



**HAL**  
open science

**Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth :  
vers des composés de type (A,A') (B)O et (A,A') (B,B')  
O**

Jerome Lelievre

► **To cite this version:**

Jerome Lelievre. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A') (B)O et (A,A') (B,B') O . Matériaux. Université de Limoges, 2017. Français. NNT : 2017LIMO0102 . tel-01729013

**HAL Id: tel-01729013**

**<https://theses.hal.science/tel-01729013v1>**

Submitted on 12 Mar 2018

**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.

**Université de Limoges**

**École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,  
Énergétique et Aéronautique (ED 522)**

**Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par  
**Jérôme Lelièvre**

Le 12 octobre 2017

**Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des  
composés de type  $(A,A')(B)O_3$  et  $(A,A')(BB')O_3$**

Thèse dirigée par Pascal MARCHET

JURY :

Rapporteurs

M. Christian Courtois, Professeur, Université de Valenciennes et du Hainaut-  
Cambrésis, LMCPA, Pôle universitaire de Maubeuge

M. Michael Josse, Maitre de conférences HDR, Université de Bordeaux, ICMCB

Examineurs

Mme Isabelle Monot-Laffez, Professeure, Université François Rabelais de Tours, IUT  
de Blois, Département Mesures Physiques

Mme Martine Lejeune, Professeure, ENSIL-ENSCI, Département CERAM :  
Céramique Industrielle

M. Olivier Masson, Professeur, Université de Limoges, SPCTS

M. Pascal Marchet, Maitre de conférences HDR, Université de Limoges, SPCTS

Invités

M. Fabien Rémondière, Maitre de conférences, Université de Limoges, SPCTS



*A mes parents*



## Remerciements

---

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire des Sciences de Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR 7315) dirigé par le Directeur de Recherche CNRS Thierry Chartier. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire ainsi que le Conseil Régional du Limousin pour son support financier.

J'aimerais également remercier madame Isabelle Monot-Laffez, professeure à l'université François Rabelais de Tours, d'avoir accepté la présidence de mon jury.

Je tiens ensuite à remercier messieurs Christian Courtois, professeur à l'université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, et Michael Josse, maître de conférences HDR à l'université de Bordeaux, d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et de juger ce manuscrit de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à madame Martine Lejeune, professeure à l'ENSIL-ENSCI, et monsieur Olivier Masson, professeur à l'université de Limoges, qui ont accepté de faire partie de mon jury.

Il est temps, je pense, de remercier mon directeur de thèse, monsieur Pascal Marchet, pour avoir encadré ces travaux. Merci d'avoir été aussi disponible pendant ces quatre années de thèse et pour tous les conseils et les discussions que nous avons pu avoir avec cette bonne humeur quotidienne.

Je voudrais ensuite remercier les gens qui ont dû me supporter pendant ces années au laboratoire. Laure et Blandine déjà, pour les nombreuses soirées et pauses café toujours les bienvenues.

Les membres du bureau, Matthieu, même si ça n'a pas été très long qui a quand même chargé mes soirées de LoL, Caroline, et les batailles d'avions (plus ou moins modélisés), Virginie, avec les délires en tout genre (et beaucoup de rires), Benjamin, le jardinier programmeur et Khaoula. Je pourrais aussi citer Vincent qui, avant de venir rapidement prendre ma place, participait aux pauses thé de 16h dans une bonne humeur qui faisait toujours plaisir.

Finalement, je voudrais remercier mes ami(e)s et ma famille qui m'ont soutenus pendant ces années de doctorat.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Sommaire

---

Introduction.....	6
Chapitre I. Généralités.....	8
I.1. Les matériaux à structure pérovskite.....	8
I.2. Les propriétés électriques.....	20
I.3. Conclusions.....	26
Chapitre II. Vers de nouveaux matériaux pérovskites sans plomb.....	27
II.1. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites simples.....	27
II.2. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites complexes.....	43
II.3. Conclusions et compositions envisagées.....	50
Chapitre III. Techniques expérimentales.....	51
III.1. Synthèse et frittage.....	51
III.2. Diffractions des rayons-X et neutrons.....	51
III.3. Mesures d'impédance.....	54
III.4. Mesure d'électrostriction.....	55
Chapitre IV. Substitution du site A : les pérovskites de formule $(A_{1/2}Bi_{1/2})BO_3$ .....	56
IV.1. Les titanates de bismuth et d'alcalins $(A_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ .....	56
IV.2. Les zirconates de bismuth et d'alcalins $(A_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ .....	88
IV.3. Résumé.....	115
Chapitre V. Substitution du site A : les pérovskites $(A_{1/2}Bi_{1/2})(B,B')O_3$ .....	116
V.1. Les magnésioniobates de bismuth et d'alcalins.....	116
V.2. Les zinconiobates de bismuth et d'alcalins.....	154
V.3. Résumé.....	160
Conclusion.....	161
Références bibliographiques.....	164
Annexes.....	182



## Introduction

L'omniprésence de l'électronique au quotidien fait des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques des éléments importants, bien que discret, de nos vies. Ces matériaux sont aussi bien utilisés dans les voitures, où des injecteurs piézoélectriques permettent de réguler la consommation, que dans nos téléphones portables où écran tactile et filtres hyperfréquences font appels aux matériaux piézo et ferroélectriques en passant par les systèmes de stockage numériques, faisant appel à des mémoires ferroélectriques non volatiles (FERAM, EEPROM).

Si le premier matériau utilisé pour ses propriétés ferroélectriques a été le sel de Rochelle, utilisé dans les phonographes, ce sont actuellement les pérovskites à base de plomb, telles que  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) ou  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT), qui sont les plus utilisés. Ces matériaux présentent en effet les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, avec un coût de fabrication limité. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être utilisés dans une large gamme d'applications. Cependant, le plomb est un élément nocif, aussi bien pour l'homme que pour l'environnement. De ce fait, son usage est désormais soumis à des restrictions (Directives européennes RoHS (Restriction of Hazardous Substance, 2002/95/EC et 2005/747/EC), WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive, 2002/96/EC et 2012/19/EU)). Il est, à ce jour, toujours toléré dans les dispositifs électroniques, mais pour combien de temps encore ?

Pour cette raison, les activités de recherches autour des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb se sont accentuées ces dernières années. (Figure 1) Les matériaux actuellement considérés comme susceptibles de remplacer les composés à base de plomb sont les phases d'Aurivillius ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), les niobates d'alcalins ( $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ ), les titanates de bismuth et d'alcalin ( $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ) ainsi que leurs solutions solides ( $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ) [1]–[6]. La plupart de ces composés cristallisent dans une structure pérovskite, comme les matériaux à base de plomb. Les candidats potentiels au remplacement des PZT sont donc peu nombreux et les études récentes se consacrent plus à la mise en œuvre de ces matériaux qu'à la recherche de nouvelles compositions. C'est donc sur cette constatation qu'est basée l'idée de cette thèse : la recherche de nouveaux composés sans plomb à structure pérovskite.

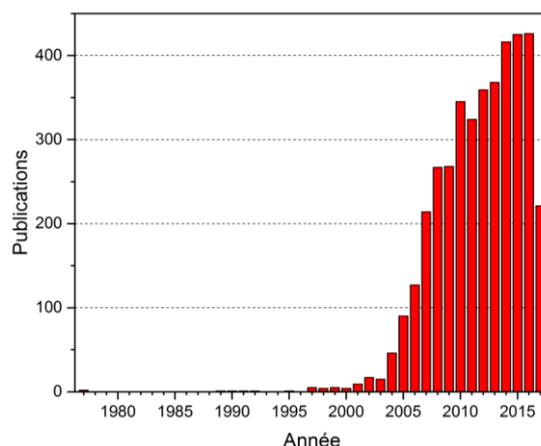


Figure 1 : Récapitulatif du nombre de publication concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb depuis la fin des années 70 (Scopus à partir des termes « lead-free piezoelectric »)



Parmi ces matériaux,  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (NBT) apparaît comme un candidat intéressant du fait de ses bonnes propriétés piézoélectrique et ferroélectrique ( $d_{33} \approx 80$  pC/N,  $P_r = 38$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Découvert dans les années 60 par Smolenskii *et al* [7], et étudié depuis une vingtaine d'années au sein du SPCTS, il présente la possibilité de substituer le plomb par un pseudo-ion sodium/bismuth, ici dans la pérovskite  $\text{PbTiO}_3$ . Par la suite, ce pseudo-ion a été élargi au couple potassium/bismuth dans le composé  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (KBT). Ce pseudo ion alcalin/bismuth a depuis été également utilisé en substituant du plomb dans la pérovskite  $\text{PbZrO}_3$ , avec les composés  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (NBZ) et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (KBZ).

C'est donc sur la substitution du plomb par un pseudo-ion (alcalin/bismuth) que se sont orientés les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Deux principaux axes d'étude ont ainsi été mis en avant :

- Est-il possible d'utiliser d'autres alcalins dans le pseudo-ion ?
- La substitution est-elle possible dans d'autres composés à base de plomb, tels que  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  par exemple.

Pour traiter ce sujet, ce manuscrit s'est articulé autour de 5 chapitres.

Le premier présentera les généralités sur la structure pérovskite, et les structures dérivées, ainsi que sur les propriétés électriques des oxydes. Le deuxième chapitre sera consacré aux composés à structure pérovskite décrits dans la littérature. Dans chaque cas, les composés à base de plomb, actuellement les plus utilisés, ainsi que les matériaux sans plomb correspondants, synthétisés avec une substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth, ont été présentés. Les techniques expérimentales utilisées seront développées au Chapitre III.

Les recherches préliminaires du Chapitre II nous ont permis de mettre en avant plusieurs compositions à synthétiser, qui seront abordés dans les deux derniers chapitre du manuscrit. Ceux-ci ont été divisés par rapport aux cations présents sur le site B de la pérovskite. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les pérovskites simples, où le cation B est  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$  (Chapitre IV) avant de poursuivre avec des pérovskites complexes, où un couple cationique est présent sur le site B :  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$  et  $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$  pour le Chapitre V. Ces parties seront organisées selon trois axes :

- la synthèse des différentes compositions, avec les analyses préliminaires par diffraction des rayons-X pour identifier les phases formées,
- les analyses structurales, permettant de déterminer la structure cristalline de nos échantillons,
- les mesures des caractéristiques électriques, afin de déterminer quel type de propriétés présentent les matériaux synthétisés.

Finalement, ce manuscrit sera conclu par le bilan de l'étude menée durant cette thèse, en proposant plusieurs axes de recherches pour de futurs projets.



## Chapitre I. Généralités

---

Ce chapitre présente la structure pérovskite et les structures dérivées, ainsi que les propriétés électriques et diélectriques qui peuvent être observées dans ces composés.

Dans un premier temps, les structures pérovskites idéales seront abordées, ainsi que les différents critères de stabilité connus. Ceux-ci permettront d'amener la question des écarts à l'idéalité en parlant des possibles rotations d'octaèdres et des déformations de la maille que cela entraîne. Par la suite, les possibilités d'ordre cationique, observé dans les matériaux tels que les solutions solides ou les pérovskites complexes, seront présentées, avant de terminer cette partie en traitant les matériaux présentant des pérovskites à structure en couches.

Dans un second temps, les propriétés électriques de ces matériaux seront évoquées. Nous traiterons d'abord les propriétés diélectriques, puis les propriétés polaires allant de la piézoélectricité à la ferroélectricité. Enfin, nous décrirons les matériaux de type relaxeurs, ainsi que les phénomènes, non recherchés dans cette étude, de conduction possibles au sein de ces matériaux.

### I.1. Les matériaux à structure pérovskite

#### I.1.1. Pérovskites et idéalités

La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$ , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de  $\text{CaTiO}_3$ . Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale  $\text{ABX}_3$ . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène  $\text{O}^{2-}$  ou fluorure  $\text{F}^-$ . Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ...
- les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres  $\text{BX}_6$  liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres  $\text{BX}_6$  [8]. (Figure 2)



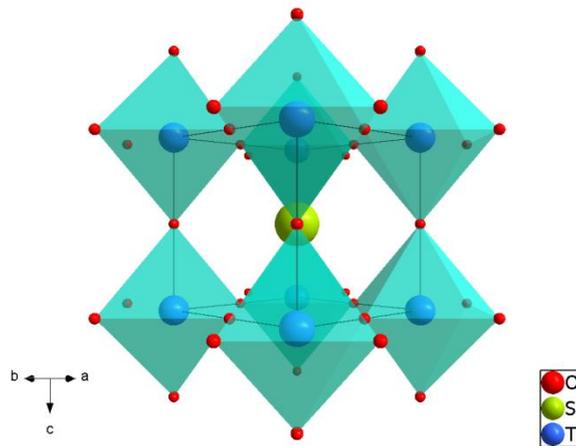


Figure 2 : La structure pérovskite SrTiO<sub>3</sub> (Origine sur le cation B)

Les pérovskites présentant une structure idéale cristallisent dans le groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m, avec un paramètre de maille  $a_p \approx 4 \text{ \AA}$ . Le composé SrTiO<sub>3</sub> (Figure 2) est souvent décrit comme l'archétype des pérovskites cubiques.

#### I.1.1.1. Critères de stabilité

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BX<sub>6</sub> sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours O<sup>2-</sup> et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène.

##### I.1.1.1.1. Ionicté des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO<sub>3</sub> permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [9]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicté des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1)$$

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

##### I.1.1.1.2. Facteur de Goldschmidt

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O :

$$a = 2R_O + 2R_B \quad (2)$$

Ou bien selon la diagonale d'une face à partir des rayons ioniques des atomes A et O (origine en A) :

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A) \quad (3)$$



Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :

$$(R_O + R_A) = \sqrt{2} \times (R_O + R_B) \quad (4)$$

Ou encore :

$$\frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} \times (R_O + R_B)} = 1 \quad (5)$$

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B (en coordinence 6) et O, donnés par Shanon et Prewitt [10]–[12].

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance  $t$ , nommé facteur de Goldschmidt [13], a été ajouté tel que :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2}(R_O + R_B)} \quad (6)$$

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur et ne permet pas avec certitude de savoir si la pérovskite se formera ou non. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'expérience, où d'autres influences peuvent intervenir telles que la cinétique et la thermodynamique.

### I.1.1.2. Ecart à l'idéalité

Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt,  $t$ , est l'unité : dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  par exemple,  $t = 1,00$ . Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour  $0,88 \leq t \leq 1,05$ . Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés. Il n'est toutefois qu'un indicateur géométrique et ne garantit en aucun cas qu'un composé, ayant un facteur de tolérance  $t$  compris dans cet intervalle, adoptera, ou non, une structure pérovskite. C'est notamment le cas des pérovskites au bismuth : des composés tels que  $\text{BiGaO}_3$ ,  $\text{BiAlO}_3$  ou  $\text{BiScO}_3$  ne peuvent être obtenus que par synthèse sous pression, même s'ils ont un facteur de tolérance compris dans l'intervalle de formation des pérovskites (Tableau 1) [14]–[16]. Cela peut s'expliquer par l'hypothèse faite lors du calcul du facteur de Goldschmidt, consistant à dire que les ions sont des sphères idéales ayant pour rayon le rayon ionique de l'ion. Or, dans le cas du bismuth III, il est connu que l'existence d'un doublet non liant  $ns^2$  ne permet pas de vérifier cette hypothèse.

Tableau 1 : Facteurs de Goldschmidt obtenus sur les pérovskites au bismuth

Composés	$\text{BiGaO}_3$	$\text{BiAlO}_3$	$\text{BiScO}_3$
Facteur de Goldschmidt	0,97	1,02	0,92

En fonction de la valeur de  $t$ , des modifications structurales pourront être observées par rapport à la structure idéale cubique :

- Si  $t > 1$ , le cation A remplit la cavité cuboctaédrique tandis que le cation B est plus petit que le site octaédrique dans lequel il est localisé. Ce dernier se déplace dans sa cavité afin de réduire la longueur de certaines liaisons B-O et diminuer sa coordinence. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une

structure polaire et ferroélectrique. C'est notamment le cas des composés  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ .

- Si  $t < 1$ , le cation B remplit la cavité octaédrique tandis que le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Dans ce cas, une rotation des octaèdres pourra être observée, permettant ainsi de minimiser les distances A-O. Le cation A peut alors éventuellement se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de  $\text{BiFeO}_3$  pour lequel il est observé simultanément une rotation des octaèdres ainsi qu'un déplacement des cations A et B.

Les structures ainsi obtenues pourront être polaires ou non-polaires. Ce cas de figure n'est donc pas le plus favorable à la ferroélectricité. Dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  par exemple, la diminution du degré de symétrie de la structure à basse température, quadratique en dessous de  $-168^\circ\text{C}$  avec rotation des octaèdres, conduit à un composé non-ferroélectrique [17]. La déformation associée est alors purement ferroélastique et non ferroélectrique.

Dans les deux cas, la symétrie de la pérovskite est abaissée et une déformation de la structure est observée par rapport à la structure prototype. Les déformations possibles ont été décrites par Glazer en 1972 [18] dans une classification regroupant les différents tilts d'octaèdres possibles. Il a ainsi dénombré 23 systèmes de rotations. Pour les identifier, il a mis en place une notation symbolique spécifique dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Les lettres a, b et c sont associées respectivement aux rotations autour de ces axes. Dans le cas d'une rotation d'amplitude égale suivant plusieurs axes, la lettre est répétée : par exemple, on notera aaa un système où toutes les rotations sont identiques. Un exposant est affecté à chaque lettre, décrivant ainsi l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres à la suivante. Un "0" est utilisé lorsqu'il n'y a pas de rotation suivant l'axe considéré, un "+" lorsque les octaèdres pivotent en phase (c'est-à-dire que les octaèdres des couches n et n+1 ont le même sens de rotation) et un "-" lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire que le sens de rotation des couches n et n+1 est différent). (Figure 3)

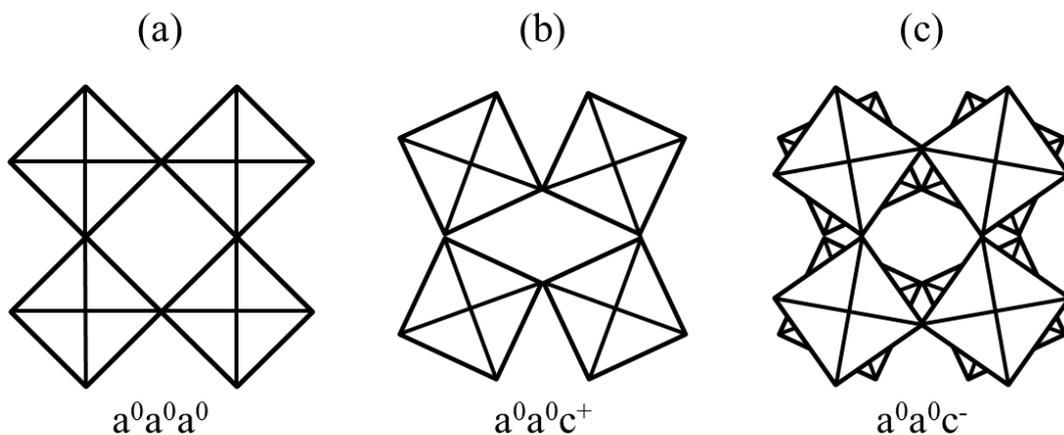


Figure 3 : (a) Octaèdres non pivotés ; (b) Octaèdres pivotés en phase selon  $|0,0,1|$  ; (c) Octaèdres pivotés en antiphase selon  $|0,0,1|$

Par exemple, une notation de type  $a^0b^+c^-$  correspond à une absence de rotation suivant l'axe "a", à des rotations en phase selon "b" et en antiphase selon "c". Dans le cas de

$\text{NaNbO}_3$  ( $a^0b^+c^0$ ), il n'y a pas de rotations selon les axes a et c et une rotation en phase selon l'axe b.

Plus récemment, Howard et Stockes [19] ont réduit à 15 le nombre de systèmes de tilt, en prenant en compte le fait que certains conduisaient à une symétrie supérieure à celle demandée par le groupe d'espace correspondant. Ils ont aussi établi qu'il existait des relations groupes/sous-groupes, présentées Figure 4.

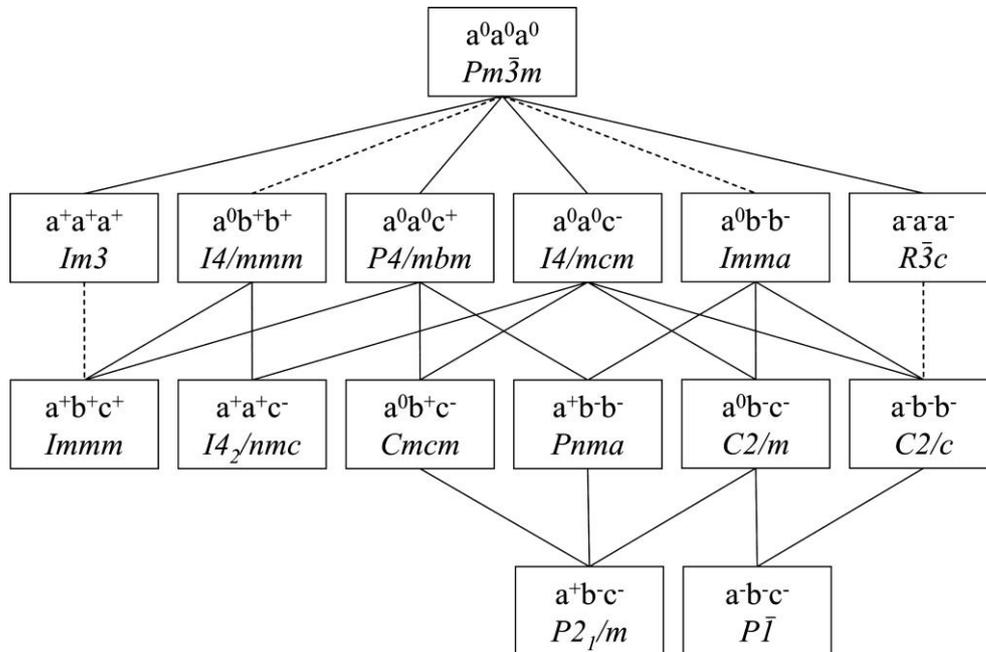


Figure 4 : Représentation des relations groupes/sous-groupes des rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés représentent les transitions de phase nécessairement de premier ordre [19]

### I.1.2. Les pérovskites ordonnées

Les pérovskites ordonnées sont des composés pour lesquels les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, de formules générales :

- $(A_x, A'_{1-x})\text{BO}_3$  (avec un ordre éventuel en site A),
- $A(\text{B}_x, \text{B}'_{1-x})\text{O}_3$  (avec un ordre éventuel en site B)
- $(A_x, A'_{1-x})(\text{B}_y, \text{B}'_{1-y})\text{O}_3$  (avec un ordre éventuel sur un des sites ou les deux).

Dans le cas d'une distribution aléatoire des cations (A,A') et/ou (B,B'), aucune surstructure n'est observée. A contrario, une mise en ordre des cations (A,A') et/ou (B,B') conduit à une surstructure. Si l'ordre est localisé sur un seul site, le composé est de type double pérovskite, tandis que dans le cas d'un ordre sur les deux sites, il sera question de quadruple pérovskite.

Pour le site B, les ordres les plus communs sont observés pour les pérovskites de formule générale  $A(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$  ou  $A(\text{B}_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$ , correspondant à un ordre 1:1 et 1:2 respectivement. Il est à noter qu'un ratio 1:2 sur le site B ne conduit pas nécessairement à un ordre du même type. C'est notamment le cas du composé  $\text{Sr}_2[(\text{Sb}_{1/3}\text{Co}_{2/3})\text{Sb}]\text{O}_6$  pour lesquels l'ordre est 1:1 [20]. Un ordre de type 1:3 est rarement observé sur le site B.

Pour le site A, les ordres les plus communs sont 1:1 et 1:3 qui correspondent aux formules générales  $(A_{1/2}A'_{1/2})BO_3$  et  $(A_{1/4}A'_{3/4})BO_3$ .

### I.1.2.1. Double pérovskite ordonnée 1:1

#### I.1.2.1.1. Ordre sur le site B

Deux groupes de pérovskites ordonnées peuvent être déterminés en fonction du cation A. Si celui-ci est divalent, 4 couples de cations B sont possibles avec une valence moyenne de 4 pour le pseudo-ion en site B :

- $B^+/B^{7+}$  :  $Ba(Na_{1/2}Re_{1/2})O_3$  [21],
- $B^{2+}/B^{6+}$  :  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  [22],
- $B^{3+}/B^{5+}$  :  $Sr(Dy_{1/2}Ru_{1/2})O_3$  [23],
- $B^{4+}/B^{4+}$  :  $Ba(Ce_{1/2}Pt_{1/2})O_3$  [24].

Si A est trivalent, seuls deux couples de cations B peuvent exister avec une valence moyenne de 3 pour le pseudo-ion en site B :

- $B^+/B^{5+}$  :  $La(Li_{1/2}Ir_{1/2})O_3$  [25],
- $B^{2+}/B^{4+}$  :  $La(Cu_{1/2}Sn_{1/2})O_3$  [26].

Dans le cas d'un cation A monovalent, il est théoriquement possible de former des couples B/B' ayant une valence moyenne de +5. Cependant, aucun des composés correspondant n'a pu être synthétisé.

Dans le cas d'un ordre 1:1, la présence d'un cation monovalent en site A est surtout observée dans le cas de l'anion fluorure :  $Na_2(NaAl)F_6$ ,  $Rb_2(KSc)F_6$  ou  $Cs_2(KMn)F_6$  [27]–[29].

Le cas des pérovskites totalement ordonnées 1:1 est décrit à partir de la structure pérovskite prototype  $ABX_3$ , dans laquelle les cations B sont ordonnés selon des plans {111}. (Figure 5) Dans ce cas, l'ordre observé s'étend à toute la structure, sans tilt des octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$ , ni de substitution de cation B dans le réseau B' (et inversement). Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , avec un paramètre de maille doublé :  $a = 2a_p$  (où  $a_p$  serait le paramètre de maille de la pérovskite simple).

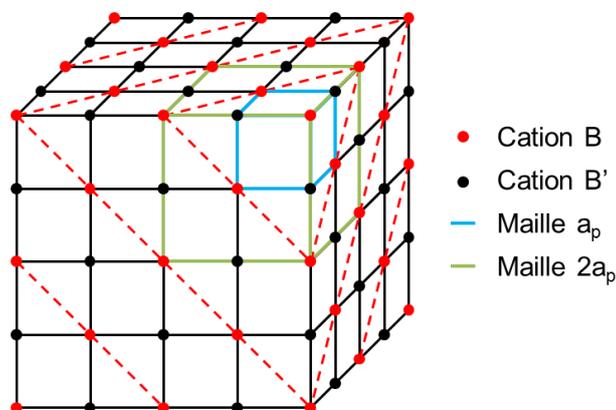


Figure 5 : Exemple d'ordre idéal 1:1 sur le site B d'une pérovskite (seuls les cations B et B' sont représentés). La maille bleue est celle de la pérovskite prototype de paramètre de maille  $a_p$ . Celle en vert est celle de la maille CFC  $Fm\bar{3}m$  de paramètre de maille  $a = 2a_p$ , induite par la mise en ordre sur le site B.

Dans le cas d'une pérovskite partiellement ordonnée 1:1, il est possible d'attribuer un « degré d'ordre » à la structure. Celui-ci est noté  $S$  et peut se calculer en utilisant la formule suivante :

$$S = 2x_B - 1 \quad (7)$$

Où  $x_B$  correspond à la fraction de cation B dans le réseau de cation B [30]. Dans le cas d'une pérovskite totalement ordonnée,  $S$  est égal à 1 tandis que dans le cas d'une pérovskite totalement désordonnée,  $S$  vaut 0. Cette valeur peut être déterminée par une étude complète de la structure cristalline. Dans le cas où l'ordre est établi seulement à courte distance, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode que la DRX permettant l'étude de l'ordre local, par exemple la diffraction des électrons ou la diffusion totale des rayons X et les fonctions de distribution de paires [31]–[34]. Il a ainsi été possible dans le composé  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  de déterminer la présence d'un ordre à courte distance sur le site A [34]–[37] ou d'un ordre à courte distance sur le site B des composés  $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  [33].

#### I.1.2.1.2. Ordre sur le site A

De la même manière que pour le site B, l'ordre 1:1 sur le site A résulte de l'occupation d'un site A sur deux par un cation A'. Cet ordre est observé principalement lorsque les cations A et A' sont très différents en termes de charge et de taille. Le couple  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$  a été rapporté comme conduisant à un ordre 1:1 dans les composés  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ou  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/2}\text{Te}_{1/2})\text{O}_3$  par exemple [38], [39].

L'insertion d'un cation A', plus petit que A au sein d'un composé peut mener à l'augmentation du nombre de tilt d'octaèdres. Ces rotations peuvent changer le groupe d'espace du composé et ainsi modifier les propriétés diélectriques.

#### I.1.2.2. Double pérovskite ordonnée 1:2 sur le site B

Les premières pérovskites ordonnées 1:2 rapportées avaient pour formule générale  $\text{A}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$  [40]–[42]. Ces composés étaient majoritairement des tantalates ou des niobates avec  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  en site A, tels que  $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  par exemple [42]–[44]. Le cas idéal, comme dans le cas d'un ordre 1:1, consiste en une mise en ordre des cations B le long de l'axe  $[111]_p$ , où un site sur trois est occupé par le cation B' (Figure 6) sans tilt d'octaèdres. La maille sera donc allongée ou compressée suivant cet axe, conduisant à une déformation rhomboédrique. Celle-ci conduit finalement à des structures trigonales, telles que  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$  comme dans  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ou  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  [42], [45], [46].

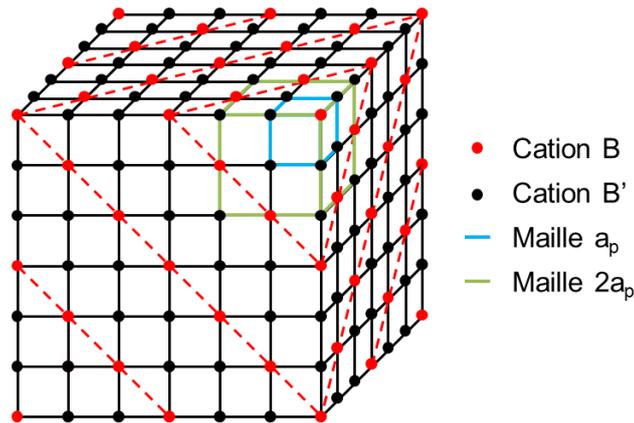


Figure 6 : Exemple d'ordre 1:2 idéal sur le site B d'une pérovskite (seuls les cations B et B' sont représentés). La maille bleue est celle de la pérovskite prototype, de paramètre de maille  $a_p$ . Celle en vert est celle de la maille induite par la mise en ordre sur le site B.

Comme dans le cas précédent, il est possible de déterminer le « degré d'ordre » de la pérovskite en utilisant les mêmes méthodes. Il peut aussi être remarqué l'existence de plusieurs domaines d'ordre dans un même composé, répartis de manière aléatoire ou différents à courte et moyenne/longue distance par exemple, ou d'ordre seulement à courte distance.

### I.1.2.3. Double pérovskite ordonnée 1:3

Les pérovskites d'ordre 1:3 sont assez rares et adoptent principalement deux groupes d'espace :  $Im\bar{3}$  dans le cas d'un ordre sur le site A et  $Im\bar{3}m$  pour un ordre sur le site B. Le deuxième cas est le moins commun.

#### I.1.2.3.1. Ordre sur le site B

Les pérovskites ordonnées 1:3 sur le site B ont pour formule générale  $A_4(BB'_3)O_{12}$ , mais peu de composés présentent cet ordre. Les deux premiers ont été rapportés par Alonso *et al* en 1987 :  $Ba_4(LiSb_3)O_{12}$  et  $Ba_4(NaSb_3)O_{12}$  [47]. Cet ordre serait une conséquence du fort pouvoir polarisant de l'ion  $Sb^{5+}$ , en le comparant à d'autres cations tels que  $Nb^{5+}$  ou  $Ta^{5+}$  dont les rayons ioniques sont similaires.

#### I.1.2.3.2. Ordre sur le site A

L'ordre 1:3 sur le site A des pérovskites est moins rare que pour le site B, même s'il n'est pas fréquent. Parmi les composés ordonnés, on retrouve principalement les manganates tels que  $(NaMn_3)(Mn^{3+}_2Mn^{4+}_2)O_{12}$  [48], les titanates comme  $(CaCu_3)Ti_4O_{12}$  [49] et les germanates comme  $(CaCu_3)Ge_4O_{12}$  [50]. L'ordre sur le site A dans la pérovskite  $(CaCu_3)Ge_4O_{12}$  peut être observé en Figure 7.

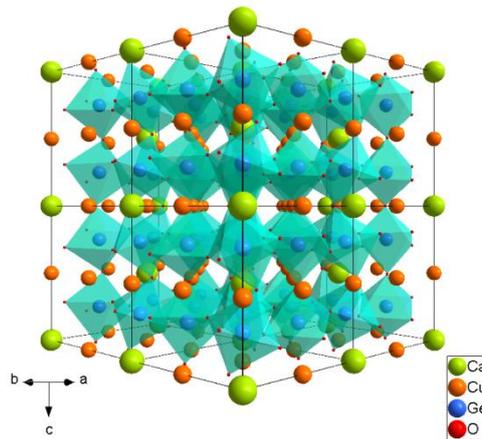


Figure 7 : Représentation de la structure de  $(CaCu_3)Ge_4O_{12}$  [50]

### I.1.3. Les pérovskites en couche(s)

Une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couche(s). Ces matériaux possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Elles peuvent ainsi être utilisées pour leurs propriétés diélectriques, leur conduction ionique ou leurs propriétés magnétiques. De ce fait, ces pérovskites peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications. Les familles de pérovskites en couche(s) les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans la suite de cette partie.

#### I.1.3.1. Composés de type Ruddlesden-Popper : $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$

La formulation générale  $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$  permet de décrire la relation entre les différentes structures pérovskites en couche. Il est toutefois possible de représenter les composés de Ruddlesden-Popper comme une pérovskite  $ABX_3$  à laquelle est « ajoutée » une unité  $AX$ . La formule de ces composés peut ainsi être écrite selon une formule :  $AX - nABX_3$ . Dans ce cas, "n" correspond au nombre de couches d'octaèdres  $BX_6$  reliés par leurs sommets. Ces composés ont été nommés ainsi par Beznosikov et Aleksandrov en 2000 [51] en se basant sur les travaux de Ruddlesden et Popper [52] sur les matériaux  $Sr_3Ti_2O_7$  et  $Sr_4Ti_3O_{10}$ . (Figure 8)

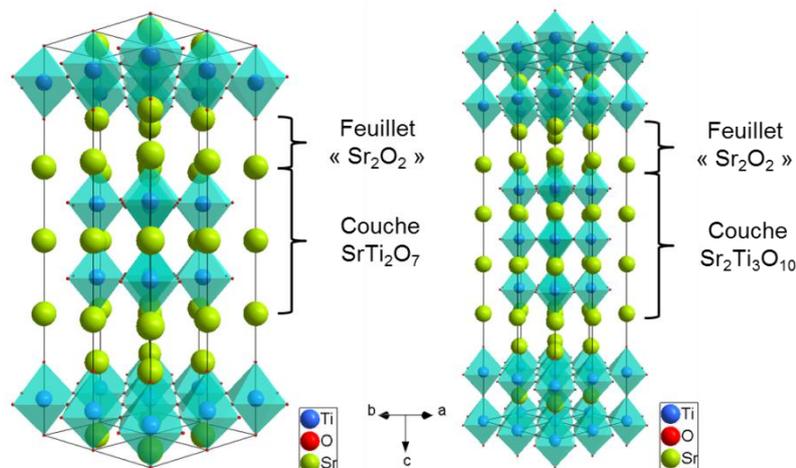


Figure 8 : Représentation des structures de  $Sr_3Ti_2O_7$  et  $Sr_4Ti_3O_{10}$  décrites par Ruddlesden-Popper en 1958 [52]

### I.1.3.2. Composés de Dion-Jacobson : $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$

Ces composés ont été nommés ainsi pour la première fois par Uma et Gopalakrishnan [53] d'après les noms des premiers auteurs à avoir décrit cette structure [54]–[56]. Celle-ci dérive des composés Ruddlesden-Popper, avec la présence de feuillets de pérovskite 2D, de formule  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ , mais possède seulement une couche interfoliaire de cations A. Cette unique couche permet d'avoir une plus grande conductivité ionique comparée aux composés de type Ruddlesden-Popper.

Généralement, les composés Dion-Jacobson cristallisent dans une maille quadratique centrée (I), sauf en cas de tilts des octaèdres  $BX_6$  ou de déplacement des cations  $A'$ . Cette structure est représentée en Figure 9 pour deux composés différents :  $NaCa_2Ta_3O_{10}$  et  $CsCa_2Ta_3O_{10}$ . Le décalage entre deux couches, observé dans le cas du sodium et pas du césium, est lié à la taille du cation interfoliaire. Pour les composés de Dion-Jacobson avec  $n = 2$  ou  $3$ , ce décalage est observé lorsque  $A' = Li, Na$  ou  $K$  et ne l'est plus pour  $A' = Rb$  ou  $Cs$ .

Tous les composés Dion-Jacobson sont caractérisés par un ordre des cations A et  $A'$ . En effet, l'ion monovalent  $A'$  occupe la région interfoliaire, tandis que le cation divalent, ou trivalent, A occupe le site cuboctaédrique des feuillets pérovskites. La coordinence des cations  $A'$  dépend de leur taille, comme il a été dit dans la partie précédente, ce qui peut modifier l'organisation des feuillets [54].

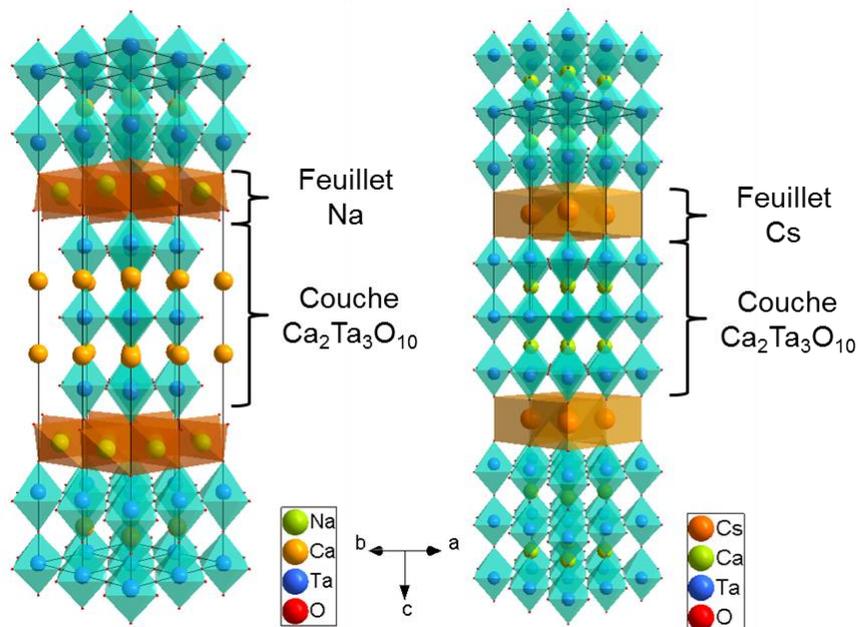


Figure 9 : Structure des composés Dion-Jacobson  $NaCa_2Ta_3O_{10}$  et  $CsCa_2Ta_3O_{10}$  [57]

### I.1.3.3. Phases d'Aurivillius : $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$

Comme les composés Ruddlesden-Popper et Dion-Jacobson, les phases d'Aurivillius sont, elles-aussi, dérivées de la structure pérovskite. Contrairement aux deux structures précédentes où le cation interfoliaire différait d'une composition à l'autre, il correspond dans ce cas uniquement au cation  $Bi^{3+}$ . La formule générale  $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$  permet de décrire la structure comme un empilement régulier de feuillets  $(Bi_2O_2)^{2+}$  de type NaCl et de couches à structure pérovskite  $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ . Le nombre entier "n" représente

le nombre de couches pérovskites intercalées entre les feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Les exemples les plus connus sont  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $n = 1$ ),  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  ( $n = 2$ ) et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n = 3$ ).

Structuralement, la plupart de ces composés ont, à basse température, une structure monoclinique (ou orthorhombique) associée à une distorsion dans les feuillets pérovskites et conduisant généralement à la ferroélectricité. A haute température, la phase prototype paraélectrique est de symétrie quadratique ( $I4/mmm$ ).

La structure type, initialement décrite par Aurivillius [58], est celle de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Le groupe d'espace déterminé à ce moment était  $Fmmm$ . (Figure 10) Par la suite, d'autres symétries ont été avancées, qu'elles soient monocliniques ou orthorhombiques. Les principales correspondent aux groupes d'espace  $B1a1$  (monoclinique) et  $B2cb$  (orthorhombique) [59], [60].

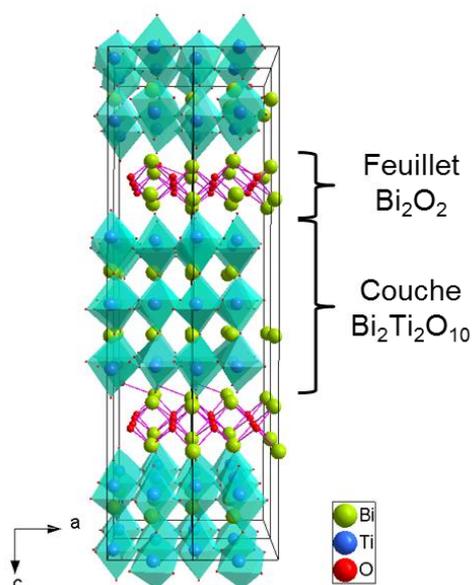


Figure 10 : Structure de la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (monoclinique  $B1a1$  [60])

Parmi les phases d'Aurivillius, il existe aussi des composés en couches mixtes. Ces composés sont caractérisés par l'intercroissance d'une demie-maille à " $n$ " couches pérovskites et d'une demie-maille à " $n+1$ " couches pérovskites [61]–[64]. Ils peuvent être formulés de la façon suivante :

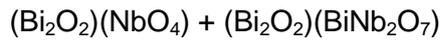


De plus, les intercroissances stables étant de type " $n$ "/" $n+1$ " il est possible de simplifier cette formulation pour obtenir :  $\text{Bi}_4\text{A}_{2n-1}\text{B}_{2n+1}\text{O}_{6n+9}$ . Quelques exemples de ces composés sont donnés Tableau 2.

Tableau 2 : Quelques phases d'Aurivillius mixtes

Intercroissance	Composés
1 + 2	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [65]
2 + 3	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [66]
3 + 4	$\text{Bi}_8\text{BaTi}_7\text{O}_{27}$ [61]

Le composé  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  par exemple peut être décomposé de la manière suivante :



Il y a alors un enchainement de feuillets pérovskites avec  $n = 1$  ( $\text{NbO}_4$ ) et  $n = 2$  ( $\text{BiNb}_2\text{O}_7$ ), séparé par des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  comme cela est visible Figure 11.

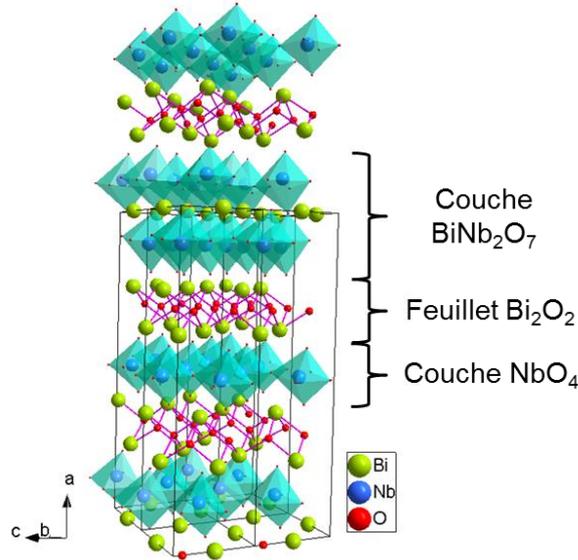


Figure 11 : Représentation de la phase mixte d'Aurivillius  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

#### I.1.4. Les phases parasite de structure pyrochlore

Il est rapporté, pour de nombreuses synthèses de composés à structure pérovskite, la formation d'une phase pyrochlore parasite. Ces matériaux ont pour formule générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$  avec X un anion (généralement de l'oxygène) et A/B des cations formant différents couples :

- $\text{A}^+/\text{B}^{6+}$ , sont rares voire pas possibles à obtenir du fait de la trop grande différence entre les tailles des deux cations ce qui n'est pas envisageable dans les pyrochlores.
- $\text{A}^{2+}/\text{B}^{5+}$ , comme dans le cas  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .
- $\text{A}^{3+}/\text{B}^{4+}$ , pour  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  par exemple, représentée en Figure 12 [67].

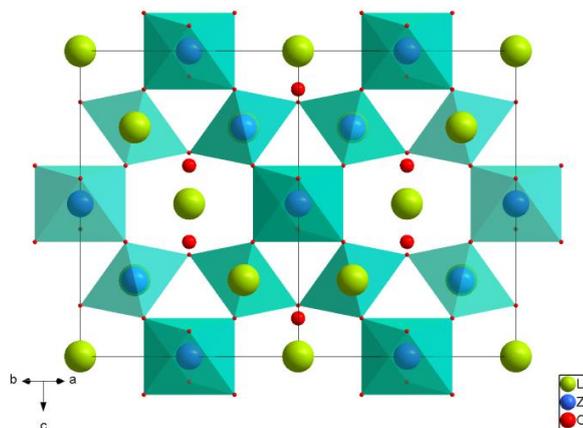


Figure 12 : Représentation de la structure pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [67]

Comme dans le cas des pérovskites, il est possible d'obtenir des composés plus complexes en créant des couples sur les sites A ou B de sorte à former un pseudo-ion (Par exemple, remplacer le cation  $A^{2+}$  par un couple  $A^+/A'^{3+}$ ). De plus, les pyrochlores sont des matériaux pouvant présenter des lacunes, notamment sur les sites A et X.

Finalement, les matériaux pyrochlores cristallisent généralement dans une structure  $Fd\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de 10,4 Å [68] et ont tendance à réduire les propriétés ferroélectriques des pérovskites. En effet, ces matériaux cristallisent dans une maille centrosymétrique qui ne permet pas l'apparition de propriétés ferroélectriques.

## I.2. Les propriétés électriques

### I.2.1. Propriétés diélectriques

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs propriétés diélectriques. Les matériaux diélectriques sont définis par l'apparition d'une polarisation électrique, notée  $P$ , sous l'action d'un champ électrique  $E$  :

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (8)$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique du matériau.

Ils sont généralement caractérisés par leur permittivité relative (constante diélectrique) notée  $\varepsilon_r$  ou  $K$  :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (9)$$

Avec  $\varepsilon$  la permittivité du matériau. Ces matériaux peuvent aussi être classifiés selon leur facteur de pertes  $\tan(\delta)$  qui est caractéristique de la dissipation d'énergie dans le matériau.

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (10)$$

Avec  $\varepsilon'$  la partie réelle de la constante diélectrique et  $\varepsilon''$  sa partie imaginaire.

### I.2.2. Propriétés polaires et groupes ponctuels

Les propriétés polaires des matériaux sont directement liées à leur structure cristalline et donc à leur groupe d'espace. Suivant leur symétrie, ils pourront ainsi présenter différents comportements tels que la piézoélectricité, la pyroélectricité ou la ferroélectricité. Les relations entre le groupe ponctuel et les propriétés sont présentées en Figure 13.



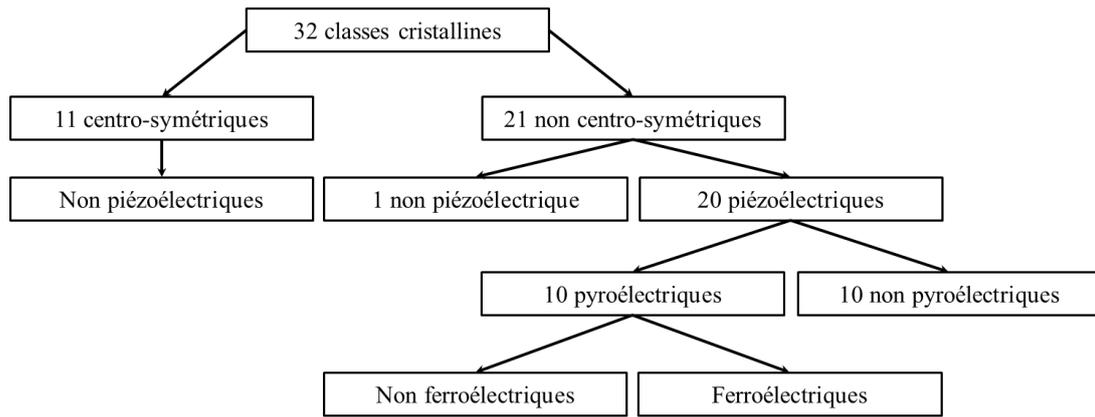


Figure 13 : Relations entre classes cristallines et propriétés électriques

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 11 sont centrosymétriques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un centre de symétrie. Dans ce cas, le matériau ne présente pas de piézoélectricité. Les 21 autres groupes ponctuels sont non-centrosymétriques mais seuls 20 de ces groupes sont piézoélectriques. Le groupe 432 ne présente pas de propriétés piézoélectriques puisque tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Parmi ces 20 groupes ponctuels, 10 sont pyroélectriques et seuls certains de ces composés présenteront des propriétés ferroélectriques.

### I.2.2.1. La piézoélectricité

C'est un phénomène correspondant à l'apparition de charges et donc d'une polarisation sous l'influence d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse correspond à la déformation d'un matériau sous champ électrique. Cette propriété n'est observée que dans les cristaux appartenant à une classe non-centrosymétrique.

### I.2.2.2. La pyroélectricité

Certains composés piézoélectriques possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Il existe donc une polarisation spontanée à l'échelle macroscopique. Ces matériaux sont dits pyroélectriques. Structuralement, cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée  $P_s$ ) du matériau.  $P_s$  évolue avec la température et il est possible de caractériser ces matériaux par leur coefficient pyroélectrique "p" :

$$p = - \frac{dP_s}{dT} \quad (11)$$

Cette propriété disparaît à une température de transition de phase appelée point de Curie. Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type paraélectrique. Il est alors régi par une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \approx \epsilon' \quad (12)$$

avec  $\chi$  la susceptibilité diélectrique, C la constante de Curie, T la température et  $T_C$  la température de Curie-Weiss.

### I.2.2.3. La ferroélectricité

Les ferroélectriques sont des matériaux pyroélectriques pour lesquels la direction de polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique, dont la valeur est supérieure à celle du champ coercitif  $E_c$ . (Figure 14) Une définition simple de la ferroélectricité pourrait donc être :

*Un cristal ferroélectrique est un cristal qui possède une polarisation spontanée inversable sous l'action d'un champ électrique et pouvant être représentée par un cycle d'hystérésis.*

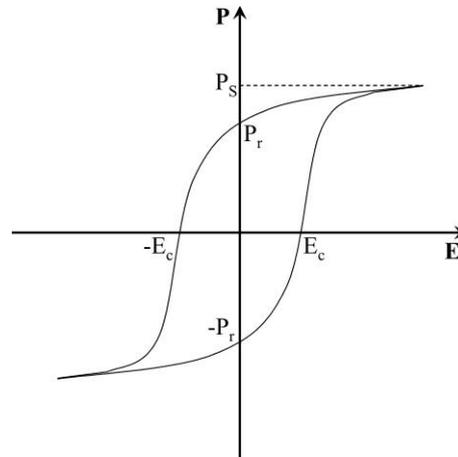


Figure 14 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Ce genre de cycles est caractéristique des matériaux ferroïques en général (ferroélectriques, ferromagnétiques ou ferroélastiques). Ce cycle implique un caractère rémanent de la polarisation une fois le champ électrique coupé ( $\pm P_r$ ) ainsi qu'une valeur maximum de la polarisation pour les champs élevés : la polarisation à saturation  $P_s$ .

Finalement, les caractéristiques principales d'un matériau ferroélectrique sont la présence : d'un cycle d'hystérésis  $P(E)$ , d'une polarisation rémanente  $P_r$ , diminuant avec la température et associée à un ordre polaire à longue distance, et d'un pic sur la courbe  $\epsilon'(T)$  à la température de Curie, correspondant à la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique.

### I.2.2.4. L'antiferroélectricité

Dans les matériaux antiferroélectriques, comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe un déplacement des cations par rapport au centre de leur cavité. Toutefois, si ces déplacements se font tous dans le même sens dans le cas des ferroélectriques, ce n'est pas le cas pour les composés antiferroélectriques : il existe donc pour chaque déplacement cationique son opposé au sein de la maille. Celle-ci sera donc nécessairement non-polaire. Cette mise en ordre est analogue à celle observée pour les matériaux ferroïques à ordre magnétique que sont les antiferromagnétiques, d'où par extension l'appellation d'antiferroélectriques.

Les matériaux antiferroélectriques, comme les matériaux ferroélectriques, ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique. Toutefois, la polarisation de ces matériaux s'annule après la suppression du champ (Figure 15). La double boucle observée est caractéristique des matériaux antiferroélectriques.



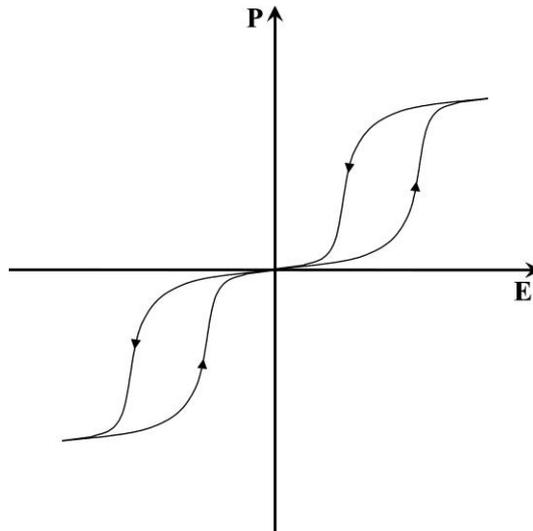


Figure 15 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique

### I.2.3. Les relaxeurs ou ferroélectriques relaxeurs

Au sein de la structure pérovskite  $ABO_3$ , la substitution de certains cations par d'autres ions de tailles et/ou valences différentes sur les sites A et/ou B conduit à la formation de défauts polaires dans le matériau. Ceux-ci vont introduire un désordre local empêchant la mise en place d'un ordre polaire à longue distance en son sein. Ces particularités sont principalement observées dans deux types de matériaux :

- Les solutions solides basées sur un composé ferroélectrique, dans lesquels il existe une substitution cationique soit sur le site A ( $BaTiO_3-CaTiO_3$ ), soit sur le site B ( $BaTiO_3-BaZrO_3$ ), soit sur les deux sites simultanément ( $BaTiO_3-CaTiO_3-BaZrO_3$ ).
- Les pérovskites mixtes pour lesquelles l'un des sites au moins est occupé par deux cations dans des proportions stœchiométriques préservant la valence moyenne du site ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN),  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PSN)... ) ou induisant un déséquilibre de tailles comme dans  $(Li, K)TaO_3$ , où le faible rayon ionique du lithium lui permet de se déplacer hors du centre de la cavité cuboctaédrique de la maille [69].

L'origine de la relaxation est souvent expliquée par la théorie des nano-domaines polaires (PNR : Polar nano-region) [69], [70]. Localement, un ordre chimique différent de celui de la formule globale conduit à la formation de dipôles locaux qui vont polariser leur environnement proche, formant alors des nano-domaines polaires dans une matrice non-polaire fortement polarisable.

- Pour les hautes températures ( $T > T_m$ ), ces nano-domaines sont orientés aléatoirement au sein de la matrice, avec pas ou peu d'interactions entre eux, ce qui explique l'absence d'ordre ferroélectrique à longue distance. A ces températures, l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour observer une fluctuation de l'orientation des dipôles. C'est l'état superparaélectrique.
- Pour des températures plus basses ( $T < T_f < T_m$ ), l'énergie d'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre la fluctuation d'orientation des dipôles. Les interactions entre dipôles restent limitées et ceux-ci conservent donc globalement

une orientation aléatoire avec des mises en ordre locales. Il n'y a donc pas apparition d'ordre ferroélectrique à longue distance à  $T_m$ , contrairement à ce qui peut être observé pour les ferroélectriques dits classiques.

Par analogie avec les états observés dans le cas du magnétisme, on parle donc de modèle superparaélectrique et de verres dipolaires [71]. Le pic de permittivité, caractéristique des matériaux relaxeur et observé à  $T_m$ , est donc le point de transition entre ces deux états.

Les matériaux relaxeurs ont un comportement diélectrique non-linéaire avec :

- une faible polarisation spontanée, malgré une structure moyenne centrosymétrique, due à la présence de nano-domaines polaires. Ceux-ci subsistent même au-delà de la température  $T_m$ .
- un cycle d'hystérésis peu ouvert (le champ coercitif  $E_c$  étant très faible) en comparaison des cycles d'hystérésis observés pour les matériaux ferroélectriques. (Figure 16)
- un large pic sur le tracé  $\varepsilon'(T)$ , dont la position  $T_m$  du maximum dépend de la fréquence : plus elle est élevée, plus  $T_m$  est déplacée vers les hautes températures. Cependant, ce maximum ne correspond pas à une transition de phase [69]. En général, la valeur de  $T_m$  suit une loi de Vogel-Fulcher :

$$f = f_0 \times e^{\frac{-Ea}{k(T_m - T_f)}} \quad (13)$$

Où  $Ea$  est une énergie d'activation,  $T_f$  la température de gel,  $f_0$  la fréquence pour laquelle  $T_m = T_f$  et  $k$  est la constante de Boltzmann. Cela suppose donc un « gel » du mouvement des dipôles en dessous de la température  $T_f$ .

- une dépendance de  $\varepsilon'$  à la température qui dévie fortement de la loi de Curie-Weiss pour des températures supérieures à  $T_m$  de plusieurs dizaines à quelques centaines de degrés. Cette déviation à la loi de Curie-Weiss est liée à l'apparition d'une polarisation locale au-dessus de  $T_m$  et traduit les transitions successives des différentes compositions locales du matériau. Ce n'est qu'à très haute température qu'une variation linéaire de  $1/\varepsilon'$  en fonction de la température peut être observée [69]. Une modification de cette loi pour  $T > T_m$  a été effectuée afin de suivre l'évolution de la permittivité, donnant lieu à la loi de Curie-Weiss modifiée [72] :

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \left( \frac{T - T_m}{C} \right)^\gamma \quad (14)$$

Avec  $\varepsilon_{max}$ , la valeur maximale de la permittivité,  $T_m$ , la température au maximum de la permittivité,  $C$  la constante de Curie-Weiss, et  $\gamma$ , compris entre 1 (pour un ferroélectrique classique) et 2 (pour un relaxeur parfait).

Certains composés présentent à la fois les caractéristiques des relaxeurs et celles des ferroélectriques, d'où la dénomination de relaxeur ferroélectrique. C'est notamment le cas des titanates de bismuth et d'alcalin  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (NBT) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (KBT). Dans ces composés, un ordre polaire à longue distance coexiste avec un ordre polaire à courte distance. L'évolution de la permittivité en fonction de la température présente donc une anomalie de type relaxeur, donnant lieu à une séquence de transitions de phases plus complexe [73].

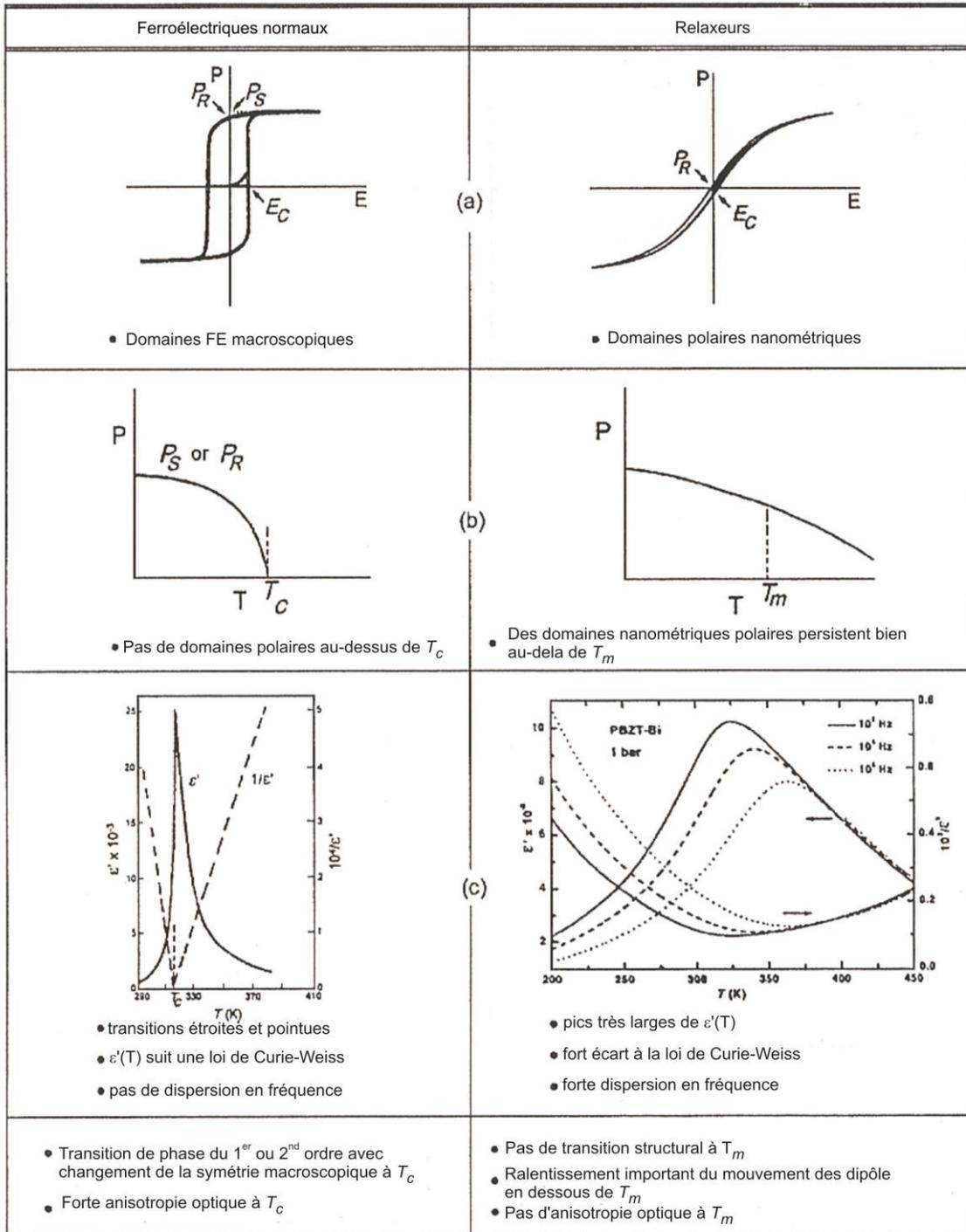


Figure 16 : Comparaison des propriétés des relaxeurs et des ferroélectriques [69]

### I.2.4. Conduction au sein des pérovskites

Si les matériaux pérovskites sont généralement isolants à basse température, des propriétés de conduction ionique peuvent apparaître à partir de 500°C ou 600°C. Pour caractériser ces matériaux, il sera intéressant de tracer les diagrammes de Nyquist (Figure 17) représentant la partie imaginaire de l'impédance,  $Z''$ , en fonction de sa partie réelle  $Z'$ . Ce diagramme permet, après simulation, de séparer les contributions à la conduction intrinsèques et extrinsèques, liées respectivement au matériau (bulk) et aux joints de grains.

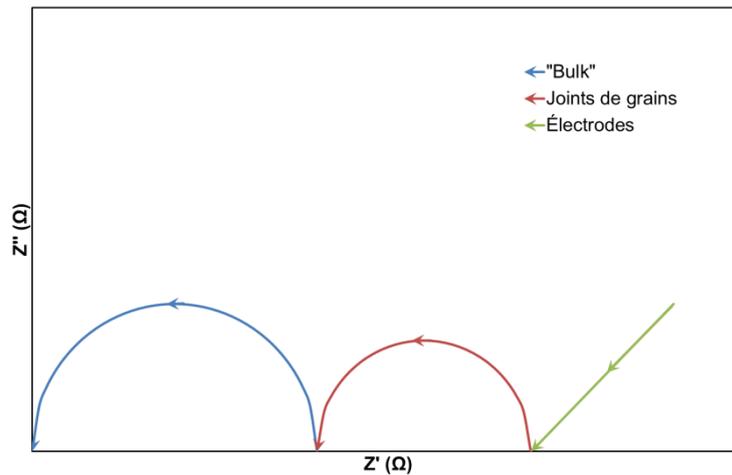


Figure 17 : Exemple de diagramme de Nyquist (Les flèches indiquent les valeurs croissantes de la fréquence)

Dans ce cas, la dépendance des propriétés de ce matériau en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (15)$$

Avec  $E_a$  l'énergie d'activation du phénomène de conduction correspondant ("bulk" ou joints de grains"). En partant de l'équation 15, il est alors possible d'écrire :

$$\ln[\sigma(T)] = -\frac{E_a}{kT} + \ln(\sigma_0) \quad (16)$$

L'énergie d'activation de chacun de ces phénomènes peut alors être déterminée en calculant la pente de la droite représentant :  $\ln[\sigma(T)] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

### I.3. Conclusions

Cette première partie nous a permis d'exposer la théorie concernant les structures pérovskites. Les premiers paragraphes ont porté sur la stabilité des composés à structure pérovskite ainsi que les indices permettant de prévoir la possibilité d'obtenir cette structure en détaillant le facteur de Goldschmidt. Nous avons ensuite pu décrire les différentes formes de pérovskites existantes, que ce soit les formulations simples de types  $ABX_3$  ou celles, plus complexes, pouvant inclure une (ou plusieurs) couche de pérovskite avec des feuillettes intermédiaires comme dans les phases Dion-Jacobson par exemple.

Une fois les données structurales détaillées, nous nous sommes concentrés sur les propriétés électriques attendues pour ces composés. Dans un premier temps, les propriétés électriques de ces matériaux ont été étudiées, notamment la piézoélectricité et la ferroélectricité qui sont activement recherchées afin de trouver des substituants possibles aux composés à base de plomb. Finalement, nous avons vu la possibilité d'obtenir des matériaux conducteurs, comme cela a pu être le cas des pérovskites en couches par exemple.

## Chapitre II. Vers de nouveaux matériaux pérovskites sans plomb

Ce deuxième chapitre présente les différents matériaux à structure pérovskite, sans et à base de plomb, sur lesquels se sont basées nos recherches. A l'aide de la littérature, nous montrerons que l'ion  $Pb^{2+}$ , occupant le site A du réseau pérovskite dans des composés tels que  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $PbHfO_3$ , peut être substitué par un pseudo-ion ( $A^+/Bi^{3+}$ ), où A est un alcalin tel que  $Na^+$  ou  $K^+$ . Nous étendrons ensuite notre présentation au cas des pérovskites complexes à base de plomb, comme  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ou  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , pour lesquelles une telle substitution paraît envisageable. Les matériaux présentés ici ont été divisés en deux catégories, en fonction des cations occupant le site B : dans un premier temps, nous présenterons les pérovskites possédant un seul atome en site B, puis, dans un second temps, celles dont le site B est occupé par deux cations. Pour chacun de ces composés, les différentes voies de synthèses exposées dans la littérature seront abordées ainsi que les structures et les propriétés des matériaux obtenus.

### II.1. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites simples

Les pérovskites simples à base de plomb sont très présentes dans la littérature, avec une formule type  $Pb^II B^{IV} O_3$  pour laquelle  $B = \{Ti ; Zr ; Hf \dots\}$ . Il est également possible de former des composés à structure pérovskite en substituant l'ion  $Pb^{2+}$  par d'autres cations divalents tels que  $Ba^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  : cas de  $BaTiO_3$  ou  $CaTiO_3$ . C'est également dans le cas de ces pérovskites simples qu'a été démontrée la possibilité de substitution de l'ion  $Pb^{2+}$  par un pseudo-ion ( $A^+/Bi^{3+}$ ), avec la formation des composés  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (NBT) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (KBT). Les propriétés de ces matériaux varient en fonction des cations utilisés mais aussi des possibles solutions solides entre eux. Seuls les composés de type pérovskites simples à base de plomb et leurs "homologues" NBT et KBT seront présentés dans cette partie.

#### II.1.1. Les titanates, zirconates et hafnates de plomb

##### II.1.1.1. $PbTiO_3$ (PT)

Le titanate de plomb ( $PbTiO_3$ ) est un des matériaux modèles les plus étudiés du fait de ses propriétés ferroélectriques. En effet, en solution solide avec d'autres pérovskites ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ,  $Pb(Mn_xTi_{1-x})O_3$ ,  $Pb(Fe_xTi_{1-x})O_3 \dots$ ), il forme une série de matériaux aux propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques élevées donc recherchées dans les appareils électroniques, notamment pour des capteurs ou des actionneurs.

##### II.1.1.1.1. Synthèses de PT

Etant largement étudié dans la littérature, le composé  $PbTiO_3$  a été synthétisé par de nombreuses méthodes. Les premiers essais ont été réalisés par réaction solide/solide « classique » à partir de l'oxyde de plomb  $PbO$  et de l'oxyde de titane  $TiO_2$  [74]. Les températures de calcination varient généralement de  $400^\circ C$  à  $800^\circ C$ . Cela permet de limiter la perte de plomb souvent visible à plus haute température. De plus, l'utilisation de montées rapides en température a été décrite comme limitant l'apparition de la phase pyrochlore parasite métastable, très difficile à éliminer par traitement thermique ultérieur [75].



Par la suite, PT a aussi été synthétisé en voie liquide, en utilisant les méthodes sol-gel, hydrothermale ou encore la coprécipitation [76]. Ces méthodes permettent généralement de limiter les étapes de calcination mais aussi d'obtenir des tailles de grains plus faibles, celle-ci pouvant d'ailleurs être contrôlée en fonction des concentrations des précurseurs utilisés ou des temps de réaction par exemple.

Ces synthèses conduisent à l'obtention de poudres de PT qui devront ensuite être mises en forme et frittées afin d'être utilisées. Les méthodes de frittage diffèrent légèrement suivant la voie de synthèse choisie au préalable. Toutefois, la température finale de frittage est généralement supérieure à 1000°C. Un frittage en deux étapes a été présenté par Wongmaneerung *et al* et permet d'obtenir de meilleures densités comparativement à un frittage « classique » [77].

### II.1.1.1.2. Structure cristalline

La structure de  $\text{PbTiO}_3$  a été largement étudiée dans la littérature et la première référence, en 1937, décrivait une structure orthorhombique  $\text{Pmmm}$  [74]. Toutefois, à température ambiante,  $\text{PbTiO}_3$  est désormais présenté avec une structure cristalline quadratique de groupe d'espace  $\text{P4mm}$ , similaire à celle de  $\text{BaTiO}_3$ . Les groupes d'espace  $\text{P4/mmm}$  ou  $\text{I4/m}$  ont également été envisagés [78]–[80]. A partir de 490°C, une transition de phase de premier ordre est observée vers une structure cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [81]. (Figure 18)

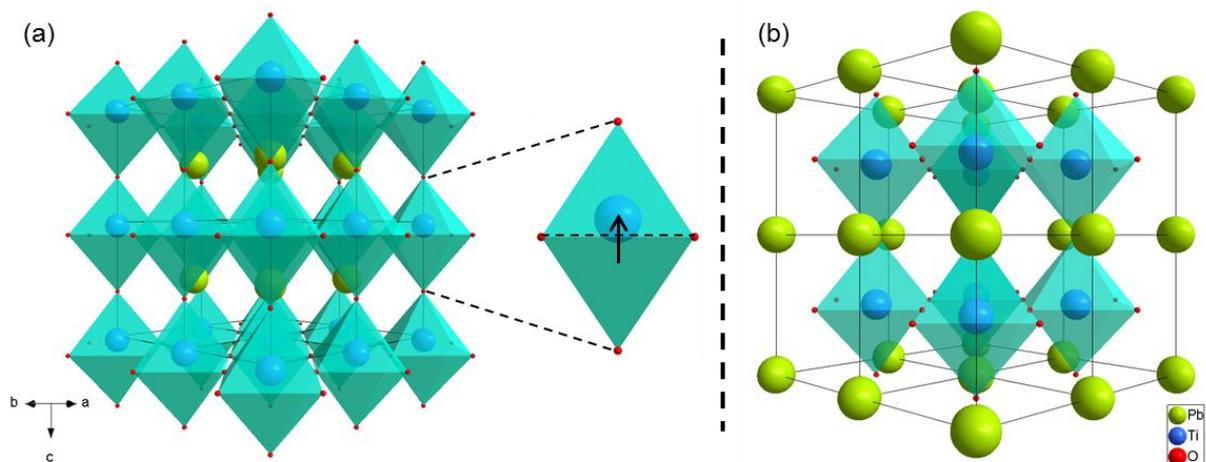


Figure 18 : Représentation de  $\text{PbTiO}_3$  dans sa phase (a) basse température à 25°C ( $\text{P4mm}$ ) où l'atome  $\text{Ti}^{4+}$  n'est plus localisé au centre de l'octaèdre [78] et (b) haute température à 525°C  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [81]. La flèche noire de la figure (a) montre le déplacement du titane par rapport au plan équatorial de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ .

### II.1.1.1.3. Propriétés de PT

Structuralement, le titanate de plomb présente une des plus grandes distorsions quadratique connues pour les pérovskites ferroélectriques ( $c/a \sim 1,064$  contre  $c/a \sim 1,008$  seulement pour  $\text{BaTiO}_3$  quadratique), ce qui lui confère une forte polarisation spontanée. Par ailleurs, sa température de Curie élevée ( $\sim 493^\circ\text{C}$ ) ainsi que ses coefficients pyroélectriques, en font un matériau intéressant pour l'électronique [76]. Sous forme de couche mince,  $\text{PbTiO}_3$  peut notamment être utilisé pour le stockage d'informations ou pour réaliser des sondes ultrasonores. Ces propriétés vont principalement dépendre de la

mise en forme, comme pour la plupart des matériaux. Les films minces de  $\text{PbTiO}_3$  n'auront ainsi pas exactement les mêmes propriétés que les céramiques massives. Il faut également noter cependant que PT "pur" est difficile à fritter sous forme de céramique massive, en raison de la forte discontinuité volumique observée à la transition de phase de 1<sup>er</sup> ordre quadratique – cubique à  $T_c = 490^\circ\text{C}$ .

Le composé  $\text{PbTiO}_3$  étant ferroélectrique, il peut cependant être caractérisé sous forme de film mince par un cycle d'hystérésis (Figure 19, [82]). Les valeurs de polarisation rémanente ainsi que du champ coercitif sont, dans ce cas,  $P_r = 40\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  and  $E_c = 105\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Le titanate de plomb présente par ailleurs de faibles pertes diélectriques à température ambiante ( $\tan(\delta) = 0,02$  à 1MHz) et sa permittivité relative assez élevée (243 à 1MHz) augmente jusqu'à la température de Curie pour laquelle un maximum est atteint ( $\epsilon_r = 7680$ ) [83]. Ces propriétés peuvent être améliorées par un changement de microstructure, un dopage ou la formation d'un matériau composite [77], [83].

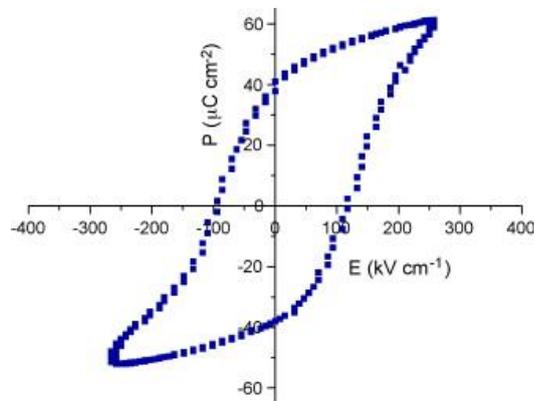


Figure 19 : Cycle d'hystérésis observé sur un film de  $\text{PbTiO}_3$  à 50kHz (film mince déposé sur un substrat Pt/Si par PLD (« Pulsed laser deposition ») [82]

### II.1.1.2. $\text{PbZrO}_3$ (PZ)

Le zirconate de plomb a été étudié depuis des années comme l'un des premiers matériaux antiferroélectriques identifié, mais aussi comme constituant de la solution solide  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  qui est l'un des matériaux les plus utilisés dans les électrocéramiques.

#### II.1.1.2.1. Synthèses de $\text{PbZrO}_3$

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la formation de  $\text{PbZrO}_3$  sous forme de céramique. La plus courante consiste à synthétiser la poudre de  $\text{PbZrO}_3$  à partir des oxydes avant de la fritter [84]. Il est aussi possible de procéder à un frittage-réaction directement à partir des oxydes ( $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$ ). Les poudres initiales sont alors pressées sous forme de pastilles avant d'être frittées avec un cycle thermique utilisant plusieurs températures successives ( $950^\circ\text{C}$ - $1050^\circ\text{C}$ - $1250^\circ\text{C}$ ) [85].

Des monocristaux de  $\text{PbZrO}_3$  ont également pu être synthétisés en utilisant un flux composé d'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) et d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [86]–[88]. Cette voie de synthèse a aussi été utilisée pour obtenir des monocristaux de PZ dopés, notamment à l'étain, et en mesurer les propriétés.

### II.1.1.2.2. Structure cristalline de $\text{PbZrO}_3$

A basse température,  $\text{PbZrO}_3$  est un composé antiferroélectrique avec une structure orthorhombique [89], [84], [90]. Le groupe d'espace de  $\text{PbZrO}_3$  est  $\text{Pbam}$  avec  $a = 5,884 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,787 \text{ \AA}$  et  $c = 8,231 \text{ \AA}$  [91]. Les déplacements des ions  $\text{Pb}^{II}$  sont antiparallèles, selon la direction de l'axe "a" orthorhombique ( $a_0$ ). Ces déplacements alternés sont responsables de l'antiferroélectricité de  $\text{PbZrO}_3$  (Figure 20, Figure 21).

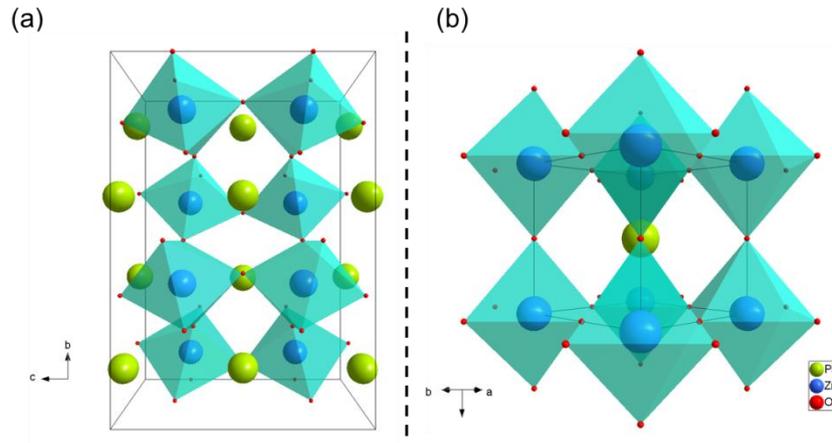


Figure 20 : Représentation (a) de la maille orthorhombique  $\text{Pbam}$  à température ambiante et (b) de la maille cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  à haute température du composé  $\text{PbZrO}_3$

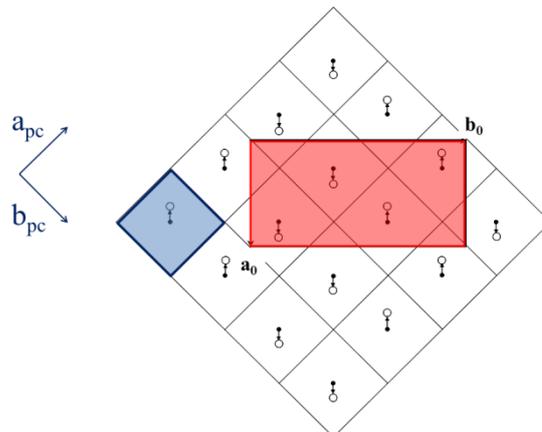


Figure 21 : Maille pseudo-cubique (en bleu) et orthorhombique (en rouge) de  $\text{PbZrO}_3$  montrant les déplacements antiparallèles des ions  $\text{Pb}^{II}$  selon l'axe " $a_0$ " de la maille orthorhombique [91].

Au moins une transition de phase est rapportée vers  $225^\circ\text{C}$  et conduit à une variété paraélectrique cubique [90], [92], [93].

Une transition de phase intermédiaire, menant à un composé ferroélectrique a été suggérée. Cependant, son existence semble dépendre de la pureté du composé  $\text{PbZrO}_3$  étudié, notamment avec la présence de défauts dans la matrice  $\text{Pb/O}$  [86], [94]. L'existence de cette phase intermédiaire a notamment été démontrée dans le cas d'un dopage par l'étain [87]. Toutefois, l'absence de cycle d'hystérésis ferroélectrique remet en question la possibilité que cette phase soit ferroélectrique. De plus, dans le cas du dopage avec  $\text{Sn}$ , cette phase intermédiaire serait liée à des perturbations lors de la transition de phase antiferroélectrique-paraélectrique [95].

### II.1.1.2.3. Propriétés de PZ

Le matériau  $\text{PbZrO}_3$ , sans dopage, présente une transition de phase à  $237^\circ\text{C}$  entre les variétés antiferroélectrique (orthorhombique) et paraélectrique (cubique) [87]. Le zirconate de plomb présente donc un double hystérésis caractéristique des matériaux antiferroélectriques [96].

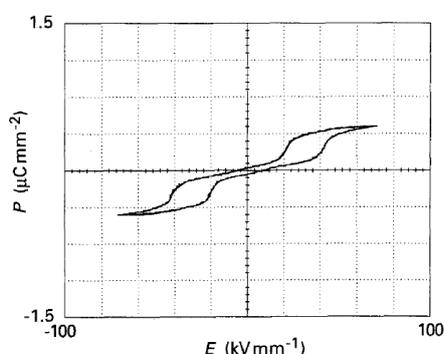


Figure 22 : Observation de la double hystérésis caractéristique des matériaux antiferroélectrique sur un film de  $\text{PbZrO}_3$  élaboré par voie sol-gel sur substrat Pt/Si [96]

Le maximum de permittivité de cette pérovskite est observé à la température de Curie, sans être modifié par la fréquence, contrairement au cas des matériaux relaxeurs (Figure 23) : la transition de phase associée est clairement de 1<sup>er</sup> ordre.

