



HAL
open science

Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques

Virginie Hornebecq

► **To cite this version:**

Virginie Hornebecq. Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT: . tel-00003498

HAL Id: tel-00003498

<https://theses.hal.science/tel-00003498>

Submitted on 7 Oct 2003

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.

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux grâce au soutien financier du Ministère de la Recherche que je tiens à remercier.

Je remercie Mr. Le Professeur J. Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux de m'avoir accueillie au laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mr. Le Professeur G. Calvarin et à Mr. M. Maglione, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Mes respectueux remerciements s'adressent également aux autres membres de ce jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de thèse : Mr. Le Professeur J. P. Mercurio, Mr. Le Professeur M. Pouchard et Mr. Le Professeur J. Toulouse.

Mr. J. Ravez, Directeur de Recherche au CNRS, a assuré la direction scientifique de ce travail de thèse. Je tiens à le remercier de m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Melle C. Elissalde, Chargé de Recherche au CNRS, a contribué pour une large part à ce travail. Tout au long de ces trois années, ses compétences scientifiques, sa gentillesse, ses grandes qualités humaines, son enthousiasme et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée ont été d'une aide irremplaçable. De ces trois années d'étroite collaboration, une véritable amitié est née.

Mr. A. Villesuzanne, Chargé de Recherche au CNRS, a contribué à ce travail avec beaucoup d'enthousiasme, d'efficacité et de gentillesse. Il a certes contribué à toute la partie théorique de ce travail mais a aussi été d'une aide précieuse pour l'ensemble des travaux. Je tiens à lui exprimer ici toute mon amitié.

Je tiens également à remercier Mr. J. M. Réau, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en matière de spectroscopie d'impédance complexe et de conductivité ionique.

Mes remerciements s'adressent également à Mr. F. Weill, Chargé de Recherche au CNRS, pour les études de microscopie électronique et à Mr. M. Ménétrier, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour les expériences de RMN.

Je remercie vivement Mr. E. Marquestaud et Mr. P. Dordor du service des mesures électriques ainsi que Mr. D. Denux et Mr. L. Rabardel du service des mesures thermiques pour leur participation efficace à ce travail.

Je tiens aussi à remercier Mr. P. Gravereau et Mr. E. Lebraud qui ont été d'une aide précieuse pour tout ce qui concerne les résolutions structurales.

Je suis très reconnaissante de l'aide apportée par les membres de l'Institut et plus particulièrement Mr. S. Toulin, Mr. F. Mauvy, Mr. J. P. Cazorla et Mme E. Sellier.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidé au niveau l'enseignement : Mr. A. Guette qui a amplement rempli son rôle de tuteur, Mr. L. Fournes avec qui j'ai beaucoup appris pendant les tutorats de méthodologie et Melle C. Mathonière.

Mes remerciements s'adressent aussi aux autres membres du groupe "Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques".

Enfin je souhaite remercier toutes les personnes qui ont été à mes côtés pendant ces trois années et qui ont su maintenir un climat convivial et dynamique au sein du laboratoire. Je tiens à exprimer ma profonde amitié à Jean-Nicolas, Bruno, Corine, Stéphane, Philippe Vincent, Cyril, Fabienne, Olive, Jean-Marc et Cécile.

A ma mère

A Guillaume

A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

| | |
|--|----|
| <u>Introduction générale</u> | 1 |
| <u>Chapitre I : Ferroélectricité, relaxation diélectrique et conductivité ionique</u> | 4 |
| I-1 La ferroélectricité | 5 |
| I-1-1 Définition | 5 |
| I-1-2 Réponse du matériau au champ électrique | 5 |
| I-1-3 Symétrie et polarisation | 7 |
| I-1-4 Transitions de phase | 8 |
| a- Notion de paramètre d'ordre: théorie de Landau | 8 |
| b- Ordre des transitions selon Ehrenfest | 9 |
| I-1-5 Aspects structuraux des transitions de phase | 9 |
| a- Mécanisme displacif | 9 |
| b- Mécanisme ordre-désordre | 9 |
| I-1-6 Domaines ferroélectriques | 11 |
| I-2 Relaxation diélectrique | 12 |
| I-2-1 Polarisation | 12 |
| a- Polarisation électronique (P_e) | 12 |
| b- Polarisation ionique (P_i) | 12 |
| c- Polarisation par orientation (P_o) | 13 |
| d- Polarisation par charges d'espace (P_c) | 13 |
| I-2-2 Relaxation | 13 |
| a- Loi de Debye | 14 |
| b- Loi de Cole-Cole | 15 |
| c- Loi de Cole-Davidson | 16 |
| I-3 Deux types de comportements ferroélectriques: classique et relaxeur | 17 |
| I-3-1 Mise en évidence expérimentale | 17 |
| I-3-2 Etat de l'art de l'origine du comportement relaxeur | 18 |

| | |
|---|-----------|
| a- Les modèles physiques | 18 |
| b- Les modèles structuraux | 23 |
| I-4 La relaxation hyperfréquence | 26 |
| I-4-1 Modèle du double puits de potentiel | 26 |
| I-4-2 Modèle des chaînes de corrélation | 27 |
| I-4-3 Corrélation entre température de Curie, fréquence de relaxation et liaison chimique | 27 |
| I-5 La structure de type bronze quadratique de tungstène | 31 |
| I-6 Conductivité ionique | 33 |
| I-6-1 Généralités | 33 |
| I-6-2 Les deux principaux mécanismes de la conductivité ionique | 33 |
| a- Le mécanisme lacunaire | 33 |
| b- Le mécanisme interstitiel | 35 |
| I-6-3 La spectroscopie d'impédance | 36 |
| a- Principe de la mesure | 36 |
| b- Interprétation des diagrammes d'Argand | 37 |
| Références bibliographiques du chapitre I | 42 |
| <u>Chapitre II</u> : Etude de la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 44 |
| II-1 Synthèse et analyse par diffraction des rayons X des céramiques | 46 |
| II-1-1 La méthode de synthèse utilisée | 46 |
| a- Calcination | 46 |
| b- Frittage en phase solide | 46 |
| II-1-2 Elaboration | 47 |
| a- Calcination | 47 |
| b- Influence du broyage | 48 |
| c- Frittage | 49 |
| II-1-3 Analyse radiocristallographique à température ambiante | 50 |

| | |
|---|----|
| II-2 Propriétés remarquables au sein de la solution solide | 52 |
| II-2-1 Propriétés ferroélectriques | 52 |
| a- Evolution la température de Curie avec la composition | 52 |
| b- Corrélation température de Curie - liaison chimique | 53 |
| II-2-2 Etude diélectrique basse fréquence | 62 |
| a- Variation thermique de la partie réelle de la permittivité à 8 fréquences | 62 |
| b- Variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence | 63 |
| c- Discussion | 64 |
| II-2-3 Etude diélectrique haute fréquence | 66 |
| a- Résultats | 67 |
| b- Interprétation | 68 |
| II-2-4 Etude de la conductivité ionique | 70 |
| a- Détermination des propriétés de transport | 70 |
| b- Les espèces mobiles ou porteurs de charge | 74 |
| c- Evolution de la conductivité ionique avec la composition | 76 |
| II-2-5 Conclusions et perspectives | 81 |
| a- Evolution de T_C avec la composition | 81 |
| b- Le comportement relaxeur | 81 |
| c- La relaxation hyperfréquence | 82 |
| d- La conductivité ionique | 83 |
| Références bibliographiques du chapitre II | 84 |

Chapitre III : Etude du comportement relaxeur de céramique à base de plomb

86

| | |
|---|-----|
| III-1 Influence du taux de plomb sur le comportement relaxeur : une approche structurale | 88 |
| III-1-1 Etude comparative de deux compositions classique ou relaxeur | 88 |
| a - Rappel des propriétés diélectriques | 88 |
| b - Etude par microscopie électronique à transmission (MET) | 88 |
| c - Etude par diffraction des rayons X : détermination structurale | 90 |
| d - Etude par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{207}Pb | 98 |
| e - Discussion | 98 |
| III-1-2 Synthèse et caractérisation de nouvelles compositions appartenant au système ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 101 |
| a - Synthèse et analyse par diffraction des rayons X | 101 |
| b - Etude diélectrique basse fréquence | 102 |

| | |
|--|-----|
| c - Etude par diffraction des rayons X sur poudre des compositions $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 105 |
| III-1-3 Evolution du caractère relaxeur au sein du diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 110 |
| a - Introduction | 110 |
| b - Calculs combinatoires | 112 |
| III-1-4 Conclusion | 115 |
| III-2 Influence des substitutions cationiques en sites A sur le comportement relaxeur | 117 |
| III-2-1 Introduction | 117 |
| III-2-2 Le métatantalate de plomb PbTa_2O_6 | 117 |
| III-2-3 Influence d'une substitution hétérovalente de type donneur : | 118 |
| nouvelles compositions à base de lanthane | |
| a - Synthèse des céramiques | 118 |
| b - Propriétés diélectriques basse fréquence | 119 |
| c - Etude par diffraction des rayons X: | |
| détermination structurale à température ambiante | 122 |
| d- Données bibliographiques et discussion | 125 |
| III-2-4 Influence d'une substitution hétérovalente de type accepteur : | |
| nouvelles compositions à base de potassium | 127 |
| a - Synthèse des céramiques | 127 |
| b - Propriétés diélectriques basse fréquence | 127 |
| c - Etude par diffraction des rayons X: | |
| détermination structurale à température ambiante | 129 |
| d- Données bibliographiques et discussion | 129 |
| III-2-5 Influence d'une substitution homovalente : | |
| nouvelles compositions à base de baryum ou de calcium | 130 |
| a- Synthèse des céramiques | 130 |
| b- Propriétés diélectriques basse fréquence | 131 |
| c- Etude par diffraction des rayons X: | |
| détermination structurale à température ambiante | 133 |
| d- Données bibliographiques et discussion concernant les compositions à base de baryum | 140 |
| e- Données bibliographiques et discussion concernant la composition à base de calcium | 142 |
| III-2-6 Conclusion s | 143 |
| III-3 Conclusions | 145 |
| Références bibliographiques du chapitre III | 146 |

| | |
|---|-----|
| <u>Chapitre IV</u> : Propriétés diélectriques haute fréquence de céramiques à base de plomb | 148 |
| IV-1 Résultats expérimentaux | 150 |
| IV-1-1 Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence à T_m | 150 |
| IV-1-2 Validité de la relaxation hyperfréquence | 151 |
| a- Réponse diélectrique dans une large gamme de fréquence | 151 |
| b- Mesures complémentaires à une fréquence voisine de 36 GHz | 153 |
| c- Etude par spectroscopie Raman | 153 |
| IV-2 Origine et étude de la relaxation hyperfréquence | 157 |
| IV-2-1 Origine de la relaxation hyperfréquence | 157 |
| IV-2-2 Etude de la relaxation hyperfréquence | 157 |
| a- Modélisation de la relaxation hyperfréquence | 157 |
| b- Variation thermique de la fréquence de relaxation | 159 |
| c- Comparaison entre compositions de structure perovskite ou TTB | 160 |
| IV-3 Modulation de la valeur de la fréquence de relaxation | 163 |
| IV-3-1 Modulation par la température | 163 |
| IV-3-2 Modulation par des substitutions chimiques | 163 |
| a- Substitutions chimiques hors de l'octaèdre | 163 |
| b- Substitutions chimiques dans l'octaèdre | 164 |
| IV-4 Conclusions et perspectives | 166 |
| Références bibliographiques du chapitre IV | 167 |
| <u>Chapitre V</u> : Influence du nombre total d'ions lithium et de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique | 168 |
| V-1 Influence du nombre total d'ions lithium sur les propriétés de conductivité ionique | 170 |

| | | |
|------------|---|-----|
| V-1-1 | Elaboration des céramiques | 170 |
| V-1-2 | Analyse radiocristallographique à température ambiante | 170 |
| V-1-3 | Propriétés ferroélectriques | 171 |
| V-1-4 | Etude des propriétés de conduction | 172 |
| | a - Etude par spectroscopie d'impédance | 172 |
| | b - Nature des porteurs de charge | 175 |
| | c - Etude par mesures électriques : méthode des 4 pointes | 176 |
| | d - Etude de l'origine du changement de pente | 177 |
| V-1-5 | Mise en évidence d'une relaxation de conductivité | 182 |
| | a - Etude basse température dans le formalisme de la permittivité | 182 |
| | b - Etude haute température dans le formalisme de l'impédance | 186 |
| V-1-6 | Conclusion | 187 |
| V-2 | Influence de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique | 188 |
| V-2-1 | Le choix des échantillons à étudier | 188 |
| V-2-2 | Rappels | 189 |
| V-2-3 | Evolution des propriétés de conductivité ionique | 189 |
| | a - Compositions à taux de lithium égal à 2 | 189 |
| | b - Compositions à taux de lithium égal à 1 | 190 |
| V-2-4 | Discussion | 191 |
| V-3 | Conclusions et perspectives | 196 |
| | Références bibliographiques du chapitre V | 197 |
| | <u>Conclusion générale</u> | 198 |
| | <u>Annexes</u> | 202 |
| | <i>Annexe 1</i> : Caractérisation diélectrique | 203 |
| | <i>Annexe 2</i> : Mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance | 207 |
| | <i>Annexe 3</i> : Affinements de structure par la méthode de Rietveld | 208 |
| | <i>Annexe 4</i> : Microscopie électronique | 212 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| <u>Légende des figures</u> | 214 |
| <u>Légende des tableaux</u> | 221 |

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques de structure perovskite sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de cette structure. Il est ainsi possible d'une part de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, d'autre part d'envisager des interprétations théoriques.

Une autre famille d'oxydes ferroélectriques concerne les compositions de structure de type bronze quadratique de tungstène (TTB "Tetragonal Tungsten Bronze"). Bien que cette structure, certes plus complexe, possède une grande versatilité chimique, elle n'a fait l'objet que de relativement peu d'études d'un point de vue tant expérimental que théorique. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la synthèse et de la caractérisation de nouveaux oxydes ferroélectriques de structure de type TTB. Par ailleurs, les recherches actuelles s'orientent vers l'obtention et l'étude de nouveaux matériaux possédant simultanément plusieurs fonctions. C'est ainsi que les matériaux envisagés seront bifonctionnels : ils présenteront des propriétés ferroélectriques et de conductivité ionique.

Afin de leur conférer uniquement ces deux propriétés, les oxydes devaient répondre à plusieurs critères :

- présence de lithium susceptible de conférer aux matériaux des propriétés de conductivité ionique.
- présence d'un cation en site octaédrique ayant un degré d'oxydation très stable afin d'éliminer ou de réduire toute composante électronique de la conductivité ; c'est le tantale qui a été choisi.
- présence de plomb qui semble influencer de manière déterminante les propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux de structure perovskite.

Le diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ est apparu comme un des candidats les mieux adaptés à ces demandes.

Dans un premier temps, l'influence de la substitution Pb-K dans la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ sur les propriétés ferroélectriques et de conductivité ionique sera déterminée. Les relations entre température et liaison chimique mises en évidence par des calculs théoriques basés sur la méthode de Hückel Etendue y seront plus particulièrement développées.

Les matériaux ferroélectriques peuvent être classés en deux catégories : les ferroélectriques dits classiques et les ferroélectriques dits relaxeurs. Ces derniers cristallisant dans la structure perovskite ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur permittivité élevée et de leur transition de phase diffuse. L'origine de ce phénomène a été attribuée à la présence de deux ou plusieurs cations différents dans un même site cristallographique. De nombreux modèles physiques ont été proposés en vue d'expliquer leurs propriétés particulières. Une grande partie du mémoire est, par conséquent, consacrée à l'étude du point de vue structural de l'origine du comportement relaxeur dans des compositions de structure TTB à base de plomb.

Par ailleurs, en raison d'une demande accrue dans le domaine des applications, les céramiques diélectriques ont fait l'objet d'études et de développements importants dans la gamme des hyperfréquences. Dans les oxydes ferroélectriques de structure perovskite tels que BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, KNbO_3 et KTaO_3 , une relaxation hyperfréquence a été mise en évidence dans la gamme 10^7 - 10^9 Hz. Ce phénomène est interprété par le modèle dit des chaînes (ou volume) de corrélation. Durant les cinq dernières années, la caractérisation diélectrique dans la gamme de fréquence 10^6 - 10^9 Hz s'est étendue aux matériaux de structure TTB. La quatrième partie de ce mémoire est donc consacrée à l'étude de céramiques à base de plomb et de structure TTB, dans cette gamme de fréquence.

Enfin, la dernière partie concernera l'étude de la conductivité ionique dans des matériaux ferroélectriques à base de plomb appartenant au diagramme ternaire cité précédemment. Les influences déterminantes du nombre total de porteurs et de la matrice y seront étudiées séparément.

Une telle étude conduira à la mise en évidence d'une part de la corrélation entre structure et propriétés physiques, d'autre part de la nature des paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour optimiser les matériaux étudiés en vue d'une application spécifique.

Chapitre I

Ferroélectricité,
relaxation diélectrique
et conductivité ionique

| |
|--------------------------------|
| I-1 La ferroélectricité |
|--------------------------------|

I-1-1 Définition

Un matériau pyroélectrique possède une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique extérieur. Les composés ferroélectriques constituent une classe des matériaux pyroélectriques ; de plus leur polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique extérieur. Dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. La ferroélectricité disparaît au-dessus d'une température appelée *température de transition ou température de Curie* (notée T_C) ; le matériau est alors dans un état paraélectrique et sa polarisation spontanée est nulle.

La compréhension et la caractérisation des phénomènes mis en jeu comportent plusieurs aspects :

- la réponse du matériau au champ électrique caractérisée par des mesures de constante diélectrique et par des mesures de polarisation en fonction du champ.
- l'étude des contraintes de symétrie nécessaires à l'existence de ce type de transition.
- la diversité des mécanismes de réorganisation des positions atomiques conduisant à un état polaire: mise en ordre des atomes sur des positions occupées statistiquement, légers déplacements ou rotation des polyèdres.

I-1-2 Réponse du matériau au champ électrique

La transition de phase ferroélectrique - paraélectrique peut être caractérisée par un maximum de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r à la température de Curie T_C (Figure 1). La partie décroissante de la courbe située dans la région paraélectrique suit une loi de Curie-Weiss de la forme :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_0}$$

où C et T_0 sont respectivement la constante et la température de Curie-Weiss.

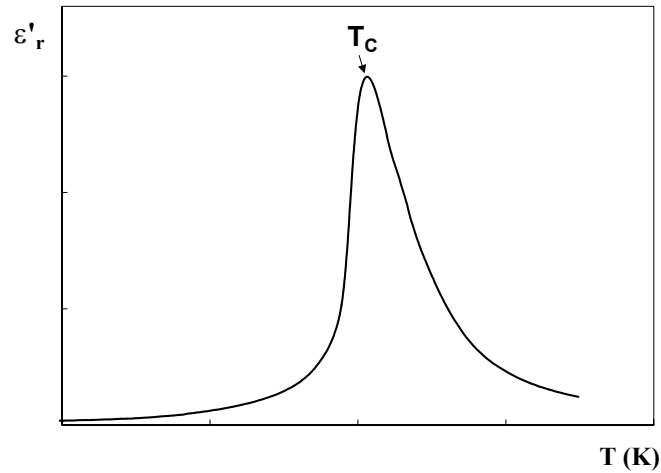


Figure 1 : Evolution de la permittivité réelle en fonction de la température à une fréquence déterminée

Dans la théorie de Cochran et Anderson, la transition de phase ferroélectrique est traitée en terme de dynamique du réseau cristallin. Elle est associée à une diminution progressive d'une fréquence de vibration du réseau [1, 2]. A T_c , la compensation entre interactions élastique à courte distance et coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau.

La polarisation spontanée d'un matériau ferroélectrique peut être inversée par application d'un champ électrique. La variation de la polarisation en fonction du champ se décrit par un cycle d'hystérésis pour des températures inférieures à T_c (Figure 2).

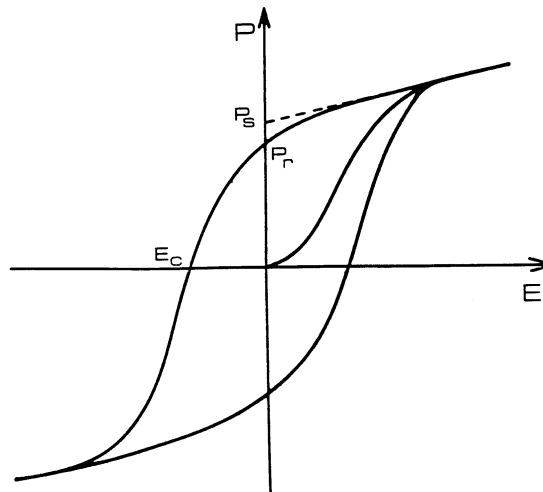


Figure 2 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique. P_s , P_r , et E_c représentent respectivement la polarisation spontanée, la polarisation rémanente et le champ coercitif

I-1-3 Symétrie et polarisation

L'existence d'une polarisation spontanée dans un matériau prouve qu'il n'est pas isotrope ; son groupe de symétrie ponctuel doit être compatible avec celui d'un champ électrique. Les groupes ponctuels des matériaux susceptibles d'être pyroélectriques sont donc des sous-groupes de $C_{\infty V}$; ils ne peuvent posséder qu'un seul axe de symétrie et des miroirs passant par cet axe.

Les conditions structurales conduisant à la réversibilité de la polarisation sous champ électrique d'un matériau pyroélectrique (ferroélectricité) ne peuvent pas être déduites directement de son groupe de symétrie. Elles sont liées à l'existence à haute température d'une phase de groupe de symétrie non pyroélectrique (non polaire) qui se transforme à plus basse température en phase polaire. Le tableau ci-dessous regroupe les différents groupes d'espace compatibles avec l'existence de la pyroélectricité.

Tableau 1 : Groupes ponctuels compatibles avec l'existence de la pyroélectricité

| Système cristallin | Groupe ponctuel |
|--------------------|-----------------|
| Triclinique | 1 |
| Monoclinique | 2 m |
| Orthorhombique | mm2 |
| Quadratique | 4 4mm |
| Trigonal | 3 3m |
| Hexagonal | 6 6mm |

I-1-4 Transitions de phase

a- Notion de paramètre d'ordre: théorie de Landau

La théorie de Landau donne une classification des transitions de phase (transitions sans paramètre d'ordre et transitions avec paramètre d'ordre) faisant intervenir la symétrie [3]. Les transitions sans paramètre d'ordre concernent les transitions dont les groupes de symétrie de deux phases sont identiques ou dont aucun des groupes de symétrie n'est sous-groupe de l'autre. Pour les transitions avec paramètre d'ordre, le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique (phase ordonnée à basse température) est un sous-groupe de celui de la phase la plus symétrique (phase désordonnée à haute température).

La perte de symétrie peut alors être suivie par la mesure d'une variable physique appelée paramètre d'ordre (η). Cette variable est incompatible avec la symétrie de la phase haute température, η doit être nulle (à pression fixée) au dessus de la température critique. De plus, elle est invariante par les opérations de symétrie de la phase basse température, η prend alors une valeur différente de zéro. La variation de η au voisinage de la température de transition peut soit être continue (transition du 2ème ordre), soit discontinue (transition du premier ordre). L'aimantation (transition para-ferromagnétique), la polarisation (transition para-ferroélectrique) et la déformation (transition para-ferroélastique) sont quelques exemples de paramètres d'ordre.

Pour modéliser les transitions de phase avec paramètre d'ordre, Landau suppose qu'au voisinage de la transition, l'énergie libre est une fonction analytique du paramètre d'ordre:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + F_1(T) \eta + F_2(T) \eta^2 + F_3(T) \eta^3 + \dots$$

L'étude de cette fonction a permis à Landau de modéliser la plupart des transitions de phase et de prévoir, en première approximation, les variations de variables physiques telles que la susceptibilité du paramètre d'ordre ou la capacité calorifique.

b- Ordre des transitions selon Ehrenfest

De façon générale et plus systématique, il est possible de classer les transitions de phase en opérant une discrimination en fonction des potentiels thermodynamiques. L'idée de cette classification revient à P. Ehrenfest. Nous pouvons ainsi distinguer:

- les transitions du premier ordre, pour lesquelles certains potentiels thermodynamiques sont continus à la transition, tandis que certaines de leurs dérivées du premier ordre par rapport à des variables d'état de ces potentiels sont discontinues.
- les transitions du second ordre, pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières sont continus, tandis que certaines dérivées secondes de ces potentiels s'annulent ou tendent de façon asymptotique vers l'infini au point de transition.

Ces comportements thermodynamiques très différents sont mis en évidence expérimentalement en étudiant la variation des principales grandeurs physiques au voisinage du point de transition.

I-1-5 Aspects structuraux des transitions de phase

Les transitions de phase dites structurales font intervenir des déplacements atomiques. Deux types de mécanismes fondamentaux peuvent être responsables de la transition d'une phase non polaire vers une phase polaire suivant qu'ils font intervenir dans le matériau des dipôles permanents ou des dipôles induits.

a- Mécanisme displacif

La nouvelle phase résulte d'un déplacement des ions dans la maille. Dans la phase paraélectrique, le système est non polaire même d'un point de vue microscopique. Le matériau devient ferroélectrique par déplacements des atomes induisant ainsi des dipôles dirigés selon l'axe de déplacement.

b- Mécanisme ordre-désordre

La nouvelle phase provient d'un réarrangement des ions dans la maille. Il existe des dipôles permanents même dans la phase paraélectrique mais ils sont parfaitement désordonnés et par suite la polarisation macroscopique est nulle. C'est l'alignement de ces dipôles suivant certaines directions dépendant de la nature du matériau qui entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée.

Ces deux mécanismes se distinguent par la nature du paramètre d'ordre η de la transition. Dans le cas d'une transition displacive, le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ou plusieurs atomes par rapport aux autres alors que dans le cas d'une transition ordre-désordre, il se définit en terme de variation de probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites.

Cette distinction peut être représentée à l'aide d'un potentiel $V(Q)=aQ^2+bQ^4$ ($a<0$, $b>0$) où Q est la coordonnée normale de l'atome, reliée à η . Ce potentiel possède deux minima et un maximum séparés par une énergie $\Delta E=a^2/4b$.

Pour une transition displacive, la barrière de potentiel ΔE est nettement inférieure à l'énergie thermique. Dans la phase paraélectrique, l'atome oscille au-dessus de la barrière et le potentiel est proche d'un potentiel harmonique ; un tel potentiel ne peut donner lieu à une transition. Lorsque la température diminue, la contribution anharmonique s'accroît au voisinage de la température de transition (Figure 3(a)). L'atome vibre alors dans un des puits Q^+ ou Q^- . Son état d'équilibre s'est donc déplacé de $Q=0$ à Q^+ ou Q^- . Dans le cas d'un mécanisme displacif, le mouvement des atomes s'effectue avec une fréquence de plus en plus faible jusqu'au point de transition où il devient statique; on parle alors de mode mou de vibration. Au-dessus de la température de transition, la fréquence de ce phonon augmente à nouveau.

Dans le cas d'une transition ordre-désordre, la barrière de potentiel ΔE est nettement supérieure à l'énergie thermique, l'atome peut sauter d'un puits à l'autre. Le potentiel est toujours anharmonique (Figure 3(b)). A $T>T_c$, les positions Q^+ et Q^- sont équiprobables. Entre deux sauts, l'atome vibre autour d'une position de quasi-équilibre dans un des deux puits. A la température de transition, la durée de vie τ de l'atome dans un puits augmente jusqu'à l'infini : une position devient statistiquement plus probable que l'autre.

Ces deux mécanismes sont difficiles à distinguer expérimentalement. De plus, d'un point de vue microscopique, les types displacif et ordre-désordre correspondent à des cas idéaux. Il semblerait que dans le cas de composés réels, la transition structurale ne soit ni totalement displacive ni totalement ordre-désordre mais dans un état intermédiaire ^[4].

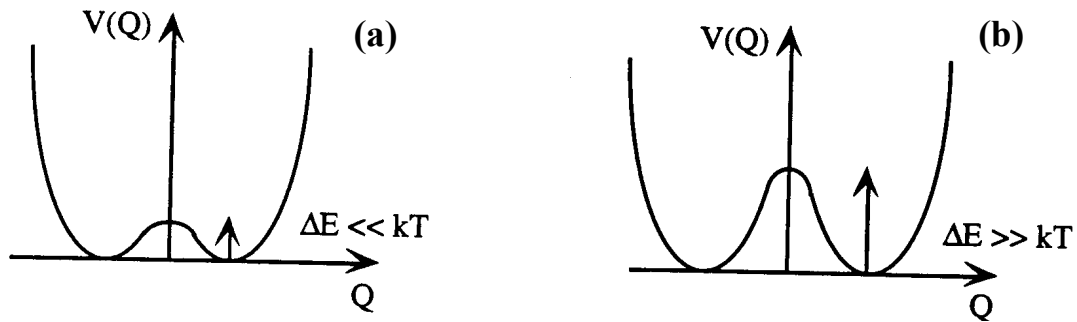


Figure 3 : Représentation schématique du potentiel d'un atome à $T < T_C$

I-1-6 Domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées "domaines" séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation qui est différent de celui de son voisin (Figure 4). La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisation des différents domaines.

Dans un cristal, les parois de domaines constituent des macles d'un type particulier. Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin ; celui-ci reste continu à travers la paroi bien qu'il soit distordu au niveau de celle-ci. En dépit de cette continuité, la direction des axes cristallins peut varier lors du passage à travers la paroi.

La connaissance des structures des phases haute et basse températures permet de prévoir le nombre de variantes d'orientation ou de translation qui vont se former, au moins lorsqu'il existe une relation groupe/sous-groupe entre les deux phases. Toutefois, les relations de symétrie ne donnent pas d'indication sur la taille ou la répartition des domaines qui dépendent de paramètres cinétiques tels que la vitesse de refroidissement, la cinétique de croissance et de l'énergie des parois formées.

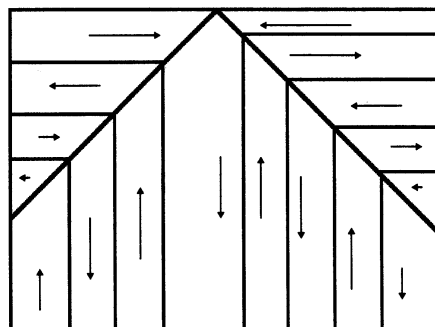


Figure 4 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques

I-2 Relaxation diélectrique

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . Lorsque la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre le basculement du champ et la réorientation des dipôles ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence f_r dite de relaxation. A cette fréquence, le déphasage est maximal, la polarisation est égale à $P_t/2$ et un maximum de la partie imaginaire de la permittivité, ε''_r , apparaît.

I-2-1 Polarisation

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c$$

où P_e , P_i , P_o et P_c représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charges d'espace.

a- Polarisation électronique (P_e)

Elle résulte du déplacement de l'ensemble des électrons par rapport au noyau chargé positivement lors de l'application d'un champ électrique, provoquant ainsi l'apparition de moments dipolaires. Ce mécanisme s'établit pendant un temps très court et reste actif jusqu'aux fréquences optiques ($\approx 10^{15}$ Hz).

b- Polarisation ionique (P_i)

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons, cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses (10^{11} Hz).

Dans ces deux mécanismes de polarisation (électronique et ionique), les charges se comportent comme des oscillateurs harmoniques. Après suppression du champ, les charges retournent à leur position d'équilibre en effectuant des oscillations dont l'amplitude dépend des forces d'amortissement du milieu. Ces deux mécanismes donnent lieu à une dispersion diélectrique qui est alors une courbe de résonance.

c- Polarisation par orientation (P_o)

En l'absence de champ électrique, les dipôles du milieu sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet de ce même champ, les dipôles ont tendance à s'orienter de façon parallèle à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Ce type de polarisation se manifeste à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

d- Polarisation par charges d'espace (P_e)

Ce type de polarisation n'est pas intrinsèque à tout matériau, il apparaît lorsque celui-ci contient des charges libres partiellement mobiles sous l'action du champ électrique. Ces porteurs de charge se déplacent et ont tendance à se concentrer soit par exemple au niveau d'un défaut soit au niveau des joints de grains de la céramique. Cette accumulation locale de charges provoque l'apparition de dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences.

Dans ces mécanismes de polarisation (par orientation ou par charges d'espace) les dispersions diélectriques correspondantes sont des relaxations.

I-2-2 Relaxation

Chaque type de polarisation apparaît dans un certain domaine de fréquence et dépend de celle-ci. De plus, lorsque la fréquence augmente, le nombre de mécanismes participant à la polarisation diminue. Ainsi, pour des fréquences suffisamment élevées, il ne subsiste que la contribution de la polarisation électronique.

a - Loi de Debye

Dans le cas d'une relaxation diélectrique, l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence peut être décrite par la loi de Debye:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) / (1 + j\omega\tau) \text{ avec } \omega = 2\pi f$$

En séparant les parties réelle et imaginaire:

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$$

Les variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence sont reportées ci-dessous.

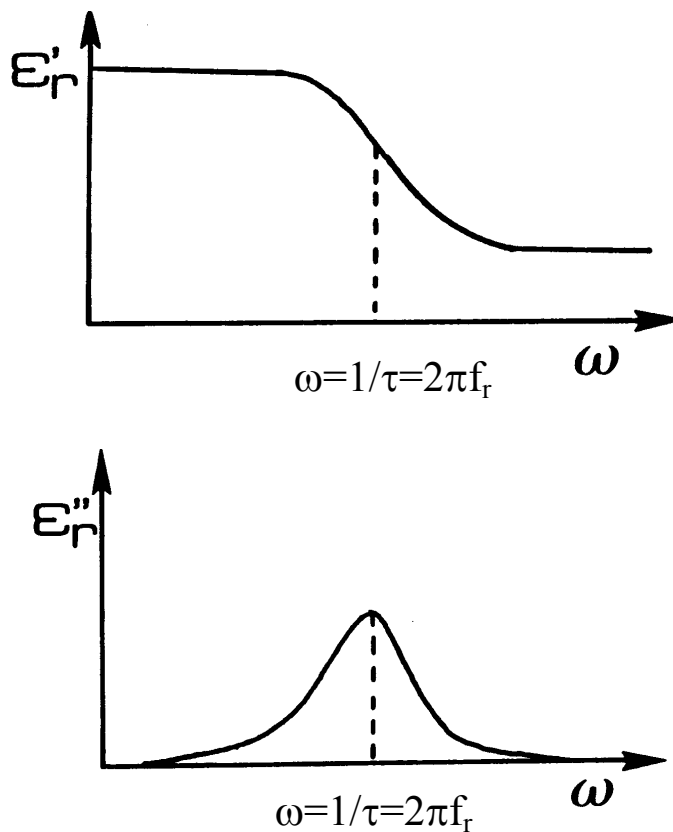


Figure 5 : Variations de ε'_r et ε''_r en fonction de la fréquence correspondant au modèle de Debye

Une autre représentation est aussi possible, il s'agit du diagramme d'Argand ($\epsilon''_r=f(\epsilon'_r)$). La courbe obtenue est alors un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses au point $(\epsilon'_s-\epsilon'_\infty)/2$ (Figure 6). La dispersion $\Delta\epsilon'=\epsilon'_s-\epsilon'_\infty$ est obtenue en extrapolant la courbe à fréquence nulle (ϵ'_s) et à fréquence infinie (ϵ'_∞).

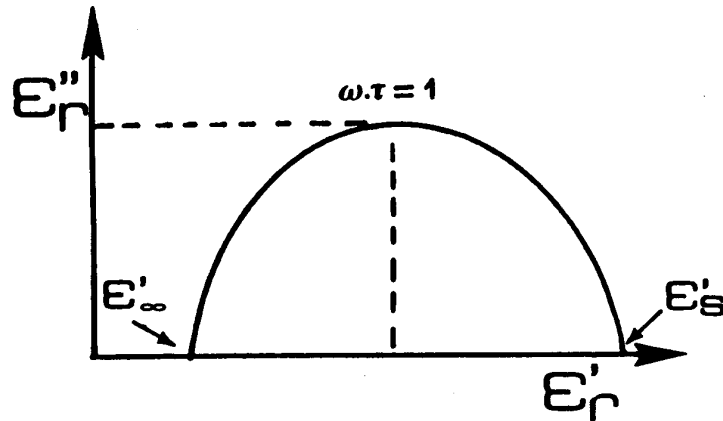


Figure 6 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Debye

Le modèle de Debye considère "un ensemble de dipôles identiques sans interaction entre eux sautant entre deux orientations préférentielles séparées par une barrière de potentiel". Il suppose donc l'existence d'un temps de relaxation τ unique ($\tau=\tau_0 \exp (E/kT)$). Or la plupart des relaxations observées dans des systèmes réels s'écartent du modèle de Debye. Chaque point de l'hypothèse de Debye a ainsi été critiqué. La notion de "sans interaction entre eux" a notamment été mise en défaut et la notion de coopérativité a été introduite en considérant une distribution de temps de relaxation (modèle de Cole-Cole). De même, le terme "identique" a été contesté ; ce qui a également conduit à introduire une distribution de temps de relaxation (modèle de Cole-Davidson).

b - Loi de Cole-Cole

Une certaine corrélation entre les mouvements des dipôles peut exister, ces interactions (dipôle-dipôle) ne sont dès lors plus négligeables. La permittivité est donnée par la loi suivante:

$$\epsilon^*_r(\omega)= \epsilon'_\infty+(\epsilon'_s-\epsilon'_\infty)/(1+(j\omega\tau)^{1-\alpha})$$

où α représente la distribution des temps de relaxation ($0 \leq \alpha \leq 1$)^[5]. Le cas particulier où $\alpha=0$ correspond à un temps de relaxation unique (modèle de Debye).

L'introduction du paramètre α a pour effet de décentrer (au-dessous) de l'axe des abscisses le diagramme d'Argand correspondant (Figure 7).

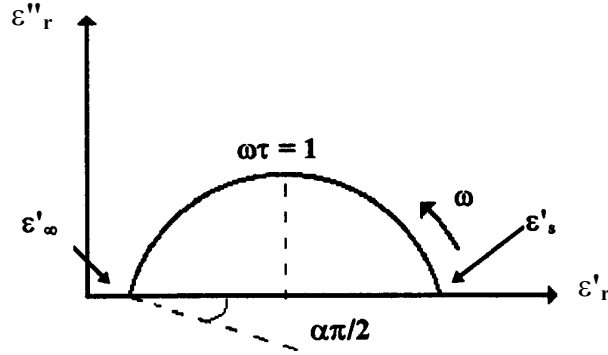


Figure 7 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Cole

c - Loi de Cole-Davidson

La permittivité est de la forme:

$$\epsilon^*_r(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) / (1 + j\omega\tau)^\beta$$

avec $0 \leq \beta \leq 1$ ^[6]. Le diagramme d'Argand correspondant est alors un arc de cercle biaisé vers les hautes fréquences (Figure 8).

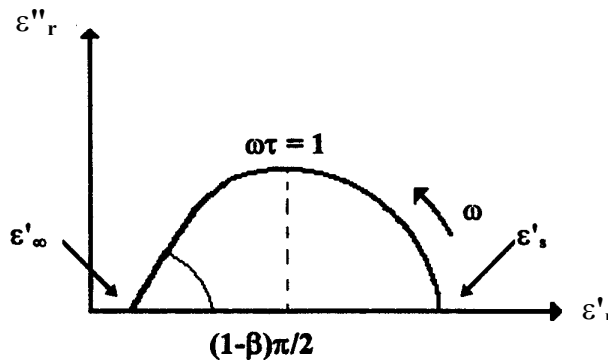


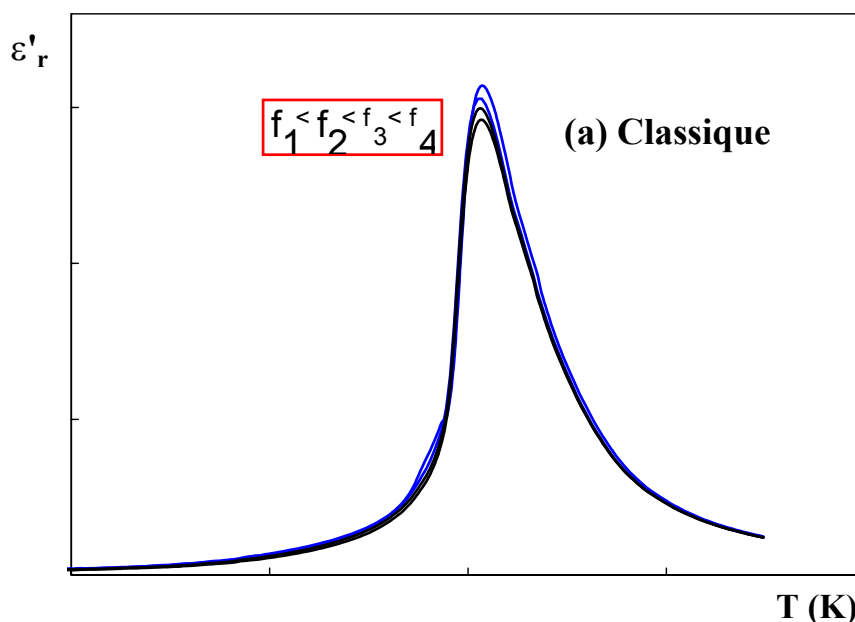
Figure 8 : Diagramme d'Argand correspondant au modèle de Cole-Davidson

I-3 Deux types de comportements ferroélectriques : classique et relaxeur

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, de part les caractéristiques de leur transition mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques des ferroélectriques relaxeurs.

I-3-1 Mise en évidence expérimentale

- *les ferroélectriques classiques* sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_C (Figure 9(a)). De plus, les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique ne présentent aucune variation en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence.
- *les ferroélectriques relaxeurs* présentent, eux, une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure 9(b)). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ϵ'_r) associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ''_r) (Figure 5 du chapitre I). Cette relaxation a lieu dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^6 Hz.



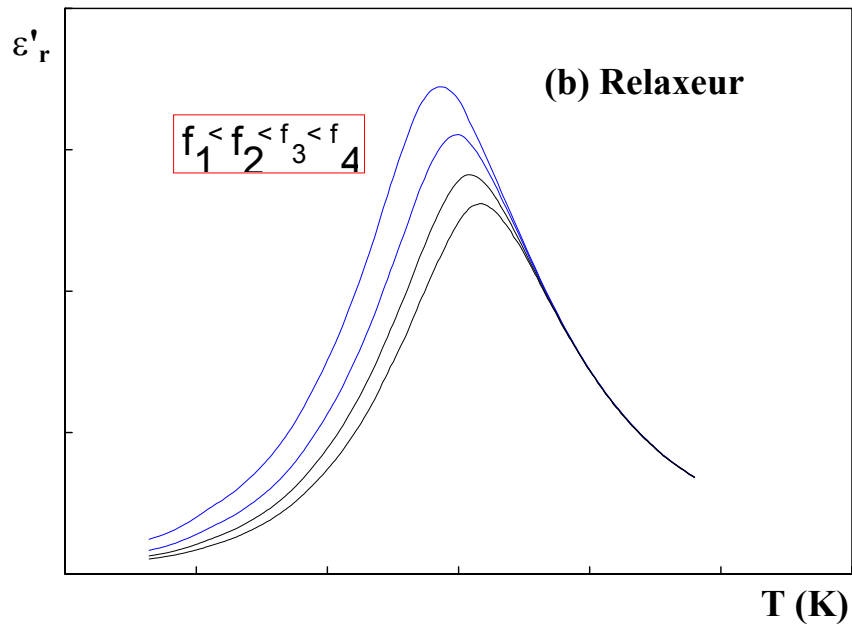


Figure 9 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b)

I-3-2 Etat de l'art de l'origine du comportement relaxeur

Les divers modèles (physiques ou structuraux) proposés depuis une quarantaine d'années en vue d'expliquer le comportement relaxeur des matériaux ferroélectriques, sont répertoriés de façon thématique dans cette partie. Elle a pour but de montrer tant l'évolution, la diversité que la complexité de ces modèles. Ceux-ci ont été établis grâce à l'étude de composés de structure perovskite (ABO_3) à base de plomb, plus particulièrement grâce à l'étude du composé $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ (PMN).

a- Les modèles physiques

Les fluctuations de composition et transition de phase diffuse

Le comportement diffus de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température a été attribué à des fluctuations de composition dans le composé PMN par Smolenski ^[7]. Ces dernières sont dues à la présence de deux cations différents (Mg^{2+} et Nb^{5+}) dans un même site cristallographique (ici le site octaédrique B). Ces inhomogénéités de composition chimique conduisent à une distribution des températures de Curie et donc à un

élargissement du pic. Ce modèle est donc basé sur l'existence de régions polaires mais n'explique pas la dispersion diélectrique en fréquence.

La superparaélectricité

Par analogie avec l'état superparamagnétique dans lequel les interactions aléatoires des clusters de spins donnent lieu à une relaxation magnétique possédant une température de gel, Cross proposa un modèle superparaélectrique pour les relaxeurs où les microrégions polaires ont un comportement similaire aux clusters de spin ^[8]. Considérant un potentiel superparaélectrique, les états de polarisation +P et -P d'une microrégion polaire sont séparés par une hauteur de barrière (H) qui est directement proportionnelle au volume de cette microrégion. Ceci indique que l'énergie thermique ($k_B T$) et la fréquence de saut entre deux états de la polarisation sont reliées par la relation :

$$v = v_D \exp(-H/k_B T)$$

où v_D est la fréquence de Debye.

A haute température, les régions polaires sont de taille nanométrique, ont un comportement dynamique et n'interagissent pas entre elles. Lorsque la température décroît, la polarisation se bloque dans une orientation particulière formant ainsi des microdomaines polaires qui perdent progressivement leur comportement dynamique. Ceci permet de distinguer la notion de microrégion (dynamique) et la notion de microdomaine (statique i.e. dans lequel la polarisation est fixe en amplitude et en direction). Le concept superparaélectrique permet d'expliquer la dépendance en fréquence de la permittivité, il permet aussi de refléter le comportement non linéaire des propriétés thermiques et optiques observé dans ces matériaux.

Les paires en interaction

Toulouse *et al.* ont mené une étude comparative de composés appartenant aux solutions solides $K_{1-x}Li_xTaO_3$ (KLT) et $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN) ^[9]. En effet, le relaxeur KLT présente une dispersion en fréquence importante, il est dit "dur". Dans le composé KTN, la dispersion en fréquence est beaucoup plus faible, il est dit "mou".

Les auteurs proposent un modèle en deux parties, une partie statique et une partie dynamique. Ils considèrent les dipôles voisins comme formant des paires en interaction. Ainsi le retournement d'un des dipôles sera suivi par celui du second. De plus chaque dipôle est soumis au champ local produit par tous les autres. Tant pour KTN que pour KLT, la dynamique est associée à des sauts individuels d'ions décentrés. La fréquence de saut est de la forme:

$$v = v_0 \exp(-(U_d + U_{dd})/T)$$

où U_d représente l'énergie d'activation pour un saut d'ion isolé et U_{dd} la barrière énergétique supplémentaire due à l'interaction entre les dipôles qui dépend de la température ($U_d + U_{dd} = U$).

L'analyse des résultats obtenus par des mesures de cycles d'hystérésis a permis de montrer que dans KLT, $U_d \approx U_{dd}$, et que la dépendance en température de l'énergie totale $U(T)$ est faible alors que dans KTN l'énergie d'interaction domine ($U_{dd} \gg U_d$) et la dépendance thermique est très importante. Dans KLT, les ions Li^+ décentrés sont dans un puits de potentiel profond dû à la forte distorsion locale du réseau, KLT est par conséquent un relaxeur dur. Dans KTN, les ions niobium sont peu décentrés et résident dans un puits de potentiel peu profond, KTN est donc un relaxeur dit "mou".

Cette étude a permis de distinguer les différentes classes de composés relaxeurs et de proposer un critère de conception : leur dureté.

Les verres dipolaires

Les relaxeurs ferroélectriques se comportent dans ce modèle comme des verres dipolaires ou verres de spin ^[10]. La dispersion diélectrique possède une température de gel (T_f , "freezing temperature"), elle peut être modélisée en utilisant la relation de Vogel-Fulcher décrivant habituellement le comportement des verres de spin:

$$\omega = \omega_0 \exp(-E_a/T - T_f)$$

où ω_0 est la fréquence de Debye, E_a l'énergie d'activation et T_f la température de gel.

Au dessus de la température de gel, les clusters polaires dynamiques sont désordonnés, lorsque la température décroît les corrélations entre les régions superparaélectriques augmentent et ces dernières interagissent entre elles à courte distance (à l'échelle nanométrique). La taille des régions polaires augmente aussi lorsque la température décroît, puis n'évolue plus lorsque $T \sim T_f$ indiquant que le phénomène de gel apparaît lorsque la taille des régions atteint une valeur pour laquelle les clusters polaires ont de multiples voisins et se polarisent mutuellement. Les interactions sont telles que ces clusters sont "gelés" dans un état métastable : c'est le phénomène de gel de la polarisation qui empêche le développement de l'ordre polaire à longue portée caractéristique des ferroélectriques classiques.

Les champs électriques aléatoires

Le composé PMN est caractérisé par une forte inhomogénéité chimique. Il présente à la fois une distribution statistique des ions Mg^{2+} et Nb^{5+} (génération de charges d'espace) et des domaines de taille nanométrique au sein desquels les cations Mg^{2+} et Nb^{5+} présentent un ordre (1:1). Ces nanodomains étant chargés négativement, il en résulte un déséquilibre de charges qui conduit à l'apparition de champs électriques aléatoires.

Dans ce modèle, les champs électriques statiques aléatoires sont à l'origine du ralentissement du comportement dynamique dans PMN et du gel de la polarisation à l'intérieur de domaines de taille nanométrique. Ceci a été montré par des mesures de biréfringence linéaire en fonction de la température ^[11].

A basse température, le système apparaît complètement gelé, la valeur nulle de la biréfringence linéaire indique une distribution aléatoire des domaines polarisés et leur complète immobilité. De plus, l'état polarisé semble très stable en température.

Lorsque la température augmente, les auteurs supposent la croissance d'un cluster paraélectrique au sein d'un domaine unique polarisé de façon homogène.

De plus la détection optique de sauts de Barkhausen, met en évidence le désancrage des microdomaines (réarrangement discontinu des domaines). Cette vision n'est pas compatible avec une réorientation de type "verre" qui a lieu de façon monotone et continue.

Les mouvements des parois de domaines

Le problème de la polarisation est traité ici en considérant des interfaces et plus spécifiquement la nucléation et la croissance de nouvelles phases au sein d'une phase "mère" [12]. Dans ce modèle, les parois de domaines rencontrent un champ résistant lors de leur déplacement.

Lorsqu'un champ fort est appliqué, les parois de domaines peuvent se déplacer sur une longue distance en franchissant les barrières locales d'énergie nécessaire pour le retournement de la polarisation. Celles-ci ont une taille de l'ordre de 1000 mailles élémentaires. Si un champ faible est appliqué, les parois de domaines sont fixées par les barrières et peuvent seulement osciller à l'intérieur de régions situées entre ces barrières.

Pour des températures faibles et des champs forts, les relaxeurs ont des barrières spatiales beaucoup plus petites que les ferroélectriques classiques. Ainsi en franchissant ces barrières, un déplacement des parois de domaines est possible sur une longue distance. Il permet d'expliquer l'évolution de la polarisation à basse température et basse fréquence. Le comportement diélectrique pour des fréquences élevées et des champs faibles est attribué aux oscillations des parois de domaines qui ne peuvent plus franchir les barrières. Pour des températures supérieures à la température de transition, les domaines se désagrègent et les oscillations ne contribuent plus à la réponse. Au-dessous de la température de transition, les domaines de polarisation deviennent très fins, ce qui défavorise de plus en plus leur oscillation : la température de gel est alors atteinte.

L'effet de l'amplitude du champ électrique appliqué à la permittivité diélectrique a été étudié par Glazounov *et al.* sur le composé PMN [13, 14]. Il a été montré que l'augmentation de l'amplitude du champ a le même effet que la diminution de la fréquence sur le maximum de la permittivité réelle (Figure 10). Les résultats obtenus ont été analysés selon deux modèles : le modèle superparaélectrique et le modèle des parois de domaines.

Le modèle superparaélectrique n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas du modèle des parois de domaines, l'augmentation de l'amplitude du champ réduit la hauteur des barrières. Pour des parois ayant un temps de réponse trop élevé (ne participant pas à la réponse diélectrique), l'augmentation de l'amplitude diminue ce temps de réponse, le nombre de parois de domaines contribuant à la réponse diélectrique augmente et la permittivité croît. Les résultats expérimentaux sont donc en accord avec le modèle des parois de domaines.

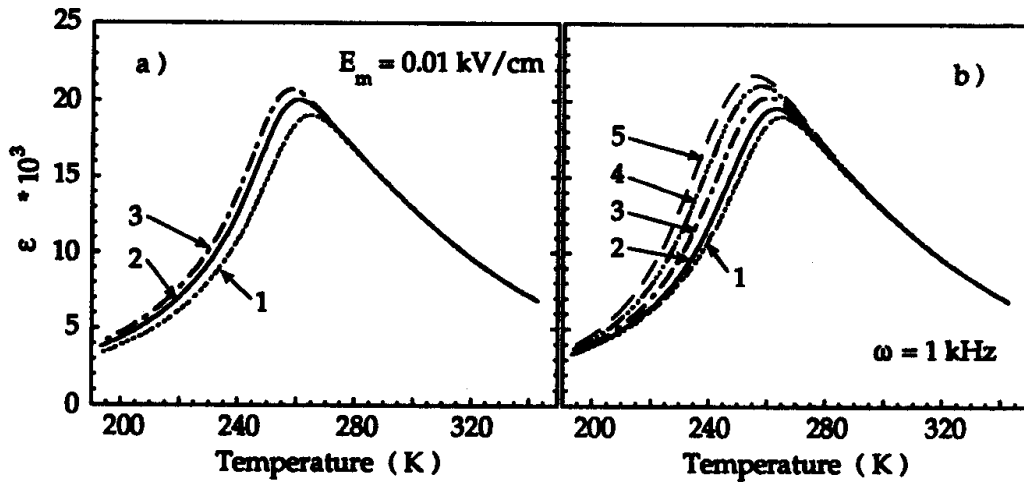


Figure 10 : Evolution thermique de ϵ' , en fonction de la fréquence (a) [1 à 1kHz, 2 à 100Hz, 3 à 20Hz] et de l'amplitude du champ (b) [1 à 0,01, 2 à 0,5, 3 à 1, 4 à 1,5, 5 à 2 kV/cm]

b- Les modèles structuraux

A l'échelle de la nanostructure: la longueur de cohérence de l'ordre à longue distance

Dans une structure cristalline, l'arrangement des cations et des défauts ponctuels dans un site cristallographique particulier dépend de la valeur relative de l'énergie d'interaction des diverses configurations possibles. Si cette interaction est suffisamment faible, il n'y a pas de corrélations possibles entre les sites voisins. Par contre s'il existe une réflexion distincte de surstructure, les cations différents occupant des sites voisins présentent un ordre à longue distance (OLD). Dans cette étude, l'échelle de l'OLD étant importante pour la compréhension des propriétés physiques, les auteurs définissent une longueur de cohérence basée sur la taille des domaines ordonnés observés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ^[15]. A titre d'exemple, une longueur de cohérence faible est associée à une taille de domaines ordonnés de l'ordre de 20 à 200Å, de même une longueur de cohérence élevée correspond à des domaines de taille supérieure à 1000 Å. De nombreux composés ferroélectriques à base de plomb et de structure perovskite ont ainsi été comparés afin de mieux comprendre les relations entre nanostructure et propriétés ferroélectriques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Analyse de l'OLD et des propriétés diélectriques correspondantes dans des systèmes $Pb(B'_xB''_{1-x})O_3$.^[15]

| Composés | Désordre ou longueur de cohérence relative de l'OLD du cation B | Propriété ferroélectrique |
|---------------------------------|---|---------------------------|
| $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) | Désordonné | Classique |
| $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PFT) | Désordonné | Classique |
| $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) | Court | Relaxeur |
| 0,9 PMN : 0,1 $PbTiO_3$ (PT) | Court | Relaxeur |
| 0,8 PMN : 0,2 PT | Court | Relaxeur |
| 0,7 PMN : 0,3 PT | Court | Relaxeur |
| 0,6 PMN : 0,4 PT | Désordonné | Classique |
| $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) | Court | Relaxeur |
| 0,915 PZN 0,085 PT | Court | Relaxeur |
| 0,9 PZN : 0,1 PT | Court | Relaxeur |
| 0,885 PZN : 0,115 PT | Désordonné | Classique |
| $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) | Court | Relaxeur |
| $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) | Court | Relaxeur |
| $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ | Long | Classique |
| $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PIN) | Court | Relaxeur |
| $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ | Long | Classique |
| $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ (PMW) | Long | Classique |
| $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ (PCW) | Long | Classique |
| $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PCN) | Court | Relaxeur |

Les composés de type perovskite à base de plomb peuvent être classés en 3 groupes selon l'ordre du cation en site B : (i) distribution aléatoire ou totalement désordonnée, (ii) distribution avec une faible longueur de cohérence de l'OLD et (iii) distribution avec une longueur de cohérence de l'OLD élevée. Cette approche permet de relier la nanostructure à l'effet relaxeur. Les auteurs considèrent les composés relaxeurs comme des nanocomposites soit en terme d'inhomogénéité chimique soit en terme de régions polaires ou non polaires. Une étroite connexion est supposée entre la distribution de l'ordre chimique et celle de l'ordre polaire. En effet, les domaines nanométriques ordonnés sont des "sites naturels" de clusters polaires superparaélectriques dans la matrice paraélectrique.

A l'échelle de la structure: la rotation aléatoire des octaèdres

Ce modèle est basé sur les résultats obtenus par diffraction des neutrons polarisés et par diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron) sur les compositions PMN, PZT (65/35) et PLZT (65/35) [16-18]. Ces différentes techniques ont permis de montrer des déviations locales significatives du réseau cristallin et un ordre chimique, lui aussi local dans les composés relaxeurs.

Dans le cas de la composition PZT (65/35), la rotation des octaèdres ZrO_6 provoque une diminution de symétrie du site occupé par le plomb. Les atomes de plomb s'écartent donc de leur position idéale afin de "s'accommoder" de leur doublet électronique non engagé. Ces déplacements n'ayant pas d'ordre à longue distance, ils permettent d'expliquer la différence structurale entre la périodicité du réseau cristallin à longue et à courte portée.

Le comportement relaxeur est par conséquent relié au caractère aléatoire de la distribution des cations en site octaédrique qui affecte aussi (de manière aléatoire) les positions des atomes de plomb. De plus, ce modèle réfute l'idée d'expliquer l'origine du comportement relaxeur par la seule présence de nanodomains qui ne sont pas toujours observés dans ces composés.

I-4 La relaxation hyperfréquence

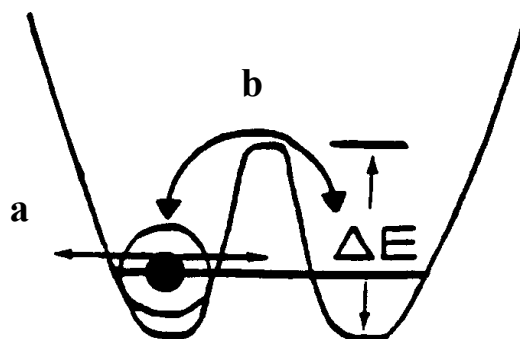
La relaxation hyperfréquence a été étudiée de façon prépondérante dans des composés de structure perovskite et son origine a été expliquée en utilisant un mécanisme à l'échelle microscopique. Il est basé sur le déplacement hors du centre de l'octaèdre du cation en site octaédrique.

I-4-1 Modèle du double puits de potentiel

Sous l'action d'un champ électrique alternatif extérieur, le cation en site octaédrique peut osciller dans un puits de potentiel (mécanisme a) ou se déplacer d'un puits de potentiel à l'autre (mécanisme b) (Figure 11). Les probabilités de ces deux mécanismes sont corrélées à la dynamique de réseau cristallin (vibrations du réseau cristallin, modes de phonon). La réponse dynamique associée présente donc au moins deux contributions: l'une à des fréquences très élevées ($f > 10^{11}$ Hz) correspondant à un processus de résonance appelé mode mou ferroélectrique et l'autre associé à des sauts de grande amplitude, on parle alors de mouvement de relaxation ^[19]. La relaxation provient de la probabilité d'occupation préférentielle de l'un des deux puits de potentiel par l'ion en site octaédrique, ceci donnant lieu à une dispersion diélectrique. Il est possible de calculer cette dispersion à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta\epsilon' = np^2 / 3\epsilon_0 kT$$

où n est le nombre de cations en site octaédrique par unité de volume et p le moment dipolaire de la maille ^[20].



*Figure 11 : Modèle du double puits de potentiel (a) mode mou ferroélectrique
(b) mouvement de relaxation*

I-4-2 Modèle des chaînes de corrélation

La probabilité de passage du cation en site octaédrique d'un puits de potentiel à l'autre ne permet pas d'expliquer totalement la dispersion diélectrique observée expérimentalement. En effet, il est nécessaire de considérer les sauts coopératifs des cations en site octaédrique, ce mouvement est cohérent sur une longueur L_c d'une chaîne de corrélation (Figure 12). Ces chaînes de corrélation ont été mises en évidence par Comès *et al.* [21]. La longueur des chaînes de corrélation est comprise entre 50 et 100 Å pour les composés tels que BaTiO₃ et KNbO₃.

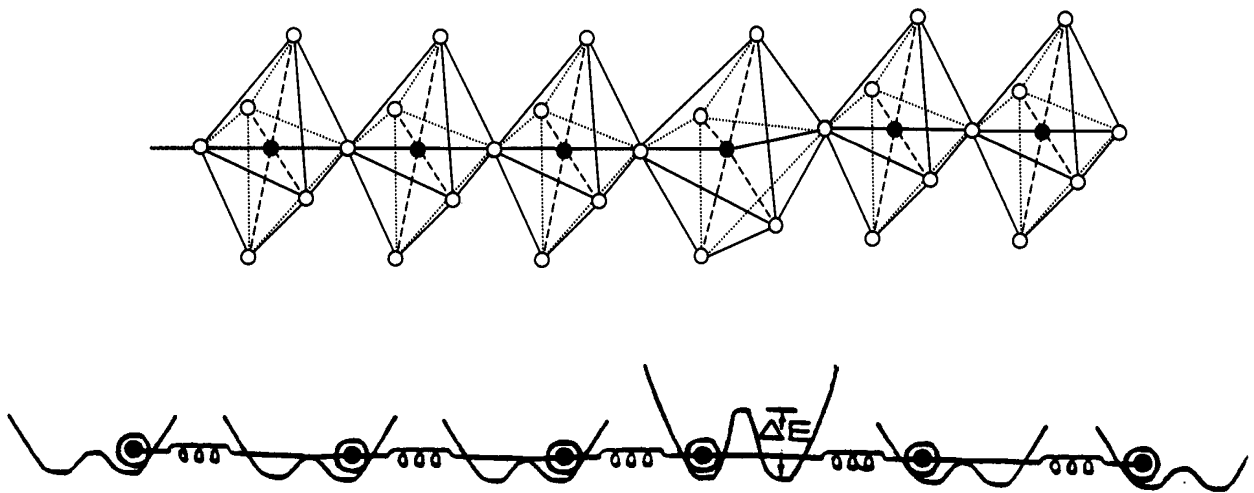


Figure 12 : Représentation schématique des chaînes de corrélation

En considérant le nombre (N) de cations en site octaédrique qui participent à ces chaînes, la dispersion diélectrique peut alors être calculée en utilisant la formule suivante:

$$\Delta\epsilon' = Nnp^2 / 3\epsilon_0 kT$$

I-4-3 Corrélation entre température de Curie, fréquence de relaxation et liaison chimique

La relaxation hyperfréquence existe tant dans la phase paraélectrique que dans la phase ferroélectrique. De plus, un minimum de la fréquence de relaxation au voisinage de T_C a été mis évidence dans des céramiques de structure perovskite. Celui-ci a été expliqué en considérant un nombre croissant d'ions qui contribuent au mouvement coopératif le long des chaînes de corrélation lorsque la température approche T_C . Ainsi, l'inertie de la chaîne augmente (L_c augmente) et la fréquence de relaxation diminue jusqu'à une valeur limite à la transition paraélectrique-ferroélectrique. De la même manière, comme le nombre de cations participant aux chaînes de corrélation est maximal à T_C , la variation de la dispersion diélectrique ($\Delta\epsilon'$) présente un maximum à cette température.

L'évolution de la fréquence de relaxation en fonction de la substitution cationique dans des céramiques de structure perovskite a été étudiée en s'appuyant sur des considérations de liaison chimique. En effet, lors de récents travaux, Elissalde *et al.* ont montré une corrélation entre la relaxation diélectrique haute fréquence et la liaison chimique en étudiant notamment deux composés $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (PSN) et $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ (PST) [22]. Ces deux composés présentent des valeurs des fréquences de relaxation très différentes (Figure 13) associée à des sauts coopératifs d'ions Nb^{5+} et Ta^{5+} le long de chaînes de corrélation de longueur a priori peu différentes. Afin de comprendre ce résultat, des calculs de structures de bande et de population de recouvrement (COOP) des liaisons Ta-O et Nb-O ont été entrepris en utilisant la méthode de Hückel Etendue.

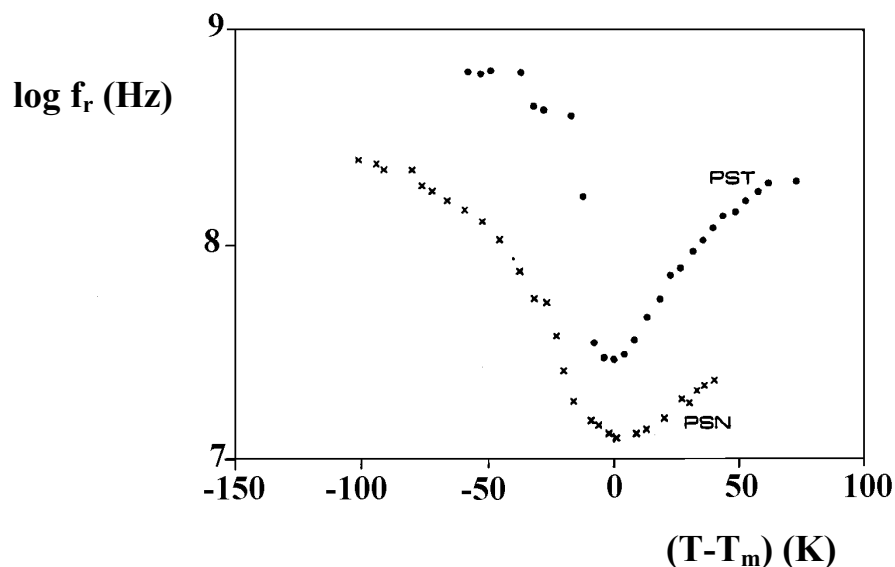


Figure 13 : Evolution de la fréquence de relaxation avec la température dans les composés PSN et PST

Les structures de bandes ainsi que les courbes de population de recouvrement pour les liaisons Nb-O et Ta-O sont très similaires. Ceci est notamment dû au fait que les orbitales atomiques des cations Nb^{5+} et Ta^{5+} sont très semblables, permettant de rendre compte de longueurs de chaînes de corrélation elles aussi très semblables pour les deux composés. Mais, ceci n'explique pas la forte différence entre les valeurs des fréquences de relaxation observée pour ces deux composés.

L'augmentation du caractère covalent de la liaison métal-oxygène de PSN à PST a été révélée en analysant les courbes de densité d'états et de population de recouvrement pour ces deux composés. Cet aspect de la covalence a été introduit dans le modèle des chaînes de corrélation en considérant un paramètre intrinsèque de cette chaîne, sa rigidité, qui s'ajoute au paramètre longueur L_c . Une augmentation de la covalence correspond à des liaisons plus fortes et donc à un déplacement plus limité le long de la chaîne. Par conséquent, la rigidité de la chaîne augmente ainsi que la fréquence de relaxation.

