



HAL
open science

**Élaboration et caractérisations diélectriques de
céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule
MSnO₃-NaNbO₃(M=Ba,Ca)**

Abdelhedi Aydi

► **To cite this version:**

Abdelhedi Aydi. Élaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃(M=Ba,Ca). Matériaux. Université de Bordeaux I; Faculté des Sciences de Sfax, 2005. Français. NNT : 2005BOR12964 . tel-00009068

HAL Id: tel-00009068

<https://theses.hal.science/tel-00009068>

Submitted on 21 Apr 2005

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.



THESE

EN CO-TUTELLE



Présentée à la

Faculté des Sciences de Sfax

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

En Physique

Par

Abdelhedi AYDI

**Elaboration et caractérisations diélectriques de
céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule
 $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca)**

Soutenue le 5 Mars 2005

Après avis de :

M. J- Pierre MERCURIO, Professeur Emérite, Université de Limoges, France	Rapporteur
M. Ali. KALLEL, Professeur, FSS Sfax	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Younes. ABID, Professeur, FSS Sfax,	Président
M. J- Pierre MERCURIO, Professeur Emérite, Université de Limoges, France	Invité
M. Ali. KALLEL, Professeur, FSS Sfax	Rapporteur
M. Jean-Mac HEINTZ, Professeur, ICMCB-CNRS, Bordeaux1 France	Examineur
M. M. MAGLIONE, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux1	Examineur
M. Régnauld. VON DER MÜHLL, Chargé de Recherche, ICMCB, Bordeaux1	Encadreur
M. Hamadi. KHEMAKHEM, Maître de Conférences, FSS Sfax	Encadreur

Remerciements

Ce travail de recherche est le résultat d'une convention en cotutelle entre la Faculté des Sciences de Sfax et l'Université de Bordeaux¹. La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Physique Appliquée équipe Ferroélectricité et Conduction Ionique du coté Tunisien et à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS) groupe Ferroélectriques du coté Français.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Hamadi KHEMAKHEM, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Sfax pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour ces conseils scientifiques tout au long de ces trois années et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Monsieur Régnauld VON DER MÜHLL, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, je tiens également à le remercier pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

Je remercie vivement Messieurs Jean- Pierre MERCURIO, Professeur Emérite de l'Université de Limoges et Ali KALLEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je tiens à remercier, Monsieur Younes ABID, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et directeur du Laboratoire de Physique Appliquée, d'avoir participé à ce jury, en tant que président.

Je suis très reconnaissant de l'aide que Monsieur Mario MAGLIONE, Directeur de Recherche à l'ICMCB, m'a apportée aux cours des discussions que nous avons eu et de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et accepté de faire partie de mon jury.

A Monsieur le Professeur Jean-Mac HEINTZ (ICMCB-CNRS), j'exprime mes remerciements pour sa participation au jury de thèse.

Je tiens également à remercier Madame Annie SIMON Ingénieur de Recherche à L'ICMCB et Monsieur Chokri BOUDAYA Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, pour leurs conseils scientifiques et leurs aides.

Je tiens particulièrement à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jean RAVEZ qui a initié ce travail.

Je remercie Messieurs Dominique MICHAU (pour les mesures réalisées par Microscope électronique à Balayage (MEB)), Eric LEBREAU et Stanislav PECHEV (pour les mesures de diffraction des rayons X) et Michel COUZI (pour la spectroscopie Raman).

Que toute l'équipe ferroélectrique et conduction ionique, M. Ahmed MAALEJ, M. Najmeddine ABDELMOULA, M. Fathi BAHRI, M. Nizar CHABCHOUB, M. Helmi ABDELKEFI, M. Issa KRIAA, M. Zied ABDELKAFI, M. Hassen CHAABANE, Mme Faiza AFFES, et l'équipe du groupe VII , Melle C. ELISSALDE, M. O. BIDAULT, M. V. REYMOND, Melle S. PAYAN, trouvent ici aussi l'expression de mes plus vifs remerciements. Qu'il est bon d'apprendre au contact de gens chaleureux comme vous.

J'associe à ces remerciements tous les membres de la Faculté des Sciences de Sfax (FSS) et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin j'aurais une pensée pour ma famille dont le soutien tout au long des ces trois années a été précieux.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

*Aucun mot ne serait témoin de l'entendu
des sentiments que j'éprouve à leur égard
Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.*

A mes frères et mes sœurs

Pour leur encouragement et leur affection

A Souad

Pour son soutien moral

A tous mes collègues et ami(e)s

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.



SOMMAIRE

<u>Introduction générale</u>	13
---	----

Chapitre I : Généralités

I-A Définitions.....	17
I.A.1 diélectrique	17
I.A.2 isolant	17
I.A.3 céramique	17
I.A.4 Les matériaux paraélectriques	18
I.A.5 Ferroélectricité et piézoélectricité.....	19
I.B Mécanisme de la polarisation	20
I.C Les pertes diélectriques.....	22
I.D Relaxations, résonances	23
I.E Conductivité	25
I.F Matériaux antiferroélectriques	25
I.G Caractérisation des matériaux ferroélectriques.....	25
I.G.1 Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique.....	27
I.G.2 Structure de type perovskite.....	27
I.H Le comportement des ferroélectriques classique et relaxeur.....	30
I.H.1 Mise en évidence expérimentale.....	30
I.H.2 Origine du comportement relaxeur.....	32
I.I Etude bibliographique	38
I.I.1 Le titanate de baryum :BaTiO ₃	38
I.I.2 NaNbO ₃	41
I.J Techniques liées à la ferroélectricité	42

Chapitre II Techniques expérimentales

II.A Technologie de fabrication d'une céramique massive	45
II.A.1 Matières premières	46
II.A.2 Mélange. Broyage	46
II.A.3 Chamottage ou calcination	47
II.A.4 Broyage de la chamotte.....	48
II.A.5 Mise en forme et frittage	48
II.A.6 Densité – Porosité.....	49
II.B. Caractérisation des solides.....	51
II.B.1. Microscopie Electronique à Balayage.....	51
II.B.2 Analyse de la structure cristalline.....	51
II.C Mesures électriques	52
II.C.1 Analyse par spectroscopie d'impédance.....	52
II.C.2 Mesures de piézoélectricité	56
II.C.3. Pyroélectricité	65
II.D La spectroscopie Raman	70

Chapitre III Etude du solution solide BaSnO₃-NaNbO₃ (BSNN_x)

III. A – Synthèse des poudres et élaboration de céramiques.....	75
III. A-1 Mélange des poudres.....	76
III. A-2 Calcination des produits.....	76
III. A – 3 Contrôle des poudres par diffraction des rayons X.....	77
III. A-4 Elaboration des céramiques.....	77
III. A-4.a Mise en forme des poudres.....	78
III. A-4. b Conditions opératoires du frittage.....	78
III. A -5 Caractérisation des céramiques.....	79
III. A -5- a Contrôle des céramiques par diffraction des rayons X.....	79
III. A-5- b Densité des céramiques frittées.....	79
III. B - Domaine d'existence des solutions solides et paramètres de maille.....	81

III. B-1 Etude cristallographique.....	81
III. B-2 Etude Diélectrique.....	85
III.C Etude spectroscopique par diffusion Raman.....	96
III. D Conclusion.....	98
<u>Chapitre IV Etude du solution solide $\text{CaSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (CSNN_x)</u>	101
IV.A Préparation par voie solide	101
IV.B Caractérisation diélectrique	104
IV.B. a Mesure de la permittivité diélectrique	104
IV.B.b Limite entre phase ferroélectrique et relaxeur.....	109
IV.C Mesures pyroélectriques et piézoélectriques.....	112
IV.D Analyse par diffraction des rayons X sur poudre : Etude structurale.....	115
IV.E Etude vibrationnelle.....	127
IV.F Conclusion	132
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	137
.....	
<u>Références bibliographiques</u>	143.
<u>Annexes</u>	149



Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca)

Résumé :

Le présent travail porte sur des systèmes chimiques entièrement inédits $\text{NaNbO}_3\text{- (Ba, Ca)SnO}_3$. Les compositions choisies sont donc exemptes de plomb et de tout élément toxique afin de répondre aux normes de protection de l'environnement. Les systèmes étudiés sont susceptibles de présenter des solutions solides continues entre la phase antiferroélectrique NaNbO_3 - qui devient aisément ferroélectrique par de faibles substitutions et une phase paraélectrique constituée par le stannate alcalino- terreux. Deux comportements diélectriques différents ont été mises en évidence : ferroélectrique classique et relaxeur. L'ensemble des études effectuées au cours de ce travail confirme que des substitutions cationiques dans le site A ou dans le site B d'une perovskite ABO_3 peuvent modifier les propriétés diélectriques du matériau. L'introduction de Sn^{4+} en site octaédrique favorise un comportement relaxeur. La température de transition peut être modulée en faisant varier la concentration des cations substitués : des matériaux relaxeurs au voisinage de la température ambiante ont ainsi été obtenus.

Mots clefs : Céramique

Relaxeur

Permittivité

Polarisation

Ferroélectrique

Stannate

Synthesis and dielectric study of a ceramic ferroelectric or relaxor in the systems

$\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca)

Abstract:

The present work reports the elaboration process and physical investigation of ceramics belonging to the chemical systems $\text{NaNbO}_3\text{- (Ba, Ca)SnO}_3$. These materials are therefore free of lead and all poisonous elements in order to answer to the protective norms of the environment. The studied systems present some continuous solid solutions between the NaNbO_3 antiferroelectric phase - that becomes easily ferroelectric by low rate substitutions and the paraelectric stannate phase . Two different dielectric behavior have been evidenced: ferroelectric and relaxor. According to the whole of studies done during this work one can confirm that cationic substitutions in the A site either in the B site of a perovskite ABO_3 can modify the dielectric properties of the material. The introduction of Sn^{4+} cations in B sites favours a relaxor effect. The transition temperature should be modulated by varying the rate of cationic substitution. One can get so relaxor materials close to room temperature.

Keywords: Ceramic

Relaxor

Permittivity

Polarization

Ferroelectric

Stannate



Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation physique de nouvelles céramiques monophasées ferroélectriques ou relaxeur de structure perovskite à base d'étain tétravalent.

L'idée de départ de ce travail est une étude antérieure du système $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ dans laquelle Smolensky avait montré que l'insertion du stannate de baryum dans le réseau du titanate de baryum abaisse très fortement la température de Curie ferroélectrique du matériau [1]. Pour des taux de substitution du titane par l'étain dépassant 0.26 il obtient une phase ferroélectrique relaxeur présentant un maximum de permittivité diélectrique intense largement étalé en température et sensible aux variations de la fréquence du champ électrique : ces matériaux sont les premiers ferroélectriques relaxeurs.

Le présent travail porte sur des systèmes chimiques entièrement inédits :

$\text{NaNbO}_3 - (\text{Ba}, \text{Ca})\text{SnO}_3$. Les compositions choisies sont donc exemptes de plomb et de tout élément toxique afin de répondre aux normes de protection de l'environnement.

Les systèmes étudiés sont susceptibles de présenter des solutions solides continues entre la phase antiferroélectrique NaNbO_3 - qui devient aisément ferroélectrique par de faibles substitutions et une phase paraélectrique constituée par le stannate alcalino- terreux.

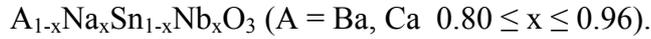
Pour les systèmes étudiés ici, la situation paraît analogue à celle de la solution solide $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ mais dans le cas du niobate de sodium, la température de Curie relativement élevée des dérivés faiblement substitués de NaNbO_3 permet d'espérer l'obtention de matériaux relaxeurs à température ambiante.

De même, la taille réduite des ions calcium vis-à-vis de l'ion baryum semble de nature à susciter dans les systèmes qui les contiennent des distorsions cristallographiques notables. CaSnO_3 est en effet une perovskite de symétrie orthorhombique [2],

Notre objectif est donc d'élaborer et de caractériser les céramiques, mais également de relier leurs propriétés ferroélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure.

Après un bref rappel sur les transitions de phase dans les perovskites ferroélectriques et leur observation par mesures diélectriques (Chapitre I), les principales techniques de caractérisation utilisés dans ce travail seront présentées (Chapitre II).

