



HAL
open science

Application de la méthode sol-gel à l'obtention de poudres précurseurs de céramiques de LiNbO_3 ou de LiTaO_3

Nadine Puyoo-Castaings

► **To cite this version:**

Nadine Puyoo-Castaings. Application de la méthode sol-gel à l'obtention de poudres précurseurs de céramiques de LiNbO_3 ou de LiTaO_3 . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1988. Français. NNT : 1988BOR10629 . tel-00621190

HAL Id: tel-00621190

<https://theses.hal.science/tel-00621190>

Submitted on 9 Sep 2011

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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

PAR

Nadine PUYOO-CASTAINGS

**APPLICATION DE LA MÉTHODE SOL-GEL A L'OBTENTION
DE POUDRES PRÉCURSEURS DE CÉRAMIQUES DE LiNbO_3 OU DE LiTaO_3 .**

Soutenu le 15 Septembre 1988, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER, Professeur	<i>Président.</i>
J. LIVAGE, Professeur	} <i>Examineurs.</i>
J. DUNOGUES, Directeur de Recherche	
J. ÉTOURNEAU, Professeur	
Mme F. DUBOUDIN, Maître de Conférences	
M. J. RAVEZ, Directeur de Recherche	

S O M M A I R E

INTRODUCTION.....

I - GENERALITES.....

1) La méthode sol-gel.....

 1-1) Présentation.....

 1-2) Historique.....

 1-3) Principe de la méthode sol-gel.....

 1-4) Intérêt de la méthode sol-gel pour les céramiques.....

 1-5) Inconvénients de la méthode sol-gel.....

2) Structure de type LiTaO₃.....

 2-1) Structure corindon.....

 2-2) Structure LiTaO₃.....

3) La ferroélectricité.....

 3-1) Définition d'un cristal ferroélectrique.....

 3-2) Propriétés des cristaux ferroélectriques.....

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....

1) Synthèse des précurseurs.....

 1-1) Produits de départ.....

 1-2) Solvants.....

 1-3) Méthode de préparation de LiOEt.....

 1-4) Méthode de préparation de Nb(OEt)₅ et Ta(OEt)₅.....

 1-5) Méthode de préparation du double alcoolate de lithium et de tantale.....

2) Préparation des matériaux.....

 2-1) Préparation de LiMO₃ (M = Nb, Ta) par la méthode sol-gel....

 2-2) Préparation de LiMO₃ (M = Nb, Ta) par la voie solide.....

 2-3) Préparation des céramiques.....

- 3) Méthodes d'analyse.....
 - 3-1) Analyse radiocristallographique.....
 - 3-2) Analyse thermogravimétrique.....
 - 3-3) Analyse thermique différentielle et microcalorimétrie.....
 - 3-4) Granulométrie.....
 - 3-5) Dilatométrie.....
 - 3-6) Mesures diélectriques.....
 - 3-7) Spectrométrie de masse.....
 - 3-8) Analyses par spectroscopie infrarouge et Raman.....
 - 3-9) Résonance magnétique nucléaire.....
 - 3-9-1) RMN du ^7Li
 - 3-9-2) RMN du ^1H
 - 3-10) Microscopie électronique à balayage.....

III- PREPARATION DE LiNbO_3 ET LiTaO_3 PAR LA METHODE SOL-GEL.....

- 1) Elaboration de céramiques de LiNbO_3 à partir de poudres préparées par la méthode sol-gel.....
 - 1-1) Méthode de préparation du gel.....
 - 1-2) Séchage.....
 - 1-3) Microstructure.....
 - 1-4) Synthèse et caractérisation des céramiques de LiNbO_3
- 2) Elaboration de céramiques de LiTaO_3 obtenues à partir d'un procédé sol-gel.....
 - 2-1) Méthode de préparation du gel.....
 - 2-2) Séchage.....
 - 2-3) Microstructure.....
 - 2-4) Synthèse et caractérisation des céramiques de LiTaO_3
- 3) Discussion et conclusion.....

IV - EVOLUTION DE LA STRUCTURE, DU PRECURSEUR A LA POUDRE FINALE.....

- 1) Synthèse du précurseur.....
 - 1-1) Introduction.....
 - 1-2) Préparations.....

- 2) Caractérisation des précurseurs.....
 - 2-1) Techniques d'analyse.....
 - 2-2) Analyse par spectroscopie infrarouge.....
 - 2-3) Etude par spectrométrie de masse.....
 - 2-4) Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton.....
 - 2-5) Analyse par résonance magnétique nucléaire du ⁷Li.....
 - 2-6) Cryoscopie.....

- 3) Interprétation des résultats obtenus pour les précurseurs.....
 - 3-1) Analyse par infrarouge.....
 - 3-2) Résonance magnétique nucléaire du proton et du lithium.....
 - 3-3) Spectrométrie de masse.....
 - 3-4) Résultats obtenus par cryoscopie.....
 - 3-5) Conclusion.....

- 4) Transition sol-gel.....
 - 4-1) Analyse infrarouge.....
 - 4-2) Cryoscopie.....
 - 4-3) RMN du proton.....
 - 4-4) RMN du lithium.....

- 5) Analyse des processus intervenant après hydrolyse.....
 - 5-1) Fragmentométrie.....
 - 5-2) Analyse thermogravimétrique.....
 - 5-3) Analyse radiocristallographique.....
 - 5-4) RMN du lithium.....

- 6) Conclusion.....

V - PARAMETRES DE GELIFICATION : LEUR INFLUENCE SUR LA DENSIFICATION DES CERAMIQUES.....

- 1) Paramètres gouvernant les réactions d'hydrolyse et de polycondensation.....

- 2) Etude réalisée en vue de l'obtention de céramiques denses de LiTaO₃.....
 - 2-1) Influence de la quantité d'eau.....
 - 2-2) Influence de la concentration en alcoolate.....
 - 2-3) Influence simultanée de la dilution et de la quantité d'eau.....
 - 2-4) Effet de solvant.....
 - 2-5) Effet lié à l'utilisation de LiH.....
 - 2-6) Influence de l'ordre d'addition des réactifs.....
 - 2-7) Influence des traitements hydrothermaux.....

VI - MESURES DIELECTRIQUES.....

1) Rappels sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques
de LiTaO₃.....

2) Mesures diélectriques.....

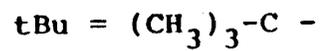
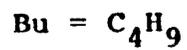
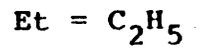
CONCLUSION.....

LISTE DES FIGURES.....

LISTE DES TABLEAUX.....

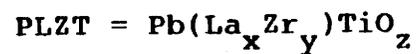
INTRODUCTION

Dans tout cet ouvrage, par souci de simplification, les abréviations suivantes seront utilisées :



THF = tétrahydrofurane

MeCN = CH_3CN , acétonitrile



PMN = métaniobate de plomb.

Les matériaux ferroélectriques présentent un intérêt croissant dans le domaine de l'électronique : ils sont utilisés comme diélectriques à forte permittivité pour condensateurs, transducteurs, détecteurs pyroélectriques, modulateurs électro-optiques.

Parmi les matériaux pyroélectriques les plus couramment utilisés, citons le sulfate de triglycine monocristallin (TGS) et les céramiques de titanozirconate de plomb (PZT). Le TGS possède cependant l'inconvénient d'être légèrement hygroscopique et instable en température et la préparation des céramiques de PZT pose de graves problèmes liés à la volatilité et à la toxicité de l'oxyde de plomb PbO .

Les monocristaux de $LiNbO_3$ et $LiTaO_3$ sont particulièrement bien adaptés aux applications piézoélectriques. Cependant, le coût élevé de ces monocristaux rend peu envisageable l'utilisation "grand public" de ces matériaux. Les céramiques, en revanche, présentent, l'avantage d'avoir un prix de revient plus faible.

Des poudres de LiNbO_3 et de LiTaO_3 préparées à partir de Li_2CO_3 et de Nb_2O_5 ou de Ta_2O_5 requièrent des températures de frittage très élevées qui conduisent ainsi à une certaine volatilisation de Li_2O . Par ailleurs, des études effectuées sur d'autres matériaux (SiO_2 , Al_2O_3 , ...) ont montré que la méthode sol-gel permet de préparer des poudres plus réactives, les céramiques correspondantes frittant à plus basse température.

Le but de notre travail consiste à utiliser une telle méthode pour élaborer des céramiques hautement densifiées de LiNbO_3 et de LiTaO_3 à relativement basse température. Une première partie exploratoire permet de mettre en évidence la potentialité de la méthode. La deuxième partie concerne l'étude de l'évolution du matériau au cours des diverses étapes de la méthode sol-gel, du précurseur à la poudre cristallisée. L'influence des divers paramètres intervenant dans le procédé sera précisée dans une troisième partie. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux obtenus.

Les techniques utilisées seront nombreuses et variées : spectrométrie de masse, analyse thermogravimétrique, granulométrie, diffraction des rayons X, dilatométrie, mesures diélectriques, spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

NOTE : Les références bibliographiques sont reportées à la fin de chaque chapitre.

13 pages

Chapitre I

GENERALITES

1) LA METHODE SOL-GEL

1-1) Présentation

Le domaine de la science et de la technologie des matériaux est en continuelle évolution. Actuellement, parmi les nouvelles méthodes de préparation, la méthode sol-gel occupe une place privilégiée. L'intérêt grandissant pour ce procédé semble être, dans une large mesure, lié à la variété des matériaux qu'il permet de concevoir :

- des verres (que l'on ne peut tremper, à partir de mélanges d'oxydes fondus),
 - des matériaux amorphes denses obtenus à des températures inférieures de plusieurs centaines de degrés à celles requises par les procédés conventionnels,
 - des céramiques sous forme massique ou à l'état de fibres
- (Fig. 1).

1-2) Historique

Dès 1864, Graham (1) étudia les gels de silice. Mais le procédé sol-gel, tel qu'il est connu aujourd'hui, fut utilisé il y a une quarantaine d'années par Geffcken et Berger (2), pour la préparation de revêtements d'oxydes. En effet, la technologie sol-gel était essentiellement dirigée vers l'obtention de couches minces (3). Les premiers produits manufacturés sont apparus sur le marché en 1953 et, entre 1959 et 1964, une grande production de

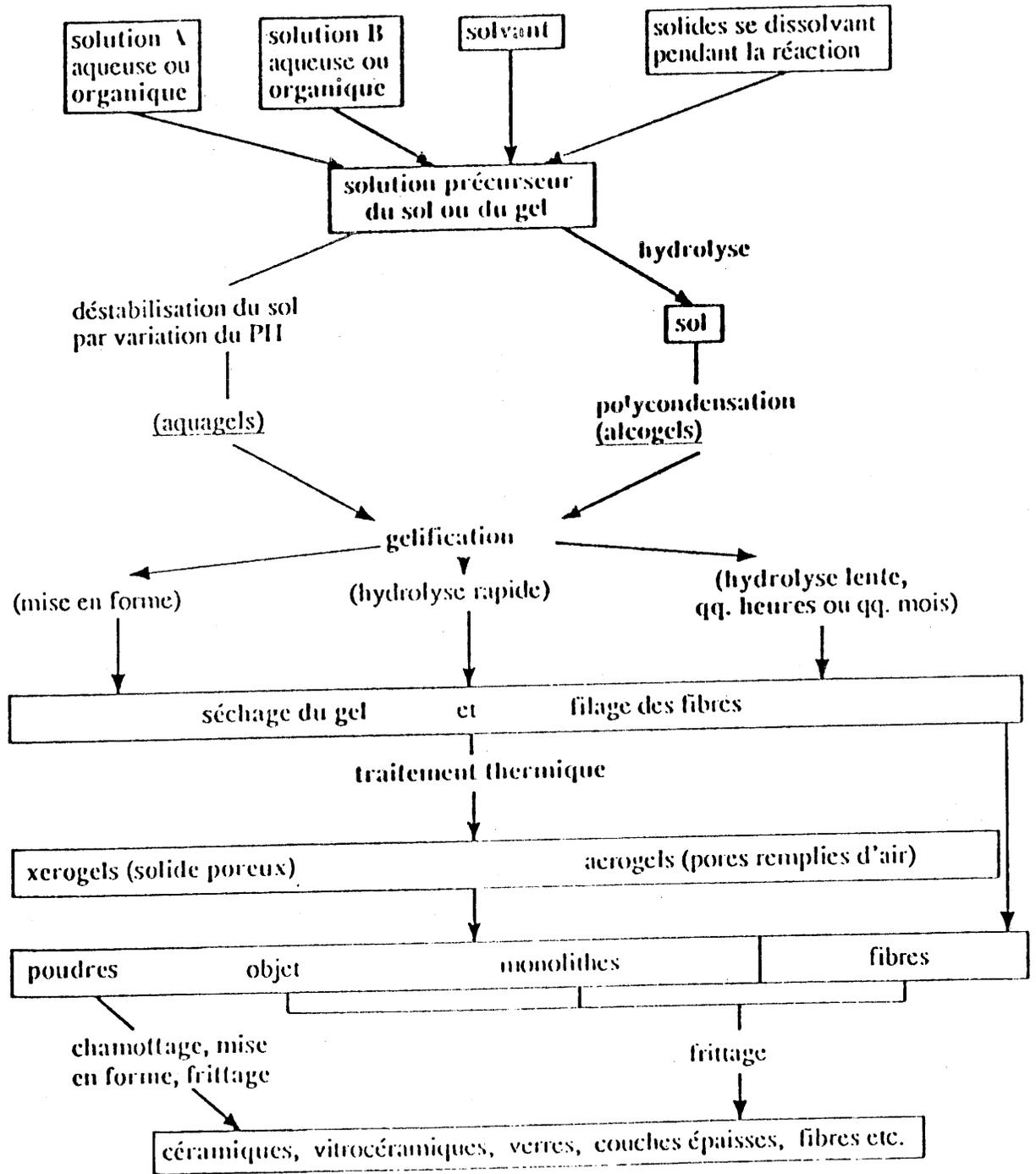


FIG. 1 - Schéma général de la méthode sol-gel.

revêtements anti-reflets de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ a été développée. Plus tard, Schroeder étudia de manière approfondie le domaine des films à propriétés optiques (4).

En 1969, Dislich et Hinz ont publié un travail concernant les principes du procédé ; la même année, un brevet de Thomas présentait des résultats similaires (5).

Depuis 1971, plusieurs auteurs ont montré que la méthode sol-gel ouvre la porte à la préparation de pratiquement toutes sortes d'oxydes complexes, à condition que soit maîtrisée la chimie du mélange des précurseurs. Ainsi, des verres, des vitrocéramiques, des matériaux cristallisés ont-ils depuis été synthétisés (6).

Deux types de procédés se dégagent peu à peu :

- le premier fait intervenir des précurseurs en solution dans un solvant qui conduisent, après hydrolyse, à un gel polycondensé ;

- le second fait intervenir des sels de métaux, en solution dans l'eau, qui, par déplacement du pH, donnent naissance à un précipité. Cette dernière méthode n'est pas assimilée à un procédé sol-gel car elle ne présente pas la transition du sol au gel.

1-3) Principe de la méthode sol-gel

La méthode fait intervenir deux étapes fondamentales qui sont la formation d'un sol et celle d'un gel.

Un sol est une suspension ou une dispersion homogène de particules colloïdales discrètes.

Un gel est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide (liquide ou gaz) (15).

L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel.

Selon la nature des précurseurs (cf. § 1-2) et la méthode utilisée pour réaliser l'hydrolyse, il est possible d'obtenir des gels colloïdaux ou polymériques (Fig. 2). Dans le cas de l'obtention des gels colloïdaux, les effets stériques ou électriques dans le sol sont dominants, et favorisent la formation de particules colloïdales. Dans le cas des gels polycondensés, la vitesse des réactions de polycondensation est plus grande et conduit à la gélification en masse.

Les gels polycondensés sont généralement obtenus à partir de sols d'alcoolates métalliques $M(OR)_n$ où R est un groupe alkyle. Comme les alcoolates sont les précurseurs les plus

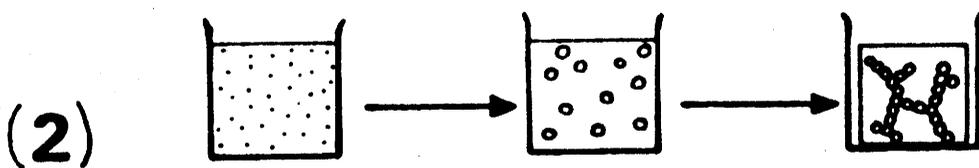
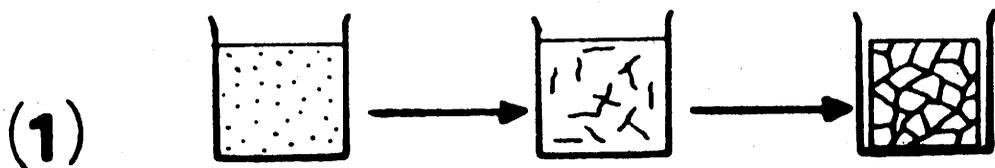


FIG. 2 - (1) Gels polymériques
(2) Gels colloïdaux.

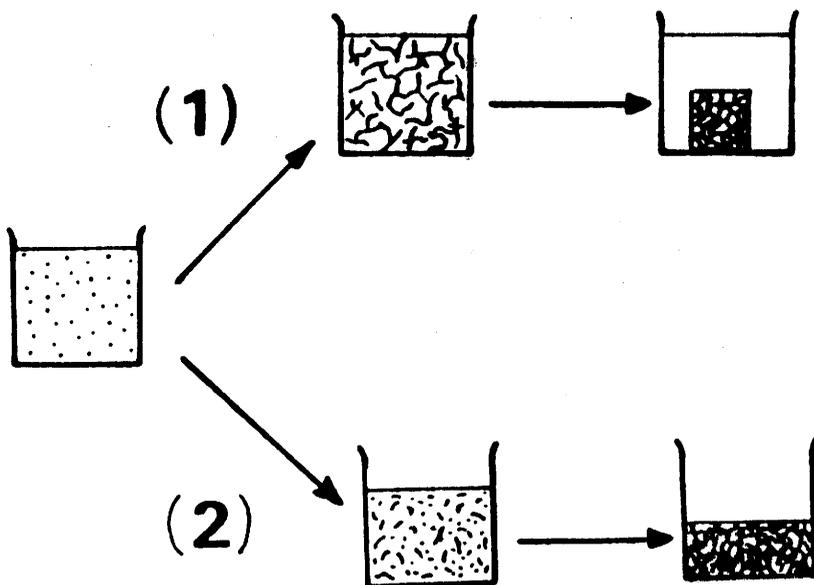
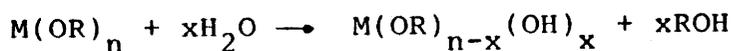


FIG. 3 - Gélification : (1) par vieillissement
(2) par évaporation du solvant.

largement utilisés, tout procédé faisant intervenir la préparation d'un sol à partir d'alcoolates et sa gélification est appelé méthode sol-gel. Cependant, les procédés mettant en jeu la déstabilisation de sols colloïdaux par modification du pH ou élévation de la température sont inclus dans les méthodes sol-gel. En effet, ils présentent véritablement une transition sol-gel. En revanche, les techniques de coprécipitation qui font intervenir des solutions de sels métalliques telles que nitrates, sulfates, chlorures... ne sont pas assimilées à des méthodes sol-gel. La précipitation est aussi provoquée par modification du pH, mais il n'en résulte pas obligatoirement la formation d'un réseau tridimensionnel tel que le gel.

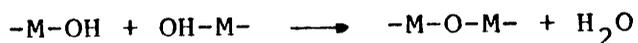
Dans cette présentation, nous nous limiterons à la méthode sol-gel la plus courante, réalisée à partir d'alcoolates.

L'hydrolyse du ou des alcoolates, partielle ou totale, conduit à l'état de sol, à condition que toutes les espèces présentes soient solubilisées. Le mécanisme d'hydrolyse peut être schématisé ainsi :



Des processus de polycondensation interviennent ensuite impliquant des éliminations :

- soit de molécules d'eau :



- soit de molécules d'alcool :



Ces étapes (hydrolyse et condensation) se déroulent simultanément ; cependant, l'une ou l'autre peut être favorisée par un choix judicieux des paramètres de réaction : la quantité d'eau, la température, le temps, la nature des groupes alkyles, le solvant, la dilution, l'utilisation de catalyseurs...

Le passage du sol au gel se traduit par l'augmentation de la viscosité de la solution qui vient d'être hydrolysée (ou sol). Partlow et Yoldas décrivent deux voies permettant d'atteindre l'état de gel fortement polycondensé à partir du sol (16). Elles sont schématisées à la figure 3.

Dans la première, le facteur actif est le vieillissement du sol ou du gel. Les réactions de condensation et d'hydrolyse s'y poursuivent au fur et à mesure que les espèces se rencontrent dans la solution. La polycondensation se traduit alors par la formation d'un réseau, l'expulsion des groupes organiques, et finalement, la gélification. Les gels formés demeurent dans le solvant et rétrécissent (synérèse).

Dans la seconde, l'évaporation partielle du solvant provoque le rapprochement des espèces et, par conséquent, une augmentation de la probabilité de rencontre et donc de réaction. Quand la polycondensation atteint un degré suffisant, le sol se gélifie.

Quand le gel est enfin formé (Fig. 4), il doit être séché afin d'enlever le solvant. La méthode de séchage est fortement dépendante de l'utilisation future du matériau. Par exemple, l'obtention d'un objet monolithique à partir d'un gel fait intervenir un procédé de séchage dans lequel les forces internes associées aux changements de volume et à la capillarité sont minimisées.

Dans le cas de l'obtention de poudres, les solvants adsorbés, les résidus organiques, l'eau et l'alcool issus de la polycondensation doivent être préalablement éliminés. Le xérogel ainsi obtenu devra encore subir un traitement thermique conduisant à la cristallisation.

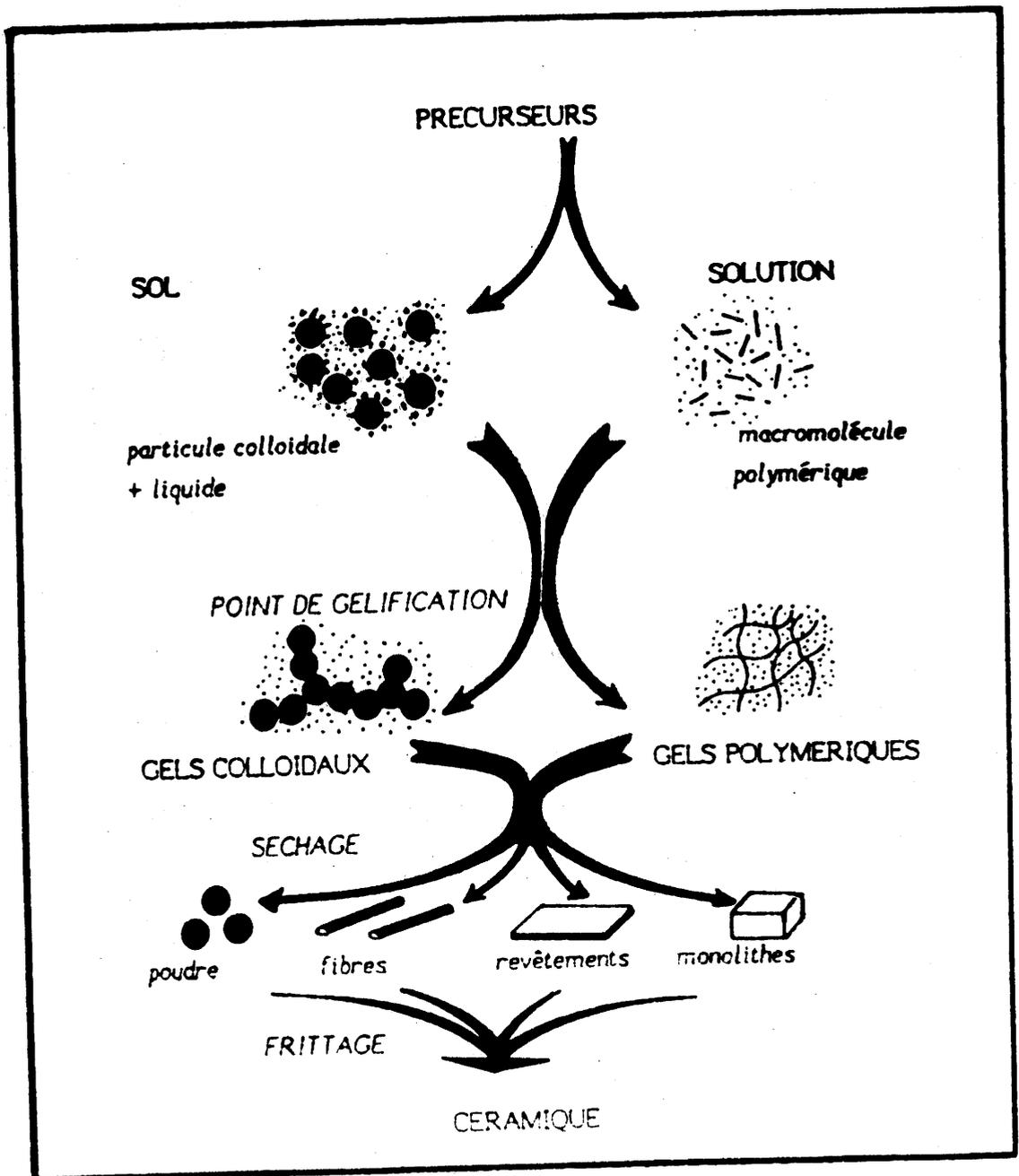


FIG. 4 - Etapes de la méthode sol-gel.

1-4) Intérêt de la méthode sol-gel pour les céramiques

Il existe deux méthodes classiques de synthèse des céramiques :

- la formation de la phase désirée et simultanément le frittage (frittage réactif),

- le frittage suit une calcination préalable (chamottage) nécessaire à la préparation de la phase désirée. Ici, un broyage est nécessaire après chamottage afin de redonner à la poudre une énergie de surface suffisante ; la qualité du frittage est en effet fonction de la taille des grains. Elle doit être inférieure à 5 μm environ, et demande par conséquent des temps de broyage très longs (de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures).

L'étape de broyage est d'ailleurs nécessaire dans les deux méthodes et entraîne inévitablement une pollution, puisqu'il procède d'un choc entre des éléments durs (billes et corps en acier, en alumine, en agate ou en zircone) et les grains de poudre. De plus, un bon frittage nécessite une répartition granulométrique monodispersée, ou polydispersée selon des classes de tailles bien définies (7).

L'intérêt de la méthode sol-gel dans le domaine de la densification des céramiques a été mis en évidence en 1959 lors de la préparation de céramiques de P.L.Z.T. obtenues sans avoir recours au frittage sous charge ou aux atmosphères hydrogénées

(8-10). Ces travaux montrent que le procédé sol-gel permet de fritter à plus basse température, d'améliorer la densification, et ainsi, d'optimiser les performances physiques de la céramique.

L'utilisation de réactifs facilement purifiables permet à la méthode sol-gel d'atteindre un meilleur contrôle de la stoechiométrie. Celle-ci est d'ailleurs favorisée par des températures de réaction plus basses. Lorsque le procédé met en jeu plusieurs alcoolates, une réaction de complexation entre eux permet d'obtenir une solution homogène "à un niveau moléculaire" (15-16). La contamination est limitée grâce, d'une part, à la pureté des alcoolates, d'autre part, à l'absence de broyage. La méthode sol-gel permet en effet d'obtenir des poudres très fines qui peuvent être directement mises en forme et frittées à une température inférieure à celle requise pour les poudres préparées par des méthodes conventionnelles (réactions à l'état solide).

Enfin, une technique courante consiste à introduire dans le sol ou dans le gel divers sels métalliques ou alcoolates. Ils sont utilisés en tant que dopants ; le sol et/ou le gel constituent des réseaux d'accueil qui assurent la dispersion et la répartition homogène de ces dopants (13).

De très nombreux oxydes ont été préparés par la méthode sol-gel et des céramiques de composition très complexe ont été synthétisées. Il ne s'agit pas ici de répertorier tous les travaux effectués dans ce domaine, mais il nous semble judicieux

de citer les résultats relatifs aux céramiques ferroélectriques. Wu et coll. rapportent qu'un grand nombre de composés présentant des propriétés diélectriques ou ferroélectriques ont été préparés par la méthode sol-gel (14), notamment KNbO_3 , KTaO_3 , K.T.N., $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$, BaTiO_3 , $\text{P}_5(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, les P.L.Z.T., etc...

La bibliographie relative à la préparation de LiNbO_3 et de LiTaO_3 par la méthode sol-gel sera développée dans le chapitre III.

1-5) Inconvénients de la méthode sol-gel

L'intérêt du procédé ne doit pas faire oublier les inconvénients qui lui sont inhérents.

L'hydrolyse rapide de certains alcoolates en présence de traces d'humidité nécessite l'utilisation d'une boîte à gants, ou d'une atmosphère contrôlée exempte d'eau. Dans certains cas, l'oxygène peut aussi accélérer le processus de polycondensation.

L'utilisation de solutions plus ou moins diluées permet de contrôler la cinétique des formations des centres de germination et de croissance des particules à condition que les solvants, l'eau et les réactifs soient de très grande pureté. Des nucléations hétérogènes peuvent être évitées par filtration sur millipores ($\phi = 0,2 \mu\text{m}$).

Il est, aussi, important d'éviter la formation d'agglomérats irréguliers qui frittent en formant des pores en leurs centres. Cette porosité reste alors difficile à éliminer, même en recourant à de longs traitements thermiques à haute température.

De plus, le procédé conduit à des céramiques présentant de très forts retraits au frittage. Ceux-ci sont difficilement contrôlables et peuvent donner naissance à des fissures importantes ou à des microfissures à l'intérieur même de la céramique.

Des résidus de carbone ou de groupes hydroxyles sont fréquents ; ils sont liés à l'utilisation de solvants organiques et à l'eau. Le profil thermique relatif au séchage constitue une étape extrêmement importante qui doit être optimisée afin de débarrasser le matériau de ces résidus.

Enfin l'économie d'énergie, qui peut être envisagée par l'utilisation de températures plus faibles, reste en fait insignifiante par rapport au coût élevé de la méthode en général : durée de préparation importante, prix des alcoolates...

Notons enfin que peu d'auteurs ont relevé l'importance des risques de toxicité. Ils doivent cependant être aussi pris en compte, puisque le procédé fait intervenir des solvants organiques et des alcoolates métalliques.

2) STRUCTURE DE TYPE LiTaO₃

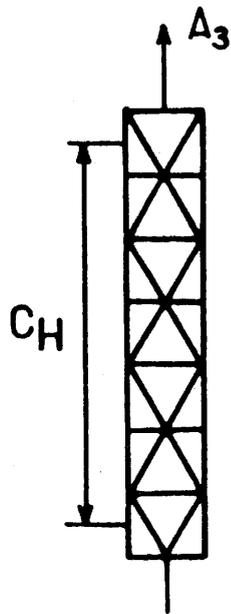
2-1) Structure corindon

Elle est constituée d'un empilement hexagonal compact d'anions, avec des cations occupant les deux tiers des sites octaédriques. Les octaèdres sont liés par leurs faces triangulaires dans la direction de l'axe 3 (Fig. 5a et b). La formule générale est A_2X_3 (par exemple Al_2O_3).

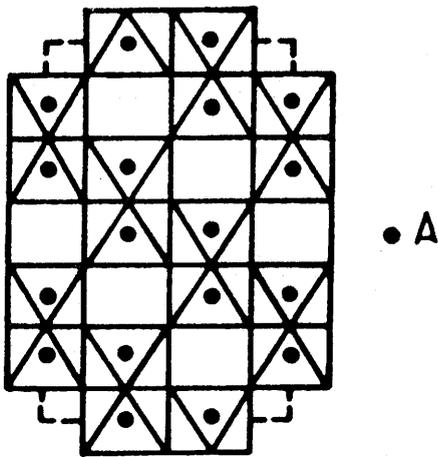
2-2) Structure de LiTaO₃

Le réseau oxygéné est le même que celui du corindon. La différence réside dans la présence de deux cations de nature différente (Fig. 6a) conduisant à un ordre cationique : les plans qui contiennent simultanément Li^+ et Ta^{5+} sont perpendiculaires à l'axe 3. La séquence cations-lacunes le long de cet axe est la suivante : $Li, Ta, \square, Li, Ta, \square$ (Fig. 6b). Les octaèdres MO_6 contenant soit Li^+ , soit Ta^{5+} sont liés par les sommets.

$LiTaO_3$ cristallise avec une maille de symétrie rhomboédrique ($R3c$). Cette forme est stable jusqu'à $680^\circ C$, température de transition ferroélectrique-paraélectrique. Au-dessus de cette température un centre de symétrie apparaît ($R\bar{3}c$). Dans les deux états, les octaèdres sont légèrement déformés. Dans la phase ferroélectrique, le déplacement des ions Li^+ et Ta^{5+} entraîne



(a)



(b)

FIG. 5 - (a) Empilement hexagonal compact

(b) Projection schématisée de la maille A_2X_3 de type corindon.

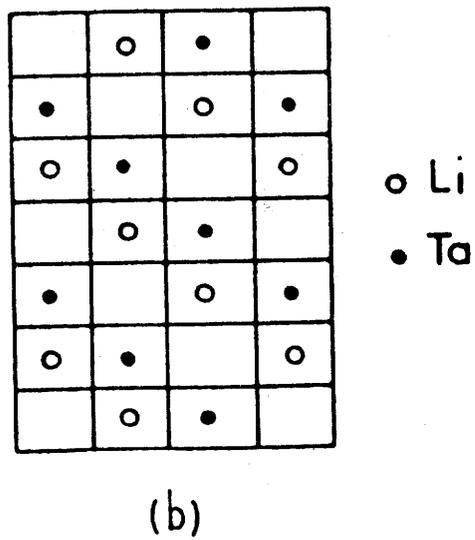
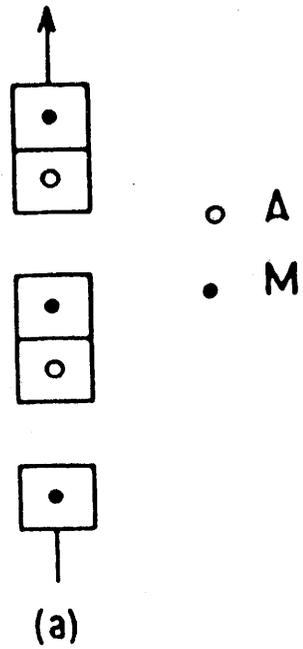


FIG. 6 - (a) Structure de type AMX_3 corindon ordonné
(b) Arrangement des cations dans $LiTaO_3$.

l'apparition d'une polarisation spontanée P_s selon la direction [001] (Fig. 7). La figure 8 montre qu'il existe également des lacunes tétraédriques entre les octaèdres du réseau cristallin.

3) LA FERROELECTRICITE

3-1) Définition d'un cristal ferroélectrique

Un cristal ferroélectrique possède un moment électrique dipolaire permanent. En d'autres termes, même en l'absence de champ électrique, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. L'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie ; cette condition, qui caractérise les matériaux dits piézoélectriques, est nécessaire mais non suffisante. Le terme ferroélectrique est dû à l'analogie entre le comportement électrique de ces matériaux et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques.

3-2) Propriétés des cristaux ferroélectriques

Les cristaux sont répartis en 32 classes de symétrie. Douze d'entre elles sont centrosymétriques (cristaux non polaires). Les vingt restantes comportent un ou plusieurs axes polaires, et possèdent des propriétés vectorielles : l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique et réciproquement (piézoélectricité). Parmi ces vingt classes de

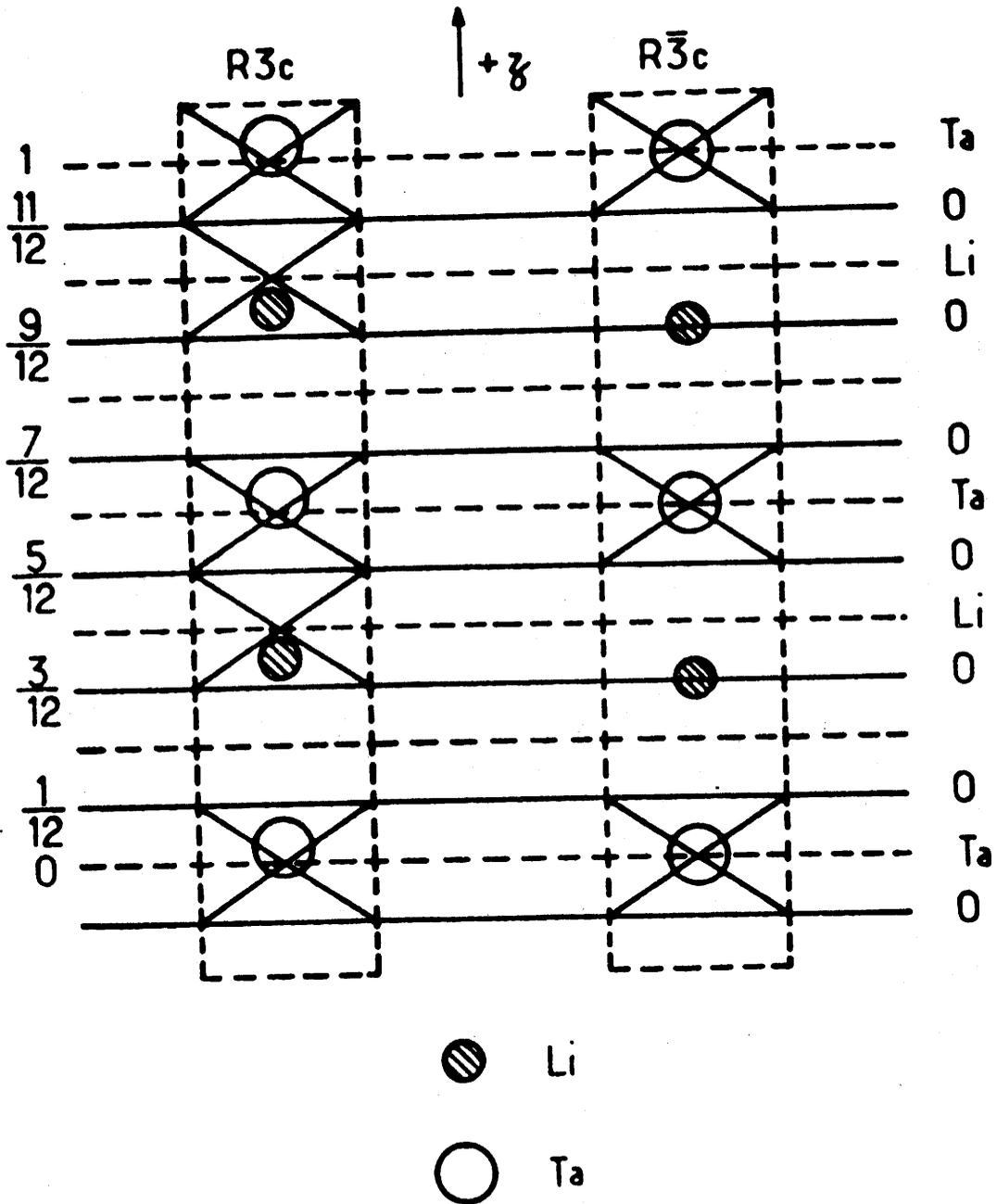


FIG. 7 - Déplacement des cations le long de l'axe d'ordre 3 lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique ($R3c \rightarrow R\bar{3}c$).