Au vu de ces premiers résultats, une autre étude a été entreprise concernant le système $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ [23]. Cette solution solide est très intéressante puisqu'elle permet d'une part d'étudier de façon plus approfondie l'influence de la covalence des liaisons Ta-O et Nb-O sur l'évolution de la fréquence de relaxation, d'autre part d'éliminer les problèmes liés à la présence de plomb. En effet, celle-ci semble jouer un rôle prépondérant sur les propriétés diélectriques et l'influence du plomb est aujourd'hui encore très mal définie et comprise.

Dans cette solution solide, où les ions ferroélectriquement actifs sont Ta^{5+} et Nb^{5+} , il a été mis en évidence un minimum de f_r à T_C ainsi qu'une forte dépendance de la fréquence de relaxation avec la composition. Une étude de la liaison chimique a été entreprise, elle a montré que lorsque le taux de niobium décroît de KNbO_3 à KTaO_3 , la covalence moyenne des liaisons métal-oxygène augmente, ce qui rigidifie le réseau cristallin et les chaînes de corrélation conduisant à une augmentation de f_r [24]. Cependant, deux régimes ont pu être observés. Dans le premier domaine (pour $x < 0,5$), la covalence semble influencer très fortement les valeurs de f_r ; dans le second ($x > 0,5$) les valeurs de f_r semblent faiblement influencées (Figure 14). Dans le premier domaine, le comportement est en accord avec un puits de potentiel harmonique (KTaO_3). Le second comportement est associé à un puits de potentiel anharmonique caractérisé par des minima bien définis. Le changement progressif observé résulte de la suppression des barrières entre les puits de potentiel due à l'augmentation de la covalence des liaisons métal-oxygène de KNbO_3 à KTaO_3 (stabilisation de la phase paraélectrique).

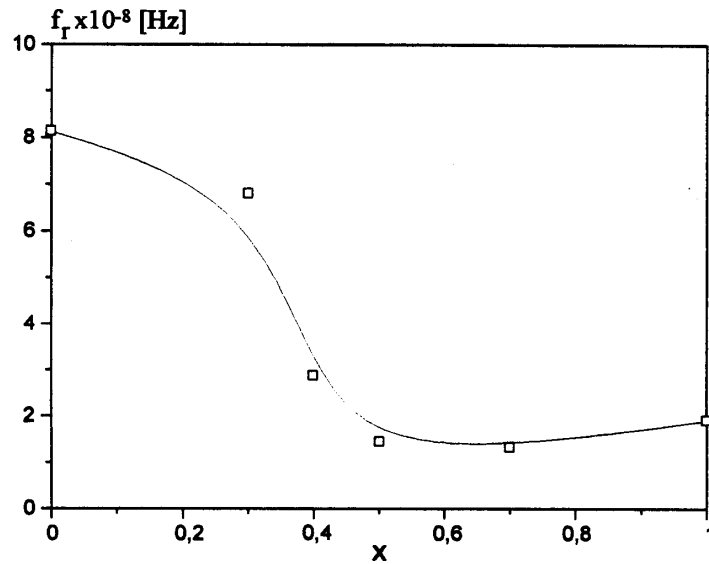


Figure 14 : Variation de la fréquence de relaxation (f_r) à T_C en fonction de la composition (x) dans $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$

Récemment, les énergies d'activation relatives aux fréquences de relaxation ont pu être calculées en utilisant la loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$. Une diminution de E_a de $x=1$ à $x=0$ a ainsi été mise en évidence (Figure 15) et il a été montré que dans le domaine $x > 0,5$ l'énergie d'activation est suffisamment élevée pour ne plus influencer de manière significative la valeur de f_r [25].

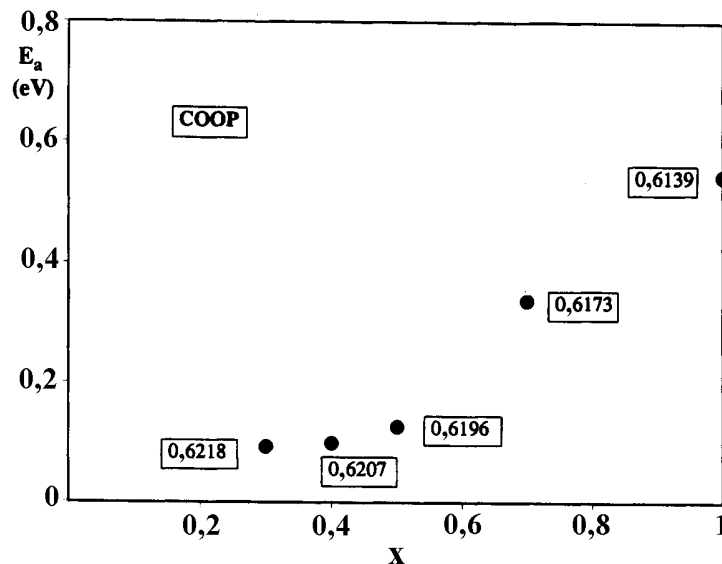


Figure 15 : Evolution de l'énergie d'activation (E_a) avec la composition (x) dans $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$

I-5 La structure de type bronze quadratique de tungstène

La structure de type bronze quadratique de tungstène est constituée d'octaèdres liés entre eux par les sommets suivant l'axe cristallographique c . Une projection de la maille selon cet axe est représentée ci-dessous :

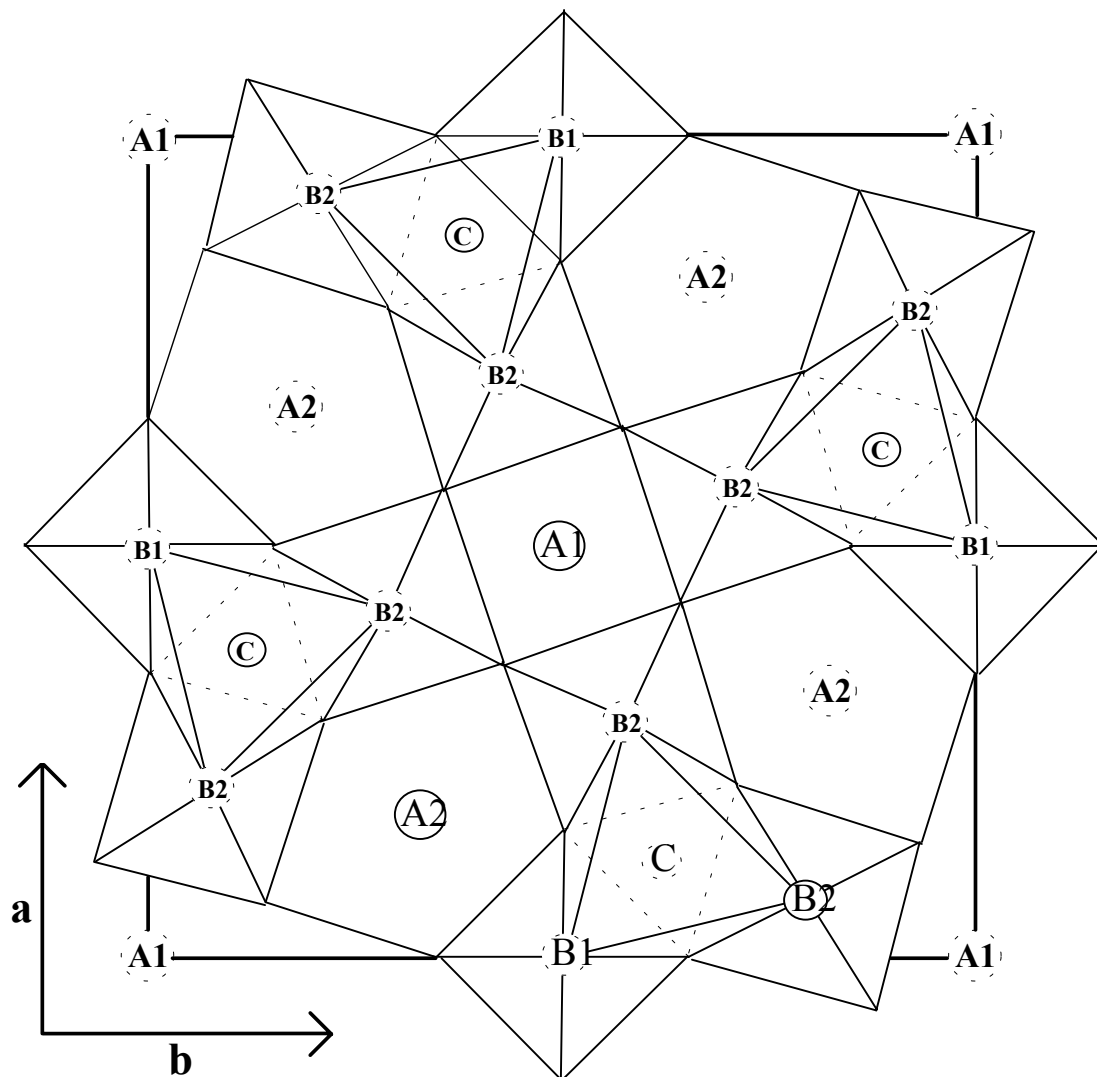


Figure 16 : Projection de la maille selon l'axe c

La maille comprend un motif structural $A_1A_2C_4(B_1B_2)_8O_{30}$. Les deux sites octaédriques, B1 suivant l'axe binaire et B2 en position générale, sont généralement occupés par des cations fortement chargés tels que Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} etc...

L'arrangement des octaèdres laisse apparaître plusieurs types de sites: A1, A2 et C de coordinence respectives 12, 15 et 9. L'agencement de ces sites suivant l'axe cristallographique c forme des tunnels où viennent s'insérer les cations. Les sites A1 et A2 sont occupés par des

cations de taille moyenne à grande (Pb^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} etc...), les sites C sont occupés par des cations de petite taille tel que Li^+ .

L'environnement oxygéné des sites A1, A2 et C est présenté ci-dessous:

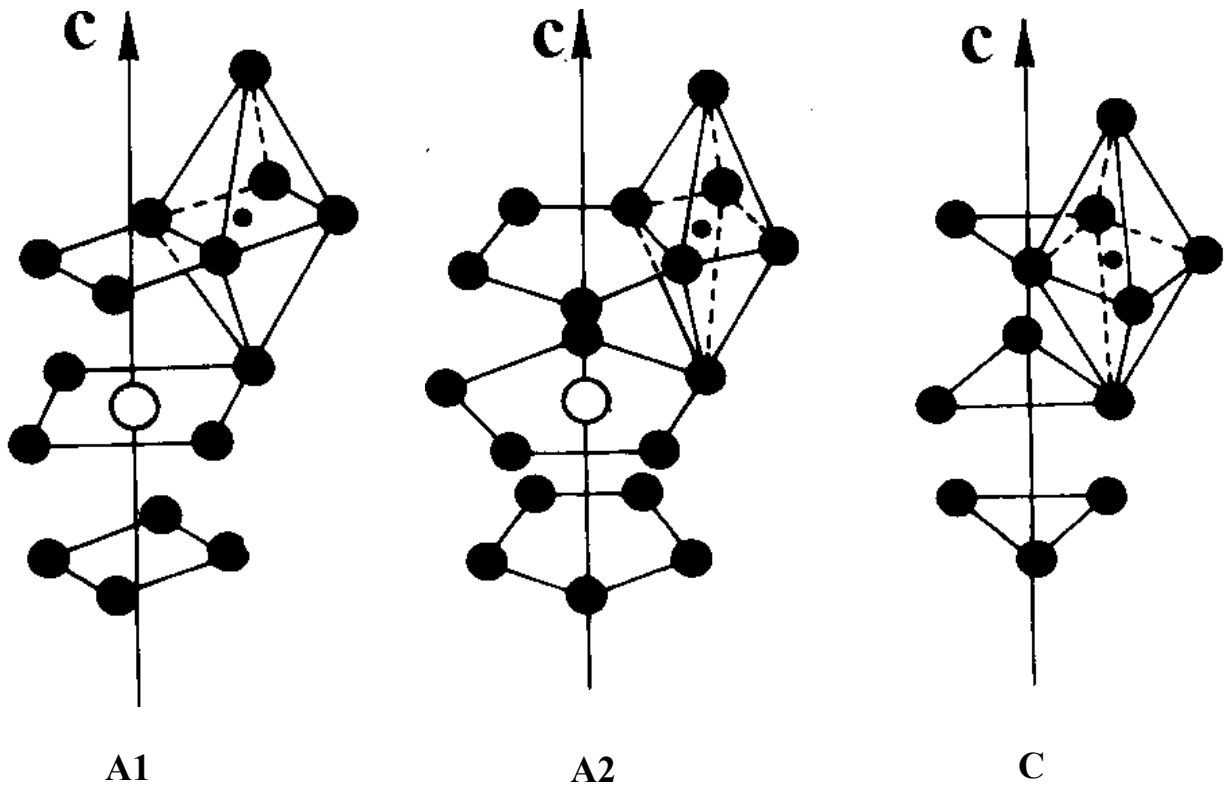


Figure 17 : Environnement oxygéné des cations occupant les sites A1, A2 et C

I-6. Conductivité ionique

I-6-1 Généralités

Dans la plupart des solides ioniques, les ions sont bloqués dans leurs sites cristallographiques et, même s'ils vibrent de façon continue, ils ont rarement suffisamment d'énergie thermique pour en sortir. S'il leur est possible de se déplacer vers des sites cristallographiques adjacents, différents phénomènes sont alors envisageables tels que la conductivité ionique par migration, par sauts ou par diffusion.

La conductivité ionique est favorisée par la présence au sein du matériau de défauts. En effet, le matériau doit nécessairement posséder des sites vacants (les ions adjacents peuvent alors occuper ces lacunes, laissant leur propre site vide) ou des ions en sites interstitiels (se déplaçant vers d'autres sites interstitiels).

La conductivité est aussi favorisée par une température élevée ; les ions possèdent une énergie thermique plus importante et suffisante pour se déplacer, de plus la concentration en défauts augmente. A titre d'exemple, la conductivité de NaCl à 800°C est environ égale à $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors qu'à température ambiante elle est inférieure à $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les matériaux possédant une structure à tunnels ou à couches au sein de laquelle les ions peuvent se déplacer facilement présentent généralement une forte conductivité ionique. C'est le cas notamment de l'alumine β où le déplacement des ions Na^+ donne lieu à une conductivité ionique égale à $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante.

Nous allons nous intéresser aux deux mécanismes principaux de la conductivité ionique : le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel, en les illustrant chacun par un exemple ^[26].

I-6-2 Les deux principaux mécanismes de la conductivité ionique

a- Le mécanisme lacunaire

Le déplacement des ions Na^+ au sein de la structure NaCl constitue un excellent exemple de ce mécanisme.

Un ion Na^+ se déplace vers un site cationique vacant laissant son propre site vide. Cet ion ne peut continuer son déplacement car il n'y a pas d'autre site vacant proche et le déplacement via un site interstitiel est impossible. Par contre, la lacune cationique peut se déplacer puisqu'elle est entourée de douze ions Na^+ qui peuvent l'occuper. Il est dès lors plus approprié de considérer les lacunes cationiques comme étant les principaux porteurs de charge. Des lacunes anioniques sont également présentes dans le matériau mais sont beaucoup moins mobiles que les lacunes cationiques.

La conductivité ionique dans NaCl est ici reliée à la présence de lacunes cationiques, elles-mêmes dépendant de l'histoire thermique et de la pureté du matériau. Ces lacunes peuvent être créées de deux façons distinctes. La première correspond à la chauffe du matériau augmentant ainsi de façon exponentielle le nombre de lacunes avec la température, ces dernières sont alors intrinsèques au matériau. La deuxième méthode correspond à l'ajout de dopants qui par compensation des charges génère des lacunes dites extrinsèques au matériau puisqu'elles n'existent pas dans le composé NaCl pur.

La dépendance en température de la conductivité ionique est généralement donnée par la loi d'Arrhénius:

$$\sigma = A \exp(-E/kT)$$

où A représente le terme préexponentiel contenant différentes constantes qui seront développées dans le chapitre V et E représente l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation pour le saut d'un ion est très fortement reliée à la géométrie du site occupé par ce même ion. Par exemple dans NaCl, il est très difficile pour les ions Na^+ de sauter vers une lacune comme le montre la figure 18. L'ion Na^+ doit d'une part franchir le goulot d'étranglement formé par les trois anions Cl^- ($r' = 0,45 \text{ \AA}$), puis séjourner pour un temps très court dans le petit site interstitiel tétraédrique au centre du cube ($r'' = 0,59 \text{ \AA}$) puis franchir à nouveau un autre goulot d'étranglement formés par trois autres ions Cl^- . Ceci montre de façon très claire que la migration des ions Na^+ au sein de la structure NaCl n'est pas aisée et qu'une importante énergie thermique est requise pour franchir cette barrière d'énergie.

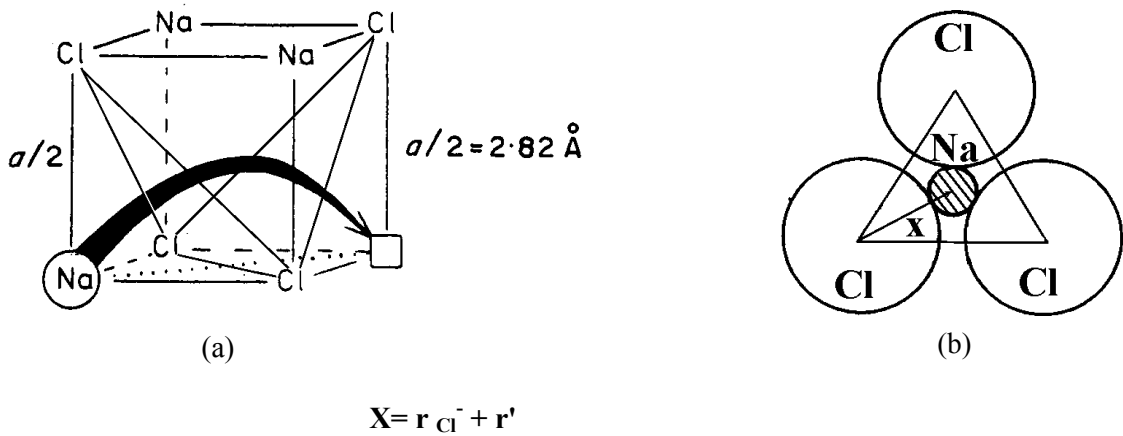


Figure 18 : Représentations schématiques du déplacement effectué par un ion Na^+ (a) et du goulot d'étranglement (b)

b- Le mécanisme interstitiel

Pour illustrer celui-ci, nous allons développer l'exemple du composé $AgCl$. Les défauts prédominants de ce composé sont de type Frenkel relatifs aux ions Ag^+ interstitiels associés aux lacunes de Ag^+ , moins mobiles par ailleurs. Deux mécanismes sont possibles pour expliquer le déplacement des ions Ag^+ interstitiels. Le mécanisme direct correspond au déplacement d'un ion interstitiel Ag^+ vers un autre site interstitiel vide. Dans le mécanisme indirect, un ion interstitiel Ag^+ force un autre ion à se déplacer de son propre site vers un autre site interstitiel afin de pouvoir occuper le site laissé vacant par ce dernier. Ces deux mécanismes sont illustrés par la figure 19.



Figure 19 : Représentation schématique du déplacement des ions Ag^+ via un mécanisme interstitiel direct (1) ou indirect (2)

Il est possible de distinguer, par des mesures précises de diffusion et de conductivité, ces deux mécanismes notamment en déterminant le rapport de Haven, f , issu du coefficient d'auto-diffusion D de l'équation de Nernst -Einstein.

I-6-3 La spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe, surtout utilisée en électrochimie des liquides, a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années soixante par J. Bauerle [27]. Cette méthode est particulièrement adaptée pour séparer et identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte étudié et aux électrodes [28].

a- Principe de la mesure

L'impédance électrique d'un élément de circuit (dans notre cas l'échantillon étudié entre les deux électrodes) est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée ($U=U_0 \exp(i\omega t)$) et du courant résultant ($I=I_0 \exp(i(\omega t+\phi))$).

L'impédance électrique $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase ϕ , soit en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') avec:

$$Z(\omega) = Z' + iZ''$$

où $Z' = |Z| \cos \phi$ et $Z'' = |Z| \sin \phi$ (Figure 20).

Si la fréquence (ω) varie, l'extrémité N du vecteur impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

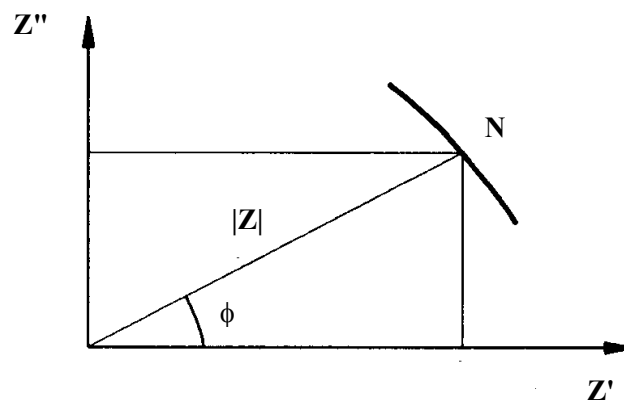


Figure 20 : Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance

L'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif. D'autres grandeurs dérivées peuvent être utilisées comme:

- *L'admittance*, $Y(\omega)$:

$$Y(\omega) = 1 / Z(\omega)$$

- *La permittivité*, $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = Y(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z(\omega)$$

où C_0 est la capacité de la cellule vide

- *Le module*, $M(\omega)$:

$$M(\omega) = i\omega C_0 Z(\omega) = i\omega C_0 / Y(\omega)$$

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complexe peuvent être représentés de différentes façons : diagramme d'Argand ($Z''=f(Z')$), Z'' et Z' en fonction de la fréquence.

b- Interprétation des diagrammes d'Argand

Les différentes régions d'un système électrode-matériau sont généralement associées à une résistance et un condensateur placés en parallèle. Le temps de relaxation τ de chaque élément RC est donné par le produit $\tau=RC$. En utilisant le diagramme d'Argand, chaque élément RC peut être théoriquement séparé grâce à la relation $\omega_{\max} \cdot RC=1$ (Figure 21).

A partir du diagramme d'impédance, il est aussi possible d'identifier chaque élément RC et de l'attribuer à une région spécifique de l'échantillon étudié. Les valeurs des résistance et capacitance sont alors accessibles ^[29].

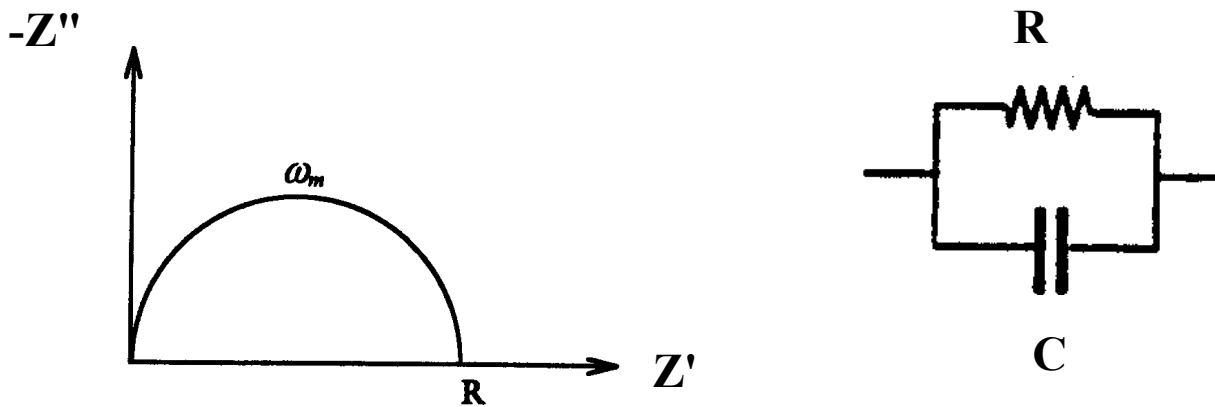


Figure 21 : Diagramme d'Argand pour un circuit parallèle RC

Selon le modèle de Maxwell du diélectrique à couches, où la permittivité de chaque région (double couche électrique, joints de grains ou grains) est la même, les différences de capacitance sont directement reliées à l'épaisseur relative de chaque région (Figure 22).

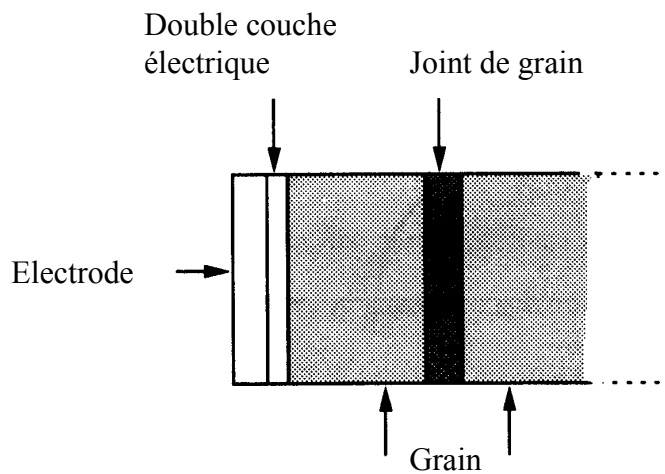


Figure 22 : Représentation schématique du système (électrode-matériau) selon le modèle de Maxwell

Le tableau 3 regroupe les différentes valeurs des capacitances et leur interprétation possible. Le problème central lié à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe réside dans l'interprétation des données collectées. En effet, la réponse AC (Alternative Current) d'un système définit seulement les relations entre la tension appliquée et le courant en fonction de la fréquence. La nature physique du système étudié (monocristal, échantillon polycristallin, électrodes bloquantes, semi-bloquantes ou non-bloquantes) et ses propriétés

physiques (i.e. conducteur ionique ou mixte, composé ferroélectrique) sont à prendre en compte pour analyser les mesures. Plusieurs circuits équivalents peuvent représenter ses diverses propriétés.

Tableau 3 : Valeurs des capacitances et leur interprétation

| Capacitance (F.cm ⁻¹)* | Phénomène responsable |
|-------------------------------------|--|
| 10 ⁻¹² | Grain |
| 10 ⁻¹¹ | Seconde phase minoritaire |
| 10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁸ | Joint de grain |
| 10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹ | Grain ferroélectrique près de T _C |
| 10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷ | Couche de surface |
| 10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵ | Interface électrode-échantillon |
| 10 ⁻⁴ | Réactions électrochimiques |

* L'introduction de l'unité de capacitance (F.cm⁻¹) permet de s'affranchir du facteur géométrique

- *Cas du monocristal:*

Le circuit équivalent associé est un circuit parallèle RC.

- *Cas d'un échantillon polycristallin:*

Les échantillons polycristallins ne peuvent généralement pas être associés à un circuit équivalent simple. En effet, la présence au sein du matériau de grains et de joints de grains ayant des valeurs de R et/ou C différentes engendre un circuit équivalent constitué d'éléments parallèles RC montés en série. La figure 23 représente un circuit équivalent typique et le diagramme d'Argand correspondant. La présence de joints de grains dans le matériau conduit généralement à l'observation d'un second arc de cercle dans le diagramme d'Argand.

Toutefois, il est possible dans le cas d'une céramique de ne pas observer de façon distincte ce second arc, il peut soit être masqué par un premier arc de cercle déformé, soit être complètement absent du diagramme ^[30]. C'est le cas notamment des composés ZrO₂: (Y₂O₃+MgO) et Bi₂O₃ : Er₂O₃ .

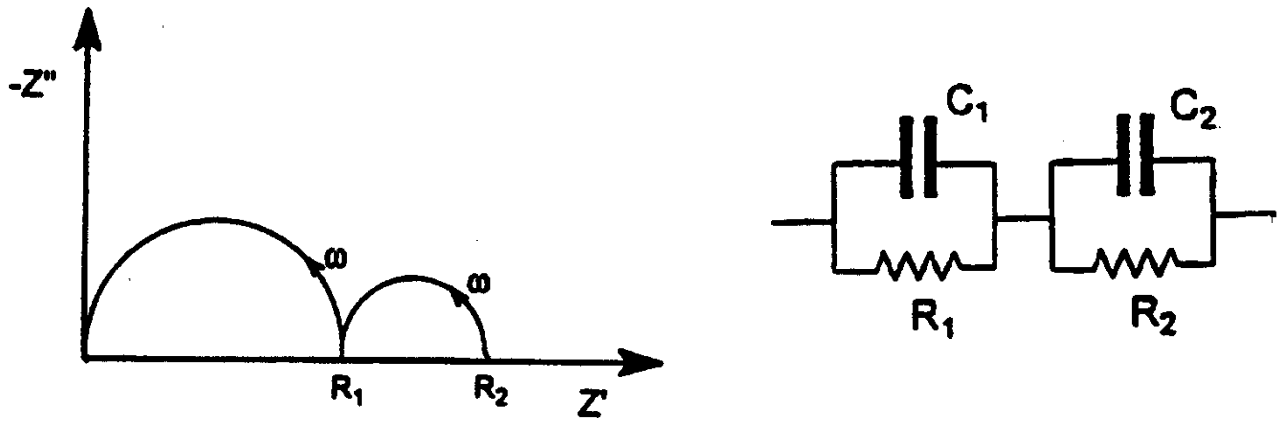


Figure 23 : Diagramme d'Argand correspondant à un échantillon polycristallin et circuit équivalent correspondant

En général des électrodes de métal sont utilisées pour les conducteurs ioniques ou électroniques.

- Cas d'électrodes bloquantes:

Le diagramme d'Argand est un arc de cercle classique associé aux basses fréquences par un trait vertical qui représente la nature bloquante des électrodes. Les données peuvent être modélisées en considérant un circuit équivalent comprenant un élément parallèle RC connecté en série à un autre condensateur (Figure 24).

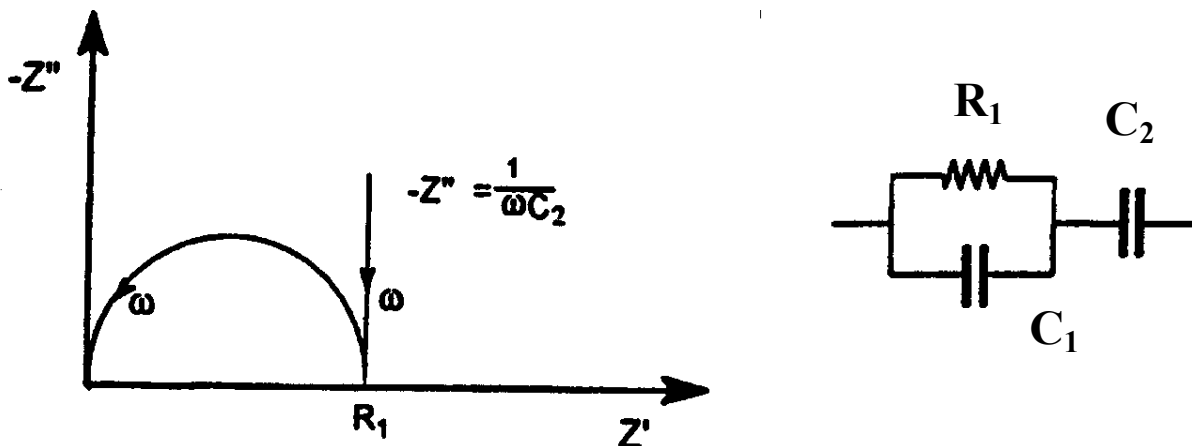


Figure 24 : Diagramme d'Argand associé à un système matériau idéal-électrodes bloquantes et le circuit équivalent correspondant

- *Cas d'électrodes semi-bloquantes:*

Lorsque des électrodes sont semi-bloquantes, une diffusion finie ou infinie des porteurs de charge mobiles a lieu au niveau de l'électrode. Ceci engendre une droite inclinée dans le domaine des basses fréquences faisant avec l'axe des abscisses un angle compris entre $\pi/2$ et $\pi/6$. Une droite inclinée d'un angle $\pi/4$ correspond à une diffusion infinie des espèces mobiles. Ce type de réponse est généralement attribué à un comportement de type Warburg, il est noté W dans le schéma du circuit équivalent (Figure 25).

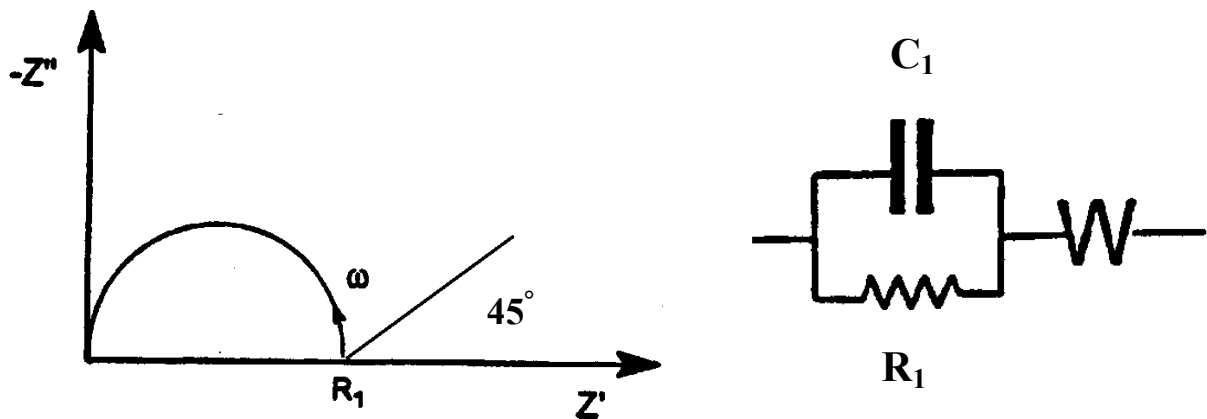


Figure 25 : Diagramme d'Argand associé à un système matériau idéal- électrodes semi-bloquantes de type Warburg et le circuit équivalent correspondant

Comme nous venons de le voir, l'analyse d'un diagramme d'Argand issu des mesures d'impédance complexe donne de nombreux renseignements sur le système (échantillon+ électrodes) étudié. L'analyse du mode de conduction se fait en comparant les résultats obtenus dans le formalisme d'impédance et dans le formalisme du module. Cette partie sera développée dans le chapitre II.

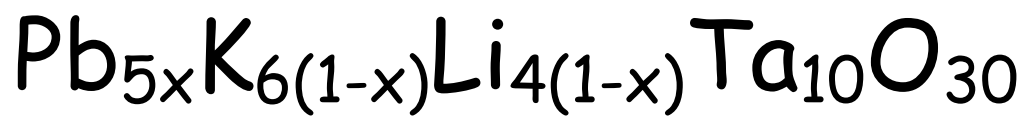
Références bibliographiques du chapitre I

- [1] P. W. Anderson, Physics of Dielectrics, ed. by G. I. Skanavi, K. V. Filipova, Proc. 2nd All. Union Conf. Phys. Dielectrics, Novembre 1958 (Acad. Sc. URSS, Moscou 1960), p 290.
- [2] W. Cochran, Phys. Rev. Lett., **3**, 412 (1959).
- [3] P. Papon et J. Leblond, "Thermodynamique des états de la matière ", Hermann (1990).
- [4] J. M. Perez-Mato, I. Exteberria, S. Radescu and S. Ivantchev, Eur. Phys. J. B., **12**, 331 (1999).
- [5] K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- [6] D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys., **19**, 1484 (1951).
- [7] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, Soviet Phys.- Solid state, **2**, 2584 (1961).
- [8] L. E. Cross, Ferroelectrics, **76**, 241 (1987).
- [9] J. Toulouse and R. Pattnaik, Ferroelectrics, **199**, 287 (1997).
- [10] D. Viehland, M. Wuttig and L. E. Cross, Ferroelectrics, **120**, 71 (1991).
- [11] V. Westphal, W. Kleemann and M. D. Glinchuk, Phys. Rev. Lett., **68**, 847 (1992).
- [12] I. W. Chen and Y. Wang, Ferroelectrics, **206**, 245 (1998).
- [13] A. E. Glazounov, A. K. Taganstev and A. J. Bell, Ferroelectrics, **184**, 217 (1996).
- [14] A. K. Taganstev and A. E. Glazounov, Phase Transitions, **65**, 117 (1998).
- [15] C. A. Randall and A. S. Bhalla, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 327 (1990).
- [16] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland and S. Vakhrushev, Ferroelectrics, **199**, 103 (1997).
- [17] T. Egami, W. Dmowski, S. Teslic, P. K. Davies, I. W. Chen and H. Chen, Ferroelectrics, **206**, 231 (1998).
- [18] T. Egami, Ferroelectrics, **222**, 163 (1999).
- [19] P. Brüesch, "Phonons : Theory and Experiments III", Sol. State. Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 83 (1987).
- [20] M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl and U. T. Höchli, Phys. Rev. B, **40**, 11441 (1989).
- [21] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, Solid State Commun., **6**, 715, (1968).
- [22] C. Elissalde, A. Villesuzanne, M. Pouchard and J. Ravez, Ferroelectrics, **199**, 131 (1997).
- [23] P. Dubernet, J. Ravez and A. Pigram, Phys. Stat. Sol. (a), **152**, 555 (1995).

- [24] A. Villesuzanne, C. Elissalde, M. Pouchard and J. Ravez, *Eur. Phys. J. B*, **6**, 307 (1998).
- [25] C. Elissalde, A. Villesuzanne, V. Hornebecq and J. Ravez, *Ferroelectrics*, **229**, 1 (1999).
- [26] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", Wiley, Second Edition (1999).
- [27] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).
- [28] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J. L. Souquet, "Electrochimie des solides", Collection Grenoble Sciences (1994).
- [29] D. C. Sinclair, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **34**, 55 (1995).
- [30] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasing solid materials and systems", John Wiley and sons (1987).

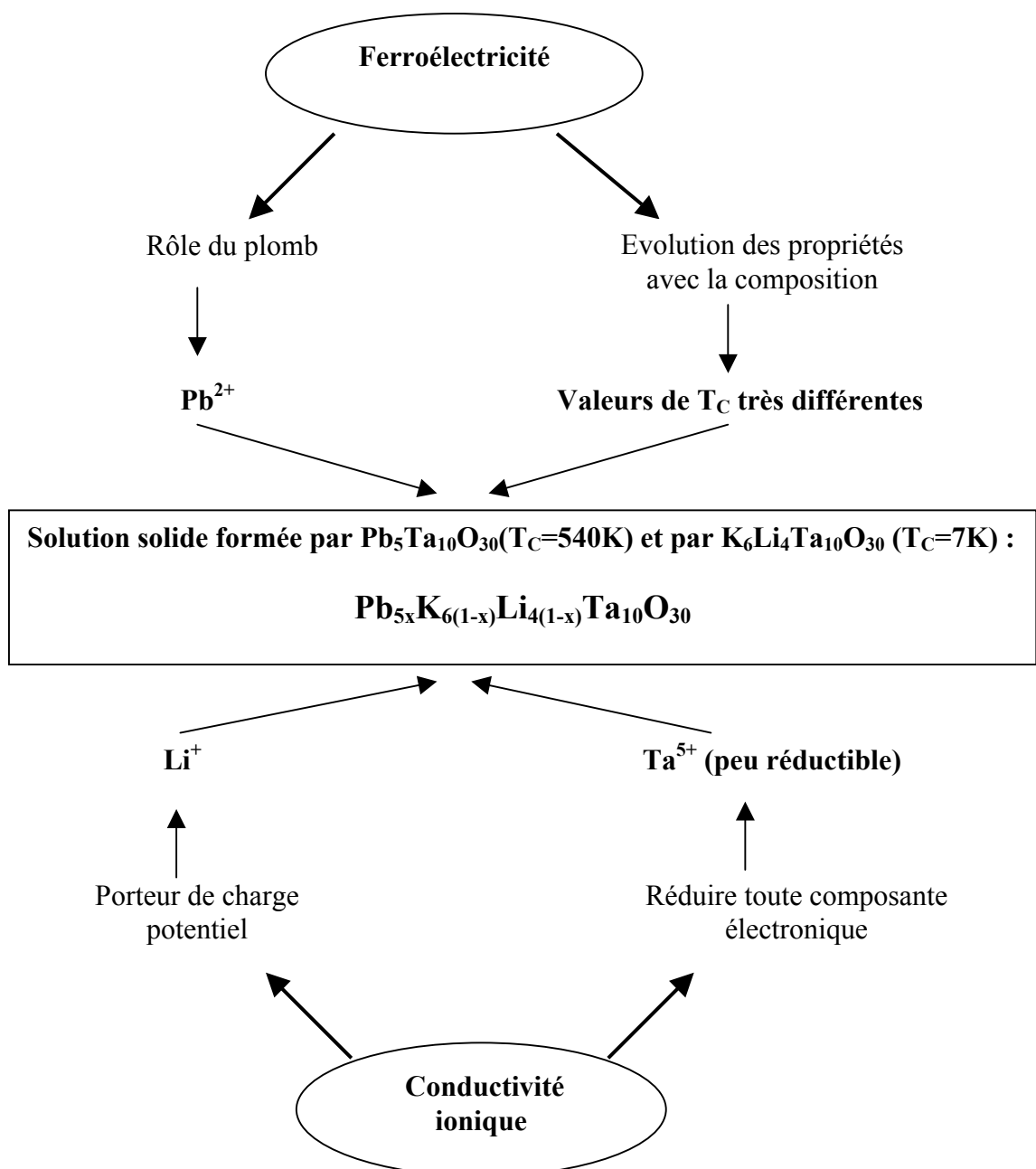
Chapitre II

Etude de la solution solide



Comme l'a montré le chapitre I, la plupart des études diélectriques récentes ont été réalisées sur des compositions cristallisant dans la structure perovskite ; peu de recherches fondamentales ont été menées sur des composés de structure bronze quadratique de tungstène (TTB) malgré un essor dans les années soixante-dix. Nous avons donc entrepris la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés de structure TTB appartenant à une même solution solide.

Le choix des deux compositions de départ formant les compositions limites de la solution solide s'est fait en étudiant les données bibliographiques et en considérant l'un des objectifs de cette thèse : l'étude de matériaux bifonctionnels présentant à la fois des propriétés ferroélectriques et de conductivité ionique.



II-1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X des céramiques

II-1-1 Méthode de synthèse utilisée

Les céramiques ont été élaborées suivant la voie classique de chimie du solide : une calcination suivie d'un frittage.

a - Calcination

La calcination correspond à la chauffe du matériau. Tout d'abord, il s'agit de décomposer tous les composants volatils (hydroxydes, carbonates, etc...). Sans cette calcination, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient influencer de manière défavorable la microstructure de la céramique. Par ailleurs, la réaction entre les différents constituants se produit partiellement ou totalement pendant la calcination; des agrégats de petites cristallites sont alors formés, ce qui est très favorable pour la seconde étape de la synthèse.

b - Frittage en phase solide

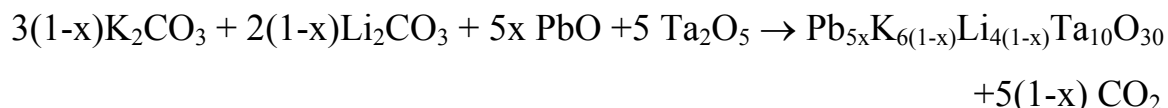
Le frittage est un processus céramique relativement complexe. Il s'agit d'une transformation qui conduit à la diminution de la surface spécifique donc de l'énergie de surface par formation et évolution de joints de grains au cours du traitement thermique effectué à une température inférieure à la température de fusion. Ainsi l'interface solide-gaz autour des grains est remplacé partiellement par une interface solide-solide. Le frittage correspond donc à un transfert de matière qui se fait via une diffusion des atomes à l'état solide ; il a trois effets :

- la consolidation du matériau
- la densification par diminution de la porosité
- la croissance des grains

II-1-2 Elaboration

a - Calcination

La calcination nécessite l'utilisation d'un mélange homogène de poudres pures et de faible granulométrie. Les compositions étudiées sont préparées selon la réaction suivante:



Les quantités appropriées de K_2CO_3 (Merck , 99,5%), Li_2CO_3 (merck, 99,5%), PbO (Merck, 99,5%) et de Ta_2O_5 (Cérac, 99,95%) sont broyées et mélangées dans un mortier en agate pendant 45 mn dans une boîte à gants sèche en raison de l'hygroscopicité des carbonates. La poudre ainsi obtenue est mise sous forme d'une pastille de diamètre 13 mm et de 2 mm d'épaisseur environ. Cette pastille est alors déposée sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et introduite à température ambiante dans un four. La vitesse de chauffe est de $300^\circ C.h^{-1}$. Le tableau 1 regroupe les températures optimisées pour une calcination de 12h. La température optimisée est celle qui permet le départ de CO_2 et la réaction chimique, tout en étant suffisamment basse pour éviter les départ des matériaux volatils. Les céramiques étudiées correspondent aux compositions suivantes appartenant à la solution solide $Pb_{5x}K_{6(1-x)}Li_{4(1-x)}Ta_{10}O_{30}$ (PKLT), $x = 0,25; 0,50; 0,75; 0,80$ et 1.

Tableau 1 : Températures de calcination optimisées pour les compositions PKLT

| Composition (x) | Température de calcination (°C) |
|-----------------|---------------------------------|
| 0,25 | 900 |
| 0,50 | 900 |
| 0,75 | 900 |
| 0,80 | 875 |
| 1 | 850 |

Les pertes de masse relatives $\Delta m/m$ (%) après calcination correspondent au départ de CO_2 . De plus, une analyse radiocristallographique à température ambiante permet de s'assurer de l'état monphasé des échantillons de structure TTB.

Sachant que la vitesse de densification augmente avec la taille des cristallites, un broyage efficace de la poudre est nécessaire entre la calcination et le frittage. Nous avons donc étudié l'influence de ce broyage sur la qualité des céramiques obtenues afin d'optimiser les conditions du frittage.

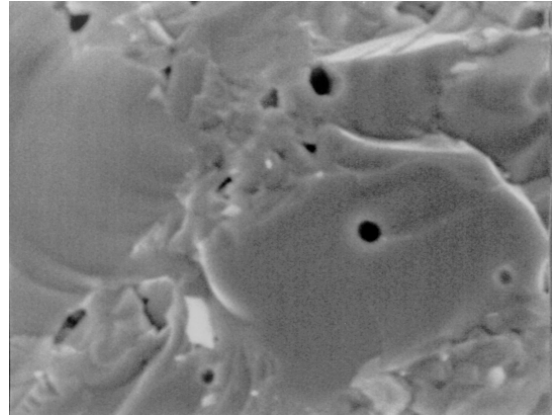
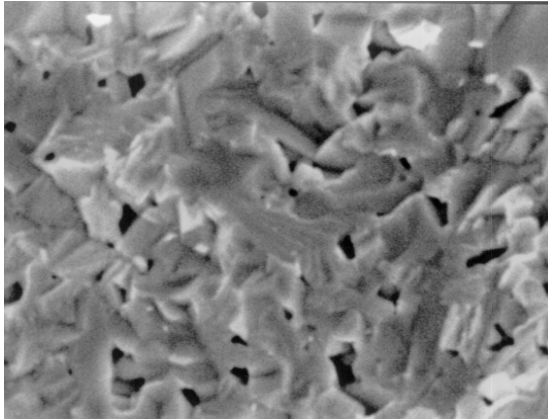
b - Influence du broyage

Cette étude a été réalisée sur l'échantillon PKLT de composition $x=0,75$. Notre échantillon de référence a été broyé de façon manuelle pendant 45 mn. Une étude dilatométrique a permis d'optimiser le temps et la température de frittage. Celui-ci débute à $1150^{\circ}C$ et est optimal à $T=1400^{\circ}C$ ($T_{fritt}=1400^{\circ}C$) avec un temps de frittage de 5 heures et une vitesse de rampe égale à $300^{\circ}C.h^{-1}$. Par ailleurs, plusieurs broyages mécaniques de durées différentes ont été réalisés à l'aide d'un broyeur planétaire en présence d'une petite quantité d'éthanol. La poudre ainsi obtenue est séchée dans une étuve à $125^{\circ}C$ pendant plusieurs heures. Après le frittage, la compacité et le retrait (sur le diamètre) des différentes céramiques ont été déterminées (Tableau 2).

Tableau 2 : Influence du broyage sur une céramique de composition $x=0,75$

| Type de broyage | Retrait ($\Delta\phi/\phi$ %) | Compacité (%) |
|---------------------|--------------------------------|---------------|
| A- 40 mn manuel | 17 | 88 |
| B- 60 mn mécanique | 19 | 91 |
| C- 240 mn mécanique | 21 | 92 |

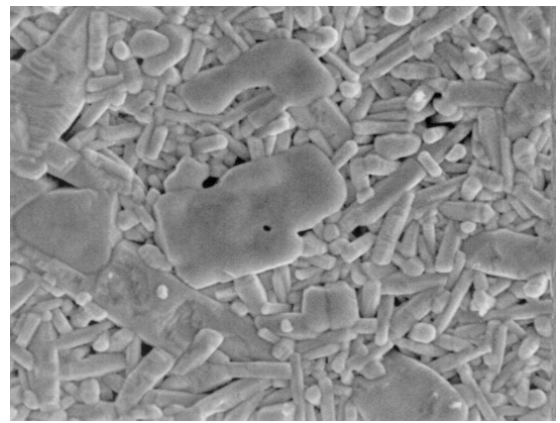
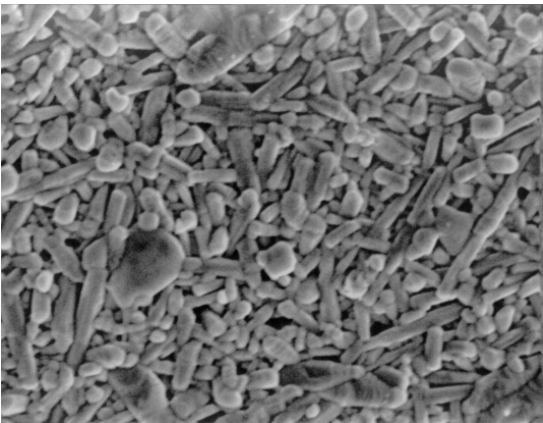
Ce tableau montre la faible influence de la durée du broyage mécanique puisque pour les échantillons B et C les valeurs du retrait et de la compacité sont pratiquement égales. Au vu de ces résultats une étude de la microstructure des céramiques B et C a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Jeol JSM-840 A). Les micrographies de la surface et de la tranche des deux échantillons sont reportées à la figure 1. Leur analyse met en évidence l'existence d'une croissance anisotrope des grains et la présence de pores intragranulaires pour la céramique C révélant une croissance trop rapide et non homogène. Un broyage mécanique d'une durée de 1 h a été choisi comme méthode de densification optimale.



Echantillon B

Echantillon C

Tranche (Echelle: 1cm=2 μ m)



Echantillon B

Echantillon C

Surface (Echelle: 1cm=5 μ m)

Figure 1 : Micrographies des échantillons B et C

c - Frittage

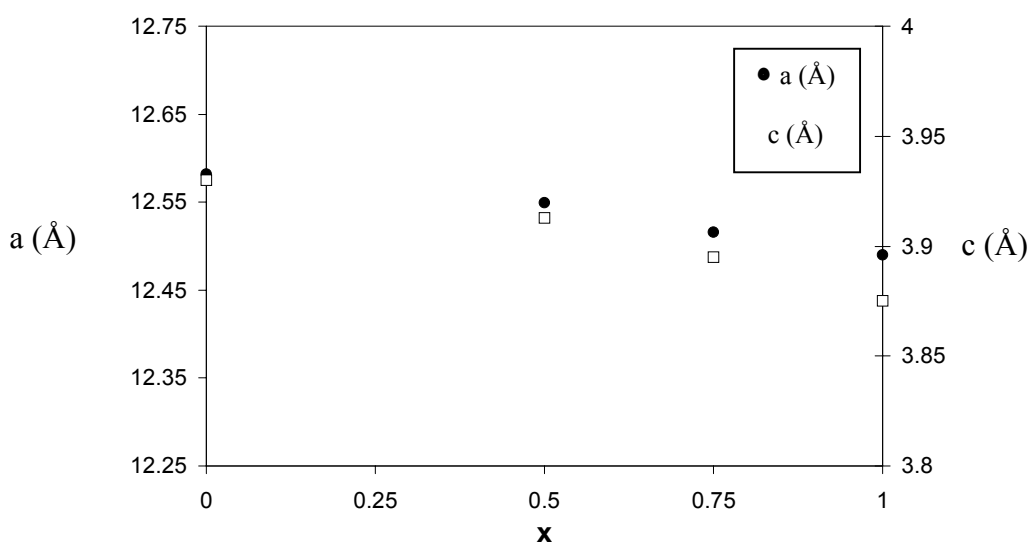
La température de frittage a été optimisée pour chaque échantillon (Tableau 3), le temps de frittage étant constant et égal à 5 heures. Les pertes de masse observées sont inférieures à 1%, les retraits et les compacités sont compris entre 18-21% et 90-94% respectivement.

Tableau 3 : Températures de frittage pour les compositions PKLT

| Composition (x) | Température de frittage (°C) |
|-----------------|------------------------------|
| 0,25 | 1350 |
| 0,50 | 1375 |
| 0,75 | 1400 |
| 0,80 | 1400 |
| 1 | 1480 |

II-1-3 Analyse radiocristallographique à température ambiante

La diffraction des rayons X sur les poudres synthétisées a permis de s'assurer de l'existence d'une phase unique de structure TTB. A titre d'exemple, la figure 2 présente le diffractogramme correspondant à la composition $x=0,50$. L'analyse des diagrammes de diffraction obtenus par un comptage lent (pas de 10s) a permis de déterminer les paramètres de maille de chaque composition (Figure 3). Ceux-ci diminuent lorsque le taux en plomb augmente (i.e. lorsque x augmente, $6\text{K}^+ + 4\text{Li}^+ \rightarrow 5\text{Pb}^{2+}$). Cette observation est en accord avec la différence de rayons ioniques des divers cations ($r_{\text{K}^+} = 1,64\text{Å}$, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,49\text{Å}$ en coordinence 12 et $r_{\text{Li}^+} = 0,92\text{Å}$ en coordinence 8) [1].

*Figure 3 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition*

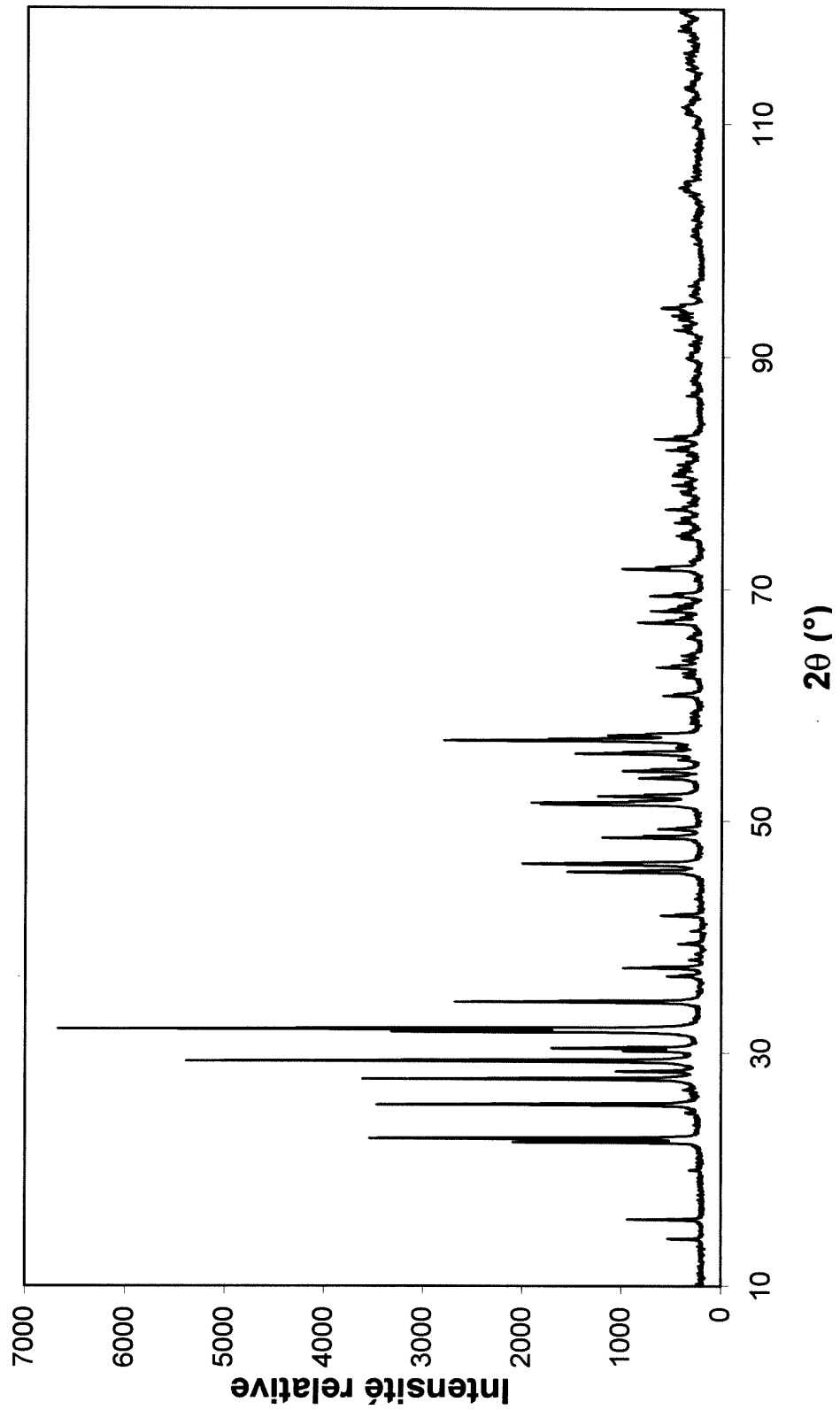


Figure 2 : Diffractogramme sur poudre de l'échantillon $x=0,50$ à température ambiante

II-2 Propriétés remarquables au sein de la solution solide

II-2-1 Propriétés ferroélectriques

a - Evolution de la température de Curie avec la composition

La température de transition (T_C) de chaque échantillon est déterminée en analysant les variations de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) en fonction de la température à une fréquence constante et égale à 10^3 Hz (Cf Chapitre I-1-2). Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur automatique d'impédance Wayne-Kerr 6425 de 100 à 700K (Annexe 1). Les courbes $\epsilon'_r=f(T)$ relatives à plusieurs compositions sont présentées à la figure 4.

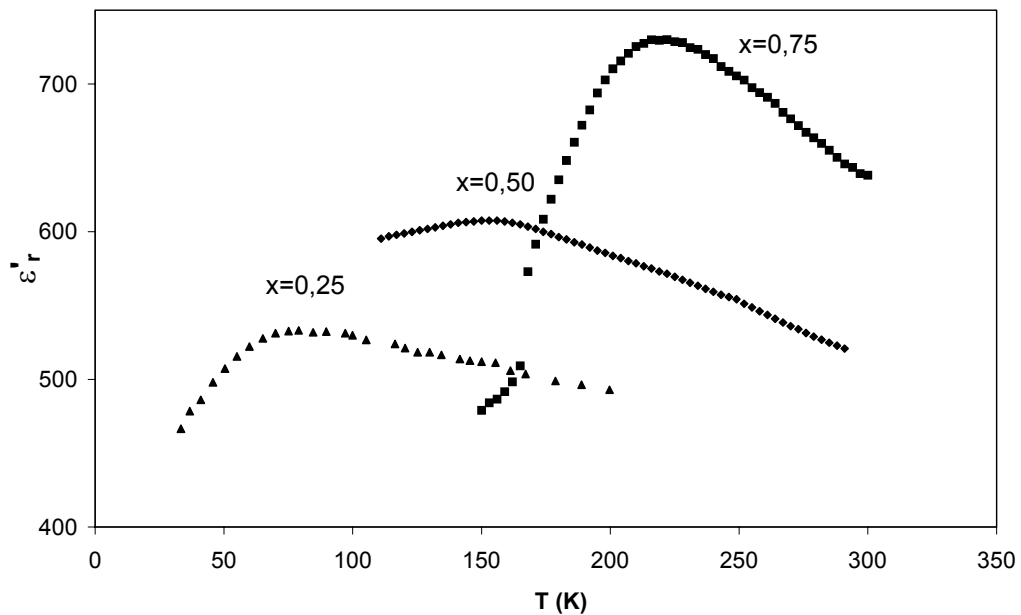


Figure 4 : Variation thermique de ϵ'_r pour différentes compositions

L'évolution de la température de Curie avec la composition est donnée à la figure 5. La composition $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ n'a pas été synthétisée dans cette étude; les données bibliographiques reportent une température de transition de 7 K ^[2]. Pour la composition $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, la valeur trouvée dans la littérature est en très bon accord avec celle obtenue expérimentalement (538 K et 540K respectivement) ^[3]. La température de Curie augmente

avec x c'est-à-dire lorsque le taux de plomb augmente suivant le mode de substitution $6\text{K}^+ + 4\text{Li}^+ \rightarrow 5\text{Pb}^{2+}$. Nous verrons plus loin que la température du maximum de ϵ'_r correspond en fait à T_m pour certaines compositions. Il n'en reste pas moins vrai que T_C (ou T_m) augmente avec x .

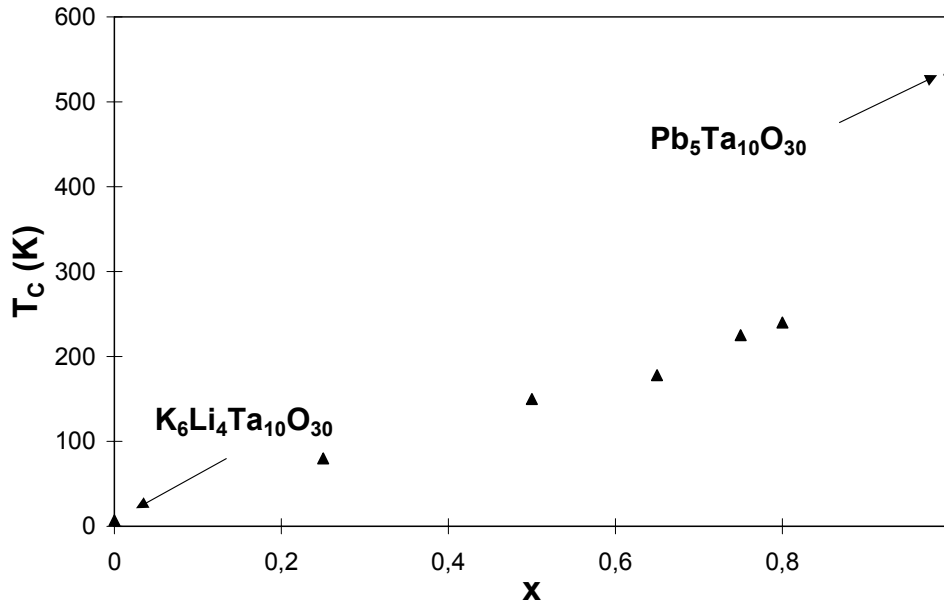


Figure 5 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition

b - Corrélation température de Curie - liaison chimique

- Bibliographie

Les travaux sur les relations entre propriétés ferroélectriques et liaison chimique sur des oxydes ont portés pour la plupart sur une corrélation entre T_C , polarisation spontanée et déplacements atomiques Δz le long de l'axe polaire en site octaédrique. Ainsi, en 1968, Abrahams *et al.* ont montré qu'il existait une relation empirique reliant la température de Curie au déplacement Δz (Å) ^[4]:

$$T_C(\text{K}) = 2.10^4 (\Delta z)^2$$

Dans des travaux plus récents, l'évolution de la température de Curie a été reliée à la liaison chimique en considérant le rôle prépondérant de la taille, la charge et de la configuration électronique des divers cations dans des ferroélectriques à octaèdres ^[5].

Il a toujours été considéré qu'en réduisant les répulsions inter-atomiques à courte distance, la covalence stabilisait la distorsion ferroélectrique et que celle-ci était d'autant plus forte dans les oxydes que l'hybridation entre les orbitales du métal et de l'oxygène était importante [6]. C'est le cas des oxydes significativement ioniques, tels les titanates, où une augmentation de covalence conduit à un accroissement de T_C [7, 8].

Plus récemment, des travaux ont consisté à étudier le rôle de la liaison chimique (covalence) sur la température de Curie en utilisant une méthode de calcul semi-empirique : la méthode EHTB (Extended Hückel Tight-Binding method). Il a ainsi été montré que le rôle de la covalence est en fait plus complexe : dans des oxydes significativement covalents, contenant du tantale et/ou du niobium, la forte stabilisation énergétique due aux importantes hybridations métal-oxygène prédomine, conduisant à une diminution de T_C lorsque la covalence augmente. Le cas limite, le plus covalent, est celui de $KTaO_3$ où la distorsion ferroélectrique est totalement inhibée par la grande stabilité de la phase paraélectrique.

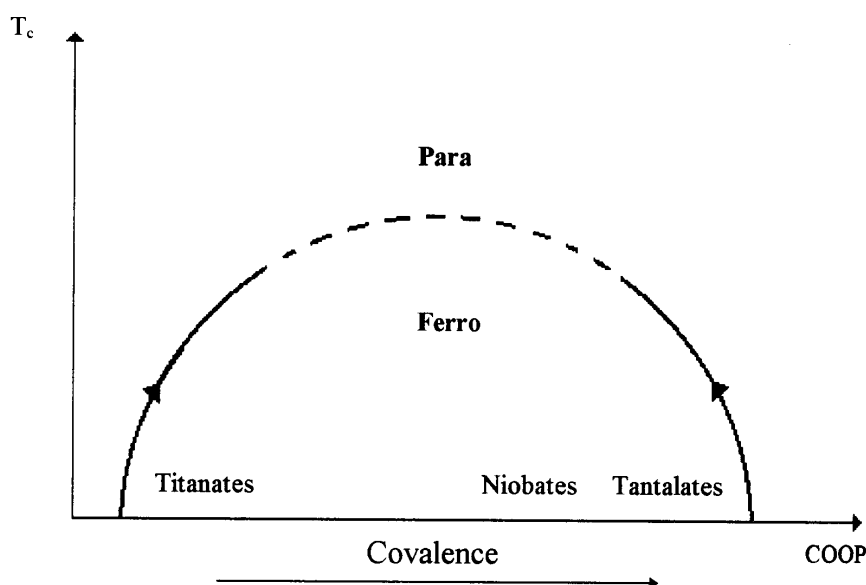


Figure 6 : Variation schématique de T_C en fonction de la COOP (Crystal Orbital Overlap Population) de la liaison métal - oxygène dans des composés ferroélectriques de structure perovskite

Cette étude a concerné des oxydes de structure perovskite où la substitution se fait en site octaédrique. Il nous a donc paru très intéressant de la poursuivre sur des oxydes de structure TTB contenant du tantale mais pour lesquels la substitution se fait en dehors de l'octaèdre, plus précisément en site A1 et/ou A2. Ceci nous permettra de comparer la variation

de T_C avec le degré de covalence dans deux types de structure différente et suivant deux modes de substitution : de type direct ou indirect (liaisons concurrentielles).

- La méthode EHTB :

Cette méthode a été développée par R. Hoffmann en 1963 afin d'interpréter les propriétés chimiques des composés covalents du bloc p^[9]. Elle a ensuite (1970-1980) permis de réaliser une étude systématique des composés de la chimie organo-métallique ou de la chimie de coordination. Enfin, les chimistes théoriciens l'utilisent depuis 1982 pour l'étude des propriétés des solides ionocovalents. Elle est particulièrement bien adaptée pour l'étude de l'interaction entre liaison chimique et structure électronique des molécules et cristaux^[10-14].

- *Description générale*

Cette méthode permet de calculer les énergies des orbitales de valence monoélectroniques pour des clusters ou des structures cristallines en certains points de la zone de Brillouin.