Les compositions étudiées correspondent à la formulation suivante :



Les poudres sont préparées par réaction en phase solide (calcination) puis, après mise en forme, densifiées par traitement thermique à haute température (frittage) . L'homogénéité chimique, la microstructure et les densités des céramiques obtenues seront déterminées Les céramiques élaborées seront caractérisées par diffraction des rayons X, mesures diélectriques et spectroscopie Raman. La nature des phases ferroélectriques, classique ou relaxeur sera déterminée en fonction de la nature et du degré de substitution à partir des résultats des mesures diélectriques (Chapitres III et IV).

Dans un chapitre de conclusion, une comparaison sera faite entre nos résultats et ceux relatifs à d'autres systèmes à base d'étain IV, une perspective sur de futurs développements de ces systèmes sera proposée.

Chapitre 1

Généralités



Généralités

Les matériaux ferroélectriques, caractérisés par une forte dépendance de certaines de leurs propriétés avec le champ électrique, les contraintes mécaniques et thermiques appliquées, conduisent à des applications diverses: condensateurs à fortes capacités volumiques, transducteurs, capteurs... Ils présentent souvent des propriétés électrooptiques.

A côté des techniques classiques d'élaboration par réaction à l'état solide, dont l'évolution a permis de réduire considérablement les coûts et d'intégrer ainsi ces matériaux dans des dispositifs grand public, se développent des technologies nouvelles de mise en forme. En particulier, de nombreuses études aux Etats-Unis et au Japon sont consacrées à la réalisation de couches minces permettant d'étendre le champ des applications : réalisation de mémoires non volatiles, de guides d'onde optique, de microactuateurs ... La compréhension et la maîtrise des phénomènes liés à la ferroélectricité, de l'évolution microstructurale et de l'influence des défauts atomiques sur les propriétés des matériaux diélectriques apparaissent indispensables.

I-A Définitions.

-I.A.1 diélectrique : Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre(d'où leur propriété d'isolant électrique).

-I.A.2 isolant : substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents.

On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

-I.A.3 céramique Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse

qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des

matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains)1 comme illustré en figure.I. 1.

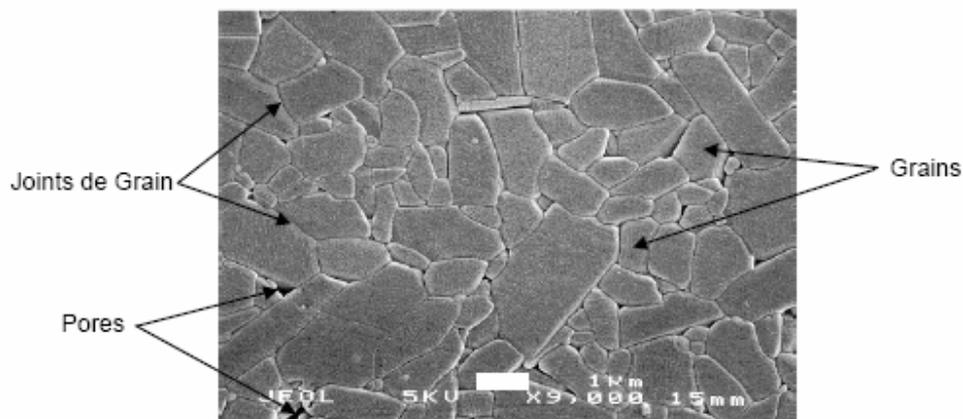


Figure.I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

-I.A.4 Les matériaux paraélectriques :

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux

Tableau.I.1 [3].

Propriétés optiques	Système cristallin	Classe de symétrie			
		centro-symétrique		Non centrosymétrique	
		non piézoélectrique		piézoélectrique	
				non polaire	polaire/ pyroélectrique
biaxe	triclinique	-1			1
	monoclinique	2/m			2 m
	orthorhombique	mmm		222	mm2
uniaxe	quadratique	4/m	4/mmm	-4 422 - 42m	4 4mm
	trigonal	-3	-3/m	32	3 3m
	hexagonal	6/m	6/mmm	-6 -6m2 622	6 6mm
isotrope	cubique	m3	m3m	432	23 -43m

Tableau I.1 propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle

-I.A.5 Ferroélectricité et piézoélectricité

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques.

La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centrosymétriques : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation. Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique : c'est à dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation.

Parmi les 20 groupes qui permettent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux possèdent un axe polaire unique. De tels cristaux sont dits polaires dans la mesure où ils sont le siège d'une polarisation spontanée ; ils peuvent être décrits, dans un certain domaine de température, par un ensemble d'anions et de cations dont les positions d'équilibre sont telles que leurs barycentres respectifs sont disjoints, donnant naissance à un moment dipolaire.

Toutefois, bien qu'un cristal possédant des axes polaires soit piézoélectrique, il peut ne pas être le siège d'une polarisation spontanée si la somme des moments dipolaires le long de l'ensemble de ces axes est nulle. Aussi seuls les cristaux à axe polaire unique présenteront une polarisation spontanée P_s le long de cet axe. Cette polarisation spontanée varie avec la température : les cristaux correspondants se chargent si leur température varie, ils sont pyroélectriques [4-9].

Parmi les cristaux pyroélectriques certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation ou d'un renversement de la direction de polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique externe, ces cristaux sont appelés ferroélectriques. La variation de leur polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire. Si le champ électrique appliqué est alternatif, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis (Figure. I.2).

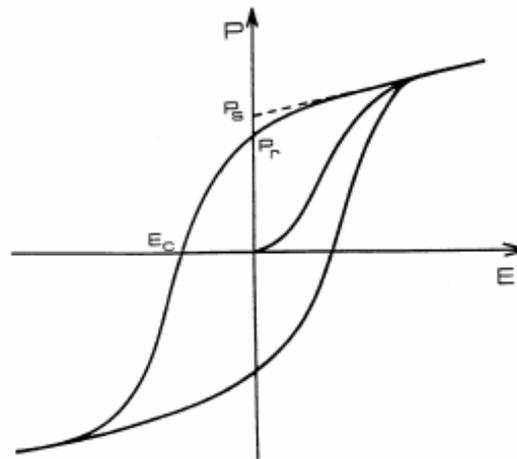


Figure.I.2 cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le cycle est caractérisé par la polarisation à saturation (égale à la polarisation spontanée dans le cas idéal), la polarisation rémanente P_r (polarisation à champ nul) et le champ coercitif E_c (champ électrique appliqué nécessaire à l'annulation de la polarisation).

Les ferroélectriques appartiennent donc à la classe des matériaux présentant la symétrie d'un des 10 groupes ponctuels : 1, m , 2, $2mm$, 3, $3m$, 4, $4mm$, 6 et $6mm$.

I.B Mécanisme de la polarisation :

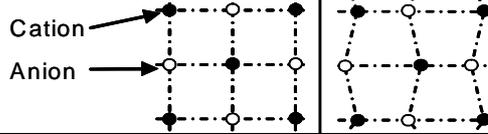
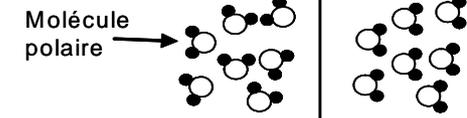
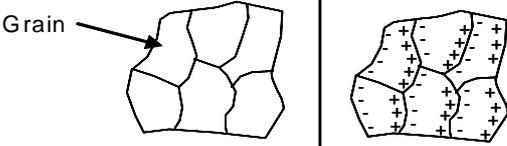
Un corps isolant possède des dipôles électriques dont le moment à pour expression :

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{d}$$

Q : charge ponctuelle

d : distance séparant les 2 charges

L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ. Le vecteur polarisation \vec{P} correspond en intensité, dans le cas d'un diélectrique polarisé, à la densité de charges liées à la surface des armatures. La polarisation est le résultat de plusieurs contributions (tableau.I. 2) [3].

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹⁶ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹³ s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10 ⁻⁹ à 10 ⁻³ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10 ⁻⁵ à 10 ⁺³ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

- une contribution électronique
- une contribution ionique
- une contribution dipolaire
- une contribution interfaciale

Pour des matériaux linéaires la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) : $P_k = \epsilon_0 \cdot \chi_{kj} \cdot E_j$ où χ_{kj} est le tenseur de susceptibilité électrique et ϵ_0 la

permittivité du vide ($\varepsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation devient :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

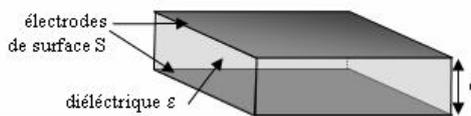
La permittivité relative ε_r s'obtient en combinant cette équation à la définition du vecteur induction électrique \vec{D} et aux équations de Maxwell :

$$\begin{cases} D = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E \\ D = \varepsilon_0 \cdot E + P \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \chi \\ P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E \end{cases}$$

La permittivité diélectrique ε , abusivement appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ε_0 par la permittivité relative ε_r :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$$

La valeur de ε est caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire de mesures électriques capacitives. Pour un condensateur plan (Figure.I.3), la capacité C mesurée dépend linéairement de la permittivité ε suivant la relation :



$$C = \varepsilon \cdot S / e \quad \begin{array}{l} e : \text{épaisseur} \\ S : \text{surface} \end{array}$$

Figure.I.3 Schéma d'un condensateur plan.

Comme détaillé ci-dessous, la permittivité peut varier avec la température, la fréquence et l'amplitude du champ électrique d'excitation, les contraintes extérieures, etc...

I.C Les pertes diélectriques

Si on excite un matériau diélectrique par un champ électrique sinusoïdal: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$. Compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage δ (dépendant de la pulsation ω) peut apparaître entre le champ électrique appliqué \vec{E} et la

polarisation induite $\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}$. Nécessairement l'induction électrique sera sinusoïdale avec le même retard δ par rapport au champ appliqué :

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*(\omega) \cdot \vec{E}$$

Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0) \cdot e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0) \cdot \cos \delta \\ \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0) \cdot \sin \delta \end{cases}$$

Le rapport de $\varepsilon''(\omega)$ par $\varepsilon'(\omega)$ exprime un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique [3].

L'énergie dissipée est celle apportée par le travail électrique [10,11]

$$W_{\text{dissipée}} = \int_{\text{cycle}} \vec{E} \cdot d\vec{D} \cdot dV \quad \text{où } dV \text{ est un élément de volume}$$

$$\text{d'où } W_{\text{dissipée}} = V \cdot \varepsilon'' \cdot E_0^2 / 2 \quad \text{avec } V \text{ le volume du diélectrique}$$

$$W_{\text{totale}} = C \cdot U_{\text{max}}^2 / 2 \quad \text{or } C = \varepsilon' \cdot S / e \text{ et } U_{\text{max}} = e \cdot E_0$$

$$\text{d'où } W_{\text{totale}} = V \cdot \varepsilon' \cdot E_0^2 / 2$$

$$\text{Ainsi } \text{coeff. pertes} = \frac{W_{\text{dissipée}}}{W_{\text{totale}}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta$$

I.D Relaxations, resonances :

Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. En particulier les variations de la permittivité complexe avec la fréquence (Figure.I.4).

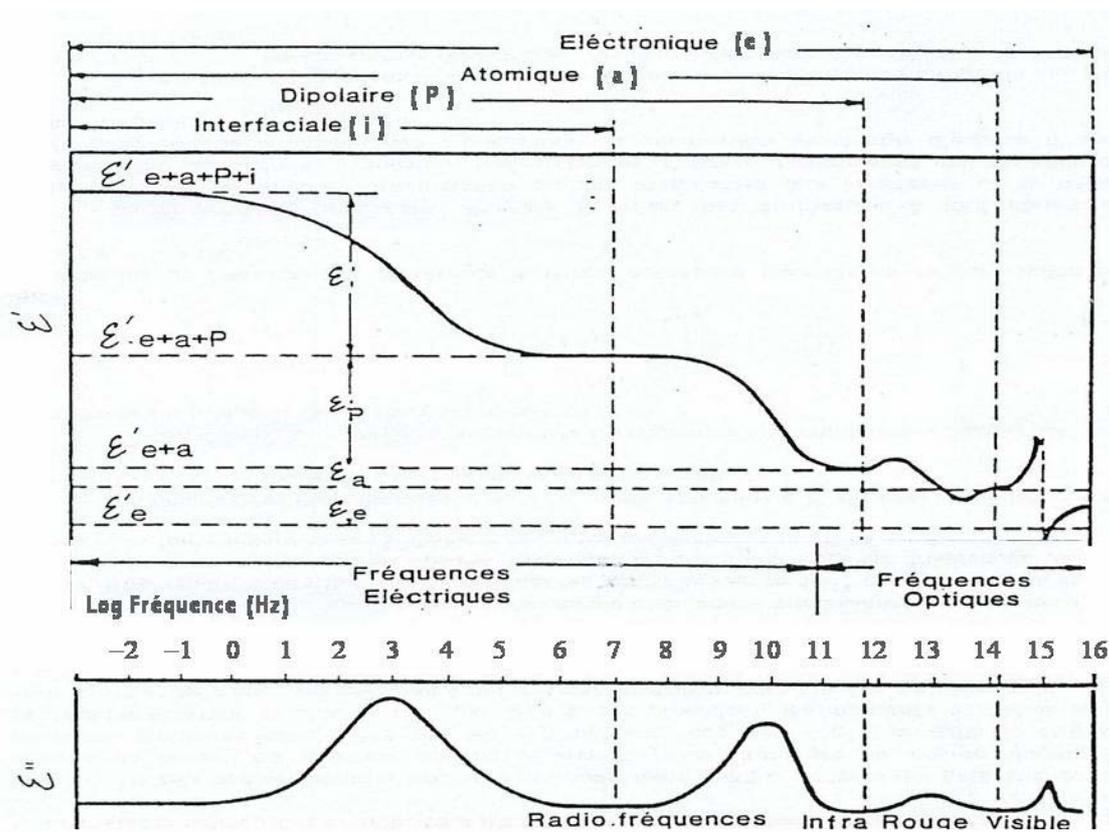


Figure I.4: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité d'après [3], [12]. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie (celle qui permet aux particules de s'orienter).

