO}_2$
Hydrolyse lente	160°C - 3h [NaOH] = 12M Lavage à l'acide chlorhydrique	- Les grains sont toujours de morphologie cubique (aucune solubilisation) - Elimination des composés instables - Apparition d'une phase liquide au cours du frittage	A 1150°C	- $d_{33} = 75$ pC/N - Croissance granulaire importante - Taux de densification correct - Macroporosité due à un arrachement intergranulaire
			A 1050°C	- $d_{33}$ très moyen - Croissance granulaire plus faible - Taux de densification inférieur

Tableau V.18 : Tableau récapitulatif des résultats proposés au chapitre V

# CHAPITRE VI : SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DU (1 - x) $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$

## VI. 1. Introduction

L'étude par voie solide du système  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT - BT - BKT) proposée au chapitre III a mis en évidence l'intérêt des compositions du binaire (1 - x)  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x \text{BaTiO}_3$  qui se distinguent par de bien meilleures propriétés piézoélectriques. La localisation de la zone de transformation morphotrope pour ce système a été estimée entre 0,060 et 0,065 molaire de BT. Une synthèse hydrothermale de cette composition permettrait l'obtention d'une poudre de grande pureté et à stœchiométrie contrôlée. Ses caractéristiques piézoélectriques pourraient être en conséquence mieux appréciées.

Ce sixième chapitre présente les différents protocoles de synthèse qui ont été adoptés pour permettre une « triple intégration contrôlée et reproductible » des éléments bismuth, baryum et sodium au cours du procédé de thermolyse hydrothermale devant conduire à la précipitation de la phase pérovskite titanate.

Aucune référence bibliographique ne traitant de cette synthèse hydrothermale, ce travail consiste donc dans un premier temps à déterminer la faisabilité de celle-ci et s'est focalisé sur l'unique étude des poudres ainsi obtenues. Dans le cas de la synthèse hydrothermale de BNT, seul un lavage acide des poudres a permis l'obtention d'un taux de densification correct. Le système étudié ici étant très voisin et sachant qu'aucun essai de frittage n'a été tenté, les étapes de lavage acide des poudres ont donc été supprimées et toutes ont été lavées à l'eau distillée.

De la même manière, le chapitre précédent a permis de préciser les conditions de synthèse hydrothermale idéales en termes de température, de temps et de concentration en soude dans le cas de BNT. Ces paramètres sont ici inchangés et en conséquence fixés respectivement à 160°C, 3 heures et 12M.

Pour plus de clarté, la nomenclature utilisée pour l'appellation des poudres synthétisées est précisée ci-dessous :

### Fraction molaire de BT - Technique d'hydrolyse ou sol utilisé

L'hydrolyse lente sans dissolution préalable des précurseurs bismuth et baryum sera notée dans le cas d'un ajout direct du nitrate de baryum dans la solution hétérogène d'alcoolate de titane et de nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$ .

De même, la technique d'hydrolyse consistant à ajouter le nitrate de baryum directement dans la solution de soude 12M et non au mélange hétérogène d'alcoolate de titane et de nitrate de bismuth pentahydraté sera notée  $\text{HL}_{\text{nitBa/NaOH}}$ .

Les sols obtenus par dissolution préalable dans l'acide acétique glacial du nitrate de bismuth pentahydraté et du sel de baryum suivi de l'ajout de l'alcoolate de titane dilué dans

l'isopropanol seront notée  $S_{\text{nitBa}}$  et  $S_{\text{acéBa}}$  dans le cas respectivement du nitrate et de l'acétate de baryum.

## VI. 2. Synthèse hydrothermale du $0,50 \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,50 \text{BaTiO}_3$ avec hydrolyse lente préalable

### VI. 2. 1. Protocole expérimental

Cette première approche s'inspire directement des résultats obtenus au chapitre précédent. Le protocole de départ est ainsi très voisin de celui optimisé pour la synthèse hydrothermale de BNT, en particulier sans dissolution préalable des précurseurs bismuth et baryum et dans des conditions sodiques très importantes (12M).

Une première composition test est envisagée à 0,50 molaire de BT. En augmentant volontairement la fraction molaire de BT dans ce système, il sera plus aisé d'étudier les insertions simultanées du baryum et du bismuth dans la maille pérovskite.

En partant de 0,0472 mole d'alcoolate de titane, en tenant compte des ratios  $\text{Bi/Ti} = \text{Na/Ti} = 0,50 \times 0,50$ ,  $\text{Ba/Ti} = 0,50$  et des impuretés respectives de chaque réactif (cf. Annexe I), cette synthèse consiste en un mélange lent et sous agitation de 13,83g de  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  dilué dans 100 ml d'isopropanol avec 5,84g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et 6,23g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (on préférera la forme nitrate du baryum pour rester homogène au nitrate de bismuth pentahydraté). Après ajout d'une solution de soude 12M au mélange hétérogène précédent, la solution ainsi obtenue est engagée dans un processus hydrothermal.

La figure VI.1 récapitule le protocole de synthèse de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$ .

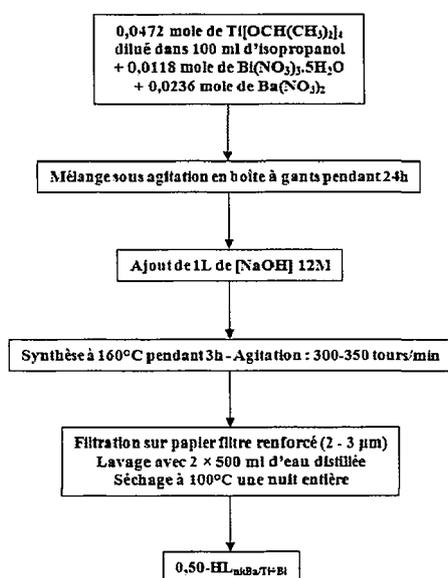


Figure VI.1 : Protocole de synthèse de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$

### VI. 2. 2. Résultats et discussions

La figure VI.2 montre le diffractogramme rX de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  ainsi obtenue et indexé par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT et n°05-0626 du BT.

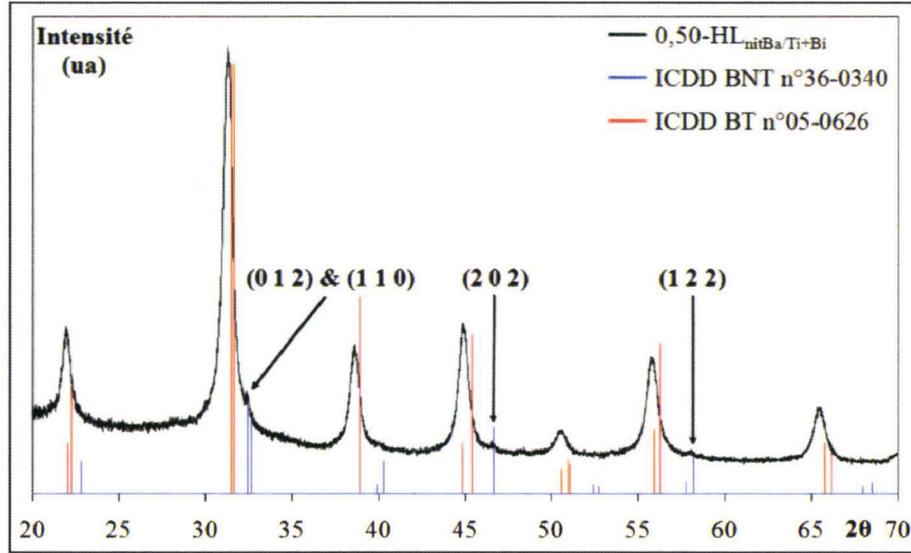


Figure VI.2 : Diffractogramme rX de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  indexé par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT et n°05-0626 du BT

Tous les pics significatifs de la phase BT sont présents. La phase BNT, bien qu'ayant été fixée initialement à 0,5 molaire, est quant à elle beaucoup moins prononcée. Seuls les pics correspondant aux plans (0 1 2), (1 1 0), (2 0 2) et (1 2 2) respectivement à  $2\theta = 32,412^\circ$ ,  $32,655^\circ$ ,  $46,662^\circ$  et  $58,195^\circ$  sont détectés.

Le diffractogramme rX peut donc être indexé par ces deux phases, l'une en grande quantité très proche des paramètres de maille quadratique du titanate de baryum et l'autre en très faible quantité de BNT. Les pics de diffraction de la phase BT sont légèrement décalés par rapport à ceux proposés par la fiche ICDD n°05-0626. L'hypothèse selon laquelle il y a eu une forte intégration de la phase BNT ne peut être retenue auquel cas le décalage des pics de diffraction observé significatif d'une déformation de la maille quadratique BT aurait été bien plus prononcé. Ce diffractogramme semble montrer que cette synthèse conduit à la précipitation d'un BT relativement pur avec très peu de BNT. Il semblerait donc pour une raison encore indéterminée que le mécanisme de cristallisation de BT domine sur celui de BNT.

Le tableau VI.1 présente par ailleurs les rapports X-EDS de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$ . Les raies de transition électronique spécifiques du titane et du baryum étant trop proches pour être différenciées par la sonde EDS, les proportions en bismuth et en sodium sont exprimées en fonction du rapport non différencié (Ti + Ba).

Rapports atomiques	Bi/(Ti+Ba)	Na/(Ti+Ba)	(Bi+Na)/(Ti+Ba)
<b>Théoriques</b>	<b>0,17</b>	<b>0,17</b>	<b>0,34</b>
<b><math>0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}</math></b>	<b><math>0,09 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,28 \pm 0,03</math></b>	<b><math>0,37 \pm 0,06</math></b>

Tableau VI.1 : Analyse X-EDS de la poudre  $0,50\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$

Sachant que les rapports atomiques théoriques  $\text{Na}/(\text{Ti}+\text{Ba})$  et  $\text{Bi}/(\text{Ti}+\text{Ba})$  sont tous deux égaux à 0,17 dans le cas de la composition 0,50 BNT - 0,50 BT, le déficit en bismuth est ici important et évident. Le diffractogramme rX indique donc bien un mélange d'une phase BT majoritaire et d'une phase BNT secondaire.

Afin d'interpréter au mieux les précédentes observations, deux hypothèses peuvent être avancées :

- les phases BT et BNT précipitent concurrentiellement à des cinétiques différentes. Pour les concentrations testées, la vitesse de précipitation de BT devient prépondérante devant celle du BNT.

- le bismuth n'est pas accessible dans cette synthèse. Il est donc fort probable qu'il soit resté sous sa forme nitrate et en conséquence non réactif vis-à-vis de la précipitation de la phase pérovskite. Le lavage à l'eau aura permis son élimination expliquant ainsi le déficit observé par X-EDS.

Des synthèses dans les mêmes conditions mais avec des ratios Bi/(Ba+Ti) plus importants permettront de confirmer ou d'infirmer la première hypothèse. Parallèlement et pour vérifier la seconde, il faudra s'assurer au mieux de la dissolution préalable des précurseurs bismuth et baryum avant l'ajout de la solution d'alcoolate de titane.

### VI. 3. Synthèse du $0,935 \text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,065 \text{BaTiO}_3$ avec hydrolyse lente préalable

#### VI. 3. 1. Protocole expérimental

Dans le cas de cette composition, la concentration en bismuth dans le milieu réactionnel est supérieure à celle du baryum. Le ratio Bi/(Ti+Ba) de départ est de 0,44.

En partant de 0,0472 mole d'alcoolate de titane, en tenant compte du ratio Bi/(Ti+Ba) précédent et des impuretés respectives de chaque réactif, deux nouvelles synthèses consistant en un mélange lent et sous agitation des précurseurs sont réalisées.

La figure VI.3 récapitule le protocole de synthèse des poudres  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  et  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/NaOH}}$ .

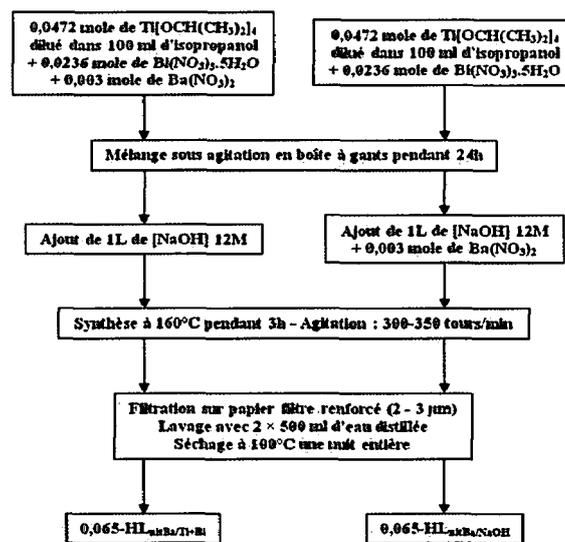


Figure VI.3 : Protocole de synthèse des poudres  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  &  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/NaOH}}$

Dans le cas de la première synthèse, les sels de baryum et de bismuth, à savoir 10,92g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et 0,81g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , sont mélangés simultanément à 13,83g d'alcoolate de titane  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  dilué dans 100 ml d'isopropanol et laissés mûrir pendant 24 heures. Le traitement hydrothermal est effectué après ajout de la solution de soude 12M à la solution précédente. Dans le cas de la seconde, les 10,92g de nitrate de bismuth pentahydraté sont mélangés préalablement avec la même quantité d'alcoolate de titane dilué. Avant l'opération de thermolyse aqueuse, la solution de soude 12M dans laquelle ont été dissous préalablement les 0,81g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  est ajoutée au mélange précédent pour permettre l'insertion du baryum et du sodium dans la phase finale de l'hydrolyse.