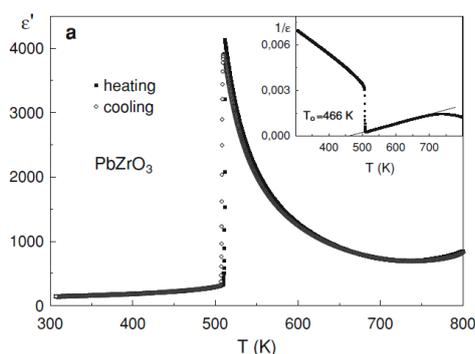


Figure 23 : Permittivité relative de PZ en fonction de la température (à 100kHz) [86]

De nombreuses recherches ont été menées sur la substitution du cation  $\text{Pb}^{2+}$  et/ou du cation  $\text{Zr}^{4+}$  dans  $\text{PbZrO}_3$ . Celles-ci permettent de stabiliser une variété rhomboédrique ferroélectrique. Le plus couramment, les solutions solides obtenues contiennent  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ ) ou  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ). Cette dernière substitution sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

### II.1.1.3. $\text{PbHfO}_3$ (PH)

L'hafniate de plomb  $\text{PbHfO}_3$  (PH) est un composé qui a été étudié pour ses propriétés antiferroélectriques. Il est isostructural de  $\text{PbZrO}_3$ , les cations  $\text{Hf}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  ayant un rayon ionique sensiblement identique :  $r_{\text{Hf}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$  en coordinence 6 [10].

#### II.1.1.3.1. Synthèses de $\text{PbHfO}_3$

Le composé  $\text{PbHfO}_3$  a été principalement synthétisé par deux méthodes différentes. La première, une voie solide classique, consiste à faire réagir l'oxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2$  et le

plomb sous forme de carbonate  $\text{PbCO}_3$  [97], [98] ou d'oxyde  $\text{PbO}$  [99], [100]. Cette calcination est menée entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  et un excès de  $\text{PbO}$  est généralement ajouté avant cette étape afin de limiter la perte de plomb pendant la calcination. La poudre obtenue est ensuite frittée à haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) ce qui peut poser des problèmes de stœchiométrie, le plomb ayant tendance à se volatiliser du fait de la forte tension de vapeur de l'oxyde et de sa faible température de fusion ( $888^\circ\text{C}$  [101]).

La seconde voie est une synthèse en flux, comme pour  $\text{PbZrO}_3$ , utilisant un oxyde de plomb ( $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) et  $\text{B}_2\text{O}_3$  comme solvant [88], [102]–[104]. Les monocristaux ainsi obtenus sont plus simples à étudier au niveau structural.

### II.1.1.3.2. Structure cristalline de $\text{PbHfO}_3$

Deux transitions de phases sont observées pour le matériau  $\text{PbHfO}_3$ , à  $160^\circ\text{C}$  et  $203^\circ\text{C}$  [97], [105]. A température ambiante, PH cristallise dans une structure orthorhombique isotype de celle de PZ, de groupe d'espace  $\text{Pbam}$ . A haute température, PH est décrit dans une structure cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [106]. (Figure 24)

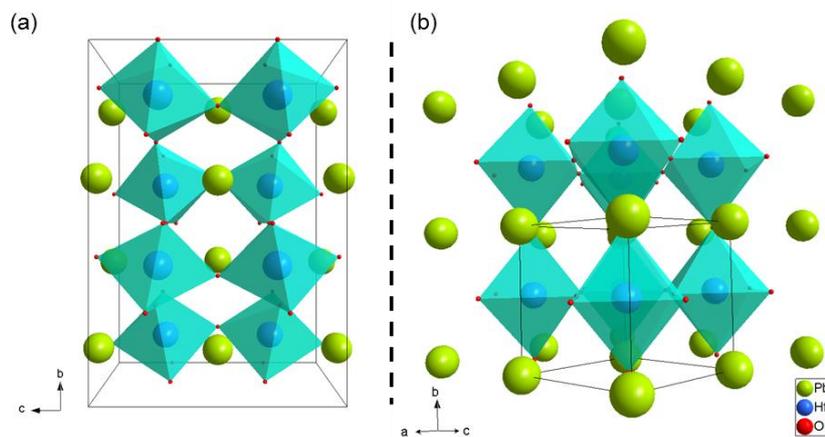


Figure 24 : Représentation des variétés (a) basse température et (b) haute température de  $\text{PbHfO}_3$ . La phase intermédiaire serait quadratique [105] mais son groupe d'espace n'a pas été identifié dans la littérature.

### II.1.1.3.3. Propriétés de PH

Comme  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$  est antiferroélectrique à température ambiante et ce comportement subsiste jusqu'à  $203^\circ\text{C}$  à la transition de phase vers une structure cubique paraélectrique. La phase quadratique intermédiaire a été décrite comme ayant les mêmes propriétés antiferroélectriques que la phase basse température [105], [107].

Comme dans le cas du composé  $\text{PbZrO}_3$ , PH a été principalement étudié dans des solutions solides, notamment en substituant le cation  $\text{Hf}^{4+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$ . Dans ce dernier cas, il est observé un passage d'une phase antiferroélectrique à une phase ferroélectrique [104].

### II.1.1.4. Solutions solides

Ces matériaux peuvent être associés pour former des compositions dont les propriétés seront différentes de celles des composés parents. La solution solide la plus connue est  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) qui est utilisée dans de nombreuses applications, notamment comme

actionneur piézoélectrique, modulateur électro-optique, système micro-électro-mécanique (MEMS) ou détecteur infrarouge pyroélectrique par exemple [108], [109]. Les meilleures propriétés ferroélectrique et piézoélectrique mesurées pour cette solution solide l'ont été à proximité de la zone de transformation morphotropique (MPB), soit pour un ratio Zr:Ti de 52:48 à température ambiante.

#### II.1.1.4.1. Synthèses des matériaux $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)

Les matériaux PZT ont été synthétisés par de nombreuses méthodes, que ce soit par réaction solide/solide classique [78], par voie sol-gel ou hydrothermale par exemple [110]–[112]. Ces méthodes peuvent avoir différents avantages et inconvénients en fonction de ce qui est recherché. La voie solide classique présente l'avantage d'utiliser des précurseurs peu chers mais devra être menée à plus haute température avec des risques de pertes de plomb ainsi qu'un moins bon contrôle de la morphologie des poudres. La voie sol-gel utilise des précurseurs plus coûteux. Cependant, elle permet un contrôle plus aisé de la composition de la poudre et de son homogénéité. Cependant, une étape de calcination sera toujours nécessaire afin d'obtenir un matériau cristallisé. La voie hydrothermale permet d'obtenir des poudres de haute pureté, avec une taille de grain homogène et faible, le tout à basse température (inférieure à 250°C).

Dans ces synthèses et quelle que soit la voie retenue, il est fréquent d'utiliser un excès de plomb, permettant de limiter les problèmes de sous-stœchiométrie causés par l'évaporation des oxydes de plomb durant la calcination ou le frittage.

Les poudres synthétisées sont ensuite mises en forme afin d'obtenir des échantillons massifs de la forme désirée. En plus des excès de plomb dans la poudre initiale, il est aussi possible de mener le frittage en creuset fermé ou de recouvrir la pastille d'une poudre ayant la même composition afin, encore une fois, de limiter l'évaporation du plomb. En effet, les températures de frittage de PZT sont généralement supérieures à 1000°C ce qui est bien au-delà de la température de fusion de l'oxyde de plomb [113].

#### II.1.1.4.2. Structure cristalline des PZT

La structure des composés  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  est dépendante de la température mais aussi du ratio Zr:Ti. Cela peut être observé sur le diagramme de phases de la solution solide  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  représenté en Figure 25. La structure haute température est cubique et paraélectrique ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [93]), tandis qu'à plus faible température les PZT sont ferroélectriques. Cependant, leur structure dépend de la composition. La principale particularité de ce diagramme binaire est l'existence d'une zone de transformation morphotropique (Morphotropic Phase Boundary MPB, Zr:Ti  $\approx$  52:48). Celle-ci sépare des domaines de symétries différentes: (i) Pour un ratio Zr:Ti au-dessus de la MPB (côté  $\text{PbTiO}_3$ ), le composé a une structure quadratique ( $\text{P}4\text{mm}$  [114]), (ii) pour des ratios Zr:Ti en-dessous de la MPB, la structure est rhomboédrique, avec deux variétés différentes en fonction de la température, (iii) pour des valeurs de  $x$  proches de 1, on retrouve la variété orthorhombique antiferroélectrique préalablement décrite pour  $\text{PbZrO}_3$  (II.1.1.2.1), avec un petit domaine d'existence d'une variété quadratique antiferroélectrique à proximité de PZ avant la transition vers la variété cubique.



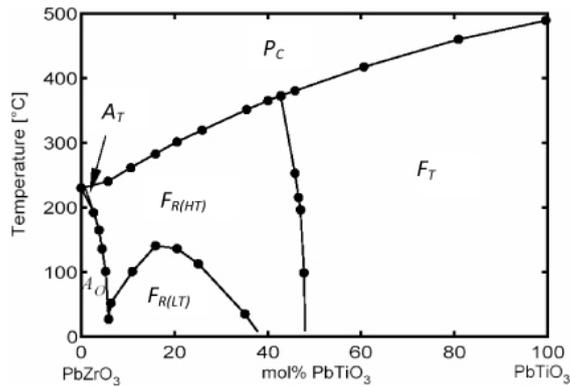


Figure 25 : Diagrammes de phases des composés  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [115] ( $F_T$  : variété quadratique,  $F_R(\text{HT})$  et  $F_R(\text{LT})$  variétés rhomboédriques,  $A_0$  variété orthorhombique antiferroélectrique,  $A_T$  variété quadratique antiferroélectrique)

Récemment, la partie basse température de ce diagramme a été remise en question, notamment au niveau de la MPB, où la présence d'une phase morphotropique monoclinique a été mise en évidence [116], [117].

### II.1.1.4.3. Propriétés des PZT

Les PZT sont principalement étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques, notamment à proximité de la MPB ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  avec  $0,48 \leq x \leq 0,54$ ) où ces propriétés sont maximales. La température de Curie des PZT dépend de la proportion Zr:Ti (Figure 25). Le cycle d'hystérésis observé pour les PZT, caractéristique des matériaux ferroélectriques, est présenté en Figure 26 pour différents rapports Zr:Ti. L'augmentation de la proportion de zirconium dans les PZT améliore les propriétés du composé, notamment la polarisation rémanente,  $P_r$ , qui passe de  $1,05 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $16,75 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [118]. Les PZT sont également caractérisés par de faibles pertes diélectriques ainsi qu'une permittivité et un coefficient  $d_{33}$  élevés [119]. A ce jour, les PZT sont les composés présentant les plus forts coefficients piézoélectriques connus pour des céramiques, pouvant atteindre plus de  $500 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  (Figure 27) [1], [3].

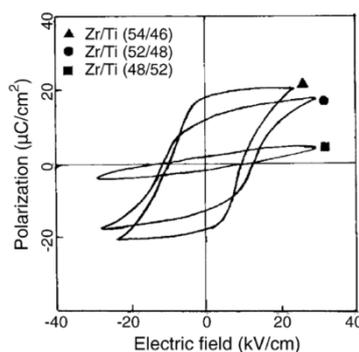


Figure 26 : Cycles d'hystérésis observés pour des échantillons de PZT [118]

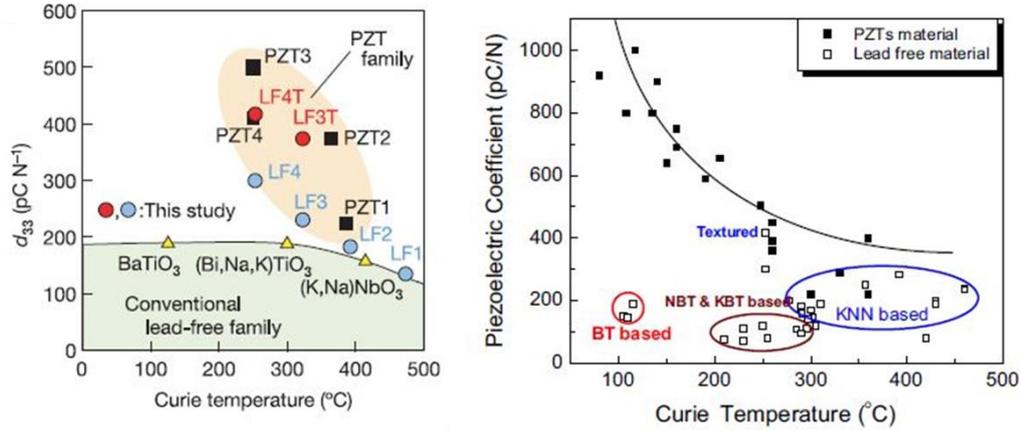


Figure 27 : coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de la température de Curie pour les principaux composés piézoélectriques [1], [3]

### II.1.2. Les titanates et zirconates de bismuth et d'alcalins

Les premiers articles rapportant la substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth ont été publiés dans les années 60 par Smolenskii [7]. Ces composés étaient basés seulement sur les titanates et zirconates de plomb  $PbTiO_3$  et  $PbZrO_3$ , mais nous étudierons aussi la possibilité d'utiliser du hafnium dont le rayon ionique est très proche de celui du zirconium. Dans ses publications, Smolenskii a uniquement rapporté l'utilisation des pseudo-ions ( $Na^+/Bi^{3+}$ ) et ( $K^+/Bi^{3+}$ ), sans envisager les autres alcalins  $Li^+$  et  $Rb^+$ . Le facteur de Goldschmidt de ces pérovskites est donné dans le Tableau 3 [7], [120]. Logiquement, les valeurs calculées sont dans le domaine de stabilité des pérovskites ( $0,88 \leq t \leq 1,05$ ).

Tableau 3 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt pour NBT, KBT, NBZ et KBZ

Alcalins (A)	$Na^+$	$K^+$
$t ((A_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3)$	0,98 (NBT)	1,03 (KBT)
$t ((A_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3)$	0,93 (NBZ)	0,97 (KBZ)

#### II.1.2.1. Les titanates de bismuth et d'alcalins

Au début des années 60, Smolenskii [7] a décrit pour la première fois la possibilité de former les titanates de bismuth et d'alcalins  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (NBT) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (KBT). De nombreuses études ont été menées depuis sur ces deux composés présentant des propriétés ferroélectriques/piézoélectriques intéressantes, bien qu'inférieures à celle observées pour les composés à base de plomb.

##### II.1.2.1.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (NBT)

Le titanate de bismuth et de sodium peut être synthétisé par voie solide classique, par voie hydrothermale/solvothermale et par voie sol-gel.

- Par réaction solide/solide classique, NBT peut être facilement synthétisé à partir de  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $Na_2CO_3$ . Après mélange et broyage initiaux des précurseurs dans les proportions stœchiométriques, NBT est obtenu par calcination à  $800^\circ C$

[36]. Il est également possible de presser les poudres des précurseurs et de calciner directement la pastille à 800°C [121].

- Les synthèses hydrothermales/solvothermales permettent la formation de poudres cristallisées, dont la granulométrie et la morphologie sont contrôlées, en utilisant des températures plus faibles qu'en voie solide (quelques centaines de degrés). Il existe deux principales voies de synthèse : celles basées sur l'eau comme solvant (voie hydrothermale), ou celles basées sur l'utilisation de solvants organiques tels qu'un alcool ou un ester (voie solvothermale) [122]–[126].
- La voie sol-gel conduit à l'obtention de poudres à température plus faible que la voie solide classique. Ce procédé est basé sur l'hydrolyse puis la condensation de précurseurs présents dans le sol initial pour former un gel. Celui-ci est généralement amorphe et nécessite une étape de séchage/cristallisation pendant laquelle il est difficile de contrôler la taille et la morphologie des grains [127]–[129]. Des difficultés sont rencontrées dans ces synthèses, notamment avec l'obtention d'une phase pyrochlore indésirable.

La voie solide conduit à l'obtention de granulométries plus élevées que les réactions en voie chimique. Celles-ci permettent généralement de synthétiser des poudres nanométriques en utilisant des températures de réactions beaucoup plus faibles que par voie solide. Chacune de ces méthodes pourra être utilisée en fonction de la microstructure et de la granulométrie recherchées. En effet, ces paramètres auront un impact sur les propriétés finales du matériau.

Enfin, quelle que soit la voie de synthèse utilisée, le frittage de ce matériau est généralement menée à des températures supérieures à 1000°C [34], [36], [121].

#### II.1.2.1.1.1. Structure cristalline

A température ambiante, la maille de  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (NBT) a d'abord été décrite comme rhomboédrique, de groupe d'espace R3m [130], puis R3c après l'étude d'un monocristal par diffraction des neutrons [131]. Les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés par Thomas et Jones en 2002 comme étant :  $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$ , soit une maille pseudo-cubique très peu déformée :  $a_{PC} \approx 3,8869 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 89,8^\circ$  [132]. (Figure 28)



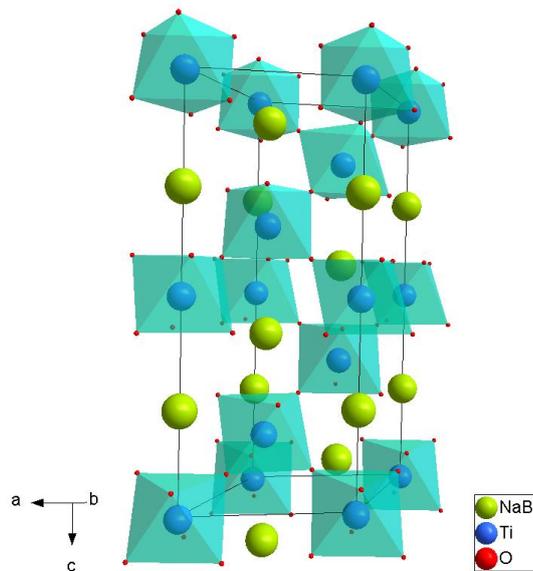


Figure 28 : Représentation de la maille rhomboédrique de NBT [132]

Récemment, cette structure a été remise en question et il a été suggéré que NBT aurait plutôt une structure monoclinique à température ambiante et appartiendrait au groupe d'espace Cc [133]. (Figure 29)

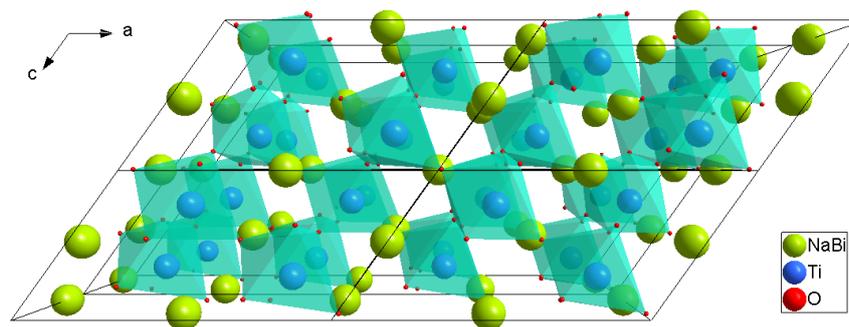


Figure 29 : Représentation de la maille monoclinique de NBT [133]

La structure de NBT évolue avec la température et au moins deux transitions de phases ont été rapportées pour ce composé. Les trois variétés successives de ce titanate seraient donc monoclinique à l'ambiante, puis quadratique et cubique à haute température. L'évolution de la structure de  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  est montrée en Figure 30.

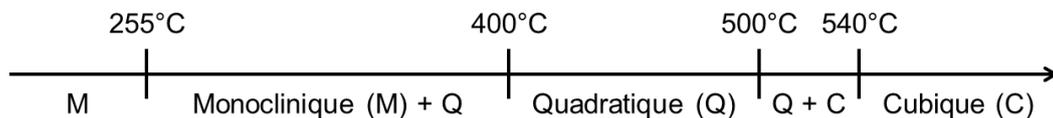


Figure 30 : Evolution de la structure cristalline de NBT avec la température

Le composé  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  ne présente pas de mise en ordre globale sur le site A. Toutefois, il existe un ordre local sur ce même site [34]. Cette particularité serait à l'origine du comportement ferroélectrique relaxeur de NBT. La séquence de transitions de phases est par ailleurs complexe [73].

La structure de NBT a aussi été présentée comme une phase incommensurable [134]–[137]. Ce genre de cristaux présente un ordre cristallin à longue distance mais sans être complètement périodique. (Figure 31) Dans ce cas, un ou plusieurs paramètres de maille du composé évolueront suivant une onde de modulation, qui amène une à trois dimensions supplémentaires pour décrire le cristal. Dans le cas de NBT, ce phénomène entraîne la présence de couches de structure Pnma au sein du cristal de géométrie R3c [135]–[137].

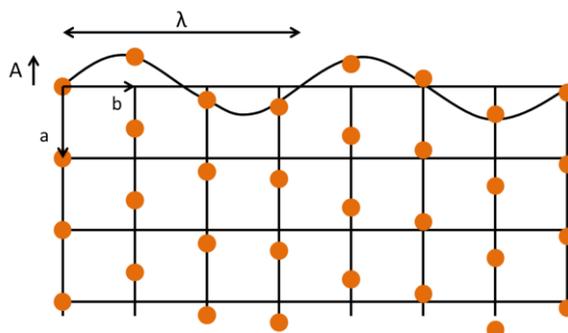


Figure 31 : Exemple de structure incommensurable où les atomes se déplacent dans le réseau (a, b) suivant une onde de modulation de longueur d'onde  $\lambda$  et d'amplitude A

Du fait de ses particularités, la structure cristalline de NBT ainsi que son évolution avec la température sont actuellement toujours discutées dans la littérature.

#### II.1.2.1.1.2. Propriétés

A température ambiante, le composé  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  est un matériau ferroélectrique relaxeur [138]. Ses propriétés à température ambiante sont présentées dans le Tableau 4 [139]–[142]. En tant que ferroélectrique, le composé NBT possède aussi des propriétés piézoélectriques et peut être caractérisé par ses propriétés diélectriques.

La température de Curie de NBT rapportée dans la littérature est de  $320^\circ\text{C}$ . Elle correspond au maximum de permittivité diélectrique et non à une transition structurale. Il est aussi noté qu'à  $230^\circ\text{C}$  une dépolérisation du matériau est observée en même temps que l'apparition d'une phase antiferroélectrique [73].

Tableau 4 : Caractéristiques ferroélectriques de  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$

Polarisation rémanente ( $P_r$ )	$38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
Champ coercitif ( $E_c$ )	$73 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

Le composé NBT possède également d'assez bonnes propriétés piézoélectriques présentées dans le tableau suivant (Tableau 5) :

Tableau 5 : Propriétés piézoélectrique de NBT [121]

$d_{33}$	$d_{31}$	$d_{15}$	$k_{33}$
$73 \text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$-15 \text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$87 \text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	46%

Finalement, il peut aussi être caractérisé par ses propriétés diélectriques, ici données à une fréquence de 100Hz :  $\epsilon_r \approx 500$  [143] et  $\tan(\delta) \approx 0,04 - 0,05$  [73].

Les propriétés de NBT peuvent être modifiées aussi bien par la microstructure du composé que par sa stœchiométrie finale. Les deux types de non-stœchiométries rencontrées concernent le pseudo-ion sodium/bismuth :

- Un excès de  $\text{Bi}^{3+}$ , par exemple, permet d'augmenter la permittivité diélectrique du matériau, sans changer sa structure (jusqu'à 6%), mais les pertes diélectriques sont, elles-aussi, augmentées [144]. Les coefficients piézoélectriques sont, eux, maximaux pour un excès de 1% de bismuth [145].
- La structure de NBT peut aussi tolérer des lacunes de sodium. Cela conduit à une diminution des distorsions de la maille. Au niveau des propriétés, cela se traduit par une augmentation du  $d_{33}$ , mais une diminution de la polarisation rémanente, le champ coercitif restant, lui, constant [146].

#### II.1.2.1.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (KBT)

Le titanate de bismuth et de potassium a été moins étudié dans la littérature du fait des difficultés rencontrées pour obtenir des céramiques denses par des procédés « conventionnels ». Différentes voies de synthèses ont malgré tout été décrites comprenant la voie solide classique, la voie liquide hydrothermale/solvothermale et la voie sol-gel, comme pour le composé NBT.

KBT est communément synthétisé par réaction en phase solide à partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en calcinant ces poudres à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  [147]. Cette méthode conduit généralement à la formation de phases secondaires telles que  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ou  $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$  [147], [148]. Une autre possibilité consiste à presser la poudre initiale sous forme de pastille avant la première réaction et d'ensuite la calciner à  $850^\circ\text{C}$ . La pastille est alors broyée avant d'être à nouveau mise en forme et frittée à  $1000^\circ\text{C}$ . Toutefois, cela ne semble pas empêcher la formation de phases secondaires [149], [150]. Le frittage est, lui, mené à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$  [149], [151]–[153].

Comme dans le cas de NBT, la voie sol-gel a été utilisée pour synthétiser KBT sous forme de poudres [154], [155] ou de couches minces [156]. Cette méthode a aussi été associée avec une voie de synthèse hydrothermale [157], [158] qui permet d'éliminer les phases secondaires présentes en jouant sur la concentration d'hydroxyde de potassium.

##### II.1.2.1.2.1. Structure cristalline

La structure du composé  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (KBT) a moins été étudiée que celle de NBT. Le matériau a d'abord été présenté comme cubique (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [159]), en désaccord avec les propriétés ferroélectriques/piézoélectriques. Plus récemment, Thomas *et al* ont décrit KBT avec une légère distorsion quadratique de la maille, qui conduirait au groupe d'espace  $\text{P4mm}$  [148]. Les paramètres de maille de KBT sont alors :  $a = 3,9388 \text{ \AA}$  et  $c = 3,9613 \text{ \AA}$ , sans rotations des octaèdres. (Figure 32).



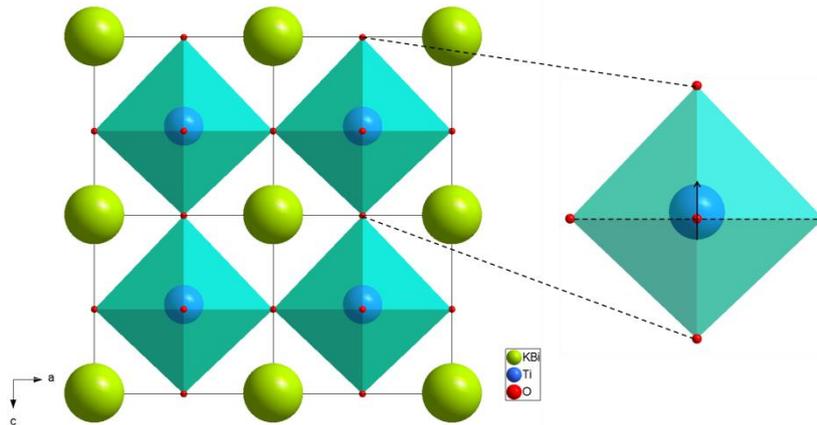


Figure 32 : Représentation de la maille quadratique de KBT [148] (la flèche noire montrent le déplacement du titane au sein de l'octaèdre  $TiO_6$ )

### II.1.2.1.2.2. Propriétés

Comme NBT, le composé KBT est un matériau ferroélectrique relaxeur avec une température de Curie de  $380^{\circ}C$  à laquelle une transition de phase a été observée. Des propriétés de ferroélectrique relaxeur ont aussi été décrites par Li *et al* sur les matériaux obtenus par voie sol-gel [154].

Les propriétés ferroélectriques de KBT ont été comparées en utilisant les méthodes sol-gel et sol-gel hydrothermale par Hou *et al*, les mesures ayant été effectuées à température ambiante. Ces données sont présentées dans le Tableau 9 [158].

Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de  $P_r$  et  $E_c$  mesurées sur des échantillons de KBT

	Sol-gel	Sol-gel hydrothermale
Polarisation rémanente ( $P_r$ )	$3,9 \mu C.cm^{-2}$	$4,5 \mu C.cm^{-2}$
Champ coercitif ( $E_c$ )	$28,8 kV.cm^{-1}$	$40,0 kV.cm^{-1}$

Les différences observées entre ces deux méthodes de synthèses sont probablement dues à la différence de densité des pastilles [157].

Les propriétés piézoélectriques de KBT, décrites sur un échantillon fritté sous pression à  $1080^{\circ}C$ , sont de  $69,8 pC.N^{-1}$  pour le  $d_{33}$  et de 28% pour le  $k_{33}$  [153].

A température ambiante, KBT peut être caractérisé par ses propriétés diélectriques, ici présentées à 10kHz [160] :  $\epsilon_r \approx 250$  et  $\tan(\delta) \approx 0,06$ .

Il peut être noté que les échantillons sur lesquels ont été mesurées ces propriétés contiennent tous probablement une quantité plus ou moins importante de phase secondaire  $K_4TiO_8$  [154], [160].

### II.1.2.2. Les zirconates de bismuth et d'alcalins

Dans les années 60, Smolenskii a aussi travaillé sur la possibilité de substitution du plomb dans les zirconates avec les composés  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (NBZ) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (KBZ) [120]. Cependant, la publication correspondante ne faisait qu'évoquer la possibilité d'existence des composés NBZ et KBZ sans présenter de diffractogrammes. Une étude

postérieure consacrée aux propriétés diélectriques du quaternaire NBT-NBZ-KBT-KBZ a également suggéré l'existence du composé NBZ (comme phase non identifiée), là encore sans présenter au minimum les diffractogrammes [161]. (Figure 33)

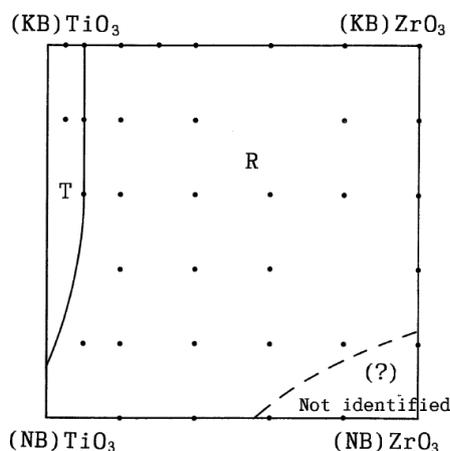


Figure 33 : Diagramme de phases de  $[(K_{1/2}Bi_{1/2})-(Na_{1/2}Bi_{1/2})](Ti-Zr)O_3$  [161]

Les rares études plus récentes semblent démontrer l'existence de ces composés. Elles ont également montré qu'une ou plusieurs phases secondaires sont visibles en DRX, principalement aux bas angles. Ces réflexions sont attribuées à la présence d'oxydes de bismuth et de zirconium résiduels [162].

Cependant, les structures cristallines des composés NBZ et KBZ n'ont pas encore été déterminées : s'il est supposé que  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  aurait une structure orthorhombique [162] tandis que  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  serait cubique, les groupes d'espace correspondant ne sont toujours pas connus.

#### II.1.2.2.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ (NBZ)

La synthèse de NBZ mène souvent à la formation de phases secondaires [163], [164], en particulier lors de la synthèse en voie solide où les précurseurs  $Na_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$  et  $ZrO_2$  sont calcinés à  $800^\circ C$ . Ces phases secondaires correspondraient à de la zirconite et de l'oxyde de bismuth, peut être « dopé » par l'un des éléments Na ou Zr. La présence de zirconite en fin de manipulation peut s'expliquer par le manque de réactivité de ce composé, lié à sa grande réfractarité ( $T_f = 2710^\circ C$  [101]).

Différentes modifications du protocole expérimental ont été décrites par la suite et conduiraient à l'élimination de ces phases parasites [163], [165], [166]. Toutefois, il peut être remarqué que les diffractogrammes présentés dans ces articles ne permettent pas de voir les pics de diffractions aux bas angles ( $2\theta < 20^\circ$ ). Or c'est dans cette zone qu'est observée la raie de plus forte intensité du composé parasite  $Na_2ZrO_3$  se formant lors de la synthèse de NBZ.

Le frittage de  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  est réalisé à différentes températures. Si Jaiban *et al* ont présenté un frittage en deux étapes successives à  $850^\circ C$  puis  $900^\circ C$  [166] d'autres auteurs présentent des températures plus élevées, de l'ordre de  $1100^\circ C$  [165], [167].

A température ambiante, des propriétés ferroélectriques ont été rapportées (Tableau 7). Cependant, la forme du cycle d'hystérésis présenté permet de penser que NBZ n'est pas ferroélectrique.

Tableau 7 : Caractéristiques ferroélectriques mesurées sur NBZ [162]

Polarisation rémanente ( $P_r$ )	0,04 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
Champ coercitif ( $E_c$ )	3,43 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

Par ailleurs, les propriétés diélectriques de NBZ ont été présentées par Prasad *et al* [167]. Ils ont ainsi montré que la constante diélectrique et le facteur de perte de NBZ diminuent en augmentant la fréquence. Les valeurs obtenues à 50°C pour une fréquence de 10kHz sont :  $\epsilon_r \approx 100$  et  $\tan(\delta) \approx 0.25$ , cette dernière valeur très élevée pour un diélectrique révélant des problèmes de conduction.

#### II.1.2.2.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ (KBZ)

Très peu d'études ont porté sur le composé  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  depuis la publication de Smolenskii en 1967 [120]. Comme pour NBZ, une étude postérieure consacrée aux propriétés diélectriques du quaternaire NBT-NBZ-KBT-KBZ a également suggéré l'existence du composé KBZ (Figure 33 : KBZ rhomboédrique ?), là encore sans présenter au minimum les diffractogrammes [161]. Les recherches se sont depuis axées sur les solutions solides possibles, principalement avec KBT [168], [169]. Une fiche JCPDS décrivant KBZ dans le groupe d'espace cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  existe tout de même (#057-0823). Toutefois, d'après le facteur de Goldschmidt calculé ( $t = 0,97$ ), la structure réelle ne devrait pas être cubique en raison des tilts d'octaèdres et/ou leurs distorsions [8].

Les solutions solides présentées dans la littérature ont été synthétisées par une calcination classique des précurseurs  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  à des températures inférieures à 1000°C. Un ajout de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  permet de diminuer les phases secondaires obtenues, leur apparition pouvant être liée à une perte de potassium durant le cycle thermique [168], [169]. Le frittage a été réalisé entre 1000°C et 1070°C par Bengagi *et al* mais la densification des pastilles n'était pas optimale. En effet, il est rapporté que le frittage est difficile, notamment pour les régions les plus riches en zirconium. Cette observation rend difficile la mesure des propriétés diélectriques du matériau à cause de sa trop grande conductivité [168].

#### II.1.3. Les possibilités de substitution du plomb dans les pérovskites simples

En conclusion partielle, l'existence des composés  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (NBT) et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (KBT) a clairement démontré la possibilité de substituer l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  par les pseudo-ions  $(\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+})$  et  $(\text{K}^+/\text{Bi}^{3+})$  en partant du composé  $\text{PbTiO}_3$ . Si cette possibilité est certaine pour les titanates, elle demeure encore incertaine pour le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$ . En effet, si les composés dérivés  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (NBZ) et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (KBZ) semblent bien exister, leur structure est à l'heure actuelle indéterminée. Enfin, aucun résultat expérimental n'a encore été rapporté sur la substitution du plomb par les pseudo-ions  $(\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+})$  et  $(\text{K}^+/\text{Bi}^{3+})$  dans le hafniate  $\text{PbHfO}_3$ .

Par ailleurs, seules les possibilités de substitution par les pseudo-ions  $(\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+})$  et  $(\text{K}^+/\text{Bi}^{3+})$  ont été rapportées. Aucune étude n'a été dédiée à ce jour à l'utilisation d'autres alcalins, comme  $\text{Li}^+$  et  $\text{Rb}^+$ .

## II.2. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites complexes

Il existe, dans la littérature, de nombreux matériaux pérovskites ayant pour formule type  $\text{Pb}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$  avec des pseudo-ions ( $\text{B},\text{B}'$ ). Ceux-ci sont souvent de type  $(\text{B}^{2+}/\text{B}^{5+})$ ,  $(\text{B}^{3+}/\text{B}^{5+})$  et  $(\text{B}^{2+}/\text{B}^{6+})$  comme dans les cas de  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  [159], [170]–[176]. Il est aussi possible de former des pérovskites avec un couple  $(\text{B}^{3+}/\text{B}^{6+})$  comme dans le cas de  $(\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3)$  mais elles sont moins fréquentes [177], [178]. Les propriétés de ces matériaux varient en fonction de la nature des cations utilisés mais aussi de leur organisation au sein de la maille.

### II.2.1. Les matériaux à base de plomb

Dans cette étude, les compositions sur lesquelles nous nous sommes appuyées sont les magnésioniobates de plomb  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et les zinconiobates de plomb  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Le choix de ces deux matériaux a été fait à partir de leurs propriétés respectives, des problèmes de synthèses rencontrés, mais aussi en se basant sur les valeurs du facteur de Goldschmidt obtenues en remplaçant le plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth. Celles-ci permettent en effet d'espérer former des composés à structure pérovskite pour certaines compositions de type  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Dans les paragraphes qui suivent, nous rappellerons la structure, les voies de synthèse utilisées et les propriétés des composés au plomb  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ainsi que de quelques solutions solides dérivées.

#### II.2.1.1. Le composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)

##### II.2.1.1.1. Synthèses

La voie de synthèse la plus classique de PMN consiste à faire réagir les oxydes ( $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) par réaction solide/solide. La réaction a lieu à une température comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  [179]–[181]. Ces températures, relativement faibles, sont utilisées en raison de la volatilité de l'oxyde de plomb, dont la température de fusion est faible ( $888^\circ\text{C}$  [101]). Cette méthode conduit toutefois à la formation d'une phase secondaire de type pyrochlore [179], [182]. En plus de celle-ci, il est parfois observé de la magnésie résiduelle. La présence du précurseur de magnésium en fin de synthèse est probablement liée à son manque de réactivité. En effet, l'oxyde de magnésium est un bon réfractaire avec une température de fusion de  $2826^\circ\text{C}$  [101].

Plusieurs méthodes ont donc été utilisées dans les synthèses par voie solide afin de limiter les phases secondaires : soit l'utilisation d'excès de réactifs ( $\text{MgO}$  et  $\text{PbO}$ ) [183], [184] soit par l'utilisation d'un intermédiaire de réaction. Plusieurs intermédiaires ont été utilisés :

- soit à base de plomb comme  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , décrit par Guha *et al* en 1986 [185],
- soit à partir des cations du site B, Mg et Nb, par formation de la colombite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , premièrement décrit par Swartz *et al* en 1982 [182], La synthèse de la colombite sera décrite ultérieurement (V.1.1.2.2).

Comme pour les autres composés, la synthèse de PMN a aussi été réalisée par voie chimique. Plus que la maîtrise de la taille des grains, le but de ces synthèses était d'obtenir la phase pérovskite pure [186]–[189].



Le frittage du composé PMN pose aussi des problèmes liés à la volatilité du plomb. La composition initiale est généralement modifiée lors de cette étape. En effet, celle-ci est menée à des températures supérieures à 1000°C, au-delà de la température de fusion du plomb [190], [191]. L'utilisation d'ajouts peut alors être intéressante, afin de diminuer la température de frittage et donc parvenir à conserver la stœchiométrie du matériau. L'ajout d'un excès de PbO lors de la calcination initiale permet ainsi la formation d'une phase liquide (950°C) qui facilite le frittage et permet de limiter la température à atteindre [192].

### II.2.1.1.2. Structure

Le composé PMN est cubique à température ambiante et décrit comme cristallisant dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Toutefois, c'est un composé présentant une structure désordonnée : l'ordre chimique global Mg/Nb est de type 2/3:1/3 mais un ordre local différent peut exister. La localisation des atomes au sein de la maille n'est donc pas toujours la même en fonction des auteurs et de l'histoire thermique des échantillons. La pérovskite a ainsi été décrite sans désordre [193] ou avec un désordre localisé sur l'un des sites (A ou B) voire sur plusieurs sites par rapport aux positions spéciales occupées dans la maille  $Pm\bar{3}m$  [194], [195]. Dans tous les cas, la maille moyenne reste cubique avec un paramètre de maille compris entre 4,04Å et 4,07Å. Les différentes structures rapportées sont présentées dans les figures suivantes (Figure 34, Figure 35, Figure 36).

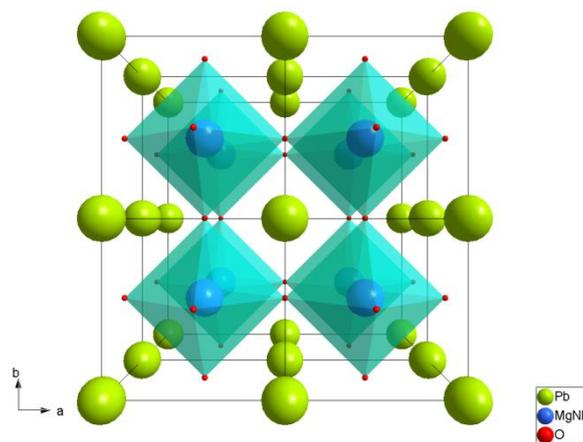


Figure 34 : Représentation de la maille cubique idéale (sans désordre) de PMN [193]

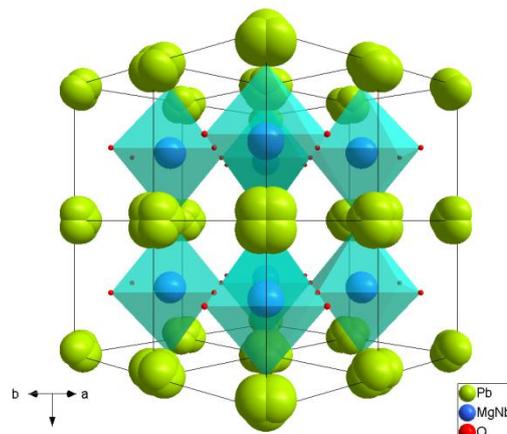


Figure 35 : Représentation de la maille cubique de PMN présentant un désordre sur le site du plomb uniquement [194]

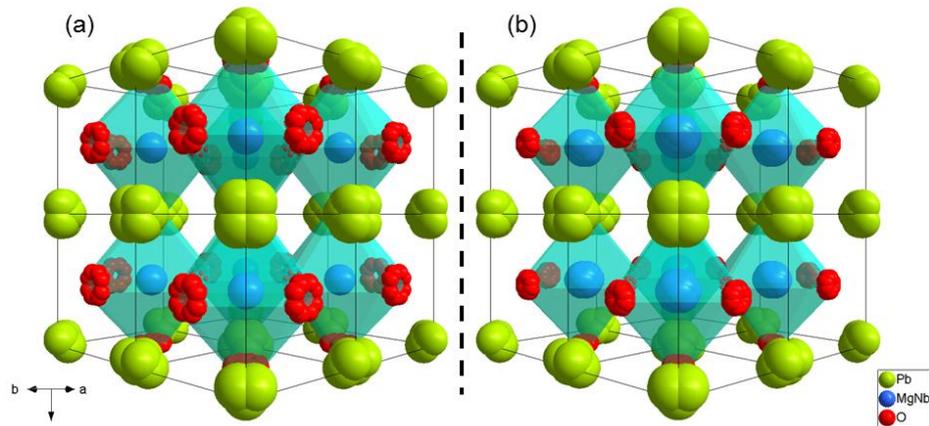


Figure 36 : Représentation de la maille de PMN avec un désordre sur (a) les sites Pb et O et (b) tous les sites [195]

Plus récemment, une maille de type rhomboédrique (Figure 37) a été décrite par Belous *et al* sur des composés PMN dans lesquels le plomb était en défaut [191].

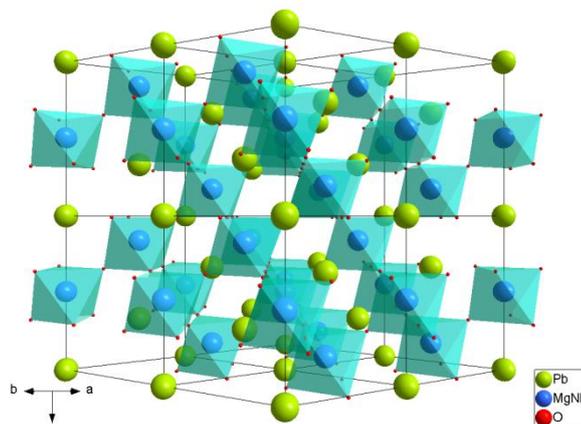


Figure 37 : Représentation de la maille rhomboédrique de PMN [191]

Finalement, si PMN est globalement une pérovskite désordonnée, un ordre à courte distance peut aussi être observé. Dans ces régions (COR : Chemically Ordered Regions), PMN est décrit comme ayant un ordre 1:1 pouvant s'écrire  $\text{Pb}(\beta'_{1/2}\beta''_{1/2})\text{O}_3$  avec  $\beta'$  occupé par  $(\text{Mg}^{2+}_{2/3}\text{Nb}^{5+}_{1/3})$  et  $\beta''$  par  $\text{Nb}^{5+}$  seul [44], [196].

### II.2.1.1.3. Propriétés

#### II.2.1.1.3.1. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)

PMN est un matériau relaxeur et non ferroélectrique. De ce fait, la température à laquelle est observé le maximum de permittivité relative varie en fonction de la fréquence [197]. En fixant la fréquence à 1kHz, la valeur de ce maximum est de 19900 à  $-5^\circ\text{C}$ . A température ambiante  $\epsilon_r \approx 15000$  et  $\tan(\delta) \approx 1,0\%$  [198].

#### II.2.1.1.3.2. $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PMN-PT)

Les propriétés de PMN ont beaucoup été étudiées dans le cadre de la solution solide  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  (PMN-PT). Ces composés possèdent des propriétés différentes en

fonction du ratio  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})/Ti$ . Elle est ainsi piézoélectrique pour un ratio 65/35, alors qu'en augmentant la proportion de PMN, des propriétés d'électrostriction sont observées (Pour un ratio 90/10 par exemple). (Figure 38) Comme dans les matériaux PZT, il existe une zone de transformation morphotropique ou MPB (Morphotropic Phase Boundary), correspondant à la composition 65PMN-35PT, zone pour laquelle a été récemment mise en évidence une variété monoclinique (Figure 38,  $M_C$ ).

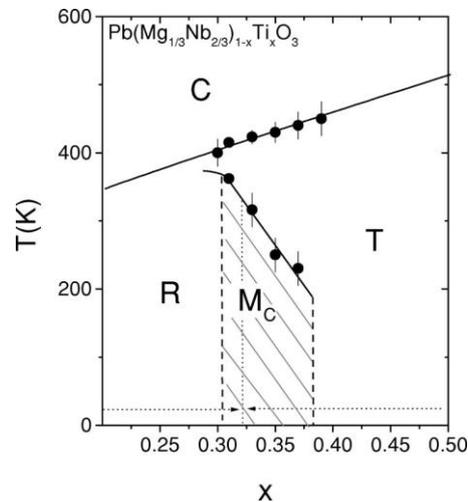


Figure 38 : Diagramme de phases de PMN-PT près de la MPB [199]

L'évolution de la permittivité relative en fonction de la température montre une transition de phase dans les deux cas. Dans le premier, celle-ci a lieu à 175°C tandis que pour un ratio de 90/10, elle a lieu à ~20°C. A température ambiante et pour une fréquence de 1kHz, les propriétés diélectriques sont [200] :

- Pour 65PMN-35PT :  $\epsilon_r \approx 3500$  et  $\tan(\delta) \approx 2,5\%$ .
- Pour 90PMN-10PT :  $\epsilon_r \approx 19000$  et  $\tan(\delta) \approx 1,0\%$ .

Un cycle d'hystérésis est observé seulement dans le cas du matériau piézoélectrique et les propriétés sont données dans le Tableau 8 [200]. La deuxième composition ne présente pas de cycle d'hystérésis, ce qui est caractéristique des matériaux électrostrictifs. (Figure 39)

Tableau 8 : Propriétés ferroélectriques mesurées sur l'échantillon 65PMN-35PT

Polarisation rémanente ( $P_r$ )	30 $\mu C.cm^{-2}$
Champ coercitif ( $E_c$ )	5 $kV.cm^{-1}$

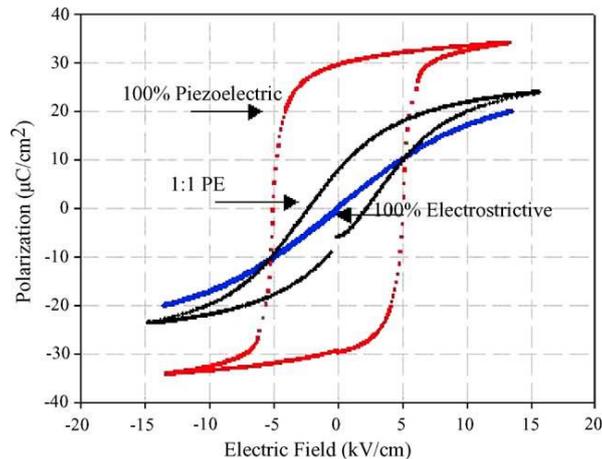


Figure 39 : Cycles d'hystérésis  $P=f(E)$  observés sur des échantillons 65/35 PMN-PT (Rouge), 90/10 PMN-PT (Bleu) et sur un actionneur 1:1 (65/35:90/10 PMN-PT) (Noir) [200]

## II.2.1.2. Le composé $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)

### II.2.1.2.1. Voies de synthèse

Comme pour la plupart des composés, la pérovskite PZN a été synthétisée dans un premier temps par réaction solide/solide en partant des oxydes ou en formant un intermédiaire de réaction de formule  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  [172]. Toutefois, cette deuxième possibilité de synthèse ne conduit pas à la formation de la pérovskite mais seulement à celle d'une phase pyrochlore [172], [201], [202].

Les pastilles de PZN ont été frittées à  $1050^\circ\text{C}$  pendant une heure, après un premier palier à  $550^\circ\text{C}$  permettant d'éliminer les liants utilisés lors de la mise en forme. Un double creuset scellé est utilisé afin de limiter la perte de plomb dans le matériau, les pastilles étant aussi recouverte de poudres de PZN [201].

L'étude structurale de PZN a, elle, été effectuée sur des monocristaux synthétisés par la méthode du flux. Cela consiste à faire réagir les oxydes au sein d'un flux composé d'espèces dont la température de fusion est faible. Dans le cas de PZN, l'oxyde de plomb pourra être utilisé, ce qui limite les possibles pollutions du système [203]–[205].

### II.2.1.2.2. Structure cristalline

Peu d'informations existent sur la structure cristalline du composé  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . En 2006, Terado *et al* ont décrit PZN comme un composé à structure cubique cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  avec un paramètre de maille de  $4,0675 \text{ \AA}$  [206]. La représentation de la maille ainsi décrite est donnée Figure 40 et il est possible de voir qu'il n'y a pas de déformation ou de rotation des octaèdres, seulement un désordre sur le site du plomb.

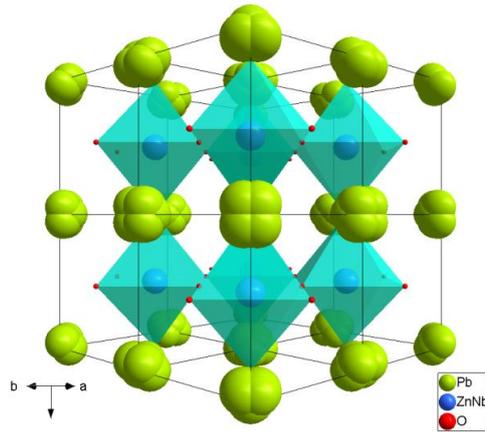


Figure 40 : Représentation de la maille de PZN présentée par Terado *et al* [206]

La même année Kisi *et al* ont décrit PZN avec une stœchiométrie différente sur le site B :  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.39}\text{Nb}_{0.61})\text{O}_3$  [207]. Ce composé cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R3m$  avec des paramètres de maille proches de celui de la maille cubique mais avec des angles inférieurs à  $90^\circ$ . Cette structure a été présentée à deux températures,  $-269^\circ\text{C}$  et  $22^\circ\text{C}$ , et une légère distorsion des octaèdres peut être observée. (Figure 41)

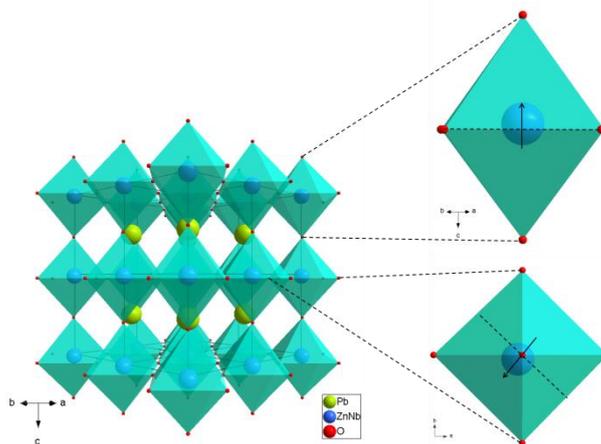


Figure 41 : Représentation de la structure de  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.39}\text{Nb}_{0.61})\text{O}_3$  à  $22^\circ\text{C}$  [207]

### II.2.1.2.3. Propriétés

Le matériau PZN est un matériau ferroélectrique relaxeur. De ce fait, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence conduit à un large pic dont le maximum évolue en fonction de la fréquence. En comparaison de PMN, le maximum de la constante diélectrique à 1kHz est observé à  $140^\circ\text{C}$  pour une valeur de  $\sim 15000$  [205], [208]. Les propriétés ferroélectriques de PZN ont été mesurées sur des monocristaux orientés  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  de la maille rhomboédrique [209]. (Figure 42) Sur ces mêmes échantillons, les propriétés diélectriques sont données :

- Permittivité diélectrique :  $\epsilon_r(\langle 001 \rangle) \approx 3600$  et  $\epsilon_r(\langle 111 \rangle) \approx 900$ .
- Facteur de perte :  $\tan(\delta)_{\langle 001 \rangle} \approx 0,8\%$  et  $\tan(\delta)_{\langle 111 \rangle} \approx 1,2\%$ .

Les coefficients piézoélectriques  $d_{33}$ , pour ces échantillons monocristallins, valent 83  $\text{pC.N}^{-1}$  et 1100  $\text{pC.N}^{-1}$  et les valeurs de  $k_{33}$  sont de 38% et de 85%, respectivement pour les orientations  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  [209].

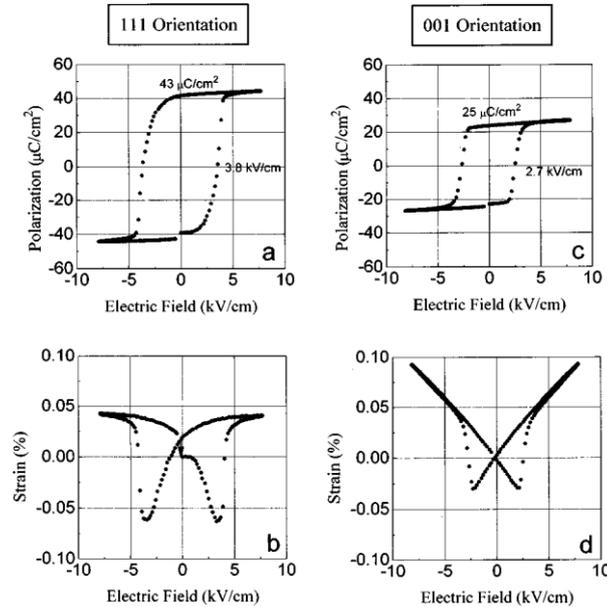


Figure 42 : Evolutions de la polarisation et de la contrainte en fonction du champ électrique obtenues sur des cristaux de PZN orientés suivant les axes (a)  $\langle 111 \rangle$  et (b)  $\langle 001 \rangle$  [209]

## II.2.2. Les compositions sans plomb

Il existe, à notre connaissance, une seule publication rapportant la possible substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth dans les compositions  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [161]. Il s'agit d'une étude sommaire de solutions solides dans le système  $[(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_y(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-y}](\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$  avec  $\text{B} = \{\text{Zr}; \text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}; \text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}; \text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\}$  en observant l'évolution des propriétés diélectriques des matériaux obtenus. L'existence de phases pérovskites de formulation  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  y est suggérée (Figure 43), mais aucun diffractogramme n'est présenté.

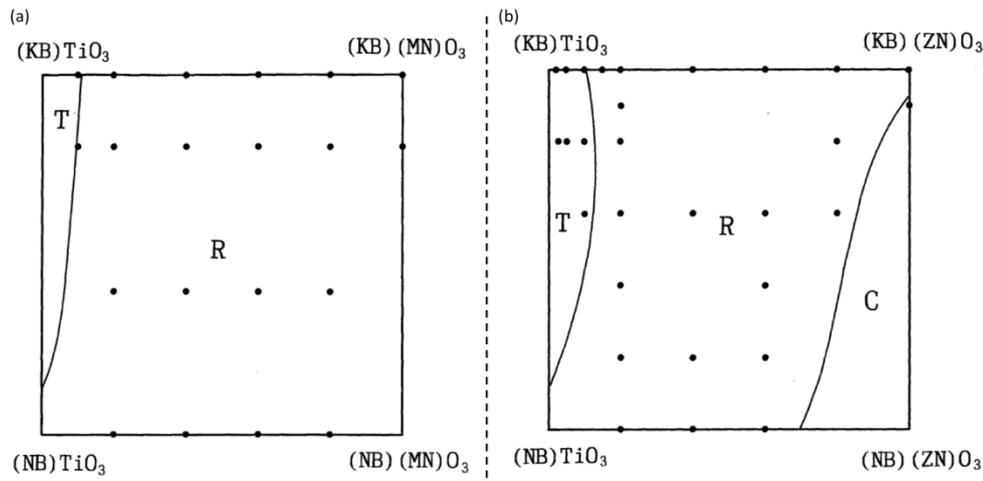


Figure 43 : Diagrammes de phases du système (a)  $[(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})-(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})](\text{Ti}-(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3$  et (b)  $[(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})-(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})](\text{Ti}-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3$  présentés par Yamada *et al* [161]

Il est toutefois précisé que de nombreuses phases secondaires sont présentes. De plus, seuls les alcalins Na et K sont utilisés et les résultats rapportés concernent principalement les solutions solides avec les matériaux NBT et KBT.

### II.3. Conclusions et compositions envisagées

Il existe de nombreux composés à structure pérovskite contenant du plomb et tous n'ont pas été présentés dans cette partie. A partir de ces exemples, il est toutefois possible d'envisager de nouvelles compositions en se basant sur les recherches de Smolenskii. Les composés envisagés seront inspirés des pérovskites au plomb présentées dans cette partie dans lesquels le plomb sera substitué par un pseudo-ion alcalin bismuth :

- Les titanates :  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (LBT),  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (RBT) et  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (CBT).
- Les zirconates :  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (LBZ),  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (NBZ),  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (KBZ),  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (RBZ) et  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  (CBZ).
- Les hafnates :  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$  (LBH),  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$  (NBH),  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$  (KBH),  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$  (RBH) et  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$  (CBH).
- Les magnésioniobates :  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (LBMN),  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (NBMN),  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (KBMN),  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (RBMN) et  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (CBMN).
- Les zinconiobates :  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (LBZN),  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (NBZN),  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (KBZN),  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (RBZN) et  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (CBZN).

Les facteurs de Goldschmidt de ces compositions sont donnés dans le Tableau 9. Rappelons qu'expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour  $0,88 \leq t \leq 1,05$ . Les facteurs de Goldschmidt obtenus pour le rubidium et le césium sont autour de la limite haute de stabilité : il est possible que l'obtention d'une pérovskite soit alors difficile. Inversement, il est probable que le lithium ne puisse pas être localisé en coordinence 12 du fait de son faible rayon ionique. Le facteur de Goldschmidt dans le cas du lithium est d'ailleurs toujours théoriquement trop faible pour pouvoir accepter une structure de type pérovskite. Enfin, les valeurs de facteur de tolérance calculés pour les pseudo-ions  $(\text{Na}^+\text{Bi}^{3+})$  et  $(\text{K}^+\text{Bi}^{3+})$  permettent d'envisager la formation des composés  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ ,  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3$ ,  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Cependant, malgré ces possibles restrictions, seule la synthèse permet d'assurer avec certitude la formation ou non des composés envisagés, comme cela a déjà été dit dans le chapitre I.

Tableau 9 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt obtenus à partir des compositions basées sur PMN et PZN

Alcalins (A)	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
t $[(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3]$	~0,74	0,98	1,03	1,04	1,07
t $[(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3]$	~0,70	0,93	0,97	0,99	1,01
t $[(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{HfO}_3]$	~0,70	0,93	0,98	0,99	1,02
t $[(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$	~0,72	0,95	1,00	1,01	1,04
t $[(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$	~0,71	0,95	0,99	1,01	1,03

## Chapitre III. Techniques expérimentales

---

Ce chapitre va nous permettre de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse ainsi que quelques méthodes d'affinements.

### III.1. Synthèse et frittage

#### III.1.1. Analyse thermogravimétrique

Les analyses ATD/Tg ont été réalisées dans des creusets en alumine, sous air, en utilisant l'appareil NETZCH STA 449F3 SiC. Une rampe de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a été utilisée sur une gamme allant généralement de l'ambiante à  $900^{\circ}\text{C}$ .

D'autres mesures ont été effectuées sur l'appareil TA Instrument DSC Q1000 afin d'observer des phénomènes ayant lieu en dessous de la température ambiante, avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ou  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### III.1.2. Dilatométrie

Les mesures de dilatométrie, permettant d'observer le retrait de pastilles en fonction de la température ont été réalisés sur l'appareil SETARAM TMA 92. La rampe utilisée a été de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  tandis que la température maximale dépendait de la composition étudiée.

#### III.1.3. Poussée d'Archimède

Les mesures par poussée d'Archimède nous ont permis de déterminer la masse volumique des pastilles frittées ainsi que la proportion de porosité ouverte. L'imprégnation des pastilles sous vide a été effectuée en utilisant de l'eau distillée.

#### III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de la surface des échantillons ont été prises avec le MEB JEOL JSM-IT300. Cet appareil est équipé d'une sonde EDS qui nous a permis d'obtenir des cartographies de la répartition des éléments chimiques au sein de nos pastilles.

### III.2. Diffractions des rayons-X et neutrons

L'identification des phases présentes après synthèse ainsi que l'étude des structures associées ayant fait partie intégrante de ces travaux, il a été nécessaire d'utiliser différentes techniques d'étude structurale, dont la diffraction des rayons-X et celle des neutrons. La détermination structurale s'est basée sur la méthode de Rietveld, à l'aide du logiciel Jana2006 [210].

#### III.2.1. Diffraction des rayons-X (DRX)

Les diffractogrammes réalisés au cours de ces travaux ont été obtenus à partir du diffractomètre Bruker D8 en configuration  $\theta/2\theta$  utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La détermination des phases synthétisées a été effectuée sur des diffractogrammes courts (30 minutes), pour des valeurs de  $2\theta$  allant de  $5^{\circ}$  et  $60^{\circ}$  avec un pas de  $0,0197^{\circ}$ .



### III.2.2. Diffraction des neutrons (DN)

Toutefois, même en augmentant la plage angulaire et en diminuant le pas, la diffraction des rayons-X ne permet pas de déterminer avec exactitude les positions des atomes légers. En effet, la DRX s'appuyant sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec le nuage électronique, les atomes les plus légers renvoient un signal faible qui ne permet pas une localisation précise des éléments légers. De ce fait, la diffraction des neutrons a été utilisée afin de déterminer les structures cristallines de nos composés. En effet, l'interaction entre les neutrons et les atomes, ou ions, présents dans la structure étudiée est liée aux noyaux des éléments chimiques présents. Les éléments légers peuvent alors être localisés.

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées au sein du laboratoire Léon Brillouin, à Saclay, sur le diffractomètre 3T2 avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,2289 \text{ \AA}$ . La gamme angulaire choisie est comprise entre des valeurs de  $2\theta$  allant de  $4,5^\circ$  à  $121^\circ$  avec un temps de pose de 8h pour les premiers essais réalisés (Chapitre IV) et de 12h pour les suivants (Chapitre V). Dans les deux cas, le pas utilisé est de  $0,05^\circ$ .

La masse d'échantillon utilisée dans ces expériences était de l'ordre de 10 à 12g, dans les portes échantillons en vanadium.

### III.2.3. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est utilisée pour affiner les structures cristallines à partir de diffractogrammes. Elle correspond à l'ajustement d'un modèle structural (groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, paramètres de déplacement...) au diffractogramme obtenu expérimentalement. La forme des pics de diffraction et leur élargissement sont ajustés par une fonction analytique. Dans notre cas, la fonction de profil analytique des pics est une fonction de type pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne, dont l'équation est définie ci-dessous :

$$pV(H,x) = \eta L(H,x) + (1-\eta)G(H,x) \quad (17)$$

Où  $H$  est la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM),  $x = 2\theta$ ,  $L(H,x)$  correspond à la partie Lorentzienne de la courbe,  $G(H,x)$  la partie Gaussienne et  $\eta$  le facteur de mélange de ces fonctions. Les paramètres  $H$  (FWHM) et  $\eta$  dépendent des largeurs de la Gaussienne  $H_G$  et de la Lorentzienne  $H_L$ , qui sont ajustées au moyen des paramètres adéquats pendant l'affinement structural.

#### III.2.3.1. Paramètres de fiabilité

La méthode de Rietveld consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et calculées (Méthode des moindres carrés). L'ajustement est évalué au moyen de facteurs d'accord, critères mathématiques caractéristiques de la qualité de l'ajustement. Trois principaux paramètres de fiabilité des affinements sont utilisés, le « Goodness of fit »  $Gof$ , le « R-profil »  $R_p$  et le « R-weighted profil »  $R_{wp}$ .  $R_{wp}$  est la fonction minimisée dans l'affinement. Les équations correspondantes sont données ci-dessous (Équations 18 à 20).

Concrètement, les facteurs R correspondent aux pourcentages d'écart entre diffractogramme mesuré et calculé, tandis que le Gof présente le rapport entre l'écart observé et l'écart attendu théoriquement.

$$\text{Gof} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (18)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (19)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \quad (20)$$

Les valeurs généralement souhaitée, en fin d'affinement, pour ces paramètres sont comprises entre 1 et 2 pour le Gof, et pour les  $R_p$  et  $R_{wp}$ , ce sont « les plus faibles possibles » (de l'ordre de quelques pourcents). Toutefois, cela correspond bien dans le cas de phases pures, mais la présence de phase(s) secondaire(s) augmente sensiblement ces valeurs.

### III.2.3.2. Paramètres d'affinement

Au cours des affinements structuraux, plusieurs paramètres peuvent être libérés, en fonction des composés et des groupes d'espaces envisagés par exemple.

- Deux façons de décrire le fond continu sont possibles : de manière manuelle (points prédéfinis) ou par une fonction polynomiale. Dans nos expériences, il a toujours été fixé manuellement.
- Les paramètres de maille et les angles associés, en fonction de la symétrie.
- Les paramètres de forme des pics sont aussi à affiner quels que soient les cas rencontrés.
- Les positions atomiques peuvent aussi être libérées selon les sites existants dans le groupe d'espace choisi. Le taux d'occupation de ces sites pourra alors être modifié : soit pour exprimer la présence de lacunes sur un site soit pour déplacer un atome sur un nouveau site en conservant la proportion d'atomes dans le composé.
- Les facteurs d'agitation thermique peuvent être isotropes ou anisotropes. Dans le premier cas, le déplacement de l'atome considéré par rapport à sa position moyenne est simulé sous la forme d'une sphère et un seul paramètre est modifiable, noté  $U_{iso}$ , qui ne peut être négatif car correspondant au rayon de la sphère. Dans le cas anisotrope, l'atome est simulé sous la forme d'un ellipsoïde. Six paramètres sont alors nécessaires pour le décrire :  $U_{11}$ ,  $U_{22}$ ,  $U_{33}$  qui sont nécessairement positifs, et  $U_{12}$ ,  $U_{13}$ ,  $U_{23}$ . Ces paramètres doivent répondre à l'inéquation d'un ellipsoïde suivante afin d'avoir une signification physique :

$$U_{12}^2 + U_{23}^2 + U_{13}^2 < \frac{1}{12A} [B(U_{11}^2 + U_{22}^2 + U_{33}^2) + C(U_{11}U_{22} + U_{22}U_{33} + U_{11}U_{33})] \quad (21)$$

Avec  $A = \cos^2(1/3)$  ;  $B = 1-4A$  et  $C = 2+4A$ .

Les affinements sont terminés après avoir libéré l'ensemble de ces paramètres, sans valeurs aberrantes, et en obtenant de bons paramètres de fiabilité.

### **III.3. Mesures d'impédance**

A partir des résultats de mesures d'impédance, il est possible de remonter aux propriétés diélectriques des matériaux ou à ses propriétés de conduction. En effet, les valeurs de capacité,  $C_p$ , et de facteur de perte,  $\tan(\delta)$ , traduisent les propriétés diélectriques du composés tandis que les valeurs d'impédances,  $Z'$  et  $Z''$ , nous permettent de tracer les cercles d'impédance, aussi appelés diagramme de Nyquist. Après ajustement des paramètres associés aux différents cercles observés (bulk, joints de grains...), les résistivités de chaque contribution ont pu être déterminées, nous conduisant alors aux énergies d'activation des différents phénomènes observés.

#### **III.3.1. Mesure d'impédance : détermination des propriétés diélectriques**

##### **III.3.1.1. Mesures à température ambiante et supérieures**

Les mesures électriques ont été réalisées avec un impédancemètre HP 4194A sur une gamme de fréquences allant de 100Hz à 1MHz. L'appareil est associé à un four afin de mesurer l'évolution de l'impédance avec la température. Une interface LABVIEW permet de contrôler l'ensemble et notamment d'automatiser les mesures.

D'autres mesures ont été réalisées avec un impédancemètre SOLARTRON SI 1260 en utilisant une cellule de mesure 2 points. Cela nous a permis de déterminer la résistance de nos échantillons en courant continu afin de s'affranchir des phénomènes liés à la fréquence.

##### **III.3.1.2. Mesures basse température**

Ces mesures, réalisées à Bordeaux à l'IMCB, utilisent un impédancemètre HP 4194A couplé à une cellule permettant aussi bien de descendre en température, jusqu'à 80K, que de monter en température, vers 450K. La gamme de fréquence utilisée est comprise entre 100Hz et 1MHz.

#### **III.3.2. Mesure d'impédance : détermination de la conductivité**

##### **III.3.2.1. Méthode de mesure**

Les mesures électriques ont été réalisées dans cette partie avec un impédancemètre SOLARTRON SI 1260 sur une gamme de fréquences allant de 100mHz à 5MHz. L'amplitude du signal utilisé est de 100mV.

La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple platine / platine rhodié. Les mesures sont réalisées tous les 25°C, en laissant le four se stabiliser pendant une heure (minimum). Une interface réalisée sous LABVIEW permet l'acquisition des données en format informatique. La représentation du montage de mesure est présentée en Figure 44.



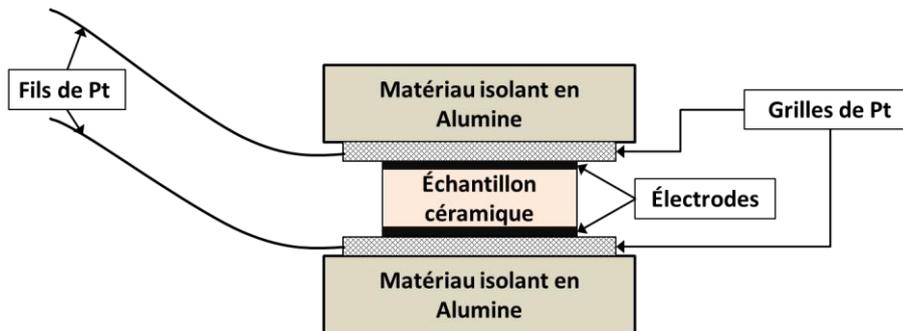


Figure 44 : Schéma du montage de la cellule de mesure

### III.3.2.2. Simulation des cercles de Nyquist

L'étude des diagrammes de Nyquist a été réalisée à l'aide de Zlive, un programme sous Excel conçu par Samuel Georges en 2003 [211]. Le modèle utilisé est constitué de cellules R//CPE en série. (Figure 45) Le composant CPE (« Constant Phase Element ») correspond à un condensateur « imparfait » caractérisé par le module de l'admittance  $Q^\circ$  ( $|Y|=Q^\circ=\frac{1}{|Z|}$ ) et un facteur p, de telle sorte que :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q^\circ(j\omega)^p} \quad (22)$$

L'angle de phase du composant CPE vaut  $-(90 \cdot p)^\circ$ . Pour un facteur  $p = 1$ , CPE est donc équivalent à un condensateur pur et  $Q^\circ$  vaut C.

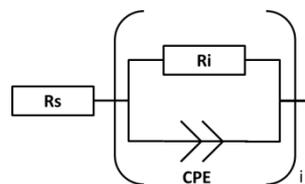


Figure 45 : Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des cercles d'impédance

Il est ainsi possible de déterminer la valeur du diamètre des cercles observés, correspondant à la résistance  $R_i$ . Ceci permet de remonter à la conductivité du matériau, nécessaire à la détermination de l'énergie d'activation du phénomène.

Dans le cas de nos expériences, le premier cercle d'impédance est composé de deux contributions. Les basses fréquences se divisent en deux phénomènes : le « Warburg » et la réponse de l'électrode. Le Warburg traduit le processus de diffusion aux électrodes de la spectroscopie d'impédance et se représente par un CPE dont l'angle de phase vaut  $45^\circ$ , ce qui correspond à  $p = \frac{1}{2}$ . La réponse de l'électrode correspond visuellement à une droite, comme pour une résistance simple.

### III.4. Mesure d'électrostriction

Les mesures d'électrostriction ont été effectuées à partir d'un dispositif de mesure AIXACCT comprenant un interféromètre, couplé à un mini four permettant de monter en température (jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ ). Un amplificateur permet de faire varier la tension appliquée entre -4 et 4 kV.

## Chapitre IV. Substitution du site A : les pérovskites de formule $(A_{1/2}Bi_{1/2})BO_3$

Le chapitre précédent nous a permis de présenter quelques composés à structure pérovskite de formule générale  $PbBO_3$  ainsi que les recherches de Smolenskii [7] sur la substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth. A partir de ces résultats, de nouvelles compositions ont été envisagées, notamment en utilisant d'autres alcalins tels que le lithium ou le rubidium, tandis que d'autres études ont été continuées, notamment concernant les zirconates. Ce chapitre a donc été divisé en deux parties, selon le cation localisé sur le site B de la pérovskite : le titane  $Ti^{4+}$  ou le zirconium  $Zr^{4+}$ .

Cette étude s'est d'abord portée sur les titanates et notamment sur l'utilisation de nouveaux alcalins pour former le pseudo-ion alcalin/bismuth dans ces composés. En effet, comme cela a été présenté précédemment (II.1.2), les pérovskites NBT et KBT sont déjà largement étudiées et présentées dans la littérature. Par la suite, nous avons poursuivi par l'étude des zirconates. Cette fois, les compositions étudiées,  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ , ont déjà été décrites comme conduisant à des phases pérovskites, mais la structure ainsi que les propriétés de ces matériaux n'ont pas été établies.

Ces deux parties, sur les titanates et les zirconates, sont finalement articulées selon trois sous parties : la synthèse dans un premier temps, puis la recherche de structure cristalline et finalement le frittage et les propriétés du matériau obtenu.

### IV.1. Les titanates de bismuth et d'alcalins $(A_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$

Le titanate de plomb a été le premier composé dans lequel le plomb a été substitué par le couple alcalin/bismuth. Toutefois, seul le sodium et le potassium ont été utilisés dans ces compositions. La possibilité de synthétiser un matériau pérovskite avec d'autres alcalins, tels que le lithium et le rubidium, n'a pas été décrite dans la littérature. Les facteurs de Goldschmidt des composés existants (NBT et KBT) ainsi que de ceux proposés avec de nouveaux alcalins sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt des structures existantes et proposées

	$(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	$(Rb_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	$(Cs_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$
t	0,74	0,98	1,03	1,04	1,07

Les valeurs obtenues pour le lithium et le césium sont en dehors de la zone de stabilité de la pérovskite ( $0,88 < t < 1,05$ ) tandis que celle du rubidium est en limite. Dans le cas du lithium, le rayon ionique utilisé n'est pas celui en coordinence 12, qui n'est pas donné dans la littérature, mais celui en coordinence 6. Le rayon ionique étant plus grand pour des coordinences plus élevées, la valeur du facteur de Goldschmidt présentée ici est sous-estimée. Il est toutefois peu probable d'obtenir une pérovskite dans ce cas, le lithium n'étant pas connu comme stable dans un site cuboctaédrique. Dans le cas du rubidium, c'est cette fois son trop grand rayon ionique qui risque de rendre la structure instable : cet alcalin est probablement trop gros pour pouvoir occuper le site cuboctaédrique formé par les octaèdres  $TiO_6$ . Le césium ayant un rayon ionique plus grand que le rubidium, il y a peu de chance que la pérovskite existe. La synthèse de cette composition pourra être envisagée si l'utilisation du rubidium conduit à un résultat probant, dans le cas contraire, l'essai ne sera pas réalisé.

Toutefois, le facteur de Goldschmidt étant un facteur géométrique, il ne donne qu'une indication sur la possible stabilité de la structure, mais n'est pas un critère décisif. Il peut donc être intéressant de tester les compositions contenant lithium et rubidium pour vérifier l'instabilité de la phase pérovskite.

#### IV.1.1. Synthèses préliminaires des composés envisagés

Les synthèses des compositions  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (LBT) et  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  (RBT) ont été réalisées à partir des oxydes et carbonates correspondants ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99%),  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Puretech, 99,975%) et  $\text{TiO}_2$  (Aldrich, 99,8%). Les poudres ont d'abord été séchées à  $150^\circ\text{C}$  avant d'être mélangées dans les proportions stœchiométriques dans un mortier en agate. La calcination a été effectuée à  $800^\circ\text{C}$  (rampe  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pendant 20h dans un creuset en alumine.

Les échantillons ont ensuite été étudiés par diffraction des rayons-X (DRX) afin de déterminer quelles phases ont été synthétisées et si une phase pérovskite existe. Pour cela, les diffractogrammes obtenus ont été comparés à la fiche JCPDS du composé prototype  $\text{SrTiO}_3$  (JCPDS #035-0734) dont le paramètre de maille est modifié afin de correspondre aux raies observées. Si tel est le cas, alors une phase à structure pérovskite a probablement pu être synthétisée, et inversement si ce n'est pas le cas.

##### IV.1.1.1. $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (RBT)

Le diffractogramme obtenu sur l'échantillon RBT est représenté Figure 46. Il n'y a pas d'indexation possible d'une phase pérovskite (Figure 47 : indexation en bleue pour la phase pérovskite théorique). De plus, l'identification des phases synthétisées est compliquée. En effet, le ternaire  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  n'a pas été étudié et aucune phase n'est connue au sein de ce système. De plus, les phases présentes ne sont pas les précurseurs. Les binaires comportant du rubidium sont très peu étudiés, l'identification des phases présentes n'a pas été possible.

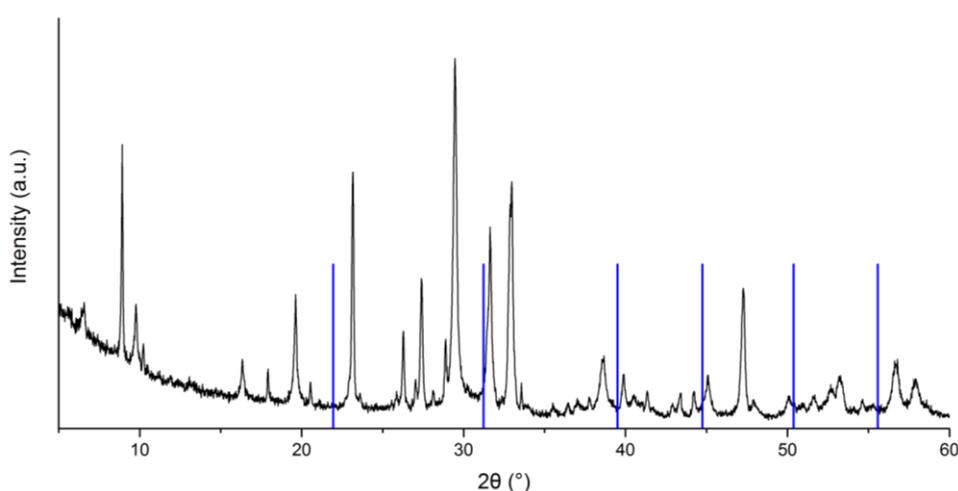


Figure 46 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon RBT

L'étude a été poursuivie sur cet échantillon en effectuant un premier recuit à une température supérieure ( $900^\circ\text{C}$ ) puis un second à  $950^\circ\text{C}$ . En effet, la faible intensité mesurée en DRX ainsi que la largeur des pics font penser que la réaction n'est pas terminée, possiblement à cause d'une température de réaction trop faible. Toutefois, les

diffractogrammes réalisés sur les poudres suite à ces recuits ne présentent pas d'amélioration de ces paramètres.

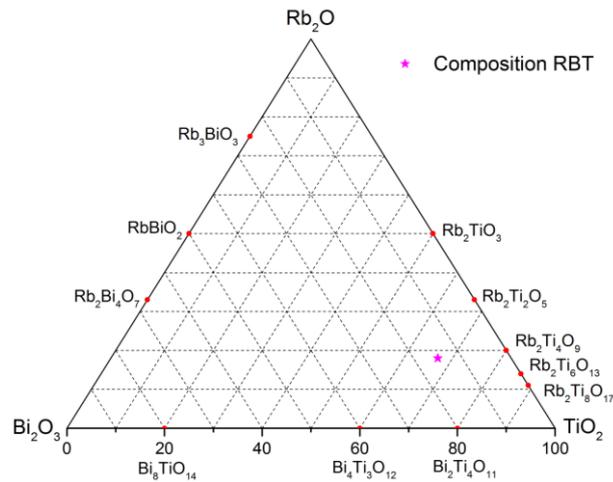


Figure 47 : Représentation du ternaire  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Par ailleurs, il est possible qu'une fusion partielle des poudres de RBT ait lieu durant la calcination en raison de l'existence d'eutectiques dans les diagrammes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Rb}_2\text{O}$  ( $710^\circ\text{C}$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  ( $830^\circ\text{C}$ ) et  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  ( $850^\circ\text{C}$ ). Ce phénomène peut conduire à des interactions entre le creuset en alumine et les précurseurs. Des essais ont alors été réalisés en utilisant des creusets en platine, matériau normalement inerte. Le protocole n'a pas été modifié et les poudres, après mélange, ont été divisées en deux lots : l'un a été calciné, comme dans le premier cas, dans un creuset en alumine, tandis que le deuxième a été placé dans un creuset en platine. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 48.