Ces orbitales sont exprimées sur une base d'orbitales atomiques (OA) de type Slater (fonctions hydrogénoïdes simplifiées optimisées dans la région caractéristique de la liaison chimique). Dans le cas d'un cristal, la base est constituée des OA de valence $\{\chi\}$ de chaque atome de la maille primitive, adaptées à la symétrie de translation, c'est-à-dire mises sous la forme de fonctions de Bloch:

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \cdot \chi(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

où \vec{R}_n est un vecteur du réseau de Bravais, \vec{k} un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin et où χ a l'expression suivante:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} \cdot \exp(-\xi r / a_0) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

où n , l , m sont les nombres quantiques caractérisant l'orbitale atomique χ , N une constante de normalisation, a_0 le rayon de Bohr et Y_{lm} une harmonique sphérique.

Le calcul des orbitales électroniques et de leurs énergies se fait par la résolution des équations matricielles de Hartree-Fock $FC = SCE$ où F est la matrice des termes d'interaction entre orbitales de la base (éléments de matrice de l'hamiltonien effectif), C contient les coefficients qui relient les orbitales moléculaires aux orbitales atomiques, S est la matrice de recouvrement entre les OA et enfin E est la matrice diagonale des énergies des orbitales cristallines.

Cette méthode permet d'accéder à une information essentiellement qualitative sur les grandeurs énergétiques telles que les positions et les largeurs des bandes d'énergie. Ce caractère qualitatif n'est pas un inconvénient lorsqu'il s'agit d'études comparatives dans une série de compositions.

Cette méthode apporte des informations quantitatives pour les grandeurs gouvernées par la symétrie du système et/ou des orbitales impliquées, par la structure cristalline ou par la nature chimique des éléments : population atomique obtenue en sommant la contribution de toutes les orbitales sur l'atome concerné, surface de Fermi, population de recouvrement associées à chaque liaison (COOP, Crystal Orbital Overlap Population), etc...

La prise en compte explicite des orbitales atomiques de valence de chaque élément et de leur recouvrement rend la méthode puissante pour les études concernant la liaison chimique, les effets de liaisons antagonistes et les liens entre structures électroniques et cristallines.

- La notion de population de recouvrement

Le caractère covalent du réseau peut être évalué en utilisant la notion de population de recouvrement (COOP) définie dans le cadre de la méthode EHTB^[9, 15]. En effet, les COOP en termes de covalence donnent la contribution des orbitales cristallines à une liaison donnée dans le cristal. Leur signe donne le caractère liant ou antiliant, leur valeur absolue indique le poids de cette contribution. La population de recouvrement est une extension au solide de la population de recouvrement de Mulliken définie pour les molécules^[16, 17].

La relation entre COOP et covalence peut être illustrée par un exemple simple :

une orbitale moléculaire ϕ_{A-B} associée à une liaison A-B est décrite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\phi_{A-B} = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

où χ_A et χ_B sont les orbitales atomiques respectives des atomes A et B, c_A et c_B sont des coefficients normalisés. La population de recouvrement associée à ϕ vis-à-vis de la liaison A-B, est :

$$\text{COOP}(\phi) = 2c_A c_B S_{AB}$$

où S_{AB} est l'intégrale de recouvrement des OA ($\langle \chi_A | \chi_B \rangle$).

La population de recouvrement est donc proportionnelle à deux quantités qui sont liées à la covalence : l'intégrale de recouvrement et le produit $c_A c_B$ qui prend une valeur maximale pour $c_A = c_B$.

- Les paramètres du calcul pour l'étude du système PKLT

La projection de la maille (suivant le plan ab) utilisée pour les calculs est présentée à la figure 7. La méthode utilisée nécessite un nombre entier d'atomes par entité. Il serait nécessaire dans le cas de nos échantillons de considérer 4 à 5 mailles, ce qui conduirait à un calcul d'une lourdeur superflue (temps, mémoire) par rapport à l'information recherchée (comparative). Les calculs n'ont donc pas concerné directement les compositions PKLT; ce sont d'autres compositions proches de la solution solide étudiée qui ont été choisies : $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Elles correspondent certes à un mode de substitution différent de celui de la solution solide PKLT ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Li}^+$) mais permettent toutefois d'étudier l'effet de l'insertion du plomb dans la matrice $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Les paramètres de maille utilisés sont ceux de la première composition.

Rappelons que la maille prototype comprend un motif structural $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_4\text{C}_4(\text{B}_1\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$, les atomes de plomb et de potassium doivent donc se répartir dans les 6 sites A1 et A2 (2+4). Les atomes de tantale occupent les sites octaédriques B1 et B2 ; quant aux atomes de lithium, leur faible rayon ionique leur permet d'occuper les sites C. En considérant les rayons ioniques des cations Pb^{2+} et K^+ ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$ et $r_{\text{K}^+} = 1,64 \text{ \AA}$ en

coordination 12), les premiers sont placés dans les sites A1 pour la deuxième composition et dans les sites A1 et A2 pour la troisième (la première ne contenant que du potassium).

Comme nous l'avons vu précédemment, une base d'orbitales atomiques de valence est fixée pour chaque atome de la maille unitaire : les éléments diagonaux de la matrice de Fock (énergies d'ionisation associées aux orbitales atomiques) sont paramétrés (VSIP : Valence Shell Ionization Potentials) et les éléments non diagonaux (interactions des orbitales atomiques) sont calculés à partir des énergies des orbitales atomiques et des intégrales de recouvrement selon la formule de Wolfsberg-Helmholz. Les paramètres utilisés pour les calculs sont reportés au tableau 4.

- Les résultats

Dans cette étude, nous nous proposons d'étudier l'évolution du caractère covalent de la liaison Ta-O en fonction d'un taux de substitution de plomb croissant. En effet, l'introduction de plomb dans le réseau cristallin devrait influencer la covalence de cette liaison via un processus de liaisons concurrentielles.

La figure 8 représente les courbes de DOS (Density Of States) et de COOP pour la composition $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ calculées par la méthode EHTB. Les bandes à caractère potassium ou lithium sont situées bien au-dessus du niveau de Fermi E_F (en dehors de l'échelle d'énergie utilisée pour la figure). Les bandes liantes issues des interactions Pb-O et Ta-O sont situées au-dessous du niveau de Fermi. La bande la plus haute en énergie occupée est à caractère covalent plomb (6s) - oxygène (2p) et est antiliante. Ces interactions Pb - O, très covalentes, sont sensées diminuer le caractère covalent de la liaison Ta - O.

Les valeurs de COOP de la liaison Ta-O relatives aux deux sites cristallographiques du tantale ont été cumulées jusqu'au niveau de Fermi. La COOP, i.e. la covalence des liaisons Ta -O, diminue avec l'insertion du plomb dans le réseau cristallin (Tableau 5). Cette diminution semble être marquante pour les liaisons Ta-O proches du site d'insertion du plomb. En effet, dans la composition $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ où le plomb occupe le site A1 et est entouré de 4 Ta(2) (Cf Figure7), ce sont les liaisons Ta(2)-O qui sont le plus affectées par l'insertion du plomb (plus grande diminution de la COOP) ; le même raisonnement peut être suivi pour la troisième composition concernant les liaisons Ta(1)-O. Dans les deux cas, la covalence des liaisons Ta-O est affaiblie lorsque le plomb est inséré dans le réseau cristallin.

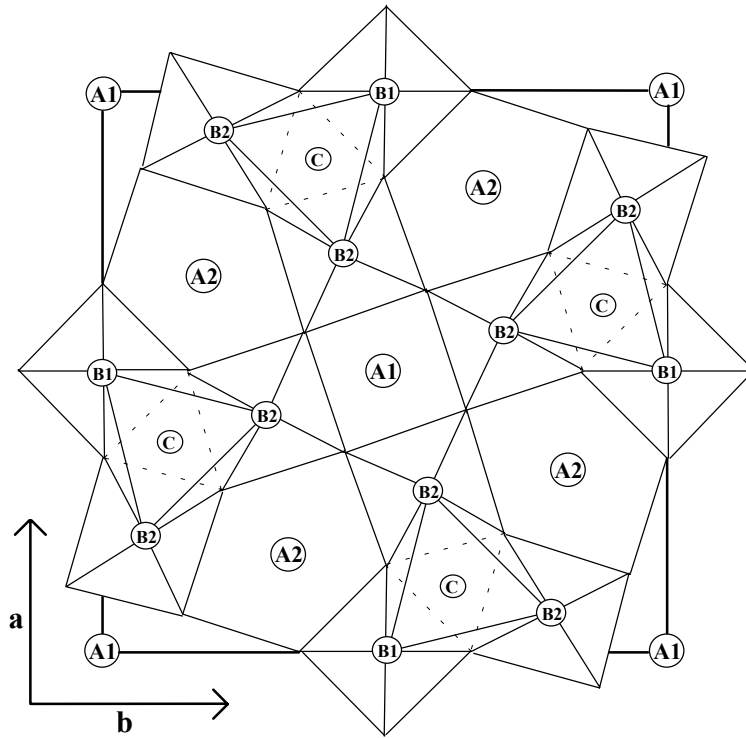


Figure 7 : Projection de la maille utilisée pour modéliser le réseau TTB dans les calculs

Tableau 4 : Paramètres utilisés

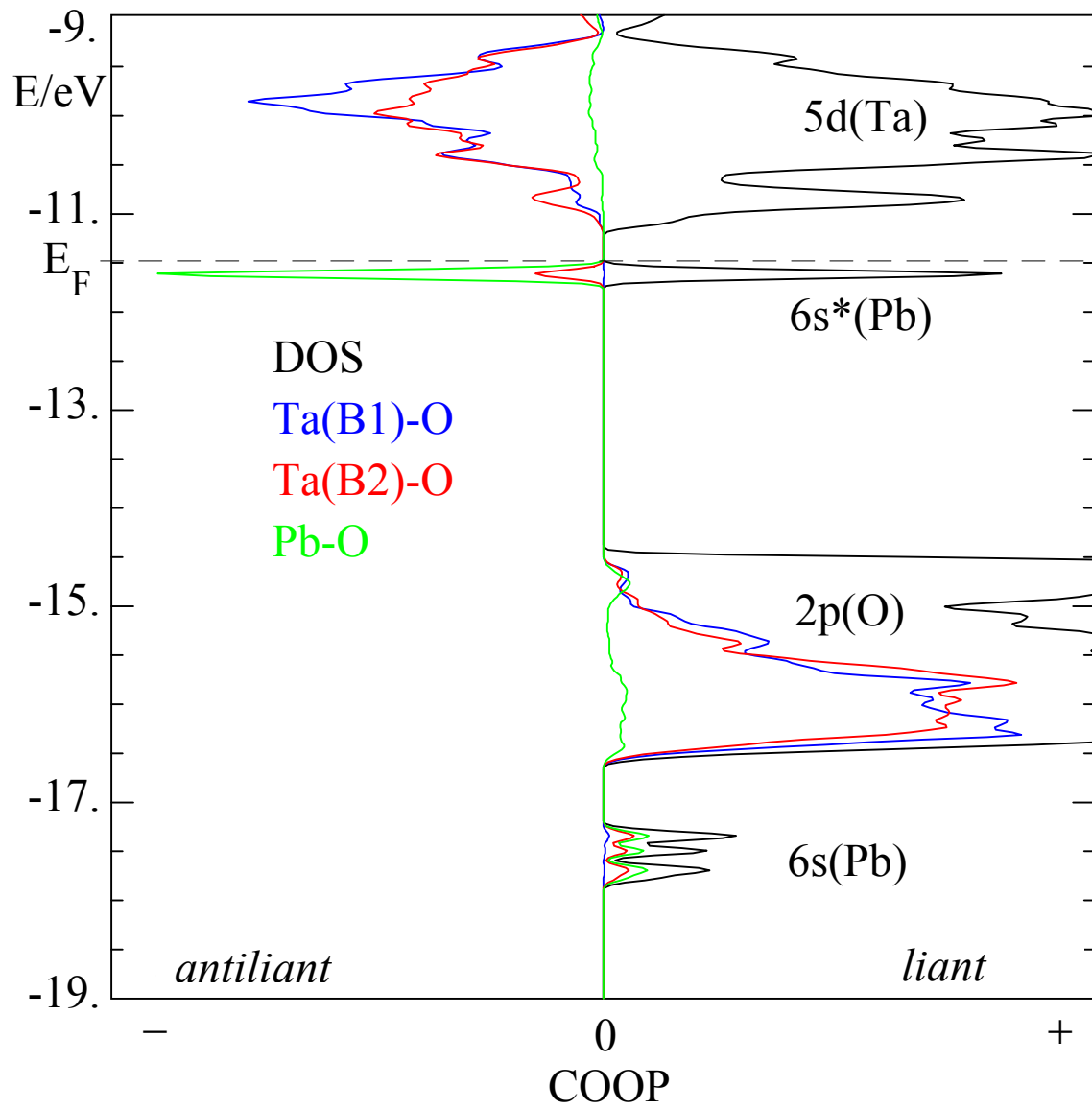
| Elément | Orbitale | H_{ii} (eV) | ζ_1 | c_1 | ζ_2 | c_2 |
|---------|----------|---------------|-----------|--------|-----------|--------|
| Ta | 5d | -12,10 | 4,760 | 0,6597 | 1,940 | 0,5589 |
| | 6s | -10,10 | 2,280 | 1 | | |
| | 6p | -6,86 | 2,241 | 1 | | |
| O | 2s | -32,30 | 2,275 | 1 | | |
| | 2p | -14,80 | 2,275 | 1 | | |
| K | 4s | -4,34 | 1,000 | 1 | | |
| | 4p | -2,73 | 1,000 | 1 | | |
| Pb | 6s | -15,70 | 2,350 | 1 | | |
| | 6p | -8,000 | 2,060 | 1 | | |
| Li | 2s | -5,400 | 0,650 | 1 | | |
| | 2p | -3,500 | 0,650 | 1 | | |

Tableau 5 : Valeurs de la COOP obtenues par la méthode EHTB

| Composition | COOP ($e^-/\text{liaison}$) | |
|---|-------------------------------|-------------|
| | Ta (B1) -O | Ta (B2) - O |
| $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,6444 | 0,6299 |
| $\text{K}_4\text{Pb}_2\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,6324 | 0,5882 |
| $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,5953 | 0,5663 |

Cette évolution des valeurs de la COOP peut être reliée avec celle de la température de Curie. En effet, la température de transition de la composition sans plomb $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ est la plus faible $T_C=7$ K et elle correspond au composé dont les liaisons Ta-O sont les plus covalentes ^[2]. Lorsque le plomb est inséré, la covalence des liaisons Ta-O diminue ce qui favorise la distorsion ferroélectrique : une augmentation de T_C est observée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le système $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ^[7].

Comme observé dans les composés de structure perovskite, il est donc possible de moduler par diverses substitutions chimiques la valeur de la température de Curie dans des oxydes de structure bronze quadratique de tungstène. Ce résultat est très intéressant car la grande flexibilité en matière de substitution chimique de la structure de type bronze quadratique de tungstène ouvre des perspectives importantes quant à l'ajustement des valeurs de T_C .



*Figure 8 : Courbes de DOS et de COOP pour la composition $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$.
Le caractère principal de chaque bande est donné.*

II-2-2 Etude diélectrique basse fréquence

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons déterminé la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température, à fréquence constante. Nous allons étudier, dans cette deuxième partie la nature du comportement ferroélectrique des échantillons PKLT, c'est-à-dire déterminer si les matériaux sont des ferroélectriques classiques ou relaxeurs. Deux types de mesure sont possibles: des mesures en fonction de la température à différentes fréquences et des mesures à température constante à 42 fréquences (Annexe1).

a - Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température à 8 fréquences

Au sein de la solution solide $Pb_{5x}K_{6(1-x)}Li_{4(1-x)}Ta_{10}O_{30}$, deux types de comportement ont été mis en évidence :

- pour les compositions $x=0,25$; $x=0,50$; $x=0,65$ et $x=1$, une faible dispersion en fréquence est observée sans variation de la température de Curie en fonction de la fréquence. Ceci correspond à un comportement de type ferroélectrique classique (Cf Chapitre I-3).

- pour les compositions $x=0,75$ et $x=0,80$, une forte valeur de la dispersion en fréquence apparaît ($\delta\epsilon'_r = \epsilon'_{r, \max}(10^2 \text{ Hz}) - \epsilon'_{r, \max}(2.10^5 \text{ Hz})$) et la température de maximum de permittivité réelle augmente lorsque la fréquence augmente ($\Delta T_m = T_m(2.10^5 \text{ Hz}) - T_m(10^2 \text{ Hz})$) ; ceci est en accord avec un comportement de type relaxeur (Figure 9) ^[18].

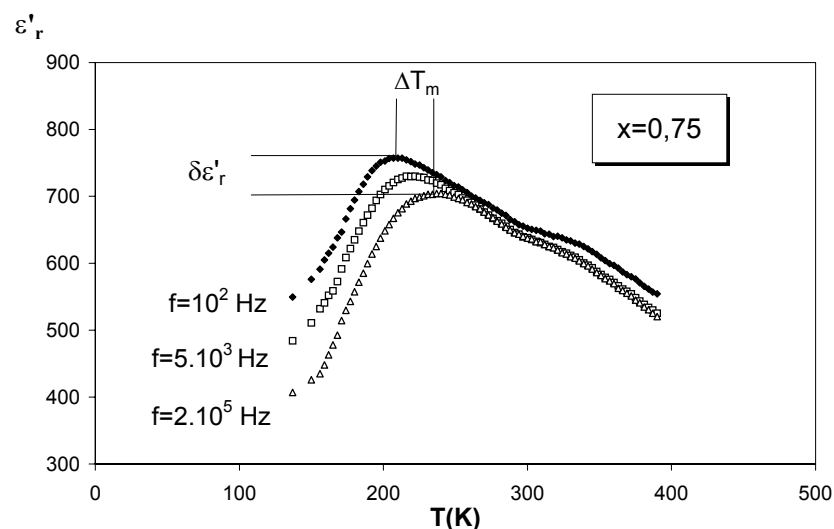


Figure 9 : Variation thermique de la partie réelle de la permittivité à diverses fréquences

b - Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence

Afin d'approfondir l'étude du comportement classique ou relaxeur observé dans les échantillons $x=0,65$, $x=0,75$ et $x=0,80$, des spectres en fréquence ($20\text{-}3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) ont été réalisés dans trois domaines de température : $T < T_C$ ou T_m (phase ferroélectrique), $T \approx T_C$ ou T_m et $T > T_C$ ou T_m (phase paraélectrique).

Pour les compositions $x=0,75$ et $x=0,80$ et pour des températures $T \leq T_m$, la variation de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) en fonction de la fréquence présente une diminution continue tandis qu'un maximum de la partie imaginaire (ϵ''_r) apparaît. Ce phénomène disparaît pour des température supérieures à T_m . Pour la composition $x=0,65$, il n'y a pas de variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence quelle que soit la température (Figures 10 et 11). Les compositions relaxeurs présentent une relaxation diélectrique au voisinage de 10^5 Hz qui est uniquement observée dans la phase ferroélectrique.

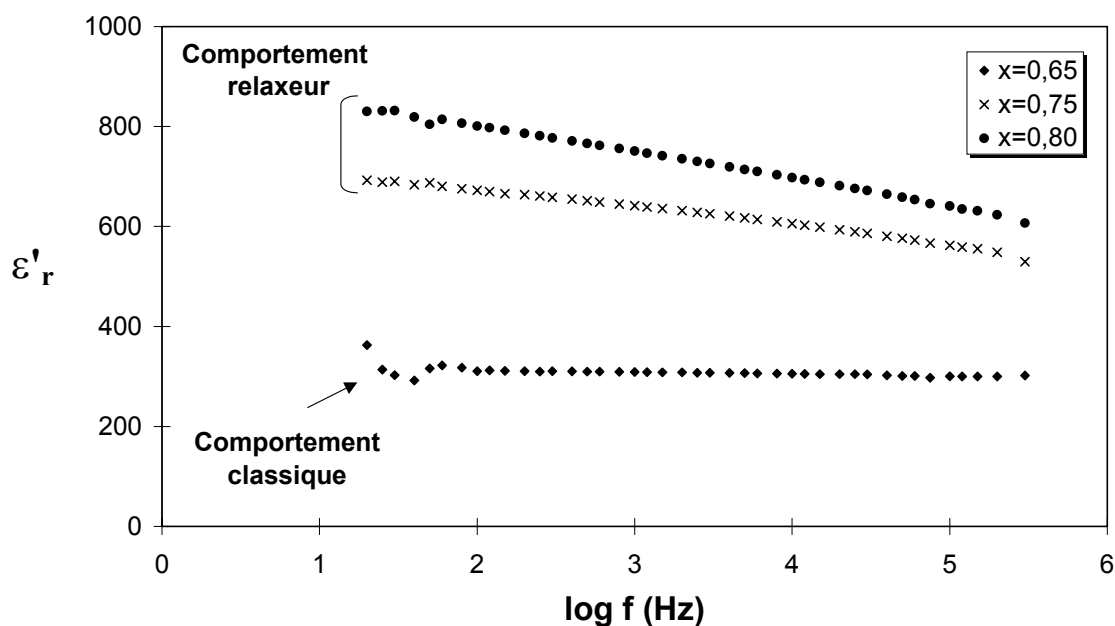


Figure 10 Variation de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) en fonction de la fréquence ($T=T_m-50 \text{ K}$)

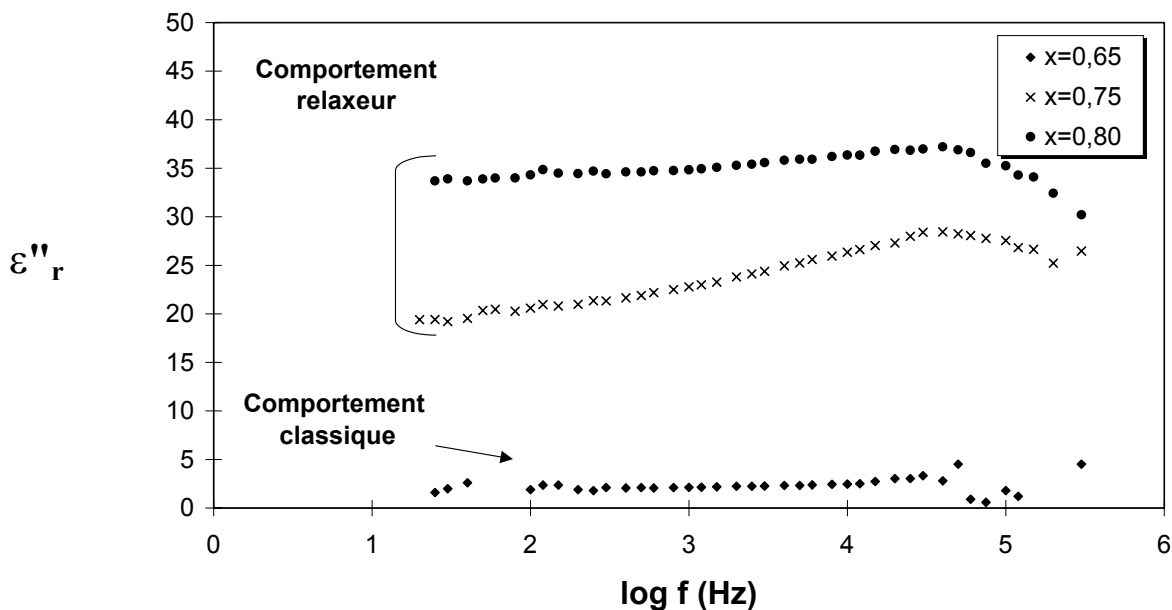
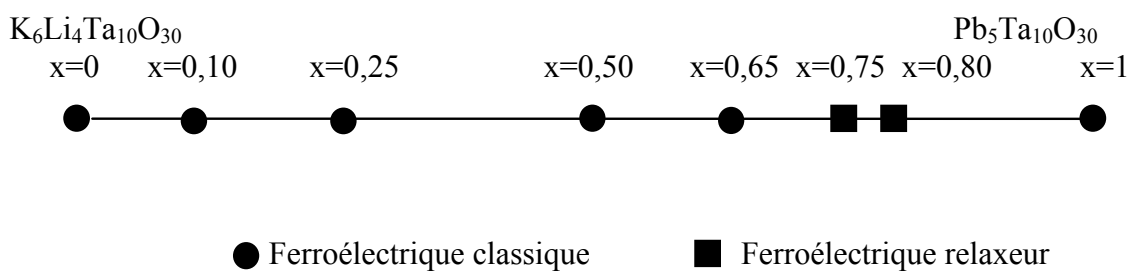


Figure 11: Variation de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ''_r) en fonction de la fréquence ($T = T_m - 50K$)

c - Discussion

Au sein de la solution solide nous avons mis en évidence deux types de comportements diélectriques différents.



Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le comportement relaxeur est généralement attribué à la présence de deux cations différents dans un même site cristallographique; ceci a été montré notamment dans des composés de structure perovskite contenant au moins deux cations différents en site octaédrique.

Dans nos compositions de structure TTB, les sites octaédriques B1 et B2 sont uniquement occupés par le tantale. L'origine du comportement relaxeur proviendrait ici de la

présence simultanée du plomb et du potassium dans les sites A1 ou/et A2. Ceci est effectivement le cas notamment des niobates de plomb et de baryum ($\text{Pb}_{5(1-x)}\text{Ba}_{5x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$) où ces deux cations occupent le site A2 ^[19]. Les polarisations locales aléatoires résultantes seraient à l'origine de l'effet relaxeur ^[20, 21].

Le comportement relaxeur de la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,50}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ($x=0,75$) a été étudié de façon plus approfondie. Cet échantillon présente des variations importantes de T_m ($\Delta T_m=29\text{K}$) et une dispersion en fréquence $\delta\varepsilon'_r/\varepsilon'_r=0,07$ avec $\delta\varepsilon'_r/\varepsilon'_r=(\varepsilon'_{r, \max}(10^2\text{Hz})-\varepsilon'_{r, \max}(2.10^5\text{Hz})/\varepsilon'_{r, \max}(10^2\text{Hz}))$. Comme pour les perovskites, il est possible de modéliser la dispersion en fréquence du maximum de ε'_r en utilisant la relation de Vogel- Fulcher :

$$f=f_0 \exp (-E_a /k(T-T_f))$$

où f_0 est la fréquence de Debye, E_a l'énergie d'activation et T_f la température de gel ^[22].

Cette expression tente de décrire le ralentissement des fluctuations de polarisation jusqu'à un état critique où les moments dipolaires sont gelés dans une des directions cristallographiques équivalentes.

L'analyse des couples ($f(\text{Hz})$, $T_m(\text{K})$) obtenus expérimentalement a été réalisée à l'aide d'un programme d'analyse non linéaire de type Levenberg-Marquadt (Figure 12).

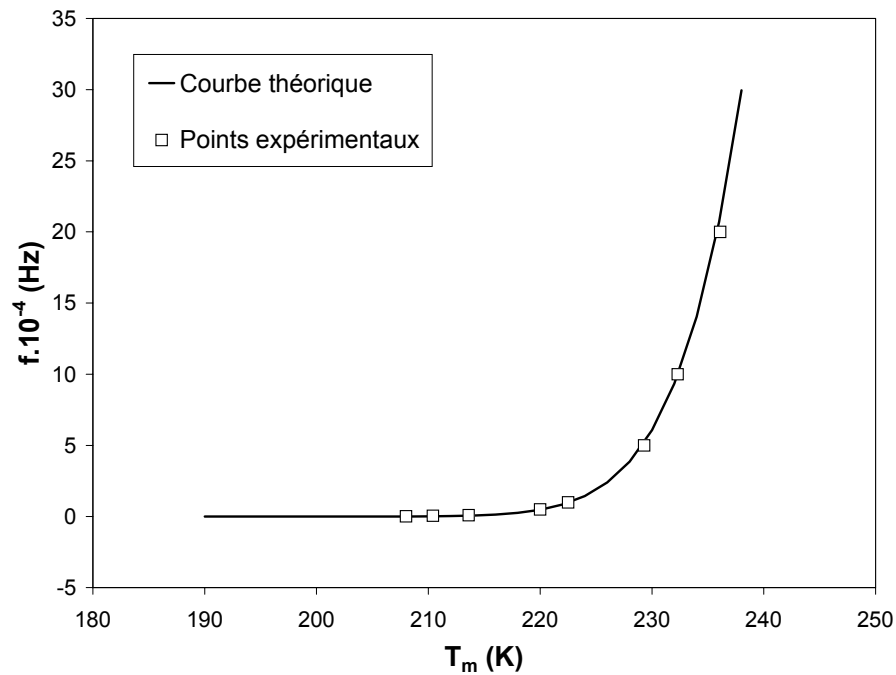


Figure 12 : Variation de la fréquence en fonction de T_m

Le tableau 6 regroupe les paramètres obtenus pour la composition $Pb_{3,75}K_{1,50}LiTa_{10}O_{30}$ ainsi que ceux obtenus pour la composition $Sr_{3,75}Ba_{1,25}Nb_{10}O_{30}$ qui cristallise également dans la structure TTB et pour le composé $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) de structure perovskite [22, 23].

Tableau 6 : Valeurs des paramètres obtenus pour les différents échantillons

| | $Pb_{3,75}K_{1,50}LiTa_{10}O_{30}$ | $Sr_{3,75}Ba_{1,25}Nb_{10}O_{30}$ | $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ |
|------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| f_0 (Hz) | $9,4 \cdot 10^{11}$ | $1 \cdot 10^9$ | $1 \cdot 10^{12}$ |
| E_a (eV) | 0,10 | 0,022 | 0.043 |
| T_f (K) | 155 | 312 | 223 |

La différence observée au niveau des facteurs préexponentiels (f_0) dans PMN et SBN peut être certainement reliée à la forme du puits de potentiel. En effet, dans le modèle du double puits de potentiel, l'ion vibre autour de sa position d'équilibre au fond de l'un des deux puits avec une fréquence f_0 . Plus le puits est étroit, plus la valeur de f_0 est élevée (force de rappel importante). Pour la composition PKLT la valeur est comparable à celle relative au PMN. Par contre, le puits de potentiel est probablement plus large dans le cas du SBN. L'énergie d'activation, nettement plus élevée dans notre composé reflète une barrière plus haute entre les deux puits. Ces différentes caractéristiques relatives aux puits de potentiel traduisent des mécanismes de polarisation différents. Des paramètres tels que l'anisotropie liée au type structural, par exemple, peuvent rendre compte des différences observées.

II-2-3 Etude diélectrique haute fréquence

La variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'échantillon de composition $x=0,75$ a été étudiée dans la gamme de fréquence 10^6 - 10^9 Hz. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau HP8753 A, sous courant d'azote et dans la gamme de température 220-450K (Annexe 1).

a- Résultats

Une relaxation hyperfréquence a été observée dans la gamme de température 220-300 K. Les résultats expérimentaux peuvent être représentés soit sous la forme d'une courbe (ϵ'_r et ϵ''_r) en fonction de la fréquence, soit sous la forme d'un diagramme d'Argand ($\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$). Les courbes obtenues ont été paramétrées en utilisant le modèle de Cole-Cole (Cf Chapitre I-6) dans lequel la permittivité complexe est donnée par ^[24] :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty' + \frac{\epsilon_s' - \epsilon_\infty'}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

Un bon accord entre les données expérimentales et les courbes théoriques a été obtenu comme le montrent les figures 13 et 14. Les paramètres caractéristiques de la relaxation obtenus après modélisation sont regroupés dans le tableau 7.

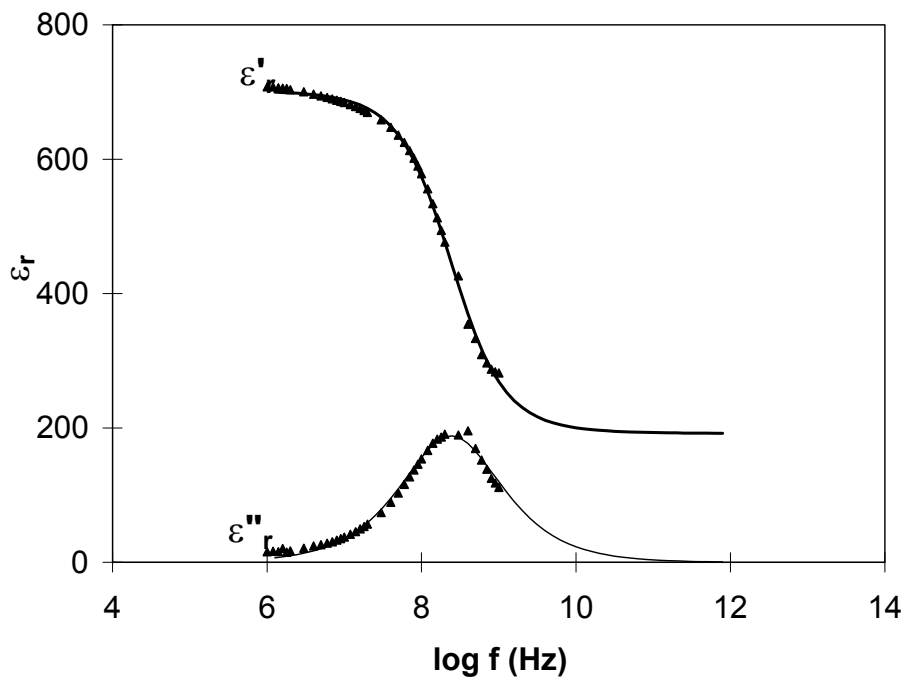


Figure 13 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence à $T=225\text{K}$

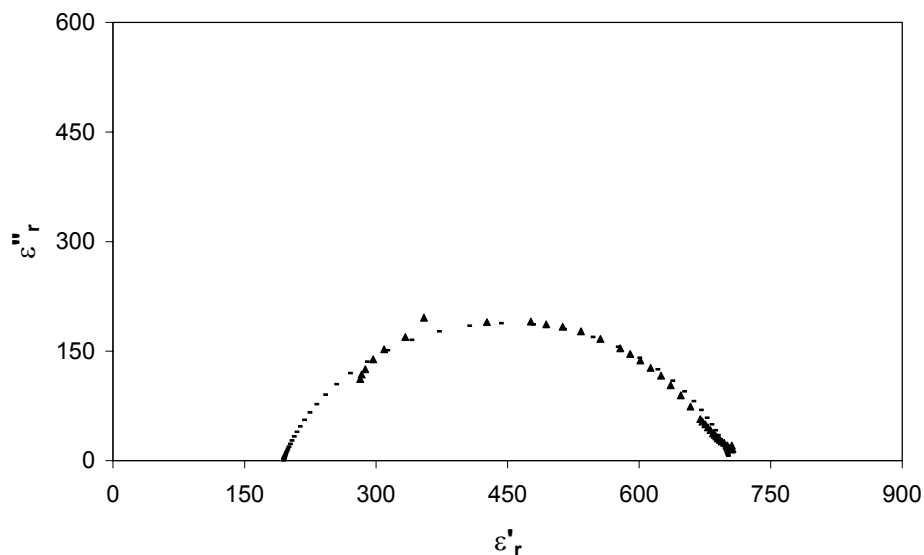
Tableau 7 : Paramètres obtenus en utilisant le modèle de Cole - Cole

| Température (K) | f_r (10^6 Hz) | α |
|-----------------|--------------------|----------|
| 300 | 1061 | 0,13 |
| 240 | 359 | 0,18 |
| 225 | 242 | 0,19 |
| 220 | 233 | 0,22 |

b- Interprétation

La relaxation hyperfréquence est associée à des sauts coopératifs d'ions ferroélectriquement actifs tels que les ions Ta^{5+} le long de chaînes de corrélation (Cf Chapitre I-4) ^[25]. La fréquence de relaxation décroît lorsque la température diminue de 300 à 220 K ($T_m=225\text{K}$).

Il a été montré dans les perovskites que l'évolution thermique de f_r est souvent à l'image de la transition. Un minimum de f_r est généralement observé à T_C . Celui-ci est d'autant plus marqué que la transition de phase est plus abrupte. Dans le cas présent, la stabilisation progressive des valeurs de f_r ($T \leq 225\text{K}$) reflète un minimum large, cohérent avec le caractère diffus de la transition ferroélectrique - paraélectrique.

Figure 14 : Diagramme d'Argand ($\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$) à $T=225\text{K}$

(▲ points expérimentaux - points théoriques)

Le paramètre α , caractéristique de la distribution des temps de relaxation, augmente lorsque T diminue, de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Ceci se traduit une évolution progressive d'une relaxation de type Debye ($\alpha \approx 0$) à une relaxation de type Cole - Cole ($0 < \alpha < 1$). En effet, comme le montre la figure 15, la réponse diélectrique, à une température proche de T_m ou supérieure à T_m , confirme ce phénomène :

- pour $T \approx T_m$, la partie réelle de la permittivité ϵ'_r diminue de manière continue lorsque la fréquence augmente. La contribution de la dispersion basse fréquence (due au comportement relaxeur caractéristique de cette composition) à la relaxation hyperfréquence peut expliquer le caractère polydispersif observé (relaxation de type Cole - Cole vers $2 \cdot 10^8$ Hz, $\alpha=0,22$).
- pour $T > T_m$, il n'y a pas de variation de ϵ'_r entre 10 et 10^7 Hz, ce qui est en accord avec la disparition de la dispersion basse fréquence dans la phase paraélectrique. La relaxation revêt un caractère plutôt monodispersif (relaxation de type Debye, $\alpha=0,13$).

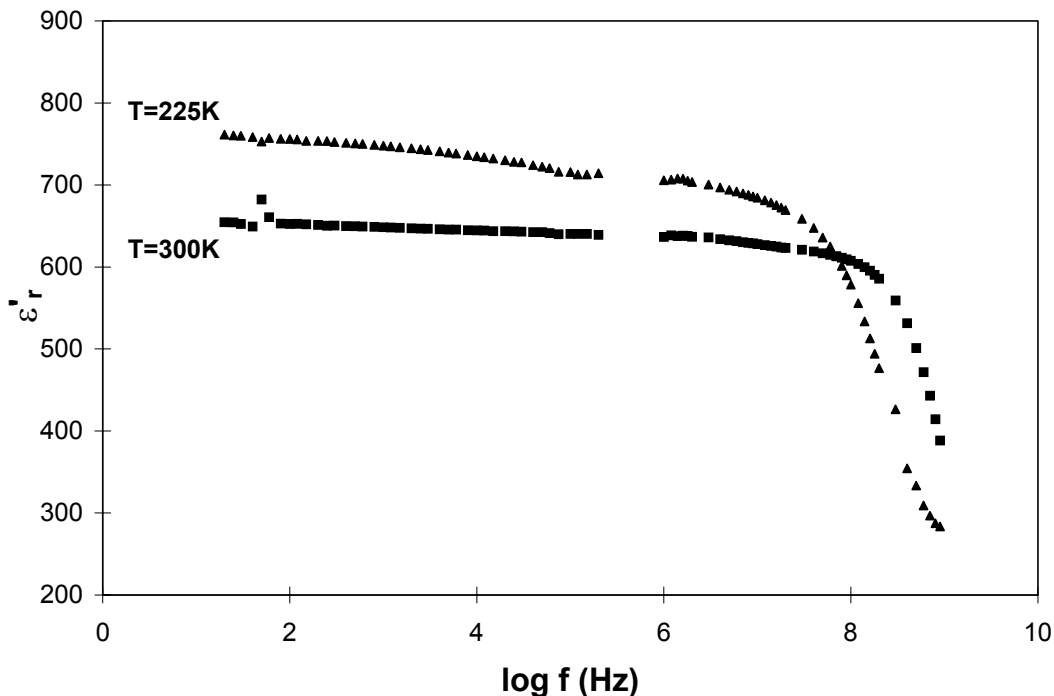


Figure 15 : Evolution de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r en fonction de la fréquence

- $T=225\text{K}$ ($T \approx T_m$) et $T=300\text{K}$ ($T > T_m$) -

Nous avons mis en évidence une relaxation haute fréquence dans des composés de structure TTB. Ce résultat est original puisque la plupart des travaux menés dans cette gamme de fréquence concernent des matériaux de structure perovskite et peu d'études ont été réalisées sur des composés de structure TTB. Nous pouvons toutefois citer les travaux de Zhigao *et al.* sur le système $Pb_4K_2(Nb_{1-x}Ta_x)_{10}O_{30}$ où la fréquence de relaxation hyperfréquence semble diminuer (faiblement) avec l'introduction du tantale dans le réseau et se situe dans la même gamme de fréquence que celles des matériaux du présent travail (2.10^8 - 1.10^9 Hz) [26]. Ce phénomène observé tant pour les perovskites que pour les bronzes quadratiques de tungstène est donc étroitement relié à la présence d'octaèdres d'oxygène .

II-2-4 Etude de la conductivité ionique

Les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe ont été effectuées en utilisant un analyseur de fréquence de type Solartron 1260. Les expériences ont été menées sous argon dans la gamme de fréquence 1 - 10^6 Hz et dans la gamme de température 300 - 650 K, en modes chauffage et refroidissement afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Chaque pas de température était maintenu constant pendant une demi-heure avec une incertitude sur la température de l'ordre de $\pm 0,5$ K.

a - Détermination des propriétés de transport

Les diagrammes d'impédance complexe ($Z'' = f(Z')$) relatifs à la composition $x=0,75$ obtenus à différentes températures sont présentés à la figure 16. Pour tous les échantillons, ils consistent en un arc de cercle unique non déformé passant par l'origine et dont le centre est situé au-dessous de l'axe des abscisses.

La nature de l'électrode (bloquante, semi - bloquante ou de type Warburg) n'est pas accessible dans la gamme de fréquence étudiée. La résistance R_0 de chaque échantillon à chaque température est déterminée en considérant l'intersection de l'axe des abscisses (angle de déphasage nul) avec l'extrapolation de la courbe à basse fréquence [27].

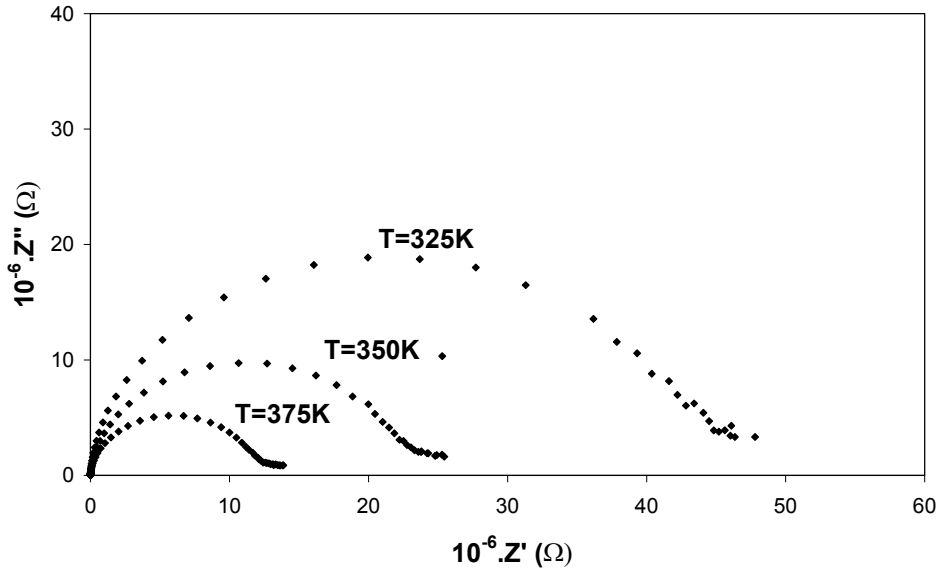


Figure 16 : Diagrammes d'impédance complexe obtenus pour la composition $x=0,75$

Les valeurs de la conductivité σ des échantillons pour chaque température sont ensuite calculées en utilisant la relation $\sigma = l/R_0S$ où l , R_0 et S sont respectivement l'épaisseur, la résistance et la surface de l'échantillon. La variation de $\log(\sigma T)$ en fonction de la température présente un comportement de type Arrhénius dans la gamme de température étudiée ($\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma / kT)$) (Figure 17).

Le paramétrage des droites obtenues a permis de déterminer pour chaque composition les énergies d'activation (ΔE_σ) ainsi que les facteurs préexponentiels (σ_0) (Tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres électriques relatifs aux compositions PKLT

| x | x=0,10 | x=0,25 | x=0,50 | x=0,75 | x=0,80 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| ΔE_σ (eV) ($\pm 0,02$) | 0,84 | 0,84 | 0,91 | 0,92 | 0,93 |
| $\log \sigma_0$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ($\pm 0,02$) | 2,91 | 2,78 | 3,17 | 2,96 | 3,18 |
| ΔE_f (eV) ($\pm 0,02$) | 0,85 | 0,85 | 0,93 | 0,91 | 0,94 |

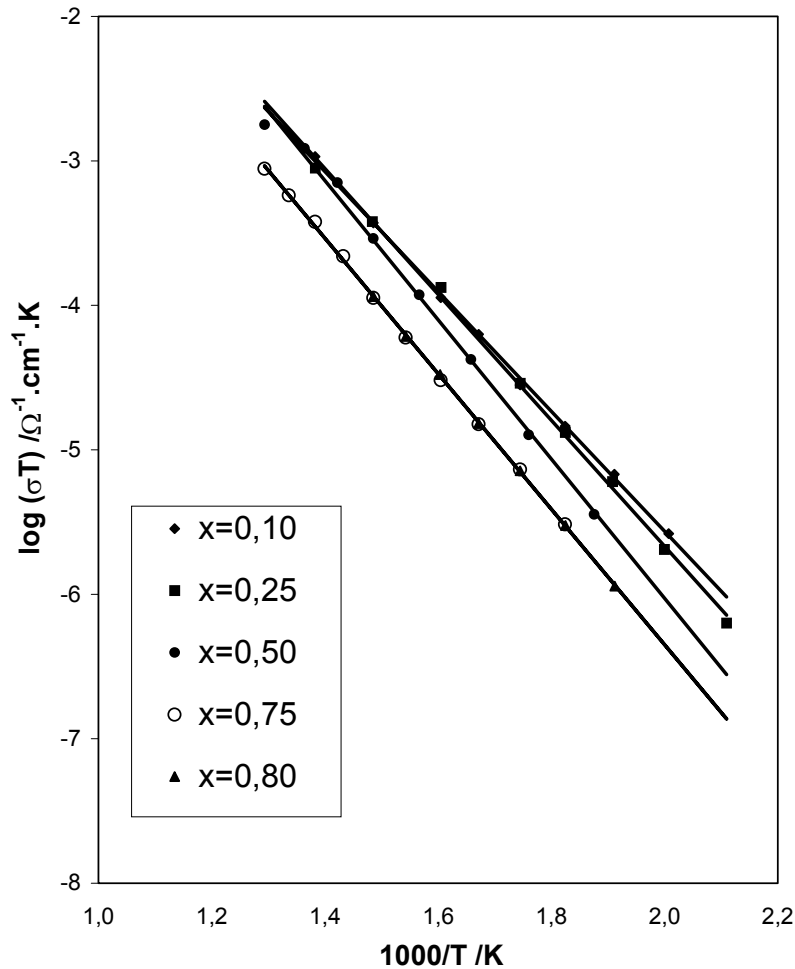


Figure 17 : Variation thermique de $\log(\sigma T)$ pour des compositions PKLT

Les données expérimentales peuvent aussi être analysées dans le formalisme du modulus complexe $M^* = 1/\varepsilon^* = j(\omega C_0)Z^*$ (Cf Chapitre I-6). Il est intéressant de l'utiliser car ce formalisme accentue les propriétés du grain en réduisant les effets de la polarisation aux électrodes ainsi que tous les autres phénomènes interfaciaux des électrolytes solides. Ce formalisme a été introduit pour la première fois par Moynihan et Macedo en 1972 [28, 29]. Ces auteurs ont travaillé dans le domaine temporel et ont été les premiers à utiliser, pour l'analyse des propriétés de conductivité, la fonction de Kohlrausch - Williams - Watts (KWW) : $\phi(t) = \exp(-t/\tau_\sigma)^\beta$ où τ_σ et β sont respectivement le temps de relaxation de conductivité et l'exposant de Kohlrausch. L'introduction du paramètre β dans la fonction de relaxation temporelle de type Debye ($\phi(t) = \exp(-t/\tau)$) suppose l'existence d'une distribution de temps de relaxation [30, 31]. Cette fonction permet de simuler les variations des parties réelle et imaginaire du modulus en fonction de la fréquence.

Pour étudier les propriétés de conduction dans ce formalisme, il convient de tracer la courbe du modulus normalisé (M''/M''_{\max}) en fonction de la fréquence. Les courbes obtenues étant asymétriques, le comportement de la relaxation de conductivité observée est donc bien décrit par la fonction KWW ^[32]. Le maximum du modulus normalisé se déplace vers les plus hautes fréquences lorsque la température augmente (Figure 18), il est ainsi possible de déterminer la fréquence de relaxation à chaque température. La variation thermique de cette fréquence suit une loi de type Arrhénus $f_r = f_0 \exp(-\Delta E_f / kT)$; l'énergie d'activation associée (ΔE_f) est dès lors accessible (Tableau 8).

En comparant les variations thermiques de la conductivité (σT) et de la fréquence de relaxation (f_r), il est possible d'accéder au mécanisme de conduction. En effet, les droites étant parallèles et les énergies d'activation associées étant similaires (Cf Tableau 8), la conduction observée dans nos matériaux est assurée par un mécanisme de saut (Figure 19) ^[33].

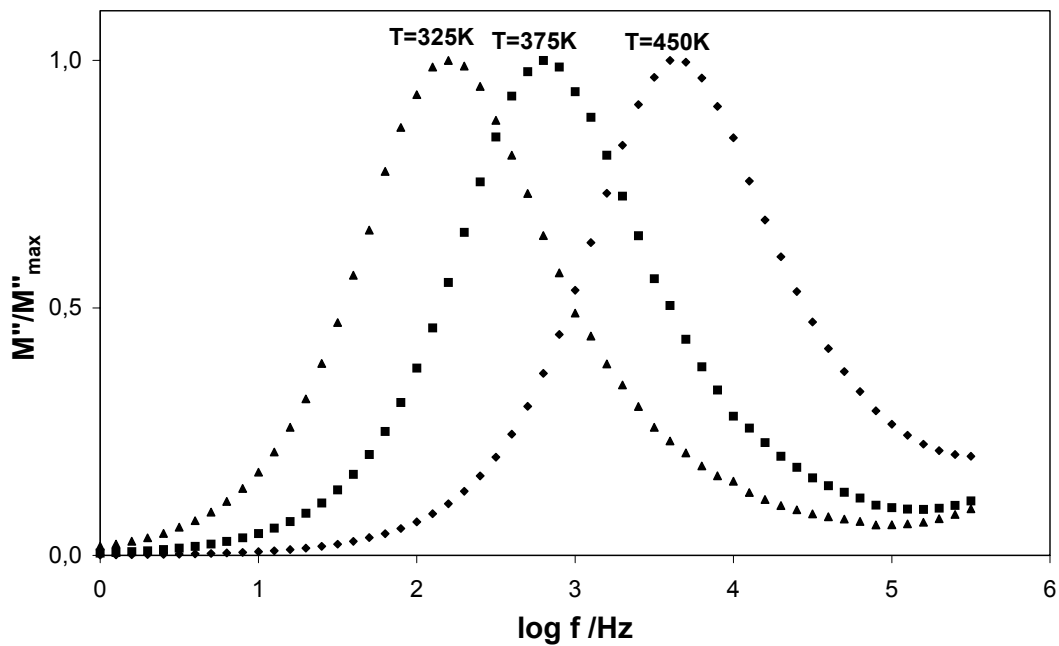


Figure 18 : Variation en fréquence de M''/M''_{\max} à diverses températures pour la composition $x=0,75$

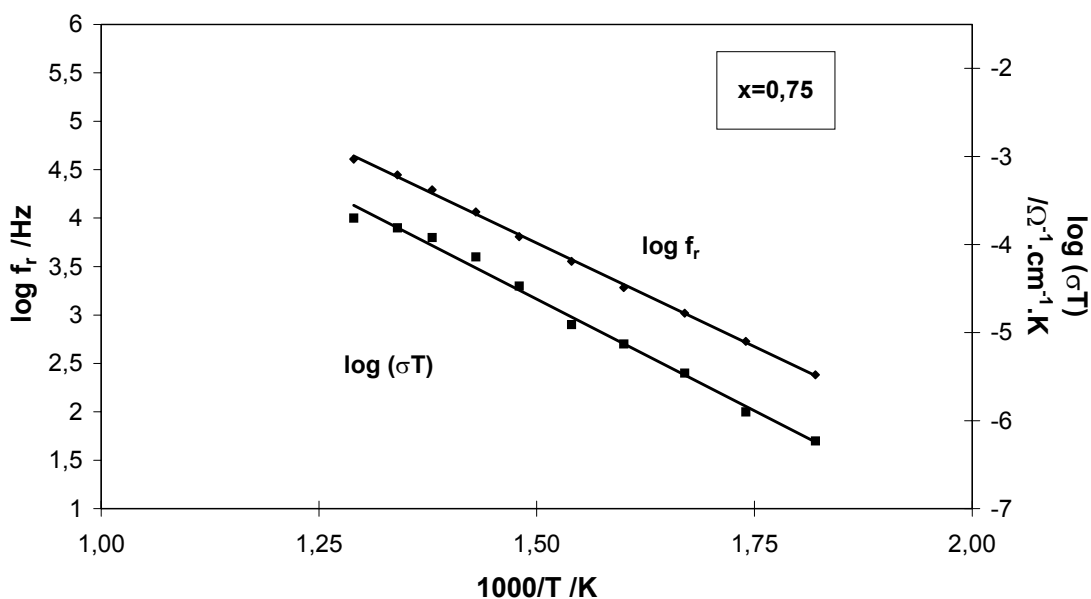


Figure 19 : Variation thermique de $\log(\sigma T)$ et $\log(f_r)$ pour la composition $x=0,75$

b - Les espèces mobiles ou porteurs de charge

La conduction dans ces matériaux est vraisemblablement assurée par les ions Li^+ . En effet, le tantale au degré d'oxydation +V est très stable et peut difficilement être réduit, la composante électronique éventuelle est donc faible. Par ailleurs tous les échantillons sont de couleur blanche et les pertes de masse observées après le frittage sont relativement faibles, une composante anionique de la conductivité assurée par les lacunes d'oxygène est donc peu probable. La composante cationique assurée par les ions lithium est donc bien prédominante.

Dans les composés de structure TTB, les ions lithium occupent les sites C de coordination 9. Il est apparu intéressant et nécessaire de s'intéresser à l'environnement des ions lithium dans la structure. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui donne une information de l'environnement local du noyau considéré nous a donc paru bien adaptée.

Les spectres relatifs aux compositions $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Bruker MSL 200 de haute puissance associé à un aimant supraconducteur stabilisé à 4,692 T. La fréquence de résonance pour le lithium (7) est de 77,7 MHz. Les expériences ont été réalisées soit en mode statique, soit en utilisant la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS Magic Angle Spinning) avec des séquences de pulse simple ou d'écho de spin. La référence (0ppm) est LiCl 1M en solution aqueuse.

Les spectres obtenus en mode statique par une séquence d'écho de spin mettent en évidence une raie unique pour les deux compositions en accord avec un environnement unique du lithium en site C. Toutefois, il apparaît un élargissement du pied de raie qui semble plus important pour l'échantillon $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (Figure 20).

Le lithium 7 est un noyau de spin nucléaire $3/2$, il possède donc un moment électrique quadrupolaire qui rend compte de l'écart à la symétrie sphérique de la densité de charge nucléaire. Ce moment quadrupolaire peut interagir avec le gradient de champ électrique local qui conduit à une levée de dégénérescence des énergies des 3 transitions et donc à l'apparition de satellites quadrupolaires, la raie centrale ($-1/2 \rightarrow 1/2$) n'étant pas affectée au premier ordre.

Les spectres obtenus mettent ainsi en évidence des satellites quadrupolaires indiquant la présence d'un gradient de champ électrique non sphérique qui renseigne sur l'environnement du site occupé par le lithium. Celui-ci semble plus symétrique pour la composition $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Toutefois, les échantillons étant des conducteurs ioniques, il est possible que la symétrie du gradient de champ électrique observée soit aussi liée à la mobilité des atomes de lithium à l'échelle de temps caractéristique de la RMN (10^{-6} s). Les paramètres de conductivité, et notamment l'énergie d'activation (elle-même liée à la mobilité) des deux céramiques étant quasiment égaux, la différence observée est certainement due à une évolution de la symétrie du gradient de champ électrique du site occupé par le lithium ^[34] pour les deux compositions. En effet, le gradient de champ électrique n'est pas uniquement constitué par les premiers voisins (oxygène) mais aussi par les seconds (plomb).

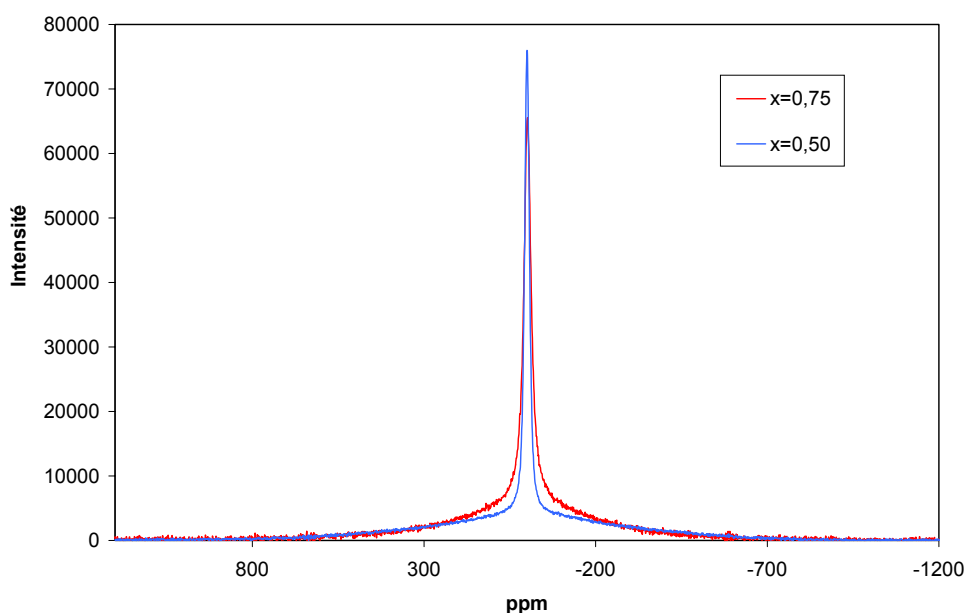


Figure 20 : Spectres du ^7Li relatifs aux deux compositions obtenus en mode statique par une séquence d'écho de spin

La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyennner les anisotropies. Les spectres obtenus à 10KHz mettent en évidence une raie fine à la position isotrope, identique pour les deux compositions, et des bandes de rotation (non représentés sur la figure) (Figure 21).

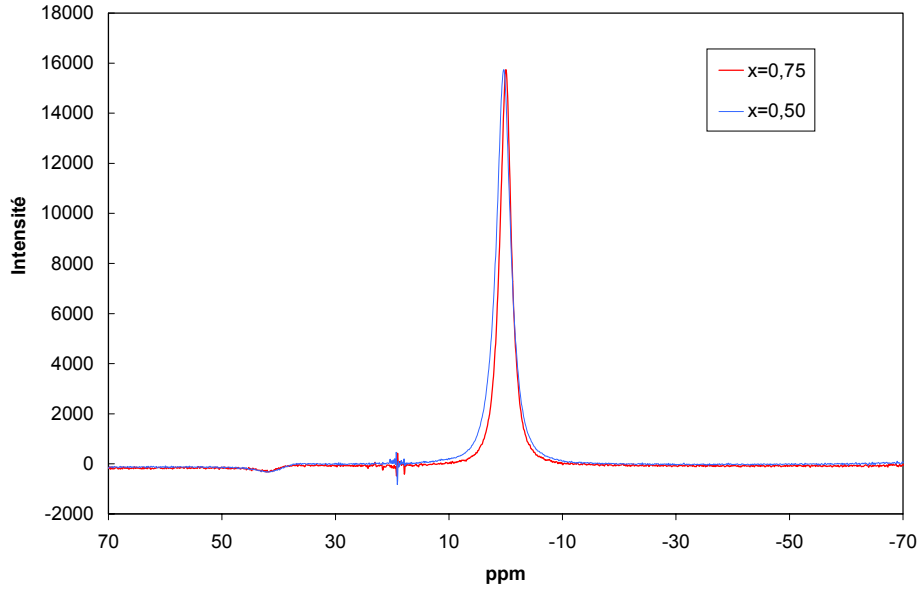


Figure 21 : Spectres du 7Li relatifs aux deux compositions obtenus en mode MAS par une séquence de simple pulse

L'étude par RMN nous a donc permis de confirmer la présence d'un environnement unique du lithium (en site C).

c - Evolution de la conductivité ionique avec la composition

Dans un conducteur ionique, la limite à fréquence nulle (σ_{DC}) de la conductivité AC (Alternative Current) déterminée par spectroscopie d'impédance complexe est essentiellement gouvernée par la mobilité des porteurs (μ) de charges et par leur concentration (N):

$$\sigma_{DC} = e N(T) \mu(T)$$

$$\sigma_{DC} = e^2 N(T) \gamma a_h^2 (v_0/kT) \exp(S_\mu/k) \exp(-E_\mu/kT)$$

où a_h est la distance de saut, γ est un facteur géométrique égal à 1/6 pour un milieu isotrope, v_0 est la fréquence propre de vibration, S_μ est l'entropie de migration, E_μ est l'énergie de migration ^[35, 37]. En considérant ΔE_σ égal à E_μ , le facteur préexponentiel σ_0 dans la formule $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$ est alors donné par :

$$\sigma_0 = (e^2 a_h^2 v_0 / 6k) N(T) \exp(S_\mu / kT)$$

Le facteur préexponentiel dépend donc de la concentration en porteurs ainsi que de l'entropie de migration.

L'une des difficultés principales dans l'interprétation des résultats de conductivité est de ne pas connaître le nombre de porteurs qui participent à la conductivité. Dans la suite, nous parlerons en terme du nombre de porteurs potentiels égal au nombre de lithium dans la structure. Dans la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, le nombre de porteurs de charge théorique le plus favorable correspond à la composition $x=0,50$ où la moitié des sites C est occupée. Ce résultat ne peut pas être déduit de la faible dépendance de σ_0 en fonction de la composition (Tableau 8).

Le paramètre β de la fonction KWW est accessible pour chaque composition dans le formalisme de l'impédance (courbe $Z''=f(Z')$) en calculant l'angle de décentrage de l'arc de cercle par rapport à l'axe des abscisses ($\phi = (1-\beta)\pi/2$) et dans le formalisme du modulus (courbe $M''/M'_{\max} = f(\log f)$). Il est obtenu en comparant la largeur à mi-hauteur du pic (FWHH) avec celle du cas idéal de Debye ($\beta=1,14/(FWHH)$). Ce paramètre renseigne donc de façon qualitative sur la déviation par rapport au modèle de Debye ; plus β est petit plus celle-ci est importante.

Le paramètre β a longtemps été associé à une distribution de temps de relaxation, mais depuis quelques années, il est aussi interprété en terme de corrélation entre les mouvements de porteurs de charge^[38, 39]. Le saut d'un ion ne peut pas être considéré comme un événement isolé, il en résulte un mouvement des autres porteurs qui est temporellement dépendant du premier. La valeur de β devient d'autant plus petite que la coopérativité entre les ions mobiles se développe. Pour des concentrations faibles en porteurs de charge, la conductivité est essentiellement caractérisée par des sauts indépendants d'ions mobiles. Lorsque la concentration augmente, la coopérativité est de plus en plus importante. Dans des composés conducteurs ioniques cristallins ou vitreux, un fort couplage des porteurs de charge est associé à un paramètre β égal à 0,50^[40, 41].

Un bon accord entre les valeurs de β calculées pour chaque composition et chaque température dans les deux formalismes a été obtenu. Le paramètre β est peu dépendant tant de la température que de la composition. Sa valeur moyenne égale à 0,75 indique une faible coopérativité entre les porteurs de charge.

La conductivité semble elle aussi être faiblement dépendante de la composition ; sa variation à 600K en fonction de x (Figure 22) correspond à une diminution faible et continue lorsque x augmente. Ceci paraît surprenant puisque le nombre d'ions lithium par maille varie lui très fortement en fonction de la composition (de 3,6 Li^+ pour $x=0,10$ à 0,8 Li^+ pour $x=0,80$).

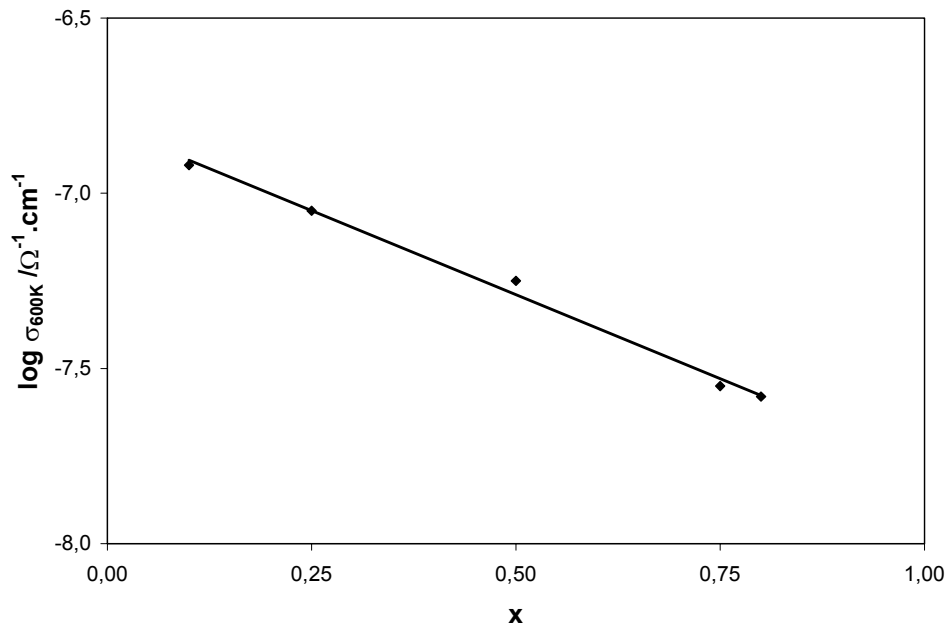


Figure 22 : Evolution du logarithme de la conductivité à 600K en fonction de la composition

Dans nos échantillons, deux facteurs semblent donc jouer un rôle prépondérant sur les propriétés de conductivité ionique : le nombre de porteurs (N) et leur mobilité (μ), elle-même influencée par plusieurs autres effets que nous allons maintenant détailler.

- les effets stériques

La décroissance des paramètres cristallins a et b observée au sein de la solution solide ($\Delta a/a$ et $\Delta b/b \approx 1\%$) lorsque x croît, conduit certainement à une diminution de la section des tunnels contenant les ions lithium, ce qui tend implicitement à réduire leur mobilité. Cet effet est supposé avoir une influence faible sur la mobilité des porteurs de charge.

L'introduction de plomb dans le réseau cristallin doit certainement modifier la densité électronique dans les tunnels de section triangulaire. Des cartes de densité électronique ont donc été calculées en utilisant la méthode EHTB pour deux compositions : $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et

" $K_6Ta_{10}O_{30}$ ". Celles-ci ne contiennent pas de lithium afin de visualiser uniquement l'évolution de la densité électronique dans les tunnels concernés en fonction du taux d'insertion du plomb indépendamment du lithium.

Le niveau de Fermi de ces compositions étudiées a été déplacé en vue d'assurer la neutralité électrique. La figure 23 représente la densité électronique calculée pour la composition $K_6Ta_{10}O_{30}$. La carte correspondant à la différence de densité électronique entre les deux compositions est donnée à la figure 24. Rappelons que les sites A1 et/ou A2 sont occupés par le plomb et/ou le potassium, les sites B1 et B2 sont occupés par le tantale. Dans les deux cartes présentées, les atomes de tantale et d'oxygène sont dans le plan de la figure contrairement aux atomes de plomb et de potassium.