Dans le cas des P_e et P_i , les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances.

Par contre dans les deux processus de polarisation P_d et P_s , les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

I.E Conductivité :

Il n'a été question jusqu'à ici dans les diélectriques que la conduction de type électronique, mais il est évident que les ions peuvent contribuer à la conductivité des matériaux solides. Il existe en principe une méthode simple pour déterminer la nature (ionique ou électronique) de la conductivité observée. Elle consiste à soumettre le matériau étudié à une pression hydrostatique élevée. En rapprochant les atomes et/ou les chaînes polymériques, une telle pression favorise le recouvrement des orbitales moléculaires, donc la délocalisation des électrons, et par suite la conductivité électronique. Inversement, en diminuant l'espace disponible pour le déplacement des ions, elle tend à diminuer la conduction ionique [13-16].

La conductivité électrique σ traduit l'aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' par la relation suivante :

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad \text{avec } \omega : \text{pulsation}$$

I.F Matériaux antiferroélectriques :

Bien qu'ils présentent une transition structurale accompagnée d'un accident dans la variation thermique de la permittivité, les matériaux antiferroélectriques ne présentent pas de cycle d'hystérésis polarisation/champ électrique au dessous de la température de Curie T_C . Au dessous de T_C la polarisation spontanée reste nulle. La structure du motif est constituée d'éléments présentant des polarisations spontanées antiparallèles entraînant un moment dipolaire nul (ex. Na NbO_3 à 300K).

I.G Caractérisation des matériaux ferroélectriques :

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition au-delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure

cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype).

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ε_r' présente à T_C une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ε_r' . Dans le domaine paraélectrique, ε_r' suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante :

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{T - T_C} \quad , \text{ ou } C \text{ est la constante de Curie.}$$

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- transitions de phase du premier ordre ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (Figure.I.5). La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C .

- transitions de phase du deuxième ordre ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation . La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C .

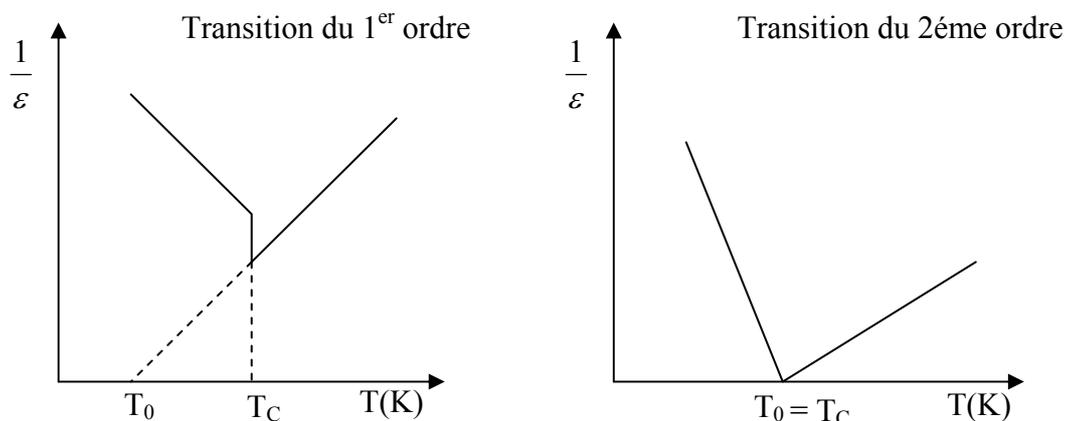


Figure.I.5 évolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température

D'une manière générale, le comportement des matériaux ferroélectriques peut s'écarter plus ou moins des résultats théoriques.

I.G.1 Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique :

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées « domaines » séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines (Figure.I.6)

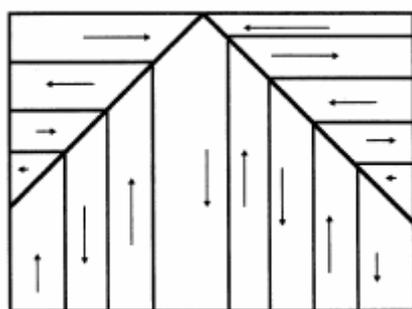


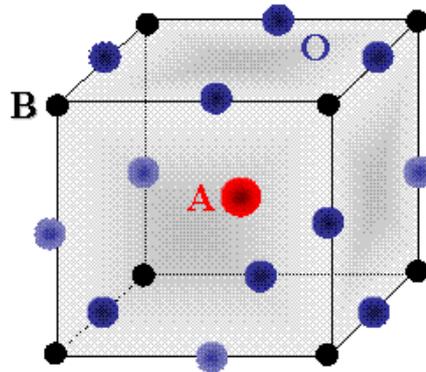
Figure.I.6 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques

Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin. Celui-ci reste continu à travers une paroi bien qu'il soit distordu au niveau du réseau. Lorsque deux types de domaines ont des directions de polarisation différentes, l'orientation de la paroi entre ces deux domaines est telle que l'énergie libre soit minimale. Dans un cristal ferroélectrique, l'existence des domaines est due aux différents états de polarisation [17-20].

I.G.2 Structure de type perovskite

La perovskite est un minéral naturel de composition CaTiO_3 . Par extension, on désigne sous la dénomination générique de perovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). **O** est l'ion d'oxygène (ou le fluor). La

structure perovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces ou bien la structure où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes la moitié des arêtes du cube (Figure.I.7, 8)



Origine en site B

Figure.I.7 Structure perovskite

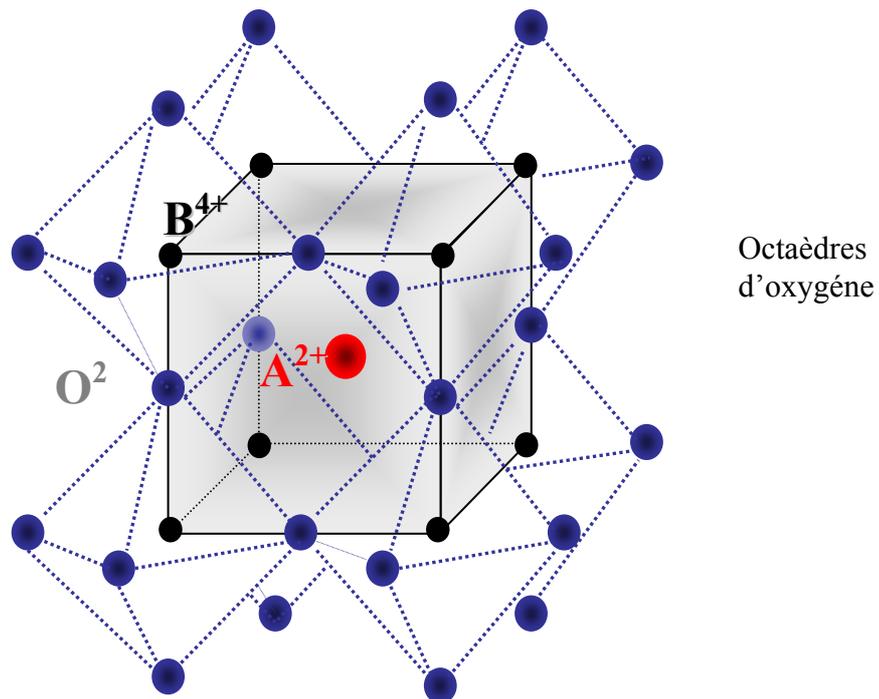


Figure.I.8 Maille élémentaire de la structure perovskite ABO_3

On peut distinguer deux types de perovskites suivant l'occupation des sites A et B :

-Les perovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ,....

-Les perovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...

Dans la symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ les perovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire ex. : CaSnO_3).

Ces distortions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin . Ces directions sont les suivantes: (Figure.I.9)

- les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique

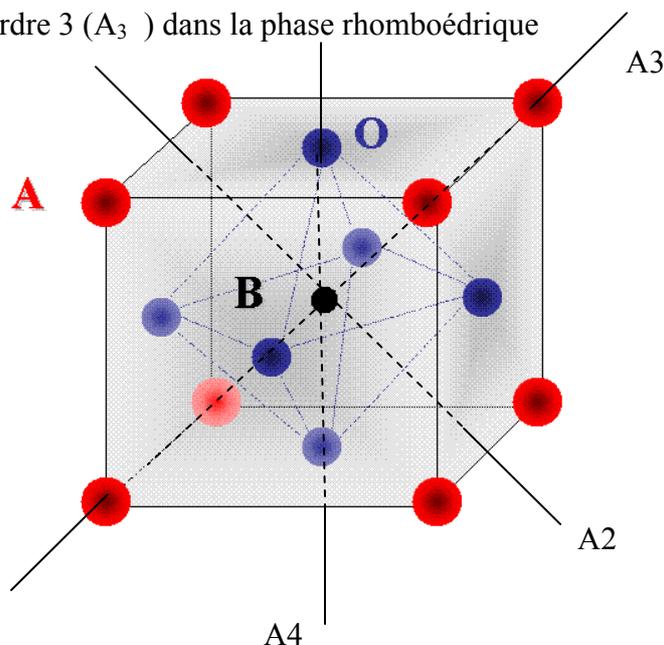


Figure.I.9 Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre d'oxygène. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient BaTiO_3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit pour pouvoir bouger dans l'octaèdre, tandis que BaSnO_3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn^{4+} plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et paraélectriques (CaTiO_3 , CaSnO_3 etc.) [21-25].

I.H Le comportement des ferroélectriques classique et relaxeur

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

I.H.1 Mise en évidence expérimentale

- **les ferroélectriques classiques** sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_c (Figure.I.10 (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 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.I.10 (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). Cette relaxation a lieu dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^6 Hz.