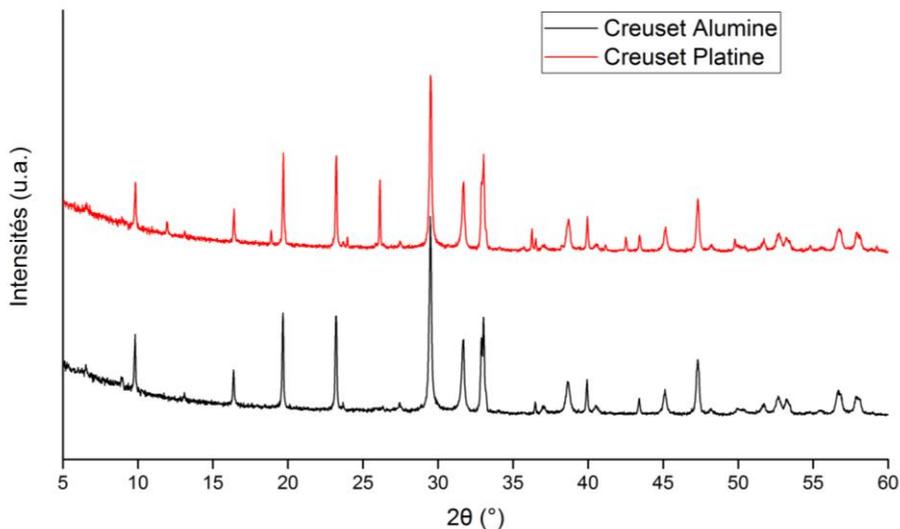


Figure 48 : Comparaison des résultats des calcinations réalisées en creuset alumine et platine

Il apparaît que l'utilisation de creuset en platine conduit sensiblement au même résultat que pour les creusets en alumine. Finalement, l'absence de phase pérovskite ainsi que le manque de données sur les phases du ternaire  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  nous ont conduit à mettre en suspens cette étude.

#### IV.1.1.2. $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LBT)

L'étude par diffraction des rayons X de la composition LBT est donnée en Figure 49. L'ensemble des phases synthétisées a pu être identifié, mais aucune structure pérovskite n'a été formée. Il est toutefois remarqué qu'une phase pyrochlore de type  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est obtenue en grande proportion.

Dans le diagramme binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , la phase pyrochlore n'est pas répertoriée. Seuls les composés  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  sont présentés comme thermodynamiquement stables, ce qu'a confirmé un réexamen récent du diagramme de phases [212], [213]. La phase pyrochlore est généralement considérée comme métastable [214]–[216]. En effet, dans la littérature, la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est principalement rapportée dans le cas de synthèses par voie chimique (sol-gel) dans lesquelles la température utilisée est faible [217]–[221]. La phase pyrochlore est alors la première phase formée lors de la cristallisation du gel. Celle-ci se décompose ensuite, pour conduire aux compositions considérées comme thermodynamiquement stables dans le diagramme binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . Il est par exemple observé, à partir de  $480^\circ\text{C}$  [215], un début de décomposition de la phase pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , composés stables du binaire, jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  où la phase pyrochlore n'existe plus [214].

Plus récemment,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été obtenu "pur" par voie chimique. Ses propriétés ont été étudiées, après un frittage microonde permettant un chauffage très rapide ( $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et une durée de palier très courte ( $1200^\circ\text{C}/15$  min), donc sans décomposition [216]. Les auteurs de cette étude ont par ailleurs confirmé l'instabilité thermique de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et montré à nouveau que son existence est largement conditionnée par l'histoire thermique des échantillons.

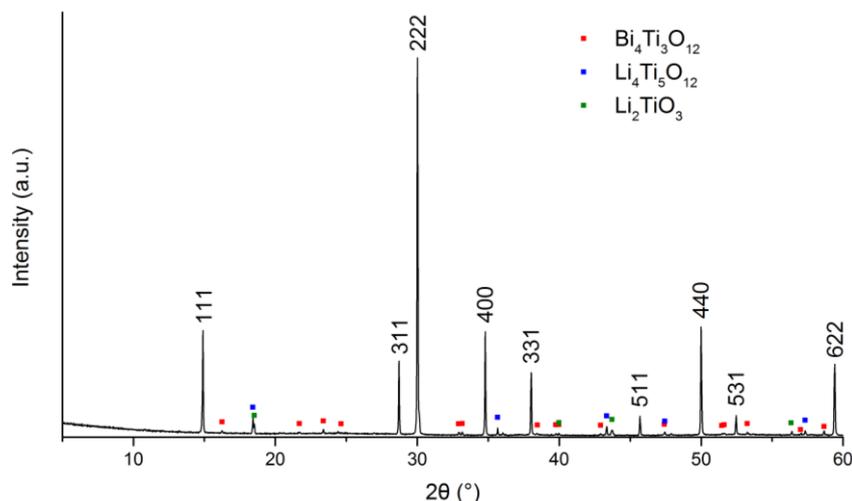


Figure 49 : Analyse DRX réalisée sur l'échantillon LBT

Nous avons donc avancé plusieurs hypothèses pour expliquer la présence de la phase pyrochlore après une calcination à  $800^\circ\text{C}$ , température à laquelle elle n'est pas sensée exister.

- Il est possible que la phase pyrochlore soit thermodynamiquement stable et qu'elle ait été « oubliée » lors de l'étude du diagramme de phases. La calcination des oxydes et carbonates mènerait alors à la phase pyrochlore. Une synthèse de la composition  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $2\text{TiO}_2$  (stœchiométrie de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) a donc été menée selon le

même protocole que pour l'échantillon LBT. Le diffractogramme obtenu est donné en Figure 50.

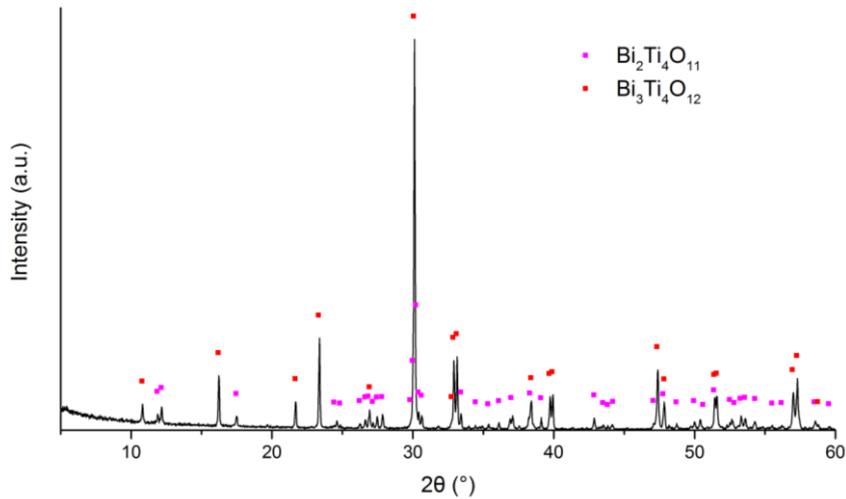


Figure 50 : Diffractogramme réalisé sur la composition  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme rapporté dans les diagrammes binaires, les seules phases synthétisées sont les phases d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Cette constatation confirme qu'il n'est pas possible d'obtenir la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par simple calcination des oxydes.

- La deuxième hypothèse envisagée est l'obtention d'une pyrochlore métastable, qui aurait tendance à se décomposer à plus haute température. Un recuit de la composition LBT a donc été réalisé à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 20h afin de vérifier si la pyrochlore subsistait ou non. Le diffractogramme est présenté en Figure 51.

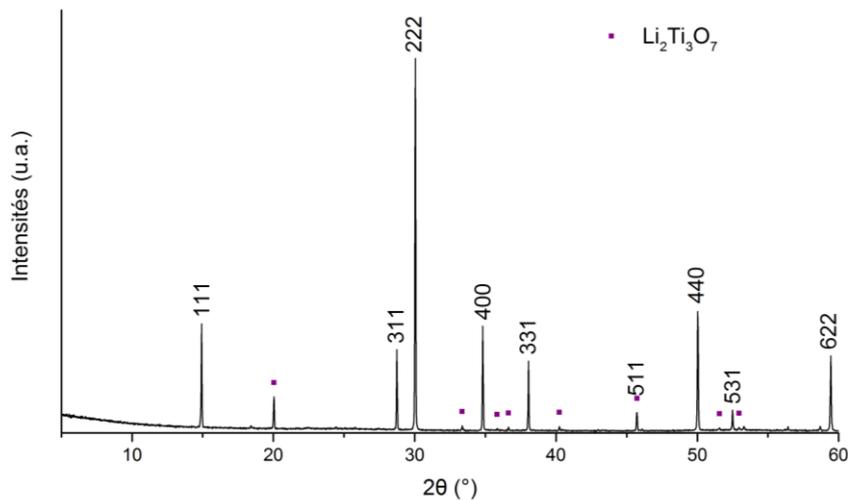


Figure 51 : Diffractogramme obtenu sur la composition LBT après un recuit à  $1100^\circ\text{C}$

La phase pyrochlore est toujours présente dans une forte proportion comparativement aux intensités des phases secondaires. Les seules modifications observées à la suite de ce recuit se situent au niveau de ces phases secondaires, dont la nature évolue conformément aux différents diagrammes binaires. Il n'y a donc pas de décomposition à haute température.

- Finalement, une stabilisation de la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par l'insertion de lithium a été proposée. Cette hypothèse est probable de par les nombreuses possibilités de non-stœchiométrie observées dans les structures pyrochlore. Il a d'ailleurs été noté, en analysant les diffractogrammes obtenus sur les échantillons de LBT, un décalage des pics vers des angles  $2\theta$  plus grands comparativement à la fiche JCPDS de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ce qui correspond à une diminution du paramètre de maille. Cette diminution serait en accord avec l'insertion du lithium, de rayon ionique plus faible que celui des autres cations présents. Le diffractogramme obtenu sur la composition  $0,02\text{Li}_2\text{O}-0,31\text{Bi}_2\text{O}_3-0,67\text{TiO}_2$  (calcinée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20h), très proche de celle de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mais contenant un peu de lithium, est représenté ci-dessous. (Figure 52)

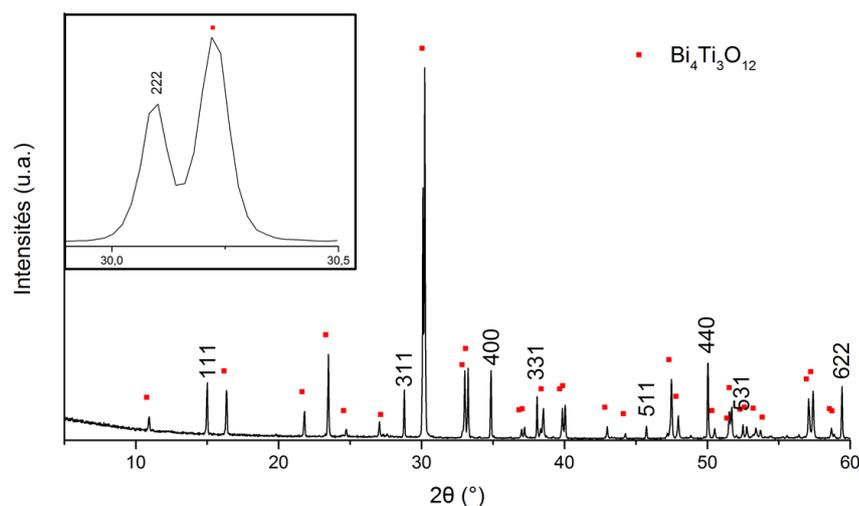


Figure 52 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon  $0,02\text{Li}_2\text{O}-0,31\text{Bi}_2\text{O}_3-0,67\text{TiO}_2$

Même si la proportion de pyrochlore obtenue est plus faible que dans l'étude de la composition LBT, la phase de type  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a tout de même été synthétisée, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'une stabilisation de la structure pyrochlore par l'insertion de lithium.

En conclusion à cette partie, la composition  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  n'a donc pas permis la synthèse d'une phase pérovskite, comme cela était attendu, mais a conduit à la formation d'une pyrochlore de type  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Celle-ci a été étudiée et les résultats obtenus sont présentés dans la suite de cette partie. Dans un premier temps, la zone de stabilité de cette phase au sein du ternaire a été étudiée avant de s'attarder sur la structure et les propriétés électriques du matériau. Une étude bibliographique de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a également été réalisée pour nous permettre de comparer nos résultats avec la littérature.

## IV.1.2. La pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

### IV.1.2.1. Synthèses

Les premières expériences visant à synthétiser la phase pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ont eu lieu dans les années 60, en voie solide, mais sans succès [222]. Par la suite, Shimada *et al* ont rapporté la formation de monocristaux de la pyrochlore en la décrivant comme un composé cubique, de paramètre de maille  $20,68\text{\AA}$  [223]. Toutefois, cette synthèse a été remise en cause en 1995 par Kahlenberg et Böhm, qui ont affirmé que le composé obtenu

par Shimada n'était pas la pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  simple [224]. La même année, ces deux auteurs ont tenté de synthétiser cette pyrochlore en voie solide, mais ils n'ont pu obtenir qu'un mélange de phases comprenant  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  et la pyrochlore. Celle-ci a été présentée comme déficiente en Bi et en O ( $\text{Bi}_{1,83}\text{Ti}_2\text{O}_{6,75}$ ) avec un paramètre de maille de 10,354 Å [225].

Plus récemment,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été étudiée sous forme de films minces. Trois principales techniques ont été présentées dans la littérature pour la synthèse de ces films : dépôt chimique en phase vapeur, dépôt sol-gel ou décomposition d'organométalliques ( Metallorganic Decomposition Method) [217]–[221]. Les films ainsi élaborés ont subi des recuits à des températures comprises entre 500°C et 650°C [217]. Il est toutefois remarqué que la phase pyrochlore commence à se décomposer en phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  pour des températures de l'ordre de 480°C [215] et n'existe plus pour des températures supérieures à 650°C [214]. Toutefois cette limite inférieure pourrait aussi correspondre à la cristallisation de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  déjà présent sous forme amorphe [216].

La pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a aussi été synthétisée en la dopant, par exemple par des terres rares [226]–[228]. Ces films, toujours préparés par voie chimique, ont pu être recuits à plus haute température pour permettre la cristallisation. Toutefois, à partir de 700°C, la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  apparaît de nouveau. Dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , la phase d'Aurivillius est favorisée thermodynamiquement [226], [229], [230].

En résumé, les études récentes confirment le caractère métastable de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : seules les synthèses chimiques basse température permettent d'obtenir cette phase pure et d'étudier sa structure et ses propriétés [214]–[216].

#### IV.1.2.2. Structure cristalline

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , comme la plupart des phases pyrochlores, est cubique et cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Le paramètre de maille est généralement compris entre 10,3 et 10,4 Å. Les variations de ce paramètre dépendent principalement de la stœchiométrie exacte du composé. En effet, la présence de lacunes ou le dopage de la pyrochlore impactent la valeur du paramètre de maille, ce qui va permettre la stabilisation de la structure finale [214], [225].

Au sein de la maille, un désordre important est présent sur les sites du bismuth et de l'oxygène, comme cela a été décrit par Hector et Wiggin en 2004 [215]. La représentation de la maille  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est donnée en Figure 53.

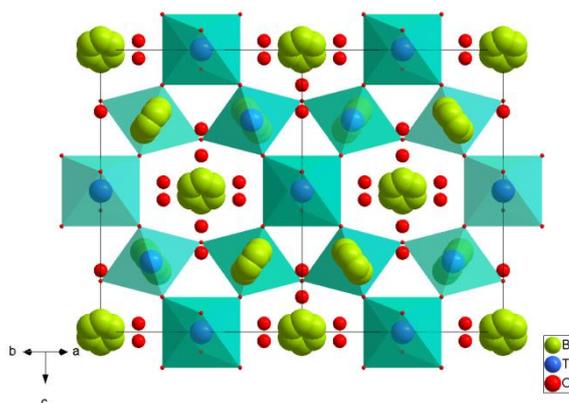


Figure 53 : Représentation de la maille de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  décrite par Hector et Wiggin en 2004 [215]

### IV.1.2.3. Propriétés

La pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cristallisant dans un groupe d'espace centrosymétrique, celle-ci ne présente pas de comportement ferroélectrique. L'observation d'hystérésis peut s'expliquer par la présence de phases secondaires, telles que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , voire à une mauvaise interprétation du résultat obtenu, comme cela a été démontré par J. F. Scott en 2008 [231].  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présente une relaxation diélectrique couramment observée lors de l'étude des pyrochlores [216], [232]–[235].

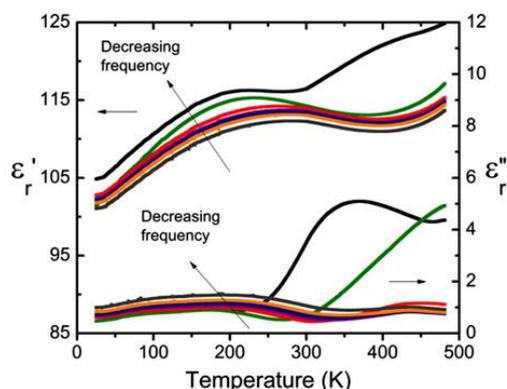


Figure 54 : Parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectriques de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en fonction de la température entre 10kHz et 2MHz [235]

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a aussi été décrit comme ayant une forte permittivité relative ( $\epsilon_r = 118$  à 100kHz à température ambiante) ainsi qu'une faible densité de courant de fuite sous forme de couches minces ( $10^{-7}$  A.cm<sup>-2</sup> sous un voltage de -18V + 18V) [217], [219], [236]. Ces propriétés en font un matériau intéressant pour des applications diélectriques, notamment en tant que couche tampon pour le dépôt de films minces de matériaux pérovskites [237], [238].

Des propriétés optiques ont aussi été décrites lors du dopage de la pyrochlore avec des terres rares ( $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Y}^3$ ) [228], [239]. Ainsi, l'excitation du matériau sous une longueur d'onde de 980nm conduit à l'émission de lumière rouge ou verte. Celle-ci est d'ailleurs amplifiée par le co-dopage avec du lithium d'après Cun *et al* [228].

### IV.1.3. Etude de la phase type « $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ »

Il a été vu dans les paragraphes précédents que la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  était normalement instable à des températures supérieures à 650°C mais qu'il avait été possible dans notre cas de stabiliser une phase de ce type jusqu'à une température de 1100°C. Cette stabilisation est sans doute liée à l'insertion d'atomes de lithium au sein de la structure puisque, sans cet ajout, la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  n'a pas pu être observée.

Les propriétés du composé pouvant être intéressantes (IV.1.2.3), une étude de sa stabilité dans le diagramme ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  a été effectuée. Celle-ci a été complétée par la recherche de la structure cristalline de la pyrochlore obtenue ainsi que par l'étude de ses propriétés électriques.

#### IV.1.3.1. Etude du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

L'étude du ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  a été menée dans une région proche de la composition  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , pour déterminer notamment l'impact de la quantité de lithium dans la composition sur la proportion de pyrochlore obtenue à la fin de la synthèse. Pour cela,



quatre diagonales ont été étudiées en fixant à chaque fois la proportion de  $\text{TiO}_2$  de la composition. La quantité de lithium introduite dans le mélange a finalement imposé celle de bismuth. L'ensemble des compositions synthétisées est représenté sur la Figure 55.

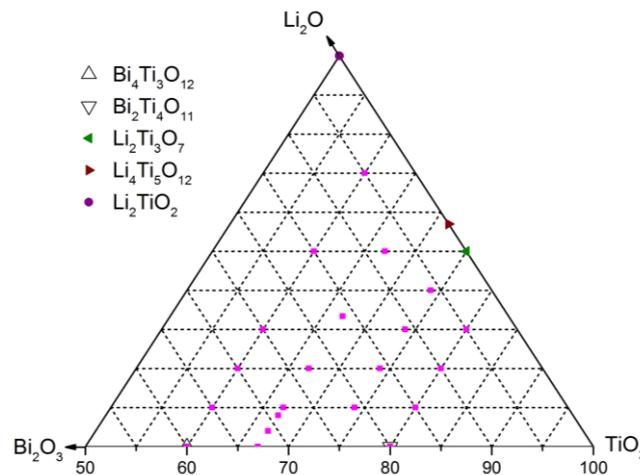


Figure 55 : Diagramme ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  où sont représentées les différentes compositions étudiées et les composés stables des binaires.

Les compositions étudiées selon les différentes diagonales du ternaires sont donc de la forme :  $\text{Li}_{2x}\text{Bi}_{(0,8-2x)}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{2,4}$  (60%  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{Li}_{2x}\text{Bi}_{(0,66-2x)}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_{2,33}$  (67%  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{Li}_{2x}\text{Bi}_{(0,52-2x)}\text{Ti}_{0,74}\text{O}_{2,26}$  (74%  $\text{TiO}_2$ ) et  $\text{Li}_{2x}\text{Bi}_{(0,4-2x)}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{2,2}$  (80%  $\text{TiO}_2$ ).

Après chaque calcination (800°C), une étude par diffraction des rayons-X (DRX) a été effectuée afin de déterminer quelles phases ont été synthétisées et dans quelles proportions. Celles-ci ont été calculées en se basant sur l'intensité de la raie 100% de chacune des phases présentes et en utilisant la formule suivante :

$$\%i = \frac{I_i}{\sum_k I_k} \quad (23)$$

Les intensités ont été définies par simulation des diffractogrammes à l'aide du logiciel Jana2006. Celui-ci permet, à partir des valeurs de paramètres de mailles des différents composés synthétisés, de déterminer les intensités de raies de l'ensemble des phases. La proportion de chacune des phases est rapportée dans le Tableau 11. Cette proportion reste malgré tout une approximation.

Dans un premier temps, il est noté que la pyrochlore n'est pas synthétisée lorsque la composition se situe sur le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , conformément à ce qui est annoncé dans la littérature, mais aussi aux conclusions faites dans les paragraphes précédents concernant la nécessité de l'insertion de lithium dans la structure pyrochlore afin de stabiliser la phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Dans un second temps, il peut être noté que la phase pyrochlore est observée sur chaque diagonale du ternaire. Cela permet une nouvelle fois de corroborer les conclusions faites précédemment sur la stabilisation de la pyrochlore par l'insertion d'atomes de lithium dans la structure. L'augmentation de la proportion de  $\text{Li}_2\text{O}$  dans la composition initiale conduit globalement à une augmentation de la proportion de phase pyrochlore à l'issue de la calcination. Une limitation est toutefois visible pour de trop grandes quantités de lithium. Ceci peut s'expliquer par la proportion de bismuth qui diminue dans le même temps. Cette constatation peut aussi expliquer la formation de phases secondaires appartenant au

binaire  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$  pour des quantités de lithium importantes. En augmentant la proportion d'oxyde de titane dans le mélange initial, sur les diagonales à 74% et 80% de  $\text{TiO}_2$ , l'ensemble du  $\text{TiO}_2$  n'a pas pu réagir et ce précurseur est observé à la fin des synthèses.

Tableau 11 : Proportions des phases obtenues après calcination des différentes compositions du ternaire  $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (La ligne grisée correspond à la composition  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ )  
(B2T2 =  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; B4T3 =  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; B2T4 =  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ; L4T5 =  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; L2T =  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ )

Composition			Proportion de phases					
% $\text{TiO}_2$	% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	% $\text{Li}_2\text{O}$	%B2T2	%B4T3	%B2T4	%L4T5	% $\text{TiO}_2$	%L2T
60	40	0	0	100	0	0	0	0
	35	5	5	94,3	0	0	0	0,7
	30	10	14,6	84,0	0	0	0	1,4
	25	15	21,2	76,2	0	0	0	2,5
	15	25	56,7	33,8	0	0	0	9,6
	5	35	42,5	27,6	0,2	4,2	0	25,4
67	33	0	0	83,7	16,3	0	0	0
	31	2	35	65	0	0	0	0
	29	4	42,5	57,5	0	0	0	0
	28	5	59,8	40,2	0	0	0	0
	23	10	68,5	29,3	0	0,5	0	1,7
	16,5	16,5	92,1	4,2	0	1,3	0	2,4
	8	25	86,4	0	0	6,9	0	6,7
74	21	5	70,8	5,4	20,3	0,5	3,1	0
	16	10	78,9	3,4	10,1	1,9	5,0	0,7
	11	15	75,5	0,4	10	4,4	8,8	1,0
	6	20	62	3,9	12	11,4	10,6	3,2
80	20	0	0	34,9	65,1	0	0	0
	15	5	53,1	0	33,9	1,1	11,7	0,3
	10	10	55,9	0	23,8	3,1	16,9	0,3
	5	15	50,2	0	7,2	8,7	32,9	0,9

Finalement, en se basant sur le Tableau 11, plusieurs zones ont été dessinées sur cette partie du ternaire. (Figure 56) Celles-ci ont été déterminées par rapport aux proportions de pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ainsi qu'aux phases secondaires formées.

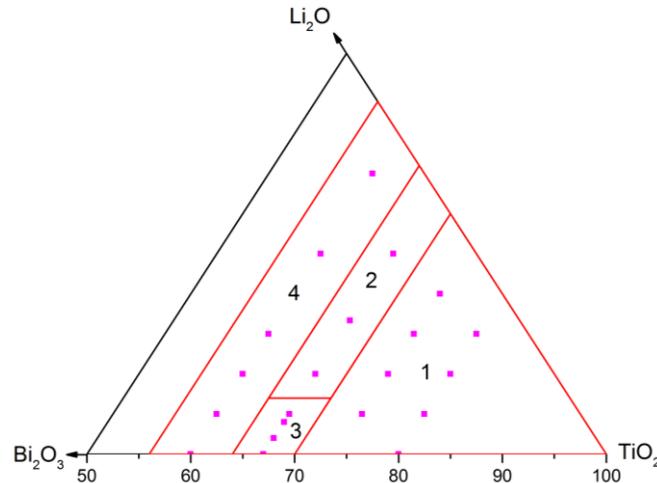


Figure 56 : Diagramme ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  avec la délimitations de différentes zones par rapport aux proportions de pyrochlore

Quatre zones ont ainsi été déterminées :

- Zone 1 : Elle correspond à une proportion de pyrochlore intéressante (supérieure à 50%) mais où les phases secondaires sont nombreuses. De plus, la quantité de titane y est importante et l'oxyde  $\text{TiO}_2$  ne réagit pas en totalité.
- Zone 2 : C'est dans cette zone que la quantité de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est la plus importante. Les phases secondaires sont à la fois peu nombreuses et en faibles proportions.
- Zone 3 : Il n'y a que très peu de phases secondaires, en nombre, toutefois la proportion de pyrochlore est très faible dans cette zone.
- Zone 4 : La pyrochlore est en faible proportion sur cette diagonale du ternaire. En effet, sans ajout de lithium, la composition extrême sur le binaire correspond à la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , qui est largement présente et thermodynamiquement stable.

Par la suite, le paramètre de maille de la pyrochlore a été calculé, à partir de Jana2006, sur chaque diagonale du ternaire, en fonction de la quantité de lithium (Figure 57). L'évolution du paramètre de maille suit ainsi une loi linéaire sur une partie du domaine étudié, ce qui peut correspondre à un domaine de solution solide. L'étude du ternaire n'ayant pas été systématique, il est difficile de préciser les limites d'existence de cette solution solide. Toutefois, pour la zone proche du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , cette borne semble correspondre à :

- $x = 10\%$  pour 60% de  $\text{TiO}_2$ ,
- $x = 5\%$  pour 67% de  $\text{TiO}_2$ .

Pour les diagonales à 74 et 80% de  $\text{TiO}_2$ , la limite est plus difficile à cerner, mais elle semble se situer aux alentours de  $x = 5\%$ . Ceci confirme le fait que la phase pyrochlore ne semble pas pouvoir exister en l'absence de lithium.

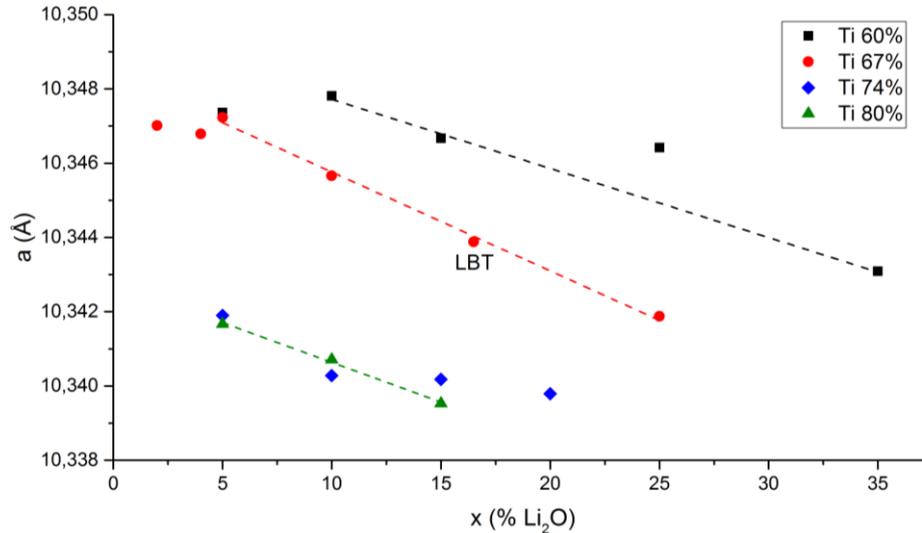


Figure 57 : Evolution du paramètre de maille de la pyrochlore dans les différentes diagonales du ternaire en fonction du pourcentage de Li<sub>2</sub>O

En conclusion, cette étude du ternaire nous a permis de déterminer quelle composition utiliser pour poursuivre l'étude de la phase pyrochlore. La zone 2 est la plus intéressante, car donnant les quantités de pyrochlore type Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> les plus élevées. C'est notamment la composition (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> calcinée lors des synthèses préliminaires qui conduit à la plus grande quantité de phase pyrochlore. Cette constatation n'est pas illogique : en multipliant par 2 la composition (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> on obtient la formulation (LiBi)Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> très proche de la formule type A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> des pyrochlores, surtout si l'on prend en compte les nombreuses possibilités de non-stœchiométrie dans ce type de structures. La suite de cette étude a donc été réalisée à partir de la composition (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (LBT).

#### IV.1.3.2. Etude structurale de la composition (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>

Comme vu précédemment en IV.1.2, la pyrochlore Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été décrite dans le groupe d'espace Fd $\bar{3}$ m avec un éclatement visible sur le bismuth et un des sites de l'oxygène. Plusieurs possibilités de sous-stœchiométrie ont aussi été présentées dans la littérature, ce qui entraîne la présence de lacunes dans lesquelles pourraient s'insérer l'atome de lithium. Dans un premier temps, une analyse chimique a permis de déterminer la composition finale de la poudre (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>. Dans un second temps, une étude de la pyrochlore par diffraction des neutrons a permis de déterminer la structure de la pyrochlore type Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopée au lithium.

##### IV.1.3.2.1. Analyse de la composition finale de LBT

Dans un premier temps, la composition finale des poudres de LBT synthétisées a été déterminée par analyse ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) sur deux échantillons. La mise en solution des poudres de LBT a été effectuée par voie micro-onde en utilisant un mélange HCl/HF. Les résultats de cette analyse sont donnés ci-dessous :

Tableau 12 : Résultats de l'analyse ICP-AES

	Li	Bi	Ti
Échantillon 1	22,3%	24,5%	53,2%
Échantillon 2	22,4%	25,4%	52,2%
Moyenne	22,35%	24,95%	52,7%

Ceux-ci ont été transcrit en pourcentage d'oxydes dans le Tableau 13 La composition finale a été calculée à partir de la moyenne, en considérant que la quantité d'oxyde de titane n'évoluait pas lors des calcinations.

Tableau 13 : Composition molaire de LBT après calcination

	%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Li <sub>2</sub> O
Composition initiale	16,5	67,0	16,5
Echantillon 1	16,0	69,5	14,5
Echantillon 2	16,7	68,6	14,7
Moyenne	16,4	69,0	14,6
Composition finale	15,9	67,0	14,2

Les proportions de bismuth et de lithium ont légèrement diminué après les différentes calcinations. Cela s'explique par la volatilité de ces deux éléments dont la température de fusion est faible. La composition finale des poudres de LBT reste tout de même assez proche de la composition initiale (Li<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>.

#### IV.1.3.2.2. Détermination de la structure cristallographique de LBT

L'étude de la structure cristalline de la pyrochlore a été menée tout d'abord par diffraction des rayons-X (DRX). L'affinement de ces diffractogrammes, à l'aide du logiciel de simulation Jana2006, a permis de confirmer la structure cubique. Toutefois, même si les résultats obtenus pour une structure de type Fd $\bar{3}$ m sont corrects, la localisation des atomes dans la maille est difficile du fait du faible numéro atomique des oxygènes. Comme cela a été présenté précédemment, les études cristallographiques ont donc été poursuivies par diffraction des neutrons. Le diffractogramme ainsi obtenu est donné en Figure 58. Celui-ci ne contient pas la phase d'Aurivillius Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, éliminée par un recuit à 800°C pendant 20h.

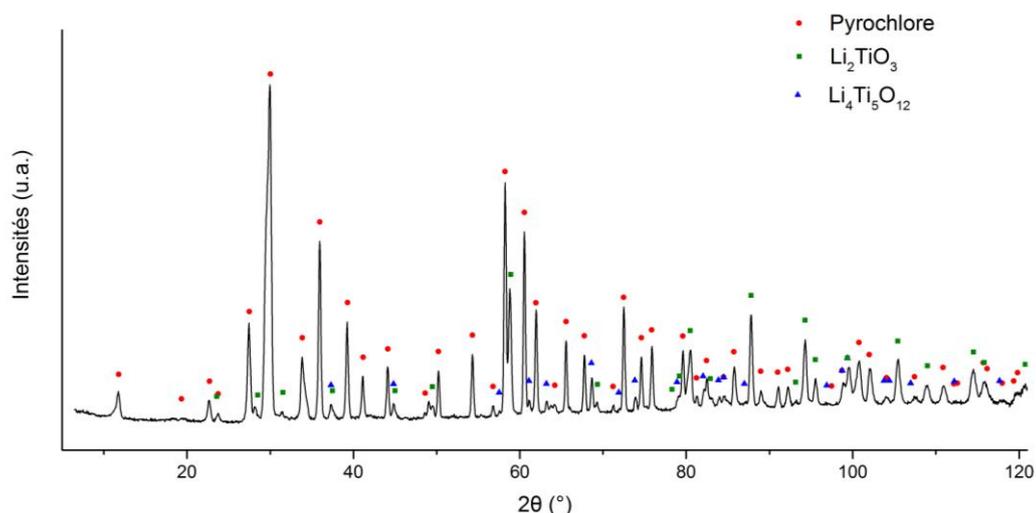


Figure 58 : Diffractogramme d'un échantillon de composition  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  étudié par diffraction de neutrons

L'utilisation de la diffraction des neutrons a permis d'obtenir une intensité diffractée plus importante que dans le cas de la DRX de laboratoire. Cependant, les facteurs de diffusion pour les neutrons sont très différents de ceux des rayons X. L'intensité obtenue pour les pics des phases secondaires est donc différente et nettement supérieure à celles observées par DRX.

#### IV.1.3.2.2.1. Etude préliminaire : utilisation du modèle de pyrochlore simple

Le premier affinement structural s'est basé sur la structure idéale de la pyrochlore sans lithium. Celle-ci cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (choix de l'origine 2). Les positions atomiques correspondantes sont données dans le Tableau 14. La localisation du lithium au sein de la structure a été étudiée dans la suite de cette partie.

Tableau 14 : Localisation des atomes dans la maille de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Atome	Bi	Ti	O	O'
Site	16c	16d	48f	8a
Coordonnée	(0,0,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x)$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$

Cet affinement a mené à une valeur correcte du paramètre de fiabilité,  $\text{Gof} = 3,28$ . De plus, les autres paramètres de fiabilité utilisés sont eux aussi assez faibles ( $R_p = 4,00\%$  et  $R_{wp} = 5,52\%$ ) ce qui permet de dire que cette première solution n'est pas aberrante. La présence de phases secondaires sur le diffractogramme de neutron permet difficilement de descendre plus bas. Les paramètres d'agitation thermique obtenus sont eux aussi corrects.

Dans un second temps, un essai a été réalisé en déplaçant l'origine de la maille sur l'atome de titane (Ti en  $(0,0,0)$ , Bi en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , O en  $(\frac{-3}{8}, \frac{-3}{8}, x)$  et O' en  $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$ ). Le Gof obtenu est alors très légèrement différent (3,37) tout comme les paramètres  $R_p$  et  $R_{wp}$  (4,08% et 5,66%).

Dans ces deux cas, le taux d'occupation du site du bismuth est inférieur à la valeur théorique ce qui correspond à la présence de lacunes. Logiquement, la même observation a été faite pour l'atome d'oxygène O'. Finalement, la formule générale du composé obtenu serait  $\text{Bi}_{1,57}\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0,91}$ . Plusieurs hypothèses ont donc été formulées sur la localisation de l'atome de lithium dans la structure :

- Sur le site du bismuth, en s'insérant dans les lacunes de bismuth.
- En substitution sur le site du titane, dont la coordinence 6 permet une meilleure stabilité du lithium.
- Sur les deux sites simultanément.

Les deux premiers affinements présentés ci-dessus menant à des résultats similaires, l'étude a été poursuivie en plaçant l'origine de la pyrochlore sur le bismuth (Tableau 14), comme dans la structure présentée par Hector et Wiggin [215].

#### IV.1.3.2.2.2. Modèle simple de la pyrochlore : ajout de l'atome de lithium

La localisation des ions lithium dans cette structure est compliquée, plusieurs possibilités pouvant être considérées : l'insertion du lithium dans la structure en tant que substituant ou comme ion interfoliaire. L'hypothèse retenue a été celle d'une insertion du lithium sur l'un des sites cationiques.

- Insertion du lithium dans les lacunes de bismuth (site 16c)

Le premier essai a consisté à placer l'ion lithium dans les lacunes de bismuth. (Tableau 15) Le taux d'occupation du site du bismuth et du lithium a été limité mathématiquement pour éviter d'avoir une quantité de cations supérieure au taux d'occupation maximal du site 16c.

Tableau 15 : Résultat de l'affinement structural réalisé avec un ajout de lithium sur le site du bismuth

	Site	Taux d'occupation (T.o.)	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
Bi	16c	0,069	0	0	0	0,052
Li	16c	0,014	0	0	0	0,052
Ti	16d	0,083	0,5	0,5	0,5	$1,4 \times 10^{-5}$
O	48f	0,250	0,125	0,125	0,432	0,008
O'	8a	0,038	0,125	0,125	0,125	0,036
Gof		3,27	$R_p$	3,99%	$R_{wp}$	5,52%

Le Gof, dans ce cas, est similaire aux précédents obtenus sans ajout du lithium (Gof = 3,33). En prenant en compte les différents taux d'occupation des sites, la formule chimique obtenue est  $\text{Li}_{0,35}\text{Bi}_{1,65}\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0,91}$ , soit un léger excès d'ions oxygène sur le site O'. En effet, la formule calculée à partir des taux d'occupation des sites cationiques serait  $\text{Li}_{0,35}\text{Bi}_{1,65}\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0,65}$ .

- Insertion du lithium en site 16d (En substituant du titane)

Le deuxième essai a été effectué en plaçant le lithium sur le site du titane. Les taux d'occupation du lithium et du titane ont été restreints, de la même manière que dans le cas de l'insertion du lithium dans les lacunes de bismuth.

L'affinement n'a pas convergé vers une solution possible. En effet, les taux d'occupation du lithium et du titane ne sont alors pas réalistes : le premier est négatif tandis que le second dépasse le taux maximal du site. L'hypothèse d'une insertion du lithium sur le site du titane n'est donc pas vérifiée.

- Insertion du lithium sur les sites 16c et 16d

Un dernier essai a été réalisé en insérant le lithium à la fois sur le site du bismuth et sur celui du titane. Les taux d'occupation des deux sites substitués ont une nouvelle fois été limités. Le résultat au niveau de la substitution du lithium sur le site du titane est similaire à celui observé dans le paragraphe précédent, la possibilité d'avoir du lithium sur les deux sites n'est donc pas vérifiée.

Finalement, parmi ces trois possibilités, seul le positionnement du lithium sur le site du bismuth a conduit à un affinement possible. C'est donc sur cette solution que sera basée la suite de l'étude structurale de ce composé.

#### IV.1.3.2.2.3. Modèle simple de la pyrochlore et anisotropie

Les facteurs d'agitation thermique utilisés pour l'ensemble des atomes étaient, dans les cas précédents, toujours isotropes. Il a toutefois été rapporté par Hector que l'utilisation de facteurs anisotropes menait à une amélioration non négligeable de la qualité de l'affinement. Dans ce paragraphe, l'étude s'est donc portée sur l'utilisation de facteurs anisotropes sur un ou plusieurs atomes.

- Anisotropie sur le site 16c du bismuth

Le passage à des facteurs d'agitation thermique anisotropes sur le site 16c, sur lequel sont localisés les atomes de bismuth et de lithium, permet de diminuer le Gof (3,27 → 2,90). Les facteurs d'agitation thermique obtenus pour l'oxygène O' restent tout de même élevés, tout comme ceux du bismuth, ce qui, dans ce cas, peut être lié à la paire non liante du bismuth et son orientation dans la maille. (Tableau 16)

Tableau 16 : Résultat de l'affinement de l'échantillon LBT en utilisant l'anisotropie sur le site 16c

	Site	T.o.	x	y	z	U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>
Bi	16c	0,069	0	0	0	0,061	0,061	-0,029	-0,029
Li	16c	0,014	0	0	0	0,061	0,061	-0,029	-0,029
Ti	16d	0,083	0,5	0,5	0,5	0,005	0,005	0	0
O	48f	0,250	0,125	0,125	0,430	0,007	0,007	0	0
O'	8a	0,038	0,125	0,125	0,125	0,047	0,047	0	0
GoF		2,90	R <sub>p</sub>		3,56%		R <sub>wp</sub>		4,89%



Par la suite, la possibilité d'un déplacement statistique du bismuth et de l'oxygène O' a été prise en compte afin de limiter l'agitation présente sur ces sites et améliorer les affinements.

En utilisant des facteurs anisotropes sur un seul des autres sites de la pyrochlore, les affinements ont convergé, mais les solutions n'étaient pas concluantes. En effet, le cas du titane conduit à des facteurs  $U_{ij}$  négatifs, ce qui n'a pas de signification physique. Dans le cas des oxygènes, le site 8a n'accepte pas l'anisotropie, mais il a été possible de l'utiliser sur le site 48f. Cela n'a cependant pas permis d'améliorer le résultat de l'affinement.

- Anisotropie sur plusieurs sites

Finalement, comme cela été décrit par Hector et Wiggins [215], les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été utilisés sur les sites 16c, 16d et 48f respectivement du bismuth, du titane et de l'oxygène O. Cela permet de diminuer le Gof et les facteurs R. (Tableau 17) Il est toutefois remarqué que les contraintes liées à l'existence d'un ellipsoïde ne sont pas remplies par les facteurs  $U_{ii}$  et  $U_{ij}$  dans le cas de l'oxygène. Cette solution n'a donc pas de signification.

Tableau 17 : Résultat de l'affinement de l'échantillon LBT en utilisant l'anisotropie sur plusieurs sites

	Site	T.o.	x	y	z	$U_{11}, U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}, U_{23}$
Bi	16c	0,069	0	0	0	0,064	0,064	-0,032	-0,032
Li	16c	0,014	0	0	0	0,064	0,064	-0,032	-0,032
Ti	16d	0,083	0,5	0,5	0,5	0,006	0,006	0,003	0,003
O	48f	0,250	0,125	0,125	0,430	0,006	0,009	-0,009	0
O'	8a	0,038	0,125	0,125	0,125	0,048	0,048	0	0
Gof	2,80	$R_p$	3,42%		$R_{wp}$	4,71%			

Finalement, la suite de l'étude structurale de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  s'est portée sur le site du bismuth, celui-ci ayant été modifié lors d'études précédentes [215], [240], [241] pour être localisé sur le site 96g ou 96h de la structure  $\text{Fd}\bar{3}m$ . De plus, Hector *et al* [215] ont montré qu'il était possible de décrire  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec un troisième atome d'oxygène représentant les déplacements de O', comme cela avait déjà été rapporté pour  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [242] et  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [243].

#### IV.1.3.2.2.4. Déplacement du bismuth au sein de la structure

Dans la littérature, le bismuth a principalement été localisé en site 96g ou 96h, mais la position 32e a aussi été envisagée [215]. Ainsi, ces trois sites seront utilisés dans la suite de cette partie. Les affinements correspondants ont été réalisés, avec et sans le lithium sur le site, mais aussi en utilisant les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes.

L'utilisation de ces positions indique généralement la présence d'anisotropie ou d'un « déplacement statique » sur ce site. Ce déplacement est souvent suivi de la présence de

la raie (442) à  $d \approx 1,73 \text{ \AA}$ , qui semble toutefois peu ou pas visible sur nos diffractogrammes.

Les affinements réalisés n'ont pas convergé, quel que soit le site utilisé et les facteurs d'agitation, isotrope ou anisotrope. Dans chaque cas, les essais ont été menés avec et sans lithium sur le site délocalisé, mais les résultats sont sensiblement les mêmes. Le bismuth n'est donc pas délocalisé de sa position initiale, en site 16c. Ces résultats sont en accord avec l'absence de la raie (442) sur les diffractogrammes obtenus.

Dans la suite de cette étude, nous avons étudié les positions des oxygènes, notamment celle de O' dont le facteur d'agitation thermique est élevé. Plusieurs possibilités ont ainsi été envisagées : une délocalisation partielle de l'oxygène O' dans un premier temps, puis la délocalisation totale.

#### IV.1.3.2.2.5. Déplacement de O' au sein de la structure $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme dans l'article de Hector et Wiggins, le paramètre d'agitation thermique isotrope de O' est assez élevé. Le site 8a sur lequel est localisé cet oxygène n'accepte pas de paramètre anisotrope et ce facteur élevé est la preuve d'un désordre sur ce site. Si dans le cas de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la solution correspond à un partage de O' sur deux sites (8a et 32e) dont le taux d'occupation global est restreint pendant les affinements, ce n'est pas le cas dans notre structure. Il est alors possible que O' soit totalement délocalisé sur un autre site : 32e, 48f, 96g ou 192i. Ces positions correspondent à un déplacement de O' au sein du tétraèdre de cations bismuth dans lequel il se trouve.

- Utilisation du site 32e ( $x, x, x$ )

Le positionnement de l'oxygène sur le site 32e consiste en une délocalisation des atomes d'oxygènes O' pour former un tétraèdre autour de la position initiale sur le site 8a. (Figure 59)

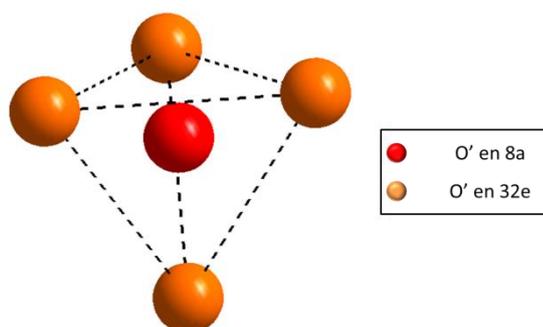


Figure 59 : Représentation de l'octaèdre d'oxygènes O' en position 32e encadrant la position initiale sur le site 8a

L'affinement réalisé en utilisant ce site converge vers une solution peu différente des précédentes au niveau des paramètres de fiabilité de l'affinement  $G_{of}$ ,  $R_p$  et  $R_{wp}$ . (Tableau 18) Cependant, le facteur d'agitation thermique de l'oxygène O' est beaucoup plus faible que précédemment ( $0,047 \rightarrow 0,007$ ).

Tableau 18 : Résultat de l'affinement avec l'oxygène O' en position 32e

	Site	T.o.	x	y	z	U <sub>11</sub> , U <sub>22</sub> , U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub> , U <sub>13</sub> , U <sub>23</sub>
Bi	16c	0,069	0	0	0	0,061	-0,028
Li	16c	0,014	0	0	0	0,061	-0,028
Ti	16d	0,083	0,5	0,5	0,5	0,005	0
O	48f	0,250	0,125	0,125	0,430	0,007	0
O'	32e	0,037	0,107	0,107	0,107	0,007	0
Gof			2,88	R <sub>p</sub>	3,55%	R <sub>wp</sub>	4,86%

- Utilisation du site 48f ( $x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ )

Placer l'oxygène O' sur le site 48f n'a pas permis d'améliorer les résultats des affinements. Les facteurs d'agitation de O' restent élevés et les Gof, R<sub>p</sub> et R<sub>wp</sub> ne sont pas modifiés par ce changement. L'utilisation de ce site n'est donc pas intéressante pour la suite de l'étude structurale.

Les sites 32e et 48f ont été les seuls à permettre l'affinement : lors de l'utilisation du site 96g, l'affinement converge vers une solution où O' rejoint inévitablement la position 32e tandis que dans le cas du site 192i, de symétrie minimale dans le groupe d'espace Fd $\bar{3}m$ , l'affinement ne converge pas.

Finalement, c'est donc l'utilisation du site 32e pour l'oxygène O' qui conduit à la meilleure solution structurale pour le composé pyrochlore dopé au lithium.

#### IV.1.3.2.2.6. Conclusions structurales

Le composé pyrochlore, dopé au lithium, a donc été affiné dans le groupe d'espace Fd $\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de 10,317(3) Å. La formule de notre composé a été déterminée comme étant Li<sub>0,32</sub>Bi<sub>1,68</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6,88</sub>. Cette formule diffère légèrement de celle obtenue en se basant sur les cations : Li<sub>0,32</sub>Bi<sub>1,68</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6,68</sub>. Il est donc possible que le taux d'occupation chimique global sur le site A ne soit pas de 2. Celui-ci n'a toutefois pas été modifié car libérer les taux d'occupation du lithium et du bismuth, sans imposer leur somme, ne permet pas aux affinements de converger. De plus, cette différence pourrait aussi être liée à la présence de lithium en dehors des sites de la maille par exemple.

La proportion de phases secondaires présentes, déterminée par Jana, est beaucoup plus importante que celle attendue au vu des diagrammes de diffraction des rayons X. En effet, les poudres de LBT étudiées seraient composées de 17% de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, de 19% de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> et donc de 64% de pyrochlore. La composition du mélange final ainsi obtenu est présentée dans le Tableau 19. Un léger écart entre composition initiale et simulée est observé, et peut s'expliquer par l'incertitude sur les pourcentages de phases dans Jana, voire de possibles sous-stœchiométries sur les phases à base de lithium et de titane.

Tableau 19 : Composition molaire finale de la poudre de LBT d'après l'affinement réalisé sur Jana2006

	Li <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Composition initiale	16,5%	16,5%	67%
Composition Jana2006	17,9%	17,8%	64%

Le résultat de l'affinement final est donné en Figure 60 et la maille en résultant est présentée en Figure 61.

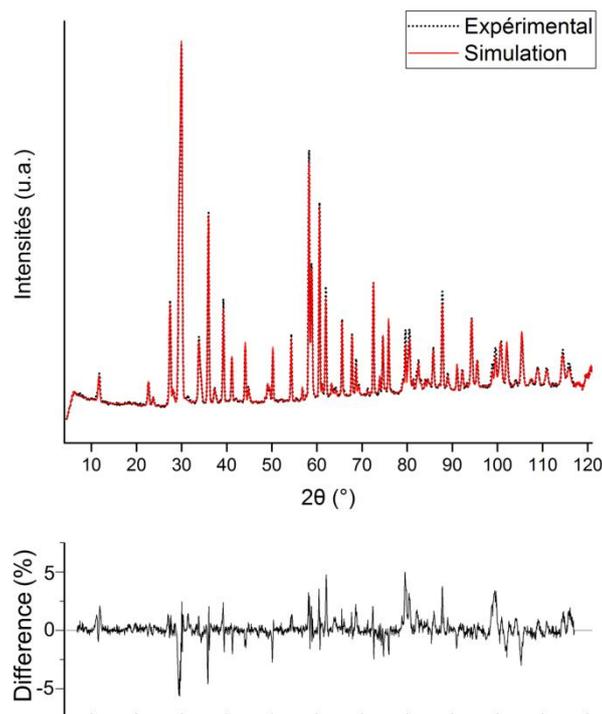


Figure 60 : Résultat de l'affinement structural final de l'échantillon LBT

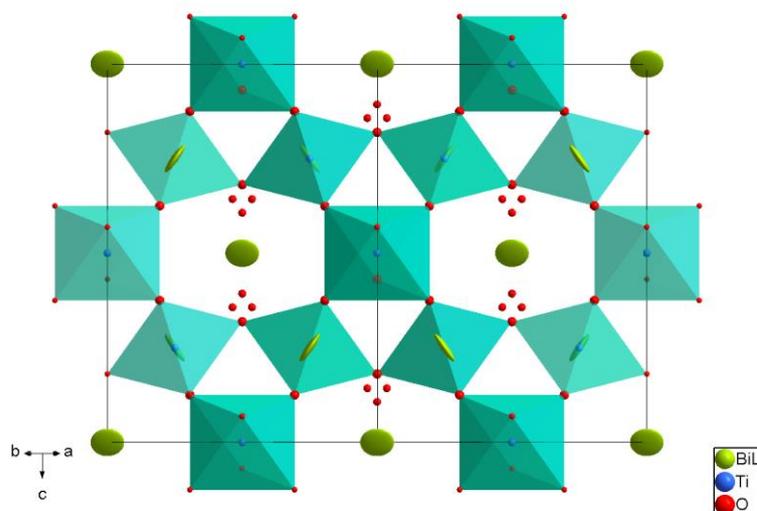


Figure 61 : Représentation de la maille de LBT à la fin des affinements

La maille obtenue est légèrement différente de celle présentée par Hector et Wiggin du fait du non éclatement du site du bismuth (Figure 53). Il est possible que la présence de lithium dans la structure ne permette pas un tel éclatement, notamment s'il est localisé sur un site différent du bismuth, mais de position moyenne équivalente. Toutefois, un passage à l'anisotropie semble nécessaire pour parvenir au meilleur affinement, et celui-ci donne un positionnement moyen similaire à l'éclatement sur un site 96g, pouvant être lié à la paire non liante du bismuth. En effet, dans le cas de la pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , où le lanthane a une configuration électronique similaire à celle du bismuth, mais sans doublet non liant, les facteurs d'agitation thermique sont toujours isotropes [244]–[246]. De plus, l'utilisation de trois oxygènes pour représenter la maille n'a pas été possible dans ce cas, même si l'atome O' n'est pas conservé sur le site 8a mais éclaté sur le site 32e, comme le deuxième O' dans la maille de Hector et Wiggin [215].

Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  déformés présents dans la pyrochlore sont représentés en Figure 62. La longueur des liaisons Ti-O est la même pour l'ensemble de l'octaèdre et vaut 1,959(5) Å. Celle-ci est également peu différente de la valeur donnée dans la publication d'Hector et Wiggin (1,964(8) Å), tout comme les angles ( $92,625^\circ$  et  $87,375^\circ$  dans notre cas, contre  $92,48^\circ$  et  $87,52^\circ$  pour Hector et Wiggin). La valeur des angles Ti-O-Ti est de  $137,3^\circ$  ce qui, encore une fois, est assez proche de la valeur donnée à 2K pour la structure de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  « pure » ( $137,51^\circ$ ).

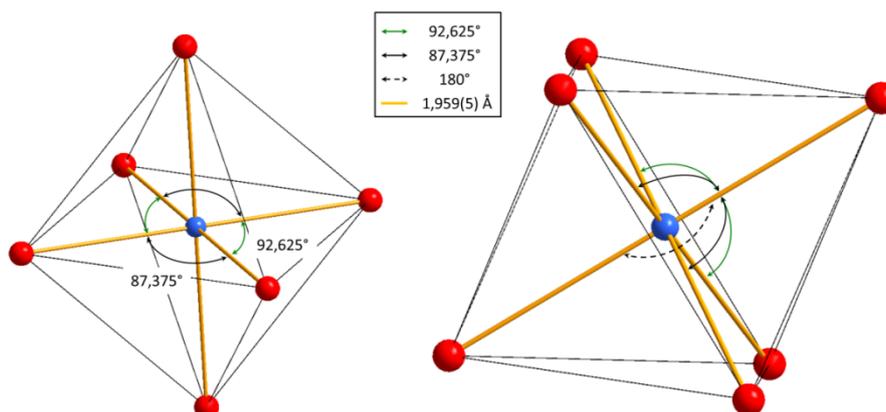


Figure 62 : Représentation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  de la pyrochlore ainsi que des longueurs de liaisons et des angles à température ambiante

De la même façon que dans les pyrochlores  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  « pure » et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , le bismuth est localisé au centre d'un scalénoèdre ditrigonal dont l'oxygène sommital est éclaté, donnant ainsi deux longueurs de liaison différentes. Cet éclatement de l'ensemble du site de l'oxygène, contrairement au cas de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  où seule une partie des oxygènes est délocalisée, peut être l'indice de la présence du lithium qui entraînerait un rapprochement de ces anions.

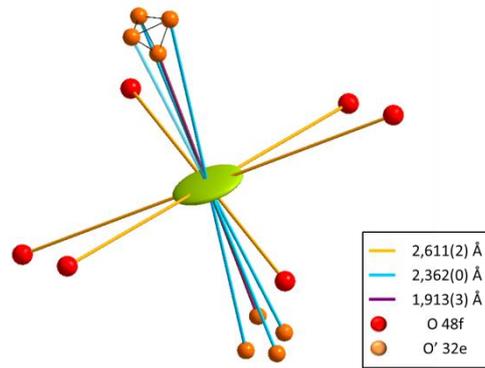


Figure 63 : Représentation de l'environnement du bismuth, le tétraèdre d'anions  $O^{2-}$  en site 32e est représenté pour mettre en évidence la position du site 8a initial (Figure 59)

L'organisation des cations au sein de la maille est caractérisée par les angles Bi-O-Ti qui prennent une valeur de  $105,09^\circ$ . Celle-ci se rapproche de la valeur centrale présentée par Hector et Wiggin ( $104,46^\circ$ ) dans la pyrochlore « pure ».

Finalement, la valence électrostatique des cations au sein de la structure a été étudiée en se basant sur les équations ainsi que les données de  $r_0$  présentées par Brown *et al* en 1985 [247].

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{B}\right) \quad (24)$$

La valence obtenue est ainsi de  $4,06 (\pm 0,4)$  pour le titane, ce qui est la valence obtenue normalement pour cet ion en site octaédrique. Dans le cas du bismuth, la valence obtenue est de  $2,84 (\pm 0,5)$  tandis que celle du lithium est de  $0,52 (\pm 0,1)$ . Cette dernière valeur peut être le résultat de l'incertitude sur la localisation du lithium au sein de la structure, nos affinements ne nous ayant pas permis de séparer les atomes de bismuth et de lithium au cours de l'étude. De plus, le lithium n'est que rarement positionné en coordinence 8, et la valeur de  $r_0$  utilisée dans notre calcul diffère probablement de la valeur expérimentale.

### IV.1.3.3. Mesures des propriétés diélectriques

La phase pyrochlore  $Bi_2Ti_2O_7$  est rapportée dans la littérature comme présentant de faibles pertes diélectriques ainsi qu'une forte permittivité. Ces deux propriétés en font un matériau intéressant pour réaliser des couches isolantes dans les transistors MOS (Semi-conducteurs Métal Oxyde) [217], [219], [236], [248]. Une analyse des propriétés de la phase stabilisée obtenue au cours de cette étude doit donc être faite. Pour cela, une première étude du frittage sera présentée avant de poursuivre sur les propriétés diélectriques du matériau.

#### IV.1.3.3.1. Frittage de la composition LBT

Peu d'études du frittage de la phase  $Bi_2Ti_2O_7$  ont été décrites dans la littérature, ce qui est principalement dû à l'instabilité de la pyrochlore avec la température. Un article décrit toutefois le frittage de cette phase à  $1200^\circ C$  [249]. Cependant, aucune analyse DRX de la



pastille ainsi frittée n'a été faite afin de vérifier les phases présentes. De plus, les propriétés rapportées sont plus en accord avec celles de la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  que celles d'une pyrochlore.

Dans le cas de notre composition, il a d'ailleurs été remarqué que la température de fusion de la composition LBT est très proche de  $1100^\circ\text{C}$ , ce qui ne permet pas de frittage à plus haute température comme cela a été décrit. Une analyse dilatométrique d'une pastille de LBT a donc été réalisée. (Figure 64) Cette étude a été menée entre  $20^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

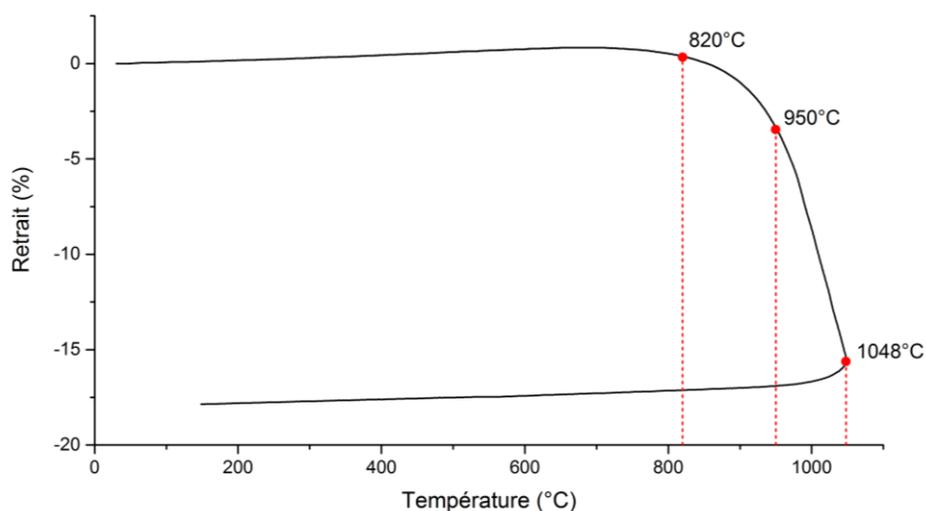


Figure 64 : Etude dilatométrique d'une pastille de LBT

Trois principales températures ont été relevées et sont indiquées sur la Figure 64. Au-delà de  $820^\circ\text{C}$ , le début du retrait a pu être observé. Celui-ci est accentué à partir de  $950^\circ\text{C}$  et il est maximal à la température finale de  $1050^\circ\text{C}$ . Il est possible qu'augmenter la température de frittage permette d'atteindre des valeurs de retrait plus importantes. Les essais de frittage ont ainsi cherché à corroborer cette hypothèse, en utilisant un palier à  $1100^\circ\text{C}$ . Les pastilles ont été mises en forme par pressage uniaxial, sans utiliser de liant, à  $125\text{ MPa}$  pendant 5 minutes. Le diamètre initial des pastilles est de  $10\text{ mm}$  pour une épaisseur de  $2,5\text{ mm}$ . Trois températures de frittage ont été testées :  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Le palier de frittage a été fixé à 2h.

Les résultats de taux de densification géométrique des pastilles sont rapportés dans le Tableau 20. Peu de différences sont visibles au niveau de la densification, toutefois, la pastille frittée à  $1100^\circ\text{C}$  a subi un début de fusion lors du cycle thermique et une température inférieure sera donc préférée.

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de frittage réalisés sur la composition LBT

	$1000^\circ\text{C}$	$1050^\circ\text{C}$	$1100^\circ\text{C}$
Taux de densification géométrique	89%	91%	87%

Par la suite, afin d'améliorer à nouveau le taux de densification, un mélange liant / plastifiant, constitué de polyéthylène glycol et d'alcool polyvinylique, a été ajouté aux poudres avant la mise en forme. Cet ajout permet une meilleure tenue de la pastille en cru, mais aussi de favoriser les « glissements » des grains entre eux, donnant par la

même occasion une meilleure densité en cru, ce qui peut améliorer le taux de densification final. Cela nécessite toutefois d'ajouter une étape de déliantage au cycle thermique, correspondant à une rampe plus lente (2°C/minute) jusqu'à 600°C où un premier palier de 1h est effectué, avant de finir par une rampe à 5°C/minute pour monter à la température finale de frittage pendant 2h. (Figure 65)

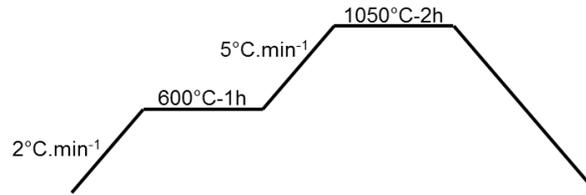


Figure 65 : Cycle thermique utilisé pour le frittage de la composition LBT

Le taux de densification géométrique de la pastille ainsi obtenue est supérieur à 95% ce qui est confirmé par une mesure par poussée d'Archimède donnant un taux de densification de 98%. La pastille obtenue a ensuite été observée au MEB afin d'obtenir la taille et la répartition des possibles porosités. (Figure 66)

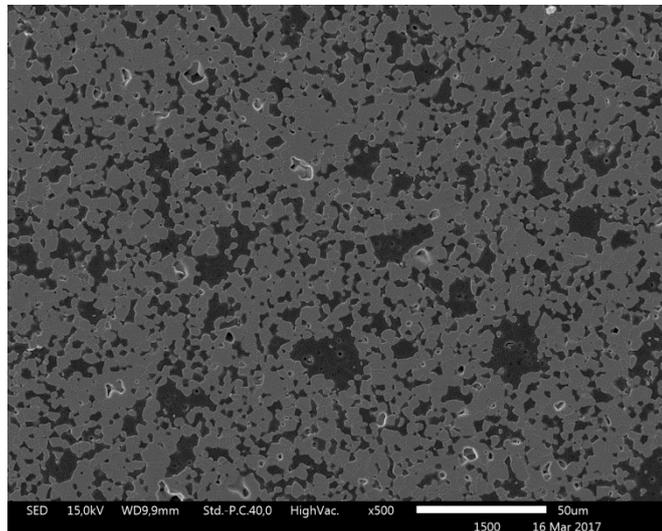


Figure 66 : Observation de la pastille de LBT frittée à 1050°C par microscopie électronique à balayage

Peu de porosités sont observées au sein de notre matériau. Deux zones sont clairement visibles, correspondant sans doute à la phase pyrochlore (zones grises) et à une phase secondaire (zones plus foncées). Celle-ci a été identifiée grâce à la diffraction des rayons-X comme étant  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Cette étude a aussi permis de vérifier qu'il n'y a pas de réactions parasites au cours du frittage. (Figure 67)

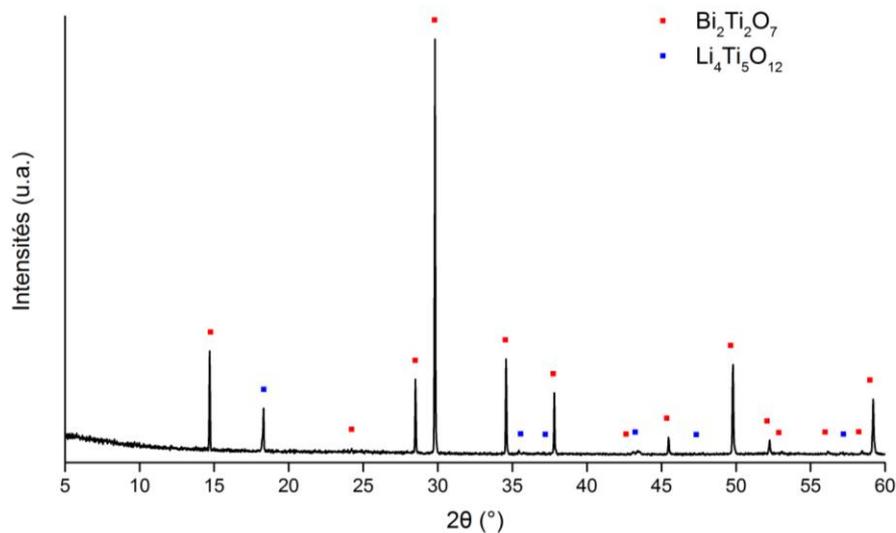


Figure 67 : Diffractogramme de contrôle après frittage de la pastille de  $\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

Il n'y a pas eu de décomposition de la phase pyrochlore de type  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  au cours du frittage. Les pastilles ont donc été munies d'électrodes de platine afin de former un condensateur. Le cycle thermique correspondant au frittage des électrodes est représenté Figure 68.

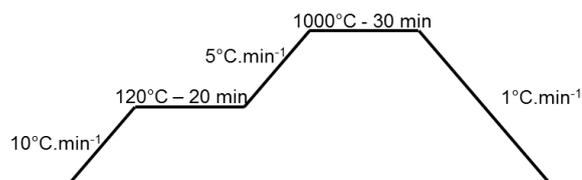


Figure 68 : Cycle thermique utilisé pour le frittage des électrodes de platine

Après le frittage des électrodes, la pastille a été observée par diffraction des rayons-X. (Figure 69), afin de s'assurer que le platine n'a pas réagi avec le bismuth pour former une pyrochlore de formule  $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ . En effet, ce composé, bien que conducteur, apporte une résistance électrique plus importante que le platine métallique, ce qui pourrait perturber les mesures d'impédance. Dans le cas de LBT, il n'y a pas de signes visibles de réaction.

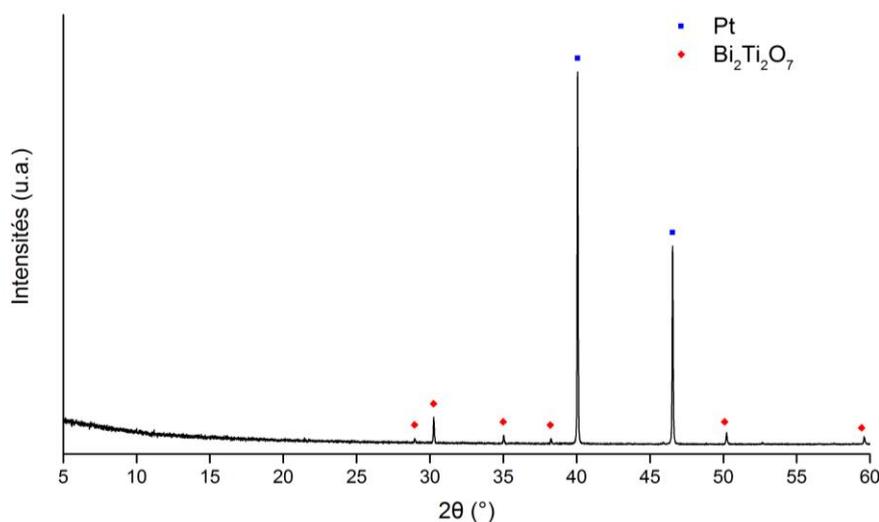


Figure 69 : Etude par diffraction des rayons-X de la pastille de LBT avec électrodes de platine

### IV.1.3.3.2. Mesures d'impédance et propriétés diélectriques

La composition LBT a été étudiée par spectroscopie d'impédance afin de déterminer les propriétés diélectriques de la pyrochlore. La mesure a été effectuée de la température ambiante à 700°C sur une gamme de fréquence allant de 100Hz à 1MHz. Les données de  $\epsilon'$  et de  $\tan(\delta)$  ont été reportées sur les graphiques suivant en représentant les 5 principales fréquences mesurées : 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz. (Figure 70)

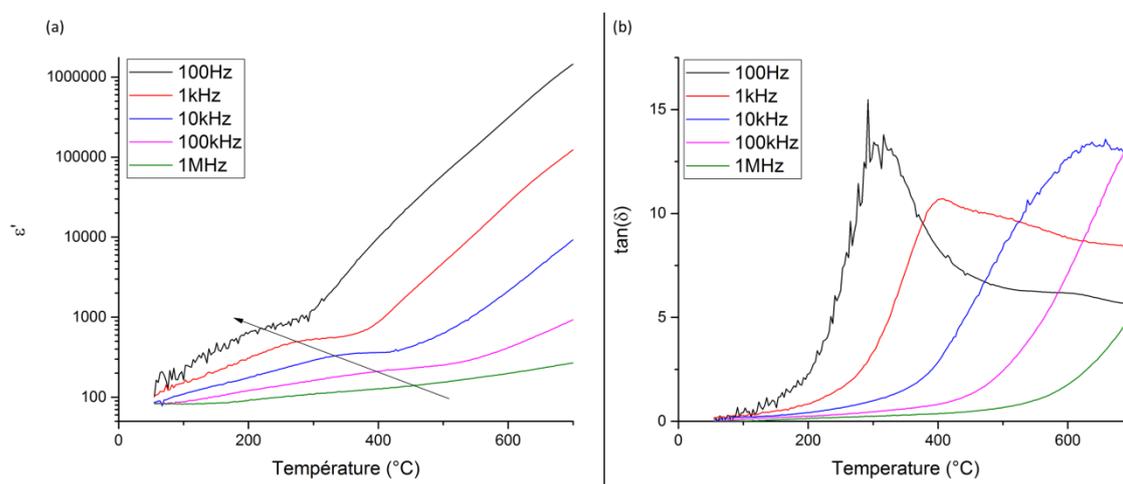


Figure 70 : Représentation de (a) la permittivité  $\epsilon'$  et de (b)  $\tan(\delta)$  de LBT en fonction de la température à différentes fréquences

Une relaxation est visible sur une large gamme de températures. Celle-ci pourrait être liée à l'occupation d'un même site par plusieurs cations (Li et Bi d'après l'étude structurale).

La valeur de  $\epsilon'$  mesurée à 100kHz à température ambiante est d'environ 85, ce qui est plus faible que celle donnée par Wu *et al* ( $\epsilon_r = 118$ ) [217]. Cette différence peut sans doute s'expliquer par l'ajout de lithium dans la pyrochlore qui peut modifier ses propriétés, notamment sa conductivité (le lithium peut être mobile au sein de la structure).

Les valeurs de  $\tan(\delta)$  augmentent rapidement avec la température. Il est donc probable que la pyrochlore ainsi formée présente une conductivité non négligeable, probablement de type conductivité ionique. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures complémentaires ont été réalisées sur une gamme de fréquences plus large permettant d'analyser les cercles d'impédance et ainsi caractériser les possibles phénomènes de conduction présents dans ce matériau. Ces mesures sont présentées dans le paragraphe suivant.

### IV.1.3.3.3. Mesures d'impédance et cercles de Nyquist

La présence de lithium dans la structure pyrochlore de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pourrait conférer des propriétés de conduction au matériau synthétisé. Il est en effet possible que le cation  $\text{Li}^+$  puisse se déplacer au sein de la structure pyrochlore qui a souvent été rapportée comme déficitaire sur certains sites cationiques.

Afin de mesurer les énergies d'activation des différents phénomènes de conduction, les cercles d'impédance ont été tracés sur une gamme de température allant de l'ambiante à 600°C. Ces mesures nécessitent un balayage en fréquence plus important que dans le

cas précédent (ici, nous avons pu aller de 100mHz à 5MHz) afin de pouvoir observer les phénomènes liés à l'électrode qui sont visibles seulement à basse fréquence.

Les cercles d'impédance (aussi appelés cercles de Nyquist) ont ensuite été simulés à l'aide du programme Zlive, conçu sous Excel par Samuel Georges en 2003 [211]. Les différentes conductances ont ainsi pu être déterminées. Leur évolution a été modélisée en utilisant la loi d'Arrhenius afin d'obtenir l'énergie d'activation de chacun des phénomènes observés.

#### IV.1.3.3.3.1. Résultats des mesures

L'ensemble des cercles d'impédance sont tracés à partir des données brutes  $Z'$  et  $Z''$ . Ceux-ci sont représentés sur une échelle log/log afin d'observer leur évolution avec la température. (Figure 71) Les mesures effectuées à plus basse température (Inférieures à 150°C) n'ont pas permis le tracé de cercles d'impédance.

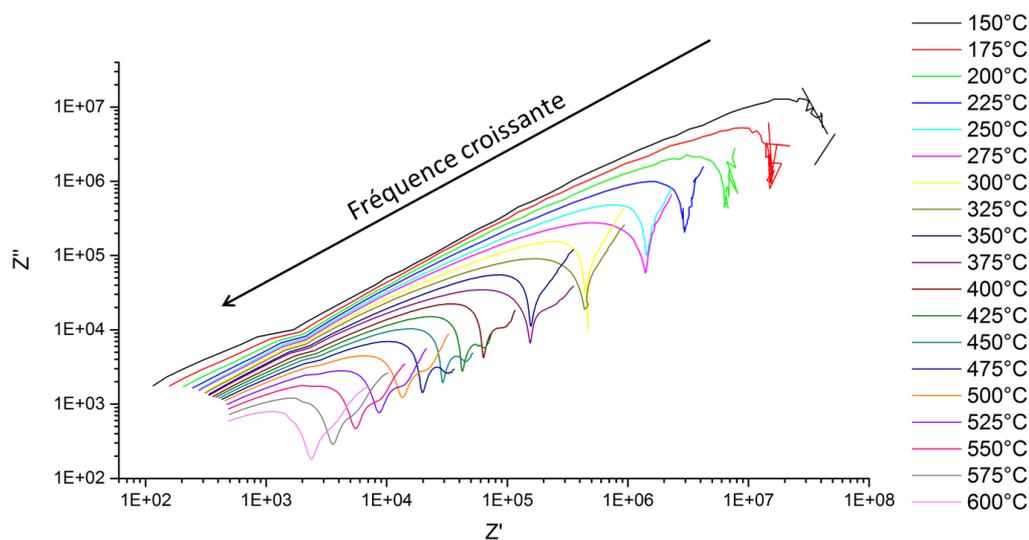


Figure 71 : Tracé des cercles de Nyquist sur l'ensemble de la gamme étudiée (150 à 600°C)

Une « cassure » est nettement visible à haute fréquence sur l'ensemble des tracés. Celle-ci correspond à l'inductance des fils et les points correspondant ont donc été éliminés avant le traitement des données dans Z-live.

#### IV.1.3.3.3.2. Ajustement des cercles de Nyquist

Ces ajustements ont été réalisés selon la méthode présentée au Chapitre III à partir du logiciel Zlive.

- Ajustement des cercles de Nyquist de 150°C à 475°C

Le premier ajustement a été effectué à 325°C. En effet, à cette température les cercles d'impédance sont mieux définis et il est plus simple de trouver un modèle à appliquer aux autres températures. Le résultat obtenu est donné en Figure 72. Cela nous a permis de déterminer une équation modèle afin d'ajuster le cercle de Nyquist.

Ce modèle a pu être appliqué sur les diagrammes de Nyquist de la gamme de température présentée. Dans un premier temps, seules les résistances sont libérées, conduisant à une première approximation donnant peu d'erreurs sur la simulation. Dans un deuxième temps, l'ajustement est étendu au « Warburg ». Puis, dans un dernier

temps, les valeurs de CPE et du facteur  $p$  sont libérées, ce qui mène à une légère modification de celles-ci. Cet écart peut s'expliquer par le caractère diélectrique du matériau, malgré sa conductivité, qui évolue donc avec la fréquence et la température.

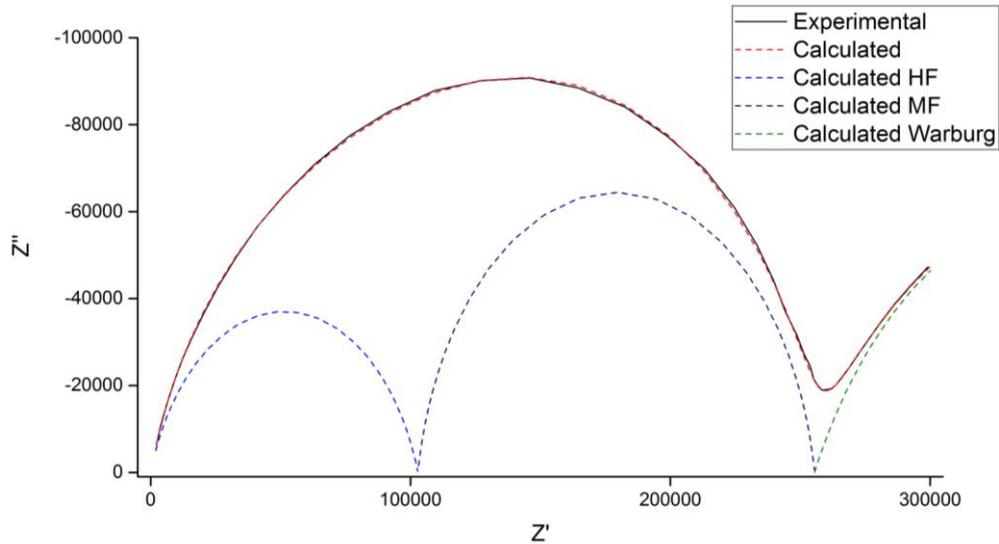


Figure 72 : Ajustement des cercles d'impédances obtenus sur l'échantillon LBT à 325°C

Au-delà de 475°C toutefois, ce modèle ne fonctionne plus. Il faut donc trouver un nouveau modèle à appliquer.

- Ajustement des cercles de Nyquist de 500°C à 600°C

Dans cette gamme de température, une seule contribution a été utilisée pour simuler le cercle d'impédance. Après avoir déterminé un modèle à partir des données obtenues à 500°C (Figure 73), celui-ci a été utilisé sans problèmes visibles jusqu'à 600°C avec une bonne fiabilité.

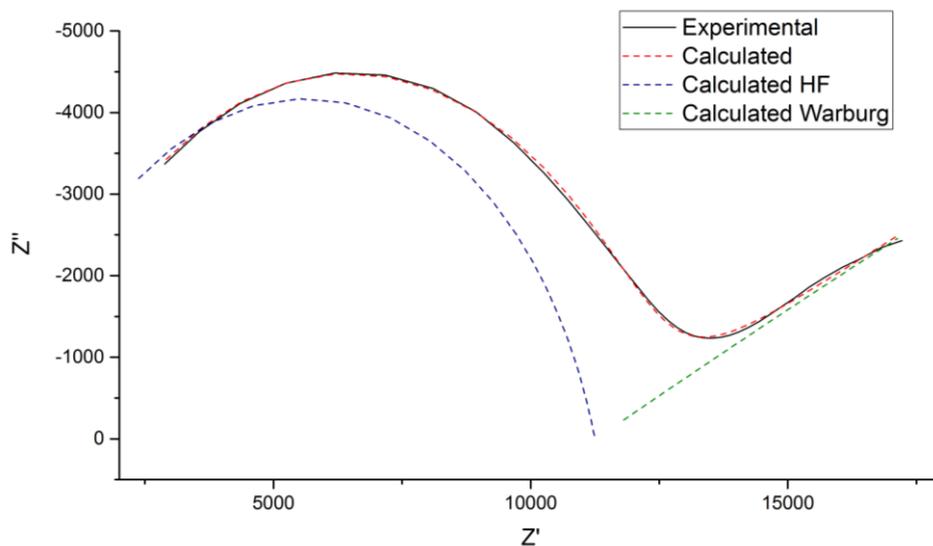


Figure 73 : Ajustement des cercles d'impédances obtenus sur l'échantillon LBT à 500°C

Le modèle a ensuite été utilisé comme dans le cas précédent, en ajustant d'abord la résistance, puis le Warburg et finalement l'ensemble des paramètres. L'évolution de CPE et de  $p$  est encore visible dans cette gamme de température.



