



HAL
open science

Les Matériaux Phosphatés

Jean Etourneau, Gilles Le Flem

► **To cite this version:**

Jean Etourneau, Gilles Le Flem. Les Matériaux Phosphatés. 3ème cycle. Université de Bordeaux (Université Bordeaux 1), France. 2010, pp.68. cel-00530722

HAL Id: cel-00530722

<https://cel.hal.science/cel-00530722>

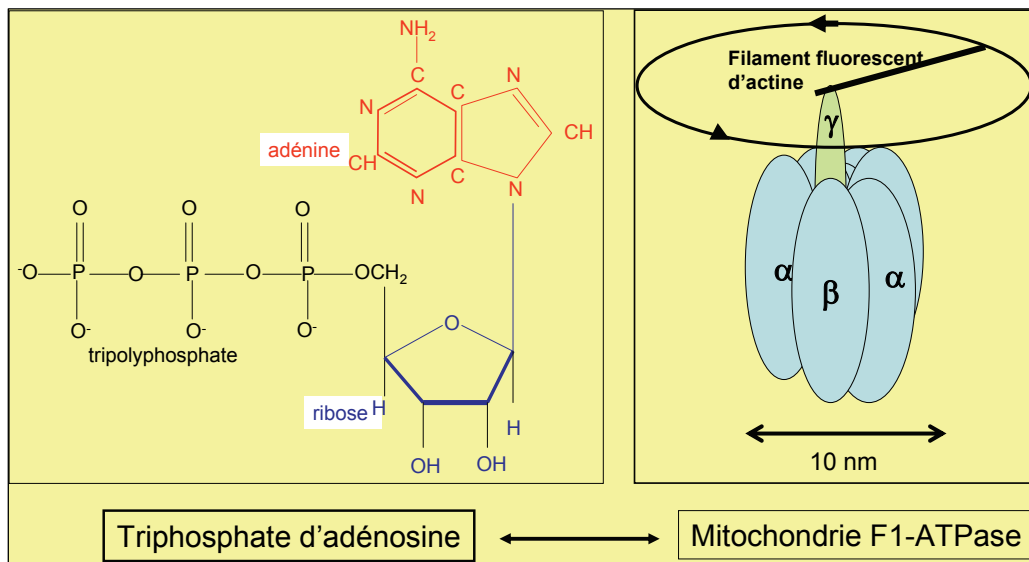
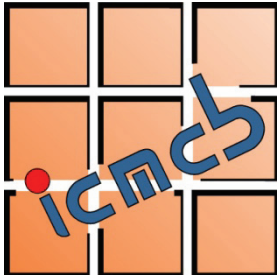
Submitted on 29 Oct 2010

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



Un nanomatériau phosphaté : le plus petit moteur du monde
à base de phosphate d'adénosine

Les Matériaux Phosphatés

J. Etourneau, G. Le Flem

Les matériaux phosphatés : généralités

S'il est difficile de faire une revue complète des multiples applications des phosphates solides, deux grandes catégories peuvent être mentionnées :

i) des productions traditionnelles de faible valeur ajoutée mais de forts tonnages : les engrais, les détergents en baisse de production constante, les phosphates utilisés dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique,

ii) des productions de forte valeur ajoutée, correspondant à de plus faible tonnage et se trouvant à des stades plus ou moins avancés de développement et dans des domaines d'activité très variés : l'optique (luminophores, lasers, doubleurs de fréquence), l'électrochimie avec la percée récente et remarquable du phosphate LiFePO_4 , la catalyse (zéolithes), les biomatériaux, les matériaux de stockage des éléments radioactifs ou lourds, les retardateurs de flamme etc.

Toutefois la notion de matériaux a beaucoup évolué ces dernières années par l'apparition d'un certain nombre de concepts liés aux avancées scientifiques et techniques. Le développement des phosphates doit donc être replacé dans ce contexte.

La signification du terme matériau et les classifications qui en découlent sont donc introduites dans une première étape (I). De cette façon il est possible de décrire *des exemples* de matériaux ne faisant pas l'objet d'un chapitre spécifique de cet ouvrage à savoir :

- les phosphates comme matériaux diélectriques, (II)
- les phosphates comme céramiques à dilatation nulle, (III)
- les phosphates comme matrices pour le stockage des éléments radioactifs (IV).

I - Introduction à la notion de Matériaux

Les âges de la pierre, du cuivre, du bronze et du fer constituent autant d'étapes essentielles où les créateurs, s'appuyant sur la maîtrise d'un Matériau, ont offert à nos ancêtres de nouvelles armes et/ou par voie de conséquences de nouvelles structures sociales et politiques.

Ainsi le vingtième siècle a été l'âge de *l'aluminium*, bien que découvert au tout début du XIX siècle, et celui du *silicium*, tous deux à la base de révolutions technologiques dans les domaines tels que les transports, les télécommunications, l'informatique et la santé.

Les matériaux rythment ainsi l'évolution technique et sociale de l'humanité. Aussi le concept de matériaux est-il un concept charnière entre le monde de la connaissance et le monde productif, entre la recherche et l'industrie.

I- 1 Le concept matériau

Le concept matériau trouve son origine dans la notion de corps simple et de composés chimiques qui deviennent matériaux dès lors que l'on s'intéresse à leurs propriétés et leur usage pour des fonctions particulières : mécaniques, thermiques, optiques, magnétiques, électro-optiques, électrochimiques etc...C'est donc la/ou les fonctions qui définiront le matériau quant à sa composition chimique, sa structure cristallographique, sa micro ou nanostructure, sa forme, sa morphologie, et ses dimensions. Le matériau prendra toute sa valeur dès lors qu'il fera partie intégrante d'un dispositif.

I-2 Classification des matériaux

Les matériaux naturels ou artificiels se présentent sous un état physique ordonné, partiellement ordonné ou désordonné de la matière. De manière schématique ce sont :

- les solides : monocristaux, céramiques, couches minces, composites, polymères, hybrides, verres ;
- les liquides : cristaux liquides, ferro-fluides.

Plusieurs types de classifications sont proposés pour les matériaux mais aucune d'entre-elles ne prend le pas sur les autres. Leur utilisation dépendra très souvent des communautés qui les étudient, chercheurs ou ingénieurs.

Une première classification est fondée sur la liaison chimique caractérisée par l'aspect plus ou moins délocalisé des électrons autour des noyaux : liaisons ionique, covalente, métallique et de type Van der Waals

Une deuxième classification peut être faite en fonction de la nature des atomes qui constituent le matériau. Pour ceux constitués majoritairement de carbone et d'hydrogène on parlera de matériaux *organiques, moléculaires, macromoléculaires et de polymères*. Pour les autres combinaisons formées majoritairement des autres atomes de la classification périodique on parlera plutôt de matériaux *inorganiques* (oxydes, sulfures, carbures, borures, nitrures, métaux et leurs alliages, carbonates, phosphates, etc... et de matériaux *hybrides organiques-inorganiques*.

L'habitude est prise maintenant, par les chercheurs ou ingénieurs, de classer les matériaux en deux grandes catégories selon leur fonction :

- *les matériaux dits «de structure»* qu'on utilise principalement pour leurs propriétés mécaniques et/ou thermomécaniques (constructions de bâtiments, de véhicules terrestres, aérospatiaux, spatiaux, etc....)

- *les matériaux dits « fonctionnels »* pour lesquels ce sont les propriétés physiques autres que mécaniques qui les caractérisent : électriques (métaux, conducteurs, supraconducteurs, semi-conducteurs), diélectriques (condensateurs, mémoires ferroélectriques, multiferroïques/couplages magnéto diélectriques), magnétiques (aimants permanents, mémoires, etc...), optiques (luminescence, électroluminescence, propriétés non-linéaires pour guide-d'ondes, pigments colorés, lasers etc.), biologiques (biomatériaux, agents de contraste en imagerie médicale/RMN, vecteurs magnétiques conjuguant le transport de médicaments et l'hyperthermie, etc.), thermoélectriques et photovoltaïques (conversion de l'énergie), électrochimiques pour la production (piles à combustibles) et le stockage de l'énergie (batteries), etc.

Notons que les matériaux fonctionnels ne peuvent faire l'économie de propriétés structurelles dès lors qu'ils doivent être mis en forme et résister à des environnements corrosifs et à des températures qui peuvent générer des effets thermomécaniques.

Il est surprenant de constater que les dictionnaires français, n'ont pas intégré l'évolution de la signification du mot matériau depuis le début du siècle dernier ! Ainsi, le Larousse dans son édition de 1931 définissait le mot «matériau» comme de la «matière solide» (pierre, brique, bois, sable, paille, plomb, fer, etc.) pour la construction de murs, de navires et d'édifices. Peu ou pas d'évolution de la définition dans l'édition de 1980 et celle de 2007 si ce n'est pour cette dernière, que les matériaux entrent dans la construction de navires! Donc aucune allusion aux matériaux dits «fonctionnels»

I – 3 Un matériau doit-il être parfait pour être intéressant quant à l'exploitation de ses propriétés ? (1,2)

Qu'entend-t-on par matériau parfait ? Le chimiste des matériaux est toujours, dans une première étape, à la recherche d'un matériau *monocristallin*, exempt d'impuretés et cristallographiquement bien défini. C'est en général ce que demande le physicien du solide pour en mesurer les propriétés et les modéliser pour être à même de proposer de nouvelles compositions, voire de nouveaux arrangements structuraux. Le cristal n'est parfait théoriquement qu'à la température de 0 Kelvin.

Les cristaux et les polycristaux peuvent comporter simultanément *quatre types de défauts* qui résultent très souvent de leur histoire géologique pour les matériaux naturels et des traitements mécanothermiques par exemple, provoqués par l'homme pour les élaborer.

Les défauts malgré leur appellation peuvent se révéler être bénéfiques pour conférer au cristal des propriétés nouvelles. Cependant ils peuvent être également nuisibles dans certains cas notamment en ce qui concerne leur sensibilité à la corrosion et leur tenue mécanique. *Le chimiste et le métallurgiste des métaux ou des céramiques seront alors conduits à les identifier et à les maîtriser.*

Les défauts peuvent être caractérisés par leur *dimensionnalité D* :

- (i) *Les défauts ponctuels (0D)*, qui peuvent être des lacunes (Schottky), des atomes interstitiels (Frenkel) et substitutionnels (échanges de positions atomiques entre deux sites consécutifs dans un composé AB). Selon leur nature et leur association, ces défauts peuvent générer des propriétés de conduction ionique, des moments dipolaires susceptibles de modifier les constantes et les pertes diélectriques, de colorer les cristaux (centres colorés) etc....Des exemples sont présentés à la figure I-1 .

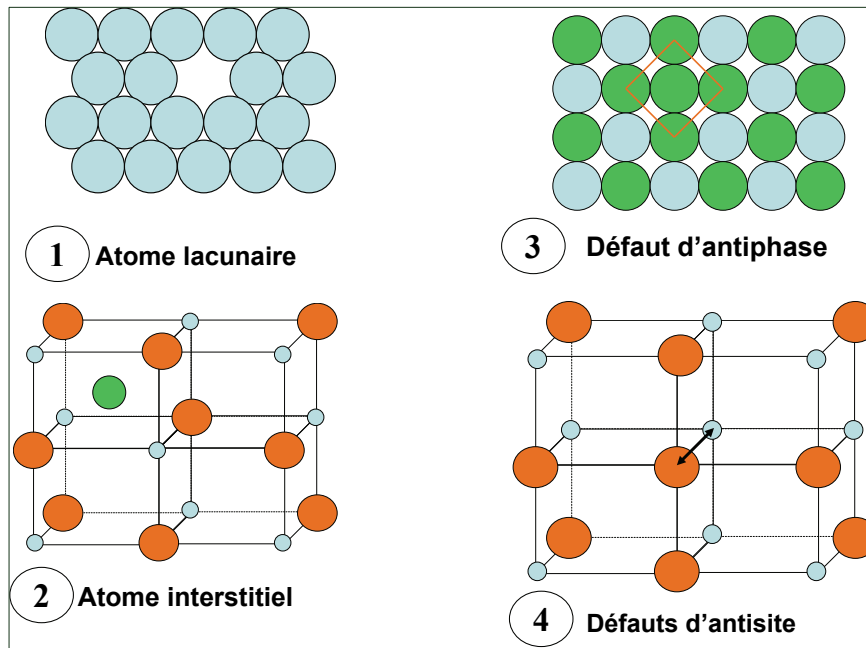


Figure I-1. Exemples de défauts ponctuels : (1) atome absent dans un réseau, (2) atome additionnel (vert) dans le site interstitiel d'un réseau, (3) régularité d'une distribution atomique interrompue dans un nœud du réseau, (4) échange de site entre deux atomes différents.

- (ii) *Les défauts linéaires (1D) dits dislocation* (introduction de plans atomiques supplémentaires dans le réseau cristallins) peuvent se déplacer et conférer au matériau des propriétés de déformations permanentes dites plastiques. En l'absence de dislocations un cristal peut se déformer comme un élastique et se rompre brutalement. La maîtrise des dislocations par le métallurgiste permet selon les applications envisagées de durcir ou d'adoucir le matériau.
- (iii) *Les défauts planaires (2D)*. Il s'agit ici de matériaux polycristallins (métaux et leurs alliages, céramiques) dans lesquels apparaissent des frontières entre cristaux appelés *joints de grains*. L'orientation de la maille cristalline en général diffère de part et d'autre d'un joint de grains.

Les *joints de grains* comme les *dislocations*, du fait de l'espace disponible qu'ils génèrent dans leur voisinage pour les atomes, constituent des lieux privilégiés où se rassemblent des solutés ajoutés intentionnellement ou des impuretés. Des phénomènes de diffusion entre grains conduisent très souvent à la formation d'une troisième phase intergranulaire qui rend généralement les matériaux de structure plus sensibles à la rupture et à la corrosion. Notons cependant que certains éléments peuvent renforcer la cohésion intergranulaire et protéger le matériau de la corrosion.

En revanche, la présence «d'interfaces» entre grains peut être bénéfique pour générer et contrôler de nouvelles propriétés fonctionnelles aux matériaux. Ce sera le cas des électro-céramiques hétérogènes (e.g. varistances, thermistances, capteurs de gaz, condensateurs à couche d'arrêt). Illustrons cette remarque par les varistances qui protègent les installations électriques contre des surtensions très élevées. Ces varistances sont constituées de grains d'oxyde de zinc noyés dans une matrice complexe d'oxydes de bismuth, cobalt et manganèse. Les joints de grains entre l'oxyde de zinc et la matrice se comportent comme des diodes de jonction dont l'impédance chute énormément en présence d'une surtension, jouant ainsi le rôle de court-circuit. La jonction est très résistive aux basses tensions et conductrice aux tensions très élevées.

Un certain nombre de systèmes hétérogènes bénéficient de la très grande diffusion des atomes aux joints de grains, vitesse de diffusion encore plus rapide que le long de lignes de dislocations (mille à dix millions de fois supérieure selon la température). Les atomes qui migrent dans une microstructure ne choisissent pas leurs places, elles leur sont imposées par des forces d'origine élastiques ou chimiques. Ils sont donc attirés souvent par les défauts cristallins, dislocations ou joints de grains.

Exemple de contraintes interfaciales dans un matériau phosphaté

Cette approche générale du contrôle des propriétés des matériaux hétérogènes par les joints de grains peut être encore illustrée dans le cas de la désintercalation/intercalation du lithium dans le phosphate LiFePO_4 . Il a été montré récemment que la très grande mobilité des ions Li^+ dans ce matériau, considéré aujourd'hui comme le plus prometteur des matériaux d'électrode positive dans les batteries, résulte de la présence « d'interfaces » dans des nanoparticules (80-150 nm) comportant deux phases (type olivine) de compositions chimiques très différentes, l'une quasi complètement intercalée Li_xFePO_4 , l'autre quasi complètement désintercalée $\text{Li}_{\epsilon}\text{FePO}_4$ ($\epsilon \sim 0$). La force motrice du phénomène de désintercalation/intercalation de Li^+ résulterait alors de la présence de contraintes élastiques à l'interface entre les deux phases dues au désaccord des mailles cristallographiques (C. Delmas et al. *Nature Materials* 7 (2008) 665).

- (iv) *Les défauts volumiques (3D)*. Ce sont les porosités, les inclusions et les phases précipitées dans un matériau.

I-4 Relations composition, structure, microstructure, morphologie, forme, dimensions et propriétés d'un matériau

Les propriétés physiques d'un matériau dépendent :

- de sa composition chimique, de sa structure cristallographique (ordre/désordre, commensurabilité, dimensionnalité, liaisons chimiques, non-stoechiométrie, etc....)
- de l'ensemble de ses défauts, permettant ainsi de définir ce qu'on appelle sa microstructure ou encore sa nanostructure suivant l'échelle à laquelle les observations sont faites. On rassemble généralement sous le vocable *microstructure* l'identification et la distribution des défauts allant de quelques distances interatomiques à quelques centimètres. *Cette notion de microstructure telle qu'elle a été définie à travers les types défauts classés au § I-2 s'adresse plutôt aux matériaux inorganiques, métaux et céramiques bien que la notion de microstructure s'applique également aux polymères partiellement cristallisés en tenant compte de l'orientation des chaînes de molécules et de la distribution des petits domaines cristallins.*
- de sa morphologie notamment dans le cas des polymères et hybrides organiques-inorganiques : dispersion d'une phase à l'intérieur de l'autre, phases interpénétrées, notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques.
- de sa forme et de ses dimensions : macro-monocristaux, nano-monocristaux, couches minces, verres.

I-5 Quelques classes particulières de matériaux

Les matériaux nouveaux, ceux qui apparaissent pour la première fois, et les nouveaux matériaux qui résultent de matériaux existants améliorés méritent que, pour un certain nombre d'entre eux, leur définition soit précisée et leur intérêt souligné compte tenu de leur développement actuel.

I-5-1 Les composites

Le terme composite est un concept qui résulte de l'observation de matériaux naturels issus du monde du vivant (bois, os, coquille d'œuf, coquillages, nacre etc....) et qui ont inspirés nombre de chercheurs pour proposer des structures artificielles pour leurs propriétés mécaniques particulières.

Un composite peut-être alors défini comme un matériau comprenant au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées ou même possédant une nouvelle propriété. Dans la notion de composite est recherché un effet de synergie entre les propriétés des constituants et donc dépasse la simple notion de mélange de ces constituants.

La notion de composite s'est imposée tout d'abord pour les *composites structuraux et thermostructuraux en raison de* leurs propriétés mécaniques. Ils sont généralement constitués d'un renfort (fibres : carbone, carbure de silicium etc. ; particulaire : carbure de silicium, oxydes, etc.) et d'une matrice (carbone, polymère, céramique, métallique). Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée interface qui jouera un rôle primordial dans les propriétés mécaniques et thermomécaniques. Ce sera l'exemple des freins d'avions en carbone/carbone. Le fuselage de l'Airbus A380 est constitué d'un composite de fibres de verre insérées dans une matrice d'aluminium dénommé « Glare » etc....

Glare est l'acronyme de « GLASS-REINFORCED » Mis au point en 1980 par l'Université de Delft il est produit actuellement par Fokker Aerostructure et Dasa le partenaire allemand d'Airbus.

Exemple de composites céramiques structuraux : les composites $Al_2O_3-LaPO_4$

Les composites à matrices céramiques sont principalement dédiés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température. Les champs d'application se trouvent dans l'industrie aérospatiale, l'industrie nucléaire voire l'industrie automobile.

Aux alliages métalliques, les industriels préfèrent désormais les céramiques qu'ils peuvent incorporer dans les turbomachines. En effet, les céramiques sont plus réfractaires (température de fusion élevée), environ deux fois plus légères que les alliages (pratiques pour les pièces tournantes où la charge mécanique dépend de la masse en mouvement) et a priori plus stables chimiquement.

L'un des paramètres gouvernant les propriétés mécaniques d'un composite est l'interaction fibre matrice qui peut être plus ou moins importante. Cette interaction peut être altérée par la présence d'une (ou plusieurs) phase(s) résultant d'une interaction chimique entre les constituants. Le renforcement des propriétés mécaniques d'un composite céramique sera donc lié à la nature de cette interface fibre matrice dont l'une des fonctions sera d'éviter la propagation d'une fissure de la matrice vers la fibre.

C'est dans ce contexte qu'ont été développés divers matériaux dans le système $Al_2O_3-LaPO_4$.

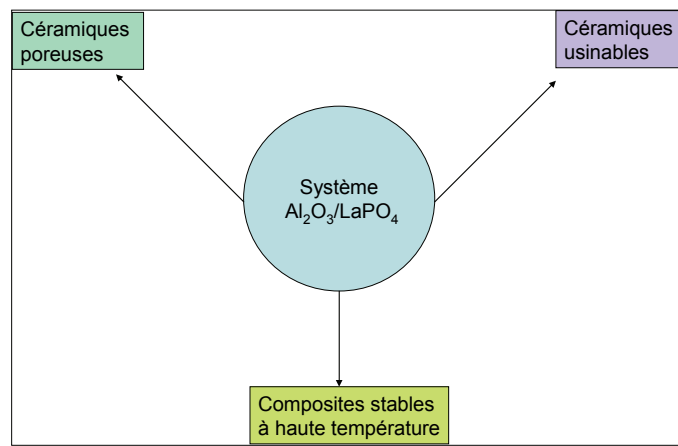


Figure I-2. Types de matériaux dérivant du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LaPO}_4$ (P. E. Morgan et al., J. Am. Ceram. Soc., **78** [6] (1995) 1553, Y. Suzuki et al., J. Am. Ceram. Soc., **88**[11] (2005) 3283, W. Min et al., Mat. Res. Bull., **36** (2001) 939).

Concrètement il s'agit de développer des composites à matrices céramiques résistantes capables de fonctionner pendant des milliers d'heures à haute température dans des environnements oxydants.

LaPO_4 est très réfractaire. Son point de fusion dépasse 2000°C . Il est stable dans une très grande variété d'environnements : l'air, la vapeur d'eau, le CO_2 et en atmosphère légèrement réductrice. Il ne réagit pas, tout au moins en dessous de 1600°C , avec de nombreux autres oxydes réfractaires : l'alumine Al_2O_3 , la zircone ZrO_2 , le grenat d'yttrium et d'aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et la mullite $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Enfin les composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ possèdent de bonnes propriétés de découplage. Toutes ces propriétés ont conduit à trois types de matériaux :

- 1) des céramiques poreuses,
- 2) des céramiques usinables,
- 3) des composites stables à haute température.

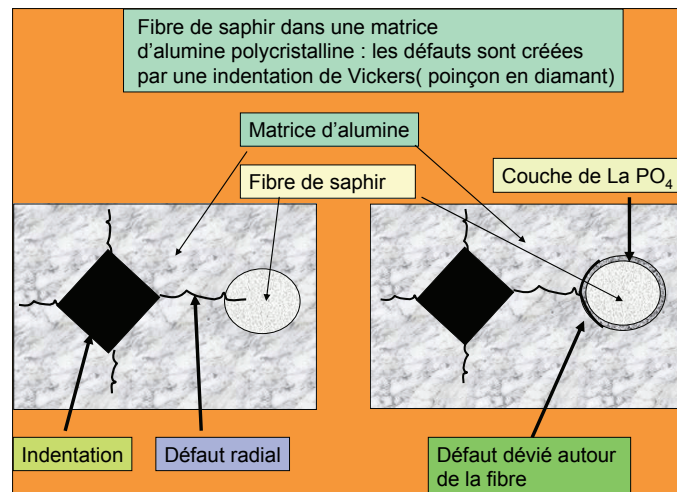


Figure I-3. Exemple de déviation d'une fissure dans un composite où des fibres de saphir sont présentes dans une matrice d'alumine. Lorsque la fibre et la matrice sont en contact direct la liaison entre l'alumine et le saphir est forte et toute fissure induite par indentation se propage de la matrice vers la fibre. En revanche si la fibre est recouverte de LaPO_4 , les fissures sont déviées autour de la fibre et il y a découplage entre fibre et matrice. (P.E.D. Morgan and D.B. Marshall, J. Amer. Ceram. Soc., **78**[6] (1995) 1553).

(i) Céramiques poreuses.

Les céramiques poreuses peuvent être préparées en utilisant la réaction
$$3 \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + [y \text{Al}_2\text{O}_3] \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{LaPO}_4 + 9 \text{CO}_2 + (6+3x) \text{H}_2\text{O} + [y \text{Al}_2\text{O}_3]$$

Au départ de l'alumine peut être ajoutée pour ajuster le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$.

Cette réaction est utilisée pour fabriquer des céramiques à porosité ouverte dans la mesure où les gaz dégagés sont des agents de formation de pores. Ainsi des céramiques ont été obtenues avec une distribution de pores uniformes. La distribution de la taille des pores est très étroite centrée autour de 200 nm.

(Y. Suzuki et al., J. Amer. Ceram. Soc., **88**[11] (2005) 3283.)

(ii) Céramiques usinables.

L'alumine étant difficilement usinable, des mélanges d'alumine et de phosphate de lanthane en proportion croissante ont été évalués. Ces mélanges sont frittés à 1600°C pour obtenir une densité proche de la densité théorique (absence de pores). Même à cette température, il n'y a pas de réaction entre les deux phases mais l'introduction progressive de LaPO_4 entraîne une forte diminution des propriétés mécaniques telles que la dureté Vickers ou le module d'Young. De ce fait, des composites comportant 40% en masse de LaPO_4 peuvent être facilement perforés par des mèches en carbure de tungstène.

(W. Min et al. Mat. Res. Bull., **36** (2001) 939 ; R. Wang et al., Ceram. Inter., **29** (2003) 19.)

(iii) Composites à haute performance mécanique.

Les fibres d'alumine peuvent être caractérisées par leur résistance à la traction, en absence ou en présence de matrice de renforcement. Un tissu de fibre d'alumine (structure bidimensionnelle) est infiltré par une solution de précurseurs de la matrice LaPO_4 . Cette solution comporte de l'acide phosphorique, du nitrate de lanthane auxquels s'ajoute de la poudre d'alumine. Après un séchage effectué dans une presse hydraulique, sous une pression de 0,2MPa et à 60°C, les composites ainsi séchés sont portés pendant 1 h. à 1100°C. Un net renforcement de la résistance à la traction est observé, comparé à la résistance du système de fibre sans matrice. Cette propriété est liée au fait que les fibres sont recouvertes d'une couche de LaPO_4 , le reste de la matrice étant constitué d'un mélange de phosphate de lanthane et d'alumine. Ces composites sont aussi plus résistants que ceux où la matrice est seulement constituée de phosphate de lanthane.

(J. B. Davis et al. J Eur. Ceram. Soc., **20** (2000) 583)

Un des enjeux actuels de la recherche sur les composites structuraux est l'étude de combinaisons de matériaux permettant une auto cicatrisation des fissures.

La notion de composites s'est récemment étendue aux matériaux fonctionnels et notamment aux céramiques et aux matériaux hybrides organiques-inorganiques. **Dans une certaine mesure les os qui sont à base de phosphates de calcium et qui contiennent une seconde phase organique - le collagène - peuvent être considérés comme des composites structuraux ou comme des matériaux hybrides.**

I-5-2 Les matériaux hybrides (3)

La présence de composantes organiques au sein des hybrides organiques-inorganiques permet d'élargir l'éventail des matériaux accessibles, de modifier, les propriétés mécaniques, d'élaborer des films et des fibres, d'obtenir par simple moulage des structures géométriques diverses pour l'optique intégrée, de contrôler la porosité et d'ajuster l'équilibre hydrophile/hydrophobe du réseau. D'autre part, les composantes organiques

permettent également de contribuer à une propriété physique ou chimique particulière (propriétés optiques ou électriques, processus électrochimiques, réactivité chimique ou biochimique, etc....).