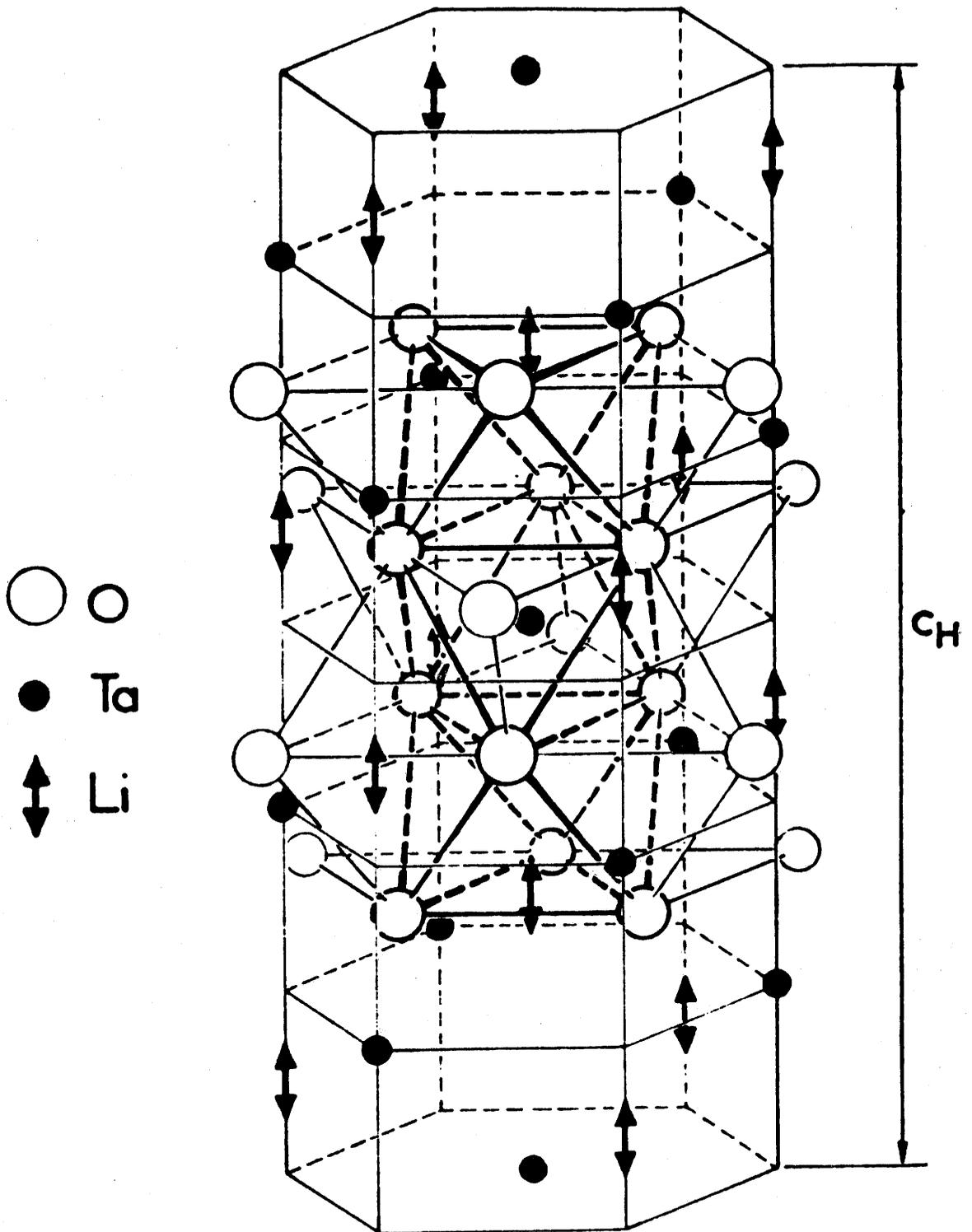


FIG. 8 - Vue schématique de la structure de LiTaO_3 .

matériaux, dix ne possèdent qu'un seul axe polaire : lorsque les cristaux correspondants sont soumis à une variation de température, il apparaît des charges de signes opposés sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire (pyroélectricité). Lorsque le sens de la polarisation spontanée des cristaux pyroélectriques peut être inversé par application d'un champ électrique approprié, ce sont des ferroélectriques.

Le tableau I résume les propriétés des diverses classes de symétrie. Le tableau II donne la liste des groupes spatiaux compatibles avec des propriétés ferroélectriques.

Il existe donc effectivement une similitude entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme : ces matériaux possèdent, les uns, une polarisation spontanée, les autres, une aimantation spontanée. Tous deux comportent des phénomènes d'hystérésis.

Un matériau ferroélectrique présente une transition ferroélectrique-paraélectrique à la température de Curie T_C . En dessous de T_C ces matériaux possèdent une polarisation spontanée. Les moments dipolaires ont tendance à s'aligner même en l'absence de champ électrique. Au-dessus de T_C , la polarisation spontanée disparaît : les matériaux deviennent paraélectriques. Cette transition à T_C se manifeste par un maximum de la variation de la constante diélectrique réelle ϵ_r' avec la température.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 - T. GRAHAM, J. Chem. Soc., 17, 318 (1864).
- 2 - W. GEFFCKEN and E. BERGER, Deutsch Reichspatent, 736411 (1939), Jenaer Glaswerk Schott und Gen, Iena, RFA.
- 3 - H. DISLICH and E. HUSSMANN, Thin Solid Film, 77, 129 (1981).
- 4 - H. SCHROEDER, Phys. Thin Film, 87 (1969).
- 5 - L. LEVENE, I.M. THOMAS, DAS 2008653 (1969), Owens-Illinois Inc., USA.
- 6 - R. ROY, J. Am. Ceram. Soc., 52 (6), 344 (1969).
- 7 - W.D. KINGERY, Proc. of the 5th CIMTEC, Mat. Sci. Monographs, 16, 3 (1985), Ed. Elsevier.
- 8 - H. DISLICH, J. Non Cryst. Solids, 48, 11 (1982).
- 9 - P.D. GARN and S.S. FLASCHEN, Anal. Chem., 29, 275 (1975).
- 10 - S. TRIEBWASSER, Phys. Rev., 114, 63 (1959).
- 11 - B.E. YOLDAS, J. Mater. Sc., 12, 1203 (1977).
- 12 - K. BOWEN, Pour la Science, 110, 126 (1986), Ed. française de "Scientific American".
- 13 - D. HENNINGS, Int. J. High Tech. Ceram., 3, 91 (1987).
- 14 - E. WU, K.C. CHU, J.D. MACKENZIE, Mat. Res. Proc. Symp., Vol. 32, 169 (1984), Ed. Elsevier.
- 15 - B.J.J. ZELINSKI, D.R. ULHMANN, J. Phys. Chem. Solids, 45(10), 1069 (1984).
- 16 - D.P. PARTLOW, B.E. YOLDAS, J. Non-cryst. Solids, 46, 153, (1981).

12 pages

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre comprend trois parties : la première concerne la synthèse des précurseurs, la deuxième la préparation de LiTaO_3 et LiNbO_3 par la méthode sol-gel et dans la troisième sont exposées les techniques d'analyse et de caractérisation.

1) SYNTHESE DES PRECURSEURS

1-1) Produits de départ

BuLi , en solution dans l'hexane (2,5 M), est un produit commercial (Jansen Chimica Belgium). LiH (pureté 97 %) est un produit Fluka. TaCl_5 (pureté 99 %) et NbCl_5 (pureté 99 %) sont des produits Alfa Ventron. $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ et $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, quand ils ne sont pas préparés au laboratoire, sont des produits Alfa Ventron ou Aldrich Int'l Company (USA). Tous ces produits sont stockés sous atmosphère d'Argon U sec, en boîte à gants. Li_2CO_3 et Ta_2O_5 ou Nb_2O_5 , utilisés pour les expériences de référence, sont des produits respectivement Merck et Prolabo.

1-2) Solvants

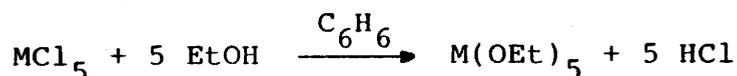
Tous les solvants intervenant au cours des divers procédés de synthèse (EtOH , iPrOH , hexane, THF, MeCN, benzène) sont préalablement séchés et distillés ; ils sont ensuite conservés sous Argon U. Les hydrolyses sont effectuées à l'aide d'eau distillée ou/et désionisée.

1-3) Méthode de préparation de LiOEt

BuLi en solution dans l'hexane est prélevé à la canule, selon un principe qui exclut tout contact avec l'air (Fig. 1). Un passage intermédiaire dans une éprouvette graduée permet de mesurer exactement le volume désiré. EtOH est additionné goutte-à-goutte par l'intermédiaire d'une ampoule à brome. La réaction, très exothermique, se produit immédiatement avec dégagement de butane (Fig. 2). Une suspension de LiOEt dans un excès de solvant (EtOH et hexane) est ainsi obtenue. LiOEt est isolé par évaporation des solvants sous vide dynamique (0,1 mmHg).

1-4) Méthode de préparation de Nb(OEt)₅ et Ta(OEt)₅

La méthode de préparation utilisée a été mise au point par Bradley et coll. (1, 2). Elle est identique pour Nb(OEt)₅ et Ta(OEt)₅. M(OEt)₅ (M = Nb, Ta) est obtenu selon le schéma réactionnel suivant :



En réalité, la réaction se produit en deux étapes. La substitution des deux premiers atomes de chlore se produit facilement, mais celle des trois autres est rendue difficile par encombrement stérique. La réaction est alors déplacée grâce à

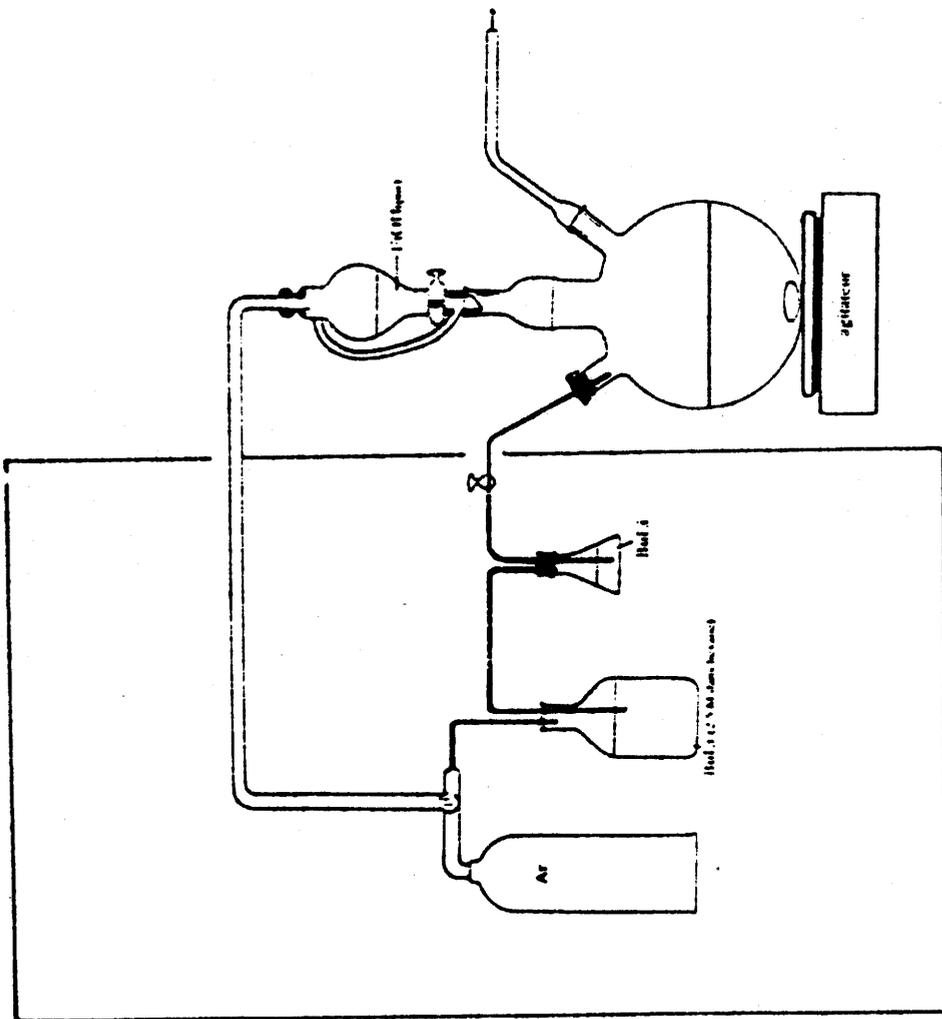


FIG. 1 - Schéma du montage utilisé pour le prélèvement de BuLi.

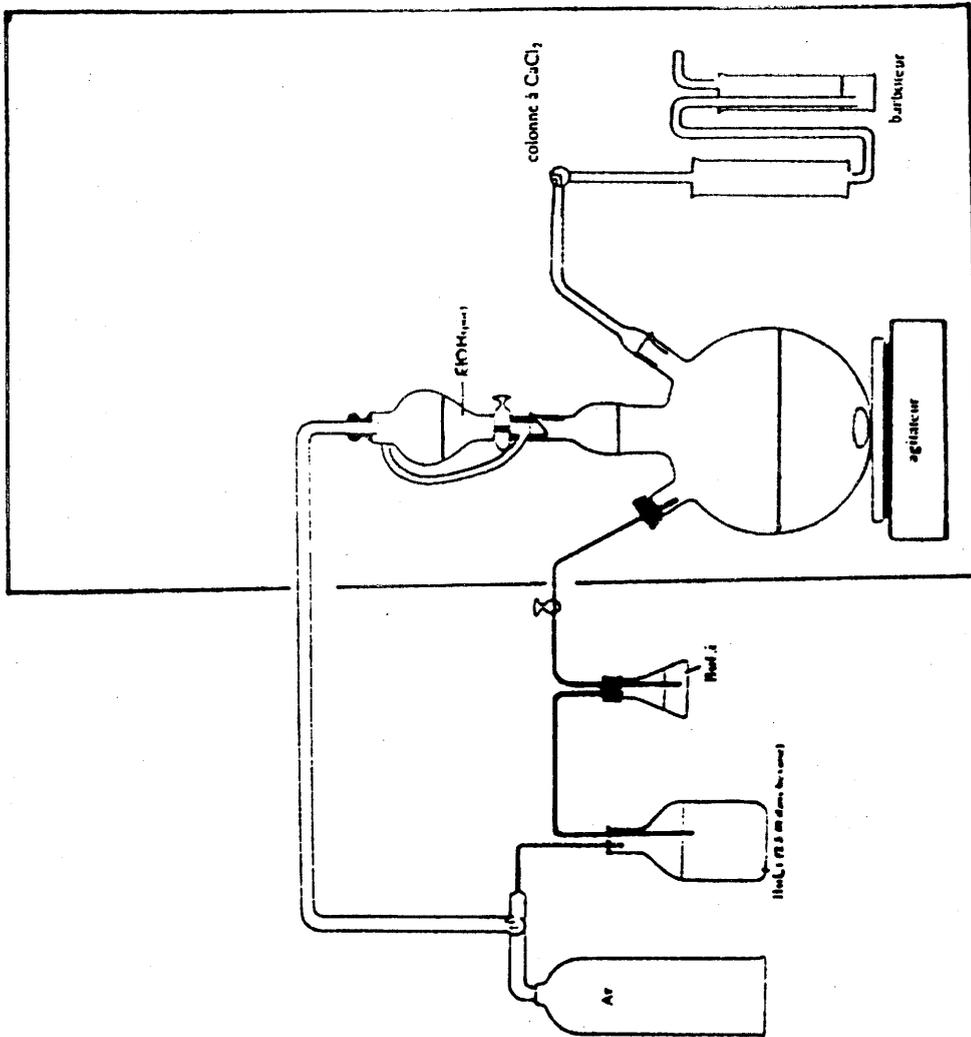


FIG. 2 - Schéma du montage utilisé pour la préparation de LiOEt.

un barbotage d'ammoniac (NH_3), dont le but est également de précipiter les ions chlorure résiduels sous forme de chlorure d'ammonium NH_4Cl :



Le schéma du montage est présenté à la figure 3.

Ainsi, 25g de MCl_5 sont placés en suspension dans 250 cm^3 de benzène, en boîte à gants. Les solutions obtenues sont respectivement jaune avec TaCl_5 et rouge avec NbCl_5 . 80 cm^3 d'EtOH sont ajoutés goutte-à-goutte par l'intermédiaire d'une ampoule à brome. La solution contenant TaCl_5 passe petit à petit du jaune au rose, et celle contenant NbCl_5 , du rouge au jaune pâle. Ces changements de couleur s'accompagnent d'un dégagement gazeux d'acide chlorhydrique et d'une élévation de température dans le milieu. Après addition d'éthanol, les solutions restent au repos pendant quinze heures.

Un barbotage de NH_3 est réalisé pendant 5 heures, temps correspondant à la neutralisation du mélange réactionnel. Le précipité de NH_4Cl n'apparaît qu'après 1 heure de barbotage, et sa quantité s'accroît ensuite très rapidement. Quand le pH de la solution est enfin basique, la solution est mise en repos 15 heures. Plusieurs contrôles du pH sont effectués pendant cette période afin de s'assurer de la basicité du milieu. Enfin, le mélange est filtré sous vide (Fig. 4). Le précipité de NH_4Cl

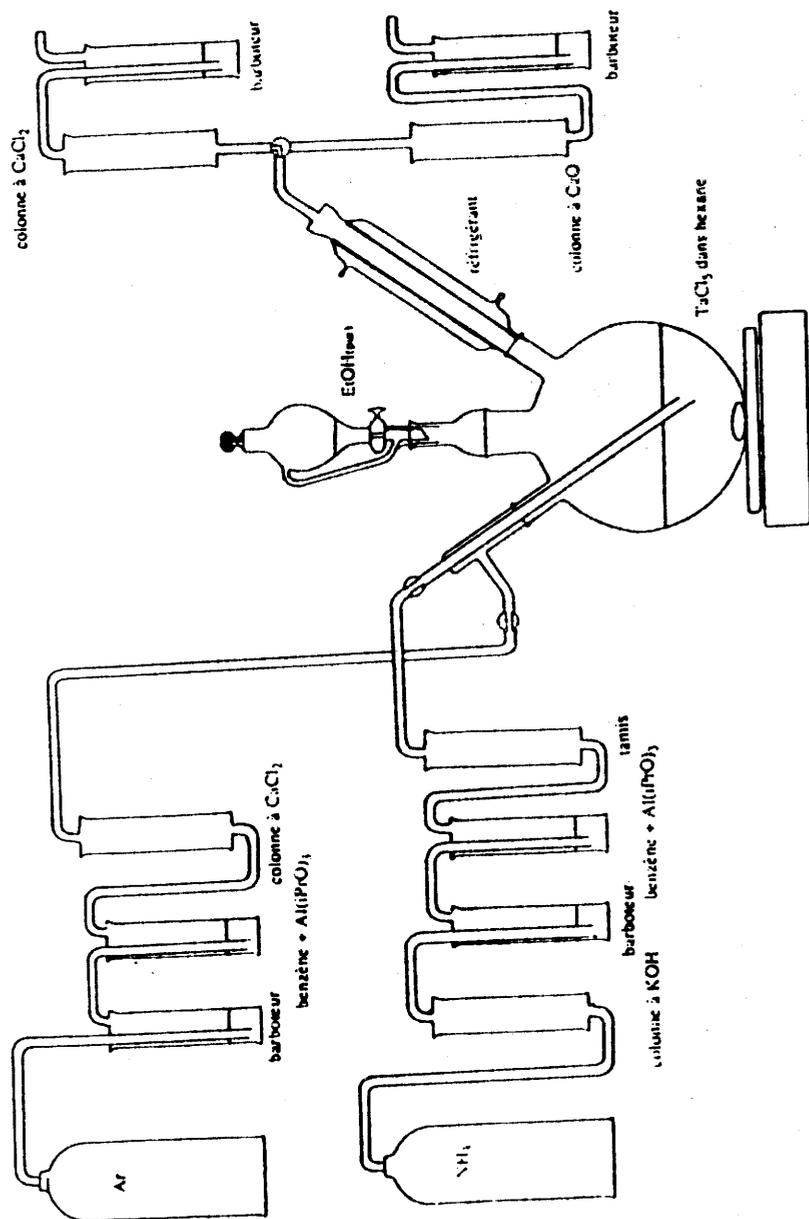


FIG. 3 - Schéma du montage utilisé pour la préparation de Ta(OEt)₅ et de Nb(OEt)₅.

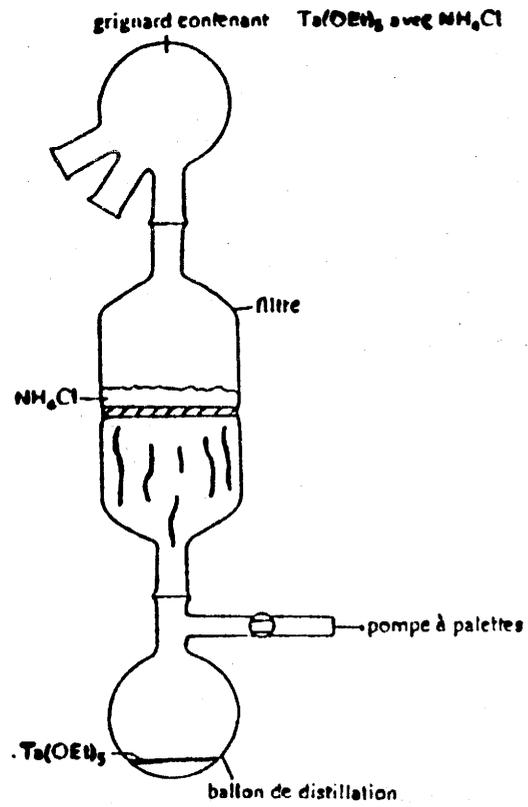


FIG. 4 - Schéma du montage de filtration.

est lavé plusieurs fois avec du benzène. L'excès de solvant est éliminé sous vide dynamique (10^{-1} mmHg). Le produit est ensuite purifié par distillation à la pompe à diffusion.

1-5) Méthodes de préparation du double alcoolate de lithium et de tantale

Première méthode (a) :

LiOEt est obtenu en solution dans un mélange d'hexane et d'éthanol (en excès) (cf. § 1-3). L'alcoolate est alors isolé par élimination de l'excès de solvant sous vide, puis il est redissous dans une quantité déterminée d'éthanol. Il est possible ainsi de s'affranchir de tout effet dû à l'hexane. Le mélange est blanc opaque. Il devient transparent dès que $Ta(OEt)_5$, en solution dans EtOH, est ajouté. Il reste sous agitation environ 15 heures. Pendant cette période, la solution s'éclaircit légèrement. Enfin, selon le type d'analyse envisagée, le double alcoolate est soit conservé en solution dans l'éthanol, soit isolé sous forme solide par élimination du solvant sous vide. Il se présente alors sous la forme d'un solide jaune.

Deuxième méthode (b) :

LiOEt est préparé selon la méthode décrite au paragraphe 1-3. Cependant, ici, seule une quantité stoechiométrique d'éthanol, préalablement solubilisé dans l'hexane, est

utilisée. LiOEt est ainsi obtenu en solution, uniquement dans l'hexane. Ta(OEt)₅, lui aussi dissous dans l'hexane, est alors additionné au mélange précédent. De manière analogue à la méthode (a) décrite ci-dessus, la solution blanche opaque devient jaune et transparente. Elle évolue rapidement pour devenir incolore, transparente et plus visqueuse. L'agitation est poursuivie ensuite pendant 15 heures, sans provoquer d'évolution notable. Le double alcoolate obtenu est alors analysé.

2) PREPARATION DES MATERIAUX

2-1) Préparation de LiMO₃ (M = Nb, Ta) par la méthode sol-gel

Le schéma de principe de la préparation est présenté à la figure 5.

L'hydrolyse est effectuée par l'intermédiaire d'eau en solution dans l'éthanol ou dans un autre solvant. Elle est menée lentement, goutte-à-goutte, et conduit à un gel blanc et opaque. Celui-ci est séché à l'air libre, afin d'éliminer l'excès de solvant. Un traitement thermique permet de terminer la condensation et de cristalliser la poudre de LiNbO₃ (Chap. III-1) ou de LiTaO₃ (Chap. III-2).

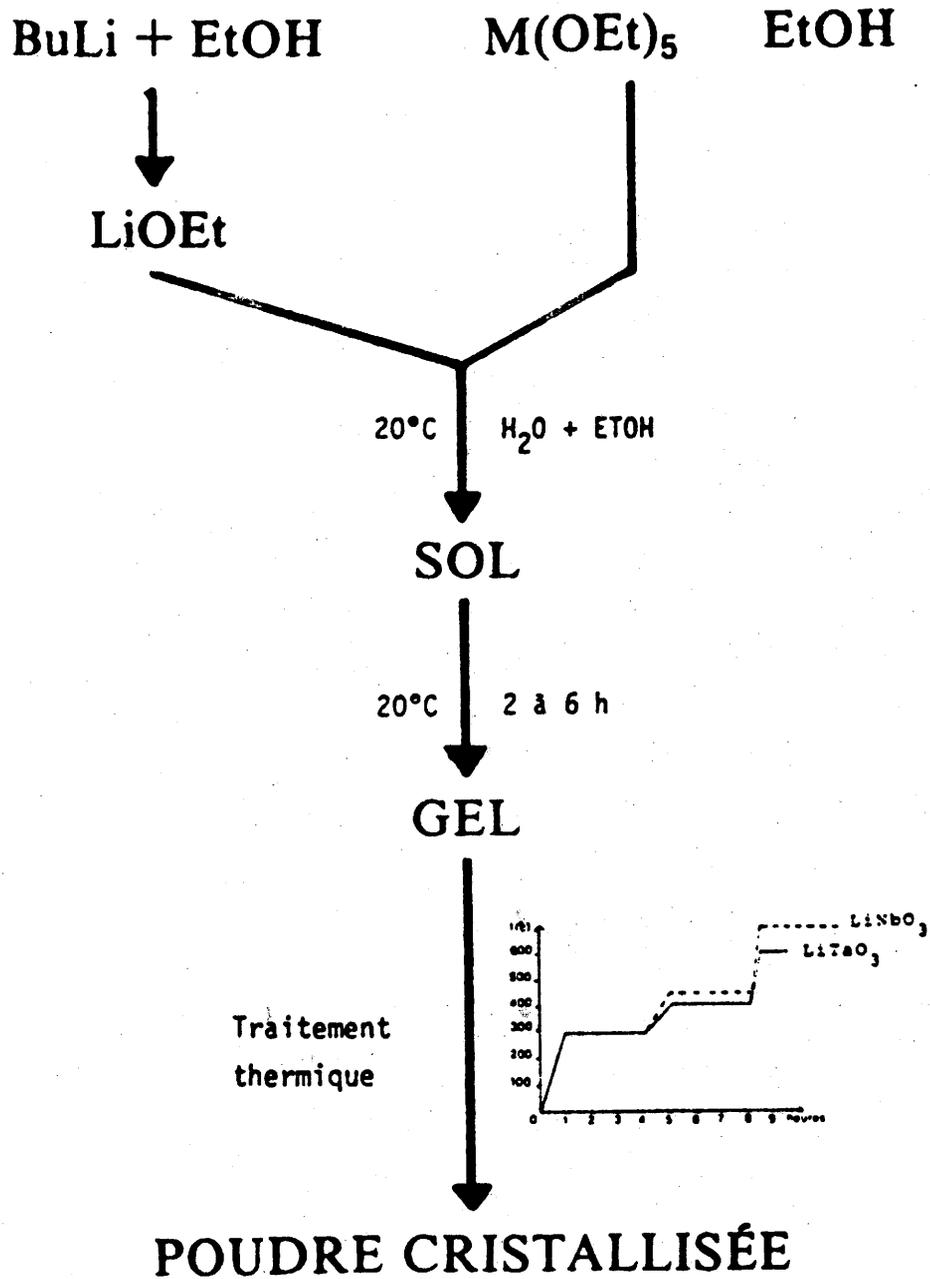


FIG. 5 - Schéma de principe de la méthode sol-gel lorsque le solvant est EtOH.

2-2) Préparation de LiMO_3 (M = Nb, T

Li_2CO_3 et M_2O_5 (M = Nb, Ta) so
150°C environ, pesés, mélangés, puis
taire. Le mélange subit ensuite un trai
pendant 15 heures.

2-3) Préparation des céramiques

Les poudres cristallisées sont pressées sous $1,5 \text{ T.cm}^{-2}$
pendant 30 secondes, sous forme d'un disque de 8 mm de diamètre
et de 1 à 2 mm d'épaisseur. La pastille est ensuite placée sur
plaque de platine dans une nacelle en alumine. Celle-ci est
introduite en 20 minutes dans le four porté à 1150°C. La durée
du frittage est de 1 heure.

3) METHODES D'ANALYSE

3-1) Analyse radiocristallographique

Les spectres X de poudre sont réalisés à l'aide d'un
spectrogoniomètre Philips, utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une
anticathode de cuivre. Ils sont enregistrés entre 5 et 60
degrés en 2θ .

L'évolution thermique des spectres est suivie au moyen d'une chambre haute température. La poudre est placée sur un résistor en platine. Les spectres sont enregistrés par paliers à diverses températures entre 20 et 800°C.

3-2) Analyse thermogravimétrique

Les pertes de masse observées en fonction de la température sont détectées par une thermobalance du type Perkin Elmer TGS2 Analyser, interfacée à un ordinateur. Les mesures sont effectuées sous balayage d'argon.

3-3) Analyse thermique différentielle et microcalorimétrie

Ces techniques permettent de mettre en évidence les transitions de phases, les points de fusion, les dégagements de matière intervenant au cours d'une réaction. Les mesures sont effectuées entre 20 et 700°C sous azote. La vitesse de chauffe est de 5 deg.min⁻¹.

3-4) Granulométrie

La taille des particules est mesurée à l'aide d'un granulomètre du type Sédigraph 5000E de Micromeretics. Le principe de cet appareil repose sur la sédimentation de particules en suspension dans un liquide. En mesurant la vitesse de chute des particules, on accède à leur diamètre. Cette méthode étant longue, elle est améliorée en mesurant la diffusion d'un

faisceau de rayons X à travers la suspension. L'intensité diffusée est une fonction croissante de la concentration des particules. Or, dans une zone du liquide, la concentration est fonction de la sédimentation, donc, du diamètre des particules.

Après traitement d'une demi-heure aux ultrasons, les poudres sont placées en suspension dans un solvant. Une dispersion stable est obtenue à l'aide d'un dispersant. L'appareil est interfacé à un ordinateur Apple, qui traite les résultats.

3-5) Dilatométrie

La dilatométrie permet de mesurer les retraits ou expansions linéaires intervenant lors du frittage d'une céramique. Les variations d'épaisseur d'un échantillon sont enregistrées en fonction de la température. L'appareil est interfacé à un ordinateur Hewlett-Packard pour le traitement des données.

3-6) Mesures diélectriques

Les mesures de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r sont effectuées sur céramiques à l'aide d'un pont de Schering utilisant une méthode de zéro (pont automatique de capacité Wayne Kerr B905) à la fréquence de 1 kHz. Des électrodes d'or sont déposées par pulvérisation cathodique sur les faces circulaires de l'échantillon. Celui-ci est placé entre

deux électrodes cylindriques en nickel créant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes sont électriquement isolées et l'ensemble est situé à l'intérieur d'une cellule en quartz permettant de réaliser les mesures sous vide, ou sous atmosphère d'hélium.

Les évolutions thermiques de la capacité et du facteur de dissipation $\text{tg } \delta$ sont suivies de 20 à 800°C. Dans tous les cas, pour un même échantillon, des mesures à température croissante sont suivies de mesures à température décroissante, ce qui permet d'apprécier la reproductibilité des courbes à ± 10 degrés près, et de détecter d'éventuelles hystéresis thermiques. La valeur de ϵ'_r est obtenue à partir de la capacité à l'aide de l'équation :

$$\epsilon'_r = \frac{C_x - C_p}{C_o}$$

avec C_x = capacité mesurée

C_o = capacité d'un volume d'air identique à celui de l'échantillon $C_o = \epsilon_o \frac{S}{e}$ (s et e étant respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon)

C_p = capacités parasites dues à l'effet de bord, à la cellule et aux connecteurs.

3-7) Spectrométrie de masse

La masse moléculaire d'un composé et ses différents modes de fragmentation sont obtenus par spectrométrie de masse. L'appareil utilisé est un VG Micromas 16F. Le composé est introduit directement sous une énergie de 70 eV. La température de la source est maintenue entre 140 et 180°C. Un montage spécial faisant intervenir un pyrolyseur et un chromatographe, couplés au spectromètre de masse, permet d'analyser la nature des gaz éliminés au cours des réactions se produisant en température. Ainsi, le produit initial est pyrolysé ; les gaz dégagés sont séparés par chromatographie, puis analysés par fragmentométrie de masse. Le traitement des données, effectué par ordinateur, permet d'obtenir une courbe pour chaque composé éliminé sous forme gazeuse en fonction de la température. Des dépôts d'eau et d'éthanol sont ainsi mis en évidence.

3-8) Analyses par spectroscopie infrarouge et Raman

Les structures des composés connus sont vérifiées par infrarouge. Dans le cas de produits dont la structure reste à déterminer, le spectre IR est complété par un spectre Raman. Le spectromètre infrarouge est un Perkin-Elmer 983 interfacé à un ordinateur. Les spectres Raman sont réalisés à l'aide d'un appareil de type Coderg Ph 1 comportant une source laser à argon (raie excitatrice 488 nm). Les spectres sont enregistrés de 4 000 à 200 cm^{-1} .

L'échantillon observé en IR est une dispersion dans du nujol ou du CCl_4 quand il s'agit d'une poudre, ou étudié pur pour un liquide. La plupart des échantillons analysés étant hydrolysables, ils sont manipulés et préparés dans une boîte à gants. Pour les analyses IR, les poudres sont introduites dans une cellule étanche ; les liquides sont placés entre 2 plaques de NaCl ou de CsI. Pour les analyses Raman, les produits sont placés dans des tubes de verre de 5 mm de diamètre.

3-9) Résonance magnétique nucléaire

3-9-1) RMN du ^7Li

La RMN ^7Li a été étudiée à 77,73 MHz à température ambiante, sur des gels ou des échantillons polycristallins. L'appareil utilisé est un spectromètre haute puissance Bruker MSL 200, couplé à une bobine supraconductrice qui délivre un champ de 4,7 Tesla. Il est piloté par un ordinateur incorporé.

Le lithium possède un spin nucléaire de $I = 3/2$ et un moment quadropolaire. Le spectre de résonance quadropolaire se répartit ainsi en 3 raies correspondant aux transitions $-3/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow +1/2$ et $+1/2 \rightarrow +3/2$. Le système de détection de l'appareil permet d'obtenir, après correction de phase, le signal d'absorption. L'aire des signaux d'absorption restant constante, la largeur à mi-hauteur ou la hauteur des pics est caractéristique de l'état de cristallinité du matériau.

3-9-2) RMN du ^1H

La RMN du proton ^1H sur des produits liquides a été réalisée sur un appareil Hitachi R24A fonctionnant à 60MHz. Tous les spectres sont enregistrés sur des solutions et sont mesurés après vérification de la linéarité du balayage du champ.

3-10) Microscopie électronique à balayage

Cette analyse utilise les électrons secondaires émis lors du bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons accélérés. Ces électrons secondaires proviennent des chocs inélastiques entre les électrons incidents du faisceau, et les électrons liés, appartenant aux atomes de la cible. L'examen micrographique des céramiques a été réalisé sur une surface brute de rupture, à l'aide d'un microscope à balayage ETEC type AUTOSCAN ou d'un microscope à balayage Hitachi S530, sous une tension d'accélération de 20 kV. La surface des échantillons isolants est préalablement métallisée au moyen d'une couche mince (200 à 400 Å) conductrice (Au-Pd) ; celle-ci facilite l'évacuation, d'une part, de la chaleur due à l'échauffement créé par le faisceau électronique, d'autre part, des électrons absorbés par l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 - D.C. BRADLEY, A. WHITLEY and W. WARDLAW, J. Chem. Soc.,
726, (1955).
- 2 - D.C. BRADLEY, B.N. CHAKRAVARTI and W. WARDLAW, J. Chem. Soc.
2381, (1956).