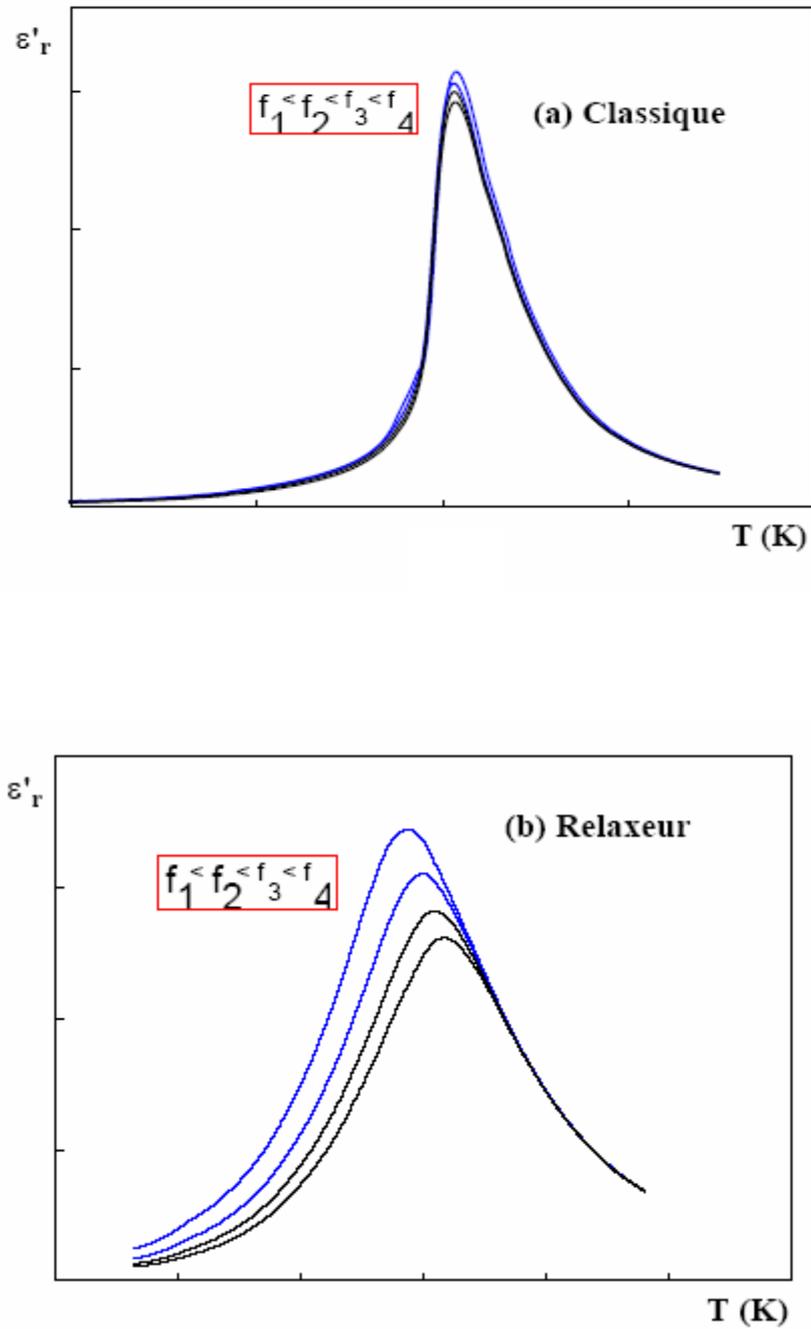


Figure.I.10 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b)

I.H.2 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. Les matériaux relaxeurs ont été découverts par Smolensky en 1961 grâce à l'étude de composés de structure perovskite (ABO_3) dans le système $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$ et surtout grâce à l'étude de composés à base de plomb tels que $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN).

a- Les modèles physiques

Fluctuations de composition et transition de phase diffuse

Le comportement diffus des variations thermiques de la constante diélectrique a été attribué par Smolenski à des fluctuations de composition dans le composé PMN [26]. 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 hétérogénéités de composition chimique conduiraient 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 [27]. 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 implique que l'énergie thermique ($k_B T$) et la fréquence de saut entre deux états de la polarisation soient reliées par la relation :

$$v = v_D \exp(-H/k_B T) \quad \text{où } v_D \text{ est la fréquence de Debye.}$$

A haute température, les régions polaires sont de taille nanométrique, ont un comportement dynamique et n'interagissent pas entre elles. Lorsque la température décroît, les interactions entre dipôles augmentent et la polarisation se bloque peu à peu 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 de superparaélectricité permet d'expliquer la dépendance en fréquence de la permittivité, il permet aussi de décrire 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) [28]. 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 caractérisation : leur dureté.

Les verres dipolaires

Les relaxeurs ferroélectriques se comportent dans ce modèle comme des verres dipolaires ou verres de spin [29]. La dispersion diélectrique possède une température de gel (T_f , "freezing temperature"), elle peut être modélisée en utilisant la relation de Vogel-Fülcher 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 hétérogénéité chimique. Il présente à la fois une distribution statistique des ions Mg^{2+} et Nb^{5+} (impliquant la présence 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 [30].

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 germination et la croissance de nouvelles phases au sein d'une phase "mère" [31]. 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 beaucoup plus petites que les ferroélectriques classiques. Ainsi en franchissant ces barrières, un déplacement des parois de domaines est possible sur une longue distance. Ceci 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 [32,33]. 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.I.11). 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.

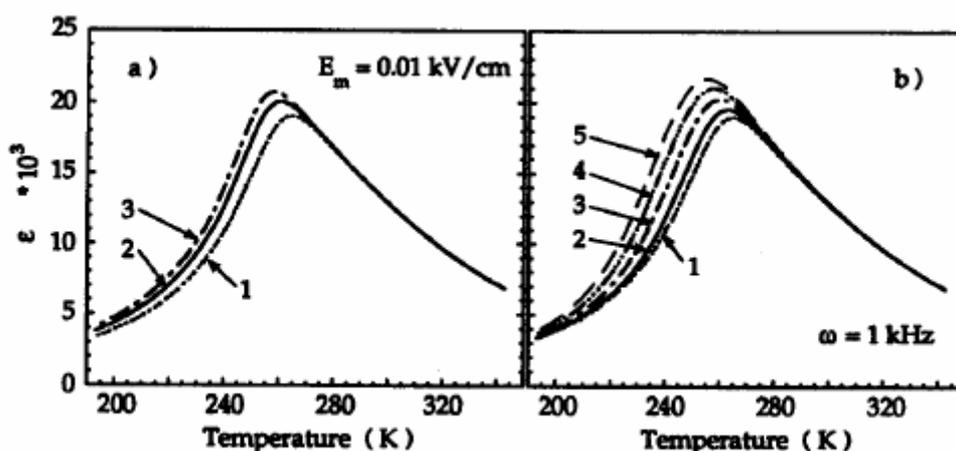


Figure.I. 11: Evolution thermique de ϵ_r en fonction de la fréquence (a) [1 à 1kHz, 2 à 100Hz, 3 à 20Hz] et de l'amplitude du champ (b) [1 à 0,01, 2 à 0,5, 3 à 1, 4 à 1,5, 5 à 2 kV/cm]

b- Les modèles structuraux

A l'échelle de la nanostructure: *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 apparaît en diffraction X ou électronique une réflexion distincte de surstructure, alors 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) [34]. 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.I.3 [35].

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
- (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 corrélation est supposée exister 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) [36-39]. Ces différentes techniques ont permis de montrer des déformations 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.1 Etude bibliographique :

I.1.1 Le titanate de baryum :BaTiO₃

Le titanate de baryum est certainement le plus étudié des composés ferroélectriques. C'est un bon candidat pour les applications techniques de la ferroélectricité. BaTiO₃ est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans

un domaine de températures incluant la température ambiante[40], et qui peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques.

BaTiO₃ fait partie de la famille des pérovskites ABO₃. Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie T_C, voisine de 134°C dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline (elle est voisine de 120°C dans les céramiques). La symétrie de la phase non polaire, stable à haute température est cubique (groupe spatial Pm3m) ; elle est centrosymétrique et non piézoélectrique (Figure.I.12).

En diminuant la température en dessous de T_C, une première phase polaire apparaît, stable jusque vers 10°C, de symétrie quadratique (groupe spatial P4mm). Cette phase résulte d'un allongement d'une des directions (100) de la maille cubique qui devient l'axe c, ou axe polaire. L'existence de 6 axes (100) équivalents dans la maille cubique explique l'existence d'une structure en domaines relativement complexe dans ce composé.

En dessous de 10°C, une nouvelle phase de symétrie orthorhombique apparaît (groupe ponctuel 2mm). Cette phase est encore ferroélectrique, mais la direction de polarisation est maintenant parallèle à l'une des directions (110) de la maille pseudo-cubique. Une troisième phase apparaît à température plus basse, c'est la phase rhomboédrique (groupe ponctuel 3m). La polarisation spontanée est dirigée suivant l'une des directions (111) de la maille pseudo-cubique.

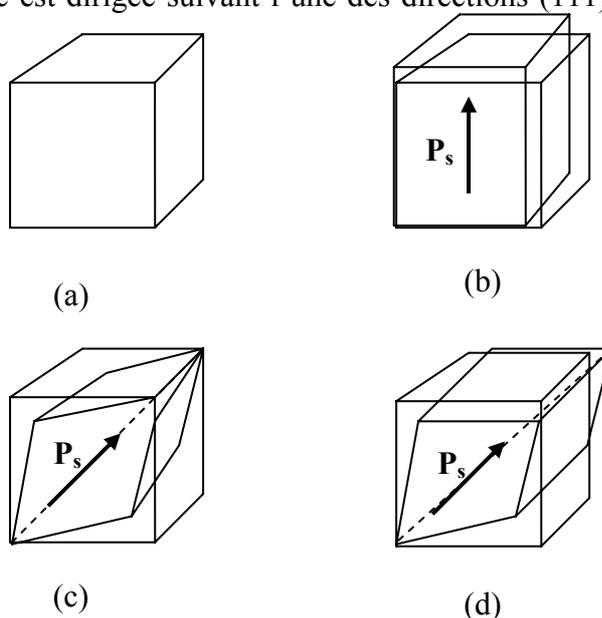


Figure.I.12 La maille élémentaire de BaTiO₃ dans les 4 phases :

- (a) phase cubique, stable au dessus de 130°C
- (b) phase quadratique, stable entre 10°C et 130°C
- (c) phase orthorhombique, stable entre -100°C et 10°C
- (d) phase rhomboédrique, stable en dessous de -100°C

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Figure.I.13).

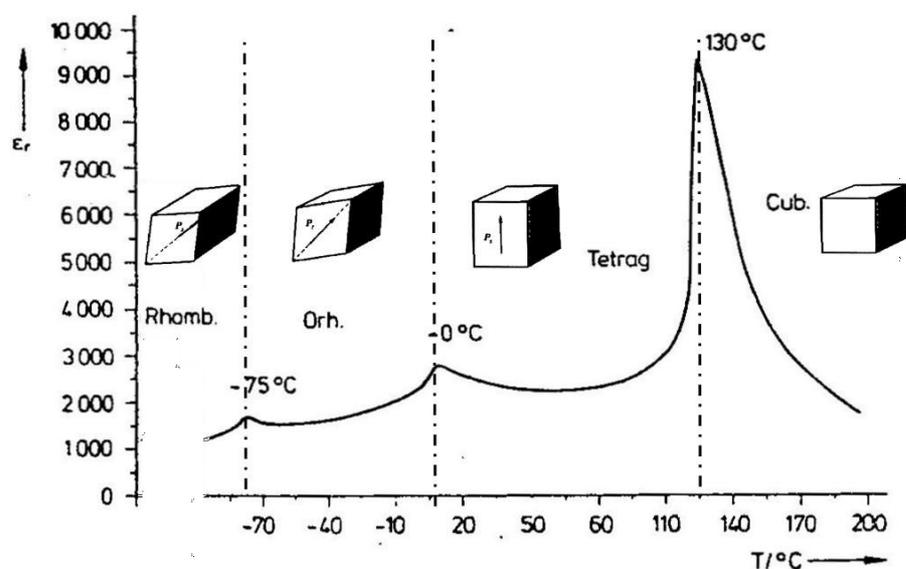


Figure.I.13 Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO_3

L'analyse théorique et l'interprétation des propriétés diélectriques particulières de BaTiO_3 revient à essayer de donner une réponse à la question suivante : pourquoi et dans quelles conditions doit-on s'attendre à des phénomènes ferroélectriques dans les solides ?

Parmi les innombrables théories avancées pour répondre à cette question, il convient de retenir tout d'abord celle de MEGAW [41] qui a émis l'hypothèse selon laquelle dans BaTiO_3 les octaèdres O_6 sont un peu trop grands pour l'ion central Ti^{4+} . Il en résulte une grande mobilité de ce dernier et par suite une importante polarisabilité du réseau. Dans le même temps, d'autres théories [42] supposaient que c'étaient les ions oxygène qui effectuaient les plus grands déplacements.

L'apparition de la ferroélectricité dans une grande quantité de composés dont la maille contient des octaèdres O_6 a permis très tôt de reconnaître l'importance particulière que revêt ce groupement.

MASON et MATTHIAS [43] supposaient que l'ion titane possède plusieurs positions d'équilibre autour du centre de l'octaèdre O_6 ; ces 6 positions symétriques sont équivalentes en phase paraélectrique. Au dessous de la température de Curie, à l'intérieur de chaque domaine, les ions Ti^{4+} s'orientent selon une seule des 6 orientations possibles de sorte qu'il apparaît dans cette direction un moment dipolaire. Simultanément le cristal s'allonge selon cette direction par rapport aux deux autres et devient quadratique. Cette polarisation ajoutée à la polarisation électronique, permet de calculer le champ local qui détermine les polarisations électroniques et atomiques. En poursuivant les calculs ces auteurs ont pu déterminer la polarisation spontanée, mais ce modèle simple s'est heurté à de nombreuses objections d'ordre thermodynamique.