La présence de composantes inorganiques peut jouer plusieurs rôles : contribuer à la tenue mécanique et thermique du matériau, permettre de moduler l'indice de réfraction, contribuer à des propriétés électrochimiques, optiques, magnétiques et électriques.

Les composés hybrides organo-minéraux peuvent être classés en deux grandes classes selon la nature des interactions et/ou des liaisons qui associent les composantes minérales et organiques :

- *La classe I* correspond à des systèmes hybrides organo-minéraux dans lesquels la composante organique qui peut être une simple molécule (organique ou biologique), un oligomère ou un polymère, est simplement piégée dans un réseau minéral. Les interactions entre les composantes minérales et organiques sont alors faibles, essentiellement de type Van der Waals, liaison hydrogène, ou électrostatique. Ici on pourrait parler de composites.

- *La classe II* correspond à des matériaux hybrides dans lesquels les composantes organiques et minérales sont liées chimiquement par une liaison forte de nature covalente ou ionocovalente.

Notons que la terminologie « matériaux hybrides » seule, sans être précisée, peut conduire à certaines confusions. Dans la littérature le mot hybride peut désigner également des associations de matériaux à l'échelle macroscopique pour leurs propriétés mécaniques, acoustiques.... Ce sont en général des assemblages de matériaux massifs juxtaposés par collage ou soudure (e.g. table d'harmonie en fibre de carbone et résine epoxy) ou bien encore une structure comme « Glare » que nous avons préféré plutôt décrire dans le § I-5-1 Composites. Ces associations de matériaux différents dits « hybrides », pour lesquels la microstructure devra être optimisée pour chacun d'entre eux, offriront plus de souplesse pour concevoir des systèmes « sur mesure » dès lors que la géométrie de leur assemblage se fera à l'échelle macroscopique.

I-5-3 Les Nanomatériaux

L'observation directe de la matière à l'échelle nanométrique a pu se faire grâce à l'utilisation de la microscopie électronique il y a plusieurs dizaines d'années. Puis le développement des microscopes dits « à champs proches » comme le microscope à effet tunnel et le microscope à forces atomiques a fait bien plus qu'accompagner la révolution des nanotechnologies. Le fait de « voir » les atomes a donné aux chimistes et aux physiciens des idées pour manipuler les atomes individuellement et « maîtriser la matière » à l'échelle nanométrique. Ainsi naissait à la fin du siècle dernier le vocable « nanomatériaux ». Les nanomatériaux existaient bien avant d'en parler. Un des plus anciens est peut-être le verre dit « rubis » que les Romains savaient obtenir et dont la couleur rouge n'a été expliquée qu'au début du XX^{ème} siècle par G. Mie. Cette couleur est due à une résonance plasmon à l'interface de nanoparticules d'or ou de cuivre et de la matrice diélectrique en verre.

Les particules étant très inférieures en taille à la longueur d'onde du visible ne diffusent pas la lumière, le verre reste transparent et seul l'effet de coloration reste perceptible.

La résonance plasmon découle de la théorie de Drude pour les métaux. La section efficace d'absorption optique pour une sphère métallique de fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ [ε_1 et ε_2 sont les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique] plongée dans un milieu « m » (ε_m) présente un maximum très marqué appelé : « résonance plasmon de surface » lorsque $[\varepsilon_1(\omega_s) + 2\varepsilon_m(\omega_s)]^2 + [\varepsilon_2(\omega_s)]^2$ est minimum pour une pulsation ω_s . Dans le cas des métaux nobles ou des métaux alcalins, ε_2 est négligeable devant ε_1 et la condition de résonance devient $\varepsilon_1(\omega_s) = -2\varepsilon_m(\omega_s)$. Cette résonance peut être décrite comme l'oscillation pendulaire du nuage électronique. Il en résulte une onde à décroissance exponentielle des deux cotés de l'interface qui se propage parallèlement à celle-ci.

Les études de l'effet de taille des nanomatériaux sur les propriétés physiques allaient donc se développer et notamment dans les semi-conducteurs CdS et CdTe pour lesquels les énergies électrons-trous responsables de l'absorption optique et donc de la couleur varient avec la taille des particules par un effet purement quantique. Notons également que les effets de taille peuvent jouer un rôle tout à fait inattendu dans le cas des catalyseurs. Par exemple l'or, seulement sous forme de nanoparticules, devient un catalyseur de conversion spectaculaire pour transformer CO en CO₂.

A titre d'exemple des effets de taille des particules dans le cas d'un phosphate, la figure I-4 représente le spectre d'absorption d'un verre de composition Ag₂P₂O₇ où sont dispersées des particules d'argent. La largeur de la bande d'absorption est fonction de la taille de ces particules.

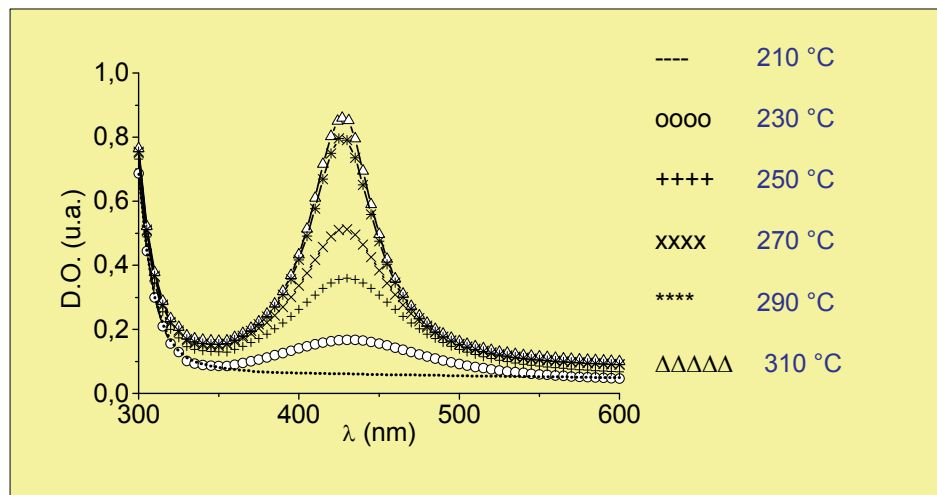


Figure I-4. Dans un verre de composition Ag₂P₂O₇ le bande d'absorption observée avec un maximum à 420 nm est la signature de la précipitation de nanoparticules d'argent dont la taille s'accroît avec la température de recuit du verre : le rayon des particules calculé par la théorie de Mie varie entre 11 et 29 nm. Le verre possède ainsi une couleur jaune. (I. Belharouak et al. J. Non Cryst. Solids 293-295 (2001) 649).

Les nanomatériaux (particulaires, nanostructurés en couches minces et en volume, nanotubes, etc..) n'ont pas livré tous leurs secrets tant sur le plan de leurs propriétés de structure que sur celui de leurs propriétés fonctionnelles. La maîtrise de la matière à l'échelle nanométrique a permis le développement des nanosciences et des nanotechnologies et d'envisager de nombreuses applications dans le domaine des sciences et techniques de l'information et de la communication, des transports, de l'énergie, de l'environnement et de la santé. Cet engouement pour les nanotechnologies soulève néanmoins beaucoup d'inquiétudes et d'interrogations quant à l'impact des nanoparticules sur l'environnement et la santé et de nombreuses études sont en cours.

Comme exemple de nano matériaux phosphatés le moteur moléculaire fondé sur les propriétés du triphosphate d'adénosine est particulièrement remarquable (Fig. I-5).

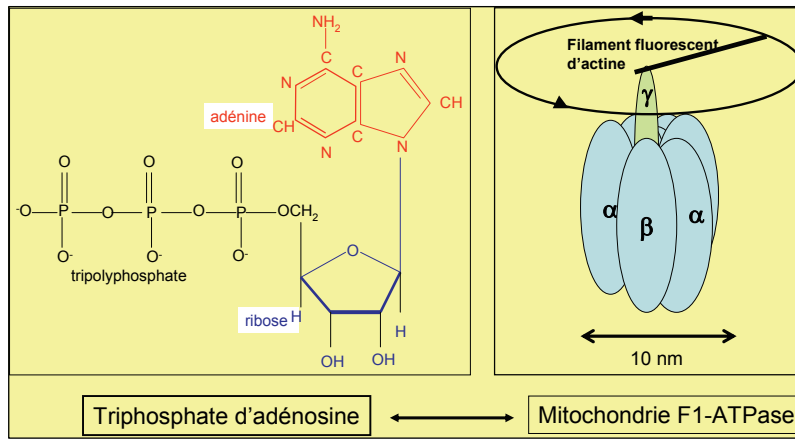


Figure I-5. Le triphosphate d'adénosine (ATP) joue un rôle très important dans nombre de mécanismes cellulaires. L'enzyme F1-ATPase est formé d'un rotor central γ de rayon 1 nm situé au centre de sous unités α et β de rayon 5 nm. Sur l'unité γ est attaché un marqueur fluorescent. En présence d'ATP le filament peut tourner (1997) dans le sens opposé des aiguilles d'une montre. Le système consomme de l'ATP. Le marqueur fluorescent peut être remplacé par un marqueur magnétique : dans ces conditions l'action d'un champ magnétique fait tourner γ en sens contraire avec, cette fois, production d'ATP (2003). Le système peut donc se comporter comme un moteur ou un générateur. (H. Noji et al *Nature* 386 (1997) 299, H Itoh et al. *Nature* 427 (2004) 407).

I-5-4 Les métamatériaux

Les *métamatériaux* forment une nouvelle classe de matériaux artificiels aux propriétés électromagnétiques et acoustiques extraordinaires, comme la réfraction négative des ondes, et dont le premier exemple a été donné en 2001 dans le domaine des micro-ondes.

On peut donner des *métamatériaux* la définition suivante : *ce sont des matériaux composites artificiels, dont les propriétés électromagnétiques, inédites en comparaison des matériaux naturels, sont induites par une structuration adéquate du milieu à une échelle beaucoup plus petite que la longueur d'onde électromagnétique qui les traverse.*

Plus précisément, ce sont la permittivité électrique ϵ et la perméabilité magnétique μ de ces matériaux qui sont exceptionnelles : si l'on considère les fréquences optiques, tous les matériaux naturels sont restreints à $\mu=1$, avec des matériaux à permittivité ϵ négative (métaux) et des matériaux à permittivité positive (diélectriques). En principe, les métamatériaux permettent de dépasser ces limitations et ouvrent la possibilité de fabriquer des structures ayant des couples (ϵ, μ) entièrement inédits. Par exemple ils peuvent être tous deux négatifs ce qui implique un indice de réfraction négatif, par conséquent, une déviation du rayon lumineux dans une direction symétrique de celle prévue par la loi de Snell-Descartes (Figure I-6 (1)). Ces matériaux nouveaux permettent de franchir des horizons en optique et en électromagnétisme, qui, il y a quelques années seulement, étaient encore réputés indépassables. En ce sens, les propriétés de ces nouveaux matériaux vont au-delà (« **meta** » en grec) de celles des matériaux déjà connus.

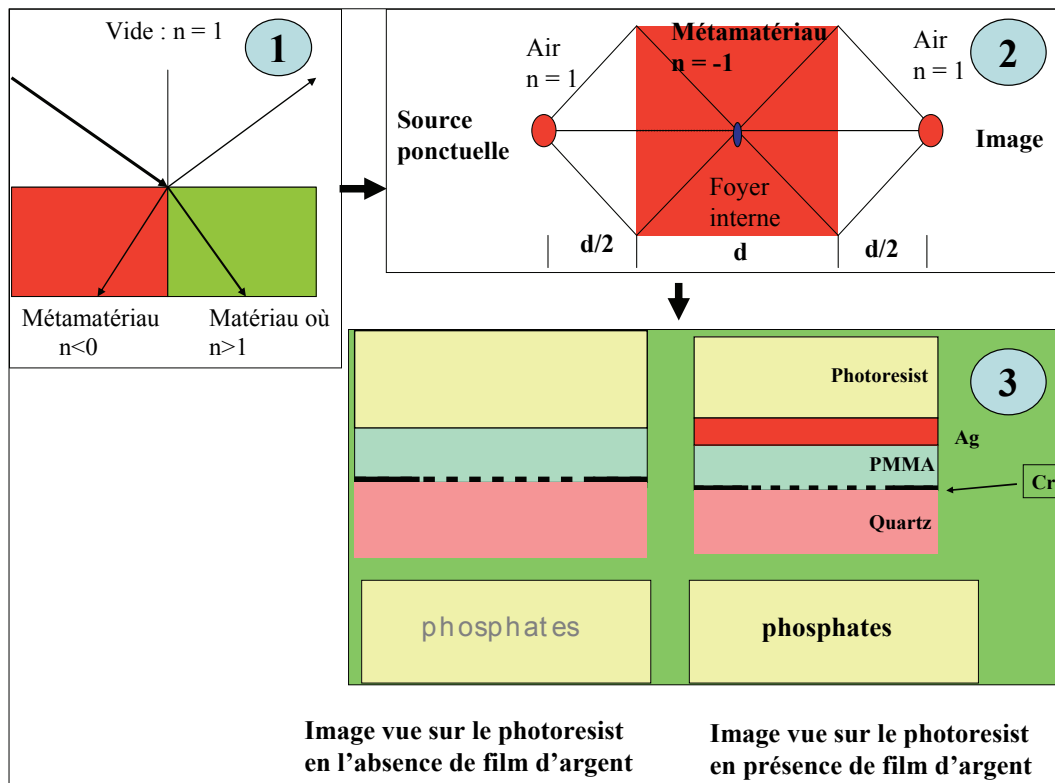


Figure I-6. Formation d'un composant utilisant les propriétés de réfraction négative de l'argent et exemple d'intégration dans un composant photonique.

(1) L'indice négatif entraîne une réfraction dans une direction opposée à celle prévue par la loi de Snell- Descartes.

(2) Le matériau à indice négatif (rouge) réfracte les rayons lumineux pour former un foyer puis l'image se reconstruit de l'autre côté dans le même sens que l'objet.

(3) Utilisation d'une telle lentille peut se faire dans un composant : un objet, par exemple le mot « phosphate », écrit sur un film de chrome avec une période de 120 nm est inscrit sur un substrat de quartz en utilisant un faisceau d'ion ; il est ensuite recouvert par un dépôt de polyméthyl-metacrylate (PMMA) de 40 nm . Illuminé par la raie de longueur d'onde 365 nm d'une lampe à mercure, la résolution et l'intensité de l'objet « phosphate » enregistrés sur un « photoresist » sont nettement accrus en présence d'une lentille d'argent. (J. B. Pendry et al., *Physics Today* , December (2003) 1; H. Lee et al. , *New Journal of Physics*, 7 (2005) 255.

Si un petit nombre d'applications se trouvent à un stade désormais pré-commercial (c'est le cas des antennes dans le domaine des micro-ondes), la plupart restent encore potentielles, en particulier pour tout ce qui a trait au *domaine de la lumière visible*.

Sans entrer dans les détails, citons un certain nombre des applications principales, régulièrement mentionnées dans la littérature :

- *En optique* : (i) nouvelle génération de lentilles planes, sans aberrations géométriques ; (ii) fabrication « d'hyper-lentilles »- l'espoir à long terme est de pouvoir utiliser la microscopie optique à des résolutions de 10 nm ou moins (Figure I-6).

- *En microfabrication et microélectronique* : utilisation des hyper-lentilles pour la lithogravure laser ultra résolue sur des surfaces, ou encore pour fabriquer des super « DVD » dont la capacité de stockage serait démultipliée.

- *En furtivité et « invisibilité »* : (i) camouflage d'objets par réduction drastique de leur impact électromagnétique, (ii) réalisation de fibres optiques capables de guider la lumière en leur sein, mais « invisibles » non-invasives pour le champ électromagnétique extérieur.

- *En télécommunication* : dans le domaine des ondes millimétriques et radiofréquences, nouvelle génération d'antennes et d'émetteurs ultra compacts (proche du stade commercial).

I-5-5 Les matériaux intelligents (4).

Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter un signal), un actionneur (effectuer une action) parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations). Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, par exemple sa forme, sa connectivité, sa viscoélasticité ou sa couleur sous l'effet d'excitations naturelles ou provoquées venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau.

Parmi les matériaux intelligents les plus classiques figurent les alliages à mémoire de forme (AMF), les matériaux piézo-électriques, électro-strictifs, magnétostrictifs, photochromiques.

De plus les matériaux intelligents s'inspirent de « modèles biologiques ». Les membranes, les protéines, l'ADN qui est un phosphate, les polysaccharides sont des matériaux biologiques intelligents. Par exemple l'ADN est capable de traiter de l'information. Progressivement une intégration de plus en plus étroite est en train de se réaliser entre matériaux biologiques intelligents et matériaux de synthèse avec lesquels ils s'interfacent. Cette évolution conduit à des puces biotiques implantables susceptibles de traiter de nombreux désordres métaboliques (rétine artificielle, audition artificielle, pompe à insuline, etc..), à des biopuces destinées à des tests biochimiques et médicaux ou à des machines moléculaires capables d'exécuter de nombreuses fonctions. Des nanolaboratoires fabriqués selon les techniques des microprocesseurs « Lab on Chip » et renfermant de minuscules canaux dans lesquels circulent des molécules, des pompes miniatures, des microréacteurs, des systèmes de séparation, sont aujourd'hui capables de réaliser des centaines de milliers de tests à l'heure en fonctionnant en parallèle. On pourrait citer d'autres exemples de dispositifs et de matériaux intelligents comme par exemple des capsules ou des vésicules (à base de polymères) contenant des médicaments et capables de diffuser ces médicaments sous contrôle à distance par de très faibles courants électriques etc...

Une autre catégorie de matériaux intelligents sera les « textiles intelligents » qui s'adapteront à l'environnement biologique du corps. De nombreux laboratoires dans le monde travaillent sur ce type de matériaux.

Exemple de « phosphate intelligent » : les céramiques poreuses de structure Nasicon

Les phosphates de structure Nasicon (Acronyme de sodium (Na) Super Ionic Conductor) comportent une structure tridimensionnelle de formule générale $Ti(Zr)_2(PO_4)_3$ où les tétraèdres partagent leurs sommets avec des octaèdres $Ti(Zr)O_6$. A l'intérieur de cette charpente covalente peuvent être introduits des cations tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} etc. Nombre de ces phosphates sont des conducteurs ioniques.

Des céramiques poreuses de ces phosphates sont préparées de la manière suivante :

(i) Formation d'un verre – par exemple- dans le système $LiTi_2(PO_4)_3-Ca_3(PO_4)_2$,

(ii) Cristallisation contrôlée des phases $LiTi_2(PO_4)_3$ et $Ca_3(PO_4)_2$

(iii) Dissolution sélective du monophosphate de calcium, d'où formation d'une céramique poreuse de composition $LiTi_2(PO_4)_3$

(iv) A l'intérieur des pores peuvent être introduites des entités fonctionnelles.

De telles céramiques comportent en fait une double porosité : celle induite par le traitement précédent (taille des pores : 40 à 100 nm, volumes des pores : 50% du volume total) et celle due à la structure cristalline de la phase « Nasicon ».

Exemple d'application comme matériau bactériostatique ou fongicide c'est-à-dire limitant le développement des bactéries ou détruisant les champignons

Les ions Ag^+ possèdent de telles propriétés. Par une réaction d'échange qui découle des propriétés de conduction ionique, une partie du lithium est remplacée par l'argent dans la céramique et l'activité antibactérienne peut être mesurée en plongeant ces céramiques dans une solution contenant différents types de bactéries.

De telles céramiques ont également été développées comme capteurs d'humidité, stabilisateurs d'enzymes et en catalyse hétérogène.

(H. Hosono et al. *J Non-Cryst. Solids* **190** (1995) 185)

I-5-6 Les matériaux pour l'électronique moléculaire (5)

L'électronique moléculaire a commencé à se développer dans les années 70. Elle vise à développer un traitement de l'information fondé sur différents types de nano-objets : molécules, biomolécules, nanoparticules, nanotubes de carbone **et plus récemment le graphène.**

Cette nouvelle variété allotropique du carbone est le seul exemple connu d'un cristal bidimensionnel présentant des propriétés électroniques exceptionnelles pour le développement de transistors à effet de champ ultra-rapide.

Ref : M. I. Katsnelson « *Graphene : carbon in two dimensions* », *Materials Today* **10**, N° 1-2 (2007) 20 ; F. Daninos « *Le Graphène, matériau de l'année* » *La Recherche Janvier* **426** (2009) 30.

Un des grands défis de l'électronique moléculaire sera aussi de remplacer le transistor classique par une molécule chimique ou biologique fonctionnant comme un interrupteur de courant. Les composants moléculaires se présentent actuellement comme les successeurs des semi-conducteurs. Ces molécules de synthèse offrent de nombreux avantages par rapport aux semi-conducteurs classiques : assemblage tridimensionnel, miniaturisation approchant celle des structures biologiques, possibilités d'interface avec des systèmes vivants.

Un des enjeux est d'étudier principalement les propriétés de transport des molécules. Pour ce faire il s'agit de maîtriser la fabrication d'électrodes métalliques séparées de 1 à 3 nm et de comprendre les phénomènes de transport à l'interface Molécule-Métal.

I-5-7 Les matériaux pour « l'électronique organique ou plastique » (6).

Bien que l'industrie des semi-conducteurs depuis plus de cinquante ans se soit développée essentiellement autour du silicium et dans une moindre mesure autour de l'arséniure de gallium, cette même industrie s'intéresse de plus en plus à des matériaux organiques et polymères semi-conducteurs et conducteurs. L'appellation « électronique organique » recouvre deux types de composants : ceux à base de petites molécules (quelques monomères) et ceux à base de polymères (macromolécules).

Si l'engouement du secteur microélectronique envers ces nouveaux matériaux est principalement économique, on peut les considérer pour certaines applications comme des alternatives aux matériaux inorganiques classiques. L'avantage majeur est leur facilité de fabrication. En effet à côté des techniques classiques d'évaporation sous vide, il existe aujourd'hui des polymères solubles ce qui rend le « spin coating » possible pour fabriquer des films de polymères. D'autres techniques sont également utilisées telles que « *l'ink jet printing* » par analogie à l'impression par jets d'encre, ou encore le « *stamping* » (de la même façon qu'une impression sur un T-shirt). En dehors de leurs propriétés électriques, les polymères permettent de réaliser des dispositifs souples avec une très bonne tenue mécanique.

Outre les diodes et les transistors organiques, respectivement OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) et OTFTs (*Organic Thin-film Emitting Diode*), déjà disponibles sur le marché, beaucoup d'autres applications commencent à voir le jour : écrans couleurs flexibles enroulables sur une feuille de plastique, cellules photovoltaïques, papier électronique, biocapteurs de gaz, puces tout plastique, polymères conducteurs transparents etc.

I-6 En guise de conclusion

Cette introduction à la notion de matériaux présente quelques concepts et les illustre par quelques exemples pour montrer la richesse infinie du monde des matériaux et leur pouvoir fédérateur et structurant pour réunir à l'échelle de la planète les scientifiques et les ingénieurs de tout bord. Il est en permanence démontré que le progrès scientifique et technique passe par la recherche certes incrémentale mais encore plus par la « *recherche dite de rupture* » mettant en œuvre des manières de pensées et des concepts différents pour atteindre les mêmes objectifs. C'est cette recherche de rupture, dans des domaines où les matériaux sont directement ou indirectement concernés, qui a révolutionné et qui révolutionnera beaucoup de secteurs de notre vie courante comme par exemple (i) *dans le domaine de l'éclairage*, le passage de la bougie à la lampe à incandescence, de celle-ci aux tubes fluorescents et maintenant aux diodes électroluminescentes etc.... (ii) *dans le domaine des transports*, le passage des moteurs thermiques aux moteurs électriques, du passage de la roue aux trains à lévitation magnétique pour les activités terrestres et aux réacteurs pour les transports aériens etc.... (iii) *dans le domaine de l'information et des télécommunications*, le passage de la lampe au transistor, du tube cathodique aux écrans plats plasmas ou cristaux liquides, le passage de la bande magnétique au CD, le passage du transistor à base de silicium au transistor moléculaire pour aller au-delà de la loi de Moore qui aujourd'hui n'est pas encore démentie et qui prédit que le nombre de transistors sur une puce de silicium double tous les deux ans; en photographie le passage du film aux images numériques etc.(iv) *dans le domaine de la santé*, le passage de la radiographie à l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire, le passage du bistouri classique à l'utilisation du laser etc.

La recherche dans le domaine des matériaux devient de plus en plus rationnelle du fait de l'utilisation de la modélisation et de la simulation multiéchelles des propriétés et donc du développement des théories et de l'outil informatique. Des méthodes de sélection des

matériaux et des procédés et leur mise en œuvre sous forme de logiciels se sont aussi développées. Elles bénéficient de l'apport des techniques d'intelligence artificielle au problème de la sélection multicritères. Cette dernière remarque soulignant l'importance de plus en plus grande prise par les étapes de conception et de simulation avant de se lancer dans le processus d'élaboration.

I-7 Dans ce contexte, que sont les matériaux phosphatés ?

Les matériaux phosphatés peuvent être considérés à partir de trois fonctions découlant du rôle du groupement structural élémentaire qui est commun aux divers types de phosphates, les tétraèdres $[PO_4]$, à savoir (figure I-7) :

- **une fonction structurante** présente dans la plupart des matériaux. Les divers types de groupements phosphatés constituent la partie essentielle de la charpente cristalline et même vitreuse.

- **une fonction de transfert**. Les groupements phosphatés jouent le rôle essentiel dans la propriété en se déplaçant d'une phase à une autre : c'est le cas typique des engrais et des biomatériaux. En raison de leur importance les propriétés de ces matériaux sont décrites dans des chapitres spécifiques ;

- **une fonction inductive**. Les propriétés des matériaux mettant en jeu cette fonction dépendent directement ou indirectement du caractère covalent de la liaison phosphore-oxygène des groupements $[PO_4]$. Il en résulte une grande ionicité des liaisons antagonistes c'est-à-dire partageant l'un ou les oxygènes de ces groupements.