Pour la composition $K_6Ta_{10}O_{30}$, les bandes 4s et 4p du potassium étant vides, il n'y a pas de densité électronique significative dans les sites A1 et A2 (Figure 23). La densité de charge de Pb apparaît clairement dans les sites A1 et A2*, ce qui diminue celle des liaisons Ta-O proches. En revanche les liaisons Ta-O proches du site occupé par le potassium semblent renforcées. Au sein des tunnels de section triangulaire connectant les sites C, la diminution de la densité électronique pourrait influencer la mobilité des ions lithium (Figure 24). En effet, les atomes de plomb et de lithium étant dans le même plan, le transfert de densité électronique des tunnels de section triangulaire vers les liaisons Pb-O devrait augmenter la mobilité des ions lithium.

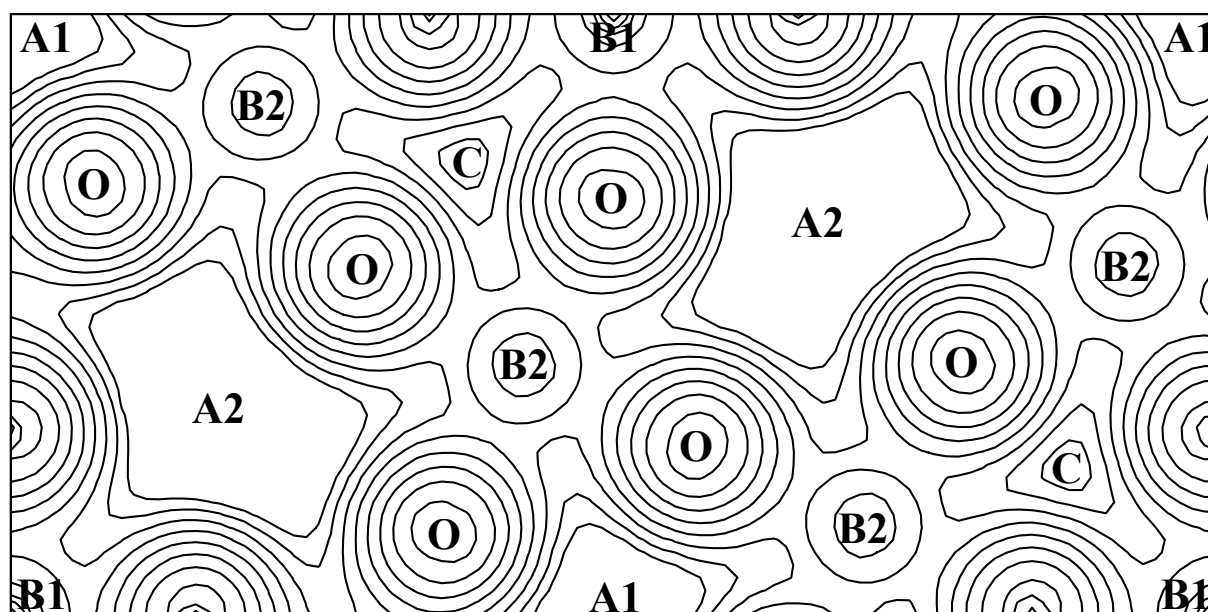


Figure 23 : Carte de densité électronique calculée de la composition " $K_6Ta_{10}O_{30}$ " (échelle logarithmique)

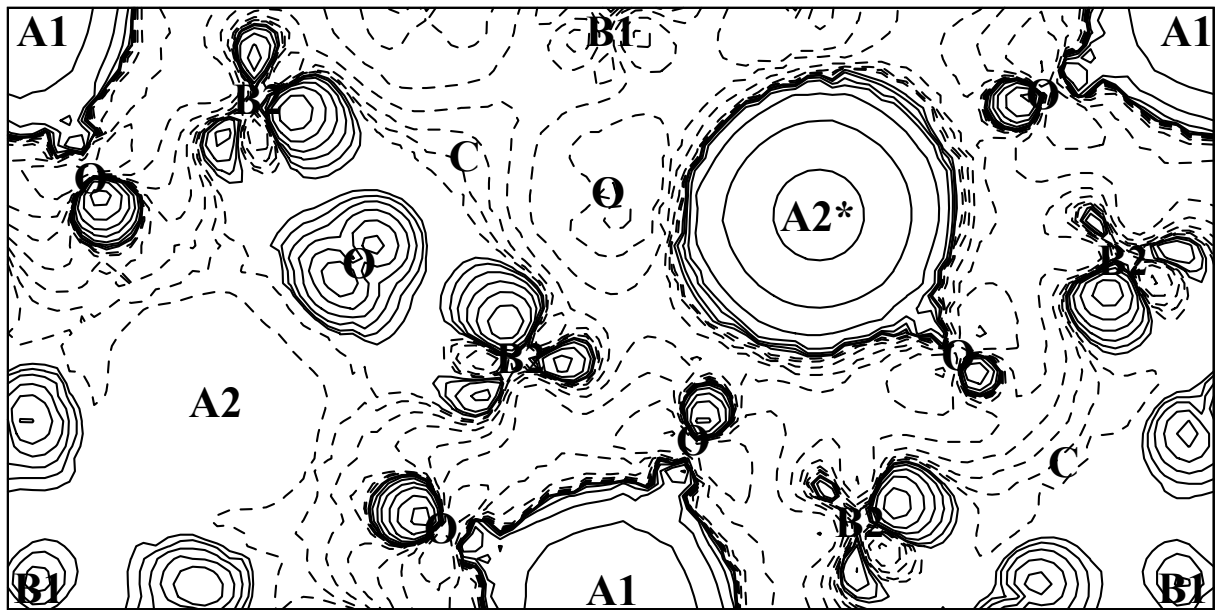


Figure 24 : Carte de différence de densité électronique entre $Pb_4K_2Ta_{10}O_{30}$ et $K_6Ta_{10}O_{30}$ (les valeurs positives sont en trait plein, les valeurs négatives en pointillés)

- les effets électroniques

Les populations de recouvrement (COOP) relatives aux liaisons Li-O ont été calculées en utilisant la méthode EHTB. Le résultat du calcul montre de façon très nette une liaison Li-O purement ionique. Toutefois la contribution antiliante augmente faiblement avec le taux d'insertion en plomb, ceci pourrait influencer favorablement la mobilité des ions lithium.

D'un point de vue électrostatique, le remplacement du potassium par le plomb dans la structure diminue, en valeur absolue, le potentiel de Madelung (négatif) des sites C. Ceci peut être expliqué en considérant d'une part la différence de charge entre les deux cations ($1+ \rightarrow 2+$), d'autre part la réduction de la charge effective des atomes d'oxygène par un effet de covalence. Cet effet tendrait à diminuer la liaison électrostatique des ions lithium et de ce fait augmenterait leur mobilité.

Plusieurs facteurs peuvent donc influencer la mobilité des porteurs de charge, la faible dépendance en composition de nos échantillons ne nous permet cependant pas de conclure quant à l'effet qui prédomine.

II-2-5 Conclusions et perspectives

Les céramiques étudiées présentent à la fois des propriétés ferroélectriques, diélectriques et de conductivité ionique. Les résultats obtenus vont être résumés ci-après et les perspectives relatives à chaque propriété seront présentées en vue de mieux comprendre leur évolution en fonction de la composition.

a - Evolution de T_C avec la composition

Une corrélation entre la température de Curie et la liaison chimique a été mise en évidence au sein de la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Ceci nous a permis de bien comprendre l'évolution de la température de transition avec la composition et plus particulièrement avec le taux de substitution en plomb dans le réseau cristallin. Les liaisons Pb-O, très covalentes, ont une influence importante sur le réseau métal - oxygène en diminuant sa covalence par effet antagoniste et donc en favorisant la distorsion ferroélectrique (augmentation de T_C).

Ce résultat est très intéressant puisqu'il permet de généraliser ceux obtenus sur des compositions de structure perovskite ^[7]. Il peut, de plus, être utilisé dans un but prédictif de modulation des propriétés ferroélectriques.

b - Le comportement relaxeur

Un comportement relaxeur a été observé pour certaines compositions appartenant à la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Il est certainement dû à la présence de plomb dans les sites A1 et/ou A2 dans une certaine proportion par rapport aux atomes de potassium. La répartition des atomes de plomb et de potassium dans la structure n'étant pas connue, il nous est impossible de définir précisément le rôle du plomb sur cette propriété. Une étude structurale comparative entre deux compositions (ferroélectrique classique et relaxeur, compositions 1 et 2) s'avère être l'étape nécessaire pour une meilleure compréhension de ce phénomène. Ceci représentera le premier objectif du troisième chapitre. D'autres compositions appartenant au diagramme ternaire et choisies de manière pertinente seront synthétisées en vue de vérifier les hypothèses émises et d'étudier l'évolution du caractère relaxeur avec la composition. Enfin, de nouvelles compositions à base de plomb et de cations de charges et/

ou de tailles différentes seront étudiées afin d'approfondir l'étude sur le comportement relaxeur.

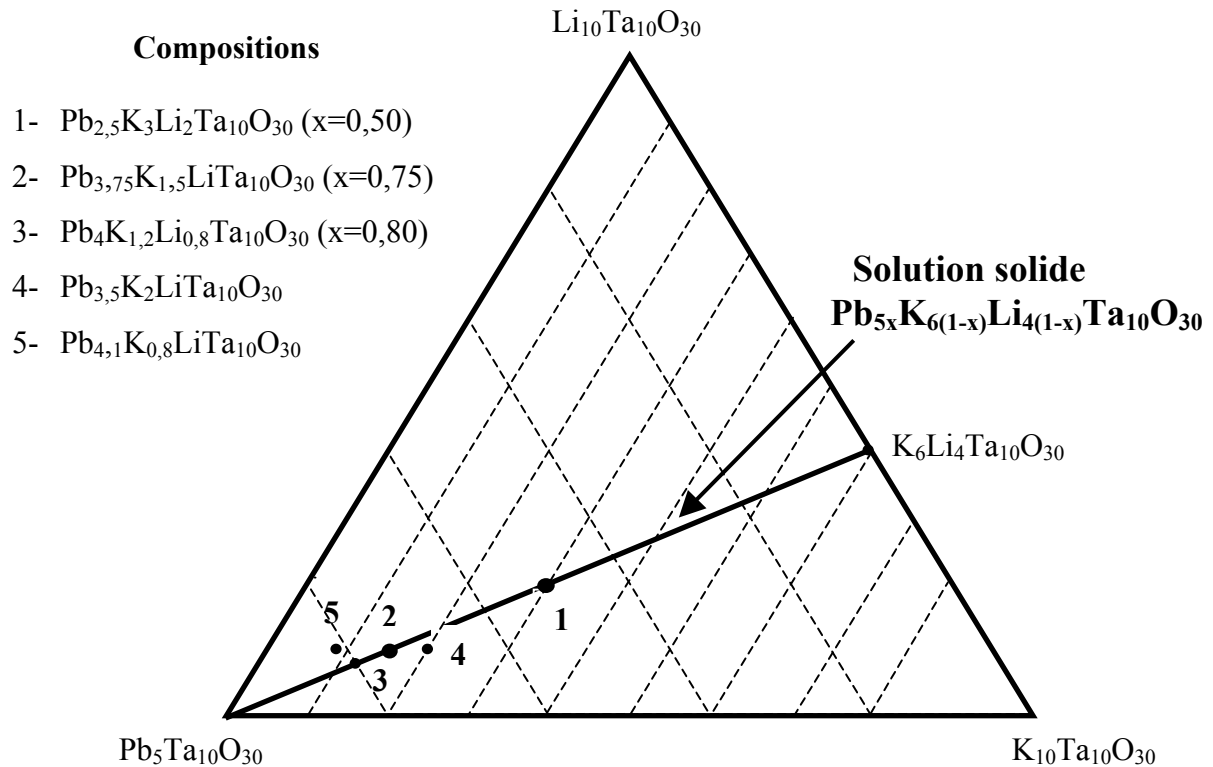


Figure 25 : Compositions choisies au sein du diagramme ternaire pour étudier le comportement relaxeur

c - La relaxation hyperfréquence

Nous avons mis en évidence, pour la composition $x=0,75$, une relaxation hyperfréquence attribuée à des sauts coopératifs des ions Ta^{5+} le long de chaînes de corrélation. La détermination de la fréquence de relaxation n'a été possible que dans un certain domaine de température; en effet cette fréquence devient très vite impossible à déterminer ($>10^9$ Hz) (en dehors de la gamme de mesure de fréquence de notre appareillage).

Dans des composés de structure perovskite, une corrélation entre la fréquence de relaxation et la liaison chimique a été mise en évidence (Cf Chapitre I-6). Nous avons entrepris la même démarche pour des échantillons cristallisant dans la structure TTB. Deux séries de céramiques ont été synthétisées; elles ont été choisies afin d'étudier l'évolution de la relaxation hyperfréquence avec la nature de la liaison Ta-O selon deux types de substitution : soit en dehors de l'octaèdre, soit directement à l'intérieur de celui-ci. Cette étude fera l'objet du Chapitre IV.

d - La conductivité ionique

La conductivité ionique des échantillons appartenant à la solution solide $Pb_{5x}K_{6(1-x)}Li_{4(1-x)}Ta_{10}O_{30}$ a été déterminée, elle est faible et peu dépendante de la composition. Ceci résulte certainement de la superposition d'effets antagonistes tels que le nombre total de porteurs et leur mobilité (elle-même reliée au taux d'insertion du plomb dans la structure). Il nous est donc difficile d'interpréter cette évolution en nous basant sur ces seuls résultats. Nous avons, aussi, décidé d'élargir l'étude en nous intéressant d'une part au rôle joué par le nombre d'ions lithium, d'autre part à celui joué par la matrice.

Pour examiner l'influence du nombre total d'ions lithium sur la conductivité ionique, nous avons choisi de nous intéresser à plusieurs compositions appartenant à la solution solide $Pb_{5(1-x)}Li_{10x}Ta_{10}O_{30}$. De plus, des compositions à taux de lithium constant ($Li=1$ et $Li=2$) seront synthétisées afin d'étudier l'influence de la matrice sur la conductivité. Cette étude sera développée dans le chapitre V. Les compositions choisies sont représentées dans le diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30} - K_{10}Ta_{10}O_{30} - Li_{10}Ta_{10}O_{30}$.

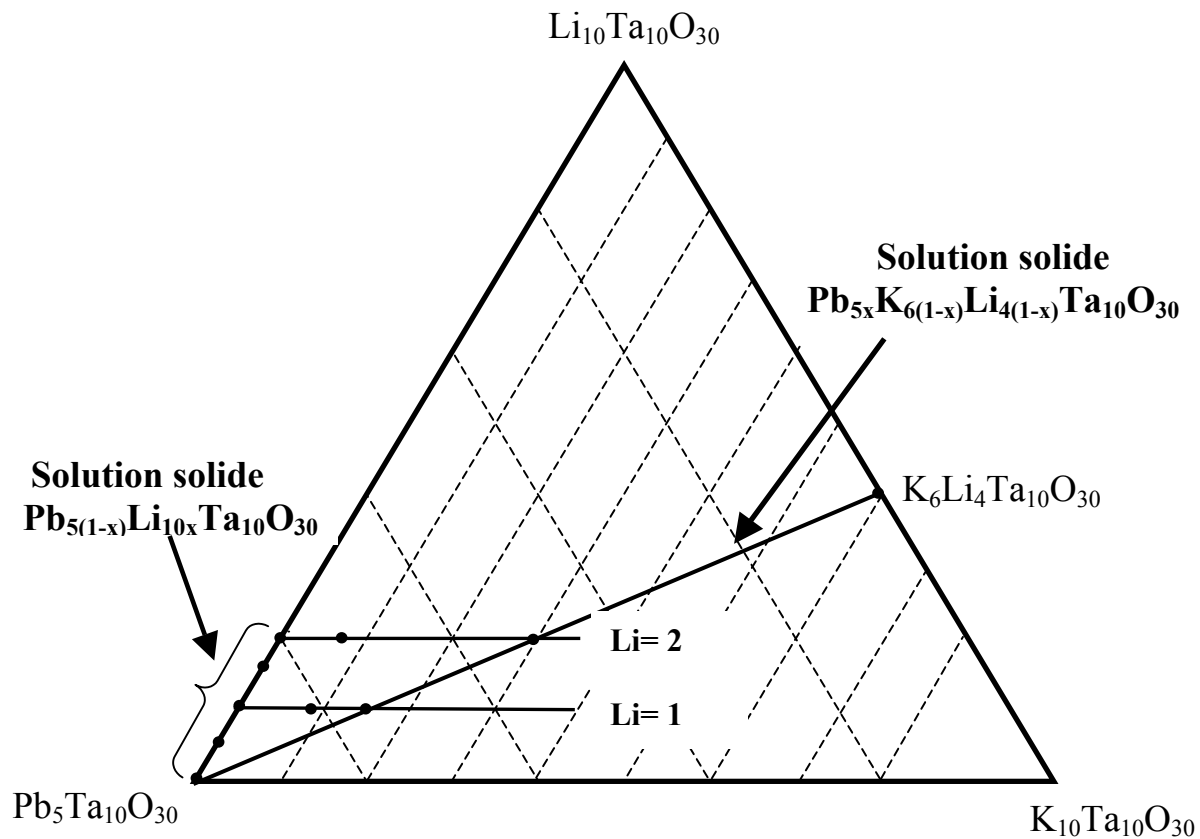


Figure 26 : Compositions choisies au sein du diagramme ternaire pour étudier les propriétés de conductivité ionique

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- [2] T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 599 (1970).
- [3] E. C Subbarao and G. Shirane, *Acta Cryst.*, **13**, 226 (1960).
- [4] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551 (1968).
- [5] J. Ravez, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 1107 (1991).
- [6] R. E. Cohen, *Nature*, **358**, 136 (1992).
- [7] C. Elissalde, A. Villesuzanne, J. Ravez and M. Pouchard, *Ferroelectrics*, **99**, 131 (1997).
- [8] A. Villesuzanne, C. Elissalde, M. Pouchard and J. Ravez, *Eur. Phys. J. B*, **6**, 307 (1998).
- [9] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- [10] R. Hoffmann, "Solids and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VCH (1988).
- [11] E. Canadell and M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.*, **91**, 965 (1991).
- [12] J. K. Burdett, "Chemical Bonding in solids", Oxford University Press (1995).
- [13] A. Villesuzanne and M. Pouchard, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **310**, 155 (1996).
- [14] A. Simon, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **36**, 1788 (1997).
- [15] M.-H. Whangbo and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6093 (1978).
- [16] T. Hughbanks and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3528 (1983).
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- [18] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **151**, 205 (1994).
- [19] R. Guo, H. T. Evans and A. S. Bhalla, *Ferroelectrics*, **206**, 123, 1998.
- [20] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland and S. Vakhrushev, *Ferroelectrics*, **199**, 103 (1997).
- [21] T. Egami, W. Dmowski, S. Teslic, P. K. Davies, I. W. Chen and H. Chen, *Ferroelectrics* **206**, 231 (1998).
- [22] D. Viehland, M. Wuttig and L. E Cross, *Ferroelectrics*, **120**, 71 (1991).
- [23] D. Viehland and W.-H. Huang, *Ferroelectrics*, **158**, 301 (1994).
- [24] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- [25] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.*, **6**, 715 (1968).
- [26] Z. G. Lu, J.-P. Bonnet, J. Ravez and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State. Inorg. Chem.*, **30**, 817 (1993).

- [27] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).
- [28] C. T. Moynihan, L. P. Boesch and N. L. Laberge, *Physics and Chem. of Glasses*, **14**, 122 (1973).
- [29] P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose, *Physics and Chem. of Glasses*, **13**, 171 (1972).
- [30] G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 625 (1970).
- [31] K. L. Ngai and S. W. Martin, *Phys. Rev. B*, **40**, 10550 (1989).
- [32] I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125 (1976).
- [33] B. V. R. Chowdari and R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, **23**, 225 (1987).
- [34] M. Dong, Thèse, Université de Bordeaux I, 1997.
- [35] N. F. Uvarov and E. F. Hairetdinov, *J. Solid State Chem.*, **62**, 1 (1986).
- [36] D. P. Almond and A. R. West, *Solid State Ionics*, **23**, 27 (1987).
- [37] N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. Réau, J. M. Bobe, J. Sénégas and M. Poulain, *Solid State Ionics*, **74**, 195 (1994).
- [38] B. V. R. Chowdari and K. Radhakrishnan, *J. Non Cryst. Solids*, **108**, 323 (1989).
- [39] J. Kawamura and M. Shimoji, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 72 (1989).
- [40] J. M. Réau, S. Rossignol, B. Tanguy, M. A. Paris, J. M. Rojo and J. Sanz, *Solid State Ionics*, **80**, 283, (1995).
- [41] N. Zouari, M. Mnif, H. Khemakhem, T. Mhiri, A. Daoud, *Solid State Ionics*, **10**, 269 (1998).

Chapitre III

Etude du comportement
relaxeur de céramiques à
base de plomb

Les deux types de comportement ferroélectrique - classique et relaxeur - ont été mis en évidence dans la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et il semblerait qu'une certaine proportion en plomb soit nécessaire pour induire un comportement de type relaxeur. Toutefois, la répartition des atomes de plomb et de potassium dans les sites A1 et A2 n'est pas connue dans ces composés.

La première partie de ce chapitre est donc consacrée à la détermination structurale de deux compositions, l'une ferroélectrique classique ($x=0,50$) et l'autre relaxeur ($x=0,75$) afin de déterminer les différences entre les deux échantillons et de comprendre l'origine de l'effet relaxeur au sein de la solution solide.

L'étude du comportement relaxeur sera ensuite étendue au diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ afin de vérifier les hypothèses émises suite à l'étude structurale mais aussi pour étudier l'évolution de l'amplitude de l'effet relaxeur avec la composition.

Enfin, l'influence du cation partageant le site du plomb sur l'effet relaxeur sera déterminée par le biais de nouvelles compositions contenant soit du lanthane ou du potassium (substitution hétérovalente) soit du baryum ou du calcium (substitution homovalente).

III-1 Influence du taux de plomb sur le comportement relaxeur : une approche structurale

III-1-1 Etude comparative de deux compositions classique ou relaxeur

a - Rappel des propriétés diélectriques

Les compositions choisies pour cette étude sont $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$; la première présente un comportement de type ferroélectrique classique avec une température de Curie de 150K, la seconde est un ferroélectrique relaxeur ayant une température du maximum de ϵ'_r égale à 220K à une fréquence de 10^3 Hz.

b - Etude par microscope électronique à transmission (MET)

Afin de comparer les deux compositions, une étude par microscopie électronique a été entreprise. Une éventuelle surstructure serait détectable par cette technique.

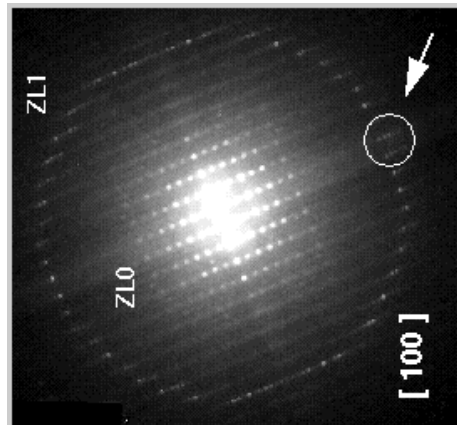
Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2000FX sous une tension de 200kV. Les échantillons pulvérulents sont disposés en microquantités sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane trouée de carbone amorphe. Celle-ci est ensuite insérée à l'intérieur du microscope maintenu sous vide.

Aucune différence n'a été observée entre les deux compositions étudiées. Les clichés de diffraction électronique ont été entièrement indexés en considérant une maille quadratique ayant des paramètres voisins de $a \approx b \approx 12,5 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,9 \text{ \AA}$.

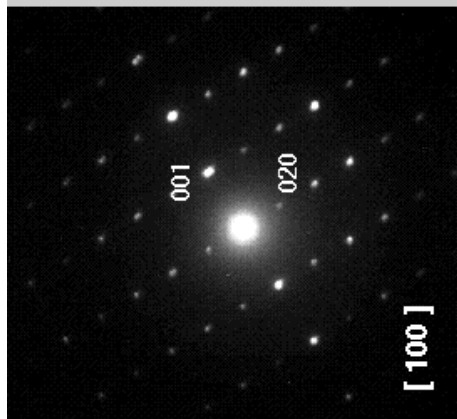
Les figures 1 et 2 correspondent aux diagrammes de diffraction électronique selon les axes de zone [001] et [100]. Aucune règle d'extinction n'a été identifiée dans le premier. Par contre, le second a révélé la condition de réflexion $k=2n$. Le diagramme de diffraction électronique selon le même axe présenté à la figure 3 confirme l'extinction systématique dans la zone de Laue d'ordre 0 (ZL0), la périodicité suivant la direction b^* étant dans cette zone le double de celle observée dans la zone de Laue d'ordre 1 (ZL1).

Plusieurs groupes d'espace sont compatibles avec la condition d'existence ($0kl$ $k=2n$) (présence d'un plan de glissement b) : deux groupes sont centrosymétriques ($P4/mbm$ et $P4_2/mbc$) et trois autres sont non-centrosymétriques ($P4bm$, $\overline{P4b2}$ et $P4_2bc$). Les expériences de MET étant réalisées à une température voisine ou légèrement inférieure à la température ambiante, les deux échantillons sont étudiés dans la phase paraélectrique ($T_C=150\text{K}$ et

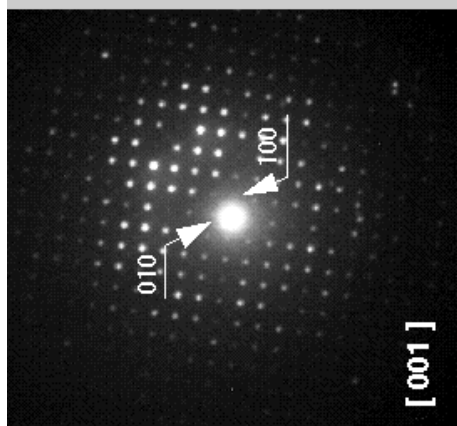
$T_m=220K$). Ceci nous permet de ne retenir que les deux groupes d'espace centrosymétriques. Le groupe d'espace $P4/mbm$ est associé à la seule condition d'existence $(0kl \ k=2n)$ alors que le groupe spatial $P4_2/mbc$ est lui associé aux conditions de réflexion $(0kl \ k=2n \ \text{et} \ hhl \ l=2n)$. Les plans hhl n'ont pas été observés dans les conditions présentes, il n'est donc pas possible sur la seule base de cette étude de trancher entre les deux groupes d'espace proposés.



(3)



(2)



(1)

Figures 1,2,3 : Clichés de microscopie électronique selon les axes de zone [001] et [100] relatifs à la composition $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$

c - Etude par diffraction des rayons X : détermination structurale

Afin de connaître la répartition des atomes de plomb et de potassium dans les sites A1 et A2, une étude structurale a été réalisée pour les deux compositions.

Les diffractogrammes X des compositions $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 3040/00 X'PERT. Leur analyse a permis de mettre en évidence la présence de tous les plans (hkl), et plus particulièrement le plan (001) ; c'est le groupe d'espace P4/mbm qui a donc été sélectionné.

Les structures des deux compositions ont été affinées à température ambiante par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof (version 3.1997) (Annexe 3) ^[1]. Nous nous sommes basés sur la résolution structurale de $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ^[2]. Les conditions d'acquisition et d'affinement des données sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition et d'affinement des profils des diffractogrammes X des deux compositions étudiées

| | $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ |
|--|---|---|
| Données cristallographiques | | |
| Symétrie | quadratique | |
| Condition d'existence | 0kl k=2n | |
| Groupe d'espace | P4/mbm (n°127) | |
| Paramètres de maille | a=b= 12,5488(2) Å c=3,9129(1) Å V=616,2 Å ³ | a=b=12,5159(4) Å c=3,8947(1) Å V=610,1 Å ³ |
| Conditions d'acquisition des données à température ambiante | | |
| Radiation | CuK α (λ =1,5418 Å) | |
| Domaine angulaire | 10°<2 θ <120° | |
| Pas de comptage | 0,02° | |
| Temps de comptage | 30s | |
| Conditions d'affinement | | |
| Programme d'affinement | Fullprof version 3.1997 | |
| Nombre de réflexions indépendantes | 291 | 287 |
| Nombre de paramètres indépendants | 28 | 29 |
| Bruit de fond | polynomial (degré 5) | polynomial (degré 5) |
| Fonction de profil et paramètres | Pseudo-Voigt U=0,015 V=0,008 W=0,0035 | Pseudo-Voigt U=0,1065 V=-0,033 W=0,014 |

Pour les deux compositions, aucune hypothèse n'a été faite quant à l'occupation des sites A1 et A2 par le plomb et le potassium. Les affinements ont échoué (facteurs de reliabilité élevés) en supposant l'un des deux sites occupé uniquement par un cation. Ce résultat n'est pas en accord avec l'étude structurale menée sur $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ [3]. En effet, dans cette composition, les sites A1 sont uniquement occupés par le plomb et les sites A2 sont occupés à la fois par le plomb et le potassium. Dans un article plus récent concernant la composition $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, les atomes de plomb et de potassium occupent les sites A1 et A2 [4]. Dans le cas présent, les atomes de plomb et de potassium ont été placés dans les deux sites, sans fixer le taux d'occupation. Les facteurs d'agitation thermique isotrope (u) des atomes d'oxygène ont été maintenus constants afin de pouvoir comparer les affinements à ceux réalisés sur $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. Les facteurs de reliabilité obtenus pour les compositions $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ sont respectivement $R_{\text{Bragg}}=8,4\%$, $R_{\text{exp}}=11,1\%$, $R_{\text{F}}=6,5\%$, $\chi^2=2,10$ et $R_{\text{Bragg}}=7,9\%$, $R_{\text{exp}}=10,1\%$, $R_{\text{F}}=7,5\%$, $\chi^2=2,40$. Les positions atomiques relatives au meilleur affinement pour chaque composition sont reportées ci-dessous.

Tableau 2 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation de $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|------------|-----|---------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2c | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,20(3) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8j | 0,0748(1) | 0,2103(1) | 0,5 | 0,20(3) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,28(3) | 0,368(1) |
| K(1) | +1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,20 | 0,462(5) |
| Pb(2) | +2 | 8i | 0,1557(3) | 0,7010(3) | 0 | 1,39(9) | 0,209(1) |
| K(2) | +1 | 4g | 0,1522(11) | 0,6522(11) | 0 | 1,0 | 0,498(5) |
| O(1) | -2 | 8j | 0,3423(14) | 0,0039(9) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(2) | -2 | 8j | 0,1399(11) | 0,0615(16) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,2824(11) | 0,7824(11) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(4) | -2 | 2d | 0 | 0,5 | 0 | 0,4 | 1 |
| O(5) | -2 | 8i | 0,0834(13) | 0,2135(12) | 0 | 0,4 | 1 |

Tableau 3 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation de $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|------------|-----|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2c | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,14(2) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8j | 0,0749(1) | 0,2110(1) | 0,5 | 0,16(2) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,58(4) | 0,524(1) |
| K(1) | +1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,50(7) | 0,156(7) |
| Pb(2) | +2 | 8i | 0,1540(3) | 0,6937(3) | 0 | 2,54(18) | 0,328(1) |
| K(2) | +1 | 8i | 0,1459(30) | 0,6440(30) | 0 | 1,98(27) | 0,144(7) |
| O(1) | -2 | 8j | 0,3379(17) | 0,0064(13) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(2) | -2 | 8j | 0,1377(13) | 0,0539(18) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,2829(13) | 0,7829(13) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(4) | -2 | 2d | 0 | 0,5 | 0 | 0,4 | 1 |
| O(5) | -2 | 8i | 0,0711(16) | 0,2013(14) | 0 | 0,4 | 1 |

Les atomes de lithium occupent les sites 4g ($x, x+1/2, 0$) dans les deux compositions; leurs coordonnées atomiques ne sont pas reportées à cause de leur très faible précision. Les diffractogrammes expérimental et calculé ainsi que la fonction différence relatifs à chaque composition sont présentés figures 4(a) et 4(b). Les valeurs faibles des facteurs de reliabilité ainsi que le bon accord entre les données expérimentales et calculés indiquent que le modèle structural proposé est parfaitement justifié.

Description de la structure

Une projection de la maille dans le plan ab en $z=0$ et $z=0,5$ est présentée figure 5. Pour les deux compositions, les affinements structuraux ont montré que le site A1 est occupé par le plomb ou le potassium en position normale (2a (0, 0, 0)). Dans la composition $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$, chaque site pentagonal A2 est occupé soit par un atome de potassium dans une position normale (4g ($x, x+1/2, 0$), soit par un atome de plomb dans une des deux positions déplacées (8i ($x, x+1/2+d', 0$)).

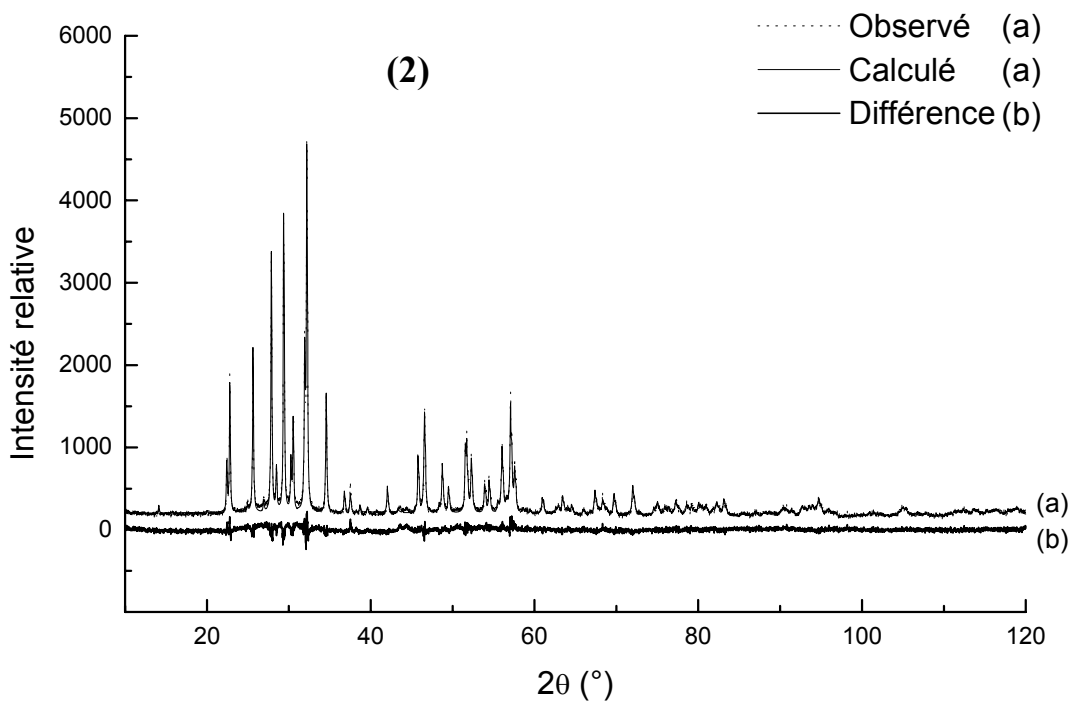
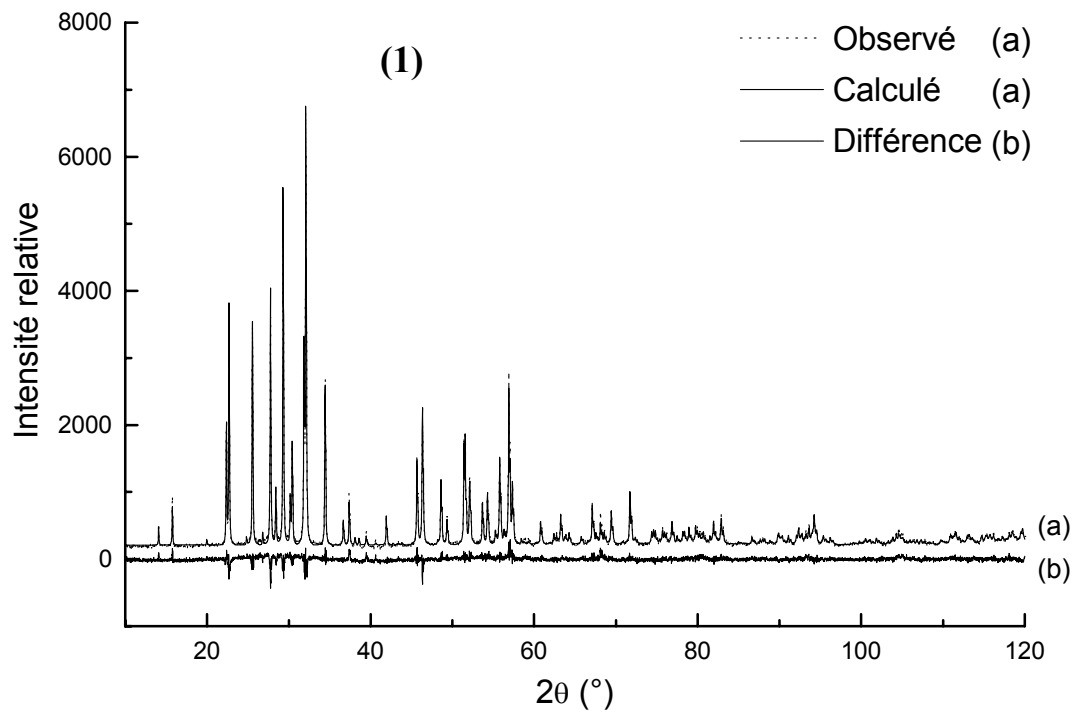


Figure 4 : Diffractogrammes expérimental et calculé, fonction différence de $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$ (1) et de $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$ (2)

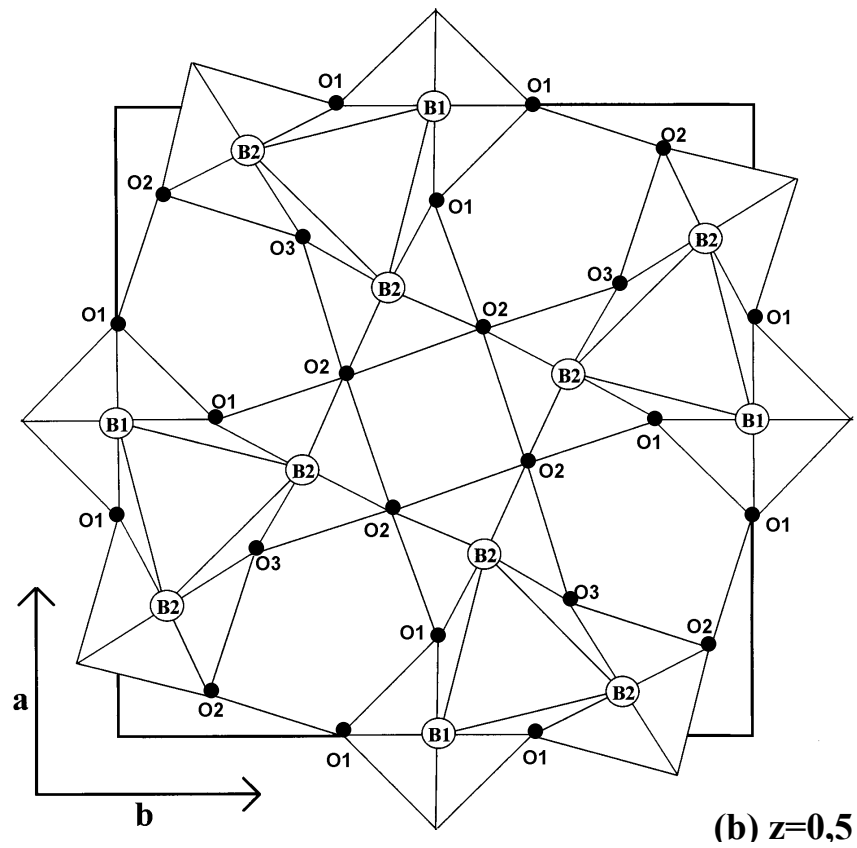
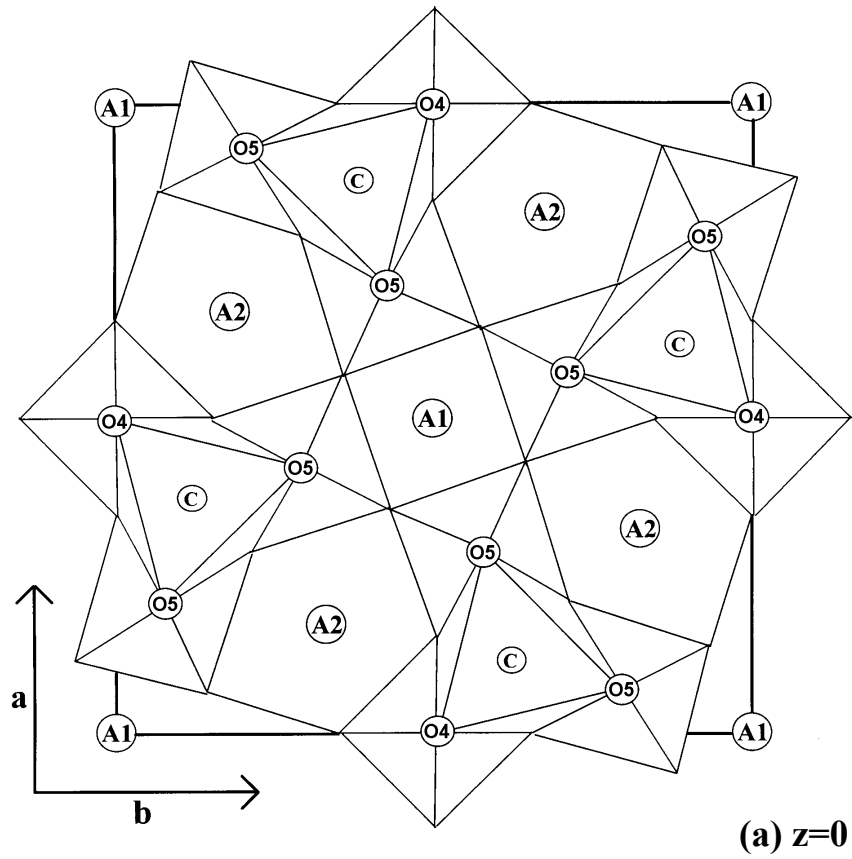


Figure 5 : Projection de la maille dans le plan ab en $z=0$ (a) et $z=0,5$ (b)

Ce phénomène avait déjà été reporté lors de l'étude structurale de $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et de $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [3, 4]. Pour la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, les atomes de plomb et de potassium sont déplacés de leur position normale; le déplacement de l'atome de potassium est toutefois très faible ($d=0,002$) et dans la gamme d'erreur.

Les facteurs d'agitation thermique isotrope relatifs aux atomes de plomb et de potassium dans les sites A2 sont beaucoup plus élevés que ceux dans les sites A1. En effet, ceci peut s'expliquer par la dissymétrie du site A2 comparativement au site A1 [3].

La différence la plus notable entre les deux compositions s'avère être le taux d'occupation des sites A1 et A2 par K^+ et Pb^{2+} . En effet dans la composition $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, il y a pratiquement autant d'atomes de plomb et de potassium dans chaque site A1 et A2 alors que pour la seconde composition, le taux en plomb est plus important que celui en potassium dans les deux sites. Ceci explique la différence observée entre les deux diffractogrammes, particulièrement dans la région $[5-20^\circ]$ en 2θ .

Le taux de lacunes dans les sites A2 est quasi identique pour les deux compositions, par contre il est doublé dans les sites A1 dans le cas de la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$.

Les distances interatomiques ainsi que les angles relatifs aux deux compositions sont reportés dans les tableaux 4 à 7. Les liaisons Pb-O et K-O dans les sites A1 sont plus courtes pour $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (2,67-2,69Å) que celles pour $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ (2,74-2,88Å). Les distances Pb-O dans les sites A2 sont du même ordre de grandeur et largement distribuées pour les deux compositions. Par contre, les liaisons K-O sont beaucoup plus courtes dans $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$.

Pour la composition $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, l'octaèdre $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ est régulier puisque les distances apicales et équatoriales sont égales, il est par contre distordu quoique faiblement pour la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$. L'octaèdre $\text{Ta}(2)\text{O}_6$ présente en revanche, pour chaque composition, une forte distorsion : les distances apicales sont égales tandis que les distances équatoriales sont distribuées entre 1,92 et 2,04Å ($\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$) et entre 1,85 et 2,12Å ($\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$).

Ainsi, lorsque le taux en plomb augmente la structure semble plus distordue.

En vue d'étudier les deux sites occupés par les atomes de plomb dans la structure, des mesures par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{207}Pb ont été réalisées sur les deux compositions. En effet, cette technique nous permet d'accéder à des informations sur l'environnement local du plomb.

Tableau 4 : Distances interatomiques pour la composition $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$

| Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|----------------------|
| Ta(1)-O(1) (×4) | 1,98(2) |
| Ta(1)-O(4) (×2) | 1,957(1) |
| Ta(2)-O(1) | 1,93(1) |
| Ta(2)-O(2) | 2,04(2) |
| Ta(2)-O(2) | 1,92(1) |
| Ta(2)-O(3) | 2,01(1) |
| Ta(2)-O(5) (×2) | 1,960(1) |
| Pb(1)-O(2) (×8) | 2,74(1) |
| Pb(1)-O(5) (×4) | 2,88(2) |
| K(1)-O(2) (×8) | 2,74(1) |
| K(1)-O(5) (×4) | 2,88(1) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 3,15(1) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 2,78(1) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,03(1) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,67(1) |
| Pb(2)-O(3) (×2) | 2,72(1) |
| Pb(2)-O(4) | 3,190(4) |
| Pb(2)-O(5) | 2,80(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,18(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,28(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,93(2) |
| K(2)-O(1) (×4) | 2,70(2) |
| K(2)-O(2) (×4) | 2,45(2) |
| K(2)-O(3) (×2) | 3,03(2) |
| K(2)-O(4) | 2,70(1) |
| K(2)-O(5) (×2) | 3,40(2) |
| K(2)-O(5) (×2) | 3,41(2) |

Tableau 5 : Valeurs des angles pour la composition $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$

| Angles | Valeurs (°) |
|-----------------|--------------------|
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 87,17 |
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 92,83 |
| O(4)-Ta(1)-O(1) | 90,00 |
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 180,00 |
| O(2)-Ta(2)-O(2) | 93,80 |
| O(3)-Ta(2)-O(2) | 86,72 |
| O(1)-Ta(2)-O(2) | 93,47 |
| O(3)-Ta(2)-O(1) | 86,02 |
| O(5)-Ta(2)-O(5) | 173,27 |
| O(1)-Ta(2)-O(5) | 89,33 |
| O(2)-Ta(2)-O(5) | 86,67 |
| O(2)-Ta(2)-O(5) | 90,25 |
| O(3)-Ta(2)-O(5) | 93,34 |

Tableau 6 : Distances interatomiques pour la composition $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$

| Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|----------------------|
| Ta(1)-O(1) (×4) | 2,03(2) |
| Ta(1)-O(4) (×2) | 1,947(1) |
| Ta(2)-O(1) | 1,89(2) |
| Ta(2)-O(2) | 2,12(2) |
| Ta(2)-O(2) | 1,85(2) |
| Ta(2)-O(3) | 1,99(2) |
| Ta(2)-O(5) (×2) | 1,952(1) |
| Pb(1)-O(2) (×8) | 2,69(1) |
| Pb(1)-O(5) (×4) | 2,67(2) |
| K(1)-O(2) (×8) | 2,69(1) |
| K(1)-O(5) (×4) | 2,67(2) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 3,05(1) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 2,71(1) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,13(2) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,69(2) |
| Pb(2)-O(3) (×2) | 2,76(1) |
| Pb(2)-O(4) | 3,098(4) |
| Pb(2)-O(5) | 3,11(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,00(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,44(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,78(2) |
| K(2)-O(1) (×2) | 2,62(3) |
| K(2)-O(1) (×2) | 2,61(3) |
| K(2)-O(2) (×2) | 3,52(3) |
| K(2)-O(2) (×2) | 3,55(4) |
| K(2)-O(3) (×2) | 3,12(3) |
| K(2)-O(4) | 2,56(4) |
| K(2)-O(5) | 3,33(4) |
| K(2)-O(5) | 3,63(4) |
| K(2)-O(5) | 3,61(4) |
| K(2)-O(5) | 3,30(4) |

Tableau 7: Valeurs des angles pour la composition $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$

| Angles | Valeurs (°) |
|-----------------|--------------------|
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 85,41 |
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 94,59 |
| O(4)-Ta(1)-O(1) | 90,00 |
| O(1)-Ta(1)-O(1) | 180,00 |
| O(2)-Ta(2)-O(2) | 97,78 |
| O(3)-Ta(2)-O(2) | 84,93 |
| O(1)-Ta(2)-O(2) | 93,13 |
| O(3)-Ta(2)-O(1) | 84,16 |
| O(5)-Ta(2)-O(5) | 172,43 |
| O(1)-Ta(2)-O(5) | 87,83 |
| O(2)-Ta(2)-O(5) | 92,97 |
| O(2)-Ta(2)-O(5) | 92,72 |
| O(3)-Ta(2)-O(5) | 87,14 |

d - Etude par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{207}Pb

Du fait de son grand nombre d'électrons et de sa forte polarisabilité, le plomb possède un domaine de déplacement chimique extrêmement important (de l'ordre de 8000 ppm). De plus, des écarts à la symétrie sphérique, même faibles, entraînent de fortes anisotropies de déplacements chimiques qui peuvent élargir les spectres de poudres de plus de 2000 ppm ^[5, 6].

Les spectres RMN des compositions $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Bruker MSL 200 de haute puissance associé à un aimant supraconducteur stabilisé à 4,692 T. La fréquence de travail pour le plomb (^{207}Pb) est de 41,7 MHz. Les expériences ont été réalisées soit en statique, soit en utilisant la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS Magic Angle Spinning) avec une séquence de pulse simple associée à un temps de pulse compris entre 1 et 4 ms. L'utilisation du MAS permet de réduire (voir supprimer) les anisotropies.

Dans ces conditions, aucun signal n'a pu être détecté pour les deux compositions. Ceci suggère que l'anisotropie de déplacement chimique dans ces compositions est particulièrement importante par rapport aux composés à base de plomb étudiés par Fayon *et al.*, les spectres RMN s'étendent sur une gamme de fréquence trop grande pour être détectés ^[5, 6]. Ce résultat est en accord avec l'importante polarisation associée au plomb et la forte anisotropie de son environnement.

Une étude EXAFS au seuil L_{III} du plomb a naturellement été envisagée afin de préciser l'environnement du plomb. Les résultats issus de cette technique ne sont pas exploitables de par la distribution importante des longueurs des liaisons développées par le plomb.

e - Discussion

Comme nous l'avons vu précédemment le comportement relaxeur n'est observé que dans des compositions contenant au moins deux ions dans un même site cristallographique. Toutefois, cette condition est nécessaire mais non suffisante, puisque toutes les compositions la vérifiant ne sont pas relaxeurs. La plupart des oxydes à base de plomb de structure perovskite de type $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ ou $(\text{Pb}_{1-x}\text{A}_x)(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ où les sites octaédriques B sont occupés par des cations différents présentent plus particulièrement un effet relaxeur ^[7]. Un seul système ferroélectrique contenant du plomb, deux cations différents en site A et un seul cation en site B est connu à ce jour comme possédant des propriétés relaxeurs : Pb_1 .

$x\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [8]. Dans la famille des bronzes quadratiques de tungstène, le comportement relaxeur a été mis en évidence tant dans des systèmes contenant un seul cation en site octaédrique ($\text{Ba}_{5x}\text{Pb}_{5(1-x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$) que dans des systèmes contenant deux cations en sites octaédriques ($\text{Pb}_4\text{K}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{10}\text{O}_{30}$) [9-11]. Dans les deux cas les sites A sont également occupés par deux types de cations.

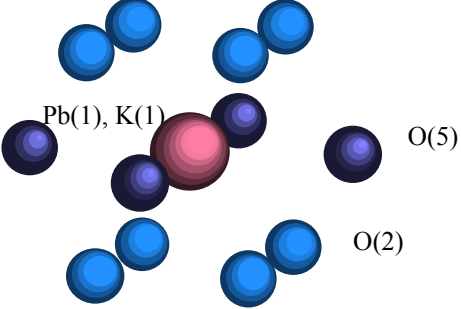
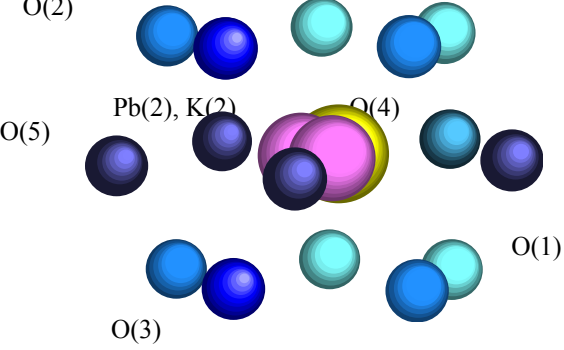
Bien qu'il existe des composés relaxeurs exempts de plomb, la présence de cet atome semble influencer de manière significative les propriétés ferroélectriques des oxydes et son environnement local dans des matériaux relaxeurs a fait l'objet de plusieurs études que nous allons à présent résumer.

Des résultats d'expériences de neutrons polarisés (PDF) d'oxydes ferroélectriques à base de plomb cristallisant dans la structure perovskite, ont montré que l'environnement local du plomb dans diverses compositions telles que $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), PLZT ou PZT était indépendant de la composition [7, 12, 13]. L'atome de plomb est décentré de sa position normale ($\delta=0,25\text{\AA}$) au sein du cuboctaèdre PbO_{12} , déplacement qui engendre une polarisation locale. Le système est alors décrit en terme de moments dipolaires locaux de Pb qui interagissent les uns avec les autres dans le réseau cristallin (la direction du moment dipolaire varie de site en site).

L'étude par diffraction des rayons X de la composition PMN-PT ($x=0,1$) a montré que la symétrie locale n'était pas rhomboédrique et que l'atome de plomb est déplacé de sa position normale (en dehors de l'axe polaire [111]). Le déplacement du plomb est relativement important ($\delta=0,25\text{\AA}$), il peut donc être responsable d'une polarisation locale non négligeable et être ainsi à l'origine de corrélations polaires [14]. Des résultats très similaires ont été obtenus dans le cas du composé $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN).

Une troisième étude réalisée sur des compositions de structure bronze quadratique de tungstène a également permis de mettre en évidence un déplacement du plomb par rapport à sa position normale. Dans les composés $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, l'atome de plomb dans le site A2 de coordinence 15 est aussi déplacé ($\delta=0,4\text{\AA}$) [3, 4]. La composition $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ne présente pourtant pas un comportement relaxeur. C'est aussi le cas des compositions PZT où seule l'addition d'une petite quantité de La^{3+} provoque l'apparition du comportement relaxeur. De même, pour les deux compositions étudiées dans cette partie l'atome de plomb est déplacé dans le site A2. Il semblerait donc que le déplacement de l'atome de plomb soit une condition nécessaire mais non suffisante pour engendrer un comportement relaxeur.

Tableau 8 : Conditions d'existence du comportement relaxeur

| Pb_{2,5}K₃Li₂Ta₁₀O₃₀ | Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa₁₀O₃₀ |
|---|---|
| <p>Site A1 :</p>  <p>Pb et K en position normale</p> <p>Pb/(Pb+K)=0.44</p> <p>Pb/(Pb+K+□)=0.37</p> | |
| <p>Site A2 :</p>  <p>K en position normale</p> <p>Pb déplacé de sa position normale (d'=0.04)</p> <p>Pb/(Pb+K)=0.45</p> <p>Pb/(Pb+K+□)=0.42</p> | |
| <p>➡ Le déplacement des atomes de plomb de leur position normale (x, x+1/2, 0) dans les sites A2 produirait une polarisation locale aléatoire</p> | |
| <p>Le désordre est trop faible (Pb/(Pb+K)<0,5) pour "casser" la polarisation à longue portée</p> <p style="text-align: center;">⇓</p> <p style="text-align: center;">Ferroélectrique classique</p> | <p>Le désordre est suffisamment important (Pb/(Pb+K)>0,5) pour casser la polarisation à longue portée et induire une polarisation locale</p> <p style="text-align: center;">⇓</p> <p style="text-align: center;">Ferroélectrique relaxeur</p> |

La résolution structurale menée dans notre étude a conduit à un résultat important : la proportion des atomes de plomb et de potassium dans les deux sites est un autre paramètre qui doit être pris en compte. En effet, la principale différence entre la composition ferroélectrique classique et celle relaxeur est le rapport $Pb/(Pb+K)$ ou $Pb/(Pb+K+\square)$ où \square est le nombre de lacunes dans le site. Le tableau 8 regroupe les conditions d'existence du comportement relaxeur en prenant en compte l'environnement des atomes de plomb et de potassium et la valeur des rapports $Pb/(Pb+K)$ et $Pb/(Pb+K+\square)$.

Au vu des résultats obtenus, d'autres compositions appartenant au système ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30} - K_{10}Ta_{10}O_{30} - Li_{10}Ta_{10}O_{30}$ ont été synthétisées afin de confirmer les hypothèses émises sur l'origine du comportement relaxeur et d'étudier son évolution en fonction de la composition.

III-1-2 Synthèse et caractérisation de nouvelles compositions appartenant au système ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30} - K_{10}Ta_{10}O_{30} - Li_{10}Ta_{10}O_{30}$

a - Synthèse et analyse par diffraction des rayons X

Les nouvelles compositions choisies sont : $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$, $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$, $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$. La méthode de synthèse utilisée est la même que celle décrite dans le chapitre II. La seule différence réside dans l'utilisation pour le frittage d'une nacelle d'alumine comportant un couvercle et dans laquelle est placé, à part et à côté de la pastille, une quantité d'un mélange d'oxydes de plomb et de tantale. Cette technique permet de réduire les pertes de masse (volatilisation de PbO) au cours du frittage (<1%). Les conditions de synthèse de ces nouvelles compositions sont reportées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Conditions de synthèse des céramiques

| | $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ | $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$ | $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Calcination | | | |
| Temps (h) | 12 | 12 | 12 |
| Température (°C) | 900 | 900 | 875 |
| Frittage | | | |
| Temps (h) | 5 | 5 | 5 |
| Température (°C) | 1360 | 1400 | 1400 |
| Retrait (%) | 17 | 18 | 18 |

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X sur les poudres synthétisées a permis de s'assurer de l'existence d'une phase unique de structure TTB et de déterminer les paramètres de maille de deux des compositions étudiées (Tableau 10). Comme dans le cas de la solution solide $Pb_{5x}K_{6(1-x)}Li_{4(1-x)}Ta_{10}O_{30}$, ceux-ci diminuent lorsque le taux de plomb augmente, ce qui est en accord avec la valeur des rayons ioniques des différents cations.

Tableau 10 : Paramètres cristallins des compositions

| | $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ | $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ |
|---------|----------------------------|----------------------------------|
| a=b (Å) | 12,5693(2) | 12,4978(1) |
| c (Å) | 3,9241(1) | 3,8801(1) |

b - Etude diélectrique basse fréquence

La nature du comportement ferroélectrique des échantillons a été étudiée en utilisant les deux types de mesures présentées dans le chapitre II (mesures en fonction de la température à huit fréquences et mesures en fonction de la fréquence à température fixe). La composition $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ présente un comportement classique alors que les compositions $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$ et $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ sont des relaxeurs ferroélectriques (Figures 6 à 8).

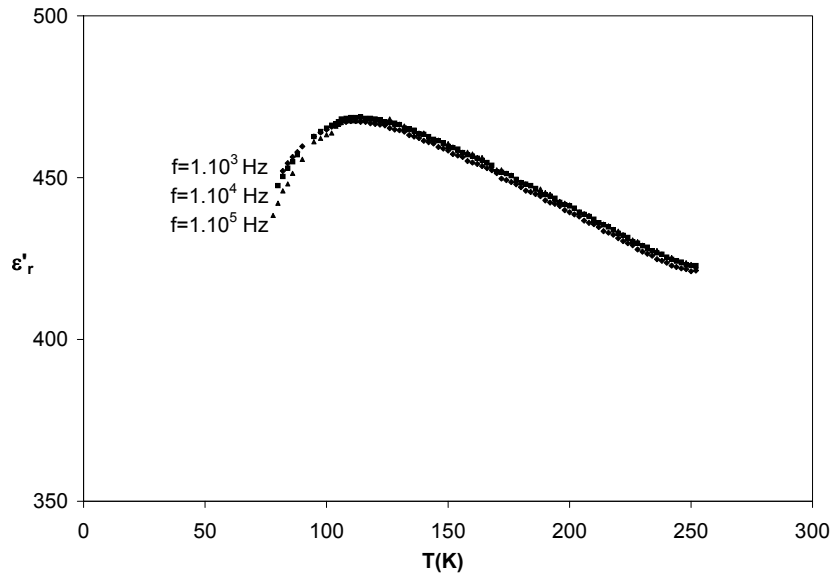
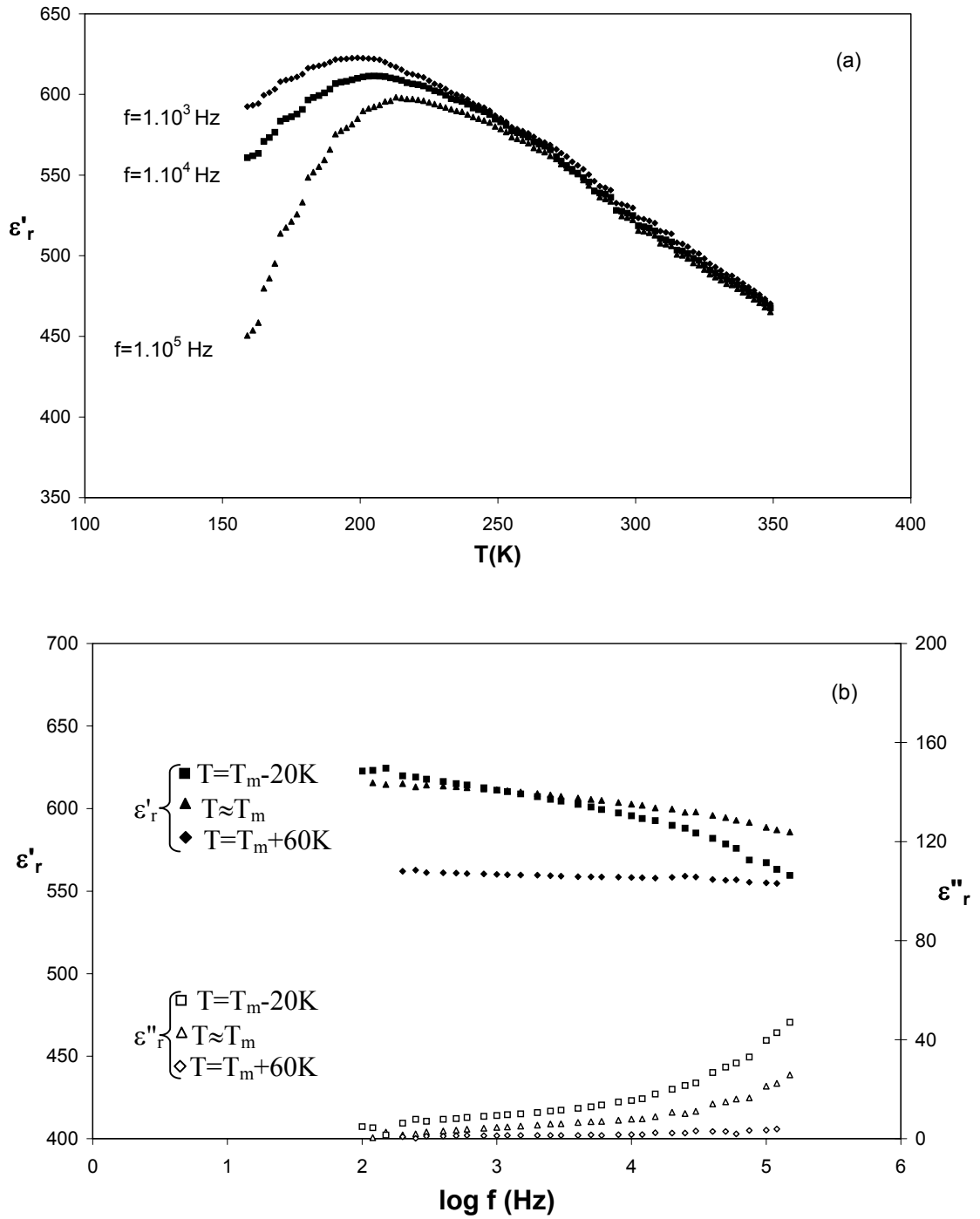


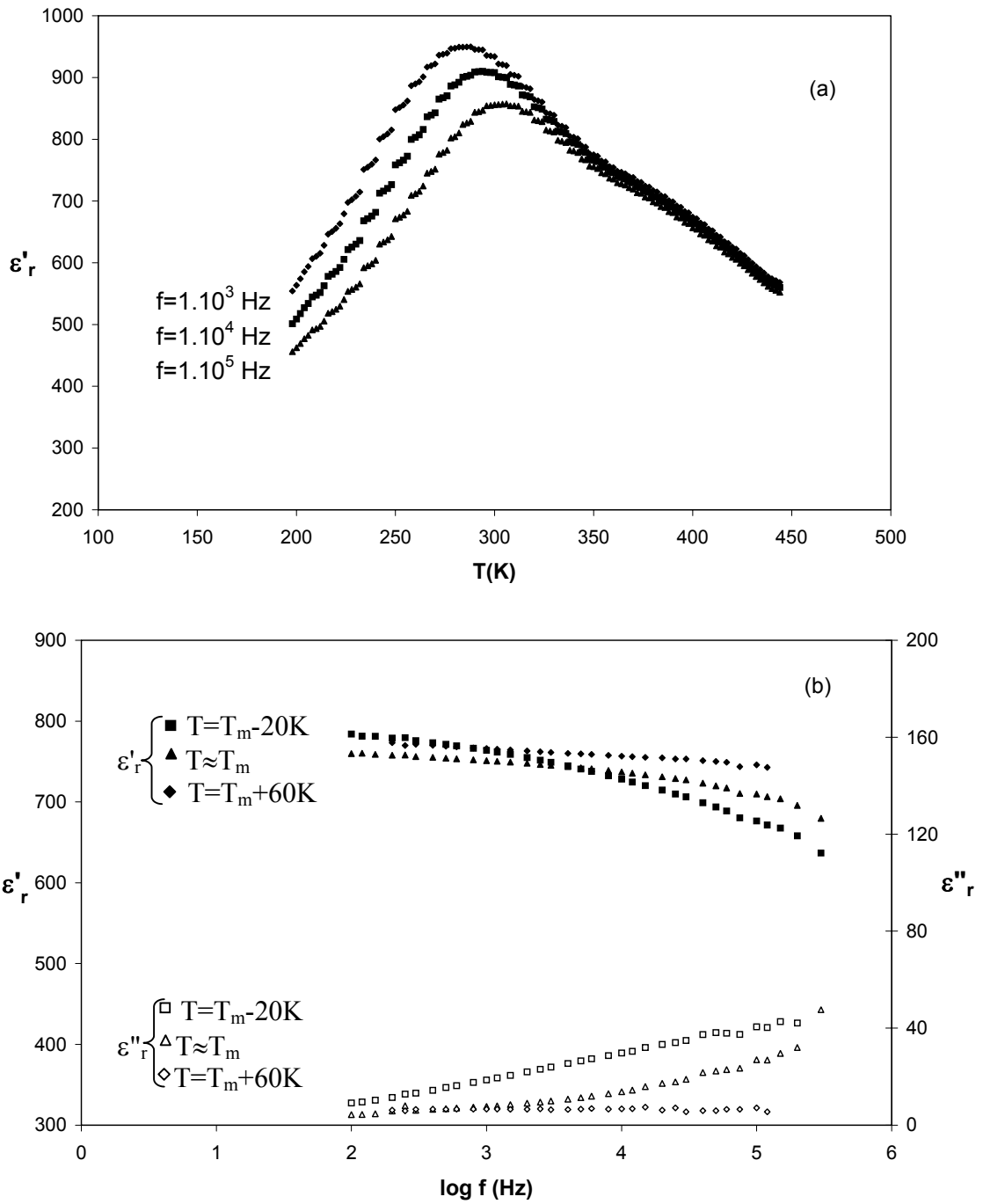
Figure 6 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$



Figures 7 : Composition $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$

(a) Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences

(b) Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence



Figures 8 : Composition $Pb_{4.1}K_{0.8}LiTa_{10}O_{30}$

(a) Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences

(b) Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence

Les valeurs des températures de Curie ou des température du maximum de ε'_r à 10^3 Hz pour les trois compositions relaxeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous. Leur évolution en fonction du taux de plomb est en accord avec les résultats trouvés pour les compositions appartenant à la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. En effet, la température de Curie (ou du maximum de ε'_r) augmente avec le taux d'insertion en plomb dans la structure.