#### IV.1.3.3.3. Calculs de l'énergie d'activation

La simulation des cercles de Nyquist permet la détermination de la résistance associée à chacun des phénomènes observés. Ceci permet de remonter à la conductance et donc à la conductivité. Celle-ci peut alors être reliée à la température par l'équation d'Arrhenius.

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{soit} \quad \ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{kT} \quad (25)$$

$E_a$  correspond alors à l'énergie d'activation du phénomène,  $T$  représente la température (K),  $k$  la constante de Boltzmann (eV/K),  $\sigma$  la conductivité ( $\text{S.m}^{-1}$ ) et  $\sigma_0$  le facteur pré exponentiel. Il est ensuite possible de remonter à la valeur de l'énergie d'activation en traçant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température : la pente de la droite conduit à la valeur de l'énergie d'activation. (Figure 74)

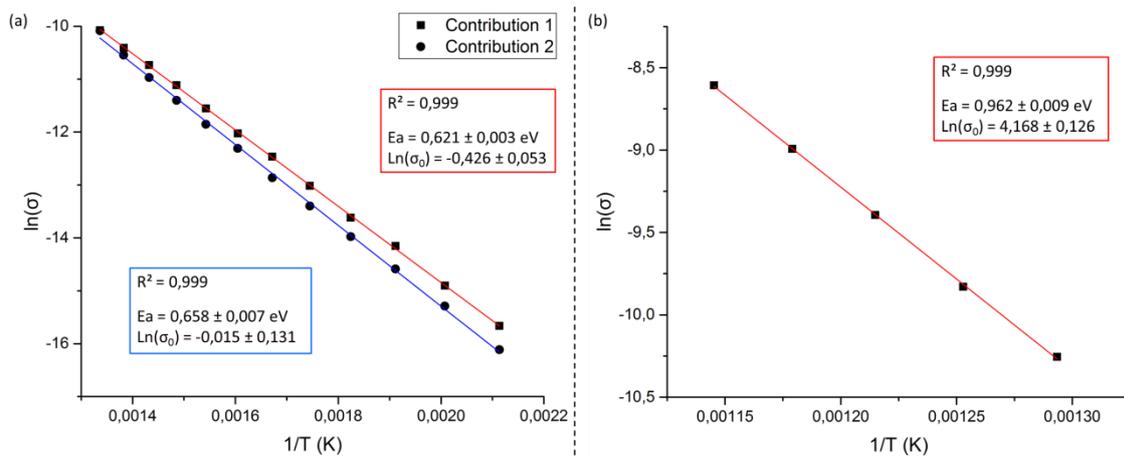


Figure 74 : Représentation de  $\ln(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température, simulée par une loi d'Arrhenius sur les gammes de températures (a) 200 – 475°C et (b) 500 – 600°C

Il peut être constaté que les deux contributions présentes dans la première gamme de températures représentent des phénomènes ayant des énergies d'activation très voisines. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette observation : (i) une distribution granulométrique bimodale de la pyrochlore ou (ii) la présence de grains de phases secondaires présentant le même phénomène par exemple. Pour tenter de trancher entre ces deux hypothèses, les échantillons ont été étudiés au microscope électronique à balayage (MEB), couplé à l'EDS, afin d'avoir un aperçu de la répartition des espèces chimiques. (Figure 75) L'intensité des couleurs augmente avec la quantité d'espèce dans la zone étudiée.



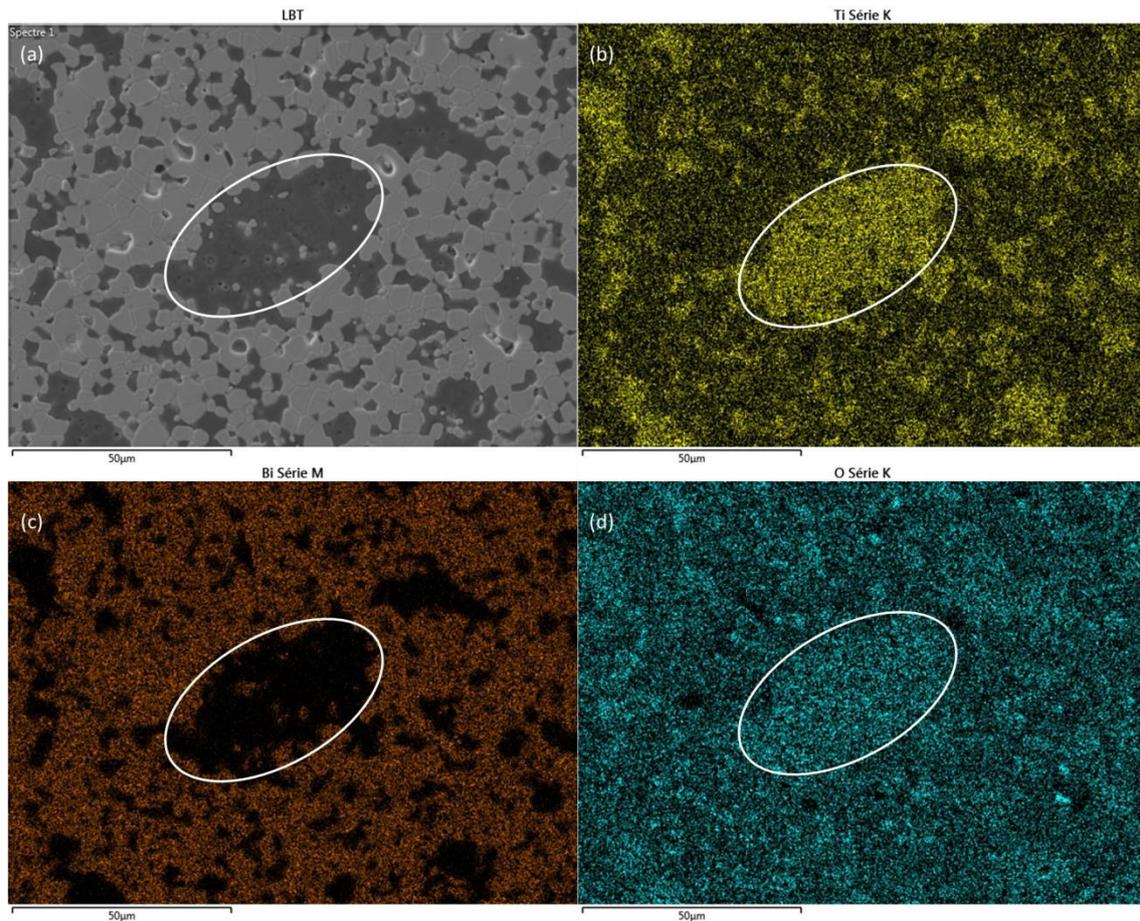


Figure 75 : (a) Image MEB de l'échantillon LBT et cartographie des éléments chimiques (b) Ti, (c) Bi et (d) Oxygène.

La première des constatations correspond au fait que les phases secondaires ne sont pas localisées aux joints de grains mais forment des îlots de compositions différentes au sein du matériau (zones les plus sombres sur l'image MEB). Par ailleurs, s'il n'est pas possible de détecter le lithium par EDS, la phase secondaire  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  peut être identifiée comme correspondant aux zones où le bismuth est absent (les cercles blancs indiquent la zone de phase secondaire la plus importante sur la Figure 75).

La révélation des joints de grains nous a par ailleurs permis d'avoir un ordre d'idée de la répartition en tailles de grains. (Figure 76) Toutefois, si les grains de phases pyrochlores sont bien visibles, la révélation sur la phase secondaire n'a pas été aussi nette. Cela peut être lié à la composition de celle-ci, qui demande peut être une température plus élevée pour le cycle thermique de révélation.

La taille de grains des deux espèces est de quelques microns. Dans le cas de la phase secondaire,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , les grains ont une taille comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  tandis que la pyrochlore présente une gamme granulométrique légèrement plus large, entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ . Il paraît donc plus probable que les énergies d'activation observées soient celles de chacune de ces phases.

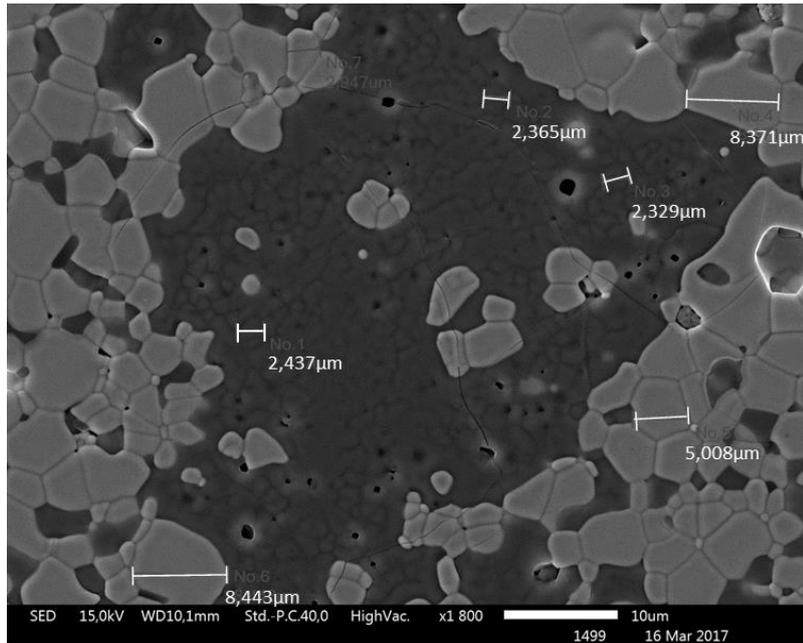


Figure 76 : Observation au MEB de l'échantillon de LBT : Observation des tailles des grain

Les données de spectroscopies d'impédance ont été complétées avec des mesures effectuées en courant continu afin de comparer les valeurs obtenues par les deux méthodes. L'ajustement de ces valeurs par l'équation d'Arrhenius est présenté en Figure 77 avec les énergies d'activation correspondantes.

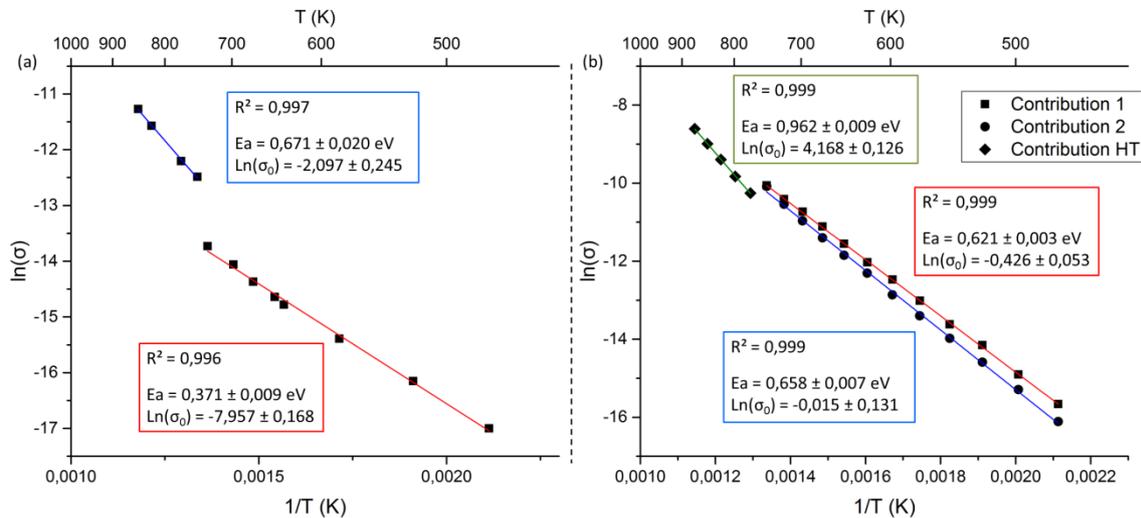


Figure 77 : Représentation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, simulée par une loi d'Arrhenius pour le composé LBT (a) en courant continu et (b) en courant alternatif

La différence visible entre les énergies d'activation obtenues en courant continu et celles calculées à partir des cercles d'impédances peut s'expliquer par la présence d'une relaxation dans le matériau. (Figure 70, p81) En effet, ce phénomène est activé par la fréquence et n'impacte donc pas la mesure en courant continu alors qu'il affecte notablement celle en courant alternatif. Il est donc possible que la différence d'énergie d'activation constatée entre les deux méthodes soit liée à l'énergie d'activation de la relaxation dans la pyrochlore. En effet, la différence est de l'ordre de 0,3 eV, ce qui est

cohérent avec les valeurs d'énergie d'activation de ce phénomène dans les pyrochlore de formule  $A_2B_2O_7$  [234], [250].

#### IV.1.4. Conclusions

L'étude de la formation de nouveaux titanates de bismuth et d'alcalins à partir de lithium et de rubidium n'a pas conduit à la formation de nouvelle structure pérovskite.

Dans le cas du rubidium, l'indexation des pics dans une structure pérovskite n'a pas abouti et il n'a pas non plus été possible d'identifier les différentes phases synthétisées. En effet, seuls les binaires ont été partiellement décrits dans la littérature et les phases possibles du ternaire n'ont pas été étudiées. De ce fait, l'étude de la composition  $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  a été mise en suspens à cause de l'absence de phase pérovskite et du temps, trop important, nécessaire à l'étude d'un ternaire.

Dans le cas de l'utilisation de lithium, une phase pyrochlore, de type  $Bi_2Ti_2O_7$  a été formée et stabilisée en dehors des domaines préalablement rapportés dans la littérature. L'explication mise en avant au cours de cette étude a été l'insertion de l'atome de lithium au sein de la structure qui permet la stabilisation de la phase jusqu'à de hautes températures (1100°C). Une recherche de zones d'existence de cette phase au sein du ternaire a été réalisée sur différentes diagonales du système. Si cela n'a pas permis de déterminer la composition précise de la phase synthétisée, la présence de phases secondaires ayant toujours été observée, cela a toutefois permis de montrer la présence de cette pyrochlore stabilisée dans tout le domaine étudié du ternaire.

Une structure de la phase pyrochlore a pu être déterminée en se basant sur les publications de Hector et Wiggins [215]. Le composé de type  $Bi_2Ti_2O_7$  a ainsi été décrit dans une maille  $Fd\bar{3}m$  avec un éclatement des atomes de bismuth, mais aussi de plusieurs atomes d'oxygène. Le lithium a pu être positionné sur les sites du bismuth, probablement au sein des lacunes fréquemment observées dans ces matériaux. Les affinements réalisés en substituant le lithium au titane n'ont pas convergé, malgré la coordinence 6 du site, plus favorable à l'insertion de lithium. La formule probable du composé étudié est  $Li_{0,32}Bi_{1,68}Ti_2O_{6,88}$ .

Finalement, les propriétés électriques de la pyrochlore ont été étudiées. Comme dans la littérature, une relaxation est visible sur une large gamme de température. Les valeurs de permittivité mesurées sont plus faibles que celles données dans la littérature et les valeurs de densité de courant de fuite augmentent elles-aussi rapidement. Ces observations peuvent être liées au dopage au lithium qui modifierait les propriétés de la pyrochlore pour en faire un matériau plus conducteur. Ce sont ces propriétés qui ont été étudiées par la suite, notamment en traçant les diagrammes de Nyquist. Les cercles d'impédance ont ensuite été simulés afin de déterminer les énergies d'activation des phénomènes observés dans notre matériau, avant de réaliser des mesures en courant continu afin de s'affranchir de la relaxation. Il est difficile de déterminer avec exactitude l'énergie d'activation associée à chacun de ces phénomènes, les deux étant probablement liés dans nos manipulations, il est toutefois possible que la différence observée entre les mesures en courant continu et alternatif soit uniquement associée à la relaxation. La valeur serait alors de l'ordre de grandeur des énergies habituelles observée pour les pyrochlores  $A_2B_2O_7$ .

## IV.2. Les zirconates de bismuth et d'alcalins ( $A_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO<sub>3</sub>

Les composés ( $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO<sub>3</sub> et ( $K_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO<sub>3</sub> (NBZ et KBZ) ont été suggérés pour la première fois par Smolenskii [120]. Toutefois, s'ils sont connus depuis une cinquantaine d'années, ils n'ont pas été aussi étudiés que les titanates NBT et KBT. L'étude de ces composés a donc été reprise, afin d'améliorer les synthèses et de déterminer les structures et propriétés de ces zirconates.

Les facteurs de Goldschmidt des composés connus, comme de ceux envisagés à partir des autres cations alcalins sont regroupés dans le Tableau 21. L'augmentation du rayon du cation B conduit à une diminution des facteurs de tolérance obtenus, en comparaison avec les titanates. Toutefois, les compositions se basant sur l'utilisation des cations lithium, rubidium et césium n'ont pas pu être synthétisées à cause des contraintes de temps.

Tableau 21 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt « t » des différentes compositions envisagées

	( $Li_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO <sub>3</sub>	( $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO <sub>3</sub>	( $K_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO <sub>3</sub>	( $Rb_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO <sub>3</sub>	( $Cs_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO <sub>3</sub>
t	0,70	0,93	0,97	0,99	1,01
	( $Li_{1/2}Bi_{1/2}$ )TiO <sub>3</sub>	( $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ )TiO <sub>3</sub>	( $K_{1/2}Bi_{1/2}$ )TiO <sub>3</sub>	( $Rb_{1/2}Bi_{1/2}$ )TiO <sub>3</sub>	( $Cs_{1/2}Bi_{1/2}$ )TiO <sub>3</sub>
t	0,74	0,98	1,03	1,04	1,07

L'une des difficultés majeures rencontrées lors de la synthèse de ces composés a été l'obtention de phases secondaires dans des proportions assez importantes. Plusieurs voies de synthèses ont été utilisées afin d'obtenir le matériau le plus pur possible.

### IV.2.1. Synthèses des composés envisagés

Les premières synthèses de zirconates ont été effectuées par réaction solide/solide à partir des oxydes de bismuth et de zirconium et du carbonate d'alcalin correspondant d'autre part (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich, 99+%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich, 99,5+%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puretech, 99,975%), ZrO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, 99,7%)). Les précurseurs ont été préalablement séchés à 150°C avant d'être mélangés et broyés en proportion stœchiométrique dans un mortier en agate. La calcination finale des poudres a été menée dans un creuset en alumine à 800°C pendant 4h. Des calcinations supplémentaires sur ces poudres ont été réalisées (2 à 3), selon le même cycle thermique, afin d'augmenter la proportion de pérovskite et de diminuer celle de phases secondaires. Un broyage intermédiaire est effectuée à chaque fois afin d'homogénéiser les poudres avant calcination.

Comme dans le cas des titanates, les poudres ainsi obtenues ont toutes été étudiées par diffraction des rayons-X afin de déterminer les phases synthétisées ainsi que la proportion approximative de phase pérovskite.

#### IV.2.1.1. La composition ( $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ )ZrO<sub>3</sub> (NBZ)

Les premières calcinations du composé NBZ ont conduit à la formation de la phase pérovskite attendue. Cependant, certaines zones du diffractogramme (Figure 78), présentent des pics de phases secondaires, notamment dans la région comprise entre 28° et 30°. Celles-ci ont pu être identifiées comme étant Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (JCPDS #021-1179)

ainsi que de la zirconite initiale (JCPDS #004-4339). Cette dernière est en effet peu réactive, du fait de sa grande réfractarité. Plusieurs recuits ont été effectués afin d'éliminer ces phases, mais sans succès. En plus de ces deux phases, il est possible qu'il subsiste de l'oxyde de bismuth qui aurait été dopé par le sodium, pour former une phase  $\text{Na}_{0,29}\text{Bi}_{1,71}\text{O}_{2,71}$  par exemple, mais dont la stœchiométrie n'est pas identifiée avec certitude.

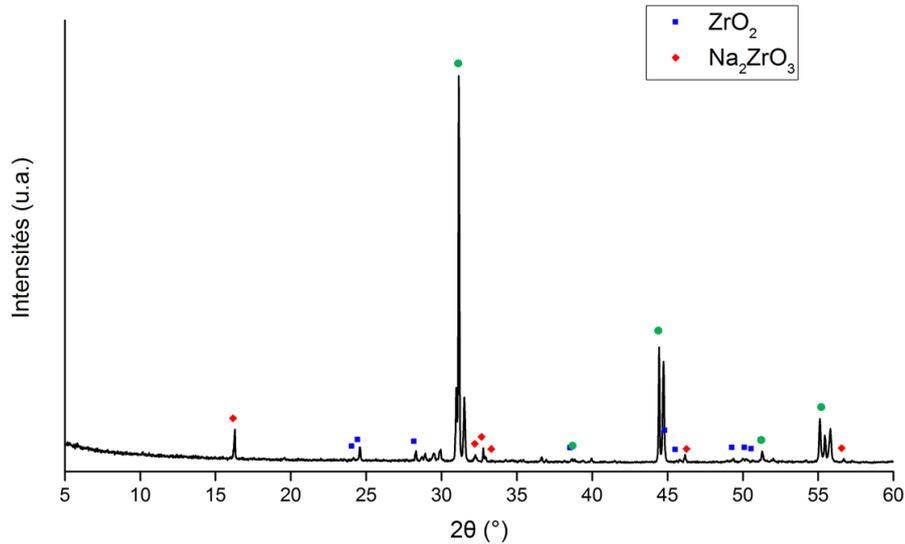


Figure 78 : Diffractogramme des poudres de NBZ calcinées à 800°C (Les points verts indiquent les positions des raies caractéristiques d'une pérovskite)

Dans un second temps, les poudres de NBZ ont été calcinées dans deux types de creusets différents : alumine et platine, la présence de phases secondaires pouvant être liée à des réactions parasites avec le creuset. La comparaison des diffractogrammes obtenus est présentée en Figure 79. Peu de différences ont pu être observées entre les poudres synthétisées en creuset alumine et celles en creuset platine. De ce fait, les synthèses effectuées dans la suite de cette partie ont été réalisées uniquement en creuset alumine.

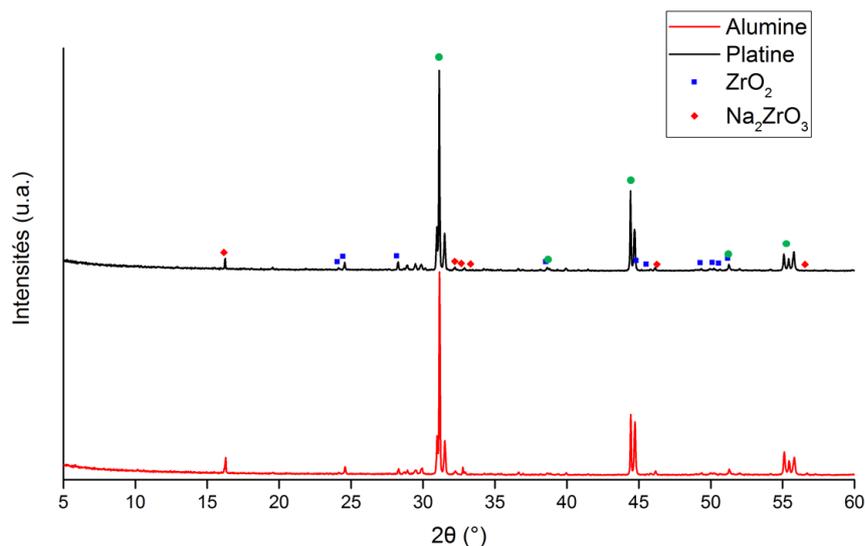


Figure 79 : Comparaison des diffractogrammes des poudres calcinées en creuset platine et alumine (les points verts correspondant à la position des raies caractéristiques de la pérovskite)

Afin d'éviter ces problèmes de réaction, un nouveau protocole expérimental a été utilisé, décrit par Jaiban *et al* [163]. Les précurseurs sont identiques aux premiers essais, mais le creuset est couvert afin de limiter les pertes de matière, notamment du bismuth qui est volatil. De plus, un excès de 10% de carbonate est ajouté aux poudres initiales, dans le but de faciliter la réaction et former la pérovskite [163]. Il est alors décrit que deux calcination successives à 800°C permettent d'éliminer l'ensemble des phases secondaires. Toutefois, dans notre cas, le diffractogramme obtenu présente les mêmes phases parasites que lors des premières manipulations. (Figure 80) Des différences de conditions d'acquisition des diffractogrammes peuvent être en cause, les pics de phases secondaires, visibles dans nos échantillons, pourraient ainsi être pris dans le fond continu assez irrégulier de la publication de Jaiban *et al*. De plus, les diffractogrammes présentés dans les articles commencent à 20° alors que la raie de plus forte intensité de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se situe à 16,16° et ne peut donc pas être observée.

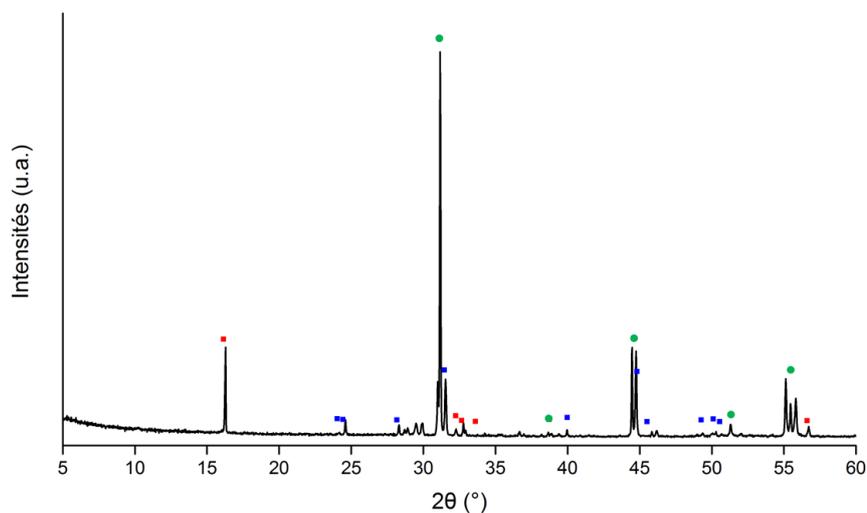


Figure 80 : Etude par diffraction des rayons-X du composé NBZ obtenu par la méthode de Jaiban (Les points verts correspondant aux positions des raies caractéristiques des pérovskites)

Ces deux premières méthodes n'ayant pas mené à des résultats concluants, une troisième voie de synthèse a été développée. Celle-ci reprend le premier protocole utilisé, mais les précurseurs de sodium et de potassium ont été modifiés. En effet, l'utilisation d'un intermédiaire de réaction sur les sites doubles des pérovskites, ici  $\text{NaBiO}_3$  (Alfa Aesar, 80%), comme cela a été décrit pour PMN, permet parfois d'améliorer significativement les résultats de synthèse. Le diffractogramme de rayons-X obtenu est présenté en Figure 81.

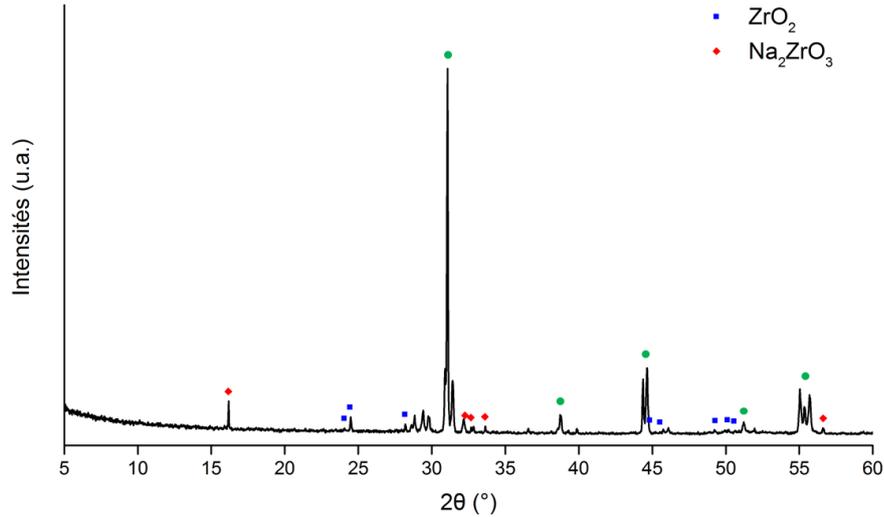


Figure 81 : Etude par diffraction des rayons-X de l'échantillon de NBZ à partir de  $\text{NaBiO}_3$   
 Finalement, un suivi de la synthèse par diffraction des rayons-X en température a été réalisé. (Figure 82)

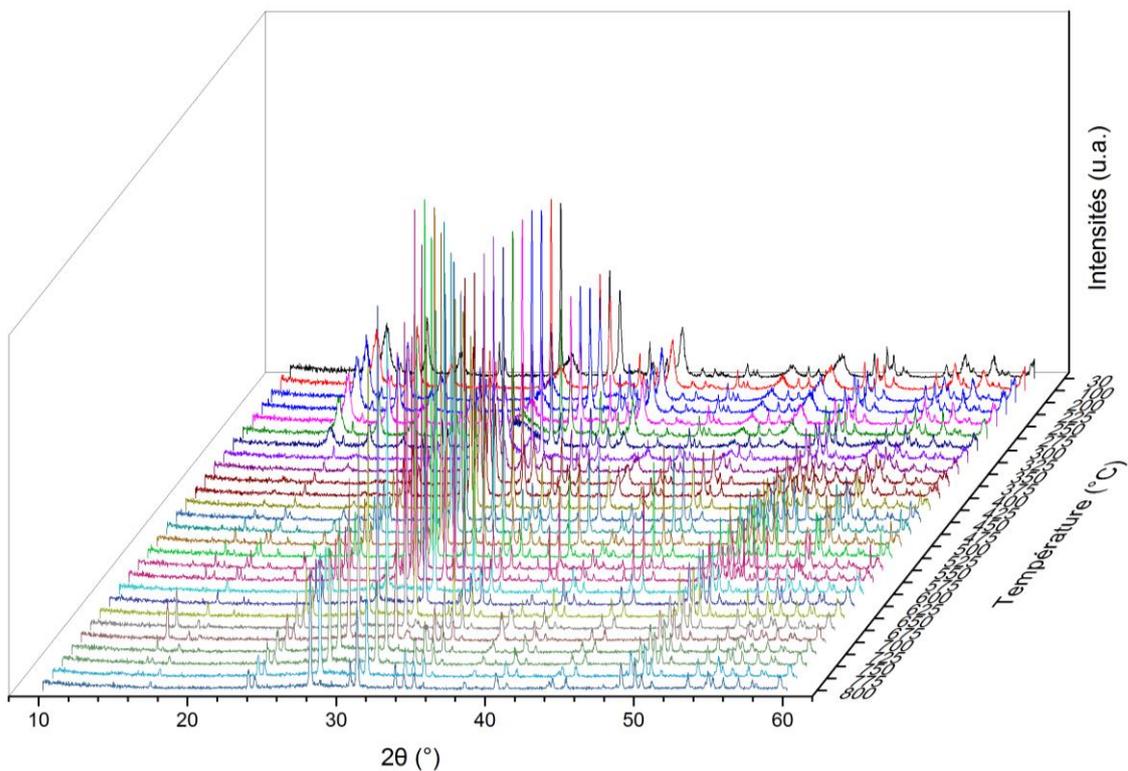


Figure 82 : Etude de la synthèse de NBZ par un suivi DRX en température

Il peut être remarqué que la zircone est présente à toutes les températures, tout comme l'oxyde de bismuth. Si la présence de  $\text{ZrO}_2$  avait été prévue puisqu'elle a été observée lors des calcinations précédentes, celle de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ne l'était pas. Cet oxyde provient sans doute de la décomposition de  $\text{NaBiO}_3$  pendant la réaction. Toutefois, sa présence en fin d'analyse peut être liée au cycle thermique utilisé plus qu'à la synthèse. En effet, pour cette étude il a été nécessaire de faire des paliers à toutes les températures voulues pour réaliser les diffractogrammes. Les phases intermédiaires observées n'ont pas pu être

identifiées, mais la plupart disparaissent à la fin de l'étude. La phase pérovskite est, elle, présente en faible proportion à la fin de la synthèse. Ceci est probablement lié, comme pour la présence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , au cycle thermique utilisé pour pouvoir étudier la synthèse en température. Le palier final n'est ainsi pas suffisamment long pour la cinétique de réaction.

Par la suite, le cycle thermique de la calcination a été modifié en augmentant la vitesse de montée en température ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sans modification notable des diffractogrammes

Il n'y a pas de différence notable entre les deux diffractogrammes présentés, la rampe de montée en température n'influence donc pas la formation des phases secondaires. Le protocole initial sera donc utilisé dans la suite de l'étude, en préférant  $\text{NaBiO}_3$  au mélange d'oxyde de bismuth et de carbonate de sodium.

#### IV.2.1.2. La composition $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ (KBZ)

La synthèse du composé KBZ, comme celle de NBZ, conduit à la présence de phases secondaires dont les pics principaux sont localisés dans la plage angulaire  $26^\circ$ - $29^\circ$ . Seule la zirconone a pu être identifiée. Comme dans le cas de NBZ, il est possible que ces pics soient liés à de l'oxyde de bismuth dopé au potassium. Il peut toutefois être noté qu'un recuit des poudres obtenues conduit à l'élimination de la plupart de ces impuretés, en dehors de la zirconone. (Figure 83) Là encore, la présence de ce précurseur en fin de réaction peut s'expliquer par la réactivité limitée de l'oxyde de zirconium du fait de sa haute température de fusion.

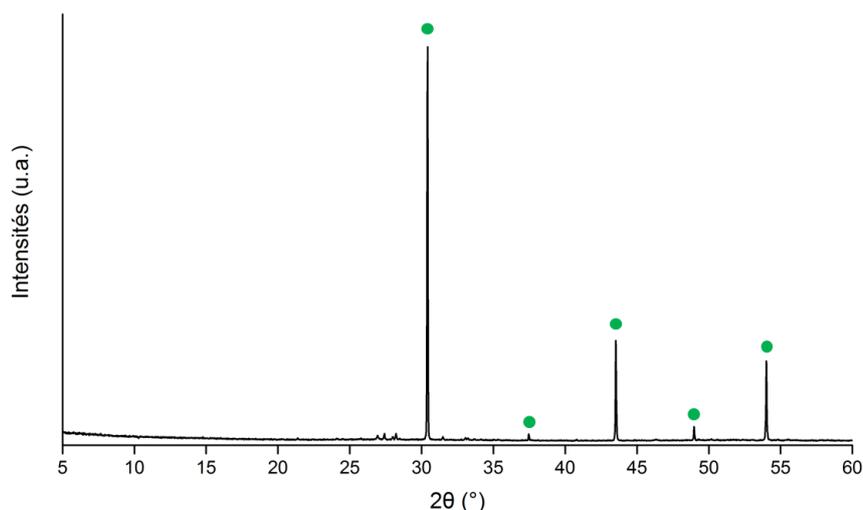


Figure 83 : Etude par diffraction des rayons-X de la poudre de KBZ

Comme pour NBZ, une analyse de la synthèse a été réalisée en suivant en température l'évolution des phases présentes dans la poudres de composition  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ . (Figure 84)

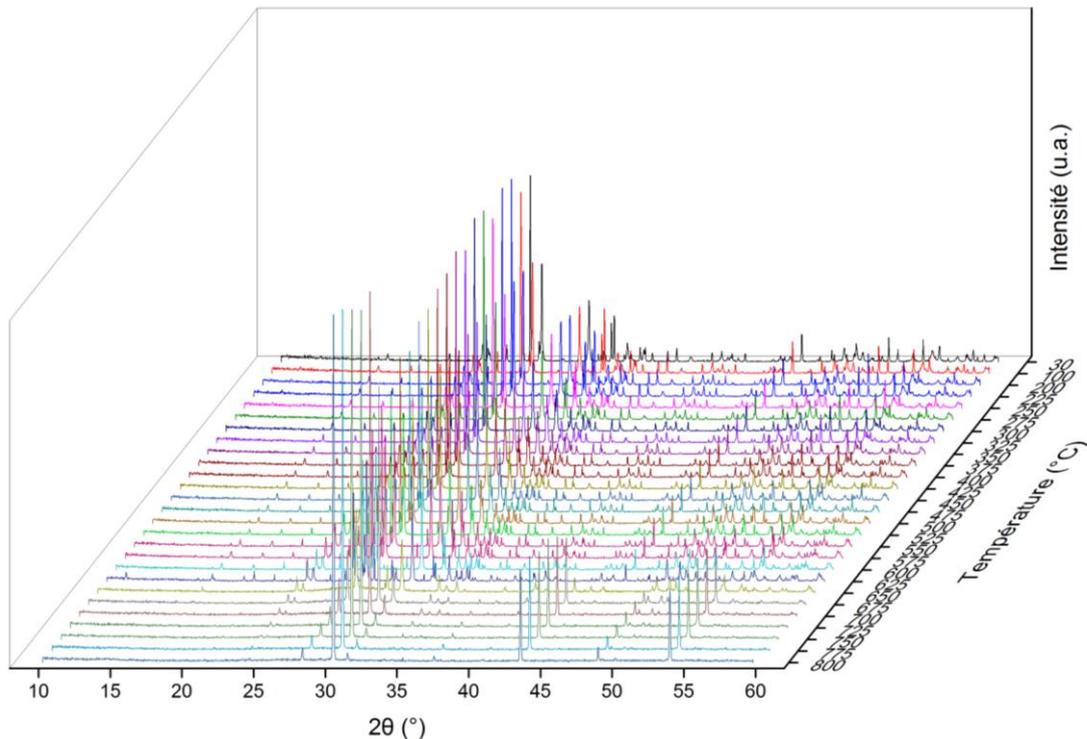


Figure 84 : Etude de la synthèse de KBZ par Diffraction des rayons-X en température

Il semble que la transition vers une phase pérovskite ait lieu entre 425°C et 650°C. A partir de cette dernière, la proportion de KBZ augmente, les phases secondaires se réduisant à de la zirconne seule à partir de 750°C. La décomposition des phases secondaires n'a toutefois pas été observée lors de l'ensemble de nos expériences. Sur de petits lots de poudres (2g), un recuit a ainsi permis de les éliminer alors que ce n'est pas le cas sur un lot plus important (20g). Cela peut être lié à un manque d'homogénéité de la poudre, qu'elle soit chimique ou thermique, pendant les calcinations.

#### IV.2.2. Etude structurale des composés NBZ et KBZ

Bien que ces deux composés aient déjà été décrits dans la littérature, leur structure n'a pas été déterminée avec certitude. En effet, Jaiban *et al* ont annoncé que NBZ cristallisait dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  ( $a = 5,7742\text{Å}$ ,  $b = 8,1443\text{Å}$  et  $c = 5,7037\text{Å}$ ) sur la seule base des positions des pics de diffraction à partir d'un diagramme simulé avec ce groupe d'espace [166]. Dans le cas de KBZ, il existe une fiche JCPDS (#057-0823) décrivant ce composé avec une structure cubique, mais encore une fois, seules les distances réticulaires et les intensités associées sont rapportées.

Dans ce paragraphe, une étude structurale de ces deux composés a donc été réalisée à partir des diffractogrammes obtenus par diffraction des neutrons au laboratoire Léon Brillouin, à Saclay.

##### IV.2.2.1. La composition $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ (NBZ)

Il peut être observé, sur les diffractogrammes réalisés sur les poudres de NBZ, un éclatement de certains pics de la pérovskite. Cet éclatement est, en général, le signe d'un abaissement de symétrie par rapport à une structure cubique. Toutefois, la recherche de la structure de NBZ s'est déroulée en suivant l'arborescence des groupes d'espace ayant un nombre de tilts d'octaèdres croissant, en commençant donc par la structure cubique

$Pm\bar{3}m$  (Figure 4, p12). Les affinements ont été réalisés en ajoutant comme phases secondaires  $ZrO_2$  [251] et  $Na_2ZrO_2$  [252] identifiées précédemment. Dans le cas de  $Na_2ZrO_3$ , les positions atomiques n'ont pas été déterminées dans la littérature, celles-ci se sont donc basées sur le composé isostructural  $Li_2TiO_3$ .

Les oxydes de bismuth éventuellement présents n'ont pas pu être ajoutés aux affinements. En effet, leur stœchiométrie n'a pas pu être déterminée avec exactitude et la structure n'est donc pas connue.

#### IV.2.2.1.1. La structure cubique $Pm\bar{3}m$

Les affinements réalisés avec une structure cubique ont convergé vers des résultats présentant de fortes différences d'intensités avec le diagramme expérimental, quels que soient les modèles utilisés : (i) simple, basé sur  $SrTiO_3$  [253], ou (ii) présentant un ou plusieurs sites éclatés, comme cela a pu être présenté pour le composé  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [194], [195]. Il est donc nécessaire de diminuer la symétrie afin de déterminer la structure cristalline de NBZ. Ces résultats sont en accord avec les premières hypothèses faites lors de l'observation de la forme des pics, mais aussi avec les publications de Jaiban *et al* présentant NBZ comme un composé orthorhombique [166].

#### IV.2.2.1.2. Les pérovskites à 1 tilt

Deux groupes d'espaces peuvent correspondre à une structure pérovskite avec un seul tilt :  $P4/mbm$  (#127) et  $I4/mcm$  (#140) qui sont tous les deux quadratiques [8]. Les paramètres de maille utilisés sont ceux présentés par Jaiban, qui conduisent à un bon accord d'affinement en termes de pattern matching.

Dans le cas du groupe  $P4/mbm$ , en prenant d'abord le paramètre simple  $c = a_p$  [254], les facteurs de fiabilités sont tous très élevés à la fin de l'affinement ( $GoF = 10,82$  ;  $R_p = 8,16\%$  ;  $R_{wp} = 12,24\%$ ). Les facteurs d'agitation thermiques isotropes sont eux aussi élevés et l'utilisation de facteurs anisotropes ne permet pas d'améliorer le résultat de l'affinement. En doublant la paramètre  $c$ , comme cela a été présenté dans la littérature [255], les affinements n'ont pas convergé. NBZ ne cristallise donc pas dans le groupe d'espace  $P4/mbm$ .

L'essai d'affinement avec le groupe d'espace  $I4/mcm$ , basé sur une structure de type  $SrZrO_3$  [256] n'a pas conduit à de meilleurs résultats. Le premier affinement, avec les facteurs d'agitation isotropes, a convergé vers une solution dont les facteurs de fiabilité sont proches de ceux obtenus pour  $P4/mbm$  ( $GoF = 10,44$  ;  $R_p = 8,08\%$  ;  $R_{wp} = 11,82\%$ ). En utilisant les facteurs anisotropes, les paramètres  $U_{ii}$  sont négatifs, ce qui n'a pas de signification physique, le groupe  $I4/mcm$  ne permet donc pas de décrire la structure de NBZ.

Ces deux groupes, caractéristiques des pérovskites à un seul tilt d'octaèdre, ne permettent pas de décrire la maille de NBZ. Le paragraphe suivant s'est donc porté sur les groupes d'espace présentant 2 tilts d'octaèdres.

#### IV.2.2.1.3. Les pérovskites à 2 tilts

Plusieurs groupes sont présentés dans la littérature comme caractéristiques des pérovskites avec 2 tilts d'octaèdres [8]. Ceux-ci sont présentés dans la suite de cette

partie en basant les différents affinements sur des structures cristallines de pérovskite déjà décrites dans la littérature.

Les affinements dans les groupes  $I4/mmm$  [257],  $Cmcm$  [258],  $Immm$  [259] et  $C2/m$  [260] ont conduit à des résultats équivalents. En effet, dans tous les cas, soit l'affinement a divergé, soit il a convergé vers une solution dont le Gof est élevée ( $>10$ ), ou les facteurs d'agitations isotropes négatifs. Le composé NBZ ne cristallise donc pas dans l'un de ces groupes d'espace.

Les affinements réalisés dans le groupe  $Imma$ , à partir de la structure  $SrZrO_3$  décrite par Liu *et al* [258], ont permis d'obtenir de meilleurs résultats. Le Gof est cette fois de l'ordre de 7 et l'utilisation de facteurs d'agitation thermique anisotropes ainsi que l'éclatement de l'oxygène sur un site de symétrie inférieure a permis d'obtenir de meilleurs paramètres d'affinements (Gof = 5,82 ;  $R_p$  = 4,36% ;  $R_{wp}$  = 6,58%).

Malgré ce résultat intéressant, les écarts restent importants entre le diffractogramme simulé et celui obtenu expérimentalement. Le composé NBZ ne peut donc pas être décrit dans ce groupe, mais vraisemblablement dans un de ceux qui en sont dérivés (Figure 4, p12). Si le groupe d'espace  $C2/m$ , présentant 2 tilts d'octaèdre, a déjà été étudié sans conduire à un résultat concluant, les quatre autres groupes d'espace,  $Pnma$ ,  $C2/c$ ,  $P\bar{1}$  et  $P2_1/m$ , conduisant à des pérovskites à 3 tilts d'octaèdres, seront étudiés dans le paragraphe suivant.

#### IV.2.2.1.4. Les pérovskites à 3 tilts

Les affinements dans des structures présentant 3 tilts d'octaèdres se sont donc portées sur les quatre groupes cités précédemment :  $Pnma$ ,  $C2/c$ ,  $P\bar{1}$  et  $P2_1/m$ . Les trois premiers essais, basés respectivement sur les composés  $SrZrO_3$  [261],  $BiMnO_3$  [262] et  $BiNiO_3$  [263] n'ont pas conduit à une structure possible pour NBZ. En effet, les affinements ont soit convergé vers des solutions dont les paramètres Gof,  $R_p$  et  $R_{wp}$  sont trop élevés, soit divergé.

L'affinement dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/m$ , basé sur le composé  $ScRhO_3$  synthétisé à haute pression par Belik *et al* [264], a permis d'obtenir des paramètres de fiabilité plus faibles que dans l'ensemble des cas précédents (Gof = 3,16 ;  $R_p$  = 2,69% ;  $R_{wp}$  = 3,56%). Par la suite, des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été utilisés pour le pseudo-ion ( $Na^+/Bi^{3+}$ ). Si les paramètres de l'affinement sont peu modifiés (Gof = 3,13 ;  $R_p$  = 2,66% ;  $R_{wp}$  = 3,53% ; Figure 85), ces facteurs traduisent le déplacement du pseudo-ion autour de la position centrale du site. Celle-ci peut être liée à la présence de la paire non liante du bismuth.



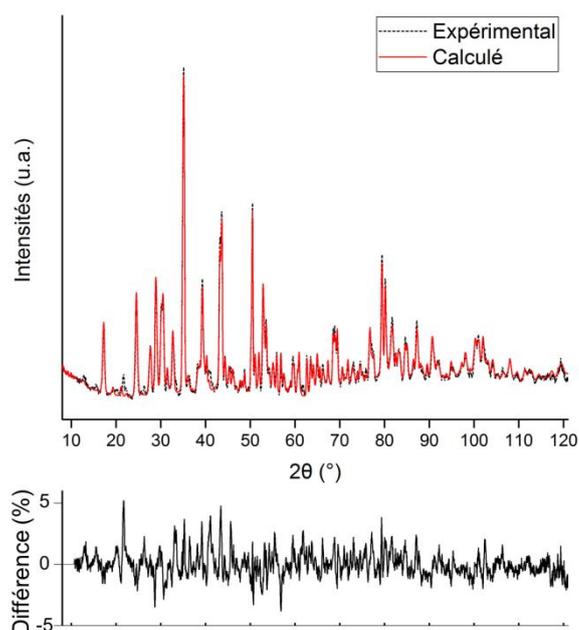


Figure 85 : Résultat de l'affinement de NBZ dans le groupe d'espace  $P2_1/m$

L'anisotropie a ensuite été utilisée sur d'autres sites que le pseudo-ion ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ ). Les affinements réalisés ont bien convergé, mais les valeurs  $U_{ii}$  et  $U_{ij}$  ne répondent alors pas à l'équation d'un ellipsoïde. Ces solutions ne correspondent donc pas à une réalité physique et seule l'anisotropie présentée sur le couple sodium/bismuth a été conservée. Les positions des atomes, ainsi que les facteurs d'agitation et les taux d'occupations (T. o.) des sites, sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 22 : Récapitulatifs de l'affinement de NBZ dans le groupe d'espace  $P2_1/m$

Atomes	Site	T. o.	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}, U_{23}$	$U_{13}$
Na1	2e	0,376	0,498	0,25	0.46	0,021	0,05	0,047	0	-0,004
Bi1	2e	0,124	0,498	0,25	0.46	0,021	0,05	0,047	0	-0,004
Na2	2e	0,084	0,009	0,25	0,956	0,029	0,031	0,021	0	-0,013
Bi2	2e	0,416	0,009	0,25	0,956	0,029	0,031	0,021	0	-0,013
Zr1	2c	0,5	0	0	0,5	0,004	0,004	0,004	0	0
Zr2	2b	0,5	0,5	0	0	0,007	0,007	0,007	0	0
O1	2e	0,5	0,584	0,25	0,052	0,007	0,007	0,007	0	0
O2	2e	0,5	0,926	0,25	0,504	0,014	0,014	0,014	0	0
O3	4f	1	0,189	0,028	0,190	0,016	0,016	0,016	0	0
O4	4f	1	0,290	0,048	0,712	0,012	0,012	0,012	0	0

Il peut être noté qu'il existe un certain ordre sur le pseudo-ion ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ ). Ces deux cations sont localisés préférentiellement sur l'un des deux sites 2e : le site n°1 contient plus de

sodium que de bismuth, alors que c'est l'inverse pour le site n°2. Cela peut avoir un impact sur les propriétés du matériau, avec la présence d'une relaxation par exemple. Compte tenu des taux d'occupation, le rapport Na:Bi a été calculé comme étant 0,54:0,46, ce qui diffère légèrement du rapport 0,5:0,5 initial. Le déficit en bismuth est sans doute lié à la volatilité du cation, mais aussi à la présence possible d'oxyde de bismuth dans les phases secondaires.

Par ailleurs, l'affinement permet de déduire la proportion des différentes phases présentes dans nos poudres à la fin des synthèses. (Tableau 23) Ces valeurs ne prennent toutefois pas en compte les oxydes de bismuth dopés formés mais dont la stœchiométrie n'est pas connue.

Tableau 23 : Composition molaire des poudres de NBZ étudiées

	NBZ	ZrO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
% molaire	88,9%	3,0%	8,1%

#### IV.2.2.2. La composition (K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)ZrO<sub>3</sub> (KBZ)

##### IV.2.2.2.1. Etude préliminaire basée sur la fiche JCPDS

Dans un premier temps, la structure et le groupe d'espace utilisés pour l'étude du composé KBZ ont été ceux donnés dans la fiche JCPDS, à savoir le groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m et donc une structure cubique. Les affinements ont été réalisés en prenant en compte la présence de zirconium dans nos poudres. Celle-ci permet d'améliorer les affinements et de diminuer les paramètres de fiabilité Gof, R<sub>p</sub> et R<sub>wp</sub>.

Les atomes ont d'abord été localisés sur les positions génériques de la maille données dans le Tableau 24. L'origine de la maille a été placée successivement sur l'atome de zirconium et le pseudo-ion potassium/bismuth afin de voir l'impact possible sur les affinements. Dans les deux cas, les taux d'occupations du bismuth et du potassium ont été liés de sorte que le taux global du site ne puisse pas être supérieur à son taux d'occupation maximal.

Tableau 24 : Positions génériques des atomes dans la maille Pm $\bar{3}$ m en prenant l'origine sur le cation B puis le cation A de la pérovskite

	(K <sub>1/2</sub> Bi <sub>1/2</sub> )	Zr	O
Origine A	(0,0,0)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
Origine B	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	(0,0,0)	$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$

Les paramètres d'affinements GoF, R<sub>p</sub> et R<sub>wp</sub> sont identiques en utilisant chacune de ces origines. (GoF = 4,60, R<sub>p</sub> = 3,55%, R<sub>wp</sub> = 5,59%) Le GoF reste élevé, tout comme le facteur d'agitation du pseudo-ion, U<sub>iso</sub> ~ 0,083Å<sup>2</sup>. De plus, des différences d'intensité importantes sont observables après les affinements. (Figure 86)

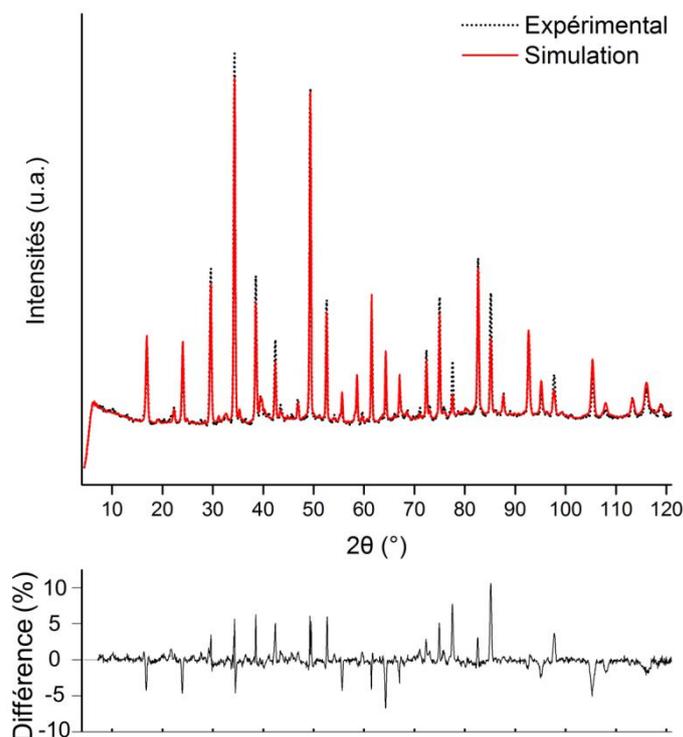


Figure 86 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure cubique  $Pm\bar{3}m$

- Eclatement d'un site de la pérovskite

Par la suite, le site du pseudo-ion a été localisé sur différentes positions afin de diminuer le facteur d'agitation. Ce changement a conduit à la divergence des affinements quel que soit le site utilisé. De même en modifiant la position de l'atome  $Zr^{4+}$ . Finalement, le dernier éclatement possible a été étudié sur les oxygènes. Les différents sites possibles sont donnés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Positions possibles pour l'atomes d'oxygène dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$

6f	12h	12i	24k	24l	24m	48n
$(x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(x, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, y, y)$	$(0, y, z)$	$(\frac{1}{2}, y, z)$	$(x, x, z)$	$(x, y, z)$

Si l'affinement à partir du site 6f diverge et ne permet pas d'obtenir de solution, celui mené avec le site 12h (Figure 87) permet d'améliorer l'ensemble des paramètres caractérisant la structure obtenue. (Figure 88)

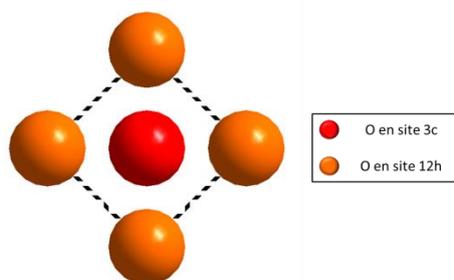


Figure 87 : Représentation de l'éclatement de l'oxygène sur le site 12h autour de sa position standard (site 3c) en  $Pm\bar{3}m$ .

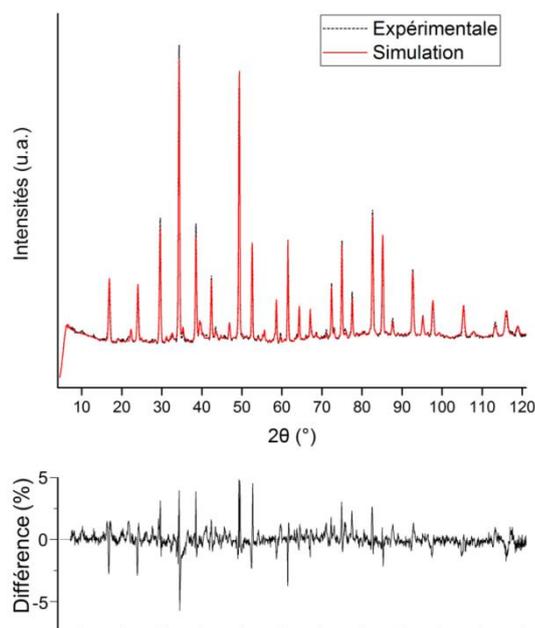


Figure 88 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure cubique  $Pm\bar{3}m$  avec éclatement du site de l'oxygène

Les positions finales de l'affinement sont données dans le Tableau 26. Le rapport Bi:K a été calculé comme étant 0,49:0,51. Il peut d'ailleurs être remarqué que l'agitation thermique sur le site du bismuth est assez élevée. Cela est généralement la preuve d'un désordre sur le site, lié à la présence d'un doublet non liant sur le bismuth. Ce désordre est souvent représenté par un éclatement de la position du bismuth ou des facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Tableau 26 : Récapitulatif des paramètres finaux de l'affinement de la structure de KBZ

	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{iso}$
K	0,01052	0	0	0	0,0864
Bi	0,01031	0	0	0	0,0864
Zr	0,02083	0,5	0,5	0,5	0,0023
O	0,0625	0,567	0,5	0	0,0006
Gof	2,87	$R_p$	2,65%	$R_{wp}$	3,49%

Les sites 12i et 24k conduisent à des facteurs d'agitation isotropes négatifs et les autres sites (6f, 12h, 24l, 24m et 48n) ne convergent pas vers une solution.

Les proportions molaires des différentes phases sont données dans le tableau suivant en se basant sur l'affinement de KBZ précédent. (Tableau 27) Comme dans le cas de NBZ, il n'a pas été possible d'ajouter le ou les oxydes de bismuth dopés présents du fait de la méconnaissance de leur stœchiométrie comme de leur structure. La proportion de zirconium est plus élevée que dans le cas précédent, ce qui peut être lié à l'absence de seconde phase parasite composée de zirconium.

Tableau 27 : Composition molaire des poudres de KBZ étudiées

	KBZ	ZrO <sub>2</sub>
% molaire	83,0%	17,0%

- Eclatement sur deux sites de la pérovskite

En plus d'un éclatement sur le site de l'oxygène, il est possible d'avoir des éclatements sur les cations. Toutefois, dans le cas du pseudo-ion bismuth/potassium, cela ne permet pas d'améliorer les affinements, ni même les facteurs d'agitation isotrope de celui-ci qui restent élevés. Dans celui du zirconium, les mêmes conclusions ont pu être faites.

L'éclatement observé sur le site de l'oxygène, et conduisant au meilleur affinement structural, peut être le signe d'une légère déformation de la maille cubique.

#### IV.2.2.2.2. Vers une déformation de la maille cubique ?

Les diffractogrammes obtenus sur les poudres de KBZ ne présentent que peu ou pas de raies de surstructures ou de déformations/éclatement des raies. A partir de ces observations, seules de faibles déformations de la maille peuvent être envisagées, soit en utilisant une irrégularité des paramètres ( $a \approx b \approx c$  pour un système orthorhombique ou  $a \approx c$  dans le cas du quadratique) soit en ajoutant un tilt d'octaèdre. Ces deux hypothèses ont ainsi été exploitées dans la suite de ce paragraphe.

- Vers une déformation simple :  $a \approx b \approx c$  ou  $a \approx c$

Les premiers essais, considérant une maille peu déformée, ont été réalisés dans les groupes P4/mmm ( $a \approx c$ ) et Pmmm ( $a \approx b \approx c$ ). Dans le cas d'une symétrie quadratique, l'affinement ne converge pas, tandis que pour la symétrie orthorhombique les paramètres de l'affinement sont beaucoup plus élevés que pour la structure cubique obtenue dans le paragraphe précédent. Ces deux hypothèses ne sont donc pas concluantes et la suite de cette partie s'est donc portée sur la possibilité d'une structure à un tilt d'octaèdre.

- Vers une maille présentant un tilt d'octaèdre

Par la suite, les deux groupes d'espace décrits comme présentant un tilt d'octaèdres, P4/mbm et I4/mcm [8], ont été utilisés.

Les affinements dans le groupe P4/mbm se sont basés sur les composés SrHfO<sub>3</sub> [254] dans cas d'un paramètre  $c$  simple et KMnF<sub>3</sub> [255] dans le cas d'un paramètre  $c$  doublé. Ces essais ont convergé vers des solutions présentant des écarts importants d'intensités et les paramètres de fiabilité de l'affinement sont plus élevés que lors des essais réalisés dans une maille cubique ( $G_{of} > 4$ ,  $R_p > 4\%$  et  $R_{wp} > 5\%$ ). Ce groupe d'espace ne permet donc pas de décrire le composé KBZ.

L'étude de la structure de KBZ dans le groupe I4/mcm s'est, elle, basée sur le composé SrZrO<sub>3</sub> [256]. Comme dans le cas précédent, les affinements n'ont pas mené vers des paramètres  $G_{of}$ ,  $R_p$  et  $R_{wp}$  plus faibles que pour les essais dans le groupe Pm $\bar{3}$ m. Toutefois, l'éclatement du site de l'oxygène sur une position de plus faible symétrie a permis de diminuer les différences entre diffractogrammes simulé et expérimental (Figure 89) et les paramètres de l'affinement sont proches de ceux obtenus dans la structure cubique initiale (3,47, 3,03%, 4,22%).

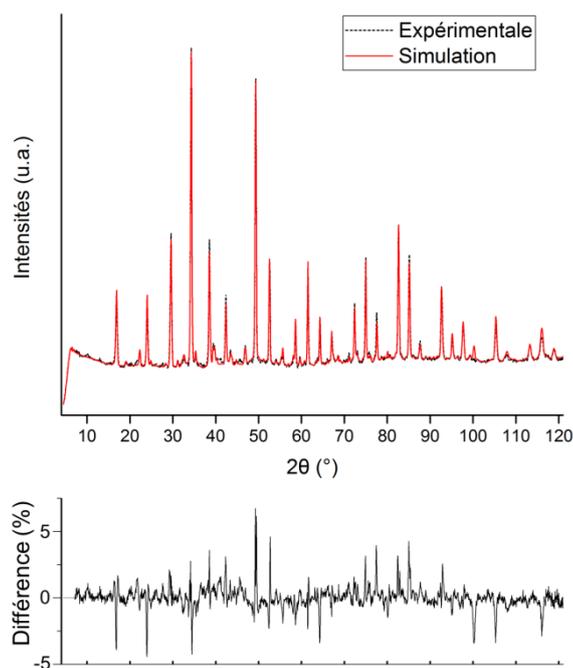


Figure 89 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure quadratique I4/mcm

Malgré cela, des écarts subsistent, notamment pour un angle  $2\theta$  de l'ordre de  $100^\circ$ , où un pic est observé sur le diffractogramme simulé alors qu'il est inexistant lors de l'expérience. Le composé KBZ ne cristallise donc pas dans ce groupe d'espace. Les essais réalisés dans des groupes dérivant de I4/mcm n'ont pas été concluants et KBZ a finalement été décrit dans une maille cubique simple  $Pm\bar{3}m$ , avec éclatement du site de l'oxygène.

#### IV.2.2.2.3. Conclusions

- $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$

Les premiers affinements de NBZ, en utilisant les groupes d'espace présentant 0, 1 ou 2 tilts d'octaèdres n'ont jamais conduit à des solutions envisageables pour la structure de ce composé. L'étude s'est donc portée vers les groupes d'espace présentant 3 tilts d'octaèdres, et principalement sur les symétries orthorhombique et monoclinique. Finalement, NBZ a été décrit dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  qui conduit au meilleur affinement. Les paramètres de la maille sont  $a = 5,696(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,166(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,790(6) \text{ \AA}$  et  $\beta = 89,97^\circ$ . La structure du composé est présentée en Figure 90. Il est alors possible d'observer les rotations des octaèdres et de les décrire en utilisant la nomenclature de Glazer [18]. Cela conduit à la formulation  $a^-a^+c^-$ , ce qui correspond à la nomenclature de Glazer  $a^+a^-c^-$  du fait d'une orientation différente des axes.

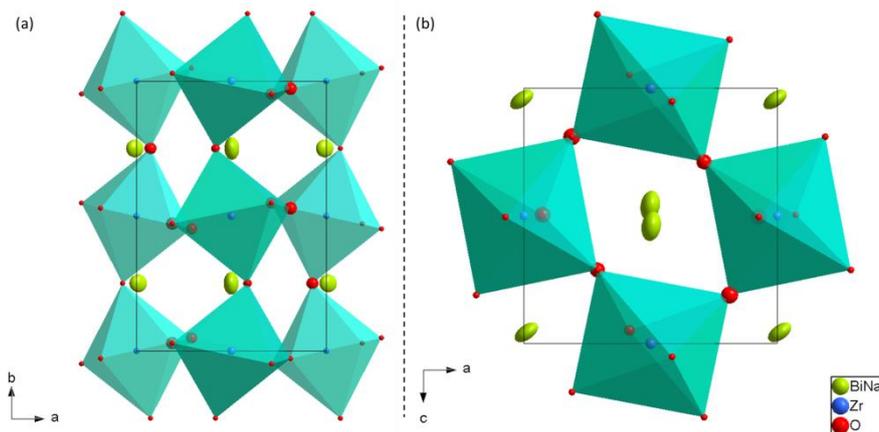


Figure 90 : Représentation de la maille de NBZ suivant les directions (a) [001] et (b) [010]

Après avoir observé les rotations des octaèdres  $ZrO_6$  selon les différents axes de la maille, ceux-ci ont été décrits afin de représenter leurs déformations. L'octaèdre du zirconium Zr1 de la structure (Tableau 22) est présenté en Figure 91. Il est peu différent de celui de Zr2 présenté en annexe. (Annexe 1.1) Trois longueurs de liaisons sont ainsi observés, mais sans que celles-ci soient très différentes. Les angles sont eux aussi assez proches de  $90^\circ$ , comme dans le cas d'un octaèdre idéal. Les octaèdres sont finalement peu déformés au sein de la structure de NBZ.

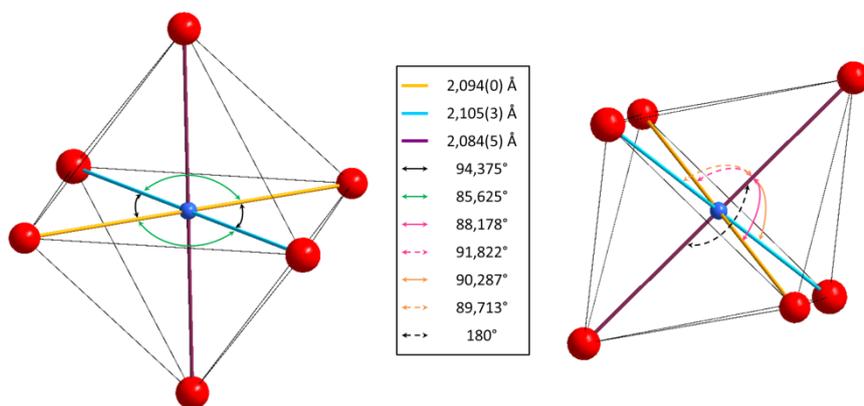


Figure 91 : Représentation des octaèdres  $ZrO_6$  autour de la position de l'atomes Zr1

La cage cuboctaédrique du bismuth a été représentée en Figure 92 pour le pseudo-ion  $(Na^+/Bi^{3+})_1$  (Annexe 1.2 pour la représentation autour du pseudo-ion  $(Na^+/Bi^{3+})_2$ ). Elle est déformée du fait de la rotation des octaèdres  $ZrO_6$  vue au-dessus. Celle-ci entraîne une diminution de la coordinence du pseudo-ion sodium/bismuth qui n'est plus de 12 mais de 8.

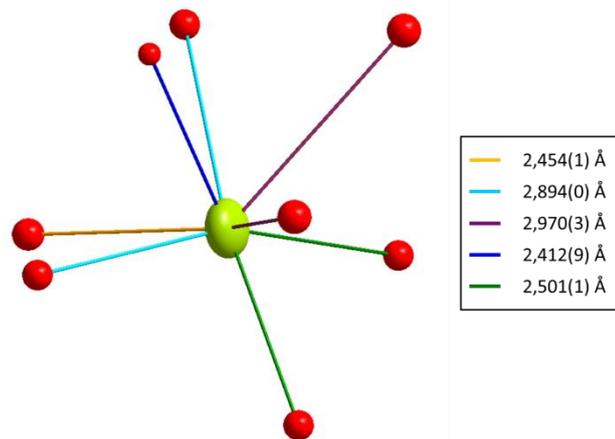


Figure 92 : Représentation de la cavité cuboctaédrique du pseudo-ion ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ )<sub>1</sub>

La valence des différents cations a été calculée, comme dans la partie précédente, en se basant sur les travaux de Brown [247]. La valence calculée pour le zirconium est de  $3,74(\pm 0,3)$  ou de  $3,83(\pm 0,3)$  suivant le site utilisé (2b ou 2c) ce qui cette fois, est en bon accord avec la valence 4 théorique.

Les calculs de valence pour le pseudo-ion ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ ) ont été réalisés de deux manières différentes : (i) en séparant les atomes, c'est-à-dire en utilisant les longueurs de liaison avec le  $r_0$  du cation concerné, ou (ii) en prenant un  $r_0$  moyen sur le site. Dans le premier cas, le sodium a une valence de  $0,43(\pm 0,1)$  ou  $0,66(\pm 0,2)$  tandis que le bismuth a une valence de  $0,94(\pm 0,2)$  ou  $1,04(\pm 0,2)$  alors que dans le second, la valence du pseudo-ion vaut  $1,28(\pm 0,3)$  ou  $1,41(\pm 0,3)$ . Il semble que la deuxième façon de calculer la valence ne corresponde pas au site. La première donne une valeur correcte pour l'alcalin, mais dans le cas du bismuth, la valence de 2 est assez éloignée de la valence de 3 attendue. Ces valeurs peuvent être rapprochées de celles calculées à partir des structures de NBT rhomboédrique et monoclinique [132], [148]. (Tableau 28)

Tableau 28 : Récapitulatif des valences calculées pour les cations sodium/bismuth dans le composé NBT

	Na	Bi	Na/Bi
NBT rhomboédrique	$0,52 \pm 0,15$	$1,14 \pm 0,2$	$1,55 \pm 0,32$
NBT monoclinique	$0,58 \pm 0,15$	$1,27 \pm 0,23$	$1,73 \pm 0,35$

Cela peut être dû à la double paire non liante du bismuth qui ne permet pas d'obtenir des valeurs de  $r_0$  répétables. Les écarts observés sur ces deux sites peuvent aussi être liés à la « non idéalité » de la structure : les valeurs de  $r_0$  ayant été obtenues expérimentalement, l'occupation d'un site par deux cations peut être une limite de l'utilisation de ce modèle.

Finalement, le modèle structural a été appliqué sur des diffractogrammes réalisés à différentes températures et les paramètres de maille obtenus sont présentés ci-dessous.

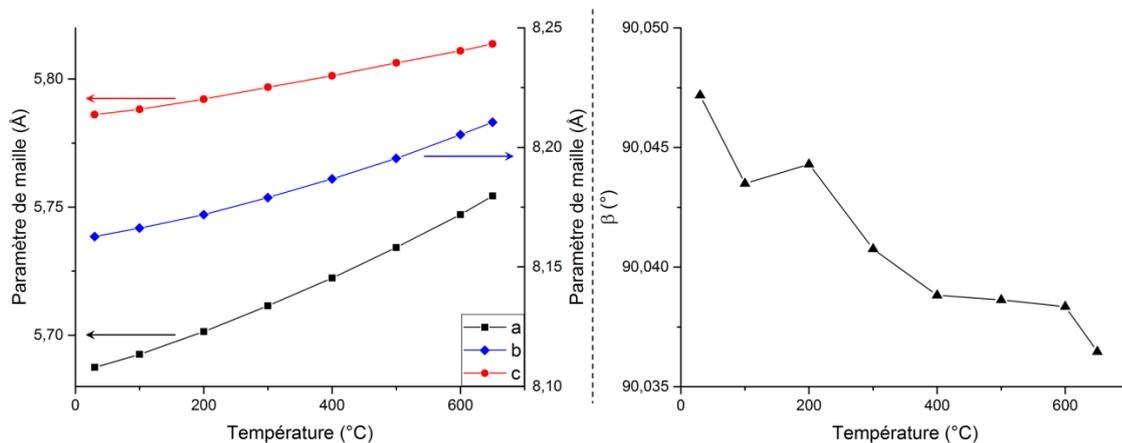


Figure 93 : Évolution des paramètres de maille de NBZ avec la température

La structure de NBZ n'évolue que peu avec la température, sur la gamme étudiée. Il paraît tout de même possible qu'à plus hautes températures, la structure tende vers une maille de plus haute symétrie, l'angle  $\beta$  se rapprochant de  $90^\circ$ . Cette hypothèse pourra faire l'objet d'études ultérieures.

- $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$

Les résultats de l'affinement réalisé sur le composé KBZ semblent en accord avec les données présentes sur sa fiche JCPDS : il cristallise dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de  $4,157(7)$  Å. Les positions génériques des atomes ne conduit toutefois pas au meilleur résultat et c'est en utilisant un éclatement statistique sur le site de l'oxygène que les paramètres de fiabilité de l'affinement ( $Gof$ ,  $R_p$  et  $R_{wp}$ ) sont minimisés (Figure 94).

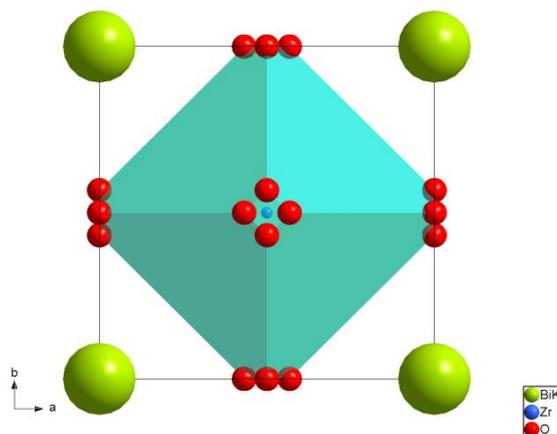


Figure 94 : Représentation de la maille de KBZ en  $Pm\bar{3}m$  avec éclatement des oxygènes

Les autres groupes d'espaces utilisés n'ont pas permis d'obtenir de résultat aussi concluant, même en ajoutant des tilts d'octaédres au sein de la structure. Cela est en accord avec nos diffractogrammes où il ne semble pas y avoir d'évidence de raies de surstructure, ou d'éclatement de ces raies, caractéristiques des structures plus « complexes ».

Les octaédres  $ZrO_6$  de la structure KBZ sont réguliers (Figure 95.a.), avec une longueur de liaison de  $2,097(9)$  Å. Les angles O-Ti-O varient en fonction de la coordonnée du site de l'oxygène, qui est éclaté autour de la position initiale en site 3c (Figure 87) et peuvent

prendre les valeurs suivantes : 74,556°, 82,348°, 88,965°, 90°, 91,035°, 97,652° et 105,444°.

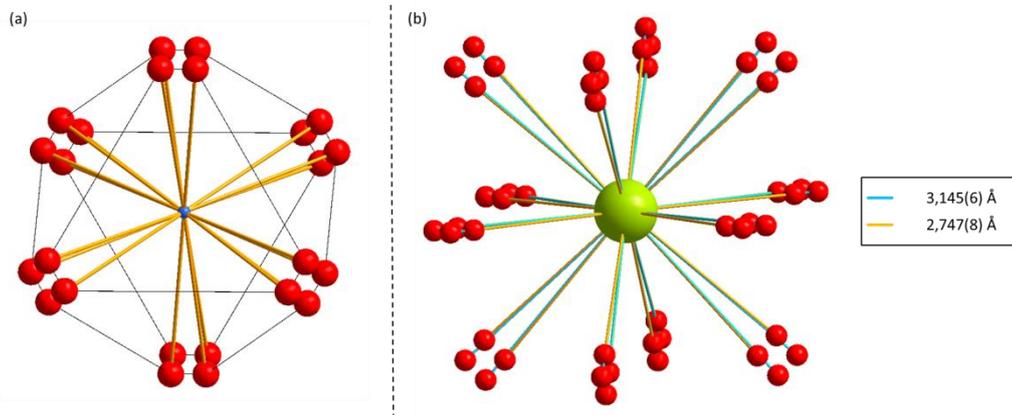


Figure 95 : Représentation (a) de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBZ dans le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

Le bismuth est, lui, compris dans une cage cuboctaédrique dont la longueur des liaisons varie en fonction de la coordonnée de l'oxygène. (Figure 95.b.) Cela correspond à un désordre statistique et la cage ainsi formée n'est que peu déformée.

La valence des différents cations a été calculée, comme dans la partie précédente, en se basant sur les travaux de Brown [247]. La valence du zirconium a été calculée comme étant  $3,79(\pm 0,3)$  ce qui est cohérent avec la valeur théorique (4) et peut sans doute s'expliquer par l'éclatement du site de l'oxygène dans la structure.

Comme dans le cas de NBZ, les valences de l'alcalin et du bismuth ont été calculées de deux manières différentes. La valeur de valence du cation  $\text{K}^+$  est ainsi de  $0,76(\pm 0,25)$  et celle de  $\text{Bi}^{3+}$  vaut  $0,68(\pm 0,15)$  ce qui est assez loin des valences théoriques de 1 pour le potassium et 3 pour le bismuth. En calculant ces valeurs à partir du  $r_0$  moyen du pseudo-ion, la valence obtenue est de  $1,45(\pm 0,3)$ . Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues pour KBT (Tableau 30), notamment pour le bismuth dont la valence est faible.

Tableau 29 : Récapitulatif des valences calculées pour les cations potassium/bismuth dans le composé NBT

	K	Bi	K/Bi
KBT quadratique	$1,09 \pm 0,3$	$0,98 \pm 0,2$	$2,09 \pm 0,45$

Les écarts observés dans les deux cas sont probablement liés, comme pour NBZ, au fait que les valeurs  $r_0$  utilisées ne sont pas mesurées pour des composés présentant plusieurs cations sur un même site.

### IV.2.3. Etude des propriétés diélectriques

Si dans la littérature, les propriétés de la phase NBZ ont été décrites à plusieurs reprises, peu d'études ont portées sur le composé  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  en dehors d'une solution solide avec KBT [168]. Dans un premier temps, ces deux composés ont été frittés avant de mesurer leurs propriétés, pour connaître le comportement de KBZ et pour les comparer à la littérature dans le cas de NBZ.

### IV.2.3.1. Frittage des composés NBZ et KBZ

Les pastilles de NBZ et KBZ ont été réalisées selon un protocole identique. Un mélange liant/plastifiant (polyéthylène glycol et d'alcool polyvinylique) a d'abord été ajouté aux poudres afin d'améliorer la tenue mécanique en cru des pastilles. Celles-ci ont ensuite été mises en forme par pressage uniaxial sous 250MPa. Le cycle thermique est identique pour les deux composés (Figure 96). Il a été déterminé en utilisant des recherches antérieures réalisées au laboratoire ainsi que la publication de Jaiban [163]. Un traitement de post-frittage avec un palier plus long à 900°C, 20 heures, a suivi le premier cycle de frittage. La rampe de montée en température pour ce recuit est de 10°C.min<sup>-1</sup>.

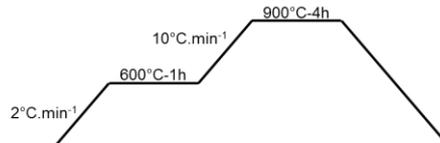


Figure 96 : Cycle thermique de frittage utilisé sur les pastilles de KBZ et NBZ

Dans les deux cas, le taux de densification géométrique obtenu est légèrement inférieur à 90% après le frittage et augmente après le cycle de post-frittage (>90%). Les mesures effectuées par poussée d'Archimède montrent que la densification est plutôt de l'ordre de 98%. La porosité n'est toutefois pas complètement éliminée (Figure 97) et ce haut taux de densification est vraisemblablement lié à une évolution de la masse volumique de la céramique.