DEVONSHIRE [44] a tenté une approche purement thermodynamique. Son idée fondamentale a été de déduire le comportement de $BaTiO_3$ au dessous de T_C en introduisant une fonction d'énergie libre du cristal.

I.1.2 $NaNbO_3$

La structure de $NaNbO_3$ à 300K a été déterminée par H.D. MEGAW et al. [45]. La maille est orthorhombique, ses paramètres sont de l'ordre de :

$$a = 5.566 \text{ \AA} \quad b = 15.520 \text{ \AA} \quad c = 5.506 \text{ \AA}$$

$NaNbO_3$ est un composé polymorphe qui peut se présenter sous plusieurs variétés (tableau.I.4)

Température (K)	Symétrie de la maille	Groupe spatial	Caractère physique	Références
173	Trigonal	R3c	Ferroélectrique	[46]
633	Orthorhombique	Pbma	Antiferroélectrique	[47]
753	Orthorhombique	Pnmm	Antiferroélectrique	[48]
793	Orthorhombique	Pnmm	Paraélectrique	[49]
848	Quadratique	P4/mbm	Paraélectrique	[50]
913	cubique	Pm3m	paraélectrique	[51]

Tableau.I.4 Evolution thermique des caractéristiques cristallographiques de $NaNbO_3$

L'existence de ces différentes phases provient de légères modifications du réseau cristallin :

- distorsion homogène de l'ensemble du réseau
- distorsion de chaque octaèdre O_6
- rotation des octaèdres les uns par rapport aux autres
- déplacement de l'ion Nb^{5+} hors du centre de gravité de l'octaèdre

Ces mécanismes peuvent survenir séparément ou de manière combinée [52,53].

I.J. Techniques liées à la ferroélectricité :

Les composés ferroélectriques sont élaborés sous différentes formes :

- monocristaux orientés de bonne qualité et de taille moyennement importante
- céramiques de haute densité, éventuellement translucides
- couches minces déposées par diverses méthodes (pulvérisation cathodique, ablation laser ou dépôt par voie sol-gel) l'épaisseur va de quelques nanomètres au micromètre
- couches épaisses déposées par sérigraphie puis traitées à haute température épaisseurs de 2 à 30 micromètres

Les transitions de phase ferro-paraélectriques peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques :

- mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique)
- mesures diélectriques (maximum de ϵ_r' , cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de P_s à la température de Curie)
- diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel)
- analyse thermique différentielle
- mesures piézoélectriques
- spectroscopie Raman
- microscopie (disparition des domaines ferroélectriques)

Chapitre 2
Techniques expérimentales



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.A Technologie de fabrication d'une céramique massive :

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc.)

L'organigramme général de fabrication d'une telle céramique peut être décrit en termes identiques à celui définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle (Fig.II.1).

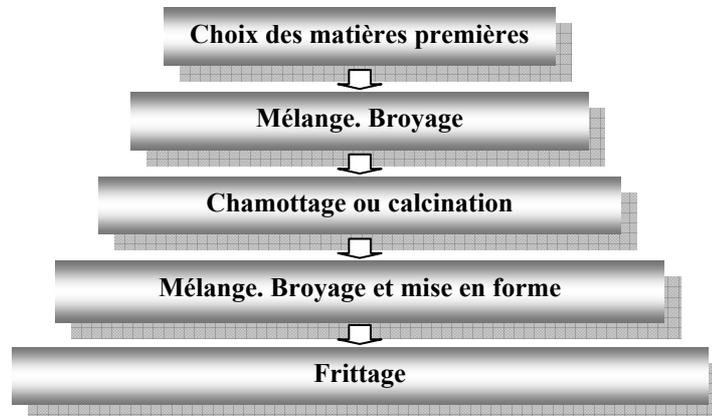


Figure.II.1 Principales étapes de fabrication d'une céramique

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du processus utilisé au cours de notre travail en essayant en quelques mots, pour chacune d'entre elle, de les commenter.

II.A.1 Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du $1\ \mu\text{m}$), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

II.A.2 Mélange. Broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence de masse comprise entre 2 et 5g est broyé dans de l'éthanol dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 45 mn (Fig.II.2). La suspension ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 120°C pendant plusieurs heures. La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre 13 mm et de 10 mm d'épaisseur environ en utilisant une pastilleuse et une presse. Cette pastille est alors déposée sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et introduite à température ambiante dans un four électrique.



Figure. II.2 Broyeur planétaire et presse

II.A.3 Chamottage ou calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique.

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Dans le cas des mélanges d'oxydes et de carbonates l'atmosphère utilisée est enrichie en O₂ pour obtenir des matériaux isolants électriques exempts de lacunes d'oxygène. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [54].

Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four. Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau. II.1 [55]

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

II.A.4 Broyage de la chamotte:

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est d'abord pulvérisée à sec dans un mortier en agate (ou sa version automatisée avec une boule vibrante Fig.II.3) puis broyée en milieu humide dans de l'eau additionnée d'un peu de dispersant (citrate d'ammonium) stabilisant la suspension avec un broyeur planétaire : La chamotte est placée dans deux jarres contenant chacune 8 billes d'agate. Sous l'effet de la rotation des jarres, les billes sont mises en mouvement et broient la chamotte. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de $0.8 \mu\text{m}$ au bout d'une heure.



Figure II.3 Broyeur à boule vibrante

II.A.5 Mise en forme et frittage :

La poudre ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 125°C pendant plusieurs heures. Elle est mise sous forme de pastilles de diamètre 8 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Les pastilles ont été pressées sous $1 \text{ tonne}/\text{cm}^2$ durant une minute dans un moule en acier. Un liant peut être ajouté pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, il est en général incorporé dans le broyeur en fin d'opération, en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité.

Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage, afin d'obtenir des céramiques denses pour les applications.

Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage tendant à répondre finalement aux fonctions finales attendues.

Parmi toutes les variables reliées à la microstructure, les pores, la nature et la répartition des phases secondaires et les tailles de grains ont tous une influence plus ou moins grande sur les propriétés. L'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet d'une seconde phase ou de taille de grain, car appliquée à un pore, la propriété en question est nulle ou très faible (par exemple conductivité thermique ou élasticité). Lors de la fabrication de céramiques, il peut être parfois intéressant de conserver un certain degré de porosité (dans le cas où la porosité améliore la propriété recherchée). En général, on a intérêt à minimiser la porosité, afin d'améliorer par exemple la résistance à la rupture.

Lorsqu'on augmente la température de frittage, certaines propriétés s'améliorent (conductivité thermique ou électrique, propriétés élastiques) et atteignent ensuite un plateau au-delà duquel plus aucune amélioration n'est constatée. De même d'autres propriétés, surtout mécaniques, passent par un maximum puis se détériorent. Souvent, une combinaison de plusieurs effets antagonistes est l'origine de la modification observée: par exemple, diminution de porosité suivie de croissance granulaire. Comme la porosité, au même titre qu'une seconde phase, est susceptible de limiter la croissance granulaire, celle-ci est empêchée tant que la porosité n'est pas réduite à un certain niveau. Ce niveau dépend de la poudre initiale (distribution de tailles), de la mise en forme (porosité initiale) et des paramètres de frittage (temps, température). Lors de la croissance granulaire, la porosité intergranulaire peut devenir intra-granulaire. Dans ce cas, il est souvent plus difficile de résorber complètement la porosité (cinétiques de diffusion différentes) [56].

II.A.6 Densité - Porosité

Plusieurs paramètres permettent de caractériser la porosité:

1) Type : on distingue la porosité ouverte et fermée. Dans le premier cas, les pores communiquent avec l'extérieur du matériau, ils peuvent être théoriquement remplis avec un fluide. Dans le second cas, les pores sont isolés du milieu extérieur.

2) Taille des pores : importantes pour les propriétés finales, mais aussi lors du frittage (difficulté à éliminer de très petits pores).

3) Forme des pores : les pores ouverts sont généralement fins et allongés, de forme irrégulière. Les pores fermés sont plutôt sphériques.

4) la distribution de la porosité : lors de la réalisation de couches de céramiques, la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur de la couche.

Quelques exemples présentés à la Figure II.4 [57] illustrent différentes formes de pores dans Al_2O_3 : plats (1-4), allongés (4 et 7), de forme plus complexe (5-6) (Figure II.4a).

Lorsqu'on augmente la porosité, on obtient une mousse solide, (Figure II.4b), qui peut être utilisée pour la filtration, par exemple.

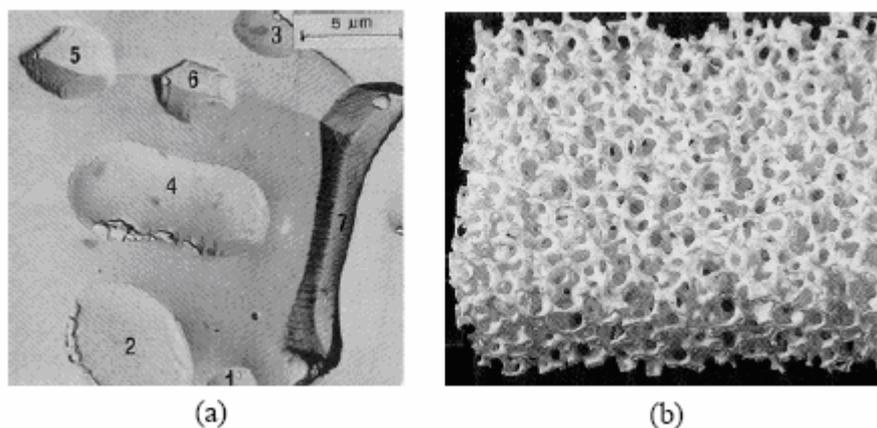


Figure II.4 : Illustration de (a) différentes formes de pores. (b) mousse céramique à très grande porosité.

Les principaux paramètres de frittages sont les mêmes que ceux du chamottage.

Dans notre cas, la densité apparente des disques céramiques a été déterminée de manière très simple en pesant les disques et en divisant leur masse par le volume obtenu par mesure au pied à coulisse $d_o = m/v$. La densité théorique du matériau peut être obtenue, s'il est monophasé, à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci $d_x = MZ / N.V_m$ ou M est la masse du motif élémentaire, Z le nombre de motifs par maille, N le nombre d'Avogadro et V_m le volume de la maille. La compacité ou densité relative est égale au rapport de la densité apparente observée sur la densité théorique : $C = d_o/d_x$ cette valeur doit être supérieure à 0.9 pour une céramique de bonne qualité, la porosité est égale à la différence $1 - C$.

II.B. Caractérisation des solides

II.B.1 Microscopie électronique à balayage

Le bombardement de l'échantillon par des électrons conduit à un spectre constitué par une série de raies monochromatiques dont les intensités sont fonctions des concentrations des électrons existants. La longueur d'onde de chaque raie est caractéristique de la structure électronique d'un élément donné.

L'interaction électron- matière donne naissance à divers signaux qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus; entre autre les électrons secondaires du faisceau primaire, sont faiblement énergétiques (50 eV) et donnent de ce fait des renseignements quantitatifs de la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage (MEB) renseigne aussi sur la morphologie du précipité et des cristaux. En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électronique. Il y a donc une correspondance ponctuel entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné .L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique.

II.B.2 Analyse de la structure cristalline, diffraction des RayonsX

L'analyse radiocristallographique sur poudre par diffractomètre à compteur est une méthode commode pour différencier les diverses phases d'un mélange et pour déterminer leur domaine d'existence.

Les spectres de poudres sont réalisés à l'aide d'une spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre. Ils sont enregistrés entre 5 et 120 degrés en 2θ à 295K et avec un temps de comptage de 1s, 10s ou 30s suivant l'utilisation du spectre de diffraction des RX. Pour une simple analyse par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données JCPDS et en utilisant un logiciel d'identification, un temps de comptage court (1s) suffit. Pour un affinement des paramètres de profil permettant une détermination précise des paramètres de maille par une méthode globale de type Pawley, une durée de comptage de 10s est nécessaire. Enfin, pour une détermination complète des paramètres structuraux (positions atomiques) par la méthode de Rietveld, le temps de comptage est au moins 30s [58].