### VI. 3. 2. Résultats et discussions

Les figures VI.4.a et VI.4.b montrent respectivement les diffractogrammes rX des poudres  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  et  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/NaOH}}$  indexés par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT, n°05-0626 du BT et n°89-1379 du  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

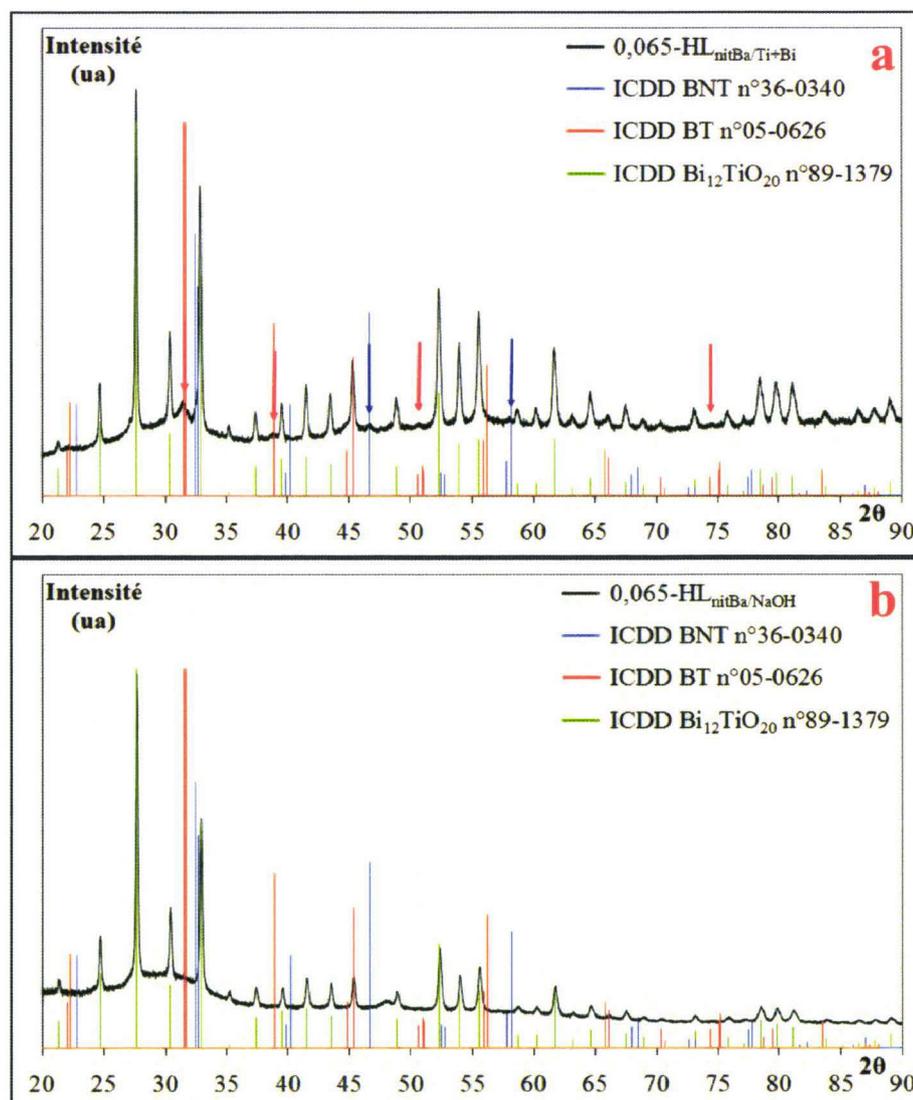


Figure VI.4 : Diffractogrammes rX des poudres  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/Ti+Bi}}$  (a) et  $0,065\text{-HL}_{\text{nitBa/NaOH}}$  (b) indexé par les fiches ICDD n°36-0340 du BNT, n°05-0626 du BT & n°89-1379 du  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Les poudres 0,065-HL<sub>nitBa/Ti+Bi</sub> et 0,065-HL<sub>nitBa/NaOH</sub> se distinguent toutes deux par la présence d'une phase majoritaire  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . On peut également remarquer exclusivement dans le cas de la poudre 0,065-HL<sub>nitBa/Ti+Bi</sub> la présence de quelques pics caractéristiques de la phase BT et de la phase BNT.

Visiblement et avec un ratio  $\text{Bi}/(\text{Ti}+\text{Ba})$  plus important, il y a précipitation d'une phase majoritaire riche en bismuth suggérant que ce dernier réagit bien mieux lorsque sa concentration dans le milieu réactionnel est supérieure à celle du baryum. Par ailleurs, le tableau V.2 présente les analyses X-EDS des poudres 0,065-HL<sub>nitBa/Ti+Bi</sub> et 0,065-HL<sub>nitBa/NaOH</sub>.

Rapports atomiques	Bi/(Ti+Ba)	Na/(Ti+Ba)	(Bi+Na)/(Ti+Ba)
Théoriques	0,44	0,44	0,88
0,065-HL <sub>nitBa/Ti+Bi</sub>	0,13 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,46 ± 0,06
0,065-HL <sub>nitBa/NaOH</sub>	0,17 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,50 ± 0,06

Tableau VI.2 : Analyses X-EDS des poudres 0,065-HL<sub>nitBa/Ti+Bi</sub> & 0,065-HL<sub>nitBa/NaOH</sub>

Même si les rapports  $\text{Bi}/(\text{Ti}+\text{Ba})$  sont largement inférieurs au théorique qui doit être ici de 0,44, il y a néanmoins bel et bien insertion du bismuth qui semble s'intégrer préférentiellement dans un titanate très riche en bismuth, en l'occurrence le  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

Plusieurs constats basés sur les précédentes observations peuvent être établis :

- dans des conditions d'hydrolyse lente en milieu hétérogène, il semble que le baryum s'intègre aisément sur le site A de la maille pérovskite. En effet, la quantité de titanate de baryum précipité est d'autant plus importante que la concentration en baryum dans le milieu réactionnel est importante. Même à 0,065 molaire de BT, la phase pérovskite correspondante bien qu'en quantité infime est toujours détectée.

- a contrario, les diffractogrammes rX précédents suggèrent qu'il n'y a pas intégration du sodium malgré une concentration en soude très importante (12M). Les valeurs des rapports atomiques  $\text{Na}/(\text{Ti}+\text{Ba})$  présentées au tableau VI.2 sont relativement élevées et peuvent être imputables par hypothèse à la soude résiduelle post séchage.

- lorsque la concentration en bismuth dans le milieu réactionnel devient suffisante, il y a intégration de celui-ci mais préférentiellement au sein d'un titanate et non d'une pérovskite.

Ainsi, la partie suivante se propose de partir d'un mélange plus homogène. On espère être dans de meilleures conditions d'hydrolyse et en conséquence permettre une meilleure insertion du baryum, du sodium et du bismuth au sein de la maille pérovskite.

## VI. 4. Synthèse du binaire 0,935 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - 0,065 $\text{BaTiO}_3$ par dissolution préalable des précurseurs bismuth et baryum

### VI. 4. 1. Protocole expérimental

Le but de cette nouvelle approche est de parvenir à l'obtention d'une solution parfaitement homogène (sol) avant le traitement hydrothermal. La technique sol-gel couramment utilisée consiste en la dissolution préalable des différents précurseurs dans un

milieu acide. Le sol parfaitement clair ainsi obtenu est séché puis calciné à des températures variant de 600 à 800°C.

Les travaux de Cernea *et al.* [CER10] se sont focalisés sur la synthèse sol-gel de la composition 0,92 BNT - 0,08 BT. Le protocole de synthèse consiste en la dissolution préalable dans l'acide acétique glacial des différents précurseurs bismuth, baryum et sodium. Après dissolution complète, l'alcoolate de titane dilué dans un volume donné d'isopropanol y est ajouté. La nouvelle solution est maintenue sous agitation constante pendant 5 heures à 70°C jusqu'à obtention d'un sol clair de  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Ba}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ . Après séchage à 200°C, le xerogel ainsi obtenu est calciné sous air à des températures variant de 400 à 700°C pendant 3 heures. Seul le xerogel calciné à 700°C présente une structure pérovskite pure avec une taille de grains inférieure au micron. On peut dès lors envisager la précipitation d'un sol comparable et obtenu dans des conditions similaires par traitement hydrothermal et éviter ainsi l'étape de calcination du xerogel.

En considérant une masse initiale d'alcoolate de titane de 13,88g, les ratios  $\text{Bi}/\text{Ti} = 0,5 \times 0,935$ ,  $\text{Ba}/\text{Ti} = 0,065$  et en tenant compte des impuretés respectives du  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , cette nouvelle approche consiste aux dissolutions préalables dans une solution d'acide acétique glacial de 10,92g de nitrate de bismuth pentahydraté et, selon le précurseur baryum utilisé, de 0,81g de nitrate de baryum ou de 0,80g d'acétate de baryum. Après ajout à la solution précédente de 0,0472 mole d'alcoolate de titane dilué dans 100 ml d'isopropanol et agitation une nuit entière, le sol  $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Ba}^{2+}$  ainsi obtenu est mélangé à une solution de soude 12M. La synthèse hydrothermale qui s'en suit est effectuée dans les conditions de température et de temps habituelles.

La figure VI.5 récapitule les diverses étapes à l'élaboration des poudres 0,065- $\text{S}_{\text{acéBa}}$  et 0,065- $\text{S}_{\text{nitBa}}$ .

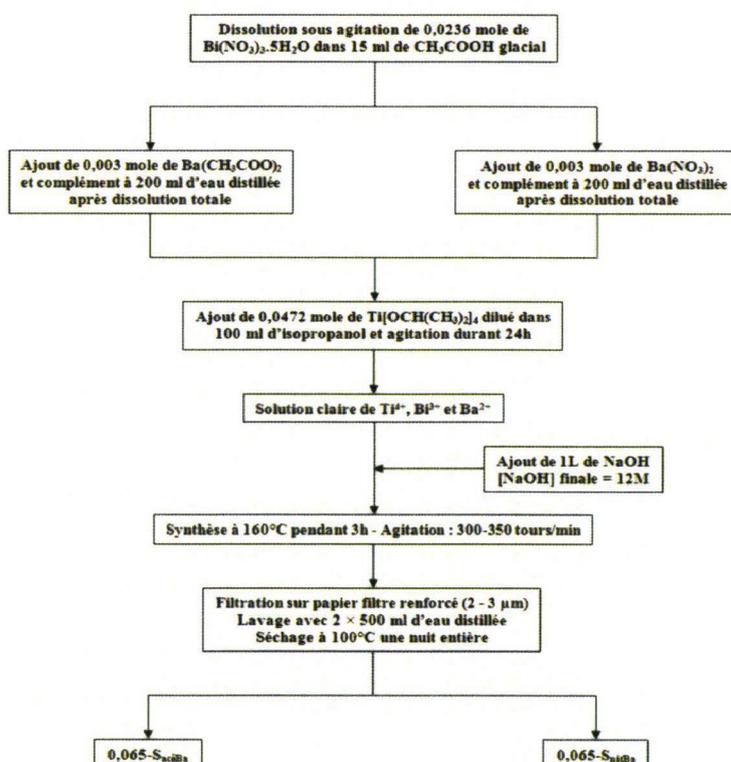


Figure VI.5 : Protocole de synthèse des poudres 0,065- $\text{S}_{\text{acéBa}}$  & 0,065- $\text{S}_{\text{nitBa}}$

### VI. 4. 2. Résultats et discussions

Les figures VI.6.a et VI.6.b montrent respectivement les diffractogrammes rX des poudres  $0,065\text{-S}_{\text{acéBa}}$  et  $0,065\text{-S}_{\text{nitBa}}$  indexés par les fiches ICDD n°41-1449 du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , n°05-0626 du BT et n°89-1379 du  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