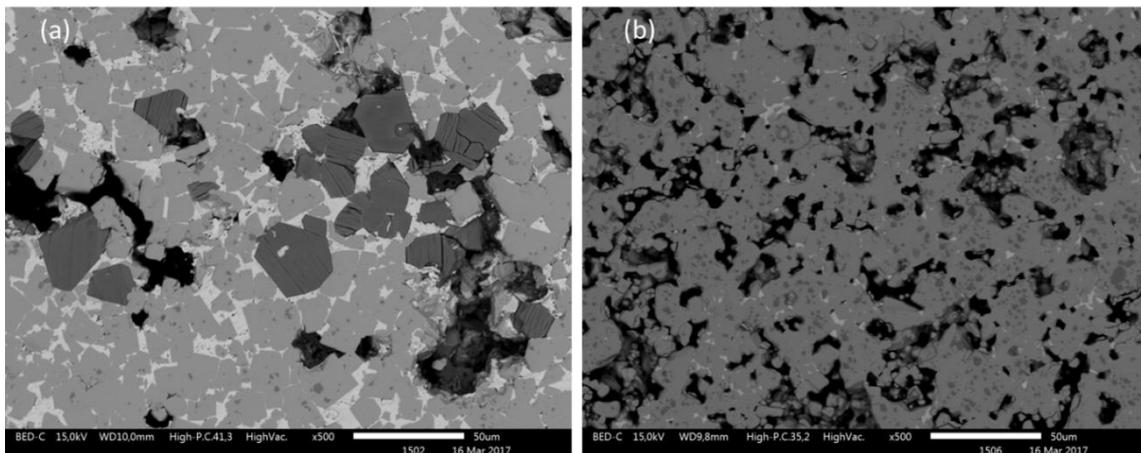


Figure 97 : Observation au microscope électronique à balayage des pastilles de (a) NBZ et (b) KBZ

Si la porosité est plus fine et nombreuse dans l'échantillon de KBZ, la pastille de NBZ présente, elle, des porosités moins nombreuses mais de plus grande taille. Différentes zones sont visibles sur les pastilles en dehors de la porosité, caractérisées par des contrastes différents. Ces pastilles ont donc été analysées chimiquement par EDS afin de déterminer la composition de ces zones et voir si le résultat est en accord avec la détermination de phases réalisée dans les paragraphes précédents. (Figure 98 et Figure 99)

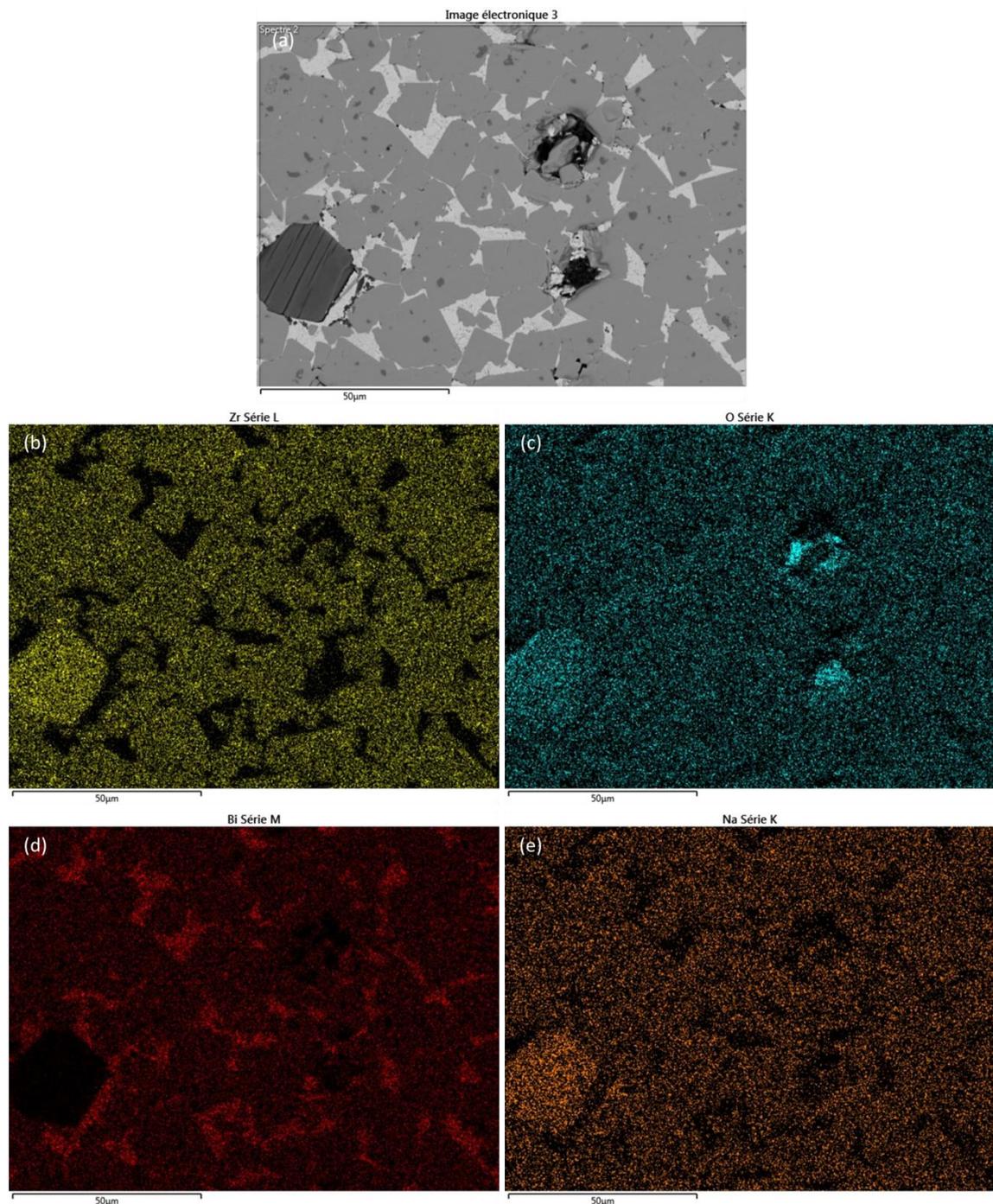


Figure 98 : (a) Observation au MEB de NBZ avec analyse chimique des éléments : (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) Na

Dans un premier temps, nous avons étudié l'échantillon de NBZ. Quatre contrastes différents sont visibles sur les images, en plus de la porosité. Les couleurs sont d'autant plus vives qu'il y a d'éléments, et inversement. La composition majoritaire contient l'ensemble des éléments, comme cela est attendu, et correspond donc à la pérovskite  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ . Dans cette zone, il est possible de déterminer de petites inclusions qui ont été attribuées à la zircone  $\text{ZrO}_2$ . Pour cela, une deuxième analyse par EDS a été effectuée en augmentant le zoom afin d'avoir un meilleur contraste. Cette figure est donnée en annexe. (Annexe 2) Les zones blanches sont liées à des oxydes de bismuth, probablement dopés par le sodium, mais dont la stœchiométrie peut varier. En effet, la

structure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  peut accepter le dopage par de nombreux éléments, et ce assez facilement, pour former des phases sillénites. Finalement, la dernière espèce serait  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

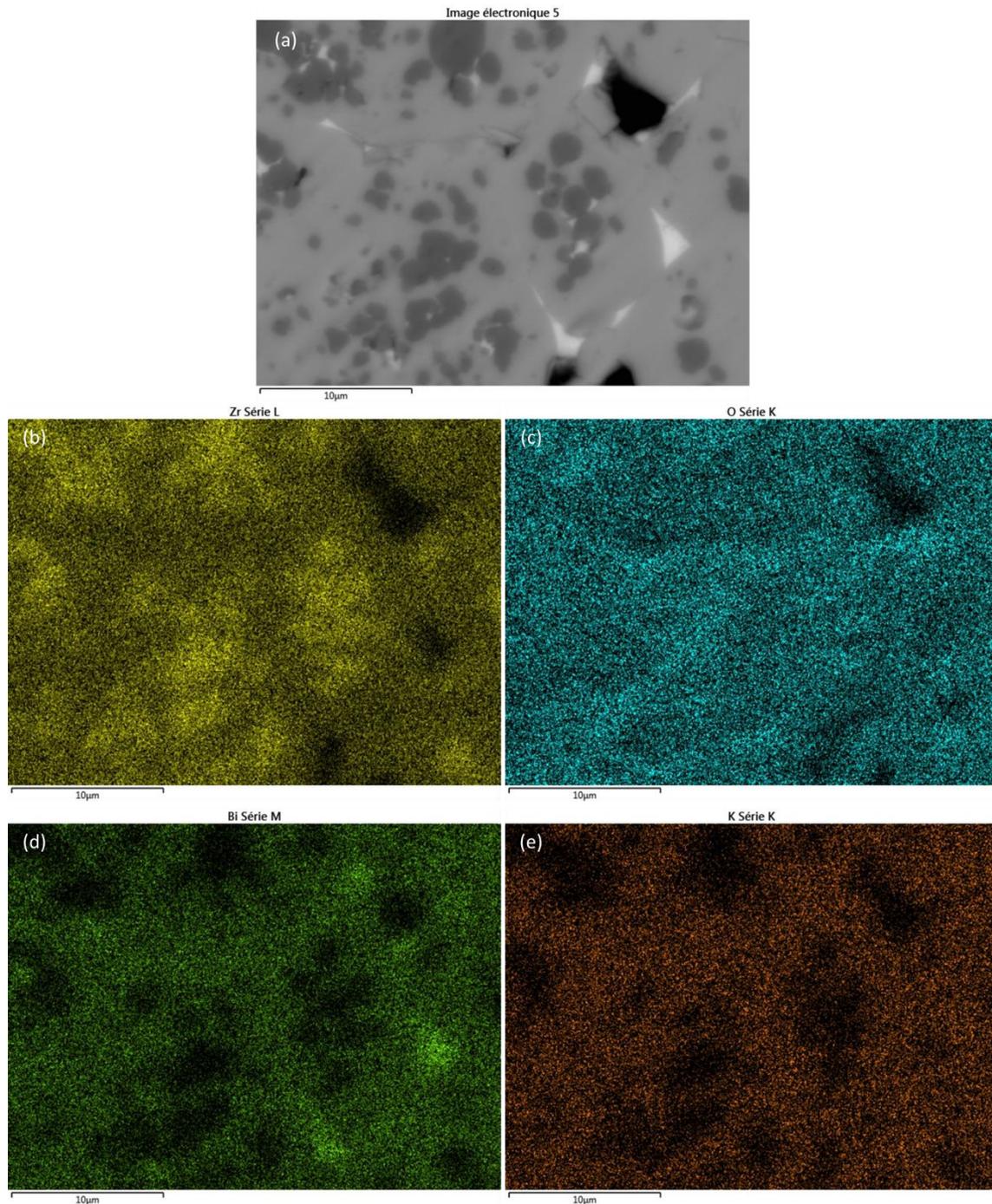


Figure 99 : (a) Observation au MEB de KBZ et cartographie chimique de (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) K

Dans un second temps, la même étude a été réalisée sur l'échantillon de KBZ. Il peut être noté, dès la première observation, que l'image obtenue diffère peu de celle réalisée sur l'échantillon de NBZ. Toutefois, il n'y a que trois zones déterminées et aucun composé de formule type  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ . Ceci est en accord avec nos conclusions précédentes. Les autres zones semblent similaires : une majorité de phase pérovskites, où tous les éléments sont détectés, présentant des inclusions, plus grosses que dans le premier cas, de zircon

avec un oxyde de bismuth présentant des traces de potassium, sous-entendant là encore la formation d'une phase sillénite.

Dans les deux cas, ces résultats sont en accord avec les résultats donnés précédemment, et l'utilisation de ces phases secondaires lors de l'étude structurale était donc bien légitime.

Des diffractogrammes ont tout de même été réalisés sur les pastilles (Figure 100) afin d'observer s'il y a un changement par rapport aux poudres initiales. S'il y a pas ou peu de modification pour l'étude DRX de NBZ, dans le cas de KBZ, il semble y avoir une diminution de la part de phases secondaires présentes.

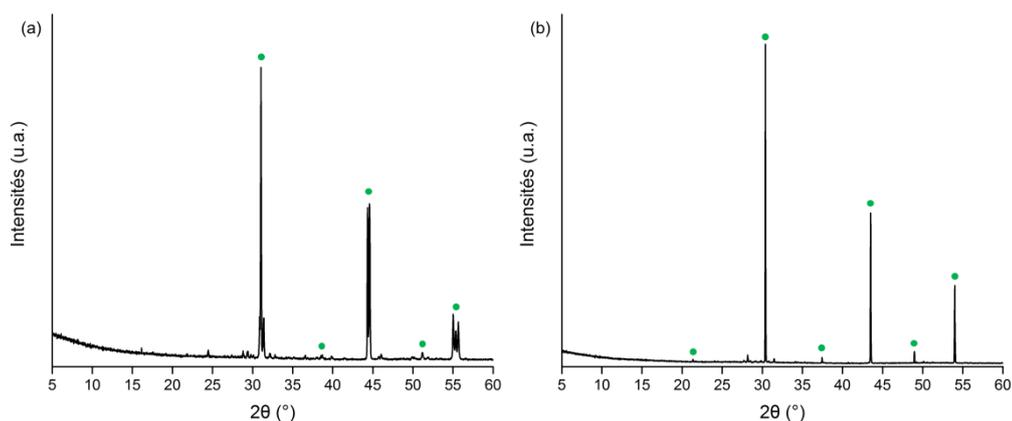


Figure 100 : Diffractogrammes obtenus sur les pastilles (a) de NBZ et (b) de KBZ (Les points verts correspondant aux raies caractéristiques des pérovskites)

Par la suite, des électrodes de platine ont été déposées sur les pastilles de NBZ et KBZ.

#### IV.2.3.2. Dépôt des électrodes sur les pastilles

Comme pour les titanates, un nouveau cycle thermique a été nécessaire afin de fritter l'électrode sur la pastille. (Figure 68, p80) Il a alors été remarqué que les condensateurs ainsi formés étaient conducteurs. Les pastilles ne présentant pas de « bavures », elles ont donc été étudiées par diffraction des rayons-X. (Figure 100)

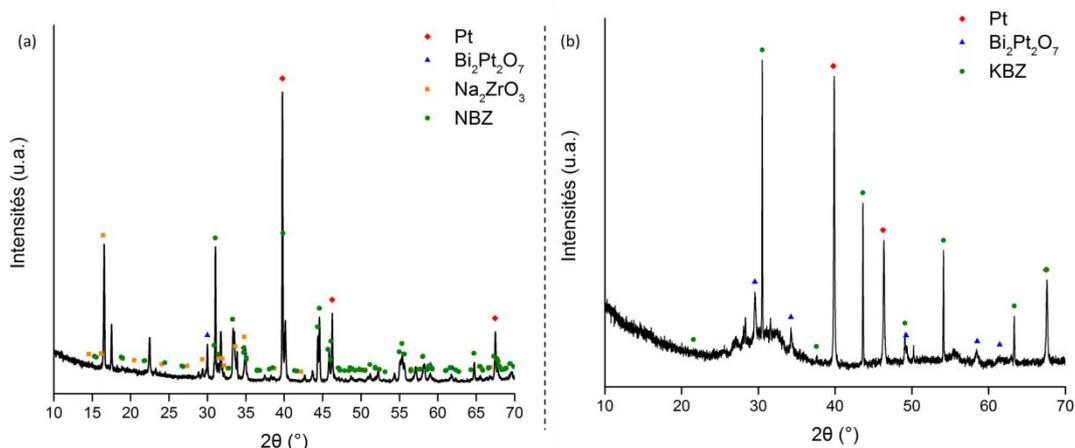


Figure 101 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles de (a) NBZ et (b) KBZ frittées avec l'électrodes en platine

Les diffractogrammes présentent, comme attendu, les pics caractéristiques de la pérovskite et du platine, mais aussi d'autres raies qui ne correspondent pas aux phases secondaires observées jusque-là. Celles-ci ont été identifiées comme des oxydes de bismuth et de platine. En effet, si généralement, le platine ne réagit pas avec d'autres éléments, il est décrit comme formant des phases pyrochlore avec le bismuth. Ces phases sont probablement la cause de la conduction, la pastille sans électrode n'étant pas conductrice. La formation de ces phases, qui n'a pas été observée dans le cas du composé LBT (IV.1.3.3.1), peut être liée à la température de frittage des composés KBZ et NBZ, qui est inférieure à celle de l'électrode de platine, ou à une plus grande liberté du bismuth.

Par la suite, les électrodes ont donc été réalisées en or et déposées à froid par pulvérisation cathodique et les mesures en spectroscopies d'impédances ont pu être réalisées.

### IV.2.3.3. Diélectricité

#### IV.2.3.3.1. Le composé $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$

Les valeurs de permittivité de NBZ ont été calculées sur la gamme de fréquence 100Hz-1MHz. La représentation de la partie réelle,  $\epsilon'$ , en fonction de la température est illustrée en Figure 102, tout comme l'évolution des pertes diélectriques,  $\tan(\delta)$ . Plusieurs anomalies sont observées sur ces graphiques :

- Une cassure à 130K qui pourrait être attribuée à une transition de phase.
- Un pic de  $\tan(\delta)$  à basse température (~150K-200K) dont le maximum évolue en fonction de la fréquence qui peut être associé à des propriétés de relaxation.
- Une stabilisation de la valeur de permittivité à des températures supérieures à  $T_m$ . Cela n'est pas visible sur les études du composé PMN, mais a été observé sur d'autres composés, notamment dans  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  ou dans les solutions solides  $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$  [70], [265]–[267].
- Une augmentation importante de la permittivité et de  $\tan(\delta)$  à des températures supérieures à 300K. Cette dernière peut être associée à des phénomènes de conduction au sein du matériau, liée notamment aux porosités.

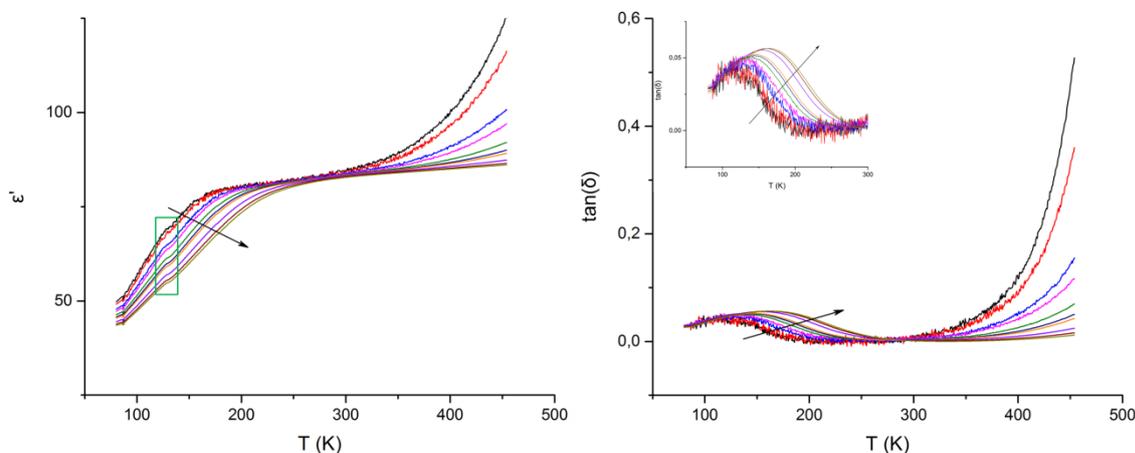


Figure 102 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé NBZ

Une analyse DSC à basse température a été réalisée sur les poudres de NBZ afin de vérifier l'hypothèse d'une transition de phase à basse température. (Figure 103) Il n'y pas de phénomènes notables sur les courbes DSC obtenues. Les seules « accidents » visibles sont observés vers 100K, attribué au changement de rampe, et vers la température ambiante. Ce deuxième évènement ne correspond pas à un phénomène sur les courbes de propriétés.

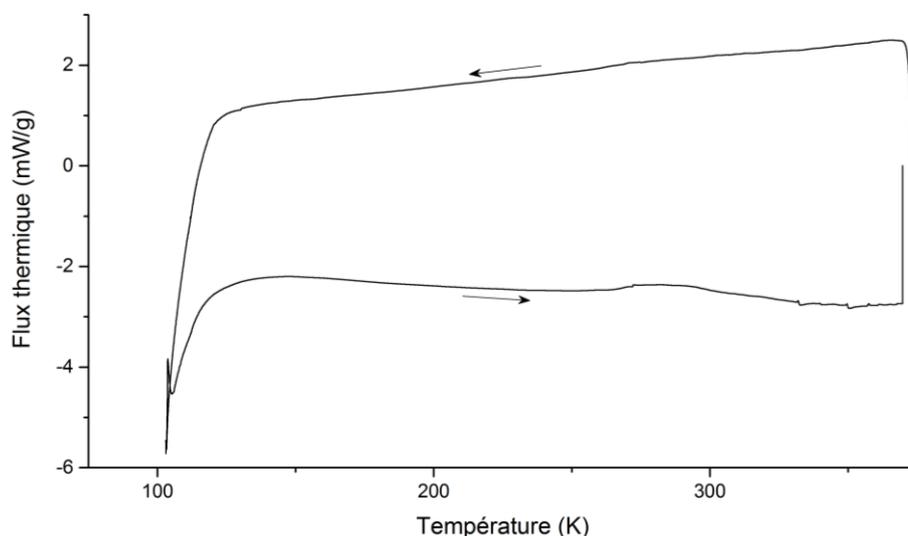


Figure 103 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur la poudre de NBZ

Afin de déterminer l'énergie d'activation du phénomène de relaxation, les valeurs de  $T_m$  ont dû être déterminées. Ce paramètre correspond généralement à la température au maximum du pic de permittivité. Celui-ci n'étant pas visible, la température  $T_m$  a été déterminée à partir du point d'inflexion de  $\tan(\delta)$ . La relation entre la fréquence et  $T_m$  a été simulée par deux équations, Arrhenius et Vogel-Fulcher.

$$f = f_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{k \times T_m}\right)$$

$$f = f_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{k(T_m - T_f)}\right)$$

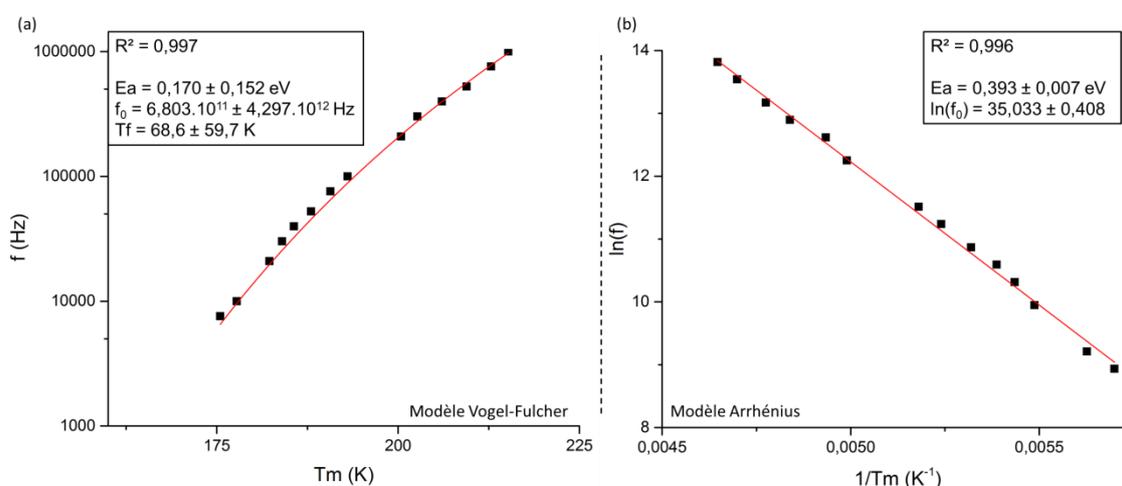


Figure 104 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température  $T_m$  selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé NBZ

Les deux ajustements donnent des facteurs  $R^2$  sensiblement similaires. Il apparaît tout de même que la loi d'Arrhenius donne des paramètres plus cohérents. En effet, les écarts types dans le cas de la loi de Vogel-Fulcher sont du même ordre de grandeur, voire d'un ordre supérieur, par rapport à la valeur des paramètres l'équation.

Il peut toutefois être remarqué que la valeur de l'énergie d'activation de la relaxation ainsi déterminée est très supérieure à celles attendues dans le cas de relaxeurs types, comme  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,03 eV. Ces fortes valeurs d'énergie d'activation, corrélées avec l'absence de pics de permittivité peuvent être comparées aux solutions solides  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [267]. Wu *et al* expliquent ces observations par un alignement difficile des dipôles à longue distance et les domaines polaires sont isolés, ne formant ainsi que de faibles couplages. Les origines de ce phénomène ont été données par Krayzman *et al* [250], dans les solutions solide  $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$ , comme étant une corrélation des sauts du bismuth et du titane, avec un désordre chimique du système. Il est ainsi possible que cette observation puisse s'étendre à nos composés, avec une corrélation entre le bismuth et le cation localisé en site B, ici le zirconium. Une étude plus poussée pourra être effectuée ultérieurement afin de conclure quant à l'origine de la relaxation dans le composé NBZ.

Des mesures d'électrostriction ont également été effectuées sur cet échantillon, mais aucune réponse n'a pu être observée à température ambiante. La présence de porosités dans le matériau n'a pas permis d'atteindre des valeurs suffisantes du champ électrique (claquage lié à la porosité). Des études sur le frittage du composé pourront être réalisées dans le futur afin de limiter la porosité et permettre de mesurer plus efficacement les propriétés de NBZ.

#### IV.2.4. Le composé $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température est rapportée en Figure 105. Plusieurs phénomènes apparaissent sur ces représentations :

- Un large pic est visible sur la représentation de  $\tan(\delta)$  à basse température. Il est difficile d'affirmer que cela est dû à un phénomène de relaxation comme pour NBZ. En effet, l'évolution de la permittivité ne montre pas de dispersion de  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence, ce qui est caractéristique des matériaux relaxeurs.
- Une augmentation importante de la permittivité et des pertes diélectriques à des températures supérieures à 300K. Celle-ci peut être associée, comme pour le composé NBZ, à des phénomènes de conduction liés à la porosité du matériau comme au matériau en lui-même.

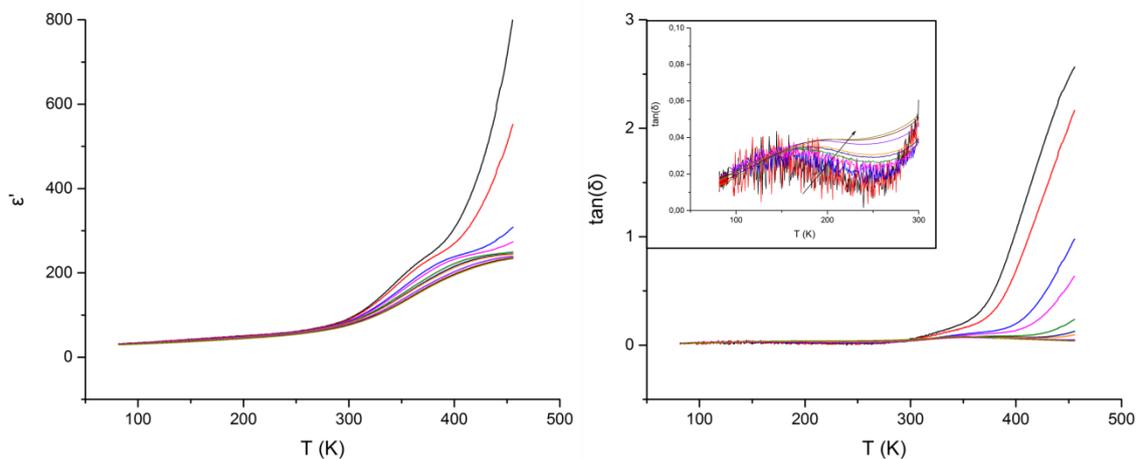


Figure 105 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé KBZ

La nature du premier phénomène n'ayant pas pu être déterminée, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans l'analyse de ce résultat.

Une analyse DSC basse température a été menée sur les poudres de KBZ afin de déterminer si des phénomènes étaient visibles sur cette gamme de température, notamment des transitions de phases. (Figure 106)

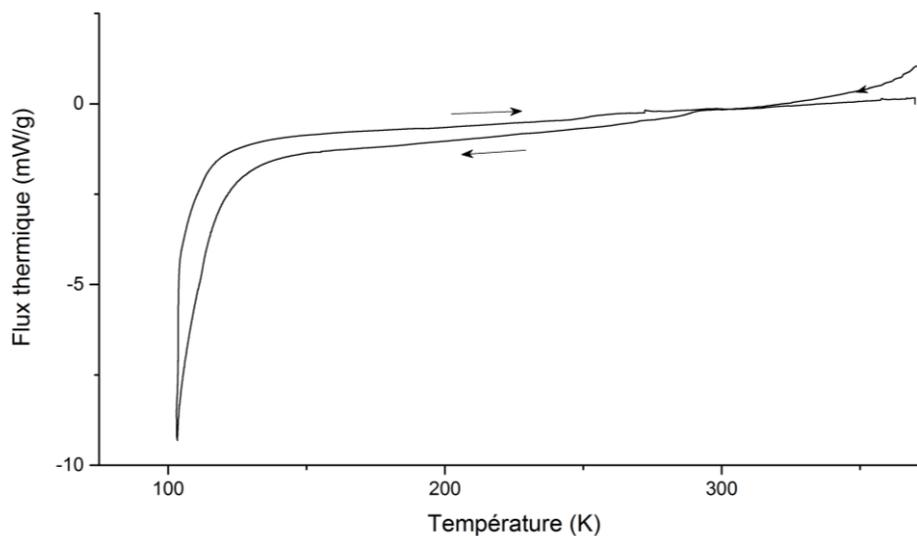


Figure 106 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur la poudre de KBZ

Comme pour le composé NBZ, aucun phénomène thermique associé à une transition de phase n'est visible.

Des mesures d'électrostriction ont finalement été réalisées sur les pastilles de KBZ en parallèle à des mesures  $j=f(V)$  permettant de détecter le seuil de conduction. Les courbes de mesure sont présentées en Figure 107.

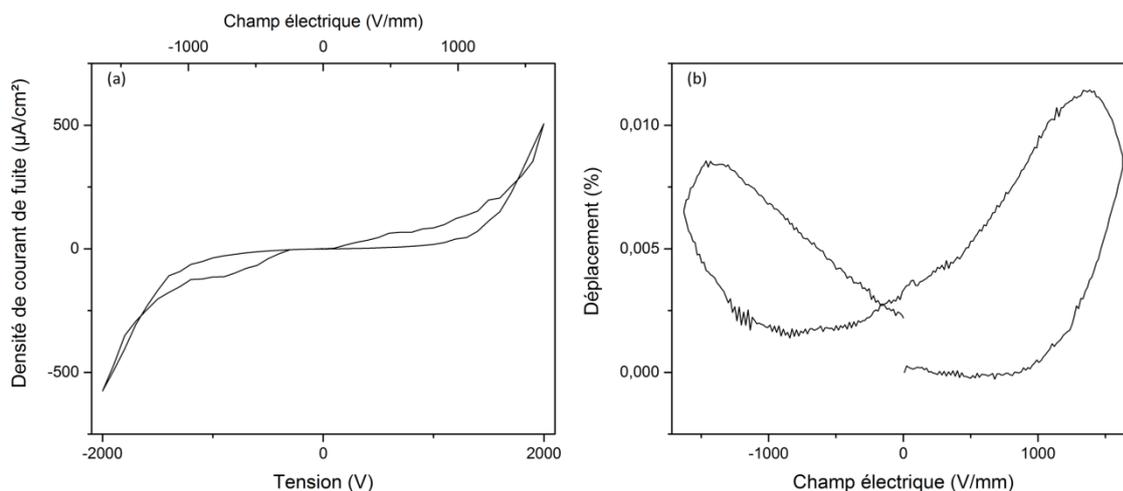


Figure 107 : Représentation (a) de la courbe «  $j = f(V)$  » et (b) du déplacement en fonction du champ

Des pertes électriques importantes peuvent être observées sur la courbes  $j = f(V)$ . Celles-ci sont probablement liées aux porosités présentes au sein des pastilles. En utilisant une tension de 2kV, correspondant dans ce cas à un champ de  $\sim 1,67\text{kV/mm}$ , un phénomène d'électrostriction a été observé. Toutefois, l'importance de la densité de courant de fuite cause une grande ouverture du cycle observé et il n'a pas été possible de simuler les pentes correctement. De ce fait, ce phénomène d'électrostriction nécessitera d'être étudié plus tard, notamment en améliorant le frittage.

#### IV.2.5. Conclusion sur les composés de type zirconates ( $\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{ZrO}_3$ )

Dans cette partie, les composés ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{ZrO}_3$ ) et ( $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{ZrO}_3$ ) ont été étudiés. Dans les deux cas, une phase pérovskite a été synthétisée, comme cela était attendu. Les études réalisées n'ont pas permis d'éliminer l'ensemble des phases secondaires présentes et celles-ci ont donc été prises en compte dans l'étude structurale notamment.

Une structure a ainsi pu être proposée pour chacun des deux composés :

- NBZ a été décrit dans une le groupe d'espace  $P2_1/m$ , monoclinique, de paramètres de maille  $a = 5,696(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,166(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,790(6) \text{ \AA}$  et  $\beta = 89,97^\circ$ . Les cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  localisés sur le site A de la pérovskite présentent un certain ordre, chacun de ces ions préférant l'un ou l'autre des sites occupés par le pseudo-ion ( $\text{K}^+/\text{Bi}^{3+}$ ). Cette structure est décrite avec 3 tilts d'octaèdres, pouvant être notés  $a^-b^-c^-$  dans la classification de Glazer.
- KBZ a, lui, été décrit dans une structure cubique,  $Pm\bar{3}m$ , avec un paramètre de maille  $a = 4,157(7) \text{ \AA}$ . Un éclatement du site de l'oxygène sur un site de plus faible symétrie a été utilisé afin de prendre en compte le désordre présent sur les oxygènes.

Par la suite, les propriétés de ces deux composés ont été mesurées sur une gamme de fréquence allant de 100Hz à 1MHz et pour des températures comprises entre 80 K et 450 K. Si le composé KBZ ne présente ni propriétés ferroélectriques, ni de preuves flagrantes de relaxation, un phénomène de relaxation est clairement visible pour le composé NBZ. En utilisant une loi d'Arrhenius, il a été possible de déterminer l'énergie d'activation de la relaxation,  $E_a = 0,393 \text{ eV}$ , ce qui est très supérieures aux énergies habituelles des

composés relaxeurs ( $E_a \sim 0,03$  eV). Cette différence a été associée à la difficulté d'alignement des dipôles au sein de la structure limitant les couplages entre les domaines [250], [267].

### IV.3. Résumé

Ce chapitre était consacré à la recherche de composés à structure pérovskite par substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth, d'une part dans les composés de type titanates dérivant de  $\text{PbTiO}_3$  (PT), d'autre part dans les composés de type zirconates dérivant de  $\text{PbZrO}_3$  (PZ). La substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin-bismuth dans les composés  $\text{PbTiO}_3$  (PT) et  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) a mené à des résultats contrastés.

Dans le cas de PT, seuls les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Rb}^+$  ont été utilisés, le cas du sodium et le potassium étant déjà largement étudiée dans la littérature (NBT et KBT). Aucun nouveau composé à structure pérovskite n'a été identifié. Les phases formées lors des synthèses à partir du rubidium n'ont pas pu être identifiées : il est probable qu'une étude complète du ternaire soit nécessaire pour aller plus loin. L'utilisation du lithium a permis de stabiliser un composé à structure pyrochlore, autour de la composition  $\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , dont la structure et les propriétés ont pu être déterminées.

Concernant la substitution du plomb dans le composé PZ, l'étude s'est concentrée sur les alcalins  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Le sodium a été décrit dans la littérature comme conduisant au composé NBZ. Les quelques études disponibles portaient principalement sur les aspects de synthèses avec quelques aspects de propriétés, mais la structure restait à définir. L'utilisation du potassium était, quant à elle, principalement décrite dans des solutions solides avec les composés NBT ou KBT.

Ce travail a permis de déterminer le groupe d'espace du composé NBZ et d'établir la structure à partir de la diffraction des neutrons. NBZ était rapporté comme présentant une symétrie orthorhombique. Notre étude a permis de montrer que NBZ est de symétrie monoclinique, de groupe d'espace  $\text{P}2_1/m$ , avec des paramètres de la maille  $a = 5,696(9)$  Å,  $b = 8,166(9)$  Å,  $c = 5,790(6)$  Å et  $\beta = 89,97^\circ$ , soit un type  $a^-b^-c^-$  selon la notation de Glazer. Les propriétés diélectriques du matériau ont également été étudiées, avec la mise en évidence d'un phénomène de relaxation à basse température, d'une nature probablement différente de celle observée dans PMN. Cette étude devra être complétée ultérieurement en raison des difficultés liées au frittage de ce composé.

Une étude similaire a été réalisée sur le composé KBZ. La diffraction de neutrons a permis de confirmer que ce composé était cubique, de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de  $4,157(7)$  Å. L'étude structurale a par ailleurs révélé un désordre probable sur la position des oxygènes. Les propriétés électriques ont par ailleurs été étudiées, ce qui a permis de montrer que ce composé était de type électrostrictif. Là encore, cette étude devra être complétée ultérieurement en raison des difficultés liées au frittage de ce composé.



## Chapitre V. Substitution du site A : les pérovskites $(A_{1/2}Bi_{1/2})(B,B')O_3$

En 1995, Yamada *et al* [161] ont rapporté la possibilité de substituer le titane dans les composés NBT et KBT. Cette étude a été menée dans plusieurs systèmes quaternaires notés  $[(K_{1/2}Bi_{1/2})-(Na_{1/2}Bi_{1/2})](Ti-B)O_3$  avec  $B = Zr, Fe_{1/2}Nb_{1/2}, Zn_{1/3}Nb_{2/3}, Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ . Toutefois, seuls des résultats préliminaires ont été publiés, sans présenter de diffractogrammes ou une identification des phases synthétisées, en précisant simplement l'obtention de solutions solides correspondant vraisemblablement à des phases pérovskites. Dans la suite de ce chapitre seront abordées les synthèses de ces composés ainsi que les études menées sur leurs structures ainsi que leurs propriétés électriques.

### V.1. Les magnésioniobates de bismuth et d'alcalins

Dans un premier temps, les facteurs de Goldschmidt ont été calculés pour les compositions envisagées dans cette partie :  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (NBMN)  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBMN),  $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (RBMN) et  $(Cs_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (CBMN). (Tableau 30) Les facteurs obtenus pour les cations  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Rb^+$  sont en accord avec la formation d'un composé à structure pérovskite tandis que pour le césium, la valeur de  $t$  est en limite de zone de stabilité de la pérovskite. Toutefois, les alcalins  $Rb^+$  et  $Cs^+$  sont probablement trop gros pour pouvoir être localisés dans les cavités cuboctaédriques de la structure.

Tableau 30 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt obtenus pour les compositions envisagées

	PMN	NBMN	KBMN	RBMN	CBMN
t	0,99	0,95	1,00	1,01	1,04

Les synthèses de ces compositions ont alors été réalisées dans la suite de cette partie afin de confirmer, ou non, nos hypothèses. Les propriétés et la structures des phases pérovskites obtenues, le cas échéant, ont ensuite été étudiées.

#### V.1.1. Synthèses des composés $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

##### V.1.1.1. Synthèses préliminaires

Les premières synthèses ont été réalisées par voie solide « classique » en utilisant les oxydes et carbonates simples ( $K_2CO_3$  (Aldrich, 99+%),  $Na_2CO_3$  (Aldrich, 99,5+%),  $Rb_2CO_3$  (Alfa Aesar, 99,8%),  $Cs_2CO_3$  (Alfa Aesar, 99,9%),  $Bi_2O_3$  (Puretech, 99,975%),  $MgO$  (Aldrich, 98%),  $Nb_2O_5$  (Aldrich, 99,5%)). Comme dans le chapitre précédent, les poudres ont été préalablement séchées à  $150^\circ C$  avant d'être mélangées et broyées en mortier d'agate dans les proportions stœchiométriques. La calcination est effectuée, en creuset d'alumine, à  $800^\circ C$  pendant 4h.

##### V.1.1.1.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBMN)

Une étude des courbes ATD/Tg (Figure 108) permet de montrer que la température envisagée,  $800^\circ C$ , est adéquate. En effet, la décarbonatation est terminée à cette température, la perte de masse associée étant terminée. De plus, il n'y a pas de pics endothermiques pouvant être associés à un changement de phase ou à la formation d'une autre phase.

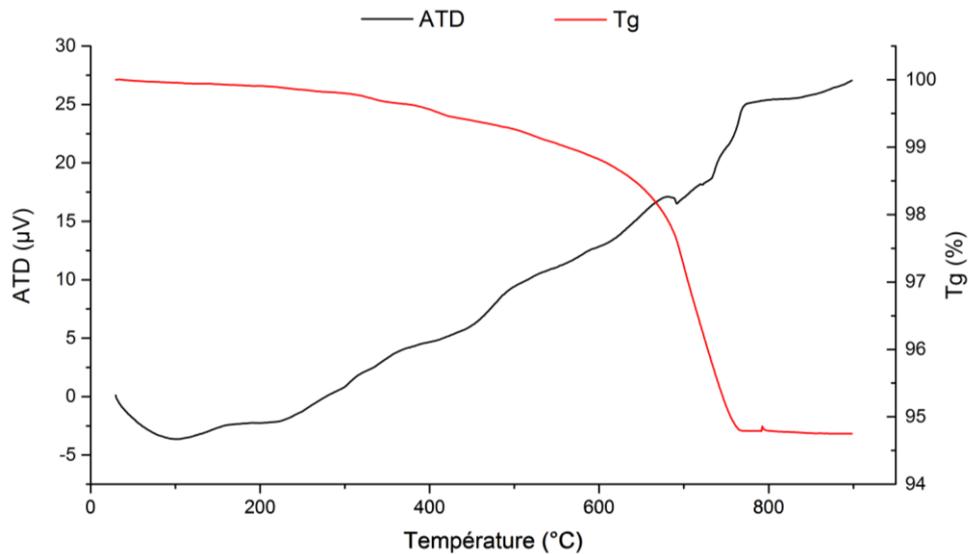


Figure 108 : Analyse ATD/Tg menée sur la poudre initiale de composition NBMN

Après calcination, les poudres ont été étudiées par diffraction des rayons-X (Figure 109). Une phase pérovskite est clairement identifiable (points rouges du diagramme). Outre cette phase à structure pérovskite, d'autres pics restent à indexer, correspondant à des phases secondaires (points d'interrogations sur les diffractogrammes). Ces phases parasites n'ont pas pu être identifiées avec certitude, mais elles semblent s'approcher du composé  $Mg_{0,70}Nb_{1,52}Bi_{1,67}O_7$  (JCPDS #14-9188). Il est possible que les phases obtenues n'aient pas été décrites dans la littérature, le quaternaire n'ayant pas été étudié en détail, tout comme les différents binaires et ternaires. (Annexe 3.1) Des recuits ont alors été effectués afin de chercher à éliminer ces pics, ou au moins à diminuer la proportion de phases secondaires. Les résultats de ces calcinations ont été suivis à l'aide de la DRX.

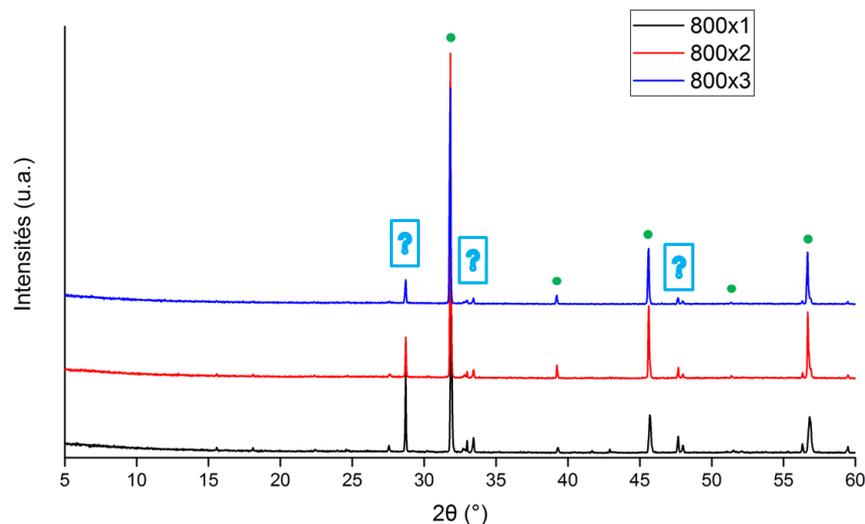


Figure 109 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition NBMN après plusieurs calcinations successives

D'autres méthodes seront envisagées dans la suite de cette étude afin d'améliorer le résultat des synthèses, notamment la proportion de phase pérovskite présente dans les poudres finales.

### V.1.1.1.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBMN)

Comme dans le cas précédent, une l'analyse ATD/Tg justifie l'utilisation d'une température de calcination de 800°C (Figure 110) : la perte de masse associée à la décarbonatation est terminée et il n'y a pas de pics au-delà de la température de 800°C.

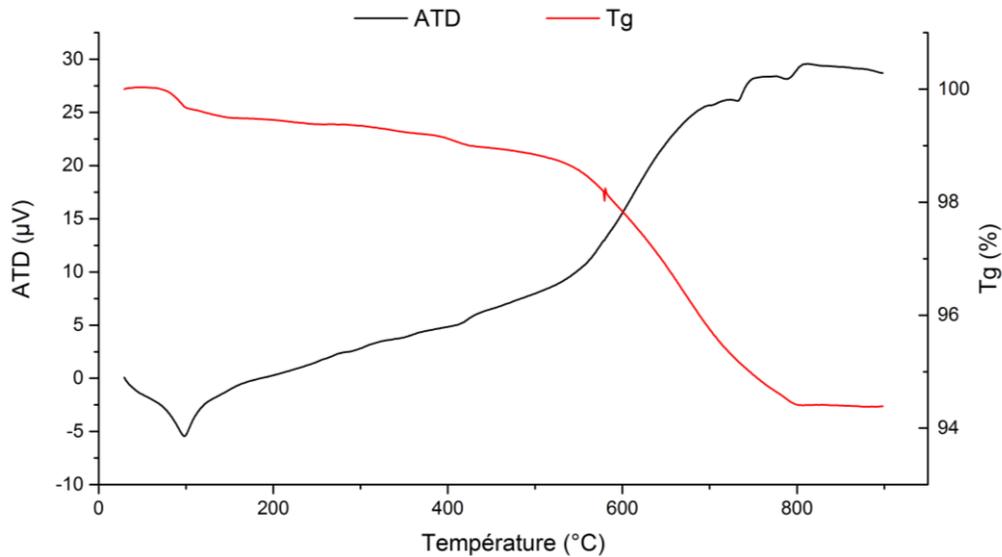


Figure 110 : Analyse ATD/Tg réalisée sur la poudre initiale de KBMN

Le diffractogramme obtenu après une première calcination de cette composition est donné en Figure 111. Comme pour NBMN, il est possible d'identifier une phase pérovskite (points rouges). La présence d'une (ou plusieurs) phase(s) secondaire(s) est aussi visible de par la présence de pics non indexés, indiqués par la présence de points d'interrogation en Figure 111. Ceux-ci n'ont pas pu être attribués : peu d'informations sont disponibles sur le quaternaire  $K_2O-Bi_2O_3-MgO-Nb_2O_5$  (Annexe 3.2) et il est possible que ces pics correspondent à une nouvelle phase présente dans le quaternaire et n'ayant pas été décrite dans la littérature. Des recuits ont une nouvelle fois été réalisés afin de diminuer la proportion de phases secondaires. Il peut être observé une augmentation de la proportion de phase pérovskite après un recuit, mais celle-ci reste stable par la suite.

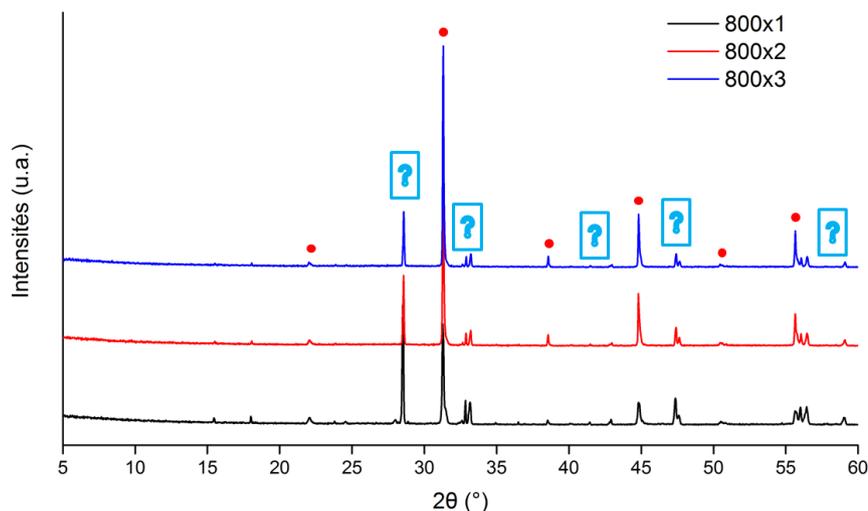


Figure 111 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition KBMN après plusieurs calcinations successives

#### V.1.1.1.3. $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (RBMN)

Le diffractogramme obtenu sur la composition RBMN est donné en Figure 112. Aucune phase pérovskite n'a pu être identifiée et l'ensemble des phases formées n'a pas pu être déterminé. En effet, s'il est possible d'identifier deux oxydes de bismuth dopés au niobium, les autres pics visibles en DRX n'ont pas pu être attribués à une phase connue. Il est possible que ces pics correspondent à des composés des différents diagrammes de phases (binaires, ternaires et quaternaire) qui n'ont pas été présentés dans la littérature.

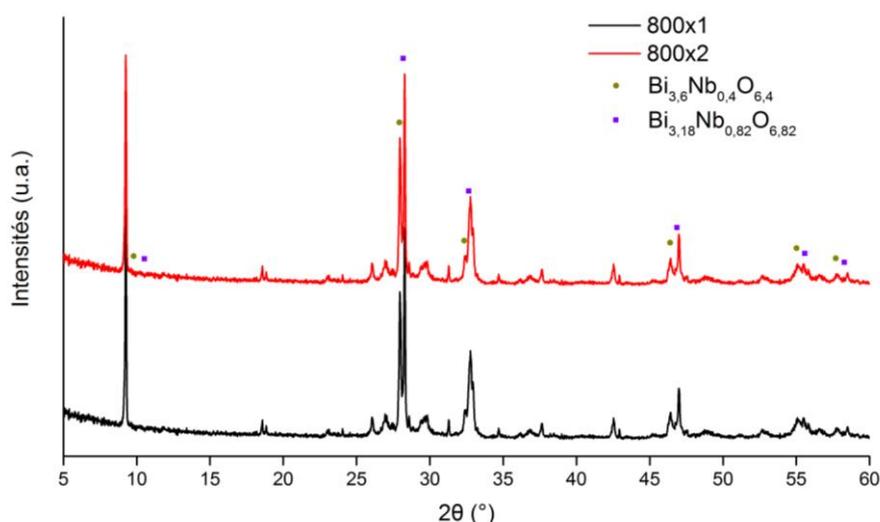


Figure 112 : Diffractogramme obtenu sur les poudres de composition initiale RBMN après plusieurs calcinations successives

Les recuits effectués sur cette poudre n'ont pas permis de faire évoluer les phases synthétisées.

#### V.1.1.1.4. $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CBMN)

Le diffractogramme obtenu sur la poudre de CBMN est donné en Figure 113. Contrairement au cas précédent avec l'utilisation du cation  $\text{Rb}^+$ , il est possible d'identifier le composé majoritaire obtenu, une structure en couche de type Dion-Jacobson  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  (JCPDS #055-0785). D'autres phases semblent présentes, en quantité minoritaire, mais il n'a pas été possible de les identifier du fait du peu d'informations existant sur le quaternaire  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , celles-ci concernant principalement les diagrammes binaires et ternaires. Toutefois, il est possible que cette phase contienne du magnésium, absent du composé  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  identifié.

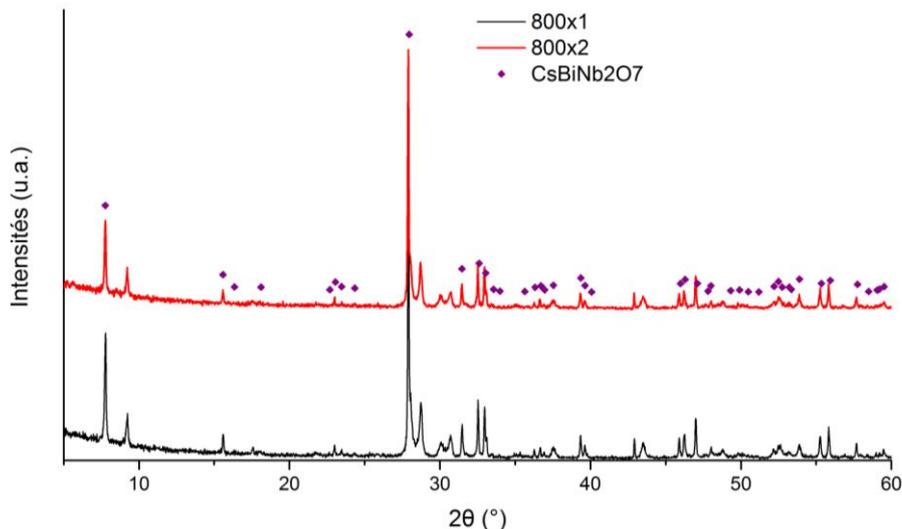


Figure 113 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition initiale CBMN après plusieurs calcinations successives

Les premières poudres synthétisées ont été calcinées à plusieurs reprises afin de détecter une éventuelle évolution. (Figure 113) Le diffractogramme obtenu n'est pas modifié par les recuits effectués.

Les synthèses préliminaires effectuées dans cette partie ont permis de déterminer si les différentes phases pérovskites envisagées pouvaient être formées. Si dans le cas du sodium et du potassium, des pérovskites ont pu être identifiées, ce n'est pas le cas des réactions basées sur le rubidium et le césium, comme cela était attendu au vu des facteurs de tolérance.

#### V.1.1.2. Synthèse par voie colombite

Suite aux premières synthèses par voie solide classique, la formation d'une pérovskite n'a pas toujours été observée. Par ailleurs lorsqu'elle était formée, celle-ci était toujours accompagnée de phases secondaires. La possibilité de modifier la voie de synthèse a donc été envisagée. En effet, l'utilisation d'un intermédiaire de réaction  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , nommé colombite, a été décrite pour les matériaux PMN (II.2.1.1.). Cet intermédiaire permet d'empêcher la formation de phase pyrochlore parasite lors de la synthèse du composé  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [182]. Il a donc été synthétisé afin d'étudier son impact sur la synthèse des pérovskites  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  : dans le cas de NBMN et KBMN, celui-ci pourrait permettre d'augmenter la proportion de pérovskite finale tandis que pour RBMN et CBMN cela pourrait conduire à la formation d'une éventuelle phase pérovskite.

##### V.1.1.2.1. Voies de synthèse de la colombite $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ (MNO)

La synthèse du matériau colombite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (MNO) est largement présente dans la littérature, du fait de l'intérêt qu'elle présente dans la fabrication de PMN. Les précurseurs utilisés sont généralement  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{MgO}$  ou  $\text{MgCO}_3$  [268]–[273]. Pour que la réaction soit totale, le broyage des poudres a été effectué au mortier en milieu aqueux, ce qui limite l'usage de la magnésie qui est très hygroscopique [274]. Un excès d'oxyde  $\text{MgO}$  ou de carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$  est utilisé dans tous les cas afin d'éviter de laisser du

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  libre. Les calcinations sont effectuées à des températures comprises entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ , la vitesse de montée en température différant suivant les auteurs, tout comme la durée du palier final. Si les poudres obtenues contiennent de l'oxyde de niobium ou  $\text{MgNb}_4\text{O}_9$ , elles sont à nouveau calcinées suivant ce cycle avec un nouvel excès de magnésium jusqu'à obtenir la colombite seule.

Dans certains cas, la réaction est limitée par le manque de réactivité des précurseurs de magnésium. De ce fait, certains auteurs ont utilisé des précurseurs hydratés tels que  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [275], [276]. Cette méthode semble simplifier la synthèse du matériau colombite en limitant notamment le nombre de calcination nécessaire à l'obtention d'un matériau considéré comme pur [276].

#### V.1.1.2.2. Synthèse de la colombite $\text{MgNb}_2\text{O}_6$

Dans un premier temps, les synthèses de colombite ont été réalisées à partir de  $\text{MgO}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en calcinant ces poudres à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 48h avec une rampe à  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Un excès de  $\text{MgO}$  était ajouté au mélange avant la calcination, celle-ci étant répétée trois à quatre fois, avec mélange et ajout de  $\text{MgO}$  après chaque cycle thermique. Toutefois, cette méthode n'a pas permis d'obtenir une pureté élevée de l'intermédiaire de réaction.

De ce fait, le protocole a été modifié au niveau du cycle thermique ainsi que des précurseurs pour se rapprocher des travaux de Ananta *et al* [276]. Les précurseurs utilisés pour ces expériences sont l'oxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et le nitrate de magnésium hydraté  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le cycle thermique est présenté en Figure 114. La température n'a pas été modifiée, mais la durée du palier a été raccourcie et plusieurs calcinations successives ont été effectuées, avec broyage intermédiaire, afin d'homogénéiser la réaction.

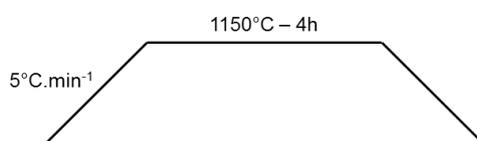


Figure 114 : Cycle thermique utilisé pour la calcination de la colombite

Lors de la synthèse de ce composé, les phases secondaires qui ont pu être identifiées sont des oxydes de magnésium et de niobium,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (JCPDS #038-1459) ou  $\text{Mg}_{0,67}\text{Nb}_{11,33}\text{O}_{29}$  (JCPDS #026-1219) (Figure 115). Le deuxième de ces composés correspond à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopé au magnésium. La proportion de phase colombite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (JCPDS #033-0875) obtenue a été estimée en utilisant l'équation suivante :

$$\%_{colombite} = \frac{I_{raie\ 100\% \ colombite}}{\sum I_{raie\ 100}} \quad (26)$$

Dans ces conditions, la colombite a été synthétisée jusqu'à une pureté de  $\sim 97\%$  après trois calcinations. C'est cette poudre qui a été utilisée pour la suite de nos expériences.

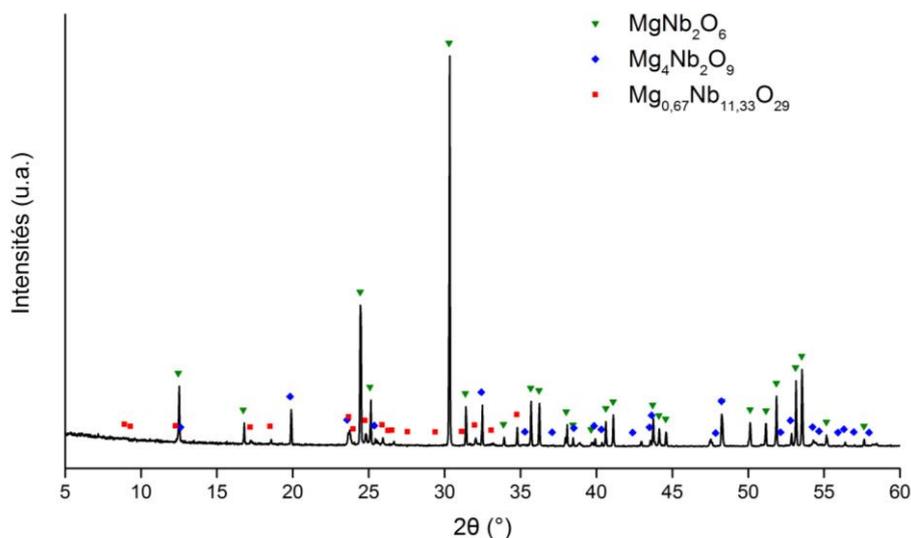


Figure 115 : Diffractogramme de la poudre  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$

### V.1.1.2.3. Synthèse des composés $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ par voie colombite

Comme il a été vu auparavant, l'utilisation d'un intermédiaire colombite dans le cas de PMN permet d'éviter la formation d'une phase pyrochlore. Par extension, l'utilisation d'un intermédiaire colombite pourrait aussi permettre la formation de la pérovskite, en la favorisant par rapport aux autres composés. Le protocole utilisé pour ces synthèses est sensiblement le même que les précédents (V.1.1.1). Seuls les précurseurs sont modifiés mais le cycle thermique ne varie pas.

#### V.1.1.2.3.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN)

Comme dans les premiers essais, une phase pérovskite a pu être obtenue pour la composition  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . (Figure 116)

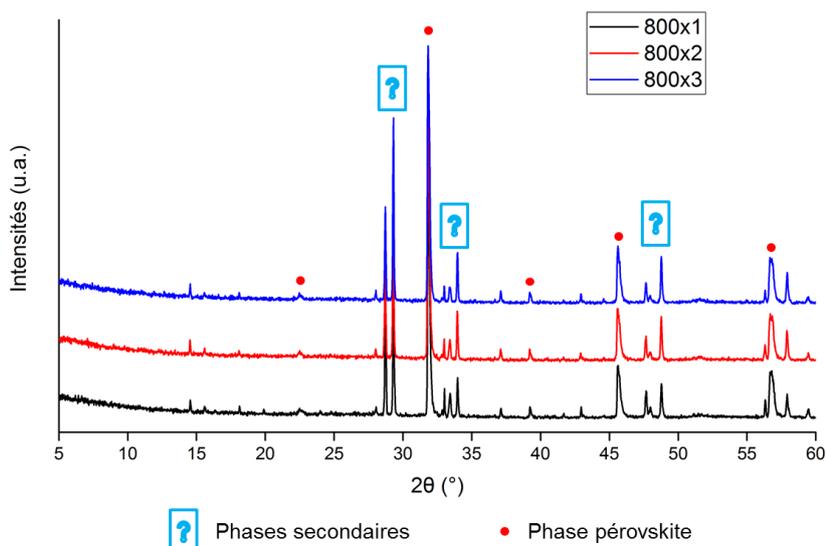


Figure 116 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et son évolution sur trois calcinations

Cependant, la proportion de phases secondaires, calculée à partir de l'équation 20, n'a pas été diminuée par cette méthode. (Tableau 31) Par la suite, lorsque les phases

secondaires n'ont pas pu être identifiées, seule la raie de plus forte intensité ne pouvant être indexée dans une pérovskite a été utilisée pour le calcul.

$$\%_{\text{pérovskite}} = \frac{I_{\text{raie 100\% pérovskite}}}{\sum I_{\text{raie 100}}} \quad (27)$$

La proportion de phase pérovskite synthétisée après une calcination est ainsi inférieure à celle obtenue lors des essais préliminaires. De plus, les recuits effectués sur la poudre n'ont pas permis d'améliorer ce résultat, la proportion de pérovskite ayant tendance à diminuer au fil des calcinations. Les phases secondaires obtenues sont similaires aux essais précédents, mais présentes en plus grande quantité.

Tableau 31 : Evolution des proportions de phases secondaires avec les recuits

	800x1	800x2	800x3
NBMN – première synthèse	76,5%	88,6%	87,5%
NBMN – colombite	69,9%	64,4%	61,9%

L'utilisation d'un intermédiaire colombite ne conduit donc pas à de meilleurs résultats de synthèses dans le cas des composés NBMN. Il a donc été envisagé de modifier les précurseurs, en prenant des composés ayant une plus grande réactivité, notamment pour le cas de la magnésie, très réfractaire et peu réactive. Des composés hydratés ont aussi été testés pour remplacer le carbonate de sodium afin de limiter le séchage et la reprise d'eau durant la pesée qui pourrait influencer sur les proportions réelles de cation alcalin dans la composition finale.

#### V.1.1.2.3.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBMN)

L'utilisation de la colombite dans la synthèse du composé KBMN a conduit à la formation d'une phase pérovskite, comme dans les premiers essais. Toutefois, la proportion de phase secondaire obtenue par cette voie en deux étapes est beaucoup plus faible que pour les synthèses directes, en une seule étape. (Tableau 32) En effet, il n'y a que peu de pics ne pouvant être indexés dans une structure pérovskite et ceux-ci sont de faible intensité. (Figure 117)

Tableau 32 : Evolution de la proportion de phase pérovskite avec les calcinations pour les deux méthodes de synthèse utilisées

	800x1	800x2	800x3
KBMN – première synthèse	54,8%	76,7%	77,6%
KBMN – colombite	92,2%	94,3%	//

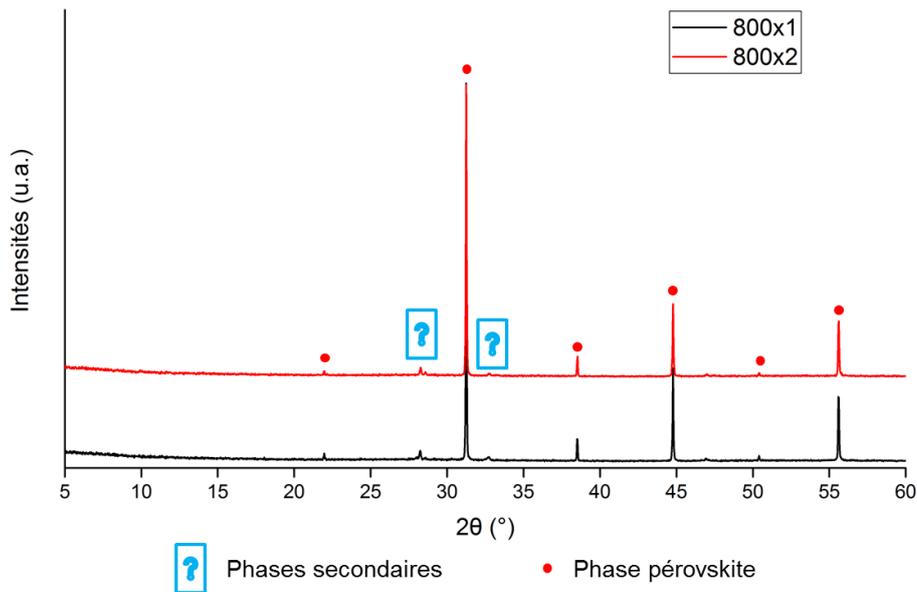


Figure 117 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de KBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives

La phase secondaire présente n'a pas pu être déterminée avec exactitude, mais il pourrait s'agir d'un oxyde de bismuth dopé avec un des éléments présent dans les poudres (Nb, K, Mg). Les résultats obtenus à partir de l'intermédiaire colombite sont donc très intéressants dans le cas de la composition  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  et ce sont ces poudres qui seront utilisées dans la suite de l'étude.

#### V.1.1.2.3.3. $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (RBMN)

Le résultat obtenu, après étude par diffraction des rayons-X de la poudre finale, est sensiblement le même que celui vu lors de la synthèse dite classique. (Figure 118) Aucune phase pérovskite ne peut être identifiée et les phases secondaires n'ont pas été modifiées. Les recuits réalisés par la suite n'ont à nouveau pas permis de faire évoluer les diffractogrammes, en dehors des phases secondaires présentes dans le systèmes.

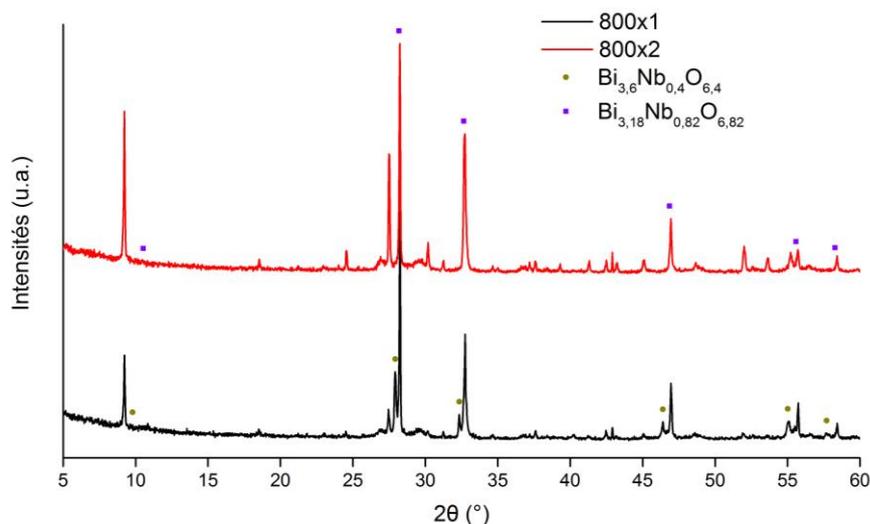


Figure 118 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de RBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives

La formation d'un composé pérovskite en utilisant le rubidium n'est apparemment pas possible, comme cela avait été supposé au début de cette partie. Il est probable que la taille de cet alcalin ne lui permette pas de se « loger » en site A des composés pérovskites.

#### V.1.1.2.3.4. $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CBMN)

L'utilisation de la colombite pour la synthèse de la composition  $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  a conduit au même résultat que les premiers essais. (Figure 119) La phase de Dion-Jacobson est toujours présente, avec une ou plusieurs phases secondaires qui ne sont pas identifiées mais contenant probablement du magnésium. Le recuit effectué sur cette poudre n'a une nouvelle fois pas permis de faire évoluer le diffractogramme.

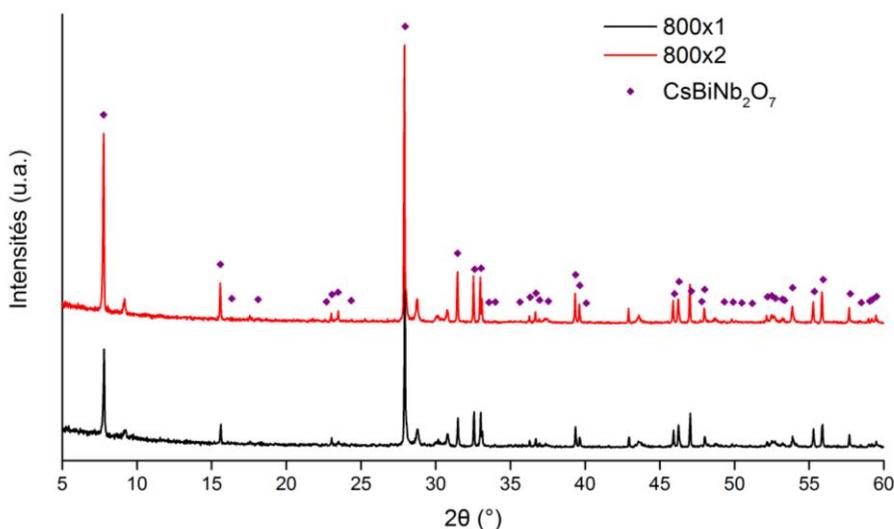


Figure 119 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de CBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives

La formation d'une phase pérovskite, autre que le composé en couche de Dion-Jacobson  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ , ne semble pas possible avec l'utilisation du césium. Une nouvelle fois, ce

résultat est en accord avec les prévisions faites en rapport avec la taille des différents cations utilisés. Le césium ayant un grand rayon ionique, il est possible qu'il ne puisse être localisé dans la cavité cuboctaédrique de la pérovskite, rendant impossible la formation de la phase recherchée.

La synthèse par voie colombite avait pour but d'éliminer les phases secondaires, ou au moins de diminuer leurs proportions. Dans le cas du rubidium et du césium, il n'y a pas de changement entre la voie de synthèse directe et la voie colombite, tandis que pour le sodium, la proportion de phase secondaire a été augmentée. Finalement, il n'y a que pour la composition KBMN que l'utilisation de l'intermédiaire  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  a permis d'améliorer la synthèse et d'obtenir la pérovskite avec peu de phases indésirables.

### V.1.1.3. Autres synthèses en voie solide : $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Outre l'utilisation d'un intermédiaire de réaction pour améliorer le résultat des synthèses, il est aussi possible de modifier les précurseurs utilisés. En effet, dans le cas des synthèses des composés  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  par voie solide classique, l'oxyde de magnésium a été utilisé malgré sa forte réfractarité. Il est possible qu'un précurseur plus réactif favorise la réaction. De même, l'utilisation de matières premières hydratées peut aussi faciliter les manipulations, en éliminant l'étape de séchage et en diminuant l'incertitude existant lors de la pesée.

Le protocole utilisé est sensiblement le même que le précédent, hormis pour les précurseurs hydratés qui n'ont pas subi d'étape de séchage. Les matières premières testées dans la suite de ce paragraphe sont :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99+%),
- $\text{NaBiO}_3$  (Alfa Aesar, 80%),
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99+%)
- $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%).

Les synthèses réalisées dans le cas des compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  sont présentées dans le Tableau 33. L'utilisation de la colombite a été poursuivie afin de voir si le changement de précurseur de sodium pouvait améliorer le rendement de la synthèse.

Comme dans les parties précédentes, les précurseurs, quand ils ne sont pas hydratés, sont séchés à  $150^\circ\text{C}$  pendant 5 heures avant d'être mélangés dans les proportions stœchiométriques. La poudre ainsi obtenue est calcinée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4h dans un creuset en alumine. Celle-ci est finalement étudiée par diffraction des rayons-X afin de déterminer quelles phases se sont formées et dans quelles proportions. Ces poudres pourront subir un nouveau cycle thermique, identique au premier, après un broyage intermédiaire permettant l'homogénéisation du mélange, afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Tableau 33 : Récapitulatif de l'ensemble des manipulations réalisées dans ce paragraphe

Expérience Précurseurs	NBMN					
	A	B	C	D	E	F
$\text{Na}_2\text{CO}_3$						
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$						
$\text{NaBiO}_3$						
$\text{Bi}_2\text{O}_3$						
$\text{MgO}$						
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						
$(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$						
$\text{MgNb}_2\text{O}_6$ (colombite)						
$\text{Nb}_2\text{O}_5$						

Dans cette partie, seules les synthèses de NBMN-E et NBMN-F seront présentées, les autres seront décrites en annexe. (Annexe 4)

#### V.1.1.3.1. Synthèse NBMN-E

Les précurseurs utilisés dans ce cas ont donc été le carbonate de sodium hydraté  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , le nitrate de magnésium hydraté  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et les oxydes de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les diffractogrammes de la poudre ainsi synthétisée sont donnés en Figure 120. Les phases secondaires synthétisées n'ont pas pu être identifiées du fait de la méconnaissance des diagrammes de phases. De plus, si après la première calcination, la proportion de pérovskite est assez faible, celle-ci augmente avec un recuit.

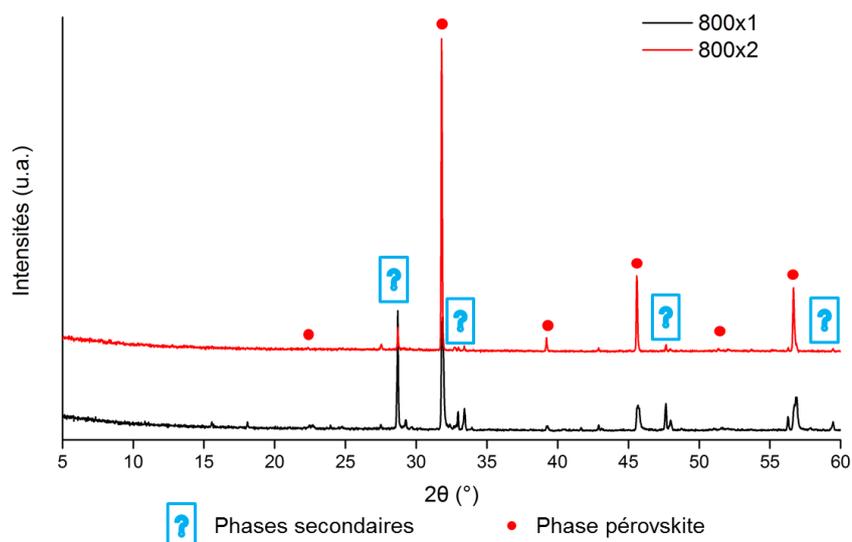


Figure 120 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-E après plusieurs calcinations successives

La quantité de phases secondaires formées est plus faible que dans les cas précédents et passe sous les 10%. D'autres recuits réalisés sur ces poudres ne permettent pas d'augmenter la proportion de phase pérovskite au-delà de celle obtenue.

Tableau 34 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors des synthèses préliminaires et de la synthèse NBMN-E

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-E	62,5%	91,3%

Finalement, même s'il subsiste des phases secondaires non identifiées, l'utilisation des carbonates de sodium et nitrate de magnésium hydratés conduit à une légère amélioration du résultat de la synthèse. Un dernier essai de synthèse a été réalisé en modifiant à nouveau le précurseur de magnésium.

#### V.1.1.3.2. Synthèse NBMN-F

Cette synthèse a été réalisée avec les mêmes précurseurs que l'expérience NBMN-E, hormis pour le magnésium, pour lequel a été utilisé un hydroxycarbonate hydraté :  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Les diffractogrammes réalisés sur les poudres sont représentés en Figure 121. Les phases secondaires obtenues après une première calcination sont différentes et les pics de diffractions plus nombreux que dans les cas précédents. Cependant, le recuit effectué a permis d'éliminer une grande partie de ces phases parasites. La proportion de pérovskite après recuit est à nouveau supérieure à celui des premières expériences.

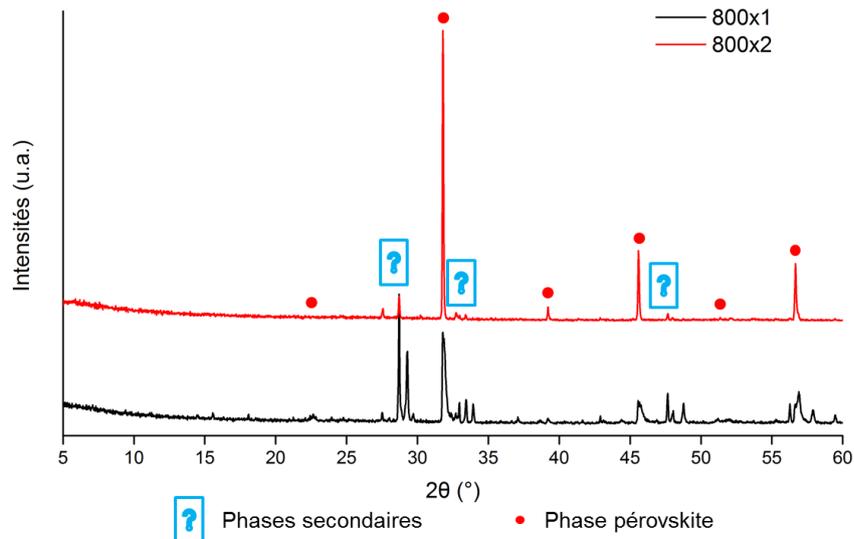


Figure 121 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-F après plusieurs calcinations successives

Tableau 35 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors des synthèses préliminaires et de la synthèse NBMN-F

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-F	47,8%	90,3%

Le résultat de la synthèse NBMN-F est donc similaire au résultat précédent (NBMN-E) et légèrement meilleur que pour les premières synthèses.

Dans cette partie, de nouvelles synthèses de NBMN, en voie solide, ont été réalisées à partir d'autres précurseurs. L'utilisation de composés hydratés, notamment pour le sodium et le magnésium, a ainsi permis de diminuer la proportion de phases secondaires. La suite de notre étude a été réalisées à partir des précurseurs utilisés dans NBMN-F :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### V.1.2. Etude structurale

Les études structurales menées sur les compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ont été réalisées à partir des diffractogrammes neutrons obtenus au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay. Dans la littérature, Yamada *et al* [161] ont simplement évoqué une symétrie rhomboédrique pour ces composés, mais aucune donnée DRX n'a été présentée pour appuyer cette hypothèse. La présence de phases secondaires, non identifiées, a également été également soulignée.

#### V.1.2.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN)

Les diffractogrammes réalisés par diffraction des rayons-X sur les poudres de compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ne présentent pas de dédoublement de raies. Cela laisse supposer une structure peu ou pas déformée. La présence de phases secondaires

non identifiées pose toutefois des problèmes lors des affinements, notamment en raison des éventuelles superpositions de pics entre phase pérovskite et phases secondaires. Il est ainsi possible que des études ultérieures, notamment sur la synthèse de NBMN, puissent être nécessaires à la détermination de la structure de ce composé.

#### V.1.2.1.1. Affinement dans la structure prototype des pérovskites $Pm\bar{3}m$

Les affinements de NBMN dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  n'ont pas conduit à des solutions structurales possibles, que ce soit en se basant sur les DRX ou la diffraction des neutrons. Dans le premier cas, des facteurs d'agitation thermique isotropes étaient négatifs tandis que dans le second, de fortes différences d'intensités sont visibles. Le composé NBMN ne cristallise donc pas dans ce groupe d'espace, ce qui est en accord avec les résultats préliminaires de Yamada *et al* [161] qui présentent ce composé comme rhomboédrique. (Figure 122)

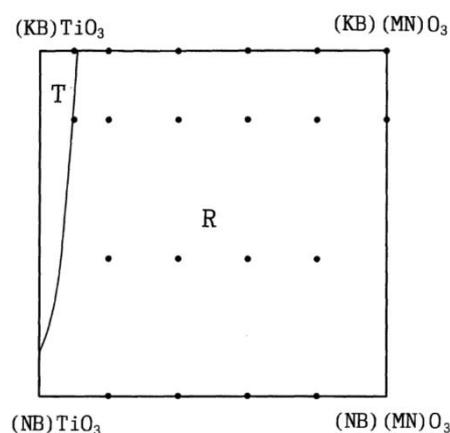


Figure 122 : Quaternaire  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(K_{1/2}Bi_{1/2})Ti(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  présenté par Yamada *et al* en 1995 [161]

L'étude structurale a donc été poursuivie avec une distorsion de la maille, d'abord vers une structure quadratique avant de diminuer encore la symétrie du matériau.

#### V.1.2.1.2. Vers une structure quadratique à 1 tilt : $P4/mbm$ et $I4/mcm$

Les affinements réalisés dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  se sont basés sur les composés  $SrHfO_3$  [254], pour un paramètre  $c \approx a_p$ , et sur  $KMnF_3$  [255] pour un paramètre  $c$  doublé. Pour le groupe  $I4/mcm$ , ils se sont basés sur le composé  $SrZrO_3$  [256]. Les affinements ont été réalisés en utilisant les données DRX ou celles obtenues en diffraction des neutrons, mais aucun de ces affinements ne mène à une solution vraisemblable. Comme dans le cas de  $Pm\bar{3}m$ , la différence entre expérience et simulation est importante pour les neutrons et des facteurs d'agitation isotropes négatifs sont obtenus à partir des diffractogrammes de rayons-X.

#### V.1.2.1.3. Vers une structure pérovskite à 2 tilts d'octaèdre

Les groupes d'espace caractéristiques des structures pérovskites possédant 2 tilts d'octaèdres ont été utilisés dans cette partie. Cette étude s'est basée sur les groupes  $C2/m$ ,  $Cmcm$ ,  $Immm$ ,  $Imma$  et  $I4/mmm$  [8]. Les fiches structurales de pérovskites cristallisant dans ces groupes d'espace ont été utilisées comme base des affinements,

respectivement BaPbO<sub>3</sub> [277], SrZrO<sub>3</sub> [258], Sr(Fe<sub>2/3</sub>Re<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> [259], SrZrO<sub>3</sub> [258] et CaSiO<sub>3</sub> [257].

Ces affinements n'ont pas convergé vers de meilleures solutions que dans les cas précédents, les valeurs des paramètres R<sub>p</sub> et R<sub>wp</sub> sont même supérieures au cas précédent, tout comme le Gof. Ces groupes d'espace induisent généralement des éclatements de raies ainsi que la présence de pics de surstructure. Si les premiers ne sont clairement pas visibles, la présence de phases secondaires non identifiées nous empêche de déterminer avec certitude si des pics de phases secondaires sont présents ou non.

L'utilisation de groupes d'espace conduisant à plus de tilts d'octaèdres n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Il apparaît ainsi que la détermination de la structure de NBMN nécessite de poursuivre l'étude ultérieurement. La synthèse devra notamment être améliorée afin d'éliminer, ou au moins identifier, les phases secondaires. En effet, lors des expériences en diffraction de neutrons, ces phases ressortaient avec beaucoup plus d'intensité que pour les expériences réalisées par diffraction des rayons-X, rendant ainsi l'affinement structural très délicat.

#### V.1.2.2. (K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (KBMN)

L'analyse des diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition (K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ne présentent aucune raie caractéristique d'une symétrie inférieure à la structure cubique. Pour commencer, les essais d'affinement structural ont donc été réalisés à partir du groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m, en utilisant les différents modèles structuraux rapportés pour le composé PMN.