9 pages

Chapitre III

PREPARATION DE LiNbO_3 ET LiTaO_3 PAR LA METHODE SOL-GEL

Ce travail constitue une étape exploratoire qui nous a permis de montrer la potentialité de la méthode sol-gel, en vue de l'obtention de poudres réactives de LiNbO_3 et LiTaO_3 .

1) ELABORATION DE CERAMIQUES DE LiNbO_3 A PARTIR DE POUDRES PREPAREES PAR LA METHODE SOL-GEL

1-1) Méthode de préparation du gel

Six différents procédés ont été mis en oeuvre afin de déterminer les conditions optimales de préparation de la poudre de LiNbO_3 :

- LiOEt (0,02 mole) est dissous dans de l'éthanol anhydre ($0,2 \text{ Ml}^{-1}$), puis préhydrolysé à l'aide de 0,02 mole d'eau. Quelques études préliminaires ont en effet montré que LiOEt s'hydrolyse plus lentement que Nb(OEt)_5 en raison de la différence de charge entre Li^+ et Nb^{5+} . Nb(OEt)_5 (0,02 mole) préparé selon la méthode décrite au chapitre II-2, et la quantité d'eau nécessaire à son hydrolyse sont enfin ajoutés à la solution précédente (solution I).
- La même expérience est conduite à 50°C (solution II).
- Les deux alcoolates sont mélangés à température ambiante, puis hydrolysés (solution III).

- Afin d'étudier le rôle de la quantité d'eau utilisée pour l'hydrolyse, les trois expériences précédentes sont réalisées à nouveau mais en utilisant des rapports molaires eau/alcoolate de lithium égal à 1 et eau/alcoolate de niobium égal à 2. La moitié seulement de la quantité stoechiométrique totale d'eau sera ainsi utilisée (solutions IV, V et VI).

Les solutions I, III, V et VI, d'abord claires et homogènes, deviennent opaques et conduisent à la formation de sols laiteux dont la viscosité augmente au cours du temps. La solution III démixe en laissant apparaître une phase solide brune et un gel blanchâtre. Cette hétérogénéité nous a conduit à l'abandon d'un tel mode de préparation.

Dans le cas des solutions II et IV, les premières gouttes d'eau provoquent un léger précipité qui se redissout sous l'effet de l'agitation. Afin d'éviter de telles hétérogénéités, l'hydrolyse est menée très lentement. Elle conduit à un sol transparent qui devient visqueux et opaque en quelques heures.

1-2) Séchage

Le gel est filtré puis traité thermiquement. Afin d'optimiser les conditions de séchage, l'évolution du gel à la poudre séchée est suivie au moyen de courbes de fragmentométrie (Fig. 1). Les corps dégagés sous forme gazeuse lors de la pyrolyse du gel sont séparés par chromatographie puis analysés par spectrométrie

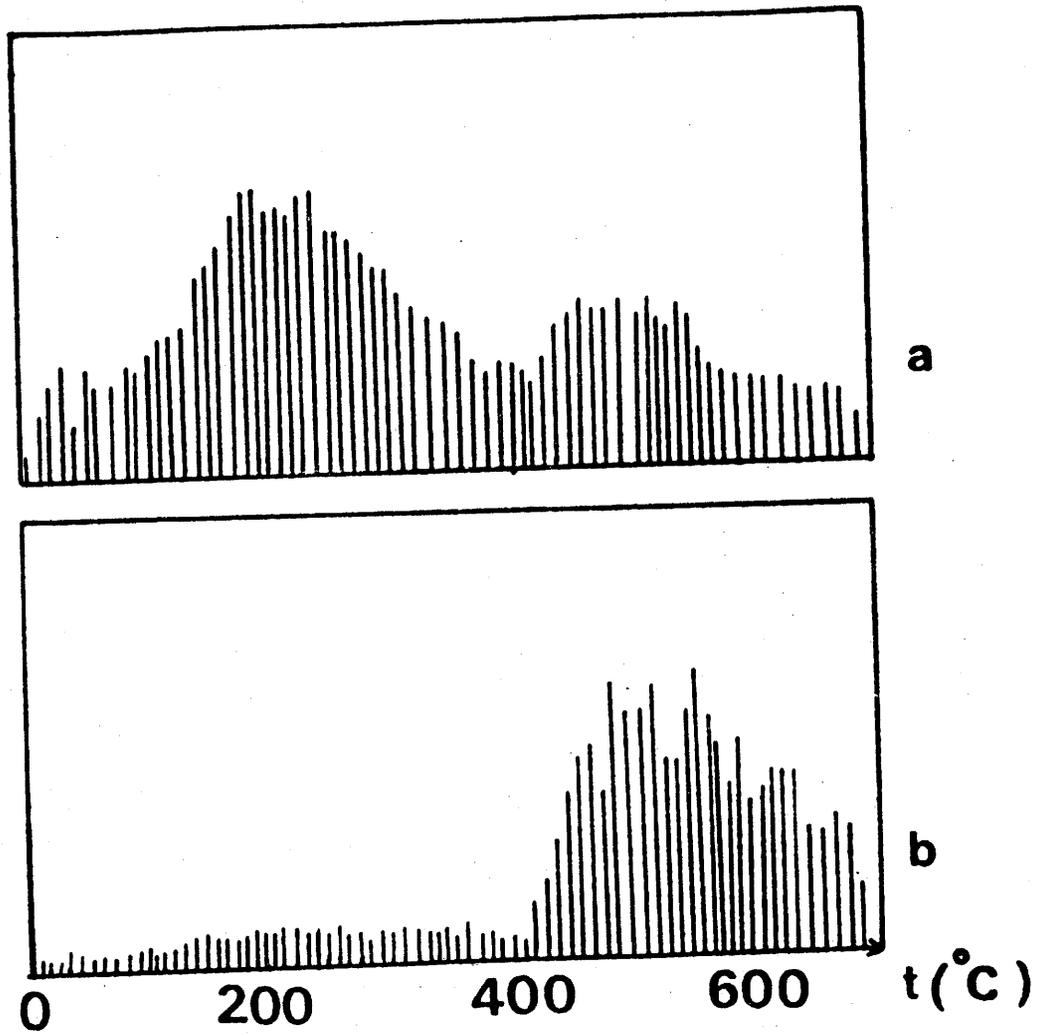


FIG. 1 - Courbes de fragmentométrie de LiNbO_3
(a) départ d'eau
(b) départ d'éthanol.

de masse. L'analyse est effectuée entre 20 et 900°C. Elle révèle un départ d'eau entre 20 et 300°C, puis simultanément des départs d'eau et d'éthanol autour de 400°C.

Deux pertes de masse observées par A.T.G. entre 20 et 900°C confirment les résultats précédents (Fig. 2).

Enfin, une étude par diffraction de rayons X montre que le gel présente un faible degré de cristallisation à température ambiante. Le spectre X n'évolue pas jusqu'à 400°C. A cette température, l'intensité des pics augmente et la cristallisation se poursuit jusqu'à 600°C. Au-delà, il n'est pas possible d'observer un changement notable dans l'état de cristallisation de la poudre (Fig. 3).

Ainsi, les résultats de fragmentométrie, d'ATG et de diffraction de rayons X permettent de définir les conditions optimales de séchage du gel :

- montée lente en température jusqu'à 300°C
- palier de 3 heures à 300°C
- montée jusqu'à 400°C
- palier de 3 heures à 400°C
- montée jusqu'à 600°C
- palier à 600°C pendant 3 heures.

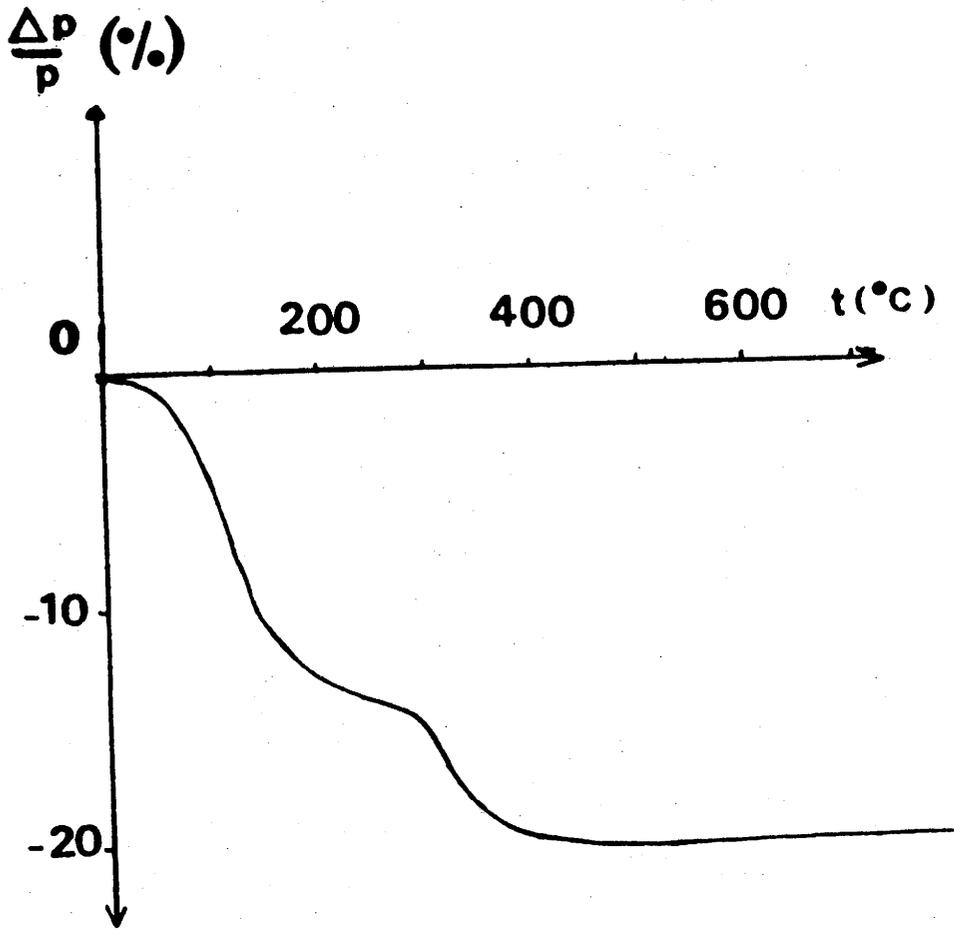


FIG. 2 - A.T.G. du gel de LiNbO_3 .

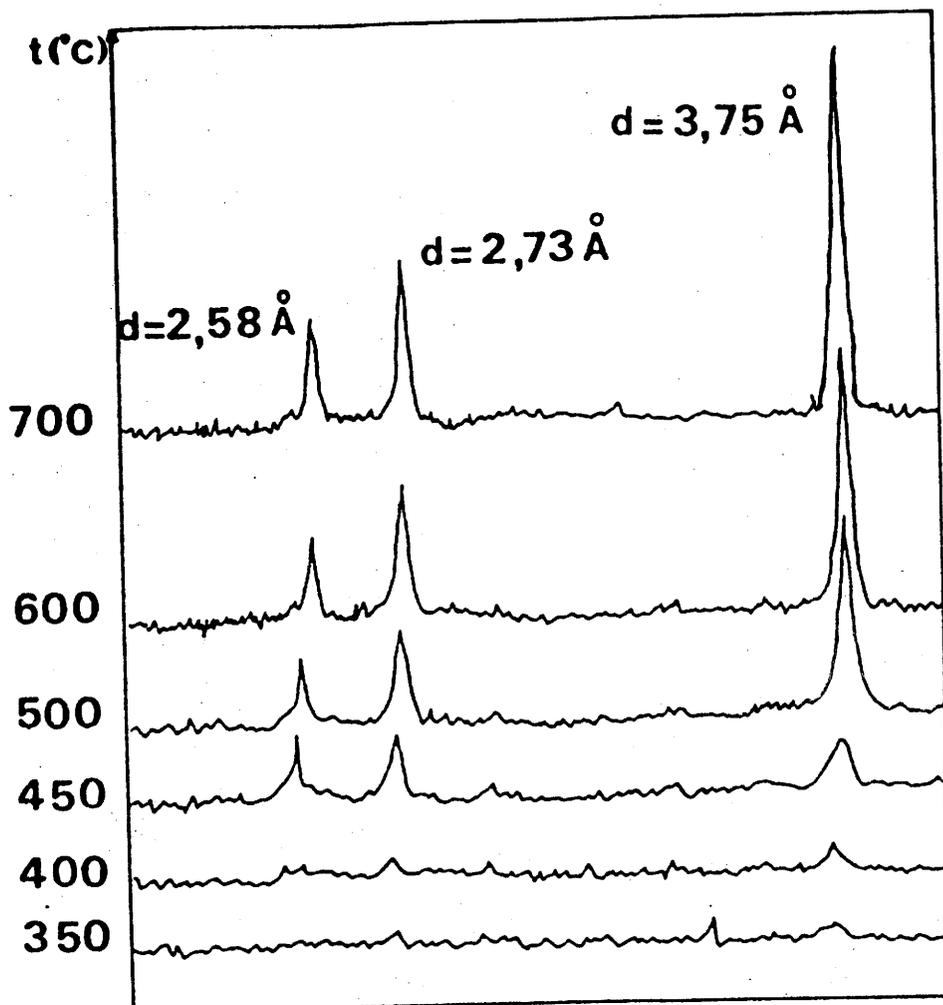


FIG. 3 - Evolution thermique du spectre X du gel de LiNbO_3 au cours du séchage.

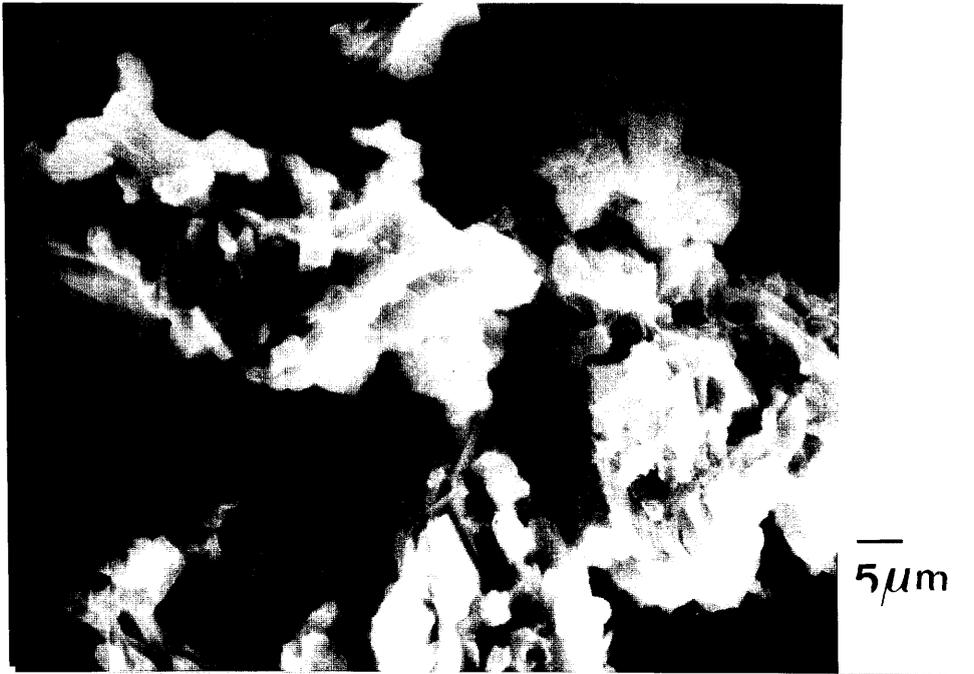


FIG. 4 - Xérogel de LiNbO_3 (M.E.B.).

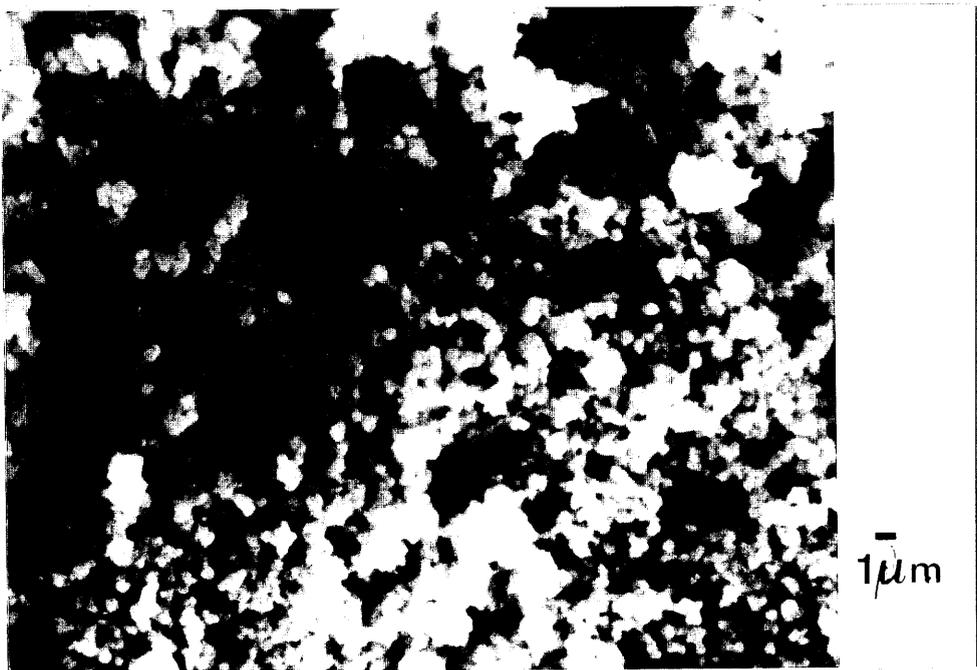


FIG. 5 - Sphères de LiNbO_3 (M.E.B.).

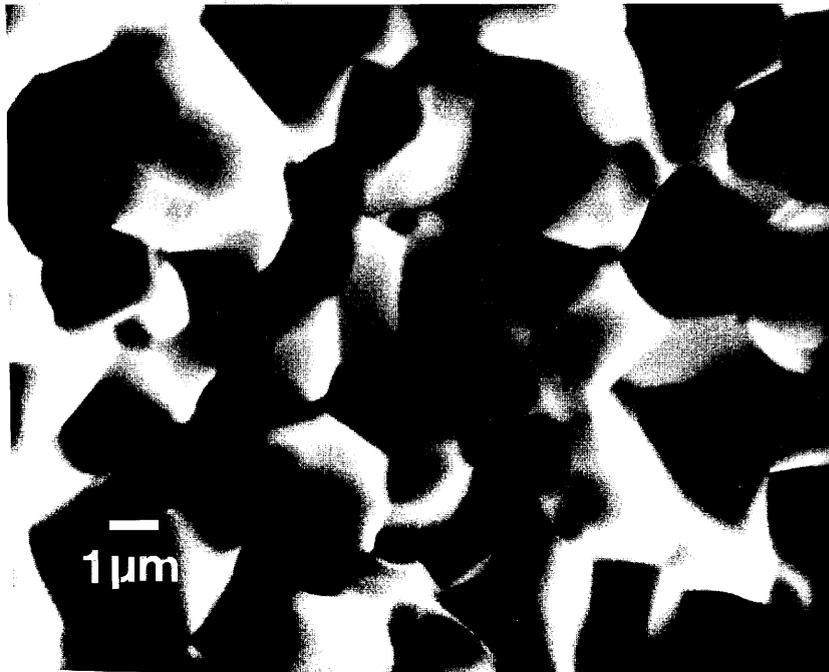


FIG. 7 - Microstructure des céramiques de type LiNbO_3 (M.E.B.).

Le spectre de diffraction X de la poudre obtenue à partir de la solution IV révèle la présence de raies parasites, à côté de celles de LiNbO_3 . De ce fait le procédé IV est abandonné.

1-3) Microstructure

Une étude par microscopie électronique à balayage montre que le gel est constitué d'aggrégats de cristallites submicroscopiques (Fig. 4). Ce résultat explique le léger degré d'ordre observé par diffraction X à température ambiante.

Après séchage à 600°C , la poudre est constituée de particules sphériques, submicroniques (Fig. 5). Leur surface très réactive conduit à la formation d'agglomérats de 50 à 100 μm .

1-4) Synthèse et caractérisation de céramiques de LiNbO_3

Les céramiques sont obtenues selon la méthode décrite au chapitre précédent (Chap. II-2). Une étude comparative de dilatométrie permet de mettre en évidence la supériorité des poudres préparées par la voie sol-gel sur les poudres préparées par réaction à l'état solide (à partir de Li_2CO_3 et Nb_2O_5) (Fig. 6). Les températures de frittage sont voisines (1100°C) mais les retraits sont cependant différents. Aucun frittage n'est observé pour les poudres préparées par la voie solide : les céramiques n'ont pas une tenue mécanique satisfaisante.

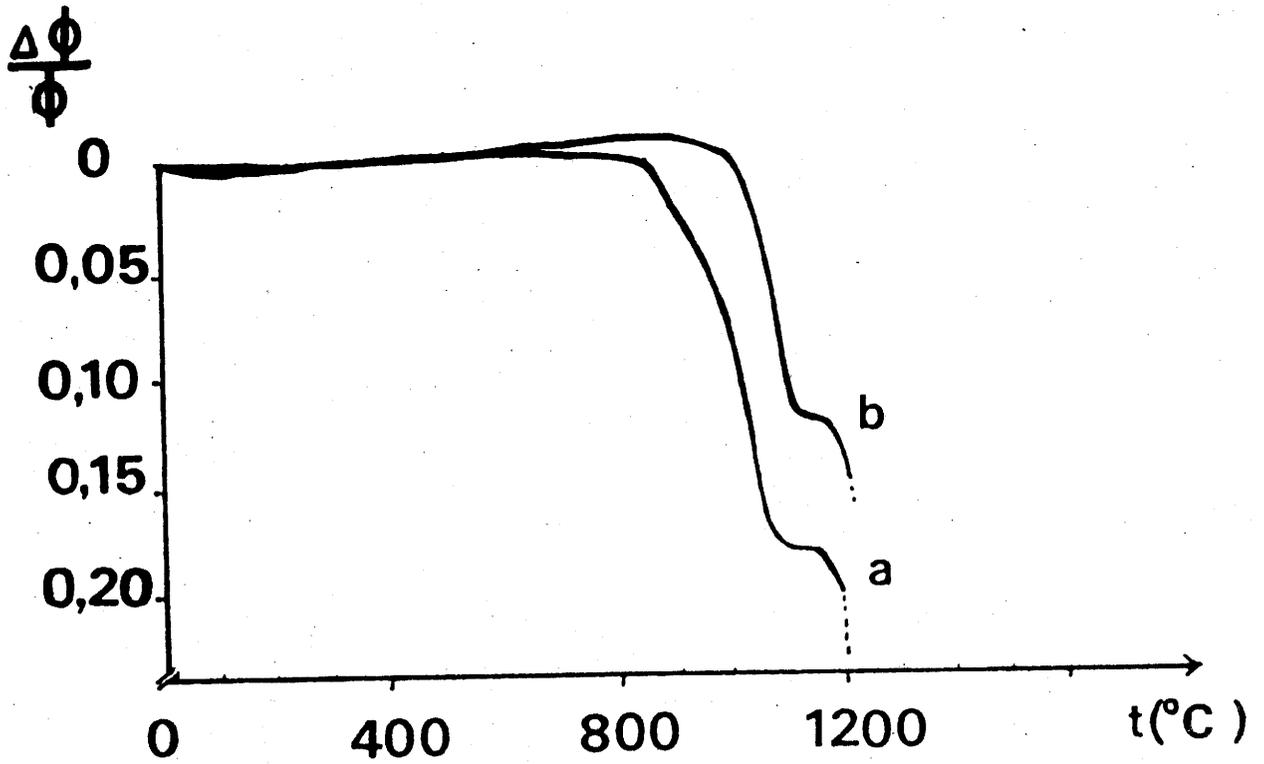


FIG. 6 - Courbes de dilatométrie

(a) LiNbO₃ obtenu selon le procédé sol-gel

(b) LiNbO₃ obtenu par la voie solide.

TABLEAU I

Coefficients de retrait sur le diamètre et sur l'épaisseur des
céramiques de LiNbO_3 .

	t(°C)	1050	1075	1100
1	$\Delta\phi/\phi$	0,15	0,14	0,16
	$\Delta l/l$	0,15	0,15	-
2	$\Delta\phi/\phi$	0,09	0,10	0,09
	$\Delta l/l$	0,09	0,11	0,07
5	$\Delta\phi/\phi$	0,11	0,14	0,12
	$\Delta l/l$	0,10	0,15	0,15
6	$\Delta\phi/\phi$	0,09	0,12	0,13
	$\Delta l/l$	0,13	0,13	0,13

Les valeurs des coefficients de retrait des céramiques obtenues à partir des solutions I, II, V et VI sont reportées dans le tableau I. Les meilleurs frittage et compacité sont observés pour les poudres I et V à 1075°C. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude dilatométrique. Une étude par microscopie électronique à balayage montre que la densification est bonne (Fig. 7). La taille des grains est comprise entre 2 et 5 μm .

2) ELABORATION DE CERAMIQUES DE LiTaO_3 OBTENUES A PARTIR D'UN PROCEDE SOL-GEL

2-1) Méthode de préparation du gel

LiOEt s'hydrolyse plus lentement que $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ en raison de la différence de charge entre les deux cations. LiOEt en solution dans l'éthanol est ainsi préhydrolysé par l'intermédiaire d'une solution d'eau dans l'alcool. Le mélange obtenu est clair.

$\text{Ta}(\text{OEt})_5$ en solution dans l'éthanol est alors additionné au mélange précédent et hydrolysé à l'aide d'une quantité stoechiométrique d'eau dissoute dans l'éthanol. Il se produit un changement de couleur du milieu, de l'incolore au blanc opaque, et une augmentation de la viscosité qui traduisent la polycondensation et la polymérisation. Le processus de gélification se poursuit pendant 15 heures à l'air et conduit à la formation d'un gel homogène.

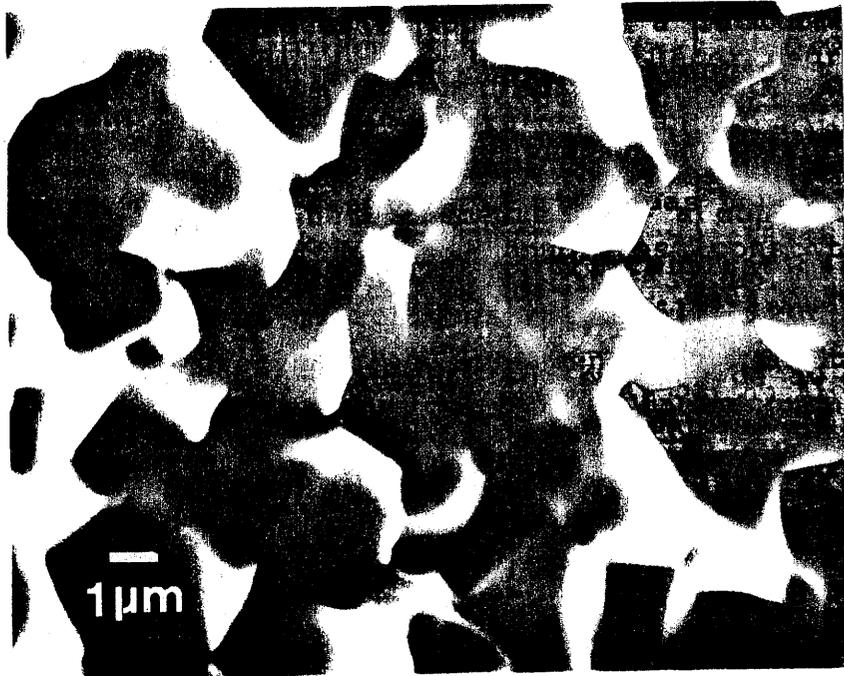


FIG. 7 - Microstructure des céramiques de type LiNbO_3 (M.E.B.).

2-2) Séchage

Le gel est filtré puis séché grâce à un traitement thermiquement optimisé après études par ATG, diffraction X et fragmentométrie.

L'analyse par fragmentométrie de masse, effectuée entre 20 et 700°C, révèle des départs d'eau entre 20 et 350°C et entre 400 et 600°C. Un départ d'éthanol est observé entre 300 et 450°C (Fig. 8).

Ces résultats indiquent que des réactions de polycondensation interviennent en température : le processus de gélification n'est donc pas terminé lorsque le gel est formé à température ambiante.

Les trois pertes de masse observées par ATG entre 20 et 700°C confirment les résultats obtenus par fragmentométrie (Fig. 9).

La dernière étape correspond à l'élimination des derniers groupes OH présents et conduit à la cristallisation. Ceci est confirmé par diffraction de rayons X (Fig. 10). Le spectre X du gel ne présente aucune raie. En revanche, il correspond à celui de LiTaO_3 , après séchage à 600°C. Cette étude de l'évolution du spectre X en fonction de la température montre que les raies de

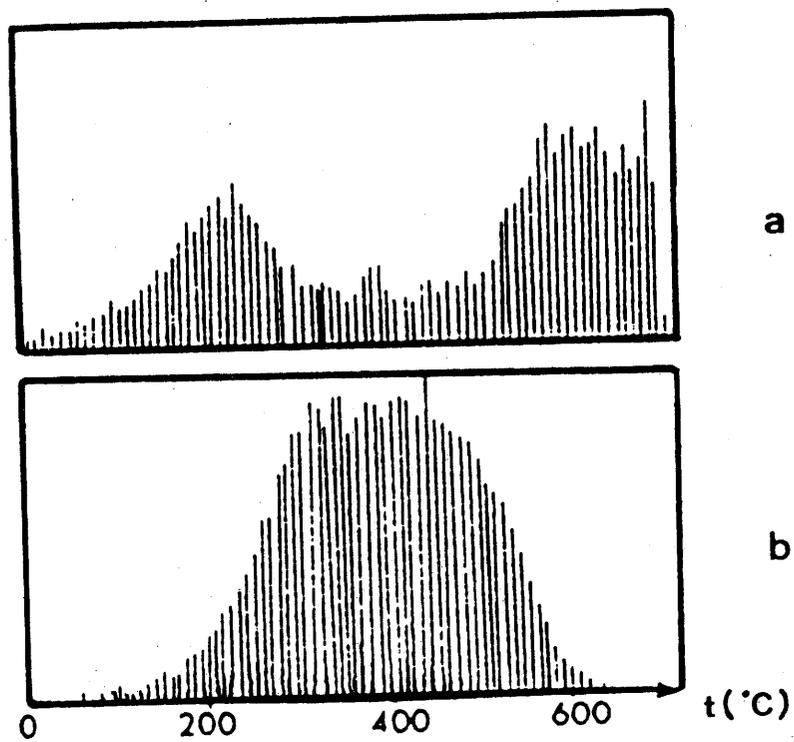


FIG. 8 - Courbes de fragmentométrie de LiTaO_3

(a) départ d'eau

(b) départ d'éthanol.

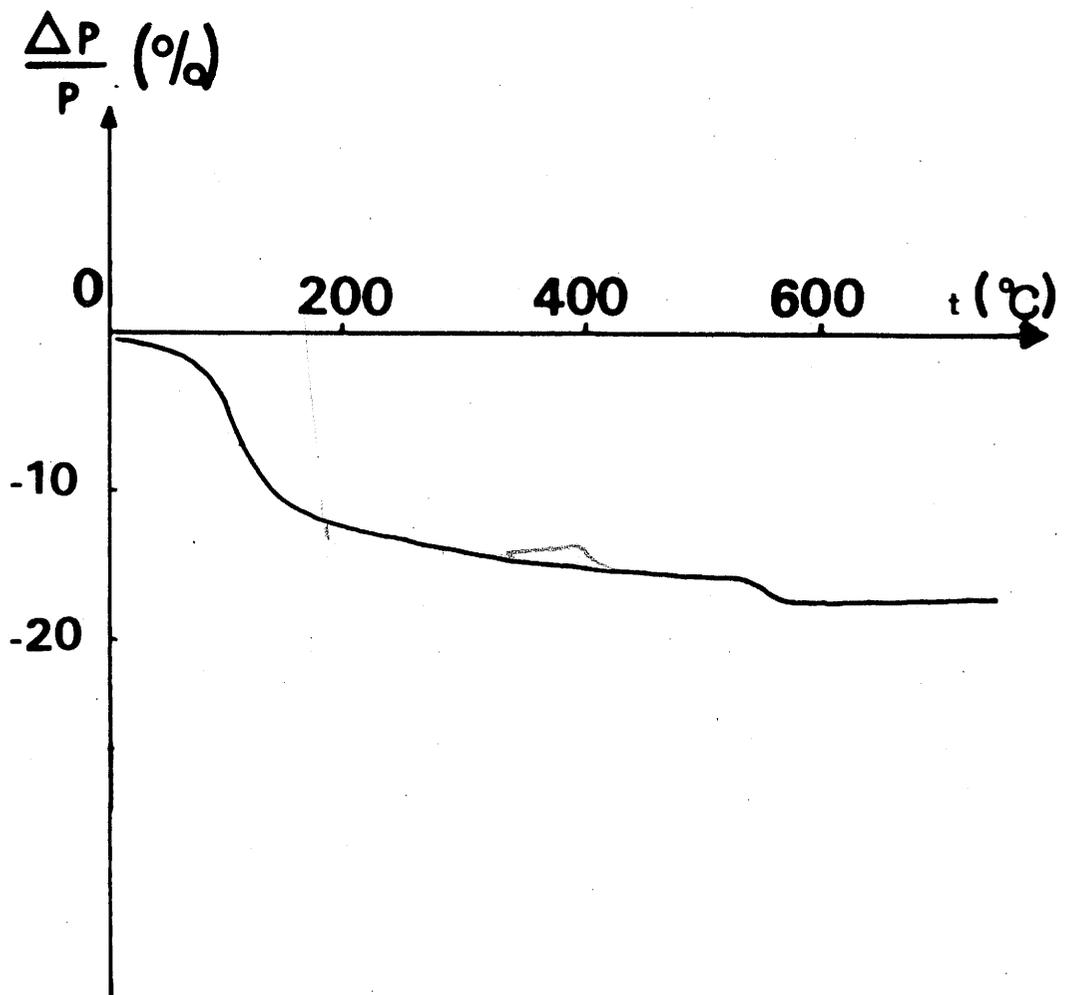


FIG. 9 - A.T.G. du gel de LiTaO₃.

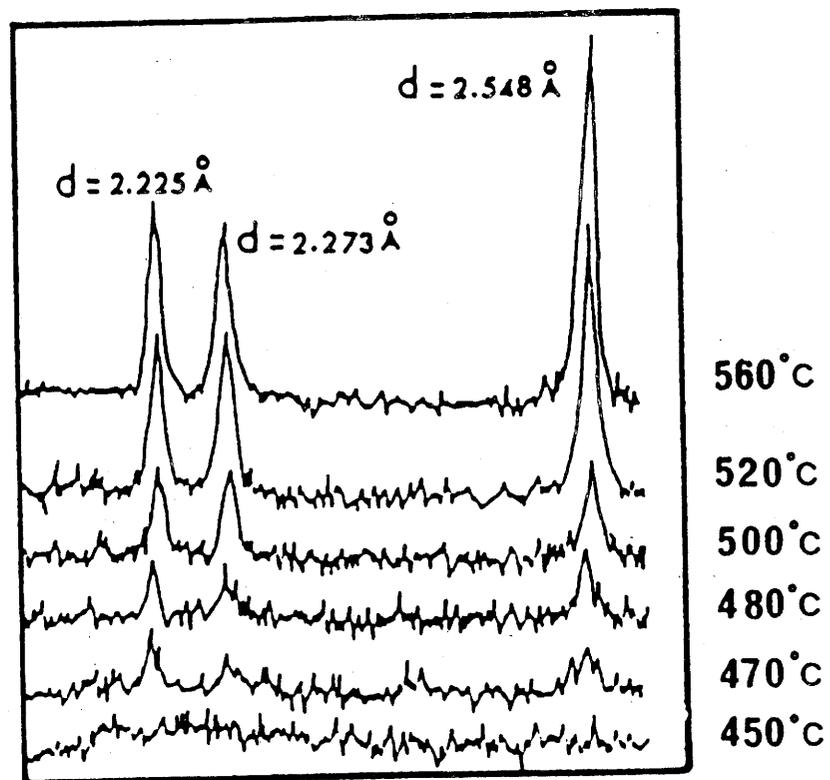


FIG. 10 - Evolution thermique du spectre X du gel de LiTaO₃ au cours du séchage.

LiTaO_3 apparaissent vers 450°C . Leur intensité augmente de 450 à 600°C . Aucun changement n'intervient au-delà de 600°C , confirmant la fin de la réaction.

2-3) Microstructure

Le gel présente une microstructure granulaire (2). Il est constitué de particules très fines (Fig. 11). Après séchage à 600°C , la poudre est constituée de sphères de 2 à 3 μm de diamètre, agglomérées (Fig. 12). Une étude par microscopie électronique à transmission révèle que la taille des grains n'est pas homogène (Fig. 13).

2-4) Synthèse et caractérisation des céramiques de LiTaO_3

Les céramiques sont obtenues selon la méthode décrite au chapitre précédent (chapitre II-2). Les valeurs des coefficients de retrait des céramiques pour trois températures de frittage sont reportées au tableau II. Ces résultats sont en bon accord avec une étude dilatométrique menée par ailleurs à partir de pastilles de poudre préparées soit par la méthode sol-gel, soit par réaction à l'état solide (Fig. 14). Il apparaît clairement sur la figure 14 que les poudres de LiTaO_3 préparées par la méthode sol-gel permettent d'atteindre un retrait plus fort ($\Delta\phi/\phi = 0,2$) à une température de frittage plus basse (1150°C). La figure 15 représente la microstructure d'une céramique, visualisée sur une fracture : la taille des grains est voisine de 5 μm . L'échantillon semble bien densifié.