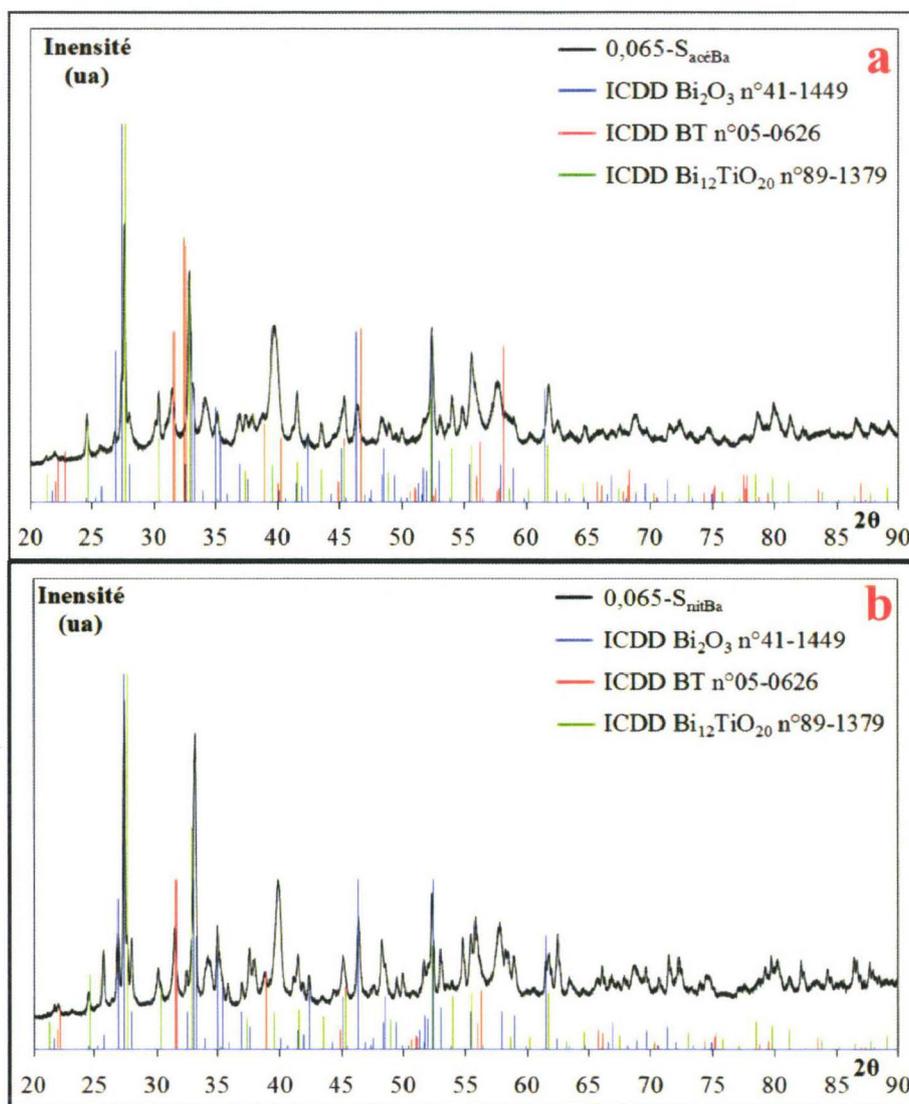


Figure VI.6 : Diffractogrammes rX des poudres  $0,065\text{-S}_{\text{acéBa}}$  (a) et  $0,065\text{-S}_{\text{nitBa}}$  (b) indexés par les fiches ICDD n°41-1449 du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , n°05-0626 du BT & n°89-1379 du  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Quel que soit le précurseur baryum utilisé, les diffractogrammes rX obtenus sont comparables et deux phases majoritaires riches en bismuth, en l'occurrence  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sont détectées. On peut également remarquer la présence de quelques pics caractéristiques de la phase BT.

Il y a donc bien insertion du bismuth qui précipite préférentiellement sous la forme d'un oxyde riche en bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) et d'un titanate ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ). Aucune phase sodique n'étant détectée sur les diffractogrammes rX, les surprenantes valeurs du rapport  $\text{Na}/(\text{Ti}+\text{Ba})$

proposées au tableau VI.3 ne peuvent être attribuées qu'à un mauvais lavage de la poudre et à la soude résiduelle post séchage.

Rapports atomiques	Bi/(Ti+Ba)	Na/(Ti+Ba)	(Bi+Na)/(Ti+Ba)
Théoriques	0,44	0,44	0,88
0,065- $S_{\text{acéBa}}$	$0,26 \pm 0,03$	$3,67 \pm 0,03$	$3,93 \pm 0,06$
0,065- $S_{\text{nitBa}}$	$0,26 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,03$	$3,01 \pm 0,06$

Tableau VI.3 : Analyses X-EDS des poudres 0,065- $S_{\text{acéBa}}$  et 0,065- $S_{\text{nitBa}}$

## VI. 5. Conclusion

Ces quelques investigations n'ont pas permis l'obtention de poudres hydrothermales BNT - BT parfaitement cristallisées et monophasées.

Un protocole visant soit à la solubilisation préalable de tous les précurseurs soit en un mélange « tel quel » de ces derniers avant le processus hydrothermal s'est avéré dans les deux cas infructueux. Plus particulièrement, le protocole de synthèse de la composition 0,935 BNT - 0,065 BT ne diffère de celui de BNT que de par l'ajout de 0,003 mole du précurseur baryum. Malgré une si faible quantité ajoutée, la seule phase remarquable post synthèse est dans ces conditions le titanate  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Il est maintenant évident qu'une synthèse hydrothermale de ce système est loin d'être évidente.

L'ajout du précurseur baryum semble modifier complètement les mécanismes de précipitation ainsi mis en jeu. S'il l'on considère que le réactif de départ est un gel de titane plus ou moins réticulé sur lequel sont adsorbés plus ou moins bien le bismuth, le sodium et le baryum, cations non formateurs de réseau, deux hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer ces précipitations préférentielles : la première est une modification du potentiel zêta dès l'ajout du baryum qui entraîne irrémédiablement la non adsorption du sodium et donc la précipitation préférentielle du titanate de baryum et du titanate de bismuth. La seconde est que le BT précipite le premier. Sa précipitation déstructure ou modifie les caractéristiques du gel résiduel qui empêche la précipitation de BNT. Ce travail montre que les domaines de précipitation du BT et du BNT sont totalement différents. En effet, le BT précipite à basse température et à un pH moyennement basique, tandis que le BNT apparaît à une température légèrement plus importante mais à un pH extrêmement élevé. Ces quelques constats permettent d'aboutir à cette unique conclusion : il est impossible de précipiter le binaire BNT - BT sans un contrôle continu du pH et de la montée en température et en pression du réacteur.

## CONCLUSION GENERALE

---

La première partie de ce travail a consisté à investiguer par voie solide le système ternaire BNT - BT - BKT, une des familles de compositions parmi les plus intéressantes puisqu'elle présente une zone morphotropique ternaire bornée par deux zones morphotropiques binaires. Le système binaire BNT - BT se distingue par une température de Curie relativement faible. Le passage dans le système ternaire BNT - BT - BKT permet d'augmenter cette température. Ce ternaire et les binaires associés présentent ainsi une grande versatilité de propriétés piézoélectriques. Nos travaux ont permis d'affiner le positionnement des compositions morphotropiques et nous avons également confirmé que la zone de transformation morphotropique est plus étendue que celle proposée par la littérature. Par ailleurs, une constante  $d_{33}$  maximale de 170 pC/N a été obtenue pour la composition binaire 0,94 BNT - 0,06 BT. Néanmoins, cette étude a été réalisée d'une façon systématique de manière à définir au mieux l'aire de cette zone de transformation morphotropique. Les conditions de céramisation ont été choisies uniques pour éviter toute interférence extrinsèque, ce qui a priori n'est peut-être pas le cas.

Une étude plus approfondie des microstructures de tous ces matériaux pourrait être en conséquence nécessaire pour finaliser ce travail. Ainsi, ces composés ne sont pas idéalement synthétisés. La voie solide qui permet l'obtention du matériau final par interdiffusion cationique n'aboutit donc pas à une homogénéité chimique parfaite. Comme nous l'avons fait remarquer dans ce mémoire, cet état imparfait du matériau, difficilement quantifiable, peut expliquer certaines divergences des valeurs de caractéristiques piézoélectriques observées dans la littérature et par nous-mêmes. L'optimisation de cette voie de synthèse et du frittage de certaines compositions non dopées reste donc d'actualité. On pourrait par exemple se focaliser, pour des applications douces, sur la composition binaire 0,94 BNT - 0,06 BT. Dans le cas d'une application dure, la composition ternaire 0,865 BNT - 0,035 BT - 0,100 BKT serait des plus intéressantes. Il reste ainsi un potentiel d'amélioration de ces matériaux sans plomb dès l'étape de synthèse des poudres. En conséquence, nous avons décidé dans un deuxième temps d'investiguer la synthèse par voie hydrothermale qui a déjà donné par le passé de nombreux résultats positifs dans l'élaboration de titanate à structure pérovskite (BT ; PZT).

La deuxième partie de ce travail s'est donc focalisée sur le développement d'une synthèse hydrothermale du composé BNT. Comme pour les autres titanates, cette synthèse est basée sur la thermolyse - si possible contrôlée - d'un gel de titane sur lequel sont adsorbés les autres cations non formateurs de réseau. Le cas très particulier du BNT repose sur le fait que le sodium est très faiblement adsorbé sur ce gel et qu'il s'associe très difficilement aux autres ions du futur réseau pérovskite lors de l'effondrement du gel puis de la germination de l'oxyde. Il faut donc travailler à des concentrations en soude très importantes (10 - 12M). Visiblement, la germination n'est pas évidente et doit se faire dans des conditions élevées de température concurrentiellement à la germination de phases secondaires riches en titane et en sodium mais totalement exemptes de bismuth. Nous avons pu cependant déterminer les conditions les plus optimales pour cette synthèse sans pour autant obtenir un taux de cristallisation total. Le mécanisme de cristallisation a été identifié et repose sur une germination progressive à basse température et une germination unique à haute température. La structure pérovskite juste synthétisée est parfaitement insoluble dans le milieu hydrothermal comme en témoigne par ailleurs le bon facettage des grains. Nous avons aussi

mis en évidence une difficulté au frittage de ces poudres avec pour certaines l'apparition d'une macroporosité définitive après densification. Nous avons émis l'hypothèse - sur la base de la température d'apparition de cette macroporosité - que des carbonates pouvaient être à l'origine de ce phénomène, la source de ces carbonates étant probablement liée à la soude employée. Compte tenu des concentrations élevées utilisées dans cette synthèse, il nous a semblé difficile de développer un protocole permettant la décarbonatation de cette solution sodique fortement concentrée. Dès lors, nous avons préféré développer un protocole de lavage acide des poudres avant mise en forme et frittage. Il a ainsi été possible d'obtenir un compromis entre sévérité du lavage et maintien des compositions. Deux températures de frittage ont été testées (1050 et 1150°C) et un mécanisme de frittage en phase liquide probablement lié à une phase résiduelle riche en sodium et en bismuth a été mis en évidence. Bien que les analyses X-EDS doivent être prises avec circonspection compte tenu des incertitudes relatives à ce type de quantification, il a néanmoins été montré dans ce travail que les composés les plus riches en bismuth, lavés avec un milieu acide modéré et densifiés à haute température conduisent aux microstructures les plus grossières. Ce phénomène a été relié à la présence de la phase liquide précédemment énoncée. Ici encore, la séparation entre contributions extrinsèques et intrinsèques n'est pas franche. Pour le domaine expérimental investigué, ce n'est finalement pas la préexistence d'une très légère porosité qui semble prédominer sur le caractère piézoélectrique des céramiques mais la taille de la microstructure finale.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons tenté la cosynthèse hydrothermale de compositions situées dans le système binaire BNT - BT. Très spécifiquement, le faible ajout de baryum modifie complètement les mécanismes observés sur la synthèse de BNT et empêche la précipitation de la phase désirée. Cette extrême sensibilité à la présence de baryum n'a pu être contournée dans le cadre de cette première étude. Néanmoins, nous avons émis quelques hypothèses quant aux mécanismes d'interaction pouvant expliquer les phénomènes observés.

En conclusion, ce travail nous a permis dans un premier temps d'affiner la localisation de la zone de transformation morphotropique dans le système ternaire BNT - BT - BKT et de déterminer les compositions susceptibles d'offrir les meilleures propriétés piézoélectriques. Dans la seconde partie de l'étude, nous avons montré la potentialité d'une synthèse hydrothermale du composé BNT et les difficultés pour obtenir un matériau homogène exempt de phases secondaires résiduelles. Les caractérisations piézoélectriques obtenues ne montrent pas d'amélioration notable par rapport à celles offertes par la voie solide. Les vitesses de montée en température n'étant pas paramétrables par notre appareillage, il ne nous a pas été possible de vérifier si un grossissement primaire pouvait avoir lieu au cours de la synthèse avec comme source réactive le gel encore non réagi. L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'état de cristallisation des poudres pourrait être en conséquence une perspective intéressante qui se doit d'être investiguée. Quant au système BNT - BT, nous avons montré que l'introduction d'une quantité donnée de baryum, aussi faible soit-elle, modifie complètement les mécanismes de précipitation rendant cette synthèse des plus complexes. La difficile insertion du baryum dans le gel (Bi - Ti - Na) n'a pas pu être surmontée dans ce travail. Une des solutions envisageables à l'aboutissement de cette cosynthèse serait par exemple de maîtriser la montée en température et en pression du réacteur tout en contrôlant le pH.