##### V.1.2.2.1. Etude préliminaire : structure pérovskite prototype Pm $\bar{3}$ m

Les premiers affinements structuraux ont été réalisés à partir de la maille prototype de la pérovskite, de groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m. L'origine de la maille peut être prise soit sur le site A (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>) soit sur le site B (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>). Les localisations des atomes sont données pour chaque cas dans le Tableau 36. Les paramètres d'agitations thermiques sont, dans ce cas, toujours isotropes.

Tableau 36 : Localisation des atomes dans la maille pérovskite prototype

Atomes	Origine en A		Origine en B	
	Site	Coordonnées	Site	Coordonnées
K <sub>1/2</sub> Bi <sub>1/2</sub>	1a	(0,0,0)	1b	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub>	1b	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	1a	(0,0,0)
O	3c	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	3d	$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$

Dans un premier temps, l'origine de la maille a été placée sur le site A. L'affinement converge vers une solution dont le Gof est assez élevé (5,80) tout comme le R<sub>wp</sub> (7,66%)

et le  $R_p$  (4,98%). Ces valeurs peuvent en partie s'expliquer par la présence de phases secondaires, mais aussi les possibles rotations ou déformations d'octaèdres pouvant entraîner une légère modification des positions des oxygènes.

Le déplacement de l'origine sur le site B ne conduit pas à une amélioration des résultats de l'affinement. Les paramètres de simulation ( $Gof$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ) ne sont pas modifiés, tout comme les agitations thermiques des différents atomes. Les différences entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme expérimental sont faibles. (Figure 123)

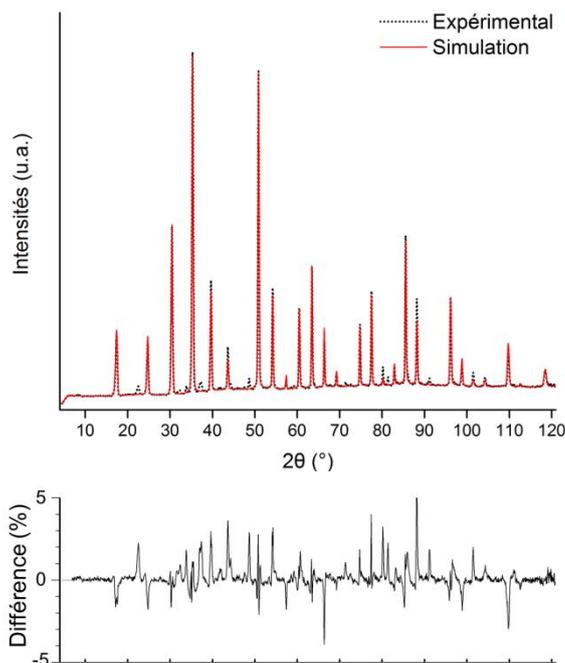


Figure 123 : Résultat de l'affinement à partir du groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  avec l'origine prise sur le site A

Dans les deux cas, il est noté que le facteur d'agitation thermique isotrope du bismuth est élevée ( $U_{iso} = 0,090$ ). Des hautes valeurs d'agitation thermique sont régulièrement décrites pour des atomes tels que le bismuth ou le plomb, toutefois, elle est dans le cas présent, trop importante. Cela peut s'expliquer par un désordre sur ce site ou celui des oxygènes qui l'entourent par exemple. Ces possibilités ont donc été étudiées dans la suite de cette étude.

Celle-ci sera basée sur l'affinement dont l'origine est prise sur le site B de la pérovskite. En effet, cette origine est communément utilisée pour la description de la structure du composé  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ . Dans la littérature, l'existence de désordres a déjà été rapportée pour la structure de PMN. Ceux-ci peuvent être localisés sur un ou plusieurs sites de la pérovskite. Dans un premier temps, une modification d'un seul site a été utilisée, puis de plusieurs sites simultanément.

#### V.1.2.2.2. Désordre sur un seul site de la pérovskite $Pm\bar{3}m$

Les premiers désordres atomiques étudiés dans le cas de PMN l'ont été sur les sites cationiques, plus souvent décrits seuls que ceux sur l'oxygène.

- Désordre cationique sur le site A de la pérovskite

Il existe théoriquement 6 sites où le pseudo-ion bismuth/potassium peut être localisé. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 37 avec leurs coordonnées respectives. Les affinements ont été réalisés en partant du site le moins désordonné, c'est-à-dire celui avec le plus haut degré de symétrie, jusqu'au site le plus libre.

Tableau 37 : Listes des sites possibles pour le pseudo-ion potassium/bismuth et leurs coordonnées

6f	8g	12j	24l	24m	48n
$(x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(x,x,x)$	$(\frac{1}{2}, y, y)$	$(\frac{1}{2}, y, z)$	$(x,x,z)$	$(x,y,z)$

Aucun des affinements effectués en utilisant ces sites n'a convergé vers une solution. Un désordre sur le site A seul n'est donc pas une solution envisageable pour la structure du composé KBMN.

- Désordre cationique sur le site B de la pérovskite

Comme dans le cas du bismuth, il existe 6 sites possibles pour prendre en compte un désordre sur le site B de la pérovskite. (Tableau 38)

Tableau 38 : Listes des sites possibles pour le couple magnésium/niobium et leurs coordonnées

6e	8g	12i	24k	24m	48n
$(x,0,0)$	$(x,x,x)$	$(0,y,y)$	$(0,y,z)$	$(x,x,z)$	$(x,y,z)$

Aucun de ces sites n'a mené à un résultat possible. En effet, il n'y a pas eu de convergence des affinements, hormis dans le cas des sites 24k, 24m et 48n, pour lesquels les facteurs d'agitation thermique isotropes obtenus sont alors négatifs. Le passage à des facteurs anisotropes n'a pas permis de revenir à des valeurs positives pour les facteurs  $U_{iso}$ . Un désordre sur le seul site B de la pérovskite n'est donc pas une solution pour améliorer l'affinement de la structure de KBMN.

- Désordre sur le site de l'oxygène

Les sites possibles pour un désordre de l'oxygène sont présentés dans le Tableau 39. Seule l'utilisation des sites de 12h et 12j permet la convergence de l'affinement. Dans les autres cas possibles, si l'affinement ne diverge pas comme pour les sites 6e, 24k, 24l et 24m, il conduit à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatif pour le site 48n, ce qui n'est physiquement pas possible.

Tableau 39 : Listes des sites possibles pour le désordre sur l'oxygène et leurs coordonnées

6e	12h	12j	24k	24l	24m	48n
$(x,0,0)$	$(x, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, y, y)$	$(0,y,z)$	$(\frac{1}{2}, y, z)$	$(x,x,z)$	$(x,y,z)$

Dans le cas des affinements convergeant vers une valeur stable, le Gof ainsi que les valeurs de  $R_p$  et  $R_{wp}$  sont légèrement meilleurs dans le cas du site 12h. (Tableau 40, Figure 125) Ce dernier sera donc utilisé dans la suite de l'étude structurale de KBMN. Il peut être noté que les valeurs des paramètres de fiabilité, plus élevées que celles

observées dans le chapitre précédent, sont aussi liées à la méconnaissance des phases secondaires présentes.

Tableau 40 : Récapitulatif des résultats des affinements avec le sites 12h et 12i

	GoF	Rp	R <sub>wp</sub>
12h	4,70	3,83%	6,20%
12j	4,75	3,94%	6,26%

Il a toutefois été remarqué que la valeur du facteur d'agitation thermique du bismuth n'a pas été diminuée par le désordre sur le site de l'oxygène ( $U_{iso} = 0,09$ ). Il est donc possible que la prise en compte d'un désordre simultané sur plusieurs sites soit nécessaire afin d'améliorer l'affinement de la structure.

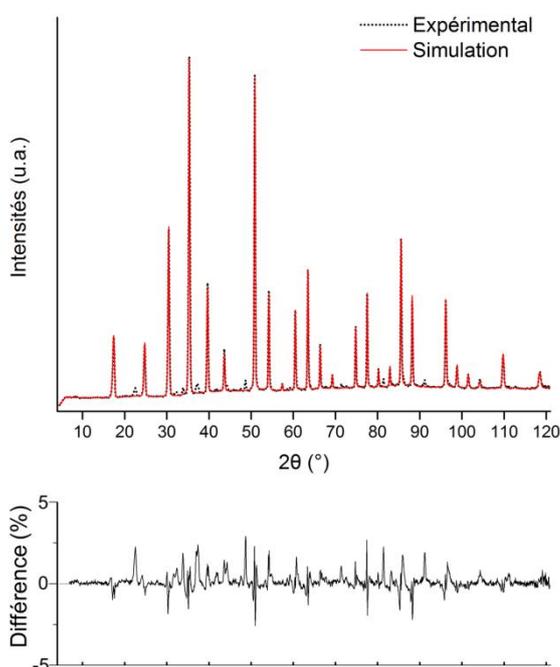


Figure 124 : Résultat de l'affinement en utilisant un désordre sur le site de l'oxygène

A partir de cet affinement, la position du pseudo-ion ( $K^+/Bi^{3+}$ ) a aussi été modifiée afin de vérifier si le facteur d'agitation thermique peut être diminué de cette manière. L'effet d'un désordre sur le site B de la pérovskite sera ensuite étudié, puis sur l'ensemble des sites de la pérovskite.

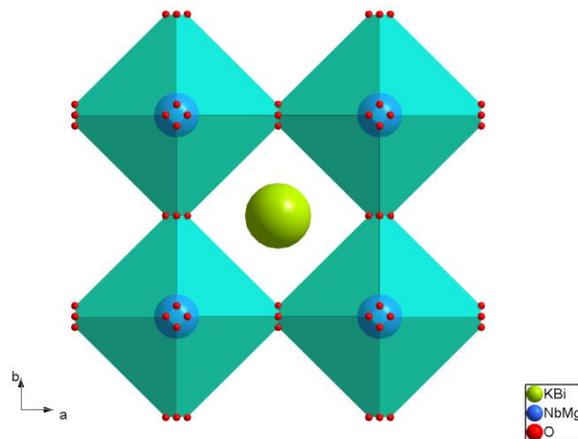


Figure 125 : Représentation de la maille cubique  $Pm\bar{3}m$  avec un éclatement de l'oxygène en site 12h

### V.1.2.2.3. Désordre sur plusieurs sites de la pérovskite $Pm\bar{3}m$

Si la prise en compte du désordre sur les seuls sites cationiques A ou B pris séparément ne permet aucune amélioration de l'affinement, celui utilisé pour l'oxygène conduit à un résultat plus favorable. Comme cela a déjà été décrit dans la littérature [194], [195], [278], [279], le désordre concerne plus généralement deux sites simultanément, un site anionique et un site cationique. Dans cette partie, un désordre combiné entre un ou deux sites cationiques et l'oxygène sera étudié. Le premier sera celui sur le site A, dont la valeur du facteur d'agitation thermique est toujours trop grande dans les affinements précédents, et l'oxygène. Dans un second temps, l'étude concernera le site B et l'oxygène, et portera finalement, dans un troisième temps, sur l'ensemble des sites. Les affinements ont tous été basés sur la structure comportant l'oxygène en site 12h.

- Désordre sur le pseudo-ion potassium/bismuth et l'oxygène

Les sites utilisés pour le désordre du pseudo-ion potassium/bismuth sont les mêmes que dans le paragraphe précédent. (Tableau 37, p133) Les seules coordonnées qui ont permis une convergence pour le pseudo-ion sodium/bismuth sont celles du site 48n. Toutefois, le GoF n'a pas été amélioré par rapport à celui obtenu dans le cas d'un désordre sur le site de l'oxygène seul. De plus, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes sont négatifs ce qui n'a pas de signification physique. Finalement, l'utilisation d'un désordre simultané sur les sites A et O de la pérovskite n'est pas la solution pour la structure de KBMN.

- Désordre sur le couple magnésium/niobium et l'oxygène

Le désordre sur le couple magnésium/niobium a été réalisé en déplaçant ces cations du site B vers les sites de coordonnées libérées données dans les paragraphes précédents. (Tableau 38, p133) Les affinements ainsi effectués ont mené soit à une divergence du résultat, ne permettant pas de déterminer une solution, soit vers une solution dont les facteurs d'agitation thermique isotropes étaient négatifs. Le modèle utilisant un désordre à la fois sur le site B et le site anionique ne peut donc pas être utilisé dans le cas de KBMN.

- Désordre sur tous les sites de la pérovskite

Comme dans les cas précédents, les affinements réalisés en libérant la position de l'ensemble des atomes de la maille ont soit divergé, soit mené à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatifs, ce qui n'est pas possible.

Il apparait donc, à l'issue de ces différents essais d'affinement, que seul un désordre sur l'oxygène et uniquement sur cet anion permet d'améliorer l'affinement de la structure de KBMN dans une maille cubique. Il est donc possible que, malgré l'absence d'éclatements évidents des pics principaux et l'absence de pics de surstructure, KBMN ne cristallise pas dans une maille cubique mais dans une maille déformée. C'est cette possibilité qui sera étudiée dans la suite de cette partie.

#### V.1.2.2.4. Déformation de la maille cubique

Plusieurs déformations de la maille pérovskite simple sont possibles : vers des mailles multiples pour lesquelles le paramètre de maille est un multiple de celui de la pérovskite idéale (par exemple  $a = 2a_p$  ou  $a = \sqrt{2}a_p$ ) ou vers des mailles peu déformées où  $a \approx b \approx c$ . Dans le cas de KBMN, les diffractogramme ne présentent pas de pics caractéristiques d'une maille multiple ce qui semble indiquer une maille simple. La déformation possible est donc plus vraisemblablement liée à une inégalité de l'ensemble des paramètres de maille de la structure obtenue.

- Déviation vers une maille orthorhombique simple Pmmm

Les affinements ont été réalisés en suivant la même logique que pour la déformation quadratique. Il a d'abord été noté que l'utilisation des positions génériques (Tableau 41) des atomes dans la maille orthorhombique n'a pas convergé vers une solution. L'ajout de différents désordres sur les sites A, B ou O de la pérovskite n'ont pas permis d'obtenir une solution plausible. En effet, la plupart des affinements effectués n'ont pas convergé. Les autres ont conduit à des solutions qui n'étaient pas physiquement possibles, avec des facteurs d'agitation thermique isotrope négatifs.

Tableau 41 : Localisation des atomes dans la maille orthorhombique Pmmm

Atomes	K/Bi	Mg/Nb	O1	O2	O3
Site	1h	1a	1b	1e	1c
Coordonnées	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, 0, \frac{1}{2})$

L'utilisation d'une déviation vers une structure orthorhombique n'est donc pas une solution possible pour la structure de KBMN.

- Déviation vers une maille quadratique simple P4/mmm

Les essais d'affinement ont été réalisés avec une faible déviation quadratique, où  $a \approx c$ , à partir des positions données par Long *et al* pour le composé BaTiO<sub>3</sub> [280]. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 42.



Tableau 42 : Localisation des atomes dans la maille quadratique P4/mmm

Atomes	K/Bi	Mg/Nb	O1	O2
Site	1d	1a	2f	1b
Coordonnées	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0,0,0)	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, 0, \frac{1}{2})$

L'affinement converge vers une solution dont le GoF est équivalent au cas de la structure cubique (GoF = 5,79). Les facteurs d'agitation thermique sont du même ordre de grandeur pour le pseudo-ion bismuth potassium, toutefois, ceux des oxygènes semblent un peu élevés. Dans la structure cubique, il n'était pas possible d'utiliser de facteurs anisotropes sur les positions générales, ce qui devient possible dans un groupe d'espace. En utilisant des facteurs anisotropes pour l'ensemble des oxygènes, l'affinement a été amélioré et les paramètres de fiabilité diminués (GoF = 4,63,  $R_p = 3,75\%$ ,  $R_{wp} = 6,10\%$ ). Étendre l'anisotropie à l'ensemble des atomes ne modifie pas le résultat final de l'affinement. Celui-ci est finalement très proche de la maille cubique, excepté l'absence d'éclatement des sites des oxygènes qui est compensé par le passage en agitation anisotrope (Figure 126). La maille est finalement peu déformée :  $a = 4,046(9)\text{Å}$  et  $c = 4,042(8)\text{Å}$ .

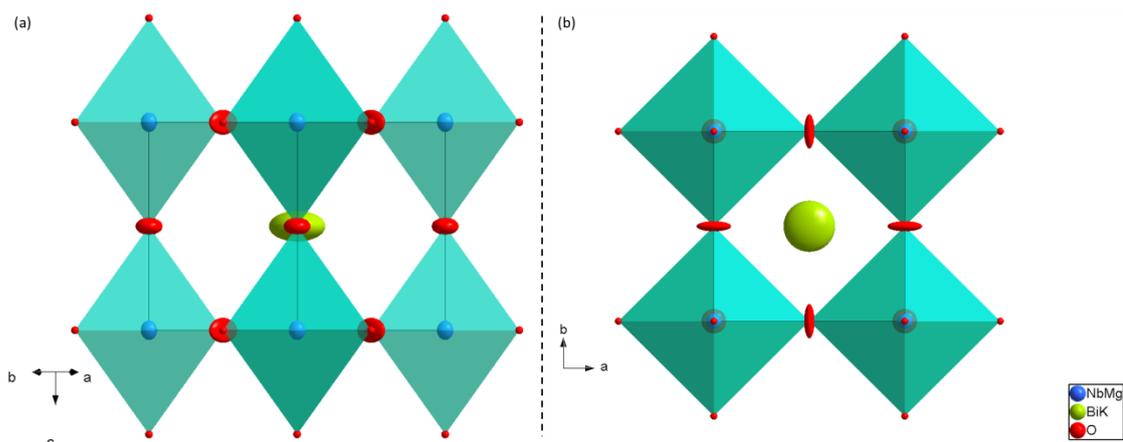


Figure 126 : Représentation de KBMN dans une maille quadratique P4/mmm selon les directions (a) [110] et (b) [001]

La représentation des oxygènes, selon un ellipsoïde, pourrait être le signe d'un tilt d'octaèdre qui ne peut être représenté dans une maille simple. Des affinements ont donc été menés en utilisant les groupes d'espace P4/mbm et I4/mcm qui présentent un tilt d'octaèdres [8].

- Déviation vers une maille quadratique : P4/mbm

Les affinements dans le groupe P4/mbm se sont basés sur la structure de  $\text{NaTaO}_3$  présentée par Darlington *et al* [281]. Les paramètres de maille utilisés sont de la forme  $a = \sqrt{2}a_p$  et  $c = a_p$ , le nombre de raies de surstructure est donc limité, ce qui est en accord avec les diffractogrammes réalisés. Le premier affinement conduit à des valeurs de GoF,  $R_p$  et  $R_{wp}$  équivalentes à celles rencontrées avec P4/mmm.

En passant à des agitations anisotropes sur les oxygènes, la même amélioration de l'affinement est observée ( $GoF = 4,64$ ,  $R_p = 3,75\%$ ,  $R_{wp} = 6,12\%$ ). Le passage à des facteurs anisotropes sur les cations n'améliore que très peu le résultat de l'affinement ( $GoF = 4,59$ ,  $R_p = 3,68\%$ ,  $R_{wp} = 6,05\%$ ). La structure obtenue est donnée en Figure 127. Il est alors possible de visualiser une faible rotation des octaèdres selon l'axe c.

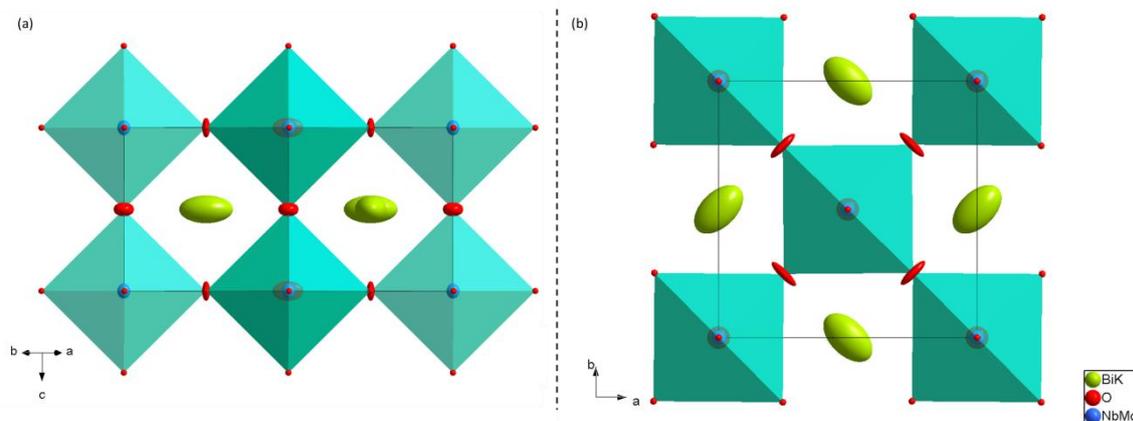


Figure 127 : Représentation de KBMN dans la maille P4/mbm selon les directions (a) [110] et (b) [001]

Le doublement du paramètre c, comme cela a été fait pour le composé  $KMnF_3$  [255], ne permet pas de mener à bien l'ensemble de l'affinement. Les paramètres d'agitation isotrope du niobium sont alors négatifs. De plus, ce doublement entraîne la présence de raies de surstructure qui ne sont pas visibles sur le diffractogramme. Il y a alors des problèmes d'intensités aux angles où ces pics devraient être observés.

La maille présentant un paramètre c simple est donc plus appropriée pour la structure et les paramètres finaux sont  $a = 5,723(5) \text{ \AA}$  et  $c = 4,042(4) \text{ \AA}$ .

- Déviation vers une maille quadratique : I4/mcm

Les pérovskites cristallisant dans le groupe d'espace I4/mcm n'ont pas été rapportées avec un paramètre  $c \approx a_p$ . L'essai en pattern matching réalisé avec ce paramètre conduit à une solution qui n'est pas valable, certains pics n'étant pas indexés. Il est donc nécessaire de passer à un paramètre  $c = 2a_p$ , qui mène à un meilleur affinement. Le positionnement des atomes s'est alors basé sur le composé  $SrZrO_3$  présenté par Celik *et al* [256].

Les paramètres finaux de l'affinement sont proches de ceux observés dans le cas de la maille P4/mbm ( $GoF = 4,62$ ,  $R_p = 3,70\%$ ,  $R_{wp} = 6,09\%$ ). Toutefois, le doublement de paramètre ne semble pas apporter de modification. Il n'y a ainsi pas de décalage des cations d'une couche à l'autre. (Figure 128)

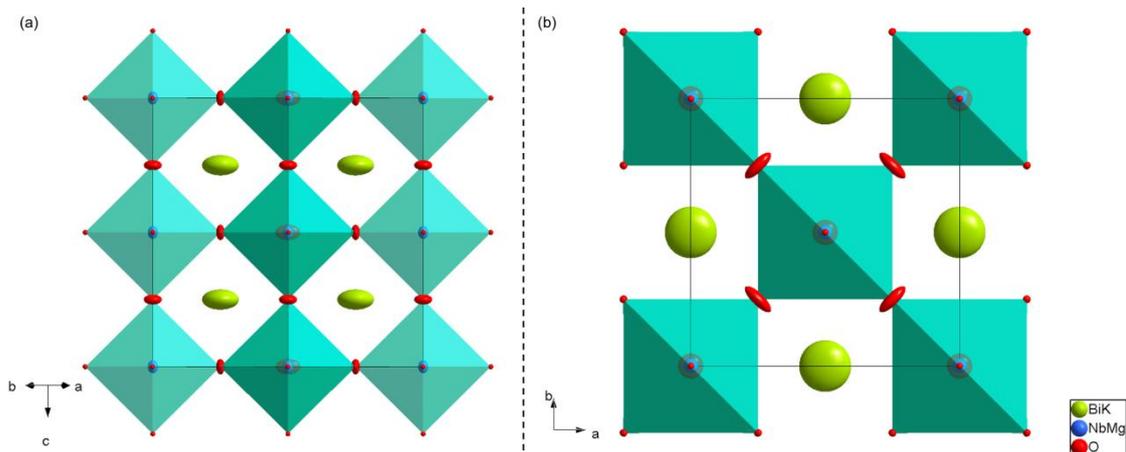


Figure 128 : Représentation de la maille de KBMN dans le groupe d'espace I4/mcm (a) suivant la direction [110] et (b) suivant l'axe c

Si l'affinement est correct, le résultat obtenu dans le cas du groupe d'espace P4/mbm paraît plus cohérent.

L'étude a été menée sur les structures pérovskites permettant la présence de 2 tilts d'octaèdres, mais dans ces cas, il n'y a pas eu de convergence des affinements. De plus, pour les structures types obligeant un doublement de paramètre ( $a \approx b \approx c \approx 2a_p$ ) les pics de surstructure ne sont pas visibles sur les diffractogrammes.

### V.1.2.3. Conclusions structurales

- Le composé NBMN

La structure du composé  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  n'a pas pu être déterminée pendant cette étude. Il apparaît toutefois que celle-ci doit être peu déformée. En effet, aucun éclatement de pics n'a pu être mis en évidence. Par ailleurs, les groupes d'espace nécessitant la présence de raies de surstructure conduisent à des affinements dont les facteurs de qualité sont plus élevés que ceux obtenus dans le cas d'une structure peu ou pas déformée ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $\text{P4}/\text{mbm}$  et  $\text{I4}/\text{mcm}$ ).

Cette difficulté à déterminer la structure est liée à la présence de phases secondaires, en quantité non négligeable, n'ayant pas pu être identifiées. L'élimination ou l'identification de ces phases parasites sera donc nécessaire à la détermination de la structure exacte du composé. Des études ultérieures pourraient ainsi permettre d'améliorer encore la méthode de synthèse, par le biais de nouveaux précurseurs ou de nouvelles voies, notamment chimique, tel que le sol-gel ou le solvothermal par exemple.

- Le composé KBMN

Il paraît difficile de trancher avec certitude quant au groupe d'espace de KBMN. En effet, les résultats obtenus dans le cas des structures cubique et quadratique sont sensiblement les mêmes. Les trois structures suivantes semblent ainsi envisageables pour représenter la maille du composé KBMN.

Dans le cas d'une structure cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , un désordre statistique sur le site des oxygènes est nécessaire afin de prendre en compte leur déplacement (Oxygènes en site 12h, Figure 125). Le paramètre de maille de la structure cubique est de

4,045(5) Å. Le récapitulatif des positions et agitations des atomes est présenté en annexe (Annexe 5.1). Ce modèle ne permet toutefois pas d'utiliser de facteurs anisotropes, notamment sur le bismuth pour lequel une forte agitation thermique est souvent observée.

Dans le cas des structures quadratiques, qui conduisent aux résultats les plus concluants après la structure cubique, deux différents types de structure sont observés : (i) une structure quadratique simple, de groupe d'espace  $P4/mmm$ , pour laquelle  $a \approx c \approx a_p$  et (ii) une structure de groupe d'espace  $P4/mbm$ , avec une modification du paramètre  $a \approx \sqrt{2}a_p$ .

La première solution conduit à une structure du même type que  $Pm\bar{3}m$ , sans tilt d'octaèdres, mais avec une représentation des oxygènes sous forme d'ellipsoïdes rendant compte d'un déplacement possible de ces anions. (Figure 126) Le récapitulatif de l'affinement, notamment des positions atomiques et des agitations thermiques, est présenté en annexe (Annexe 5.2).

Le passage au groupe  $P4/mbm$ , conduisant à un élargissement de la maille, ne modifie pas les résultats obtenus sur les atomes d'oxygènes, ni ceux du niobium et du magnésium. Toutefois, le bismuth est cette fois orienté de manière différente dans la maille, en fonction des faibles tilts d'octaèdres présents. (Figure 127) Les positions des atomes à la fin de l'affinement sont présentées en annexe (Annexe 5.3).

L'environnement des pseudo-ions ( $Mg^{2+}/Nb^{5+}$ ) et ( $K^+/Bi^{3+}$ ), correspondant respectivement aux sites B et A de la pérovskite, obtenu pour les trois groupes d'espaces finaux est présenté dans les figures 130 à 132. L'observation de ces polyèdres montre que ces représentations sont équivalentes et permettent de décrire le désordre atomique au sein de la structure, et principalement celui des oxygènes.

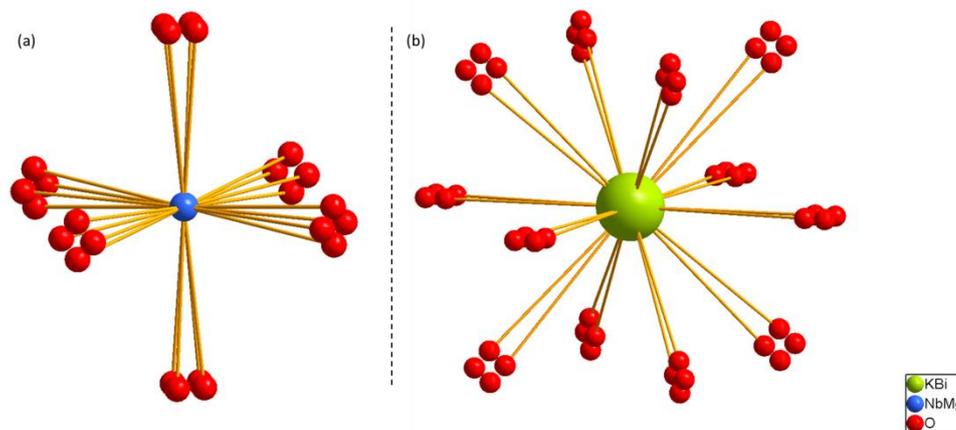


Figure 129 : Représentation (a) de l'octaèdre  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$  et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$

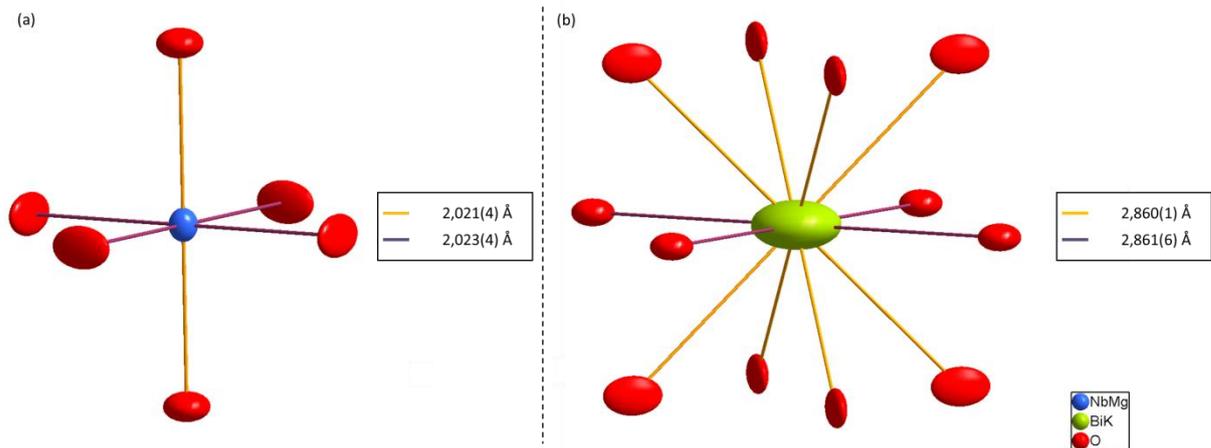


Figure 130 : Représentation (a) de l'octaèdre  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$  et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace  $P4/mmm$

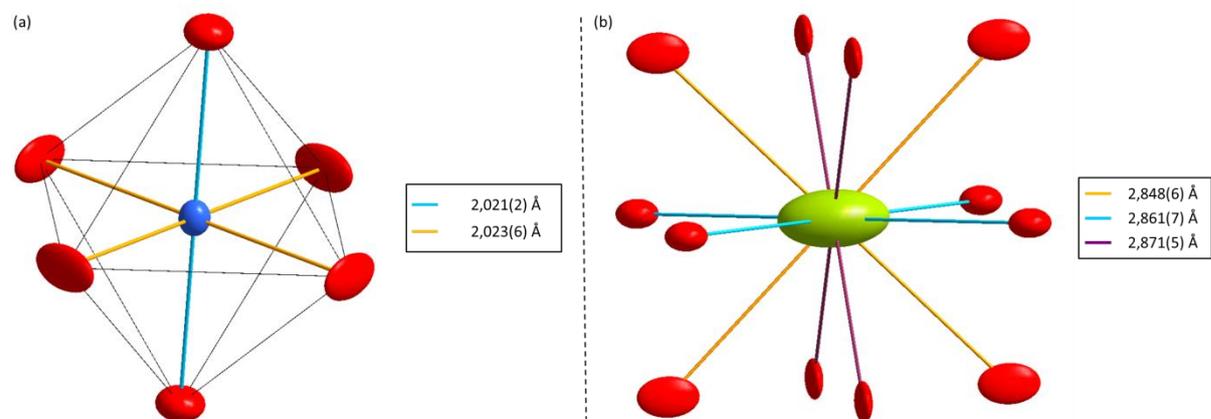


Figure 131 : Représentation (a) de l'octaèdre  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$  et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace  $P4/mbm$

En ce qui concerne les octaèdres  $BO_6$ , les ellipsoïdes aplatis, représentant les oxygènes, obtenus pour  $P4/mmm$  et  $P4/mbm$  sont équivalents à l'utilisation de la position  $12h$  dans la maille  $Pm\bar{3}m$  (Éclatement du site  $3c$  sur 4 positions, avec un taux d'occupation de 0,25, Figure 87 p98). Les distances B-O sont sensiblement les mêmes : 2,03 Å pour  $Pm\bar{3}m$  contre 2,02 Å pour  $P4/mmm$  et  $P4/mbm$ . Les paramètres de déplacement du pseudo-ion  $(Mg^{2+}/Nb^{5+})$  présentent des valeurs similaires pour les trois groupes d'espace retenus :

- $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0,011$  pour  $Pm\bar{3}m$ ,
- $U_{11} = U_{22} = 0,011$  et  $U_{33} = 0,014$  pour  $P4/mmm$ ,
- $U_{11} = U_{22} = 0,011$  et  $U_{33} = 0,015$  pour  $P4/mbm$ .

Les ellipsoïdes obtenus en symétrie quadratique sont donc sensiblement identiques à la sphère d'agitation obtenue en symétrie cubique.

Concernant le site A de la pérovskite, les polyèdres obtenus sont, là encore, peu différents. En symétrie cubique, le cuboctaèdre est régulier et la distance moyenne A-O est de 2,8645 Å. Pour le groupe d'espace  $P4/mmm$ , le polyèdre est légèrement déformé : il y a ainsi 4 distances A-O = 2,861 Å dans le plan perpendiculaire à l'axe c et 8 distances A-O = 2,860 Å. Pour le groupe d'espace  $P4/mbm$ , trois distances différentes ont été obtenues (2,848 Å, 2,861 Å et 2,871 Å) ce qui donne une distance moyenne de 2,86 Å. Le

polyèdre obtenu autour du pseudo-ion ( $K^+/Bi^{3+}$ ) est donc sensiblement le même pour les trois groupes d'espace. Les ellipsoïdes de déplacement du pseudo-ion sont cependant différents : sphérique pour  $Pm\bar{3}m$ , il devient un ellipsoïde circulaire en  $P4/mmm$  et un ellipsoïde allongé en  $P4/mbm$ .

Comme dans le cas de PMN, ces trois solutions semblent équivalentes et permettent de traduire le désordre lié à l'occupation d'un même site par deux cations. Ainsi, ces solutions correspondent aux représentations d'une structure moyenne à l'échelle macroscopique. L'ordre local peut alors être différent en raison de la présence probable de régions chimiquement ordonnées (COR) et/ou de nano régions polaires (PNR). Une étude de l'ordre à l'échelle locale pourra donc être nécessaire pour compléter cette étude de la structure globale, comme pour PMN.

### V.1.3. Mesures des propriétés diélectriques

Les propriétés de  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  sur lequel sont basées les compositions NBMN et KBMN ont été décrites dans les chapitres précédents (II.2.1.1.3). Le composé PMN est ainsi considéré comme un matériau relaxeur très intéressant et ses propriétés ont été intensivement étudiées dans la littérature. La substitution du plomb dans PMN avait pour objectif de former un matériau relaxeur. Dans cette partie, après avoir étudié le frittage des compositions synthétisées, leurs propriétés seront mesurées.

#### V.1.3.1. Frittage des compositions $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

##### V.1.3.1.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBMN)

Avant de fritter le composé NBMN, des études par ATD/Tg (Figure 132) et dilatométrie (Figure 133) ont été effectuées entre 30°C et 1100°C, avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>.

L'analyse Tg montre qu'il y a peu de variation de masse au cours du traitement thermique (< 0,5%). Cela signifie que la composition initiale de la poudre n'est que peu modifiée par le traitement thermique. Au niveau de l'ATD, un large pic endothermique est visible à une température d'environ 980°C. Celui-ci correspond à une transformation irréversible, puisqu'aucun pic équivalent n'est visible lors de la descente en température.

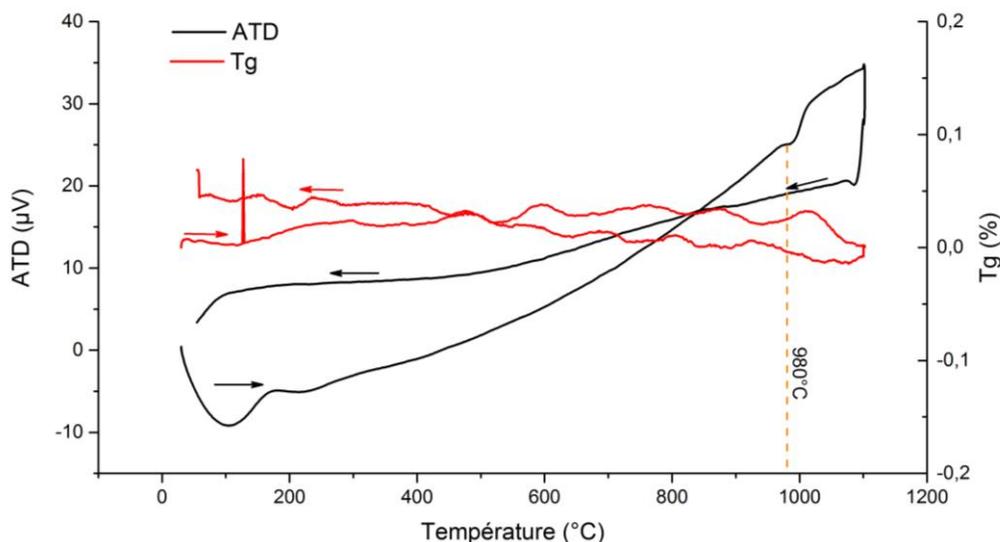


Figure 132 : Analyse ATD/Tg réalisée sur l'échantillon de composition  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

L'analyse dilatométrique effectuée sur une pastille de la même composition présente un premier retrait (environ 1%) entre 700°C et 800°C. La vitesse de retrait diminue entre 800 et environ 1000°C (3%) avant de s'accroître brutalement jusqu'à la température finale. Le retrait total observé est de 7% et ne semble pas se stabiliser. L'augmentation de la pente de retrait observée semble correspondre au phénomène endothermique présent sur la courbe ATD.

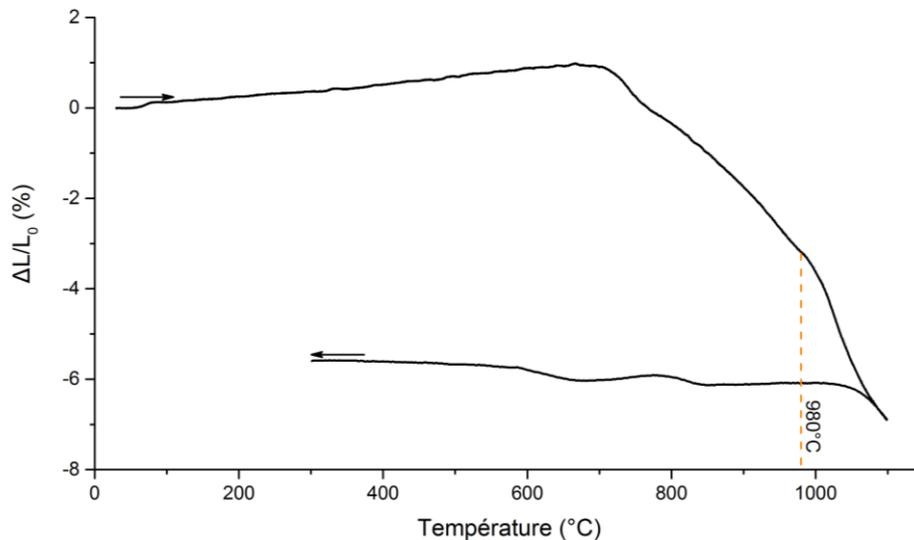


Figure 133 : Etude dilatométrique réalisée sur une pastille de composition  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

La descente en température présente dans un premier temps une dilatation de la pastille. Par la suite, deux « accidents » sont observés et pourraient correspondre à des modifications structurales. Une étude par diffraction des rayons-X de la pastille ayant subi ce cycle thermique a donc été réalisée. (Figure 134) Il est clairement visible sur les diffractogrammes réalisés que la proportion de pérovskite a chuté après le cycle thermique utilisé pour l'étude dilatométrique. (D'environ 91% à 52% en se basant sur la raie principale de la pérovskite et la raie de plus forte intensité de phase secondaire) De plus, une seule phase secondaires reste présente et a été identifiée comme isotype de  $\text{Mg}_{0,70}\text{Nb}_{1,57}\text{Bi}_{1,667}\text{O}_7$  (JCPDS #14-9188). Cette phase, possédant une structure pyrochlore, a été décrite par Binh Nguyen *et al*[282] et présente un faible facteur de perte diélectrique à température ambiante, caractéristique des pyrochlores à base de bismuth.

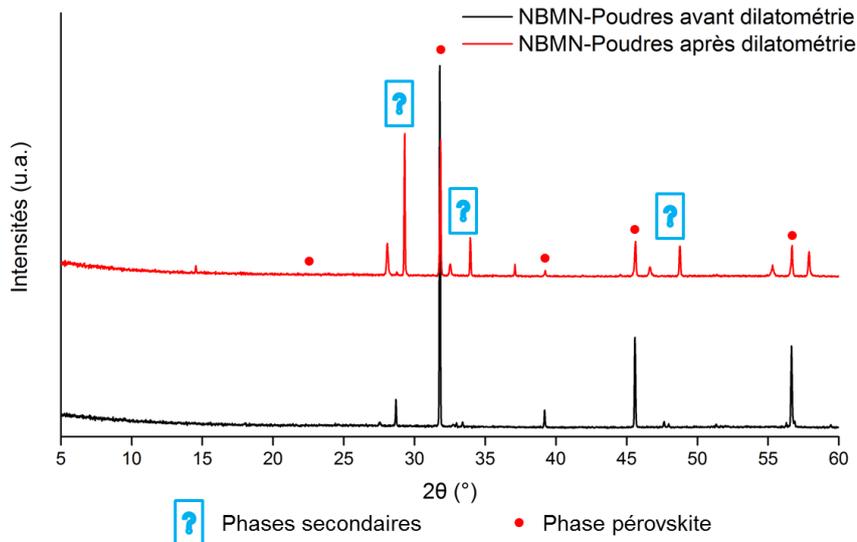


Figure 134 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres du composé NBMN avant et après l'analyse dilatométrique

Le phénomène observé à 980°C lors de l'analyse ATD pourrait donc correspondre à une décomposition de la phase pérovskite vers la phase pyrochlore. Le frittage de NBMN ne devra donc pas se faire à des températures supérieures à cette valeur (980°C) afin d'éviter la décomposition de la phase pérovskite recherchée.

Deux températures de frittage ont été utilisées :

- 800°C, qui correspond à la fin du premier retrait observé lors de l'analyse dilatométrique,
- 950°C qui se situe juste avant le pic endothermique observé en ATD. (Figure 132 et Figure 133).

Dans un premier temps, un mélange liant/plastifiant (polyéthylène glycol et alcool polyvinylique) a été ajouté aux poudres de NBMN afin d'améliorer la tenue mécanique de la pastille en cru. Celle-ci a été réalisée par pressage uniaxial, sous une pression de 250 MPa, pour former des disques de 10mm de diamètre pour 2mm d'épaisseur. Le cycle thermique utilisé est présenté en Figure 135.

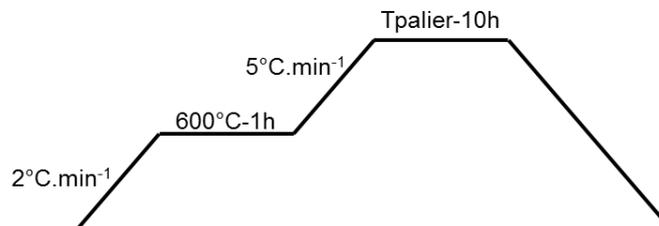


Figure 135 : Cycle thermique utilisé pour le frittage de NBMN

Le premier palier de 1h à 600°C permet d'éliminer le liant utilisé lors de la mise en forme. Les dimensions finales des pastilles ont été mesurées afin de déterminer son taux de densification géométrique. Si la température de 800°C conduit à une faible densification (~80%) l'augmentation de la température pour atteindre 950°C conduit à un taux proche de 90%. Un recuit selon le même cycle thermique permet d'augmenter la densification du matériau pour atteindre environ 95%. Les valeurs obtenues par poussée d'Archimède

sont similaires à celles-ci. La pastille a ensuite été observée au microscope électronique à balayage afin d'avoir une idée de la répartition de la porosité. (Figure 136)

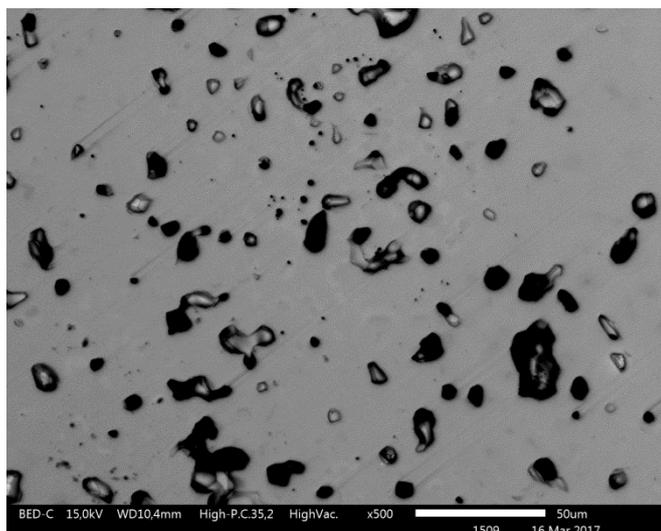


Figure 136 : Observation en rétrodiffusé de la pastille de NBMN au MEB

Malgré un taux de densification assez élevé, il semble rester de la porosité résiduelle. Contrairement aux observations faites dans le chapitre précédent, les zones de compositions différentes sont plus difficiles à observer, même si elles existent. En augmentant le grossissement, il est plus facile de les distinguer (Figure 137). Une analyse des différents éléments chimiques présents a alors été effectuée par EDS afin de déterminer les différentes phases présentes. Il ne semble pas y avoir de zones de compositions différentes dans le matériau. Comme cela a été suggéré dans la partie sur les synthèses, il est ainsi possible que la calcination conduise à la formation d'une phase pyrochlore, dont la composition, bien qu'inconnue dans la littérature, soit équivalente à celle de la pérovskite.

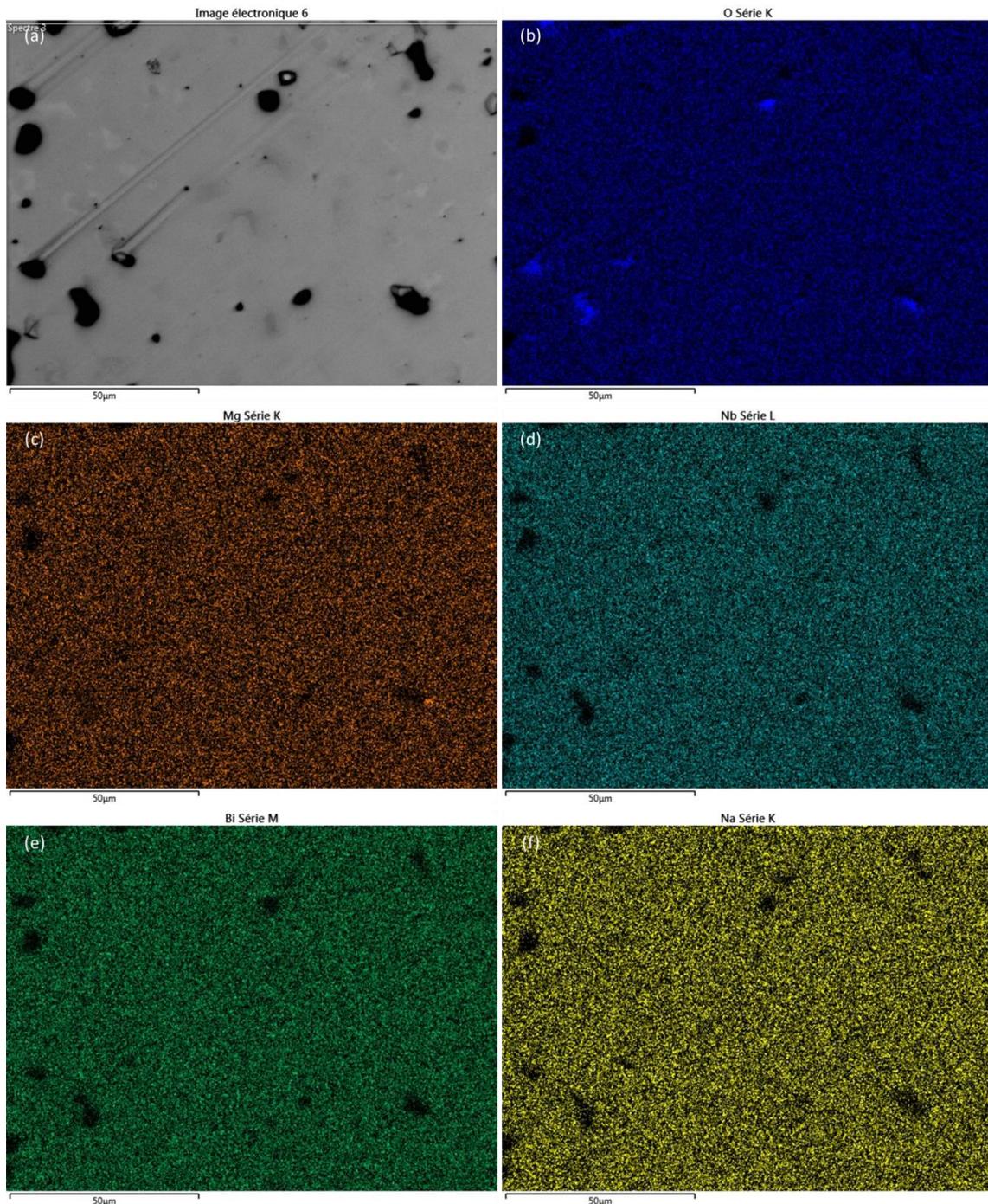


Figure 137 : (a) Observation au MEB de NBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du Na

Une fois les pastilles densifiées, des électrodes en platine ont été déposées puis frittées selon le cycle thermique présenté dans le chapitre précédent (IV.1.3.3.1). Cependant, comme cela a été observé pour les matériaux KBZ et NBZ, le platine a réagi avec la pastille pour former une pyrochlore  $Pt_2Bi_2O_7$  qui nuit à la conductivité de l'électrode lors des mesures électriques. Comme cela a aussi été vu précédemment, l'argent, n'a pas pu être utilisé à cause de l'augmentation de la température qui fait réagir un composant présent dans la laque d'argent. Finalement, de la même façon que pour KBZ et NBZ, c'est donc une électrode en or qui a permis de mesurer les propriétés électrique de NBMN.

### V.1.3.1.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBMN)

Avant d'analyser les poudres de KBMN en ATD/Tg et dilatométrie, des tests préliminaires ont été effectués afin de vérifier qu'il n'y avait pas de fusion du composé aux températures visées. Le premier test, à 1100°C, ne montre aucune trace de densification : l'échantillon reste sous forme de poudre. En augmentant de 50°C la température, une fusion totale de l'échantillon a été observée. Le frittage devra donc être mené à une température comprise entre 1100°C et 1150°C. La gamme de température visée est étroite, ce qui nous a pas permis de mener les mesures dilatométriques et ATD/Tg : la possible fusion de l'échantillon au cours de l'expérience pouvant conduire à la pollution de l'enceinte par du bismuth.

Les pastilles de KBMN ont été mises en forme par pressage uniaxial, sous une pression de 250MPa, après avoir préalablement ajouté à la poudre un mélange liant/plastifiant (PEG /PVA). Les dimensions sont les mêmes que précédemment : 10mm de diamètre et une épaisseur comprise entre 1,5mm et 2mm. Le frittage de l'échantillon a été mené à une température de 1125°C, au milieu de l'intervalle établi dans le paragraphe précédent. Le cycle thermique utilisé est représenté en Figure 138. Comme pour NBMN, le premier palier est nécessaire pour éliminer les composés organiques présents dans le liant.

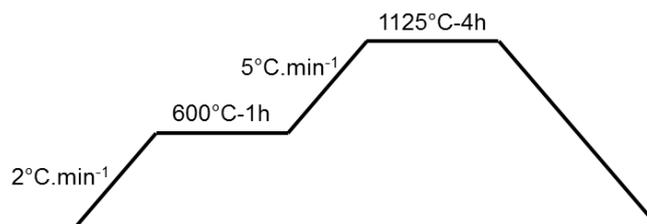


Figure 138 : Cycle thermique de frittage utilisé pour la composition  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Le taux de densification géométrique est faible, environ 80%. Une mesure par la méthode de la poussée d'Archimède a permis de montrer que le taux de densification est en réalité de l'ordre de 98%. Il est possible que ce taux de densification élevé soit lié à une modification des masses volumiques du matériau au cours du frittage. La pastille a donc été observée au microscope électronique à balayage afin d'observer les possibles porosités et leur répartition. (Figure 139)

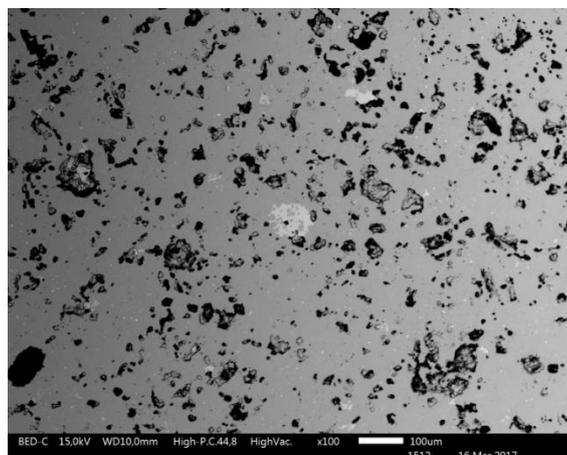


Figure 139 : Observation au MEB, en image rétrodiffusé, d'une pastille de KBMN

La présence de zones de compositions différentes est celle fois plus visible, même à faible grossissement. Il semble aussi y avoir des porosités réparties sur la surface et

ayant des tailles différentes. L'analyse chimique par EDS a été effectuée en prenant la zone de composition différente la plus visible sur la figure précédente. (Figure 140, cercle blanc)

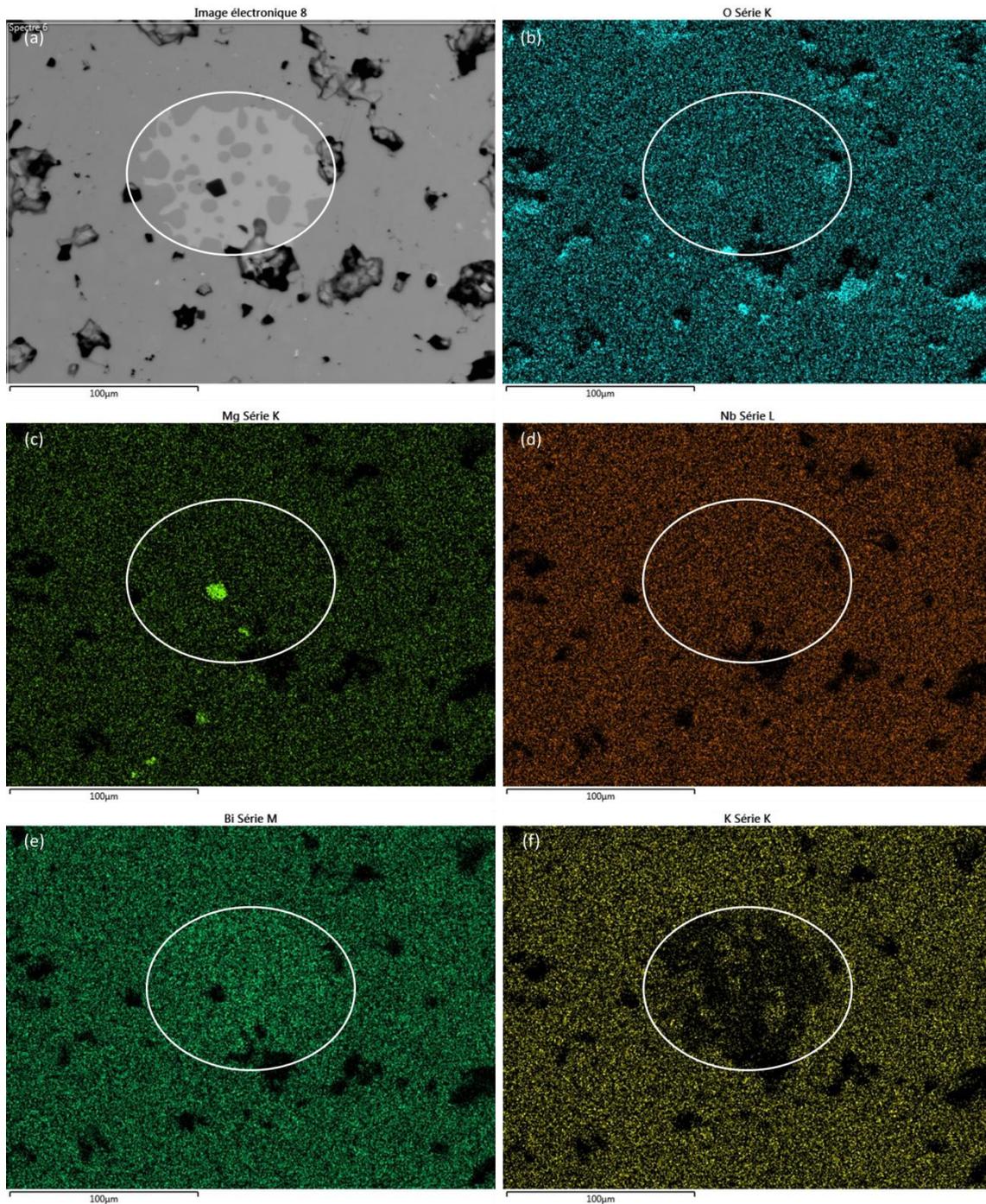


Figure 140 : (a) Observation au MEB de KBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du K

Deux principales zones de compositions sont observées sur ces images. La première comporte tous les éléments étudiés et correspond donc à la phase pérovskite. La seconde contiendrait pas ou peu de potassium, ce qui serait en accord avec une phase pyrochlore dont la composition serait proche de  $Mg_{0,70}Nb_{1,57}Bi_{1,667}O_7$  qui pourrait se former. En plus de ces deux phases, il semble y avoir un troisième composé, riche en magnésium et en niobium. Celui-ci pourrait être un excès de la phase colombite  $MgNb_2O_6$

utilisée comme intermédiaire ou l'une des phases secondaires qui n'a pu être éliminée lors de sa synthèse, notamment  $Mg_4Nb_2O_9$ . Ce composé pourrait d'ailleurs expliquer la forte réponse du magnésium lors de l'analyse. En observant d'autres zones de l'échantillon, il a été possible de repérer d'autres zones similaires, riches en magnésium, contenant du niobium et de l'oxygène mais ni bismuth ni potassium. Ce composé n'est toutefois pas visible sur les diffractogrammes obtenus par DRX (Figure 141) et se trouve seulement en très faible proportion. (Annexe 6)

Une étude par diffraction des rayons-X de la pastille a ensuite été réalisée afin de vérifier qu'il n'y avait pas de décomposition de la phase pérovskite, comme cela a été observé pour NBMN. (Figure 141)

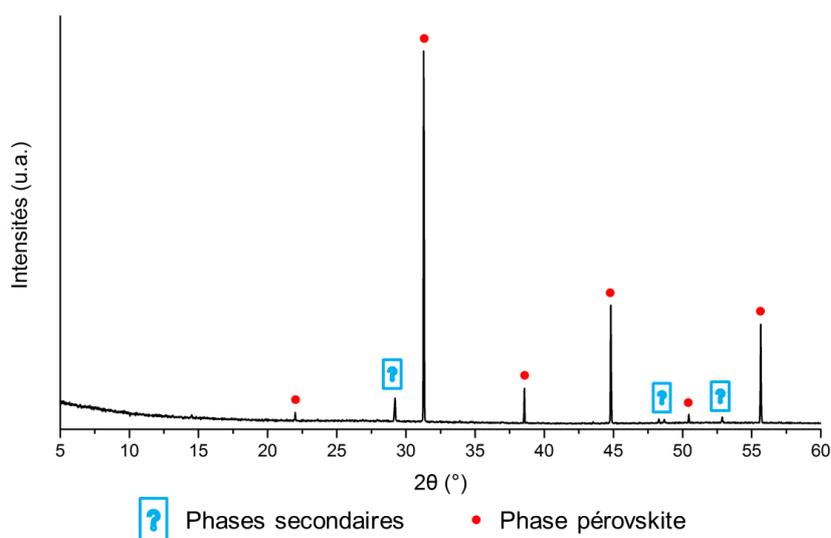


Figure 141 : Diffractogramme de la pastille de KBMN frittée

La phase secondaire présente a évolué, sans pouvoir être identifiée, après frittage, mais la pérovskite reste largement majoritaire. La température élevée du frittage n'est cette fois pas un problème pour la stabilité du composé obtenu. Ce cycle de frittage a donc été utilisé pour préparer les pastilles nécessaires aux mesures électriques sur le composé. Des électrodes en platine ont été utilisées pour les mesures, sans réactivité avec le matériau cette fois-ci.

### V.1.3.2. Diélectricité

#### V.1.3.2.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBMN)

Les valeurs de permittivité de NBMN ont été mesurées sur la gamme de fréquence 100Hz-1MHz. La représentation de la partie réelle,  $\epsilon'$ , en fonction de la température est illustrée en Figure 142, tout comme l'évolution des pertes diélectriques,  $\tan(\delta)$ . Un pic de pertes diélectriques est observé, dont la température maximale  $T_m$  évolue en fonction de la fréquence. Celui-ci est associé à une évolution des valeurs de permittivité en fonction de la fréquence. Ces phénomènes sont caractéristiques des matériaux présentant des propriétés de relaxation. Il peut toutefois être noté que, contrairement à PMN, il n'y a pas de pic de permittivité : celle-ci atteint un maximum et ne diminue pas par la suite, comme cela a déjà été vu pour NBMN (V.1.3.2.1).

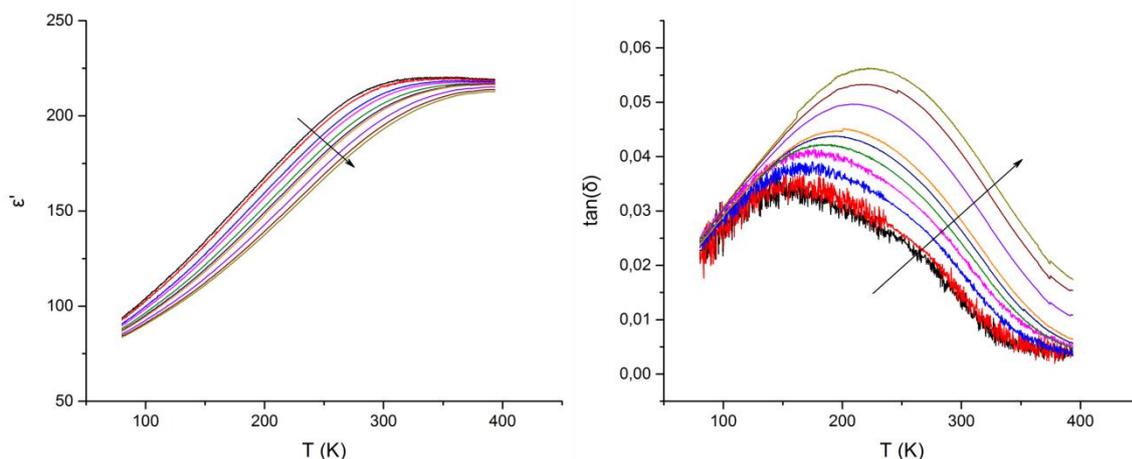


Figure 142 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé NBMN

Une analyse DSC basse température a été réalisée afin d'observer si des phénomènes thermiques étaient visibles sur cette gamme de température, notamment des transitions de phase. (Figure 143)

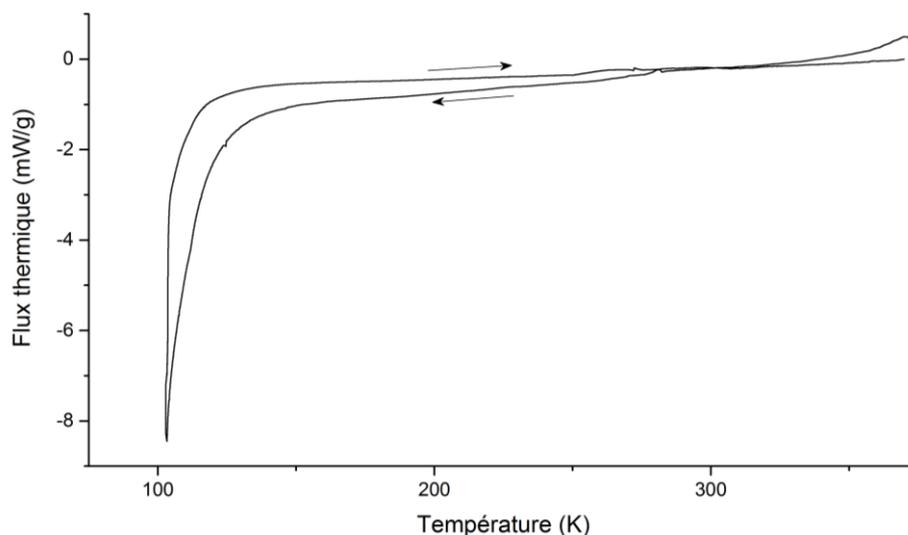


Figure 143 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur la poudre de NBMN

Aucun évènement sur la courbe ne laisse penser à la présence d'une transition de phase. Le seul phénomène observable se situe vers 273K, comme pour KBZ, et peut être attribué à la présence d'eau adsorbée.

Du fait de l'absence de pic de permittivité, la valeur de  $T_m$  a été déterminée à partir du point d'inflexion du pic de  $\tan(\delta)$ , dont la température correspond à  $T_m$ . Il n'a malgré tout pas été possible de déterminer la valeur du paramètre  $\gamma$  caractérisant le degré relaxeur d'un matériau (voir équation 14). En effet, la valeur  $\epsilon'_m$  associée à  $T_m$  n'est pas la valeur maximale de permittivité, et l'équation ne peut plus être utilisée.

L'évolution de la température  $T_m$  en fonction de la fréquence a été simulée à partir de deux différentes équations : Arrhenius et Vogel-Fulcher. (Figure 144)

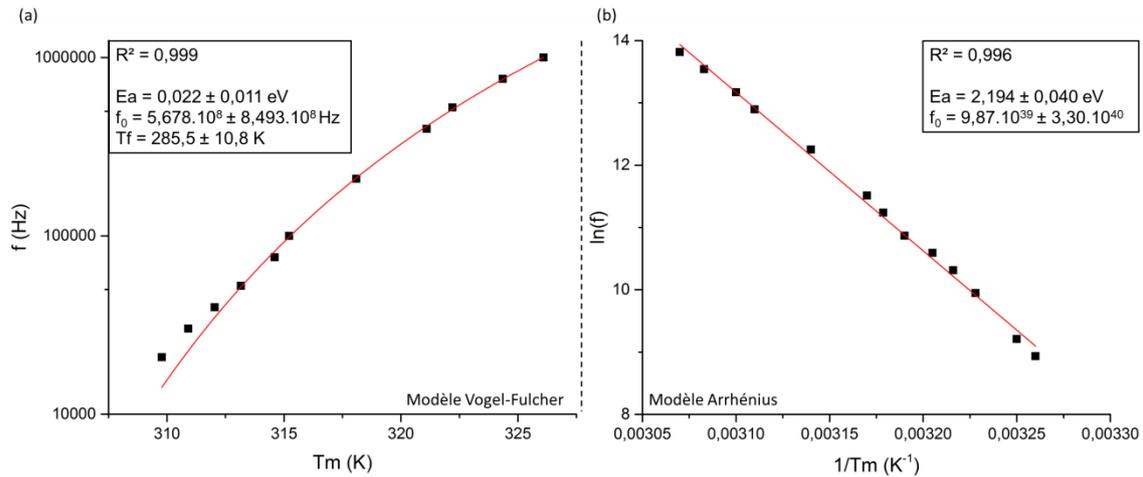


Figure 144 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température  $T_m$  selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé NBMN. L'obtention d'une relation linéaire avec un modèle d'Arrhenius démontre l'existence d'un processus thermiquement activé. Cependant, ce modèle suppose un processus dynamique sur toute la gamme de température, au-dessus du zéro absolu, pour les dipôles associés à la relaxation. Le modèle de Vogel-Fulcher considère un comportement dynamique des dipôles uniquement au-dessus d'une température de gel  $T_f$  (modèle type verres dipolaires). Ce dernier modèle est donc plus approprié aux relaxeurs diélectriques [266].

Les deux modèles conduisent à un affinement dont les  $R^2$  sont proches de 1 ( $R^2 > 0,99$ ). Des différences importantes peuvent cependant être notées. L'énergie d'activation obtenue avec un modèle de type Arrhenius est ainsi 100 fois plus élevée que celle déterminée avec Vogel-Fulcher. Un écart non négligeable est aussi visible pour les valeurs de  $f_0$  :  $9,867.10^{39}$  Hz contre  $5,678.10^8$  Hz. Le modèle d'Arrhenius donne ainsi des valeurs très loin de celles attendues pour un phénomène de relaxation ( $E_a \sim 0,03$  à  $0,3$  eV et  $10^6$  Hz  $< f_0 < 10^{13}$  Hz).

Dans le cas du modèle de Vogel-Fulcher, les valeurs sont plus cohérentes avec ce qui est attendu, même si les écarts types sont élevés. L'énergie d'activation,  $0,022$  eV, est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour PMN ( $0,076$  eV) ou pour les solutions solides PMN-PT ( $0,017$  à  $0,061$  eV) [265]. Il peut toutefois être noté que la température de gel  $T_f$  ne semble pas assez basse, celle-ci étant très proche des valeurs de  $T_m$  pour les basses fréquences. Ce résultat doit tout de même être relativisé au vu de la difficulté à déterminer les valeurs de  $T_m$  et les approximations qui en ont découlées. Ces dernières peuvent être à l'origine des écarts observés.

#### V.1.3.2.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBMN)

La permittivité du matériau KBMN a été déterminée pour l'ensemble des fréquences étudiées, entre 100Hz et 1MHz. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 145 avec les mesures de pertes diélectriques,  $\tan(\delta)$ . Trois anomalies ont été observées :

- La première est visible à environ 145K, quelle que soit la fréquence, et présente une cassure dans l'évolution de la permittivité et de  $\tan(\delta)$ . Celle-ci pourrait être associée à une transition de phase.



- La seconde est la présence d'un pic de  $\tan(\delta)$  dont la position du maximum évolue avec la fréquence. Celui-ci est caractéristique des matériaux présentant une relaxation.
- La dernière est observée uniquement sur l'évolution de la permittivité qui ne diminue pas une fois un maximum atteint (Température supérieure à 300K), contrairement au comportement attendu pour un relaxeur de type PMN. Cela a été observé aussi pour NBMN (V.1.3.2.1).

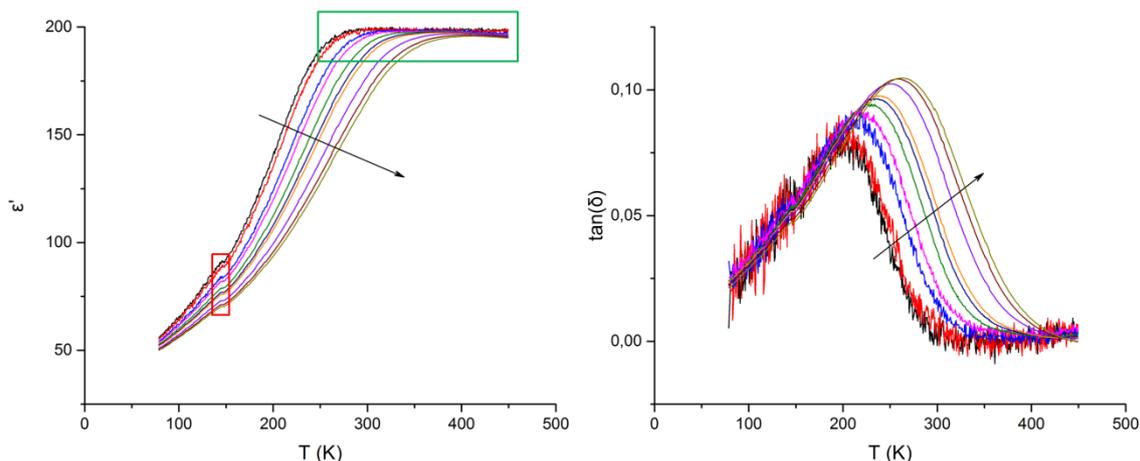


Figure 145 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé KBMN

Une analyse DSC basse température a été réalisée afin de vérifier l'hypothèse d'une transition de phase à 145K. (Figure 146)

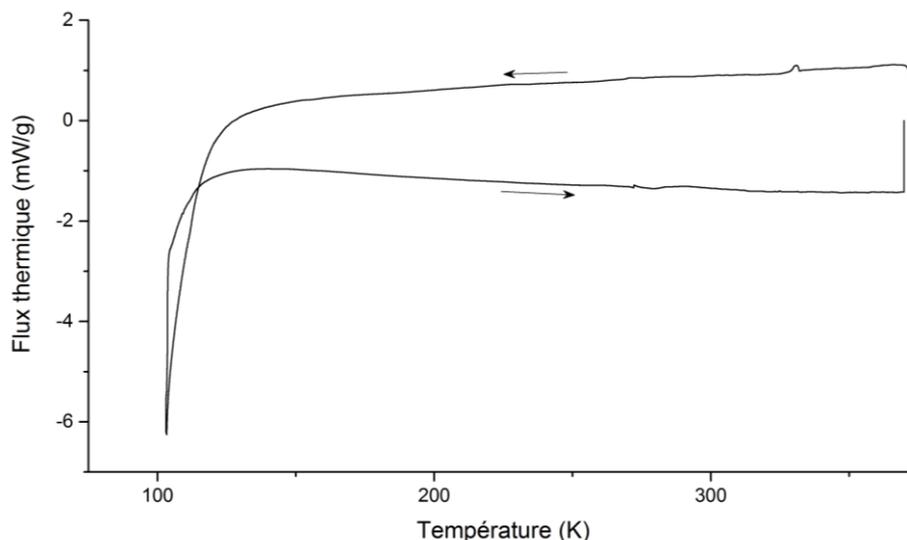


Figure 146 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur la poudre de KBMN

Aucune évidence de transition de phase n'est visible sur le tracé DSC. Seul un petit pic est observé à  $\sim 340\text{K}$  mais celui-ci n'est ni réversible, ni reproductible et n'a donc pas été attribué.

Les valeurs de  $T_m$  ont été déterminées, comme dans le cas de NBMN, à partir du point d'inflexion du pic de  $\tan(\delta)$ . L'énergie d'activation du phénomène a pu être déterminée à partir de l'évolution de la valeur de  $T_m$  en fonction de la fréquence. (Figure 147) Les deux

modèles, Vogel-Fulcher et Arrhenius, ont été utilisés afin de comparer les résultats de la simulation.

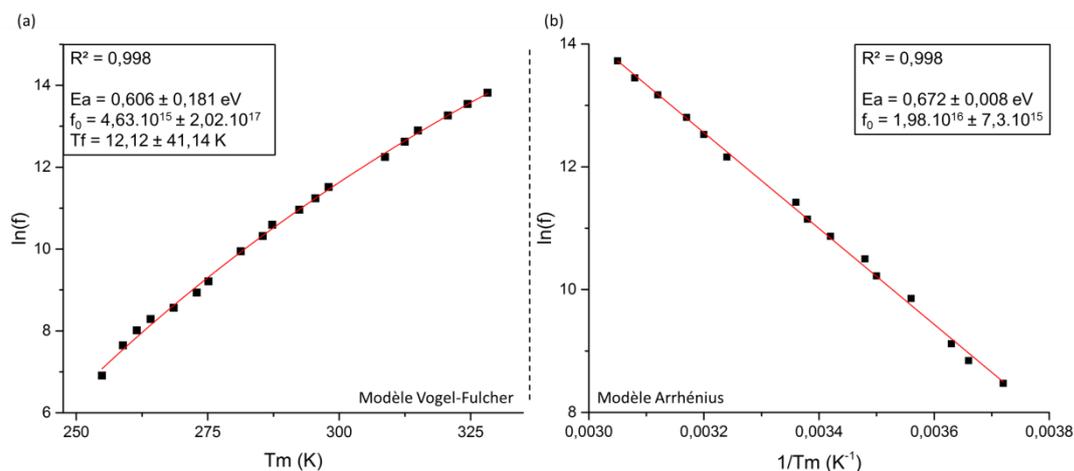


Figure 147 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température  $T_m$  selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé KBMN

Les deux modèles conduisent à des résultats similaires pour les énergies d'activation comme pour la valeur de  $f_0$ . Les écarts types sont toutefois plus importants dans le cas de la simulation par Vogel-Fulcher (Les valeurs de  $f_0$  et  $T_f$  sont plus faibles que les écarts types). Il est ainsi possible que l'évolution de la fréquence en fonction de  $T_m$  soit à la limite de ces deux lois, du fait d'une température  $T_f$  très proche du zéro absolu. Il est ainsi difficile de déterminer lequel de ces modèles est le plus fiable, notamment au vu de l'incertitude sur la détermination de  $T_m$ , mais les incertitudes sur les valeurs d'énergie d'activation et de fréquence obtenues par Arrhenius sont plus faibles.

L'énergie d'activation du phénomène de relaxation serait comprise entre 0,6 et 0,7 eV, ce qui est très élevé par rapport aux valeurs données pour le relaxeurs type PMN et PZN, de l'ordre de 0,03 eV. La même observation avait été faite dans le cas de NBZ, et il est possible que les mêmes phénomènes soient à l'origine de cette énergie d'activation élevée (IV.2.3.3.1). Toutefois, il peut être noté que les valeurs d'énergie pour KBMN sont encore plus élevées et il est possible que les faibles couplages entre les domaines polaires ne soient pas l'unique explication à ces énergies d'activation importantes pour la relaxation.

#### V.1.4. Conclusions

Dans cette partie, la substitution du plomb par un pseudo-ion Alcalin/Bismuth dans PMN a été étudiée en utilisant différents alcalins :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ . Les deux premiers de ces cations ont permis de former deux nouvelles phases à structure pérovskite, de formules respectives  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . L'utilisation du rubidium n'a pas conduit à l'obtention d'une phase pérovskite et il n'a pas été possible d'indexer l'ensemble des pics du fait de la méconnaissance du diagramme quaternaire associé. Pour le césium, une pérovskite en couche, de type Dion-Jacobson, a été obtenue, de formule  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  et déjà décrite dans la littérature. Toutefois, cette phase ne correspond pas au composé souhaité et, comme pour l'utilisation de  $\text{Rb}^+$ , l'étude n'a pas été poursuivie.

Par la suite, les synthèses de NBMN et KBMN ont été étudiées, afin de limiter la présence de phases secondaires. Cela a permis dans les deux cas de minimiser la proportion de phases secondaires observées, d'une part en modifiant les précurseurs utilisés pour le composé NBMN, d'autre part en utilisant un intermédiaire de réaction, la colombite  $MgNb_2O_6$ , dans le cas de KBMN.

Les structures de ces composés ont ainsi pu être analysées. Toutefois, dans le cas de NBMN, la structure n'a pas pu être déterminée. En effet, si les proportions de phases secondaires sont faibles par DRX, ce n'est pas le cas par diffraction des neutrons. Ces phases n'ayant pu être identifiées, il n'a pas été possible de mener à bien l'analyse structurale. Dans le cas de KBMN, il a été possible de déterminer la structure du composé, même s'il reste des incertitudes. En effet, trois groupes d'espace ont mené à des affinements similaires sans qu'il soit possible de trancher avec certitude en faveur de l'une d'entre elles. Ces trois structures désordonnées sont très similaires en termes de résultats structuraux. Comme dans le cas de PMN, elles ne traduisent qu'une structure moyenne globale. Des études ultérieures, notamment d'ordre local, pourront être menées afin de déterminer avec plus de précision la structure du composé KBMN.

Finalement, les propriétés de ces deux composés ont été mesurées par spectroscopie d'impédance sur une gamme de fréquences allant de 100Hz à 1MHz et pour des températures comprises entre 80 K et 450 K. Dans les deux cas, un phénomène de relaxation a pu être observé. Les énergies d'activation correspondantes, déterminées à l'aide des équations d'Arrhenius et de Vogel-Fulcher, sont très élevées comparées à celles obtenues pour les composés PMN et PZN. Cette observation est probablement liée à un alignement difficile des dipôles à longue distance, formant ainsi de faibles couplages entre eux.

## V.2. Les zinconiobates de bismuth et d'alcalins

Les compositions envisagées dans cette partie se sont basées sur le composé  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (noté PZN). Comme il a été vu dans les parties précédentes (II.2.1.2), ce matériau ferroélectrique relaxeur possède de bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Comme dans le premier cas de composé doublement substitué, le lithium n'a pas été retenu, les compositions envisagées sont donc les suivantes :  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (NBZN),  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBZN),  $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (RBZN) et  $(Cs_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (CBZN). Pour chacune d'entre elles, le facteur de Goldschmidt a été calculé (Tableau 43). L'ensemble des compositions présentées semble pouvoir mener à un composé à structure pérovskite, hormis peut-être le césium dont le facteur de Goldschmidt est assez proche de la limite supérieure de stabilité théorique ( $\sim 1,05$ ).