Tableau 11 : Température de Curie ou température du maximum de ε'_r à 10^3 Hz

| | $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{3,5}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ |
|-----------------|---|--|--|
| T_C / T_m (K) | 115 | 200 | 290 |

Le comportement en fréquence des différents échantillons semble en accord avec celui mis en évidence pour les deux compositions précédentes étudiées. En effet, les échantillons dont la composition est proche de $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{Pb}_{3,5}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$) présentent un comportement relaxeur; par contre la composition $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ (proche de $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$) est un ferroélectrique classique. Il nous est donc paru intéressant de vérifier, par le biais d'une étude structurale réalisée sur la composition classique et sur l'une des deux compositions relaxeur ($\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$), les hypothèses émises quant à la valeur du rapport $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{K})$ dans les sites A1 et A2.

c - Etude par diffraction des rayons X sur poudre des compositions $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_2\text{K}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$

L'affinement du diffractogramme de rayons X des deux échantillons a été réalisé par la méthode de Rietveld (programme Fullprof) en prenant comme hypothèse structurale les positions atomiques des compositions étudiées au début de ce chapitre. Les conditions d'acquisition et d'affinement des données sont reportées dans le tableau 12. Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène ont été maintenus constants. Aucune hypothèse n'a été faite (comme dans le cas des deux affinements précédents) sur l'occupation des sites A1 et A2 par le plomb et le potassium.

Concernant la composition $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$, l'affinement a échoué lorsque le potassium occupait simultanément les sites A1 et A2 ; il occupe uniquement le site A2. Mis à part cette différence les paramètres structuraux obtenus sur poudre sont comparables à ceux de $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$. En ce qui concerne la composition $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$, les paramètres trouvés sont très proches de ceux de $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$. Les coordonnées atomiques et les distances interatomiques principales, correspondant au meilleur affinement pour chaque composition sont reportées dans les tableaux 13 à 15. Les diffractogrammes expérimental, calculé et la fonction différence relatifs à chaque composition sont donnés aux figures 9 et 10. Les facteurs de reliabilité correspondant au meilleur affinement pour les compositions $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ et $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ sont $R_{Bragg}=8,1\%$, $R_{exp}=12,4\%$, $R_F=6,3\%$, $\chi^2=1,95$ et $R_{Bragg}=6,8\%$, $R_{exp}=10,7\%$, $R_F=5,6\%$, $\chi^2=2,12$ respectivement.

Tableau 12 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition et d'affinement des profils des diffractogrammes X pour les deux compositions

| | $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ | $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ |
|--|---|---|
| Données cristallographiques | quadratique 0kl k=2n P4/mbm (n°127) | |
| Symétrie | | |
| Conditions d'existence | | |
| Groupe d'espace | | |
| Paramètres de maille | a=b= 12,5693(2)Å c=3,9241(1) Å V=619,9 Å ³ | a=b=12,4978(1) Å c=3,8801(1) Å V=606,1 Å ³ |
| Conditions d'acquisition des données à température ambiante | | |
| Radiation | CuKα (λ=1,5418 Å) | |
| Domaine angulaire | 10°<2θ<120° | |
| Pas de comptage | 0,02° | |
| Temps de comptage | 30s | |
| Conditions d'affinement | | |
| Programme d'affinement | Fullprof version 3.1997 | |
| Nombre de réflexions indépendantes | 290 | 286 |
| Nombre de paramètres indépendants | 27 | 30 |
| Bruit de fond | polynomial (degré 5) | polynomial (degré 5) |
| Fonction de profil et paramètres | Pseudo-Voigt U=0,053 V=0,002 W=0,011 | Pseudo-Voigt U=0,026 V=-0,002 W=0,003 |

Tableau 13 : Coordonnées atomiques, facteur d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation de $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|------------|-----|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2c | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,30(7) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8j | 0,0746(1) | 0,2102(1) | 0,5 | 0,14(3) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,25(9) | 0,496(1) |
| Pb(2) | +2 | 8i | 0,1531(3) | 0,6922(3) | 0 | 2,61(11) | 0,378(1) |
| K(1) | +1 | 8i | 0,1399(33) | 0,6381(34) | 0 | 2,61(11) | 0,080(3) |
| O(1) | -2 | 8j | 0,3361(14) | 0,0016(11) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(2) | -2 | 8j | 0,1374(11) | 0,0614(15) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,2860(10) | 0,7860(10) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(4) | -2 | 2d | 0 | 0,5 | 0 | 0,4 | 1 |
| O(5) | -2 | 8i | 0,0671(12) | 0,2000(11) | 0 | 0,4 | 1 |

Tableau 14 : Coordonnées atomiques, facteur d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation de $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|------------|-----|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2c | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,12(1) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8j | 0,0747(1) | 0,2106(1) | 0,5 | 0,14(1) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,52(4) | 0,416(2) |
| K(1) | +1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,52(4) | 0,584(2) |
| Pb(2) | +2 | 8i | 0,1458(12) | 0,6907(12) | 0 | 2,10(20) | 0,146(2) |
| K(2) | +1 | 4g | 0,1782(18) | 0,6782(18) | 0 | 2,10(20) | 0,696(2) |
| O(1) | -2 | 8j | 0,3423(14) | 0,0058(9) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(2) | -2 | 8j | 0,1412(12) | 0,0671(15) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,2805(11) | 0,7805(11) | 0,5 | 0,4 | 1 |
| O(4) | -2 | 2d | 0 | 0,5 | 0 | 0,4 | 1 |
| O(5) | -2 | 8i | 0,0809(13) | 0,2230(12) | 0 | 0,4 | 1 |

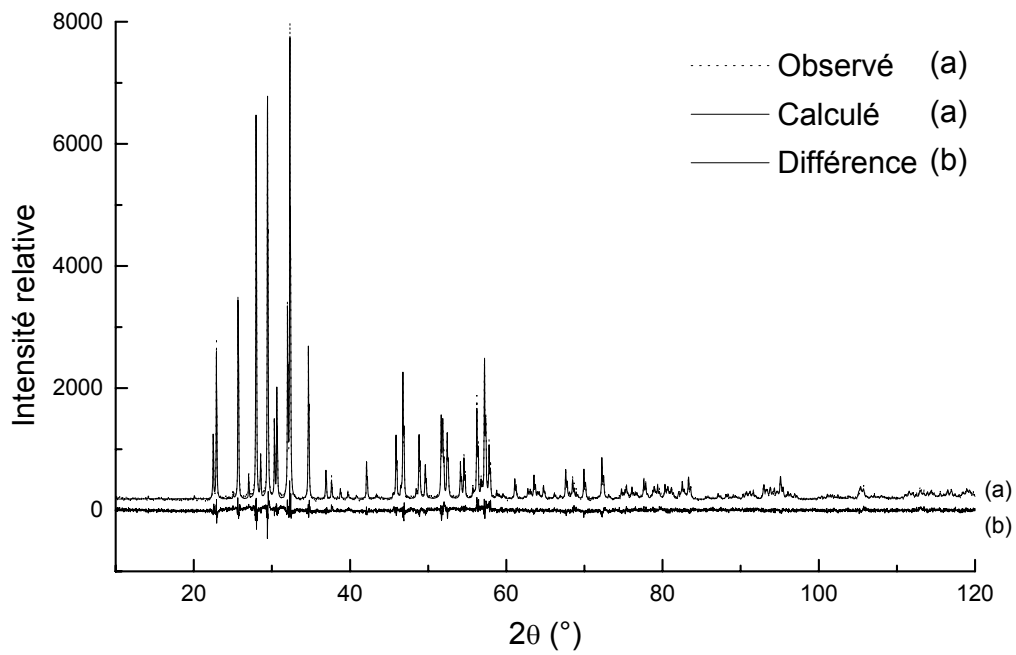


Figure 9 : Diffractogrammes expérimental, calculé et fonction différence de la composition $Pb_{4.1}K_{0.8}LiTa_{10}O_{30}$

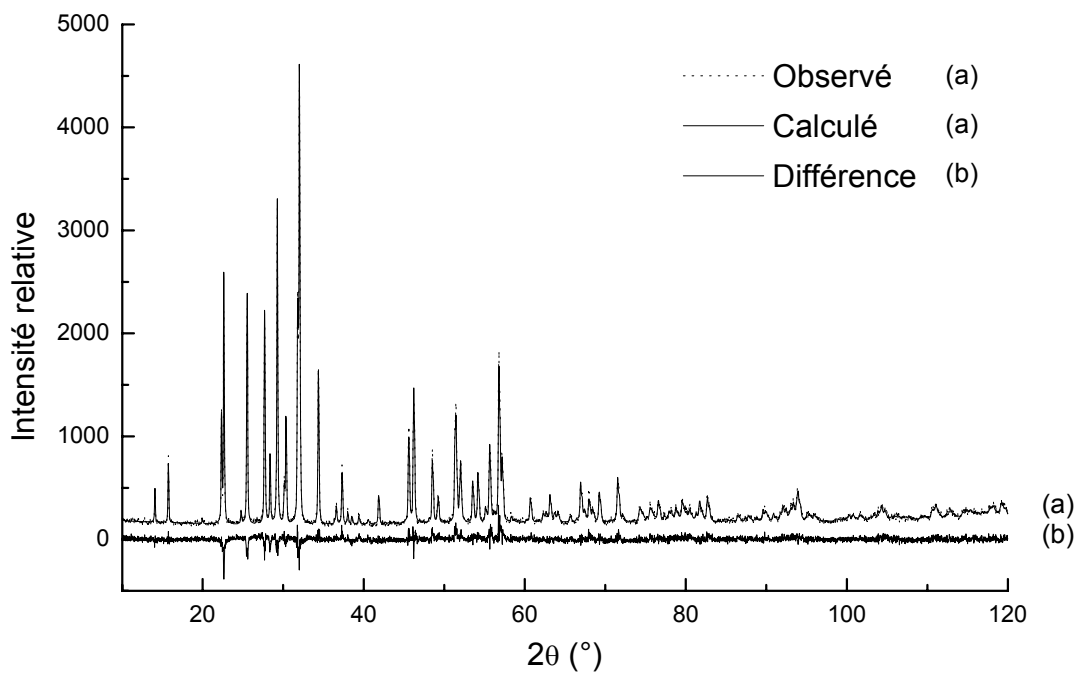


Figure 10 : Diffractogrammes expérimental, calculé et fonction différence de la composition $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$

Tableau 15 : Distances interatomiques pour les compositions
Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa₁₀O₃₀ et Pb₂K₄Li₂Ta₁₀O₃₀

| Pb _{4,1} K _{0,8} LiTa ₁₀ O ₃₀ | | Pb ₂ K ₄ Li ₂ Ta ₁₀ O ₃₀ | |
|---|---------------|---|---------------|
| Liaisons | Longueurs (Å) | Liaisons | Longueurs (Å) |
| Ta(1)-O(1) (×4) | 2,05(2) | Ta(1)-O(1) (×4) | 1,98(2) |
| Ta(1)-O(4) (×2) | 1,94(1) | Ta(1)-O(4) (×2) | 1,96(1) |
| Ta(2)-O(1) | 1,84(1) | Ta(2)-O(1) | 1,94(1) |
| Ta(2)-O(2) | 2,02(2) | Ta(2)-O(2) (×2) | 1,99(2) |
| Ta(2)-O(2) | 1,93(2) | Ta(2)-O(3) | 2,02(1) |
| Ta(2)-O(3) | 1,98(1) | Ta(2)-O(5) (×2) | 1,970(1) |
| Ta(2)-O(5) (×2) | 1,946(1) | Pb(1)-O(2) (×8) | 2,78(1) |
| Pb(1)-O(2) (×8) | 2,70(1) | Pb(1)-O(5) (×4) | 2,98(2) |
| Pb(1)-O(5) (×4) | 2,64(1) | K(1)-O(2) (×8) | 2,78(1) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 2,73(1) | K(1)-O(5) (×4) | 2,98(2) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 3,08(1) | Pb(2)-O(1) (×2) | 2,67(2) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,10(1) | Pb(2)-O(1) (×2) | 3,04(1) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,65(1) | Pb(2)-O(2) (×2) | 3,05(2) |
| Pb(2)-O(3) (×2) | 2,81(1) | Pb(2)-O(2) (×2) | 3,66(2) |
| Pb(2)-O(4) | 3,072(4) | Pb(2)-O(3) (×2) | 2,83(1) |
| Pb(2)-O(5) | 3,06(2) | Pb(2)-O(4) | 3,02(1) |
| Pb(2)-O(5) | 3,06(1) | Pb(2)-O(5) | 3,05(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,50(2) | Pb(2)-O(5) | 3,03(2) |
| Pb(2)-O(5) | 3,72(2) | Pb(2)-O(5) | 3,46(2) |
| K(1)-O(1) (×2) | 2,62(3) | Pb(2)-O(5) | 3,79(2) |
| K(1)-O(1) (×2) | 2,60(3) | K(2)-O(1) (×4) | 2,93(2) |
| K(1)-O(2) (×2) | 3,55(4) | K(2)-O(2) (×4) | 3,31(2) |
| K(1)-O(2) (×2) | 3,53(4) | K(2)-O(3) (×2) | 2,68(2) |
| K(1)-O(3) (×2) | 3,24(4) | K(2)-O(4) | 3,17(2) |
| K(1)-O(4) | 3,46(4) | K(2)-O(5) (×2) | 3,48(3) |
| K(1)-O(5) | 3,25(4) | K(2)-O(5) (×2) | 3,08(3) |
| K(1)-O(5) | 3,28(4) | | |
| K(1)-O(5) | 3,74(4) | | |
| K(1)-O(5) | 3,76(4) | | |

Dans la composition Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa₁₀O₃₀, seul le site A2 est occupé simultanément par les atomes de plomb et de potassium. L'étude structurale menée sur cette composition implique donc que l'effet relaxeur est très probablement relié à la présence de plomb et de potassium dans ce site. Le tableau 16 regroupe les valeurs du rapport Pb/(Pb+K) pour les quatre compositions étudiées. L'analyse des résultats confirme les hypothèses émises au début de ce chapitre : pour induire l'effet relaxeur, le rapport Pb/(Pb+K) en site A2 doit être supérieur à 0,5.

Tableau 16 : Relation entre le rapport Pb/(Pb+K) en site A2 et le comportement ferroélectrique

| | $Pb_2K_4Li_2Ta_{10}O_{30}$ | $Pb_{2,5}K_3Li_2Ta_{10}O_{30}$ | $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$ | $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ |
|--|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Comportement Ferroélectrique | classique | classique | relaxeur | relaxeur |
| Valeur du rapport Pb/(Pb+K) en site A2 | 0,29 | 0,45 | 0,70 | 0,79 |

L'origine "chimique" du comportement relaxeur ayant été déterminée dans nos matériaux, nous nous sommes intéressés à l'évolution du caractère relaxeur en fonction de la composition.

III-1-3 Evolution du caractère relaxeur au sein du diagramme ternaire

$Pb_5Ta_{10}O_{30}$ - $K_{10}Ta_{10}O_{30}$ - $Li_{10}Ta_{10}O_{30}$

a - Introduction

Le paramètre reflétant le mieux l'amplitude du caractère relaxeur est le paramètre ΔT_m qui rend compte de l'augmentation de la température du maximum de ϵ'_r entre deux fréquences choisies, ici entre 10^3 et 10^5 Hz. Les valeurs des ΔT_m des compositions relaxeurs sont reportées au sein du diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ - $K_{10}Ta_{10}O_{30}$ - $Li_{10}Ta_{10}O_{30}$ (Figure 11).

En visualisant ce diagramme, deux remarques ressortent :

- les compositions présentant un comportement relaxeur se situent dans la même région du diagramme ternaire
- les compositions présentant le caractère relaxeur le plus marqué (i.e. la valeur de ΔT_m la plus forte) sont celles contenant le plus de plomb.

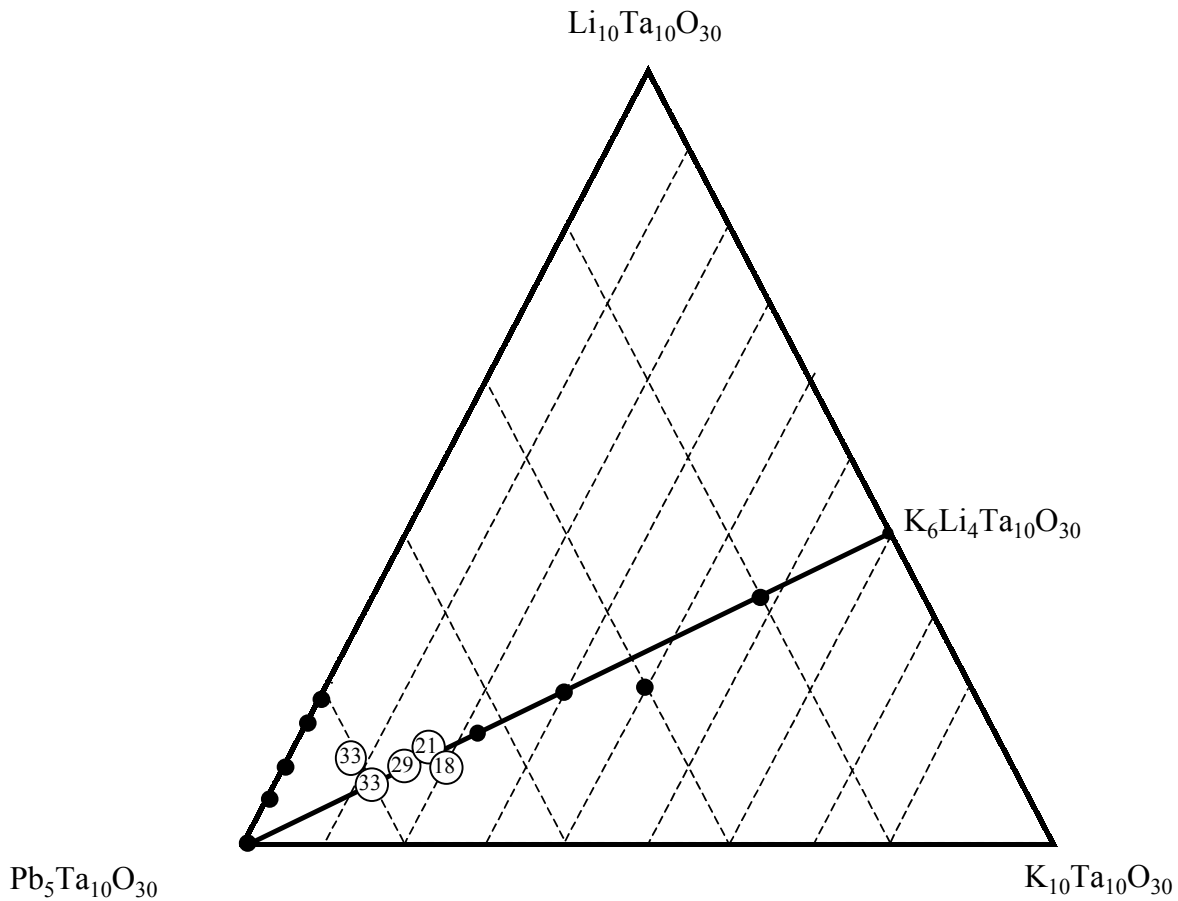


Figure 11 : Evolution du caractère relaxeur au sein du diagramme ternaire

$Pb_5Ta_{10}O_{30} - K_{10}Ta_{10}O_{30} - Li_{10}Ta_{10}O_{30}$

(○ valeur de ΔT_m (K) pour les compositions relaxeurs,

● composition ferroélectrique classique)

Au vu de ces deux remarques, il nous est paru intéressant d'évaluer le désordre en sites A1 et A2 pour différentes compositions. Le désordre correspond ici au désordre de la répartition cationique des atomes de plomb et de potassium en sites A1 et A2, à l'échelle de la maille élémentaire.

Les calculs combinatoires peuvent nous permettre d'accéder à cette répartition. En effet, cette dernière peut être évaluée en dénombrant les configurations possibles de placer x atomes de plomb et y atomes de potassium dans deux sites A1 et quatre sites A2.

b - Calculs combinatoires

- La méthode utilisée

Une maille unique contenant six (2+4) sites A (A1+A2) est considérée, ainsi qu'un nombre entier d'atomes de plomb et de potassium. Aucune hypothèse n'est faite sur l'occupation des sites A1 et A2 par Pb²⁺ et K⁺.

Pour chaque composition et pour chaque répartition des atomes de plomb et de potassium en sites A1 et A2, le nombre de configurations correspondant est calculé en utilisant la formule :

$$n_i = C_{p1}^2 C_{p2}^4 C_{k1}^{2-p1} C_{k2}^{4-p2}$$

où $C_q^m = \frac{m!}{q!(m-q)!}$, p1 et p2 (k1 et k2) sont le nombre d'atomes de plomb (d'atomes de potassium) dans les sites A1 et A2 respectivement.

Le calcul est ensuite répété pour chaque répartition possible (pour une même composition). Le nombre total de configuration est donc donné par:

$$N = \sum_i n_i$$

Prenons l'exemple de la composition Pb₄K₂Ta₁₀O₃₀ :

| Pb₄K₂Ta₁₀O₃₀ | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Répartition de Pb et K dans les (2+4) sites A1 et A2 | Pb | | K | | Pb | | K | | Pb | | K | |
| | A1 | A2 | A1 | A2 | A1 | A2 | A1 | A2 | A1 | A2 | A1 | A2 |
| | 0 | 4 | 2 | 0 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 2 |
| Nombre de configurations possibles | 1 | | | | 8 | | | | 6 | | | |
| Nombre total de configurations | 1+8+6=15 | | | | | | | | | | | |

- Les résultats

Les valeurs de N (nombre total de configurations) pour chaque composition sont reportées à la figure 12. Au sein du diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, nous définissons un domaine d'existence (ABCD) dans lequel le nombre total d'atomes de plomb et de potassium n'excède pas 6 (le nombre maximal de sites A par maille). Pour chaque concentration en plomb, le maximum de N se trouve au milieu de ce domaine d'existence et se situe sur la droite de formulation $\text{Pb}_x\text{K}_{3-x/2}\text{Li}_{7-3x/2}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ (en pointillés). Le long de cette droite, un maximum apparaît pour la composition $\text{Pb}_2\text{K}_2\text{Li}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ (90 configurations). Il est intéressant de noter que les compositions présentant un comportement relaxeur se trouvent près de cette droite. En outre, plus la composition en est proche, plus la valeur de ΔT_m est grande. L'effet relaxeur est donc fortement relié au désordre de répartition cationique à l'échelle de la maille élémentaire.

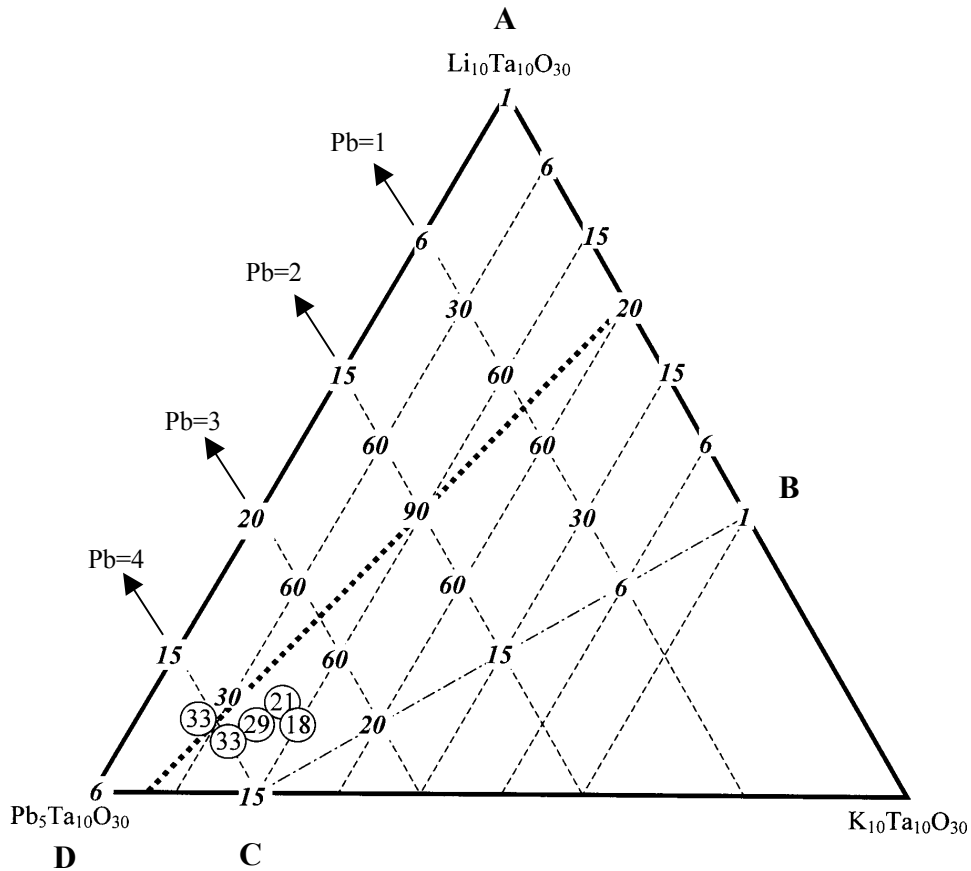


Figure 12 : Nombre total de configurations N en fonction de la composition

Le fait que le maximum de N le long de la droite $Pb_xK_{3-x/2}Li_{7-3x/2}Ta_{10}O_{30}$ soit loin des compositions relaxeurs met en évidence le rôle prépondérant de la concentration en plomb. Les deux facteurs (répartition cationique et concentration en plomb) peuvent être pris en compte simultanément en multipliant N par la concentration en plomb $[Pb]$. Les résultats sont identiques à ceux trouvés précédemment, seul le maximum de N est déplacé le long de la droite vers les compositions relaxeurs. Le poids de la contribution de la concentration en plomb peut être modulé en affectant un exposant à $[Pb]$.

Une autre hypothèse peut être avancée : seuls les atomes de plomb contribuent à l'effet relaxeur, la distribution des atomes de potassium agissant seulement comme une contrainte sur celle des atomes de plomb. Par exemple si le facteur k_2 (nombre d'atomes de potassium en site A2) est égal à 2, il ne reste que 2 sites A2 vacants pour placer les atomes de plomb. Le nombre de configurations N_{Pb} est calculé de la même façon que N , mais seuls les deux premiers termes de l'équation 1 sont retenus. La figure 13 présente les résultats obtenus pour $N_{Pb} \times [Pb]^2$. Les résultats sont similaires aux précédents, le maximum de configurations est toutefois encore plus proche des compositions relaxeurs.

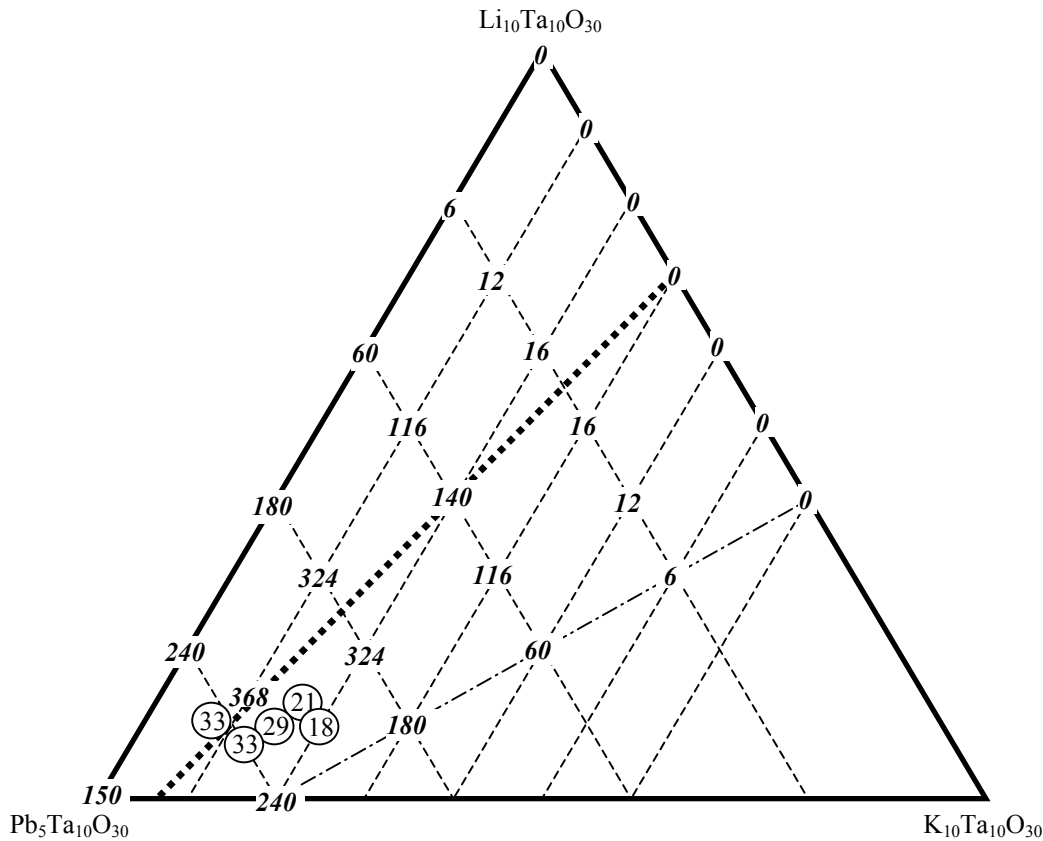


Figure 13 : Nombre de configurations (N_{Pb}) des atomes de plomb dans les sites A pondéré par $[Pb]^2$ en fonction de la composition.

L'exposant 2 de la concentration en plomb [Pb] est purement arbitraire, il a seulement pour effet de déplacer le maximum vers des concentrations en plomb plus importante c'est-à-dire vers la région où l'effet relaxeur est observé expérimentalement.

Suite à cette étude combinatoire, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- l'effet relaxeur au sein du diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ - $K_{10}Ta_{10}O_{30}$ - $Li_{10}Ta_{10}O_{30}$ est fortement relié au désordre de répartition cationique des atomes de plomb et de potassium dans les sites A à l'échelle de la maille élémentaire.
- le rôle joué par les atomes de potassium peut être considéré comme indirect : la distribution de ces atomes dans les sites A module simplement celle des atomes de plomb.
- les compositions ayant le caractère relaxeur le plus prononcé (valeur de ΔT_m la plus importante) semblent appartenir à la droite située au milieu du domaine d'existence de formulation $Pb_xK_{3-x/2}Li_{7-3x/2}Ta_{10}O_{30}$.

Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par l'approche théorique sont parfaitement cohérents, ceci est intéressant car cette approche peut être utilisée dans un but prédictif pour préparer de nouveaux matériaux relaxeurs.

III-1-4 Conclusion

Cette étude nous a permis de progresser dans la compréhension de l'origine "chimique" du comportement relaxeur dans les oxydes ferroélectriques de structure bronze quadratique de tungstène. En nous appuyant sur la résolution structurale de compositions tant ferroélectriques classiques que relaxeurs, les conditions d'existence de ce comportement dans nos matériaux ont pu être déterminées. La première condition est la présence d'au moins deux cations dans un même site cristallographique, dans notre cas le plomb et le potassium en site A2 de coordinence 15 (ceci avait déjà été montré pour des oxydes de structure perovskite). La seconde condition est le déplacement du plomb en dehors de sa position normale, il peut donc être à l'origine d'une polarisation locale non négligeable. Des études récentes sur des composés de structure perovskite ont aussi mis en évidence ce point. Cette étude a surtout permis de déterminer une nouvelle condition en prenant en compte un paramètre décisif : le rapport $Pb/(Pb+K)$ en site A2 . Celui-ci doit être supérieur à 0,5 pour induire un effet relaxeur. L'amplitude du caractère relaxeur a aussi été étudié dans le diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ - $K_{10}Ta_{10}O_{30}$ - $Li_{10}Ta_{10}O_{30}$. Nous avons montré qu'il est fortement relié au désordre de

répartition cationique. Ceci a été corroboré en utilisant les résultats obtenus via des calculs combinatoires. Cette étude a permis de proposer les compositions de formule générale $Pb_xK_{3-x/2}Li_{7-3x/2}Ta_{10}O_{30}$ ($x > 3$) comme candidats possédant un caractère relaxeur optimum. L'influence prédominante des atomes de plomb a aussi été mise en évidence tant du point de vue de leur contribution à la polarisation que du désordre de type statistique qui leur est associé.

Après avoir étudié, le rôle du plomb, nous nous sommes intéressés à l'influence du cation partageant le site occupé par le plomb.

III-2 Influence des substitutions cationiques en sites A sur le comportement relaxeur

III-2-1 Introduction

La première partie de ce chapitre était consacrée à l'étude du comportement relaxeur dans des céramiques de structure TTB contenant en sites A du plomb et du potassium (substitution hétérovalente). Cette substitution est dite de type accepteur puisque le plomb (Pb^{2+}) est remplacé par le potassium (K^{1+}).

Il nous est donc paru intéressant d'étudier, dans un premier temps, l'effet d'une substitution hétérovalente de type donneur et de type accepteur sur le comportement relaxeur de céramiques à base de plomb de structure TTB. Notre choix s'est porté sur de nouvelles compositions de formule générale $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{La}_{10x/3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$, donneur) et $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{K}_{10x}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{K}^{+}$, accepteur) où x prend des valeurs faibles.

Compte tenu du faible nombre d'études concernant l'effet de substitutions homovalentes sur le comportement relaxeur de céramiques à base de plomb, nous nous sommes dans un second temps intéressés aux substitutions $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$. Ces deux cations ont été choisis au vu de leur différence de rayon ionique.

Ces nouvelles compositions dérivent toutes du même composé de départ : le métatantalate de plomb PbTa_2O_6 ($\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$) et contiennent un taux en plomb élevé et pour la plupart quasi identique de sorte qu'il nous sera possible de nous affranchir de la condition déterminée dans la partie précédente et également de faire des comparaisons.

III-2-2 Le métatantalate de plomb PbTa_2O_6

Les données bibliographiques relatif à ce composé (monocristal) reportent qu'il cristallise, à température ambiante, dans la structure bronze de tungstène soit dans la symétrie orthorhombique ($a=17,68\text{Å}$, $b=17,72\text{ Å}$ et $c=7,754\text{ Å}$) avec une faible distorsion puisque le rapport b/a est égal à 1.002, soit dans la symétrie quadratique ($a=b=12,49\text{Å}$ et $c=3,875\text{Å}$)^[15, 16]. Dans notre étude, la composition $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ cristallise dans la symétrie quadratique avec

des paramètres cristallins voisins des données cristallographiques issues de la bibliographie ($a=b=12.5007(3)\text{\AA}$ et $c=3.8766(2)\text{\AA}$).

Subbarao *et al.* ont reporté une température de Curie de 538K [15]. Nous avons déterminé une valeur de T_C très proche ($T_C=540\text{K}$). De plus, nous avons montré que cette composition présente un comportement ferroélectrique de type classique.

III-2-3 Influence d'une substitution hétérovalente de type donneur : nouvelles compositions à base de lanthane

a - Synthèse des céramiques

Les compositions envisagées de formule générale $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{La}_{10x/3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ($x=0,075$; $0,10$ et $0,15$) ont été préparées par la voie classique de chimie du solide. L'oxyde de lanthane La_2O_3 est préalablement desséché pendant 12 heures à 300°C . Un mélange en proportions stœchiométriques de La_2O_3 (Réacton 99,99%), PbO (Merck 99,5%) et de Ta_2O_5 (Cérac 99,95%) est broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 45mn, puis mis sous forme de pastille de diamètre 13mm et de 2mm d'épaisseur environ et enfin calciné pendant 12 heures sous air. Les températures optimisées (idem chapitre II-1-2-a) de calcination des différentes compositions sont reportées au tableau 17. La poudre ainsi obtenue est broyée mécaniquement pendant 4 heures, puis frittée pendant 5 heures à 1430°C . Les pertes de masse observées sont inférieures à 1%, les retraits sur le diamètre et les compacités sont compris entre 18-20% et 92-93%, respectivement.

Tableau 17 : Températures de calcination optimisées pour les différentes compositions

| | $\text{Pb}_{4,625}\text{La}_{0,25}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ $x=0,075$ | $\text{Pb}_{4,5}\text{La}_{0,33}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ $x=0,10$ | $\text{Pb}_{4,25}\text{La}_{0,50}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ $x=0,15$ |
|---|---|--|---|
| Température de calcination optimisée ($^\circ\text{C}$) | 1100 | 1125 | 1150 |

La diffraction des rayons X sur les poudres synthétisées a permis de s'assurer de l'existence d'une phase unique de structure TTB.

b - Propriétés diélectriques basse fréquence

Les deux types de mesures déjà explicitées (en fonction de la température à huit fréquences et en fonction de la fréquence à température constante) ont été réalisés sur les matériaux. Elles ont permis de déterminer les caractéristiques ferroélectriques : température de Curie et comportement classique ou relaxeur des différentes compositions.

- Température de Curie et permittivité

La température de Curie (ou du maximum de ϵ'_r) a été déterminée pour chaque composition à une fréquence égale 10^3 Hz (Tableau 18). Les valeurs de la partie réelle de la permittivité à T_C (ou T_m) sont également reportées dans ce tableau.

Tableau 18 : Evolution de T_C (ou T_m) et de la valeur de ϵ'_r à T_C (ou T_m) en fonction de la composition

| | x=0 | x=0,075 | x=0,10 | x=0,15 |
|--|------------|----------------|---------------|---------------|
| T_C ou T_m (K) | 540 | 380 | 360 | 275 |
| ϵ'_r à T_C (ou T_m) | 700 | 1433 | 1312 | 974 |

L'analyse des résultats montre que la température de Curie diminue de façon continue avec le taux de substitution en lanthane. La valeur de la permittivité augmente dans un premier temps avec x puis diminue ensuite.

- Comportement ferroélectrique

Les variations de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence ($20-3.10^5$ Hz) nous ont permis de déterminer la nature du comportement ferroélectrique de chaque composition.

La composition $x=0,075$ présente un comportement de type classique alors que les compositions $x=0,10$ et $x=0,15$ sont des relaxeurs ferroélectriques présentant une valeur de $\Delta T_m [T_m(10^5 \text{ Hz})-T_m(10^3 \text{ Hz})]$ de 5 et 17K, respectivement (Figures 14 à 18).

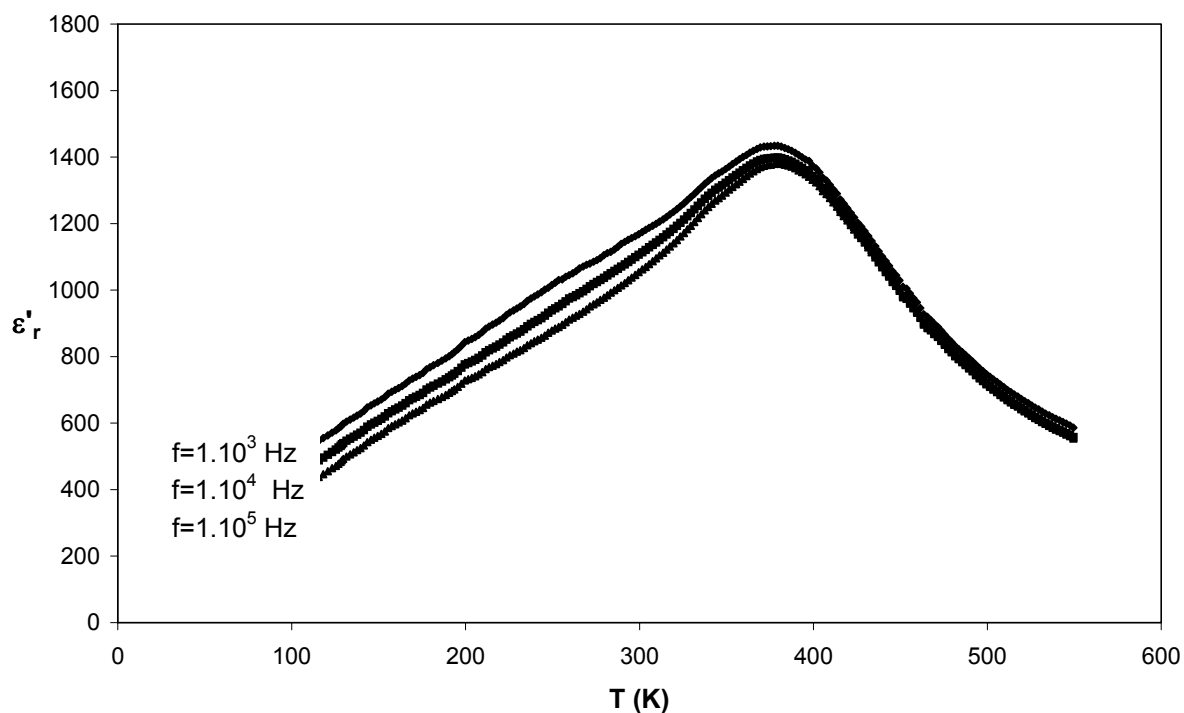


Figure 14 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $x=0,075$

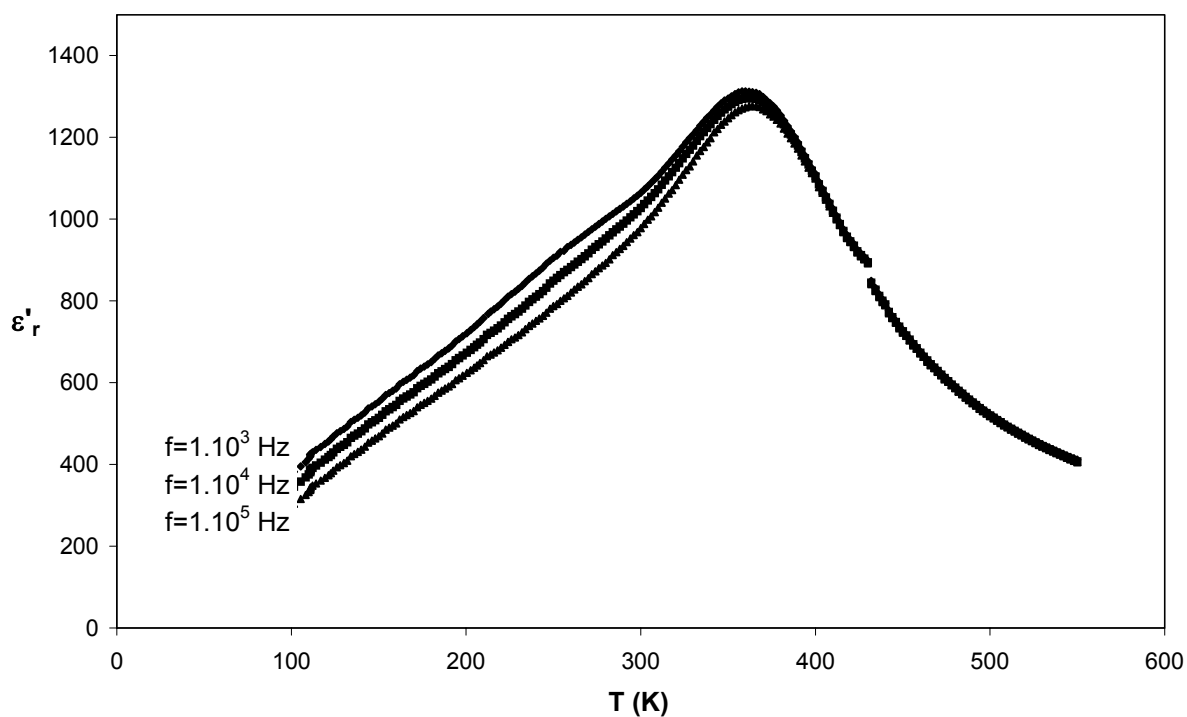


Figure 15 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $x=0,10$

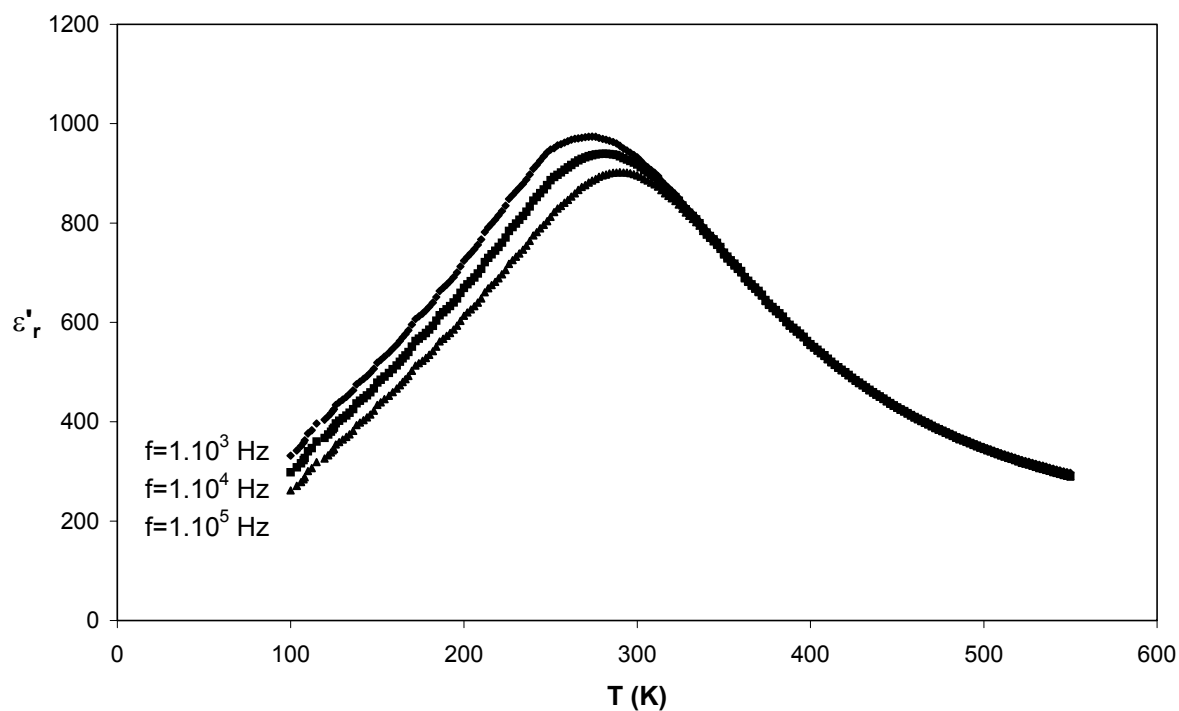


Figure 16 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $x=0,15$

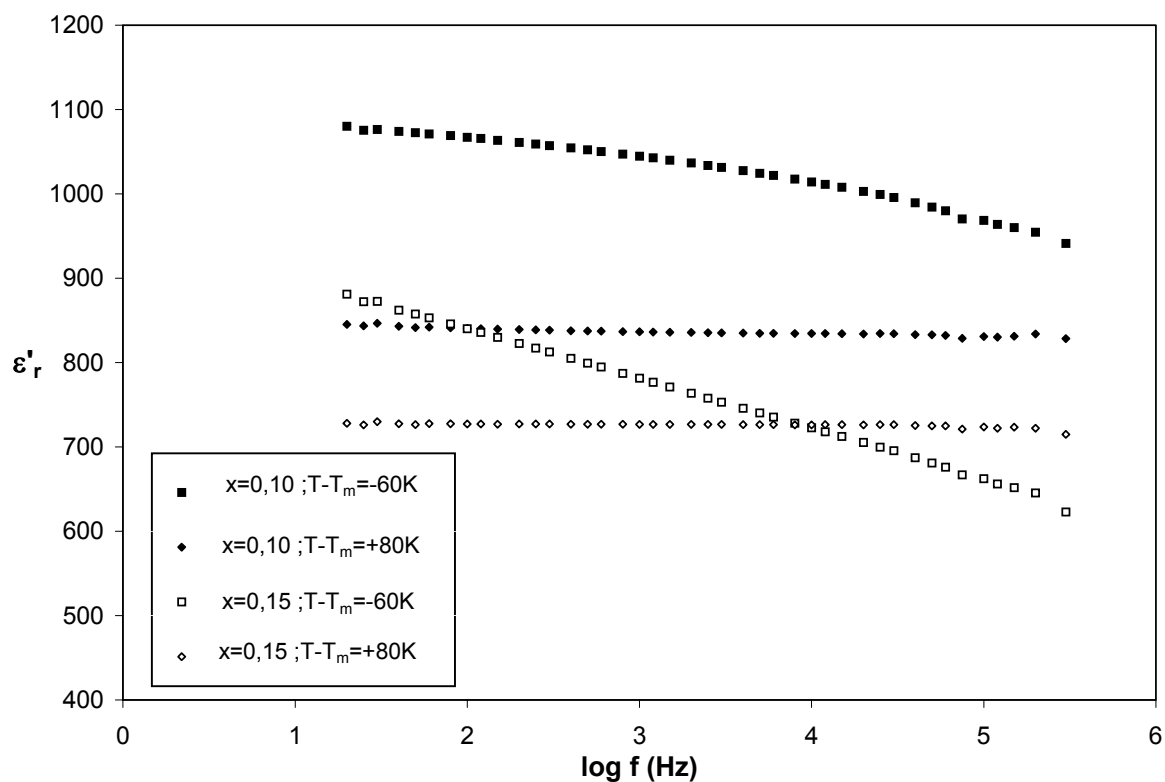


Figure 17 : Variation de ϵ'_r en fonction de la fréquence à $T < T_m$ et $T > T_m$ pour les compositions $x=0,10$ et $x=0,15$

c - Etude par diffraction des rayons X : détermination structurale à température ambiante

Comme dans le cas du potassium, la détermination de la nature du ou des site(s) contenant du lanthane dans la structure bronze de tungstène est une étape essentielle dans la compréhension de l'influence de la substitution hétérovalente sur le comportement relaxeur. Nous avons donc choisi d'étudier plus particulièrement la composition $x=0,15$ qui présente le caractère relaxeur le plus marqué ($\Delta T_m=17K$). Le diffractogramme X a été enregistré à température ambiante dans les mêmes conditions que précédemment. La structure a été affinée par la méthode de Rietveld en utilisant le même programme. Les conditions d'acquisition et d'affinement des données sont reportées dans le tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques cristallographiques à température ambiante, conditions d'acquisition et d'affinement des profils du diffractogramme X de la composition $x=0,15$

| | |
|--|---|
| | $Pb_{4,25}La_{0,50}Ta_{10}O_{30}$ |
| Données cristallographiques | |
| Symétrie | quadratique |
| Conditions d'existence | 0kl k=2n |
| Groupe d'espace | P4/mbm (n°127) |
| Paramètres de maille | a=b= 12,4710(1)Å c=3,8724(1)Å V=602,3Å ³ |
| Conditions d'acquisition des données à température ambiante | |
| Radiation | CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) |
| Domaine angulaire | 10°<2 θ <120° |
| Pas de comptage | 0,02° |
| Temps de comptage | 30s |
| Conditions d'affinement | |
| Programme d'affinement | Fullprof version 3.1997 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 285 |
| Nombre de paramètres indépendants | 29 |
| Bruit de fond | polynomial (degré 5) |
| Fonction de profil et paramètres | Pseudo-Voigt U=0,026 V=-0,005 W=0,0052 |

Comme dans le cas du potassium pour la composition $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, les facteurs de reliabilité élevés obtenus lorsque le lanthane occupe simultanément les sites A1 et A2 nous amène à conclure qu'il occupe uniquement le site A2. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope correspondant au meilleur affinement sont reportés dans le tableau 20. Les facteurs de reliabilité correspondant sont : $R_{\text{Bragg}}=7,8\%$, $R_{\text{exp}}= 11,2\%$, $R_{\text{F}}=6,9\%$ et $\chi^2=1,95$.

Tableau 20 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation de la composition $x=0,15$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|-------------|------------|-----|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2c | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,05(1) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8j | 0,0739(1) | 0,2096(1) | 0,5 | 0,05(1) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,95(14) | 0,392(1) |
| Pb(2) | +2 | 8i | 0,1883(2) | 0,6513(2) | 0 | 2,04(10) | 0,432(1) |
| La(1) | +3 | 4g | 0,2102 (16) | 0,7102(16) | 0 | 2,04(10) | 0,124(3) |
| O(1) | -2 | 8j | 0,3470(17) | 0,0035(11) | 0,5 | 3,10(24) | 1 |
| O(2) | -2 | 8j | 0,1394(14) | 0,0578(18) | 0,5 | 3,10(24) | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,2825(12) | 0,7825(12) | 0,5 | 3,10(24) | 1 |
| O(4) | -2 | 2d | 0 | 0.5 | 0 | 3,10(24) | 1 |
| O(5) | -2 | 8i | 0,0782(15) | 0,2078(14) | 0 | 3,10(24) | 1 |

Les diffractogrammes expérimental et calculé ainsi que la fonction différence relatifs à la composition $x=0,15$ sont donnés à la figure 18 ; les distances interatomiques principales sont reportées dans le tableau 21.

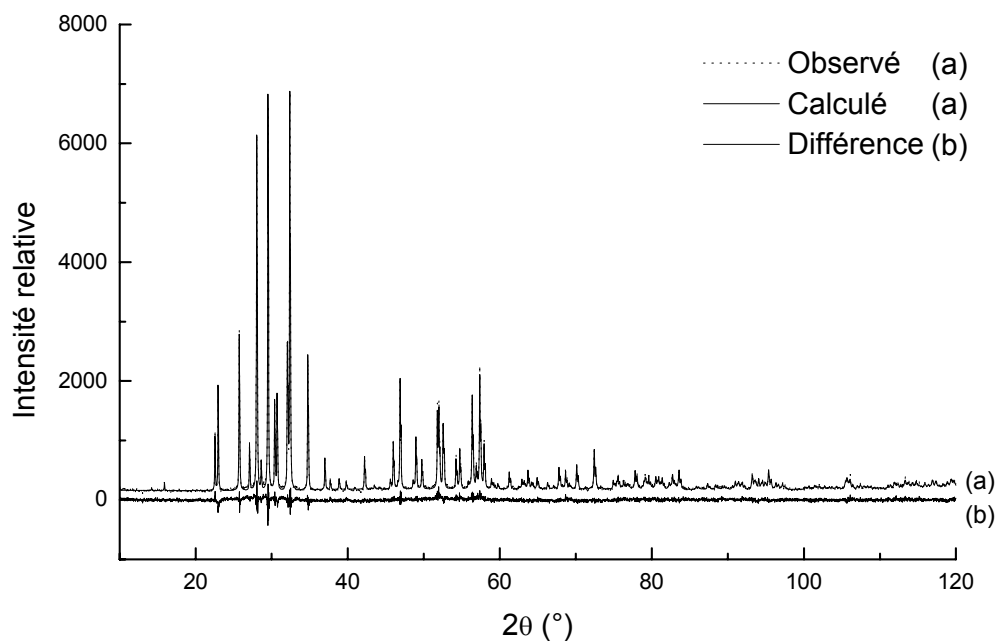


Figure 18 : Diffractogramme expérimental, calculé et fonction différence pour la composition $x=0,15$

Tableau 21 : Distances interatomiques principales pour la composition $x=0,15$

| Liaisons | Longueurs (Å) | Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| Ta(1)-O(1) (×4) | 1,91(1) | Pb(2)-O(3) (×2) | 2,79(1) |
| Ta(1)-O(4) (×2) | 1,94(1) | Pb(2)-O(4) | 3,013(3) |
| Ta(2)-O(1) | 1,97(2) | Pb(2)-O(5) | 3,76(2) |
| Ta(2)-O(2) | 2,06(2) | Pb(2)-O(5) | 3,38(2) |
| Ta(2)-O(2) | 1,86(2) | Pb(2)-O(5) | 2,99(2) |
| Ta(2)-O(3) | 2,01(2) | Pb(2)-O(5) | 3,14(2) |
| Ta(2)-O(5) (×2) | 1,937(1) | La(1)-O(1) (×4) | 3,30(2) |
| Pb(1)-O(2) (×8) | 2,70(2) | La(1)-O(2) (×4) | 3,30(2) |
| Pb(1)-O(5) (×4) | 2,77(2) | La(1)-O(3) (×2) | 2,32(2) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 3,01(2) | La(1)-O(4) | 3,71(2) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 2,71(1) | La(1)-O(5) (×2) | 3,74(3) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,12(1) | La(1)-O(5) (×2) | 2,64(3) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,63(2) | | |

Pour cette composition, les affinements structuraux ont montré que le site A1 est uniquement occupé par le plomb en position normale (2a). Chaque site pentagonal A2 est occupé soit par le lanthane en position normale (4g) soit par un atome de plomb dans une des deux positions déplacées (8i). De même que pour les compositions à base de potassium, les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de plomb sont nettement plus élevés en sites A2 qu'en site A1, les distances Pb-O et La-O dans les sites A2 sont largement distribuées, les octaèdres Ta(1)O₆ sont peu distordus alors que les octaèdres Ta(2)O₆ présentent au contraire une forte distorsion.

d - Données bibliographiques et discussion

L'influence de l'insertion du lanthane sur les propriétés diélectriques dans des oxydes ferroélectriques a fait l'objet de nombreuses études durant ces dix dernières années. Elles ont concerné uniquement des matériaux cristallisant dans la structure perovskite. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux études menées sur des compositions contenant du plomb.

La première question qui se pose concerne le site d'insertion de l'atome de lanthane au sein de la structure perovskite. En effet, le site de substitution d'un atome dans ce type structural est essentiellement gouverné par deux facteurs : sa charge et sa taille. Le lanthane étant trivalent, il peut avec la même probabilité remplacer soit le cation divalent en site A (Pb) soit le cation tétravalent en site octaédrique. Toutefois, considérant le rayon ionique de La³⁺, celui-ci occupe uniquement le site A [17, 18].

Parmi les compositions de structure perovskite à base de plomb dopées au lanthane, nous allons développer plus particulièrement celles de formule générale (Pb_{1-3x/2}La_x)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN dopé au lanthane, PLMN), Pb_{1-x}La_xTiO₃ (PT dopé au lanthane, PLT) et (Pb_{1-3x/2}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O₃ (PZT dopé au lanthane, PLZT).

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le composé PMN présente un comportement relaxeur; un faible dopage au lanthane a pour effet d'augmenter considérablement le caractère diffus de la transition de phase. Ce phénomène a été expliqué en considérant le déséquilibre de charge supplémentaire induit par la substitution de La³⁺ à Pb²⁺. En effet, afin de compenser le déséquilibre électrique (1Mg:1Nb), les cations La³⁺ s'accumulent au niveau des domaines ordonnés provoquant ainsi une modification de l'ordre chimique Mg/Nb en site octaédrique. Celui-ci serait à l'origine du caractère diffus plus marqué pour PLMN que pour PMN [19, 20].

Le composé PT présente un comportement de type ferroélectrique classique. Pour des dopages au lanthane où x est supérieur à 0,25, les compositions présentent un comportement relaxeur ^[8]. Il apparaît que le caractère diffus de la transition s'affirme continûment avec l'introduction de lanthane, c'est-à-dire parallèlement à la décroissance de T_m , à la diminution du volume de la maille et au développement du désordre dans le matériau. Le lanthane perturbe ainsi les interactions de Coulomb à longue distance et inhibe la formation de domaines ferroélectriques au profit de microdomaines polaires ^[21]. Un désordre local provoqué par l'insertion du lanthane dans la matrice PT a aussi été mis en évidence par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X ^[22].

Quelle que soit la valeur de x , les compositions PZT de formule générale $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ sont des ferroélectriques classiques. La quantité de lanthane nécessaire pour induire un comportement relaxeur dans les compositions PLZT augmente avec le taux en titane ^[23]. Ce phénomène a été relié à la distorsion quadratique c/a qui augmente aussi avec la concentration en titane. L'origine du comportement relaxeur dans ces compositions a été étudié par microscopie électronique à transmission et à haute résolution. Les atomes de lanthane sont considérés comme des défauts ou des impuretés dits immobiles ou trempés. Ces défauts sont distribués aléatoirement et tendent à diminuer la symétrie localement. Dans les compositions relaxeurs, la concentration en défauts est suffisante pour briser l'ordre ferroélectrique à longue distance et des nanodomaines polaires se développent lorsque la température décroît ^[24, 25].

Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude sont en accord avec la bibliographie sur deux points. Lorsque le taux de substitution en lanthane augmente, la température de Curie ou du maximum de permittivité ainsi que la valeur de la permittivité à T_C ou T_m décroissent et la transition devient de plus en plus diffuse. De plus la substitution au lanthane a pour effet d'induire des propriétés relaxeurs et le caractère relaxeur augmente avec le taux de substitution. En ce qui concerne, l'origine de l'effet relaxeur dans les compositions étudiées ici, l'hypothèse d'un déséquilibre de charge en site octaédrique est à rejeter puisque ces compositions ne contiennent qu'un seul cation (le tantale). Dans les cas des composés PLT ou PLZT, les atomes de lanthane sont considérés comme des défauts qui, à partir d'une certaine concentration, brisent l'ordre ferroélectrique à longue distance, provoquant ainsi l'effet relaxeur. Dans notre étude, la substitution lanthane-plomb de la composition $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ présente les mêmes caractéristiques. Cette étude permet de souligner un point intéressant : l'effet de cette substitution dans les composés ferroélectriques est identique quelque soit le type structural.

III-2-4 Influence d'une substitution hétérovalente de type accepteur : nouvelles compositions à base de potassium

a - Synthèse des céramiques

Les compositions envisagées ont une formule générale $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{K}_{10x}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ avec des valeurs de x égales à 0,10 et 0,15. La méthode de synthèse utilisée est la même que celle décrite dans ce chapitre (paragraphe III-1-2-a). Les compositions ont été calcinées à 1000°C pendant 12 heures et frittées à 1430°C pendant 5 heures. Les pertes de masse observées sont inférieures à 1%, la valeur du retrait est voisine de 18% et celle de la compacité de 92%.

c - Propriétés diélectriques basse fréquence

Les variations de la permittivité réelle en fonction de la température et de la fréquence ($20\text{-}3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) nous ont permis de déterminer la nature du comportement ferroélectrique des deux compositions. Les deux compositions étudiées ($x=0,10$ et $x=0,15$) sont des relaxeurs ferroélectriques associés à des valeurs de T_m de 290 et 220 K à 10^3 Hz et de ΔT_m de 15 et 20 K, respectivement (Figures 19 à 21).