Il est évident que ces matériaux à chimie complexe ne sont pas faciles à synthétiser - quelles que soient les voies de synthèse abordées - si l'on veut obtenir des poudres

homogènes, bien cristallisées et présentant un comportement au frittage correct qui conduira à une microstructure dense, régulière et grossière. Une autre perspective pour la synthèse de ces matériaux serait d'optimiser le procédé par voie solide en améliorant les conditions de broyage à l'aide de nouveaux broyeurs plus performants de type Dyno-Mill<sup>®</sup> combinant les mécanismes d'attrition et d'impact avec un minimum de pollution ([HOU10]).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [AST05] K.F. Astafiev, E. Ringgaard, W.W. Wolny  
« State of the Art and Future Prospect of Lead-Free Piezoelectric Materials »  
BCerS, Bruxelles, 2005.
- [BOU75] R. Bouaziz, G. Papin  
« Phase Diagram for Ceramists »  
The American Ceramic Society, vol. III, Figure n°4655, 1975.
- [BRI07] M. Brissaud  
« Matériaux Piézoélectriques : Caractérisation, Modélisation et Vibration »  
Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon  
Presses Polytechniques et Universitaires Normandes, 2007.
- [BUH62] C.F. Buhner  
« Some Properties of Bismuth Perovskites »  
Journal of Chemical Physics, 36, pp. 798 - 803, 1962.
- [CER10] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi  
« Sol-gel Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub>-doped (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>  
Piezoelectric Ceramics »  
Journal of Alloys and Compounds, 490, pp. 690 - 694, 2010.
- [CHU02] B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li, Q.R. Yin  
« Electrical Properties of (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> - BaTiO<sub>3</sub> Ceramics »  
Journal of the European Ceramic Society, 22, pp. 2115 - 2121, 2002.
- [DEV09] S. Devemy, C. Courtois, P. Champagne, M. Lippert, G. Moreau, F. Petit, A. Leriche  
« Textured PZT Ceramics »  
Powder Technology, 190, pp. 141 - 145, 2009.
- [DUD66] V.K.H. Dudziak, E.U. Franck  
« Messungen der Viskosität des Wassers bis 560°C und 3500 bar »  
Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 70, pp. 1120 - 1128, 1966.
- [GON98] P. Gonnard  
« Mise en œuvre et performance des matériaux piézoélectriques »  
Colloque Matériaux Electroactifs et leurs Applications en Génie Electrique (MAGELEC 98)  
27 - 29 avril 1998, Toulouse.
- [GUA07] C.A. Guarany, E.B. Araujo, P.R.J. Silva, H. Saitovitch  
« Hyperfine Interaction Measurements on Ceramics : PZT revisited »  
Physica B, 389, pp. 130 - 134, 2007.

- [HAE99] G.H. Haertling  
« Ferroelectric Ceramics : History and Technology »  
Journal of the American Ceramic Society, 82, pp. 797 - 818, 1999.
- [HAL83] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham  
« Polar Glass Ceramics - a New Family of Electroceramic Materials : Tailoring the Piezoelectric and Pyroelectric Properties »  
Materials Research Bulletin, 18, pp. 1007 - 1019, 1983.
- [HAN90] Handbook of Chemistry and Physics, 1990.
- [HER97] A. Herabut, A. Safari  
« Processing and Electromechanical Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{(1-1,5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  »  
Journal of the American Ceramic Society, 80, pp. 2954 - 2958, 1997.
- [HIR95] K. Hirao, M. Ohashi, M.E. Brito, S. Kanzaki  
« Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride »  
Journal of the American Ceramic Society, 78, pp. 1687 - 1690, 1995.
- [HOL66] W. Holzapfel, E.U. Franck  
« Leitfähigkeit und Ionendissoziation der Wassers bis 1000°C und 100 bar »  
Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 70, pp. 1105 - 1112, 1966.
- [HOL93] A. Holloway, R.W. McCallum, S.R. Arrasmith  
« Texture Development due to Preferential Grain Growth of Ho-Ba-Cu-O in 1,6T Magnetic Field »  
Journal of Material Research, 8, pp. 727 - 731, 1993.
- [HOU10] D. Houivet  
« Procédés de Mélange et Broyage des Poudres Appliqués aux Céramiques pour l'Electronique »  
Mémoire pour l'Habilitation à Diriger des Recherches, 2010.
- [JAF54] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo  
« Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Solid Solution Ceramics »  
Journal of Applied Physics, 25, pp. 809 - 810, 1954.
- [JAF71] B. Jaffe, W.R. Cook Jr, H. Jaffe  
« Piezoelectric Ceramics »  
Academic Press N.Y., 1971.
- [JEU02] « Directive 2002/95/EC of European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment ». Official Journal of the European Union.
- [JIN03] X. Jing, Y. Li, Q. Yin  
« Hydrothermal Synthesis of  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  Fine Powders »  
Materials Science and Engineering, B99, pp. 506 - 510, 2003.

- [KAS06] T. Kasuga  
« Formation of Titanium Oxide Nanotubes Using Chemical Treatments and their Characteristic Properties »  
Thin Solid Films, 496, pp. 141 - 145, 2006.
- [KEN50] G.C. Kennedy  
American Journal Society, 248, pp. 540 - 564, 1950.
- [LEN00] M.M. Lencka, M. Oledzka, R. Riman  
« Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Bismuth Titanates »  
Chemistry Materials, 12, pp. 1323 - 1330, 2000.
- [LI04] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, R. Xu  
« Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{NaNbO}_3$  Ceramics »  
Materials Science & Engineering, B 112, pp. 5 - 9, 2004.
- [LI05a] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu, S. Fang  
« Electromechanical and Dielectric Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  Lead-Free Ceramics »  
Materials Chemistry and Physics, 95, pp. 328 - 332, 2005.
- [LI05b] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu  
« Piezoelectric and Ferroelectric Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  Piezoelectric Ceramics »  
Materials Letters, 59, pp. 1361 - 1364, 2005.
- [MOR53] G.W. Morey  
« Hydrothermal Synthesis »  
Journal of the European Ceramic Society, 36, pp. 279 - 285, 1953.
- [MOU90] A.J. Moulson, J.M. Herbert  
« Electroceramics Materials, Properties, Applications »  
Edition Chapman & Hall, 1990.
- [NAG01] H. Nagata, T. Takenaka  
« Additive Effects on Electrical Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  Ferroelectrics Ceramics »  
Journal of the European Ceramic Society, 21, pp. 1299 - 1302, 2001.
- [NAG03] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, T. Takenaka  
« Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate - Bismuth Potassium Titanate - Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary »  
Japanese Journal of Applied Physics, 42, pp. 7401 - 7403, 2003.
- [OTO10] M. Otoničar, S.D. Škapin, M. Spreitzer, D. Suvorov  
« Compositional Range and Electrical Properties of the Morphotropic Phase Boundary in the  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  -  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  System »

- Journal of the European Ceramic Society, 30, pp. 971 - 979, 2010.
- [PEN05] C. Peng, J.F. Li, W. Gong  
« Preparation and Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics »  
Material Letters, 59, pp. 1576 - 1580, 2005.
- [PEN05] K. Pengpat, P. Jarupoom, P. Kantha, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri  
« Phase Formation and Electrical Properties of Lead-Free Bismuth Sodium Titanate - Potassium Niobate Ceramics »  
Current Applied Physics, 8, pp. 241 - 245, 2008.
- [PIN99a] P. Pinceloup, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry  
« Hydrothermal Synthesis of Nanometer-Sized Barium Titanate Powders : Control of Barium/Titanium Ratio, Sintering and Dielectric Properties »  
Journal of the American Ceramic Society, 82, pp. 3049 - 3056, 1999.
- [PIN99b] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, B. Thierry  
« Evidence of a Dissolution - Precipitation Mechanism in Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Powders »  
Journal of the European Ceramic Society, 19, pp. 973 - 977, 1999.
- [POO04] P. Pookmanee, P. Uriwilast, S. Phanichpant  
« Hydrothermal Synthesis of Fine Bismuth Titanate Powders »  
Ceramics International, 30, pp. 1913 - 1915, 2004.
- [ROL89] K. Roleder, J. Suchanicz, A. Kania  
Ferroelectrics, 89, pp. 1, 1989.
- [SAI04] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura  
« Lead-Free Piezoceramics »  
Nature, 432, 4 November 2004.
- [SAK74] K. Sakata, Y. Masuda  
Ferroelectrics, 7, pp. 347, 1974.
- [SAS99] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki  
« Dielectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$  Systems »  
Japanese Journal of Applied Physics, 38, pp. 5564 - 5567, 1999.
- [SEW81] T.M. Seward  
« Metal Complex Formation in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures »  
Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures - Physics and Chemistry of the Earth, Pergamon Press NY, pp. 113 - 132, 1981.

- [SHI07] J. Shieh, K.C. Wu, C.S. Chen  
« Switching Characteristics of MPB Compositions of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  -  $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$  Lead-Free Ferroelectric Ceramics »  
*Acta Materialia*, 55, pp. 3081 - 3087, 2007.
- [SHI52a] G. Shirane, K. Suzuki  
« Crystal Structure of  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  »  
*Journal of the Physical Society of Japan*, 7, pp. 333, 1952.
- [SHI52b] G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda  
« Phase Transitions in Solid Solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  (II) : X-ray Study »  
*Journal of the Physical Society of Japan*, 7, pp. 12 - 18, 1952.
- [SHU07] K.K. Shung, J.M. Cannata, Q.F. Zhou  
« Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications : A review »  
*Journal of Electroceramics*, 19, pp. 139 - 145, 2007.
- [SLA39] J.C. Slater  
« The Structure and Properties of Water »  
Oxford University Press, London, 1969.  
Référence originale : *Introduction to Chemical Physics*, McGraw Hill, NY, 1939.
- [SMO61] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik  
« New Ferroelectrics of Complex Composition »  
*Journal of Soviet Physics Solid State*, 2, pp. 2651 - 2654, 1961.
- [SOA99] M.R. Soares, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas  
« Phase Coexistence in PZT Ceramics »  
*Journal of the European Ceramic Society*, 19, pp. 1865 - 1871, 1999.
- [SUC88] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania  
*Ferroelectrics*, 77, pp. 107, 1988.
- [TAK80] T. Takenaka, K. Sakata  
« Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics »  
*Japanese Journal of Applied Physics*, 19, pp. 31 - 39, 1980.
- [TAK91] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata  
«  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics »  
*Japanese Journal of Applied Physics*, 25, pp. 2236 - 2239, 2005.
- [TAK00] T. Takeuchi, T. Tani, Y. Saito  
« Unidirectionally Textured  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Ceramics by the Reactive Templated Grain Growth with an Extrusion »  
*Japanese Journal of Applied Physics*, 39, pp. 5577 - 5580, 2000.

- [TEX04] N. Texier Mandoki, C. Courtois, P. Champagne, A. Leriche  
« Hydrothermal Synthesis of Doped PZT Powders : Sintering and Ceramic Properties »  
Materials Letters, 58, pp. 2489 - 2493, 2004.
- [TRA99] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry  
« Hydrothermal Synthesis of Lead Zirconium Titanate (PZT) Powders and Their Characteristics »  
Journal of the European Ceramic Society, 19, pp. 1023 - 1026, 1999.
- [TRA00] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche  
« Mechanism of PZT Crystallisation Under Hydrothermal Conditions Development of a New Synthesis Route »  
Journal of the European Ceramic Society, 20, pp. 2713 - 2720, 2000.
- [TRO02] S. Trolrier-McKinstry, E.M. Sabolsky, S. Kwon, C. Duran, T. Yoshimura, J.H. Park, Z. Zhang, G.L. Messing  
« Oriented Films and Ceramics of Relaxor Ferroelectric-PbTiO<sub>3</sub> Solid Solutions »  
Piezoelectric Materials in Devices, Setter N., EPFL Lausanne, pp. 497 - 521, 2002.
- [WAT08] Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka  
« Phase Transition Temperatures and Electrical Properties of Divalent Ions (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup>) Substituted (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics »  
Ceramics International, 34, pp. 761 - 764, 2008.
- [XU05a] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, Y. Li  
« Synthesis and Piezoelectric and Ferroelectric Properties of (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics »  
Materials Chemistry and Physics, 90, pp. 111 - 115, 2005.
- [XU05b] Q. Xu, S. Wu, S. Chen, W.Chen, J. Lee, J. Zhou, H. Sun, Y. Li  
« Influences of Poling Condition and Sintering Temperature on Piezoelectric Properties of (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics »  
Materials Research Bulletin, 40, pp. 373 - 382, 2005.
- [YAN08] Z. Yang, B. Liu, L. Wei, Y. Hou  
« Structure and Electrical Properties of (1 - x) Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> - x Bi<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics near Morphotropic Phase Boundary »  
Materials Research Bulletin, 43, pp. 81 - 89, 2008.

# ANNEXE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## A. 1. Synthèse des poudres

### A. 1. 1. Synthèse par voie solide

Les caractéristiques des oxydes utilisés ainsi que le protocole de synthèse des poudres sont précisés au début du chapitre III.