II.C Mesures électriques :

II.C.1 Analyse par spectroscopie d'impédance

a) Méthode et principe de mesure :

La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau, généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'un matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique ε . Elle traduit l'état de polarisation d'un diélectrique.

La polarisation macroscopique P qui résulte de l'application d'un champ électrique E à un diélectrique est :

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E = \varepsilon_0 \chi E$$

Avec $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m : constante diélectrique du vide

χ : susceptibilité du matériau

Dans le cas général, la permittivité est une grandeur complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$$

La partie imaginaire traduit les pertes diélectriques. Le facteur de dissipation diélectrique est défini par :

$$D = \operatorname{tg}(\delta) = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$



Pour réaliser les mesures diélectriques les échantillons sont préparés sous forme de disque, de 8mm de diamètre et 1mm d'épaisseur, pour qu'ils soient dans la configuration d'un condensateur plan, leurs faces planes (en regard) sont polies puis métallisées (par un dépôt d'or par PVD ou avec de la laque d'argent) et connectées à l'analyseur d'impédance. L'échantillon est alors soumis à un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence ajustable. Ces mesures peuvent également être faites à différentes températures.

L'échantillon étudié se comporte comme un condensateur traversé par un courant. On peut modéliser son comportement par des circuits électriques équivalent formés des trois types de composants: résistance R, condensateur C et inductance L. L'impédance complexe du circuit équivalent est donnée par la relation suivante :

$$Z = R + j \cdot X$$

dont la partie réelle R représente la résistance (au sens électrique) et la partie imaginaire X la réactance :La réactance X résume le comportement des deux types de composants électroniques que sont la bobine inductance ($X=2\pi \cdot f \cdot L$ avec L l'inductance de la bobine pure) et le condensateur ($X=(2\pi \cdot f \cdot C)^{-1}$ avec C la capacité du condensateur pur).

Arbitrairement, tous les échantillons mesurés seront modélisés par un circuit R C en parallèle (Figure.II.5) [3]. Dans ce cas là, contrairement à une modélisation en circuit série, l'expression de Z est relativement lourde à manipuler et on utilise préférentiellement l'admittance Y (en Siemens S), de partie réelle la conductance G et de partie imaginaire la susceptance B:

$$1 / Z = Y = G + j \cdot B$$

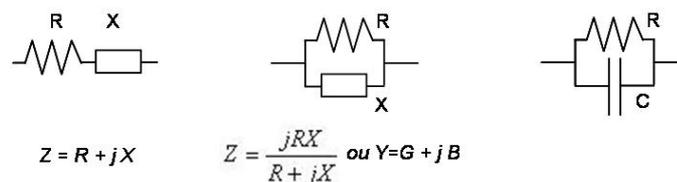


Figure.II.5 : Exemples de modélisations, de gauche à droite, un circuit série, un circuit parallèle et le cas particulier d'un circuit R C parallèle.

Préalablement à toute mesure d'impédance, l'analyseur doit être étalonné avec trois points caractéristiques du diagramme d'impédance complexe (Figure.II.6 ci-contre) [3]: la mesure en court-circuit (0Ω), la mesure en circuit ouvert ($0S$) et la mesure d'une charge adaptée: une résistance pure de 50Ω .

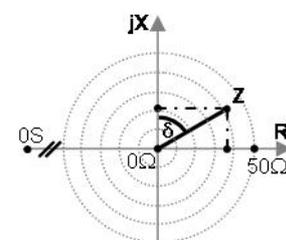


Figure.II.6: Représentation du vecteur complexe Z dans le diagramme d'impédance.

L'impédance complexe [58] peut être exprimée par ses deux projections R et X sur les axes réels et imaginaires, mais on utilise plus souvent la capacité C_p (F) et le coefficient de pertes $\tan \delta$ déduits de Z avec les relations suivantes :

$$\tan \delta = R / X \quad \text{et} \quad C_p = X / (2 \pi f \cdot (R^2 + X^2))$$

A partir de ces valeurs de C_p et $\tan \delta$, connaissant la géométrie de l'échantillon (son épaisseur ep et sa surface S , identique pour chacune des 2 électrodes), on remonte aisément à la permittivité et l'impédance complexe $\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad Z (1/z=jC \omega)$.

$$\varepsilon' = C_p \cdot ep / (\varepsilon_0 \cdot S) \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta$$

L'utilisation d'un pont de mesure permet de déterminer l'impédance Z_x d'un échantillon pour des fréquences allant du continu à une centaine de MHz :

l'échantillon est inséré dans une des branches du pont soumis à un signal électrique alternatif de fréquence réglable. Les composants d'impédance Z_1, Z_2 et Z_3 (des condensateurs, résistances et inductances) sont alors ajustés jusqu'à ce que le courant mesuré par le détecteur D soit nul, on peut alors aisément déduire la valeur de Z_x (Figure.II.7).

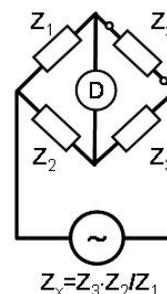


Figure.II.7 : Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel [58].

b) dispositif de mesure :

- **cellule de mesure :**

Pour assurer parfaitement le contact électrique l'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube de quartz dans lequel la pastille métallisée est maintenue entre deux plots de Ni par un système de tiges sur ressorts (Fig.II.8)

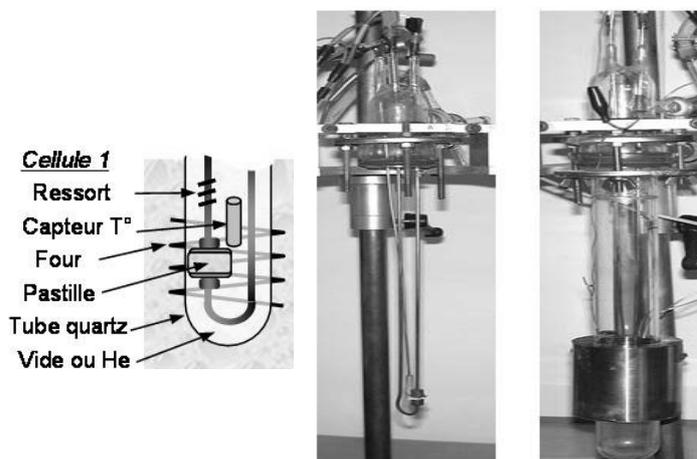


Figure.II.8 : Photographies d'une cellule type "1" ouverte et fermée

La connexion des plots à un pont WK6425 permet de déterminer l'impédance. Pour les mesures en température, l'ensemble protégé par le tube de quartz peut être plongé dans un dewar d'azote liquide et un four entourant le tube permet de contrôler via un régulateur, la température de l'échantillon. Pour éviter les perturbations dues à de l'eau adsorbée dans les microporosités résiduelles des échantillons, le vide est fait dans la cellule après un dégazage à plus de 150°C et de l'hélium est introduit, assurant également un bon échange thermique entre la paroi du tube de quartz et l'échantillon.

- **dispositif expérimental :**

Les mesures sont réalisées au moyen d'un pont d'impédance soit WK6425 soit HP4194A (Figure.II.9) ; la régulation-programmation de température se fait à l'aide d'un Eurotherm 902 qui permet de fixer T à 1K près. Un programme WK.exe mis au point à l'ICMCB permet de commander et d'enregistrer les mesures diélectriques. Un ordinateur assure la communication entre les différents composants du dispositif : échantillon, four, thermocouple, pont d'impédance et régulateur Eurotherm.

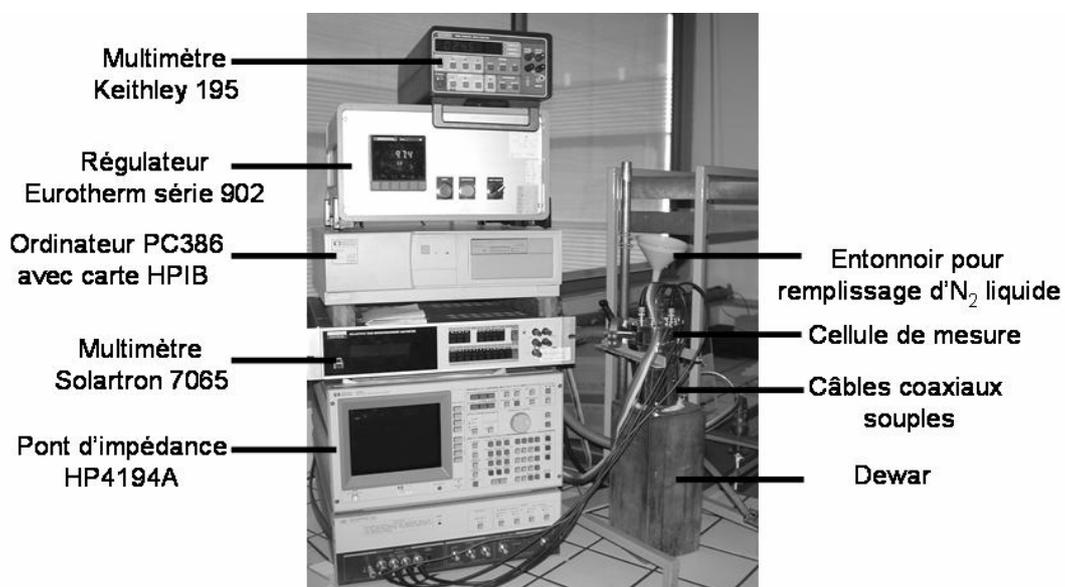


Figure.II.9 Pont d'impédance HP4194A et cellule de mesure

II.C.2 Mesures de piézoélectricité :

a) Cas des céramiques

La symétrie d'une céramique polarisée mais dont l'orientation des cristallites ne présente pas de direction privilégiée, est de type (∞ mm), ses propriétés sont les mêmes que celles d'un cristal de symétrie hexagonale 6mm. La matrice des coefficients piézoélectriques est la suivante:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

d_{31} correspond à une déformation transverse (perpendiculaire au champ appliqué), d_{33} à une déformation longitudinale (parallèle au champ appliqué) et d_{15} à une déformation de cisaillement [59].

Pratiquement, la plupart des céramiques, même si elles sont constituées d'un matériau dont la symétrie permet l'effet piézoélectrique ne présentent pas d'effet mesurable en raison de leur texture microscopique: les grains ou cristallites y sont orientés au hasard et la somme des vecteurs de polarisation des grains est globalement nulle. Pour rendre la céramique piézoélectrique il est nécessaire de lui faire subir une opération de polarisation consistant à la munir d'électrodes et à la soumettre à une forte tension continue.

Un soin tout particulier doit être apporté à cette opération, pour obtenir des mesures quantitatives des coefficients piézoélectriques. Les échantillons devront être rectifiés et les faces à électroder polies de manière à assurer une géométrie parfaitement définie : barreau cylindrique ou disque mince. Les électrodes seront de préférence de l'or ou du platine déposés sous vide après un nettoyage soigneux de l'échantillon. Le matériau étant en principe ferroélectrique, lors de l'application d'une tension continue, les polarisations de chaque grain vont s'orienter de manière préférentielle dans une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique. Contrairement à ce qui se passe pour les moments magnétiques, les vecteurs de polarisation ont leur direction bloquée parallèlement à l'axe polaire et ne peuvent pas pivoter de manière continue mais seulement se retourner pour prendre une direction proche de celle du champ électrique, ceci est expliqué par le schéma de la figure.II.10.

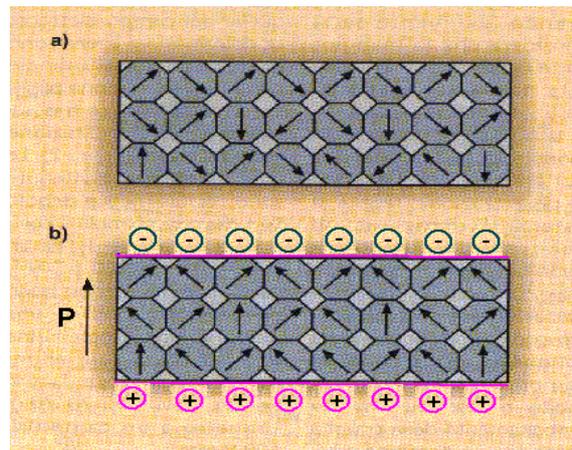


Figure.II.10- Schéma du processus de polarisation d'une céramique:

a) avant polarisation

b) polarisée

Il faudra pratiquer l'opération de polarisation à une température voisine ou légèrement inférieure à la température de transition paraélectrique-ferroélectrique. Le matériau sera ensuite refroidi à la température d'étude, sans oublier de le court-circuiter pour éviter éventuellement une violente décharge électrique due à l'effet pyroélectrique!