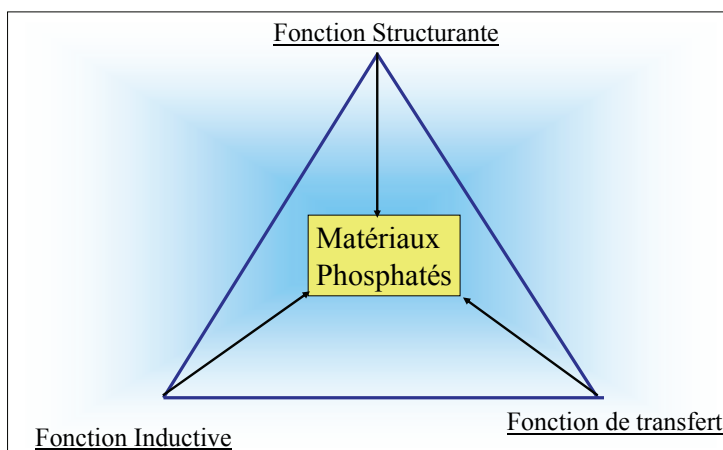
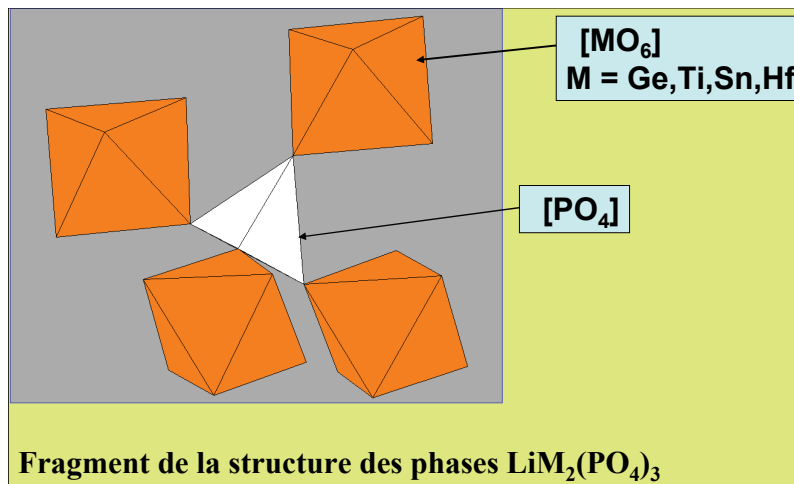


Figure I-7. Fonctions à l'origine des propriétés des matériaux phosphatés

Illustration du concept de liaisons antagonistes.

Le concept de liaisons antagonistes a été illustré récemment de la manière suivante : les phosphates $LiM_2(PO_4)_3$ avec $M = Ge, Ti, Sn, Hf$ possèdent la même structure dans laquelle chaque tétraèdre $[PO_4]$ est entouré de quatre octaèdre $[MO_6]$ partageant des sommets communs.



Ces oxygènes, communs aux deux polyèdres, se situent donc entre une liaison P-O et une liaison M-O. Des expériences de résonance magnétique nucléaire du phosphore permettent de déduire que la covalence de la liaison P-O augmente suivant la séquence Ge, Ti, Sn, Hf c'est-à-dire lorsque l'ionocité de la liaison M-O augmente.
A Miguel et al., Phys. Rev B., 55 (1997) 1427.

Cette fonction se rencontre en particulier en électrochimie (conception des matériaux d'électrodes ou d'électrolytes solides), en optique (conception de cristaux doubleurs de fréquence, de luminophores, de lasers etc.).

Les types de matériaux décrits dans ce chapitre s'inscrivent dans cette approche : les groupements phosphates ont une fonction structurante et inductive pour décrire les propriétés diélectriques ou dilatométriques et surtout structurante dans le cas des matériaux de stockage des éléments radioactifs.

Bibliographie

- (1) : R. Collongues, « *Le Solide Cristallin* », Edit : Presses Universitaires de France, (1973).
- (2) J.C. Anderson, K.D. Leaver, R.D. Rawlings and J.M. Alexander, “*Materials Science*”, 4th Edition 1995.
- (3) C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, “*Applications of Hybrids Organic-Inorganic Nanocomposites*”, *J. Mater. Chem.*, 15(2005) 3559.
- (4) Joël de Rosnay, « *Les matériaux Intelligents* », Conférence UTLS du 04 octobre 2000, Université de tous les savoirs (CNAM).
- (5) M.C Petty, M.R Bryce and D. Bloor, “*Introduction to Molecular Electronics*”. Oxford University Press. Edit. (1995).
- (6) D. J. Gundlach, “*Low power, high impact*” *Nature Materials* 6(2007)173.
 J. M. Leger “*Organic Electronics: The Ions Have It*” *Adv. Mater.*, 20, n° 4, (2008) 837.

II Les phosphates comme matériaux diélectriques.

II-1. Introduction aux propriétés diélectriques des matériaux (1,2)

Un matériau diélectrique se distingue d'un matériau métallique par le fait que les charges ne peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électromagnétique. En revanche sous l'action d'un champ électrique \vec{E} les entités qui le constitue peuvent révéler l'existence de dipôles électriques ce qui crée une polarisation locale au niveau microscopique et une susceptibilité électrique au niveau macroscopique. Ce phénomène se traduit par l'équation $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ où \vec{P} est la polarisation macroscopique, ϵ_0 est la permittivité du vide qui s'exprime en Farads/m ($\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12}$ F/m), χ la susceptibilité du matériau qui est un nombre complexe et peut être un tenseur de rang 2 si le matériau est anisotrope. ϵ_0 est reliée à la constante magnétique universelle μ_0 ($4 \pi \times 10^{-7}$ H/m) par la relation

$\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ où c est la vitesse de la lumière.

Trois types de polarisation vont permettre de définir la susceptibilité électrique :

- (i) la polarisation électronique due à une déformation du nuage électronique,
- (ii) la polarisation atomique ou ionique due au déplacement des atomes ou des ions,
- (iii) la polarisation d'orientation qui apparaîtra dans les matériaux déjà polarisés à l'échelle microscopique.

L'association des polarisabilités des matériaux avec les éléments de symétrie de leur structure cristallographique permet d'identifier un certain nombre de propriétés (Figure II- 1 et tableau 1).

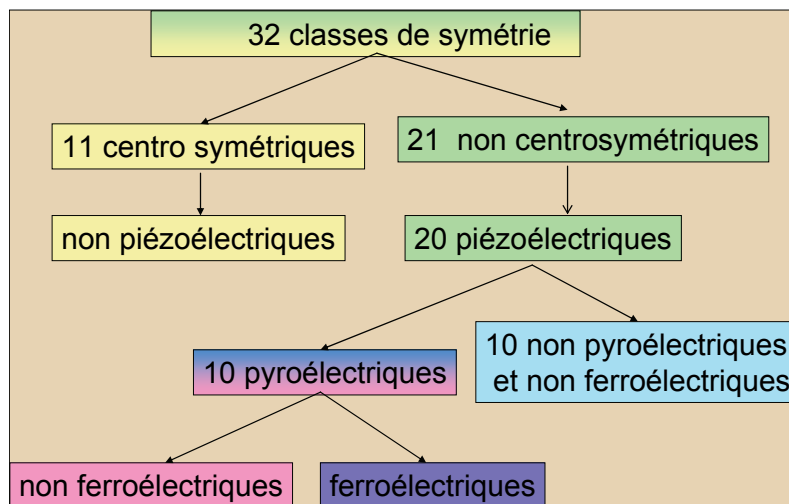


Figure II-1. Classes de symétrie et propriétés diélectriques des matériaux

Un système centro symétrique se distingue d'un système non centro symétrique par le fait que les coordonnées d'un atome x, y, z peuvent se transformer en $-x, -y, -z$.

Tableau 1. Relations entre les symétries des matériaux et leurs propriétés diélectriques

Propriété	Classe de symétrie	Symétrie
Piézoélectrique	1 2, m, 222, mm2 4, -4, 422, 4mm, 42m 3, 32, 3m 6, -6, 622, 6mm, 6m2 23, 43m	Triclinique Monoclinique Orthorhombique Quadratique Rhomboédrique Hexagonal Cubique
Ferroélectrique/ Pyroélectrique	1 2,m mm2 4, 4mm 3, 3m 6, 6mm	Triclinique Monoclinique Orthorhombique Quadratique Rhomboédrique Hexagonal
Centrosymétriqu e	-1 2/m mmm 4/m, 4/mmm -3, 3/m 6/m, 6/mmm m3, m3m	Triclinique Monoclinique Orthorhombique Quadratique Rhomboédrique Hexagonal Cubique

A) Les matériaux piezoélectriques

Le terme **piézoélectricité** vient du mot grec piézain (presser, appuyer). Il caractérise la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier effet est appelé effet piézoélectrique *direct*, le second effet est l'effet piézoélectrique *inverse*. La mise en évidence de l'effet piezoélectrique direct est associé aux frères Pierre et Jacques Curie qui prédirent et vérifièrent en 1880 les propriétés piézoélectriques d'un certain nombre de cristaux comme le quartz ou la tourmaline en partant de leur symétrie cristalline. L'effet inverse fut prédit l'année suivante par Gabriel Lippman et démontré également par les frères Curie. La figure II-1 et le tableau 1 montrent que 20 classes cristallines sont compatibles avec l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Le schéma de principe de la piézoélectricité est représenté à la figure II-2.

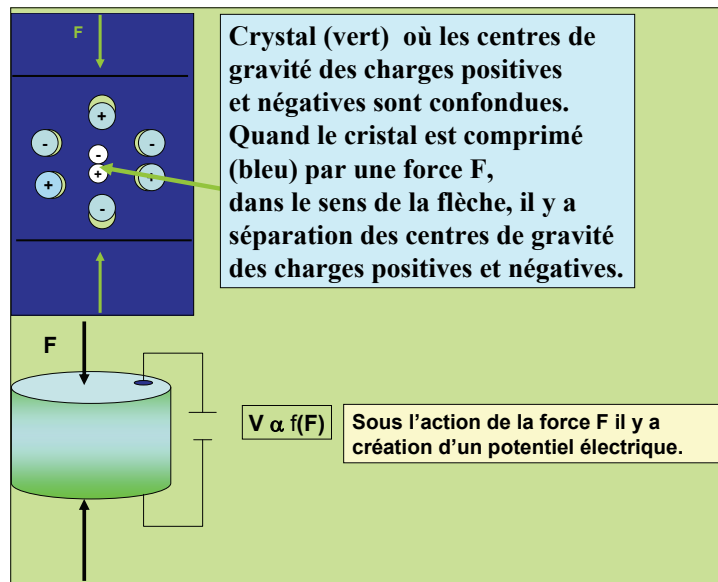


Figure II-2. Schéma de principe de la piézoélectricité. Soit un cristal comportant des entités chargées positivement et négativement et où les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus. Sous l'action d'une force F, ces centres de gravité se séparent du fait du déplacement des entités positives et négatives. Il en résulte l'apparition d'un potentiel électrique aux bornes du matériau. Dans la relation $V \propto f(F)$, (α est un signe typographique indiquant la proportionnalité entre V et F).

Fondamentalement la piézoélectricité associe des grandeurs mécaniques à des grandeurs électriques : si l'on applique un champ électrique, les dimensions du matériau changent. Inversement si l'on applique une force il y a apparition de charges électriques et si les électrodes ne sont pas court-circuitées une différence de potentiel associée à l'apparition des charges se crée à la surface du matériau (Figure II-2).

La piézoélectricité relie donc des variables mécaniques telles que la déformation S ou la contrainte T qui sont des grandeurs tensorielles à des variables électriques telles que le champ électrique \vec{E} ou l'induction électrique \vec{D} (Figure II-3).

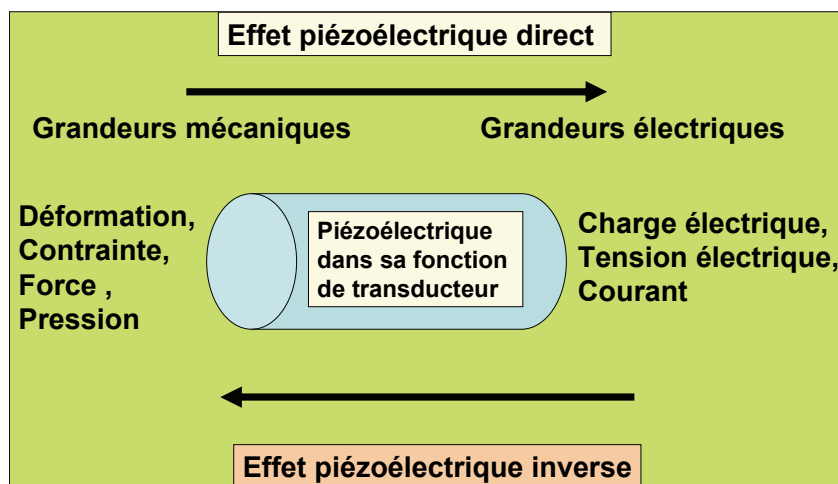


Figure II-3. Grandeurs impliquées dans les effets piézoélectriques.

Un matériau sera donc caractérisé principalement par un coefficient de couplage k tel que k^2 est le rapport de l'énergie transformée sur l'énergie fournie qui peut prendre deux formes :

- 1) l'énergie électrique emmagasinée sur l'énergie mécanique appliquée ou inversement,
- 2) l'énergie mécanique emmagasinée sur l'énergie électrique appliquée.

Les valeurs de k vont donc dépendre, entre autres, des caractéristiques structurales des cristaux piézoélectriques, de leur orientation, en particulier de l'orientation de l'axe polaire par rapport à la direction des grandeurs mises en jeu (Voir les encarts suivants).

Les équations de la piézoélectricité

Grandeurs mises en jeu.

L'induction électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} sont des vecteurs (tenseurs de rang 1) tel que $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ où ε est la permittivité.

La déformation S et la contrainte T sont des tenseurs tels que $S = s T$ où s est la compliance

Unités $D : C.m^{-2}$, $E : V.m^{-1}$, $\varepsilon : F.m^{-1}$, $T : N.m^{-2}$, $s : m^2.N^{-1}$, $S : \text{déformation relative}$

Equations couplant ces grandeurs.

Ces grandeurs peuvent être combinées dans des équations couplées :

$$\{S\} = [s^E] \{T\} + [d^t] \{E\}$$

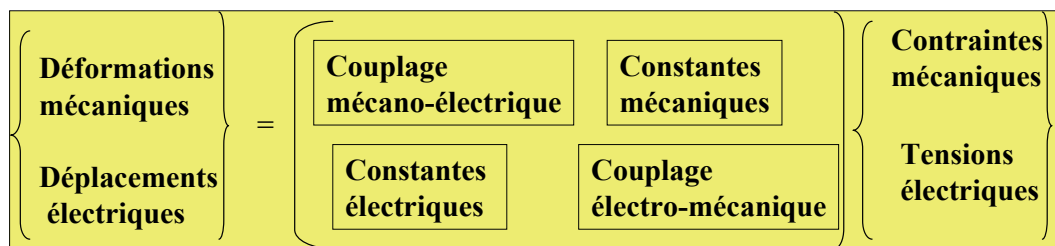
$$\{D\} = [d] \{T\} + [\varepsilon^T] \{E\}$$

$[d]$ est la matrice pour l'effet piezoélectrique direct,

$[d^t]$ est la matrice pour l'effet piezoélectrique inverse.

L'exposant E indique un champ électrique constant ou nul, l'exposant T indique une contrainte constante ou nulle et l'exposant t caractérise la matrice de transposition. Pour un composé donné la structure des matrices dépend de la classe de symétrie.

Les deux équations précédentes sont rendues plus explicites par le tableau suivant :



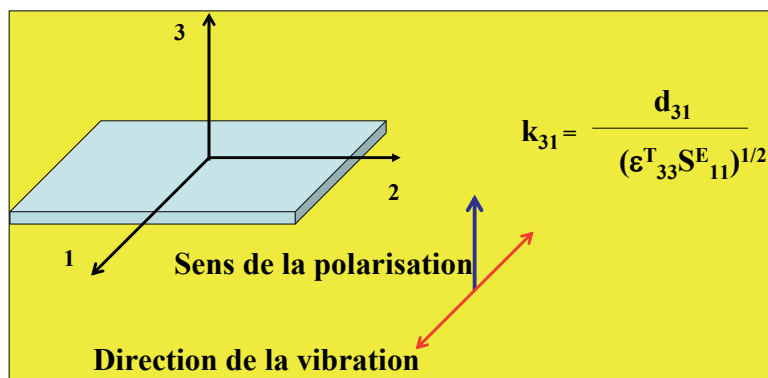
Principaux coefficients de couplages piézoélectriques

Définition

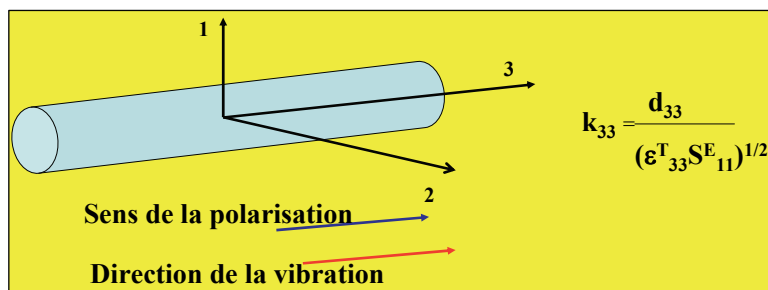
Par définition un coefficient de couplage k est tel que k^2 est le rapport de l'énergie transformée sur l'énergie apportée. En fonction de la géométrie des matériaux trois sortes de couplage électromécaniques sont mesurées : k_{31} , k_{33} et k_p .

Facteurs de couplage pour différents types de déformation.

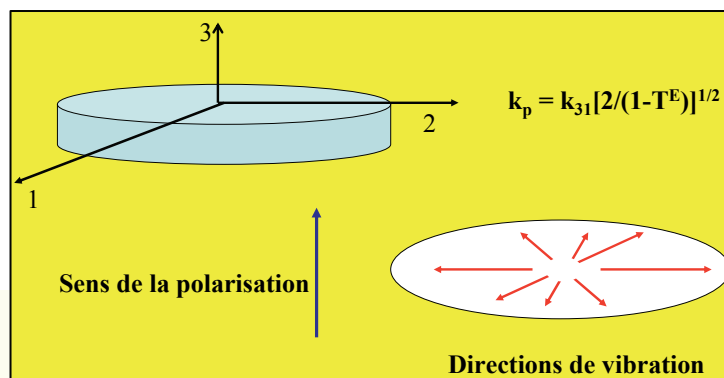
Le mode 31 est associé à une barre longue et fine, les électrodes sont déposées sur les faces les plus grandes avec différentes inclinaisons possibles.



Le mode 33 représente la situation où la vibration de la céramique s'effectue dans le sens de la polarisation.



Le mode p est décrit pour la vibration radiale d'un disque mince.



Les principaux matériaux piézoélectriques sont le titanate de baryum BaTiO_3 , le titanozirconate de plomb (PZT) $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$, le niobate de lithium LiNbO_3 et l'oxyde de zinc ZnO . Des propriétés piézoélectriques sont également observées dans des polymères et dans des matériaux composites.

Les domaines d'application de la piézoélectricité sont très nombreux que ce soit dans le domaine de la vie courante (allume gaz, briquet, pointe de tourne disque, sonar) que dans l'instrumentation (capteurs de force et de pression, jauges piézoélectriques) ce qui exige tout un investissement de mise en forme. Les os, c'est-à-dire l'ensemble collagène-apatite, sont un exemple de matériaux phosphatés piézoélectriques comme l'ont découvert en 1957 E. Fukuda et I. Yashuda (3).

B) Les matériaux pyroélectriques

Parmi ces vingt classes de symétrie piézoélectriques, 10 d'entre elles sont compatibles avec l'existence d'un moment dipolaire permanent, en l'absence de contrainte ou de champ extérieur, par décalage des barycentres des charges positives et négatives. Ces 10 classes caractérisent les matériaux **pyroélectriques** où un changement de température détermine une variation de la polarisation électrique et par conséquent engendre un potentiel électrique. Cette propriété est rencontrée dans nombre de minéraux tels que le quartz α , la tourmaline [cyclosilicates $Al_6Y_3Na[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH,F)_4$ avec $Y=Mg, (Fe, Mn)$ ou (Li, Al)] ou de matériaux de synthèse tels que les titanates et niobates dérivés de la structure pérovskite ($CaTiO_3$).

Un sous groupe remarquable des cristaux pyroélectriques sont les cristaux **ferroélectriques** pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. La signature de la ferroélectricité est l'existence d'un cycle d'hystérésis lorsqu'on représente la variation de la polarisation P en fonction du champ appliqué E (Figure II-4).

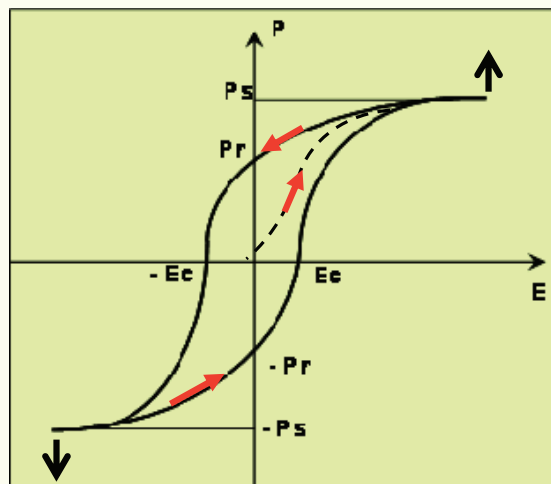


Figure II-4. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique. (P_s polarisation spontanée, P_r polarisation rémanente, E_c champ coercitif). La direction de la polarisation est réversible. (En pointillé la courbe de première polarisation).

Le champ coercitif E_c est le champ électrique nécessaire à la réorientation des dipôles. La polarisation rémanente P_r est la polarisation à champ nul. L'élévation de température tend à détruire l'ordre ferroélectrique qui disparaît à la température de Curie T_c . Le cristal devient paraélectrique. Ce type de propriétés est tout à fait caractéristique des cristaux ferroïques.

C) Les matériaux ferroïques

Le terme « ferroïques » est le nom générique regroupant les composés ferromagnétiques, ferroélectriques et ferroélastiques. (Figure II-5). L'origine du radical « ferro » remonte à Pierre Weiss qui établit vers 1900 que le fer et certains métaux sont composés de "domaines" minuscules, rassemblant un certain nombre d'atomes. Normalement ces domaines sont disposés en désordre à l'intérieur du métal. Le passage d'un aimant sur un barreau de fer non aimanté aligne tous ces

«domaines» dans le même sens et provoque l'aimantation du métal. De cette première expérience est resté le terme « *ferro* » pour tout alignement de domaines et/ ou de moments – magnétiques, électriques- parallèlement à une même direction. Inversement le radical « antiferro » décrira des alignements d'entités antiparallèles.

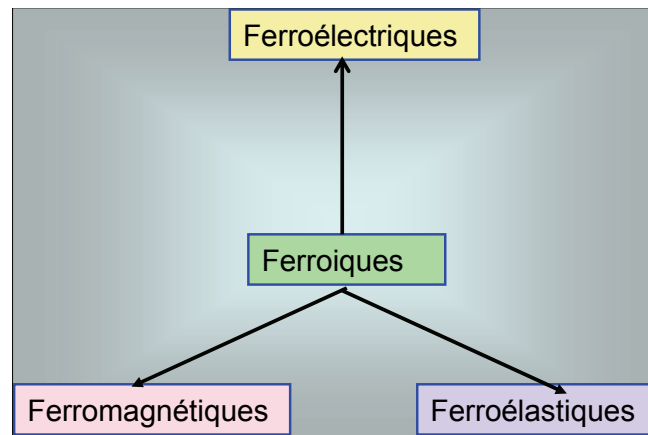


Figure II-5. Types de matériaux ferroïques

Pour être complet il faut mentionner les domaines ferrotoroïdiques où il est possible d'induire une aimantation par un champ électrique et une polarisation électrique par un champ magnétique dans une configuration assimilable à un tore. L'observation de domaine ferrotoroïdique a été faite très récemment sur des cristaux de LiCoPO_4 (B Van Aken et al. *Nature*, 449 (2007) 702).

Dans les ferroïques les caractéristiques physiques changent à une température appelée température critique T_c où se produit un changement de phase. Au dessus de cette température existe l'état non ferroïque. Le passage d'un état ferroïque à l'état non ferroïque correspond le plus souvent à une transition displacive c'est-à-dire mettant en jeu une variation très faible de la position atomique d'un ou de plusieurs atomes avec augmentation de la symétrie du cristal. Il peut correspondre également à une transition ordre désordre. Des exemples significatifs illustreront ces propriétés pour les phosphates.

Par définition une transition « displacive » caractérise le déplacement de un ou plusieurs groupes d'atomes sans bouleverser la structure cristalline : par exemple la transformation quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β qui est liée à une simple rotation des tétraèdres SiO_4 sans rupture des liaisons Si-O. Dans un phosphate les transitions liées à une rotation d'un groupement $[\text{PO}_4]$ sont souvent mises en évidence par exemple dans les phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ où Ln est une terre rare (4). Une transition « displacive » s'oppose à une transition dite « reconstructive » où se produit une complète « reconstruction » de la structure comme dans la transformation du graphite en diamant.

Transformation ordre - désordre : dans la phase dite « ordonnée » plusieurs atomes différents occupent des positions cristallographiques non équivalentes et dans la phase dite « désordonnée » ces mêmes atomes sont distribués statistiquement dans ces positions.

En prenant pour exemple le cas des matériaux ferromagnétiques, en dessous de la température de transition - la température de Curie -, il apparaît des **domaines** où l'aimantation est uniforme tout en gardant une aimantation rémanente élevée. Sous l'influence d'un champ magnétique externe, l'orientation de ces domaines peut être modulée. Lorsque cette modulation est effectuée cycliquement la variation de l'aimantation en fonction du champ se présente sous la forme de cycle d'hystérésis. De tels cycles résultent de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique dans le cas d'un ferroélectrique et de la variation de la déformation en fonction d'une contrainte pour un ferroélastique (Figure II-6). Cette figure révèle en fait que pour une valeur

déterminée de l'aimantation, du champ électrique ou d'une contrainte existent deux états thermodynamiquement stables.

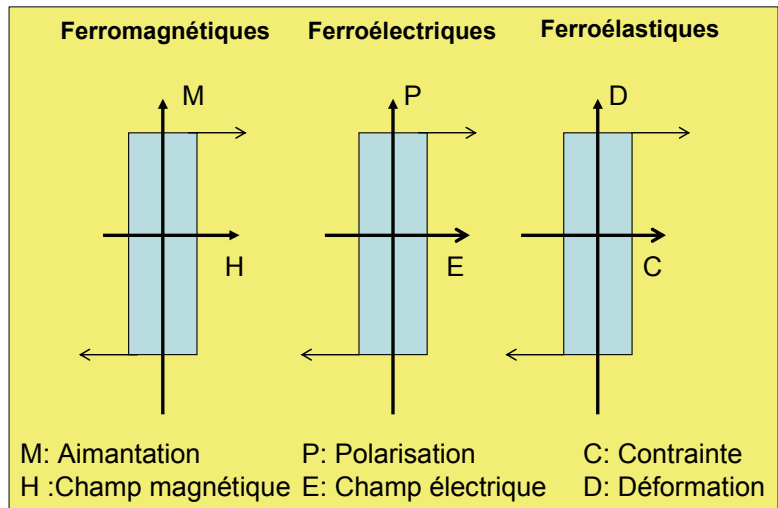


Figure II-6. Cycles d'hystérésis idéalisés pour les matériaux ferroïques.

Avec la notion de **domaine** va émerger la notion de parois entre ces domaines qui correspondront le plus souvent sur le plan cristallographique à une relation d'épitaxie entre les deux domaines impliqués.

L'épitaxie traduit le fait que deux cristaux possèdent un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins ce qui permet le greffage d'un cristal sur l'autre.