### A. 1. 2. Synthèse par voie hydrothermale

Les précurseurs utilisés pour les synthèses hydrothermales sont présentés au tableau A.1.

Précurseurs	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Impureté (en % massique)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (s)	Sigma Aldrich	485,07	2%
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (liq)		284,26	3%
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (s)		261,35	1%
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (s)		255,43	2%
NaOH (s)		40,00	NC

Tableau A.1 : Choix des précurseurs

Le traitement hydrothermal faisant intervenir des températures et pressions supérieures à 100°C et 1 bar respectivement, ce qui nécessite dès lors l'emploi d'un autoclave hermétique, les synthèses hydrothermales réalisées tout au long de ce travail ont été effectuées dans un réacteur d'une capacité de 4L, de marque AUTOCLAVE ENGINEERS et équipé d'un seau en zirconium permettant des températures et pressions de travail beaucoup plus élevées que son homologue en téflon. Ces limites de fonctionnement sont par ailleurs respectivement de 390 bars et 420°C.

La filtration des poudres a été réalisée à l'aide d'un support filtre MILLIPORE de capacité 1,5L par application d'air comprimé. Les papiers filtres WHATMAN utilisés, de diamètre 150 mm, sont dits renforcés pour éviter leur dégradation au contact de la soude concentrée.

Deux seuils de filtration ont été utilisés : les premières synthèses ont été filtrées à 20 - 25  $\mu\text{m}$ , les suivantes à 2,7  $\mu\text{m}$  (seuil le plus faible existant pour ce type de papier et le plus adapté dans le cas d'une filtration de poudre hydrothermale).

## A. 2. Caractérisations des poudres et/ou des céramiques

### A. 2. 1. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance SETERAN SETSYS 16/18. Le four est protégé par un flux continu d'argon, les analyses des poudres ont quant à elles été faites sous air. Le fléau vertical ainsi que la nacelle porte-échantillon d'une capacité maximale de 80  $\mu\text{l}$  sont en alumine. Ses limites

d'utilisation sont une température de 1600°C, une rampe de montée de 30°C/min et une masse d'échantillon de 40g.

Dans le cadre de ces travaux, les mesures ont été réalisées à une température de 650°C sans palier, avec une vitesse de montée de 10°C/min puis descente libre. Ces enregistrements ont été corrigés de la poussée d'Archimède par soustraction d'un enregistrement à vide réalisé dans les mêmes conditions.

Compte tenu des effets parasites sur la masse observée dans la nacelle (fluctuation de la poussée d'Archimède, convection gazeuse, écoulement visqueux et non visqueux du fluide de balayage, gradients thermiques), la précision de ces mesures est estimée à 0,01mg.

#### ***A. 2. 2. Granulométrie laser***

Les mesures granulométriques ont été effectuées en voie liquide avec un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000.

La poudre est mise en suspension dans 800 ml d'eau distillée et dispersée par ultrasons. Le solvant circulant en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée évitant ainsi la formation et en conséquence la prise en compte d'agglomérats. L'indice de réfraction pour ces mesures est fixé à 2,2.

#### ***A. 2. 3. Surface spécifique des poudres***

Les surfaces spécifiques des poudres ont été mesurées par la méthode BET à un point. L'appareil utilisé est un MICROROMETRICS FLOWSORB II fonctionnant sous un mélange gazeux à 21% en N<sub>2</sub> et 79% en He. L'appareil est équipé d'un manchon chauffant permettant le dégazage des poudres avant mesure.

La surface spécifique est déduite des pics d'adsorption (cellule trempée dans l'azote liquide) et de désorption (à température ambiante). Pour le calcul, seul le résultat de désorption est pris en compte et la valeur de surface est établie sur la moyenne de trois mesures. L'erreur estimée est de 0,05 m<sup>2</sup>/g.

#### ***A. 2. 4. Masse volumique des poudres et des céramiques***

Les masses volumiques des poudres obtenues par voie solide ont été calculées par loi de mélange à partir des masses volumiques théoriques des phases pures, à savoir BNT (fiche ICDD n°36-0340), BT (fiche ICDD n°05-0626) et BKT (fiche ICDD n°36-0339) respectivement égales à 5,99 g/cm<sup>3</sup>, 6,01 g/cm<sup>3</sup> et 5,93 g/cm<sup>3</sup>.

Les masses volumiques des poudres obtenues par voie hydrothermale ont été mesurées par pycnométrie à hélium. L'appareil utilisé est un ULTRAPYCNOMETER 1000 QUANTACHROME fonctionnant sous flux d'hélium. Avant la mesure, les poudres sont placées à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. Le volume de la poudre introduit est déduit par soustraction des volumes d'hélium évoluant dans le système avant et après ajout de la poudre dans la cellule échantillon. Le logiciel calcule la masse volumique moyenne de la poudre sur 10 mesures avec une déviation maximale de 0,01%. L'incertitude de la valeur ainsi obtenue est de l'ordre de 0,01 g/cm<sup>3</sup>.

Les masses volumiques des céramiques issues de la synthèse par voie solide ont été appréciées par pesée et mesure du diamètre et de l'épaisseur des pièces. Le taux de densification, estimé à 1% près, est calculé à partir des masses volumiques ainsi obtenues exprimées en pourcentage de la masse volumique théorique calculée par loi des mélanges.

Dans le cas des massifs obtenus à partir des poudres hydrothermales de BNT, deux techniques ont été exploitées pour la mesure des masses volumiques :

- par pycnométrie à hélium.
- par pesée hydrostatique dans l'eau. La masse sèche  $m_s$  est déterminée par pesée après dégazage en étuve à 120°C pendant 24 heures.

Les masses volumiques ainsi obtenues sont exprimées en pourcentage de la masse volumique théorique approximée à 5,99 g/cm<sup>3</sup> (fiche ICDD n°36-0340). Pour de gros échantillons (quelques grammes), le taux de densification calculé est estimé à 1% près. Pour des échantillons plus petits, cette erreur augmente d'une façon très importante et peut être considérée comme étant égale à 5%.

#### *A. 2. 5. Microscopie électronique à balayage MEB et analyse X-EDS*

Les observations des poudres ont été effectuées grâce à un microscope électronique à balayage HITACHI S-3500N sous une tension d'accélération de 20 kV imposée. Les poudres sont préalablement dispersées par ultrasons dans de l'eau distillée et une goutte en ayant été prélevée est alors déposée sur le porte-échantillon recouvert de papier graphite. Après séchage complet à 80°C pendant 30 minutes, l'échantillon est métallisé par dépôt d'une pellicule d'or.

Les analyses chimiques de ces mêmes poudres ont été réalisées par X-EDS à l'aide d'un détecteur au silicium dopé au lithium et refroidi à l'azote liquide. Les conditions permettant ces analyses sont précisées ci-après :

- échantillon analysé sans métallisation.
- tension appliquée de 20 kV.
- vide partiel dans la chambre du MEB (50 Pa).
- utilisation du diaphragme n°3.
- comptage de 1500 coups/s pendant 100 secondes.
- traitement du spectre par filtre sans standards.
- analyse quantitative avec correction ZAF.
- quantification des éléments sous leur forme oxyde.

Le spectre obtenu contient les éléments présents et leurs différentes raies d'émission. Des raies particulières, distinctes les unes des autres, sont sélectionnées pour l'analyse quantitative (tableau A.2).

Elément	Ba	Bi	Na	Ti
<b>Raie considérée</b>	$L_{\alpha 1}$ (4465 eV)	$L_{\alpha 1}$ (10837 eV)	$K_{\alpha 1}$ (1041 eV) et $K_{\beta 1}$ (1067 eV)	$K_{\alpha 1}$ (4510 eV)

*Tableau A.2 : Raies utilisées pour l'analyse X-EDS*

Les incertitudes des rapports atomiques Na/Ti et Bi/Ti des poudres et des massifs issus de la synthèse hydrothermale de BNT sont estimées respectivement à 0,2 et 0,05 près. Dans le cas des poudres hydrothermales BNT - BT, les rapports atomiques Na/(Ti+Ba) et Bi/(Ti+Ba) sont estimés à 0,03 près. Dans certains cas, des cartographies complémentaires ont été réalisées afin de montrer l'homogénéité chimique des poudres étudiées.

#### ***A. 2. 6. Diffraction des rayons X et fluorescence X***

Suivant le type de synthèse, deux types d'appareillage ont été utilisés pour ces travaux.

Les poudres ainsi que les céramiques obtenues par voie solide ont été préparées et étudiées par Mme Tiriana Segato au laboratoire de Matières et Matériaux de l'Université Libre de Bruxelles. Le diffractomètre à poudre est un BRAGG-BRANTANO D5000 BRUKER (anciennement SIEMENS) équipé d'une anode de cuivre (40 kV et 40 mA), d'un détecteur à scintillation, d'un monochromateur en graphite, d'une fente de divergence 0,5° et d'une fente de réception 0,2 mm. Les mesures ont été faites par pas de 0,02° sur un intervalle  $\theta$ -2 $\theta$  de 20 à 70° avec un temps de 3 secondes. En complément, des analyses Rietveld ont été réalisées et ont permis une quantification fine des différentes phases présentes dans les matériaux synthétisés (rhomboédrique R et quadratique Q) en quantité volumique et en paramètre de maille. Les volumes unitaires des mailles ont pu ainsi être calculés avec une incertitude de détermination des quantités de phase R + Q inférieure à 1%.

Les compositions des céramiques ont été vérifiées par fluorescence X à l'aide d'un spectromètre XRF BRUKER SRS3000 équipé d'un tube en rhodium. La précision de détection est estimée à 0,01% massique en équivalent oxyde.

Les caractérisations par diffraction des rayons X des poudres et des massifs obtenus par voie hydrothermale ont été réalisées sur un diffractomètre RIGAKU MINIFLEX, par pas de 0,02° sur un intervalle  $\theta$ -2 $\theta$  de 20 à 90° avec un temps de comptage de 5 secondes

#### ***A. 2. 7. Microscopie électronique à transmission (TEM)***

L'étude des grains élémentaires de poudres fines nécessite un microscope électronique en transmission. Les poudres hydrothermales de BNT ont été analysées au Laboratoire Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille I.

L'appareil utilisé est le microscope PHILIPS CM30 fonctionnant sous 300kV, équipé d'un détecteur Si-Li, d'une anticathode LaB<sub>6</sub>, d'une sonde de microanalyse EDS NORAN et permettant des résolutions au-delà de 3 nm. Tous les échantillons ont été préparés et analysés avec la collaboration de M. Franck Béclin.

### **A. 3. Mise en forme et frittage des céramiques**

#### ***A. 3. 1. Mise en forme***

La mise en forme des poudres obtenues par voie solide ou hydrothermale pour la réalisation des céramiques a été effectuée par pressage isostatique à froid à l'aide d'une presse de type ALSTHOM ACB.

Les échantillons ont été préparés en versant une quantité donnée de poudre dans un moule en latex sans ajout organique. Le moule, fermé puis scellé sous vide dans un sachet en plastique, est placé dans une enceinte remplie d'huile et mis sous pression à 3000 bars pendant 5 minutes.

Une fois retiré du moule, les compacts sont rectifiés en surface pour éliminer toute contamination possible par le latex.

#### ***A. 3. 2. Frittages et calcinations isothermes***

Les frittages isothermes des céramiques et les calcinations isothermes des poudres ont été réalisés sous air. La rampe de montée en température est maintenue constante et égale à 3°C/min, la descente quant à elle est maintenue libre.

Les creusets utilisés sont en alumine. Dans le cas du frittage des céramiques, les échantillons sont initialement enrobés dans une poudre de BNT obtenue par voie solide.

### **A. 4. Caractérisations des céramiques**

#### ***A. 4. 1. Préparations des échantillons***

Dans le cas des céramiques obtenues par voie solide, les massifs ont été tronçonnés à 13 mm de diamètre. Compte tenu de la faible production de poudre, ceux obtenus par voie hydrothermale ont été tronçonnés à 5 mm de diamètre. Cette opération a pour but d'éliminer la circonférence externe des pièces (elles y perdent en effet une partie de leurs propriétés piézoélectriques).

A l'aide d'une scie circulaire équipée d'un disque diamanté de précision, les tronçons ont été alors découpés par pastille de 0,5 à 1 mm d'épaisseur suivant le type de synthèse considérée.

Après polissage afin d'éliminer les défauts de découpe, nettoyage sous ultrasons et séchage, les pastilles ainsi obtenues ont été métallisées par sérigraphie d'une laque d'argent (DEGUSSA, référence ES 7115, son liant minéral est un ensemble Pb-B-Si-Al-Alcalins-O, son liant organique est à base d'éthylcellulose).

Après séchage intermédiaire à 120°C pendant 30 minutes des deux faces, la métallisation a été cuite à 650°C pendant 3 minutes.

#### ***A. 4. 2. Polarisation des échantillons***

Les céramiques ainsi réalisées ont été polarisées sous un champ électrique imposé par un générateur de tension (DEL RLPS SERIES). Ce générateur est couplé à une platine métallique servant d'électrode négative plongée dans un bain d'huile.