Tableau 43 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt calculés sur les zinconiobates envisagés

Composition	PZN	NBZN	KBZN	RBZN	CBZN
t	0,98	0,95	0,99	1,01	1,03

Le facteur de Goldschmidt n'étant qu'un indice géométrique ne permettant pas d'affirmer ou d'infirmer la formation d'un composé à structure pérovskite, il a été nécessaire de synthétiser ces différentes compositions. Toutefois, seules les compositions à base de

potassium et de sodium ont ici été synthétisées. L'utilisation d'autres alcalins, tels que le rubidium et le césium, pourra être étudiée dans de futures travaux.

## V.2.1. Synthèses des composés $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

### V.2.1.1. Synthèses préliminaires

Les premières synthèses ont été réalisées en se basant sur le même protocole que celui utilisé pour les composés de type magnésioniobates. Les oxydes et carbonates simples ( $K_2CO_3$  (Aldrich, 99+%),  $Na_2CO_3$  (Aldrich, 99,5+%),  $Bi_2O_3$  (Puretech, 99,975%)  $Nb_2O_5$  (Aldrich, 99,5%),  $ZnO$  (Aldrich, 99,9%) ont été utilisés, séchés puis mélangés et broyés dans un mortier en agate avant d'être calcinés à  $800^\circ C$  dans des creusets en alumine. La diffraction des rayons-X a été utilisée afin de déterminer quelles étaient les phases synthétisées.

#### V.2.1.1.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBZN)

Les diffractogrammes mesurés sur les poudres de NBZN sont présentés en Figure 148. Tous les pics de diffraction n'ont pas pu être indexés à partir des fiches JCPDS connues. Seuls les composés  $ZnO$  et  $Na_{0,85}Bi_{0,05}NbO_3$  ont ainsi pu être identifiés. Cette dernière est bien une phase pérovskite, mais il ne semble pas y avoir de pics correspondant à une pérovskite en dehors de ceux-ci. De nombreux pics restent à indexer, mais l'absence de données sur les phases du quaternaire  $Na_2O-Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5$  n'a pas permis de déterminer les phases synthétisées. (Annexe 7.1)

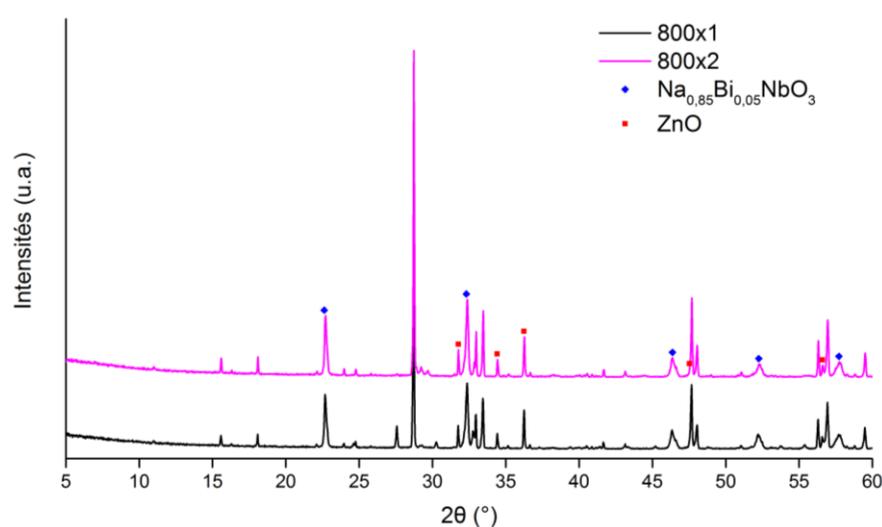


Figure 148 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de composition  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  après plusieurs calcinations successives

La présence de  $ZnO$  résiduel peut s'expliquer par la réfractarité du matériau ( $T_{fus} = 1975^\circ C$ ) qui diminue sa réactivité. La température de calcination a alors été augmentée ( $T = 900^\circ C$ ) mais sans améliorer le résultat final. Comme cela a été vu dans la partie précédente concernant les matériaux  $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , l'utilisation d'un intermédiaire de réaction ou de celle de précurseurs non-oxydes, plus réactifs, pourrait permettre de faciliter la formation d'une phase pérovskite et limiter la proportion de phases secondaires.

#### V.2.1.1.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBZN)

Après calcination, les poudres de KBZN ont été étudiées par diffraction des rayons-X afin d'identifier les phases synthétisées. (Figure 149) Une phase pérovskite a pu être identifiée, mais des phases secondaires sont également présentes en proportions importantes. Comme dans le cas des magnésioniobates, ces dernières n'ont pas toutes pu être identifiées, peu d'informations étant disponibles sur le quaternaire étudié. (Annexe 7.2) L'homogénéisation ainsi que les calcinations successives ont permis d'augmenter la proportion de pérovskite, mais il semble qu'au-delà de 4 recuits il n'y ait plus d'amélioration.

Parmi les phases secondaires, l'oxyde de zinc est présent, comme dans le cas de NBZN, et n'a donc pas été totalement consommé. En plus de cet oxyde, et même si la composition n'est pas connue, il est possible qu'une phase pyrochlore soit synthétisée. En effet, les deux pics présents à 25° et 28° sont, dans ces proportions, souvent caractéristiques des pyrochlores. De plus, celles-ci sont souvent présentes lors de la synthèse de pérovskite, comme cela a déjà été dit dans le premier chapitre de ce manuscrit (I.1.4).

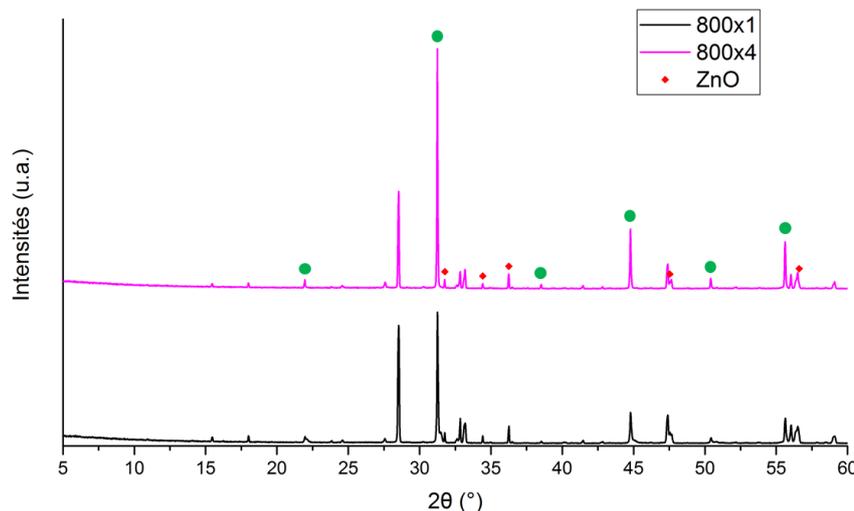


Figure 149 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de composition  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  après plusieurs calcinations successives

Comme dans la partie précédente sur les compositions  $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , il est possible que l'utilisation d'un intermédiaire de réaction permette d'améliorer la pureté de notre matériau. C'est d'ailleurs pour le composé KBMN, et donc l'utilisation du potassium, que cette technique a été la plus intéressante. Dans la suite de cette partie, la synthèse de  $ZnNb_2O_6$  ainsi que son utilisation vont donc être étudiées. L'utilisation de nouveaux précurseurs pourra, elle, faire l'objet d'études ultérieures.

#### V.2.1.2. Synthèses par la voie colombite

Si dans le cas des composés  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , l'utilisation d'un intermédiaire a permis la formation de la phase pérovskite en évitant la formation de phases parasites (V.1.1.2), ce n'est pas le cas pour PZN. En effet, si la phase colombite  $ZnNb_2O_6$  est décrite comme facile à synthétiser le résultat de sa réaction avec l'oxyde de plomb conduit à la formation

de la pyrochlore seule [172]. Malgré cette conclusion, il est intéressant de vérifier ce résultat dans le cas de la substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth.

### V.2.1.2.1. Synthèse de la colombite de formule $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ (ZNO)

L'intermédiaire de réaction  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  a été synthétisé par réaction solide/solide à partir des oxydes de zinc et de niobium. Après le broyage et l'homogénéisation des poudres dans un creuset en agate, les calcinations sont menées en creuset alumine à  $800^\circ\text{C}$ , température qui semble la plus adéquate d'après Ahn *et al* [172]. Le cycle thermique utilisé est présenté en Figure 150.

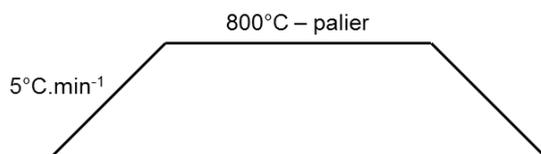


Figure 150 : Cycle thermique utilisé pour la synthèse de ZNO

Plusieurs recuits ont été nécessaires afin d'éliminer au maximum les précurseurs restants après la première calcination. (Figure 151) Ces recuits ont été réalisés avec un palier de 2h dans un premier temps, puis en augmentant à 10h pour la dernière calcination. Après la première calcination, la phase colombite est bien présente, mais il reste de l'oxyde de zinc en excès ainsi qu'une autre phase non identifiée, correspondant peut-être à un intermédiaire dans la réaction de  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ . A la fin des calcinations, il reste seulement ZnO sans doute en excès. En se basant sur l'intensité des raies de plus forte intensité de ces deux composés, il a été calculé que la proportion de colombite était de 98% environ.

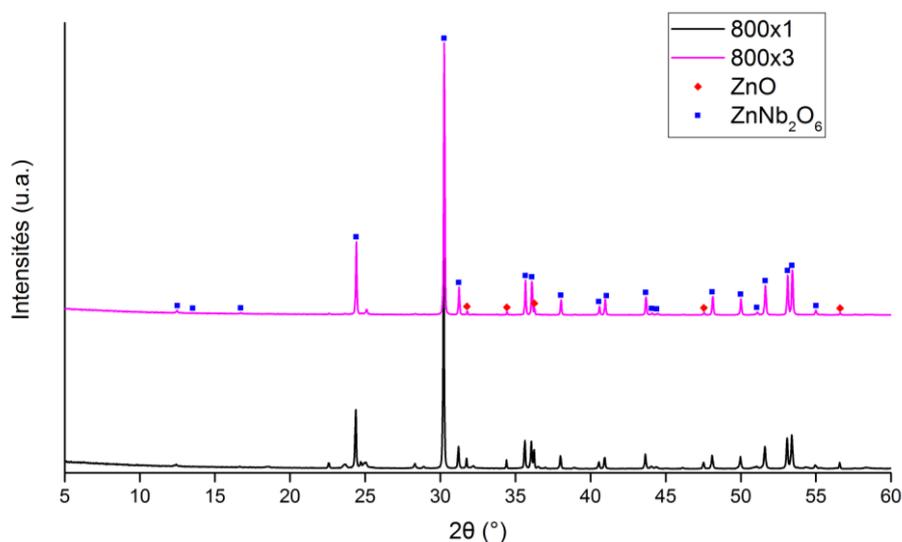


Figure 151 : Diffractogramme de rayons-X des poudres de  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  après plusieurs calcinations successives

Ces poudres ont finalement été utilisées dans la suite de ce paragraphe afin de synthétiser les composés NBZN et KBZN. Cela nous a permis d'observer l'impact de l'utilisation de cet intermédiaire sur la réactivité et la formation de possibles phases pérovskites avec ces compositions.

### V.2.1.2.2. Synthèse des composés $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

#### V.2.1.2.2.1. $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBZN)

Le diffractogramme obtenu sur les poudres synthétisées à partir de la colombite est présenté en Figure 152. Peu de différences sont visibles entre les poudres obtenues avec l'intermédiaire de réaction et celles synthétisées par voie classique.

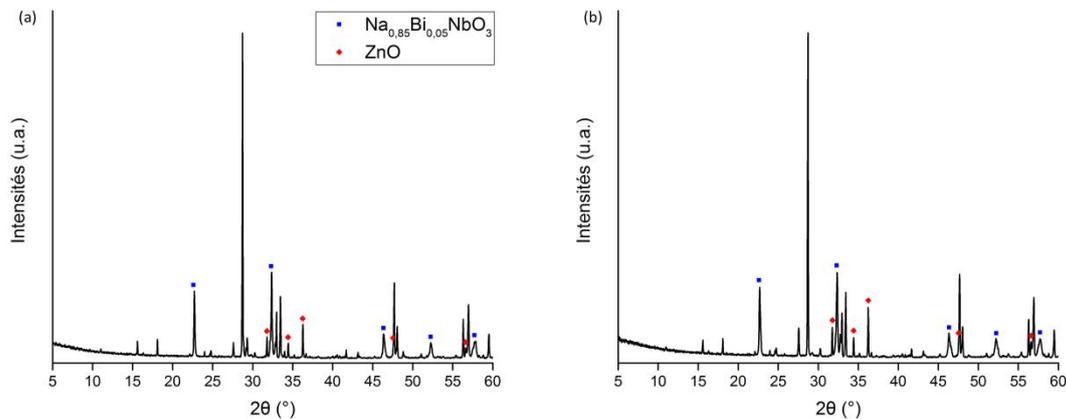


Figure 152 : Diffractogramme de rayons-X de la poudre de  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  synthétisée à partir (a) de la phase colombite  $ZnNb_2O_6$  et (b) des oxydes simples (V.2.1.1.1)

L'utilisation de l'intermédiaire colombite n'a donc pas permis de former la phase pérovskite recherchée. Ce composé hypothétique  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  n'a donc pas pu être synthétisé dans ce manuscrit. Il est possible que cette composition ne puisse pas former de phase à structure pérovskite, moins stable que d'autres phases du quaternaire, ou que d'autres voies de synthèses soient nécessaires afin d'obtenir la phase désirée. Cette dernière possibilité pourra être recherchée dans de futures études.

#### V.2.1.2.2.2. $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KBZN)

La synthèse en voie colombite semble, dans un premier temps, conduire à la formation de phases parasites supplémentaires, notamment au pied du pic de forte intensité à  $\sim 28^\circ$ . Toutefois, le recuit effectué a permis de les éliminer et peu de différences sont visibles entre la voie colombite et la synthèse initiale (Figure 153). L'oxyde de zinc est de nouveau visible à la suite des calcinations. Celui-ci provient nécessairement de la poudre de colombite, mais peut être lié à l'oxyde en excès visible lors de la synthèse de l'intermédiaire ou à une décomposition de la phase  $ZnBn_2O_6$ .

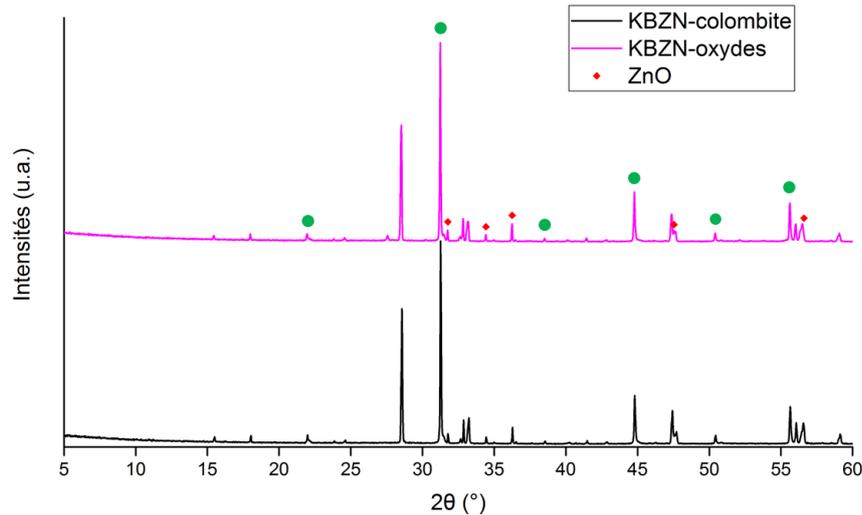


Figure 153 : Diffractogrammes de rayons-X réalisés sur les poudres de KBZN dans le cas de l'utilisation de la colombite et la comparaison avec celles obtenues par voie classique

Finalement, il semble difficile de trancher entre ces deux voies de synthèses tant les résultats sont similaires. Cette étude pourra être poursuivie ultérieurement afin d'améliorer le rendement et les synthèses pour obtenir une pérovskite plus pure afin de l'analyser au niveau structural comme au niveau des propriétés.

La structure du composé KBZN n'a pas été déterminée mais une première valeur du paramètre de la maille a été estimée à 4,049 Å avec le logiciel Jana2006. L'affinement correspondant a été réalisé dans une structure cubique, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , les pics de phases pérovskite ne présentant pas de doublement des raies caractéristique d'une diminution de la symétrie. L'étude structurale de KBZN pourra être poursuivie ultérieurement, en améliorant notamment la pureté de la pérovskite synthétisée.

### V.2.2. Conclusions

La substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin bismuth dans les zinconiobates conduit à différents résultats suivant les alcalins utilisés. En effet, dans le cas du sodium, il n'y a apparemment aucune nouvelle phase pérovskite formée. Un composé à structure pérovskite a toutefois été synthétisé de façon minoritaire,  $Na_{0,85}Bi_{0,05}NbO_3$ , mais ce n'était pas l'objectif de cette étude.

L'utilisation du potassium permet, elle, d'obtenir une phase pérovskite, avec de nombreuses phases secondaires dont il a été possible de diminuer la proportion. Toutefois, celle-ci reste en quantité importante même à la fin des traitements thermiques. Le passage à une voie colombite ne permet pas d'améliorer ce résultat. Des études ultérieures pourront donc être menées afin d'améliorer les conditions de synthèses, notamment par l'utilisation de matières premières plus réactives, dans le cas du ZnO par exemple.

Finalement, le paramètre de maille de la pérovskite  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  a été estimé à 4,049 Å la structure du composé pourra être étudiée ultérieurement sur des poudres contenant moins de phases secondaires.

### V.3. Résumé

Ce chapitre a permis d'étudier la possibilité de substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth dans une pérovskite complexe, en se basant sur les composés PMN et PZN. Cette substitution a été succinctement décrite par Yamada *et al* en 1995 [161] mais uniquement dans des solutions solides, sans présenter les diffractogrammes.

Les synthèses réalisées à partir des cations  $Rb^+$  ou  $Cs^+$  en substitution au plomb dans PMN n'ont pas conduit à de nouveaux composés à structure pérovskite : les phases formées à la suite de la calcination des poudres de composition  $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  n'ont pas pu être identifiées du fait de la méconnaissance du quaternaire, la même remarque peut être faite pour les poudres de  $(Cs_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , sauf qu'une phase de Dion-Jacobson a pu être indexée,  $CsBiNb_2O_7$ . Finalement, l'étude de ces compositions n'a pas été poursuivie, du fait du manque d'informations sur les diagrammes de phases correspondants.

L'utilisation des cations  $Na^+$  et  $K^+$ , en substitution du plomb dans PMN, a permis de former des composés présentant une structure pérovskite, pour les compositions  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (NBMN) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBMN). La structure de ces composés a été étudiée à partir de la diffraction des neutrons, toutefois. Les structures n'ont cependant pas pu être déterminées avec certitude pour les raisons suivantes :

- pour NBMN, les phases secondaires ne nous ont pas permis de mener à bien les affinements.
- pour KBMN, plusieurs groupes d'espace mènent à des résultats similaires, dont les symétries sont proches et correspondent probablement à un désordre structural, comme dans le cas de PMN.

Finalement, les propriétés diélectriques ont pu être analysées par spectroscopie d'impédance, notamment la relaxation qui était attendue pour ce type de composé.

La substitution du plomb dans le composé PZN ne permet pas la formation d'une nouvelle phase pérovskite en utilisant le sodium. Dans le cas du potassium, il a toutefois été possible d'indexer des pics de phases pérovskites mais des phases secondaires, pas toutes identifiées, sont présentes en proportions non négligeables. Il sera nécessaire, par la suite, d'améliorer la synthèse afin d'éliminer les phases secondaires et de déterminer la structure et les propriétés de la phase synthétisée.



## Conclusion

Ces travaux de thèse visaient à rechercher de nouveaux matériaux sans plomb, cristallisant dans une structure pérovskite, en se basant sur des composés au plomb déjà décrits dans la littérature et présentés dans le Chapitre II. Cette étude a été plus précisément orientée vers la substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth, décrite pour la première fois par Smolenskii *et al* au début des années 60. Plusieurs composés avaient ainsi été mis en avant. C'est le cas en particulier des titanates  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ , largement étudiés depuis, et des zirconates  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ , seulement envisagés par Smolenskii et pour lesquels très peu de travaux ont été publiés. Il était donc possible d'envisager d'étendre cette substitution d'une part à d'autres alcalins (Li, Rb, Cs), d'autre part à d'autres composés à structure pérovskite comme PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ) ou PZN ( $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ).

Dans un premier temps, notre étude s'est orientée vers la synthèse de matériaux de composition  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ , avec  $\text{A} = \{\text{Li ou Rb}\}$ , l'utilisation du sodium et du potassium ayant déjà été largement étudiée dans la littérature. Ces deux essais n'ont pas conduit à la synthèse d'un matériau à structure pérovskite :

- Les phases obtenues à partir de la composition  $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  n'ont pas pu être identifiées. Le diagramme de phase ternaire correspondant n'est en effet pas décrit dans la littérature. Seuls les binaires l'ont été, et pas forcément dans leur totalité. Ceci rend l'identification des phases très délicate.
- La composition  $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  n'a pas permis de synthétiser un composé à structure pérovskite. Malgré tout, une phase pyrochlore majoritaire, de type  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , a pu être identifiée. Celle-ci a été stabilisée par l'insertion de lithium au sein de la maille.

L'étude de cette phase pyrochlore a été poursuivie, d'abord dans le ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  afin de déterminer la zone de stabilité de cette phase, puis d'un point de vue structural, pour finir avec les propriétés électriques. La maille cristalline obtenue diffère peu de celle décrite dans la littérature pour  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : l'insertion du lithium dans la maille conduit à une modification du paramètre de maille, ainsi qu'à la présence d'anisotropie sur le site du bismuth, au lieu d'un éclatement du site.

Les propriétés diélectrique de cette pyrochlore ont finalement été mesurées. Un phénomène de relaxation est visible aux environs de  $200^\circ\text{C}$ , comme cela est présenté dans la littérature. Les fortes pertes diélectriques observées semblent toutefois traduire un comportement conducteur et celui-ci a été étudié par spectroscopie d'impédance. Les cercles de Nyquist obtenus nous ont permis de déterminer les énergies d'activation des phénomènes de conduction présent dans nos échantillons.

Par la suite, les compositions à base de zirconium ont été synthétisées, en reprenant cette fois les pseudo-ions déjà décrits dans la littérature. Ceci conduit aux composés  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$  et  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ , encore très peu étudiés à ce jour en particulier au plan structural. Les calcinations n'ont toutefois pas permis d'éliminer l'ensemble des phases secondaires, notamment la zircone utilisée, peu réactive. En dépit de ces phases



secondaires, la structure cristalline de ces composés a été étudiée par diffraction des neutrons.

- La structure du composé NBZ a été identifiée et décrite dans une maille monoclinique, de groupe d'espace  $P2_1/m$ , avec des paramètres de maille  $a = 5,696(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,166(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,790(6) \text{ \AA}$  et  $\beta = 89,97^\circ$ .
- La structure du composé KBZ a également été étudiée. Il cristallise dans un groupe d'espace cubique,  $Pm\bar{3}m$ , de paramètre de maille  $a = 4,157(7) \text{ \AA}$ , présentant un éclatement des oxygènes.

Aucun de ces deux composés ne présente de propriétés ferroélectriques ou piézoélectriques. Les propriétés diélectriques ont été mesurées entre 80K et 450K. NBZ présente ainsi un comportement relaxeur à basse température, ce qui n'est pas le cas de KBZ. Ce second composé possède un comportement électrostrictif, qui nécessitera une étude plus poussée du frittage de cette composition pour pouvoir le caractériser de manière plus détaillée.

Les compositions présentant deux cations sur le site B de la pérovskite ont ensuite été étudiées, d'abord par rapport à PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ) puis à PZN ( $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ), ces deux composés ayant d'intéressantes propriétés de relaxeur. Les compositions retenues sont de la forme  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , avec  $A = \{\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$  ou  $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , avec  $A = \{\text{Na}, \text{K}\}$

Comme cela était attendu, l'utilisation des alcalins Rb et Cs, n'a pas permis de former une nouvelle phase pérovskite. Les phases obtenues avec le rubidium n'ont pas pu être identifiées, du fait de la méconnaissance des diagrammes de phases correspondants. L'utilisation du césium a conduit à un composé connu, une phase de Dion Jacobson,  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ , dérivée des structures pérovskites. C'est avec les alcalins  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  que des composés à structure pérovskite ont pu être synthétisés. Toutefois, comme cela avait été supposé par Yamada *et al*, des phases secondaires sont présentes. Une étude utilisant différentes voies de synthèse (voie colombite, précurseurs différents) a alors été menée. Si cette première étude a permis de diminuer la proportion de phases secondaires présentes, celles-ci n'ont pas pu être totalement éliminées.

Malgré leur présence, l'étude structurale des composés formés a été entreprise en utilisant la diffraction de neutrons :

- La structure du composé NBMN n'a pas pu être déterminée, du fait des nombreuses phases secondaires présentes dans l'échantillon préparé spécifiquement pour la diffraction de neutrons.
- Dans le cas de KBMN, plusieurs structures sensiblement équivalentes ont été mises en avant, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ,  $P4/mmm$  et  $P4/mbm$ . Comme dans le cas de PMN, ces solutions correspondent à des structures moyennes et traduisent le désordre lié à l'occupation des sites A et B par plusieurs cations.

Comme pour les zirconates, les propriétés électriques de NBMN et KBMN ont été mesurées entre 80K et 450K. Ces deux matériaux présentent un comportement relaxeur, comme cela était supposé en se basant sur le matériau PMN.

La dernière étude, menée sur les zinconiobates de type  $(A_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  avec  $A = \{Na, K\}$ , a permis d'obtenir une phase probable à structure pérovskite, en utilisant le pseudo-ion  $(K^+/Bi^{3+})$  :  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ . Ce n'est pas le cas avec le pseudo-ion  $(Na^+/Bi^{3+})$ .

En conclusion, ces travaux de thèse nous ont permis de répondre à l'objectif fixé au début de cette thèse, qui était de synthétiser de nouveaux composés à structure pérovskite et d'en étudier la structure et les propriétés. Cinq nouveaux composés ont ainsi été mis en évidence de manière certaine : d'une part LBT qui présente une structure pyrochlore, d'autre part les composés NBZ, KBZ, NBMN et KBMN à structure pérovskite. Un sixième composé probable, KBZN a également été identifié. Cette étude reste toutefois incomplète pour certaines de ces compositions, en raison de la présence de phases secondaires d'une part et de problèmes de frittage d'autre part.

De futurs travaux pourront donc être envisagés pour compléter ce travail :

- modifier les voies de synthèses afin d'éliminer les phases secondaires (synthèses en voie chimique, synthèses sous pression...),
- étudier le frittage des composés obtenus afin d'éliminer la porosité résiduelle et d'obtenir des pastilles plus denses permettant d'optimiser les mesures de propriétés électriques.

En parallèle à ces travaux, de nouvelles compositions pourront également être envisagées, notamment en utilisant le hafnium ( $Hf^{4+}$ ) ou les pseudo-ions  $(Sc_{1/2}Ta_{1/2})$  et  $(Fe_{1/2}Nb_{1/2})$ , dont les facteurs de tolérance calculés sont dans la zone de stabilité des pérovskites, au moins pour les alcalins  $Na^+$  et  $K^+$ .



## Références bibliographiques

---

- [1] Y. Saito *et al.*, « Lead-free piezoceramics », *Nature*, vol. 432, n° 7013, p. 84- 87, nov. 2004.
- [2] M. D. Maeder, D. Damjanovic, et N. Setter, « Lead Free Piezoelectric Materials », *J. Electroceramics*, vol. 13, n° 1-3, p. 385-392, juill. 2004.
- [3] S. Zhang, R. Xia, et T. R. Shrout, « Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? », *J. Electroceramics*, vol. 19, n° 4, p. 251-257, déc. 2007.
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, et K. Matumoto, « Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures », *J. Electroceramics*, vol. 19, n° 4, p. 259-265, déc. 2007.
- [5] P. K. Panda, « Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 19, p. 5049-5062, oct. 2009.
- [6] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, et D. Damjanovic, « Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 6, p. 1153-1177, juin 2009.
- [7] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, et N. N. Krainik, « NEW FERROELECTRICS OF COMPLEX COMPOSITION. 4. », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 2, n° 11, p. 2651-2654, 1961.
- [8] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press, 2002.
- [9] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [10] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, n° 5, p. 925-946, mai 1969.
- [11] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Revised values of effective ionic radii », *Acta Crystallogr. B*, vol. 26, n° 7, p. 1046-1048, juill. 1970.
- [12] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976.
- [13] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », *Geol. Foereningan Stockh. Foerhandlingar*, vol. 46, n° 6-7, p. 738-743, déc. 1924.
- [14] Y. Inaguma, « High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solution », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 1, p. 231, 2004.
- [15] A. A. Belik *et al.*, « BiScO<sub>3</sub>: Centrosymmetric BiMnO<sub>3</sub>-type Oxide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 3, p. 706-707, janv. 2006.
- [16] A. A. Belik *et al.*, « High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite-like BiAlO<sub>3</sub> and Pyroxene-like BiGaO<sub>3</sub> », *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 1, p. 133-139, janv. 2006.
- [17] J. M. Kiat et T. Roisnel, « Rietveld analysis of strontium titanate in the Müller state », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, n° 19, p. 3471-3475, mai 1996.
- [18] A. M. Glazer, « The classification of tilted octahedra in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, n° 11, p. 3384-3392, nov. 1972.

- [19] C. J. Howard et H. T. Stokes, « Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 54, n° 6, p. 782-789, déc. 1998.
- [20] V. Primo-Martín et M. Jansen, « Synthesis, Structure, and Physical Properties of Cobalt Perovskites: Sr<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Sr<sub>2</sub>CoSbO<sub>6-δ</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 157, n° 1, p. 76-85, févr. 2001.
- [21] A. W. Sleight et R. Ward, « Compounds of heptavalent rhenium with the perovskite structure », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, n° 5, p. 1088-1090, 1961.
- [22] G. Baldinozzi, P. Sciau, M. Pinot, et D. Grebille, « Crystal structure of the antiferroelectric perovskite Pb<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 51, n° 5, p. 668-673, oct. 1995.
- [23] C. A. Triana, D. A. Landínez Téllez, et J. Roa-Rojas, « General study on the crystal, electronic and band structures, the morphological characterization, and the magnetic properties of the Sr<sub>2</sub>DyRuO<sub>6</sub> complex perovskite », *Mater. Charact.*, vol. 99, p. 128-141, janv. 2015.
- [24] K. Ouchetto, F. Archaimbault, A. Pineau, et J. Choisnet, « Chemical and structural characterization of a new barium ceroplatinate: Ba<sub>2</sub>CePtO<sub>6</sub> a double perovskite mixed oxide », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 10, n° 21, p. 1277-1279, 1991.
- [25] K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Preparation and magnetic study of a new iridium (V) perovskite: LaLi<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> », *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, n° 4, p. 461-467, avr. 1980.
- [26] M. Anderson, K. Greenwood, G. Taylor, et K. Poeppelmeier, « B-cation arrangements in double perovskites », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 22, n° 3, p. 197-233, 1993.
- [27] H. Yang, S. Ghose, et D. Hatch, « Ferroelastic phase transition in cryolite, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, a mixed fluoride perovskite: High temperature single crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 19, n° 8, avr. 1993.
- [28] H. Faget *et al.*, « Neutron powder refinements of the three structural forms of Rb<sub>2</sub>KScF<sub>6</sub> », *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 33, n° 9, p. 893-905, 1996.
- [29] Y. Xu, S. Carlson, A. Sjödin, et R. Norrestam, « Phase Transition in Cs<sub>2</sub>KMnF<sub>6</sub>: Crystal Structures of Low- and High-Temperature Modifications », *J. Solid State Chem.*, vol. 150, n° 2, p. 399-403, mars 2000.
- [30] A. W. Sleight, « A study of the incidence of the ordered perovskite structure / », *Thesis Ph --Univ. Conn.* 1963.
- [31] K. Ramesha, V. Thangadurai, D. Sutar, S. V. Subramanyam, G. N. Subbanna, et J. Gopalakrishnan, « ALaMnBO<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba; B = Fe, Ru) double perovskites », *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, n° 4, p. 559-565, mars 2000.
- [32] T. Egami et S. J. L. Billinge, « Preface », in *Pergamon Materials Series*, vol. 7, T. E. and S. J. L. Billinge, Éd. Pergamon, 2003, p. vii-x.
- [33] V. Krayzman et I. Levin, « Determination of B-cation chemical short-range order in perovskites from the total pair-distribution function », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41, n° 2, p. 386-392, avr. 2008.
- [34] E. Aksel, J. S. Forrester, J. C. Nino, K. Page, D. P. Shoemaker, et J. L. Jones, « Local atomic structure deviation from average structure of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>: Combined x-ray and neutron total scattering study », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 10, mars 2013.



- [35] V. A. Shuvaeva *et al.*, « Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric (  $K_x Na_{1-x}$  )  $0.5 Bi_{0.5} TiO_3$  », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 17, mai 2005.
- [36] I. Jeong *et al.*, « Neutron total scattering studies on A-site disorder in lead-free ferroelectric  $Bi_{0.5} (Na_{1-x} K_x)_{0.5} TiO_3$  », *Z. Für Krist.*, vol. 226, n° 2, p. 150-154, févr. 2011.
- [37] D. S. Keeble, E. R. Barney, D. A. Keen, M. G. Tucker, J. Kreisel, et P. A. Thomas, « Bifurcated Polarization Rotation in Bismuth-Based Piezoelectrics », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 2, p. 185-190, janv. 2013.
- [38] M. L. López, M. L. Veiga, et C. Pico, « Cation ordering in distorted perovskites (MLa) (MgTe)O<sub>6</sub>, M = Na, K », *J. Mater. Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 547-550, 1994.
- [39] L. Dupont, L. Chai, et P. K. Davies, « A - and B - SITE order in (NajLa<sup>1/2</sup>)(MgiβTa<sup>2β</sup>) of perovskites », *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 547, p. 93-98, 1999.
- [40] F. Galasso, L. Katz, et R. Ward, « Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, n° 4, p. 820-823, 1959.
- [41] F. Galasso et J. Pyle, « Preparation and study of ordering in A(B'<sup>0.33</sup>Nb<sup>0.67</sup>)O<sub>3</sub> perovskite-type compounds », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 7, p. 1561-1562, 1963.
- [42] F. Galasso, J. R. Barranté, et L. Katz, « Alkaline earth-tantalum-oxygen phases including the crystal structure of an ordered perovskite compound, Ba<sub>3</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, n° 13, p. 2830-2832, 1961.
- [43] M. Thirumal, I. N. Jawahar, K. P. Surendiran, P. Mohanan, et A. K. Ganguli, « Synthesis and microwave dielectric properties of Sr<sub>3</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> phases », *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, n° 1, p. 185-191, janv. 2002.
- [44] J. Chen, H. M. Chan, et M. P. Harmer, « Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 4, p. 593-598, avr. 1989.
- [45] H. Vincent, C. Perrier, P. l'Heritier, et M. Labeyrie, « Crystallographic study, by Rietveld's method, of barium - magnesium - tantalum oxides based ceramics for use as dielectric resonator. X-ray dilatometry at low temperature », *Mater. Res. Bull.*, vol. 28, n° 9, p. 951-958, sept. 1993.
- [46] A. J. Jacobson, B. M. Collins, et B. E. F. Fender, « A powder neutron and X-ray diffraction determination of the structure of Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>ZnO<sub>9</sub>: an investigation of perovskite phases in the system Ba-Ta-Zn-O and the preparation of Ba<sub>2</sub>TaCdO<sub>5.5</sub> and Ba<sub>2</sub>CeInO<sub>5.5</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 32, n° 4, p. 1083-1087, avr. 1976.
- [47] J. . Alonso, E. Mzayek, et I. Rasines, « A new kind of B cations 1 : 3 ordering in cubic perovskites: The oxides Ba(M<sup>0.25</sup>Sb<sup>0.75</sup>)O<sub>3</sub> (M = Li, Na) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, n° 1, p. 69-74, janv. 1987.
- [48] M. Marezio, P. D. Dernier, J. Chenavas, et J. C. Joubert, « High pressure synthesis and crystal structure of NaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 6, n° 1, p. 16-20, janv. 1973.
- [49] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, et M. Marezio, « Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites isotopes de [CaCu<sub>3</sub>](Mn<sup>4</sup>)O<sub>12</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 29, n° 2, p. 291-298, août 1979.

- [50] Y. Ozaki, M. Ghedira, J. Chenavas, J. C. Joubert, et M. Marezio, « High-pressure synthesis and bond lengths of calcium copper germanium oxide [CaCu<sub>3</sub>](Ge<sub>4</sub>)O<sub>12</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 33, n° 11, p. 3615-3617, nov. 1977.
- [51] B. V. Beznosikov et K. S. Aleksandrov, « Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series », *Crystallogr. Rep.*, vol. 45, n° 5, p. 792-798.
- [52] S. N. Ruddlesden et P. Popper, « The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure », *Acta Crystallogr.*, vol. 11, n° 1, p. 54-55, janv. 1958.
- [53] S. Uma et J. Gopalakrishnan, « K<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ca<sub>2-x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Layered Perovskite Series with Variable Interlayer Cation Density, and LaCaNb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Novel Layered Perovskite Oxide with No Interlayer Cations », *J. Solid State Chem.*, vol. 102, n° 2, p. 332-339, févr. 1993.
- [54] M. Dion, M. Ganne, et M. Tournoux, « Nouvelles familles de phases MIMII<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> a feuillets "perovskites" », *Mater. Res. Bull.*, vol. 16, n° 11, p. 1429-1435, nov. 1981.
- [55] A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, et J. W. Johnson, « Ion exchange of the layered perovskite KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> by protons », *J. Common Met.*, vol. 116, n° 1, p. 137-146, févr. 1986.
- [56] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, et J. T. Lewandowski, « Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: Synthesis and intercalation reactions of K[Ca<sub>2</sub>N<sub>n</sub>-3Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] (3 ≤ n ≤ 7) [6] », *Inorg. Chem.*, vol. 24, n° 23, p. 3727-3729, 1985.
- [57] K. Toda, T. Teranishi, M. Takahashi, Z.-G. Ye, et M. Sato, « Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: New reduced Ruddlesden-Popper phase, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> », *Solid State Ion.*, vol. 113-115, p. 501-508, 1998.
- [58] B. Aurivillius, « Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> », *Arkiv für Kemi*, p. 499-512, 1949.
- [59] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, et A. C. Willis, « Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 46, n° 4, p. 474-487, août 1990.
- [60] A. Shrinagar, A. Garg, R. Prasad, et S. Auluck, « Phase stability in ferroelectric bismuth titanate: a first-principles study », *Acta Crystallogr. A*, vol. 64, n° 3, p. 368-375, mai 2008.
- [61] T. Kikuchi, A. Watanabe, et K. Uchida, « A family of mixed-layer type bismuth compounds », *Mater. Res. Bull.*, vol. 12, n° 3, p. 299-304, mars 1977.
- [62] J. Gopalakrishnan, A. Ramanan, C. N. R. Rao, D. A. Jefferson, et D. J. Smith, « A homologous series of recurrent intergrowth structures of the type Bi<sub>4</sub>A<sub>m</sub> + n - 2B<sub>m</sub> + nO<sub>3</sub>(m + n) + 6 formed by oxides of the aurivillius family », *J. Solid State Chem.*, vol. 55, n° 1, p. 101-105, nov. 1984.
- [63] G. N. Subbanna, T. N. G. Row, et C. N. R. Rao, « Structure and dielectric properties of recurrent intergrowth structures formed by the Aurivillius family of bismuth oxides of the formula Bi<sub>2</sub>A<sub>n</sub>-1B<sub>n</sub>O<sub>3n+3</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 86, n° 2, p. 206-211, juin 1990.
- [64] R. L. Withers, J. G. Thompson, et A. D. Rae, « The crystal chemistry underlying ferroelectricity in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 94, n° 2, p. 404-417, oct. 1991.



- [65] S. Tahara, A. Shimada, N. Kumada, et Y. Sugahara, « Characterization of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with n-alkylamines », *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 9, p. 2517-2524, sept. 2007.
- [66] P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J. M. Perez-Mato, et L. Elcoro, « Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds », *J. Solid State Chem.*, vol. 164, n° 2, p. 261-271, mars 2002.
- [67] J. Zhang, J. Yu, X. Cheng, et S. Hou, « Thermal expansion and solubility limits of cerium-doped lanthanum zirconates », *J. Alloys Compd.*, vol. 525, p. 78-81, juin 2012.
- [68] E. Aleshin et R. Roy, « Crystal Chemistry of Pyrochlore », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, n° 1, p. 18-25, janv. 1962.
- [69] G. A. Samara, « Ferroelectricity revisited—Advances in materials and physics », in *Solid State Physics*, vol. 56, Elsevier, 2001, p. 239-458.
- [70] L. E. Cross, « Relaxor ferroelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 76, n° 1, p. 241-267, déc. 1987.
- [71] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, et M. Wuttig, « Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 6, p. 2916, 1990.
- [72] L. Mitoseriu, A. Stancu, C. Fedor, et P. M. Vilarinho, « Analysis of the composition-induced transition from relaxor to ferroelectric state in PbFe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solutions », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 3, p. 1918-1925, août 2003.
- [73] V. Dorcet, *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> – BiFeO<sub>3</sub>*. Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 2008.
- [74] S. S. Cole et H. Espenschied, « Lead Titanate: Crystal Structure, Temperature of Formation, and Specific Gravity Data », *J. Phys. Chem.*, vol. 41, n° 3, p. 445-451, mars 1937.
- [75] A. Udornporn et S. Ananta, « Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction », *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 7–8, p. 1154-1159, mars 2004.
- [76] H. S. Bhatti, S. T. Hussain, F. A. Khan, et S. Hussain, « Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO<sub>3</sub>; a review », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 367, p. 291-306, mars 2016.
- [77] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, et S. Ananta, « Effects of sintering condition on phase formation, microstructure and dielectric properties of lead titanate ceramics », *Appl. Phys. A*, vol. 86, n° 2, p. 249-255, nov. 2006.
- [78] W. Dmowski, « Structure of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> near the morphotropic phase boundary », 2001, vol. 582, p. 33-44.
- [79] A. M. Glazer et S. A. Mabud, « Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure PbTiO<sub>3</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 34, n° 4, p. 1065-1070, avr. 1978.
- [80] J. Wang *et al.*, « Structure Determination and Compositional Modification of Body-Centered Tetragonal PX-Phase Lead Titanate », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 10, p. 2529-2535, mai 2011.

- [81] Y. Kuroiwa *et al.*, « Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO<sub>3</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 21, nov. 2001.
- [82] M. A. Khan, T. P. Comyn, et A. J. Bell, « Deposition of PbTiO<sub>3</sub> films on Pt/Si substrates using pulsed laser deposition », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 3, p. 591-597, janv. 2008.
- [83] R. Wongmaneerung, S. Choopan, R. Yimnirun, et S. Ananta, « Dielectric properties of PbTiO<sub>3</sub>/ZnO ceramic nanocomposites obtained by solid-state reaction method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 8, p. 3547-3552, févr. 2011.
- [84] S. Teslic et T. Egami, « Atomic Structure of PbZrO<sub>3</sub> Determined by Pulsed Neutron Diffraction », *Acta Crystallogr. B*, vol. 54, n° 6, p. 750-765, déc. 1998.
- [85] Z. Ujma et J. Hańderek, « Phase transitions and spontaneous polarization in PbZrO<sub>3</sub> », *Phys. Status Solidi A*, vol. 28, n° 2, p. 489-496, avr. 1975.
- [86] I. Jankowska-Sumara, A. Majchrowski, et J. Żmija, « Electrical, thermal, and dielectric properties of PbZr<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3) single crystals », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 12, p. 3229-3234, juin 2009.
- [87] I. Jankowska-Sumara, « Antiferroelectric phase transitions in single crystals PbZrO<sub>3</sub>:Sn revisited », *Phase Transit.*, vol. 87, n° 7, p. 685-728, juill. 2014.
- [88] I. Jankowska-Sumara, M. Ptak, M. Mączka, A. Majchrowski, T. H. Kim, et S. Kojima, « Temperature-dependent Raman scattering study of tin modified PbZrO<sub>3</sub> and PbHfO<sub>3</sub> single crystals », *J. Alloys Compd.*, vol. 644, p. 854-861, sept. 2015.
- [89] J. Baedi, S. M. Hosseini, A. Kompany, et E. A. Kakhki, « Structural, electronic and optical properties of lead zirconate », *Phys. Status Solidi B*, vol. 245, n° 11, p. 2572-2580, nov. 2008.
- [90] G. A. Samara, « Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Antiferroelectric Perovskites: PbZrO<sub>3</sub> and PbHfO<sub>3</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 9, p. 3777-3786, mai 1970.
- [91] D. L. Corker, A. M. Glazer, J. Dec, K. Roleder, et R. W. Whatmore, « A Re-investigation of the Crystal Structure of the Perovskite PbZrO<sub>3</sub> by X-ray and Neutron Diffraction », *Acta Crystallogr. B*, vol. 53, n° 1, p. 135-142, févr. 1997.
- [92] Y. Kuroiwa *et al.*, « High-Energy SR Powder Diffraction Evidence of Multisite Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 9B, p. 7151-7155, sept. 2005.
- [93] N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, et P. A. Thomas, « The *not* so simple cubic structure of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT): complex local structural effects in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 67, n° 6, p. 461-466, déc. 2011.
- [94] J. Handerek, M. Pisarski, et Z. Ujma, « The influence of an electric field and hydrostatic pressure on dielectric properties and phase transitions in PbZrO<sub>3</sub> », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 14, n° 14, p. 2007-2016, mai 1981.
- [95] D. Viehland, D. Forst, Z. Xu, et J.-F. Li, « Incommensurately Modulated Polar Structures in Antiferroelectric Sn-Modified Lead Zirconate Titanate: The Modulated Structure and Its Influences on Electrically Induced Polarizations and Strains », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 8, p. 2101-2112, août 1995.
- [96] K. K. Li, F. Wang, et G. H. Haertling, « Antiferroelectric lead zirconate thin films derived from acetate precursors », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 5, p. 1386-1390, 1995.

- [97] G. Shirane et R. Pepinsky, « Phase Transitions in Antiferroelectric PbHfO<sub>3</sub> », *Phys. Rev.*, vol. 91, n° 4, p. 812-815, août 1953.
- [98] Y. Kuroiwa *et al.*, « Distinctive Charge Density Distributions of Perovskite-Type Antiferroelectric Oxides PbZrO<sub>3</sub> and PbHfO<sub>3</sub> in Cubic Phase », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 9B, p. 6799-6802, sept. 2004.
- [99] T. Yoshida, Y. Moriya, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, et Y. Kuroiwa, « Heat capacity at constant pressure and thermodynamic properties of phase transitions in PbMO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr and Hf) », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 95, n° 2, p. 675-683, févr. 2009.
- [100] M. A. de la Rubia, R. E. Alonso, J. de Frutos, et A. R. López-García, « Phase transitions in PbTi<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> determined by thermal analysis and impedance spectroscopy », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, n° 3, p. 793-799, déc. 2009.
- [101] D. R. Lide, Éd., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 77th Edition*, 77 edition. CRC Press, 1996.
- [102] P. D. Dernier et J. P. Remeika, « Synthesis and symmetry transformation in the perovskite compounds PbHfO<sub>3</sub> and CdHfO<sub>3</sub> », *Mater. Res. Bull.*, vol. 10, n° 3, p. 187-192, mars 1975.
- [103] I. Jankowska-Sumara, G. E. Kugel, K. Roleder, et J. Dec, « Raman scattering in pure and Ti-doped PbHfO<sub>3</sub> antiferroelectric crystals », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, n° 20, p. 3957-3972, mai 1995.
- [104] I. Jankowska-Sumara, A. Majchrowski, M. Ptak, et M. Mączka, « Dielectric dispersion and Raman spectroscopy in PbHfO<sub>3</sub> single crystals modified by addition of Sn ions », *Phase Transit.*, vol. 88, n° 10, p. 1010-1017, oct. 2015.
- [105] G. A. Samara, « A new pressure-induced phase in PbHfO<sub>3</sub> », *Phys. Lett. A*, vol. 30, n° 8, p. 446-447, déc. 1969.
- [106] D. L. Corker, A. M. Glazer, W. Kaminsky, R. W. Whatmore, J. Dec, et K. Roleder, « Investigation into the Crystal Structure of the Perovskite Lead Hafnate, PbHfO<sub>3</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 54, n° 1, p. 18-28, févr. 1998.
- [107] S. Miga et J. Dec, « Dielectric dispersion of lead hafnate crystals in the low frequency regime », *Phys. Status Solidi A*, vol. 153, n° 1, p. 257-264, janv. 1996.
- [108] R. Ramesh, Éd., *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*. Boston, MA: Springer US, 1997.
- [109] S. S. Roy *et al.*, « Growth and characterisation of lead zirconate titanate (30/70) on indium tin oxide coated glass for oxide ferroelectric-liquid crystal display application », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 29, n° 3-4, p. 189-213, sept. 2000.
- [110] Q. Meng, K. Zhu, X. Pang, J. Qiu, B. Shao, et H. Ji, « Sol-hydrothermal synthesis and characterization of lead zirconate titanate fine particles », *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, n° 1, p. 212-217, janv. 2013.
- [111] Z. Surowiak, M. . Kupriyanov, et D. Czekaj, « Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, n° 10-11, p. 1377-1381, janv. 2001.
- [112] A. Shakeri, H. Abdizadeh, et M. R. Golobostanfard, « Synthesis and characterization of thick PZT films via sol-gel dip coating method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, p. 711-719, sept. 2014.

- [113] X. F. Chen, X. L. Dong, H. L. Zhang, G. Yu, F. Cao, et G. S. Wang, « Polarization switching process of soft lead zirconate titanate bulk ceramics », *Solid State Commun.*, vol. 150, n° 15-16, p. 720-724, avr. 2010.
- [114] D. E. Cox, B. Noheda, et G. Shirane, « Low-temperature phases in  $\text{Pb Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48} \text{O}_3$ : A neutron powder diffraction study », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 13, avr. 2005.
- [115] « Thin Film Piezoelectric Transducers », in *Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2013, p. 357-396.
- [116] H. Yokota, N. Zhang, A. E. Taylor, P. A. Thomas, et A. M. Glazer, « Crystal structure of the rhombohedral phase of  $\text{PbZr}_{1-x} \text{Ti}_x \text{O}_3$  ceramics at room temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 10, sept. 2009.
- [117] N. Zhang *et al.*, « The missing boundary in the phase diagram of  $\text{PbZr}_{1-x} \text{Ti}_x \text{O}_3$  », *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5231, oct. 2014.
- [118] B. Sahoo, V. A. Jaleel, et P. K. Panda, « Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 126, n° 1, p. 80-85, janv. 2006.
- [119] P. K. Panda et B. Sahoo, « PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review », *Ferroelectrics*, vol. 474, n° 1, p. 128-143, janv. 2015.
- [120] G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N. P. Khuchua, et others, « Ferro-and Antiferroelectrics with High Curie Temperatures », *Izv Akad Nauk SSSR Ser Fiz*, vol. 31, n° 7, p. 1164-1167, 1967.
- [121] Y. Hiruma, H. Nagata, et T. Takenaka, « Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 8, p. 084112, 2009.
- [122] X. Jing, Y. Li, et Q. Yin, « Hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  fine powders », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 99, n° 1-3, p. 506-510, mai 2003.
- [123] N. Kumada, Y. Morozumi, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, et T. Hayashi, « Preparation of  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  by hydrothermal reaction », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 116, n° 1359, p. 1238-1240, 2008.
- [124] Y. Wang *et al.*, « Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  microcubes », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 4, p. 1657-1659, mai 2009.
- [125] Y. Liu, Y. Lu, et S. Dai, « Hydrothermal synthesis of monosized  $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$  spherical particles under low alkaline solution concentration », *J. Alloys Compd.*, vol. 484, n° 1-2, p. 801-805, sept. 2009.
- [126] T. Lu *et al.*, « Synthesis of  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  powders through hydrothermal method », *J. Alloys Compd.*, vol. 490, n° 1-2, p. 232-235, févr. 2010.
- [127] F. Rémondière, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite*. Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 2006.
- [128] F. Rémondière, A. Wu, P. M. Vilarinho, et J. P. Mercurio, « Piezoforce microscopy study of lead-free perovskite  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 15, p. 152905, 2007.
- [129] T. Šetinc, M. Spreitzer, Š. Kunej, J. Kovač, et D. Suvorov, « Temperature Stable Dielectric Behavior of Sol-Gel Derived Compositionally Graded  $\text{SrTiO}_3 / \text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}$



- TiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Thin Films », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 11, p. 3511-3517, nov. 2013.
- [130] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, et T. V. Kruzina, « X-ray study of phase transitions in ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> », *Ferroelectrics*, vol. 40, n° 1, p. 75-77, mai 1982.
- [131] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, É. Plachenova, et P. P. Syrnikov, « Phase transitions in sodium-bismuth titanate », *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, vol. 35, p. 111, 1982.
- [132] G. O. Jones et P. A. Thomas, « Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 58, n° 2, p. 168-178, avr. 2002.
- [133] E. Aksel, J. S. Forrester, J. L. Jones, P. A. Thomas, K. Page, et M. R. Suchomel, « Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 15, p. 152901, 2011.
- [134] A. M. Balagurov *et al.*, « The rhombohedral phase with incommensurate modulation in Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> », *Phase Transit.*, vol. 79, n° 1-2, p. 163-173, janv. 2006.
- [135] V. Dorcet, G. Trolliard, et P. Boullay, « Reinvestigation of Phase Transitions in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 15, p. 5061-5073, août 2008.
- [136] V. Dorcet et G. Trolliard, « A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 8, p. 1753-1761, mai 2008.
- [137] V. Dorcet, G. Trolliard, et P. Boullay, « The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behavior of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 11, p. 1758-1761, juin 2009.
- [138] J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier, et G. Lucazeau, « High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 17, avr. 2001.
- [139] S. M. Emelyanov, I. P. Raevskii, V. G. Smotrakov, et F. I. Savenko, *Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*, vol. 26. MEZHDUNARODNAYA KNIGA 39 DIMITROVA UL., 113095 MOSCOW, RUSSIA, 1984.
- [140] V. A. Isupov, « Ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Perovskites and Their Solid Solutions », *Ferroelectrics*, vol. 315, n° 1, p. 123-147, juin 2005.
- [141] X. Y. Zhou, H. S. Gu, Y. Wang, W. Y. Li, et T. S. Zhou, « Piezoelectric properties of Mn-doped (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.92</sub>Ba<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 13, p. 1649-1652, juin 2005.
- [142] Q. Xu *et al.*, « Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>BaxTiO<sub>3</sub> ceramics », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 90, n° 1, p. 111-115, mars 2005.
- [143] J.-R. Gomah-Petry, *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb : Na(0,5)Bi(0,5)TiO(3) (M = Ba, Sr, Ca)*. Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 2002.
- [144] X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, et C. L. Choy, « Effect of excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical properties and microstructure of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics », *Appl. Phys. A*, vol. 80, n° 5, p. 1071-1075, févr. 2005.

- [145] X. X. Wang, K. W. Kwok, X. G. Tang, H. L. W. Chan, et C. L. Choy, « Electromechanical properties and dielectric behavior of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})(1-1.5x)\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics », *Solid State Commun.*, vol. 129, n° 5, p. 319-323, février 2004.
- [146] M. Spreitzer, M. Valant, et D. Suvorov, « Sodium deficiency in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  », *J Mater Chem*, vol. 17, n° 2, p. 185-192, 2007.
- [147] T. Zaremba, « Application of thermal analysis to study of the synthesis of  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectric », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 74, n° 2, p. 653-658, 2003.
- [148] G. O. Jones, J. Kreisel, et P. A. Thomas, « A structural study of the  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite series as a function of substitution (x) and temperature », *Powder Diffraction*, vol. 17, n° 04, p. 301-319, déc. 2002.
- [149] P. V. B. Rao et T. B. Sankaram, « Impedance spectroscopy studies of  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  », *J. Electroceramics*, vol. 25, n° 1, p. 60-69, août 2010.
- [150] J. König, M. Spreitzer, B. Jančar, D. Suvorov, Z. Samardžija, et A. Popovič, « The thermal decomposition of  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 9, p. 1695-1701, juin 2009.
- [151] S. Zhao, G. Li, A. Ding, T. Wang, et Q. Yin, « Ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead free ceramics », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 10, p. 2277-2281, mai 2006.
- [152] T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka, et Y. Matsuo, « Dielectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{ANbO}_3$  (A=Na, K) Systems », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, n° Part 1, No. 9B, p. 5703-5705, sept. 2001.
- [153] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, et T. Takenaka, « Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  Ceramics », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 7A, p. 5040-5044, juill. 2005.
- [154] Z. F. Li, C. L. Wang, W. L. Zhong, J. C. Li, et M. L. Zhao, « Dielectric relaxor properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectrics prepared by sol-gel method », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 4, p. 2548, 2003.
- [155] Y. Hou *et al.*, « Synthesis and characterization of lead-free  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectrics by sol-gel technique », *J. Cryst. Growth*, vol. 273, n° 3-4, p. 500-503, janv. 2005.
- [156] C. H. Yang, Z. Wang, H. Y. Xu, Z. H. Sun, F. Y. Jiang, et J. P. Z. J. R. Han, « Preparation and main characteristics of lead-free  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectric thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 262, n° 1-4, p. 304-307, février 2004.
- [157] L. Hou, Y.-D. Hou, X.-M. Song, M.-K. Zhu, H. Wang, et H. Yan, « Sol-gel-hydrothermal synthesis and sintering of  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanowires », *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, n° 7, p. 1330-1336, juill. 2006.
- [158] Y.-D. Hou, L. Hou, S.-Y. Huang, M.-K. Zhu, H. Wang, et H. Yan, « Comparative study of  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanoparticles derived from sol-gel-hydrothermal and sol-gel routes », *Solid State Commun.*, vol. 137, n° 12, p. 658-661, mars 2006.
- [159] A. I. Agranovskaya, « Physical-chemical investigation of formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure », *Bull Acad Sci USSR Ser Phys*, vol. 24, p. 1271, 1960.
- [160] P. V. B. Rao, E. V. Ramana, et T. B. Sankaram, « Electrical properties of  $\text{K}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  », *J. Alloys Compd.*, vol. 467, n° 1-2, p. 293-298, janv. 2009.

- [161] Y. Yamada *et al.*, « Effect of B-ions substitution in  $[(K_{1/2}Bi_{1/2})-(Na_{1/2}Bi_{1/2})](Ti-B)O_3$  system with  $B = Zr, Fe_{1/2}Nb_{1/2}, Zn_{1/3}Nb_{2/3}$  or  $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$  », *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 34, n° 9 B, p. 5462-5466, 1995.
- [162] P. Jaiban, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, R. Yimnirun, R. Guo, et A. S. Bhalla, « High- and low-field dielectric responses and ferroelectric properties of  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})Zr_{1-x}Ti_xO_3$  ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 39, p. S81-S85, mai 2013.
- [163] P. Jaiban, A. Rachakom, S. Buntham, S. Jiansirisomboon, et A. Watcharapasorn, « Fabrication of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}ZrO_3$  Powder by Mixed Oxide Method », *Mater. Sci. Forum*, vol. 695, p. 49-52, juill. 2011.
- [164] E. T. Wefring, M. I. Morozov, M.-A. Einarsrud, et T. Grande, « Solid-State Synthesis and Properties of Relaxor  $(1-x)BKT-xBNZ$  Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 9, p. 2928-2935, sept. 2014.
- [165] Lily, K. Kumari, K. Prasad, et K. L. Yadav, « Dielectric and impedance study of lead-free ceramic:  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})ZrO_3$  », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 15, p. 6252-6259, juin 2007.
- [166] P. Jaiban, S. Jiansirisomboon, et A. Watcharapasorn, « Densification of  $Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$  ceramic using liquid-phase sintering method », *ScienceAsia*, vol. 37, n° 3, p. 256, 2011.
- [167] K. Prasad, Lily, K. Kumari, et K. L. Yadav, « Hopping type of conduction in  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})ZrO_3$  ceramic », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, n° 8, p. 1508-1514, août 2007.
- [168] M. Bengagi, F. Morini, M. El Maaoui, et P. Marchet, « Structure and electrical properties in the  $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3-K_{1/2}Bi_{1/2}ZrO_3$  solid solution (KBT-KBZ) », *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, n° 10, p. 2063-2072, oct. 2012.
- [169] S. Liu, P. E. R. Blanchard, Z. Zhang, B. J. Kennedy, et C. D. Ling, « Long- and short-range structure studies of KBT-KBZ solid-solutions using synchrotron radiation », *Dalton Trans*, vol. 44, n° 23, p. 10681-10688, 2015.
- [170] V. A. Bokov et I. E. Mylnikova, « Electrical and optical properties of single crystals of ferroelectrics with a diffused phase transition », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 3, n° 3, p. 613-623, 1961.
- [171] A. Halliyal et A. Safari, « Synthesis and properties of lead zinc niobate:  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  based relaxor ferroelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 158, n° 1, p. 295-300, août 1994.
- [172] B.-Y. Ahn, T.-K. Park, et N.-K. Kim, « Phase formation studies in  $ZnB''_2O_6$  and  $Pb(Zn_{1/3}B''_{2/3})O_3$  ( $B''=Nb, Ta$ ) », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 2, p. 549-553, mars 2011.
- [173] X. Zhang, Q. Wang, et B. Gu, « Study of the Order-Disorder Transition in  $A(B'B'')O_3$  Perovskite Type Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 11, p. 2846-2850, nov. 1991.
- [174] F. Uchikoba et K. Sawamura, « JIS YB Lead Complex Perovskite Ferroelectric Material », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° Part 1, No. 9B, p. 3124-3127, sept. 1992.
- [175] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, et S. N. Popov, « Ferroelectrics with diffuse phase transitions », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 2, n° 11, p. 2584-2594, 1961.
- [176] W. Liu, G. Wang, S. Cao, C. Mao, F. Cao, et X. Dong, « The Effect of Excess PbO on Dielectric and Pyroelectric Properties of Lead Scandium Tantalate Ceramics:

- The Effect of Excess PbO on Lead Scandium Tantalate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 9, p. 2735-2742, avr. 2010.
- [177] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, et V. A. Isupov, « New ferroelectrics of complex compound », *Soviet Physics-Solid State*, p. 907, 1959.
- [178] S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, et H. Rundlöf, « Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  », *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, n° 14-15, p. 2317-2328, déc. 2004.
- [179] M. Lejeune et J. P. Boilot, « Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites: Pb and Pb », *Ceram. Int.*, vol. 8, n° 3, p. 99-103, juill. 1982.
- [180] D. O'Neill, G. Catalan, F. Porras, R. M. Bowman, et J. M. Gregg, « Thin film ferroelectrics for capacitor applications », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 9, n° 3, p. 199-205.
- [181] J. P. Guha, « Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems Part II The ternary system  $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, n° 21, p. 5219-5226.
- [182] S. L. Swartz et T. R. Shrout, « Fabrication of perovskite lead magnesium niobate », *Mater. Res. Bull.*, vol. 17, n° 10, p. 1245-1250, oct. 1982.
- [183] E. Goo, T. Yamamoto, et K. Okazaki, « Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 8, p. C-188-C-190, août 1986.
- [184] H.-C. Wang et W. A. Schulze, « The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 4, p. 825-832, avr. 1990.
- [185] J. P. Guha et H. U. Anderson, « PREPARATION OF PEROVSKITE  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  USING  $\text{Pb}/3\text{Nb}/2\text{O}/8$  AND  $\text{MgO}$ . », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 11, p. c. 287-c. 288, 1986.
- [186] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai, et K. Kakuno, « High-Resolution Electron Microscopy on Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Film Prepared by Sol-Gel Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° Part 2, No. 6A, p. L1052-L1055, juin 1991.
- [187] S. Nagakari, K. Kamigaki, et S. Nambu, « Dielectric Properties of Sol-Gel Derived  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  Thin Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° Part 1, No. 9B, p. 4933-4935, sept. 1996.
- [188] P. D. Spagnol, J. A. Varela, M. A. Z. Bertochi, B. D. Stojanovic, et S. M. Tebcherani, « Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin films », *Thin Solid Films*, vol. 410, n° 1-2, p. 177-182, mai 2002.
- [189] M. Faruk Ebeoglugil et E. Celik, « The processing and characterization of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) powders for coating capacitor », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, p. 325-333, mars 2015.
- [190] J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, et M. P. Harmer, « Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 12, p. C-303-C-305, déc. 1986.
- [191] A. G. Belous, O. Z. Yanchevskii, O. I. V'yunov, N. V. Mazhara, et L. L. Kovalenko, « Preparation and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solutions », *Inorg. Mater.*, vol. 44, n° 4, p. 414-419, avr. 2008.



- [192] D. Saha, A. Sen, et H. . Maiti, « Low temperature liquid phase sintering of lead magnesium niobate », *Ceram. Int.*, vol. 25, n° 2, p. 145-151, mars 1999.
- [193] J. Joseph, T. M. Vimala, et V. R. K. Murthy, « Structural Investigations on  $Ba_x Pb_{1-x} (Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  Solid Solutions Using the X-Ray Rietveld Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° Part 1, No. 5A, p. 3010-3014, mai 2002.
- [194] N. de Mathan, E. Husson, P. Gaucher, et A. Morell, « Modification of the B-site order of ceramics by thermal annealing or by La-doping », *Mater. Res. Bull.*, vol. 25, n° 4, p. 427-434, avr. 1990.
- [195] P. Bonneau *et al.*, « X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in ceramics », *J. Solid State Chem.*, vol. 91, n° 2, p. 350-361, avr. 1991.
- [196] D. Jablonskas, R. Grigalaitis, J. Banyys, A. A. Bokov, et Z.-G. Ye, « Broadband dielectric spectra in  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  crystals with chemical order modified by La doping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 14, p. 142905, oct. 2015.
- [197] S.-G. Jun, N.-K. Kim, J.-J. Kim, et S.-H. Cho, « Synthesis of perovskite ceramics PMN–PFN via B-site precursors and their dielectric properties », *Mater. Lett.*, vol. 34, n° 3–6, p. 336-340, mars 1998.
- [198] S. Ananta et N. W. Thomas, « Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 5, p. 629-635, mai 1999.
- [199] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, et Z.-G. Ye, « Phase diagram of the ferroelectric relaxor  $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$  », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 5, août 2002.
- [200] A. Hall, M. Allahverdi, E. K. Akdogan, et A. Safari, « Piezoelectric/electrostrictive multimaterial PMN-PT monomorph actuators », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 12, p. 2991-2997, janv. 2005.
- [201] M.-C. Chae, N.-K. Kim, J.-J. Kim, et M.-C. Chae, « Preparation of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ceramics by the B-site precursor method and dielectric characteristics », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 5, p. 1343-1348, mars 1998.
- [202] D.-H. Lee et N.-K. Kim, « Crystallographic, dielectric, and diffuseness characteristics of PZN–PT ceramics », *Mater. Lett.*, vol. 34, n° 3–6, p. 299-304, mars 1998.
- [203] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, et K. Uchino, « Low-Temperature Observation of Relaxor Ferroelectric Domains in Lead Zinc Niobate », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 12, p. 3345-3351, déc. 1995.
- [204] M. Iwata *et al.*, « Domain Wall Structure in  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ -Mixed Crystals by Atomic Force Microscopy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 9B, p. 6812-6815, sept. 2004.
- [205] G. Singh, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A. K. Karnal, et V. S. Tiwari, « Dielectric and piezoelectric properties of the Cr<sup>3+</sup> doped PZN single crystals », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 27, p. 3307-3310, nov. 2006.
- [206] Y. Terado, S. J. Kim, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, M. Iwata, et M. Takata, « Disorder of Pb Atom in Cubic Structure of  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  System », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 9B, p. 7552-7555, sept. 2006.
- [207] E. H. Kisi, J. S. Forrester, et K. S. Knight, «  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  at 4.2 and 295 K », *Acta Crystallogr. C*, vol. 62, n° 6, p. i46-i48, juin 2006.

- [208] S. Seo, K. H. Noh, et S. I. Kwun, « Dielectric relaxation in  $\text{PbZn } 1/3 \text{ Nb } 2/3 \text{ O } 3$  and  $0.9 \text{ PbZn } 1/3 \text{ Nb } 2/3 \text{ O } 3\text{-}0.1 \text{ PbTiO } 3$  », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 35, n° 6, p. 496–499, 1999.
- [209] S.-E. Park et T. R. Shrout, « Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 4, p. 1804, 1997.
- [210] V. Petříček, M. Dušek, et L. Palatinus, « Crystallographic Computing System JANA2006: General features », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 229, n° 5, janv. 2014.
- [211] S. Georges, *Zlive*. 2003.
- [212] E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, et V. I. Slavov, « Bismuth oxide–titanium dioxide system », *Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater*, vol. 1, n° 2, p. 232–235, 1965.
- [213] J. Lopez-Martinez, A. Romero-Serrano, A. Hernandez-Ramirez, B. Zeifert, C. Gomez-Yañez, et R. Martinez-Sanchez, « Thermal analysis and prediction of phase equilibria in the  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system », *Thermochim. Acta*, vol. 516, n° 1-2, p. 35–39, mars 2011.
- [214] I. Radosavljevic, J. S. O. Evans, et A. W. Sleight, « Synthesis and Structure of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate », *J. Solid State Chem.*, vol. 136, n° 1, p. 63-66, 1998.
- [215] A. L. Hector et S. B. Wiggin, « Synthesis and structural study of stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 1, p. 139-145, 2004.
- [216] J. R. Esquivel-Elizondo, B. B. Hinojosa, et J. C. Nino, «  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : It Is Not What You Have Read », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 22, p. 4965-4974, 2011.
- [217] X. Wu, S. W. Wang, H. Wang, Z. Wang, S. X. Shang, et M. Wang, « Preparation and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films by chemical solution deposition technique », *Thin Solid Films*, vol. 370, n° 1–2, p. 30-32, 2000.
- [218] Y. Hou, M. Wang, X.-H. Xu, D. Wang, H. Wang, et S.-X. Shang, « Dielectric and Ferroelectric Properties of Nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Prepared by a Metallorganic Decomposition Method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 12, p. 3087–3089, 2002.
- [219] S. W. Wang *et al.*, « Insulating properties of rapid thermally processed  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films by a chemical solution decomposition technique », *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, n° 10, p. 1691-1697, 2002.
- [220] Y. Hou *et al.*, « Electrical and optical properties of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films prepared by metalorganic decomposition method », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 7, p. 1214-1216, 2004.
- [221] A. McInnes, J. S. Sagu, et K. G. U. Wijayantha, « Fabrication and photoelectrochemical studies of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore thin films by aerosol assisted chemical vapour deposition », *Mater. Lett.*, vol. 137, p. 214-217, 2014.
- [222] O. Knop, F. Brisse, et L. Castelliz, « Pyrochlores. V. Thermoanalytic, X-ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  titanates », *Can. J. Chem.*, vol. 47, n° 6, p. 971-990, mars 1969.
- [223] S. Shimada, K. Kodaira, et T. Matsushita, « Crystal growth of bismuth titanates and titanium oxide from melts in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  », *J. Cryst. Growth*, vol. 41, n° 2, p. 317-320, déc. 1977.

- [224] V. Kahlenberg et H. Böhm, « X-ray diffraction investigation of the defect pyrochlore  $\text{Bi}_{1.61}\text{Zn}_{0.18}\text{Ti}_{1.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_{6.62}$  », *J. Alloys Compd.*, vol. 223, n° 1, p. 142-146, mai 1995.
- [225] V. Kahlenberg et P. D. H. Böhm, « On the existence of a pyrochlore-type phase in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 30, n° 2, p. 237-241, 1995.
- [226] X. N. Yang, B. B. Huang, H. B. Wang, S. X. Shang, W. F. Yao, et J. Y. Wei, « Effect of La doping on structural and electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 270, n° 1-2, p. 98-101, 2004.
- [227] H. T. Sui, D. M. Yang, H. Jiang, Y. L. Ding, et C. H. Yang, « Preparation and electrical properties of Sm-doped  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films prepared on Pt (111) substrates », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 2, p. 1125-1128, 2013.
- [228] Y. Cun, Z. Yang, J. Liao, J. Qiu, Z. Song, et Y. Yang, « Enhancement of upconversion luminescence of three-dimensional ordered macroporous  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  by co-doping of  $\text{Li}^+$  ions », *Mater. Lett.*, vol. 131, p. 154-157, 2014.
- [229] A. Q. Jiang, Z. X. Hu, et L. D. Zhang, « Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 3, p. 1739-1745, févr. 1999.
- [230] W.-F. Su et Y.-T. Lu, « Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol-gel derived  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 80, n° 3, p. 632-637, 2003.
- [231] J. F. Scott, « Ferroelectrics go bananas », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 2, p. 021001, 2008.
- [232] J. C. Nino, M. T. Lanagan, et C. A. Randall, « Dielectric relaxation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  cubic pyrochlore », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 8, p. 4512-4516, avr. 2001.
- [233] T. A. Vanderah *et al.*, « Subsolvus phase equilibria and properties in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}_2\text{O}_3\pm x\text{:Nb}_2\text{O}_5$  », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 11, p. 3467-3477, nov. 2006.
- [234] R. S. Roth *et al.*, « Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the  $\text{CaO-TiO}_2\text{-(Nb,Ta)}_2\text{O}_5$  systems », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 3, p. 406-414, mars 2008.
- [235] C. G. Turner, J. R. Esquivel-Elizondo, et J. C. Nino, « Dielectric Properties and Relaxation of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 6, p. 1763-1768, 2014.
- [236] S. W. Wang *et al.*, « Rapid thermal processing of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films grown by chemical solution decomposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 224, n° 3-4, p. 323-326, 2001.
- [237] F. Y. Jiang et R. C. Liu, « Main characteristics of  $\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.1}\text{TiO}_3$  ferroelectric thin films with  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  buffer layer », *J. Cryst. Growth*, vol. 263, n° 1-4, p. 385-388, 2004.
- [238] C. H. Yang, G. D. Hu, Z. Wen, et H. L. Yang, « Effects of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  buffer layer on memory properties of  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  thin film », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 17, 2008.
- [239] D. Yan *et al.*, « Investigation of the mechanism of upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  inverse opal », *Chin. Opt. Lett.*, vol. 11, n° 4, p. 041602, avr. 2013.

- [240] S. S. Kim, M. H. Park, J. K. Chung, et W.-J. Kim, « Structural study of a sol-gel derived pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  using a Rietveld analysis method based on neutron scattering studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 6, 2009.
- [241] D. P. Shoemaker, R. Seshadri, A. L. Hector, A. Llobet, T. Proffen, et C. J. Fennie, « Atomic displacements in the charge ice pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}^\Delta$  studied by neutron total scattering », *Phys Rev B*, vol. 81, n° 14, p. 144113, avr. 2010.
- [242] M. Avdeev, M. K. Haas, J. D. Jorgensen, et R. J. Cava, « Static disorder from lone-pair electrons in pyrochlores », *J. Solid State Chem.*, vol. 169, n° 1, p. 24-34, nov. 2002.
- [243] B. J. Kennedy, Ismunandar, et M. Elcombe, « Structure and Bonding in  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  », *Mater. Sci. Forum*, vol. 278-281, p. 762-767, 1998.
- [244] Y. Tabira, R. L. Withers, L. Minervini, et R. W. Grimes, « Systematic Structural Change in Selected Rare Earth Oxide Pyrochlores as Determined by Wide-Angle CBED and a Comparison with the Results of Atomistic Computer Simulation », *J. Solid State Chem.*, vol. 153, n° 1, p. 16-25, août 2000.
- [245] E. J. Harvey, K. R. Whittle, G. R. Lumpkin, R. I. Smith, et S. A. T. Redfern, « Solid solubilities of  $(\text{La Nd})_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$  phases deduced by neutron diffraction », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 3, p. 800-810, mars 2005.
- [246] T. Hagiwara, H. Yamamura, K. Nomura, et M. Igawa, « Relationship between crystal structure and oxide-ion conduction in  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = Eu, Nd and La) system deduced by neutron and X-ray diffraction », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 121, n° 1410, p. 205-210, 2013.
- [247] I. D. Brown et D. Altermatt, « Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database », *Acta Crystallogr. B*, vol. 41, n° 4, p. 244-247, août 1985.
- [248] L. W. Fu, H. Wang, S. X. Shang, X. L. Wang, et P. M. Xu, « Preparation and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 139, n° 3-4, p. 319-322, 1994.
- [249] S. P. Yordanov, I. Ivanov, et C. P. Carapanov, « Dielectric properties of the ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 7, p. 800, 1998.
- [250] V. Krayzman, I. Levin, J. C. Woicik, et F. Bridges, « Correlated rattling-ion origins of dielectric properties in reentrant dipole glasses  $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 19, p. 192903, nov. 2015.
- [251] R. J. Hill et L. M. D. Cranswick, « International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction. Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic  $\text{ZrO}_2$  », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, n° 5, p. 802-844, oct. 1994.
- [252] T. J. Bastow, M. E. Hobday, M. E. Smith, et H. J. Whitfield, « Structural characterisation of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 3, n° 2, p. 49-57, avril 1994.
- [253] C. E. Ekuma, M. Jarrell, J. Moreno, et D. Bagayoko, « First principle electronic, structural, elastic, and optical properties of strontium titanate », *AIP Adv.*, vol. 2, n° 1, p. 012189, mars 2012.
- [254] R. Vali, « Structural phases of  $\text{SrHfO}_3$  », *Solid State Commun.*, vol. 148, n° 1-2, p. 29-31, oct. 2008.

- [255] M. Hidaka, « The Crystal Structure of  $\text{KMnF}_3$  at 50 K », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 39, n° 1, p. 180-186, juill. 1975.
- [256] G. Celik et S. Cabuk, « First-principles study of electronic structure and optical properties of  $\text{Sr}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  », *Open Phys.*, vol. 11, n° 3, janv. 2013.
- [257] R. Caracas et R. M. Wentzcovitch, « Theoretical determination of the structures of  $\text{CaSiO}_3$  perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 62, n° 6, p. 1025-1030, déc. 2006.
- [258] Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, et H. Tian, « Study of structural, elastic, electronic and optical properties of seven  $\text{SrZrO}_3$  phases: First-principles calculations », *J. Solid State Chem.*, vol. 196, p. 425-434, décembre 2012.
- [259] E. V. Pannunzio Miner, J. M. De Paoli, J. A. Alonso, M. García-Hernández, R. D. Sánchez, et R. E. Carbonio, « Ferrimagnetic order in the insulating  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{ReO}_9$  double perovskite », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 398, n° 2, p. 397-400, sept. 2007.
- [260] F. Mounir, H.-N. Karima, B. S. Khaled, et F. Mokhtar, « Modeling Li-ion conductivity in  $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$  powder », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, n° 13, p. 2593-2600, juill. 2012.
- [261] S. Parida, S. K. Rout, V. Subramanian, P. K. Barhai, N. Gupta, et V. R. Gupta, « Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of  $\text{Sr}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 528, p. 126-134, juill. 2012.
- [262] W.-T. Chen, F. Sher, N. D. Mathur, C. M. Kavanagh, F. D. Morrison, et J. P. Attfield, « Structural, Magnetic, and Electrical Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.0, 0.1,$  and  $0.2$ ) Solid Solutions », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 199-208, janv. 2012.
- [263] S. J. E. Carlsson, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, A. Hewat, et J. P. Attfield, « Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of  $\text{BiNiO}_3$  at low temperature », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 3, p. 611-615, mars 2008.
- [264] A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, et E. Takayama-Muromachi, « High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of  $\text{ScRhO}_3$  and  $\text{InRhO}_3$  Perovskites », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 20, p. 12005-12011, oct. 2013.
- [265] H. Ogihara, C. A. Randall, et S. Trolier-McKinstry, « Weakly Coupled Relaxor Behavior of  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BiScO}_3$  Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 1, p. 110-118, janv. 2009.
- [266] S. S. N. Bharadwaja, J. R. Kim, H. Ogihara, L. E. Cross, S. Trolier-McKinstry, et C. A. Randall, « Critical slowing down mechanism and reentrant dipole glass phenomena in  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiScO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ): The high energy density dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 2, janv. 2011.
- [267] L. Wu, X. Wang, Z. Shen, et L. Li, « Ferroelectric to Relaxor Transition in  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 1, p. 265-275, janv. 2017.
- [268] N.-K. Kim, « Synthesis chemistry of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  », *Mater. Lett.*, vol. 32, n° 2-3, p. 127-130, août 1997.
- [269] K. Sreedhar et A. Mitra, « Formation of lead magnesium niobate perovskite from  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  precursors », *Mater. Res. Bull.*, vol. 32, n° 12, p. 1643-1649, 1997.

- [270] S. Ananta, « Phase and morphology evolution of magnesium niobate powders synthesized by solid-state reaction », *Mater. Lett.*, vol. 58, n° 22-23, p. 2781-2786, sept. 2004.
- [271] Y.-C. Liou et Y.-L. Sung, « Preparation of columbite MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics by reaction-sintering », *Ceram. Int.*, vol. 34, n° 2, p. 371-377, mars 2008.
- [272] R. C. Pullar, « The Synthesis, Properties, and Applications of Columbite Niobates (M<sup>2+</sup>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): A Critical Review », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 3, p. 563-577, mars 2009.
- [273] K. N. Singh et P. K. Bajpai, « Synthesis, characterization and dielectric relaxation of phase pure columbite MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Optimization of calcination and sintering », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, n° 1, p. 303-312, janv. 2010.
- [274] O. Noblanc et P. Gaucher, « Influence of domain walls on piezoelectric and electrostrictive properties of PMN-PT (65/35) ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 160, n° 1, p. 145-155, oct. 1994.
- [275] D. Saha, A. Sen, et H. S. Maiti, « Solid-state synthesis of precursor MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> for the preparation of Pb(Mg<sub>1/9</sub>Nb<sub>2/9</sub>)O<sub>9</sub> », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 13, n° 10, p. 723-724, 1994.
- [276] S. Ananta, R. Brydson, et N. W. Thomas, « Synthesis, formation and Characterisation of MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Powder in a Columbite-like Phase », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 3, p. 355-362, 1999.
- [277] S. M. Moussa, B. J. Kennedy, et T. Vogt, « Structural variants in ABO<sub>3</sub> type perovskite oxides. On the structure of BaPbO<sub>3</sub> », *Solid State Commun.*, vol. 119, n° 8-9, p. 549-552, août 2001.
- [278] A. Verbaere, Y. Piffard, Z. G. Yé, et E. Husson, « Lead magnoniobate crystal structure determination », *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, n° 10, p. 1227-1234, oct. 1992.
- [279] A. Bhakar *et al.*, « Study of structural disorder in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> », 2013, p. 512-513.
- [280] J. Long, L. Yang, et X. Wei, « Lattice, elastic properties and Debye temperatures of ATiO<sub>3</sub> (A=Ba, Ca, Pb, Sr) from first-principles », *J. Alloys Compd.*, vol. 549, p. 336-340, févr. 2013.
- [281] C. N. W. Darlington et K. S. Knight, « High-temperature phases of NaNbO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub> », *Acta Crystallogr. B*, vol. 55, n° 1, p. 24-30, févr. 1999.
- [282] H. Binh Nguyen, L. Norén, Y. Liu, R. L. Withers, X. Wei, et M. M. Elcombe, « The disordered structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MIIO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Mg, Ni) systems », *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 9, p. 2558-2565, sept. 2007.