La céramique (ou le film polymère ou la couche mince) présentent alors une polarisation rémanente et divers types de mesure permettent de détecter l'effet piézoélectrique. Il faut quand même noter que dans certains cas, les céramiques peuvent être naturellement polarisées par effet d'orientation sur certains substrats ou si elles ont subi des contraintes mécaniques anisotropes lors de leur élaboration. Dans le cas où le matériau est pyroélectrique et non-ferroélectrique, l'opération de polarisation est sans effet. La taille minimum d'un échantillon doit être suffisante pour pouvoir y déposer des électrodes et y coller des fils de contact soit 1mm^2 environ.

Dans tous les cas, une mesure d'effet pyroélectrique permettra de s'assurer que l'échantillon est bien polarisé et donnera le signe de cette polarisation [60].

b) Méthodes de mesure de l'effet piézoélectrique

Différentes méthodes sont possibles : elles utilisent soit l'effet direct (application d'une force ayant pour effet l'apparition de charges de polarisation), soit l'effet inverse dans lequel l'échantillon se déforme sous l'effet d'une excitation électrique ou exerce une force envers son support. La variation de la fréquence d'excitation mécanique ou électrique

augmente le type de dispositifs possibles. Pratiquement, les dispositifs les plus courants sont les piézomètres, les systèmes de mesures de déformation statique et la méthode de résonance électromécanique.

La méthode de mesure des résonances électromécaniques sera décrite en détail puisque c'est la méthode la plus précise et aussi celle que nous avons utilisée.

c) Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode des résonances électromécaniques

L'échantillon est supposé polarisé et muni d'électrodes recouvrant deux faces parallèles. Les électrodes seront comme on l'a vu de l'or ou du platine pulvérisés sous vide. Les contacts de mesure seront assurés par deux fils conducteurs souples et légers (argent or ou cuivre) fixés au centre des électrodes par une colle conductrice ou par soudure ; de cette manière, l'échantillon sera suspendu librement (=sans contrainte) durant la mesure. Un appareil - analyseur d'impédance HP4194 - permet à la fois l'excitation de l'échantillon en courant alternatif à fréquence variable et la mesure des valeurs réelles G (admittance) et imaginaires B (susceptance) de l'inverse de l'impédance en fonction de la fréquence.

Lorsqu'il est excité par un champ électrique alternatif de faible amplitude (quelques volts/cm) l'échantillon piézoélectrique se déforme à la fréquence du champ. Quand la fréquence devient proche d'un mode de vibration propre de l'échantillon, G et B subissent une discontinuité caractéristique (minimum d'impédance) qui pourra être enregistrée et analysée grâce à un programme approprié [61].

Dans le cas des céramiques, des calculs quantitatifs selon les standards IEEE pourront être effectués et fourniront entre autres résultats :

- Q_m facteur de qualité mécanique
- k_p facteur de couplage plan
- d_{31} coefficient piézoélectrique transverse pour un disque mince (diamètre supérieur à 3.2 fois l'épaisseur) pour un disque mince
- d_{33} coefficient de charge pour une baguette mince (longueur supérieure à 3.2 fois le diamètre), dans ces cas l'erreur sur le résultat sera inférieure à 1 % [58].
- k_{33} facteur de couplage longitudinal

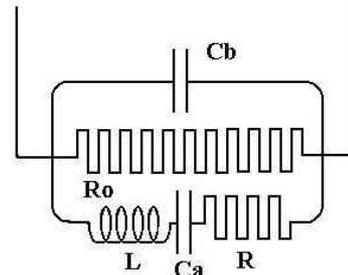
Comme il s'agit ici des résonances mécaniques de l'échantillon, on comprendra la nécessité d'une géométrie particulièrement précise destinée à favoriser un mode de résonance bien défini, ceci afin de simplifier un peu les calculs : la physique de propagation des ondes

acoustiques dans un solide conduit rapidement à des problèmes de calcul très compliqués quand plusieurs modes de résonance entrent en jeu!

d) Interprétation des mesures de résonance électromécanique

Un résonateur piézoélectrique simple constitué par exemple par une céramique polarisée munie d'électrodes et suspendue sans contrainte par des fils minces conducteurs se comporte sur le plan électrique comme un circuit du type représenté figure.II.11 :

Fig.II.11: schéma équivalent d'un échantillon piézoélectrique



C_b et R_o sont la capacité et la résistance de fuite représentant les pertes diélectriques de l'échantillon loin de la résonance, ce sont les caractéristiques d'un condensateur comportant un diélectrique classique, la branche inférieure du circuit traduit le comportement au voisinage de la résonance : C_a caractérise l'élasticité, L la masse et R les pertes d'énergie mécanique par effet d'amortissement visqueux. Que se passe-t-il dans cette branche piézoélectrique du circuit lorsqu'on fait varier la fréquence du signal électrique entre les deux extrémités :

Dans l'espace des impédances représenté par un plan complexe, le vecteur d'impédance du système ayant pour origine O va être la somme des impédances dues à la résistance R sur l'axe des réels, à la self $jL\omega$ et à la capacité $-j/C_b\omega$, toutes deux imaginaires, $j^2 = -1$. L'impédance due à la résistance restant constante et égale à R , l'extrémité du vecteur somme va donc décrire une droite verticale d'abscisse R , en partant des valeurs négatives qui surviennent lorsque la pulsation ω est faible, en raison de l'effet capacitif. L'impédance passe ensuite par un minimum égal à R puis croît à nouveau, le terme $L\omega$ dû à la self devenant prédominant lorsque la fréquence continue à croître (figure.II.12).

Dans l'espace des admittances, la figure observée sera donc le lieu géométrique des points tels que $Z.A = 1$; cette figure est obtenue par une opération géométrique appelée inversion : l'inverse de la droite d'abscisse R , le pôle d'inversion étant le point origine O , est un cercle dont le diamètre est égal à $1/R$ et dont le centre est situé sur la droite des réels, ce cercle passe par l'origine puisque $A = 0$ si $\lim. (Z) = \pm\infty$ (figure.II.12).

On peut aussi faire une démonstration algébrique de ce résultat :

La relation $Z.A=1$ s'écrit en coordonnées cartésiennes

$$(X+jY)(x+jy) = 1 \quad [3]$$

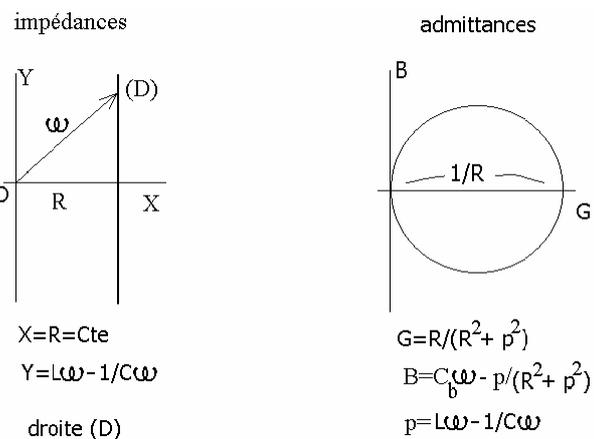
soit encore $(Xx-Yy) + j(Xy-Yx) = 1$

la quantité imaginaire du 1^{er} membre de la relation est donc nulle et l'autre égale à 1 :

$$Xx - Yy = 1 \text{ et } Xy - Yx = 0 ;$$

or $X = R = \text{Cte}$ donc $Y = -Ry/x$, cette valeur portée dans [3] donne :

Fig.II.12 comportement en fréquence de l'impédance et de l'admittance d'un échantillon piézoélectrique



$$Rx + Ry^2/x = 1 \text{ ou bien}$$

$$x^2 + y^2 - x/R = 0 \text{ et finalement}$$

$$(x - 1/2R)^2 + y^2 = 1/(2R)^2$$

ceci est l'équation d'un cercle de rayon $1/2R$ et de centre $o'(1/2R, 0)$.

Si l'échantillon présente une géométrie adaptée, il sera possible de déterminer précisément les éléments du circuit équivalent et de calculer les paramètres piézoélectriques, sinon, **la mise en évidence de cercles d'admittance sera cependant une preuve suffisante pour annoncer un effet piézoélectrique. S'ils ont pu être obtenus après polarisation d'un cristal ou d'une céramique présentant par ailleurs une transition de phase à température supérieure à la température de mesure, on pourra affirmer en outre, que le matériau est ferroélectrique.**

A la transition, le matériau présentera une discontinuité de la permittivité diélectrique et de la polarisation correspondant à la transition ferroélectrique – paraélectrique. En fonction du type de matériau on pourra donc avoir une idée de la valeur approchée de la fréquence de résonance du mode principal et sélectionner un domaine de fréquences à étudier voisin de la résonance correspondante. Celle-ci est en général bien visible sur le diagramme $G(f)$ dans le cas où la géométrie est un disque mince ou un barreau allongé.

Le balayage devra comporter un pas en fréquence assez réduit pour ne pas « sauter » la résonance en effet, la largeur à mi-hauteur du maximum de $G(f)$ sera de l'ordre de 5kHz pour une céramique de facteur électromécanique $Q_m=100$ mais se réduira à quelques hertz pour un cristal de quartz ! D'après le circuit équivalent proposé fig.II.11, les comportements de G et B quand la fréquence varie sont les suivants:

$$G(f) = R/(R^2+p^2) + 1/R_0 \quad [1]$$

$$B(f) = C_b\omega - p/(R^2+p^2) \quad [2]$$

avec $\omega = 2\pi f$ et $p = L\omega - 1/C_a\omega$

e) Calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent

La valeur de R_0 peut être déterminée à partir de l'équation du cercle d'admittance. Si l'on considère l'extrémité d'un rayon de ce cercle faisant un angle α avec l'horizontale, son ordonnée s'écrira :

$$B = B_0 + r \sin\alpha, \text{ avec } \alpha = \pm \text{Arccos}((G-G_0)/r); s = \text{signe } + \text{ ou } -$$

$r = \text{rayon} = 1/2R$; $G_0 = \text{abscisse du centre du cercle} = 1/R_0 + 1/2R$; $B_0 = \text{ordonnée du centre}$

L'équation cartésienne du cercle d'admittance s'écrit:

$$B = B_0 + (s/2R) \sin(\text{Arccos} 2R.(G - 1/R_0 - 1/2R))$$

Des valeurs approchées de B_0 , R et R_0 peuvent être proposées à partir des valeurs expérimentales de quelques points du cercle (Figure.II.13), ces valeurs seront ensuite affinées par la méthode des moindres carrés.

cercle d'admittance au voisinage de la résonance radiale fondamentale pour une céramique $\text{SrNaNb}(\text{OF})_{15}$

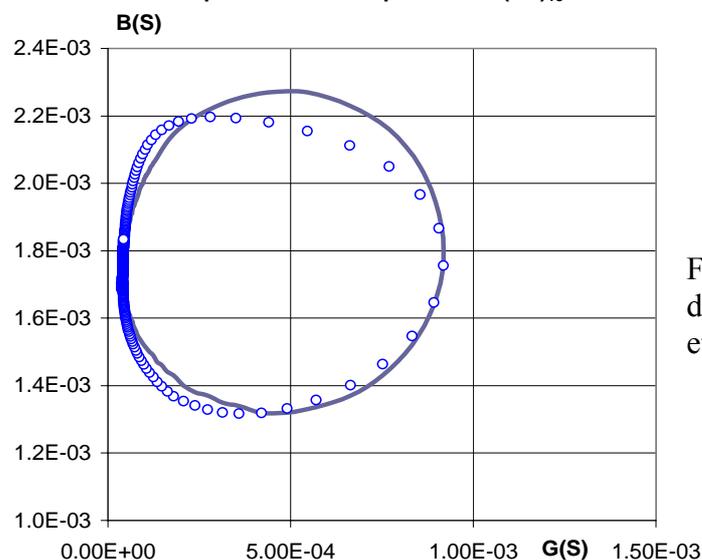


Fig.II.13 exemple de cercle d'admittance expérimental et calculé[58].