Les échantillons sont plongés dans l'huile et maintenus par la platine sur une de leur face et par l'électrode positive sur l'autre face. L'utilisation d'un bain d'huile permet d'éviter le phénomène d'arcs électriques provoqué par le passage d'un courant dans l'air.

Afin d'augmenter la mobilité des parois de domaines, la polarisation des échantillons a été faite à chaud à 60 - 70°C. Le champ électrique, compris entre 5 et 6 kV/mm (au-delà les échantillons ont tendance à se briser), n'a été appliqué pendant environ 30 minutes que lorsque la température du bain d'huile a été atteinte.

#### ***A. 4. 3. Mesure des propriétés électriques et piézoélectriques***

Un piézomètre (PIEZOTEST, système PM200 de PIEZOMETER) a été utilisé pour mesurer la constante  $d_{33}$ . La pastille est positionnée entre les deux électrodes du piézomètre, celles-ci sont rapprochées afin qu'elles soient en contact avec l'échantillon. L'appareil renvoie alors le résultat de la mesure de la constante piézoélectrique pour une fréquence de vibration de 110 Hz. 10 mesures de constante piézoélectrique sont effectuées sur chaque échantillon pour en déterminer la moyenne et l'écart-type.

Les fréquences de résonance et d'antirésonance  $f_r$  et  $f_a$  obtenues en modes radial et épaisseur, la capacité  $C_p$ , le facteur de dissipation  $\tan \delta$  et l'impédance minimum  $Z_m$  ont été mesurés à l'aide d'un analyseur d'impédance (HP4194A, 100Hz - 40MHz).

À partir des valeurs obtenues, la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , le facteur de qualité  $Q_m$  et les facteurs de couplage  $k_t$  et  $k_p$  sont calculés à partir des équations suivantes :

$$\epsilon_r = \frac{C_p \times e}{\epsilon_0 \times S}$$

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi \times f_r \times Z_m \times C_p \times (f_a^2 - f_r^2)}$$

$$k_p^2 = 2,51 \times \left\{ \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left( \frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2 \right\}$$

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \times \left( \frac{f_r}{f_a} \right) \times \left\{ \tan \left( \frac{\pi}{2} \times \frac{f_r}{f_a} \right) \right\}^{-1}$$

avec respectivement  $\epsilon_0$ ,  $e$  et  $S$  la permittivité diélectrique du vide, l'épaisseur et la surface des échantillons.

## ANNEXE II

Oxydes équivalents	% massique des compositions initiales	% massique après frittage
TiO <sub>2</sub>	37,70	36,90
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,98	54,68
Na <sub>2</sub> O	7,31	7,04
<b>BNT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,47	37,10
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,07	49,06
BaO	4,67	4,62
Na <sub>2</sub> O	6,79	7,48
<b>0,935 BNT - 0,065 BT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,44	36,00
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,78	49,26
BaO	5,03	5,32
Na <sub>2</sub> O	6,75	7,06
<b>0,93 BNT - 0,07 BT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,54	36,30
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,73	53,64
Na <sub>2</sub> O	6,41	7,37
K <sub>2</sub> O	1,33	1,33
<b>0,88 BNT - 0,12 BKT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,48	36,60
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,65	52,93
Na <sub>2</sub> O	6,11	7,19
K <sub>2</sub> O	1,77	1,50
<b>0,84 BNT - 0,16 BKT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,48	36,30
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,01	52,19
BaO	2,16	2,00
Na <sub>2</sub> O	6,47	7,23
K <sub>2</sub> O	0,88	0,88
<b>0,89 BNT - 0,03 BT - 0,08 BKT</b>		
TiO <sub>2</sub>	37,43	36,50
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,62	50,32
BaO	3,88	3,86
Na <sub>2</sub> O	6,47	7,10
K <sub>2</sub> O	0,60	0,66
<b>0,892 BNT - 0,054 BT - 0,054 BKT</b>		

*Vérification par fluorescence X avant et après frittage des compositions massiques des échantillons obtenus par voie solide*

**Name and formula**

Reference code: 00-036-0340  
 PDF index name: Sodium Bismuth Titanium Oxide  
 Empirical formula:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3\text{Ti}$   
 Chemical formula:  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R

a (Å): 5.4760  
 b (Å): 5.4760  
 c (Å): 6.7780  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5.99  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 176.02  
 Z: 3.00

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Quality: Indexed (I)

**Comments**

Deleted by: Deleted by 36-153; same pattern; WFM 11/94.  
 Unit cell: Rhombohedral cell: a=3.886, a=89.60.

**References**

Primary reference: Guo, C.-L., Wu, Y.-Q., Wang, T.-B., *Acta Phys. Sinica; Wuli Xuebao*, **31**, 1119, (1982)  
 Contributed: Guo, C.-L., c/o Johnson, G., Penn State Univ., Univ. Park, PA, USA., *Private Communication*, (1985)

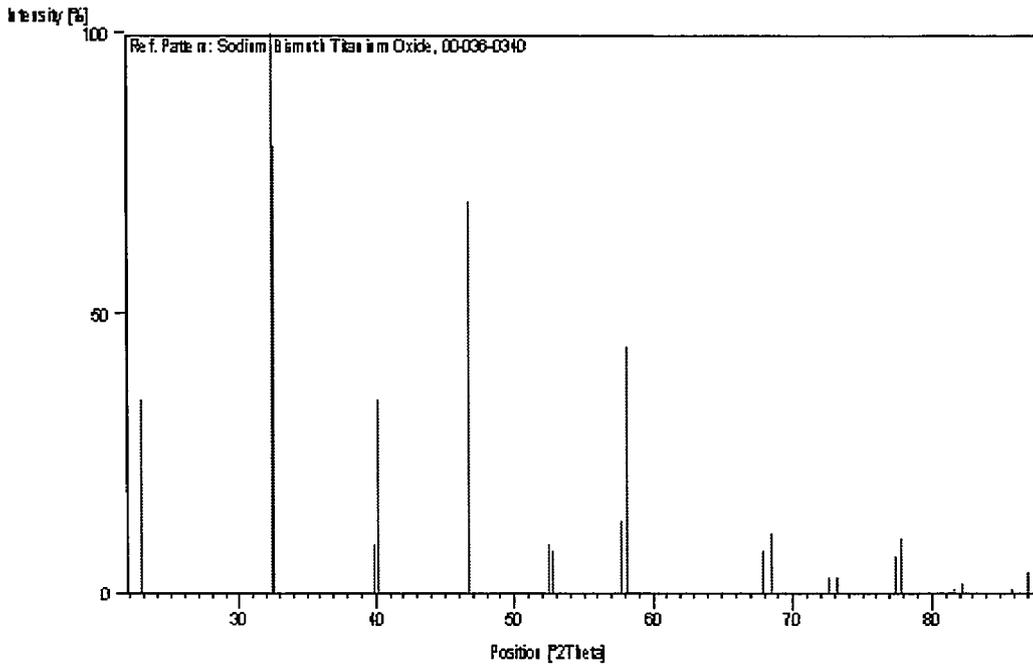
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	3.90000	22.783	35.0
2	0	1	2	2.76000	32.412	100.0
3	1	1	0	2.74000	32.655	80.0
4	0	0	3	2.26000	39.856	9.0
5	0	2	1	2.24000	40.227	35.0
6	2	0	2	1.94500	46.662	70.0
7	1	1	3	1.74300	52.455	9.0
8	2	1	1	1.73300	52.781	8.0
9	1	0	4	1.59500	57.756	13.0
10	1	2	2	1.58400	58.195	44.0
11	0	2	4	1.37900	67.917	8.0
12	2	2	0	1.36900	68.482	11.0

Annexe III : Fiche ICDD n°36-0340 du BNT

13	0	1	5	1.30200	72.545	3.0
14	1	3	1	1.29300	73.132	3.0
15	2	1	4	1.23100	77.475	7.0
16	3	1	2	1.22700	77.775	10.0
17	2	0	5	1.17800	81.673	1.0
18	2	2	3	1.17100	82.267	2.0
19	0	0	6	1.13000	85.950	1.0
20	0	4	2	1.11900	87.004	4.0

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 00-036-0339  
 PDF index name: Potassium Bismuth Titanium Oxide  
 Empirical formula:  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{O}_3\text{Ti}$   
 Chemical formula:  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 a (Å): 3.9180  
 b (Å): 3.9180  
 c (Å): 4.0130  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5.93  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 61.60  
 Z: 1.00

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Quality: Indexed (I)

**Comments****References**

Primary reference: Chang-lin, G., Yu-qin, W., Tian-Bao, W., *Acta Phys. Sinica; Wuli Xuebao*, **31**, 1119, (1982)  
 Contributed: Chang-lin, G., c/o Johnson, G., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *Private Communication*, (1985)

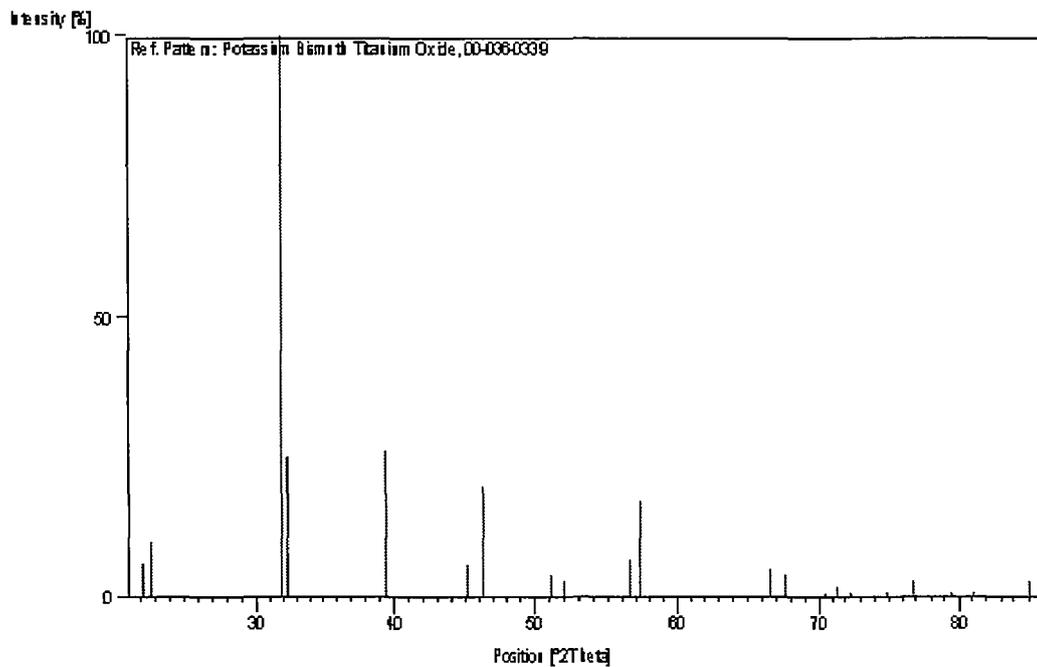
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	4.02000	22.094	6.0
2	1	0	0	3.92000	22.665	10.0
3	1	0	1	2.80400	31.890	100.0
4	1	1	0	2.77200	32.268	25.0
5	1	1	1	2.28000	39.492	26.0
6	0	0	2	2.00700	45.139	6.0
7	2	0	0	1.96000	46.284	20.0
8	1	0	2	1.78600	51.100	4.0
9	2	0	1	1.75700	52.006	3.0
10	1	1	2	1.62500	56.593	7.0
11	2	1	1	1.60500	57.363	17.0
12	2	0	2	1.40200	66.656	5.0
13	2	2	0	1.38500	67.583	4.0
14	0	0	3	1.33600	70.420	1.0

Annexe IV : Fiche ICDD n°36-0339 du BKT

15	2	1	2	1.32000	71.403	2.0
16	3	0	0	1.30600	72.288	1.0
17	1	0	3	1.26600	74.955	1.0
18	3	0	1	1.24100	76.736	3.0
19	1	1	3	1.20500	79.472	1.0
20	3	1	1	1.18500	81.090	1.0
21	2	2	2	1.14000	85.017	3.0

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 00-005-0626  
 PDF index name: Barium Titanium Oxide  
 Empirical formula: BaO<sub>3</sub>Ti  
 Chemical formula: BaTiO<sub>3</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
 Space group: P4mm  
 Space group number: 99

a (Å): 3.9940  
 b (Å): 3.9940  
 c (Å): 4.0380  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6.01  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 64.41  
 Z: 1.00

RIR: 8.34

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Common Phase  
 NBS pattern  
 Quality: Star (S)

**Comments**

Color: Colorless  
 General comments: Inverts to cubic form at 120 C.  
 Merck Index, 8th Ed., p. 122.  
 Sample source: Sample from National Lead Company.  
 Sample preparation: Annealed at 1480 C in MgO.  
 Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Bi, Sr; <0.01% Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Si; <0.001% Mn, Sn.  
 Additional diffraction line(s): Plus 10 additional reflections.  
 Temperature: X-ray pattern at 26 C.