## Annexes

---

Annexe 1. Description de la structure de NBZ.....	183
Annexe 1.1. Représentation des octaèdres $ZrO_6$ autour du cation $Zr^{2+}$ .....	183
Annexe 1.2. Représentation du scalénoèdre de $Na^+/Bi^{3+}$ .....	183
Annexe 2. Observation au MEB de NBZ : Détermination de la composition des inclusions par EDS .....	184
Annexe 3. Diagrammes de phases quaternaires : Magnésioniobates .....	185
Annexe 3.1. Le quaternaire $Na_2O-Bi_2O_3-MgO-Nb_2O_5$ .....	185
Annexe 3.2. Le quaternaire $K_2O-Bi_2O_3-MgO-Nb_2O_5$ .....	186
Annexe 4. Études de la synthèse de NBMN : Modification des précurseurs .....	187
Annexe 4.1. Synthèse NBMN-A .....	187
Annexe 4.2. Synthèse NBMN-B .....	187
Annexe 4.3. Synthèse NBMN-C .....	188
Annexe 4.4. Synthèse NBMN-D .....	189
Annexe 5. Description de la structure de KBMN : $Pm3m$ et $P4/mmm$ .....	191
Annexe 5.1. KBMN dans le groupe d'espace $Pm3m$ .....	191
Annexe 5.2. KBMN dans le groupe d'espace $P4/mmm$ .....	191
Annexe 5.3. KBMN dans le groupe d'espace $P4/mbm$ .....	192
Annexe 6. Observation de l'échantillon de KBMN .....	193
Annexe 7. Diagrammes de phases quaternaires : Zinconiobates.....	194
Annexe 7.1. Le quaternaire $Na_2O-Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5$ .....	194
Annexe 7.2. Le quaternaire $K_2O-Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5$ .....	195



## Annexe 1. Description de la structure de NBZ

### Annexe 1.1. Représentation des octaèdres $ZrO_6$ autour du cation $Zr2$

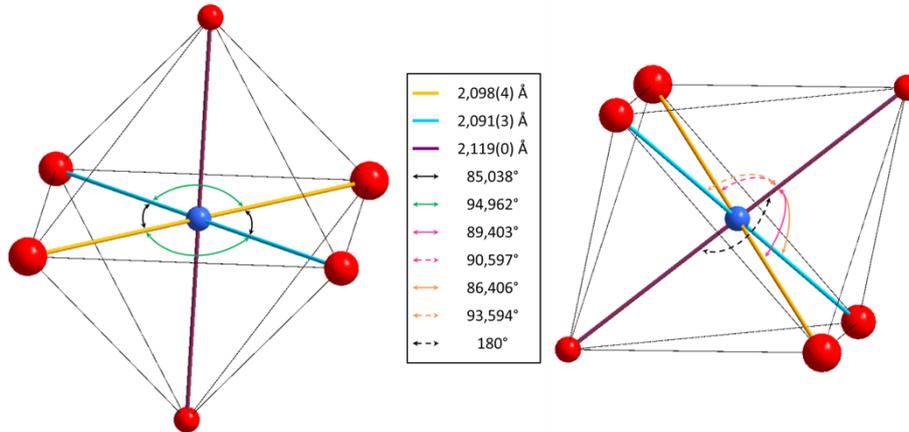


Figure 154 : Représentation de l'environnement du zirconium ( $Zr2$ ) dans le composé NBZ

### Annexe 1.2. Représentation du scalénoèdre de $Na^+/Bi^{3+}2$

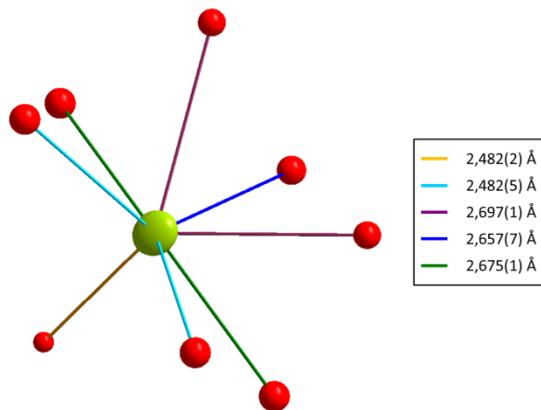


Figure 155 : Représentation de l'environnement du pseudo-ion  $(Na^+/Bi^{3+})_2$  dans le composé NBZ

## Annexe 2. Observation au MEB de NBZ : Détermination de la composition des inclusions par EDS

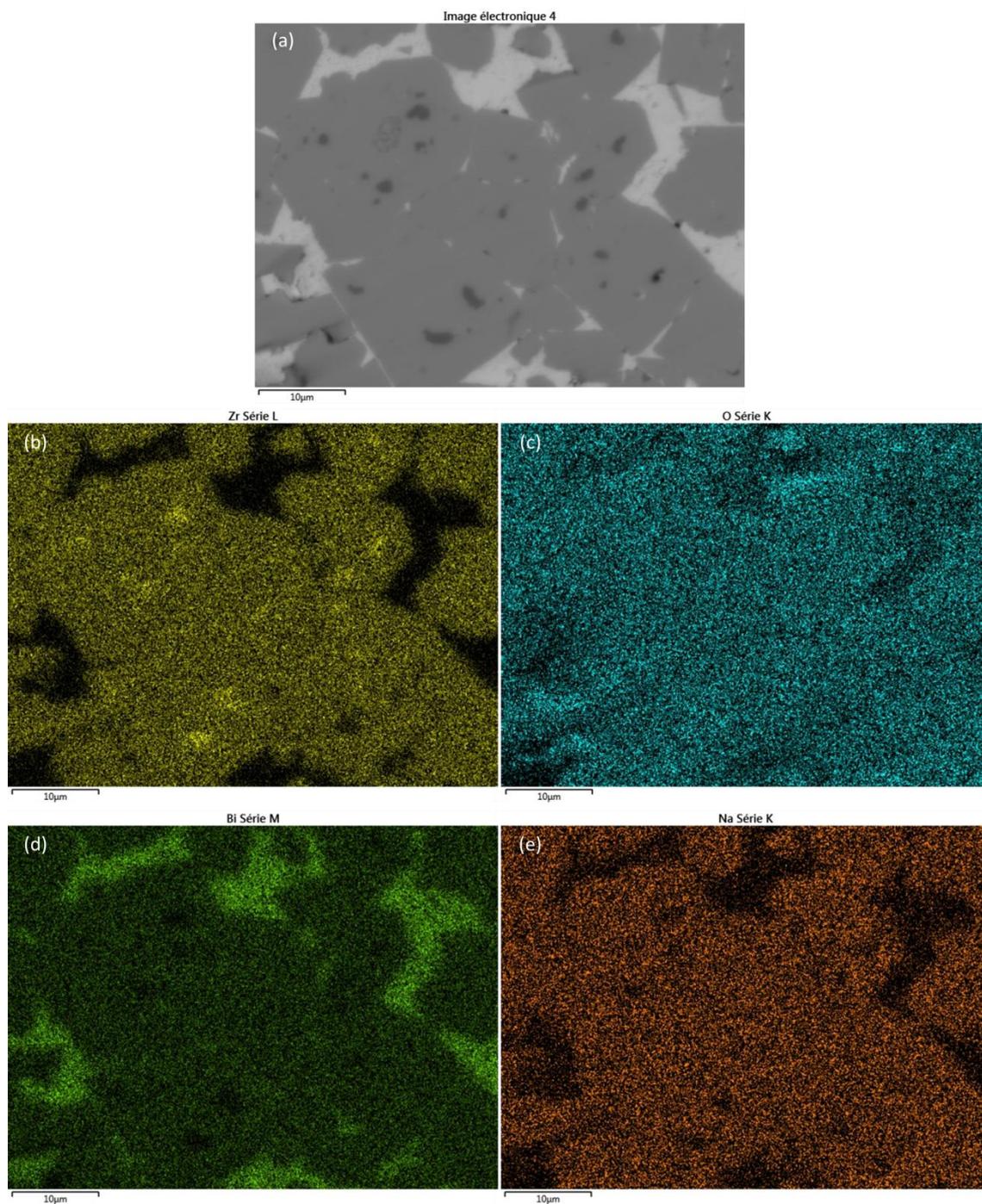


Figure 156 : (a) Observation de la pastille de NBZ au MEB avec analyse chimique des éléments : (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) Na.

### Annexe 3. Diagrammes de phases quaternaires : Magnésioniobates

Les différents ternaires qui composent le quaternaire (Alcalin)<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont représentés dans la suite de cette annexe. La coupe du quaternaire, représentant le plan à x% du dernier composé, est représentée en orange sur les figures. Le point indiquant la composition de nos matériaux est donc positionné sur ce plan tandis que les points rouges indiquant les compositions des binaires et ternaires sont, eux, placé à x = 0%.

Il est à noter que les diagrammes ternaires MgO-(Alcalin)<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne mentionnent pas de phase contenant plusieurs de ces éléments. Il est toutefois possible de trouver des oxydes de bismuth dopés avec du magnésium ou de sodium. Ces phases existent mais un grand nombre de stœchiométries est possible.

#### Annexe 3.1. Le quaternaire Na<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

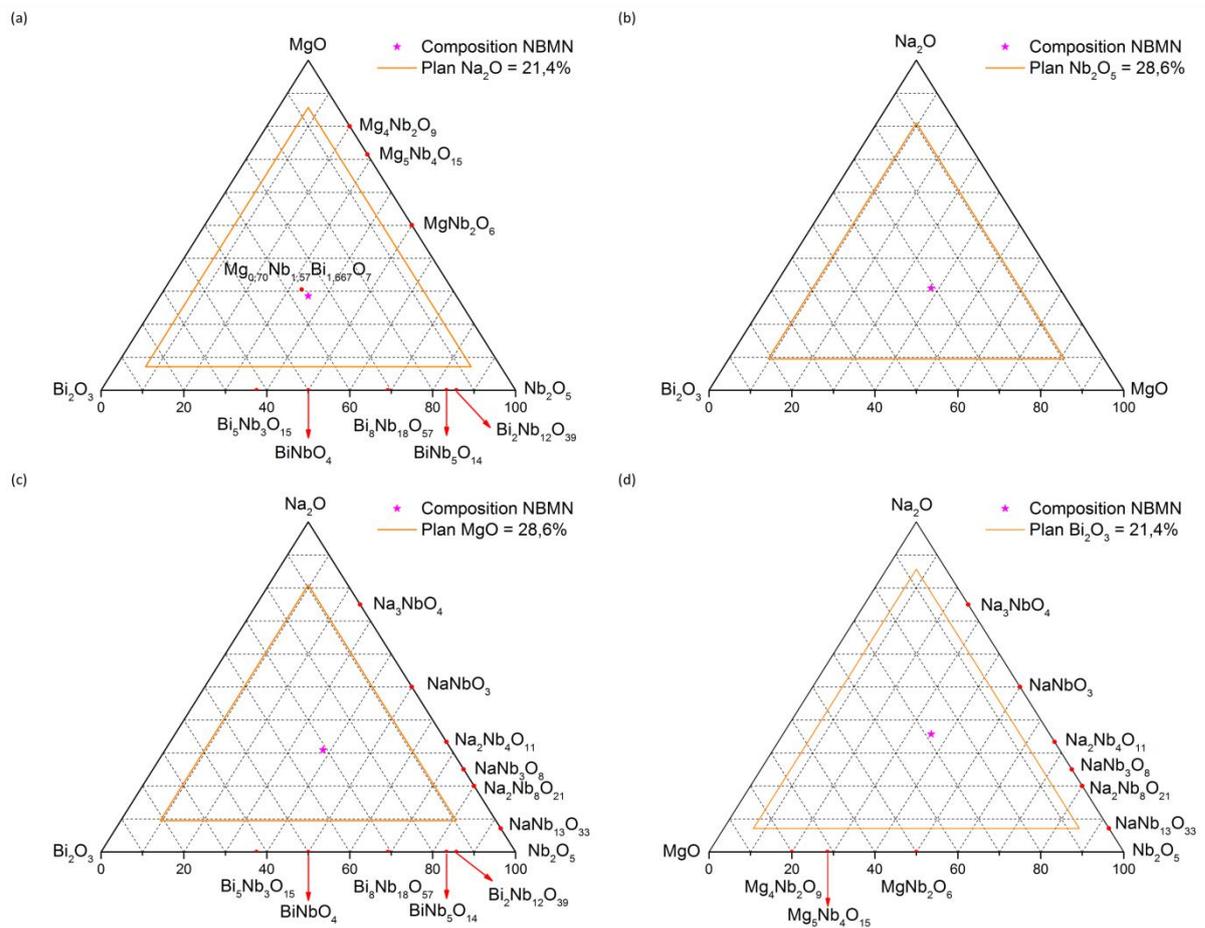


Figure 157 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire Na<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



### Annexe 3.2. Le quaternaire $K_2O$ - $Bi_2O_3$ - $MgO$ - $Nb_2O_5$

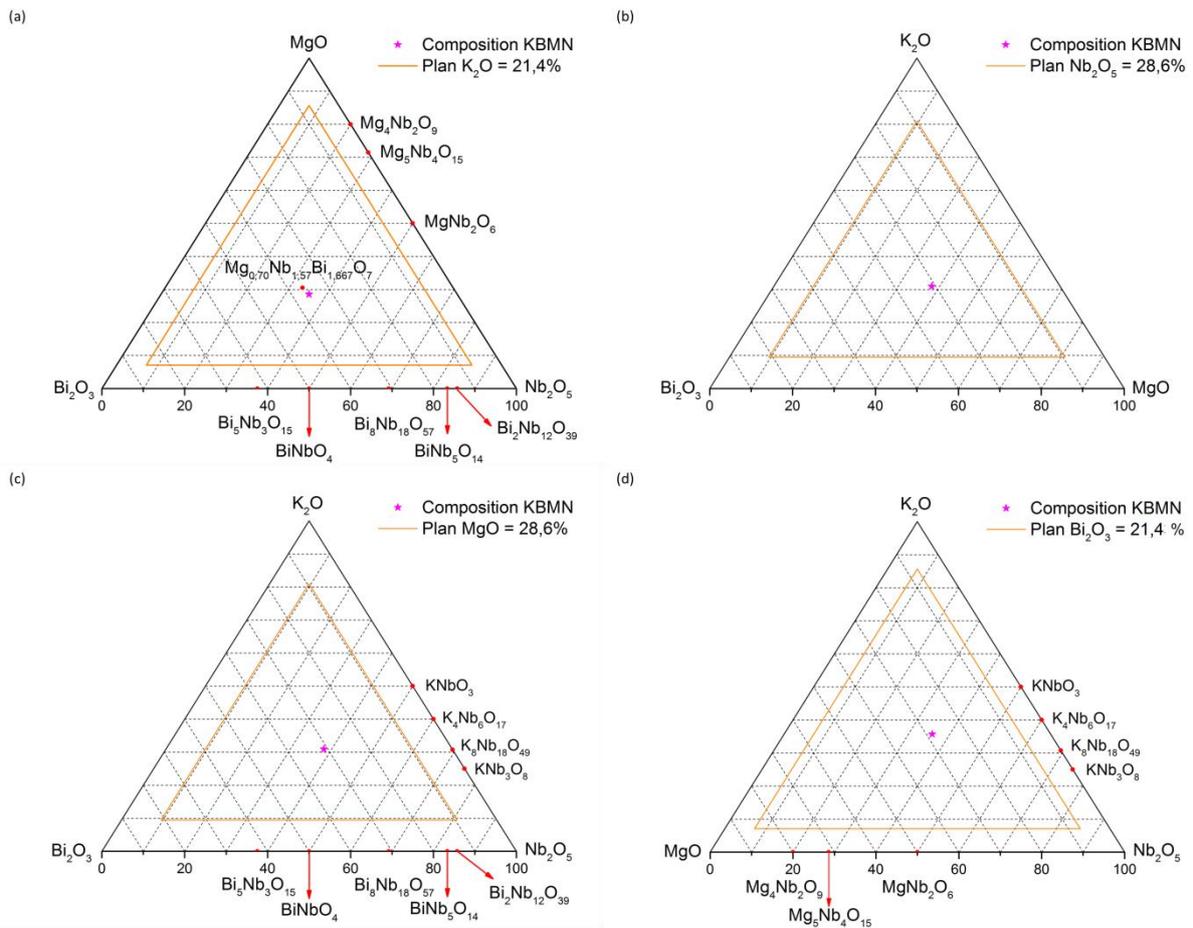


Figure 158 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire  $K_2O$ - $Bi_2O_3$ - $MgO$ - $Nb_2O_5$

## Annexe 4. Études de la synthèse de NBMN : Modification des précurseurs

### Annexe 4.1. Synthèse NBMN-A

Le premier essai a consisté à utiliser  $\text{NaBiO}_3$  qui, comme la colombite, peut être considéré comme un intermédiaire de réaction. Contrairement à  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , ce composé ne nécessite pas d'être préalablement synthétisé. Les diffractogrammes obtenus sur ces poudres sont donnés en Figure 159.

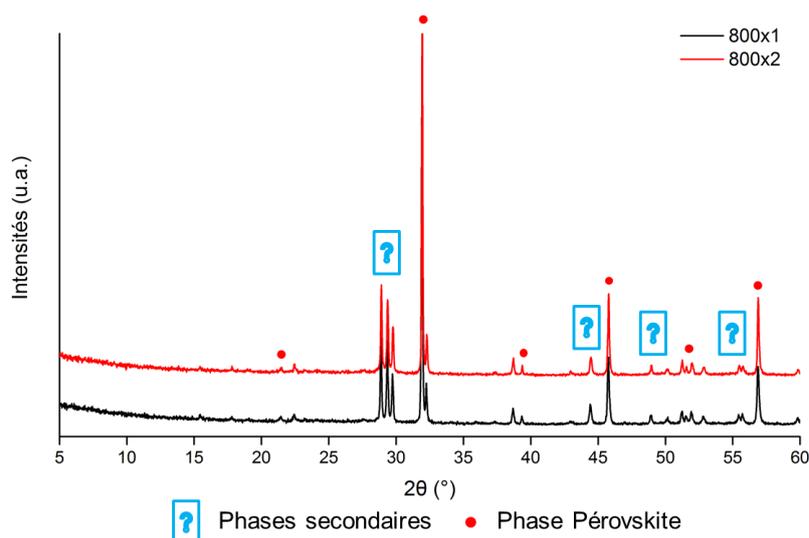


Figure 159 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-A après plusieurs calcinations successives

Les phases secondaires n'ont, dans ce cas, pas été identifiées. Comme cela a déjà été dit dans les paragraphes précédents, la détermination des phases secondaires présentes dans le mélange est rendue difficile par le manque de données existant sur le quaternaire  $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ . Il est toutefois possible d'évaluer la proportion de phases secondaires, de la même manière que précédemment (Équation 20). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 44 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-A

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-A	76,2%	75,6%

Les recuits ne permettent pas d'augmenter la proportion de phase pérovskite. L'utilisation de  $\text{NaBiO}_3$  ne mène donc pas à un meilleur rendement de synthèse.

### Annexe 4.2. Synthèse NBMN-B

L'intermédiaire commercial  $\text{NaBiO}_3$  a ensuite été utilisé en combinaison avec la colombite. Chacun des intermédiaires possède directement la stœchiométrie du site de la pérovskite auquel il appartient. Les études par diffractions des rayons-X sont données en Figure 160.

Comme dans le cas précédent, les phases secondaires n'ont pas pu être identifiées. Les pics de diffraction les caractérisant sont toutefois localisés aux mêmes positions angulaires, ce qui tend à montrer que ce sont les mêmes composés. La proportion de phase pérovskite a été calculée et le résultat est donné dans le

Tableau 45. Les proportions de phase pérovskites obtenues sont du même ordre de grandeur que celles des synthèses préliminaires.

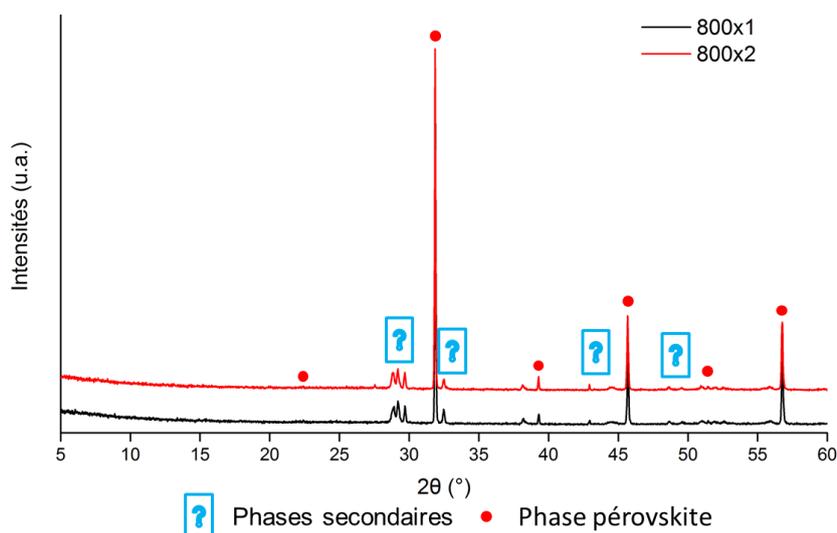


Figure 160 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-B après plusieurs calcinations successives

Tableau 45 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-B

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-B	86,1%	86,9%

Finalement, l'utilisation des intermédiaires de réaction  $\text{NaBiO}_3$  et  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  a conduit à des résultats comparables aux synthèses préliminaires, sans amélioration des proportions de phase pérovskite par les recuits.

### Annexe 4.3. Synthèse NBMN-C

L'intermédiaire  $\text{NaBiO}_3$  n'a pas permis de diminuer la proportion de phases secondaires lors des synthèses précédentes. De plus, il semble que le nombre de pics parasites soit plus important que dans les premiers essais, ce qui pourrait traduire la formation de plus de phases secondaires. Il a donc été choisi de revenir à des précurseurs simples de sodium et de bismuth. La magnésie semblant être le réactif limitant la réaction, c'est donc le précurseur de magnésium qui a été modifié : le nitrate de magnésium hexahydraté a donc été utilisé à la place de l'oxyde. Les résultats de l'étude par diffraction des rayons-X sont représentés en Figure 161.

Les phases secondaires n'ont pas pu être identifiées. Il peut être remarqué que, après la première calcination, la proportion de pérovskite est très faible alors qu'un recuit permet de l'augmenter drastiquement. (Tableau 46) Cela peut s'expliquer par un temps de palier

trop court. Il est toutefois souvent plus intéressant de réaliser deux calcinations successives, avec un broyage intermédiaire, plutôt qu'un palier plus long, ce qui a été privilégié au cours de cette thèse.

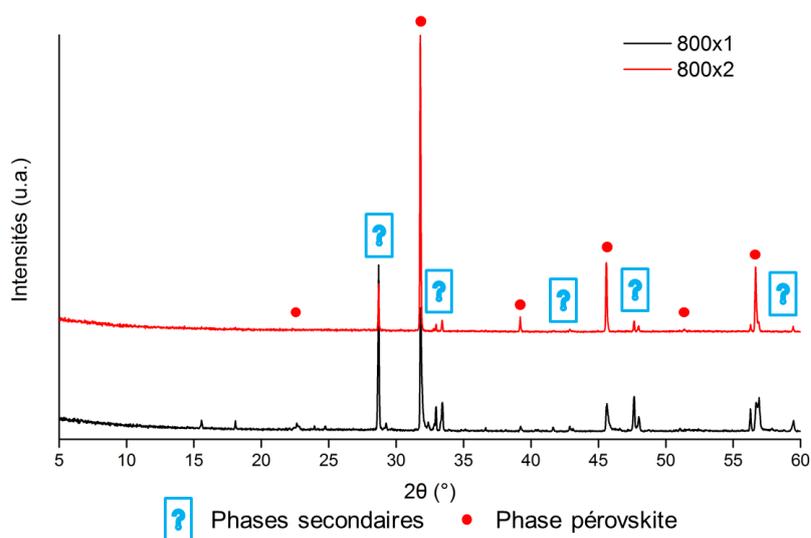


Figure 161 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-C après plusieurs calcinations successives

Tableau 46 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-C

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-C	51,8%	86,6%

Finalement, la proportion de pérovskite obtenue n'est que peu différente de celle calculée lors des synthèses préliminaires. La dernière étape de notre raisonnement a été de modifier le précurseur de sodium pour passer à un carbonate hydraté.

#### Annexe 4.4. Synthèse NBMN-D

Dans un premier temps, le carbonate de sodium hydraté a été utilisé avec les oxydes simples de bismuth, de niobium et de magnésium. Les diffractogrammes obtenus sur les poudres calcinées sont données en Figure 162.

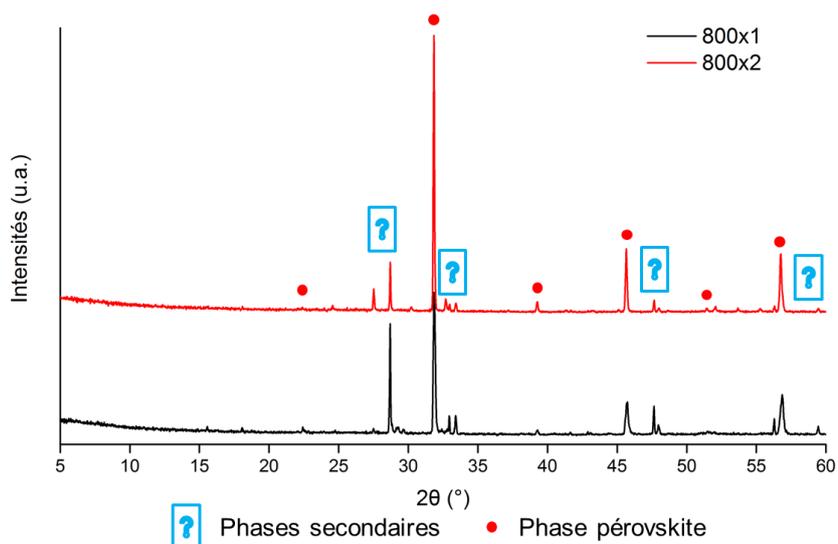


Figure 162 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-D (a) après une calcination et (b) son évolution après un recuit

Comme lors de la synthèse précédente, la proportion de phase pérovskite est faible après la première calcination mais augmente après un recuit. (Tableau 47) Il peut être remarqué que, même si les phases secondaires n'ont pas pu être identifiées, celles-ci sont localisées aux mêmes positions angulaires que pour la synthèse NBMN-C. Il est donc possible que ce soit la présence de composé hydraté qui provoque la formation de ces phases. La proportion minimale de phases secondaires est obtenue après un recuit, au-delà, aucune évolution des diffractogramme n'a pu être observée.

Tableau 47 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-D

	800x1	800x2
NBMN – Première synthèse	76,5%	88,6%
NBMN-D	71,3%	86,3%

Finalement, cette synthèse, comme la précédente, n'a pas permis d'améliorer la proportion de pérovskite obtenue. Par la suite, les précurseurs hydratés de sodium et de magnésium ont été utilisés simultanément, toujours dans l'optique d'améliorer le rendement de la réaction.

## Annexe 5. Description de la structure de KBMN : $Pm\bar{3}m$ et $P4/mmm$

Les structures présentées ici sont les résultats des affinements réalisés sur les diffractogrammes de neutrons.

### Annexe 5.1. KBMN dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$

Les positions des atomes dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$  sont présentés dans le Tableau 48. Comme cela a déjà été décrit plus tôt, le facteur d'agitation thermique observé sur le pseudo-ion ( $K^+Bi^{3+}$ ) est élevé et c'est pourquoi une déformation de la maille de KBMN a été envisagée et étudiée. Le rapport Bi:K est légèrement modifié pour donner la formule finale  $(K_{0,51}Bi_{0,49})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

Tableau 48 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$

	Site	T.o.	x	y	z	$U_{iso}$
K	1b	0,0106	0,5	0,5	0,5	0,090
Bi	1b	0,0102	0,5	0,5	0,5	0,090
Mg	1a	0,0068	0	0	0	0,011
Nb	1a	0,0139	0	0	0	0,011
O	12h	0,0625	0,53	0,5	0	0,009

La structure finale du composé KBMN est ainsi peu déformée et très similaire à celle trouvée dans le cas de  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ .

### Annexe 5.2. KBMN dans le groupe d'espace $P4/mmm$

La localisation des atomes au sein de la maille  $P4/mmm$  est présentée dans le Tableau 49. Les agitations thermiques des atomes, anisotropes, sont élevées sur le site du pseudo-ion ( $K^+/Bi^{3+}$ ) mais représentent le désordre présent sur ce site, notamment lié à la présence de la paire non liante du bismuth. La formule finale de la pérovskite dans ce cas serait alors  $(K_{0,49}Bi_{0,51})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

Tableau 49 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace  $P4/mmm$

	Site	T.o.	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}, U_{13}, U_{23}$
K	1d	0,031	0,5	0,5	0,5	0,126	0,126	0,039	0
Bi	1d	0,032	0,5	0,5	0,5	0,126	0,126	0,039	0
Mg	1a	0,021	0	0	0	0,011	0,011	0,014	0
Nb	1a	0,042	0	0	0	0,011	0,011	0,014	0
O1	2f	0,125	0	0,5	0	0,057	0,005	0,025	0
O2	1b	0,0625	0	0	0,5	0,029	0,029	0,012	0

### Annexe 5.3. KBMN dans le groupe d'espace P4/mbm

La localisation des atomes au sein de la maille P4/mbm est présentée dans le Tableau 50. Les agitations thermiques des atomes sont, à nouveau, élevées sur le site du pseudo-ion ( $K^+/Bi^{3+}$ ) et représentent, de la même façon que dans P4/mmm, le désordre présent sur ce site, notamment du fait de la paire non liante du bismuth. La formule chimique de la pérovskite, basée sur ces résultats, est alors  $(K_{0,49}Bi_{0,51})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

Tableau 50 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace P4/mbm

	Site	T.o.	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}, U_{23}$
K	2c	0,0607	0	0,5	0,5	0,125	0,125	0,049	0,057	0
Bi	2c	0,0643	0	0,5	0,5	0,125	0,125	0,049	0,057	0
Mg	2a	0,0417	0	0	0	0,011	0,011	0,015	0	0
Nb	2a	0,0833	0	0	0	0,011	0,011	0,015	0	0
O1	2b	0,125	0	0	0,5	0,027	0,027	0,013	0	0
O2	4g	0,25	0,248	0,748	0	0,031	0,031	0,025	0,027	0

## Annexe 6. Observation de l'échantillon de KBMN

Les zones de composition  $Mg_4Nb_2O_9$ , dont la présence est suspectée dans le paragraphe V.1.3.1.2, sont visibles de manière marquée sur la carte représentant le magnésium : les zones sont beaucoup plus vives que le reste de l'échantillon.

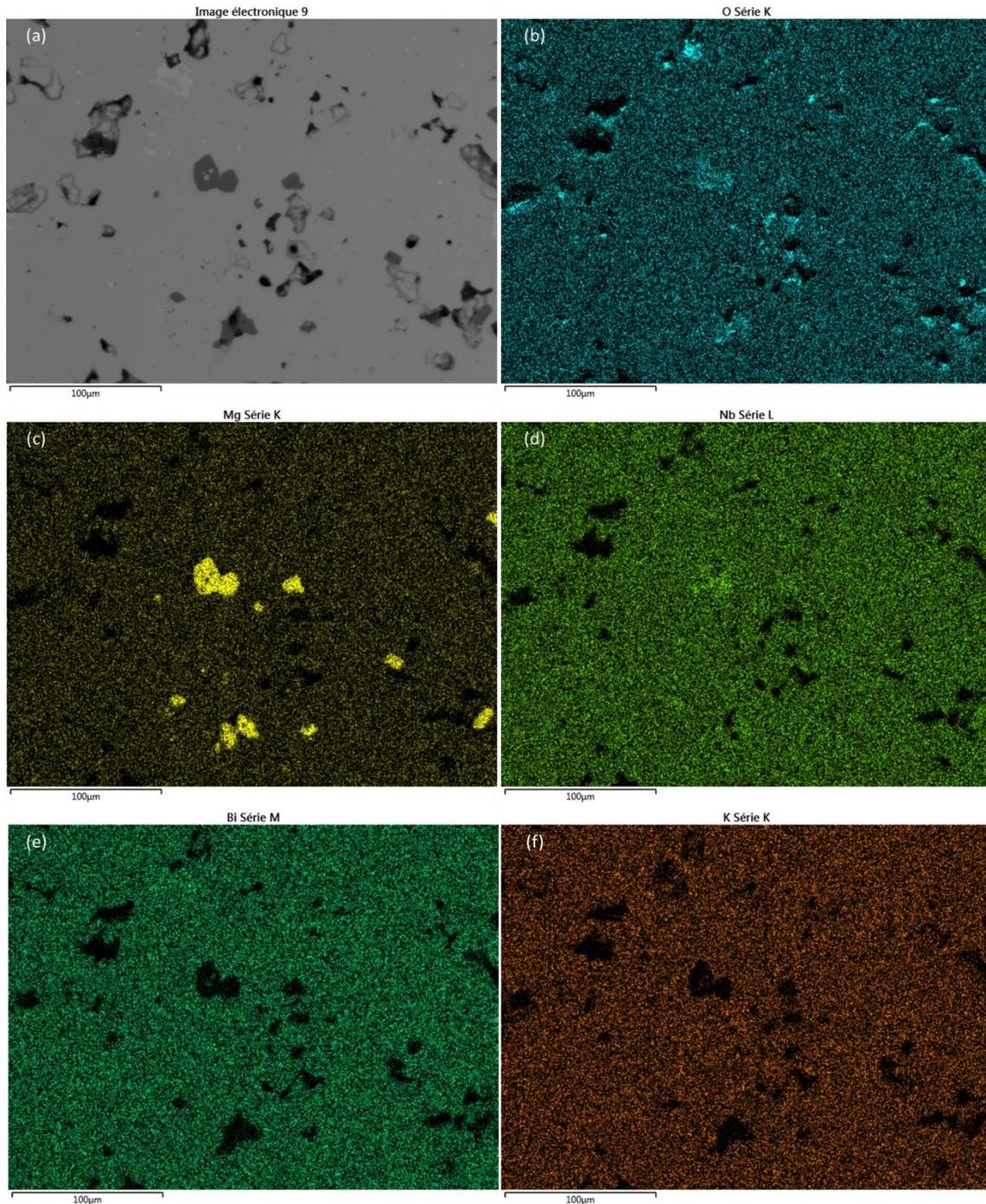


Figure 163 : (a) Observation au MEB de KBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du K

## Annexe 7. Diagrammes de phases quaternaires : Zinconiobates

Les différents ternaires qui composent le quaternaire  $(\text{Alcalin})_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  sont représentés dans la suite de cette annexe. La coupe du quaternaire, représentant le plan à  $x\%$  du dernier composé, est représentée en orange sur les figures. Le point indiquant la composition de nos matériaux est donc positionné sur ce plan tandis que les points rouges indiquant les compositions des binaires et ternaires sont, eux, placés à  $x = 0\%$ .

Il est à noter que les diagrammes binaires  $(\text{Alcalin})_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ne mentionnent pas de phase contenant plusieurs de ces éléments. Il est toutefois possible de trouver des oxydes de bismuth dopés avec du magnésium ou de sodium. Ces phases existent mais un grand nombre de stœchiométries est possible.

### Annexe 7.1. Le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

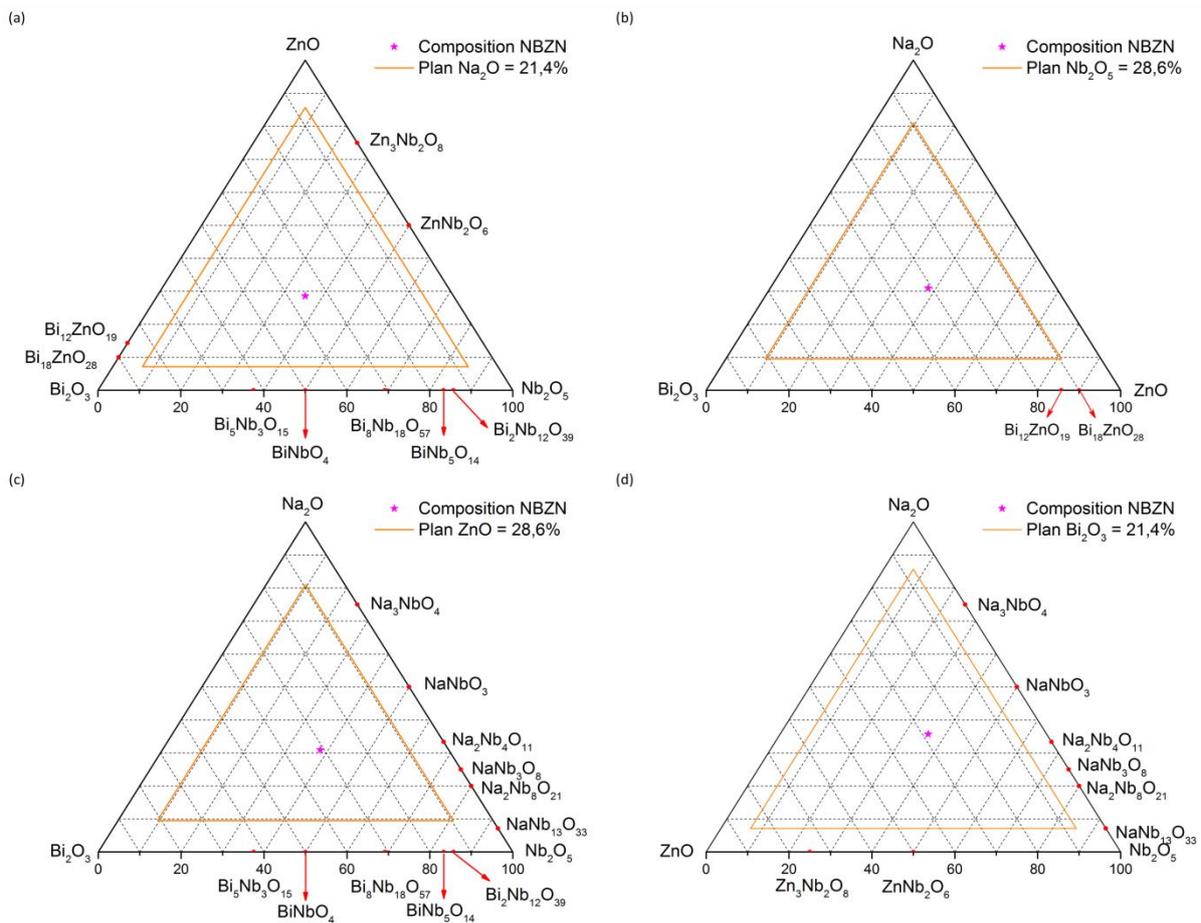
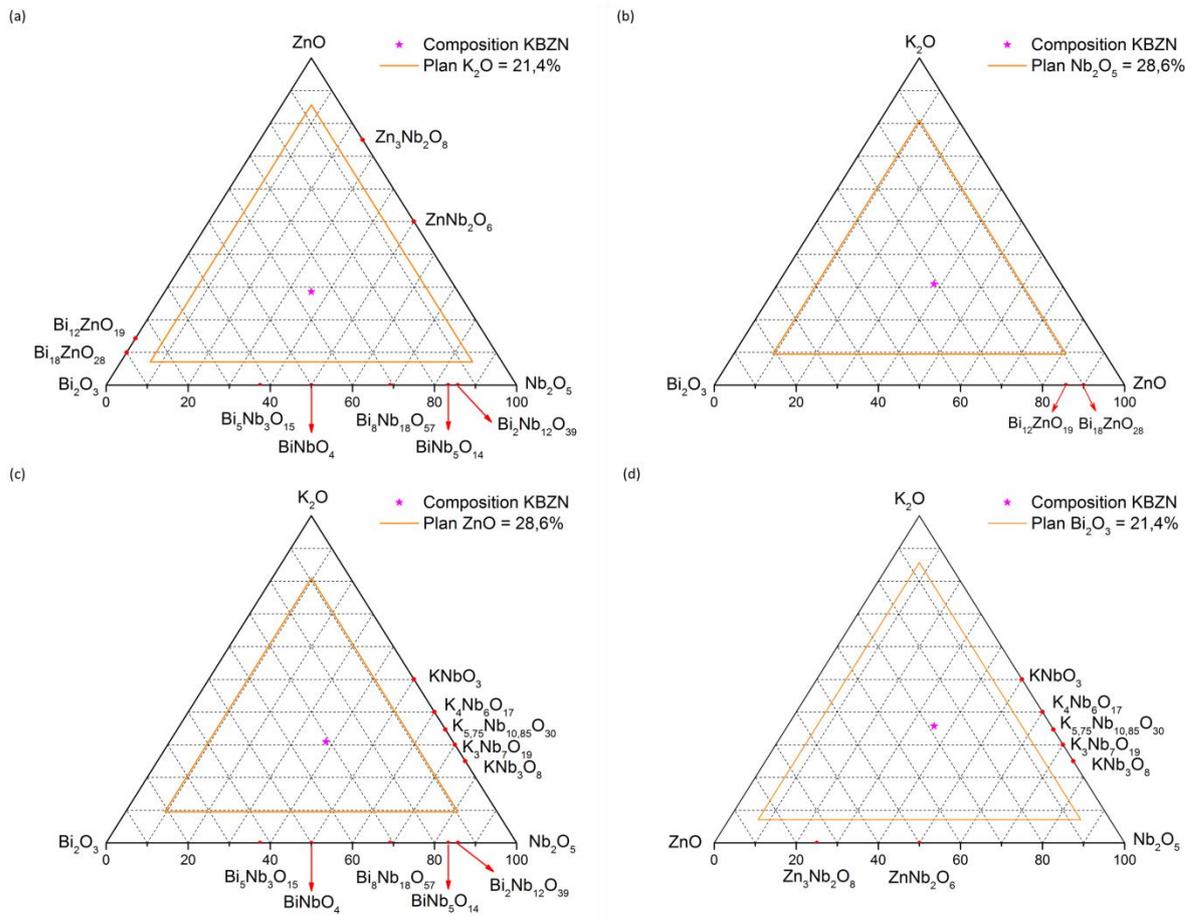


Figure 164 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

## Annexe 7.2. Le quaternaire $K_2O-Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5$



## Table des illustrations

Figure 1 : Récapitulatif du nombre de publication concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb depuis la fin des années 70 (Scopus à partir des termes « lead-free piezoelectric ») .....	6
Figure 2 : La structure pérovskite $\text{SrTiO}_3$ (Origine sur le cation B).....	9
Figure 3 : (a) Octaèdres non pivotés ; (b) Octaèdres pivotés en phase selon $ 0,0,1 $ ; (c) Octaèdres pivotés en antiphase selon $ 0,0,1 $ .....	11
Figure 4 : Représentation des relations groupes/sous-groupes des rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés représentent les transitions de phase nécessairement de premier ordre [19].....	12
Figure 5 : Exemple d'ordre idéal 1:1 sur le site B d'une pérovskite (seuls les cations B et B' sont représentés). La maille bleue est celle de la pérovskite prototype de paramètre de maille $a_p$ . Celle en vert est celle de la maille CFC $Fm3m$ de paramètre de maille $a = 2a_p$ , induite par la mise en ordre sur le site B.....	13
Figure 6 : Exemple d'ordre 1:2 idéal sur le site B d'une pérovskite (seuls les cations B et B' sont représentés). La maille bleue est celle de la pérovskite prototype, de paramètre de maille $a_p$ . Celle en vert est celle de la maille induite par la mise en ordre sur le site B.....	15
Figure 7 : Représentation de la structure de $(\text{CaCu}_3)\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [50] .....	16
Figure 8 : Représentation des structures de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ décrites par Ruddlesden-Popper en 1958 [52].....	16
Figure 9 : Structure des composés Dion-Jacobson $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ et $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [57] ...	17
Figure 10 : Structure de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (monoclinique B1a1 [60]) .....	18
Figure 11 : Représentation de la phase mixte d'Aurivillius $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .....	19
Figure 12 : Représentation de la structure pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [67].....	19
Figure 13 : Relations entre classes cristallines et propriétés électriques .....	21
Figure 14 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique .....	22
Figure 15 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique .....	23
Figure 16 : Comparaison des propriétés des relaxeurs et des ferroélectriques [69].....	25
Figure 17 : Exemple de diagramme de Nyquist (Les flèches indiquent les valeurs croissantes de la fréquence).....	26
Figure 18 : Représentation de $\text{PbTiO}_3$ dans sa phase (a) basse température à $25^\circ\text{C}$ ( $P4mm$ ) où l'atome $\text{Ti}^{4+}$ n'est plus localisé au centre de l'octaèdre [78] et (b) haute température à $525^\circ\text{C}$ $Pm3m$ [81]. La flèche noire de la figure (a) montre le déplacement du titane par rapport au plan équatorial de l'octaèdre $\text{TiO}_6$ . .....	28
Figure 19 : Cycle d'hystérésis observé sur un film de $\text{PbTiO}_3$ à 50kHz (film mince déposé sur un substrat Pt/Si par PLD (« Pulsed laser deposition ») [82].....	29
Figure 20 : Représentation (a) de la maille orthorhombique $Pbam$ à température ambiante et (b) de la maille cubique $Pm3m$ à haute température du composé $\text{PbZrO}_3$ .....	30

Figure 21 : Maille pseudo-cubique (en bleu) et orthorhombique (en rouge) de $\text{PbZrO}_3$ montrant les déplacements antiparallèles des ions $\text{Pb}^{II}$ selon l'axe " $a_0$ " de la maille orthorhombique [91].....	30
Figure 22 : Observation de la double hystérésis caractéristique des matériaux antiferroélectrique sur un film de $\text{PbZrO}_3$ élaboré par voie sol-gel sur substrat Pt/Si [96].	31
Figure 23 : Permittivité relative de PZ en fonction de la température (à 100kHz) [86] .....	31
Figure 24 : Représentation des variétés (a) basse température et (b) haute température de $\text{PbHfO}_3$ .....	32
Figure 25 : Diagrammes de phases des composés $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [115] ( $F_T$ : variété quadratique, $F_R(\text{HT})$ et $F_R(\text{LT})$ variétés rhomboédriques, $A_0$ variété orthorhombique antiferroélectrique, $A_T$ variété quadratique antiferroélectrique).....	34
Figure 26 : Cycles d'hystérésis observés pour des échantillons de PZT [118] .....	34
Figure 27 : coefficient piézoélectrique $d_{33}$ en fonction de la température de Curie pour les principaux composés piézoélectriques [1], [3].....	35
Figure 28 : Représentation de la maille rhomboédrique de NBT [132] .....	37
Figure 29 : Représentation de la maille monoclinique de NBT [133] .....	37
Figure 30 : Evolution de la structure cristalline de NBT avec la température.....	37
Figure 31 : Exemple de structure incommensurable où les atomes se déplacent dans le réseau (a, b) suivant une onde de modulation de longueur d'onde $\lambda$ et d'amplitude $A$ .....	38
Figure 32 : Représentation de la maille quadratique de KBT [148] (la flèche noire montrent le déplacement du titane au sein de l'octaèdre $\text{TiO}_6$ ) .....	40
Figure 33 : Diagramme de phases de $[(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})-(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})](\text{Ti-Zr})\text{O}_3$ [161] .....	41
Figure 34 : Représentation de la maille cubique idéale (sans désordre) de PMN [193]....	44
Figure 35 : Représentation de la maille cubique de PMN présentant un désordre sur le site du plomb uniquement [194].....	44
Figure 36 : Représentation de la maille de PMN avec un désordre sur (a) les sites Pb et O et (b) tous les sites [195].....	45
Figure 37 : Représentation de la maille rhomboédrique de PMN [191] .....	45
Figure 38 : Diagramme de phases de PMN-PT près de la MPB [199].....	46
Figure 39 : Cycles d'hystérésis $P=f(E)$ observés sur des échantillons 65/35 PMN-PT (Rouge), 90/10 PMN-PT (Bleu) et sur un actionneur 1:1 (65/35:90/10 PMN-PT) (Noir) [200] .....	47
Figure 40 : Représentation de la maille de PZN présentée par Terado <i>et al</i> [206] .....	48
Figure 41 : Représentation de la structure de $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.39}\text{Nb}_{0.61})\text{O}_3$ à 22°C [207].....	48
Figure 42 : Evolutions de la polarisation et de la contrainte en fonction du champ électrique obtenues sur des cristaux de PZN orientés suivant les axes (a) 111 et (b) 001 [209] .....	49



Figure 43 : Diagrammes de phases du système (a) $[(K_{1/2}Bi_{1/2})-(Na_{1/2}Bi_{1/2})](Ti-(Mg_{1/3}Nb_{2/3}))O_3$ et (b) $[(K_{1/2}Bi_{1/2})-(Na_{1/2}Bi_{1/2})](Ti-(Zn_{1/3}Nb_{2/3}))O_3$ présentés par Yamada <i>et al</i> [161] .....	49
Figure 44 : Schéma du montage de la cellule de mesure .....	55
Figure 45 : Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des cercles d'impédance.....	55
Figure 46 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon RBT .....	57
Figure 47 : Représentation du ternaire $Rb_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ .....	58
Figure 48 : Comparaison des résultats des calcinations réalisées en creuset alumine et platine .....	58
Figure 49 : Analyse DRX réalisée sur l'échantillon LBT .....	59
Figure 50 : Diffractogramme réalisé sur la composition $Bi_2Ti_2O_7$ .....	60
Figure 51 : Diffractogramme obtenu sur la composition LBT après un recuit à 1100°C ...	60
Figure 52 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon $0,02Li_2O-0,31Bi_2O_3-0,67TiO_2$ .....	61
Figure 53 : Représentation de la maille de $Bi_2Ti_2O_7$ décrite par Hector et Wiggin en 2004 [215].....	62
Figure 54 : Parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectriques de $Bi_2Ti_2O_7$ en fonction de la température entre 10kHz et 2MHz [235].....	63
Figure 55 : Diagramme ternaire $Li_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ où sont représentées les différentes compositions étudiées et les composés stables des binaires. ....	64
Figure 56 : Diagramme ternaire $Li_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ avec la délimitations de différentes zones par rapport aux proportions de pyrochlore .....	66
Figure 57 : Evolution du paramètre de maille de la pyrochlore dans les différentes diagonales du ternaire en fonction du pourcentage de $Li_2O$ .....	67
Figure 58 : Diffractogramme d'un échantillon de composition $(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ étudié par diffraction de neutrons.....	69
Figure 59 : Représentation de l'octaèdre d'oxygènes O' en position 32e encadrant la position initiale sur le site 8a.....	73
Figure 60 : Résultat de l'affinement structural final de l'échantillon LBT.....	75
Figure 61 : Représentation de la maille de LBT à la fin des affinements.....	75
Figure 62 : Représentation des octaèdres $TiO_6$ de la pyrochlore ainsi que des longueurs de liaisons et des angles à température ambiante.....	76
Figure 63 : Représentation de l'environnement du bismuth, le tétraèdre d'anions $O^{2-}$ en site 32e est représenté pour mettre en évidence la position du site 8a initial (Figure 59). 77	77
Figure 64 : Etude dilatométrique d'une pastille de LBT .....	78
Figure 65 : Cycle thermique utilisé pour le frittage de la composition LBT .....	79
Figure 66 : Observation de la pastille de LBT frittée à 1050°C par microscopie électronique à balayage .....	79
Figure 67 : Diffractogramme de contrôle après frittage de la pastille de $Li_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ .....	80

Figure 68 : Cycle thermique utilisé pour le frittage des électrodes de platine .....	80
Figure 69 : Etude par diffraction des rayons-X de la pastille de LBT avec électrodes de platine .....	80
Figure 70 : Représentation de (a) la permittivité $\epsilon'$ et de (b) $\tan(\delta)$ de LBT en fonction de la température à différentes fréquences .....	81
Figure 71 : Tracé des cercles de Nyquist sur l'ensemble de la gamme étudiée (150 à 600°C) .....	82
Figure 72 : Ajustement des cercles d'impédances obtenus sur l'échantillon LBT à 325°C	83
Figure 73 : Ajustement des cercles d'impédances obtenus sur l'échantillon LBT à 500°C	83
Figure 74 : Représentation de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température, simulée par une loi d'Arrhenius sur les gammes de températures (a) 200 – 475°C et (b) 500 – 600°C .....	84
Figure 75 : (a) Image MEB de l'échantillon LBT et cartographie des éléments chimiques (b) Ti, (c) Bi et (d) Oxygène.....	85
Figure 76 : Observation au MEB de l'échantillon de LBT : Observation des tailles des grain .....	86
Figure 77 : Représentation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, simulée par une loi d'Arrhenius pour le composé LBT (a) en courant continu et (b) en courant alternatif.....	86
Figure 78 : Diffractogramme des poudres de NBZ calcinées à 800°C (Les points verts indiquent les positions des raies caractéristiques d'une pérovskite).....	89
Figure 79 : Comparaison des diffractogrammes des poudres calcinées en creuset platine et alumine (les points verts correspondant à la position des raies caractéristiques de la pérovskite) .....	89
Figure 80 : Etude par diffraction des rayons-X du composé NBZ obtenu par la méthode de Jaiban (Les points verts correspondant aux positions des raies caractéristiques des pérovskites) .....	90
Figure 81 : Etude par diffraction des rayons-X de l'échantillon de NBZ à partir de $\text{NaBiO}_3$ .....	91
Figure 82 : Etude de la synthèse de NBZ par un suivi DRX en température .....	91
Figure 83 : Etude par diffraction des rayons-X de la poudre de KBZ.....	92
Figure 84 : Etude de la synthèse de KBZ par Diffraction des rayons-X en température ...	93
Figure 85 : Résultat de l'affinement de NBZ dans le groupe d'espace $P2_1/m$ .....	96
Figure 86 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure cubique $Pm\bar{3}m$ .....	98
Figure 87 : Représentation de l'éclatement de l'oxygène sur le site 12h autour de sa position standard (site 3c) en $Pm\bar{3}m$ .....	98
Figure 88 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure cubique $Pm\bar{3}m$ avec éclatement du site de l'oxygène .....	99
Figure 89 : Résultat de l'affinement de KBZ dans une structure quadratique $I4/mcm$ .....	101

Figure 90 : Représentation de la maille de NBZ suivant les directions (a) [001] et (b) [010]	102
Figure 91 : Représentation des octaèdres $ZrO_6$ autour de la position de l'atomes Zr1...	102
Figure 92 : Représentation de la cavité cuboctaédrique du pseudo-ion $(Na^+/Bi^{3+})_1$	103
Figure 93 : Évolution des paramètres de maille de NBZ avec la température	104
Figure 94 : Représentation de la maille de KBZ en $Pm3m$ avec éclatement des oxygènes	104
Figure 95 : Représentation (a) de l'octaèdre $TiO_6$ et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBZ dans le groupe d'espace $Pm3m$	105
Figure 96 : Cycle thermique de frittage utilisé sur les pastilles de KBZ et NBZ	106
Figure 97 : Observation au microscope électronique à balayage des pastilles de (a) NBZ et (b) KBZ	106
Figure 98 : (a) Observation au MEB de NBZ avec analyse chimique des éléments : (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) Na	107
Figure 99 : (a) Observation au MEB de KBZ et cartographie chimique de (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) K	108
Figure 100 : Diffractogrammes obtenus sur les pastilles (a) de NBZ et (b) de KBZ (Les points verts correspondant aux raies caractéristiques des pérovskites)	109
Figure 101 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles de (a) NBZ et (b) KBZ frittées avec l'électrodes en platine	109
Figure 102 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé NBZ	110
Figure 103 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de $10^\circ C.min^{-1}$ sur la poudre de NBZ	111
Figure 104 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température $T_m$ selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé NBZ	111
Figure 105 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé KBZ	113
Figure 106 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de $10^\circ C.min^{-1}$ sur la poudre de KBZ	113
Figure 107 : Représentation (a) de la courbe « $j = f(V)$ » et (b) du déplacement en fonction du champ	114
Figure 108 : Analyse ATD/Tg menée sur la poudre initiale de composition NBMN	117
Figure 109 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition NBMN après plusieurs calcinations successives	117
Figure 110 : Analyse ATD/Tg réalisée sur la poudre initiale de KBMN	118
Figure 111 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition KBMN après plusieurs calcinations successives	118

Figure 112 : Diffractogramme obtenu sur les poudres de composition initiale RBMN après plusieurs calcinations successives.....	119
Figure 113 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition initiale CBMN après plusieurs calcinations successives .....	120
Figure 114 : Cycle thermique utilisé pour la calcination de la colombite .....	121
Figure 115 : Diffractogramme de la poudre $MgNb_2O_6$ .....	122
Figure 116 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de composition $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ et son évolution sur trois calcinations .....	122
Figure 117 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de KBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives .....	124
Figure 118 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de RBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives .....	125
Figure 119 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de CBMN synthétisées à partir de la colombite après plusieurs calcinations successives .....	125
Figure 120 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-E après plusieurs calcinations successives.....	128
Figure 121 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-F après plusieurs calcinations successives.....	129
Figure 122 : Quaternaire $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(K_{1/2}Bi_{1/2})Ti(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ présenté par Yamada <i>et al</i> en 1995 [161].....	130
Figure 123 : Résultat de l'affinement à partir du groupe d'espace Pm3m avec l'origine prise sur le site A .....	132
Figure 124 : Résultat de l'affinement en utilisant un désordre sur le site de l'oxygène ...	134
Figure 125 : Représentation de la maille cubique Pm3m avec un éclatement de l'oxygène en site 12h.....	135
Figure 126 : Représentation de KBMN dans une maille quadratique P4/mmm selon les directions (a) [110] et (b) [001] .....	137
Figure 127 : Représentation de KBMN dans la maille P4/mbm selon les directions (a) [110] et (b) [001] .....	138
Figure 128 : Représentation de la maille de KBMN dans le groupe d'espace I4/mcm (a) suivant la direction [110] et (b) suivant l'axe c.....	139
Figure 129 : Représentation (a) de l'octaèdre $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$ et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace Pm3m.....	140
Figure 130 : Représentation (a) de l'octaèdre $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$ et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace P4/mmm.....	141
Figure 131 : Représentation (a) de l'octaèdre $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$ et (b) de l'environnement du bismuth au sein de la structure de KBMN dans le groupe d'espace P4/mbm.....	141
Figure 132 : Analyse ATD/Tg réalisée sur l'échantillon de composition $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .....	142

Figure 133 : Etude dilatométrique réalisée sur une pastille de composition $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	143
Figure 134 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres du composé NBMN avant et après l'analyse dilatométrique .....	144
Figure 135 : Cycle thermique utilisé pour le frittage de NBMN.....	144
Figure 136 : Observation en rétrodiffusé de la pastille de NBMN au MEB .....	145
Figure 137 : (a) Observation au MEB de NBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du Na .....	146
Figure 138 : Cycle thermique de frittage utilisé pour la composition $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	147
Figure 139 : Observation au MEB, en image rétrodiffusé, d'une pastille de KBMN.....	147
Figure 140 : (a) Observation au MEB de KBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du K.....	148
Figure 141 : Diffractogramme de la pastille de KBMN frittée.....	149
Figure 142 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé NBMN.....	150
Figure 143 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur la poudre de NBMN .....	150
Figure 144 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température $T_m$ selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé NBMN .....	151
Figure 145 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température pour le composé KBMN.....	152
Figure 146 : Analyse DSC réalisée avec une rampe de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur la poudre de KBMN .....	152
Figure 147 : Représentation des simulations de l'évolution de la fréquence en fonction de la température $T_m$ selon les modèles (a) de Vogel-Fulcher et (b) d'Arrhenius pour le composé KBMN .....	153
Figure 148 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de composition $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ après plusieurs calcinations successives .....	155
Figure 149 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de composition $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ après plusieurs calcinations successives .....	156
Figure 150 : Cycle thermique utilisé pour la synthèse de ZNO .....	157
Figure 151 : Diffractogramme de rayons-X des poudres de $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ après plusieurs calcinations successives .....	157
Figure 152 : Diffractogramme de rayons-X de la poudre de $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ synthétisée à partir (a) de la phase colombite $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ et (b) des oxydes simples (V.2.1.1.1) .....	158

Figure 153 : Diffractogrammes de rayons-X réalisés sur les poudres de KBZN dans le cas de l'utilisation de la colombite et la comparaison avec celles obtenues par voie classique .....	159
Figure 154 : Représentation de l'environnement du zirconium (Zr <sup>2+</sup> ) dans le composé NBZ .....	183
Figure 155 : Représentation de l'environnement du pseudo-ion (Na <sup>+</sup> /Bi <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> dans le composé NBZ.....	183
Figure 156 : (a) Observation de la pastille de NBZ au MEB avec analyse chimique des éléments : (b) Zr, (c) oxygène, (d) Bi et (e) Na. ....	184
Figure 157 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire Na <sub>2</sub> O-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	185
Figure 158 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire K <sub>2</sub> O-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	186
Figure 159 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-A après plusieurs calcinations successives .....	187
Figure 160 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-B après plusieurs calcinations successives .....	188
Figure 161 : Diffractogrammes des poudres de NBMN-C après plusieurs calcinations successives .....	189
Figure 162 : Etudes par diffraction des rayons-X des poudres de NBMN-D (a) après une calcination et (b) son évolution après un recuit .....	190
Figure 163 : (a) Observation au MEB de KBMN avec analyse chimique EDS (b) de l'oxygène, (c) du Mg, (d) du Nb, (e) du Bi et (f) du K .....	193
Figure 164 : Représentation des différents ternaires constituant le quaternaire Na <sub>2</sub> O-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	194

## Table des tableaux

Tableau 1 : Facteurs de Goldschmidt obtenus sur les pérovskites au bismuth .....	10
Tableau 2 : Quelques phases d'Aurivillius mixtes .....	18
Tableau 3 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt pour NBT, KBT, NBZ et KBZ .....	35
Tableau 4 : Caractéristiques ferroélectriques de $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ .....	38
Tableau 5 : Propriétés piézoélectrique de NBT [121].....	38
Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de $P_r$ et $E_c$ mesurées sur des échantillons de KBT	40
Tableau 7 : Caractéristiques ferroélectriques mesurées sur NBZ [162] .....	42
Tableau 8 : Propriétés ferroélectriques mesurées sur l'échantillon 65PMN-35PT .....	46
Tableau 9 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt obtenus à partir des compositions basées sur PMN et PZN.....	50
Tableau 10 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt des structures existantes et proposées .....	56
Tableau 11 : Proportions des phases obtenues après calcination des différentes compositions du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (La ligne grisée correspond à la composition $(\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ) .....	65
Tableau 12 : Résultats de l'analyse ICP-AES.....	68
Tableau 13 : Composition molaire de LBT après calcination .....	68
Tableau 14 : Localisation des atomes dans la maille de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	69
Tableau 15 : Résultat de l'affinement structural réalisé avec un ajout de lithium sur le site du bismuth.....	70
Tableau 16 : Résultat de l'affinement de l'échantillon LBT en utilisant l'anisotropie sur le site 16c .....	71
Tableau 17 : Résultat de l'affinement de l'échantillon LBT en utilisant l'anisotropie sur plusieurs sites .....	72
Tableau 18 : Résultat de l'affinement avec l'oxygène O' en position 32e .....	74
Tableau 19 : Composition molaire finale de la poudre de LBT d'après l'affinement réalisé sur Jana2006 .....	75
Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de frittage réalisés sur la composition LBT .....	78
Tableau 21 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt « t » des différentes compositions envisagées.....	88
Tableau 22 : Récapitulatifs de l'affinement de NBZ dans le groupe d'espace $P2_1/m$ .....	96
Tableau 23 : Composition molaire des poudres de NBZ étudiées .....	97
Tableau 24 : Positions génériques des atomes dans la maille $Pm3m$ en prenant l'origine sur le cation B puis le cation A de la pérovskite .....	97

Tableau 25 : Positions possibles pour l'atomes d'oxygène dans le groupe d'espace Pm3m .....	98
Tableau 26 : Récapitulatif des paramètres finaux de l'affinement de la structure de KBZ	99
Tableau 27 : Composition molaire des poudres de KBZ étudiées .....	100
Tableau 28 : Récapitulatif des valences calculées pour les cations sodium/bismuth dans le composé NBT .....	103
Tableau 29 : Récapitulatif des valences calculées pour les cations potassium/bismuth dans le composé NBT .....	105
Tableau 30 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt obtenus pour les compositions envisagées .....	116
Tableau 31 : Evolution des proportions de phases secondaires avec les recuits .....	123
Tableau 32 : Evolution de la proportion de phase pérovskite avec les calcinations pour les deux méthodes de synthèse utilisées .....	123
Tableau 33 : Récapitulatif de l'ensemble des manipulations réalisées dans ce paragraphe .....	127
Tableau 34 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors des synthèses préliminaires et de la synthèse NBMN-E .....	128
Tableau 35 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors des synthèses préliminaires et de la synthèse NBMN-F .....	129
Tableau 36 : Localisation des atomes dans la maille pérovskite prototype.....	131
Tableau 37 : Listes des sites possibles pour le pseudo-ion potassium/bismuth et leurs coordonnées .....	133
Tableau 38 : Listes des sites possibles pour le couple magnésium/niobium et leurs coordonnées .....	133
Tableau 39 : Listes des sites possibles pour le désordre sur l'oxygène et leurs coordonnées.....	133
Tableau 40 : Récapitulatif des résultats des affinements avec le sites 12h et 12i.....	134
Tableau 41 : Localisation des atomes dans la maille orthorhombique Pmmm.....	136
Tableau 42 : Localisation des atomes dans la maille quadratique P4/mmm.....	137
Tableau 43 : Récapitulatif des facteurs de Goldschmidt calculés sur les zinconiobates envisagés .....	154
Tableau 44 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-A .....	187
Tableau 45 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-B .....	188
Tableau 46 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-C .....	189
Tableau 47 : Récapitulatif des proportions de phase pérovskite obtenue lors de la synthèse NBMN-D .....	190



Tableau 48 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace Pm3m ... 191

Tableau 49 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace P4/mmm 191

Tableau 50 : Récapitulatif de l'affinement de KBMN dans le groupe d'espace P4/mbm 192

## Table des matières

Introduction.....	6
Chapitre I. Généralités.....	8
I.1. Les matériaux à structure pérovskite.....	8
I.1.1. Pérovskites et idéalités.....	8
I.1.1.1. Critères de stabilité.....	9
I.1.1.1.1. Ionicité des liaisons.....	9
I.1.1.1.2. Facteur de Goldschmidt.....	9
I.1.1.2. Ecart à l'idéalité.....	10
I.1.2. Les pérovskites ordonnées.....	12
I.1.2.1. Double pérovskite ordonnée 1:1.....	13
I.1.2.1.1. Ordre sur le site B.....	13
I.1.2.1.2. Ordre sur le site A.....	14
I.1.2.2. Double pérovskite ordonnée 1:2 sur le site B.....	14
I.1.2.3. Double pérovskite ordonnée 1:3.....	15
I.1.2.3.1. Ordre sur le site B.....	15
I.1.2.3.2. Ordre sur le site A.....	15
I.1.3. Les pérovskites en couche(s).....	16
I.1.3.1. Composés de type Ruddlesden-Popper : $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$ .....	16
I.1.3.2. Composés de Dion-Jacobson : $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$ .....	17
I.1.3.3. Phases d'Aurivillius : $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ .....	17
I.1.4. Les phases parasite de structure pyrochlore.....	19
I.2. Les propriétés électriques.....	20
I.2.1. Propriétés diélectriques.....	20
I.2.2. Propriétés polaires et groupes ponctuels.....	20
I.2.2.1. La piézoélectricité.....	21
I.2.2.2. La pyroélectricité.....	21
I.2.2.3. La ferroélectricité.....	22
I.2.2.4. L'antiferroélectricité.....	22
I.2.3. Les relaxeurs ou ferroélectriques relaxeurs.....	23
I.2.4. Conduction au sein des pérovskites.....	25
I.3. Conclusions.....	26
Chapitre II. Vers de nouveaux matériaux pérovskites sans plomb.....	27
II.1. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites simples.....	27
II.1.1. Les titanates, zirconates et hafnates de plomb.....	27
II.1.1.1. $PbTiO_3$ (PT).....	27
II.1.1.1.1. Synthèses de PT.....	27
II.1.1.1.2. Structure cristalline.....	28
II.1.1.1.3. Propriétés de PT.....	28
II.1.1.2. $PbZrO_3$ (PZ).....	29
II.1.1.2.1. Synthèses de $PbZrO_3$ .....	29
II.1.1.2.2. Structure cristalline de $PbZrO_3$ .....	30
II.1.1.2.3. Propriétés de PZ.....	31
II.1.1.3. $PbHfO_3$ (PH).....	31
II.1.1.3.1. Synthèses de $PbHfO_3$ .....	31
II.1.1.3.2. Structure cristalline de $PbHfO_3$ .....	32

II.1.1.3.3. Propriétés de PH .....	32
II.1.1.4. Solutions solides .....	32
II.1.1.4.1. Synthèses des matériaux $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) .....	33
II.1.1.4.2. Structure cristalline des PZT .....	33
II.1.1.4.3. Propriétés des PZT .....	34
II.1.2. Les titanates et zirconates de bismuth et d'alcalins .....	35
II.1.2.1. Les titanates de bismuth et d'alcalins .....	35
II.1.2.1.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT) .....	35
II.1.2.1.1.1. Structure cristalline.....	36
II.1.2.1.1.2. Propriétés .....	38
II.1.2.1.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (KBT).....	39
II.1.2.1.2.1. Structure cristalline.....	39
II.1.2.1.2.2. Propriétés .....	40
II.1.2.2. Les zirconates de bismuth et d'alcalins .....	40
II.1.2.2.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ (NBZ) .....	41
II.1.2.2.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ (KBZ) .....	42
II.1.3. Les possibilités de substitution du plomb dans les pérovskites simples .....	42
II.2. Vers la substitution du plomb dans les pérovskites complexes .....	43
II.2.1. Les matériaux à base de plomb.....	43
II.2.1.1. Le composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN).....	43
II.2.1.1.1. Synthèses.....	43
II.2.1.1.2. Structure.....	44
II.2.1.1.3. Propriétés .....	45
II.2.1.1.3.1. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) .....	45
II.2.1.1.3.2. $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PMN-PT) .....	45
II.2.1.2. Le composé $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) .....	47
II.2.1.2.1. Voies de synthèse .....	47
II.2.1.2.2. Structure cristalline .....	47
II.2.1.2.3. Propriétés .....	48
II.2.2. Les compositions sans plomb.....	49
II.3. Conclusions et compositions envisagées .....	50
Chapitre III. Techniques expérimentales .....	51
III.1. Synthèse et frittage .....	51
III.1.1. Analyse thermogravimétrique .....	51
III.1.2. Dilatométrie .....	51
III.1.3. Poussée d'Archimède.....	51
III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
III.2. Diffractions des rayons-X et neutrons .....	51
III.2.1. Diffraction des rayons-X (DRX).....	51
III.2.2. Diffraction des neutrons (DN) .....	52
III.2.3. Méthode de Rietveld.....	52
III.2.3.1. Paramètres de fiabilité .....	52
III.2.3.2. Paramètres d'affinement .....	53
III.3. Mesures d'impédance .....	54
III.3.1. Mesure d'impédance : détermination des propriétés diélectriques.....	54
III.3.1.1. Mesures à température ambiante et supérieures .....	54
III.3.1.2. Mesures basse température.....	54
III.3.2. Mesure d'impédance : détermination de la conductivité.....	54

III.3.2.1. Méthode de mesure.....	54
III.3.2.2. Simulation des cercles de Nyquist .....	55
III.4. Mesure d'électrostriction.....	55
Chapitre IV. Substitution du site A : les pérovskites de formule $(A_{1/2}Bi_{1/2})BO_3$ .....	56
IV.1. Les titanates de bismuth et d'alcalins $(A_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ .....	56
IV.1.1. Synthèses préliminaires des composés envisagés .....	57
IV.1.1.1. $(Rb_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (RBT) .....	57
IV.1.1.2. $(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (LBT) .....	59
IV.1.2. La pyrochlore $Bi_2Ti_2O_7$ .....	61
IV.1.2.1. Synthèses .....	61
IV.1.2.2. Structure cristalline.....	62
IV.1.2.3. Propriétés.....	63
IV.1.3. Etude de la phase type « $Bi_2Ti_2O_7$ » .....	63
IV.1.3.1. Etude du ternaire $Li_2O-Bi_2O_3-TiO_2$ .....	63
IV.1.3.2. Etude structurale de la composition $(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ .....	67
IV.1.3.2.1. Analyse de la composition finale de LBT .....	67
IV.1.3.2.2. Détermination de la structure cristallographique de LBT .....	68
IV.1.3.2.2.1. Etude préliminaire : utilisation du modèle de pyrochlore simple..	69
IV.1.3.2.2.2. Modèle simple de la pyrochlore : ajout de l'atome de lithium .....	70
IV.1.3.2.2.3. Modèle simple de la pyrochlore et anisotropie.....	71
IV.1.3.2.2.4. Déplacement du bismuth au sein de la structure .....	72
IV.1.3.2.2.5. Déplacement de O' au sein de la structure $Bi_2Ti_2O_7$ .....	73
IV.1.3.2.2.6. Conclusions structurales .....	74
IV.1.3.3. Mesures des propriétés diélectriques .....	77
IV.1.3.3.1. Frittage de la composition LBT .....	77
IV.1.3.3.2. Mesures d'impédance et propriétés diélectriques .....	81
IV.1.3.3.3. Mesures d'impédance et cercles de Nyquist.....	81
IV.1.3.3.3.1. Résultats des mesures.....	82
IV.1.3.3.3.2. Ajustement des cercles de Nyquist.....	82
IV.1.3.3.3.3. Calculs de l'énergie d'activation .....	84
IV.1.4. Conclusions.....	87
IV.2. Les zirconates de bismuth et d'alcalins $(A_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ .....	88
IV.2.1. Synthèses des composés envisagés .....	88
IV.2.1.1. La composition $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ (NBZ) .....	88
IV.2.1.2. La composition $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ (KBZ) .....	92
IV.2.2. Etude structurale des composés NBZ et KBZ.....	93
IV.2.2.1. La composition $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ (NBZ) .....	93
IV.2.2.1.1. La structure cubique $Pm\bar{3}m$ .....	94
IV.2.2.1.2. Les pérovskites à 1 tilt .....	94
IV.2.2.1.3. Les pérovskites à 2 tilts .....	94
IV.2.2.1.4. Les pérovskites à 3 tilts .....	95
IV.2.2.2. La composition $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$ (KBZ) .....	97
IV.2.2.2.1. Etude préliminaire basée sur la fiche JCPDS.....	97
IV.2.2.2.2. Vers une déformation de la maille cubique ? .....	100
IV.2.2.2.3. Conclusions .....	101
IV.2.3. Etude des propriétés diélectriques.....	105
IV.2.3.1. Frittage des composés NBZ et KBZ .....	106
IV.2.3.2. Dépôt des électrodes sur les pastilles .....	109

IV.2.3.3. Diélectricité .....	110
IV.2.3.3.1. Le composé $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ .....	110
IV.2.4. Le composé $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ .....	112
IV.2.5. Conclusion sur les composés de type zirconates $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{ZrO}_3$ .....	114
IV.3. Résumé .....	115
Chapitre V. Substitution du site A : les pérovskites $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ .....	116
V.1. Les magnésioniobates de bismuth et d'alcalins .....	116
V.1.1. Synthèses des composés $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	116
V.1.1.1. Synthèses préliminaires .....	116
V.1.1.1.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) .....	116
V.1.1.1.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBMN) .....	118
V.1.1.1.3. $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (RBMN) .....	119
V.1.1.1.4. $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CBMN) .....	119
V.1.1.2. Synthèse par voie colombite .....	120
V.1.1.2.1. Voies de synthèse de la colombite $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ (MNO) .....	120
V.1.1.2.2. Synthèse de la colombite $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ .....	121
V.1.1.2.3. Synthèse des composés $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ par voie colombite .....	122
V.1.1.2.3.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) .....	122
V.1.1.2.3.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBMN) .....	123
V.1.1.2.3.3. $(\text{Rb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (RBMN) .....	124
V.1.1.2.3.4. $(\text{Cs}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CBMN) .....	125
V.1.1.3. Autres synthèses en voie solide : $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	126
V.1.1.3.1. Synthèse NBMN-E .....	127
V.1.1.3.2. Synthèse NBMN-F .....	128
V.1.2. Etude structurale .....	129
V.1.2.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) .....	129
V.1.2.1.1. Affinement dans la structure prototype des pérovskites $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	130
V.1.2.1.2. Vers une structure quadratique à 1 tilt : $\text{P4}/\text{mbm}$ et $\text{I4}/\text{mcm}$ .....	130
V.1.2.1.3. Vers une structure pérovskite à 2 tilts d'octaèdre .....	130
V.1.2.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBMN) .....	131
V.1.2.2.1. Etude préliminaire : structure pérovskite prototype $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	131
V.1.2.2.2. Désordre sur un seul site de la pérovskite $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	132
V.1.2.2.3. Désordre sur plusieurs sites de la pérovskite $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	135
V.1.2.2.4. Déformation de la maille cubique .....	136
V.1.2.3. Conclusions structurales .....	139
V.1.3. Mesures des propriétés diélectriques .....	142
V.1.3.1. Frittage des compositions $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	142
V.1.3.1.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) .....	142
V.1.3.1.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBMN) .....	147
V.1.3.2. Diélectricité .....	149
V.1.3.2.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) .....	149
V.1.3.2.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBMN) .....	151
V.1.4. Conclusions .....	153
V.2. Les zinconiobates de bismuth et d'alcalins .....	154
V.2.1. Synthèses des composés $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	155
V.2.1.1. Synthèses préliminaires .....	155

V.2.1.1.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBZN).....	155
V.2.1.1.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBZN) .....	156
V.2.1.2. Synthèses par la voie colombite .....	156
V.2.1.2.1. Synthèse de la colombite de formule $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ (ZNO) .....	157
V.2.1.2.2. Synthèse des composés $(\text{A}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .....	158
V.2.1.2.2.1. $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBZN) .....	158
V.2.1.2.2.2. $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (KBZN).....	158
V.2.2. Conclusions.....	159
V.3. Résumé .....	160
Conclusion.....	161
Références bibliographiques.....	164
Annexes.....	182



## Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$

Ce travail est consacré à la recherche de nouveaux matériaux sans plomb à structure pérovskite, de formules  $(A^+,Bi^{3+})BO_3$  et  $(A^+,Bi^{3+})(B,B')O_3$  où  $A^+ = \{Li^+, Na^+, K^+, Rb^+\}$ . Le but visé est le remplacement des pérovskites à base de plomb actuellement utilisées dans les dispositifs électroniques. La possibilité de substitution du plomb par un pseudo-ion  $(A^+,Bi^{3+})$  a été étudiée pour (i) les pérovskites simples  $PbTiO_3$  et  $PbZrO_3$  et (ii) les pérovskites complexes  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  et  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

La synthèse de la composition  $(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (LBT) a conduit à un composé pyrochlore de type  $Bi_2Ti_2O_7$ . Les autres compositions ont permis d'obtenir les pérovskites  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (NBZ),  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (KBZ),  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (NBMN),  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBMN) et  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBZN). Un important travail de synthèse a été effectué, en utilisant plusieurs voies et différents précurseurs, afin d'essayer d'éliminer les phases secondaires qui accompagnent généralement ces pérovskites.

Les structures cristallines ont été étudiées par diffraction de neutrons à l'aide de la méthode de Rietveld. Celles-ci ont été déterminées pour LBT, NBZ, KBZ et KBMN. Les propriétés électriques de ces matériaux ont également été étudiées. Aucun d'entre eux n'est ferroélectrique. KBZ est électrostrictif. Enfin, NBZ, NBMN et KBMN montrent d'intéressantes propriétés de relaxeurs.

Mots-clés : Matériaux sans plomb, pérovskite, diffraction des rayons-X et neutrons, spectroscopie d'impédance, diélectriques, relaxeurs

## Syntheses of new Bi-based lead-free materials with the formula $(A,A')BO_3$ and $(A,A')(B,B')O_3$

The present work focused on the research of new lead-free perovskite materials with the formula  $(A^+,Bi^{3+})BO_3$  and  $(A^+,Bi^{3+})(B,B')O_3$  with  $A^+ = \{Li^+, Na^+, K^+, Rb^+\}$ . The aim of this study is to find potential candidates to replace the lead-based perovskite used in the electronic devices nowadays. The possibility to substitute the lead ion par a couple  $(A^+,Bi^{3+})$  has been examined for (i) the simple perovskites  $PbTiO_3$  et  $PbZrO_3$  and (ii) the complex perovskites  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  et  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

The synthesis of the composition  $(Li_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  (LBT) has led to a pyrochlore  $Bi_2Ti_2O_7$ -like compound. The other compositions have conducted to the perovskites compounds  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (NBZ),  $(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$  (KBZ),  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (NBMN),  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBMN) and  $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (KBZN). A lot of work has been carried out for the syntheses, using different precursor or process, in order to suppress the secondary phases which are often obtained with these perovskites.

The crystalline structures have been studied by neutron diffraction, using the Rietveld method. These have been determined for the LBT, NBZ, KBZ and KBMN compounds. The electrical properties of these materials have also been studied. None of them is ferroelectric. KBZ is électrostrictif. Finally, NBZ, NBMN and KBMN present some interesting relaxor properties.

Keywords : Lead-free materials, perovskite, X-ray and neutron diffraction, impedance spectroscopy, dielectric and relaxor materials