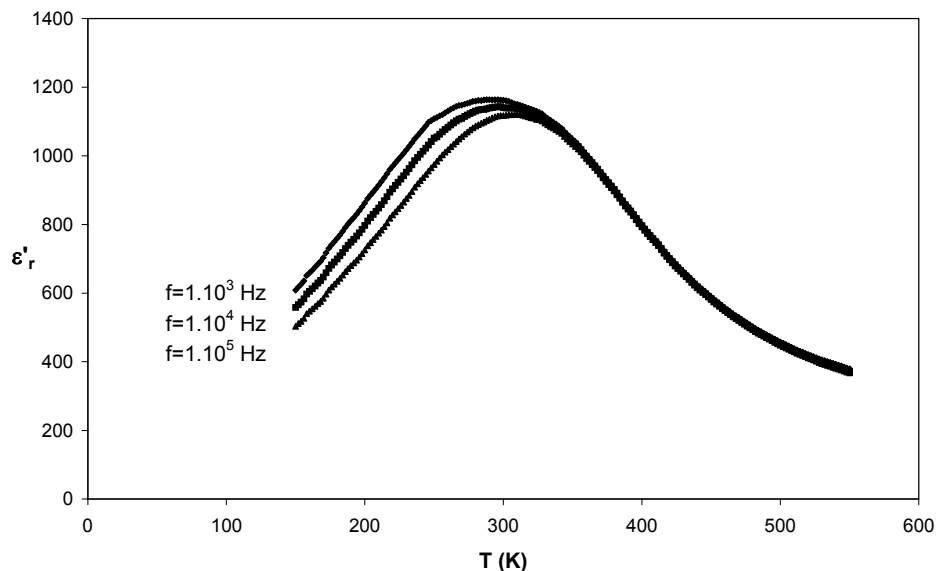


Figure 19 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $x=0,10$

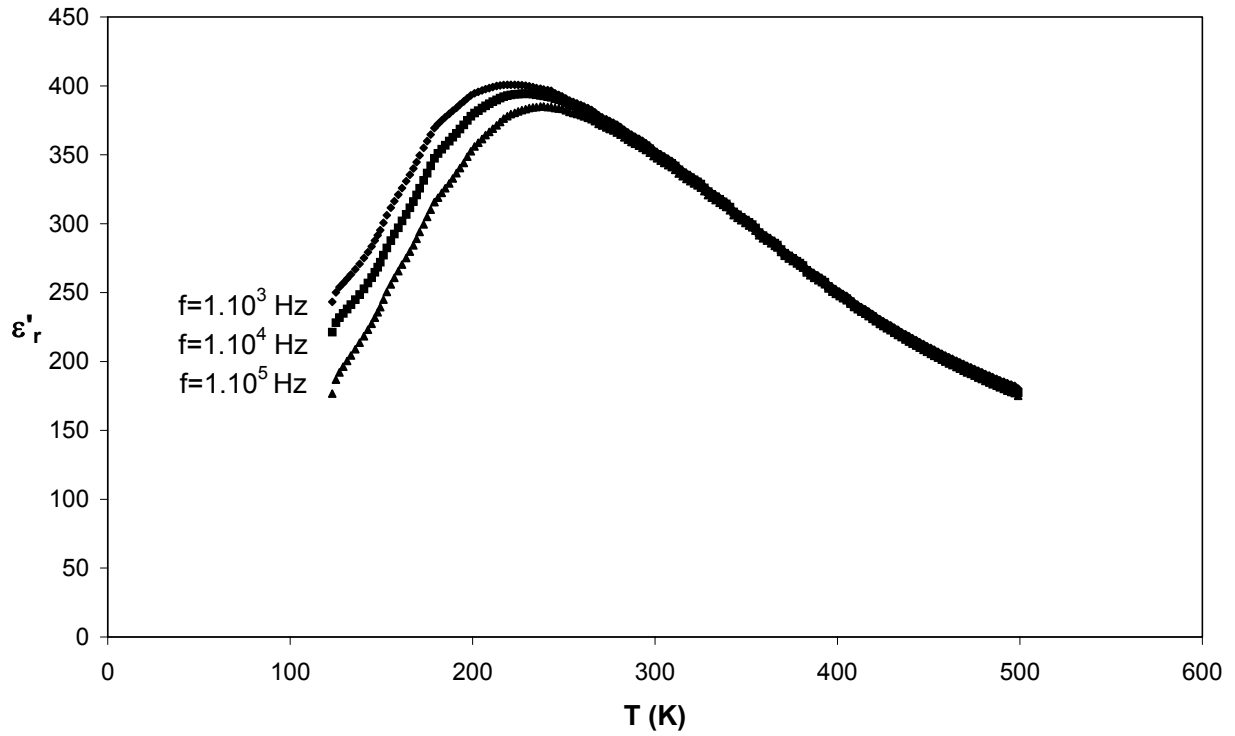


Figure 20 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $x=0,15$

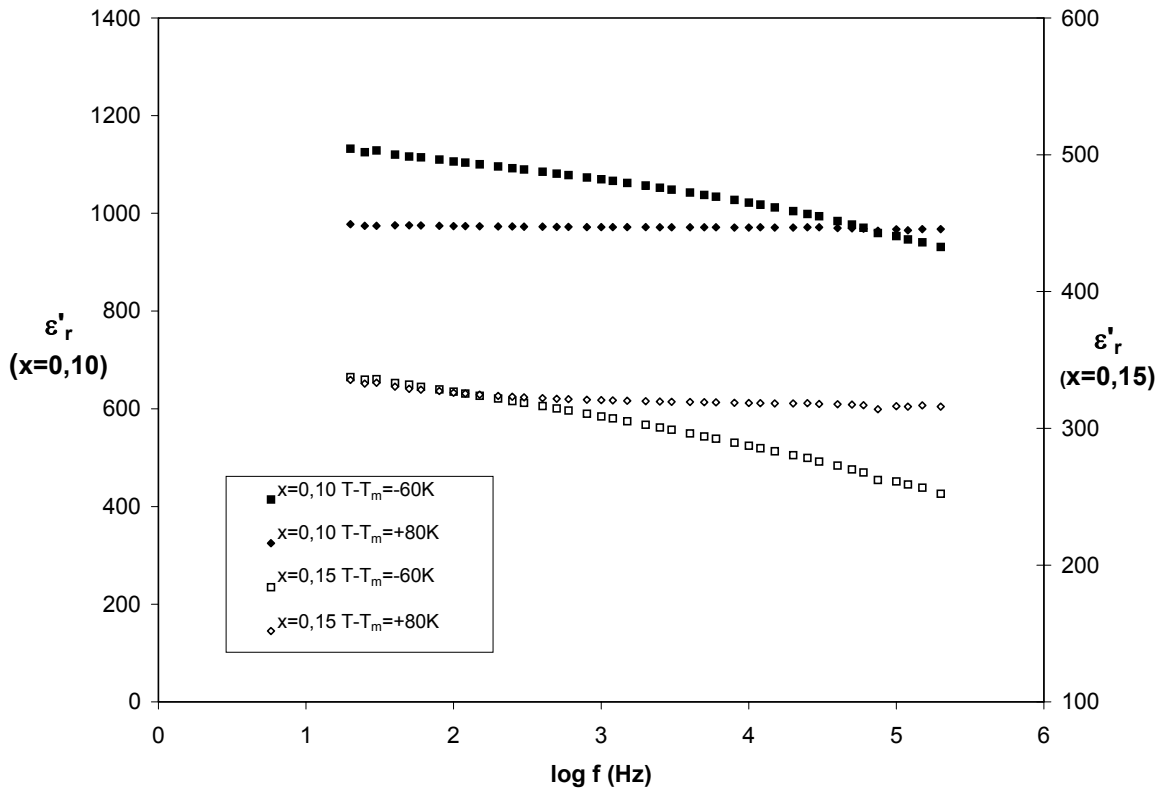


Figure 21 : Variation de ϵ'_r en fonction de la fréquence à $T < T_m$ et $T > T_m$ pour les compositions $x=0,10$ et $x=0,15$

c - Etude par diffraction des rayons X: détermination structurale à température ambiante

La structure de la composition $x=0,10$ a été affinée par la méthode de Rietveld. Le groupe d'espace est $P4/mbm$ et les paramètres cristallins sont $a=b=12.5391(1)\text{Å}$ et $c=3,9010(1)\text{Å}$. Comme dans le cas de la composition $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, le site A1 est uniquement occupé par le plomb (population, $p=0,68$) tandis que le site A2 est occupé simultanément par le potassium en position normale $4g$ ($p=0,24$) et par le plomb en position déplacée $8i$ ($p=0,38$). Les résultats structuraux obtenus sont comparables à ceux de la composition $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$.

d - Données bibliographiques et discussion

L'introduction de potassium dans des oxydes ferroélectriques à base de plomb a fait l'objet de peu d'études. Parmi celles-ci, trois semblent ressortir : celles sur les compositions de structure perovskite de formule générale $(\text{Pb}_{1-x/2}\text{K}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PZT dopé au potassium, PKZT) et celles sur les compositions particulières de type bronze de tungstène $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

Comme nous l'avons vu précédemment, les compositions PZT sont des ferroélectriques classiques. L'addition de potassium a pour effet d'augmenter le caractère diffus de la transition, toutefois, dans la gamme de dopage étudiée ($0,08 \leq x \leq 0,20$) aucune composition ne s'est révélée être un relaxeur ferroélectrique. Les atomes de potassium sont ici considérés comme des défauts mobiles, puisque leur introduction dans la structure s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène (mobiles). Ces défauts mobiles se situent préférentiellement au niveau des parois de domaines ferroélectriques modifiant ainsi leur morphologie (les domaines sont plus "ondulés") sans toutefois briser l'ordre ferroélectrique à longue distance^[24, 26].

La composition $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ est un relaxeur ferroélectrique caractérisé par une température du maximum de ϵ'_r de 206K à 10^3 Hz et par une valeur de ΔT_m égale à 20K^[11, 3]. Une étude structurale en fonction de la température a été réalisée sur cette composition. Elle a montré que le site A1 contient uniquement du plomb alors que le site A2 est occupé simultanément par le potassium en position normale et par le plomb dans une des deux positions déplacées. De plus, lorsque la température décroît de la phase non polaire à celle polaire (de $T > T_m$ à $T < T_m$), les diffractogrammes X évoluent peu, l'évolution des raies de

diffraction ne montre aucune distorsion de la maille et il n'y a pas d'apparition de raies de surstructure, la composition reste quadratique à toute température, aucune transition de phase structurale n'a été mise en évidence.

A l'inverse de la composition précédente, $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ne présente pas un comportement relaxeur. Il cristallise à température ambiante dans la symétrie orthorhombique associée à une faible distorsion (a_0/b_0) et la phase paraélectrique est quadratique. Pour cette composition, la polarisation provient à la fois du déplacement des atomes de niobium, entraînant une forte distorsion du réseau oxygéné, et de la position excentrée des atomes de plomb dans les sites A2. Afin d'expliquer la différence observée entre le tantalate (relaxeur) et le niobate (classique), les auteurs supposent que pour PbTa_2O_6 , la très faible distorsion orthorhombique conduit à une faible distorsion du réseau oxygéné à la transition. La polarisation aurait ainsi pour principale origine les atomes de plomb. Dans cette hypothèse, l'introduction de potassium dans les sites A2 casse les corrélations entre les atomes de plomb et empêche l'établissement d'une polarisation macroscopique. La transition ferro-paraélectrique serait ainsi supprimée, ce qui n'est pas le cas de la composition au niobium [4].

Le modèle proposé dans le cas des compositions PKZT n'est pas valable dans notre cas puisque l'introduction de potassium dans $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ne conduit pas à la création de lacunes d'oxygène. La composition $\text{Pb}_4\text{K}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, correspond en fait à $x=0,20$ dans la solution solide $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{K}_{10x}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. Les résultats structuraux sont entièrement en accord avec ceux obtenus pour la composition $x=0,10$. Les résultats diélectriques (évolution des valeurs de ΔT_m) montrent que le dopage au potassium de la composition $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ provoque l'apparition d'un effet relaxeur et que celui-ci semble peu dépendant du taux de dopage (dans la gamme des compositions étudiées).

III-2-5 Influence d'une substitution homovalente : nouvelles compositions à base de baryum ou de calcium

a - Synthèse des céramiques

Trois nouvelles compositions ont été synthétisées : $\text{Pb}_{4,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Pb}_4\text{BaTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{4,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, suivant la voie classique de chimie du solide. Les calcinations et les frittages sont réalisés sous courant d'oxygène pendant 12 et 5 heures respectivement. Les températures optimisées (idem chapitre II-1-2-a) de calcination et de frittage pour chaque

composition sont reportées dans le tableau 22. Les pertes de masse observées sont inférieures à 1%, la valeur du retrait est égale à environ 17% et celle de la compacité à 92%.

Tableau 22 : Températures de calcination et de frittage des différentes céramiques

| | $\text{Pb}_{4,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_4\text{BaTa}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{4,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ |
|---------------------------------|---|--|---|
| Température de calcination (°C) | 1100 | 1200 | 1000 |
| Température de frittage (°C) | 1405 | 1405 | 1420 |

La diffraction des rayons X sur les poudres synthétisées a montré pour chaque composition l'existence d'une phase unique de structure TTB.

b - Propriétés diélectriques basse fréquence

- Température de Curie (ou T_m)

Quelle que soit la nature de la substitution (baryum ou calcium) et pour un taux de plomb quasi constant, la température de Curie (ou T_m) diminue fortement; la diminution est cependant beaucoup plus importante dans le cas de la composition au calcium (Tableau 23). La température de Curie de la composition $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ est égale à 540K.

Tableau 23 : Températures de Curie des différentes compositions

| | $\text{Pb}_{4,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_4\text{BaTa}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{4,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ |
|-----------------------------------|---|--|---|
| T_C (ou T_m) à 10^3 Hz (K) | 380 | 250 | 245 |

- Comportement ferroélectrique

La nature du comportement ferroélectrique de chaque échantillon a été déterminé : la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ est un ferroélectrique classique, les compositions $\text{Pb}_4\text{BaTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{4,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ présentent un effet relaxeur associé à une valeur de ΔT_m de 20 et 12K, respectivement (Figures 22 à 24).

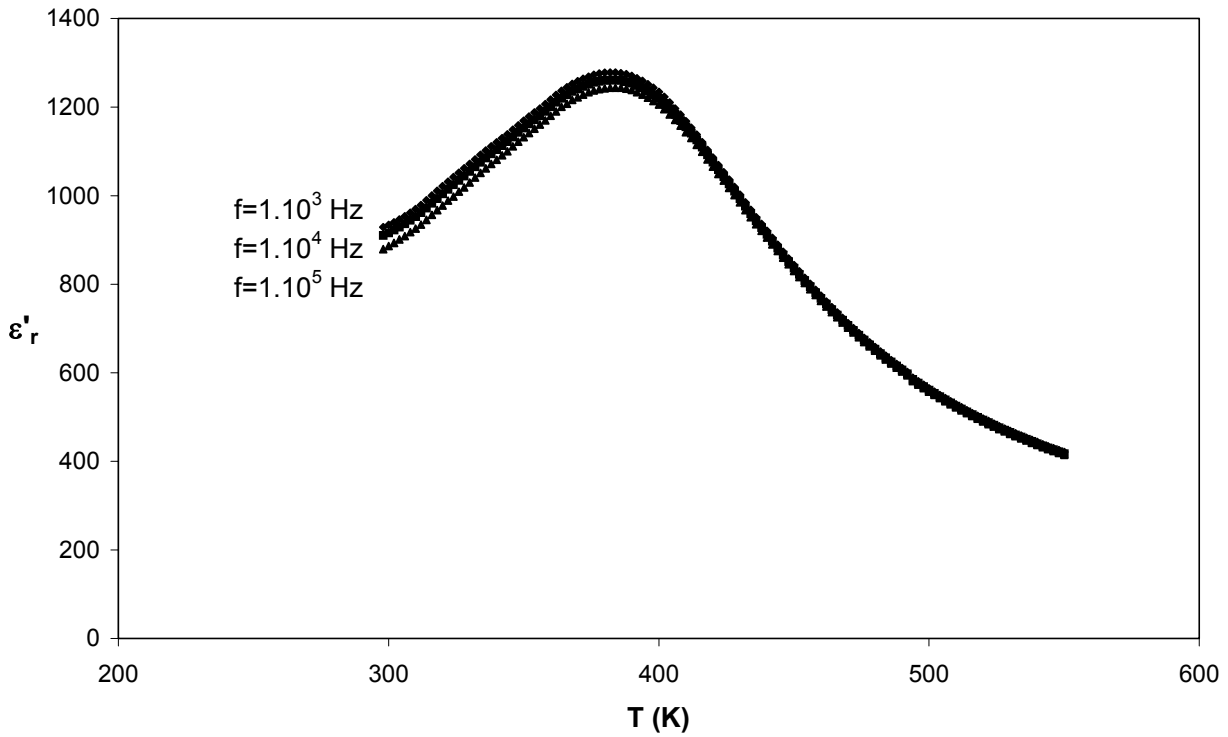


Figure 22 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

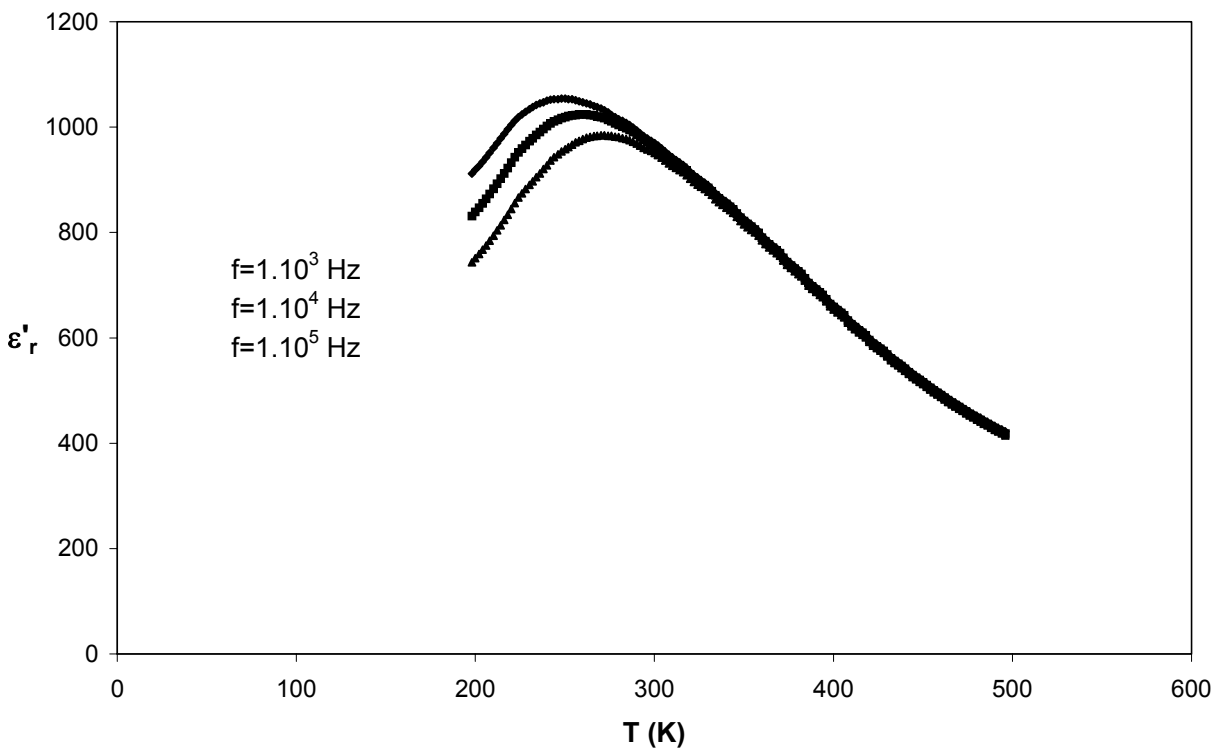


Figure 23 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $Pb_4BaTa_{10}O_{30}$

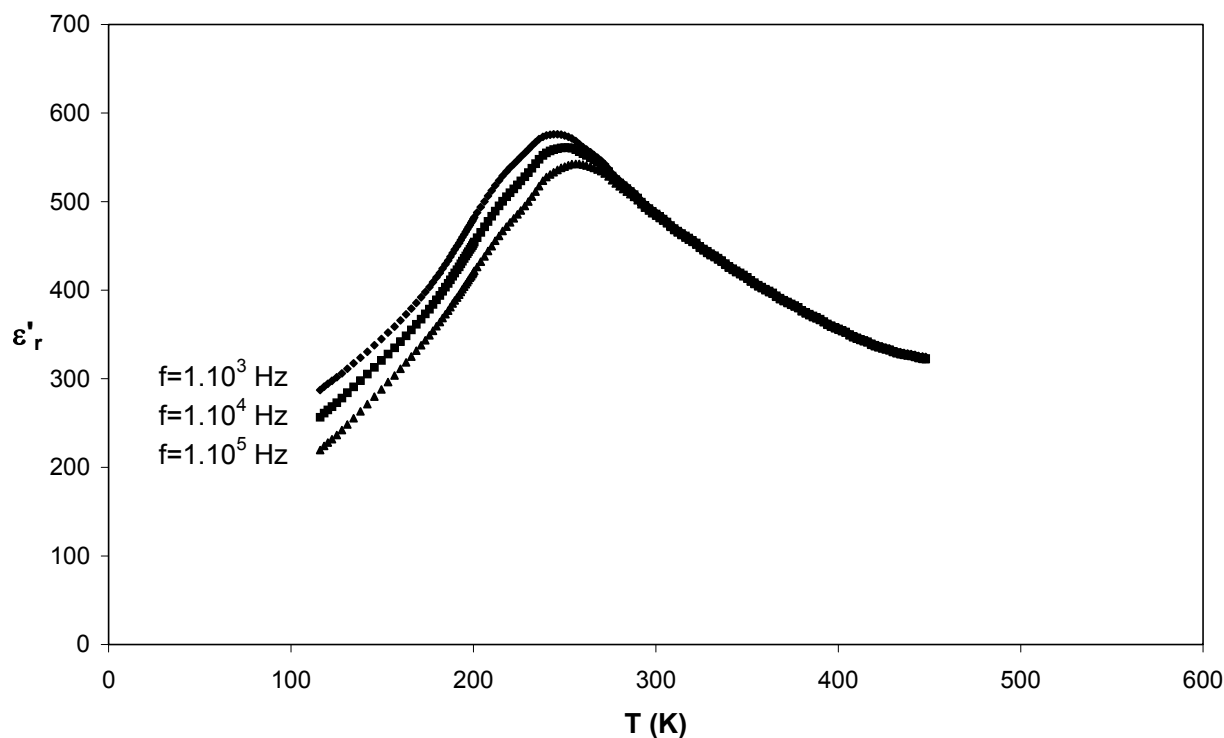


Figure 24 : Variation thermique de ϵ'_r à plusieurs fréquences pour la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

c - Etude par diffraction des rayons X : détermination structurale à température ambiante

- Composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

Conformément aux études structurales précédentes, la détermination du site d'insertion du baryum dans la structure bronze de tungstène est nécessaire pour déterminer l'influence d'une substitution homovalente sur les propriétés diélectriques et plus particulièrement sur l'effet relaxeur. Bien que la composition choisie ne présente pas un comportement relaxeur, nous l'avons choisie afin de pouvoir, à la fin de ce chapitre, déterminer l'influence de chaque type de substitution à taux de plomb constant.

Le diffractogramme X de cette composition a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment. La structure a été affinée par la méthode de Rietveld. Les conditions d'acquisition et d'affinement des données sont reportées dans le tableau 24. La composition présente une température de Curie supérieure à la température ambiante ($T_C = 380\text{K}$). Les conditions d'existence ($0kl \ k=2n$) étant compatible avec deux groupes d'espace, un groupe centrosymétrique et un non-centrosymétrique, c'est ce dernier qui a été retenu : P4bm.

Tableau 24 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition et d'affinement des profils du diffractogramme X de la composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$ ($T=300K$)

| | $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$ |
|--|---|
| Données cristallographiques | |
| Symétrie | quadratique |
| Conditions d'existence | 0kl k=2n |
| Groupe d'espace | P4bm (n°100) |
| Paramètres de maille | a=b= 12,5106(1)Å c=3,8849(1)Å V=608Å ³ |
| Conditions d'acquisition des données à température ambiante | |
| Radiation | CuK α ($\lambda=1,5418\text{Å}$) |
| Domaine angulaire | $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ |
| Pas de comptage | 0.02° |
| Temps de comptage | 30s |
| Conditions d'affinement | |
| Programme d'affinement | Fullprof version 3.1997 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 286 |
| Nombre de paramètres indépendants | 33 |
| Bruit de fond | polynomial (degré 5) |
| Fonction de profil et paramètres | Pseudo-Voigt U=0,020 V=-0,002 W=0,003 |

Les résultats de l'affinement montrent que le site A1 est occupé uniquement par le plomb en position normale (2a) ; le site A2 est lui occupé simultanément par le baryum en position normale (4c) et par le plomb dans une des deux positions déplacées (8d). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope correspondant au meilleur affinement sont reportés dans le tableau 25. Compte tenu de l'erreur importante sur la position des atomes lourds (tantale et plomb) selon z, nous n'avons pas affiné celle des atomes d'oxygène. Les facteurs de reliabilité correspondant sont $R_{\text{Bragg}}=7,9\%$, $R_{\text{exp}}=11,7\%$, $R_F=8,4\%$ et $\chi^2=1,96$. Les diffractogrammes expérimental et calculé ainsi que la fonction différence relatifs à cette composition sont donnés à la figure 25, les distances interatomiques principales sont reportées dans le tableau 26.

Tableau 25 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation pour la composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | U | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|------------|-------------|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2b | 0 | 0,5 | 0,4824(73) | 0,14(7) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 8d | 0,0730(1) | 0,2097(1) | 0,4724(51) | 0,06(3) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,97(14) | 0,532(1) |
| Pb(2) | +2 | 8d | 0,1882(3) | 0,6504(3) | -0,0010(78) | 2,59(12) | 0,422(1) |
| Ba(1) | +2 | 4c | 0,2111(17) | 0,7111(17) | -0,0010(78) | 2,59(12) | 0,124(3) |
| O(1) | -2 | 8d | 0,3579(17) | 0,0018(11) | 0,5 | 3,19(27) | 1 |
| O(2) | -2 | 8d | 0,1485(15) | 0,0598(19) | 0,5 | 3,19(27) | 1 |
| O(3) | -2 | 4c | 0,2803(13) | 0,7803(13) | 0,5 | 3,19(27) | 1 |
| O(4) | -2 | 2b | 0 | 0,5 | 0 | 3,19(27) | 1 |
| O(5) | -2 | 8d | 0,0829(17) | 0,2084(14) | 0 | 3,19(27) | 1 |

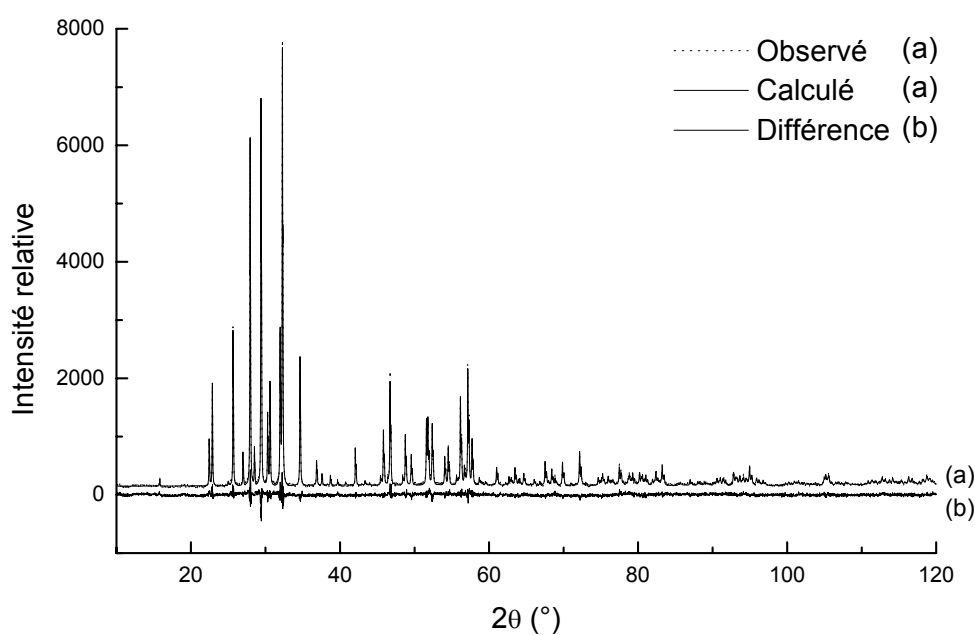


Figure 25 : Diffractogrammes expérimental, calculé et fonction différence pour la composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

Tableau 26 : Distances interatomiques principales pour la composition $Pb_{4,5}Ba_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

| Liaisons | Longueurs (Å) | Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| Ta(1)-O(1) (×4) | 1,79(2) | Pb(2)-O(3) (×2) | 2,78(2) |
| Ta(1)-O(4) | 1,87(3) | Pb(2)-O(4) | 3,014(3) |
| Ta(1)-O(4) | 2,01(3) | Pb(2)-O(5) | 3,16(2) |
| Ta(2)-O(1) | 2,08(2) | Pb(2)-O(5) | 3,79(2) |
| Ta(2)-O(2) | 2,10(2) | Pb(2)-O(5) | 3,38(2) |
| Ta(2)-O(2) | 1,83(2) | Pb(2)-O(5) | 2,98(2) |
| Ta(2)-O(3) | 2,04(2) | Ba(1)-O(1) (×4) | 3,37(3) |
| Ta(2)-O(5) | 1,84(2) | Ba(1)-O(2) (×4) | 3,23(3) |
| Ta(2)-O(5) | 2,05(2) | Ba(1)-O(3) | 2,29(3) |
| Pb(1)-O(2) (×8) | 2,79(2) | Ba(1)-O(3) | 2,30(3) |
| Pb(1)-O(5) (×4) | 2,79(2) | Ba(1)-O(4) | 3,73(2) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 3,03(3) | Ba(1)-O(5) (×2) | 3,78(3) |
| Pb(2)-O(1) (×2) | 2,75(2) | Ba(1)-O(5) (×2) | 2,61(3) |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,04(2) | | |
| Pb(2)-O(2) (×2) | 3,56(2) | | |

- Composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

Les conditions d'acquisition des données sont les mêmes que précédemment. Les raies du diffractogramme de cette composition ne sont plus indexables dans une maille quadratique mais dans une maille orthorhombique. La figure 26 montre clairement l'apparition de nouvelles raies engendrée par le changement de symétrie. Les conditions d'existence ont été déterminées : $0kl$ $k=2n$ et $h0l$ $h=2n$. Elles sont compatibles avec deux groupes d'espace, l'un centrosymétrique (Pbam) et l'autre non-centrosymétrique polaire (Pba2). La température de maximum de permittivité ϵ'_r de cette composition étant égale à 245K, le groupe d'espace retenu est Pbam (phase paraélectrique à température ambiante → groupe d'espace centrosymétrique). La structure a ensuite été affinée par la méthode de Rietveld. Les conditions d'affinement sont reportées dans le tableau 27.

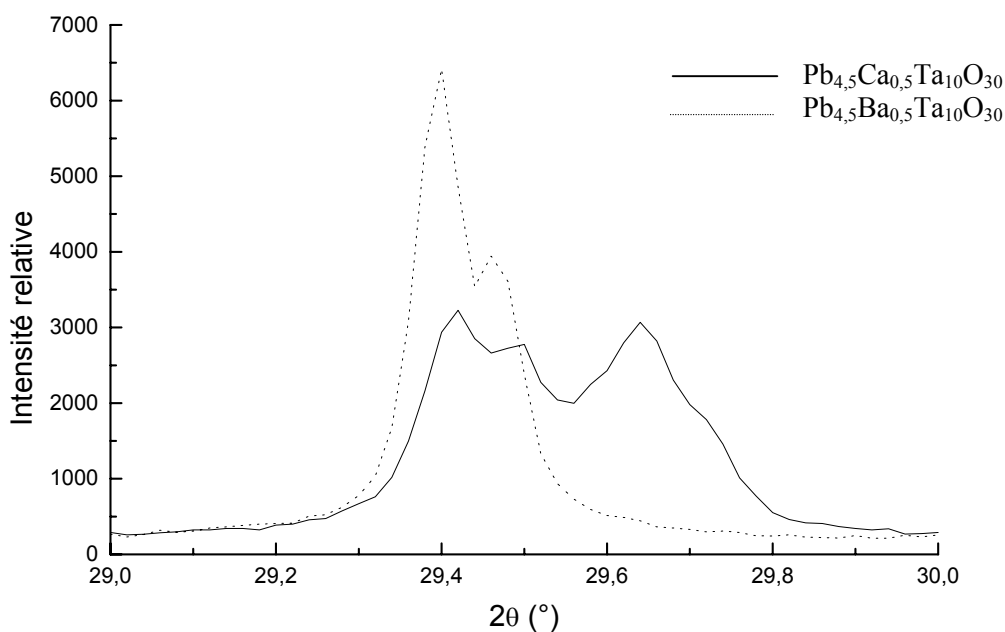


Figure 26 : Mise en évidence de la symétrie orthorhombique dans la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$.

Tableau 27 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'affinement des profils du diffractogramme de rayons X de la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$ ($T=300K$)

| | $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$ |
|------------------------------------|---|
| Données cristallographiques | |
| Symétrie | Orthorhombique |
| Conditions d'existence | 0kl k=2n, h0l h=2n |
| Groupe d'espace | Pbam (n°55) |
| Paramètres de maille | a=12,5084(4)Å b=12,4079(4)Å c=3,8617(1)Å V=599,3Å ³ |
| Conditions d'affinement | |
| Programme d'affinement | Fullprof version 3.1997 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 529 |
| Nombre de paramètres indépendants | 42 |
| Bruit de fond | polynomial (degré 5) |
| Fonction de profil et paramètres | Pseudo-Voigt U=0,061 V=-0,013 W=0,007 |

Les résultats structuraux obtenus montrent que le site A1 est uniquement occupé par le plomb et que le site A2 l'est par le plomb et le calcium. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope correspondant au meilleur affinement sont reportés dans le tableau 28. Nous pouvons remarquer que les coordonnées atomiques du calcium en site A2 suivant x et y sont très différentes de celles du plomb. Ce déplacement du calcium pourrait être à l'origine du changement de symétrie observé de $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ à $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$. Les facteurs de reliabilité correspondant au meilleur affinement sont $R_{Bragg}=7,3\%$, $R_{exp}=10,9\%$, $R_F=5,7\%$ et $\chi^2=2,42$. Les diffractogrammes expérimental et calculé ainsi que la fonction différence relatifs à cette composition sont donnés à la figure 27, les distances interatomiques principales sont reportées dans le tableau 29.

Tableau 28 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation pour la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

| Atomes | Valence théorique | Nombre de positions | x | y | z | u | p |
|--------|-------------------|---------------------|------------|-------------|-----|----------|----------|
| Ta(1) | +5 | 2d | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,29(9) | 1 |
| Ta(2) | +5 | 4h | 0,0724(2) | 0,2100(2) | 0,5 | 0,18(7) | 1 |
| Ta(3) | +5 | 4h | 0,2078(2) | 0,9230(2) | 0,5 | 0,18(7) | 1 |
| Pb(1) | +2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 1,72(20) | 0,404(1) |
| Pb(2) | +2 | 4g | 0,1936(3) | 0,6539(3) | 0 | 3,07(10) | 0,884(1) |
| Ca(1) | +2 | 4g | 0,2379(60) | 0,6864(60) | 0 | 3,07(10) | 0,120(9) |
| O(1) | -2 | 4h | 0,3474(26) | -0,0129(26) | 0,5 | 3,20(30) | 1 |
| O(2) | -2 | 4h | 0,0091(27) | 0,6483(33) | 0,5 | 3,20(30) | 1 |
| O(3) | -2 | 4h | 0,1237(28) | 0,0483(31) | 0,5 | 3,20(30) | 1 |
| O(4) | -2 | 4h | 0,0658(31) | 0,8591(32) | 0,5 | 3,20(30) | 1 |
| O(5) | -2 | 4h | 0,2927(27) | 0,7844(23) | 0,5 | 3,20(30) | 1 |
| O(6) | -2 | 2c | 0 | 0,5 | 0 | 3,20(30) | 1 |
| O(7) | -2 | 4g | 0,0853(26) | 0,1971(27) | 0 | 3,20(30) | 1 |
| O(8) | -2 | 4g | 0,1986(28) | 0,9396(28) | 0 | 3,20(30) | 1 |

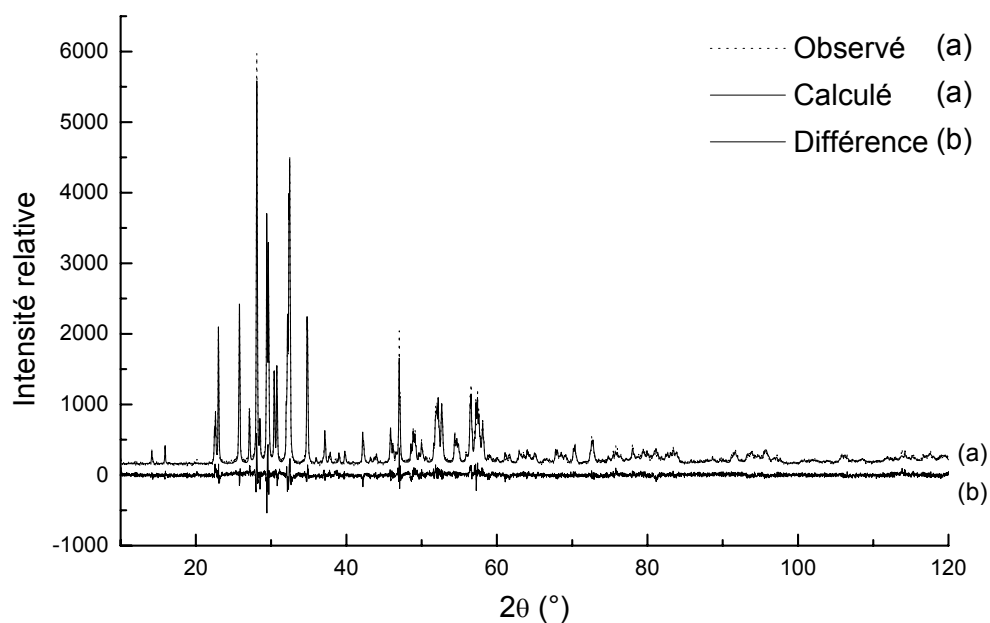


Figure 27 : Diffractogrammes expérimental, calculé et fonction différence pour la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

Tableau 29 : Distances interatomiques principales pour la composition $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$

| Liaisons | Longueurs (Å) | Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| Ta(1)-O(1) (×2) | 1,91(3) | Pb(2)-O(1) (×2) | 2,88(2) |
| Ta(1)-O(2) (×2) | 1,84(4) | Pb(2)-O(2) (×2) | 3,01(3) |
| Ta(1)-O(6) (×2) | 1,93(1) | Pb(2)-O(3) (×2) | 3,27(3) |
| Ta(2)-O(2) | 2,03(4) | Pb(2)-O(4) (×2) | 3,57(3) |
| Ta(2)-O(3) | 2,11(4) | Pb(2)-O(5) (×2) | 2,81(2) |
| Ta(2)-O(4) | 1,93(4) | Pb(2)-O(6) | 3,08(1) |
| Ta(2)-O(5) | 1,92(3) | Pb(2)-O(7) | 2,82(3) |
| Ta(2)-O(7) (×2) | 1,94(1) | Pb(2)-O(7) | 3,95(3) |
| Ta(3)-O(1) | 1,92(3) | Pb(2)-O(8) | 3,55(4) |
| Ta(3)-O(3) | 1,88(4) | Pb(2)-O(8) | 2,98(4) |
| Ta(3)-O(4) | 1,94(4) | Ca(1)-O(1) (×2) | 3,31(7) |
| Ta(3)-O(5) | 2,02(3) | Ca(1)-O(2) (×2) | 3,48(7) |
| Ta(3)-O(8) (×2) | 1,95(1) | Ca(1)-O(3) (×2) | 3,11(7) |
| | | Ca(1)-O(4) (×2) | 3,60(7) |

| Liaisons | Longueurs (Å) | Liaisons | Longueurs (Å) |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| Pb(1)-O(3) (×4) | 2,55(2) | Ca(1)-O(5) (×2) | 2,38(5) |
| Pb(1)-O(4) (×4) | 2,73(3) | Ca(1)-O(6) | 3,77(7) |
| Pb(1)-O(7) (×2) | 2,67(3) | Ca(1)-O(7) | 2,21(8) |
| Pb(1)-O(8) (×2) | 2,60(4) | Ca(1)-O(7) | 4,29(8) |
| | | Ca(1)-O(8) | 3,18(8) |
| | | Ca(1)-O(8) | 3,16(8) |

Quoique les facteurs de reliabilité relatifs à cette composition soient satisfaisants, nous devons toutefois émettre une certaine retenue quant à leur validité. En effet, la position du calcium dans le site A2 n'est pas très précise, nous pouvons uniquement dire que celui-ci est décentré dans le site développant ainsi des liaisons avec l'oxygène largement distribuées.

d - Données bibliographiques et discussion concernant les compositions à base de baryum

Beaucoup de données bibliographiques concernent des compositions de structure de type bronze de tungstène de formule générale $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ ($0 < x < 0,80$) (PBN). Les études ont été réalisées tant sur des cristaux que sur des céramiques. Cette solution solide présente une particularité : il existe une transition de phase morphotrope correspondant à la composition $x=0,37$. Pour des compositions $x < 0,37$, la phase ferroélectrique est orthorhombique ($mm2$) associée à deux directions de la polarisation spontanée, pour $x > 0,37$ la phase ferroélectrique est quadratique associée à une seule direction. Il a été reporté que le dopage au baryum (pour des valeurs de x proches de la composition associée à la transition de phase morphotrope) induisait un effet relaxeur^[27-29]. Guo *et al.* ont proposé une nouvelle origine pour ce phénomène basé sur une inhomogénéité chimique de la distribution du plomb et du baryum qui perturberait la polarisation aussi bien en amplitude qu'en orientation. La déviation en orientation est reliée à la présence de deux polarisations orthogonales de part et d'autre de la transition de phase morphotrope. A l'intérieur d'un domaine il y a donc une modulation spatiale légère de la polarisation. Le relaxeur n'est alors plus considéré comme étant formé de microrégions polaires au sein d'une matrice paraélectrique mais comme une matrice polaire contenant des perturbations locales^[9, 10].

Une autre étude concerne l'influence du traitement thermique (trempe ou refroidissement lent) sur les propriétés relaxeurs de ces compositions ($0,25 \leq x \leq 0,45$)^[30]. Pour les compositions dites désordonnées (trempées), un effet relaxeur a été mis en évidence, il est maximal pour la composition correspondant à la transition de phase morphotropique. Les compositions dites ordonnées (refroidies lentement) ne présentent pas un caractère relaxeur. Cette différence de comportement a été attribuée au désordre en site A qui aurait pour effet de diminuer la symétrie. En effet, les céramiques PBN désordonnées présentent un désordre des lacunes et des cations en sites A. Les distorsions et le nombre de défauts sont donc plus importants que dans les céramiques ordonnées.

Au sein de ce système, les valeurs de T_C diminuent à partir des compositions limites $x=0$ et $x=0,80$. Un minimum de T_m est observé pour la composition correspondant à la transition de phase morphotropique.

L'introduction de baryum dans certains composés ferroélectriques ou antiferroélectriques de structure perovskite à base de plomb semble aussi induire un comportement relaxeur. C'est le cas notamment du composé $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ et de la solution solide $Pb_{1-x}Ba_xZrO_3$ ($x \leq 0,25$)^[31, 32]. Dans ces deux études, la substitution Ba-Pb diminue aussi la température de Curie ou de maximum de ϵ'_r .

Comme nous venons de le voir, que ce soit dans des compositions de structure perovskite ou de type bronze de tungstène à base de plomb, l'introduction du baryum provoque généralement les mêmes effets que ceux observés dans nos matériaux: une diminution de T_C ou de T_m et l'apparition d'un effet relaxeur. Il est toutefois très difficile de discuter quant à l'origine de l'effet relaxeur dans le cas du baryum. En effet, nous n'avons pas suffisamment de données sur le système étudié, nous pouvons simplement dire que cet atome doit agir comme un défaut qui diminue la symétrie localement (comme dans le cas du lanthane et du potassium). Toutefois, dans le cas de cette substitution et pour un taux en baryum suffisamment élevé, il semble que le désordre soit suffisant pour engendrer de propriétés différentes. Notons que le plomb et le baryum possèdent des configurations électroniques très différentes : Pb^{2+} possède un doublet électronique $6s^2$ et Ba^{2+} possède la configuration électronique du Xe (couche complète) ; ceci pouvant induire une hétérogénéité de polarisation.

e- Données bibliographiques et discussion concernant la composition à base de calcium

Les études sur l'influence de la substitution au calcium ont surtout concerné des compositions de structure perovskite. Parmi celles-ci, nous allons uniquement nous intéresser à celles contenant du plomb ; c'est le cas notamment du système $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ qui a fait l'objet de nombreux travaux tant au niveau des propriétés structurales que diélectriques. Le diagramme de phase de ce système a été étudié par Eremkim *et al.*. Suivant le taux de substitution en calcium, les phases ferroélectriques peuvent être soit quadratiques, soit orthorhombiques, les phases paraélectriques correspondantes sont cubiques ou quadratiques [33].

Dans ce système un ordre partiel Pb/Ca a été mis en évidence pour des valeurs de x comprises entre 0,40 et 0,70 [34]. L'addition de calcium dans la matrice $PbTiO_3$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) conduit à un état plus diffus de la transition de phase (sans toutefois induire un effet relaxeur), à une diminution de la température de Curie et à une diminution de la valeur de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r . De plus, l'introduction de calcium (toujours dans cette gamme de dopage) conduit à une diminution du volume de la maille quadratique.

Cependant, le composé $Pb_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$ a fait l'objet d'une autre étude réalisée par Ranjan *et al.* [35]. Ces derniers ont mis en évidence des réflexions de surstructure dues à une distorsion orthorhombique résultant de la rotation des octaèdres TiO_6 et du déplacement de Pb^{2+} et Ca^{2+} . De plus, des mesures diélectriques en fonction de la température et de la fréquence ont montré que cette composition présente un comportement de type relaxeur. Il a été proposé que la rotation des octaèdres ainsi que le déplacement des deux cations seraient à l'origine du phénomène observé.

La substitution du calcium au baryum dans la composition $BaTi_{0,75}Zr_{0,25}O_3$ induit aussi un effet relaxeur pour des valeurs très faibles de dopage ($x \approx 0,008$). Ce phénomène a été relié à une polarisation locale supplémentaire causée par le déplacement du calcium dans son site cristallographique [36].

La composition étudiée dans le cadre de ce travail montre un type de comportement similaire: un faible taux de substitution en calcium provoque une chute spectaculaire de la température de transition (T_C ou T_m). Ceci peut être expliqué en considérant la diminution importante du volume de la maille (606 \AA^3 à 599 \AA^3). Cette diminution est reliée à un moindre déplacement de l'ion Ta en site octaédrique, paramètre directement corrélé à la température de

transition via la relation empirique d'Abrahams ($T_C = 2.10^4 (\Delta z)^2$) [37]. Un faible taux de substitution en calcium induit aussi un effet relaxeur. Celui-ci semble être également relié au déplacement du plomb et du calcium dans le site cristallographique A2, le calcium étant beaucoup plus décentré. Ceci pourrait expliquer le changement de symétrie observé de $Pb_5Ta_{10}O_{30}$ à $Pb_{4,5}Ca_{0,5}Ta_{10}O_{30}$. L'apparition de l'effet relaxeur pourrait donc être relié ici à un effet stérique induit par le calcium qui diminuerait la symétrie du système.

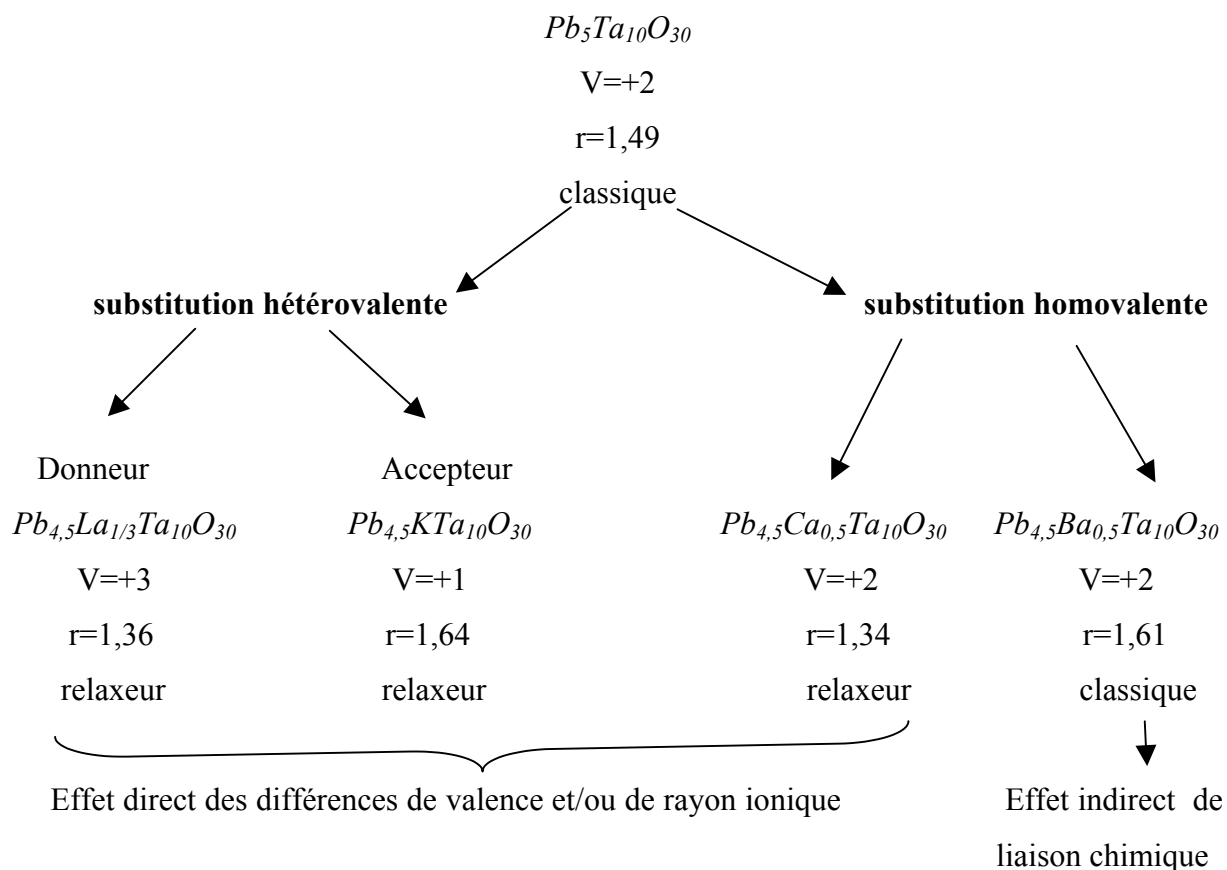
III-2-6 Conclusions

Le premier point essentiel à déterminer en vue d'étudier l'influence des substitutions cationiques sur le comportement relaxeur, qu'elles soient hétérovalentes (donneur ou accepteur) ou homovalentes, était le site occupé par le cation substitué. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'effet relaxeur est relié de façon prépondérante à la présence d'au moins deux cations différents dans un même site cristallographique. Afin de vérifier cette condition, une détermination structurale a été réalisée sur une composition caractéristique de chaque type de substitution étudié. Les résultats structuraux ont montré que pour de faibles taux de substitution, le cation correspondant occupe le site pentagonal de coordinence 15. De plus, ce cation développe, comme le plomb, des liaisons avec les atomes d'oxygène dont les distances sont largement distribuées. L'environnement local au sein du site A2 n'est donc pas "symétrique".

Le schéma ci-après rassemble les résultats obtenus pour chaque type de substitution et pour un taux en plomb constant. La valence théorique du cation (V) et le rayon ionique r donné en angström pour une coordinence 12 sont reportés ainsi que le type de comportement ferroélectrique.

Comme le montre ce schéma, lorsque le cation dopant présente soit une différence de valence ou de rayon ionique, ou même les deux (dans le cas du lanthane), un effet relaxeur est induit pour de faibles valeurs du taux de substitution. Le désordre produit est suffisant pour empêcher l'établissement d'un ordre polaire à longue distance. Dans le cas du baryum, il est nécessaire d'augmenter ce taux pour provoquer un effet relaxeur ($Pb_4BaTa_{10}O_{30}$). Dans ce cas, il s'agit probablement d'un effet de liaison chimique. Cet effet est plus indirect mais il montre bien que la nature chimique du cation est aussi un facteur à prendre en compte. Pour chaque type de substitution, le cation dopant peut être considéré comme un défaut qui

diminue la symétrie du système localement, brisant ainsi la polarisation à longue distance, et provoquant l'apparition de l'effet relaxeur.



III-3 Conclusions

Le but de cette étude n'était en aucun cas d'étudier l'origine physique du comportement relaxeur dans des oxydes de structure bronze de tungstène quadratique à base de plomb mais de comprendre l'origine "chimique" c'est-à-dire de comprendre l'influence de la composition sur la génération de ce phénomène. Il a été nécessaire, vu la faible quantité de données bibliographiques, de réaliser un travail important relatif à la préparation et à la détermination structurale de nouvelles compositions.

Nous avons ainsi montré que des conditions supplémentaires s'ajoutent à celles déjà connues pour les compositions de structure perovskite pour induire un effet relaxeur (présence de deux cations dans un même site cristallographique, déplacement de l'atome de plomb dans le site considéré). Ainsi, la valeur du taux en plomb est un autre paramètre à considérer; si celui-ci est trop faible aucun effet relaxeur n'est observé ; ceci montre le rôle déterminant du plomb dans le comportement relaxeur.

Nous avons également montré que le comportement relaxeur est fortement relié au désordre de répartition cationique dans les sites A1 et A2 à l'échelle de la maille élémentaire. L'ion substitué peut être vu comme jouant un rôle de contrainte sur la distribution (désordre) des atomes de plomb dans la maille. De plus, il semble que plus ce désordre est important (plus le nombre de configurations est élevé), plus le caractère relaxeur est prononcé (plus ΔT_m est élevé). L'influence prédominante des atomes de plomb a été aussi montrée, il est certainement à l'origine d'une polarisation locale non négligeable qui brise la polarisation à longue distance et provoque l'effet relaxeur.

L'effet de différentes substitutions (homovalente ou hétérovalente) a été étudié dans des compositions contenant un taux en plomb suffisamment important pour s'affranchir de l'influence de ce dernier. Il a été montré que quelle que soit la nature de la substitution un effet relaxeur est induit pour des faibles taux de substitution. Toutefois, la nature chimique (effet de liaison chimique) du cation semble jouer un rôle, il serait donc intéressant d'étudier cet autre paramètre qui peut aussi être pris en compte pour induire un effet relaxeur.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof, version 3.2, LLB-CEA, Saclay, France (1997).
- [2] S.C. Abrahams, P. B. Jamieson and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2355 (1971).
- [3] P. Sciau, Z. Lu, G. Calvarin, T. Roisnel and J. Ravez, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1233 (1993).
- [4] P Sciau, G. Calvarin and J. Ravez, *Acta Cryst.* **B55**, 459 (1999).
- [5] J. Fayon, *J. Am. Chem. Soc.*, **199**, 6837 (1997).
- [6] J. Fayon, *J. Am. Chim. Phys.* **95**, 317 (1998).
- [7] T. Egami, *Ferroelectrics* **222**, 163 (1999).
- [8] X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1021 (1996).
- [9] R. Guo, A. S. Bhalla, C. A. Randall, Z. P. Chang and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **67**, 1453 (1990).
- [10] R. Guo, A. S. Bhalla, C. A. Randall and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **67**, 6405 (1990).
- [11] Z. G. Lu, J.-P. Bonnet and J. Ravez, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*, **30**, 817 (1993).
- [12] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland and S. Vakhrusev, *Ferroelectrics*, **199**, 103 (1997)
- [13] T. Egami, *Ferroelectrics*, **222**, 163 (1999).
- [14] B. Dkhil, Thèse, Université Paris XI (1999).
- [15] E. C. Subbarao, G. Shirane and F. Jona, *Acta Cryst.*, **13**, 226 (1960).
- [16] M. H Francombe and B. Lewis *Acta Cryst.*, **11**, 696 (1958).
- [17] G. A. Rossetti, T. Nishimura and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **70**, 1630 (1991).
- [18] H.-B. Park, C. Y. Park, Y.-S. Hong, K. Kim and S.-J. J. *Am. Ceram. Soc.*, **82**, 94 (1999).
- [19] N. De Mathan, Thèse, Ecole Centrale de Paris (1991).
- [20] D. M. Fanning, I. K. Robinson, S. T. Jung, E. V. Colla, D. D. Viehland and D. A. Payne, *J. Appl. Phys.*, **87**, 840 (2000).
- [21] O. Bidault, Thèse, Université de Bourgogne (1995).
- [22] E. C. S. Tavares, P. S. Pizani and J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 897 (1998).
- [23] X. Dai, A. DiGiovanni and D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3399 (1993).
- [24] Q. Tan, Z. Xu, J.-F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1062 (1997).
- [25] D. Viehland, X. H. Dai, J. F. Li and Z. Xu, *J. Appl. Phys.*, **84**, 458 (1998).
- [26] Q. Tan, J.-F. Li and D. Viehland, *Phil. Mag. B*, **76**, 59 (1997).
- [27] M. H. Francombe, *Acta Cryst.* **13**, 131 (1960).
- [28] T. R. Shrout, H. Chen and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **56**, 45 (1983).

- [29] J. R. Oliver, R. R. Neurgaonkar and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 202 (1989).
- [30] X. Xiao, Y. Xu, Z. Zeng, Z. Gui, L. Li and X. Zhang, *J. Mater. Res.*, **11**, 2302 (1996).
- [31] M. V. R. Rao and A. M. Umarji, *J. Mat. Science Lett.*, **18**, 59 (1999).
- [32] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk and D. Dmytrow, *Ferroelectrics*, **129**, 127 (1992).
- [33] V. V. Eremkim, V. G. Smotrakov, L. E. Balyunis, S. I. Shevtsova and A. T. Kozakov, *Crystallographic Reports*, **39**, 137 (1994).
- [34] R. Ganesh and E. Goo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 653 (1997).
- [35] R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P. S. R. Krishna, S. K. Paranjpe, A. Benerjee, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3221 (1997).
- [36] P. Sciau, G. Calvarin and J. Ravez, *Solid State Commun.*, **113**, 77 (2000).
- [37] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551 (1968).

Chapitre IV

Propriétés diélectriques
haute fréquence de
céramiques à base de
plomb

Une relaxation haute fréquence (HF) a été mise en évidence pour la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ($f_r \approx 2 \cdot 10^8$ Hz à T_m). Elle a été attribuée à des sauts coopératifs d'ions Ta^{5+} (en site octaédrique) le long des chaînes de corrélation. Cependant, la détermination des valeurs des fréquences de relaxation HF n'est possible que dans un certain domaine de température. De plus dans le cas de nos matériaux, ces valeurs sont souvent en dehors de la gamme de notre appareillage c'est-à-dire supérieures à 1GHz.

Une étude diélectrique haute fréquence a donc été entreprise pour de nouvelles compositions. Elle nous permettra d'étudier, comme dans le cas des composés de structure perovskite, l'évolution de la relaxation HF avec la composition et plus précisément avec la nature de la liaison métal-oxygène (dans cette étude : la liaison Ta-O).

Deux types de substitutions seront envisagés, soit hors de l'octaèdre (variation du taux en plomb), soit directement dans celui-ci (substitution Nb-Ta).

IV-1 Résultats expérimentaux

IV-1-1 Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence à T_m

L'étude a été réalisée sur les compositions $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$, $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$ (déjà étudiées dans le chapitre II) et $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ dont l'élaboration a été décrite précédemment. La variation en fonction de la fréquence (10^6 - 10^9 Hz) des parties réelle et imaginaire est présentée pour chaque composition à des températures égales ou proches de T_m (Figures 1-3).

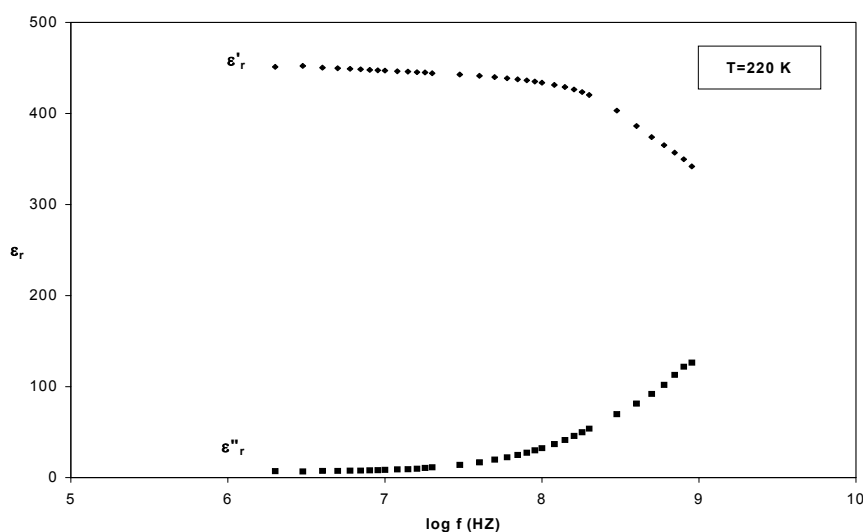


Figure 1 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence ($Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$, $T_m=200K$)

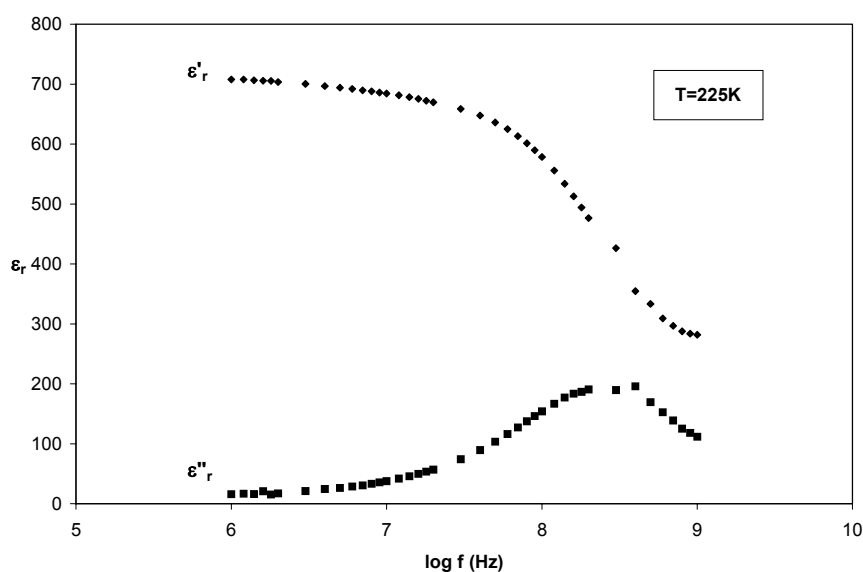


Figure 2 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence ($Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$, $T_m=220K$)

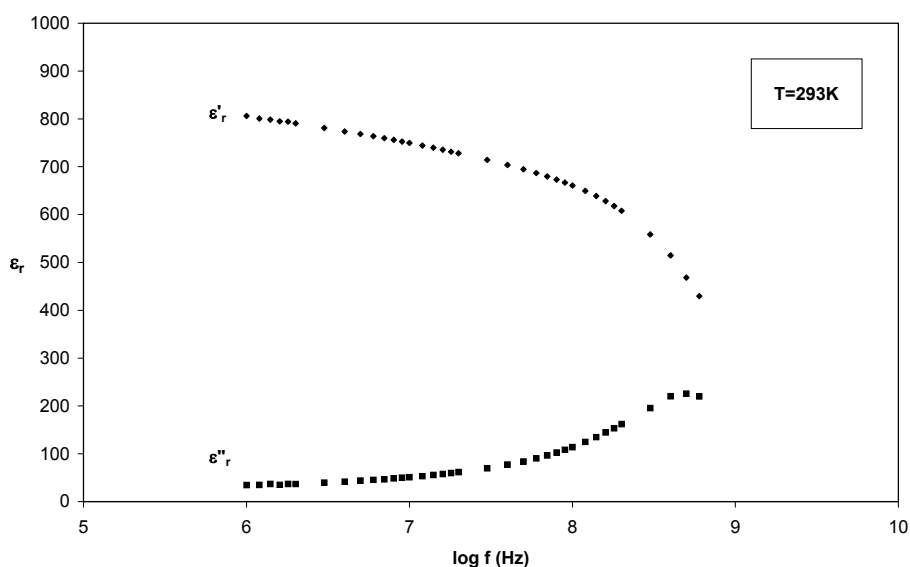


Figure 3 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence ($Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$, $T_m=290K$)

Pour chacune des compositions, une relaxation hyperfréquence est mise en évidence : une chute brutale de ϵ'_r associée à un maximum de ϵ''_r au delà de 5.10^8 Hz. Toutefois, cette relaxation étant observée en fin de gamme de l'utilisation de l'appareillage , une étude plus approfondie est nécessaire afin de vérifier la validité des résultats obtenus.

IV-1-2 Validité de la relaxation hyperfréquence

La confrontation des résultats obtenus en utilisant différents types d'appareillage dans des gammes de fréquence complémentaires à celle étudiée est un moyen de valider les résultats hyperfréquence.

a- Réponse diélectrique dans une large gamme de fréquence

Les figures 4 et 5 représentent les variations de ϵ'_r et de ϵ''_r dans une large gamme de fréquence (10^2 - 10^9 Hz) pour les compositions $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$ et $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$. Un très bon accord entre les deux séries de mesures est obtenu.

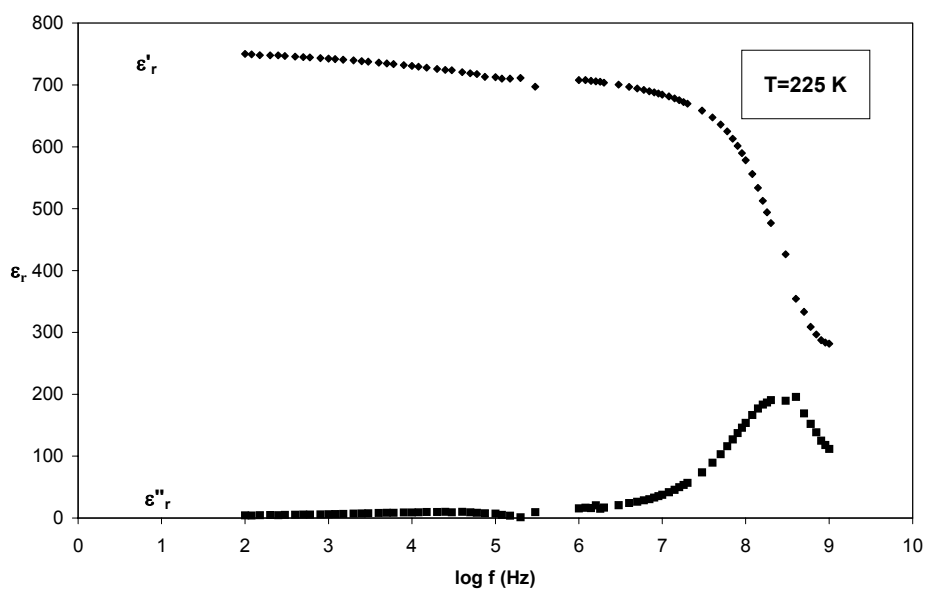


Figure 4 : Evolutions de ϵ_r' et ϵ_r'' dans une large gamme de fréquence 10^2 - 10^9 Hz pour la composition $Pb_{3.75}K_{1.5}LiTa_{10}O_{30}$

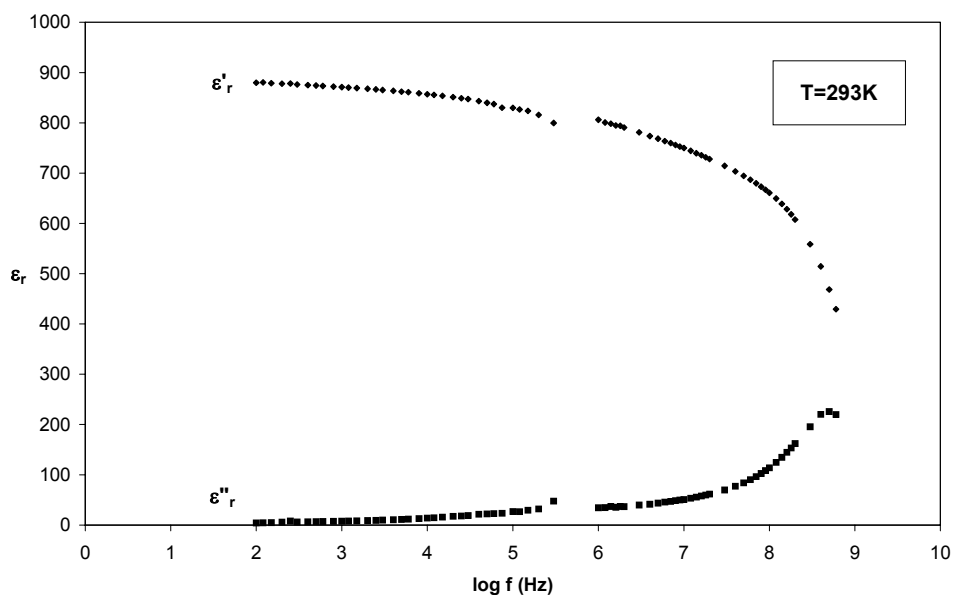


Figure 5 : Evolutions de ϵ_r' et ϵ_r'' dans une large gamme de fréquence 10^2 - 10^9 Hz pour la composition $Pb_{4.1}K_{0.8}LiTa_{10}O_{30}$

b- Mesures complémentaires à une fréquence voisine de 36 GHz

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique de Prague. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un guide d'onde à une fréquence voisine de 36 GHz. Pour les trois compositions étudiées, les résultats confirment l'existence d'une dispersion à haute fréquence : la valeur de ϵ'_r à 36 GHz est inférieure à celle à 1 MHz et la valeur de ϵ''_r est non nulle (Figure 6).

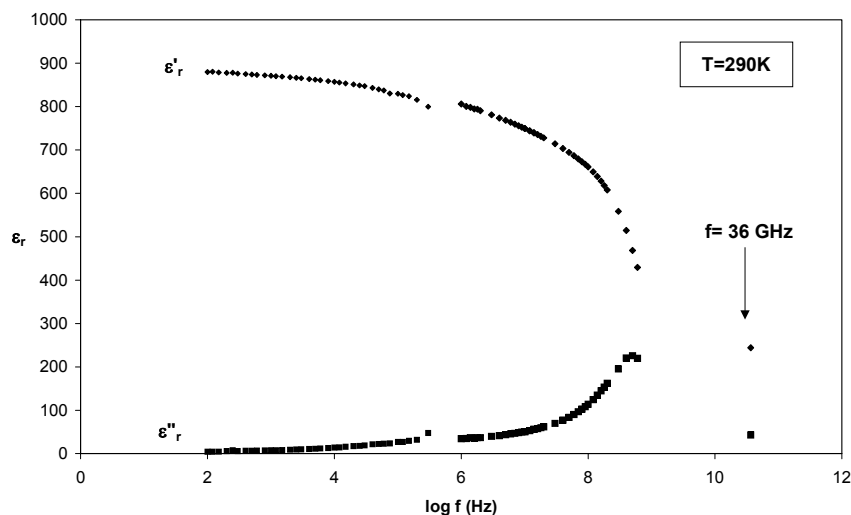


Figure 6 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r , dans une large gamme de fréquence ($Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$)

La confrontation des résultats obtenus à basse fréquence, dans la gamme 10^6 - 10^9 Hz, et à 36 GHz, permet de confirmer l'existence d'une relaxation hyperfréquence pour les trois compositions étudiées.

c- Etude par spectroscopie Raman

Cette étude par spectroscopie Raman a été réalisée dans le but de compléter l'étude diélectrique dans la gamme de fréquence 10^6 - 10^9 Hz. En effet, les résultats obtenus par cette technique peuvent préfigurer la réponse diélectrique obtenue au voisinage de 1GHz. La figure 7 permet de visualiser les gammes de fréquence relatives aux diverses techniques couramment utilisées.