**References**

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **3**, 45, (1954)

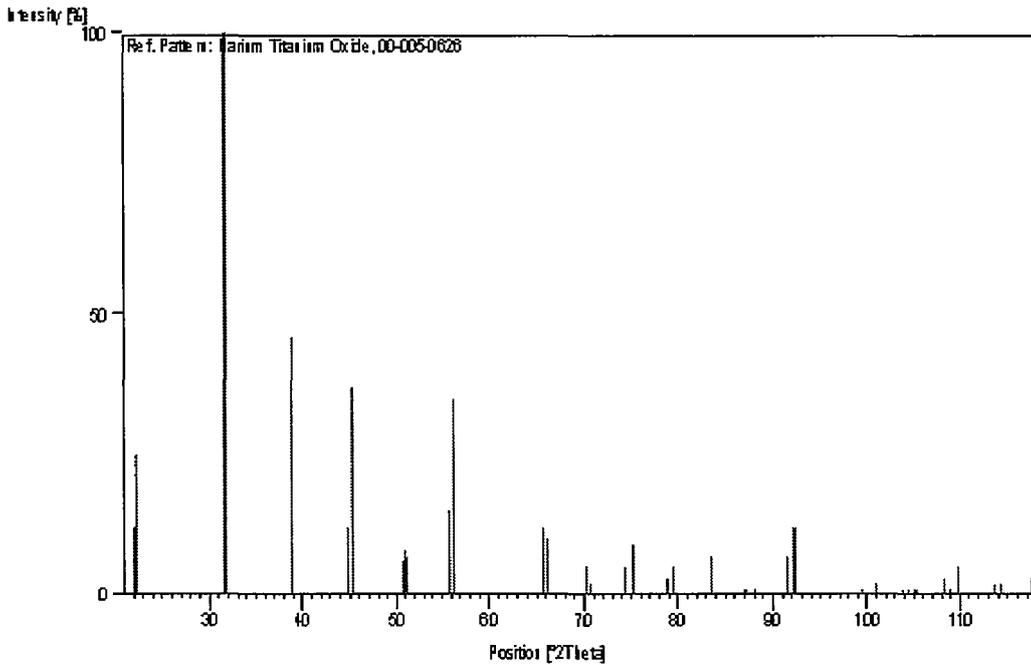
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	4.03000	22.039	12.0
2	1	0	0	3.99000	22.263	25.0
3	1	0	1	2.83800	31.498	100.0
4	1	1	0	2.82500	31.647	100.0
5	1	1	1	2.31400	38.888	46.0

*Annexe V : Fiche ICDD n°05-0626 du BT*

6	0	0	2	2.01900	44.856	12.0
7	2	0	0	1.99700	45.378	37.0
8	1	0	2	1.80200	50.614	6.0
9	2	0	1	1.79000	50.978	8.0
10	2	1	0	1.78600	51.100	7.0
11	1	1	2	1.64200	55.955	15.0
12	2	1	1	1.63400	56.253	35.0
13	2	0	2	1.41900	65.755	12.0
14	2	2	0	1.41200	66.123	10.0
15	2	1	2	1.33700	70.359	5.0
16	3	0	0	1.33200	70.663	2.0
17	1	0	3	1.27500	74.336	5.0
18	3	0	1	1.26400	75.094	7.0
19	3	1	0	1.26300	75.164	9.0
20	1	1	3	1.21400	78.768	3.0
21	3	1	1	1.20500	79.472	5.0
22	2	2	2	1.15690	83.492	7.0
23	2	0	3	1.11940	86.966	1.0
24	3	0	2	1.11610	87.287	1.0
25	3	2	0	1.10820	88.069	1.0
26	2	1	3	1.07460	91.586	7.0
27	3	1	2	1.07030	92.060	12.0
28	3	2	1	1.06790	92.328	12.0
29	0	0	4	1.00930	99.495	1.0
30	4	0	0	0.99840	100.984	2.0
31	1	0	4	0.97840	103.869	1.0
32	2	2	3	0.97420	104.502	1.0
33	3	2	2	0.97100	104.991	1.0
34	4	1	0	0.96860	105.362	1.0
35	1	1	4	0.95060	108.256	3.0
36	3	0	3	0.94650	108.946	1.0
37	4	1	1	0.94190	109.733	5.0
38	3	1	3	0.92080	113.556	2.0
39	3	3	1	0.91660	114.362	2.0
40	2	0	4	0.90100	117.506	3.0

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 00-044-1246  
 PDF index name: Bismuth  
 Empirical formula: Bi  
 Chemical formula: Bi

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R-3m  
 Space group number: 166

a (Å): 4.5470  
 b (Å): 4.5470  
 c (Å): 11.8616  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 9.80  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 212.38  
 Z: 6.00

RIR: 2.57

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Common Phase  
 Forensic  
 Quality: Indexed (I)

**Comments**

Color: Gray  
 General comments: Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest reflections for three specimen mounts = 8.3%.  
 Validated by a calculated pattern.  
 Sample source: Sample was obtained from Fisher Scientific Company.  
 Additional pattern: To replace 5-519.

**References**

Primary reference: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.,  
*ICDD Grant-in-Aid*, (1992)

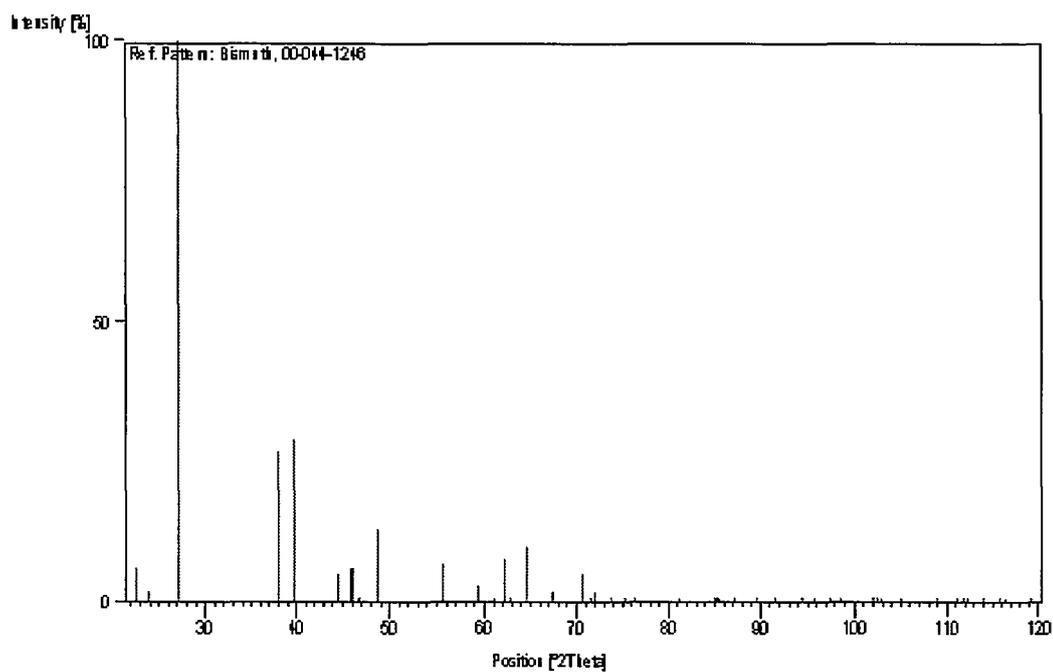
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	3	3.95400	22.468	6.0
2	1	0	1	3.73700	23.791	2.0
3	0	1	2	3.28000	27.165	100.0
4	1	0	4	2.36900	37.950	27.0
5	1	1	0	2.27300	39.619	29.0
6	0	1	5	2.03200	44.554	5.0
7	0	0	6	1.97660	45.873	6.0

*Annexe VI : Fiche ICDD n°44-1246 du bismuth*

8	1	1	3	1.97110	46.008	6.0
9	0	2	1	1.94230	46.731	1.0
10	2	0	2	1.86860	48.690	13.0
11	0	2	4	1.65050	55.642	7.0
12	1	0	7	1.55650	59.325	3.0
13	2	0	5	1.51500	61.121	1.0
14	1	1	6	1.49180	62.176	8.0
15	2	1	1	1.47660	62.889	1.0
16	1	2	2	1.44360	64.498	10.0
17	0	1	8	1.38750	67.445	2.0
18	2	1	4	1.33030	70.766	5.0
19	0	0	9	1.31790	71.534	1.0
20	3	0	0	1.31260	71.868	2.0
21	0	2	7	1.28430	73.709	1.0
22	1	2	5	1.26080	75.318	1.0
23	3	0	3	1.24560	76.401	1.0
24	2	0	8	1.18430	81.148	1.0
25	1	1	9	1.14040	84.980	1.0
26	2	2	0	1.13670	85.323	1.0
27	1	0	10	1.13580	85.406	1.0
28	2	1	7	1.11820	87.082	1.0
29	3	0	6	1.09350	89.568	1.0
30	2	2	3	1.09250	89.672	1.0
31	3	1	2	1.07410	91.641	1.0
32	1	2	8	1.05040	94.334	1.0
33	0	1	11	1.04010	95.565	1.0
34	1	3	4	1.02480	97.469	1.0
35	0	2	10	1.01620	98.580	1.0
36	3	1	5	0.99180	101.913	1.0
37	0	0	12	0.98846	102.392	1.0
38	2	2	6	0.98545	102.828	1.0
39	0	4	2	0.97116	104.966	1.0
40	2	0	11	0.94577	109.070	1.0
41	4	0	4	0.93431	111.067	1.0
42	3	0	9	0.93004	111.838	1.0
43	2	1	10	0.92770	112.266	1.0
44	1	3	7	0.91800	114.092	1.0
45	0	4	5	0.90927	115.809	1.0
46	1	1	12	0.90649	116.371	1.0
47	2	3	2	0.89309	119.199	1.0

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code:	00-041-1449
Mineral name:	Bismite, syn
PDF index name:	Bismuth Oxide
Empirical formula:	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chemical formula:	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	P21/c
Space group number:	14

a (Å):	5.8499
b (Å):	8.1698
c (Å):	7.5123
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	112.9880
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	9.36
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	8.64
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	330.52
Z:	4.00

RIR:	1.40
------	------

**Subfiles and Quality**

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Forensic Superconducting Material
Quality:	Star (S)

**Comments**

Color:	Light yellow
Sample source:	Sample from Ferak (purissimum).
Optical data:	B=<2.43
Additional pattern:	To replace 14-699 and validated by calculated pattern 27-53. See ICSD 15072 (PDF 71-2274).
Temperature:	Pattern taken at 20 C.

**References**

Primary reference:	Wies, S., Eysel, W., Mineral.-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1989)
Structure:	Harwig, H., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>444</b> , 151, (1978)
Optical data:	Winchell, A., Winchell, H., <i>Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.</i> , 61, (1964)

**Peak list**

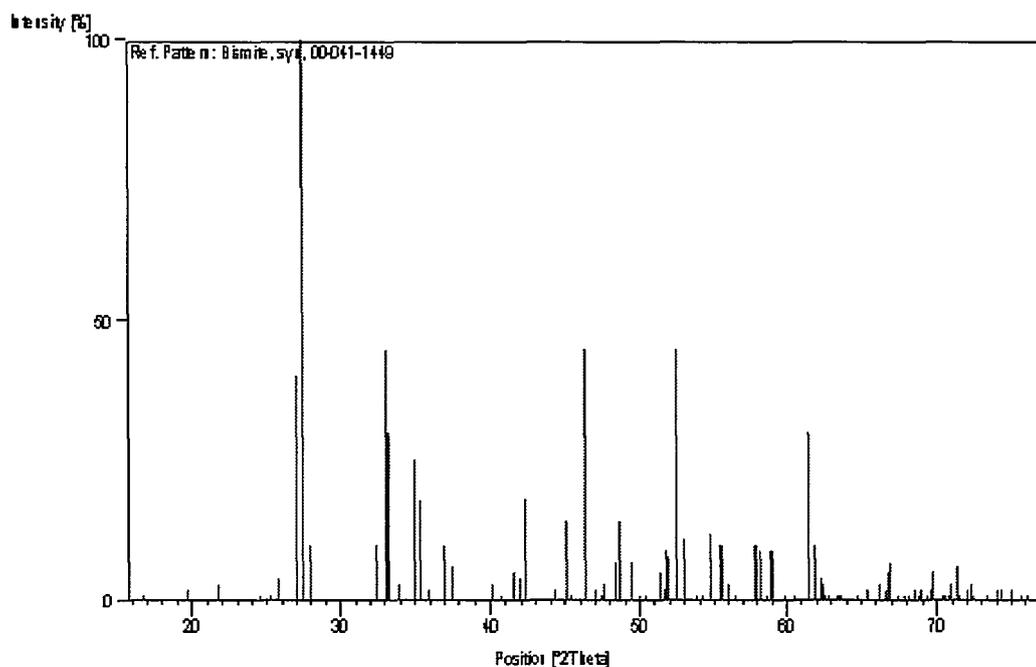
*Annexe VII : Fiche ICDD n°41-1449 de l'oxyde de bismuth*