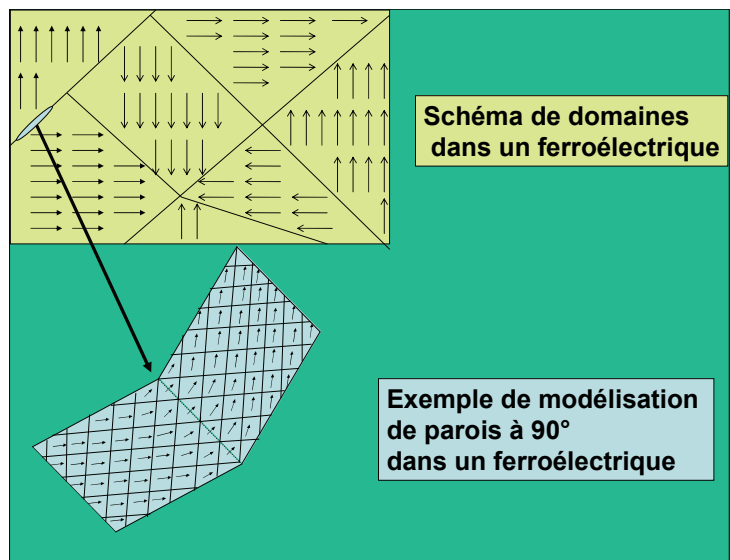


Figure II-7. Exemple de domaines et de parois dans un ferroélectrique. Le passage d'un domaine à l'autre s'effectue par une rotation des moments autour du plan médian. Dans cette région l'intensité des moments diminue sans s'annuler complètement dans le modèle de W. Cao et L.E. Cross (5). D'autres modèles ont été discutés.

A titre d'exemple la notion de domaine est explicitée dans le cas d'un *ferroélectrique*. La figure II-7 montre que les domaines sont des régions dans lesquelles les moments dipolaires sont orientés de façon unidirectionnelle. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis. Les parois sont des régions électriquement perturbées. Dans le modèle de parois à 90° (Modèle de W. Cao et L. E. Cross (5)) présenté sur la figure II-7, les moments dipolaires exécutent

une rotation progressive autour du plan médian sans s'annuler complètement dans cette région. Lorsqu'on applique un champ électrique dont la direction est proche de celle des moments d'un domaine donné, le volume de celui-ci va croître au dépend des autres domaines du matériau. Ce phénomène est à l'origine de la *polarisation du matériau*.

II-2 Les types de phosphates diélectriques

Comme matériaux diélectriques les phosphates ont été étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et ferroélastiques.

II-2-1 Les phosphates piézoélectriques

Le développement des phosphates piézoélectriques peut être compris comme une tentative d'amélioration des propriétés du quartz en envisageant dans la structure cristalline de celui-ci la substitution couplée : $2 \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{5+} + \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$).

Le quartz présente deux variétés allotropiques : le quartz α , piézoélectrique, de symétrie rhomboédrique (Groupe d'espace P3_121) qui est la variété stable à haute température et la variété β , non piézoélectrique, de symétrie hexagonale (Groupe d'espace P6_322).

Le passage de la structure de SiO_2 (quartz α) aux phases isotypes MPO_4 s'effectue par un doublement du paramètre c de la maille équivalente hexagonale et par l'ordonnement des ions P^{5+} et M^{3+} (figure II-8). Cet ordonnancement est dû aux différences de charges et/ou de taille des groupements $[\text{PO}_4]$ et $[\text{MO}_4]$.

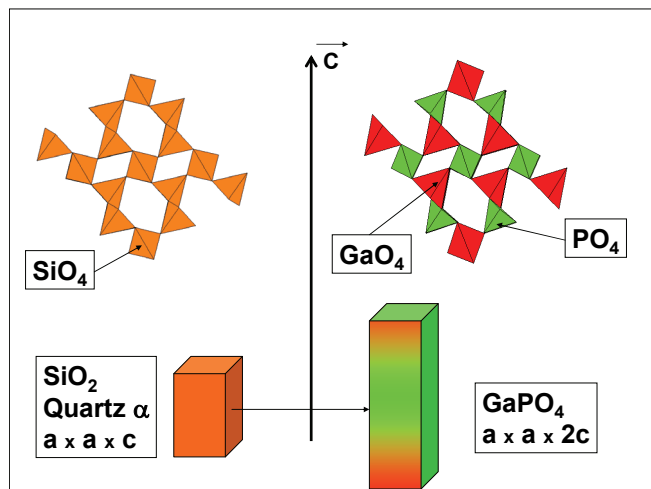


Figure II-8. Cristaux de type structural quartz α . Relation entre les structures du quartz et des phases MPO_4 (ici $\text{M} = \text{Ga}$).

Les propriétés piézoélectriques de ces phosphates peuvent être analysées par la valeur de leurs coefficients de couplage k défini précédemment. Les relations entre paramètres structuraux et piézoélectriques ont été étudiées en détail dans une série de publications du laboratoire de Physicochimie des matériaux solides de Montpellier (6,7). Par exemple la connaissance de la valeur de l'angle M-O-P (θ) permet une évaluation de l'intensité de k . La figure II-9 représente la variation du coefficient de couplage en fonction de θ pour différents matériaux de structure type quartz α . Cette évolution est linéaire et le coefficient k devient nul pour la variété quartz β qui n'est pas piézoélectrique. De telles études reliant les caractéristiques structurales et piézoélectriques ont un intérêt prédictif évident.

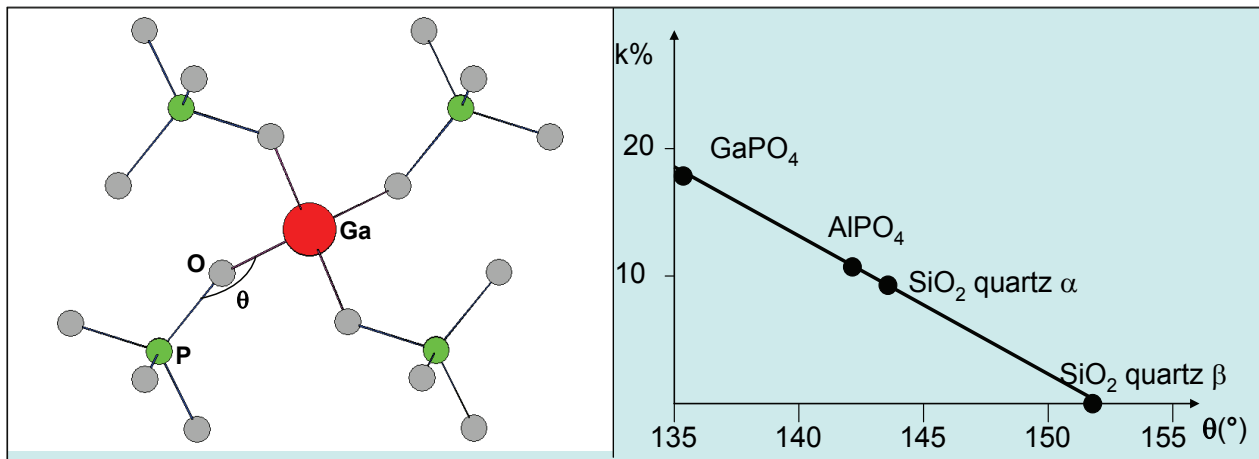


Figure II-9. Angle θ dans les phases de type structural quartz α (exemple de GaPO₄) et variation du coefficient de couplage k en fonction de l'angle θ (6,7).

II-2-2 Les phosphates ferroélectriques

II - 2-2-1 Généralités

Selon la définition de S.C. Abrahams (8), un cristal ferroélectrique est caractérisé par moment dipolaire électrique permanent même en l'absence d'un champ électrique extérieur puisque le centre de gravité des charges positives ne correspond pas au centre de gravité des charges négatives. Ce moment peut être réorienté sous l'action d'un champ électrique et même s'inverser si ce champ est relativement intense. La représentation de la polarisation en fonction du champ dans l'état ferroélectrique donne naissance à une boucle d'hystérésis (Fig. II-4). Dans la plupart des cas la polarisation permanente disparaît à une température appelée la température de Curie avec une transition de phase donnant naissance à une phase paraélectrique (par analogie au paramagnétisme) ou plus rarement à une phase antiferroélectrique. Schématiquement l'évolution de la permittivité électrique ϵ_r d'un ferroélectrique en fonction de la température est représentée à la figure II-10. A la température de Curie T_c le matériau subit une transition de phase vers une structure plus symétrique

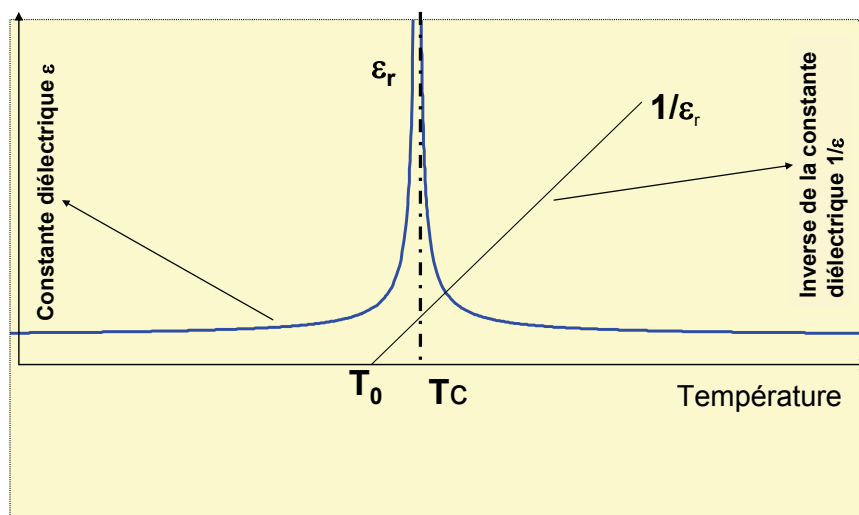


Figure II-10. Evolution de la permittivité électrique ϵ_r et de son inverse en fonction de la température dans un ferroélectrique.

(par exemple quadratique \rightarrow cubique) où la polarisation spontanée disparaît. Au point de Curie ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) est maximum et au dessus de T_c , dans le domaine paraélectrique, la constante diélectrique ϵ_r suit la loi de Curie : $\epsilon_r = C/(T-T_0)$ où C est la constante de Curie, T la température absolue et T_0 la température de Curie-Weiss.

II-2-2-2 Le rôle des phosphates dans le développement des matériaux ferroélectriques

L'histoire de la ferroélectricité (9) commence en 1635 chez un apothicaire de La Rochelle, Elie Seignette, qui le premier prépara le tartrate double de sodium et de potassium tétrahydraté connu à juste titre comme le sel de Seignette (dans la littérature anglo saxonne « Rochelle salt »). En 1824 D. Brewster observa que ce sel était pyroélectrique mais ce sont les frères Curie qui, en 1880, ont identifié cet effet sans ambiguïté. Les étapes suivantes furent l'observation de l'effet électro optique linéaire (effet Kerr) par F. Pockels en 1894, le terme ferroélectricité étant introduit en 1924 par W. F. G. Swann par analogie au ferromagnétisme et la polarisation spontanée étant très bien identifiée en 1933 par le groupe de I. Kurchatov à Leningrad. L'utilisation du sel de Seignette était hypothéquée dès l'origine par son instabilité chimique.

Le domaine des matériaux ferroélectrique s'est élargi par la publication de G. Busch et P. Scherrer en 1935 relative au phosphate acide de potassium KH_2PO_4 connu depuis sous le nom de KDP et de l'arséniat isostructural. L'origine de la ferroélectricité dans ce phosphate fut décrite par J. C. Slater (1941) comme résultant de l'orientation des dipôles $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ (Figures II-2-2, II-2-3, II-2-4) modèle qui fut déterminant sur le plan théorique bien que élaboré en l'absence de toute donnée structurale. La famille de ces composés s'est enrichi par l'élaboration de phosphates et arséniate deutérés $\text{KD}_2\text{P(As)O}_4$. Dans le développement de la ferroélectricité l'ensemble de ces études a constitué une étape intermédiaire entre l'époque du sel de Seignette et la mise au point des céramiques ferroélectriques de type perovskites (9) (Tableau 2).

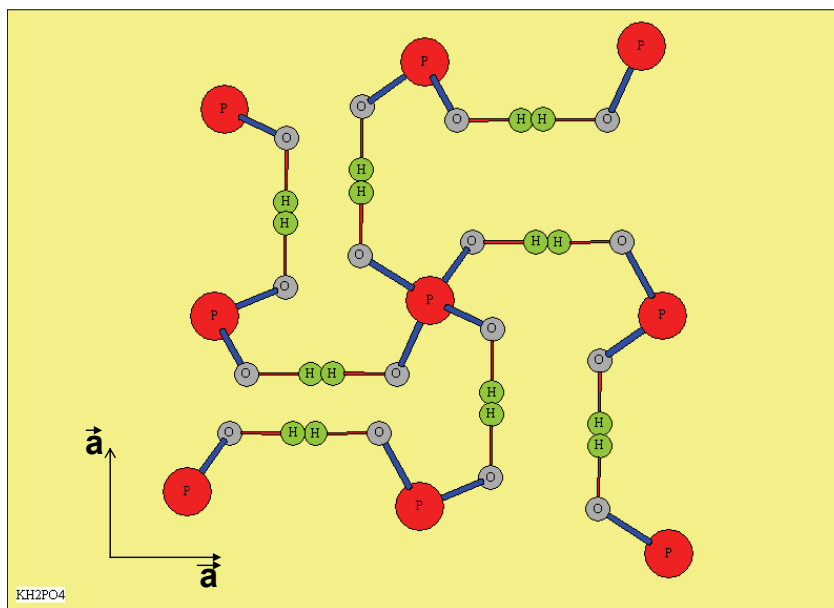


Figure II-11. Forme stable de KH_2PO_4 à 293K. Les atomes de potassium ont été omis pour mettre en évidence les entités $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$. Le taux d'occupation des sites des atomes d'hydrogène (vert) est $\frac{1}{2}$. (R. J. Nelmes et al. *Journal of Physics C* 15 (1982) 59)

Le second progrès apporté par les phosphates dans le développement des matériaux ferroélectriques fut la découverte en 1971 par R. Masse et J. C. Grenier, appartenant au groupe de A. Durif à Grenoble (10), de l'oxy-phosphate KTiOPO_4 . Ce phosphate fut à l'origine d'une nouvelle famille de ferroélectriques de formule générale MTiOXO_4 avec $M = \text{K, Rb, Tl, Cs}$ et $X = \text{P, As}$. Toutes ces phases sont non centro symétriques à température ambiante et possèdent des températures de Curie élevées entre 671 et 934°C.

La possibilité de préparer les phosphates sous forme de gros monocristaux ainsi que leur transparence dans un large domaine de fréquence en font des matériaux largement utilisés comme **composants photoniques** en particulier pour la mise aux point de nombreux systèmes optiques ou électrooptiques mettant en jeu des phénomènes d'optique non linéaire. L'essor de ces composants est très lié au développement des réseaux de télécommunication par fibre optique : doublage de fréquence, effet Kerr optique, modulateur électro optique etc.

Les phosphates ont donc marqué singulièrement l'histoire des ferroélectriques dont les étapes importantes sont rappelées au tableau 2.

Tableau 2. Rôle des phosphates dans le développement des matériaux ferroélectriques

PERIODE DU SEL DE SEIGNETTE $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6,4\text{H}_2\text{O}$	
1665 <i>E. Seignette</i>	Découverte du sel de Seignette,
1881 <i>P. et J. Curie</i>	Propriétés ferroélectriques,
1894 <i>F. Pockels</i>	Effet Kerr électro-optique,
1921 -1924 <i>J. Valasek, W.F.G. Swann</i>	Origine de la ferroélectricité – Analogie au Magnétisme,
1933 <i>I. Kurtchatov</i>	Origine de la polarisation spontanée.
PERIODE DU KDP : KH_2PO_4	
1930 <i>J. West</i>	Structure cristalline du KDP,
1935 <i>G. Busch, P. Scherrer</i>	Découverte des propriétés ferroélectriques du KDP,
1941 <i>J. C. Slater</i>	Modèle de l'ordonnement du proton dans le KDP,
1944 <i>B. Zwicker, P. Scherrer</i>	Effet électro-optique du KDP,
1953 <i>G. E. Bacon, R.S.Pease</i>	Localisation des hydrogènes dans la structure du KDP par diffraction de neutrons.
1945-1971 PERIODE DE LA CHIMIE DU SOLIDE	
Prolifération de nouveaux ferroélectriques : BaTiO_3(1945), LiNbO_3(1949), $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$(1952) etc.	
1971- 1976 PERIODE DU KTP : KTiOPO_4	

La période contemporaine est plutôt axée sur la mise en forme des matériaux : céramiques couches minces, nano objets etc.

II-2-2-3. Les phosphates de type KDP

Le phosphate KH_2PO_4 présente une transition de phase ferroélectrique - paraélectrique à 123K, la phase para électrique cristallisant dans le groupe d'espace I-42d et la phase ferroélectrique dans le groupe Fdd2.

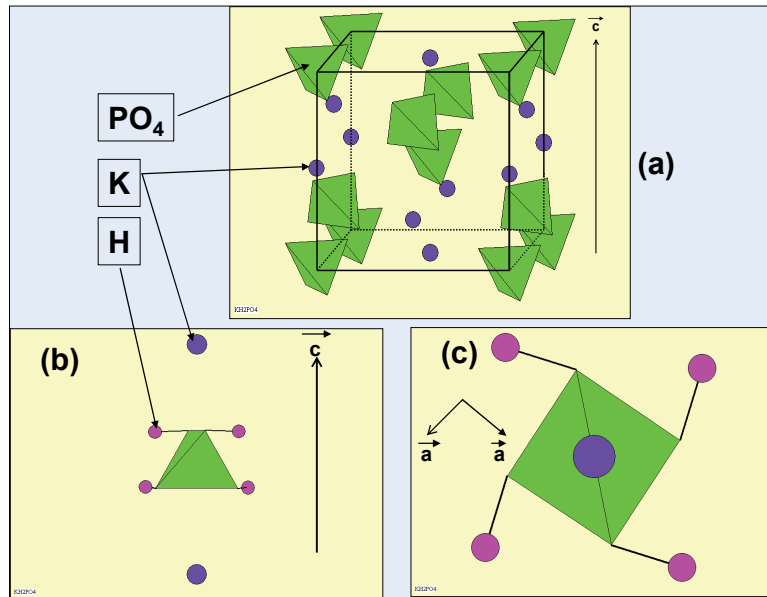


Figure II-12. Représentations partielles de la structure de KH_2PO_4 (11) dans sa forme para électrique à température ambiante. Le taux d'occupation des atomes d'hydrogène est 1/2.

a) maille quadratique (les atomes d'hydrogène ont été omis).

b) répartitions des groupements $[\text{H}_2\text{PO}_4]$ et des atomes de potassium le long de l'axe c,

c) positions possibles des atomes d'hydrogènes autour du groupement $[\text{PO}_4]$ (l'axe c est perpendiculaire au plan de la figure).

La structure (figure II-12) peut être décrite comme une interpénétration de deux réseaux centrés comportant respectivement les groupements PO_4 et les atomes de potassium. Chaque groupement PO_4 est lié à quatre autres groupements PO_4 par des liaisons hydrogènes se développant à peu près perpendiculairement à l'axe c. Seuls deux atomes d'hydrogène sont liés à un PO_4 d'où la configuration ionique $\text{K}^+(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$.

L'origine de la ferroélectricité dans KH_2PO_4 est encore très discutée. Le modèle généralement admis est illustré à la figure II-13. Il s'est construit en quatre étapes.

(i) Initialement J.C.Slater en 1941 (12) et Y. Takagi en 1948 (13) considèrent que les propriétés diélectriques sont liées essentiellement à la configuration des protons autour des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ et calculent les énergies correspondantes aux arrangements les plus stables. Chaque proton peut avoir deux positions d'équilibre entre deux atomes d'oxygène (figure II-13) et l'énergie est minimisée lorsque seulement deux atomes d'hydrogène sont liés à chaque groupement phosphate. Ce modèle, très remarquable, dans la mesure où il fut établi en l'absence de toute donnée structurale sur la localisation de l'hydrogène, présentait l'inconvénient d'ignorer la répercussion de l'ordonnement des hydrogènes sur la position des autres atomes.

(ii) La deuxième étape résulte des études structurales publiées simultanément en 1953 par G. E. Bacon et R. S. Pease (diffraction de neutrons) (14,) et B. C. Frazer et R. Pepenski (diffraction des rayons X) (15). Au dessus de la température de Curie l'hydrogène est distribué statistiquement entre deux positions comme cela est indiqué à la figure II-13 a. Dans la phase ferroélectrique : deux atomes d'hydrogène se rapprochent de deux atomes d'oxygène avec un déplacement de l'atome de phosphore vers les atomes d'oxygène non liés aux hydrogènes. D'une manière coopérative l'atome de potassium se rapproche de ces derniers oxygènes qui sont négativement plus chargés. **Dans ce mécanisme le groupement $[\text{PO}_4]$ a donc un effet inductif pour la création du moment dipolaire local.** Par rapport aux positions des hydrogènes la transition para électrique – ferroélectrique est donc du type ordre-désordre.

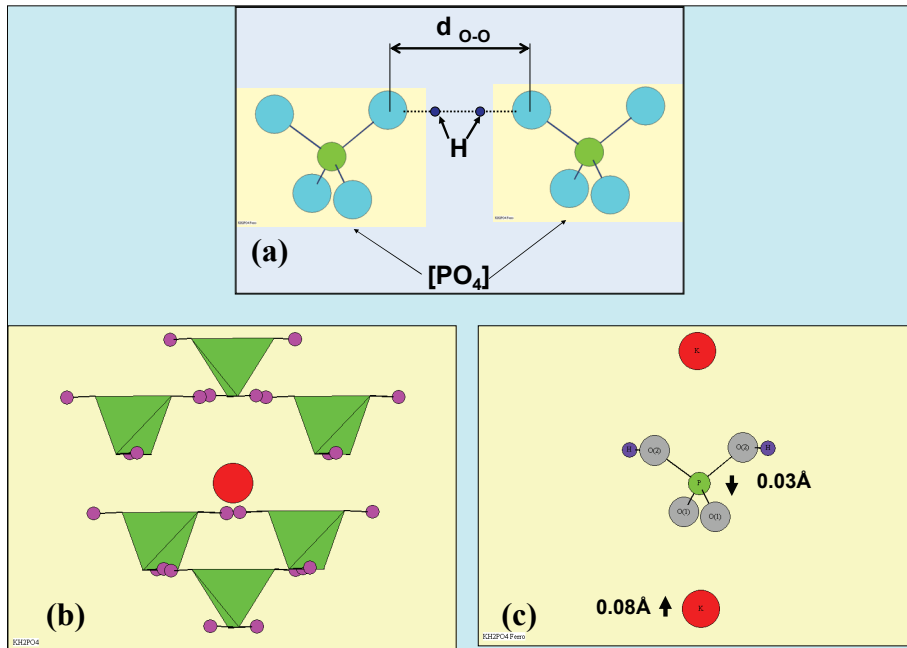


Figure II-13. Origine de la ferroélectricité de KH_2PO_4 : (a) positions équivalentes des atomes d'hydrogène entre deux oxygènes dans la phase para électrique, (b) structure de la phase para électrique, (c) création de la phase ferroélectrique par un déplacement coopératif des atomes de phosphore et de potassium et ordonnancement des atomes d'hydrogène.

(Ici) La troisième étape est liée aux expériences de itération du KDP. La substitution progressive de l'hydrogène par le deutérium a des conséquences importantes sur les propriétés diélectriques qui sont résumées au tableau 3 (2,16). Elle se traduit par une augmentation considérable de la température de Curie et de la polarisation à saturation.

Tableau 3. Effet de la itération dans la solution solide $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ (2,16)

(T_s : Température de Curie, T_0 température de Curie –Weiss, C constante de Curie, E_s champ requis pour atteindre la saturation, E_{ck} champ coercitif. P_0 , la polarisation à saturation, est mesuré à 30-40K au dessous de T_c)

x	T_c (K)	C (K)	P_0 (μCcm^{-2})	E_s (kVcm^{-1})	E_c (Vcm^{-1})
0	122	2910	4,95	≥ 5	160
0,35	159	3450	5,40	≥ 10	380
0,80	204	3880	6,05	≥ 20	1560
0,98	219	4020	6,21	≥ 32	3380

Le rôle des protons dans la formation et l'intensité du moment dipolaire caractérisant la phase ferroélectrique est donc évident. La masse plus importante du deutérium par rapport à l'hydrogène a pour conséquence une réduction de la fréquence de mouvement entre les deux sites possibles de la structure para électrique. De plus la distance entre ces deux sites est $0,44\text{\AA}$ dans le composé complètement deutéré (KDDP) et de $0,34\text{\AA}$ dans le composé hydrogéné (KDP). Dans un modèle d'effet tunnel, ces deux sites peuvent être assimilés à des puits de potentiels caractérisés par leurs distances et leurs profondeurs.

(iv) Ce modèle d'effet tunnel a été confirmé en considérant les effets de la pression :

en effet la température de Curie diminue si la pression augmente que ce soit pour le KDP ou la phase deutérée. Dans une approche très simplifiée, lorsque la distance O-O entre deux tétraèdres voisins sont suffisamment grandes dans la phase para électrique, l'hydrogène entre ces deux atomes (Figure II-13-a) vibre donc dans un système avec deux puits de potentiel. Sous l'effet de la pression et à température ambiante – jusqu'à une pression critique 2,6 GPa pour le KDP et 3,9 GPa pour le KDDP - cette distance diminue vers une valeur limite qui est $2,47\text{\AA}$ pour O-H...O et $2,44\text{\AA}$ pour O-D...O. L'effet de la pression a donc pour rôle de faire converger les deux minima

vers un seul puit de potentiel ou tout au moins de réduire leur distance. De ce fait l'effet de la deutération a été quantifié (17) en évaluant deux grandeurs :

- 1) la fréquence de vibration Ω nécessaire à un proton ou un deuteron pour passer d'un site à l'autre (figure II-13 a)
- 2) la quantité J qui prend en compte le moment dipolaire induit par chaque groupe $K-PO_4$ et la somme des interactions proton - proton (deuteron-deuteron).

Le passage de la phase hydrogénée à la phase deutérée correspond à une diminution de Ω et une augmentation de J .

La modélisation de la ferroélectricité dans le KDP a connu de nouvelles évolutions par l'apport des techniques de chimie théorique. Voir par exemple la publication de J. Lasave et al. « Slater and Takagi defect in KH_2PO_4 from first principles » *Phys. Rev. B72 (2005) 104104* et les références citées dans cet article.

II-2-2-4. Un exemple de phase antiferroélectrique $NH_4H_2PO_4$

Le remplacement des ions alcalins par le groupement ammonium $[NH_4]^+$ dans les phosphates de type KDP conduit à un nouveau phosphate $NH_4H_2PO_4$ (ADP) qui présente une température de Curie de 148K. La phase de haute température est isotype de la phase para électrique du KDP cependant que la phase basse température présente un ordonnancement de hydrogènes différents conduisant à des propriétés antiferroélectriques. Ces propriétés sont illustrées à la figure II-14.