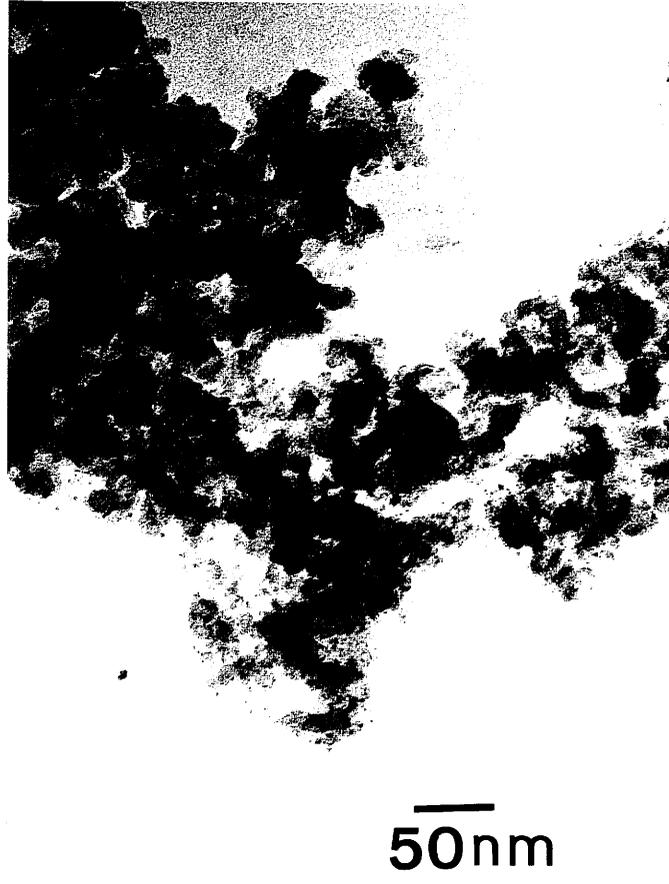


FIG. 11 - Microstructure du gel de LiTaO₃ (S.T.E.M.).

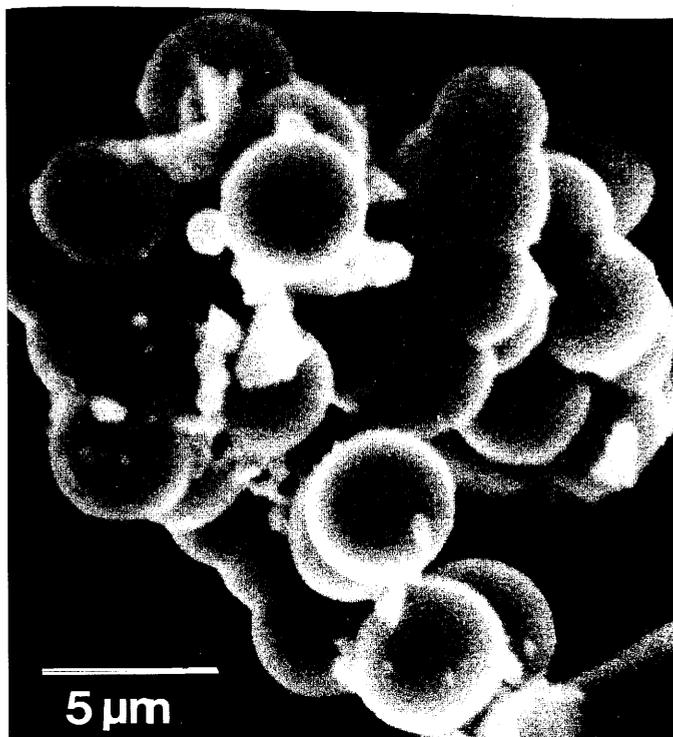


FIG. 12 - Sphères de LiTaO_3 (M.E.B.).

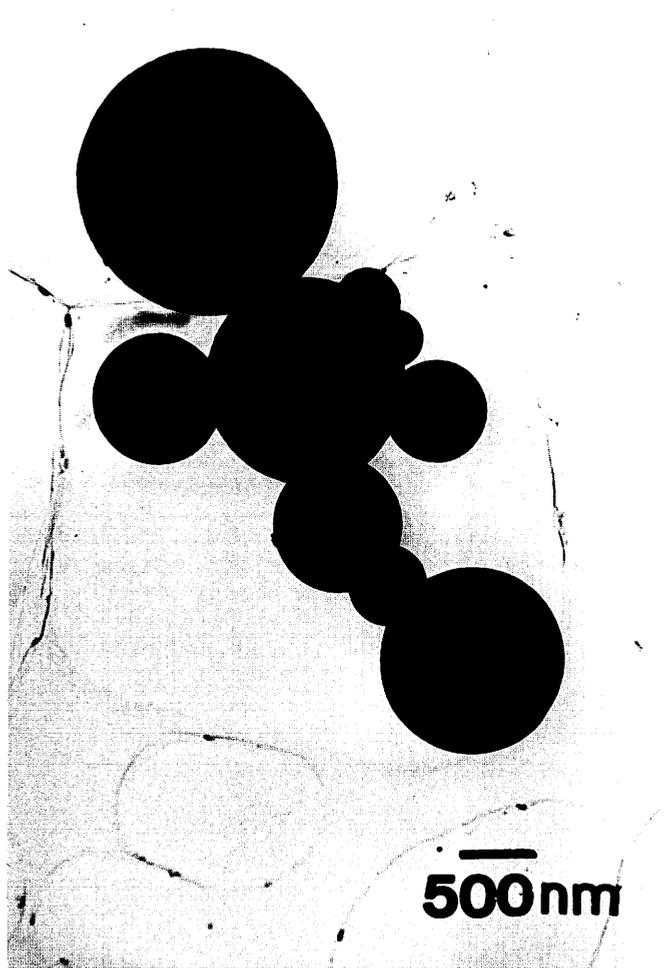


FIG. 13 - Sphères de LiTaO_3 (S.T.E.M.).

TABLEAU II

Coefficients de retrait sur le diamètre et sur l'épaisseur des céramiques de LiTaO_3 .

t(°C)	COEFFICIENTS DE RETRAIT			
	Méthode sol-gel		Voie solide	
	Diamètre	Epaisseur	Diamètre	Epaisseur
1000	0,02	0,02	0	0
1100	0,12	0,13	0,01	0,02
1150	0,17	0,20	0,08	0,08

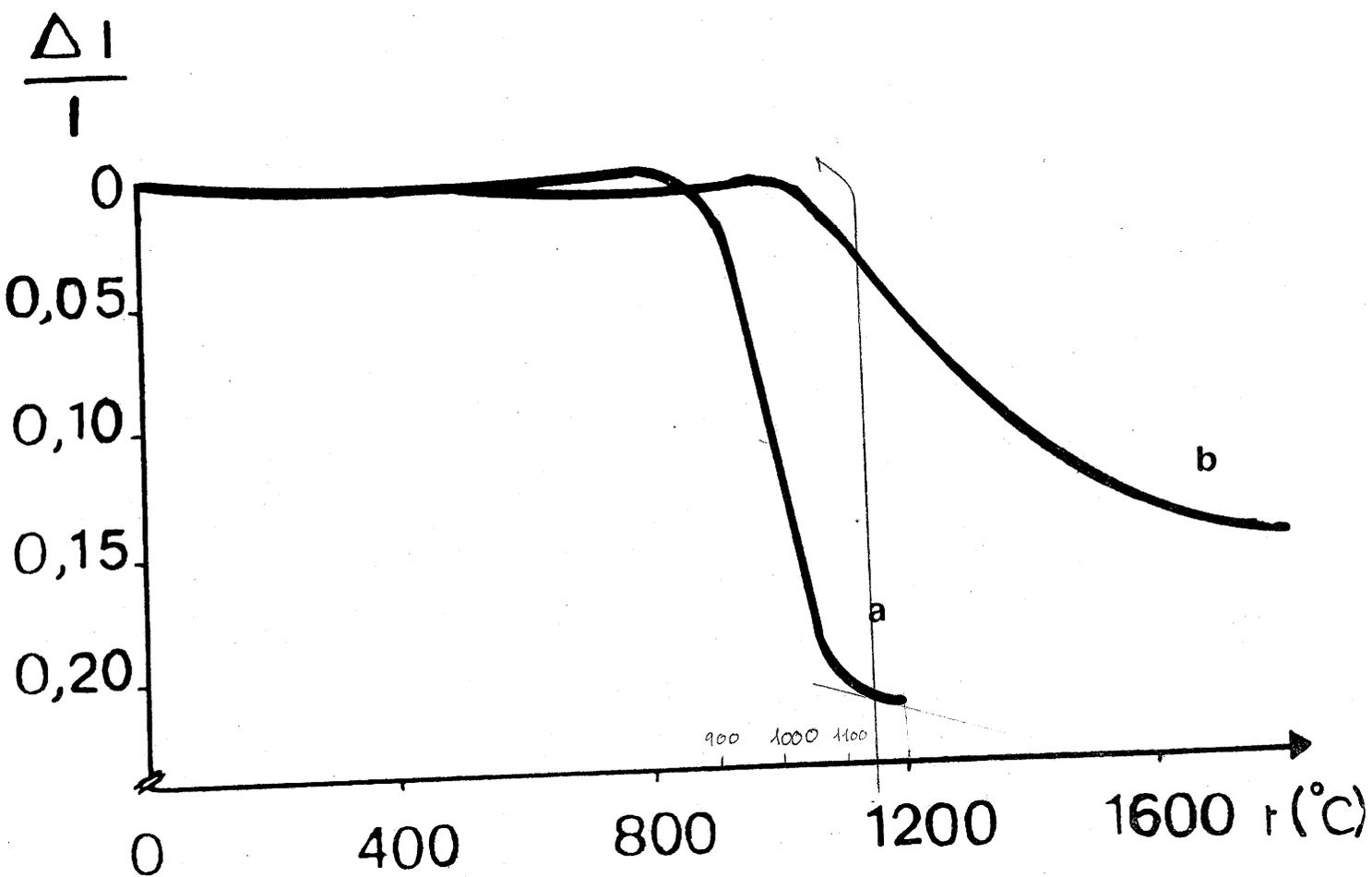


FIG. 14 - Courbes de dilatométrie

(a) LiTaO_3 obtenu selon le procédé sol-gel

(b) LiTaO_3 préparé par voie solide.



FIG. 15 - Microstructure d'une céramique de LiTaO_3 préparée à partir de poudres sol-gel (M.E.B.).

3) DISCUSSION ET CONCLUSION

Des poudres de LiNbO_3 et LiTaO_3 préparées par la méthode sol-gel permettent de synthétiser des céramiques denses. Leur compacité reste encore moyenne ($C = 0,9$), mais les retraits importants, la qualité du frittage révélée par microscopie électronique et l'abaissement de la température de frittage montrent l'intérêt de ce procédé de préparation de poudres et les avantages qu'il présente.

Etant donné l'intérêt des céramiques de LiNbO_3 et LiTaO_3 , d'autres équipes se sont investies dans la préparation de ces poudres par la méthode sol-gel. Sergeeva et coll. avaient déjà synthétisé LiNbO_3 à partir d'alcoolates (3). Parallèlement à nos travaux, Hirano et coll. ont préparé LiNbO_3 à partir d'un mélange de LiOEt et Nb(OEt)_5 porté au reflux de l'éthanol (4). Alquier a également étudié la synthèse et les propriétés des gels d'oxydes de niobium et l'élaboration de LiNbO_3 par le procédé sol-gel (5).

Les résultats que nous avons obtenus en utilisant la méthode sol-gel pour préparer des céramiques denses de LiTaO_3 sont plus originaux. K. Deb a aussi proposé un procédé de préparation de LiTaO_3 , dopé au titane, par la méthode sol-gel (6). Son travail concernait plus particulièrement les propriétés diélectriques du matériau que l'étude du procédé de préparation des poudres. Le but était, en effet, d'abaisser la température de Curie.

La température de Curie très élevée de LiNbO_3 ($T_C = 1210^\circ\text{C}$) rend ce matériau moins intéressant que LiTaO_3 , dans le domaine de la pyroélectricité (7). D'autre part, le nombre important de travaux déjà réalisés sur LiNbO_3 nous ont conduits à consacrer tous nos efforts à l'élaboration de LiTaO_3 par la méthode sol-gel.

Le but des chapitres suivants sera de mieux appréhender les facteurs qui conditionnent les propriétés des céramiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 - B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 16, 1000 (1981).
- 2 - C.J. BRINKER, G.W. WARDLAW, J. Non-Cryst. Solids, 30, 301
(1985).
- 3 - K.K. DEB, J. Mater. Res., 2(5), Sept./Oct. 1987
- 4 - S.H. HIRANO, K. KATO, Adv. Ceram. Mater., 2(2), 142 (1987).
- 5 - C. ALQUIER-VILLEPELLET, Thèse Université de Paris VI, (1988)
- 6 - ? ? ? ?
- 7 - H.M. O'BRIAN, P.K. GALLAHER et D.C. BRANDLE, J. Am. Ceram.
Soc., 68(9), 493 (1985).

Chapitre IV

EVOLUTION DE LA STRUCTURE, DU PRECURSEUR A LA POUDRE CRISTALLISEE

Nous avons vu précédemment que le traitement thermique conduit à une poudre cristallisée. Les alcoolates en solution ne présentent, à l'origine, aucun ordre à grande distance semblable à celui existant dans un réseau cristallin. Les processus chimiques qui permettent de passer des solutions de départ à LiTaO_3 par la méthode sol-gel sont complexes ; le but de ce chapitre est d'essayer de comprendre comment se produit ce type d'évolution.

1) SYNTHESE DU PRECURSEUR

1-1) Introduction

Lors du mélange des deux alcoolates LiOEt et Ta(OEt)_5 , tel qu'il est effectué au cours des premières synthèses de LiTaO_3 (cf. Chapitre III-2), aucun élément ne permet d'affirmer qu'intervient la formation d'un double alcoolate. Le mélange peut soit rester sous la forme $\text{LiOEt} + \text{Ta(OEt)}_5$, soit donner naissance à un double alcoolate stoechiométrique LiTa(OEt)_6 polymère ou monomère, ou encore à un complexe de formule générale $(\text{LiOEt})_n [\text{Ta(OEt)}_5]_m$ ($m \geq 1, n > 1$). Mehrotra, qui propose une synthèse différente, affirme que le produit obtenu est LiTa(OEt)_6 (1). En utilisant différents modes de préparation, y compris la synthèse proposée par Mehrotra, nous avons déterminé la nature de ce produit. Cette étape apparaît nécessaire d'une part pour

définir la structure initiale, qui conduira plus tard à LiTaO_3 , d'autre part, pour comprendre le mécanisme de la transition sol-gel.

1-2) Préparations

En plus des protocoles opératoires (a) et (b) décrits au chapitre II, § 1-5, plusieurs variantes opératoires ont été utilisées (Tableau I).

Quelques précisions vont permettre de justifier les diverses modifications apportées d'une préparation à l'autre.

Le procédé (a) correspond à la méthode utilisée au chapitre III-2. Il s'agit de préparer et d'isoler LiOEt , puis de mélanger les deux alcoolates LiOEt et $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ en solution dans l'éthanol.

Dans le procédé (b), deux facteurs, qui peuvent être néfastes à l'obtention d'un produit homogène en composition, ont été pris en compte :

- complexation des alcoolates avec l'éthanol (2, 3),
- LiOEt isolé peut se présenter sous la forme d'un complexe poly-associé et donner naissance à un composé non stoechiométrique.

TABLEAU I

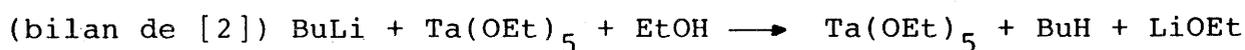
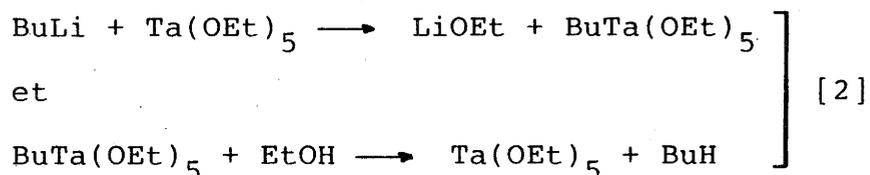
Modes de préparation du double alcoolate.

PROCEDE	REACTIFS	MODE OPERATOIRE	PRODUIT OBTENU
(a)	LiOEt isolé Ta(OEt) ₅	mélange dans EtOH agitation 15 heures élimination du sol- vant sous vide.	solide jaune précurseur (a)
(b)	BuLi dans l'hexane + EtOH (stoechiométri- que) Ta(OEt) ₅ dans l'hexane	LiOEt non isolé, mélange dans l'hexane agitation 15 heures augmentation de la viscosité élimination du sol- vant sous vide.	liquide jaune visqueux ou solide blanc lorsqu'il est isolé précurseur (b)
(c)	Li métal Ta(OEt) ₅ + EtOH	mélange dans EtOH agitation 15 heures	solution jaune pâle dans l'éthanol précurseur (c)
(d)	BuLi dans l'hexane EtOH + Ta(OEt) ₅	addition directe de BuLi sur la solution alcoolique de Ta(OEt) ₅ agitation 15 heures	solution jaune dans EtOH précurseur (d)
(e)	LiOEt isolé solide + Ta(OEt) ₅ liquide	mélange sans solvant agitation 1 heure	suspension de LiOEt dans Ta(OEt) ₅ précurseur (e)

Afin de remédier à ces inconvénients, l'éthanol est remplacé par de l'hexane. Seule la quantité stoechiométrique d'éthanol nécessaire à la réaction avec BuLi pour former LiOEt est introduite dans le mélange. Le produit de cette réaction est laissé en solution dans l'hexane, et n'est pas isolé. Puis Ta(OEt)₅, également dissous dans l'hexane, est ajouté.

Le procédé (c) reprend la synthèse mise au point par Mehrotra (1). Elle fait intervenir du lithium métallique. L'obtention de LiOEt est réalisée "in situ", en présence de Ta(OEt)₅ dans l'éthanol. Bradley a montré que Ta(OEt)₅ en solution dans ce solvant était solvaté par une molécule d'éthanol (3). La formation de LiTa(OEt)₆, observée par Mehrotra, résulterait donc de l'action du lithium sur le proton acide du complexe Ta(OEt)₅, EtOH.

Le procédé (d) est plus complexe. L'obtention de LiOEt est également réalisée "in situ" par action de BuLi sur EtOH, mais peut faire aussi intervenir une réaction directe entre BuLi et Ta(OEt)₅. Les réactions entre les organolithiens et les alcoolates de tantale ont été étudiées par Chamberlain et Keddington (4). Elles conduisent à la formation de Ta(OR)_{5-n}R'_n, libérant LiOR. Les deux réactions qui peuvent intervenir sont les suivantes :



Enfin, dans le procédé (e), aucun solvant n'est utilisé ; il a pour but de vérifier si une réaction intervient immédiatement ou non entre les deux alcoolates.

2) CARACTERISATIONS

2-1) Techniques d'analyse

Les divers précurseurs sont analysés par une ou plusieurs des techniques suivantes : infrarouge, spectrométrie de masse, RMN du proton et du lithium, cryoscopie.

2-2) Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge (cf Chapitre II-3) du précurseur (b) (Fig. 1-3) diffèrent de ceux de $Ta(OEt)_5$ (Fig. 1-2) et de $LiOEt$ (Fig. 1-1). Les valeurs des fréquences des bandes caractéristiques de chacun de ces composés sont reportées dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs des fréquences IR caractéristiques de $LiOEt$, $Ta(OEt)_5$ et du précurseur (b).

NATURE DE LA LIAISON	$Ta(OEt)_5$	$LiOEt$	PRECURSEUR (b)
	415	430 480	405
M-O pontant M-O terminal	499 554	550 580	505 557
C-O pontant	880 1030		
C-O terminal	920 1072 1113 1148 1163	885 1062 1118	902 1070 1108 1155 1172

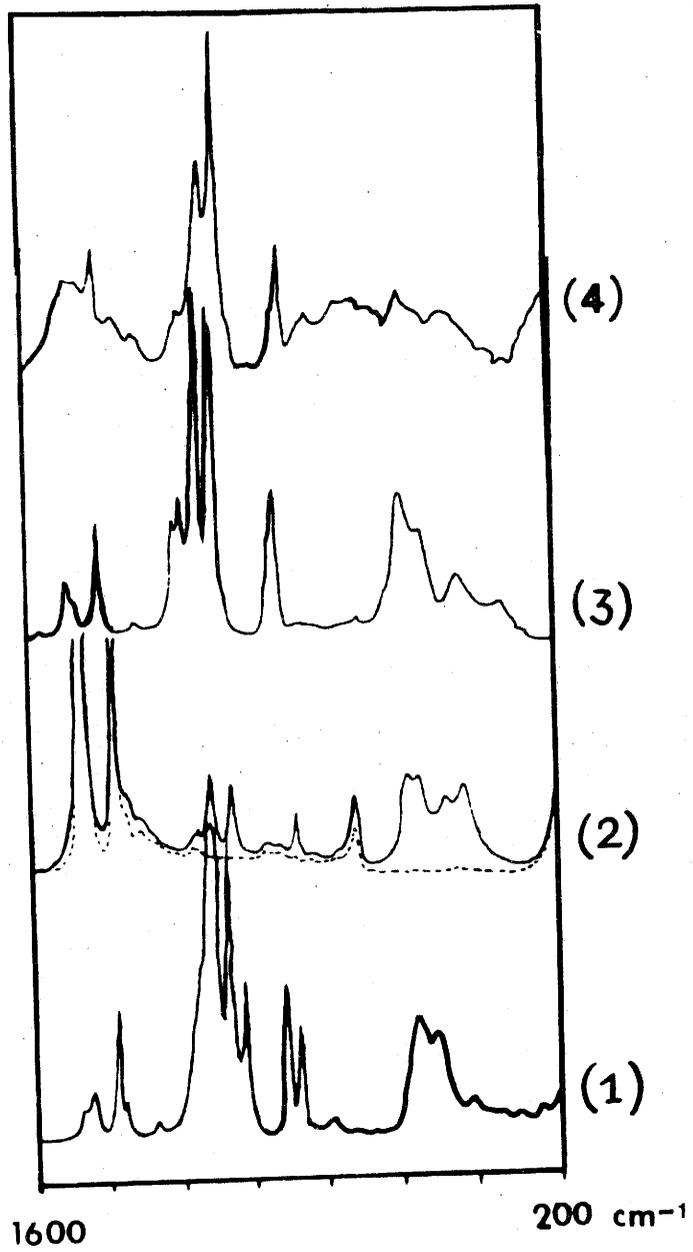


FIG. 1 - (1) Spectre IR de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$.
(2) Spectre IR de LiOEt
(3) Spectre IR du précurseur (b)
(4) Spectre IR du précurseur (a).

Les précurseurs (a), (c) et (d), préparés et conservés dans l'éthanol, présentent le même spectre (Figures 1-4, 2-2 et 2-3). La seule différence existant entre le spectre du précurseur (b) (préparé dans l'hexane) et les spectres des trois précurseurs (a), (c) et (d), est la présence des bandes de l'éthanol pour ces derniers.

Les fréquences des bandes de ces précurseurs (a), (c) et (d), et celles du précurseur (b) sont reportées dans le tableau III.

TABLEAU III

Fréquences IR des bandes des précurseurs (a), (b), (c) et (d).

PRECURSEURS (a), (c) ET (d) (cm^{-1})	PRECURSEUR (b) (cm^{-1})
440	405
508	505
555	557
802 (EtOH)	
882 (EtOH)	
900	902
1050 (EtOH)	1070
1093	1108
1155	1155
1172	1172

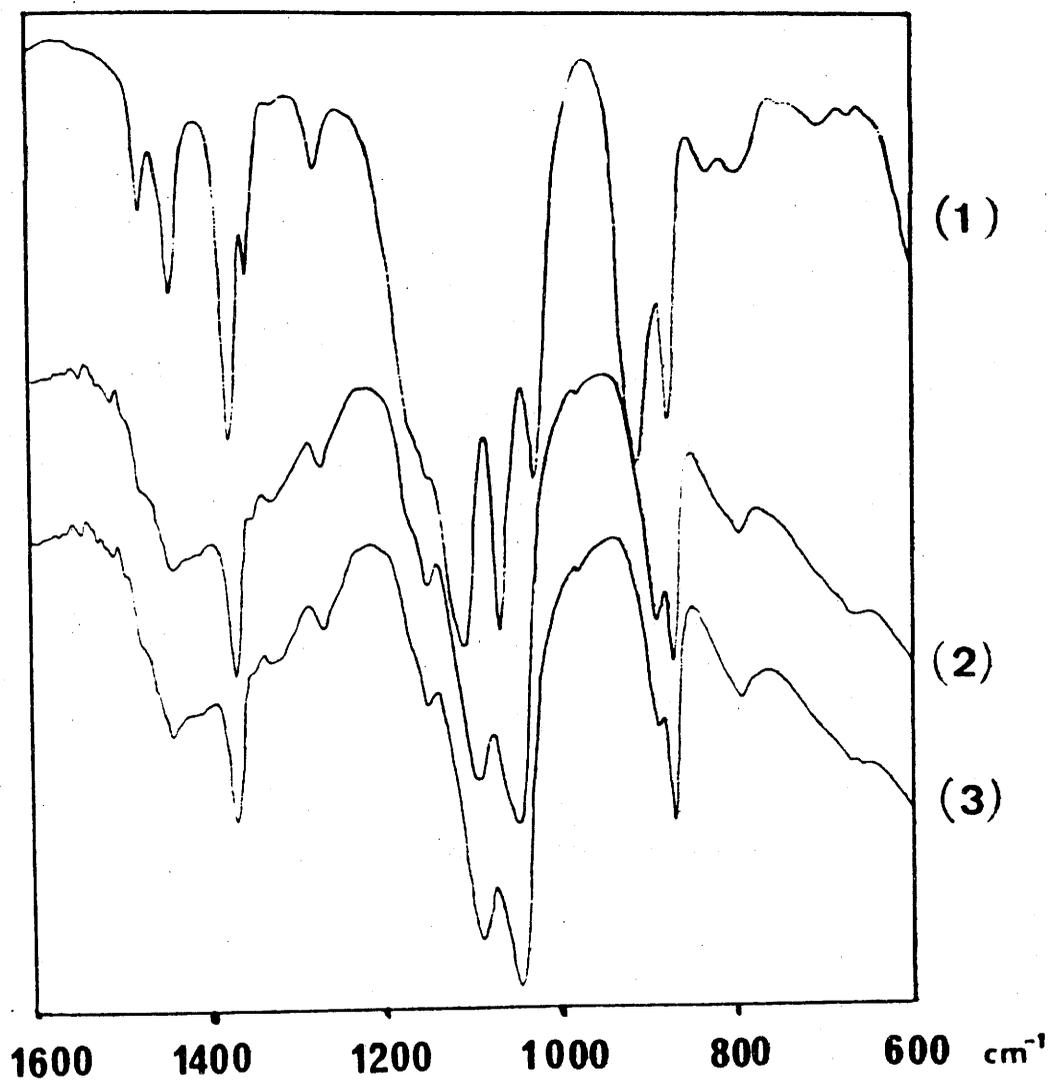


FIG. 2 - (1) Spectre IR du précurseur (e)
(2) Spectre IR du précurseur (d)
(3) Spectre IR du précurseur (c).

2-3) Etude par spectrométrie de masse

Les principaux modes de fragmentations observés dans les précurseurs (a), (b), (c) et (d) sont répertoriés dans le tableau IV. Dans certaines conditions (énergie électronique de 13 eV), des pics de masse 569 ont pu être observés pour le précurseur (a), correspondant à $\text{Li}_4\text{Ta}(\text{OEt})_8^+$.

TABLEAU IV

Modes de fragmentation observés dans les spectres de masse des précurseurs (a), (b), (c) et (d).

m/z	ION FORME	PRECURSEURS
569	$\text{Li}_4\text{Ta}(\text{OEt})_8^+$	(a)
517	$\text{Li}_3\text{Ta}(\text{OEt})_7^+$	(a) et (c)
465	$\text{Li}_2\text{Ta}(\text{OEt})_6^+$	(a) et (c)
413	$\text{LiTa}(\text{OEt})_5^+$	(b), (c) et (d)
389	$\text{Ta}(\text{OEt})_2(\text{OC}^+\text{H}_2)(\text{OCHCH}_3)_2$	}
361	$\text{Ta}(\text{OEt})_4^+$	
333	$\text{OH-Ta}-(\text{OEt})_3$	
316	$\text{Ta}(\text{OEt})_3^+$	
277	$\text{Ta}(\text{OH})_3\text{OEt}^+$	
249	$\text{Ta}(\text{OH})_4^+$	
231	$\text{O} = \text{Ta}(\text{OH})_2^+$	

2-4) Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton

La figure 3 montre les spectres de LiOEt, Ta(OEt)₅ et des précurseurs (a) et (b) (spectres 1, 2, 5 et 3). Le spectre 4 traduit un effet de température observé sur le précurseur (b) en solution dans le benzène : l'augmentation de l'intensité du massif à 3,7 ppm révèle la présence d'un groupe OEt différent des autres. Les valeurs des déplacements chimiques des groupes CH₂ et CH₃ sont reportées dans le tableau V. Tous les groupes OEt du précurseur (b) (Fig. 3-3 et 3-4) en solution dans l'hexane sont isochrones puisqu'on observe un seul quadruplet mal résolu à 4,6 ppm. L'évolution en température du spectre RMN ¹H de ce précurseur (de 25 à -50°C) montre uniquement la disparition de la structure fine du quadruplet. Aucune décoalescence du signal à 4,6 ppm n'apparaît. A -50°C, les groupes OCH₂ sont encore isochrones.

2-5) Analyse par résonance magnétique nucléaire du ⁷Li

Le spectre du précurseur (a) (Fig.9.1) se présente sous la forme d'un seul signal étroit (25 Hz) caractéristique de lithium mobile.

2-6) Cryoscopie

La masse molaire du précurseur (b) dissous dans le benzène est déterminée par cryoscopie afin de préciser l'état de polymérisation du double alcoolate. La masse est définie par abaissement de la température de solidification du benzène :

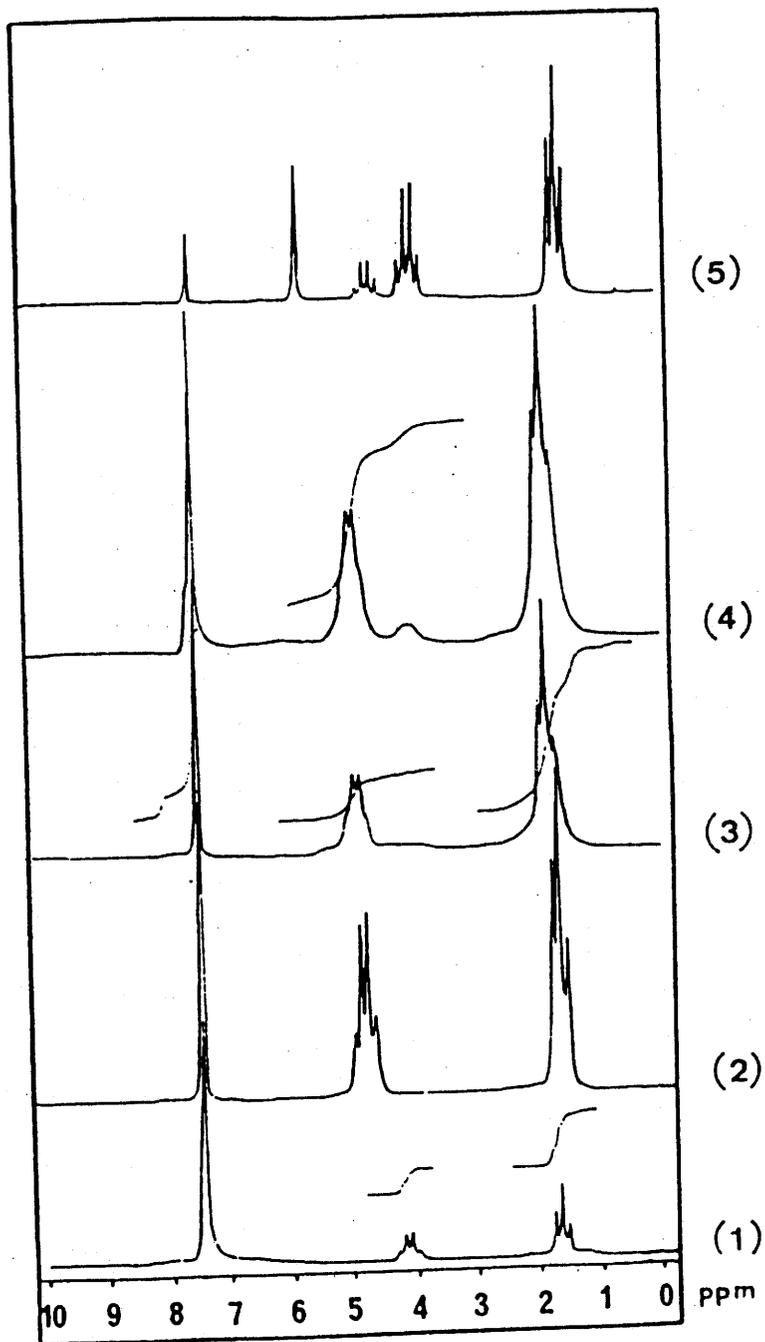


FIG. 3 - (1) Spectre RMN ^1H de LiOEt dans le benzène
(2) Spectre RMN ^1H de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ dans le benzène
(3) Spectre RMN ^1H du précurseur (b) dans le benzène à T_1
(4) Spectre RMN ^1H du précurseur (b) dans le benzène à $T_2 > T_1$
(5) Spectre RMN ^1H du précurseur (a) dans le benzène et l'éthanol.

TABLEAU V

Valeurs des déplacements chimiques des spectres RMN ^1H des alcoolates.

Composé \ Groupe	ppm	-CH ₂	-CH ₃
LiOEt		3,95	1,47
Ta(OEt) ₅		4,59	1,37
LiTa(OEt) ₆ précurseur (b) à T ₁		4,61 et 3,80 + 4,40	1,54
LiTa(OEt) ₆ précurseur (b) à T ₂ > T ₁		4,60 et 3,72	1,50
LiTa(OEt) ₆ précurseur (a)		4,30	1,22

$$M = K \frac{c}{\Delta t}$$

K : constante cryoscopique en deg. g,
c : concentration en gramme de substance par gramme de solvant
 Δt : écart à la température de fusion.

Le résultat obtenu révèle un écart $\Delta t = 0,2$ deg, c'est-à-dire une masse de 458 g, correspondant à $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$.

3) INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS PAR LES PRECURSEURS

3-1) Analyse infrarouge

Les bandes d'absorption de $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$ sont attribuées d'après les résultats obtenus par Barraclough and coll. aux groupes éthoxyles pontants (1030 cm^{-1}) et aux groupes éthoxyles terminaux (1072 cm^{-1}) (Fig. 4) (5). La fragilité de la liaison Ta-O et l'absence de cette bande dans le précurseur (b) suggèrent que le dimère $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$ n'existe plus ; la bande à 1070 cm^{-1} est par contre renforcée (Fig. 1-3) (6). Aucune bande caractéristique des liaisons C-O relatives aux alcoolates de tantale ou de lithium n'est observée. Les bandes à 880 et 917 cm^{-1} de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ et la bande à 885 cm de LiOEt sont remplacées par une seule bande à 902 cm^{-1} dans le spectre du précurseur (b). Cette bande, probablement due aux vibrations "rocking" des groupements CH_3 , suppose que l'environnement des groupes méthyles est plus homogène dans le double alcoolate que dans le dimère $(\text{Ta}(\text{OEt})_5)_2$. Cependant, la largeur de cette bande (902 cm^{-1})

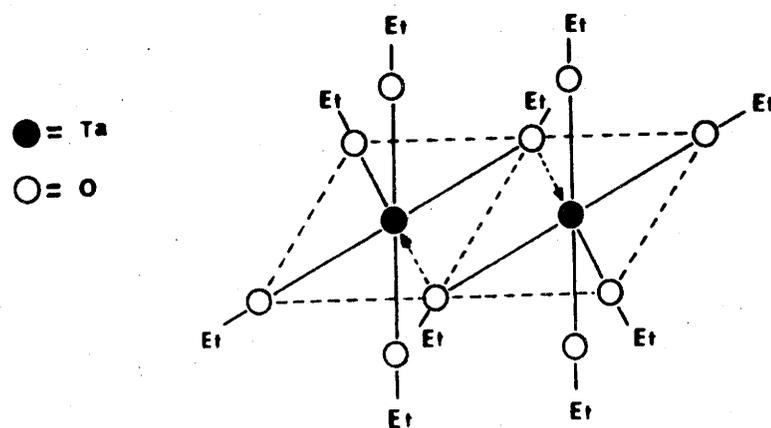


FIG. 4 - Structure de $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$.

résulte très sûrement de la somme de diverses bandes, très proches les unes des autres. En effet, deux épaulements à 920 et 930 cm^{-1} peuvent être observés et sont probablement associés à des CH_3 hors du plan du tantale. En dessous de 600 cm^{-1} , le spectre du précurseur (b) présente trois bandes relatives aux liaisons M-O. Leurs fréquences sont très proches de celles des Ta-O observées dans le spectre de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$.

Les spectres des autres précurseurs sont pratiquement similaires. Les figures 2-2 et 2-3 montrent ceux des précurseurs (c) et (d) entre 1600 et 600 cm^{-1} , lorsque ces produits sont conservés en solution dans l'éthanol ; ils présentent des spectres identiques à celui du produit (a) (Fig. 1-4).