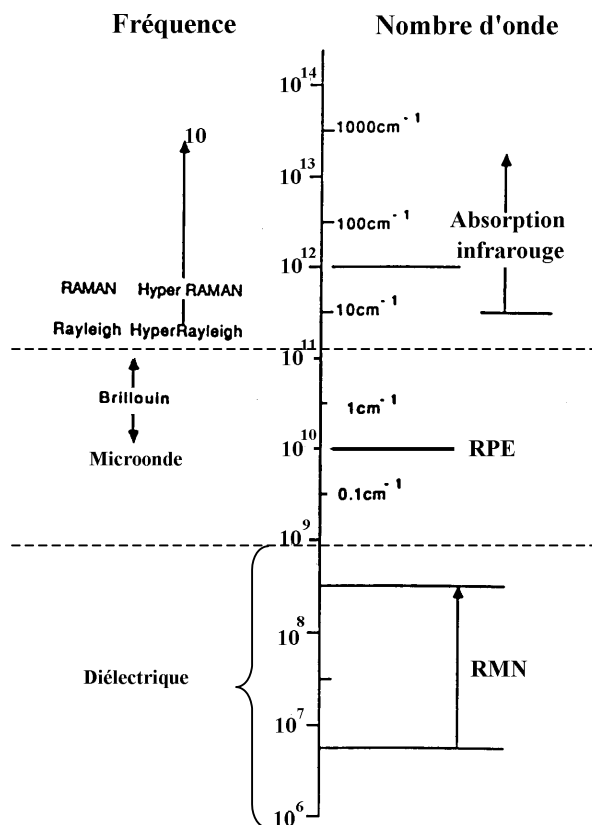


Figure 7 : Représentation schématique des gammes de fréquences de diverses techniques

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à l'aide d'un microscope Raman RENISMAN 1000 (Figure 8). La raie d'émission d'un laser à Argon à 514,5 nm a été utilisée. La résolution spectrale est de 3cm^{-1} . La coupure à basse fréquence au voisinage de 50cm^{-1} est due à la présence d'un filtre Notch utilisé pour bloquer la diffusion Rayleigh proche de la raie laser. Ainsi la première raie au voisinage de 60cm^{-1} peut être considérée comme un artefact. Quelle que soit la composition, les spectres obtenus sont caractéristiques de matériaux désordonnés pour lesquels des bandes larges sont observées à la place de raies ^[1]. Le nombre de modes actifs peut être prédit en connaissant la symétrie des sites de tous les atomes dans la maille à partir de la méthode du groupe facteur ^[2]. Compte tenu du nombre d'atomes important par maille élémentaire dans les composés de structure TTB, il existe un nombre considérable de modes optiques. De ce fait, la répartition des phonons optiques au centre de la zone de Brillouin (vecteur d'onde $k=0$) ne sera pas détaillée dans ce travail. L'élargissement des raies dont l'origine est liée au désordre est probablement le résultat de la superposition de

plusieurs raies. Vu le nombre de modes actifs et la complexité des spectres, aucune déconvolution n'a été réalisée.

Deux informations principales ont cependant été mises en évidence :

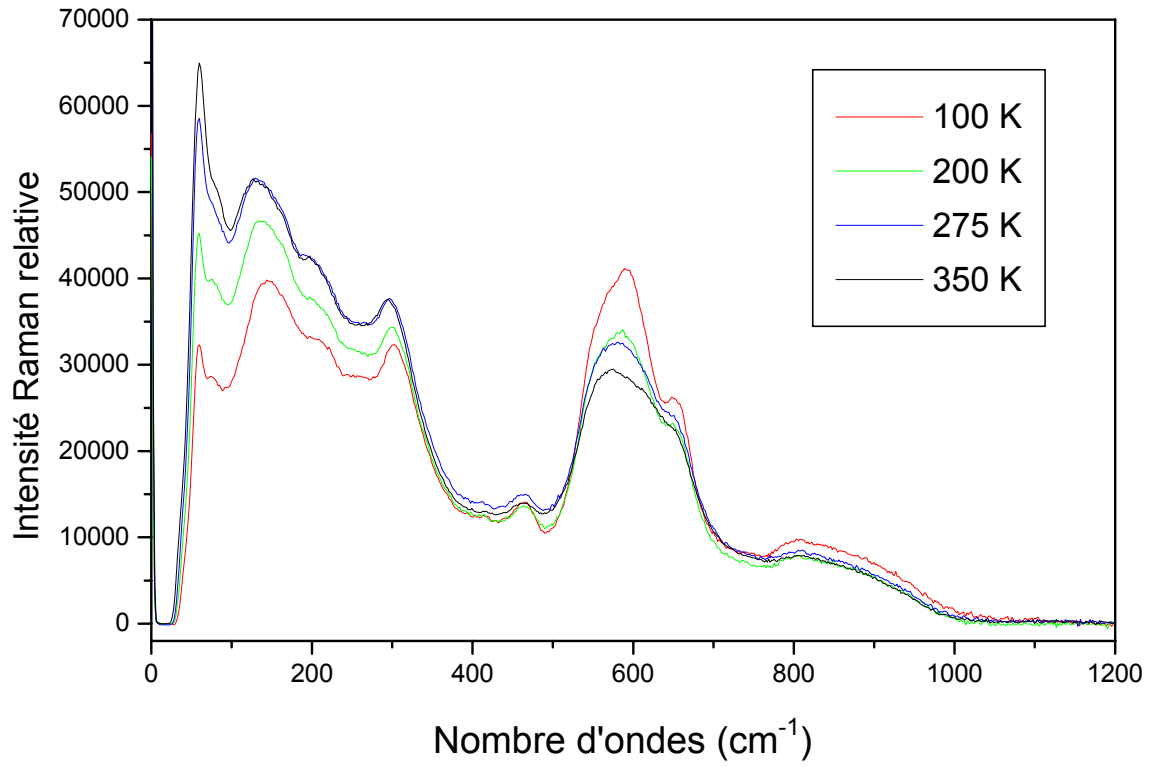
- l'existence de deux bandes principales situées à 260 et 600 cm^{-1} correspondant à des modes relatifs aux octaèdres TaO_6 . La bande à plus haute fréquence correspond aux vibrations d'élongation (Ta-O). Celle à plus basse fréquence aux modes de déformation de cette même liaison.
- l'augmentation systématique de l'intensité diffusée à basse fréquence (au-dessous de 100 cm^{-1}) est un effet réel relié à l'expression de l'intensité Raman proportionnelle à un facteur thermique :

$$I(\omega, T) = [n(\omega, T) + 1]\chi''(\omega, T) + C$$

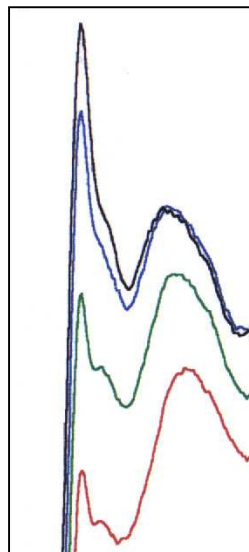
où C est une constante et $n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}$ est le facteur de population de

Bose-Einstein.

$\chi''(\omega, T)$ représente la partie imaginaire de la permittivité ^[3]. Cette dernière fonction comprend aussi bien la contribution d'un pic central (relaxateur) que celle des phonons ^[4]. La partie basse fréquence (<100 cm^{-1}) des spectres que nous avons obtenus, et ce quelle que soit la composition, semble caractéristique de la présence d'un mode central. Cette composante centrale superposée à la contribution des phonons est généralement due à un désordre dynamique (fluctuations de polarisation). Ce résultat semble cohérent avec la contribution relaxionnelle mise en évidence par la réponse diélectrique entre 10⁸ et 10⁹ Hz. Il serait intéressant de déduire des mesures Raman et diélectriques les différentes contributions à la constante diélectrique. Une modélisation est envisagée en prenant en compte deux relaxateurs l'un responsable de la relaxation au voisinage de 10⁹ Hz et l'autre responsable du pic central ^[4].



(a)



(b)

Figure 8 : Spectres Raman pour la composition $Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$ à différentes températures (a) et zoom dans la région 50-200 cm^{-1} (b)

IV-2 Origine et étude de la relaxation hyperfréquence**IV-2-1 Origine de la relaxation hyperfréquence**

Ce phénomène a surtout été étudié dans des composés de structure perovskite exempts ou non de plomb: BaTiO_3 , $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, KNbO_3 , PLT, PLZT etc...^[6-10]. Toutefois, depuis quelques années, l'étude de cette relaxation a été étendue aux compositions cristallisant dans la structure TTB: $\text{Sr}_{1,5}\text{Ba}_{3,5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_4\text{Na}_2(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)_{10}\text{O}_{30}$, et $\text{Pb}_4\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{10}\text{O}_{30}$ ^[11-13].

L'origine de ce phénomène a été expliquée dans le chapitre I (partie 4). Rappelons simplement qu'il s'agit d'un mécanisme ayant lieu à l'échelle microscopique étroitement relié à l'ion occupant le site octaédrique. En effet, celui-ci pouvant occuper différents puits de potentiel, la relaxation provient de la probabilité d'occupation de l'un ou l'autre de ces puits et elle donne lieu à une dispersion^[6]. Cependant, cette probabilité d'occupation n'expliquant pas totalement la forte dispersion diélectrique observée, il est nécessaire de considérer des sauts coopératifs des ions ferroélectriquement actifs le long de chaînes de corrélation (L_C) et plus précisément de définir un volume de corrélation correspondant à l'ensemble des ces dernières (V_C)^[14].

Dans le cas des matériaux étudiés, la relaxation hyperfréquence observée peut être attribuée à des sauts coopératifs d'ions tantale (Ta^{5+}) ferroélectriquement actifs.

IV-2-2 Etude de la relaxation hyperfréquence**a- Modélisation de la relaxation hyperfréquence**

Pour les compositions $\text{Pb}_{3,5}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, les courbes expérimentales ont été modélisées en utilisant le modèle de Cole-Cole^[15]:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty' + \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

De même que pour la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, un très bon accord entre les données expérimentales et théoriques a été obtenu pour la composition $\text{Pb}_{3,5}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (Figure 9). Ce n'est pas le cas pour la composition $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ où une contribution à plus basse fréquence (<1MHz) doit être considérée comme l'indiquent les courbes expérimentales

(valeurs de ε''_r non nulle et de ε'_r non constante au voisinage de 1 MHz). La modélisation des courbes expérimentales a donc nécessité la prise en compte de deux relaxations [13].

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_{0_1}}{1 + (if / f_{r_1})^{1-\alpha_1}} + \frac{\varepsilon'_{0_2}}{1 + (if / f_{r_2})^{1-\alpha_2}}$$

où ε'_{0_1} et ε'_{0_2} représentent la contribution de chaque relaxation à la permittivité $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty = \varepsilon'_{0_1} + \varepsilon'_{0_2}$ (Figure 10).

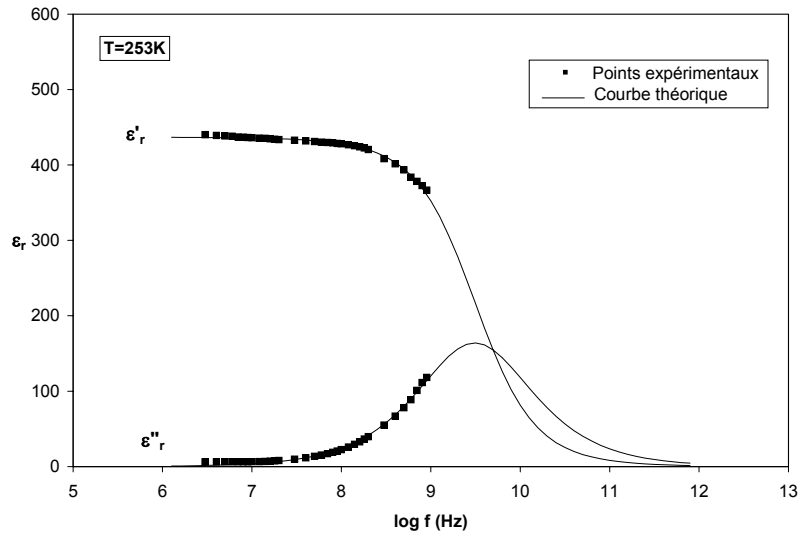


Figure 9 : Modélisation des évolutions en fréquence de ε'_r et ε''_r pour la composition

$Pb_{3,5}K_2LiTa_{10}O_{30}$ - $T=253K (>T_m)$ -

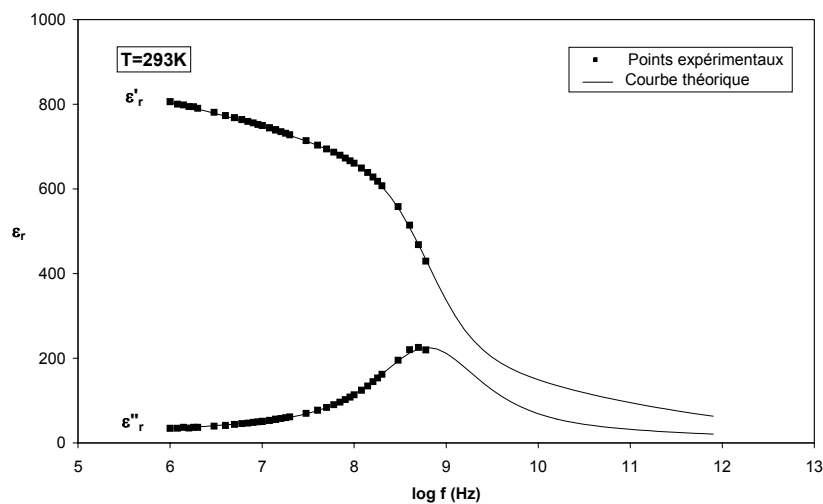


Figure 10 : Modélisation des évolutions en fréquence de ε'_r et ε''_r pour la

composition $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ - $T=293K (\approx T_m)$ -

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les trois compositions étudiées présentent un comportement relaxeur, il existe donc une relaxation basse fréquence (BF) dans la phase ferroélectrique. Les températures du maximum de la permittivité pour les compositions $\text{Pb}_{3,5}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ étant respectivement 200 et 220K, il n'y a donc pas de contribution de la relaxation basse fréquence à la réponse diélectrique haute fréquence (HF). En revanche la composition $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_2\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ présentant une valeur de T_m voisine de 290 K, la relaxation basse fréquence contribue à la réponse diélectrique HF et deux processus de relaxation doivent être pris en compte. Ceci n'est vrai que pour des températures inférieures ou voisines à T_m puisque le comportement à l'origine de la relaxation basse fréquence disparaît pour des températures supérieures à T_m .

Pour les trois compositions les valeurs des fréquences de relaxation sont supérieures à 10^8 Hz.

b- Variation thermique de la fréquence de relaxation

L'ensemble des mesures réalisées dans les gammes de fréquence 10^6 - 10^9 Hz et de température 225-350 K a permis de suivre l'évolution thermique des fréquences de relaxation des différentes compositions étudiées (Figure 11).

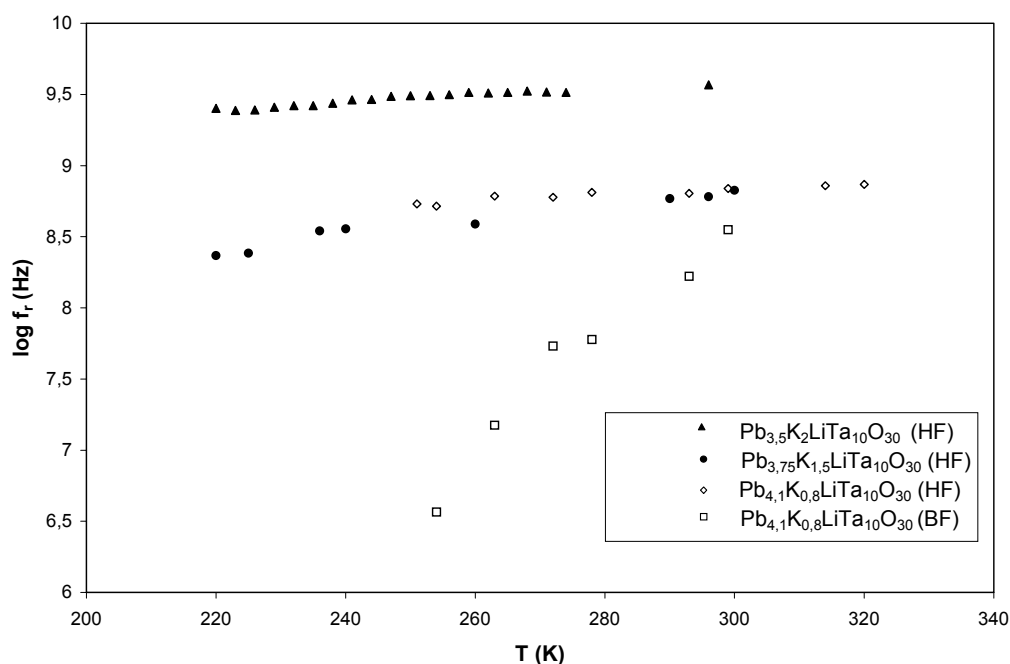


Figure 11 : Variation thermique des fréquences de relaxation pour les trois compositions

Pour les composés de structure perovskite, la fréquence de relaxation HF présente généralement un minimum à T_C ou T_m plus ou moins marqué suivant le caractère diffus de la transition. Ce phénomène ne semble pas être présent dans les composés de structure TTB où la fréquence de relaxation diminue avec la température sans présenter un minimum.

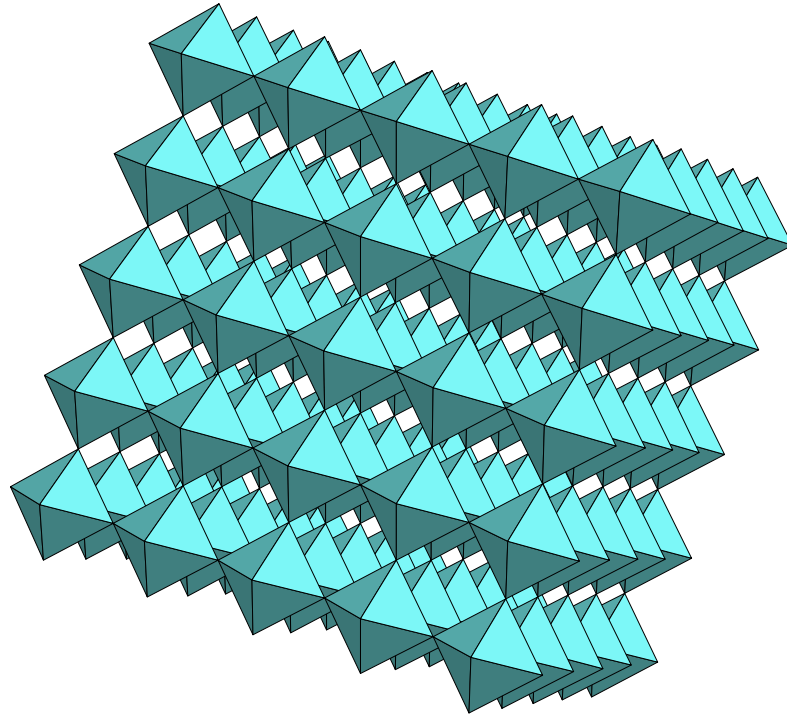
Dans le cas des compositions étudiées, la fréquence de relaxation HF est peu dépendante de la température. En revanche, nous pouvons noter que la fréquence de relaxation BF pour la composition $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ est, elle, fortement dépendante de la température ; ce même phénomène a été reporté récemment pour $Sr_{1,5}Ba_{3,5}Nb_{10}O_{30}$ [11].

c- Comparaison entre compositions de structure perovskite et de structure TTB

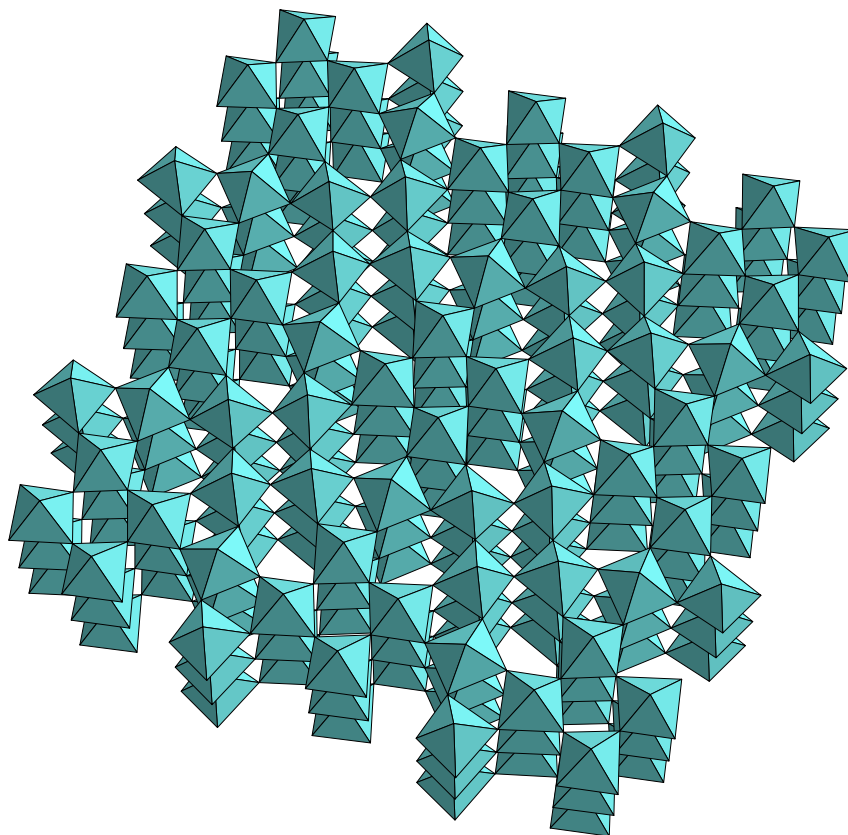
En comparant les valeurs des fréquences de relaxation (issues de la bibliographie) des composés de structure perovskite ou bronze quadratique de tungstène, il semble que les premières soient systématiquement inférieures aux secondes (Tableau 1). Ceci peut être expliqué en considérant la dimensionnalité du réseau oxygéné. En effet, les octaèdres forment un réseau tridimensionnel dans la structure perovskite alors qu'ils forment un réseau monodimensionnel dans la structure TTB (Figure 12).

Tableau 1 : Valeur de la fréquence de relaxation HF pour quelques compositions de structure perovskite ou TTB

| | Compositions | $10^{-8} \times f_r$ (Hz) à T_C ou T_m |
|------------|------------------------------------|--|
| Perovskite | $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ | 0,40 |
| | $BaTiO_3$ | 1,5 |
| | $KTaO_3$ | 8 |
| | $KNbO_3$ | 2 |
| | $Pb_4K_2Nb_{10}O_{30}$ | 3,5 |
| TTB | $Sr_{1,5}Ba_{3,5}Nb_{10}O_{30}$ | 3 (à T_m+60K) |
| | $Ba_4Na_2(Nb_{4,3}Ta_{5,7})O_{30}$ | 7 |
| | $Pb_{4,1}K_{0,8}Ta_{10}O_{30}$ | 6,4 |



(a)



(b)

Figure 11 : Représentation du réseau octaédrique dans la structure perovskite (a) ou TTB (b)

Plus la longueur de la chaîne de corrélation est élevée, plus l'inertie de la chaîne ou du volume augmente et donc plus la fréquence de relaxation diminue. Dans le cas des compositions de structure perovskite, les octaèdres étant alignés suivant les trois axes cristallographiques a, b et c, les chaînes de corrélation peuvent donc se développer suivant ces trois directions. Dans le cas des compositions de structure TTB, les chaînes de corrélation ne peuvent se développer facilement que suivant l'axe cristallographique c. En effet, l'arrangement octaédrique dans le plan ab n'étant pas linéaire (en quasi "zig-zag"), la formation de chaînes de corrélation est plus difficile, les chaînes formées sont, du fait de l'anisotropie de la structure, plus courtes, et la fréquence de relaxation est ainsi plus élevée. La structure TTB présente aussi, par rapport à la structure perovskite, une plus grande déformation des octaèdres, ce qui renforce l'hypothèse de longueur de chaînes de corrélation plus courte et donc de fréquence de relaxation plus élevée.

IV-3 Modulation de la fréquence de relaxation

IV-3 Modulation par la température

Comme nous l'avons vu précédemment, la variation de la fréquence de relaxation en fonction de la température présente dans le cas des composés perovskite un minimum à T_C ou T_m . Il est donc possible de moduler la valeur de f_r en choisissant la gamme de température de travail. Pour les compositions étudiées dans ce chapitre, même en diminuant la température (dans les limites permises par l'appareillage) les fréquences de relaxation demeurent très élevées. La température n'est donc pas dans notre cas le paramètre adéquat.

IV-3-2 Modulation par des substitutions chimiques

a- Substitutions chimiques hors de l'octaèdre

Des études de telles substitutions cationiques indirectes ont notamment été réalisées sur le composé $BaTiO_3$. Il a été montré que les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba, induisant de fortes distorsions de la maille cristalline conduisent à une longueur de corrélation entre les octaèdres probablement plus courte et donc à une fréquence de relaxation plus élevée ^[16]. Pour la substitution Sr-Ba le phénomène inverse se produit ^[16]. L'influence de la substitution au lanthane a aussi été étudiée pour des compositions à base de plomb de structure tant perovskite (PMN dopé au lanthane PLMN $-Pb_{1-3x/2}La_x(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3-$ et PT dopé au lanthane PLT $-Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3-$) que TTB ($Pb_4(K_{2(1-x)}La_{2x/3})Nb_{10}O_{30}$) ^[17,18]. Dans le cas du PLMN, la substitution au lanthane (1%) diminue la valeur de la fréquence de relaxation à T_m alors que pour les compositions PLT la substitution La-Pb augmente la valeur de f_r (à T_m). Dans le cas de la composition de structure TTB, la substitution au lanthane conduit à une augmentation de la fréquence de relaxation : pour $x=0,1$ et $x=0,3$ la fréquence est supérieure à 10^9 Hz.

Le choix des compositions étudiées dans ce chapitre a été effectué dans l'objectif d'étudier l'influence de la concentration en plomb sur les propriétés diélectriques à haute fréquence. Cependant, le facteur limitant de cette étude est la forte dépendance de la température du maximum de la partie réelle de la permittivité avec le taux en plomb. En effet, les valeurs des fréquences de relaxation ne sont comparables qu'à des températures judicieusement choisies telles que T_m ou proche de T_m . Ceci n'est pas le cas pour les trois

compositions étudiées. De plus dans la structure TTB, la répartition cationique des atomes de plomb et de potassium dans les sites A1 et A2 est un paramètre influençant de manière importante les propriétés diélectriques. Ainsi la répartition cationique affecte le comportement relaxeur mais aussi l'évolution de la nature de la liaison Ta-O selon le site d'insertion du plomb. L'analyse des résultats obtenus par substitution hors de l'octaèdre nécessite donc une parfaite connaissance de la structure.

b- Substitutions chimiques dans l'octaèdre

Deux types de substitution peuvent, par conséquent, être envisagées : la première concerne l'ion en site octaédrique et la seconde l'oxygène. Nous nous limiterons dans ce travail à la première et plus précisément à la substitution Nb-Ta. Son influence sur les propriétés diélectriques haute fréquence a été largement développée dans le chapitre I-4 ^[19]. Nous allons simplement rappeler les principaux résultats :

- la diminution de la fréquence de relaxation par la substitution Nb-Ta est reliée à celle du caractère covalent de la liaison métal-oxygène.
- cet effet de covalence est introduit dans le modèle des chaînes de corrélation en considérant un paramètre intrinsèque autre que leur longueur : leur rigidité.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'effet de cette substitution sur la relaxation HF dans le cas de compositions de structure TTB. Une composition de formule générale $Pb_{4,5}LiNb_2Ta_8O_{30}$ a été ainsi synthétisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les températures de calcination et de frittage sont égales à 850 et 1325°C respectivement. Les mesures diélectriques basse fréquence en fonction de la température ont permis de déterminer la température de Curie de cette composition qui est égale à 495K.

Le comportement haute fréquence de cette composition a ensuite été étudié en fonction de la température. Compte tenu de la valeur élevée de T_C et de notre limitation expérimentale, les propriétés diélectriques haute fréquence n'ont été déterminées que dans la phase ferroélectrique.

Dans toute la gamme de température étudiée, le spectre obtenu en fréquence est très complexe (Figure 13). Les valeurs de ϵ'_r diminuent et celles de ϵ''_r sont non nulles dans la gamme de fréquence étudiée. Cependant, la valeur de la fréquence de relaxation pour une température donnée n'est pas accessible. En effet, les spectres en fréquence révèlent

l'existence d'une contribution basse fréquence importante. Celle-ci a tendance à masquer la contribution haute fréquence, et ce d'autant plus que la température augmente. Cette contribution basse fréquence est certainement reliée à une relaxation de conductivité ionique comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Afin d'étudier l'influence de la substitution Nb-Ta sur la relaxation hyperfréquence, un compromis doit être trouvé entre la forte augmentation de T_C lors cette substitution et le taux en niobium qui doit être suffisamment important pour pouvoir engendrer des modifications notables de f_r (HF).

Cependant comme le montre la figure 13, la présence de deux contributions basse et haute fréquences dans la gamme 10^6 - 10^9 Hz, conduit à des valeurs élevées et stables de ϵ''_r (en fréquence). Cette caractéristique intéressante peut être exploitée sur le plan des applications.

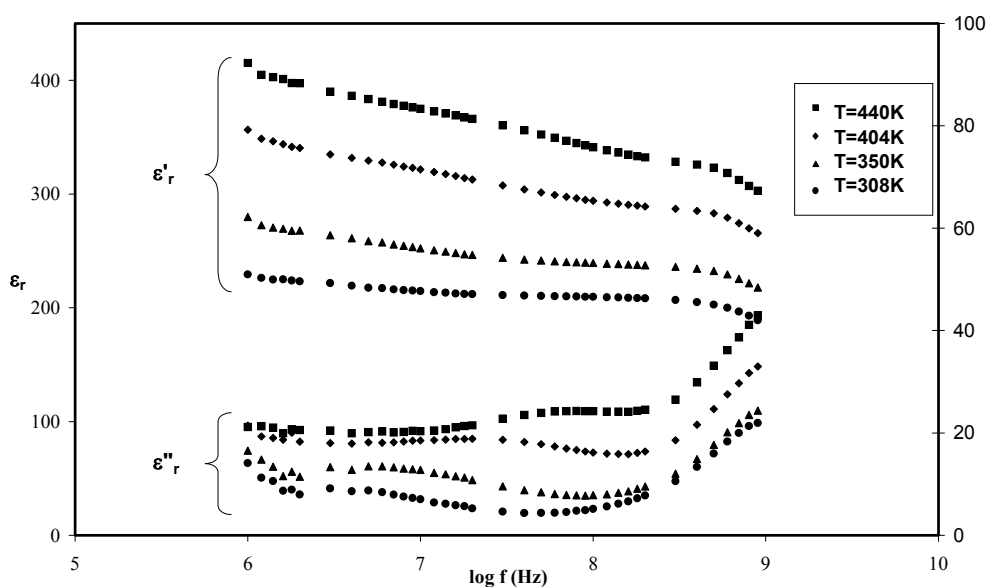


Figure 13 : Evolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et à diverses températures pour la composition $Pb_{4,5}LiNb_2Ta_8O_{30}$

IV-3 Conclusions et perspectives

Une relaxation hyperfréquence a été mise en évidence pour des compositions de structure TTB à base de plomb. L'existence de cette relaxation a été confirmée par la confrontation de mesures en large gamme de fréquence (10^1 - 10^9 Hz) et à 36GHz. Une étude par spectroscopie Raman a permis de compléter l'ensemble de l'étude diélectrique.

Cette relaxation est attribuée à des sauts coopératifs d'ions Ta^{5+} ferroélectriquement actifs en site octaédrique.

Comparativement aux résultats généralement obtenus pour les compositions de structure perovskite, les valeurs des fréquences de relaxation déterminées dans cette étude (structure de type bronze de tungstène) sont beaucoup plus élevées ($>2.10^8$ Hz). Ceci peut être expliqué en considérant la différence de dimensionnalité du réseau octaédrique dans ces deux structures : $D=3$ (perovskite) contre $D=1$ (TTB) et la forte anisotropie de la structure TTB.

Il a aussi été mis en évidence que la présence d'une contribution basse fréquence (comportement relaxeur ou conductivité ionique) masque partiellement la réponse haute fréquence. Ce phénomène a été un facteur limitant à l'étude de la substitution Nb-Ta dans nos matériaux. En effet, la contribution basse fréquence étant importante, la modélisation des courbes généralement utilisée n'a pas pu être réalisée.

Cette étude montre de façon très nette que la caractérisation diélectrique haute fréquence des composés de structure de type bronze de tungstène est beaucoup plus complexe que celle des composés de structure perovskite. Un travail important doit être fourni afin de comprendre l'évolution de la fréquence de relaxation avec la composition et notamment d'étudier comme dans les perovskites des corrélations entre f_r et liaison chimique. Ceci nécessitera certainement de combiner les résultats obtenus par des techniques balayant une large gamme de fréquence.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan and M. T. Sebastian, *J. Solid State Chem.*, **131**, 2 (1997).
- [2] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S.P.S Porto, *J. Raman Spectr.*, **10**, 253 (1981).
- [3] W. Fortin, G. E. Kugel, J. Grigas and A. Kania, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8 (1996).
- [4] R. E. Wilde, *J. Raman Spectr.*, **22**, 321 (1991).
- [5] H. R. Xia, H. C. Chen, H. Yu, K. X. Wang and B. Y. Zhao, *Phys. Sta. Sol. (b)*, **210**, 47 (1998).
- [6] M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl and U. T. Höchli, *Phys. Rev. B*, **40**, 11441 (1989).
- [7] C. Elissalde, J. Ravez and P. Gaucher, *Mater. Sci. Eng. B*, **20**, 318 (1993).
- [8] P. Dubernet, Thèse, Université Bordeaux I (1997).
- [9] L. Bassora and J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, **223**, 285 (1999).
- [10] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas and M. Kosec, *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 497 (2000).
- [11] C. Elissalde and J. Ravez, *J. Mater. Chem.*, **10**, 681 (2000).
- [12] R. Mizaras, M. Takashige, J. Banys, S. Kojima, J. Grigas, S.-I. Hamazaki and A. Brilingas, *J. Phys. Soc. Jpn*, **66**, 2881 (1997).
- [13] Z. Lu, Thèse, Université Bordeaux I (1991).
- [14] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.*, **6**, 715 (1968).
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **43**, 341 (1941).
- [16] S. Kazaoui, Thèse, Université Bordeaux I (1991).
- [17] C. Elissalde and J. Ravez, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **142**, 291 (1994)
- [18] Z. Lu, J.-P. Bonnet, J. Ravez and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **105**, 70 (1993).
- [19] C. Elissalde, A. Villesuzanne, M. Pouchard and J. Ravez, *Ferroelectrics*, **199**, 131 (1997).

Chapitre V

Influence du nombre total
d'ions lithium et de la
matrice sur les propriétés de
conductivité ionique

Les propriétés de conduction de compositions appartenant à la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ont été déterminées dans le chapitre II. Il a ainsi été montré qu'il était très difficile d'interpréter les résultats obtenus. En effet, au sein de cette solution solide, lorsque le nombre de lithium augmente, le taux en plomb diminue de façon importante ; il nous était donc impossible de décorrélérer les deux effets correspondants.

Afin d'étudier l'influence du nombre de lithium sur les propriétés de conductivité ionique, il était nécessaire de choisir des compositions dont le taux de lithium varie beaucoup mais dont la concentration en plomb varie peu. Des compositions appartenant au diagramme binaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et de formule générale $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{Li}_{10x}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ont été sélectionnées.

Pour déterminer l'influence de la matrice, nous avons décidé de travailler dans le diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ mais à taux de lithium constant (Li=1 et Li=2, par maille). Des considérations structurales seront faites afin de définir le rôle de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique.

V-1 Influence du nombre total d'ions lithium sur les propriétés de conductivité ionique

V-1-1 Elaboration des céramiques

Les compositions de formule générale $Pb_{5(1-x)}Li_{10x}Ta_{10}O_{30}$ ($x=0,05$; $x=0,10$; $x=0,16$; $x=0,20$) (PLT) ont été préparées suivant la voie classique de la chimie du solide. Un mélange en proportions stœchiométriques de PbO (Merck 99,5%), Li_2CO_3 (Merck 99,5%), et de Ta_2O_5 (Cérac 99,95%) est broyé manuellement dans un mortier en agate pendant 45mn, mis sous la forme d'une pastille de diamètre environ égal à 13mm et calciné pendant 12 heures. Les températures optimisées de calcination sont reportées dans le tableau 1. La poudre ainsi obtenue est ensuite rebroyée pendant 4 heures (mécaniquement), mise sous forme d'une pastille de diamètre et d'épaisseur d'environ 9mm et 1 mm respectivement et enfin frittée pendant 5 heures. Les températures de frittage de chaque composition sont données dans le tableau 1. Les pertes de masse observées après le frittage sont inférieures à 1%, les retraits et les compacités sont compris entre 18-20% et 91-94% respectivement.

Tableau 1 : Températures de calcination et de frittage optimisées pour les compositions PLT

| Composition (x) | Température de calcination (°C) | Température de frittage (°C) |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 0,05 | 875 | 1410 |
| 0,10 | 900 | 1400 |
| 0,16 | 900 | 1400 |
| 0,20 | 900 | 1390 |

V-1-2 Analyse radiocristallographique à température ambiante

La diffraction des rayons X sur poudre a permis de s'assurer de l'existence d'une phase unique de structure de type TTB. Les paramètres de maille de chaque échantillon ont été déterminés en analysant les diffractogrammes obtenus par un comptage très lent (pas de 30s) par le programme Fullprof (Profile matching). Lorsque x augmente (lorsque le taux en plomb

diminue et que le taux en lithium augmente), il y a un changement de symétrie entre la composition $\text{Pb}_{4,75}\text{Li}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ (quadratique) et $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (orthorhombique). Quelle que soit la symétrie, les paramètres cristallins et le volume de maille diminuent quand x croît (Figure 1).

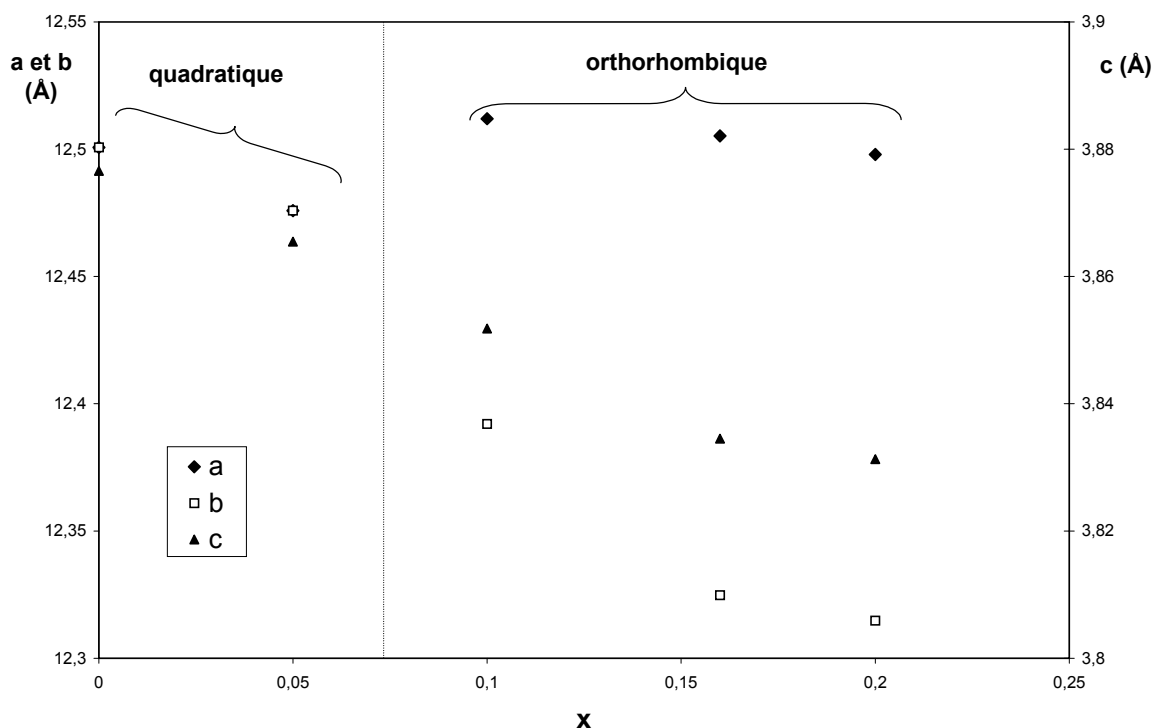


Figure 1 : Evolution des paramètres cristallins en fonction de la composition

V-1-3 Propriétés ferroélectriques

La température de Curie a été déterminée pour chaque composition en analysant les variations de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température à une fréquence constante et égale à 10^3 Hz (Tableau 2). Lorsque x augmente, la température de Curie diminue ce qui est en accord avec le raisonnement détaillé dans le chapitre II. En effet, nous avons considéré que l'augmentation de T_C au sein de la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ était étroitement liée à l'insertion de plomb dans le réseau. Par un phénomène de liaisons concurrentielles, l'introduction de plomb diminue le caractère covalent des liaisons Ta-O ; dans des systèmes très covalents tels que ceux étudiés, cet affaiblissement (en terme de covalence) des liaisons Ta-O, favorise la distorsion ferroélectrique et par conséquent tend à augmenter T_C . Dans le cas de la solution solide étudiée, le taux de plomb diminuant, nous pouvons donc envisager une augmentation du caractère covalent des liaisons Ta-O ; ceci peut être relié à la diminution de T_C observée.

L'analyse des variations de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température et à plusieurs fréquences a aussi montré que les compositions étudiées sont des ferroélectriques classiques. Ceci est en accord avec la présence d'un seul cation dans chaque site cristallographique.

Tableau 2 : Valeur de la température de Curie en fonction de la composition

| Composition | x | T _C (K) |
|---|------|--------------------|
| Pb ₅ Ta ₁₀ O ₃₀ | 0 | 540 |
| Pb _{4,75} Li _{0,5} Ta ₁₀ O ₃₀ | 0,05 | 450 |
| Pb _{4,5} LiTa ₁₀ O ₃₀ | 0,10 | 360 |
| Pb _{4,2} Li _{1,6} Ta ₁₀ O ₃₀ | 0,16 | 350 |
| Pb ₄ Li ₂ Ta ₁₀ O ₃₀ | 0,20 | 335 |

V-1-4 Etude des propriétés de conduction

a- Etude par spectroscopie d'impédance

Les diagrammes d'Argand (partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe Z^* en fonction de la partie réelle Z') obtenus pour chaque composition permettent de déterminer, à différentes températures la résistance, R_0 et donc la dépendance en température de la conductivité ($\sigma = \frac{l}{R_0 S}$ où l est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface) (Chapitre II-2-4-

a)^[1]. Pour chaque composition, un arc de cercle unique et décentré est observé. La capacité C_b calculée, via la relation $\omega RC=1$, au maximum de l'arc de cercle est de l'ordre de 10^{-12} F.cm⁻¹. Ceci indique que le demi arc de cercle représente la réponse du grain (Chapitre I-6-3). De plus, à haute température et basse fréquence, nous pouvons noter la présence d'une droite inclinée. Ceci nous renseigne sur la nature des électrodes qui sont donc semi- bloquantes. Une diffusion finie ou infinie des porteurs de charge mobiles a lieu, par conséquent, au niveau de l'électrode. La valeur de la capacité associée à cette droite peut être calculée en utilisant la relation $Z = \frac{1}{\omega C}$. Les valeurs obtenues sont proches de 3μF indiquant que le phénomène responsable se produit à l'interface échantillon - électrodes ^[2]. Aucun arc de cercle supplémentaire n'est observé. Un exemple de diagramme d'Argand est donné à la figure 2.

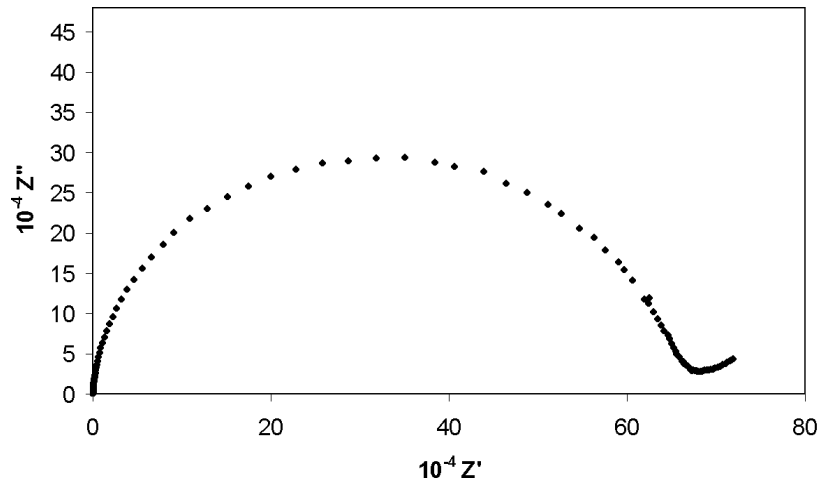


Figure 2 : Diagramme d'Argand pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$, à $T=650K$

La variation thermique de $\log(\sigma T)$ présente pour chaque composition (dans la gamme de température étudiée) un comportement de type Arrhénius ($\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a/kT)$). Le paramétrage des droites ainsi obtenues permet de calculer l'énergie d'activation (ΔE_σ) ainsi que le facteur préexponentiel. Les données expérimentales ont aussi été traitées dans le formalisme du modulus complexe M^* ($M^* = 1/\epsilon^* = j(\omega_0 C_0)Z^*$). Les fréquences de relaxation ont été déterminées pour chaque température, leur variation thermique présente aussi un comportement de type Arrhénius ($f_r = f_0 \exp(-\Delta E_f/kT)$). L'énergie d'activation ΔE_f a ainsi été calculée. Le tableau 4 regroupe l'ensemble des données expérimentales.

Tableau 3 : Paramètres électriques relatifs aux compositions PLT

| | x | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| | 0,05 | 0,10 | 0,16 | 0,20 |
| $\text{Log } \sigma_{600K} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (\pm 0,02)$ | -7,75 | -7,06 | -6,49 | -6,34 |
| ΔE_σ (eV) ($\pm 0,02$) | 0,80 | 0,73 | 0,63 | 0,63 |
| $\text{Log } \sigma_0 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (\pm 0,02)$ | 1,82 | 1,87 | 1,47 | 1,92 |
| ΔE_f (eV) ($\pm 0,02$) | 0,82 | 0,76 | 0,64 | 0,62 |

Pour chaque céramique, les énergies d'activation issues du formalisme d'impédance (ΔE_σ) et du formalisme du modulus (ΔE_f) sont en très bon accord, la conduction observée dans nos

matériaux est donc assurée par un mécanisme de saut ^[3]. De plus, pour chaque échantillon et pour chaque température étudiée, les maxima de M'' et Z'' se situent à la même fréquence, ceci confirme que les diagrammes d'Argand expérimentaux représentent bien les propriétés de grains et que les effets dus aux joints de grains sont ici négligeables ^[4].

Dans la gamme de température étudiée, lorsque x augmente, c'est-à-dire lorsque le nombre total de lithium augmente, l'énergie d'activation diminue et la conductivité ionique augmente (Figure3). Ce phénomène peut être expliqué en considérant un nombre croissant de porteurs de charge potentiels lorsque x croît.

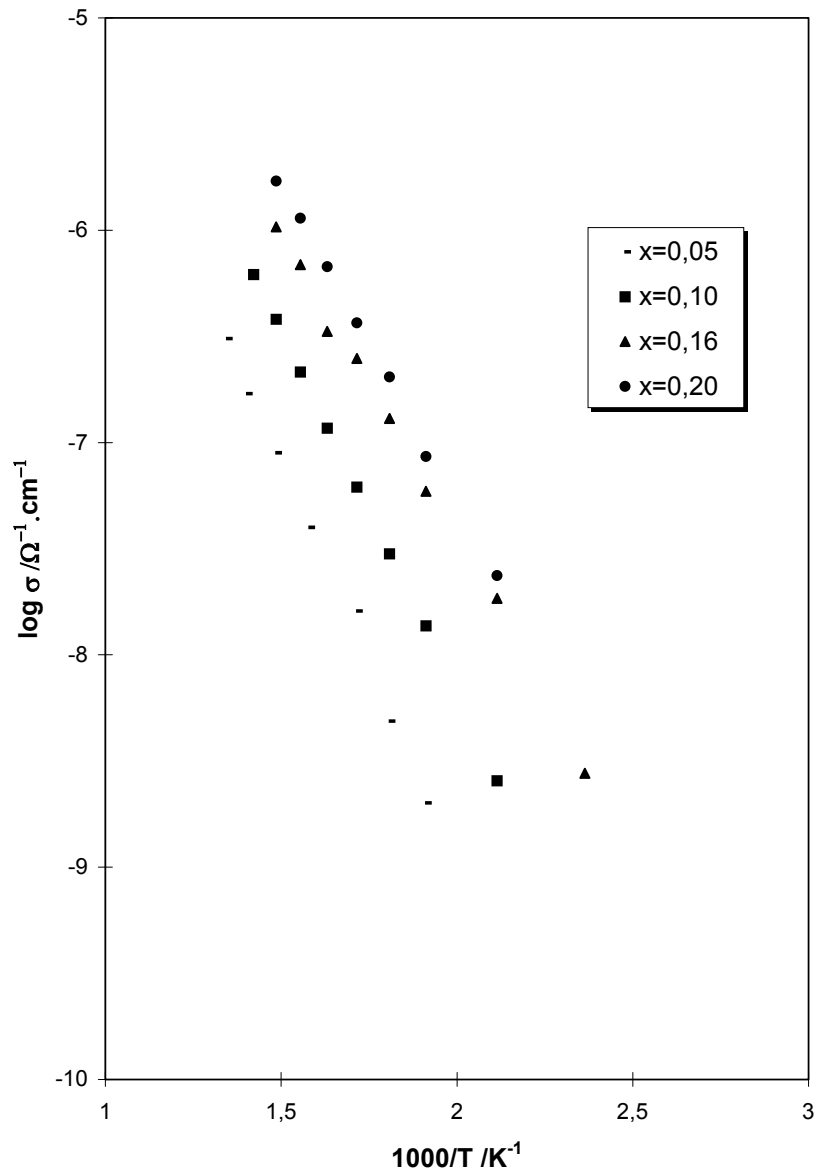


Figure 3 : Variation thermique de $\log \sigma$ pour les compositions PLT

Nous avons voulu confirmer les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complexe en utilisant une technique différente dite "méthode des quatre pointes" qui possède une gamme de température plus large que celle de l'impédance complexe, ce qui nous permettra d'élargir notre fenêtre d'étude en température.

b- Nature des porteurs de charge

La spectroscopie d'impédance ou les mesures électriques (méthode des quatre pointes) donnent accès à une mesure de la conductivité totale des échantillons. La nature des porteurs de charge n'est alors accessible que par des mesures complémentaires ou par des considérations de nature chimique.

Dans le cas de nos matériaux, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre I, la conductivité mesurée peut être au maximum la somme de trois composantes, une composante cationique (Li^+), une composante anionique (O^{2-}) et enfin une composante électronique (réduction éventuelle du Ta^{5+} en Ta^{4+}).

Des mesures de conductivité ont été réalisées sous différentes atmosphères (différentes pressions d'oxygène) : sous argon (atmosphère très pauvre en oxygène $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-5} \text{ atm}$), sous air ($P_{\text{O}_2} \sim 0.21 \text{ atm}$) et sous oxygène ($P_{\text{O}_2} \sim 1 \text{ atm}$). Aucune variation significative n'a été observée entre les différentes mesures, indiquant que la conductivité de nos échantillons est uniquement à composante ionique dans la gamme de température et de pression étudiée [5]. De plus, des mesures ont été faites sur deux échantillons différents. Le premier a été fritté sous air et le second en tube scellé sous oxygène afin de limiter au maximum la sous-stœchiométrie en oxygène (et une éventuelle réduction de Ta^{5+}). Les deux céramiques présentent des valeurs de conductivité quasiment égales.

Enfin, des considérations de nature chimique nous permettent de conclure que la faible conductivité de nos matériaux est assurée par les ions lithium. En effet, le tantale au degré d'oxydation +5 est très stable, toute composante électronique (compte tenu aussi des expériences réalisées sous différentes P_{O_2}) est peu probable. Une sous-(ou sur-)stœchiométrie en oxygène est généralement induite par une valence inférieure (ou supérieure) d'un des cations ; ce qui n'est pas le cas dans nos échantillons.

c- Etude par mesures électriques : méthode des 4 pointes

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées, sur chaque échantillon, en courant continu par la méthode des "quatre pointes alignées" (Annexe 3) ^[6]. La gamme de température étudiée est 400-800 K.

Pour chaque composition, les résultats issus de la spectroscopie d'impédance et des mesures électriques sont en très bon accord. Toutefois, pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$, les mesures électriques ont mis en évidence un changement de pente à température voisine de 540K. Pour les autres compositions ($Pb_{4,2}Li_{1,6}Ta_{10}O_{30}$ et $Pb_4Li_2Ta_{10}O_{30}$), il n'y a pas de changement de pente significatif. Le comportement de la composition $Pb_{4,75}Li_{0,5}Ta_{10}O_{30}$ est assez différent puisque l'échantillon est très résistant, la conductivité ionique n'est mesurable qu'à partir de 520K. Le paramétrage de la courbe $\log \sigma T=f(1000/T)$ permet d'accéder aux paramètres électriques (énergie d'activation ΔE_σ et $\log \sigma_0$) (Tableau ci-dessous).

Tableau 4 : Paramètres électriques issus des mesures électriques pour les compositions PLT

| | x | | | |
|---|------|-----------------------|------|------|
| | 0,05 | 0,10 | 0,16 | 0,20 |
| ΔE_σ (eV) ($\pm 0,02$) | 0,81 | 0,64 (BT) ; 0,80(HT) | 0,62 | 0,64 |
| $\text{Log } \sigma_0$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) | 1,84 | 1,20 (BT) ; 2,51 (HT) | 1,43 | 1,95 |

La figure 4 rassemble les résultats obtenus pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$ par les deux méthodes utilisées. L'analyse des résultats de ce tableau semble montrer qu'il existe deux régimes de conduction. Toutefois, afin de mieux comprendre ce phénomène, il était essentiel d'étudier plus précisément l'origine du changement de pente observé pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$.

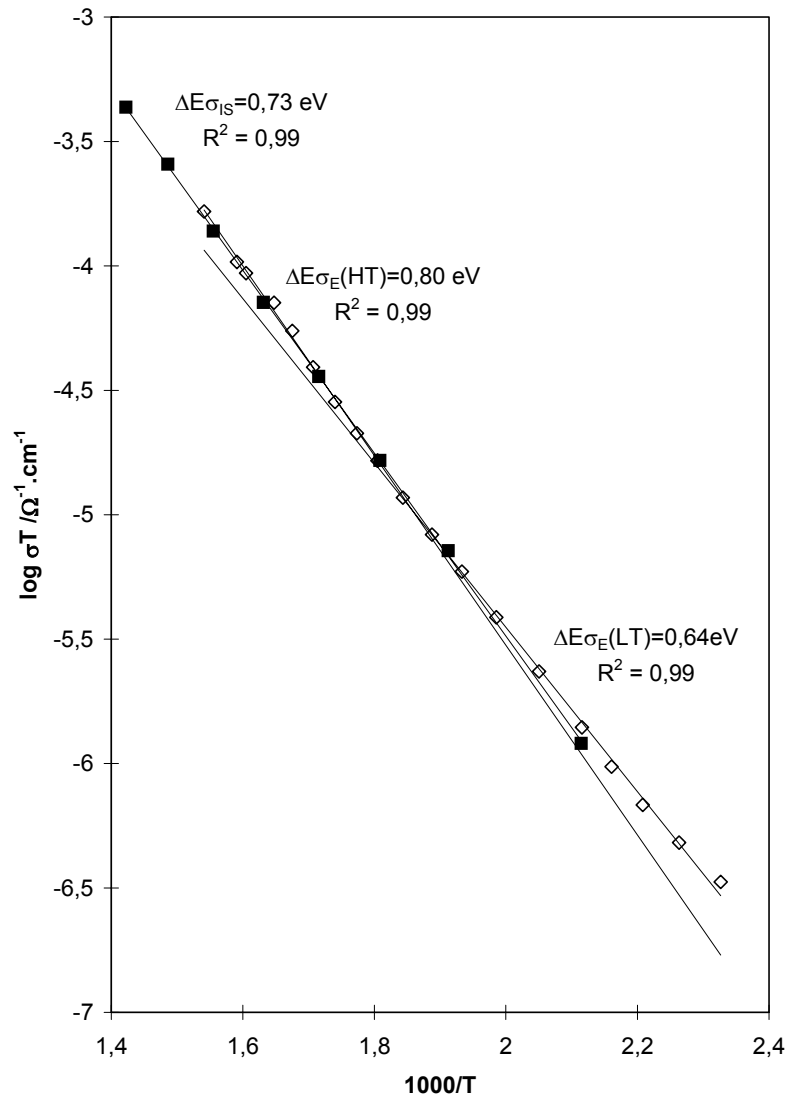


Figure 4 : Variation thermique de $\log \sigma T$ pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$

d- Etude de l'origine du changement de pente

Dans les matériaux ferroélectriques conducteurs ioniques, un changement de pente est généralement observé à la température de transition ferroélectrique - paraélectrique. L'énergie d'activation associée à la phase ferroélectrique est plus grande que celle de la phase paraélectrique [7]. Toutefois dans le cas de la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$, la température de Curie étant égale à 360K, nous pouvons dire que le changement de pente observé à 540K n'est pas relié à la transition ferro-paraélectrique.

Un changement structural peut aussi être à l'origine du changement de pente observé. Afin de vérifier cette hypothèse des mesures de diffraction des rayons X en fonction de la température de 300 à 1100K ont été réalisés sur la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (Figure 5).

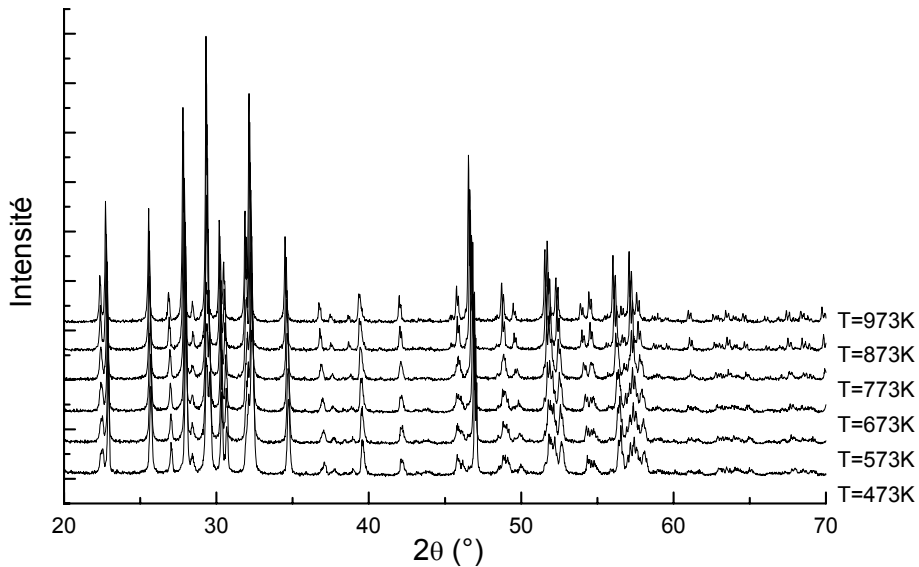


Figure 5 : Superposition des diffractogrammes X de la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ à plusieurs températures

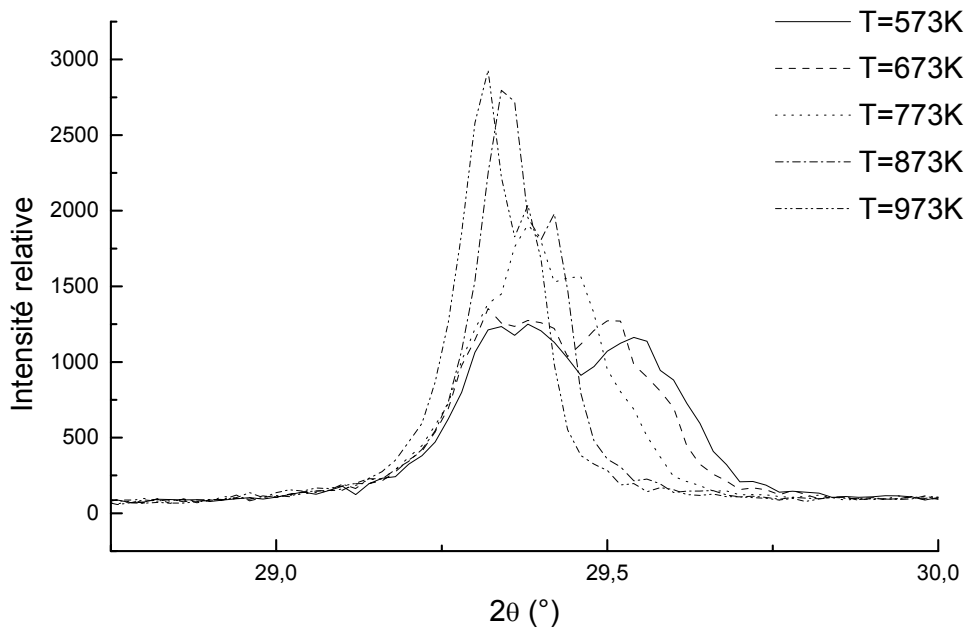


Figure 6 : Superposition des diffractogrammes X à plusieurs températures dans le domaine angulaire en 2θ [28,75;30]

La figure 6 met en évidence un changement de symétrie entre 773 et 873K. Les paramètres cristallins ont donc été déterminés pour chaque température en utilisant le programme Fullprof (Profile Matching). Comme le montre la figure 7, les paramètres b et c augmentent de façon continue avec la température alors que le paramètre a augmente puis diminue, de plus le changement de symétrie observé (orthorhombique-quadratique) n'est pas brutal. Aucune anomalie n'est toutefois observée autour de la température à laquelle le changement de pente a été observé ($T \sim 540\text{K}$).

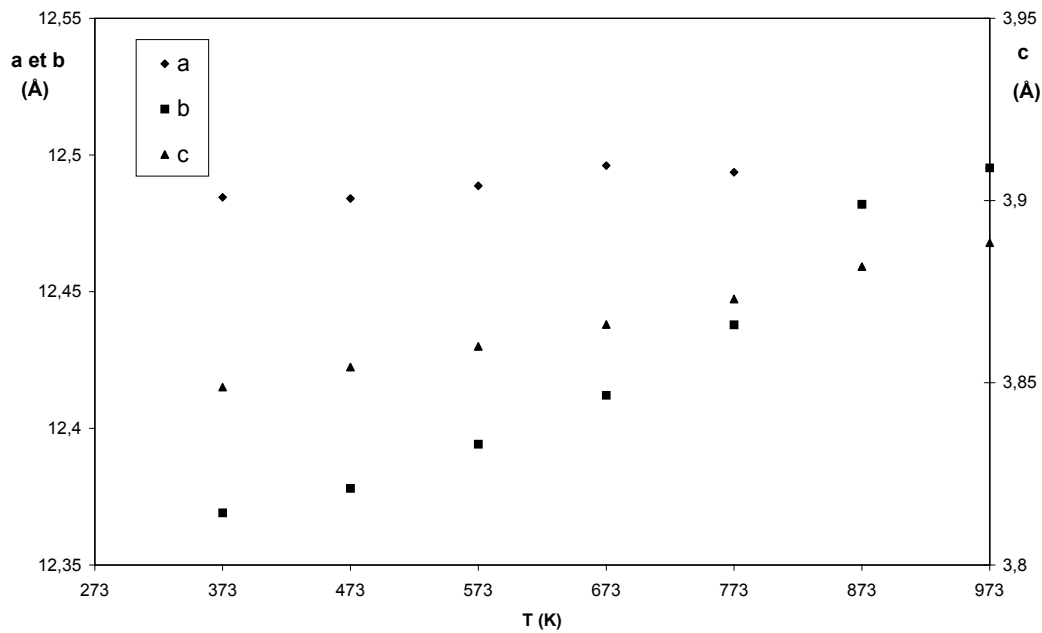


Figure 7 : Evolution des paramètres cristallins en fonction de la température pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$

Des analyses calorimétriques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre à compensation de puissance Perkim Elmer DSC7 sous courant d'azote dans la gamme de température 300-900K avec une vitesse de rampe égale à $2^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Elles ont permis de mettre en évidence un pic endothermique au voisinage de 800K. Ce résultat est en accord avec le changement de symétrie observé par diffraction des rayons X. De plus, comme le montre la figure 8, la variation thermique de la capacité calorifique à pression constante (C_p) ne présente aucune anomalie à la température de changement de pente.

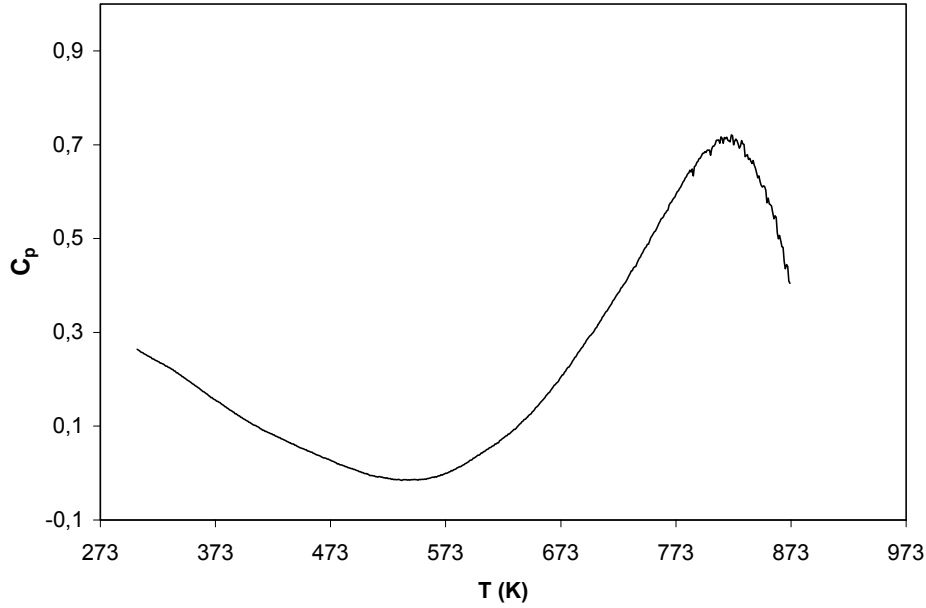


Figure 8 : Variation thermique de la capacité calorifique (C_p) pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$

Dans les matériaux conducteurs ioniques au lithium, un changement de pente associé à une énergie d'activation basse température plus faible que celle à haute température a été attribué par West *et al.* à un comportement de type extrinsèque - intrinsèque [8, 9].

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité ionique dépend surtout de la concentration en porteurs (N) et de leur mobilité (μ) via la relation :

$$\sigma_{DC} = eN(T)\mu(T) \quad (1)$$

$$\sigma_{DC} = e^2 N(T) \gamma a_h^2 (v_0 / kT) \exp(S_\mu / k) \exp(E_\mu / kT) \quad (2)$$

où a_h est la distance de saut, γ un facteur géométrique, v_0 la fréquence naturelle de saut, S_μ l'entropie de migration et E_μ l'énergie de migration.