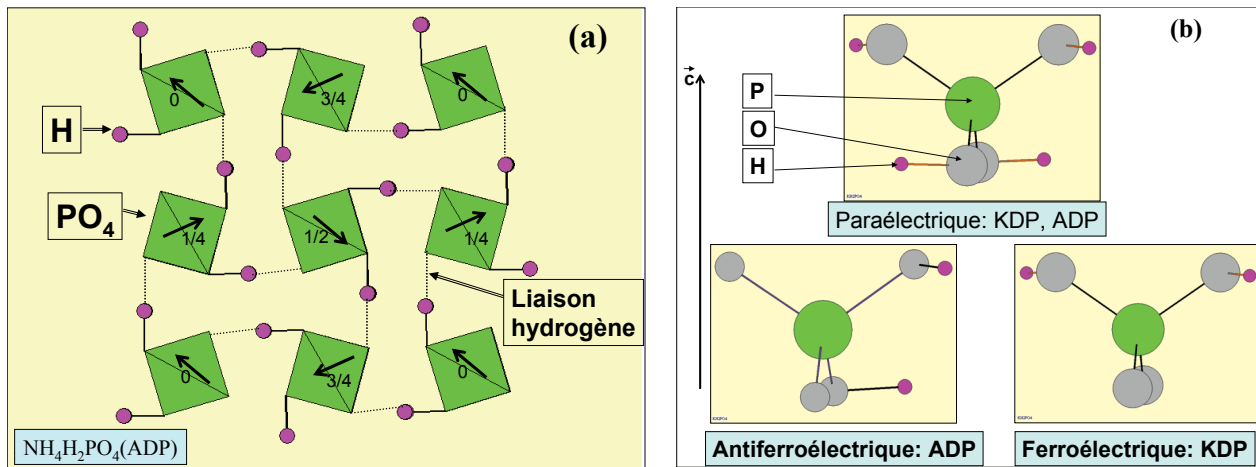


Figure II-14. (a) Structure de la phase $NH_4H_2PO_4$ de basse température perpendiculairement à l'axe c . Les flèches indiquent l'arrangement antiferroélectrique. Les chiffres indiquent la cote le long de l'axe c des groupements PO_4 . En (b) sont comparées les distributions des atomes d'hydrogène autour des groupements PO_4 dans les phases para électriques, dans la phase antiferroélectrique $NH_4H_2PO_4$ et dans la phase ferroélectrique KH_2PO_4 . (Les groupements NH_4 n'ont pas été représentés pour simplifier la figure).

La structure de la phase para électrique a été déterminée en 1958 par B. C. Frazer et R. Pepinski (15). Elle est très proche de celle du KDP ainsi que le montre la figure II-14. Les ions NH_4^+ , non représentés, sont constitués d'un atome d'azote à l'intérieur d'un tétraèdre distordu d'hydrogène. La population des hydrogènes, liés aux atomes d'oxygène, correspond à un taux d'occupation de $1/2$.

La position des hydrogènes dans la phase antiferroélectrique a été déterminée en 1973 par A. W. Hewat (19). Comme dans le cas du KDP il se produit un ordonnancement des hydrogènes mais dans une configuration différente qui est illustrée à la figure II-14. Parallèlement à l'axe c ces atomes se placent à des cotes différentes sur les groupements PO_4 alors que dans le KDP ils étaient à la même cote. Des calculs théoriques récents ont montré qu'un tel arrangement était à l'origine de l'orientation des moments électriques de manière antiferroélectrique, une telle structure possédant une énergie plus faible que des configurations ferroélectriques possibles impliquant des moments soit dans des plans perpendiculaires à l'axe c soit parallèles à cet axe (20).

II-2-2-5 Les phosphates de type KTP (KTiOPO_4)

En 1971, dans le groupe de A. Durif à Grenoble, a été trouvé le premier membre d'une nouvelle famille de ferroélectriques à savoir l'oxotitanophosphate de potassium KTiOPO_4 connu sous l'acronyme KTP. Cette famille de formule générale MTiOXO_4 existe lorsque $M = \text{K, Rb, Tl, Cs}$ et $X = \text{P, As}$. En raison de leur stabilité thermique et de leur seuil de dommage très élevé vis-à-vis de rayonnements de haute intensité, ces composés ont donné naissance à deux nombreux composants photoniques tels que des doubleurs de fréquence, des modulateurs électrooptiques, des oscillateurs paramétriques etc. Toutefois ils présentent un domaine de transparence plus réduit que les phosphates de type KDP (Tableau 4) (22) dans la région de l'ultraviolet. Les températures de Curie sont très élevées respectivement 934°C pour le phosphate de potassium, 789°C pour le phosphate de rubidium et 581°C pour le phosphate de thallium.

Tableau 4. Comparaison des domaines de transparence des phosphates de type KTP et KDP (21)

Phosphates	Domaine de transparence en μm
KH_2PO_4 (KDP)	0,1765-1,7
KD_2PO_4 (DKDP)	0,2 - 2
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	0,184-1,5
KTiOPO_4 (KTP)	0,35-4,5
RbTiOPO_4 (RTP)	0,35-3,5

Le phosphate de potassium peut être préparé sous forme de monocristaux soit par synthèse hydrothermale, soit dans des flux de phosphates de potassium en faisant varier le rapport atomique P/K.

A température ambiante sa symétrie est orthorhombique avec comme classe de symétrie $mm2$.

Dans cette structure (22), les tétraèdres PO_4 et les octaèdres TiO_6 qui sont liés entre eux par des sommets communs, forment une charpente covalente tridimensionnelle avec créations de tunnels parallèles aux axes a et c , dans lesquels se placent respectivement les potassium $\text{K}(1)$ et $\text{K}(2)$ (Figure II-15).

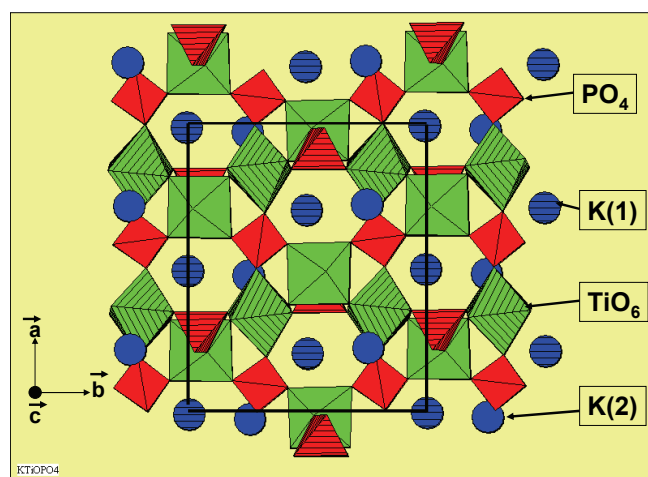


Figure II-15. Structure de KTiOPO_4 à température ambiante. Projection perpendiculaire à l'axe c . La charpente covalente est constituée de tétraèdres PO_4 en rouge et d'octaèdres TiO_6 en vert. Les atomes de potassium sont en bleu (23).

Les octaèdres $[\text{TiO}_6]$, liés entre eux par des sommets communs, forment une chaîne avec une alternance de liaisons Ti-O longues et courtes ($2,10-1,72-1,99-1,74 \text{ \AA}$) le long de ces chaînes (Figure II-16). Celles-ci sont connectées entre elles par des tétraèdres $[\text{PO}_4]$.

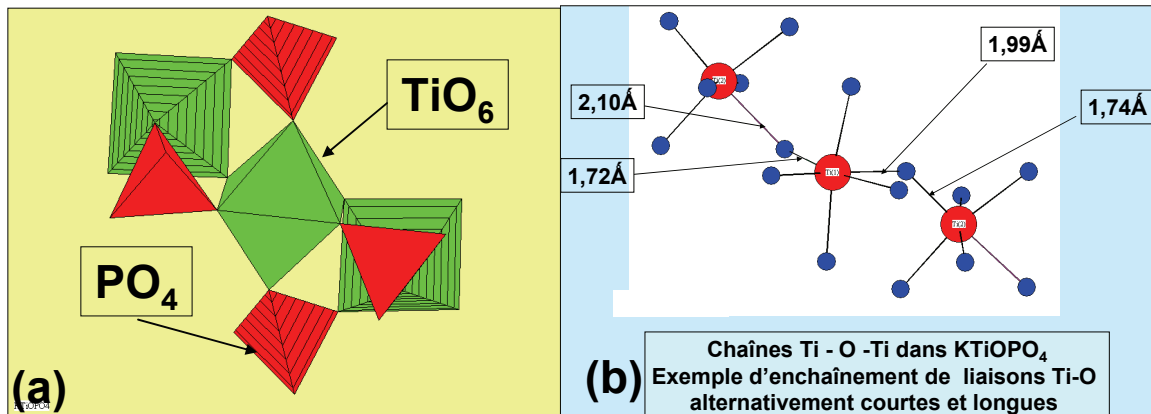


Figure II-16. (a) Dans la famille des phosphates de type KTP, chaque octaèdre TiO_6 est entouré de manière dissymétrique par quatre tétraèdres PO_4 et deux octaèdres TiO_6 , (b) les octaèdres TiO_6 forment des chaînes avec alternance de liaisons Ti-O longues ($\geq 1,99 \text{ \AA}$) et courtes ($< 1,75 \text{ \AA}$).

Origine des propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire de la famille des phosphates de type KTP

La transition ferroélectrique \rightarrow paraélectrique a été étudiée en détail, sur le plan structural dans le cas RbTiOPO_4 (24). Elle correspond au changement de groupe d'espace $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{Pnan}$.

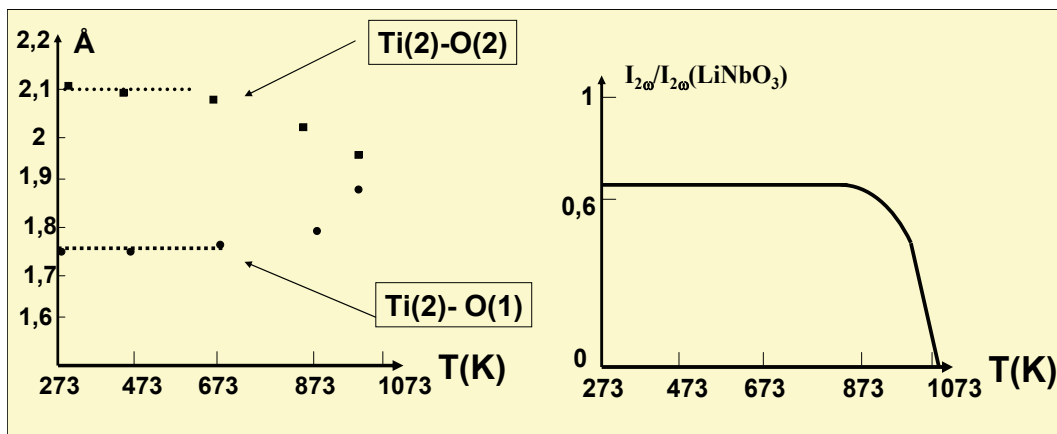


Figure II-17. Exemple d'évolution de la longueur des liaisons Ti-O avec la température (gauche) dans RbTiOPO_4 (23). Variation thermique de l'intensité de l'émission de seconde harmonique (droite). Celle-ci est étalonnée par rapport à LiNbO_3 (24).

A température ambiante les atomes de titane sont déplacés du centre de l'octaèdre ce qui donne naissance à des liaisons courtes ($\text{Ti-O} \approx 1,73 \text{ \AA}$) et des liaisons longues ($\text{Ti-O} \approx 2,13 \text{ \AA}$).

A l'intérieur de l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec le centre de gravité des charges positives d'où la création d'un moment électrique. Lorsque la température augmente ces liaisons tendent à s'égaliser (figure II-17) ce qui engendre un déplacement du titane vers le centre de l'octaèdre. Il y a une correspondance exacte de cette évolution avec l'intensité du signal de second harmonique qui disparaît lorsque le titane atteint le centre de l'octaèdre. La disparition de ce signal optique est donc simultanée avec la disparition du moment électrique interne au groupement TiO_6 . Cette expérience conduit donc à s'interroger sur

l'origine du déplacement d'un ion « d^0 » tel que Ti^{4+} du centre de son environnement oxygéné octaédrique. Une analyse des structures des phosphates d'ions « d^0 » apporte des indications intéressantes.

Cristallographie des phosphates d'ions « d^0 ».

Dans un octaèdre TiO_6 la création de liaisons courtes et de liaisons longues est due au rôle inductif des groupements PO_4 et à leur distribution dissymétrique d'où l'alternance de liaisons longues ($\approx 2,13 \text{ \AA}$) et courtes ($\approx 1,73 \text{ \AA}$). La liaison courte implique un oxygène n'appartenant pas à un groupement PO_4 . Cette donnée structurale se retrouve dans les oxyphosphates de Ti(IV), par exemple dans $LiTiOPO_4$ (25) et les composés isotypes. En revanche lorsque la distribution des groupements phosphates est symétrique autour de l'octaèdre TiO_6 le titane est bien au centre de cet octaèdre, par exemple dans la structure de $NaTi_2(PO_4)_3$ (26)(Figure II-18 a).

Ce type de comportement peut être généralisé à beaucoup de phosphates comportant des ions de configuration électronique d^0 (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+}) et un exemple significatif est présenté à la figure II-18 dans le cas du phosphate de composition $Rb_2Nb_5O_{11}(PO_4)_3$ (27). L'un des sites du niobium est entouré par 6 autres groupements NbO_6 et toutes les liaisons Nb-O de ce site sont égales ($1,96 \text{ \AA}$) (Figure II-18 b). Un autre site est entouré par trois groupements NbO_6 et trois groupements PO_4 (Figure II-18 c): la liaison P-O étant plus covalente que la liaison Nb-O, les liaisons antagonistes Nb-O liées aux groupements PO_4 sont plus ioniques et les distances Nb-O sont plus longues ($2,09 \text{ \AA}$ comparé à $1,89 \text{ \AA}$). Le niobium se déplace donc vers les trois groupements NbO_6 .

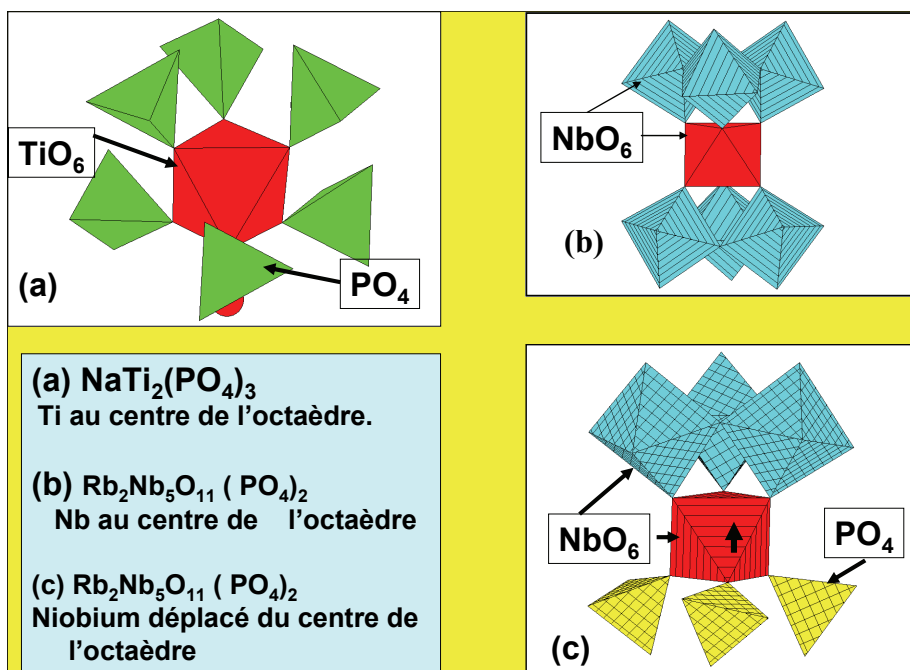


Figure II-18. Environnement d'ion de configuration électronique d^0 dans différents phosphates.

(a) Dans $NaTi_2(PO_4)_3$ l'octaèdre TiO_6 est entouré par 6 groupements phosphates et les distances Ti-O sont égales.

(b) Dans $Rb_2Nb_5O_{11}(PO_4)_2$ (28) l'un des sites du niobium est entouré par 6 groupements NbO_6 et les distances Nb-O sont égales.

(c) Un autre site du niobium de la même phase est entouré par trois groupements phosphates et trois groupements NbO_6 ; le niobium se déplace du centre de l'octaèdre créant 3 liaisons Nb-O longues et trois liaisons Nb-O courtes.

Ces considérations cristallographiques sont à l'origine des propriétés optiques intrinsèques des phosphates et arsénates de la famille du KTP. A partir de la théorie de M. E. Lines (28), fondée sur la polarisation des liaisons métal - ligand et sur le rôle des orbitales « d » dans cette polarisation, il est possible de corrélérer structure et activité en optique linéaire et non linéaire. Ce modèle permet d'estimer la réponse optique d'entités binaires MX_n où M peut être un ion de configuration électronique d^0 et X un ligand, à partir d'une estimation de la polarisabilité de la liaison MX. *Dans une image très simplifiée cette « polarisation de la liaison métal ligand » peut être vue comme une distorsion des orbitales p du ligand vers les orbitales d de l'ion d^0 ce qui reflète bien l'influence du caractère plus ou moins électro-négatif du ligand. Ainsi l'intensité de la polarisation - toutes choses égales par ailleurs - suivra la séquence $Se > S > O > F$.*

De cette approche théorique relativement complexe il ressort que cette polarisabilité et par conséquent des grandeurs telles que les indices linéaires et non linéaires augmentent lorsque la longueur des liaisons métal ligand diminue. Au-delà des considérations de symétrie, les propriétés optiques remarquables de $KTiOPO_4$ sont donc liées à la présence de liaisons Ti-O très courtes (1,73Å). A titre de comparaison les distances Ti-O dans $NaTi_2(PO_4)_3$ sont égales à 1,948Å. L'analyse effectuée au paragraphe précédent montre bien que l'apparition de distances M(d^0)-O courte dans un octaèdre MO_6 résulte du rôle inducteur des groupements phosphates et de leur distribution dissymétrique autour de cet octaèdre. Un tel comportement n'est pas limité aux phosphates de Titane (IV) ou de Niobium (V). Il a été observé également pour le phosphate de Tungstène (VI), $Rb_2MgWO_2(PO_4)_2$, où les distances W-O sont de 1,73 et 1,76 Å pour les oxygènes non liés aux groupements phosphates et sont comprises entre 1,97 et 2,19Å pour les autres (29).

Plus récemment la cristallographie des oxydes comportant des ions « d^0 » a été expliquée en utilisant un modèle impliquant un effet Jahn-Teller de deuxième ordre : voir par exemple M. Kunz et al. *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 395, K Poppelmeier et al. *Inorg. Chem.*, 41,20 (2002) 5119 ; P. Woodward et al. *J. Solid State Chem.*, 175 (2003) 94.

Ce type d'approche structurale conduit au développement de nouveaux composants photoniques très élaborés comme l'illustre l'encart suivant.

Un exemple de nouveau matériau : le KTP comme cristal photonique (CP).

Un cristal photonique est un composite où l'indice de réfraction varie périodiquement suivant une, deux ou trois directions de l'espace. Cette structuration des indices de réfraction s'effectue à la même échelle que la longueur d'onde (nm [$10^{-9}m$], μm [$10^{-6}m$] etc.). Les cristaux photoniques sont apparus en 1987 (E. Yablonovitch*) mais, dès 1887, Lord Rayleigh s'était interrogé sur la propagation de la lumière dans des cristaux maclés.

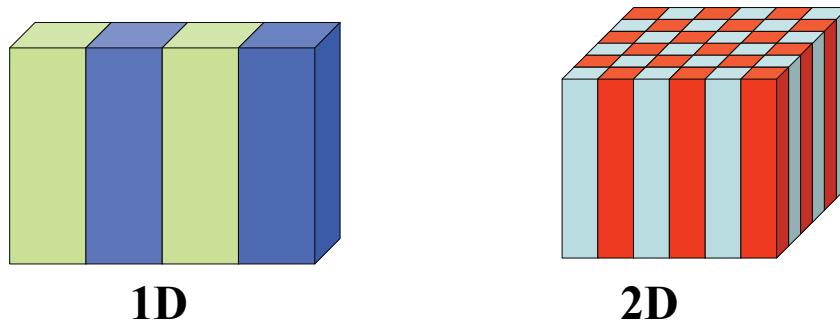


Figure 1. Exemple de cristal photonique monodimensionnel (1D) et bidimensionnel (2D) : la distribution des phases de couleurs différentes est périodique dans une direction de l'espace (1D) ou deux directions de l'espace (2D).

Trois caractéristiques définissent un cristal photonique :

- la topologie du contraste d'indice (1D, 2D, 3D),
- l'existence résultante de domaines d'énergie où la lumière ne peut se propager,

- l'introduction de défauts dans la périodicité permet de créer des « niveaux permis » dans la (les) bande(s) interdite(s) où le rayonnement de longueur d'onde correspondante pourra se propager en particulier dans le domaine des longueurs d'onde visibles ou infra-rouge.

Par comparaison avec les semi conducteurs, la théorie des cristaux photoniques est fondée sur les considérations suivantes :

- les électrons sont des ondes (L. de Broglie),
- les ondes peuvent se propager dans un milieu périodique sans diffusion,
- l'existence d'une certaine analogie entre la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons et des équations de Maxwell pour les photons permet la construction de diagrammes d'énergie dans le formalisme des fonctions de Bloch,
- les bandes interdites photoniques sont donc analogues aux bandes interdites dans les semi conducteurs,
- les CP se distinguent des semi conducteurs par deux différences remarquables : les particules – photons - ne sont pas chargées et la construction des diagrammes d'énergie doit intégrer les différences d'indice entre les phases concernées.

Récemment le KTP a été élaboré sous forme de cristal photonique pour des applications en optique non linéaire dans la perspective de composants intégrés doubleurs de fréquence.

L'élaboration s'effectue en quatre étapes schématisées sur la figure 2 :

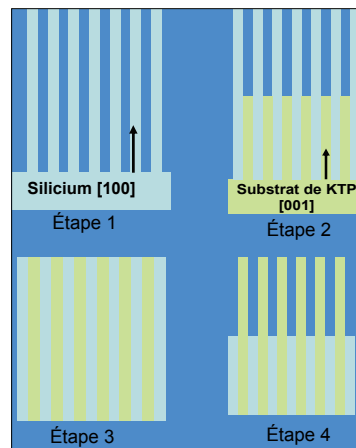


Figure 2. Elaboration de cristaux photoniques 2D de KTP.

- 1) Réseau colonnaire de Si,
- 2) Croissance de KTP dans les colonnes de Si.
- 3) Polissage d'une face du composite Si-KTP.,
- 4) Dissolution partielle du Si par lavage chimique conduisant à la formation cristal photonique 2D de KTP (en vert).

Ref. A. Peña et al. « A Two-Dimensional $KTiOPO_4$ Photonic Crystal Grown Using a Macroporous Silicon Template » *Adv. Mater.*, 18 (2006) 2220.

- 1) création d'une membrane colonnaire orientée de silicium par un procédé électrochimique,
- 2) la membrane de silicium est attachée à un cristal de KTP sur l'une de ses faces et le composite ainsi formé est immergé dans une solution de KTP. Il en est rapidement retiré et l'ensemble est porté dans un four à refroidissement contrôlé pour la cristallisation orientée du KTP dans les colonnes,

3) après cette croissance le haut des colonnes est poli par des particules de diamant pour créer une surface de qualité optique,

- 4) le silicium est partiellement dissout par un lavage chimique ce qui construit le cristal photonique qui devient un assemblage de colonnes de KTP dans l'air. De cette façon la géométrie de la matrice de silicium a induit la symétrie du CP (effet template) de KTP. Le contraste d'indice est créé par la différence entre celui de l'air et celui du phosphate et la forme du diagramme de bande par la géométrie du système colonnaire.

*E Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 2059.

II-2-3. Les phosphates ferroélastiques

II-2-3-1. Généralités

Comme l'indiquait la figure II-5 la ferroélasticité est associée à l'apparition d'une déformation dans un matériau sous l'action d'une contrainte. *D'une manière plus précise un cristal est dit ferroélastique s'il possède deux ou plusieurs états stables en l'absence de contraintes externes et si il peut être réversiblement transformé de l'un à l'autre de ces états par application d'une contrainte mécanique.* Dans beaucoup de cas la ferroélasticité peut être couplée avec d'autres propriétés comme la ferroélectricité ou le ferromagnétisme.

Sur le plan cristallographique la notion d'états stables est illustrée à la figure II-19 a. Soit un cristal cubique de paramètre a_c . Si par action d'une contrainte externe il se transforme en un cristal quadratique de paramètres $a_c \times a_c \times 2a_c$, le développement de l'axe quaternaire peut s'effectuer suivant les trois directions X, Y et Z du référentiel initial. Ce nouveau cristal possède donc trois orientations possibles d'où la création de **domaines** correspondant à chacune des orientations du cristal et de frontières ou parois entre ces domaines.

Dans le cas d'un ferroélastique la figure II-19 b illustre le fait que au dessous d'une certaine température T_c , la variation de la déformation en fonction de la contrainte prend la forme d'un cycle d'hystérésis, le segment AB correspondant à l'un des états possibles et le

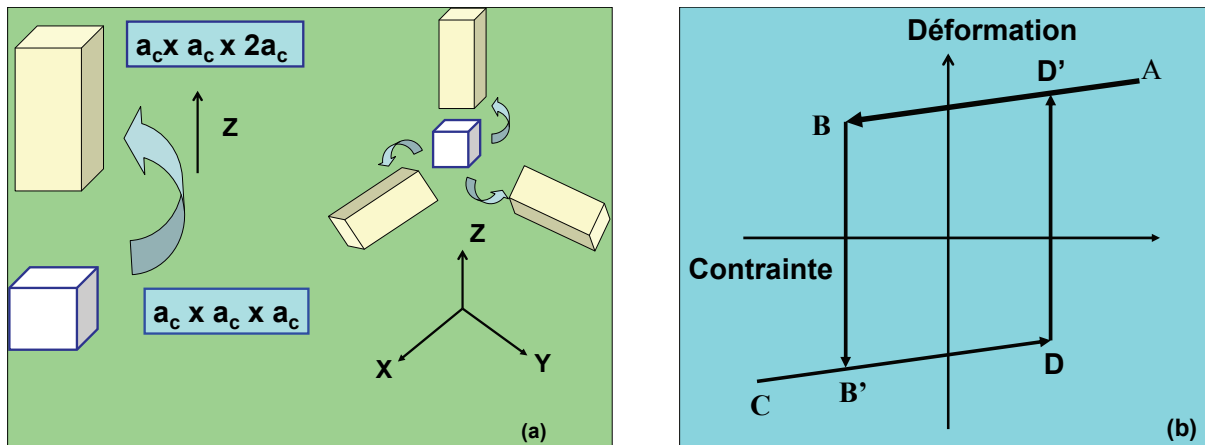


Figure II-19. (a) Schéma de principe de la création d'états stables : partant d'un cristal cubique de paramètre a_c se transformant sous l'action d'une contrainte en un cristal quadratique de paramètres $a_c \times a_c \times 2a_c$. Par rapport au référentiel X, Y, Z, trois orientations équivalentes du nouveau cristal sont possibles, le nouvel axe c pouvant se développer suivant les axes X, Y ou Z. (b) Courbe d'hystérésis typique d'un cristal ferroélastique : au dessous d'une certaine température à chaque valeur d'une contrainte peut correspondre deux états.

segment CD à un autre état. Les segments BB' et DD' représentent la transition entre ces états. Au-delà de T_c le cristal présente un comportement élastique c'est-à-dire que sous l'action d'une contrainte il n'a qu'une seule déformation (ou un seul état) possible. C'est le domaine *paraélastique*. Les 90 transformations ferroélastiques \leftrightarrow paraélastiques théoriquement possibles, ont été répertoriées par K. Aizu (30).

II-2-3-2. Exemple d'un phosphate ferroélastique : le monophosphate de plomb $(\text{PO}_4)_2$

Pb_3

Les propriétés ferroélastiques ont été observées pour un certain nombre de phosphates tels que les phosphates de terres rares de compositions MP_5O_{14} ($M = \text{La-Tb}$) (31) ou TiH_2PO_4 (32) mais le plus étudié est certainement le monophosphate de plomb $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Ce phosphate, est intéressant par le fait qu'il est considéré comme un « pur » ferroélastique.