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	5.27900	16.781	1.0
2	-1	1	1	4.50000	19.713	2.0
3	0	2	0	4.08800	21.722	3.0
4	-1	0	2	3.62200	24.558	1.0
5	0	2	1	3.51700	25.303	1.0
6	0	0	2	3.45600	25.757	4.0
7	1	1	1	3.30900	26.923	40.0
8	1	2	0	3.25500	27.378	100.0
9	0	1	2	3.18400	28.001	10.0
10	-2	1	1	2.75400	32.485	10.0
11	-1	2	2	2.70900	33.040	45.0
12	2	0	0	2.69300	33.242	30.0
13	0	2	2	2.63900	33.942	3.0
14	-2	1	2	2.55860	35.043	25.0
15	0	3	1	2.53310	35.407	18.0
16	1	0	2	2.49900	35.907	2.0
17	1	3	0	2.43000	36.963	10.0
18	1	1	2	2.39050	37.596	6.0
19	-2	2	2	2.24930	40.054	3.0
20	0	1	3	2.21900	40.625	1.0
21	1	3	1	2.17610	41.462	5.0
22	-2	1	3	2.15510	41.885	4.0
23	1	2	2	2.13230	42.354	18.0
24	0	4	0	2.04330	44.295	2.0
25	0	2	3	2.00790	45.118	14.0
26	-2	3	1	1.99330	45.467	1.0
27	0	4	1	1.95910	46.306	45.0
28	-3	0	2	1.93210	46.992	2.0
29	-2	3	2	1.91520	47.432	1.0
30	1	4	0	1.90970	47.577	3.0
31	-3	1	2	1.87920	48.398	7.0
32	-1	0	4	1.87270	48.577	14.0
33	-1	3	3	1.84210	49.437	7.0
34	1	1	3	1.82410	49.959	1.0
35	2	0	2	1.80940	50.393	1.0
36	-1	4	2	1.77940	51.303	5.0
37	-2	1	4	1.76870	51.636	2.0
38	2	1	2	1.76650	51.706	9.0
39	0	3	3	1.75970	51.920	8.0
40	-3	2	1	1.74550	52.375	45.0
41	2	3	1	1.72640	52.999	11.0
42	-1	2	4	1.70230	53.809	1.0
43	0	1	4	1.69180	54.170	1.0
44	-2	4	1	1.67460	54.773	12.0
45	-2	2	4	1.65610	55.437	10.0
46	2	2	2	1.65450	55.495	10.0
47	3	2	0	1.64330	55.907	3.0
48	-2	4	2	1.62800	56.479	1.0
49	-3	0	4	1.59500	57.756	5.0
50	0	2	4	1.59220	57.867	10.0
51	0	5	1	1.59030	57.943	10.0
52	-1	4	3	1.58220	58.268	9.0
53	-3	3	1	1.57490	58.564	1.0
54	-3	1	4	1.56500	58.971	9.0
55	1	5	0	1.56350	59.033	9.0
56	-1	3	4	1.54310	59.893	1.0
57	0	4	3	1.52890	60.507	1.0
58	2	3	2	1.50680	61.490	30.0
59	-3	3	3	1.49950	61.822	10.0
60	1	5	1	1.48930	62.292	4.0
61	1	0	4	1.48600	62.446	3.0
62	3	2	1	1.48390	62.544	1.0

*Annexe VII : Fiche ICDD n°41-1449 de l'oxyde de bismuth*

63	0	5	2	1.47750	62.846	1.0
64	-2	1	5	1.46520	63.435	1.0
65	-4	0	2	1.46260	63.561	1.0
66	0	3	4	1.45980	63.697	1.0
67	-4	1	2	1.43940	64.709	1.0
68	-2	5	1	1.42630	65.377	2.0
69	-4	1	1	1.40930	66.266	3.0
70	-3	4	2	1.40310	66.597	2.0
71	-2	2	5	1.39910	66.812	5.0
72	-2	5	2	1.39740	66.904	7.0
73	3	0	2	1.38710	67.467	1.0
74	1	4	3	1.37980	67.872	1.0
75	3	3	1	1.37500	68.142	1.0
76	3	1	2	1.36740	68.573	2.0
77	0	1	5	1.36360	68.791	1.0
78	0	6	0	1.36140	68.918	2.0
79	-2	4	4	1.35520	69.278	1.0
80	-4	2	1	1.35030	69.565	2.0
81	-3	4	3	1.34880	69.654	5.0
82	4	0	0	1.34630	69.802	1.0
83	0	6	1	1.33600	70.420	1.0
84	0	5	3	1.33290	70.608	1.0
85	-4	1	4	1.32980	70.797	1.0
86	4	1	0	1.32840	70.883	3.0
87	-1	6	1	1.32020	71.390	6.0
88	-2	5	3	1.31870	71.484	1.0
89	0	2	5	1.31000	72.033	2.0
90	2	3	3	1.30550	72.320	3.0
91	1	3	4	1.30430	72.397	1.0
92	-4	3	2	1.28850	73.429	1.0
93	-4	2	4	1.27950	74.031	2.0
94	1	6	1	1.27430	74.384	2.0
95	-4	3	1	1.26650	74.921	2.0
96	-3	4	4	1.25680	75.600	1.0
97	2	0	4	1.24970	76.106	1.0

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 01-089-1379  
 ICSD name: Bismuth Titanium Oxide  
 Empirical formula:  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}\text{Ti}$   
 Chemical formula:  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: I23  
 Space group number: 197  
 a (Å): 10.1880  
 b (Å): 10.1880  
 c (Å): 10.1880  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 9.03  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 9.10  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1057.47  
 Z: 2.00  
 RIR: 11.64

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 ICSD Pattern  
 Quality: Calculated (C)

**Comments**

Additional pattern: See PDF 78-1158.  
 ICSD collection code: 086236

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
 Structure: Efendiev, Sh.M., Kulieva, T.Z., Lomonov, V.A., Chiragov, M.I., Grandolfo, M., Vecchia, P., *Phys. Status Solidi A*, **74**, K17, (1981)

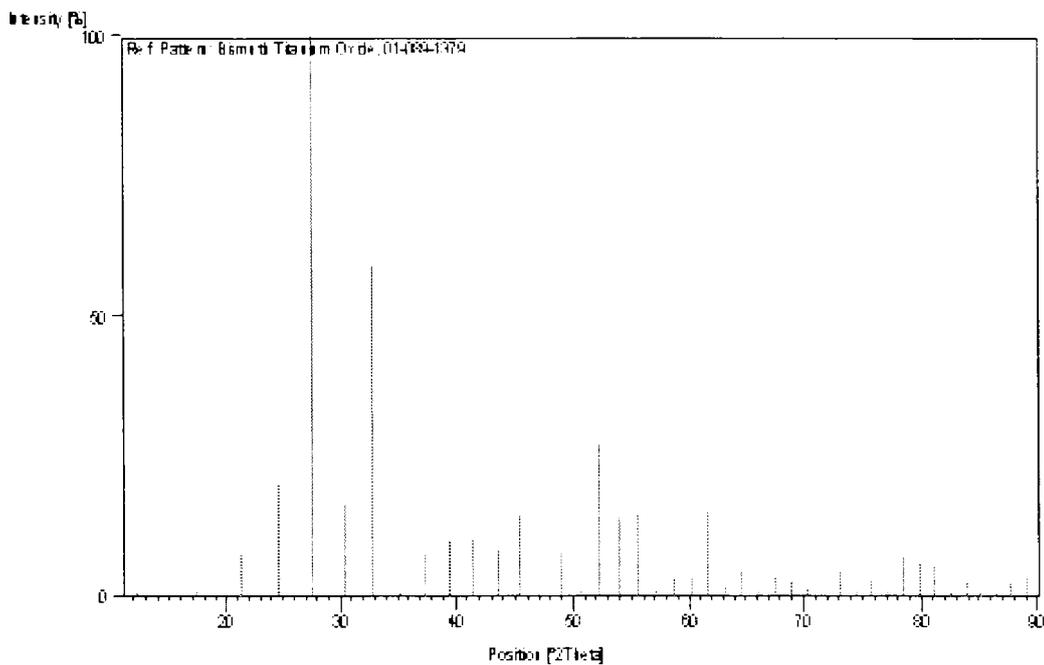
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	7.20400	12.276	1.0
2	2	0	0	5.09400	17.395	1.4
3	2	1	1	4.15923	21.346	7.4
4	2	-2	0	3.60200	24.697	19.9
5	3	1	0	3.22173	27.666	100.0
6	2	2	2	2.94102	30.368	16.7
7	3	2	1	2.72286	32.867	59.0
8	4	0	0	2.54700	35.208	0.8
9	4	1	1	2.40133	37.420	8.0

*Annexe VIII : Fiche ICDD n°89-1379 de l'oxyde de bismuth et de titane*

10	0	2	4	2.27811	39.526	9.8
11	3	3	2	2.17209	41.542	10.4
12	4	2	2	2.07962	43.481	8.4
13	1	3	4	1.99803	45.353	14.5
14	5	2	1	1.86007	48.928	7.8
15	4	4	0	1.80100	50.644	0.7
16	0	3	5	1.74723	52.319	27.3
17	6	0	0	1.69800	53.956	14.0
18	6	1	1	1.65271	55.561	15.0
19	6	2	0	1.61086	57.135	0.2
20	5	4	1	1.57204	58.681	3.4
21	6	2	2	1.53590	60.203	3.4
22	6	3	1	1.50214	61.701	15.1
23	4	4	4	1.47051	63.179	2.1
24	7	1	0	1.44080	64.638	4.8
25	0	4	6	1.41282	66.080	0.6
26	7	2	1	1.38641	67.505	3.6
27	2	4	6	1.36143	68.916	2.8
28	0	3	7	1.33775	70.314	1.2
29	7	3	2	1.29388	73.074	4.3
30	8	0	0	1.27350	74.439	0.3
31	1	4	7	1.25406	75.794	2.7
32	8	2	0	1.23548	77.142	1.0
33	3	5	6	1.21770	78.482	7.2
34	8	2	2	1.20067	79.816	6.3
35	1	3	8	1.18433	81.145	5.3
36	6	6	2	1.16864	82.469	0.2
37	7	5	2	1.15356	83.789	2.5
38	8	4	0	1.13905	85.105	0.5
39	9	1	0	1.12508	86.418	1.4
40	8	4	2	1.11160	87.731	2.3
41	9	2	1	1.09860	89.041	3.7

**Stick Pattern**



## RESUME

Ce travail a pour objet l'étude de l'un des systèmes les plus prometteurs en tant que substitut au PZT, le ternaire  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

La première partie de la thèse s'est focalisée sur la synthèse par voie solide de ce système et a permis une estimation plus affinée de la zone de transformation morphotropique.

Dans une seconde partie, nous nous sommes centrés sur l'élaboration de poudres réactives de BNT par voie hydrothermale. Bien que les divers protocoles mis au point ont permis l'obtention de poudres microniques et cristallisées, toutes se distinguent par l'apparition de phases thermiquement instables en quantités infimes mais néanmoins suffisantes pour entraîner l'apparition d'une macroporosité après frittage. Diverses techniques de lavage ont été développées pour éliminer ces phases métastables. Un compromis a dû être réalisé entre la qualité de l'élimination de ces phases non désirées et le maintien de la composition chimique de la phase majoritaire. Le taux de densification et les propriétés piézoélectriques obtenus sur ces céramiques sont largement comparables à la voie solide. L'étude de la cosynthèse BNT - BT par thermolyse hydrothermale de la composition binaire 0,935 BNT - 0,065 BT n'a pu aboutir et a mis en évidence la précipitation préalable et définitive du titanate de bismuth  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

**Mots clés :** BNT ; sans plomb ; synthèse par voie solide ; synthèse hydrothermale ; piézoélectricité ; pérovskite

---

## ABSTRACT

This study focuses on the study of one of the most promising systems as an alternative to PZT, the  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  ternary system.

The first part of the thesis consists on the solid state synthesis of this system and has allowed a more accurate estimation of the morphotropic phase boundary location.

In a second part, we focused this study on the development of BNT powders hydrothermal synthesis. Although various protocols have developed the production of fine and single phased powders, all of them are characterized by the presence of thermally unstable phases in minor quantities but nevertheless sufficient to let appear a strong porosity after sintering. Various washing techniques have been developed to eliminate these metastable phases. A compromise between the quality of the metastable phase elimination and the preservation of the major phase chemical composition must be realized. The densification ratio and piezoelectric properties obtained for these ceramics are widely comparable to the solid route synthesized ones. The BNT - BT cosynthesis study of the 0,935 BNT - 0,065 BT binary composition put in evidence the prerequisite and definitive bismuth titanate  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  precipitation.

**Keys words :** BNT ; lead free ; solid state synthesis ; hydrothermal synthesis ; piezoelectricity ; perovskite

Bibliothèque Universitaire de Valenciennes



00900695