Le spectre du précurseur (e) (Fig. 2-1) traduit la formation d'un complexe entre LiOEt et $\text{Ta}(\text{OEt})_5$; les raies de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ sont dominantes, mais des épaulements apparaissent à 1150 cm^{-1} environ et à 900 cm^{-1} . Une augmentation de l'intensité de la bande à 1475 cm^{-1} suggère qu'une inversion d'intensité de ces bandes peut intervenir, comme cela est observé pour le précurseur (b).

En conclusion, l'étude infrarouge montre que le mélange $\text{LiOEt} + \text{Ta}(\text{OEt})_5$ conduit à la formation d'un complexe aussi bien dans l'hexane que dans l'éthanol. Le produit formé ne présente pas la structure dimère de $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$. Sans pour cela pouvoir

affirmer qu'il est monomère, le spectre du précurseur (b) montre que les groupements éthoxyles sont dans un environnement beaucoup plus homogène que dans le dimère $Ta_2(OEt)_{10}$.

3-2) Résonance magnétique nucléaire du proton et du lithium

Les spectres RMN 1H du mélange (b) des deux alcoolates (Figures 3-1 et 3-2) en solution dans le benzène montrent clairement la formation d'un double alcoolate (Figures 3-3 et 3-4). En effet, des variations de déplacements chimiques des groupements éthoxyles (CH_2 et CH_3) sont observés pour ce précurseur (Tableau V). Alors qu'une isochronie est relevée pour l'ensemble des groupes CH_3 , deux signaux, intégrés dans le rapport 1 pour 5, révèlent la présence de deux groupements CH_2 anisochrones. Il est ainsi possible de différencier les groupes CH_2 liés au tantale de celui lié à la fois au tantale et au lithium. Cette analyse permet donc de confirmer la présence d'une molécule $LiOEt$ pour une molécule de $Ta(OEt)_5$. Cependant la RMN du proton ne permet pas de préciser l'état de polymérisation de ce produit : $[LiTa(OEt)_6]_n$.

Le signal intense des groupes CH_2 du précurseur (b) est toutefois mieux résolu que le signal de faible intensité à 3,7 ppm environ. L'absence de structure fine de ce massif semble indiquer un échange rapide du groupe OEt lié à l'atome de lithium. L'élargissement du massif des CH_2 à 4,6 ppm montre d'autre part qu'il existe également un échange entre groupements

OEt liés au tantale. Bradley observe le même phénomène dans $Ta_2(OMe)_{10}$, entre les groupes OMe du plan et ceux placés en position axiale (Fig. 4) (2). La vitesse d'échange reste néanmoins plus faible que la mobilité du lithium puisqu'il est encore possible de distinguer la structure fine du signal relatif aux CH_2 . En revanche, en solution dans l'éthanol (Fig. 3-5) la multiplicité des groupes éthoxyles liés au tantale réapparaît clairement. Nous pouvons en conclure que les processus d'échanges sont accélérés par la présence d'éthanol, résultat également relevé par Bradley avec divers alcoolates de tantale. Le spectre RMN 1H du précurseur (b) dans l'hexane à $-50^\circ C$ révèle encore une isochronie des groupes CH_2 (Fig. 5). Il est impossible, à cette température, de dédoubler ce signal : l'isochronie apparente est probablement liée à la très grande viscosité du milieu (hexane) qui augmente très fortement lorsque la température diminue (cf. Chapitre V-2).

En conclusion, la formation d'un alcoolate mixte est confirmée par la RMN du proton, qui permet en outre d'affirmer que $LiOEt$ et $Ta(OEt)_5$ y sont associés dans un rapport 1:1. Rien ne permet de prévoir le degré de polymérisation de ce composé. La mobilité du lithium est mise en évidence, ainsi que celle des groupes éthoxyles liés au tantale.

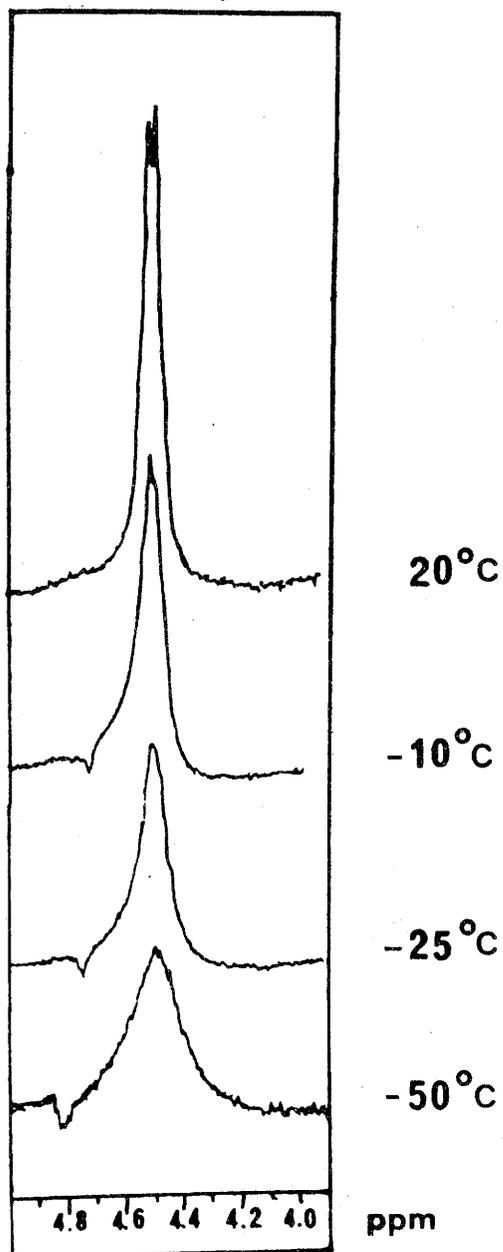


FIG. 5 - Spectre RMN ^1H du précurseur (b) à basse température.

Le spectre du précurseur (a) obtenu par résonance magnétique du lithium 7 représente une seule raie très fine (largeur à mi-hauteur 25 hz) (Fig. 9-1). Ce type de spectre est caractéristique d'une grande mobilité de l'atome de lithium et de l'absence d'ordre à grande distance. La RMN du ^7Li confirme donc la mobilité de l'atome de lithium.

3-3) Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse apparaît comme la seule technique susceptible de faire une réelle distinction entre les différents protocoles. Elle apporte en effet une information sur la masse molaire du produit formé et sur ses modes de fragmentations.

Seul le précurseur (b) conduit essentiellement à des fragments correspondant à $\text{LiTa}(\text{OEt})_5^+$. En revanche, les précurseurs (a), (c) et (d) dans lesquels le double alcoolate est préparé dans l'éthanol, donnent naissance également à des fragments plus polycondensés correspondant à $\text{Li}_2\text{Ta}(\text{OEt})_6^+$. Des traces de $\text{Li}_3\text{Ta}(\text{OEt})_7^+$ sont détectées dans le précurseur (d), et des traces de $\text{Li}_4\text{Ta}(\text{OEt})_8^+$ dans le précurseur (a).

Dans le procédé (b), l'hexane utilisé comme solvant est non polaire. La solution du double alcoolate dans ce solvant est cependant très visqueuse. Ceci révèle une forte association qui, d'après la théorie de Flory et Huggins, serait en rapport avec

l'absence d'affinité entre les molécules de solvants et celle du double alcoolate (7, 8). Il en résulte une polyassociation des molécules de $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$. La détection en spectrographie de masse de fragments correspondant à $\text{LiTa}(\text{OEt})_5^+$ indique que l'énergie d'interaction entre ces molécules monomères est relativement faible.

En revanche, dans le cas des procédés (a), (c) et (d), la spectrométrie de masse met en évidence des fragments ne respectant pas la stoechiométrie $\text{Li}/\text{Ta} = 1$. L'existence de ces fragments n'est pas liée à une hétérogénéité du milieu, due à la présence d'entités plus riches en lithium. En effet, l'apparition de telles entités supposerait la présence de molécules de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ libre. Or, l'étude infrarouge précédente a montré l'absence, dans ces précurseurs, des bandes relatives à cet alcoolate (cf. Chapitre IV, § 3-1). Une structure polyassociée de $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$ s'impose. L'observation des fragments précédents montre que la polyassociation est différente de celle qui intervient lorsque le précurseur est préparé dans l'hexane, les énergies d'interaction mises en jeu devant être plus élevées. Il ressort que les modifications apportées dans les protocoles opératoires mis en oeuvre dans les procédés (a) (où LiOEt est isolé), (c) et (d) (où LiOEt est préparé "in situ") ne conduisent pas à des variations appréciables de la polyassociation du précurseur formé.

3-4) Résultats obtenus par cryoscopie

La cryoscopie révèle que dans le benzène, l'alcoolate double a une masse de 458 g, caractéristique du monomère $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$. Cette étude ne nous permet pas d'accéder à l'état de polyassociation du double alcoolate préparé dans l'hexane.

3-5) Conclusion

Les résultats complémentaires obtenus par infrarouge, RMN du proton et du lithium, spectrométrie de masse et cryoscopie, permettent de conclure à la formation d'un double alcoolate de formule $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$ monomère dans l'hexane. L'atome de lithium ainsi que les groupements OEt liés au tantale sont animés de mouvements.

Les valeurs des fréquences des bandes IR, la détection par RMN de groupes OEt positionnés dans deux environnements différents, la nature monomère du produit et la configuration électronique propre du tantale nous conduisent à proposer comme structure la plus probable celle d'un octaèdre de groupes éthoxyyles contenant l'atome de tantale. La molécule de LiOEt viendrait se placer en position axiale au sommet de l'octaèdre, son atome d'oxygène formant une liaison semidative avec le tantale (Fig. 6a). Cette structure s'apparente à celle établie par Bradley pour l'alcoolate de tantale en solution dans l'éthanol (3) : le dimère $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$ passe à l'état de monomère solvaté, la molécule d'éthanol remplaçant celle de LiOEt (Fig. 6b).

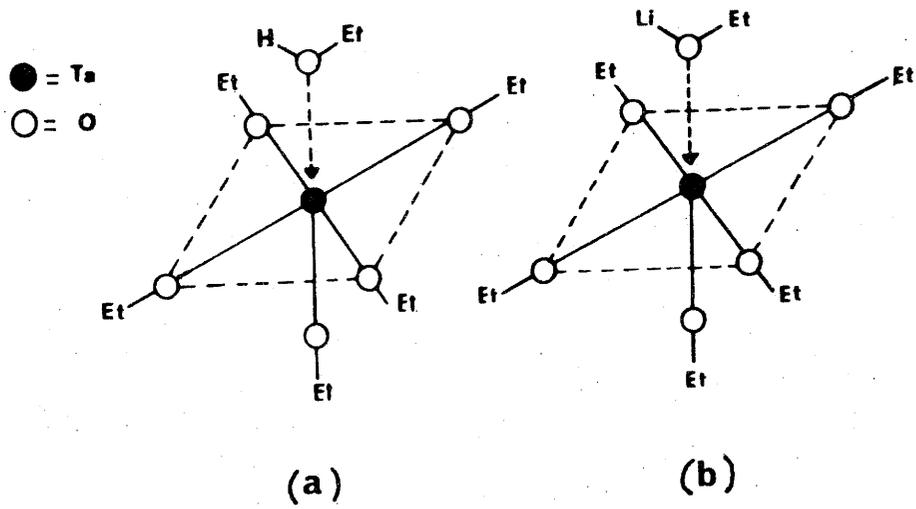


FIG. 6 - (a) Structure de $\text{Ta}(\text{OEt})_5, \text{EtOH}$

(b) Structure supposée de $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$.

4) TRANSITION SOL-GEL

Le passage du précurseur au sol implique une réaction d'hydrolyse. Le sol, devenu blanc, reste stable jusqu'à la fin de l'addition d'eau, puis sa viscosité augmente brutalement pour former le gel. De nombreux auteurs ont montré que la transition sol-gel est le résultat de réactions combinées d'hydrolyse et de polycondensation. Nous avons étudié brièvement cette étape très complexe par IR, par cryométrie, puis par RMN du ^7Li .

4-1) Analyse par infrarouge

L'alcoolate double est très sensible à l'humidité : après quelques secondes d'exposition à l'air, le spectre évolue comme le montre la figure 7 :

- bande ν_{OH} à 3320 cm^{-1}
- élargissement des bandes 1000 et 1200 cm^{-1}
- disparition de la bande à 902 cm^{-1}
- perte de résolution en dessous de 600 cm^{-1}

Ainsi, la présence d'eau et d'éthanol, issus de la condensation, ne facilite pas l'analyse du gel par infrarouge. Il est seulement possible de constater qu'après hydrolyse, les bandes relatives aux groupements OH apparaissent et que le spectre est totalement modifié.

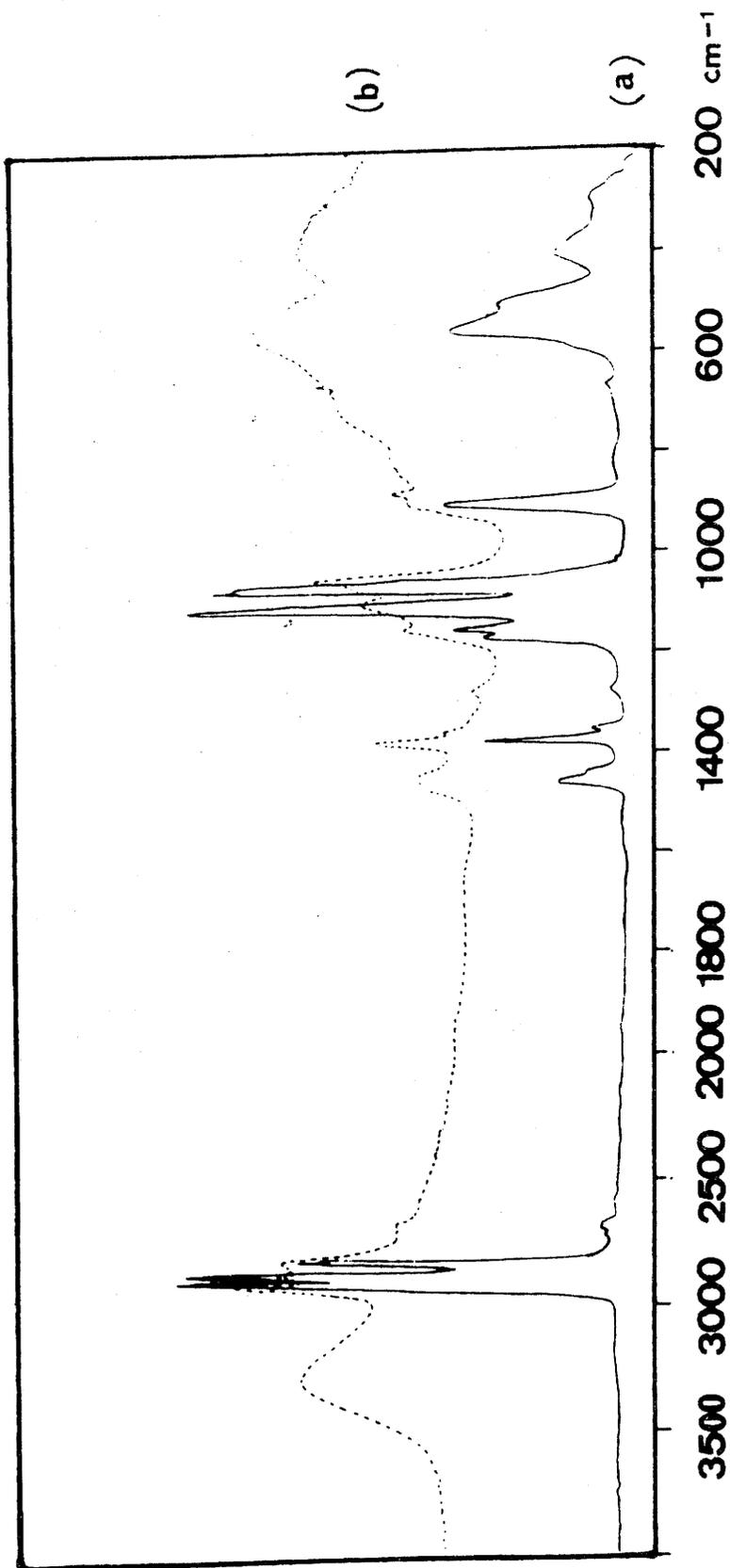


FIG. 7 - Spectre IR du précurseur (b) :

(a) pur

(b) après exposition à l'air 5 secondes.

Le précurseur (b) est dissous dans du benzène non sec. La mesure de la masse molaire conduit à la valeur 428 g. Cette masse correspond, aux erreurs de mesure près, à celle de la molécule $\text{LiTa}(\text{OEt})_5\text{OH}$.

4-3) RMN du proton

Le spectre RMN du proton de la solution utilisée pour réaliser la cryométrie montre que le massif des CH_3 à 3,7 ppm a disparu (Fig. 8). L'hydrolyse s'effectue ainsi préférentiellement sur le groupe éthoxyle lié à la fois à l'atome de lithium et à celui du tantale.

4-4) RMN du lithium

Le spectre 1 de la figure 9 présente une raie très fine d'une largeur de 25 Hz symétrique, en accord avec la grande mobilité du lithium. Dès l'addition de la moitié de la quantité d'eau utilisée pour effectuer l'hydrolyse ($\text{H}_2\text{O}/\text{alcoolate} = 3$), il apparaît un épaulement sur le signal (spectre n° 2) correspondant à la présence d'une seconde raie fine. Celle-ci traduit la première étape d'hydrolyse ; en effet, aucune évolution n'est observée après une attente de 3 heures (spectre n° 3). Après addition de la seconde moitié d'eau, deux phénomènes interviennent :

- disparition de l'épaulement relevé précédemment,
- apparition d'un signal plus large (250 Hz) et moins intense qui traduit l'intervention des réactions de polycondensation.

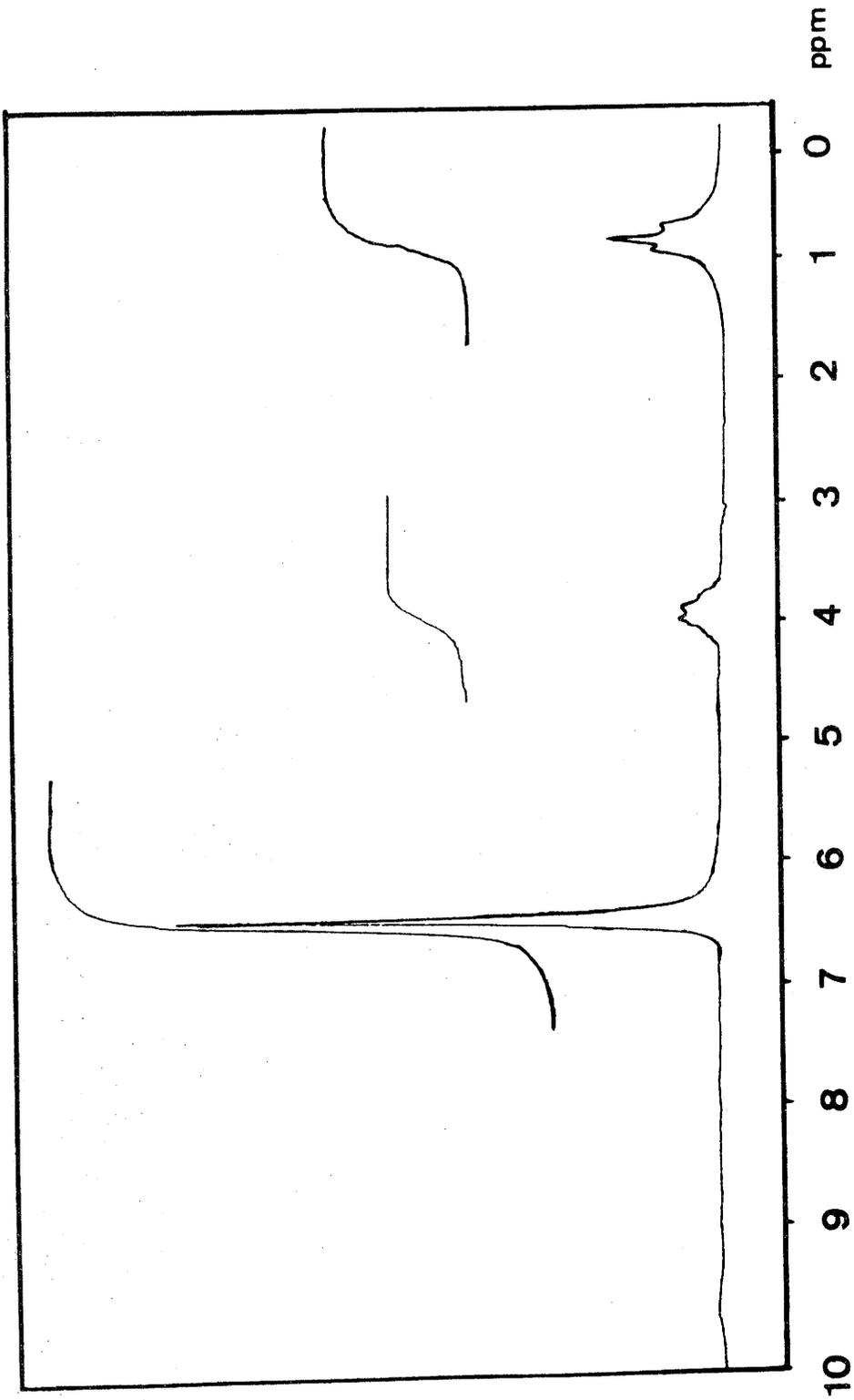


FIG. 8 - Spectre RMN ^1H du précurseur (b) faiblement hydrolysé.

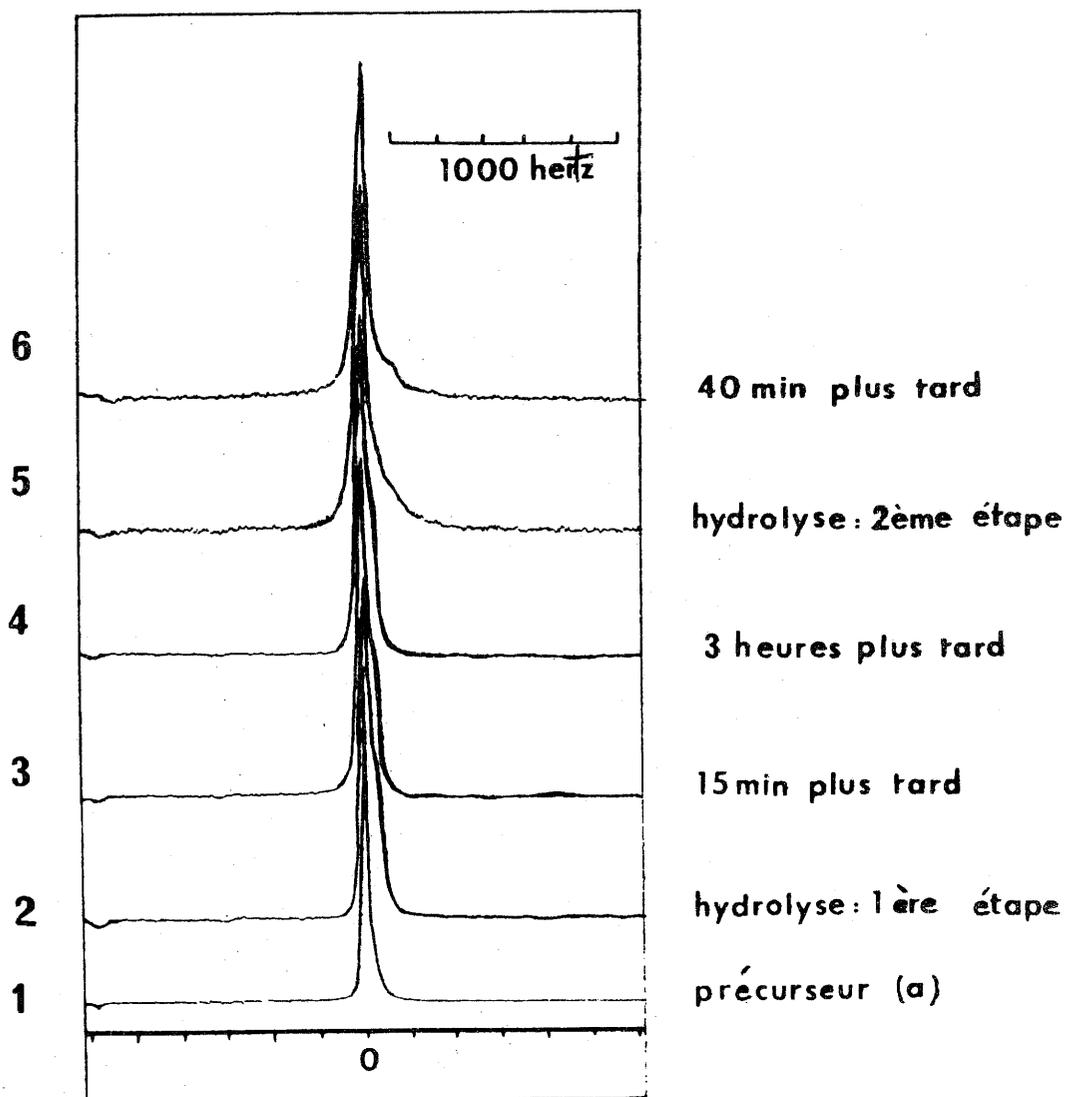


FIG. 9 - Spectres RMN ${}^7\text{Li}$ relatifs à l'hydrolyse du précurseur.

Au cours du temps, les signaux s'élargissent. Ces phénomènes résultent de trois effets :

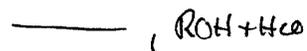
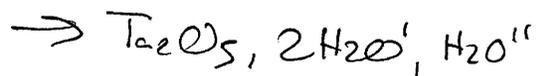
- diminution de la mobilité du lithium
- raccourcissement des distances entre atomes de lithium
- apparition d'hétérogénéités liées à la polycondensation ; ce facteur est mis en évidence par la disparition de la dissymétrie de la raie après agitation du milieu réactionnel.

5) ANALYSE DES PROCESSUS INTERVENANT APRES HYDROLYSE

5-1) Fragmentométrie

Nous allons revenir sur les résultats exposés rapidement au Chapitre III-2-2.

La pyrolyse du gel entraîne l'élimination de composés sous forme gazeuse. Ils ont été séparés par chromatographie et analysés par spectrométrie de masse (Fig. 10) par la technique de fragmentométrie. Celle-ci consiste à caler le détecteur sur des rapports m/z caractéristiques des produits gazeux attendus. Nous avons mis en évidence, dans cette étude, des départs d'eau et d'éthanol. Ils apparaissent quand la température augmente ; ceci montre que des phénomènes de polycondensation interviennent encore après la gélification, cette analyse étant réalisée sur un gel. Celui-ci est constitué d'un réseau tridimensionnel de



ambiante $\rightarrow 950^\circ C$

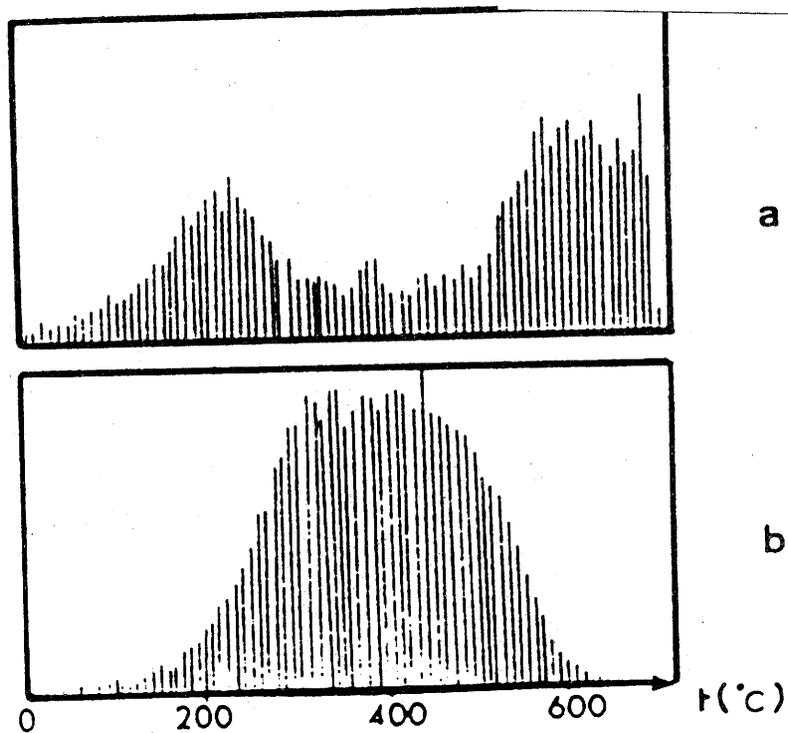


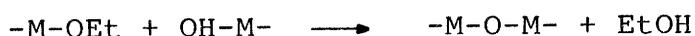
FIG. 10 - Courbes de fragmentométrie a : eau
b : éthanol.

liaisons -Li-O-Ta-, mais contient également une grande quantité de groupes OH ou/et OEt. Cette analyse par fragmentométrie caractérise les dernières étapes de l'édification du polymère, le processus principal de polycondensation ayant eu lieu à température ambiante.

Les résultats de fragmentométrie révèlent que l'eau est ainsi le premier produit qui se dégage. Cela implique qu'entre 20 et 300°C, les phénomènes de polycondensation avec élimination d'une molécule d'eau sont dominants :



Les polycondensations faisant intervenir les groupements alcoyles interviennent à température plus élevée. La courbe de fragmentométrie montre que l'élimination d'éthanol se produit de 300 à 450°C :



Un départ d'eau est enfin de nouveau observé autour de 500°C. Il est caractéristique de la présence de groupes O-H, fortement liés. Il s'agit de groupes OH résiduels. Leur élimination constitue la dernière étape avant la complète cristallisation du matériau.

Cette analyse a donc le grand avantage de préciser la nature des phénomènes qui se produisent en fin de gélification, et montre qu'à l'état de gel, toutes les substitutions de groupements OH à des groupements OEt, c'est-à-dire toutes les réac-

tions de polycondensation, ne sont pas terminées. Il reste encore de nombreux groupes carbonés et hydroxyles jusqu'à 600°C. Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas de savoir quels types de groupes OEt sont encore présents dans le gel du moment de la pyrolyse. Il n'est donc pas possible, par cette méthode de définir les groupes les plus fortement liés.

5-2) Analyse thermogravimétrique

Les résultats précédents sont confirmés par ATG. En effet, entre 20 et 800°C (Fig. 11) trois pertes de masse ont été observées, elles correspondent exactement aux trois départs précédemment cités. La courbe thermogravimétrique montre également qu'au-dessus de 600°C il ne se produit plus de dégagement de matière.

5-3) Analyse radiocristallographique

Enfin une analyse radiocristallographique montre que le réseau du gel ne présente aucun ordre cristallographique à grande distance à température ambiante (Fig. 12). En revanche, dès 450°C, température correspondant aux dégagements d'éthanol dus à des phénomènes de condensation, le réseau cristallin commence à s'organiser. L'intensité des pics augmente jusqu'à 600°C pour enfin ne plus évoluer. Cet accord entre les températures déterminées par les diverses analyses permet de conclure que l'élimi-

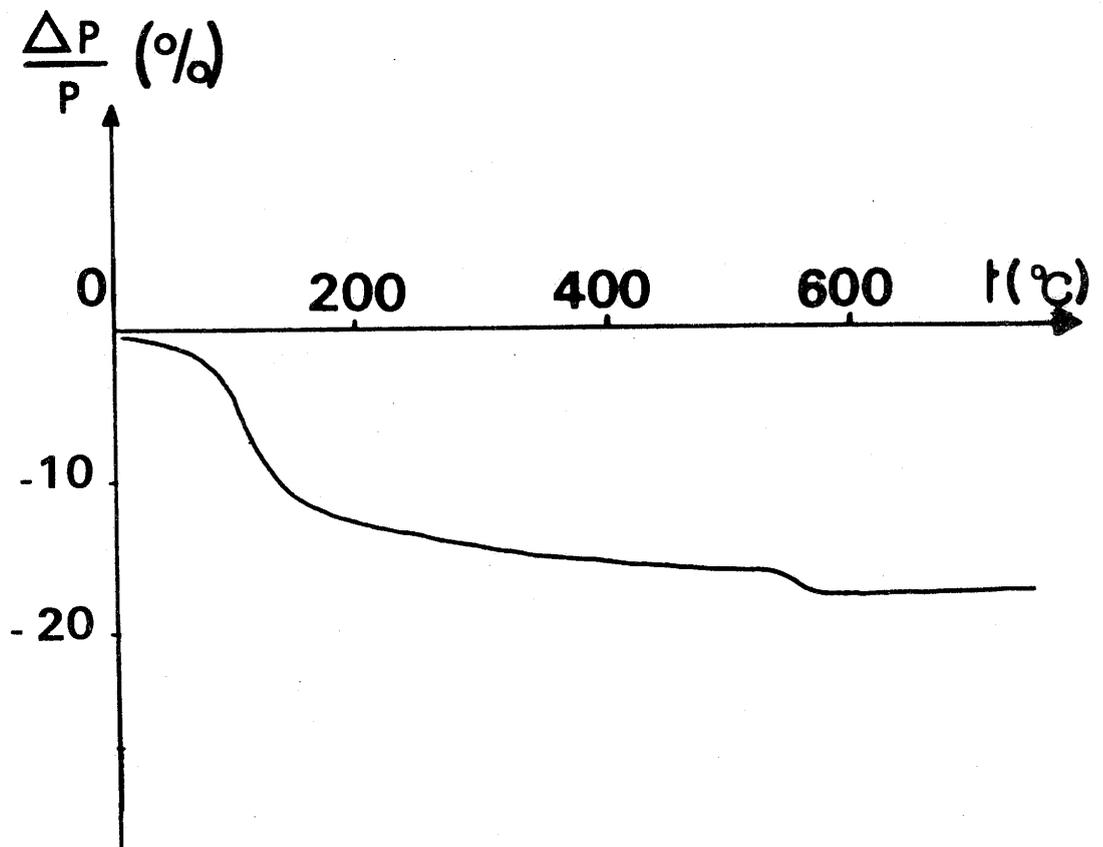


FIG. 11 - Spectre A.T.G. du gel.

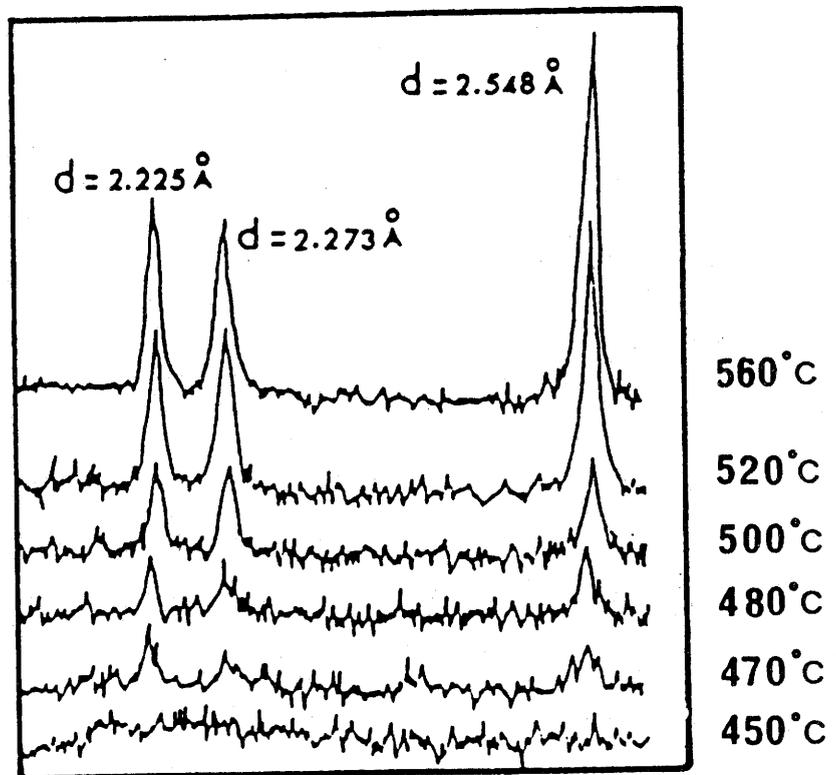


FIG. 12 - Evolution thermique du spectre X.

nation d'eau due à la condensation des derniers groupes hydroxyles est l'étape déterminante qui conduit à la cristallisation complète de LiTaO_3 .

5-4) RMN du lithium

Il était intéressant de s'assurer que cette température (600°C) correspond véritablement à la fin de la cristallisation. Une étude par RMN du ^7Li a été entreprise sur des poudres ayant subi des traitements thermiques à des températures comprises entre 20 et 800°C (Fig. 13). Deux phénomènes apparaissent clairement. Le premier a été expliqué précédemment (cf. Chapitre IV, § 4-4), et concerne la largeur de la raie centrale (Tableau VI). Le second est relatif à l'apparition vers 500°C des bandes satellites. Celles-ci traduisent la présence d'interactions dipolaires de plus en plus fortes entre les atomes de lithium puis la cristallisation. L'éclatement quadrupolaire ν_Q de 40,5 kHz observé à 800°C est caractéristique de LiTaO_3 . La forme des bandes satellites évolue jusqu'à 800°C, et simultanément, l'épaule de la raie centrale disparaît (Fig. 13). La température d'apparition des satellites correspond à peu près à la température de début de cristallisation observée par diffraction de RX. La différence est due au fait que l'analyse radiocristallographique, en fonction de la température, est effectuée en dynamique, alors que les spectres RMN ^7Li sont réalisés sur des poudres ayant préalablement subi un traitement thermique pendant une certaine durée à la température indiquée.