Les propriétés ferroélastiques de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ont été mises en évidence en 1973 par L. Brixner (33) et les phénomènes relevant de la transition ferroélastique - paraélastique font toujours l'objet de nombreuses investigations. Ils ont été examinés en étudiant l'évolution des propriétés structurales d'une part en fonction de la pression et de la température, d'autre part en substituant le phosphore par l'arsenic ou le vanadium et le plomb par un ion alcalinoterreux Sr^{2+} ou Ba^{2+} .

II-2-3-2-1. Structure de la phase de haute température

A température ambiante $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ et présente une transition de phase à haute température, la symétrie devenant rhomboédrique avec le groupe d'espace $R-3m$ (34,35). Dans la maille hexagonale

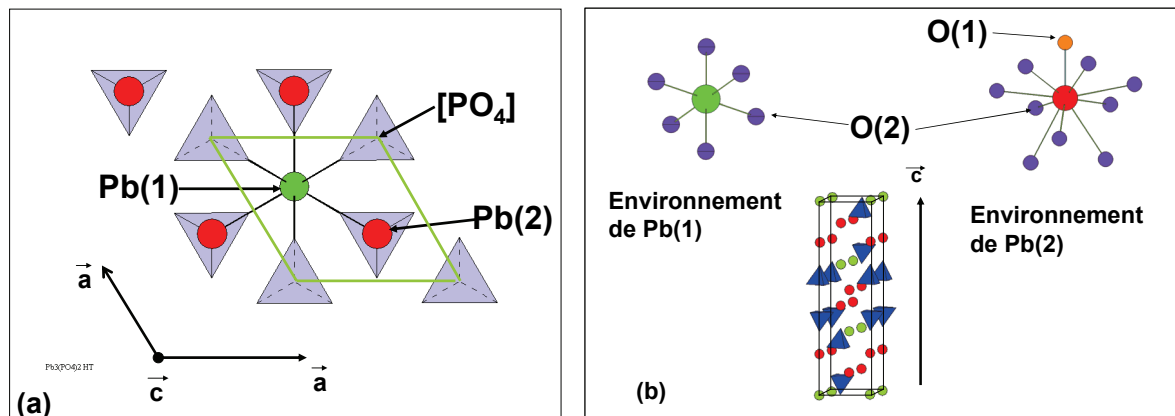


Figure II-20. Structure de la variété haute température de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. (a) Projection perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale équivalente. (b) Environnement oxygéné des atomes de plomb et projection de la structure parallèlement à l'axe c de la maille hexagonale équivalente. L'atome d'oxygène O (1) correspond à la distance $\text{Pb}(2)\text{-O}$ la plus courte 2,37Å (35,36).

équivalente (Fig.II-20), la structure peut être décrite comme une succession d'atomes de plomb et de groupements tétraédriques $[\text{PO}_4]$ se développant le long de l'axe c avec un ordre 2-2 entre ces deux entités structurales. L'atome de phosphore est un peu déplacé du centre du tétraèdre. Les deux atomes de plomb ont un environnement très différent : l'atome de plomb (1) en vert sur la figure est au centre d'un octaèdre allongé le long de l'axe c, l'atome de Pb(2) en rouge sur la figure est entouré par 10 atomes d'oxygène avec des distances Pb-O variant entre 2,37 et 2,94 Å.

II-2-3-2-2. Structure de la phase de basse température

La structure de la phase de basse température est présentée à la figure II-21 dans le plan a,b de la maille monoclinique pour être utilement comparée à la figure II-20 (34, 35).

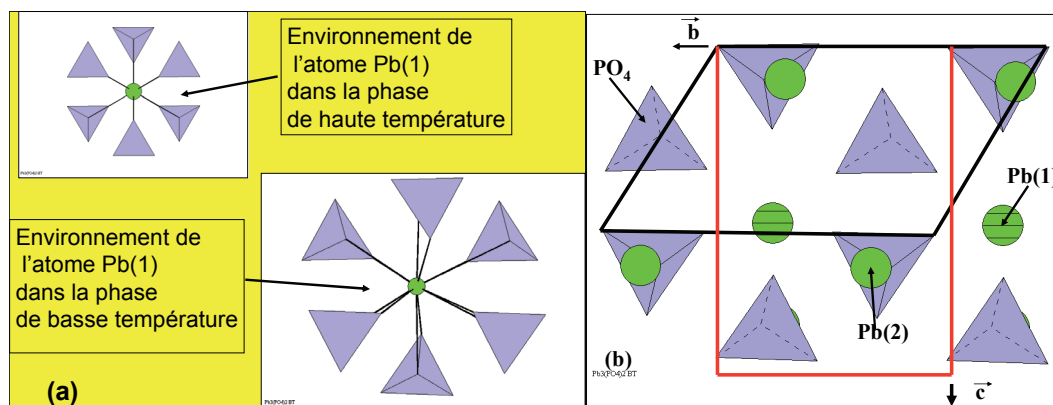


Figure II-21. (a) Comparaison de l'environnement de Pb (1) dans les phases monoclinique (basse température) et hexagonale (haute température).

(b) La figure montre l'une des relations entre maille monoclinique (rouge) et maille hexagonale (noire) et peut être comparée à la figure II-20 (a) : elle met en évidence le déplacement des atomes de plomb et la rotation des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ par rapport à l'axe ternaire perpendiculaire au plan de la figure (35, 36).

Dans la phase haute température, en envisageant sa description dans la maille hexagonale équivalente, tous les atomes sont situés sur un axe ternaire à l'exception des atomes d'oxygène constituant la base du tétraèdre. L'apparition de la phase de basse température est typique d'une **transformation displacive dans la mesure où les atomes concernés ne subissent qu'un faible déplacement**. Il y a disparition de la symétrie trigonale en raison :

(i) du déplacement des atomes de plomb de l'axe ternaire,

(ii) d'une rotation tridimensionnelle des groupements $[PO_4]$, les trois atomes d'oxygène de la base de ces tétraèdres n'étant plus équivalents et les triangles qu'ils forment n'étant plus perpendiculaires à l'axe ternaire de la maille hexagonale. La coordinance de l'atome Pb(1) reste octaédrique avec des distances Pb-O se situant entre 2,55 et 2,59 Å. Le site Pb(2) comporte sept liaisons Pb-O inférieures à 3 Å et trois liaisons plus longues.

II-2-3-2-3. Transition entre les phases haute et basse température

Il existe des relations simples entre les paramètres de la phase rhomboédrique dans sa description hexagonale (*hex.*) et les paramètres de la phase monoclinique (*m*) (37) :

$$a_m = (2/3 a_{hex} + 8/9 c_{hex}), \quad b_m = a_{hex}, \quad c_m = 2a_{hex} \cos 30$$

$$\beta = \arctan(c_{hex}/a_{hex} \cos 30)$$

$$V_m = 4/3 V_{hex} \quad (V = \text{Volume de la maille})$$

Ces relations sont schématisées à la figure II-22.

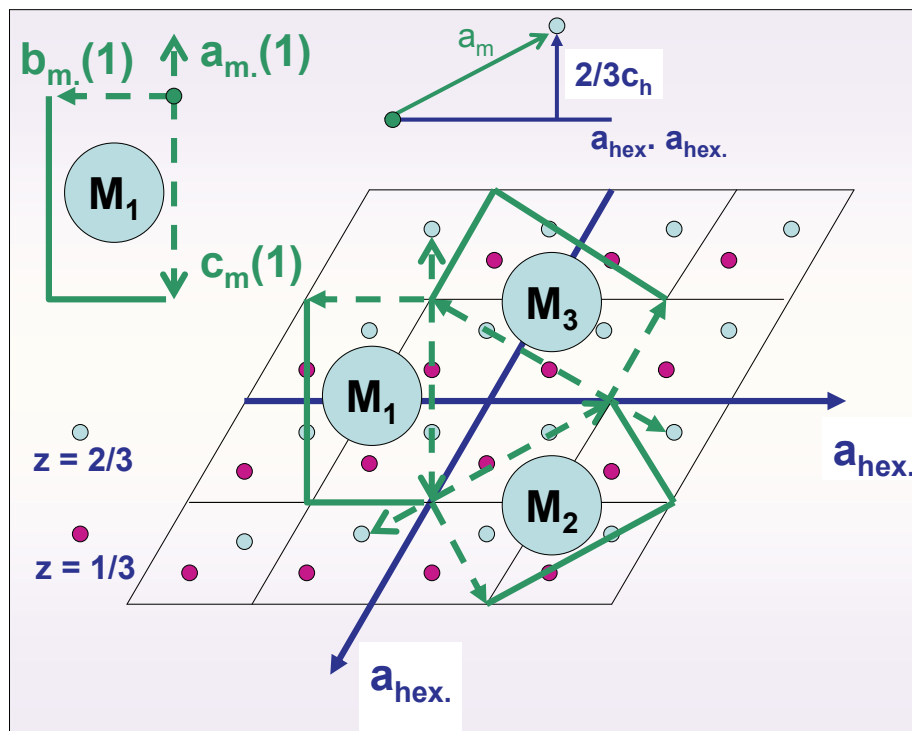


Figure II-22. Relations géométriques entre les mailles des variétés rhomboédrique (description hexagonale en bleu) et monoclinique (en vert) de $Pb_3(PO_4)_2$. L'axe Oz de la maille hexagonale est perpendiculaire au plan de la figure. Les cercles correspondent aux cotes 1/3 et 2/3 de la maille hexagonale suivant l'axe Oz. Il existe trois orientations possibles de la maille monoclinique M_1, M_2, M_3 à partir du réseau hexagonal (38).

Par refroidissement le passage de la variété haute température à la variété basse température peut correspondre à trois orientations équivalentes de la nouvelle maille monoclinique d'où la création de domaines M_1, M_2 et M_3 et de parois entre ces domaines (Figure II-23).

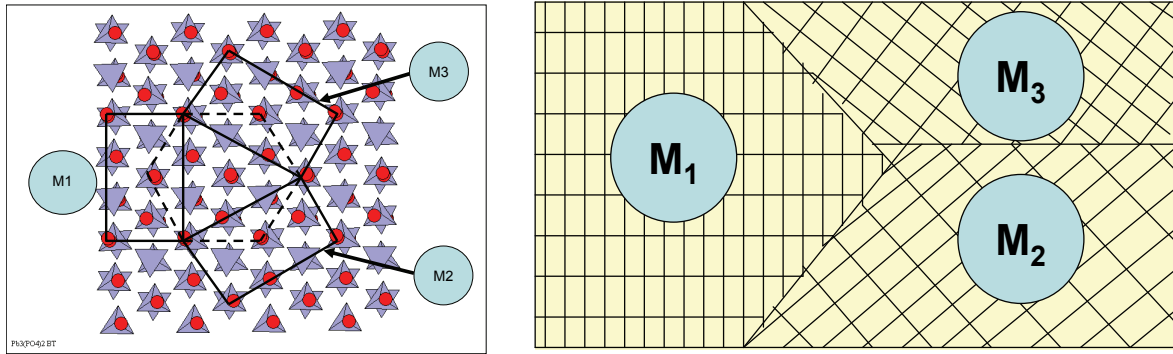


Figure II-23. Représentations microscopiques et macroscopiques de la création de domaine dans la transformation paraélastique-ferroélastique de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. La structure de la figure à gauche est celle de la phase ferroélastique. Les points rouges sont les atomes de plomb et les tétraèdres sont les groupements $[\text{PO}_4]$. La maille hexagonale de la phase paraélastique est en pointillé La figure de droite est l'extrapolation « macroscopique » de la figure de gauche (37).

II-3-2-2-4 Transition paraélastique –ferroélastique

Si les données structurales concernant les phases haute et basse température de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ sont bien établies le mécanisme de transition de phase est encore très discuté. Dans la nomenclature de K Aizu (30) il correspond à l'espèce $-3mF2/m$, caractère qui avait été reconnu dès la première publication de L. Brixner (33).

Nomenclature de K. Aizu.

Un cristal dans sa forme haute température ou « para » est considéré comme possédant une structure idéale que l'on nommera « prototype ». La transition vers l'état « ferro » résulte d'une légère modification de la structure du prototype. Pour classer cette transformation K Aizu a introduit une nomenclature des « espèces » décrivant les déformations possibles de la structure prototype. Chaque espèce est caractérisée par : (i) le groupe ponctuel de la structure prototype, (ii) le caractère de la transformation – par exemple F pour ferroélastique-, (iii) la correspondance entre les éléments du groupe ponctuel des phases « ferro » et « para ». Comme le montrent les figures II-21 et II-22 à l'espèce $-3mF2/m$ correspond 3 états possibles.

La transition ferroélastique-paraélastique s'effectue à $T_c = 180^\circ\text{C}$. Toutefois entre 175 et 195°C , les formes rhomboédriques et monocliniques coexistent. Ce résultat est à mettre en parallèle avec les évolutions de dilatation thermique qui présentent un caractère nettement différent dans ce domaine de température que celles observées soit dans le domaine paraélastique ($T > 195^\circ\text{C}$) soit dans le domaine ferroélastique ($T < 175^\circ\text{C}$) (Figure II-24).

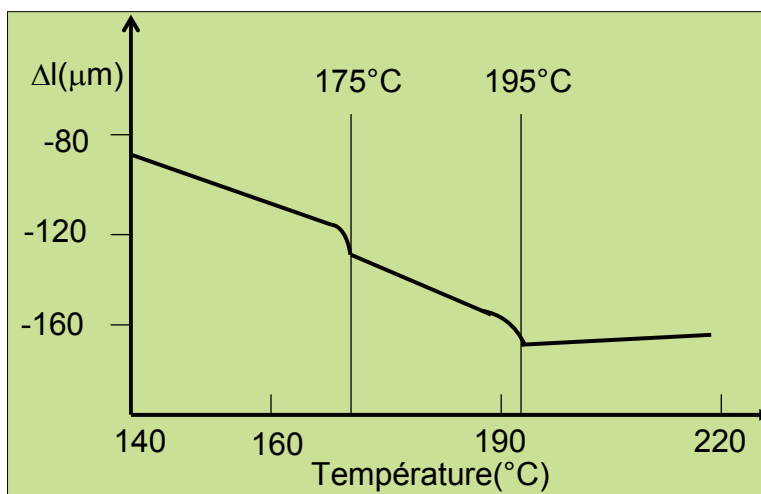


Figure II-24. Dilatation thermique de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ en l'absence de contrainte externe. La courbe entre 175 et 195°C correspond à la coexistence des deux phases ferro- et paraélastiques (40).

Ce comportement a quelquefois été analysé comme une transformation prémartensitique parfois appelé dans la littérature « ghost lattice effect ».

La transformation martensitique est une transformation structurale displacive pouvant résulter de contraintes internes lors de l'apparition de domaines.

Dans le domaine thermique critique - $175 < T < 195^{\circ}\text{C}$ -, l'effet de contrainte de la phase monoclinique existant sous forme de micro domaines de tailles inférieures à quelques centaines de nanomètres sur la phase rhomboédrique lors de son apparition pourrait expliquer l'ensemble des propriétés observées qui sont discutées dans les publications (39, 40).

Références

- (1) C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, 7^{ème} édition, Wiley Ed. (2005).
- (2) M. E. Lines and A. M Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- (3) E. Fukuda and I. Yasuda, "On the Piezoelectric Effect of Bone" J. Phys. Soc. (Japan), **10** (1957) 1158.
- (4) M. Vlasse, C. Parent, R. Salmon, G. Le Flem and P. Hagemuller, "The Structures of the $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$ Phases ($\text{Ln} = \text{Rare Earth}$, $\text{X} = \text{P, V, As}$)", J. Solid State Chem., **35** (1980) 318.
- (5) W. Cao and L. E. Cross, "Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with first order phase transition." Phys. Rev. **B44** (1991) 5,
- (6) E. Philippot, D. Palmier, M. Pintard and A. Goiffon, "A General Survey of Quartz and Quartz-like Materials: Packing Distorsions, Temperature and Pressure Effects" J. Solid State Chem., **123** (1996) 1.
- (7) E. Philippot, P. Armand, P. Yot, A. Goiffon, G.J. McIntyre and, P. Bordet, "Neutron and X-Ray Structure Refinement between 15 and 1073K of Piezoelectric Gallium Arsenate GaAsO_4 : Temperature and pressure Behavior Compared with Other α -Quartz Materials", J. Solid State Chem., **146** (1999) 114.
- (8) S. C. Abrahams, "Structure Relationship to Dielectric, Elastic and Chiral Properties", Acta Cryst., **A50** (1994) 658.
- (9) L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics", in *Ceramics and Civilization, Vol. III: High Technology Ceramics*, The American Ceramic Society Ed. (1987).
- (10) R. Masse and J. C. Grenier, "L'oxyphosphate KTiOPO_4 " Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **94** (1971) 437.
- (11) R. J. Nelmes, G. M. Mayer and J. E. Tiballs, "The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature", J. Physics C, Solid State Physics, **15** (1982) 59.
- (12) J. C. Slater, "Theory of the Transition in KH_2PO_4 ", J. Chem. Phys., **9** (1941) 16.
- (13) Y. Katagi, "Theory of the transition in KH_2PO_4 ", J. Phys. Soc. (Japan) **3** (1948) 271.
- (14) G. E. Bacon and R. S. Pease "A neutron Diffraction study of Potassium Dihydrogen Phosphate", Proc. Roy. Soc. (London) **A220** (1953) 397.
- (15) B. C. Frazer and R. Pepinsky, "X-ray Analysis of the Ferroelectric Transition in KH_2PO_4 ", Acta Cryst. **6**, (1953) 273.
- (16) P. S. Percy, "Effect of deuteration on the coupled modes in KH_2PO_4 ", Phys. Rev. **B13** (1976) 3945.
- (17) S. Endo, T. Chino, S. Tsuboi and K. Koto, "Pressure-induced transition of the hydrogen bond in the ferroelectric compounds KH_2PO_4 and KD_2PO_4 ", Nature **340** (1989) 452.
- (18) L. Tenzer, B. C. Frazer and R. Pepinsky, "A Neutron Structure Analysis of Tetragonal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ", Acta Cryst., **11** (1958) 505.
- (19) A. W. Hewat, "Location of Hydrogen Atoms in ADP by Neutron profile Refinement", Nature **246** (1973) 90.
- (20) J. Lasave, S. Koval, N. S. Dalal and R. L. Migoni, "Origin of the Antiferroelectricity in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ from First Principles", Phys Rev. Lett., **98** (2007) 267601.
- (21) V. G. Dimitriev, G.G. Gurzadyan and D.N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer Verlag Ed. Berlin-Heidelberg (1991).

- (22) I. Tordjman, R. Masse and J. C. Guitel, “*Structure cristalline du monophosphate $KTiPO_5$* ”, Z. Kristallogr., **139** (1974) 103.
- (23) P. Delarue, C. Lecomte, M. Jannin, G. Marnier and B. Menaert, “*Evolution towards centrosymmetry of the nonlinear-optical material $RbTiOPO_4$ in the temperature range 293-973K: Alkaline displacement and titanil deformations*”, Phys Rev. **B58** (1998) 5287.
- (24) S. Y. Stefanovich and Y. N. Venetsev, “*Utilisation de la méthode de génération du second harmonique pour la détection et l’étude de matériaux ferro- et antiferroélectrique* » Izv.Akad. Nauk SSSR,Ser. Fiz ., **41** (1977) 537.
- (25) M. Chakir , A. El Jazouli, J.P. Chaminade, F. Bouree and D. de Waal, “ *New process of preparation, X-ray characterisation, structure and vibrational studies of a solid solution $LiTiOAs_{1-x}P_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$)*”, J Solid State Chem., **179** (2006) 18.
- (26) J. L. Rodrigo, P. Carrasco and J. Alamo “*Thermal expansion of $NaTi_2(PO_4)_3$ studied by rietveld method from X-ray diffraction data*”, Mat. Res. Bull., **24** (1989) 611.
- (27) M. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon and B. Raveau,” *A Phosphoniobate with an Intersecting Tunnel Structure Related to Pyrochlore: $Rb_3Nb_5P_2O_{19}$* “, J. Solid State Chem., **111** (1994) 26.
- (28) M.E. Lines,” *Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides*”, Phys. Rev., **B43** (1991) 11978.
- (29) M. Maczka, A. Waskowska and J. Hanuza, “*Crystal Structure and Vibrational properties of $Rb_2MgWO_2(PO_4)_2$* ”, J. Solid State Chem., **179**,n°1, (2006) 103.
- (30) K. Aizu, “*Possible Species of “Ferroelastic” Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals*”, J.Phys. Soc. (Japan) **27** (1969) 387.
- (31) H. P. Weber, B. C. Tofield and P. F. Liao, “*Ferroelastic behavior of the monoclinic-to-orthorhombic phase transition of MP_5O_{14} ($M = La-Tb$)*”, Phys. Rev. **B11** (1975) 1152.
- (32) A. Matsuo, K. Irokawa, M. Komukae, T. Osaka and Y Makita, “*Structural Study of Ferroelastic TlH_2PO_4* ”, J. Phys. Soc. (Japan) **63** (1994) 1626.
- (33) L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, W. F. Jeap and J. R. Barkley, “ *α - $Pb_3(PO_4)_2$ – A pure Ferroelastic*”, Mat. Res. Bull., **8** (1973) 497.
- (34) J. M. Kiat, Y. Yamada, G. Chevrier, Y. Uesu, P. Boutrouille and G. Calvarin, “*Reinvestigation of the ferroelastic phase transition of lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$* “, J. Phys.: Condens. Matter., **4** (1992) 4915.
- (35) R. J. Angel, U. Bismayer and W. G. Marshall, “*Renormalization of the phase transition in lead phosphate, $Pb_3(PO_4)_2$, by high pressure structure*”, J. Phys. : Condens. Matter **13** (2001) 5353 and references herein.
- (36) R. J. Angel, U. Bismayer and W. G. Marshall, “*Local and long-range order in ferroelastic lead phosphate at high pressure*”, Acta Cryst. **B6**, (2004) 1 and references herein.
- (37) Se-Young Jeong , Min-Su Jang and Ae-Ran Lim, “ *Definition and geometrical consideration of the domain walls of $Pb_3(PO_4)_2$ ferroelastic crystals*”, Phys. Rev., **B48** (1993) 13340.
- (38) U. Bismayer and E. Salje, “*Ferroelastic phases in $Pb_3(PO_4)_2$ - $Pb_3(AsO_4)_2$* ”, Acta Cryst., **A37** (1981) 145.
- (39) Y.C.Cho, H. J. Lee, S. E. Park, C. R. Cho and S-Y Jeong, “ *Structural study of the intermediate phase of the ferroelastic $Pb_3(PO_4)_2$ crystal*”, Phys. Rev., **B66** (2002) 184103.
- (40) H. J. Lee, Y. C. Cho, S. E. Park, S. K. Kim, C. R. Cho and S-Y Jeong, “ *Structure of Ferroelastic Domain and Thermoelastic Effect in Lead Phosphate Single Crystal*,” J. Korean Phys. Soc., **47**, (2005) S340.

III - Les phosphates comme céramiques à faible coefficient de dilatation thermique

III-I Introduction

Les relations entre la structure d'une céramique et ses propriétés dilatométriques sont un aspect important de la science des matériaux en raison de leur implication dans nombre d'applications industrielles : métallurgie, électronique, matériaux pour l'espace etc. Dans le cas où les matériaux sont soumis à des contraintes thermiques importantes (capsules spatiales, support de miroirs de télescopes, fours thermiques, support de catalyseurs ou de puces électroniques) la nécessité pour ce matériau de pouvoir supporter des chocs thermiques sans altération est à l'origine de nombreuses recherches sur les céramiques à faible dilatation thermique. L'un des aspects de ces études est de relier le comportement macroscopique de la céramique aux modifications microscopiques résultant de l'effet thermique, modifications pouvant être détectées par l'analyse structurale.

Tout solide chauffé ou refroidi subit une modification de ses dimensions. Ces modifications sont généralement caractérisées par le coefficient de dilatation thermique défini par la relation $\alpha = (L-L_0)/L_0(T-T_0)$, L et L_0 sont respectivement les longueurs mesurées aux températures T et T_0 . L'unité de α est l'inverse de l'unité de la température (K^{-1}). Les phases cristallisées anisotropes ont donc des coefficients dépendant de l'orientation cristallographique et sont souvent caractérisées par des valeurs moyennes obtenues par exemple sur des céramiques frittées. Classiquement les céramiques ont été divisés en trois classes suivant l'ordre de grandeur de α :

céramiques à coefficient de dilatation élevé : $\alpha > 8 \times 10^{-6} K^{-1}$

céramiques à coefficient intermédiaire : $2 \times 10^{-6} < \alpha < 8 \times 10^{-6} K^{-1}$

céramiques à faible coefficient de dilatation : $0 < \alpha < 2 \times 10^{-6} K^{-1}$

Les céramiques à coefficient de dilatation négatif sont généralement incluses dans ce dernier groupe. Le Tableau 5 donne quelques exemples de matériaux très divers appartenant à ce groupe.

Tableau 5. Exemples de matériaux à faible coefficient de dilatation thermique. Les valeurs de α sont des moyennes pour les phases anisotropes.

Matériaux	$\langle \alpha \rangle (K^{-1} \times 10^6)$	Domaine de température (K)
$Li_2O Al_2O_3 4SiO_2$ (Spodumène β)	0,9	298-1273
$Li_2O Al_2O_3 2SiO_2$ (Eucryptite)	-6,2	298-1273
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (Cordiérite)	1,4	298-1273
Al_2TiO_5	1,4	298-1073
Zerodur (vitrocéramique). Composition typique pondérale : 55,5SiO ₂ ; 25,3Al ₂ O ₃ ; 7,9P ₂ O ₅ , 3,7Li ₂ O etc.	0,12	298-873
Invar : 64 at. %Fe, 36%at.% Ni	0,01	298-328
$PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN)	1	198 - 1273

III-2 Les phosphates comme matériaux à faible dilatation thermique.

Le rôle des phosphates dans le développement des céramiques à faible dilatation thermique est lié à la richesse de la cristallographie des composés du zirconium et des phases engendrées par diverses substitutions cationiques. Leur découverte a tenu en partie au hasard. En 1976 J. Goodenough et al. mettaient en évidence les propriétés de conduction ionique de la phase $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ en vue de la mise au point de batteries fonctionnant à haute température (1). L'intérêt de ces silicophosphates conduisait J. P. Boilot et al en 1979 (2) à élaborer ces électrolytes à plus basse température et à étudier leur comportement thermique. Les faibles valeurs de α obtenues pour certaines compositions furent le point de départ de nombreuses études sur cette famille de composés connue sous le nom de Nasicon (acronyme de **N**atrium **S**uper **I**onic **C**onductor). Plus récemment ont été observées les propriétés remarquables du diphosphate de zirconium (ZrP_2O_7) (3) et de leurs composés isotypes ainsi que celles de l'oxyphosphate $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (4) et des différentes phases résultant de la substitution du zirconium par le hafnium, l'uranium (5) et le thorium (6).

Dans son analyse des matériaux susceptibles de se contracter sous l'action de la température A. Sleight (3) distingue les matériaux où l'origine principale des propriétés dilatométriques (« driving force ») est due à la variation des distances des liaisons les plus faibles de ceux où les structures comportent des polyèdres susceptibles de pivoter les uns par rapport aux autres. En réalité, dans la majorité des cas, les deux processus ont lieu simultanément. Partant de cette classification deux exemples sont décrits : les phosphates de structure Nasicon qui relèvent plutôt du premier type et le phosphate de niobium NbPO_5 surtout rattaché au second.