Si nous considérons maintenant que la concentration en porteurs dépend aussi de la température :

$$N(T) = N_0 \exp(-E_N / kT) \quad (3)$$

en remplaçant (3) dans (2) :

$$\sigma_{DC} = e^2 \gamma a_h^2 (v_0 / kT) N_0 \exp(S_\mu / k) \times \exp(-E_\mu / kT) \exp(-E_N / kT) \quad (4)$$

si
$$\sigma_0 = e^2 \gamma a_h^2 (v_0 / kT) N_0 \exp(S_\mu / k) \quad (5)$$

alors
$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-E_\mu - E_N / kT) = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (6)$$

où E_μ est l'énergie d'activation reliée à l'énergie de migration et E_N est celle associée à la création de porteurs de charge mobiles.

Une interprétation du changement de pente peut donc être maintenant proposée : à basse température l'énergie d'activation est reliée à la migration des ions Li^+ mobiles tandis qu'à haute température l'énergie d'activation (plus grande) contient un terme supplémentaire associé à la création d'ions mobiles supplémentaires. Ceci correspond à un comportement de type extrinsèque-intrinsèque.

Les résultats reportés dans le tableau 4 peuvent ainsi être discutés. Il semble, pour les compositions $\text{Pb}_{4,2}\text{Li}_{1,6}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, que les régions basse et haute températures ne soient plus discernables. Cette hypothèse est confortée par une concentration en lithium croissante, par des valeurs de conductivité qui augmentent, par des facteurs préexponentiels plus grands et par une énergie d'activation qui est constante de $x=0,10$ (BT) à $x=0,20$. Par analogie avec le système $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ qui présente les même caractéristiques, nous pouvons supposer que le changement de pente a lieu à plus basse température pour la composition $\text{Pb}_{4,75}\text{Li}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ que pour $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ [8, 9].

Pour chaque composition, le paramètre β de la fonction temporelle de Kohlrausch - Williams - Watts a été calculé dans le formalisme de l'impédance (Tableau 5).

Tableau 5 : Valeur du paramètre β pour chaque composition PLT

| | x | | | |
|---------|------|------|------|------|
| | 0,05 | 0,10 | 0,16 | 0,20 |
| β | 0,84 | 0,78 | 0,71 | 0,65 |

Le paramètre β reflète la coopérativité entre les porteurs de charge : plus β est proche de 1 plus elle est faible [10-12]. Son évolution est cohérente avec les propriétés de conduction; lorsque x augmente, la coopérativité entre les porteurs se développe (β est diminuée), et le nombre de porteurs mobiles augmente. Nous pouvons aussi noter que la plus faible valeur de β est obtenue pour la composition où le rapport nombre de porteurs potentiels/nombre de lacunes est optimal.

Enfin, le fait que l'énergie d'activation soit presque constante de $x=0,10$ (BT) à $x=0,20$ nous renseigne sur l'influence de la matrice dans cette solution solide, celle-ci semble avoir peu d'effet sur les propriétés de conductivité ionique.

V-1-5 Mise en évidence d'une relaxation de conductivité

a- Etude basse température dans le formalisme de la permittivité

Une dispersion ($\delta\varepsilon'_r/\varepsilon'_{r, \max}$) est observée pour chaque composition. Comme le montre le tableau 6, elle augmente lorsque x croît, elle est maximale à T_C et est plus importante dans la phase paraélectrique que ferroélectrique. Elle est certainement reliée à la conductivité ionique de nos matériaux.

Tableau 6 : Evolution de la dispersion ($\delta\varepsilon'_r/\varepsilon'_{r, \max}$) en fonction de la composition

| Composition | $\delta\varepsilon'_r (5.10^2-2.10^5 \text{ Hz})/\varepsilon'_{r, \max} (5.10^2 \text{ Hz})$ |
|--|--|
| $\text{Pb}_{4,75}\text{Li}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,16 |
| $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,33 |
| $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (tube scellé) | 0,32 |
| $\text{Pb}_{4,2}\text{Li}_{1,6}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,37 |
| $\text{Pb}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | 0,38 |

Des mesures de la permittivité (parties réelle et imaginaire) en fonction de la fréquence (10^2-10^6 Hz) ont donc été réalisées en fonction de la fréquence sur les différentes compositions PLT ($x=0,05$; $x=0,10$; $x=0,16$ et $x=0,20$). Une relaxation diélectrique a été mise en évidence (chute de ε'_r associée à un maximum de ε''_r) pour chacune des compositions. Toutefois, le caractère très diffus de la courbe $\varepsilon''_r=f(\log f \text{ (Hz)})$ pour $x=0,05$; $x=0,16$ et $x=0,20$ a été un facteur limitant pour la détermination des caractéristiques de la relaxation. La relaxation

observée a donc été étudiée de façon plus précise pour la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ($x=0,10$).

Les courbes de relaxation dans le formalisme de la permittivité sont généralement paramétrées par un modèle de Debye ou l'un des modèles dérivés (Cole-Cole) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

où α représente la distribution des temps de relaxation ; $\alpha=1$ dans le cas d'un modèle de Debye et $0 < \alpha < 1$ dans le cas d'un modèle de Cole-Cole ^[13, 14].

Dans le cas de matériaux diélectriques et conducteurs ioniques, une contribution supplémentaire est généralement ajoutée au modèle considéré. Elle correspond au terme de conductivité dépendant de la fréquence. L'expression de la permittivité complexe devient alors :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \frac{\sigma_0}{i\varepsilon_0\omega} [1 + (i\omega\tau')^n]$$

où τ et τ' sont les temps de relaxation associés à la relaxation diélectrique et à la conductivité ionique, respectivement et n est un exposant sans dimension ($0 < n < 1$) ^[15].

La validité du modèle précédent réside en fait dans la gamme de température où ces deux phénomènes sont observés, c'est-à-dire de la valeur de la température de Curie (T_C) et de la température à partir de laquelle l'échantillon conduit. En effet, si la température de Curie est élevée, l'influence de la conductivité devra être prise en compte dans les courbes de permittivité (contribution des deux phénomènes dans une gamme de température étroite). C'est le cas notamment dans les travaux de Dong *et al.* (Figure 9(a)) ^[16]. Dans le cas où T_C est peu élevée, la contribution de la conductivité ionique aux courbes de permittivité est relativement faible; les deux contributions sont bien dissociées (Figure 9(b)). Dans ce dernier cas, il est possible de modéliser les courbes de permittivité en fonction de la fréquence par un simple modèle de Debye ou dérivés.

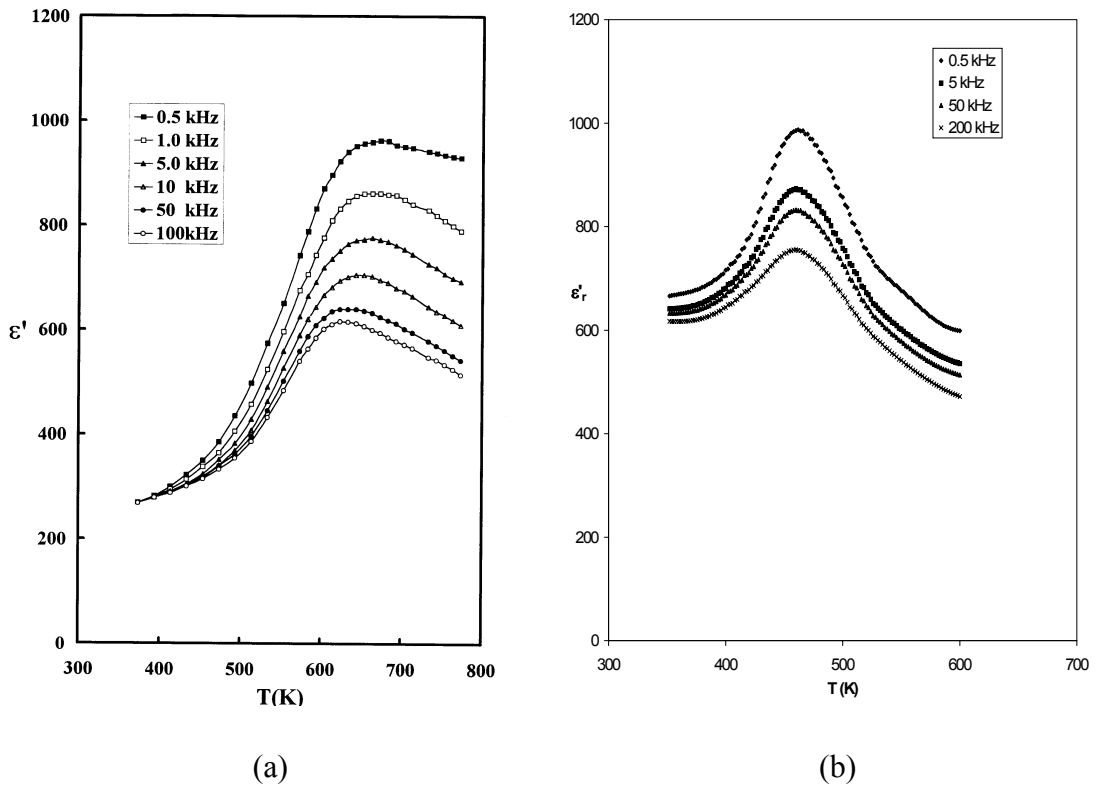


Figure 9 : Variation thermique de ϵ'_r avec (a) une forte contribution de la conductivité (b) une faible contribution de la conductivité

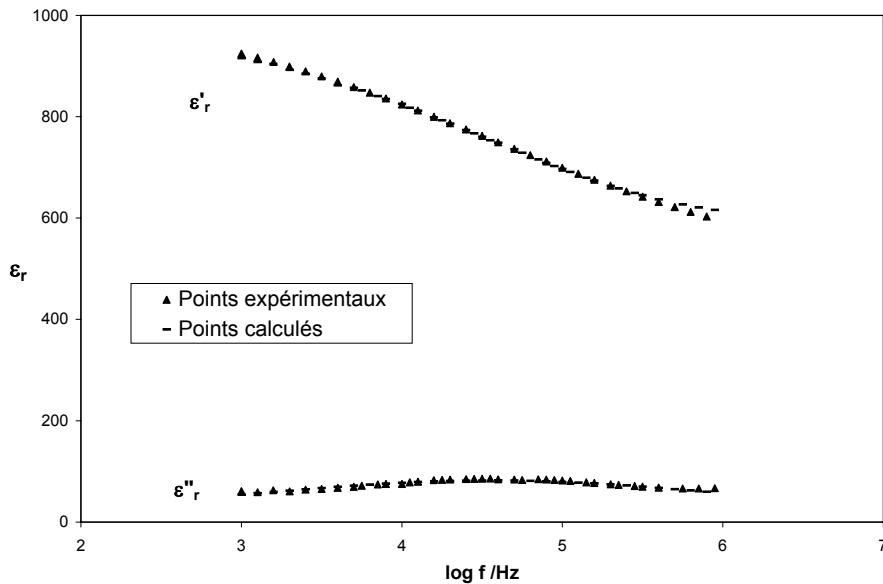


Figure 10 : Variations en fonction de la fréquence des parties réelle et imaginaire pour la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ (points expérimentaux, points calculés)

Un bon accord entre les points expérimentaux et calculés a été obtenu pour chaque température (Figure 10). Le paramétrage des courbes de relaxation (ϵ'_r et $\epsilon''_r = f(\log f(\text{Hz}))$) permet d'accéder à une valeur de la fréquence de relaxation pour chaque température étudiée et donc à l'énergie d'activation du phénomène responsable de la relaxation ($f=f_0 \exp(-E_a/kT)$) (Figure 11).

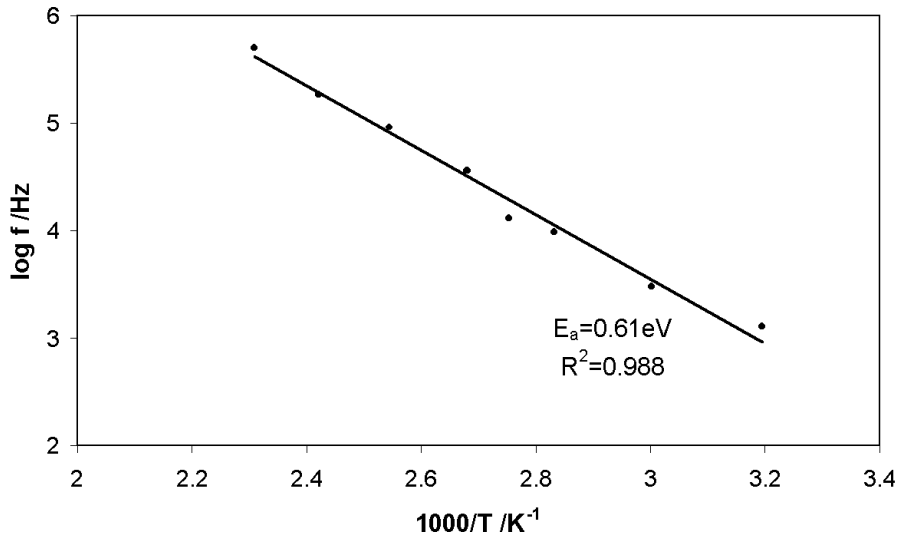


Figure 11 : Variation thermique de la fréquence de relaxation ($Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$)

Les porteurs de charge dans un matériau diélectrique ne doivent pas seulement être pris en compte pour leur contribution au courant de conduction mais aussi dans les mécanismes de polarisation ^[17]. En effet, il est simple de comprendre l'analogie de façon schématique entre la rotation d'un dipôle et le saut d'un porteur de charge :

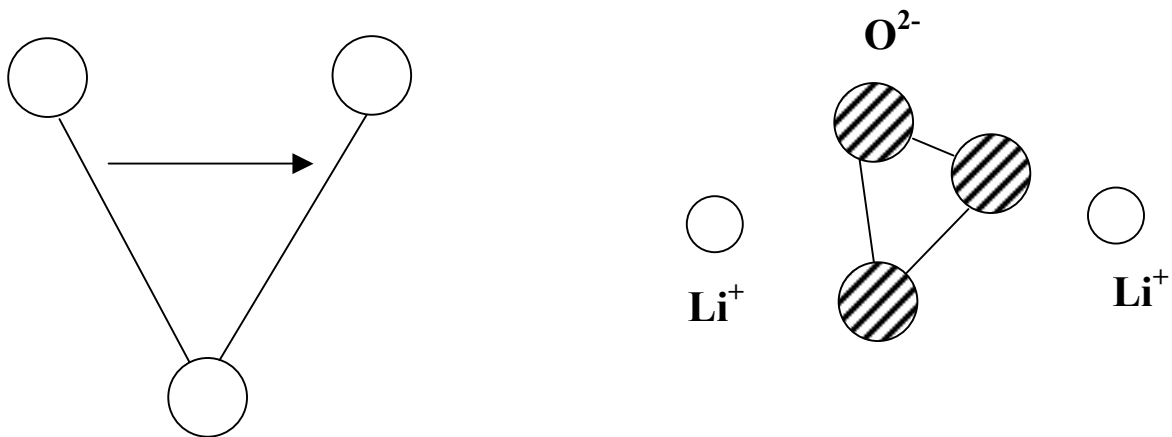


Figure 12 : Comparaison entre la rotation d'un dipôle et le saut d'un cation

En ce qui concerne le déplacement des charges, les deux phénomènes sont équivalents et se traduisent par des évolutions comparables de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

La détermination de l'énergie d'activation du phénomène de relaxation dans la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$ nous permet de dire que la relaxation observée est une relaxation de conductivité ionique. En effet, nous avons trouvé une énergie d'activation de 0,61 eV qui est comparable à celle déterminée par les mesures électriques aux basses températures ($\Delta E_{GE}=0,64eV$).

b- Etude haute température dans le formalisme de l'impédance

Des mesures d'impédance (parties réelle et imaginaire) en fonction de la fréquence ($1-10^6$ Hz) ont mis en évidence une relaxation dans la gamme de température étudiée (470-650K). Un exemple de courbe obtenue est donné à la figure 13. La fréquence de relaxation a été déterminée pour chaque température, sa variation thermique présente un comportement de type Arrhénius. Un paramétrage de la droite ainsi obtenue nous a permis de déterminer l'énergie d'activation associée à la relaxation d'impédance. Les valeurs obtenues sont très proches de celles déterminées pour les mesures de conductivité. Ceci permet de confirmer que la relaxation d'impédance reflète le processus de conductivité ionique.

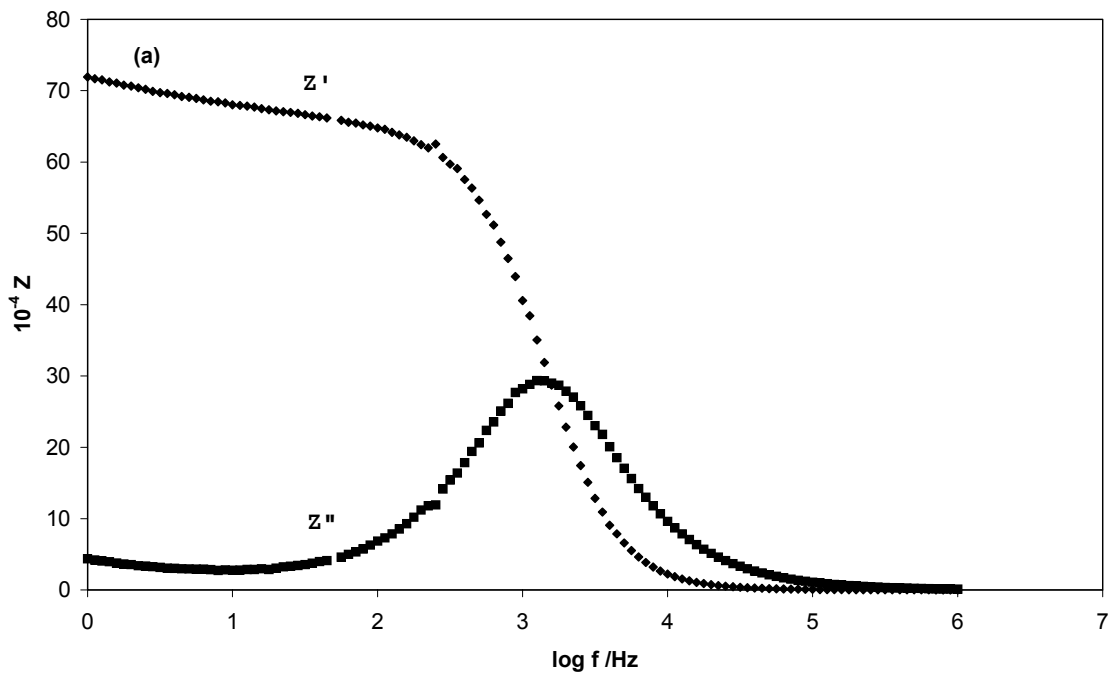


Figure 13 : Variations en fonction de la fréquence de Z' et Z'' pour la composition $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$, à $T=600K$

Les deux formalismes utilisés sont donc complémentaires pour l'étude des propriétés de conductivité ionique. Dans le formalisme de permittivité, la relaxation observée correspond au saut d'un ion sur une distance courte (les propriétés de conduction à cette température étant très faibles), lorsque la température augmente, la relaxation est observée dans le formalisme de l'impédance et elle est alors reliée aux sauts des ions lithium sur une longue distance (conductivité ionique).

V-1-6 Conclusion

L'objectif de cette première partie était l'étude des propriétés de conductivité ionique de céramiques contenant un taux de plomb comparable, mais un taux de lithium très différent.

Pour la composition $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, un changement de pente a été observé à $T=540\text{K}$, il a été attribué à la création de charges mobiles supplémentaires. Les paramètres électriques de conductivité de chaque échantillon ont été déterminés, leur évolution en fonction de la composition nous a permis de montrer que le paramètre qui influence de manière déterminante les propriétés de conductivité ionique au sein de ce système est le nombre total d'ions lithium.

De plus, une relaxation de conductivité ionique a été mise en évidence dans le formalisme de permittivité à basse température et dans le formalisme d'impédance à haute température.

Enfin, pour compléter l'étude des propriétés de conductivité ionique au sein du diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}\text{-K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}\text{-Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, nous devons maintenant étudier l'influence de la matrice (plus particulièrement du taux en plomb) sur ces mêmes propriétés.

V-2 Influence de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique

V-2-1 Le choix des échantillons à étudier

Afin de nous permettre d'étudier l'influence de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique, il est essentiel de s'affranchir du rôle joué par le nombre total de lithium c'est-à-dire étudier des compositions contenant un même taux de lithium. Les compositions que nous avons choisies (contenant un taux en lithium $\text{Li}=1$ et $\text{Li}=2$ par maille) sont localisées dans le diagramme ternaire ci-dessous. Elles ont déjà fait l'objet, pour la plupart, d'une étude dans les précédents chapitres (Chapitre II partie 2 et chapitre V partie 1).

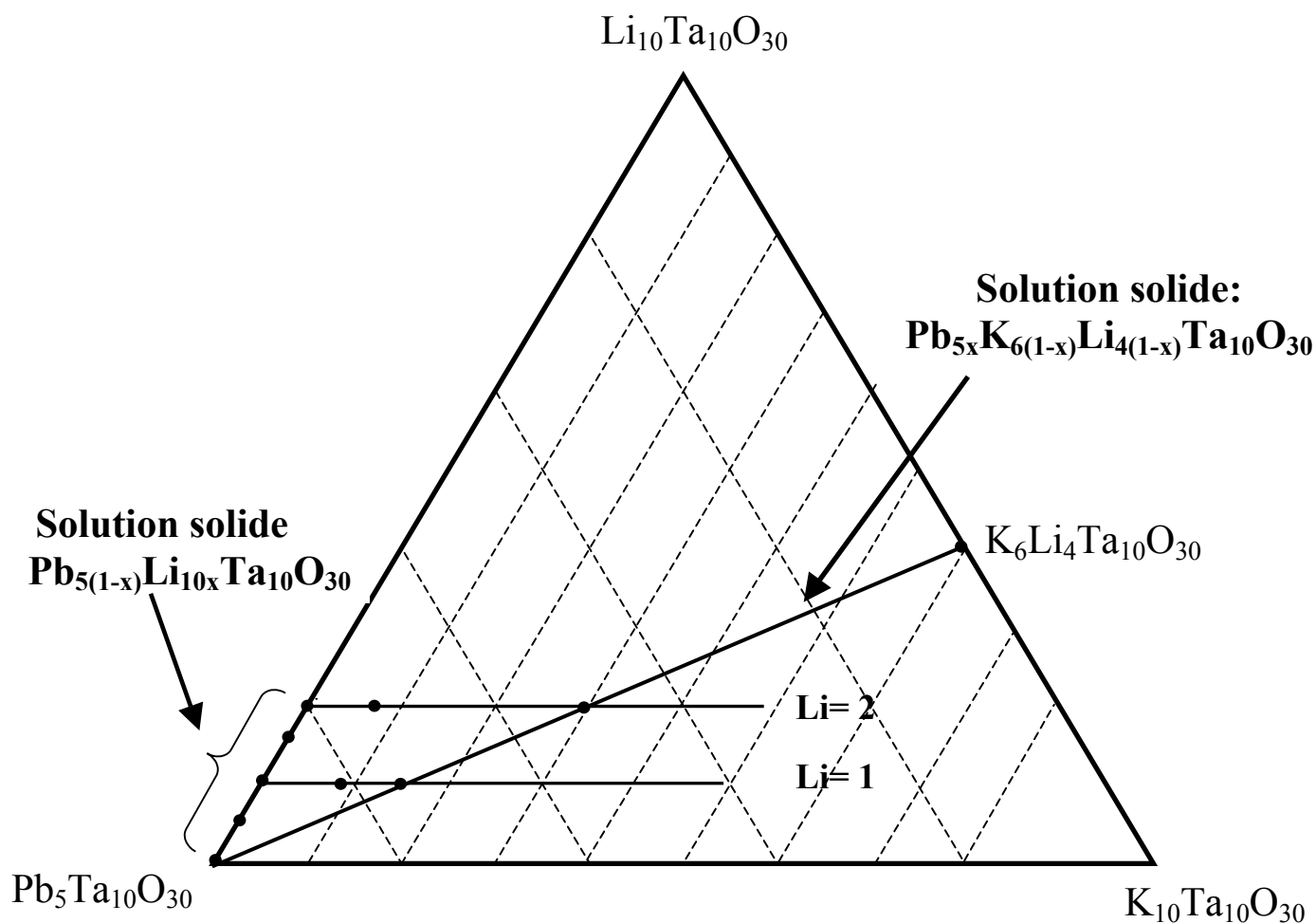


Figure 14 : Compositions choisies au sein du diagramme ternaire afin d'étudier l'influence de la matrice

V-2-2 Rappels

Dans le chapitre II, nous avons montré que la mobilité des porteurs de charge pouvait être influencée par plusieurs effets directement reliés à la concentration en plomb, des effets dits stériques et d'autres dits électroniques. Les premiers prennent en compte les modifications de la section et de la densité électronique des tunnels triangulaires, les seconds l'évolution de la nature de la liaison Li-O et du potentiel de Madelung dans les sites C. Cependant, il nous était difficile d'approfondir les interprétations sur la seule base des résultats de conductivité ionique.

Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous intéressés à la corrélation entre l'évolution des propriétés de conductivité ionique et celle de la section des tunnels triangulaires d'un point de vue structural.

V-2-3 Evolution des propriétés de conductivité ionique

a- Compositions à taux de lithium égal à 2

Les propriétés de conductivité ionique de $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Pb}_{3,6}\text{K}_{0,8}\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ont été déterminées précédemment par spectroscopie d'impédance complexe.

Lorsque le taux en plomb augmente, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue (augmentation de la mobilité des porteurs de charge). Les variations des paramètres électriques sont d'autant plus importantes que la différence de taux de plomb est plus grande (Tableau 7). La figure 15 représente la variation de la conductivité en fonction de la température .

Tableau 7 : Paramètres électriques relatifs aux compositions à taux de lithium égal à 2

| | $\text{Pb}_{2,5}\text{K}_3\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{3,6}\text{K}_{0,8}\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_4\text{Li}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ |
|--|---|---|---|
| $\text{Log } \sigma_{600\text{K}} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (\pm 0,02)$ | -7.16 | -6,67 | -6,34 |
| ΔE_{σ} (eV) ($\pm 0,02$) | 0,91 | 0,65 | 0,63 |

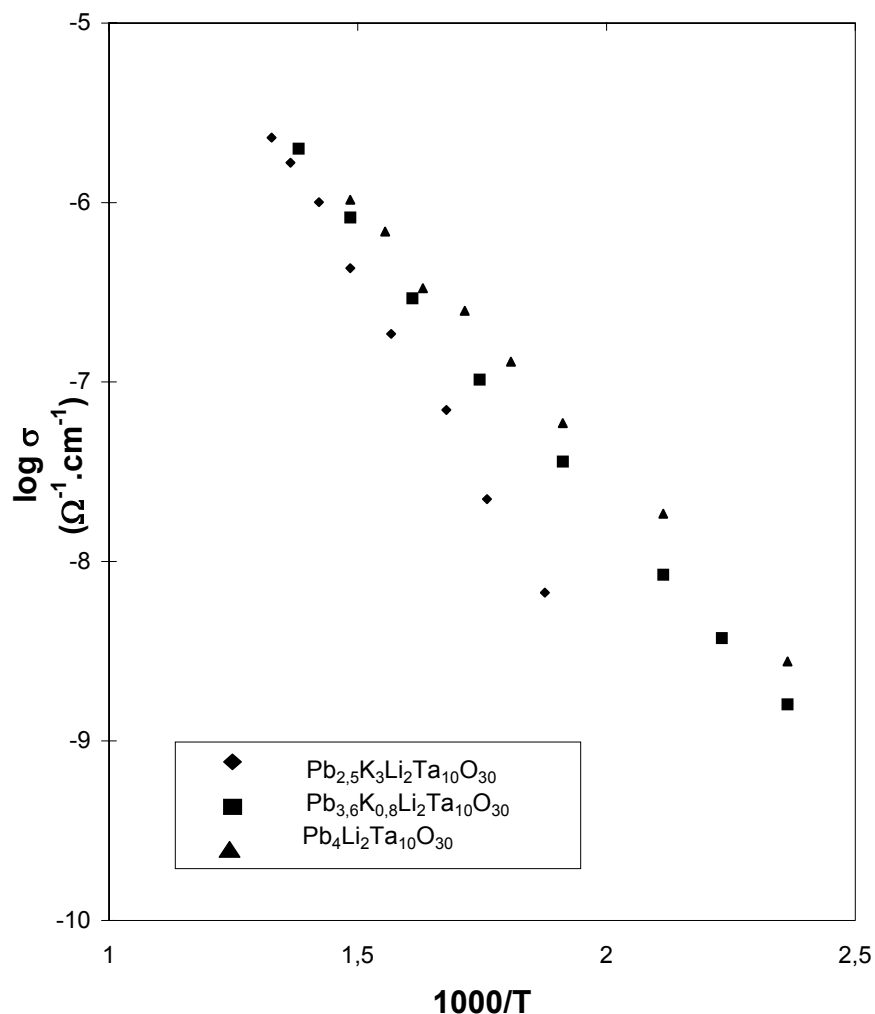


Figure 15 : Variation thermique de $\log \sigma$ pour les compositions à taux de lithium égal à 2

b- Compositions à taux de lithium égal à 1

Les paramètres électriques ainsi que les propriétés de conductivité ionique des compositions $\text{Pb}_{3,5}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ et $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ ont été déterminées par spectroscopie d'impédance (Tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres électriques relatifs aux compositions à taux de lithium égal à 1

| | $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{4,1}\text{K}_{0,8}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ | $\text{Pb}_{4,5}\text{LiTa}_{10}\text{O}_{30}$ |
|--|---|--|--|
| $\text{Log } \sigma_{600\text{K}} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (\pm 0,02)$ | -7,55 | -7,40 | -7,06 |
| ΔE_{σ} (eV) ($\pm 0,02$) | 0,92 | 0,71 | BT 0,64 HT 0,80 |

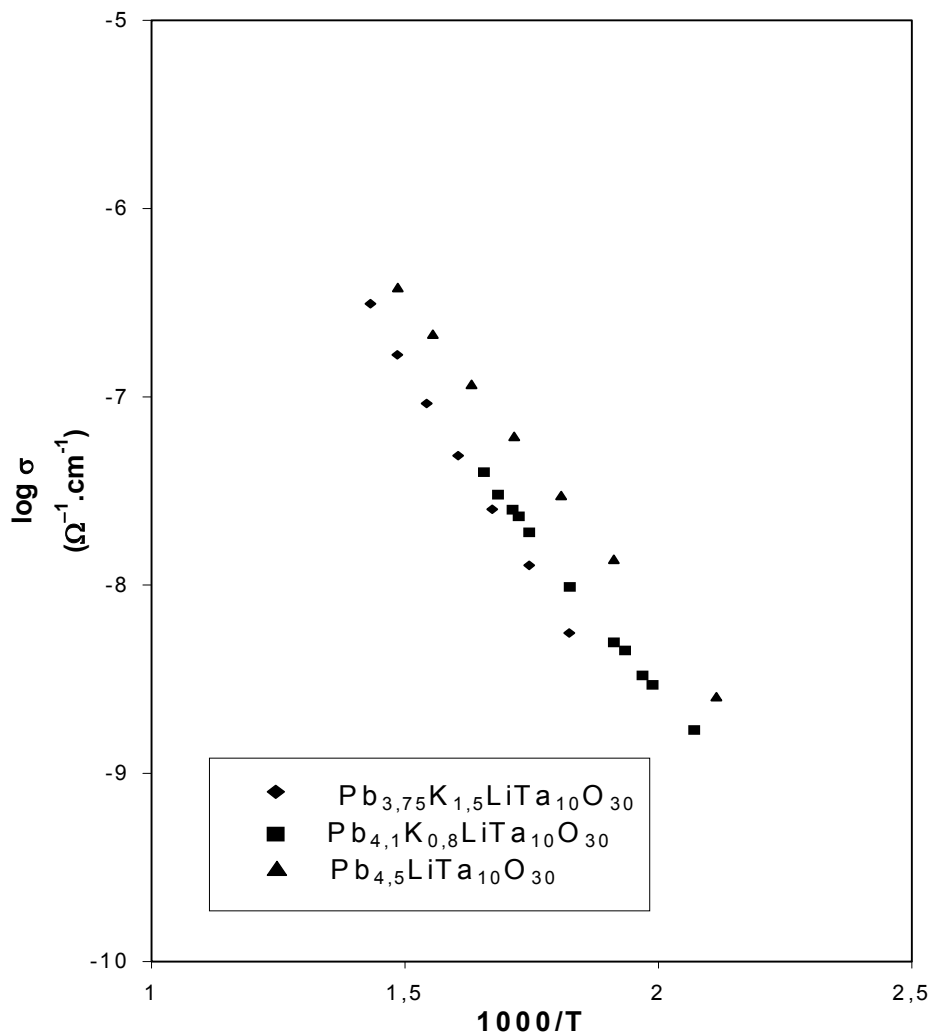


Figure 16 : Variation thermique de $\log \sigma$ pour les compositions à taux de lithium égal à 1

La figure 16 présente les variations thermiques de la conductivité en fonction de la température ; lorsque le taux en plomb croît, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue.

V-2-4 Discussion

La même évolution des propriétés de conductivité ionique est donc observée pour les compositions contenant un taux de lithium égal soit à 1, soit à 2 : lorsque le taux de plomb augmente, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue (la mobilité augmente).

Comme nous l'avons noté précédemment dans le chapitre I, l'énergie d'activation liée au saut d'un ion est fortement liée à la géométrie du site occupé par ce même ion ^[17]. Afin

de déterminer l'influence de l'effet stérique, le volume de maille, la surface S du plan ab et la taille du goulot d'étranglement formé par les atomes d'oxygène constituant le site de section triangulaire ($z=0,5$) ont été déterminés pour chaque composition (Figure 17).

Le volume ainsi que la surface du plan ab diminuent lorsque le taux de plomb augmentent, la section des tunnels triangulaires devrait aussi suivre logiquement la même évolution.

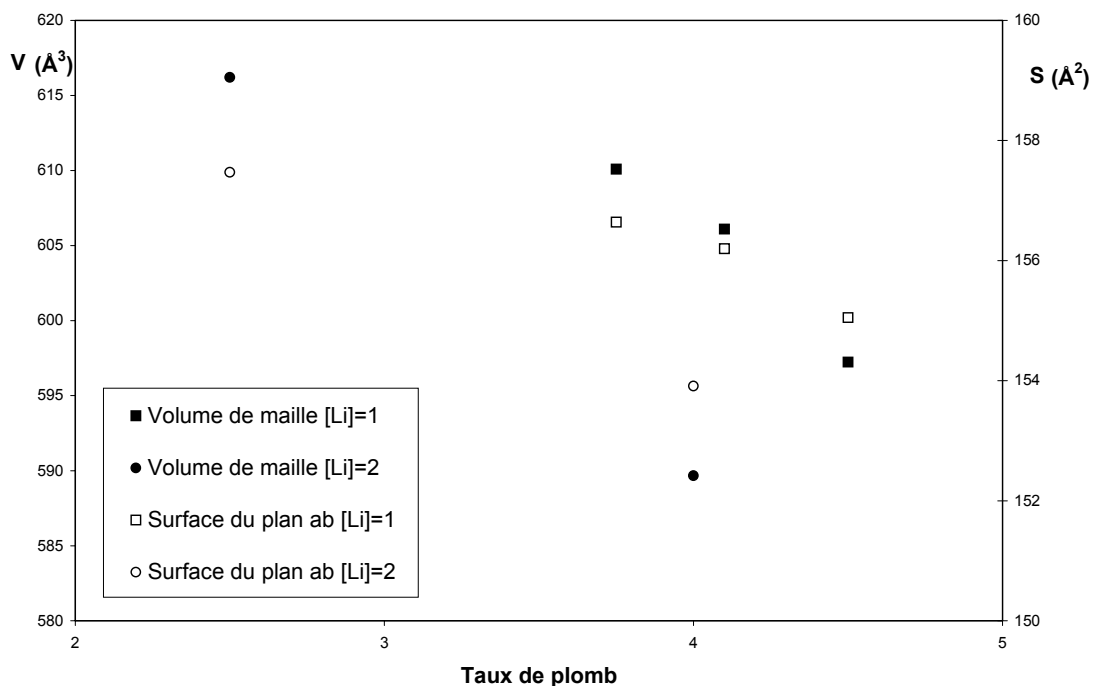
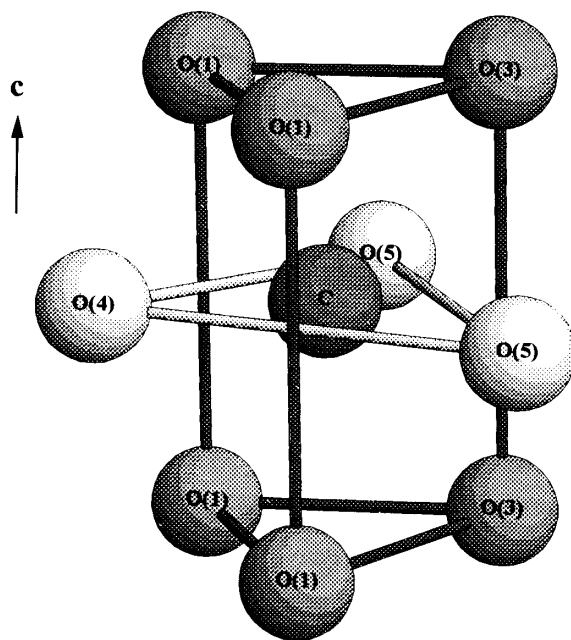
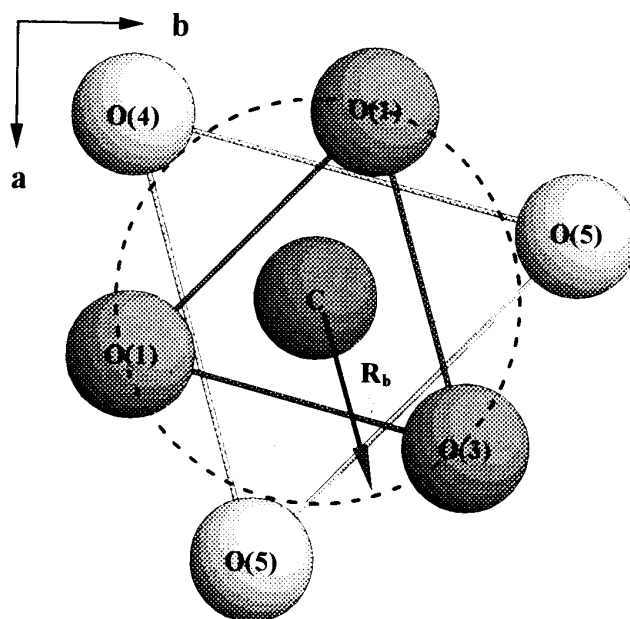


Figure 17 : Evolution du volume de maille et de la surface du plan ab en fonction du taux de plomb pour les compositions $[Li]=1$ et $[Li]=2$

L'évolution du goulot d'étranglement formé par les atomes d'oxygène constituant le site de section triangulaire ($z=0,5$) est un paramètre bien plus précis que le volume de maille ou la surface du plan ab . La figure 18 représente l'environnement oxygéné du lithium dans le site de section triangulaire, elle permet de visualiser ce goulot d'étranglement.



(a)



(b)

Figure 18: Représentations du site C (a) et du goulot d'étranglement (b)

Le triangle oxygéné $O_{(1)}O_{(1)}O_{(3)}$ agit comme une barrière pour le déplacement des ions lithium. La distance du centre du site (position supposée du lithium) à l'un des trois atomes d'oxygène doit être la plus grande possible afin de faciliter le passage de l'ion lithium. Cette distance (R_b "bottleneck") peut être calculée, pour la symétrie quadratique à partir des données cristallographiques par :

$$R_b = \frac{d_{O(1)-O(1)}}{2 \sin \alpha} = \frac{d_{O(1)-O(3)}}{2 \sin \beta}$$

où α et β sont respectivement les angles $\angle O_{(1)}O_{(3)}O_{(1)}$ et $\angle O_{(3)}O_{(1)}O_{(1)}$.

Dans le cas d'une symétrie orthorhombique, le goulot d'étranglement est formé par le triangle oxygéné $O_{(1)}O_{(2)}O_{(3)}$:

$$R_b = \frac{d_{O(1)-O(2)}}{2 \sin \alpha} = \frac{d_{O(1)-O(3)}}{2 \sin \beta} = \frac{d_{O(2)-O(3)}}{2 \sin \gamma}$$

où α , β et γ sont respectivement les angles $\angle O_{(1)}O_{(3)}O_{(2)}$, $\angle O_{(1)}O_{(2)}O_{(3)}$ et $\angle O_{(2)}O_{(1)}O_{(3)}$.

Les données cristallographiques nécessaires au calcul de R_b ont été déterminées à partir des affinements structuraux réalisés précédemment pour les compositions à taux de lithium $Li=1$. Elles sont reportées dans le tableau ci-dessous .

Tableau 9: Données cristallographiques et valeur de R_b pour les compositions à taux de lithium égal à 1

| | $Pb_{3,75}K_{1,5}LiTa_{10}O_{30}$ | $Pb_{4,1}K_{0,8}LiTa_{10}O_{30}$ | | $Pb_{4,5}LiTa_{10}O_{30}$ |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| $d_{o(1)-o(1)}$ ($\pm 0,02$ Å) | 2,98 | 2,93 | $d_{o(1)-o(2)}$ ($\pm 0,02$ Å) | 2,51 |
| | | | $d_{o(1)-o(2)}$ ($\pm 0,02$ Å) | 2,67 |
| $d_{O(1)-O(3)}$ ($\pm 0,02$ Å) | 2,88 | 2,77 | $d_{O(1)-O(3)}$ ($\pm 0,02$ Å) | 2,94 |
| α | 62,35 | 63,78 | α | 52,79 |
| | | | β | 58,20 |
| β | 58,78 | 58,11 | γ | 69,01 |
| R_b (Å) | 1,68 | 1,63 | R_b (Å) | 1,57 |

Nous pouvons à présent comparer la valeur de R_b obtenue pour chaque composition à la somme des rayons ioniques du lithium ($r_{Li^+}=0,92 \text{ \AA}$) et de l'oxygène ($r_{O^{2-}}=1,40 \text{ \AA}$). Quelle que soit la composition, R_b est inférieur à la somme des rayons ioniques $r_{Li^+} + r_{O^{2-}}=2,32 \text{ \AA}$, l'énergie thermique doit donc être suffisamment importante pour permettre au lithium de franchir cette barrière. Le volume de maille, la surface S du plan ab ainsi que la taille du goulot d'étranglement diminuent lorsque le taux en plomb augmente, l'énergie d'activation devrait donc aussi augmenter ; ceci n'est pas observé expérimentalement. Comme pour le volume de maille et la surface S du plan ab, la diminution de R_b est certainement trop faible (de l'ordre de 7%) pour influencer de manière significative l'énergie d'activation, c'est donc un autre paramètre qui doit être pris en considération pour expliquer son augmentation (effets électroniques).

Les atomes d'oxygène qui forment l'environnement du lithium (dans le même plan) participent aussi à l'environnement des atomes de plomb et/ou de potassium. Par un effet de liaisons concurrentielles, la substitution du plomb devrait modifier la nature de la liaison Li-O (affaiblir) et donc augmenter sa mobilité (diminution de l'énergie d'activation). Cet effet a été reporté dans des composés conducteurs ioniques (Li^+) de structure perovskite, il semble être prédominant sur les effets reliés à la diminution du goulot d'étranglement ^[18, 19]. Toutefois, une modification de la densité électronique (diminution) et /ou du potentiel de Madelung dans les tunnels de section triangulaire peut être également envisagée.

V-3 Conclusions et perspectives

Afin de mieux comprendre les propriétés, quoique faibles, de conductivité ionique des compositions appartenant au diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, les influences du nombre total d'ions lithium et de la matrice ont été étudiées séparément.

Pour des compositions contenant un taux en plomb comparable mais possédant un taux en lithium très différent, le nombre total d'ions lithium est le paramètre prépondérant.

Pour des compositions contenant un taux de lithium constant mais dont le taux en plomb varie, des considérations structurales ont été envisagées. La taille du goulot d'étranglement a été déterminée pour chaque composition (à taux de lithium constant $[\text{Li}]=1$); celle-ci n'influence pas de manière déterminante l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la composition. Ce sont donc des paramètres d'ordre chimique qui doivent être pris en compte comme par exemple l'évolution de la nature de la liaison Li-O avec le taux d'insertion en plomb par effet de liaisons concurrentielles.

Ce travail constitue une première étape dans l'étude de la conductivité ionique dans des matériaux ferroélectriques de structure de type bronze de tungstène. En effet, les matériaux étudiés présentent des valeurs de T_C inférieures ou proches de la température ambiante et des valeurs de conductivité faibles, ils ne sont donc pas simultanément ferroélectriques et conducteurs ioniques. Ceci nous a permis de nous affranchir de la synergie entre les deux propriétés et donc de mieux déterminer les paramètres les gouvernant. L'étape suivante devrait concerner l'optimisation simultanée des propriétés de conductivité ionique et ferroélectriques sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre et dans les chapitres précédents.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).
- [2] D. C. Sinclair, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **34**, 55 (1995).
- [3] B. V. R. Chowdari and R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, **23**, 225 (1987).
- [4] I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125 (1976).
- [5] C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J. L. Souquet, "Electrochimie des solides", Collection Grenoble Sciences (1994).
- [6] J. Laplume, *L'onde électrique*, **335**, 113 (1955).
- [7] Z. Lu, Thèse, Université Bordeaux I (1991).
- [8] A. Khorassani and A. R. West, *Solid State Ionics*, **7**, 1 (1982).
- [9] A. Khorassani and A. R. West, *J. Solid State Chem.*, **53**, 369 (1984).
- [10] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, C. T. Moynihan, *J. Phys. Chem.*, **78**, 639 (1974).
- [11] K. L. Ngai and S. W. Martin, *Phys. Rev. B*, **40**, 10050 (1989).
- [12] J. M. Réau, S. Rossignol, B. Tanguy, M. A. Paris, J. M. Rojo and J. Sanz, *Solid State Ionics*, **80**, 283 (1995).
- [13] S. W. Martin and C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 185 (1986).
- [14] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- [15] R. Coelho et B. Aladenize, "Les diélectriques", Hermes (1993).
- [16] M. Dong, Thèse, Université Bordeaux I (1997).
- [17] A. R. West, "Basic of Solid State Chemistry", Wiley, Second Edition (1999).
- [18] T. Katsumata, Y. Matsui, Y. Inaguma and M. Itoh, *Solid State Ionics*, **86**, 1658 (1996).
- [19] H. Chung, J. Kim and H. Kim, *Solid State Ionics*, **107**, 153 (1998).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène. Les compositions étudiées sont des céramiques à base de plomb et de tantale appartenant soit au diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$, soit dérivant du composé $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$. En effet, ce diagramme est apparu comme étant un des candidats les mieux adaptés en vue de conférer aux matériaux des propriétés ferroélectriques et de conductivité ionique (Li^+).

Dans une première partie, des compositions appartenant à la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ont été synthétisées et caractérisées par des mesures diélectriques en large gamme de fréquence (10^2 - 10^9 Hz) et par spectroscopie d'impédance complexe. Une corrélation entre la température de Curie et la liaison chimique a été établie à partir de calculs théoriques basés sur la méthode de Hückel Étendue. L'évolution de la température de transition ferro-paraélectrique avec la composition et plus particulièrement avec le taux d'insertion en plomb dans le réseau cristallin a été ainsi mis en évidence. Les liaisons Pb-O, très covalentes, ont une influence importante sur le "réseau" métal-oxygène en diminuant sa covalence par effet antagoniste. Ceci favorise la distorsion ferroélectrique et conduit à une augmentation de T_C . Ces compositions présentent en outre d'autres propriétés. Ainsi un comportement de type relaxeur ferroélectrique a été observé pour certaines d'entre elles. Il est certainement relié à la présence dans une certaine proportion de plomb et de potassium dans un même site cristallographique (A1 et/ou A2). De plus, une relaxation hyperfréquence a été mise en évidence pour la composition $\text{Pb}_{3,75}\text{K}_{1,5}\text{Li}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ($x=0,75$) dans la gamme 10^8 - 10^9 Hz. Enfin, les céramiques appartenant à la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{K}_{6(1-x)}\text{Li}_{4(1-x)}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ présentent aussi une conductivité ionique (Li^+) faible et qui semble peu dépendante de la composition. De part la complexité des phénomènes physiques rencontrés, l'étude a été étendue au diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'origine chimique du comportement relaxeur dans des céramiques à base de plomb. Dans un premier temps, par le biais d'une étude structurale comparative entre deux compositions - l'une ferroélectrique classique ($x=0,50$) et l'autre relaxeur ($x=0,75$) - les conditions d'existence de l'effet relaxeur ont pu être déterminées. Elles ont été confirmées par l'étude de nouvelles compositions. Aux conditions déjà connues dans les matériaux de structure perovskite à base de plomb (présence de deux cations ou plus dans un même site cristallographique et déplacement de ce cation hors de sa position normale), s'ajoute un paramètre décisif : la proportion de plomb dans le site

A2. En effet, le rapport $Pb/(Pb+K)$ dans ce site doit être supérieur à 0,5 pour induire un effet relaxeur. De plus, l'amplitude du caractère relaxeur au sein du diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30}-K_{10}Ta_{10}O_{30}-Li_{10}Ta_{10}O_{30}$ est fortement reliée au désordre de répartition cationique dans les sites A1 et A2. Des calculs combinatoires ont corroboré les résultats expérimentaux obtenus. Dans un second temps, l'influence de différentes substitutions (hétérovalentes ou homovalentes) a été étudiée pour des compositions contenant suffisamment de plomb afin de s'affranchir de l'influence de ce dernier. Dans tous les cas envisagés, un effet relaxeur est induit pour des faibles taux de substitution. Le cation dopant peut être considéré comme un défaut qui brise la polarisation à longue distance en diminuant la symétrie du système localement. Par ailleurs, la nature chimique (effet de liaison chimique) du cation semble être un autre paramètre à prendre en compte. Dans cette partie, les déterminations structurales ont été un outil précieux qui a permis d'approfondir l'étude du comportement relaxeur dans des compositions de structure de type TTB.

La troisième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés diélectriques haute fréquence de céramiques à base de plomb. Une relaxation hyperfréquence a été mise en évidence pour différentes compositions appartenant au diagramme ternaire $Pb_5Ta_{10}O_{30}-K_{10}Ta_{10}O_{30}-Li_{10}Ta_{10}O_{30}$. L'existence de cette relaxation a été confirmée par la confrontation des études réalisées dans une large gamme de fréquence (10^2-10^9 Hz et à 36GHz). De plus, une étude par spectroscopie Raman a permis de compléter l'ensemble des résultats diélectriques. La relaxation observée dans la gamme 10^8-10^9 Hz est attribuée à des sauts coopératifs d'ions Ta^{5+} ferroélectriquement actifs le long de chaînes de corrélation. La présence d'une relaxation basse fréquence (comportement relaxeur ou conductivité ionique) masque partiellement la réponse diélectrique obtenue à haute fréquence. Les valeurs de fréquence de relaxation déterminées dans cette étude sont supérieures à celles observées généralement dans les compositions de structure perovskite ; ce résultat est certainement relié à la forte anisotropie de la structure TTB. Afin d'étudier l'influence de la substitution Nb-Ta sur la relaxation hyperfréquence dans des matériaux de structure TTB, une nouvelle composition a été étudiée. Toutefois, la contribution basse fréquence étant trop importante, la modélisation des courbes et donc la détermination des valeurs des fréquences de relaxation n'ont pu être réalisées.

Enfin, dans la dernière partie, les influences du nombre total d'ions lithium et de la matrice sur les propriétés de conductivité ionique pour des compositions appartenant au

diagramme ternaire $\text{Pb}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Li}_{10}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ ont été étudiées séparément. Pour des compositions contenant un taux en plomb comparable mais possédant un taux en lithium différent (étude de la solution solide $\text{Pb}_{5x}\text{Li}_{10x}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$), le nombre total d'ions lithium est le paramètre prépondérant. Pour des compositions contenant un taux de lithium constant mais dont le taux en plomb varie (compositions avec $\text{Li}=1$ et $\text{Li}=2$ par maille), des considérations structurales (volume de maille, surface du plan ab et taille du goulot d'étranglement) ne permettent pas d'expliquer l'évolution de l'énergie d'activation observée. Ce sont donc des paramètres d'ordre chimique tels que la variation de la nature de la liaison Li-O ou du potentiel de Madelung dans les sites C avec le taux d'insertion en plomb qui doivent certainement être pris en compte.

L'ensemble de ces travaux constitue une contribution à l'étude des matériaux ferroélectriques de structure de type bronze quadratique de tungstène. Il a permis d'une part d'établir des relations étroites entre structure et propriétés physiques, d'autre part de montrer la grande variété des paramètres sur lesquels il est possible d'agir afin d'optimiser les compositions en vue d'une application spécifique.

Certaines pistes permettent déjà d'envisager les perspectives de ce travail. Concernant l'origine chimique du comportement relaxeur, et plus particulièrement l'influence de la nature chimique du cation partageant le site occupé par le plomb, ce travail pourrait notamment être complété par le calcul de cartes de densité électronique en utilisant les données obtenues par la détermination structurale. En effet, ces cartes pourraient renseigner sur l'évolution de l'environnement local, d'un point de vue électronique, de l'atome de plomb en fonction des différentes substitutions envisagées. Il serait également intéressant, comme dans le cas des composés de structure perovskite, de comprendre l'évolution de la relaxation hyperfréquence avec la composition et notamment d'étudier les corrélations entre fréquence de relaxation (f_r) et liaison chimique. Enfin, les matériaux étudiés présentent de faibles propriétés de conductivité ionique et ne sont pas simultanément ferroélectriques et conducteurs, ce qui nous a permis de nous affranchir des perturbations réciproques de ces deux propriétés. La synergie entre ces dernières pourrait être l'étape suivante d'une partie de ce travail grâce à l'étude de nouvelles compositions judicieusement choisies.

Annexes

Annexe 1 : Caractérisation diélectrique

La connaissance et surtout la compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement des matériaux diélectriques sont indispensables pour l'optimisation de leurs performances. La caractérisation diélectrique de ces matériaux en fonction de la température et dans une large gamme de fréquence est donc une condition nécessaire à une pleine exploitation de leurs propriétés. Les appareillages utilisés permettent de réaliser cette étude entre 20 et 10⁹ Hz, dans une certaine gamme de température selon la technique utilisée.

1-1 Mesures diélectriques basse fréquence (20-3.10⁵ Hz)

a- Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont automatique d'impédance Wayne-Kerr 6425 entre 20Hz et 300 kHz. Les faces parallèles de l'échantillon sont préalablement polies puis recouvertes d'électrodes conductrices d'or par pulvérisation cathodique afin de former un condensateur plan. Les valeurs des parties réelle et imaginaire de la permittivité (ϵ'_r et ϵ''_r) des céramiques sont déduites des mesures de capacité et du facteur de pertes $tg\delta$, selon :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{\epsilon_0 S / e} \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = \epsilon'_r \times tg\delta$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide, S la surface des électrodes en regard et e l'épaisseur de l'échantillon. La capacité parasite C_p due aux électrodes et aux câbles de mesure peut être compensée en effectuant au préalable des étalonnages en circuit ouvert puis en court-circuit.

b- Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique. L'ensemble est situé à l'intérieur d'un tube en quartz qui permet de réaliser les mesures tant sous vide que sous atmosphère contrôlée. Un piège à azote liquide est utilisé afin d'éliminer toute trace d'humidité dans l'ensemble du système. Pour les mesures en basse température, une résistance chauffante entoure la cellule de mesure, l'ensemble étant ensuite

plongé dans un bain d'azote liquide. Pour les mesures en haute température un four tubulaire est utilisé. Les vitesses de chauffe et de refroidissement (de 0,1 à 5 degrés par minute) sont programmées à l'aide d'un Eurotherm 818. L'acquisition des données et le calcul des permittivités sont assurés par un micro-ordinateur.

1-2 Mesures diélectriques moyenne fréquence (10^2 - 4.10^7 Hz)

a- Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4194A. Celui-ci permet la mesure de l'impédance complexe (Z^*) d'un circuit électrique en fonction de la fréquence dans la gamme 100Hz-40MHz. Les parties réelle et imaginaire de la permittivité sont déduites des parties réelle et imaginaire de l'admittance ($Y^*=1/Z^*$). Les calibrations du système sont réalisées en circuit ouvert puis en court-circuit. Un micro-ordinateur pilote les mesures et permet le traitement des données.

b- Cellule de mesure

L'échantillon est le même que celui utilisé pour les basses fréquences, il est placé dans une enceinte métallique étanche dont la température peut être réglée entre 77 et 800K (Eurotherm 900). Le système (céramique + électrodes) est pincé entre deux petites lamelles de laiton reliées aux bornes de l'analyseur par deux tiges de cuivre de dimensions compatibles avec la gamme de fréquence utilisée. Les mesures sont réalisées sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

1-3 Mesures diélectriques haute fréquence (10^6 - 10^9 Hz)

Parmi les diverses méthodes de caractérisation utilisées des matériaux diélectriques, la méthode en propagation guidée conduit à une technique de mesure large bande de permittivité (ligne coaxiale).

a- Principe

La permittivité complexe du matériau est déduite de la valeur de l'admittance complexe. Le calcul de l'admittance est effectué à partir du coefficient de réflexion en utilisant une technique de raccordement des divers modes ^[1]. A chaque fréquence, la permittivité du matériau est déterminée par itérations successives : comparaison entre la valeur mesurée de l'admittance (Y^*_{mes}) et celle calculée (Y^*_{calc}) à partir d'une valeur de référence de la permittivité fixée préalablement. La permittivité de l'échantillon est obtenue lorsque $Y^*_{calc}=Y^*_{mes}$ avec une précision $\frac{Y^*_{calc} - Y^*_{mes}}{Y^*_{mes}} < 0,5\%$ ^[2].

b- Cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée d'une ligne coaxiale APC terminée par un guide cylindrique. L'échantillon sous forme de disque mince (diamètre 7mm) est introduit dans le guide cylindrique et positionné au bout du guide coaxial terminé par un court-circuit. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau HP8753A.

c- Précision de la mesure

Calibrage du système

Afin de corriger les erreurs dues à l'appareil de mesure et aux câbles de jonction, un étalonnage préalable est indispensable. Le calibrage du système est réalisé en réflexion en utilisant trois étalons : un court-circuit (coefficient de réflexion $\Gamma = -1$), une charge adaptée (étalon de 50Ω , $\Gamma = 0$) et un circuit ouvert ($\Gamma = 1$).

Problèmes liés aux contacts électriques

La géométrie de la cellule de mesure impose une grande rigueur quant à la mise en forme de l'échantillon. En effet, une planéité insuffisante ou un mauvais parallélisme des faces peuvent altérer la qualité de la mesure. Il peut exister un espace d'air entre l'échantillon et le conducteur central. Afin de pallier ce problème de contact, un dépôt d'or est réalisé sur les parties des faces en contact avec l'âme centrale du coaxial et le court-circuit terminal. De

plus, une vis micrométrique équipée d'un ressort assure une pression constante sur l'échantillon qui est maintenu contre le conducteur central. Par ailleurs, afin d'assurer une bonne continuité électrique entre l'échantillon et les parois du guide circulaire, la tranche du disque est également recouverte d'or. Un bon contact nécessite en outre que le diamètre de la pastille soit égale à 7mm. D'autre part, différents tests ont permis de déterminer une valeur optimale voisine de 1mm pour l'épaisseur de l'échantillon. Enfin, il est nécessaire d'effectuer des mesures répétitives sur un même échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et d'éviter ainsi les erreurs liées au positionnement de l'échantillon à l'intérieur de la cellule.

d- Mesures en fonction de la température

Les mesures réalisées entre 200 et 450K nécessitent la mise en place d'une ligne à air (Wiltron 18NF50) entre l'appareil de mesure et la cellule contenant l'échantillon. La cellule est placée dans une enceinte étanche entourée d'un cordon chauffant. L'ensemble est plongé dans l'azote liquide. Un régulateur Eurotherm 818 assure la programmation en température. Durant toute la manipulation, un courant d'azote est maintenu. L'ensemble du système est piloté par un micro-ordinateur qui permet en outre de réaliser le traitement des données.

Annexe 2 : Mesures par spectroscopie d'impédance complexe

a- Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont automatique d'impédance Schlumberger Solartron 1260. Celui-ci permet de mesurer les parties réelle et imaginaire (Z' et Z'') de l'impédance complexe en fonction de la fréquence dans la gamme $1-10^6$ Hz. Les données peuvent être ensuite converties dans les formalismes de permittivité, de modulus ou d'admittance par un programme informatique.

b- Cellule de mesure

L'échantillon est le même que celui utilisé pour la caractérisation diélectrique (faces parallèles polies et recouvertes d'or). Il est placé entre deux électrodes de nickel, l'ensemble étant situé dans un tube en quartz dont la température peut être réglée entre 300 et 650K (Eurotherm 902). Elle est maintenue constante pendant 30mn avant l'acquisition des données. Les mesures peuvent être réalisées tant sous vide que sous atmosphère contrôlée.

Annexe 3 : Affinements de structure par la méthode de Rietveld

3-1 Principe

Une analyse par diffraction des rayons X répond à la procédure suivante :

- indexation du diffractogramme (Loi de Bragg).
- affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de la maille cristalline.
- détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld ^[3].

La méthode de Rietveld consiste, en prenant en compte à la fois les intensités diffractées et le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

où w_i est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec $w_i = 1/s_i^2$ (s_i étant la variance assignée à l'observation y_i)

y_i est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

y_{ic} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Le calcul d'intensité en chaque point i de position $2\theta_i$ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ci}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + S \sum_K L_K F_K^2 \Omega_{iK} (2\theta_i - 2\theta_K) A_K P_K \quad (2)$$

où y_{bi} est l'intensité du fond continu

S est le facteur d'échelle

L_K le facteur de Lorentz-polarisation

F_K le facteur de structure

Ω_{iK} la fonction de profil

A_K la fonction d'asymétrie

P_K la fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle

L'intensité du fond continu (y_{bi}) est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale.

La fonction de forme normalisée Ω_{iK} modélise la répartition de l'intensité autour du pic "K" à la position θ_K . La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{iK}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H) \quad (3)$$

avec

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1}$$

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_K} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe.

La largeur à mi-hauteur H_K est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W ^[4]:

$$H_K^2 = Utg^2 2\theta + Vtg 2\theta + W \quad (4)$$

La minimisation de la fonction (1) conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans le tableau 1. Le programme utilisé est Fullprof version 3.1997 ^[5].

Tableau 1 : Paramètres ajustables utilisés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld

| | | |
|---|--|--|
| Paramètres ajustables au cours de l'affinement | Paramètres structuraux | Paramètres cristallins Positions atomiques Taux d'occupation des sites Facteurs d'agitation thermique |
| | Paramètres de profils des raies | Facteur d'échelle Décalage à l'origine Formes des raies (η) Largeur à mi-hauteur (U,V, W) Asymétrie des raies |
| | Paramètres relatifs au fond continu | Polynôme de degré 5 en 2θ |

3-2 Les facteurs de reliabilité de l'affinement Rietveld

Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont :

- le résidu de profil :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

- le résidu pondéré du profil :

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

- le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k}$$

où I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée Ω_{ik} selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

- le résidu attendu :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinis et C le nombre de contraintes. La valeur $N+P+C$ représente donc le nombre de degrés de liberté.

- la valeur du fit :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

Dans le cas idéal, χ^2 devrait tendre vers 1, ce qui est rarement observé.

Annexe 4 : Microscopie électronique

4-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la dimension ou la distribution de taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique. L'examen micrographique est effectué à l'aide d'un microscope JEOL JSM-840A. L'échantillon doit être métallisé avant observation afin de permettre l'écoulement des charges électriques. Une couche d'or ou de carbone est donc déposée préalablement par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide respectivement.

4-2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation cristallographique. L'échantillon pulvérulent est disposé en microquantités sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane trouée de carbone amorphe, qui est ensuite insérée à l'intérieur du microscope maintenu sous vide. Les électrons sont accélérés par une tension de 200kV dans un microscope JEOL 2000FX. Les longueurs d'ondes associées sont de l'ordre du centième des distances interatomiques ($\lambda=0,025\text{Å}$). Les électrons sont sensibles au potentiel électrostatique périodique qui règne au sein de l'échantillon. L'interaction électrons-matière conduit à la diffraction du faisceau associant une réflexion à chaque famille de plans (hkl) d'un cristal caractérisée par leur équidistance d_{hkl} . La distance observée entre deux spots sur les clichés de diffraction électronique est liée à la distance interréticulaire par la relation :

$|\vec{g}|d_{hkl} = L\lambda$ où L est la constante de caméra du microscope.

La méthodologie utilisée est la suivante :

- différents plans réciproques dont on mesure l'espacement angulaire relatif sont obtenus par rotation de l'échantillon autour d'un axe choisi.
- reconstruction du réseau réciproque (mesure des distances $|\vec{g}|$ les plus courtes et vérification des angles entre plans réciproques et directions réciproques), conduisant à l'indexation du diagramme.
- détermination du réseau de Bravais et des conditions d'extinction.
- comparaison avec les résultats issus de la diffraction des rayons X.

Références bibliographiques de la partie Annexes

- [1] N. Belhadj-Tamar and A. Fourier-Lamer, L'onde électrique, 68, 50 (1988).
- [2] A. Largeteau and D. Aviles-Castro, Mat. Res. Bull., 25, I-III (1990).
- [3] H.M.Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
- [4] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, ver.3.2, janv.97, LLB-CEA, Saclay, France.

RESUME

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques de structure de type bronze quadratique de tungstène (TTB) à base de plomb et de tantale.

A l'aide de calculs théoriques, une corrélation entre température de Curie et liaison chimique a été mise en évidence. Les céramiques étudiées présentent en outre d'autres caractéristiques telles qu'un comportement de type relaxeur ferroélectrique et/ou une relaxation hyperfréquence et/ou une conductivité ionique. D'importants moyens expérimentaux (mesures diélectriques en large gamme de fréquence, mesures par spectroscopie d'impédance, diffraction des rayons X, affinements structuraux, spectroscopie Raman) et théoriques (calculs basés sur la méthode de Hückel Étendue et calculs combinatoires) nous ont permis d'établir des relations étroites entre structure et propriétés physiques. L'ensemble des résultats décrits dans cette thèse constitue une contribution à l'étude des matériaux ferroélectriques de structure de type TTB. Ils ont montré la grande variété des paramètres sur lesquels il est possible d'agir afin d'optimiser les compositions en vue d'une application spécifique.

MOTS-CLES

Ferroélectrique
Structure de type bronze quadratique de tungstène
Céramiques
Comportement relaxeur

Déterminations structurales
Conductivité ionique
Relaxation hyperfréquence
Liaison chimique

New tetragonal tungsten bronze type ferroelectric tantalates : from structure to physical properties

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and the characterization of new ferroelectric materials with tetragonal tungsten bronze type structure containing lead and tantalum.

By the way of theoretical calculations, a correlation between Curie temperature and chemical bonding was evidenced. Moreover, ceramics studied present others features such as a relaxor behavior and/or a high frequency relaxation and/or an ionic conductivity. With the assistance of experimental means (dielectric measurements over a wide range of both frequency and temperature, complex impedance spectroscopy measurements, X-ray diffraction analysis, structure determinations, Raman spectroscopy) and theoretical ones (EHTB and combinatorial calculations) relations between structure and physical properties were established. All results described constitute a contribution to the study of ferroelectric materials with TTB structure. They point out the wide range of parameters which can be modified to optimize a composition for a specific application.

KEY WORDS

Ferroelectric
Tetragonal tungsten bronze type structure
Ceramics
Relaxor behavior

Structure determinations
Ionic conductivity
High frequency relaxation
Chemical bonding