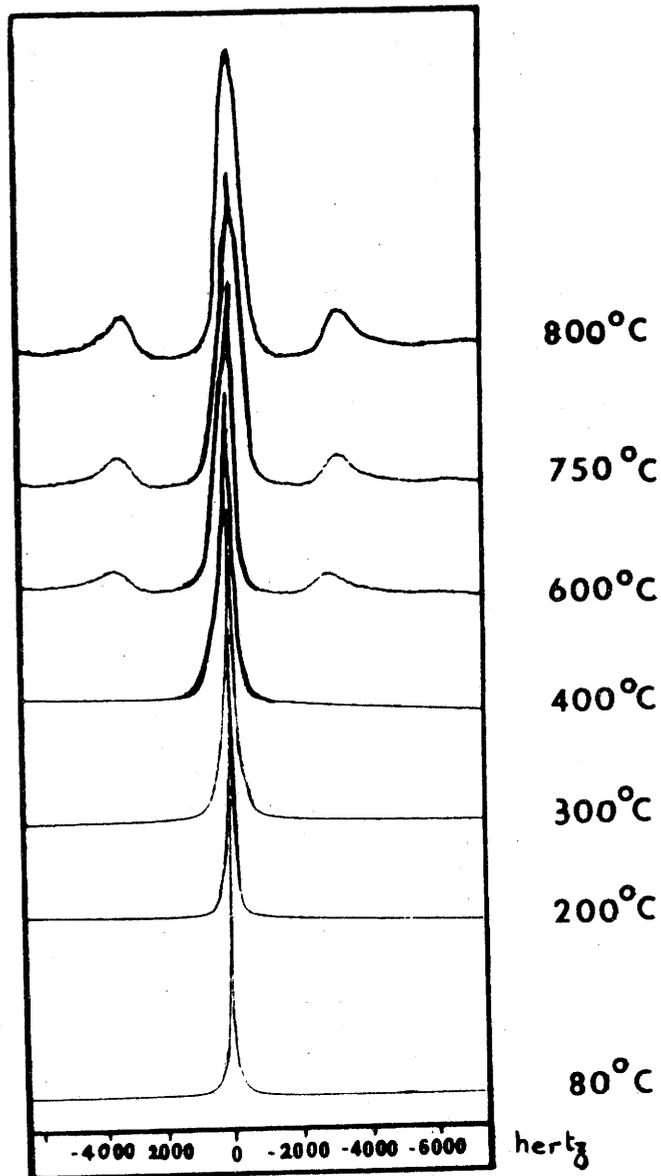


FIG. 13 - Spectres RMN ${}^7\text{Li}$ du séchage du gel.

De 600 à 800°C, les bandes satellites continuent à s'affiner et l'éclatement quadrupolaire diminue (Tableau VI), traduisant une continuelle organisation du réseau cristallin. Cette évolution n'est pas détectable par diffraction X. Une étude complémentaire a été réalisée sur des poudres préparées à l'état solide à 750°C pendant 12 heures. Elle montre que l'éclatement quadrupolaire dépend de la stoechiométrie (Tableau VII). Bien que la température de 750°C ne soit pas suffisante pour obtenir une cristallisation complète (superposition d'une raie fine (Fig.14), l'expérience montre que la valeur de ν_Q diminue quand le rapport Li/Ta augmente. Ces résultats indiquent que le composé stoechiométrique LiTaO_3 est obtenu après traitement thermique du gel jusqu'à 800°C. Les éclatements quadrupolaires ν_Q , plus grands à 600 et 750°C, confirment l'évolution du matériau vers un état de plus en plus ordonné : le xérogel amorphe, probablement responsable de la non-stoechiométrie apparente, disparaît petit à petit.

6) CONCLUSION

Le passage du précurseur à la poudre cristallisée est caractérisé par plusieurs étapes bien précises :

TABLEAU VI

Variation de la largeur de raie et de l'éclatement quadrupolaire des spectres RMN ^7Li de la figure 13.

t°C	80	200	300	400	600	750	800
largeur de raie (hz)	750	1170	2300	3500	5600	7000	7800
ν_Q (hz)	-	-	-	-	42076	41850	40500

TABLEAU VII

Valeur du rapport des hauteurs de raies h/H (h : hauteur des satellites, H : hauteur de la raie centrale) et de l'éclatement quadrupolaire ν_Q des spectres RMN ^7Li de la figure 14.

$\frac{\text{Li}}{\text{Ta}}$	0,96	0,98	1,00	1,04
$\frac{h}{H}$	0,109	0,113	0,127	0,125
ν_Q (hz)	43600	43000	42800	40860

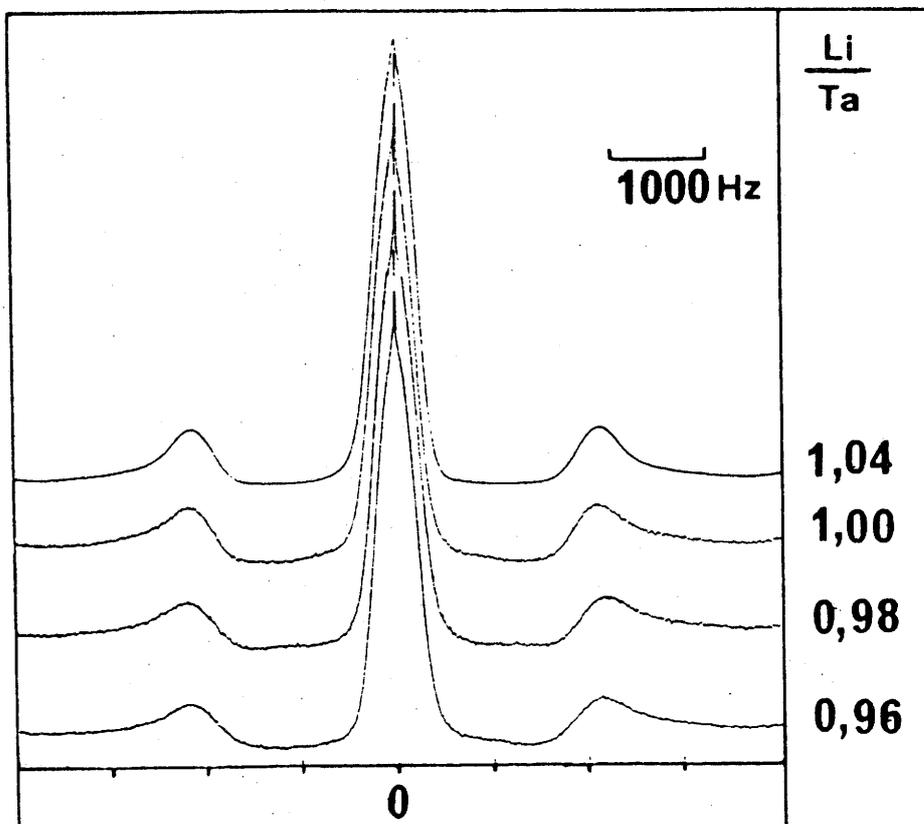


FIG. 14 - Spectres RMN ${}^7\text{Li}$ de poudres préparées par voie solide, présentant des stoechiométries différentes.

- * une réaction de complexation entre les deux alcoolates en solution, résultant de la décomposition du dimère $Ta_2(OEt)_{10}$ en monomère,
- * la construction d'un édifice faisant intervenir une molécule de $LiOEt$ et une molécule de $Ta(OEt)_5$ reliées entre elles par une liaison semi-dative avec l'oxygène. Les atomes de lithium sont mobiles : ils se déplacent probablement d'un groupe OEt à l'autre et permettent probablement la transformation d'un groupe éthoxyle axial en groupe éthoxyle équatorial,
- * l'hydrolyse de ce précurseur est suivie de réactions de polycondensation. Aucune information supplémentaire précise ne peut être apportée sur le déroulement exact de ces phénomènes. Seule la nature du premier groupe OEt hydrolysé a pu être déterminée: il s'agit de celui qui est lié à la fois à l'atome de tantale et à l'atome de lithium par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène,
- * à l'état de xérogel (gel débarrassé du solvant en excès), de nombreux groupes carbonés et hydroxyles sont encore présents, et la polycondensation n'est pas totalement terminée,
- * des départs successifs d'eau, d'éthanol puis d'eau à nouveau sont mis en évidence au cours du traitement thermique,

* enfin, la cristallisation débute entre 450 et 500°C et se poursuit jusqu'à 600°C. Au-delà, le réseau finit de s'ordonner parfaitement, en éliminant les derniers groupes OH résiduels, par des réactions de polycondensation intervenant à des températures atteignant 700 à 750°C.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 - R.C. MEHROTRA, M.M. AGRAWAL, P.N. KAPOOR, J. Chem. Soc. (A), 2673 (1968).
- 2 - D.C. BRADLEY, J. Chem. Soc. (A), 219 (1968).
- 3 - D.C. BRADLEY, H. HOLLOWAY, Can. J. of Chem., 40, 62 (1962).
- 4 - L. CHAMBERLAIN, J. KEDDINGTON et I.P. RATHWELL, Organometallics 1, 1098 (1982).
- 5 - C.G. BARRACLOUGH, D.C. BRADLEY, J. LEWIS et I.M. THOMAS, J. Chem. Soc., 2601 (1961).
- 6 - D.C. BRADLEY, W. WARDLAW et A. WHITLEY, J. Chem. Soc., 5 (1956).
- 7 - Chimie Macromoléculaire (II) Ed. Herman.
- 8 - P.J. FLORY "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press.

Chapitre V

PARAMETRES DE GELIFICATION :
LEUR INFLUENCE SUR LA DENSIFICATION DES CERAMIQUES

La microstructure des céramiques dépend des caractéristiques des poudres qui ont servi à les préparer. La morphologie et la taille des grains sont fortement influencées par les paramètres qui gouvernent les processus de gélification.

1) PARAMETRES GOUVERNANT LES REACTIONS D'HYDROLYSE ET DE POLYCONDENSATION

Les processus de gélification sont extrêmement complexes. Cette complexité résulte d'une part de la compétition entre plusieurs réactions, d'autre part des changements d'état qui interviennent au cours de ce processus. L'influence de certains facteurs se dégage des études réalisées antérieurement, notamment sur les processus de gélification de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (1, 2). Ces facteurs agissent en particulier sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Ils sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

Paramètres d'hydrolyse (1, 2).

- Nature du métal et polarité de la liaison M-O-C
- Degré d'hydrolyse $h = \text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n$
 - . $h < n$ gels tridimensionnels
 - . $h < n$ gels bidimensionnels, enchevêtrés
- Nature et nombre n de groupes alkyles R
 - . il modifie la complexité moléculaire
 - . la vitesse dépend de la structure du groupe R
 - . la vitesse diminue avec n , le nombre de groupes R
- Solvant et dilution
- Température
- pH

L'hydrolyse est l'étape initiale du processus sol-gel :



Cette réaction est favorisée par l'électropositivité du métal qui rend la liaison M-OR plus polaire. Ainsi, les alcoolates métalliques sont les plus hydrolysables : dans un mélange d'alcoolates, la préhydrolyse de l'un d'entre eux peut modifier le processus de gélification. L'ordre d'addition des divers réactifs joue également un rôle important dans le déroulement de la gélification, car il modifie notablement la nature du précurseur ou la nature du sol (1). La facilité d'hydrolyse d'un alcoolate M(OR)_n est aussi liée à la valeur de n . Plus n est élevé, plus l'encombrement stérique est important, il en résulte une diminution de la vitesse d'hydrolyse. Celle-ci dépend également de la nature du groupe R. Ce dernier modifie l'état d'association de l'alcoolate de départ : la polyassociation de M(OR)_n diminue lorsque l'encombrement du groupe alkyle R augmente. Ainsi, M(OR)_n est un monomère quand R est un groupe tertiaire ($\text{R} = \text{tBu}$ par exemple) et il devient un oligomère quand R est un groupe primaire ($\text{R} = \text{Me}$ par exemple). La longueur de la chaîne alkyle modifie la vitesse d'hydrolyse pour des alcoolates dans le même état de polyassociation : la vitesse de diffusion est en effet liée à l'encombrement de la chaîne, et rend un alcoolate à longue chaîne ($\text{R} = \text{nBu}$ par exemple) moins hydrolysable qu'un alcoolate à courte chaîne ($\text{R} = \text{Me}$ par exemple). Le tableau II résume l'influence du groupe OR sur l'hydrolyse. Il est également intéressant de remarquer que, théoriquement, les taux d'oxyde (calculés à partir du

rapport masse molaire de l'alcoolate/masse molaire de l'oxyde)
 les plus élevés sont obtenus avec des alcoolates à groupes R les
 plus courts.

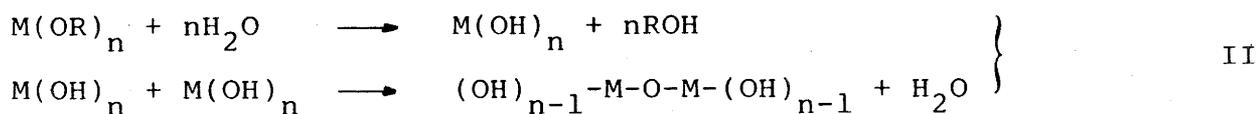
TABLEAU II

Influence du groupe OR sur la vitesse d'hydrolyse.

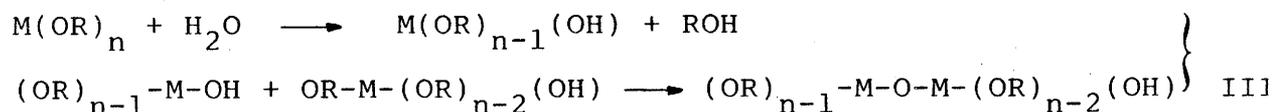
alcoolate non associé $M(OR)_n$	n élevé	encombrement stérique	hydrolyse difficile
	R tertiaire	faible polyassociation de $M(OR)_n$	hydrolyse facile
	R primaire	polyassociation importante de $M(OR)_n$	hydrolyse difficile
alcoolate polyassocié $(M'(OR)_n)_m$	longue chaîne alkyle R (R = nBu...)	encombrement stérique	hydrolyse difficile
	courte chaîne alkyle R (R = Me, Et)	peu d'encombrement	hydrolyse facile

La quantité d'eau utilisée pour l'hydrolyse joue un rôle important dans la morphologie des particules. Il est possible de favoriser :

- soit les processus d'hydrolyse condensation (II) :



- soit les processus de polycondensation (III) :



L'excès d'eau conduit généralement aux poudres les plus fines. Yoldas avait montré que l'utilisation de moins de deux moles d'eau pour hydrolyser $Zr(OEt)_4$ conduit à des poudres constituées de grosses particules (3). La morphologie peut donc être contrôlée : des quantités d'eau inférieures à la stoechiométrie conduisent à des structures gelées le plus souvent mono- ou bidimensionnelles, favorables à l'élaboration de fibres ou de films. En revanche, des quantités d'eau supérieures à la stoechiométrie induisent des gels à structure tridimensionnelle. La porosité des poudres issues de ces différents gels varie ; elle dépend de la quantité d'eau, ce qui en impose le contrôle. Le frittage des poudres obtenues par la méthode sol-gel est donc tout naturellement influencé par le paramètre "quantité d'eau d'hydrolyse".

"L'utilisation d'un rapport eau/alcoolate élevé conduit généralement à des matériaux présentant un meilleur comportement au frittage" (1). Cependant, au-delà d'une valeur critique du rapport eau/alcoolate, des sols blanc laiteux apparaissent, ils sont caractéristiques de condensations locales hétérogènes.

L'homogénéité des mélanges réactionnels initiaux constitue un avantage de la méthode sol-gel. Elle est obtenue grâce à l'utilisation de solvants susceptibles de solubiliser à la fois les alcoolates et les molécules d'eau servant à l'hydrolyse. L'influence du solvant sur le procédé se traduit de deux façons :

- par un facteur de dilution
- par sa nature propre.

La concentration en précurseur apparaît comme un élément essentiel dans le contrôle des vitesses d'hydrolyse et de polycondensation. La dilution contribue à la séparation des molécules et favorise les réactions qui dépendent le moins de la diffusion des espèces volumineuses. Autrement dit, les réactions d'hydrolyse sont favorisées aux dépens des réactions de condensation ou de polycondensation. En conséquence, la taille du polymère doit diminuer avec la concentration. La taille des particules, qui reflète le degré de polycondensation, diminue donc avec la concentration. Les phénomènes réactionnels affectant statistiquement le milieu, les prédictions ne sont pas toujours vérifiées. De fortes concentrations, qui favorisent les polyconden-

sations (par rapprochement des molécules) peuvent aussi donner naissance à un grand nombre de nucléations, et empêcher, de ce fait, leur grossissement. La dilution influe donc de manière déterminante sur la taille et la morphologie des particules.

L'influence de la nature du solvant est plus difficile à cerner, car elle intervient à différentes étapes du processus :

- complexation et solubilisation des alcoolates,
- interaction avec les molécules d'eau,
- complexation et solubilisation des espèces intermédiaires et par conséquent
- influence sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation.

L'effet de la température sur le milieu réactionnel se traduit par une augmentation des processus de diffusion, facilitant la gélification par intervention de réactions de polycondensation. La température peut modifier la nature des précurseurs dans le cas du mélange d'alcoolates. Il peut évoluer vers la formation d'un alcoolate mixte.

Le contrôle de certaines étapes de réactions est souvent réalisé de façon purement empirique. L'ajout d'additifs est ainsi un moyen d'optimiser les performances des matériaux :

- catalyseurs acides (HCl, HNO₃, acide acétique, acide oxalique...) favorisant l'hydrolyse (4),
- catalyseurs basiques (NH₄OH, EDTA, ...) favorisant la formation de monolithes (4).
- stabilisants d'alcoolates (acétylacétone...)
- agents de contrôle de séchage (ou DCCA)(formamide, trioxane...)
(5).

2) ETUDE REALISEE EN VUE DE L'OBTENTION DE CERAMIQUES DENSES DE

LiTaO₃

L'importance du travail à réaliser nous a amenés à sélectionner certains paramètres. Leur choix est déterminé à partir de leur influence sur les caractéristiques des poudres et par voie de conséquence sur la densification des céramiques. Cette étude n'a pas la prétention d'être exhaustive. Cependant, elle permet de préciser les conditions d'obtention des poudres : leur aptitude au frittage est le test retenu. Une étude préliminaire (cf. Chapitre III, § 2) a permis d'optimiser la température de frittage (1150°C). La morphologie des poudres obtenues selon les procédés mis en oeuvre n'a, à aucun moment, été modifiée par broyage ; leur réactivité est une caractéristique intrinsèque du procédé utilisé pour les préparer.

Les paramètres sélectionnés sont les suivants :

- la nature du précurseur
- le rapport eau/alcoolate
- la dilution
- les effets des solvants
- les traitements hydrothermaux.

Les conditions opératoires utilisées dans chacune des expériences sont les suivantes :

- synthèse de LiOEt dans un solvant, à partir de BuLi
- LiOEt est isolé puis redissous dans le solvant
- addition de Ta(OEt)₅, préalablement dissous dans le solvant
- agitation
- hydrolyse avec une solution d'eau dans l'éthanol
- gélification durant 12 heures environ
- évaporation du solvant sur une étuve
- traitement thermique jusqu'à 600°C (cf. Chapitre III, § 2-2)
- mise en forme
- frittage 1 h à 1150°C.

2-1) Influence de la quantité d'eau

Plusieurs expériences sont réalisées ; les conditions opératoires et les résultats sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III

Compacités des céramiques avant et après frittage, en fonction du rapport $h = \text{eau/alcoolate}$.

$h = \text{eau/alcoolate}$	1	2	3	4	5	6
Concentration en alcoolate (mole/l)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Compacité en cru (%)	50	50	48	50	46	47
Compacité après frittage (%)	65	82	89	87	86	63

Les rapports h utilisés ici favorisent les réactions de polycondensation et notamment l'obtention d'un réseau polymérique tridimensionnel, puisque h est inférieur ou égal à 6 (stoechiométrie). La figure 1 montre l'évolution de la taille des grains en fonction de la quantité d'eau. Ces résultats sont obtenus à partir de mesures de sédimentation (cf. Chapitre II, § 2), ils sont plus représentatifs de la taille des agglomérats que de celle des par-

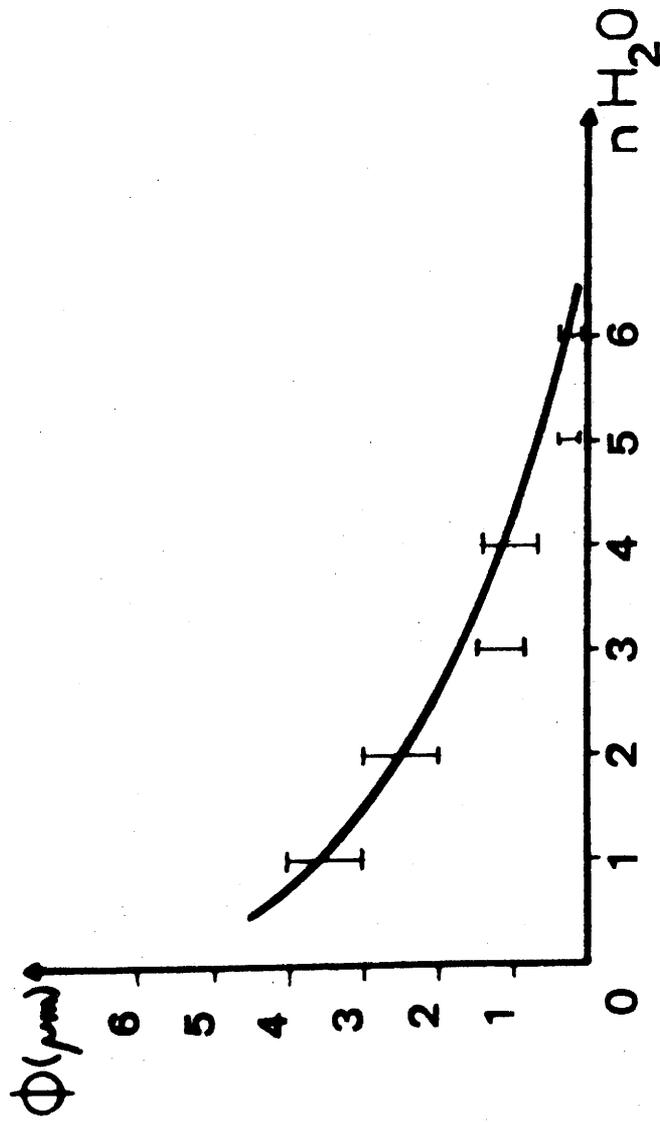


FIG. 1 - Evolution de la taille des grains en fonction de la quantité d'eau.

ticules élémentaires. Il apparaît cependant une évolution nette : la taille des grains (ou des agglomérats) diminue quand la quantité d'eau augmente. Quand h est égal à 5 ou 6, une diminution de la compacité en cru traduit un taux de porosité intra-agglomérats important. Ceci est en accord avec la formation de petites particules (qui s'agglomèrent) en raison des fortes quantités d'eau, reflétant aussi la prépondérance des réactions d'hydrolyse sur les réactions de condensation. La réactivité de ces deux poudres lors du frittage s'avère, en fait, très différente. Quand $h = 6$, un frittage préférentiel s'effectue d'abord à l'intérieur des agglomérats (Fig. 2-f). La diffusion de matière ne suffit pas à combler les porosités intergranulaires : elle conduit à la formation de "cous" entre les grains. Ce frittage est analogue à celui qui peut être observé pour des poudres contenant de gros grains : quand $h = 1$, la faible quantité d'eau utilisée dans cette expérience favorise la formation de gros grains par intervention préférentielle des réactions de polycondensation. Ce résultat est en accord avec une compacité en cru plus élevée, liée à des réseaux de polymères enchevêtrés. En effet, elle résulte de l'aptitude des polymères à se compacter. La faible valeur de la compacité après frittage montre que cette poudre contient encore de gros grains (Fig. 2-a). Dans un tel cas, les processus de diffusion de matière ne permettent pas de combler la porosité intergranulaire (6). Pour des rapports eau/alcoolate intermédiaires, le frittage provoque un grossissement des grains. Leur croissance est favorisée aux dépens de la migration des

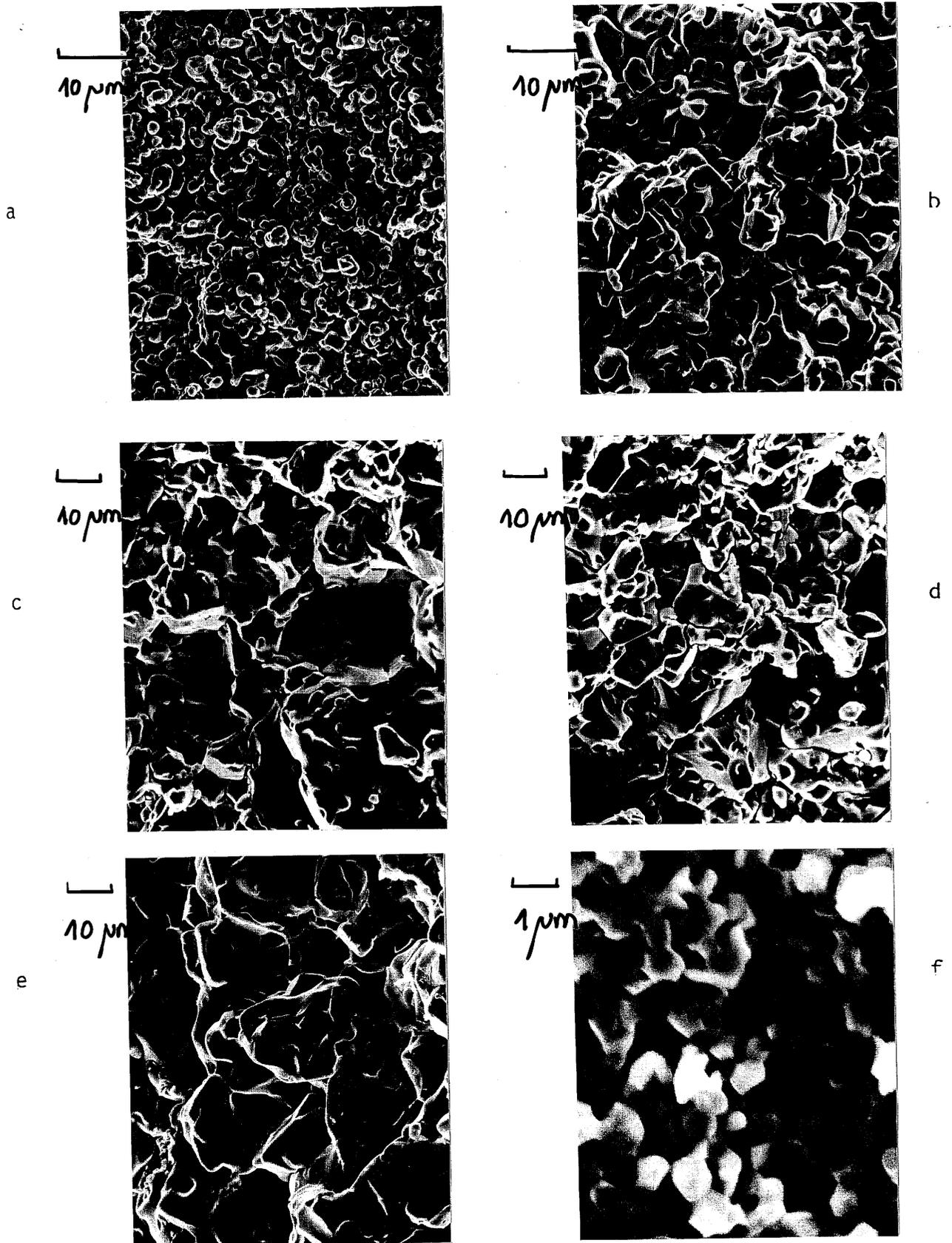


FIG. 2 - Micrographies des céramiques obtenues pour différentes

valeurs de h :

2-a $h = 1$

2-b $h = 2$

2-c $h = 3$

2-d $h = 4$

2-e $h = 5$

2-f $h = 6$

pores de l'intérieur vers l'extérieur des grains. Les céramiques présentent ainsi une forte porosité fermée, comme pour $h = 2, 3, 4$ et 5 (Fig. 2-b, c, d et e).

2-2) Influence de la concentration en alcoolate

Un rapport eau/alcoolate égal à 3 est choisi ; il correspond à la compacité maximale obtenue au cours de l'étude précédente (cf. § 2-1). Les valeurs de compacité des céramiques avant et après frittage sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Compacités des céramiques avant et après frittage, en fonction de la concentration en alcoolate.

Concentration (mole.l ⁻¹)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,55	0,6	0,9
Compacité en cru (%)	40	43	43	48	48	48	52	48
Compacité après frittage (%)	48	51	46	80	89	87	89	89

Une plus grande dilution entraîne une diminution des compacités en cru après frittage. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un seuil critique de dilution entre 0,3 et 0,4 mole.l⁻¹. La prépondérance des phénomènes de polycondensation pour de fortes concentrations (cf. Chapitre V, § 1) est responsable des variations de compacité en cru observées. Dans ces conditions, il se forme de plus grosses particules polymériques qui se compactent correctement, et conduisent à un bon frittage (Fig. 3-f). La forte dilution, en revanche, favorise la formation de très petites particules, donnant naissance à des agglomérats très poreux. Le frittage s'effectue ainsi préférentiellement dans les agglomérats (Fig. 3-a et b). Pour des concentrations intermédiaires ($c = 0,4$ et $0,5$ mole.l⁻¹), la croissance des grains l'emporte sur la migration des pores (Fig. 3(c), (d) et (e)). Ceci se traduit par une forte porosité résiduelle interne. La diffusion des pores vers l'extérieur des grains est, dans ce cas, probablement gênée par une différence de tension superficielle. Elle provient vraisemblablement de la présence d'une phase différente, existant à l'état de traces à la surface des grains. Une limite supérieure de compacité semble être atteinte pour de fortes concentrations ($c = 0,9$ mole.l⁻¹). Peu de variations sont détectées pour des concentrations comprises entre 0,6 et 0,9 mole.l⁻¹.

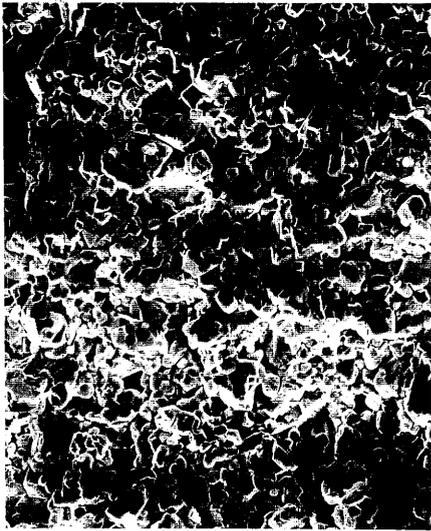
a



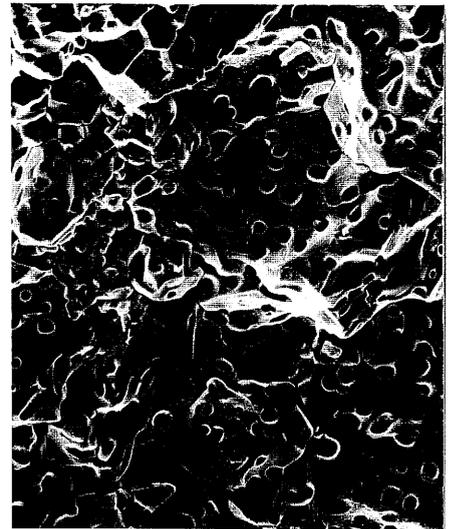
b



c



d



e



f

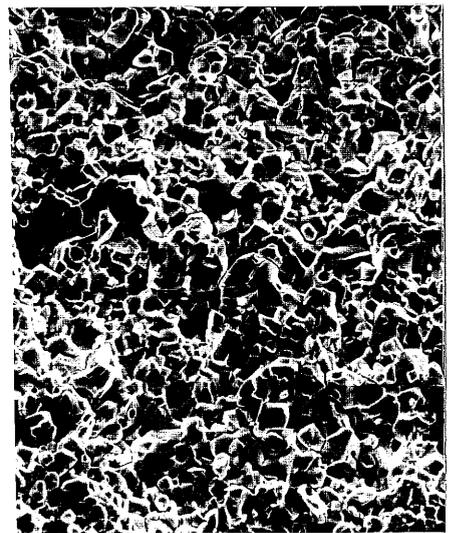


FIG. 3 - Micrographies des céramiques obtenues pour différentes

valeurs de la concentration :

3-a $c = 0,1 \text{ mole.l}^{-1}$

3-d $c = 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$

3-b $c = 0,2 \text{ mole.l}^{-1}$

3-e $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$

3-c $c = 0,3 \text{ mole.l}^{-1}$

3-f $c = 0,6 \text{ mole.l}^{-1}$

2-3) Influence simultanée de la dilution et de la quantité d'eau

L'utilisation d'une forte dilution ($c = 0,16 \text{ mole.l}^{-1}$) et d'un rapport eau/alcoolate élevé ($h = 18$) conduit à une céramique ayant une faible compacité en cru (33 %) ainsi qu'une faible compacité après frittage (65 %). Ces résultats sont en accord avec la prépondérance des phénomènes d'hydrolyse, favorisés par ces conditions opératoires. L'utilisation de solutions très concentrées ($c = 1,3 \text{ mole.l}^{-1}$) et de quantités d'eau très faibles ($h = 0,7$) conduit en revanche à des poudres à grains gros et sphériques (2 à 3 μm). Les figures 4 et 5 montrent les différences existant entre ces deux types de poudre.

2-4) Effet de solvant

Plusieurs solvants sont utilisés. L'eau n'étant pas soluble dans certains d'entre eux, il est nécessaire de conserver une certaine quantité d'alcool (EtOH ou iPrOH) afin de la dissoudre totalement dans le milieu réactionnel, sans provoquer de précipitation. Les rapports molaires eau/alcool (0,1) et eau/alcoolate ($h = 3$) et la concentration en alcoolate ($0,5 \text{ mole.l}^{-1}$) sont maintenus constants afin de réaliser l'hydrolyse. Trois types d'influence sont étudiés, l'éthanol servant de solvant de référence :

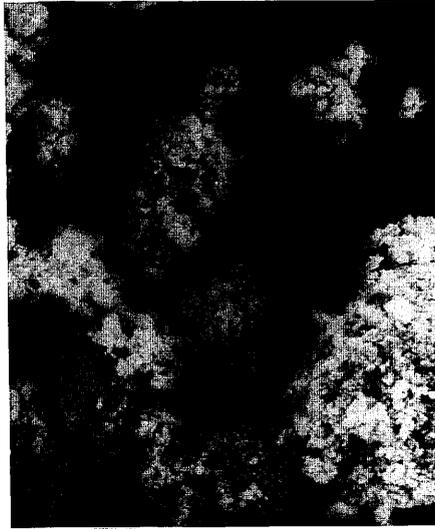


FIG. 4 - Grains de LiTaO_3 obtenus pour $h = 18$ et $c = 0,16 \text{ mole.l}^{-1}$

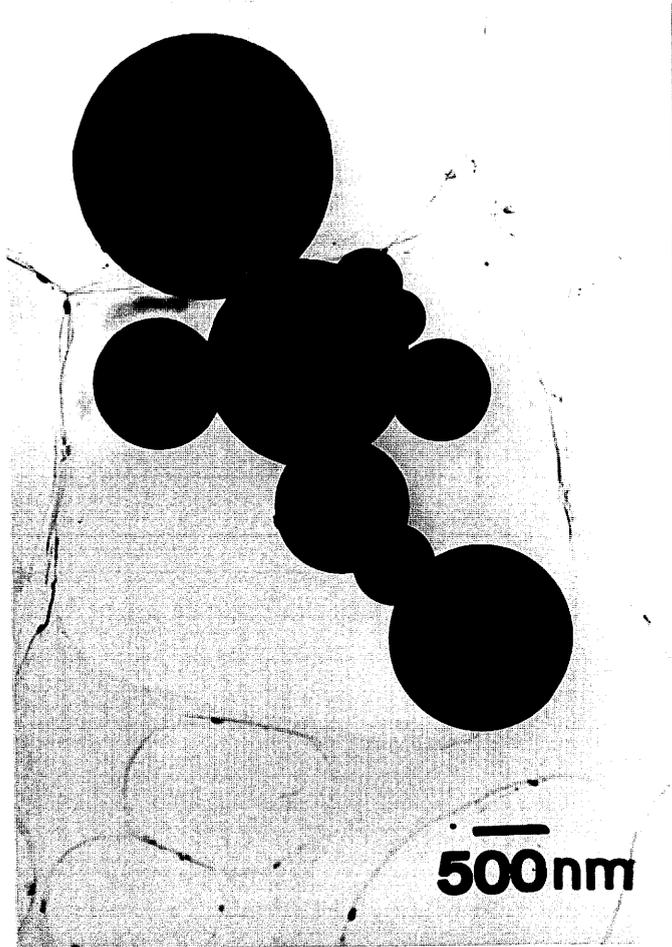


FIG. 5 - Grains de LiTaO_3 obtenus pour $h = 0,7$ et $c = 1,3 \text{ mole.l}^{-1}$

- la nature du groupe R de l'alcool, grâce à l'utilisation de iPrOH
- la polarité du solvant en utilisant l'hexane
- la basicité du solvant, en utilisant le T.H.F.

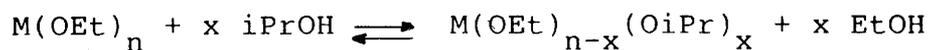
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.

TABLEAU V

Compacités des céramiques avant et après frittage, en fonction du solvant utilisé.