III-2-1 Les phosphates de structure Nasicon.

La structure des « Nasicon » a été décrite en 1968 par L. Hagman et P Kierkegaard pour les composés $\text{NaA}_2(\text{PO}_4)_3$ lorsque A représente le Germanium, le Titane ou le Zirconium (7). C'est un réseau tridimensionnel covalent $\text{A}_2(\text{PO}_4)_3$ constitué de groupements $[\text{PO}_4]$ partageant chacun de leur sommet avec un octaèdre $[\text{AO}_6]$ donnant naissance à deux types de cavités, l'une appelée usuellement M(1) est un antiprisme allongé parallèlement à l'axe **c** de la maille hexagonale (figure III-1) partageant deux faces communes avec les octaèdres AO_6 , l'autre M(2) beaucoup plus vaste au centre du squelette $[\text{A}_2(\text{PO}_4)_3]$ avec une coordinance de 8. Les sites M(1) et M(2) peuvent être complètement vides, partiellement ou complètement occupés ce qui a donné naissance à un très grand nombre de compositions et peut induire des déformations de la maille prototype qui est rhomboédrique. (En fait la structure est usuellement représentée par la maille hexagonale équivalente). Dans le cas des phases $\text{NaA}_2(\text{PO}_4)_3$ le sodium occupe le seul site M(1). Si le sodium est remplacé par un élément alcalinoterreux un site M(1) sur deux est vide. Le tableau 6 (8) compare les paramètres cristallins de divers phosphates de type Nasicon en fonction des rayons ioniques des ions occupant les sites octaédriques et les sites M (1).

Pour la famille des phosphates alcalins les paramètres **a** et **c** augmentent suivant la séquence Ge, Ti, Zr c'est-à-dire avec la taille des ions A^{4+} . (A^{4+} est une notation formelle). En revanche pour un même ion A^{4+} les paramètres **a** des phases du lithium sont supérieurs à ceux des phases du sodium alors que l'ion Li^+ en coordinance octaédrique est plus petit que l'ion Na^+ . Cette tendance est également observée pour les phosphates alcalinoterreux où le paramètre **a** augmente lorsque la taille de l'ion divalent devient plus grande. Ces caractéristiques sont à l'origine de la mise au point de céramiques à coefficient de dilatation remarquablement faibles.

Les propriétés dilatométriques peuvent être étudiées par deux types d'expériences :

(i) en mesurant en fonction de la température l'évolution des paramètres cristallins, les valeurs des coefficients de dilatation α_a et α_c peuvent être calculées ce qui permet d'introduire un coefficient de

dilatation moyen $\alpha_m = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$. Cette technique permet également d'apprécier le caractère plus ou moins anisotrope de cette évolution thermique ainsi que les liens de l'évolution avec la cristalochimie de ces phosphates.

(ii) par des mesures de dilatométrie sur des barreaux frittés qui intègrent certaines caractéristiques du matériau en tant que tel : compacité, joints de grain, taille des particules, texture, etc.

Tableau 6. Paramètres cristallins de divers phosphates de type Nasicon et rayons ioniques des ions impliqués.

Compositions M(1)A ₂ (PO ₄) ₃	a (Å)	c (Å)	R _{A4+} (Å)	Rayons des cations en M(1) (Å)
LiGe ₂ (PO ₄) ₃	8,275	20,36	0,54	0,76
LiTi ₂ (PO ₄) ₃	8,518	20,87	0,605	0,76
LiZr ₂ (PO ₄) ₃	8,843	22,29	0,72	0,76
NaGe ₂ (PO ₄) ₃	8,112	21,51	0,54	1,02
NaTi ₂ (PO ₄) ₃	8,492	21,78	0,605	1,02
NaZr ₂ (PO ₄) ₃	8,804	22,76	0,72	1,02
Ca _{0,5} Ge ₂ (PO ₄) ₃	8,040	21,60	0,54	1,00
Ca _{0,5} Ti ₂ (PO ₄) ₃	8,380	22,06	0,605	1,00
Ca _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	8,785	22,70	0,72	1,00
Sr _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	8,695	23,375	0,72	1,18
Ba _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	8,642	23,972	0,72	1,35

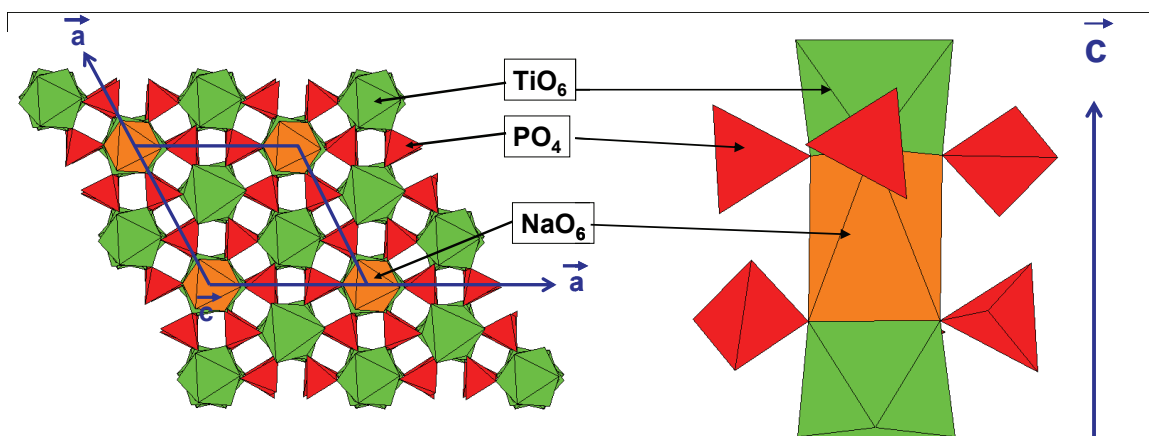


Figure III-1. Structure de NaTi₂(PO₄)₃. Le site du sodium –M(1)– est en orange et les octaèdres [TiO₆] sont en vert. A gauche est représentée la maille hexagonale perpendiculaire à l'axe c et à droite l'enchaînement des groupements TiO₆-NaO₆-TiO₆ parallèle à l'axe c.

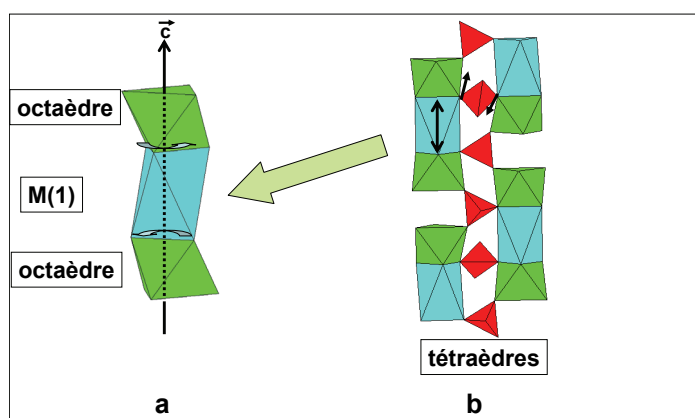
Le tableau 7 présente quelques exemples significatifs provenant des références (8,12). Il révèle dans beaucoup de cas une diminution du paramètre **a** et une augmentation de **c** lorsque la température augmente. Cette évolution simultanée de ces deux facteurs peut conduire à des coefficients moyens α_m très faibles voire négatifs. La nécessité pour la céramique de supporter de nombreux chocs thermiques implique à l'évidence un facteur d'anisotropie très faible ce qui est réalisé par exemple pour la composition Ca_{0,5}Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃.

Tableau 7. Coefficients de dilatation thermiques de phosphates de structure Nasicon déduites de la mesure des paramètres de maille par diffraction des rayons X. Ces paramètres ont été mesurés entre 273 et 873-1273 K (8,12)

Composition des phosphates	$\alpha_a \times 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\alpha_m \times 10^6 \text{ K}^{-1}$	Anisotropie $ \alpha_a - \alpha_c $
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	-0,75	22,5	7,0	23,2
$\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$	12	12,1	12	0,1
$\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$	21,4	7,6	16,8	13,8
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	0,49	30,8	10,6	30,3
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	-5,3	20,8	3,4	26,1
$\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$	-0,13	6,63	2,12	6,7
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	-5,5	22,3	3,8	27,8
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	-5,3	5,41	-1,73	10,7
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	-8	13	-1	21
$\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-5,5	9,9	-0,1	4,4
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-0,7	1,1	-0,1	1,8
$\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	3,6	-1,2	2	2,4
$\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	-1,3	2,6	0,0	3,9

Origine cristallochimique des propriétés dilatométriques des phosphates de structure nasicon

Les modèles proposés (8,9,10,11) pour expliquer ces propriétés reposent sur des considérations cristallochimiques simples illustrées par les figures III-1 et III-2.



Figures III-2. Origine des propriétés dilatométriques des phosphates de structure Nasicon. a) entité structurale formée par des polyèdres liés entre eux par des faces communes ; b) jonction de ces entités par l'intermédiaire des groupements phosphates.

Le motif élémentaire de la structure Nasicon est l'entité constituée par l'assemblage octaèdre – site M(1) - octaèdre parallèlement à l'axe c de la maille hexagonale (Fig. III-2-a). Ces polyèdres sont liés entre eux par une face commune. Les études détaillées des structures de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (9) et $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (11) en fonction de la température ont montré que les distances Ti-O , Ge-O et P-O

restaient invariables tandis que les distances métal oxygène dans le site M(1) augmentaient significativement : par exemple entre 25 et 550°C la distance Li-O varie entre 2,21 et 2,27 Å et la distance Na-O entre 2,47 et 2,52Å. Au niveau atomique la plus ou moins grande dilatation thermique est donc fonction de l'évolution des liaisons les plus faibles qui sont, dans les exemples considérés, les liaisons Li-O et Na-O.

Ces motifs élémentaires sont liés entre eux par des groupements [PO₄] dans les trois directions de l'espace pour donner naissance à une charpente covalente tridimensionnelle [Ti(Ge)₂(PO₄)₃]. L'articulation de cette charpente va conférer à cette structure les propriétés dilatométriques. Un changement de température pourra dilater ou comprimer le site M (1) parallèlement à **c** avec une légère rotation des octaèdres perpendiculairement à cet axe (Fig. III-2-a). Simultanément les tétraèdres aux points de jonction des motifs de base sont sollicités dans un mouvement coopératif schématisé par les deux flèches noires de la figure III-2-b. Le sens exact de ces rotations peut engendrer une contraction ou une dilatation des paramètres de la maille. Un exemple caractéristique d'évolution thermique des paramètres est présenté à la figure III-3 qui compare les propriétés de Ca_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ et Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ (12) et met bien en évidence l'« élasticité » de la charpente covalente Zr₂(PO₄)₃. Bien que le rayon ionique du strontium soit supérieur à celui de calcium – respectivement 1,18 et 1,02 Å – le paramètre **a** du phosphate de calcium est supérieur à celui du strontium alors que le paramètre **c** de celui-ci est très élevé. De ce fait la structure de Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ peut être considérée comme comprimée suivant **a** et dilatée suivant **c** et tout effet thermique tend à une dilatation suivant **a** et par coopérativité une compression suivant **c**. L'effet inverse se produit pour Ca_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ et de ce fait le phosphate de composition Ca_{0,5}Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ présentera des propriétés tout a fait remarquables aussi bien aussi bien pour ses faibles coefficients de dilatation thermique que pour son facteur d'anisotropie (tableau 7) .

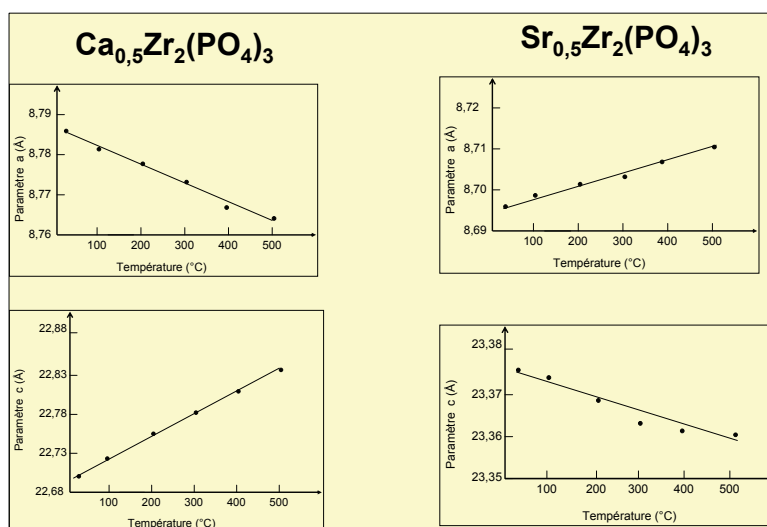


Figure III-3. Evolutions thermiques des paramètres de Ca_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ et Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ (12). Le remplacement du calcium par le strontium inverse le signe des coefficients de dilatation thermique.

En conclusion les propriétés dilatométriques des phosphates de structure Nasicon sont liées à la nature et la distribution des ions au sein de la structure, à la variation des liaisons les plus faibles c'est-à-dire celles du site M(1) et, pour prendre une image anatomique, à « la souplesse du squelette covalent au niveau des articulations ».

III- 2-2 Propriétés dilatométriques de NbPO₅

Le phosphate NbPO₅ présente deux types de structures α et β caractérisés par l'existence de groupements tétraédriques [PO₄] et de groupements octaédriques [NbO₆] partageant en commun des sommets oxygénés (Fig.III-4) (13, 14). Ces octaèdres NbO₆ sont liés entre eux par des sommets

opposés pour former soit des chaînes linéaires (α), soit des chaînes en zigzag (β). (La stabilisation des formes α et β dépend évidemment des conditions de préparation (13,14) mais à ce jour aucune étude thermodynamique n'a été faite des phases de composition NbPO_5).

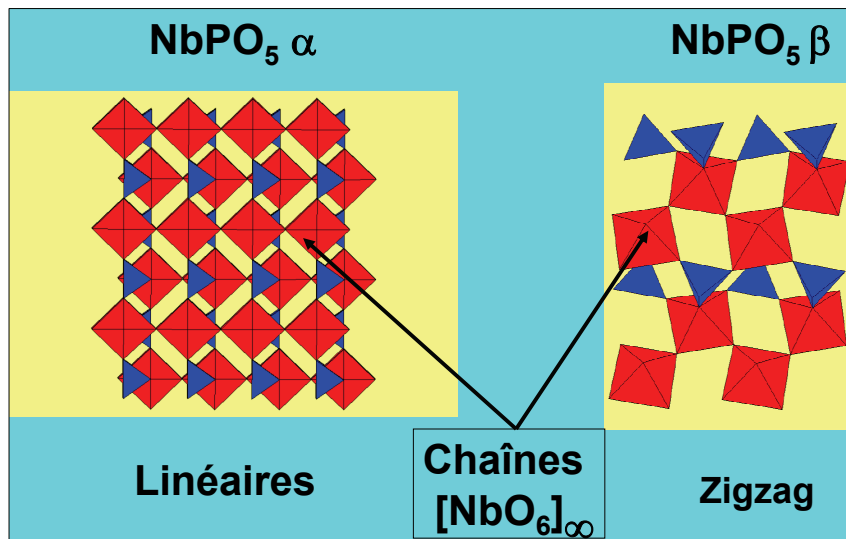


Figure III-4. Structure des deux variétés de NbPO_5 . Les chaînes NbO_6 sont linéaires dans la phase α et en zigzag dans la phase β .

Dans les deux cas, l'évolution thermique des structures met en évidence des coefficients de dilatation relativement faibles, expliqués par un examen détaillé de leur modification structurale.

$\text{NbPO}_5 \alpha$

Le paramètre a augmente entre 25 et 200°C puis diminue à plus haute température entre 200 et 327°C . Les coefficients de dilatation thermique sont respectivement $1,2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ et $-1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Le paramètre c augmente dans tout le domaine de température avec un coefficient de dilatation thermique de $2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

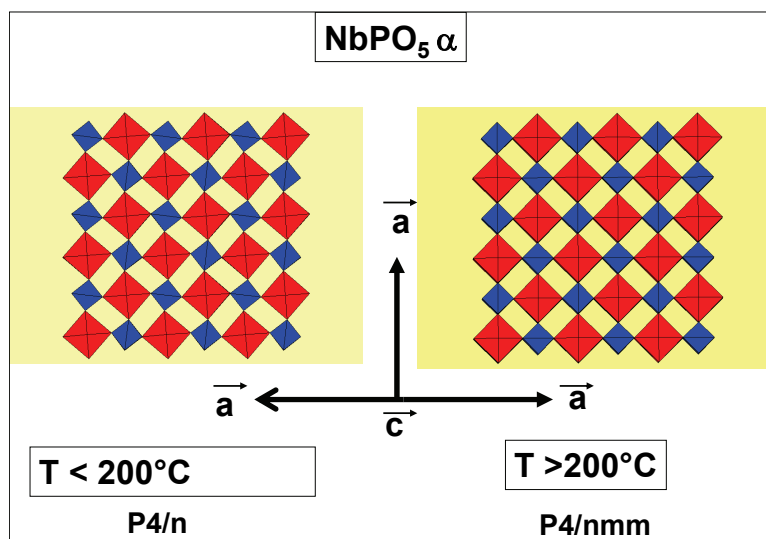


Figure III-5. Structures de $\text{NbPO}_5 \alpha$. A basse température, la structure est résolue dans le groupe d'espace $P4/n$ et les polyèdres PO_4 et NbO_6 sont légèrement inclinés les uns par rapport aux autres le long de l'axe a . A haute température cette inclinaison disparaît (groupe d'espace $P4/nmm$)(13).

En dessous de 200°C (groupe d'espace $P4/n$) les polyèdres des groupements PO_4 et NbO_6 sont légèrement inclinés les uns par rapport aux autres le long de l'axe a . Une élévation de température

induit une dilatation de la structure sans altérer les distances inter atomiques mais l'angle P-O-Nb croît entre 25 et 200°C où il atteint sa valeur maximum d'où l'augmentation des deux paramètres. Au dessus de 200°C les vibrations thermiques de l'oxygène joignant un groupement phosphate et un groupement niobate provoquent un va- et -vient (rocking effect) dans l'articulation de ces polyèdres dans une direction provoquant la contraction du paramètre **a**. Cette direction qui est celle du plus grand axe de l'ellipsoïde de vibration thermique est schématisée à la figure III-6. (Les géométries caractérisant les agitations thermiques des atomes peuvent être déterminées au stade ultime de l'étude structurale d'un cristal par les techniques de diffraction). Ce mécanisme est parfois appelé « libration » des oxygènes, le terme de « libration » étant usuellement utilisé en astronomie pour qualifier une oscillation d'une planète autour d'une position par exemple l'oscillation de la Lune autour de son point d'équilibre.

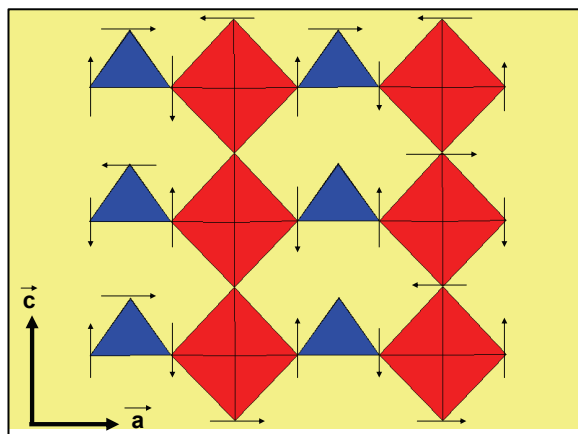


Figure III-6. Projection de la structure de NbPO₅ α suivant l'axe a. Schéma de l'engrenage provoquant le déplacement coopératif des polyèdres PO₄ et NbO₆. Les flèches indiquent un sens de déplacement qui peut également se produire dans la direction opposée (13).

NbPO₅β

Le phosphate NbOPO₄ β présente une transition du premier ordre à 292°C correspondant au passage d'une symétrie monoclinique vers une symétrie orthorhombique. L'enchaînement des groupements phosphate et niobate reste le même que pour la variété α, les chaînes d'octaèdres NbO₆ se développant en zigzag (Figure III-7).

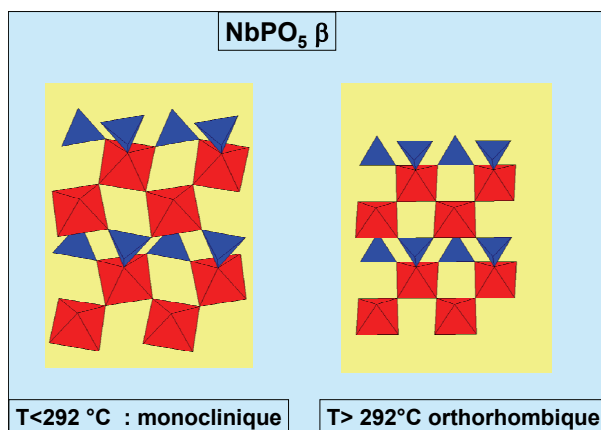


Figure III-7 Structures des phases orthorhombique et monoclinique de NbPO₅ β.

Le tableau 8 rassemble les coefficients de dilatation thermique. La contraction des paramètres devient plus marquée dans le domaine de température où la symétrie

Tableau 4. Coefficients de dilatation thermique de NbPO₅β (14)

Domaine de température	Paramètres	Coefficient de dilatation thermique
20-340 °C	a	- 3,86 x 10 ⁻⁶
	b	1,89 x 10 ⁻⁵
	c	1,95 x 10 ⁻⁵
400-700 °C	a	-4,76 x 10 ⁻⁶
	b	-3,11 x 10 ⁻⁶
	c	-3,13 x 10 ⁻⁵

est orthorhombique. Ce sont les mouvements de rotation des polyèdres qui contribuent à cette évolution. Comme pour la phase α, ce mouvement des polyèdres est dû à la forte anisotropie d'agitation thermique des atomes d'oxygène qui est schématisée à la figure III-8, les doubles flèches marquant l'orientation du plus grand axe des ellipsoïdes des vibrations thermiques.

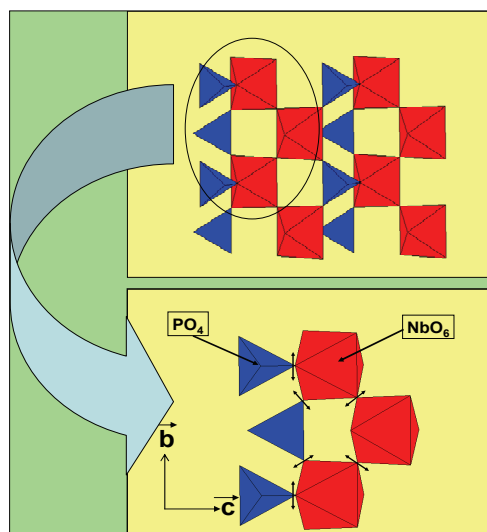


Figure III-8. Mécanisme structural de transition de phase dans NbPO₅β. Il implique le mouvement de libration des oxygènes. Les directions des doubles flèches indiquent l'orientation des axes les plus longs des ellipsoïdes de vibration thermique des oxygènes (14). Ces vibrations provoquent la contraction des paramètres *b* et *c* à haute température.

En fait la phase haute température n'est que le stade intermédiaire entre deux déformations structurales symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan parallèle à l'axe \vec{c} de la forme haute température. Elles sont représentées par les encarts 1 et 3 de la figure III-9.

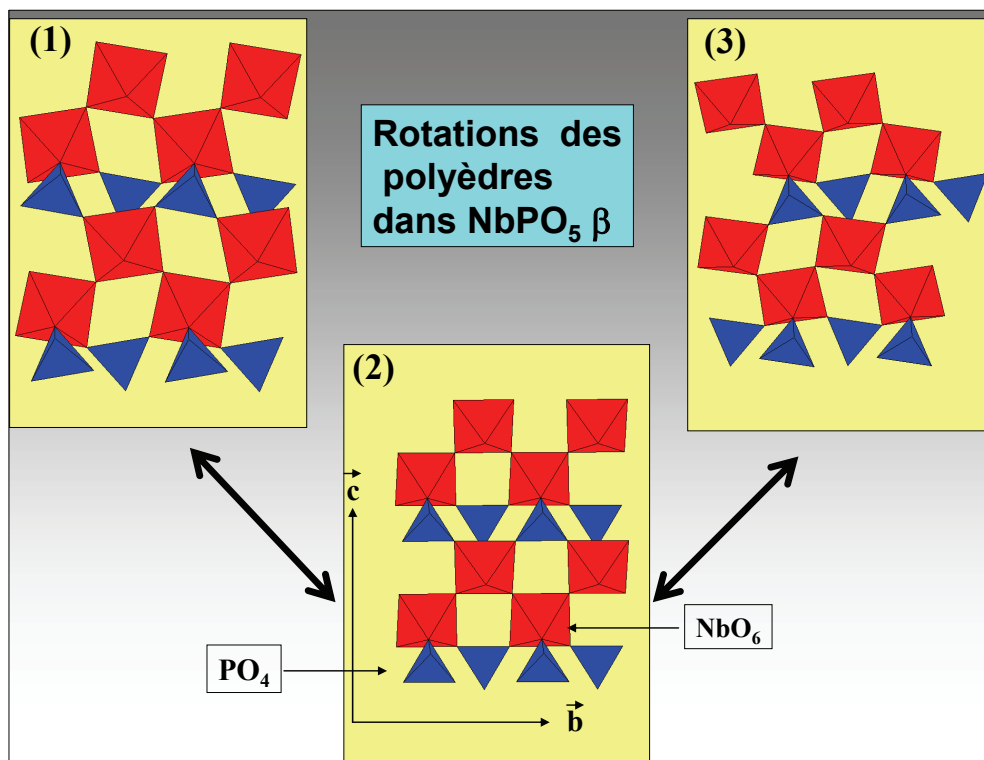


Figure III-9. Transition de phase de $\text{NbPO}_5 \beta$. Les structures représentées en 1 et 3 sont symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan parallèle à l'axe c de la phase haute température représentée en 2.

Un certain nombre d'autres phosphates présentent des coefficients de dilatation faibles avec des mécanismes d'évolution thermique plus complexes par exemple $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \beta$ (4) $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (5), ZrP_2O_7 (3), $\text{A}_2\text{MP}_2\text{O}_{12}$ où A est Zr, Hf, M et M est Mo et W (3).