SOLVANT	EtOH	iPrOH	hexane/EtOH	hexane/iPrOH	THF
Compacité en cru (%)	51	52	49	47	47
Compacité après frittage (%)	82	80	87	87	90

Le remplacement de l'éthanol par l'isopropanol doit induire des réactions de trans-alcoylation :



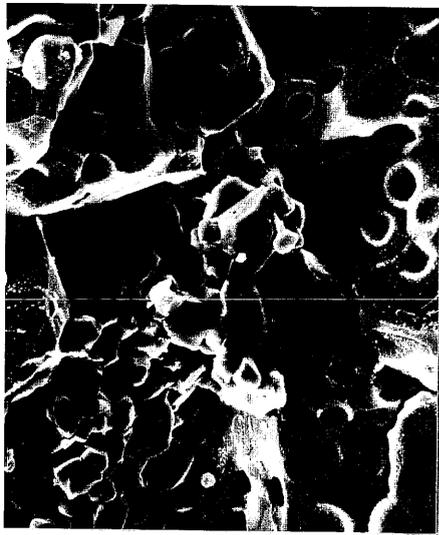
Cet effet modifie la nature et la réactivité du précurseur. Cependant, les échanges sont équilibrés, rendant le milieu sensiblement hétérogène. L'augmentation de la taille du groupe alcoyle tend à défavoriser les réactions de polycondensation au détriment des réactions d'hydrolyse (cf. Chap. V, § 1). Les valeurs identiques des compacités en cru et après frittage et la similitude des microstructures des céramiques montrent que ces réactions d'échange n'interviennent pas ou pratiquement pas (Fig. 6a et b). Les résultats obtenus en utilisant des mélanges hexane/EtOH et hexane/iPrOH sont en accord avec les conclusions précédentes : mêmes valeurs pour les compacités en cru et après frittage (Fig. 6c-d).

Le remplacement de l'éthanol par l'hexane ou le THF induit des modifications :

- dans l'état d'association et de solvation du double alcoolate
- dans l'accessibilité des sites réactifs aux molécules d'eau
- et dans les vitesses relatives d'hydrolyse et de polycondensation.

Le double alcoolate dans l'hexane est polyassocié comme le révèle la forte viscosité de sa solution. Cette polyassociation diffère de celle qui existe dans l'éthanol (utilisé comme solvant). Une étude par spectrométrie de masse de la solution du double alcoolate dans le THF montre également des fragments correspondant à $\text{LiTa}(\text{OEt})_5^+$, $\text{Li}_3\text{Ta}(\text{OEt})_7^+$, mais aussi à $\text{Li}_2\text{Ta}(\text{OEt})_6^+$.

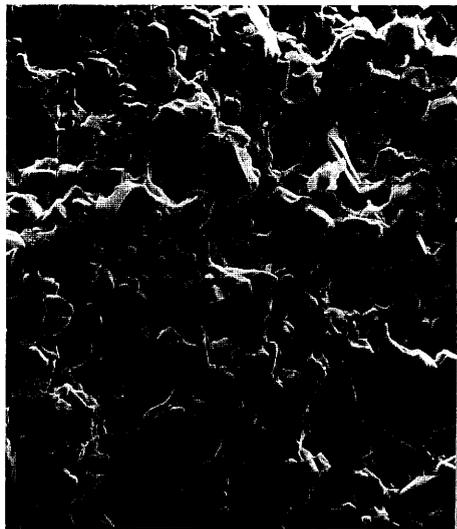
a



b



c



d



e

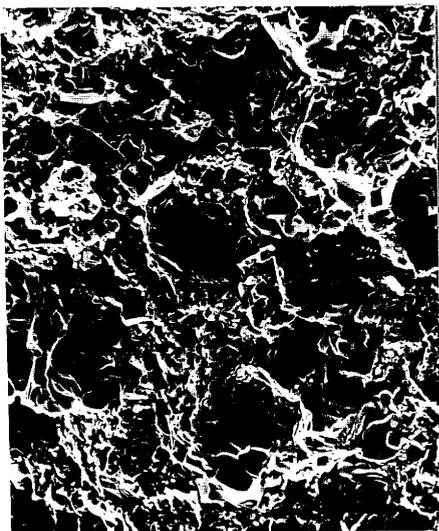


FIG. 6 - Micrographies des céramiques obtenues en utilisant divers solvants

6-a : EtOH

6-d : hexane/iPrOH

6-b : iPrOH

6-e : THF

6-c : hexane/EtOH.

Le pic relatif à ce dernier fragment est d'ailleurs le pic de base du spectre. Le THF modifie donc l'état d'association du double alcoolate, et semble privilégier la formation d'une structure dimère.

Dans l'éthanol, comme dans le THF, outre la polyassociation du précurseur, intervient un phénomène de solvataion. Le caractère basique du THF peut diminuer la polyassociation du double alcoolate avec lui-même.

Deux facteurs peuvent influencer les réactions d'hydrolyse :

- l'accessibilité de l'eau aux sites réactionnels : elle diminue de l'éthanol vers l'hexane. La diffusion de ce réactif est limitée par les facteurs d'insolubilité (dans l'hexane) ou de solvataion (dans THF) (Fig. 7a).
- la réactivité de l'eau : elle décroît du THF vers l'hexane. Le THF modifie la réactivité de l'eau d'abord par désagrégation des molécules puis par solvataion du proton de l'eau monomère (Fig. 7-b) : ainsi l'acidité du milieu diminue (7). Le caractère acide du proton de l'éthanol doit également catalyser l'hydrolyse. Cependant, la polyassociation du précurseur dans l'éthanol (cf. Chapitre IV) conduit vraisemblablement à un abaissement de la réactivité de l'eau.

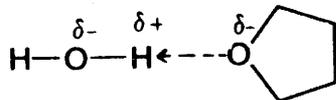
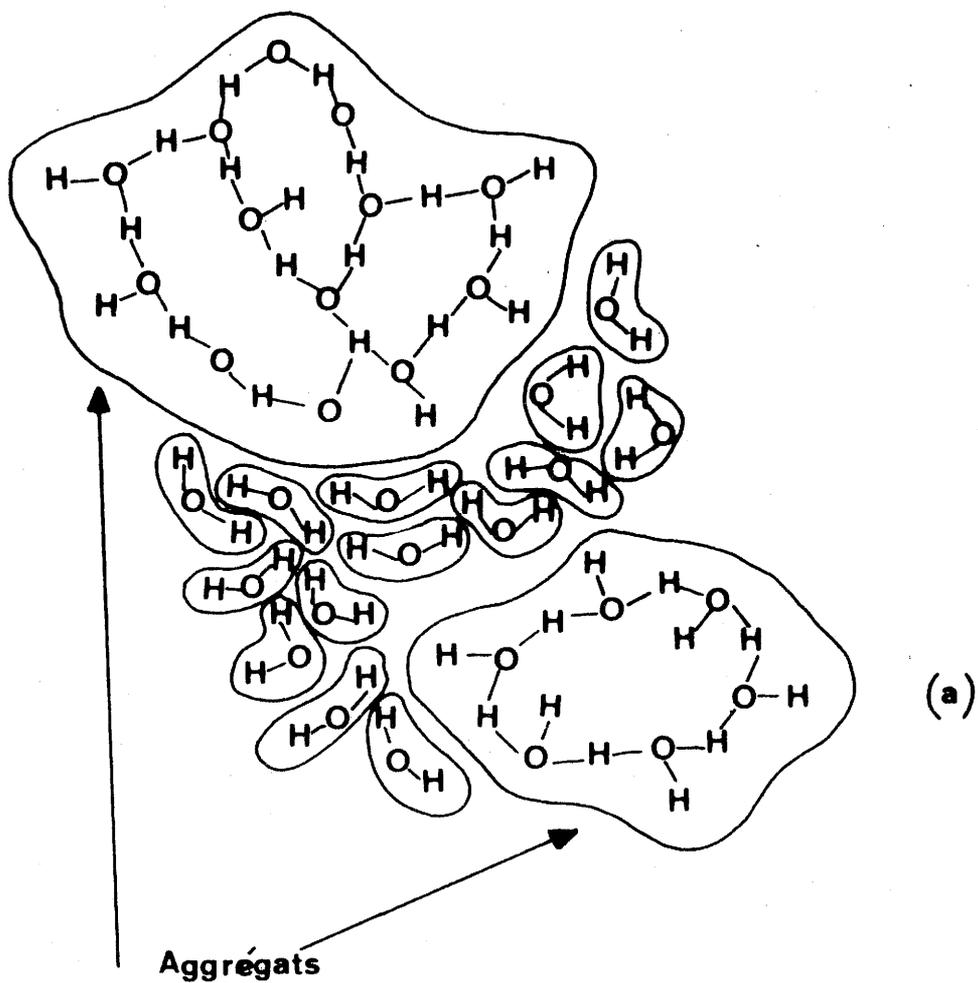


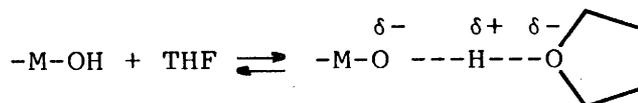
FIG. 7 - Effet de THF :

a : solvation de l'eau

b : dissociation des molécules d'eau.

La polycondensation est favorisée :

- par une forte polyassociation du précurseur du fait du rapprochement des molécules. Ce facteur prédomine dans l'hexane.
- par une association des groupes hydroxyles de l'entité hydrolysée avec le THF :



Dans le cas de l'éthanol, l'existence de l'équilibre suivant défavorise la polycondensation :



L'ensemble de ces observations permet de classer les 3 solvants éthanol, THF et hexane en fonction de l'importance de leur rôle dans les étapes du processus réactionnel :

ETAPES	INFLUENCE DECROISSANTE DES SOLVANTS		
Degré d'association du précurseur	{ Hexane EtOH		THF
Accessibilité au précurseur	EtOH	THF	Hexane
Réactivité avec H ₂ O	THF	EtOH	Hexane
Polycondensation	THF	Hexane	EtOH

L'étape du processus réactionnel, qui se révèle prépondérante par l'importance qu'elle prend dans la réaction de gélification, est la polycondensation. Le tableau précédent montre que le solvant le plus favorable pour cette étape est le THF. Les résultats expérimentaux révèlent que les céramiques obtenues diffèrent par leur compacité après frittage, et leur microstructure. En effet, celles-ci sont améliorées quand le précurseur est préparé dans le THF, et quand la gélification est réalisée dans ce solvant. La céramique obtenue présente une microstructure très hétérogène formée de gros et de petits grains. Une porosité fermée apparaît à la surface des gros grains (Fig. 6-e). Le THF semble produire des grains à réactivité différente. Ce résultat peut être dû à des groupements OH résiduels à la surface de certains grains.

Dans l'hexane, la polyassociation du précurseur favorise la polycondensation et conduit probablement à la formation d'un réseau de chaînes polymériques. Comme nous l'avons vu précédemment (cf Chap. V, § 2-2), une telle structure conduit à un meilleur frittage : les micrographies des céramiques préparées dans l'hexane révèlent un taux de porosité (ouverte ou fermée) moins important que celui des céramiques préparées dans l'éthanol (Fig. 6-a, b, c et d).

En conclusion, les valeurs des compacités des céramiques reflètent bien le caractère favorable du THF et de l'hexane pour la préparation de poudres par la méthode sol-gel. L'augmentation de la compacité après frittage de l'éthanol vers THF est en accord avec la capacité du solvant à favoriser la polycondensation.

2-5) Effet lié à l'utilisation de LiH

LiOEt est obtenu selon le procédé suivant :



Ce procédé présente théoriquement l'avantage d'éviter d'avoir à isoler LiOEt, comme cela se fait lors de l'utilisation de BuLi (cf. Chap. II, § 2). L'étude précédente sur l'effet de solvant (cf. §2-3) a été réalisée en utilisant ce réactif comme source de lithium. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI. Ils confirment les effets de solvants décelés précédemment avec BuLi. Cependant, les faibles valeurs de compacité des céramiques ne doivent pas être imputées à la procédure utilisée, mais plutôt aux impuretés que contient le réactif LiH (pureté 95 %) (8).

TABLEAU VI

Compacité des céramiques en cru et après frittage en fonction du solvant, pour un procédé faisant intervenir LiH.

Solvant	EtOH	iPrOH	hexane/EtOH	hexane/iPrOH	THF
Compacité en cru (%)	55	48	50	51	52
Compacité après frittage (%)	55	50	65	58	59

2-6) Influence de l'ordre d'addition des réactifs

Les vitesses des réactions d'hydrolyse et de polycondensation varient de façon significative d'un alcoolate à l'autre. Ainsi, l'ordre d'addition des réactifs constitue-t-il un paramètre important dans la méthode sol-gel. Il influe sur la structure du polymère et sur son homogénéité. La formation de polymères solubles nécessite certaines conditions, notamment pour les réactions d'hydrolyse (cf. Chap. V, § 2-1). Par exemple, l'addition rapide, et en une seule fois, de l'eau nécessaire à une hydrolyse complète de tous les groupements alcoxyles présents entraîne généralement une précipitation.

Les liaisons M-OR sont d'autant plus vite hydrolysées que le métal est plus électropositif (cf. Chap. V, § 1). Cependant un alcoolate associé s'hydrolyse plus lentement. Ainsi dans le cas de la préparation de LiTaO_3 , une préhydrolyse de LiOEt (beaucoup plus polyassocié que $\text{Ta}(\text{OEt})_5$) semblerait ainsi nécessaire ; elle a donc été envisagée.

TABLEAU VII

Conditions opératoires de l'expérience comparative mettant en évidence le rôle de la préhydrolyse de LiOEt .

MANIPULATIONS	h	CONCENTRATION (mole.l ⁻¹)	COMPACITE	
			en cru	après frittage
LiOEt préhydrolysé avec une mole d'eau addition de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ hydrolyse lente	6	0,2	43	69
Pas de préhydrolyse de LiOEt mélange des deux alcoolates hydrolyse totale lente	6	0,2	42	67

Ces résultats montrent que la compacité de la céramique n'est pas affectée par la préhydrolyse de LiOEt . La vitesse de polycondensation ne semble pas non plus modifiée par le changement de nature de la liaison Li-O-R ($\text{R} = \text{H}$ ou $\text{R} = \text{Et}$).

Les conditions expérimentales données au tableau suivant conduisent à une céramique présentant les compacités suivantes :

avant frittage 50 %

après frittage 61 %

LiOEt préhydrolysé avec 1 mole d'eau		
addition de Ta(OEt) ₅	h = 6	concentration
évolution pendant 3 jours, puis hydrolyse lente avec 5 moles d'eau		0,2 mole.l ⁻¹

Ainsi, les polycondensations produites pendant 3 jours d'attente ne semblent pas affecter de façon notable la structure du gel, puisque aucune évolution nette n'apparaît sur la compacité.

2-6) Traitements hydrothermaux

* Traitements réalisés à pression atmosphérique

Le xerogel est placé en suspension dans un solvant à l'intérieur d'un ballon. Un réfrigérant, placé au-dessus du ballon, permet de réaliser le reflux. Après le traitement, la solution est centrifugée et la poudre est lavée plusieurs fois avec de l'eau ou avec de l'isopropanol.

*** Traitements réalisés en autoclave**

Le xerogel, en suspension dans un solvant, est placé dans un autoclave. La température et le volume de l'autoclave ainsi que le volume de la solution imposent la pression à l'intérieur de l'autoclave. Après traitement, la solution est centrifugée et la poudre est lavée plusieurs fois.

Les premiers travaux importants réalisés dans le domaine de la synthèse et de la cristallogénèse, dans des conditions hydrothermales, ont été entrepris par Hirano (9, 10, 11). Il a montré que les traitements hydrothermaux peuvent améliorer les caractéristiques des poudres préparées par d'autres méthodes de synthèse. Ainsi Riman a réussi à désagglomérer et cristalliser des poudres de SrTiO_3 préparées par la méthode sol-gel (12). La synthèse hydrothermale de LiTaO_3 a déjà été réalisée par Knob et Laudise à partir de LiOH et Ta_2O_5 (13).

Dans notre travail, l'état d'agglomération des poudres de LiTaO_3 , obtenues par la méthode sol-gel, constitue un obstacle à une bonne densification des céramiques (cf. Chap. V, § 2-1 et 2-2). Une tentative de modification de cet état a été entreprise grâce à l'utilisation de traitements hydrothermaux, à pression atmosphérique ou sous forte pression en autoclave. Les divers solvants et les temps de reflux utilisés pour les traitements réalisés à pression atmosphérique sont reportés dans le tableau VIII. Une expérience comparative, dont les conditions opératoires

TABLEAU VIII

Solvants et temps de reflux utilisés pour les traitements hydrothermaux.

Poudre	Solvant utilisé pour la préparation du gel	Solvant de reflux	temps (h)
R	EtOH	pas de traitement	---
A	EtOH	H ₂ O	7.30
G	BuOH	13 % H ₂ O dans BuOH	25.30
B	Hexane	25 % H ₂ O dans EtOH	27.40
C	Hexane	H ₂ O	7.30
D	THF (EtOH) pour l'hydrolyse)	25 % H ₂ O dans EtOH/THF	24.00
E	THF/EtOH	25 % H ₂ O dans EtOH/THF	23.00
F	MeCN/EtOH	25 % H ₂ O dans EtOH/MeCN	23.00

sont présentées dans le tableau IX, permet d'évaluer la potentialité des traitements hydrothermaux en autoclave. Un même xérogel est divisé en 3 parties : l'une est séchée de manière classique jusqu'à 600°C (cf. Chap. III, § 2) ; la deuxième subit un reflux dans un solvant ; la troisième est traitée en autoclave.

Les poudres sont observées par microscopie électronique à balayage avant et après traitements. Les figures 8, 9 et 10 montrent qu'il est possible de diminuer l'état d'agglomération des poudres par reflux dans l'eau, le THF ou l'hexane. Cependant, lorsque le solvant est un alcool (éthanol ou butanol), l'agglomération demeure et, parfois, même s'aggrave (Fig. 11). Les effets de solvants ont été décrits au Chapitre V, § 2-5. Les interactions solvant-poudre se retrouvent également ici et confirment que l'hexane et le THF ont un effet positif sur la désagglomération, probablement en permettant de poursuivre et terminer les réactions de polycondensation. Les traitements en autoclave permettent de mieux contrôler la forme des particules (Fig. 12). Quand la poudre est préparée dans l'hexane, il est possible d'obtenir des particules sphériques désagglomérées (Fig. 13).

En revanche, la figure 14 montre que les traitements de reflux ne permettent pas de cristalliser les poudres, même après 24 heures de reflux. Les poudres B, D et G présentent des spectres de diffraction X similaires à ceux du verre. Après traitement thermique à 400°C, les poudres R, A, B, D, E et F contiennent encore des résidus organiques. La figure 14 montre

TABLEAU IX

Conditions opératoires des expériences comparatives réalisées à pression atmosphérique et sous pression.

Xerogel	Solvant	Traitement du Xerogel
H	Ethanol	traitement thermique, 600°C, 3 heures reflux, 100 heures, 25% H ₂ O dans EtOH autoclave, H ₂ O, 500 psi, 2 heures autoclave, H ₂ O, 400 psi, 24 heures
J	Hexane/EtOH	traitement thermique, 600°C, 3 heures reflux, 100 heures, 25 % H ₂ O dans hexane/EtOH autoclave, H ₂ O, 900 psi, 20 heures

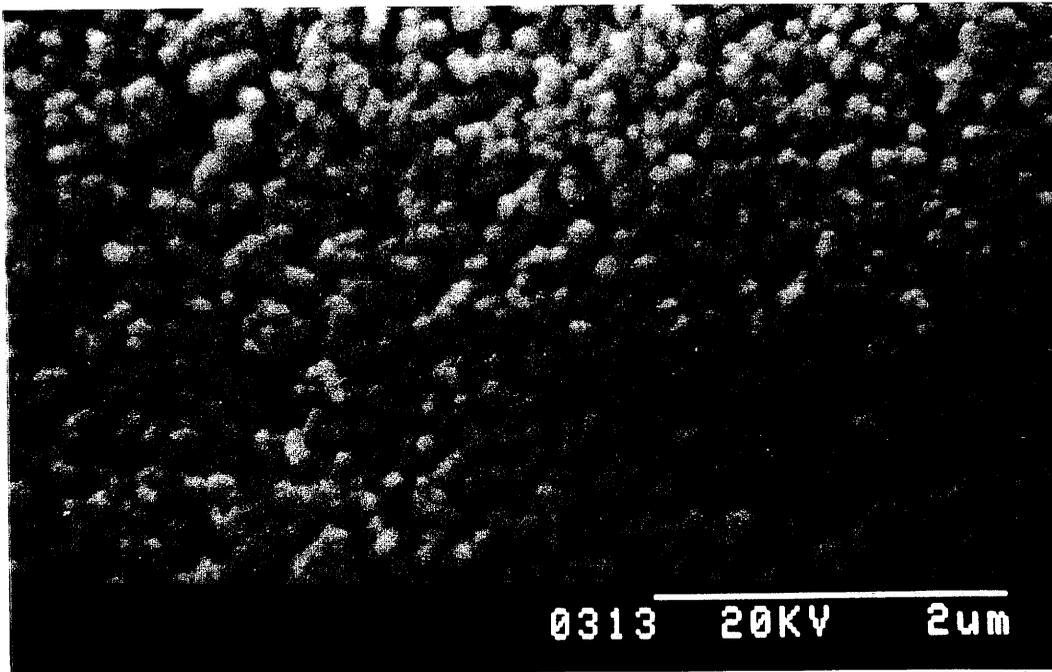
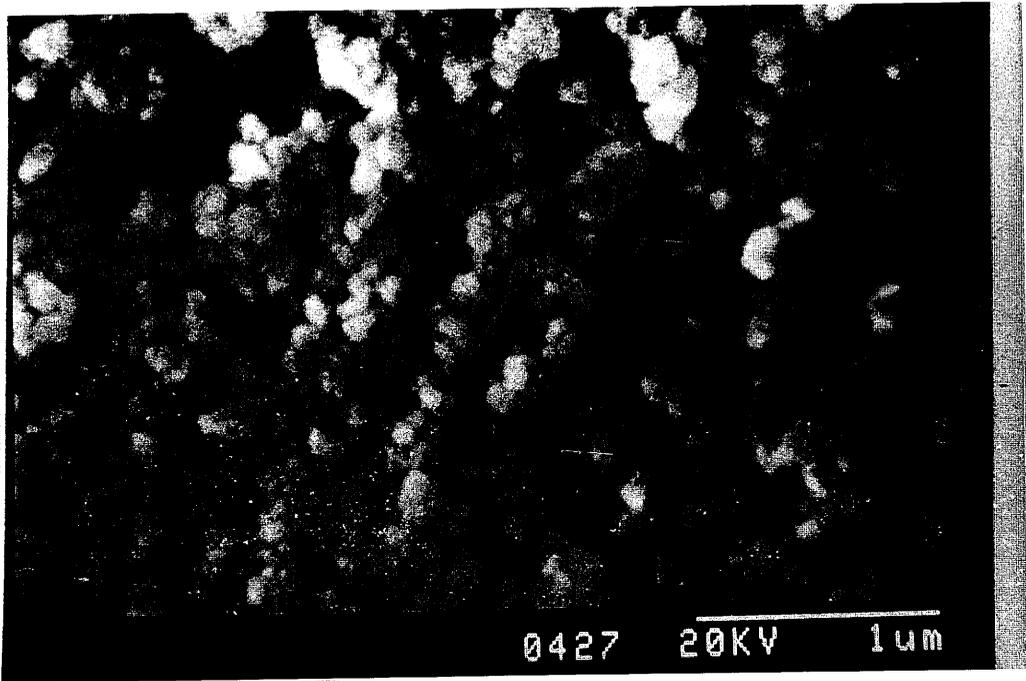


FIG. 8 - Poudre A :

a = avant traitement

b = après 7 h 30 de traitement hydrothermal dans l'eau.

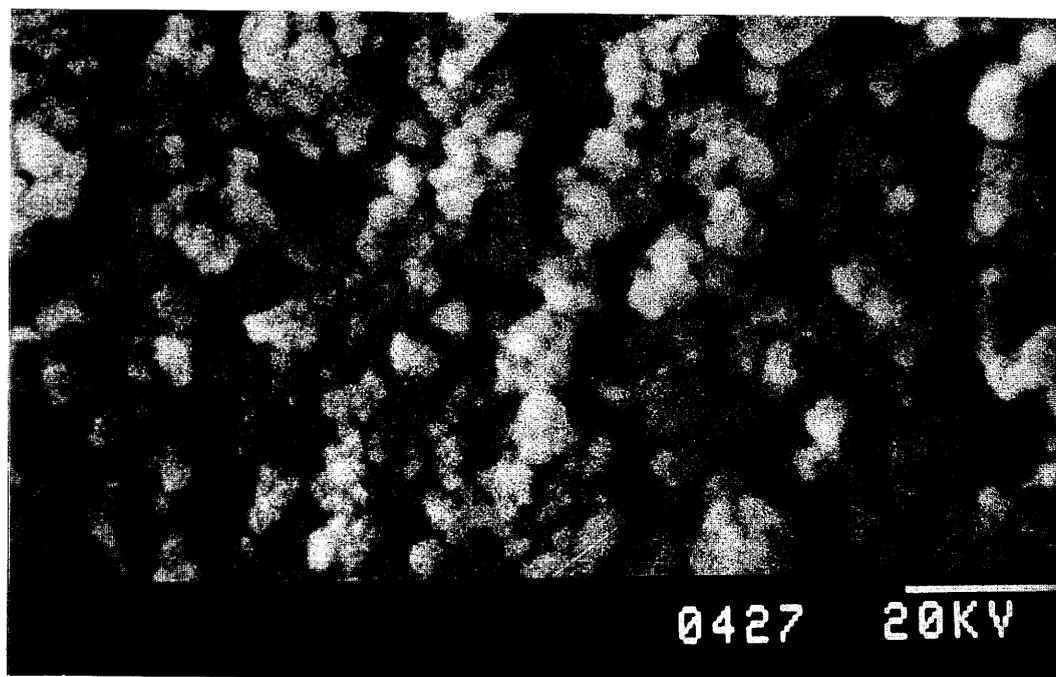
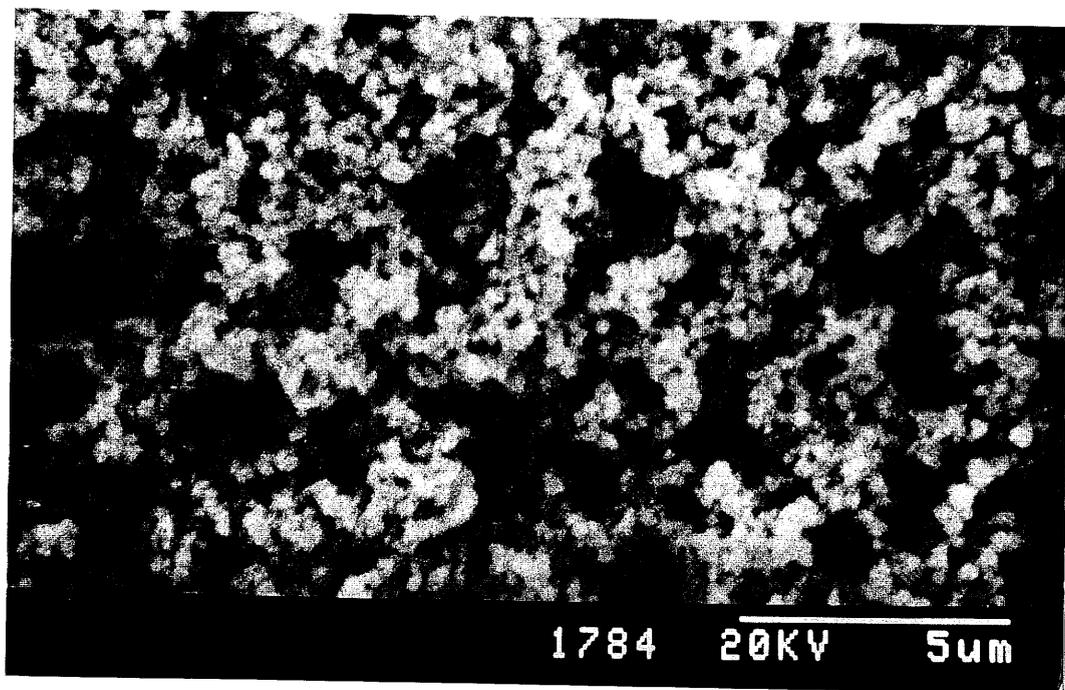


FIG. 9 - Poudre C :

a = avant traitement

b = après 24 h de traitement hydrothermal dans l'eau.

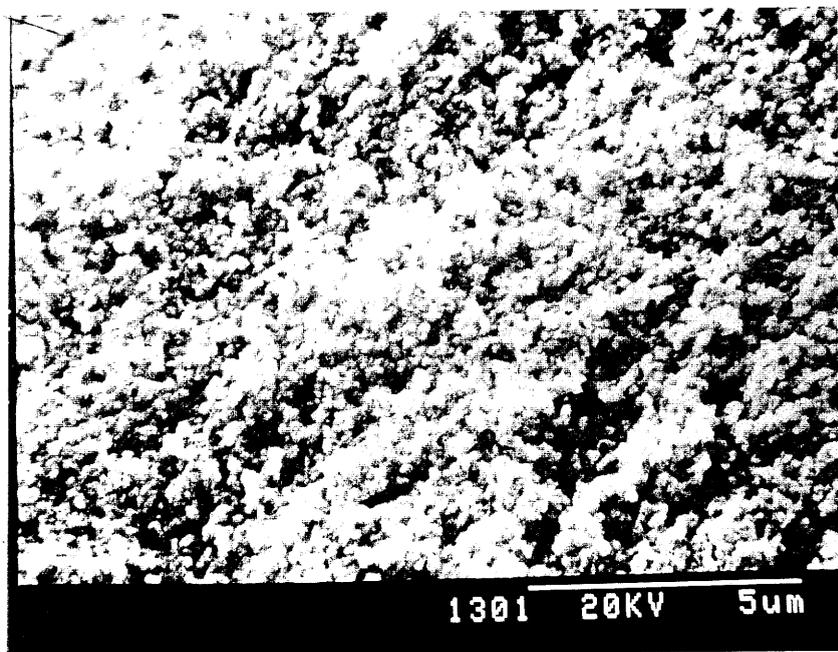


FIG. 10 - Poudre D : après traitement hydrothermal
(25 % en masse d'eau dans THF/EtOH).



FIG. 11 - Poudre G :

a = avant traitement

b = après traitement hydrothermal

(13 % en masse d'eau dans BuOH).

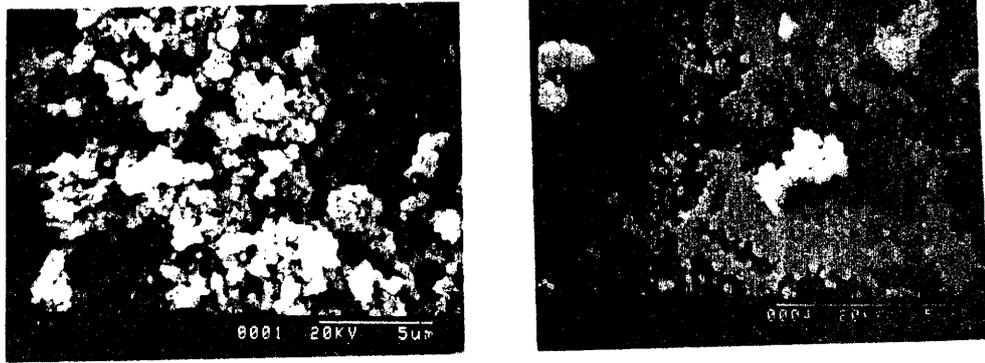


FIG. 12 - Poudre H :

a = avant traitement en autoclave

b = après traitement en autoclave à 500 psi pendant 24 h

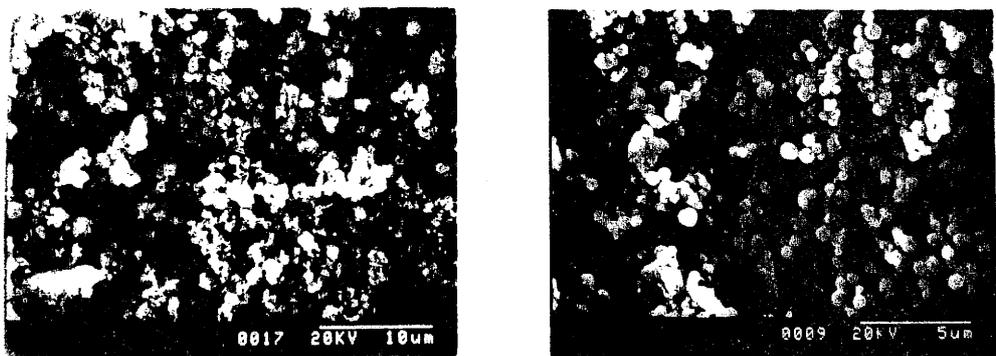


FIG. 13 - Poudre J :

a = avant traitement en autoclave

b = après traitement en autoclave à 900 psi pendant 20 h

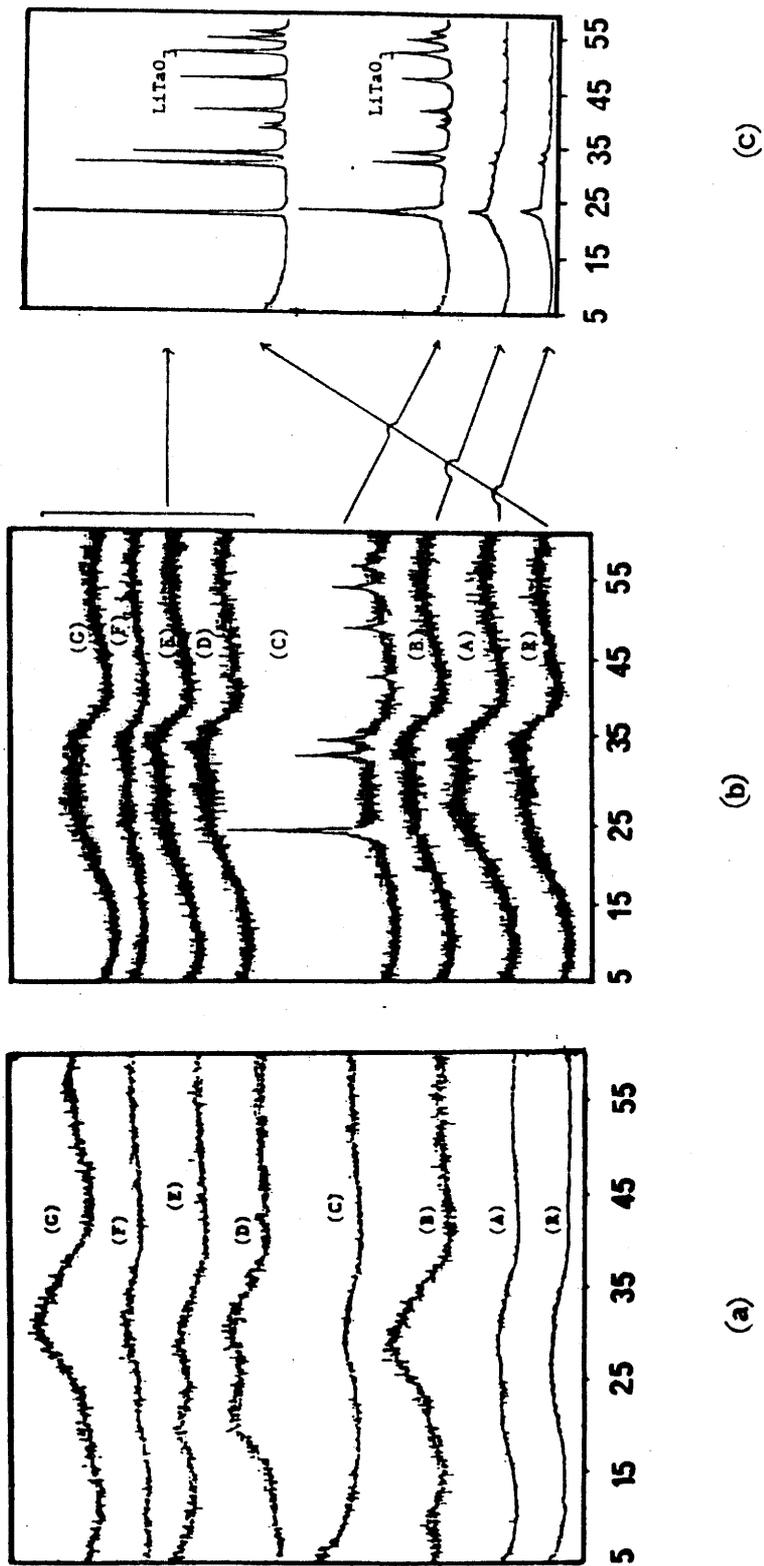


FIG. 14 - Spectres de diffraction X des poudres ayant subi les traitements hydrothermaux de reflux

(a) : après traitement

(b) après traitement thermique à 400°C

(c) après traitement thermique à 1000°C.

qu'elles ne sont pas cristallisées. Une analyse thermogravimétrique montre qu'à 400°C, elles perdent encore du poids (Fig. 15). Bien que les poudres C et G soient toutes deux blanches après traitement thermique à 400°C, seule la poudre C, préparée dans l'hexane, est cristallisée.

Les traitements en autoclave conduisent à des poudres dont l'état de cristallisation est variable. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 16. Après 2 h à 500 psi, la poudre préparée dans l'éthanol commence à cristalliser. Un traitement de 24 h à 400 psi semble améliorer la cristallisation : augmentation de l'intensité des raies les plus importantes de LiTaO_3 . La poudre préparée dans l'hexane ne cristallise pas dans les conditions opératoires choisies pour le traitement en autoclave.

Les traitements hydrothermaux permettent ainsi de diminuer l'agglomération des poudres de LiTaO_3 préparées par la méthode sol-gel. La morphologie des particules peut être modifiée, mais la cristallisation n'est pas complètement obtenue par traitement en autoclave. Il apparaît, encore une fois, que l'hexane est un solvant de choix. Il permet de réduire la température de cristallisation (400°C) et le traitement en autoclave conduit à des particules desagglomérées et sphériques.

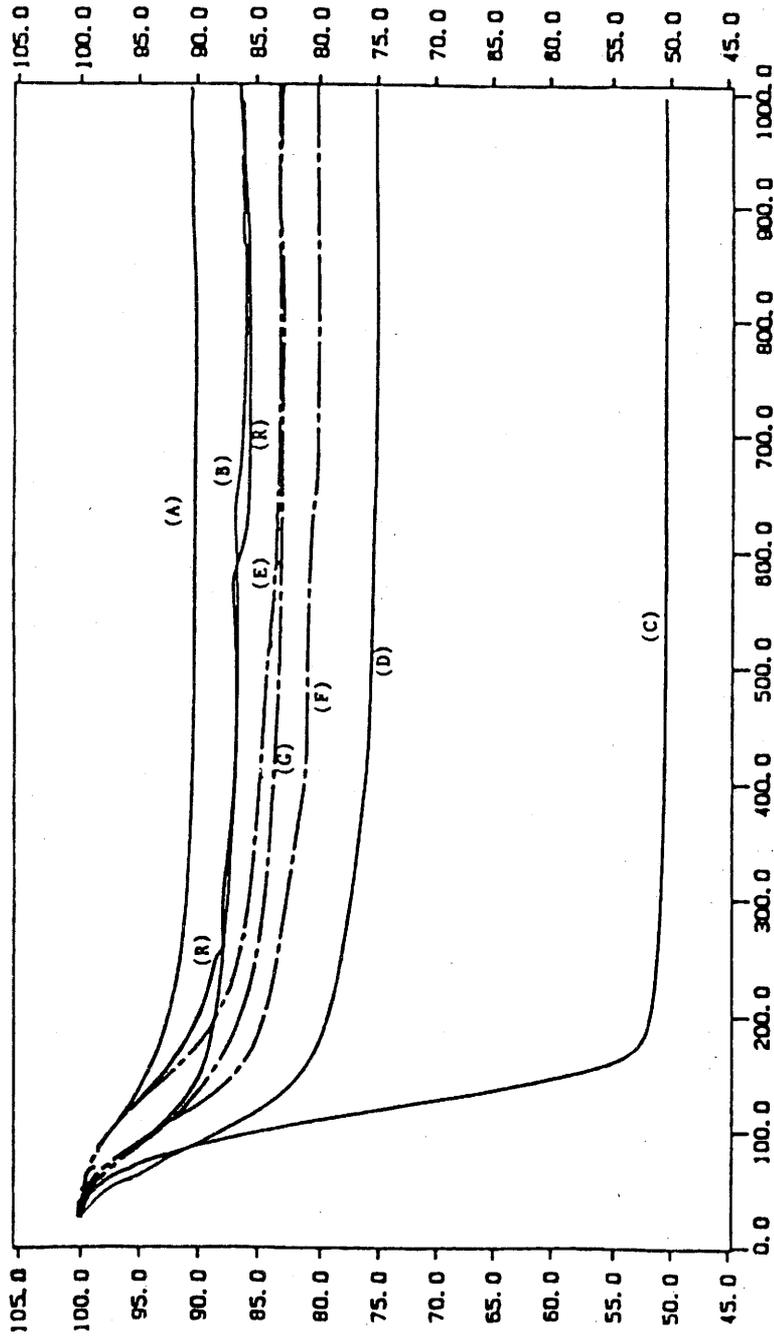


FIG. 15 - Analyses thermogravimétriques des poudres après reflux

(A) : reflux dans l'eau

(B) : reflux dans 25 % d'eau dans l'éthanol

(C) : reflux dans l'eau (poudre préparée dans l'hexane)

(D) : reflux dans 25 % d'eau dans THF/EtOH

(E) : reflux dans 12 % d'eau dans THF/EtOH

(F) : reflux dans 25 % d'eau dans MeCN/EtOH

(G) : reflux dans 25 % d'eau dans BuOH

(R) : pas de traitement hydrothermal.

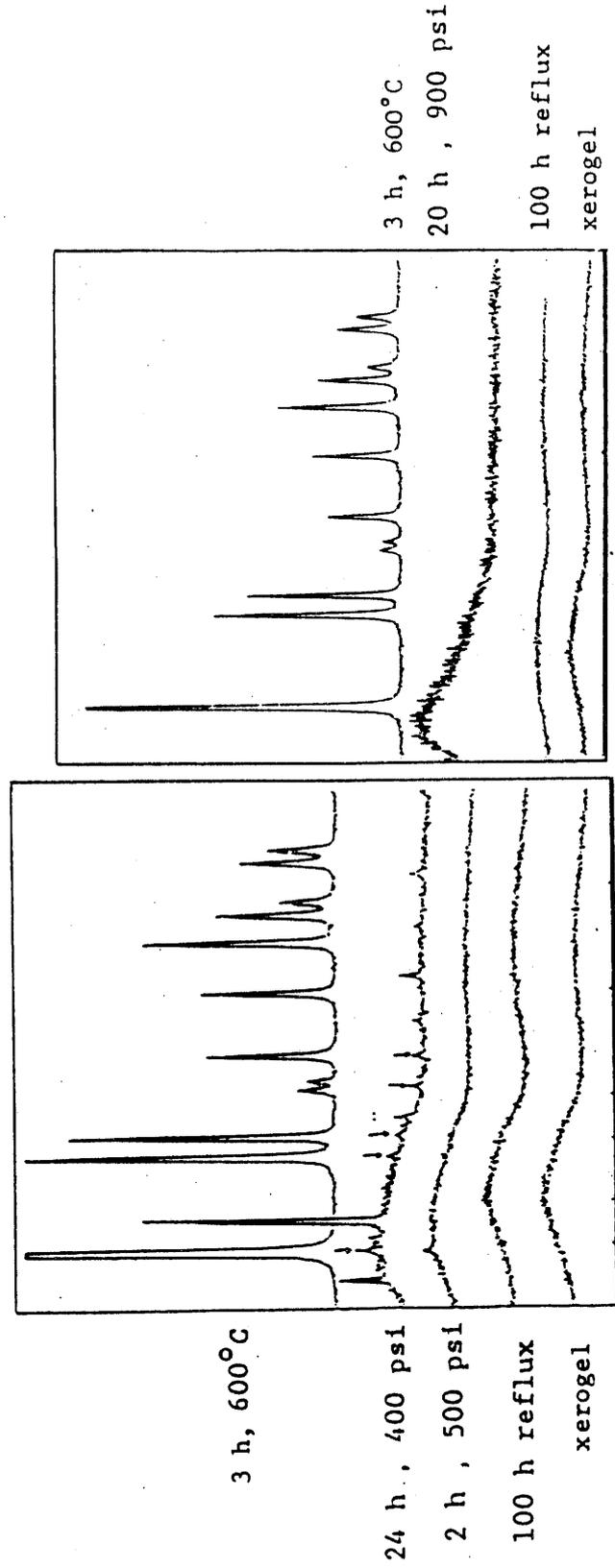


FIG. 16 - Spectres de diffraction X des poudres traitées en auto-clave.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 1 - B.E. YOLDAS, J. Non-Crist. Solid, 63, 145 (1984).
- 2 - B.E. YOLDAS, J. Mat. Sc., 21, 1080 (1986).
- 3 - B.E. YOLDAS, J. Mat. Sc., 21, 1087 (1986).
- 4 - E.J.A. POPE, J.D. MACKENZIE, J. of Non-Crist. Solid, 87, 185 (1986).
- 5 - G.W. SCHERER, J. of Non-Crist. Solid, 87, 199 (1986).
- 6 - J.W. HALLORAN, Ultrastructure processing of ceramics, ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, 32, 404.
- 7 - R. CORRIU, rapport d'activité du GRECO Sol-Gel, Bombannes, 1 (1987).
- 8 - P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale, II, 45 (1966).
- 9 - S.I. HIRANO, M.G.M.U. ISMAIL et S. SOMYIA, J. Am. Ceram. Soc., 59, 277 (1976).
- 10 - S.I. HIRANO, Ceram. Bull., 66, 1342 (1987).
- 11 - S.I. HIRANO, S. SOMYIA, 12th Symposium on Basic Ceramics Proc. 33 (1974).
- 12 - R. RIMAN, Ph.D. Thesis, MIT, USA (1986).
- 13 - K. KNOB et R.A. LAUDISE, J. Cryst. Growth,

Chapitre VI

MESURES DIELECTRIQUES

1) RAPPELS SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES
DE LiTaO₃

Des cristaux de LiTaO₃ ont été antérieurement synthétisés par la méthode de Czochralski (1). La température élevée du bain fondu (environ 1700°C), lors du tirage, provoque un départ important de Li₂O par volatilisation. L'addition de gros excès d'oxyde de lithium, avant fusion, est donc nécessaire. La figure 1 montre la variation de la température de Curie ferroélectrique des cristaux avec la composition du mélange avant fusion (1) : T_c décroît lorsque la quantité de Li₂O diminue.

Une étude avait été également réalisée sur des céramiques de stoechiométrie variable (2). Ces céramiques, faiblement densifiées, avaient été frittées à 1200°C (température relativement basse, choisie pour limiter le départ de Li₂O) pendant des temps très longs (θ > 1 semaine) : la courbe reportée sur la figure 1 donne l'évolution de T_c des céramiques avec la stoechiométrie. Ici encore, T_c diminue lorsque la quantité de Li₂O est plus faible. Cette courbe constitue un moyen expérimental de relier directement une grandeur physique à la stoechiométrie : T_c diminue avec l'augmentation du nombre de lacunes cationiques (46 % ≤ Li₂O (mole) < 50 %) ; une très légère élévation de T_c est observée dans le domaine restreint correspondant à un excès cationique (50 % < Li₂O (mole) ≤ 50,5 %).

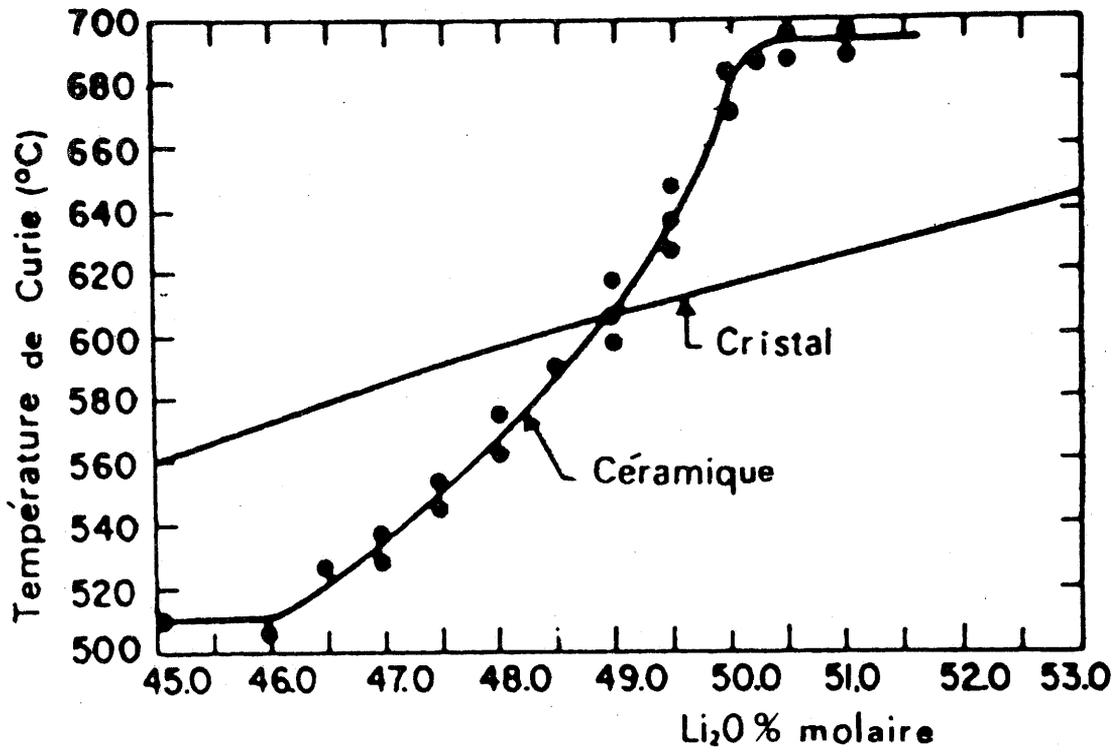


FIG. 1 - Variation de la température de Curie en fonction de la stoechiométrie du matériau (2).

Les valeurs de permittivité n'étaient pas mentionnées par les auteurs antérieurs. En effet elles n'étaient absolument pas représentatives de la phase solide présente, en raison de la grande porosité des céramiques.

Par ailleurs, les cristaux de type LiTaO_3 possèdent à température ambiante un coefficient pyroélectrique élevé $p = 0,018 \mu\text{C.cm}^{-2}\text{K}^{-1}$. La forme aigüe du pic de ϵ'_r à T_c ne conduit qu'à une augmentation très faible de ϵ'_r entre 20 et 300°C. En revanche, le maximum de courant pyroélectrique au voisinage de T_c est large, une variation subsistant à 20°C ; cette propriété est d'ailleurs à l'origine de l'intérêt de LiTaO_3 en pyroélectricité. L'utilisation d'un tel matériau pour la détection infrarouge est subordonnée à la valeur du facteur de mérite pyroélectrique M :

$$M = \frac{P}{\epsilon'_r \cdot C_p \cdot d}$$

(C_p : chaleur spécifique, d = densité).

L'évolution de T_c avec la non stoechiométrie entraîne ainsi une variation de M. En effet, plus T_c sera proche de la température ambiante, plus p et ϵ'_r seront élevés. Cependant comme nous l'avons vu précédemment, ces effets entraîneront une élévation plus importante de p que de ϵ'_r . En conclusion, la chute de T_c provoque une augmentation de M, de ce fait les matériaux les plus lacunaires semblent ici les plus attractifs.

2) MESURES DIELECTRIQUES

Les mesures diélectriques sont effectuées de 20 à 800°C selon la méthode décrite au Chapitre II § 3-6. Les échantillons sont positionnés dans la cellule de mesure, un pompage sous vide dynamique est effectué préalablement à 20°C : les valeurs de ϵ'_r et de $\text{tg } \delta$ diminuent brutalement pour se stabiliser après environ 30 minutes de pompage. La chute importante de $\text{tg } \delta$, de l'ordre de 90 %, vraisemblablement responsable de la diminution de ϵ'_r , de l'ordre de 50 %, est due au départ d'eau adsorbée dans les pores de l'échantillon.

Après introduction d'hélium sec dans la cellule, une élévation de la température est réalisée à une vitesse voisine de 2 deg.min⁻¹. Dans tous les cas, un maximum de ϵ'_r apparaît à des températures comprises entre 300 et 450°C. Un second pic est ensuite mis en évidence à plus haute température entre 550 et 720°C, selon l'échantillon. Un refroidissement montre de nouveau l'existence du pic de plus haute température, signe d'une transition réversible ; au contraire aucun accident n'est retrouvé à des températures comprises entre 300 et 500°C. La figure 2 montre la variation thermique de ϵ'_r pour une céramique obtenue à partir d'une poudre pour laquelle $h = 3$, $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$, le solvant étant l'éthanol.

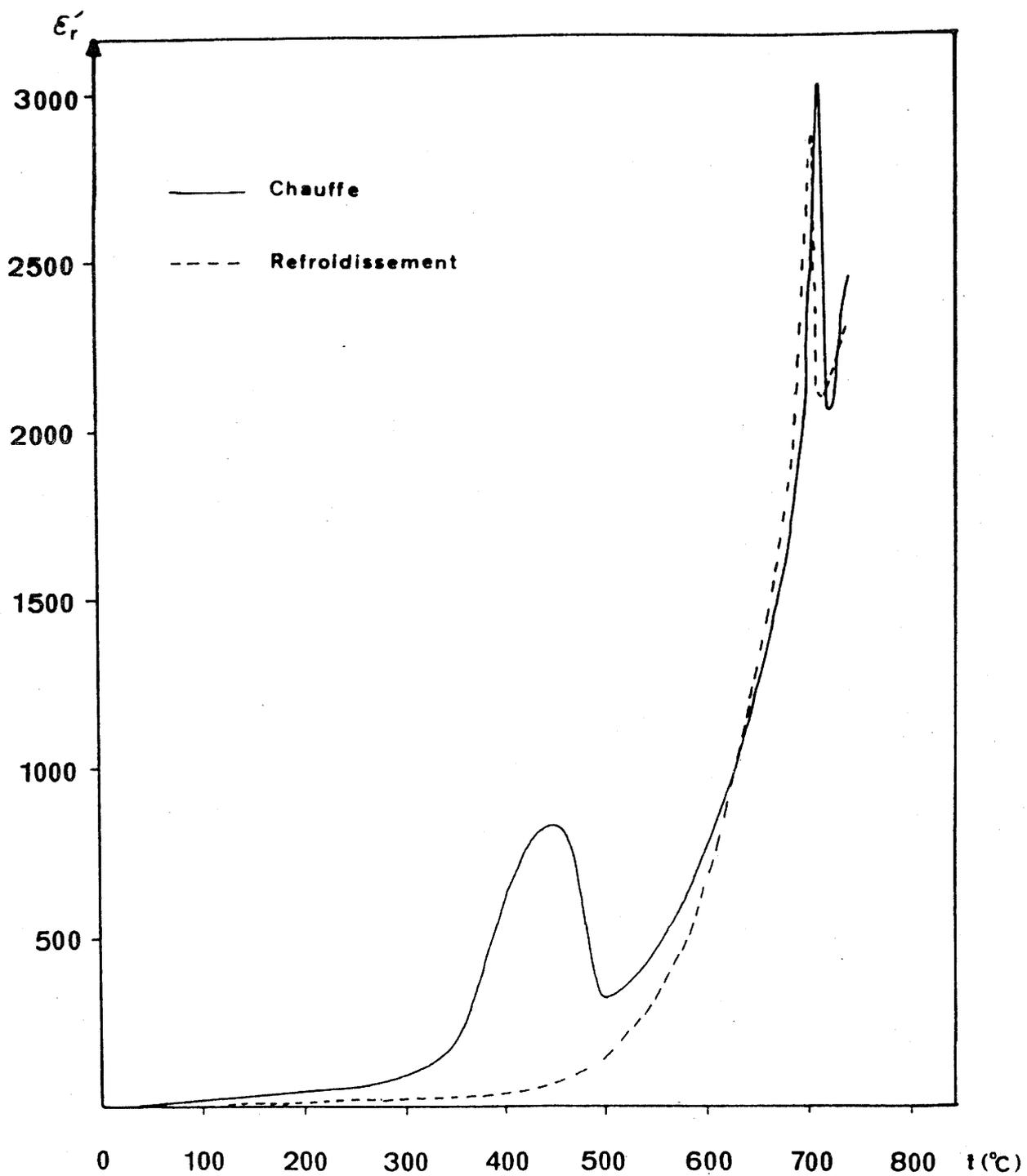


FIG. 2 - Variation thermique de ϵ'_r pour une céramique obtenue à partir d'une poudre pour laquelle $h = 3$ et $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$, le solvant étant l'éthanol.

Le premier maximum ne correspond donc pas à une transition. D'ailleurs, une nouvelle chauffe effectuée sans remettre l'échantillon au contact de l'air humide, montre que cette anomalie n'est ni réversible, ni reproductible. En revanche, une exposition de la céramique pendant plusieurs heures à l'air humide, permet de retrouver, d'une part, la diminution sous vide de ϵ'_r et de $\text{tg } \delta$ à 20°C, et d'autre part, le maximum observé à une température voisine de 400°C (Fig. 2). Cette dernière anomalie provient donc du départ soit de vapeurs d'eau, soit de groupements OH fixés lors du contact de la pastille avec l'air humide. Une microcalorimétrie effectuée sur le même type d'échantillon révèle également une anomalie thermique à une température voisine de 400°C.

Le second maximum, associé à un minimum de $\text{tg } \delta$ correspond à la transition ferroélectrique-paraélectrique. L'évolution de la température de Curie, d'un échantillon à l'autre, entre 550 et 720°C, pourrait être liée, comme nous l'avons vu précédemment à un problème de non stoechiométrie.

Il est très délicat d'établir des règles strictes reliant la température de Curie aux divers paramètres d'élaboration des poudres : le rapport eau/alcoolate (h), la concentration en alcoolate (c), les solvants. En effet, ces divers paramètres ne sont pas indépendants. Toutefois, grâce au nombre important d'échantillons préparés et caractérisés, il est possible d'annoncer les résultats suivants :

- Lorsque la concentration est forte, l'éthanol étant le solvant, il apparaît deux types de comportements selon les quantités d'eau utilisées :

* $1 \leq h \leq 3$, la valeur de T_c est très proche de celle de LiTaO_3 stoechiométrique ($T_c = 685 \pm 10^\circ\text{C}$)

* $4 \leq h \leq 6$, T_c est nettement plus faible : elle varie entre 520 et 580°C .

D'après les résultats obtenus précédemment (cf. Chap. IV), l'utilisation de grandes quantités d'eau tend à favoriser les réactions d'hydrolyse. Ce résultat se traduit par la formation préférentielle d'entités hydroxylées et en particulier de faibles quantités de LiOH .

Cette légère hétérogénéité dans le milieu sera d'autant plus importante que les réactions d'hydrolyse seront rapides. Ainsi, quand $4 \leq h \leq 6$, T_c est probablement rendue plus faible en raison de la volatilisation de Li_2O , pendant le frittage.

- Pour une valeur de $h = 3$, l'éthanol étant toujours le solvant, la température de Curie varie avec la concentration : pour des valeurs inférieures à $c = 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$, la valeur de T_c est comprise entre 610 et 655°C . Elle augmente ensuite, pour se stabiliser à $T_c = 705 \pm 10^\circ\text{C}$ pour $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$.

Comme nous l'avons vu également dans le Chapitre V § 1, l'utilisation de fortes dilutions tend à éloigner les molécules les unes des autres, défavorisant la polycondensation. Ici encore,

c'est probablement la volatilité de Li_2O , liée à une moins bonne homogénéité dans le milieu, qui est responsable de la chute de T_c quand $c < 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$.

- Le changement de solvant n'a que peu d'influence sur la valeur de T_c . Pour des valeurs de $h = 3$ et $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$ par exemple, T_c reste relativement voisine de T_c (LiTaO_3), quel que soit le solvant utilisé.

En ce qui concerne les valeurs de permittivité, celles-ci sont directement reliées à la microstructure des céramiques : ϵ'_r augmente naturellement avec la compacité. A titre d'exemple, la courbe 3 montre les variations de ϵ'_r et de C en fonction de h (rapport eau/alcoolate) pour des céramiques provenant de poudres pour lesquelles $c = 0,9 \text{ mole.l}^{-1}$, l'éthanol étant le solvant.

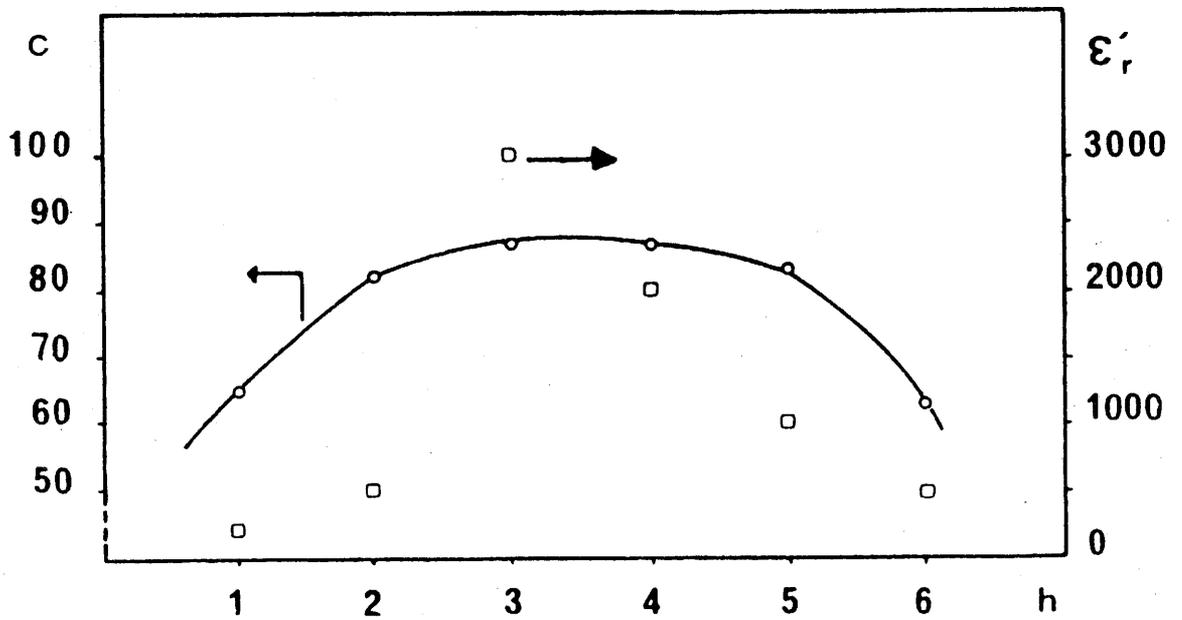


FIG. 3 - Evolution de ϵ'_r et de C en fonction du rapport h (eau/alcoolate).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- 1 - A. BALLMAN, H.J. LEVINSTEIN, D.C. CAPIO et H. BROWN,
J. Amer. Ceram. Soc., 50, 657 (1967).
- 2 - R.L. BARNS et J.R. CARRUTHERS, J. Appl. Cryst., 3, 395 (1970).

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était la mise au point de la préparation de poudre de LiNbO_3 et de LiTaO_3 par utilisation de la méthode sol-gel, en vue de l'élaboration de céramiques denses. Cet objectif a été atteint.

Dans des essais exploratoires, des céramiques de composition proche de LiNbO_3 et LiTaO_3 , ont été densifiées à des températures respectives de 1075 et 1150°C. Une étude dilatométrique a montré que des céramiques de compacité voisine ne peuvent être obtenus à partir de poudres élaborées par réaction à l'état solide, même en utilisant des températures de frittage plus élevées, mettant ainsi en évidence tout l'intérêt de la voie sol-gel.

Pour optimiser les propriétés de ces matériaux, la synthèse du précurseur alcoolate dans le cas de LiTaO_3 a été améliorée. Sa structure et son degré d'association ont été déterminés.

L'influence de divers paramètres sur la nature et le traitement du précurseur et les propriétés des céramiques finales a été établie. Le rôle de la structure du précurseur et de son mode d'élaboration, de la nature du solvant, du rapport eau/alcoolate et de la concentration en précurseur sur le processus

de gélification, la compacité et la microstructure des céramiques a été clairement établi. Les conditions qui favorisent les réactions de polycondensation au détriment de l'hydrolyse -c'est-à-dire solvant THF, concentration en précurseur 0,5 mole litre⁻¹, rapport eau/alcoolate voisin de 3- conduisent aux céramiques les plus denses.

La RMN ⁷Li a été utilisée pour contrôler la stoechiométrie de la poudre obtenue.

Toutes les céramiques obtenues sont ferroélectriques. L'évolution de la permittivité et de la température de Curie en fonction de divers paramètres a été déterminée. En particulier, la température de Curie diminue par rapport à celle de LiTaO₃ pur, lorsque les céramiques possèdent une non-stoechiométrie par création de lacunes cationiques. Cet état peut être provoqué par une certaine hétérogénéité dans le sol, laissant dans le gel des microdomaines riches en Li₂O ; cet oxyde se volatilise ensuite pendant le temps de frittage.

La méthode sol-gel s'avère donc être une technique intéressante pour la fabrication de poudres plus réactives pouvant être frittées à basse température. Il n'en reste pas moins vrai qu'elle présente certains inconvénients. Tout d'abord,

le coût élevé des produits de départ ($\text{Ta}(\text{OEt})_5$ et $\text{Nb}(\text{OEt})_5$), à l'heure actuelle, rend son utilisation peu propice à une application immédiate. Par ailleurs, le grand nombre de paramètres de préparation, dépendants les uns des autres, ne permet pas d'établir des règles générales strictes reliant les propriétés des matériaux à ces divers paramètres.

L'ensemble de ces études a nécessité l'utilisation de méthodes et de techniques variées et nombreuses. Un tel travail n'a pu être mené à bien que grâce à la complémentarité des compétences entre chimistes organiciens et solidistes.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE I

FIG. 1 - Schéma général de la méthode sol-gel.

FIG. 2 - (1) Gels polymériques
(2) Gels colloïdaux.

FIG. 3 - Gélification : (1) par vieillissement
(2) par évaporation du solvant.

FIG. 4 - Etapes de la méthode sol-gel.

FIG. 5 - (a) Empilement hexagonal compact
(b) Projection schématisée de la maille A_2X_3 de type corindon.

FIG. 6 - (a) Structure de type AMX_3 corindon ordonné
(b) Arrangement des cations dans $LiTaO_3$.

FIG. 7 - Déplacement des cations le long de l'axe d'ordre 3 lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique ($R3c \rightarrow R\bar{3}c$).

FIG. 8 - Vue schématique de la structure de $LiTaO_3$.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE II

FIG. 1 - Schéma du montage utilisé pour le prélèvement de BuLi.

FIG. 2 - Schéma du montage utilisé pour la préparation de LiOEt.

FIG. 3 - Schéma du montage utilisé pour la préparation de
Ta(OEt)₅ et de Nb(OEt)₅.

FIG. 4 - Schéma du montage de filtration.

FIG. 5 - Schéma de principe de la méthode sol-gel lorsque le
solvant est EtOH.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE III

FIG. 1 - Courbes de fragmentométrie de LiNbO_3

(a) départ d'eau

(b) départ d'éthanol.

FIG. 2 - A.T.G. du gel de LiNbO_3 .

FIG. 3 - Evolution thermique du spectre X du gel de LiNbO_3 au cours du séchage.

FIG. 4 - Xérogel de LiNbO_3 (M.E.B.).

FIG. 5 - Sphères de LiNbO_3 (M.E.B.).

FIG. 6 - Courbes de dilatométrie

(a) LiNbO_3 obtenu selon le procédé sol-gel

(b) LiNbO_3 obtenu par la voie solide.

FIG. 7 - Microstructure des céramiques de type LiNbO_3 (M.E.B.).

FIG. 8 - Courbes de fragmentométrie de LiTaO_3

(a) départ d'eau

(b) départ d'éthanol.

FIG. 9 - A.T.G. du gel de LiTaO_3 .

FIG. 10 - Evolution thermique du spectre X du gel de LiTaO_3 au cours du séchage.

FIG. 11 - Microstructure du gel de LiTaO_3 (S.T.E.M.).

FIG. 12 - Sphères de LiTaO_3 (M.E.B.).

FIG. 13 - Sphères de LiTaO_3 (S.T.E.M.).

FIG. 14 - Courbes de dilatométrie

(a) LiTaO_3 obtenu selon le procédé sol-gel

(b) LiTaO_3 préparé par voie solide.

FIG. 15 - Microstructure d'une céramique de LiTaO_3 préparée à partir de poudres sol-gel (M.E.B.).

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE IV

FIG. 1 - (1) Spectre IR de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$

(2) Spectre IR de LiOEt

(3) Spectre IR du précurseur (b)

(4) Spectre IR du précurseur (a).

FIG. 2 - (1) Spectre IR du précurseur (e)

(2) Spectre IR du précurseur (d)

(3) Spectre IR du précurseur (c).

FIG. 3 - (1) Spectre RMN ^1H de LiOEt dans le benzène

(2) Spectre RMN ^1H de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ dans le benzène

(3) Spectre RMN ^1H du précurseur (b) dans le benzène à T_1

(4) Spectre RMN ^1H du précurseur (b) dans le benzène à $T_2 > T_1$

(5) Spectre RMN ^1H du précurseur (a) dans le benzène et l'éthanol.

FIG. 4 - Structure de $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$.

FIG. 5 - Spectre RMN ^1H du précurseur (b) à basse température.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE V

FIG. 1 - Evolution de la taille des grains en fonction de la quantité d'eau.

FIG. 2 - Micrographies des céramiques obtenues pour différentes valeurs de h :

2-a + h = 1	2-d + h = 4
2-b + h = 2	2-e + h = 5
2-c + h = 3	2-f + h = 6

FIG. 3 - Micrographies des céramiques obtenues pour différentes valeurs de la concentration :

3-a + c = 0,1 mole.l ⁻¹	3-d + c = 0,4 mole.l ⁻¹
3-b + c = 0,2 mole.l ⁻¹	3-e + c = 0,5 mole.l ⁻¹
3-c + c = 0,3 mole.l ⁻¹	3-f + c = 0,6 mole.l ⁻¹

FIG. 4 - Grains de LiTaO₃ obtenus pour h = 18 et c = 0,16 mole.l⁻¹

FIG. 5 - Grains de LiTaO₃ obtenus pour h = 0,7 et c = 1,3 mole.l⁻¹

FIG. 6 - Micrographies des céramiques obtenues en utilisant divers solvants

6-a : EtOH	6-d : hexane/iPrOH
6-b : iPrOH	6-e : THF
6-c : hexane/EtOH.	

FIG. 7 - Effet de THF :

a : solvatation de l'eau

b : dissociation des molécules d'eau.

FIG. 8 - Poudre A :

a = avant traitement

b = après 7 h 30 de traitement hydrothermal dans l'eau.

FIG. 9 - Poudre C :

a = avant traitement

b = après 24 h de traitement hydrothermal dans l'eau.

FIG. 10 - Poudre D : après traitement hydrothermal

(25 % en masse d'eau dans THF/EtOH).

FIG. 11 - Poudre G :

a = avant traitement

b = après traitement hydrothermal

(13 % en masse d'eau dans BuOH).

FIG. 12 - Poudre H :

a = avant traitement en autoclave

b = après traitement en autoclave à 500 psi pendant 24 h

FIG. 13 - Poudre J :

a = avant traitement en autoclave

b = après traitement en autoclave à 900 psi pendant 20 h

FIG. 14 - Spectres de diffraction X des poudres ayant subi les traitements hydrothermaux de reflux

- (a) après traitement
- (b) après traitement thermique à 400°C
- (c) après traitement thermique à 1000°C.

FIG. 15 - Analyses thermogravimétriques des poudres après reflux

- (A) : reflux dans l'eau
- (B) : reflux dans 25 % d'eau dans l'éthanol
- (C) : reflux dans l'eau (poudre préparée dans l'hexane)
- (D) : reflux dans 25 % d'eau dans THF/EtOH
- (E) : reflux dans 12 % d'eau dans THF/EtOH
- (F) : reflux dans 25 % d'eau dans MeCN/EtOH
- (G) : reflux dans 25 % d'eau dans BuOH
- (R) : pas de traitement hydrothermal.

FIG. 16 - Spectres de diffraction X des poudres traitées en autoclave.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE VI

FIG. 1 - Variation de la température de Curie en fonction de la stoechiométrie du matériau (2).

FIG. 2 - Variation thermique de ϵ'_r pour une céramique obtenue à partir d'une poudre pour laquelle $h = 3$ et $c = 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$, le solvant étant l'éthanol.

FIG. 3 - Evolution de ϵ'_r et de C en fonction du rapport h (eau/alcoolate).

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE I

TABLEAU I Propriétés des diverses classes de symétrie.

TABLEAU II Groupes spatiaux compatibles avec les propriétés ferroélectriques.

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE III

TABLEAU I Coefficients de retrait sur le diamètre et sur l'épaisseur des céramiques de LiNbO_3 .

TABLEAU II Coefficients de retrait sur le diamètre et sur l'épaisseur des céramiques de LiTaO_3 .

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

- TABLEAU I Modes de préparation du double alcoolate.
- TABLEAU II Valeurs des fréquences IR caractéristiques de LiOEt, Ta(OEt)₅ et du précurseur (b) (en cm⁻¹).
- TABLEAU III Fréquences IR des précurseurs (a) et (b) (en cm⁻¹).
- TABLEAU IV Modes de fragmentation observés dans les spectres de masse des précurseurs (a), (b) (c) et (d).
- TABLEAU V Valeurs des déplacements chimiques des spectres RMN ¹H des alcoolates (Fig. 3).
- TABLEAU VI Variation de la largeur de raie et de l'éclatement quadrupolaire des spectres RMN ⁷Li de la figure 13.
- TABLEAU VII Valeur du rapport des hauteurs de raies h/H (h = hauteur des satellites, H = hauteur de la raie centrale) et de l'éclatement quadrupolaire ν_Q des spectres RMN ⁷Li de la figure 14.

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE V

- TABLEAU I Paramètres d'hydrolyse.
- TABLEAU II Influence du groupe OR sur la vitesse d'hydrolyse.
- TABLEAU III Compacités des céramiques avant et après frittage, en fonction du rapport $h = \text{eau/alcoolate}$.
- TABLEAU IV Compacités des céramiques avant et après frittage, en fonction de la concentration en alcoolate.
- TABLEAU V Compacités des céramiques avant et après frittage, selon les divers solvants utilisés.
- TABLEAU VI Compacités avant et après frittage des céramiques obtenues en utilisant LiH et divers solvants.
- TABLEAU VII Conditions opératoires de l'expérience comparative mettant en évidence le rôle de la préhydrolyse de LiOEt.
- TABLEAU VIII Solvants et temps de reflux utilisés pour les traitements hydrothermaux.

TABLEAU IX Conditions opératoires des expériences comparatives réalisées à pression atmosphérique et sous pression.

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université
de BORDEAUX I.