Références

- (1) J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong and J. A. Kafalas, "Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures", Mat. Res. Bull., **11** (1976) 203.
- (2) J.P. Boilot, J.P. Salanié, G. Desplanches and D. Le Potier, "Phase transformation in $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ compounds", Mat. Res. Bull., **14** (1979) 1469.
- (3) A. W. Sleight, "Compounds that contract on heating" Inorg. Chem., **37** (1998) 2854 et les références incluses.
- (4) G. Wallez, S. Launay, J.P. Soutron, M. Quarton and E. Suart, "Beta-Zirconium Oxide Monophosphate : Structural keys for an Ultralow Expansion material " Chem. Mater., **15** (2003) 3793.
- (5) G. Wallez, S. Launay, M. Quarton, N. Dacheux and J. L. Soubeyrou, " Why does uranium oxide phosphate contract on heating?" J. Solid State Chem., **177** (2004) 3575.
- (6) S. Launay, G. Wallez and M. Quarton " $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, an Original Ultralow Expansion Material", Chem.Mater., **13** (2001) 2833.
- (7) P. Hagman and L.O. Kierkegaard, " The structure of $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Ge, Zr}$)" Acta Chem. Scand., **22** (1968) 1822.
- (8) V. I. Pet'kov and A.I. Orlova, " Crystal-Chemical Approach to Predicting the Thermal Expansion of Compounds in the NZP family" Inorg Mater., **10** (2003) 1013.
- (9) G.E. Lenain, H.A. McKinstry, J.Alamo and D.K.Agrawal, "Structural model for thermal expansion in $\text{MZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)", J. Mater. Sci., **22** (1987) 17.
- (10) J.L. Rodrigo, P. Carasco, and J. Alamo, "Thermal Expansion of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Studies by Rietveld Method from X-ray Diffraction Data", Mat. Res. Bull., **24** (1989) 611.
- (11) M. Alami, R. Brochu, J. L. Soubeyrou, P. Gravereau, G. Le Flem and P. Hagenmuller, "Structure and Thermal Expansion of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ", J. Solid State Chem., **90** (1991) 185.

- (12) S.Y. Limaye, D. K. Agrawal and H. A. McKinstry, "Synthesis and Thermal Expansion of $MZr_4P_6O_{24}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)", J. Am. Ceram. Soc., **10** (1987) C32.
- (13) T. G. Amos, A. Yokochi, and A. W. Sleight, "Phase Transition and Negative Thermal Expansion in Tetragonal $NbOPO_4$ ", J. Solid State Chem., **141** (1998) 303.
- (14) T. G. Amos and A. W. Sleight, "Negative Thermal Expansion in Orthorhombic $NbOPO_4$ ", J. Solid State Chem., **160** (2001) 230.

IV -Céramiques pour le stockage des radioéléments.

IV-1 L' « affaire » d'Oklo

En matière de stockage des éléments radioactifs en particulier des déchets provenant des centrales nucléaires, les solutions envisagées par les opérateurs concernés doivent beaucoup à la découverte en 1972 du réacteur fossile nucléaire d'Oklo au Gabon (1). A l'origine de cette découverte, une analyse de routine de la quantité d'uranium-235 dans un minerai montrait des taux extrêmement variables pouvant atteindre une proportion aussi basse que 0,4% alors que la teneur attendue était de 0,72%.

Le deuxième fait marquant observé sur le site d'Oklo fut la découverte de cristaux d'apatite contenant dans leur structure du cristal ou sous forme d'inclusions les éléments U, V, I, Terres rares, Pu, Ba, etc. Enfin des analyses isotopiques révélaient qu'une partie de ces éléments Pu, Rb, Sr, ou les terres rares les plus légères, était clairement issue de réactions nucléaires. La figure IV-1 donne un exemple de ce type d'analyse dans le cas des isotopes du néodyme. Elle représente la distribution des isotopes du néodyme dans les cas suivant :

- 1- le néodyme naturel,
- 2- le néodyme résultant de la fission de l'uranium - 235,
- 3- le néodyme tel qu'il fut trouvé dans le minerai d'Oklo,
- 4- le néodyme du minerai d'Oklo corrigé du néodyme naturel.

La figure montre que les distributions correspondants aux cas 2 et 4 sont identiques ce qui est une indication de l'existence préalable de réactions de fission. Le modèle retenu pour expliquer la situation géologique contemporaine sur ce site est schématisé à la figure IV-2.

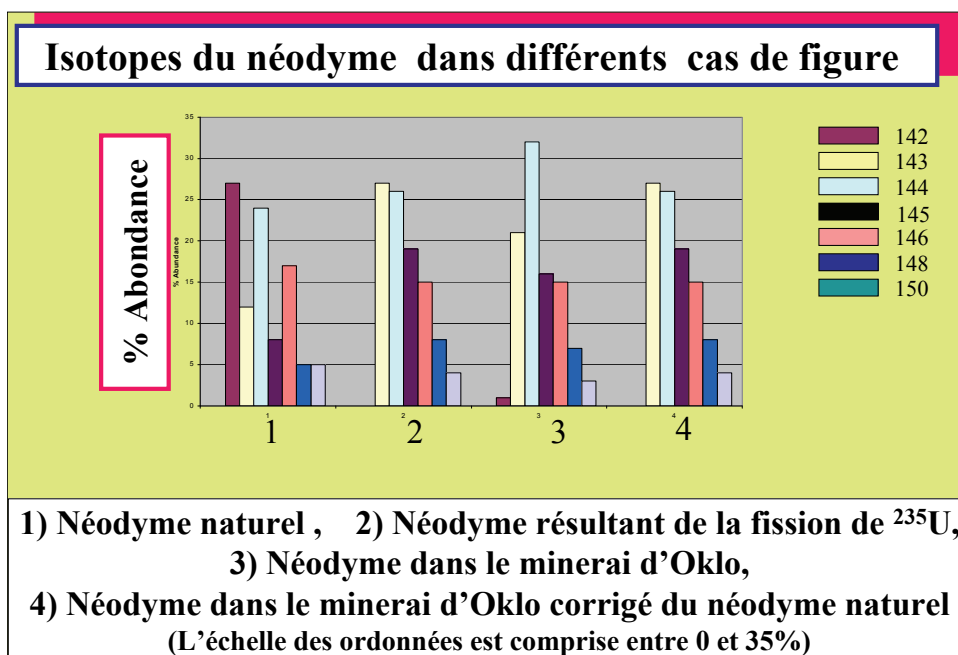


Figure IV-1. Distribution des différents isotopes du néodyme dans différentes situations : (1) néodyme naturel, (2) néodyme résultant de la fission de l'uranium-235, (3) néodyme dans le minerai d'Oklo et (4) le néodyme du minerai d'Oklo corrigé du néodyme naturel. Les distributions dans les cas 2 et 4 sont identiques.

C'est à la fin de l'année 1938 que l'équipe allemande d'O. Hahn et L. Meitner découvrit la « fission » du noyau d'uranium en fractions inégales pouvant être différentes avec production de neutrons. A titre d'exemple on peut citer la réaction suivante :



A condition que le taux de cet isotope de l'uranium soit suffisant ils en déduisirent la possibilité de réactions en chaîne avec deux applications possibles la bombe atomique et le réacteur nucléaire. La première réaction en chaîne de fission fut obtenue par le groupe d'E. Fermi à la fin de décembre 1942.

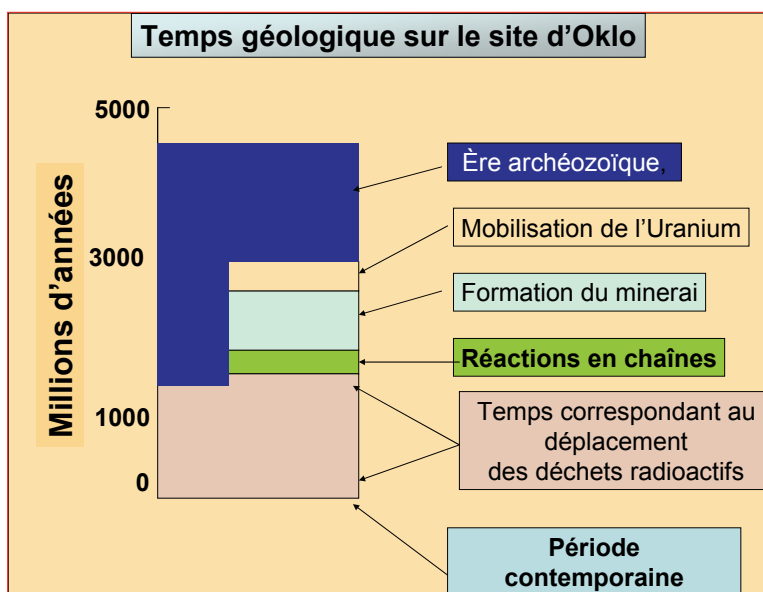


Figure IV-2. Schéma des différentes périodes d'activité géologique sur le site d'Oklo. Les conditions pour l'amorce de réactions en chaîne se sont trouvées réunies dans une période étroite allant de 1500 à 2200 millions d'années.

Pour qu'une réaction en chaîne soit possible il faut qu'un certain nombre de conditions soient remplies : une forte teneur en uranium, «**la masse critique**», pour que la réaction s'entretienne d'elle-même, la présence d'un «**ralentisseur**» de neutrons afin que le nombre de neutrons produits soit au moins égal aux neutrons perdus ou absorbés par des éléments tels que le bore, le cadmium. Cette fonction de ralentisseur peut être accomplie par l'eau.

Les conditions géologiques, conduisant à une réaction en chaîne dans le milieu naturel du site d'Oklo, se sont produites il y a environ 1950 millions d'années mais le processus avait commencé depuis 2 milliards d'années (Figure IV-2). Lors de l'accrétion terrestre, l'uranium reste en surface. Il est soluble dans l'eau en présence d'oxygène ce qui se produit à partir du protérozoïque par le travail de photosynthèse d'organismes vivant dans les océans. Les flux d'eau de surface ou souterraine dissolvent l'uranium du granite en l'oxydant de la valence IV à la valence VI sous forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}). De telles solutions sont apparues sur le site d'Oklo et l'accumulation d'oxyde d'uranium fut obtenue grâce à l'action de microorganismes se comportant comme un milieu réducteur. Ainsi l'uranium précipite sous forme d'uraninite, minéral à base d' UO_2 mais comportant aussi une certaine proportion de UO_3 avec des traces de thorium et de terres rares. Les concrétions portent le nom de pechblende. Cette concentration d'uranium jointe à la bonne irrigation du minerai par l'eau jouant le rôle de modérateur ont créé les conditions de déclenchement et d'entretien de la réaction en chaîne : les zones de précipitation d'uraninite se sont trouvées confinées dans un milieu n'ayant pas connu de bouleversement géologique en deux milliards d'années. L'eau irrigant le minerai joue ainsi le rôle de modérateur. La découverte des réacteurs naturels au voisinage de la surface n'a été possible que grâce à des phénomènes d'érosion récents.

IV-2 Les conséquences de la découverte d'Oklo

Il existe donc une analogie entre les réacteurs nucléaires d'Oklo et ceux construits plus récemment par l'homme avec en plus la mise en évidence d'un stockage efficace des produits de fission comme les actinides pendant une longue période de temps. Trois facteurs sont à l'origine de cette

efficacité : la stabilité du bassin géologique, la très faible perméabilité des roches entourant les réacteurs et la rétention des produits de fission que l'on peut retrouver dans l'uraninite du fait de leur solubilité dans ce cristal ou dans des phosphates agglomérés comme la florencite (composition typique $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$) ou les apatites. C'est la reproduction de ces facteurs qui est à l'origine d'une politique de « **stockage géologique** » des déchets des centrales nucléaires. Pour ce qui est du rôle des phosphates, les études découlent des propriétés structurales des cristaux d'apatites.

IV-2-1 Cristallochimie des apatites.

L'apatite est un phosphate de calcium naturel de formule générale $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$. (*Le mot apatite vient du grec $\alpha\pi\alpha\tau\alpha\epsilon\iota\nu$ (apataien) qui veut dire tromper, le minerai étant souvent confondu avec des pierres précieuses telles que l'améthyste*). De symétrie hexagonale les cristaux d'apatites comportent des sites tétraédriques oxygénés où sont placés les atomes de phosphore, les atomes de calcium possédant deux environnements : 9 oxygènes dans le site Ca (1) de la Figure IV-3 et 6 oxygènes plus un anion (OH, F, Cl) dans le site Ca (2). L'originalité de cette structure réside dans l'existence de tunnels parallèles à l'axe c de la maille hexagonale où se trouvent les ions fluor, chlorures, hydroxyles etc. Dans les sites tétraédriques les atomes de phosphore peuvent être remplacés par des atomes de vanadium ou de silicium, les sites de calcium peuvent accueillir les autres atomes alcalino-terreux, les terres rares les plus légères et des éléments plus lourds comme le plomb, le thorium et l'uranium et dans les tunnels le fluor peut être remplacé par d'autres halogènes, et des groupements anioniques comme les ions hydroxyles OH^- ou carbonates CO_3^{2-} .

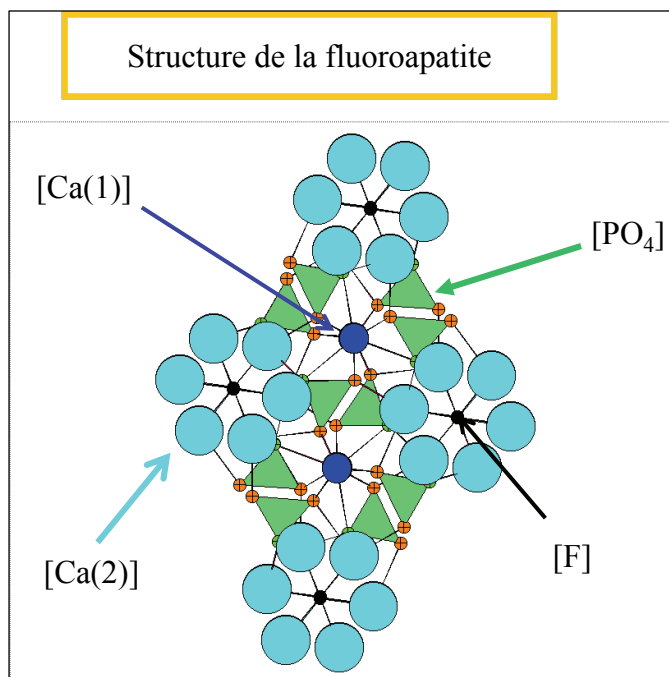


Figure IV-3 Structure de la fluoroapatite $Ca_5(PO_4)_3F$. Les atomes de fluor sont localisés dans des tunnels perpendiculaires au plan de la figure et entourés par les atomes de calcium Ca(2).

IV-2-2 Application au stockage des éléments radioactifs

Les propriétés géologiques et cristallochimiques des phosphates de calcium en font des matériaux capables de stocker un certain nombre d'éléments radioactifs (2).

Au titre des propriétés géologiques doivent être mentionnées :

- (i) une évolution naturelle des phosphates de calcium vers des structures apatitiques,
- (ii) les propriétés d'autoguérison vis-à-vis des dégâts causés par l'irradiation interne ou externe au

matériau, auto guérison remarquable dans les apatites phospho calcique fluorées en prenant en compte l'échelle des temps géologiques.

Dégâts causés par irradiation (3)

Les cristaux comportant des éléments radioactifs sont soumis de manière continue à un bombardement de particules qui peut avoir des conséquences importantes sur la structure des matériaux et leur capacité de confinement.

Par exemple la désintégration de ${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{234}\text{Th} + \alpha$ (ou ${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{234}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$) est associée à la production continue d'hélium et au recul du noyau émetteur.

Deux effets sont à attendre de cette production d'hélium radiogénique :

- l'accumulation de gaz dans le réseau pouvant se traduire par des phénomènes d'exfoliation donc de fragilisation du matériau,

- l'amorphisation partielle ou totale du réseau cristallin par auto irradiation, phénomène connu sous le nom d'effet métamicté lié au phénomène de recul précédemment mentionné. Une telle transformation a été observée dans le quartz mais également dans des minerais d'uranium ou de thorium de type silicates ou phosphates comme les allanites (par exemple $\text{Ca}(\text{Ce},\text{La},\text{Y},\text{Ca})\text{Al}_2(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}$) et les monazites (par exemple $(\text{Ce},\text{La},\text{Th})\text{PO}_4$). Par chauffage les matériaux métamictes peuvent retrouver leur état initial cristallisé.

Toutefois certains minerais ont confiné des radionucléides pendant des milliards d'année malgré la corrosion aqueuse, les événements thermiques et l'auto irradiation.

Au titre de la cristalochimie les sites atomiques des apatites permettent la création de nouveaux matériaux de synthèse en jouant sur la taille des ions susceptibles d'être insérés dans la structure. Ainsi :

- (i) un matériau pour le confinement des actinides mineurs- l'américium, le neptunium et le curium- a été testé sur la base de la formulation $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$. La mise au point de ce matériau trouve son origine dans l'étude d'apatites cristallisées de type britholite découvertes dans le mole In Ouzal dans le Hoggar (Sud Algérien), de composition chimique $\text{Ca}_{10-x}(\text{Terres rares}, \text{U}, \text{Th})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{F},\text{Cl})_2$ (3). L'introduction d'ions terre rare trivalentes (RE), de thorium et d'uranium tétravalents dans les sites de calcium s'effectue par un mécanisme de compensation de charge où les ions $(\text{PO}_4)^{3-}$ peuvent être remplacés par des ions plus chargés $(\text{SiO}_4)^{4-}$.
- (ii) le confinement de l'iode - 129 dans les canaux des apatites où l'iode prenant la place du fluor, donne naissance à des iodoapatites.

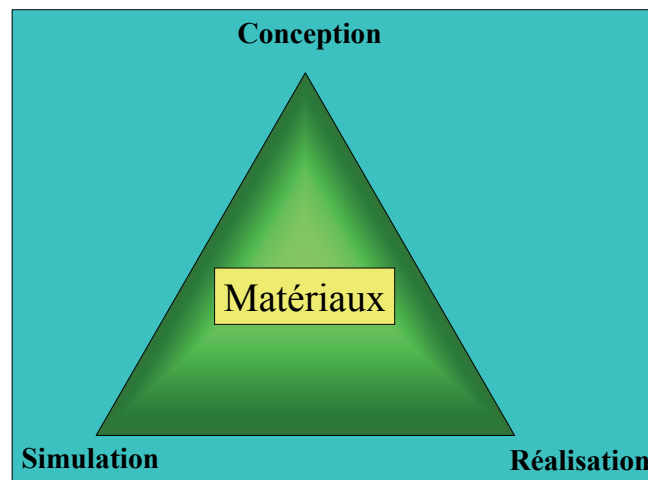
Références

- (1) F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger and P. L. Blanc, « *Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system* », Geochim. Cosmochim. Acta **60** (1996) 4831 et les références incluses.
- (2) J. Carpena et J. L. Lacout, « *Utilisation des phosphates de calcium dans le stockage des déchets radioactifs* », Proceedings de l' Ecole franco-maghrébine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir2002 et les références incluses.
- (3) S. Soulet, « *Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux de structure apatitique* » Thèse, Université de Paris XI-Orsay, 2000.

Conclusions

Le cadre de cet ouvrage ne permettait pas de passer en revue toutes les propriétés des phosphates. Les exemples ont été choisis pour illustrer le fait que le plus souvent les propriétés des matériaux découlent de leur structure microscopique et macroscopique, cette dernière conduisant à la mise en forme. De par leurs multiples propriétés – développées dans ce chapitre ou dans d'autres parties de ce livre - les phosphates restent un champ d'investigation considérable pour le développement des matériaux.

Quels que soient les objectifs visés la mise au point des matériaux requiert toujours une triple coopération entre concepteurs et simulateurs des systèmes d'une part et les réalisateurs d'autre part.



Cette approche n'est pas uniquement théorique. Elle est à la source d'applications très concrètes comme le montre l'encart suivant dédié aux ciments pouvant opérer en région froide.

Nature du problème

Ciments utilisables en région froide (permafrost) dans des opérations de génie chimique liées à l'industrie pétrolière

Les objectifs sont multiples : réparation d'infrastructure routière, consolidation de béton et, plus récemment, équipements d'installations de l'industrie pétrolière dans des zones très froides tels que l'Alaska (permafrost). [Le permafrost est un terme de géologie qui désigne un sol dont la température se maintient à un niveau égal ou inférieur à 0°C, pendant une période de deux ans au moins. Il représente environ 20 % de la surface de terre du monde, 25 millions de km², dont un quart des terres émergées de l'hémisphère Nord.]

Le cahier de charges pour la mise au point de tels ciments est particulièrement sévère :

- formation à des températures très froides <0°C et faiblement exothermique pour éviter le dégel du permafrost,
- absence de pores pour éviter une détérioration résultant des cycles gels dégels,
- conductivité thermique aussi faible que possible,
- propriétés mécaniques très bonnes pour être utilisé comme support de pipe-line,
- très bonne adaptabilité avec les tubes d'acier de puit de forage et avec le terrain où est effectué ce forage,
- parfaite insolubilité dans l'eau (installations off-shore) ;

Dans le cas particulier d'un puit de forage où le rôle du ciment est de stabiliser le tube d'acier central, la température peut s'élever jusqu'à 120°C et le ciment peut être également soumis à un gradient de pression.

Le problème est donc complexe.

Conception

Une des solutions envisagées est fondée sur le concept de « céramiques phosphatées liées chimiquement » (Chemically bonded phosphate ceramics, CBPC) ». Ce concept qui dérive des travaux de W. D. Kingery (1) sur les produits de réactions d'oxydes minéraux dans des solutions d'acide phosphorique, a été défini par R. Roy de la manière suivante : *solides inorganiques consolidés par des réactions chimiques à la place de traitements thermiques conventionnels à haute température* (2). Très proches des ciments ces matériaux ont été étudiés et développés par le groupe de A. S. Wagh au Laboratoire National d'Argonne (USA) en particulier pour le stockage et la stabilisation de déchets radioactifs. Une autre application possible se trouve dans l'élaboration de ciments pour installations pétrolières travaillant en zone froide. Cette élaboration est fondée sur les produits de réactions du phosphate monoacide de potassium KH_2PO_4 sur la magnésie MgO .

Le principe de formation des CBPC est le suivant (3) :

1) La dissolution de l'acide phosphorique H_3PO_4 dans l'eau est gouvernée par l'équation $\text{H}_3\text{PO}_4 = m\text{H}^+ + \text{H}_{3-m}\text{PO}_4^{m-}$ ($m = 0-3$). Chaque valeur de m est liée au domaine de pH.

(i) Lorsque le pH est inférieur à 2 l'acide est insoluble.

(ii) $m = 1$ est la réaction dominante lorsque le pH est compris entre 2 et 7,2.

(iii) A cette valeur du pH de 7,2 $m = 2$ devient la réaction dominante. Les hydrophosphates se forment donc pour un $\text{pH} > 7,2$. Si un oxyde basique tel que MgO est introduit dans une telle solution acide, le pH de la solution va augmenter lentement et *in fine* le système va conduire à la formation d'une céramique. Lorsque l'acidité des solutions décroît les réactions sont les suivantes :

- $\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+}(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O}$ (aq. symbolise l'espèce dissoute)
- $\text{MgO} + \text{H}^+ = \text{Mg}(\text{OH})^+(\text{aq.})$
- $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+}(\text{aq.}) + 2\text{OH}^-$

Les réactions de la magnésie sur l'acide phosphorique sont très exothermiques ce qui peut conduire à des réactions rapides produisant une espèce soluble telle que $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

En revanche en calcinant au préalable la magnésie ce qui change l'état de surface et la granulométrie ou en introduisant de l'acide borique dans la solution, la vitesse de la réaction peut être ralentie avec précipitation de phosphates de magnésium tels que $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Newberyte), $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Struvite) etc. Dans ce dernier cas la solution acide avait été partiellement neutralisée par des ions ammonium.

Simulation

Sur le concept précédent le groupe d'Argonne a développé un nouveau ciment phosphaté fondé sur la réaction : $\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La boue résultante devient une céramique très dure au bout de quelques heures. Pour le cas particulier d'utilisation en zone froide, la concentration initiale en phosphate acide de potassium est plus élevée que la concentration à saturation. Il en résulte que, après agitation de la boue, lorsque toute la magnésie est consommée, une quantité de KH_2PO_4 reste dissoute dans l'eau ce qui a pour effet d'abaisser le point de congélation de l'eau qui ne gèle pas aux températures du permafrost (3).

Réalisation

En fait les ciments développés sous le nom de « ceramicrete » contiennent un certain nombre d'additifs permettant d'optimiser leurs performances : ils sont 20 % plus légers que les ciments habituels, leurs porosités sont inférieures à 1% ce qui les rendent invulnérables aux cycles gels dégels et ils présentent une conductivité thermique à peu près moitié de celles de matériaux comparable (4). Ils sont également stables en milieu marin.

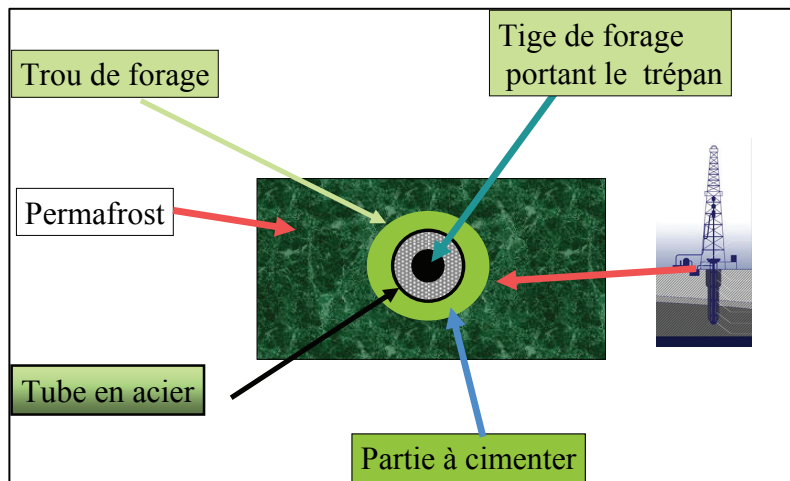


Schéma très simplifié d'un puit de forage vu de haut.

Un premier trou de large diamètre (~76 cm) est creusé depuis la surface jusqu'à quelques dizaines de mètres. Pour stabiliser le sol de départ, ce premier trou sera cimenté afin d'assurer la cohésion entre le terrain et le tube en acier qui sert de guide à la tige portant le trépan. Suivant la profondeur à atteindre jusqu'à 5 trous de diamètres de plus en plus petits peuvent être forés.

- (1) W. D. Kingery . « *Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: Cold-setting properties* » J. Am. Ceram. Soc., 33[5](1950)242,
- (2) A. S. Wagh, « *Phosphate Bonded Ceramics* » Elsevier Ed. 2004.
- (3) A. S. Wagh and S.Y. Jeaong « *Chemically Bonded Phosphate Ceramics I, A Dissolution Model of Formation* » J. Am. Ceram. Soc., 86[11](2003)1838,
- (4) A.S. Wagh, R. Natarajan and R. L. McDaniel, « *New phosphate-based cement useful for drilling completion in arctic* » Oil & Gas Journal May 9(2005)53.

Pour la création de nouveaux produits, composants, systèmes etc., les vrais challenges pour les scientifiques et les ingénieurs sont de trouver les meilleurs compromis entre les performances des matériaux et les problèmes liés au développement durable qui intègrent aujourd'hui des facteurs d'économie d'énergie et de matières premières, de pollutions, de toxicité et de recyclabilité. Cette approche conduira sûrement à des recherches de rupture et donc sera source d'innovations.

Pour terminer on rappellera cette belle formule de Poincaré : « *Une science est constituée d'un amas de faits comme une maison de pierres, mais un amas de faits n'est pas plus une science qu'un amas de pierre n'est une maison* ».

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les professeurs B. Es Sakhi et ses collègues de la Faculté des Sciences d'Agadir, P Fabritchnyi de la chaire de Radiochimie de l'Université Lomonossov (Moscou), M. Jemal de la faculté des sciences de Tunis, J. M. Heintz et M. Maglione de l'ICMCB qui ont bien voulu relire tout ou partie de ce chapitre. Le paragraphe sur les céramiques à dilatation faible a bénéficié de la contribution du professeur M. Alami de la Faculté des Sciences de Rabat.