Variation de l'admittance G avec la fréquence au voisinage de la résonance radiale fondamentale pour une céramique SrNaNb(OF)₁₅ x=0.075

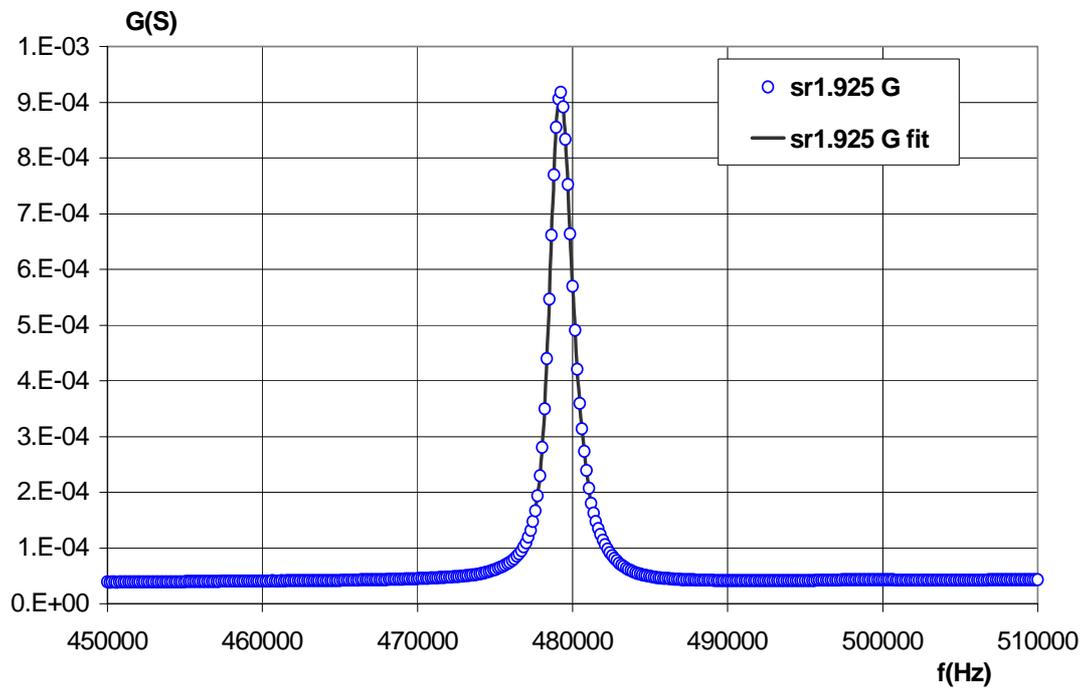


Fig .II.14 exemple des variations de l'admittance G d'une céramique piézoélectrique [58]

Nous étudions d'après l'équation [2] le comportement de B avec la fréquence :

B tend vers $+\infty$ et se rapproche par valeurs inférieures d'une asymptote oblique qui représente le comportement du condensateur sans effet piézoélectrique.

On a vu que B décrit en fonction de G un cercle de rayon $1/2R$, B présente donc un maximum et un minimum dont l'abscisse commune sera $G=1/R_0+1/2R$ et en faisant un petit changement de variable

$g = G-1/R_0$, $g=1/2R$ soit encore $1/2R=R/R^2+p^2$ ou encore $p^2=R^2$ relation satisfaite pour $p = \pm R$ soit

$$L\omega-1/C_a\omega=\pm R \text{ ou } L\omega^2 \pm R -1/C_a = 0$$

le signe + conduit à une seule valeur possible

$$\omega^+ = +R/2L + (R^2/4L^2+1/LC_a)^{1/2}$$

ce point correspond à un minimum de B(f) (fig.II-15), le signe - conduit aussi à une seule valeur possible

$$\omega^- = -R/2L + (R^2/4L^2+1/LC_a)^{1/2}$$

il s'agit ici du maximum de $B(f)$ voisin de la fréquence de résonance.

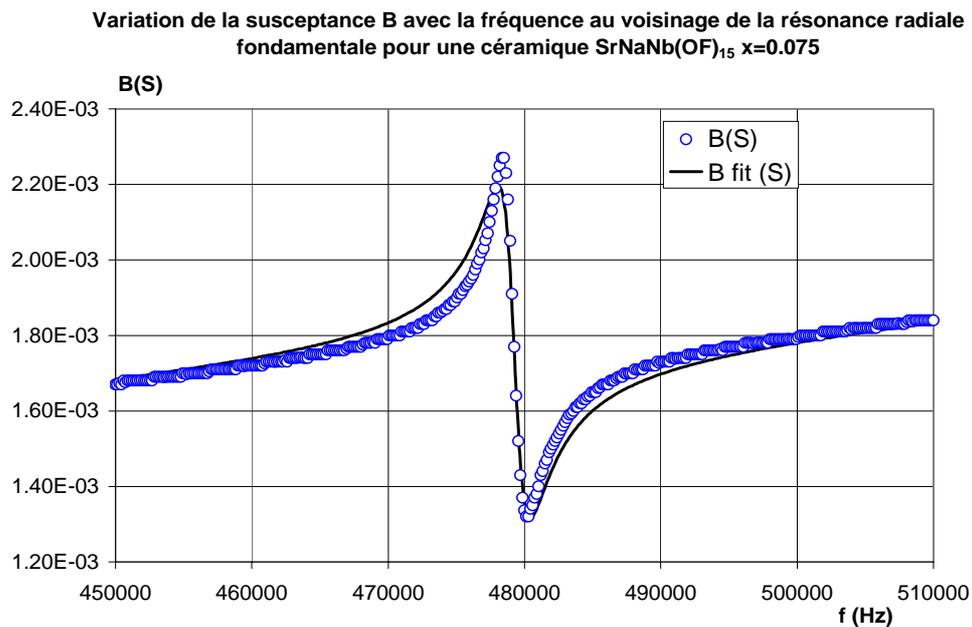


Fig .II.15 exemple des variations de la susceptance B d'une céramique piézoélectrique [58]

On peut écrire $(\omega^+ - \omega^-) = R/L$. f_n correspond à ω^+ et f_m à ω^- d'où les valeurs approchées des éléments du circuit équivalent :

$$\mathbf{R = 1 / G_{max} \quad L = R/2\pi(f_n - f_m) \quad \text{et} \quad C_a = 1/4\pi^2 L f_r^2}$$

les valeurs de f_r , f_n et f_m peuvent être déduites de l'étude des valeurs expérimentales de $G(f)$ et de $B(f)$. Un affinement de R et C_a pourra être fait à partir des données expérimentales de $G(f)$, la valeur de C_a sera affinée grâce aux données de $B(f)$ (figure.II.15).

f) Détermination des propriétés d'un échantillon piézoélectrique

Le facteur de qualité mécanique Q_m est relatif à la forme du pic de résonance de $G(f)$ (fig.6) autour de la fréquence de résonance f_r de telle sorte que :

$$Q_m = f_r / (f_n - f_m) = L/R(LC_a)^{1/2} \text{ d'après les valeurs ci-dessus de } f_n, f_m \text{ et } f_r \text{ soit encore}$$

$$\mathbf{Q_m = (1/R)(L/C_a)^{1/2}} \quad Q_m \text{ est d'autant plus élevé que le pic est plus étroit.}$$

Pour obtenir un maximum de précision sur les éléments propres à la branche piézoélectrique du circuit, il est nécessaire de bien encadrer la résonance de manière à ce qu'un maximum de points de mesure figure sur le cercle.

La valeur précise de la vitesse de propagation pourra être calculée d'après la relation vue plus haut pour le mode fondamental étudié ici ,

$$\mathbf{v = 2Df_r}$$

ou D est le diamètre d'un disque ou la longueur d'un bâtonnet.

Le module d'élasticité peut également être recalculé d'après la relation déjà vue :

$$s_{11} = 1/\rho v^2 = 1/4\rho D^2 f_r^2$$

On peut aussi donner le module d'Young $1/s_{11}$

Les valeurs des différentes grandeurs piézoélectriques sont ensuite calculées suivant les standards de IEEE à partir des fréquences caractéristiques relevées sur le cercle d'admittance comme il est indiqué à la figure.II.16 [62].

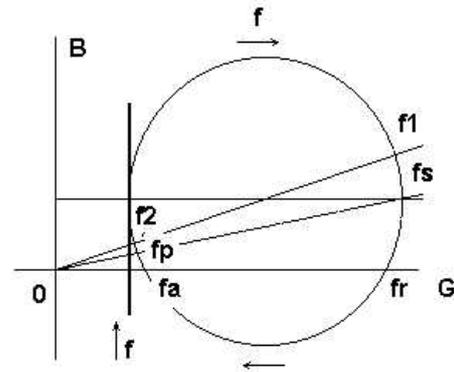


Fig.II.16 Les fréquences caractéristiques dans le cercle d'admittance

A la résonance, $\omega = 1/(LC_a)^{1/2}$ et $p=0$, l'ordonnée du centre du cercle sera donc

$$B(f_r) = C_b/(LC_a)^{1/2} \cdot \text{La fréquence de résonance } f_r$$

et la fréquence d'antirésonance f_a correspondent aux points du cercle où la susceptance est nulle, les fréquences f_1 et f_2 correspondent respectivement au minimum et au maximum d'impédance, la fréquence de résonance pour la branche piézoélectrique

$$f_s = f_r = 1/2\pi(LC_a)^{1/2}$$

La fréquence f_p ou fréquence de résonance parallèle est telle que $(f_p^2 - f_s^2)/f_s^2 = C_a/C_b$

g) Dispositif expérimental

Les mesures sont réalisées au moyen d'un analyseur d'impédance HP4194 relié à un ordinateur au moyen d'une interface IEEE, l'échantillon est suspendu par ses fils de mesure courts (2 à 5cm) à un boîtier adapté, pour le cas d'une simple mesure à l'air à température ambiante. Une cellule étanche fonctionnant entre 90 et 600K est disponible pour des mesures en température, elle permet également des mesures diélectriques mais la fréquence est limitée à 10MHz. Un régulateur Eurotherm 905 permet une régulation précise de la température (figure.II.17). Un programme interactif [63] permet de commander l'analyseur d'impédance : une fois calibré, il est possible d'explorer les valeurs de G et B en fonction de la fréquence afin de rechercher le mode fondamental souhaité comme il est indiqué ci-dessus. Un domaine de fréquence qui comportera 401 points de mesure est ensuite enregistré autour de la

résonance à étudier soit de 15 à 25 fois la largeur à mi-hauteur du pic de résonance en G. La mesure une fois terminée, les calculs se déroulent de la manière suivante :

- Affinement des paramètres du cercle d'impédance,
- recherche des valeurs approchées du circuit équivalent,
- affinement de leurs valeurs puis,
- calculs finaux tenant compte des dimensions, de la densité et de la permittivité de l'échantillon, enregistrement éventuel des courbes expérimentales et calculées de $G(f)$, $B(f)$ et

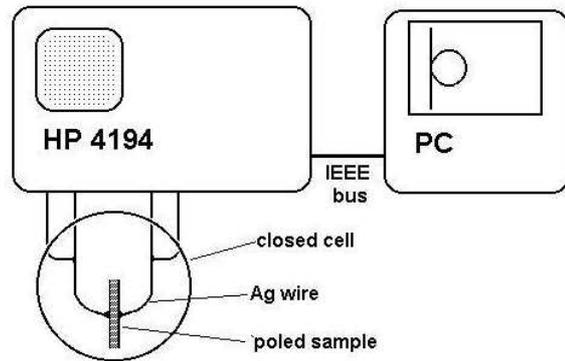


Fig.II.17 Schéma du montage expérimental des mesures de résonance électromécaniques

$B(G)$ (cercle d'admittance). Toutes les routines de calcul sont prévues dans le programme de traitement et rendent les procédures assez commodes à utiliser.

Pour un échantillon de bonne qualité, les mesures et les calculs demandent environ 1/2h.

II.C.3. Pyroélectricité :

Il s'agit d'étudier des matériaux présentant une polarisation spontanée, \mathbf{P}_s , qui se mesure en densité de charges par unité de surface. Cette polarisation a pour origine une asymétrie du réseau cristallin, il s'agit de charges fixes liées au réseau et par conséquent difficilement mesurables.

Le coefficient pyroélectrique primaire \mathbf{p} est égal par définition à la variation de la polarisation spontanée \mathbf{P}_s en fonction de la température T:

$$\mathbf{p} = -d\mathbf{P}_s/dT \quad (\text{en caractères gras : vecteurs}).$$

Lorsque cette polarisation varie, on pourra recueillir les charges différentielles correspondantes grâce à des électrodes déposées sur des parois perpendiculaires à l'axe polaire et mesurer soit un courant soit une tension.

Pour un matériau polaire, le déplacement électrique s'écrit :

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} + \mathbf{P}$$

S'il s'agit d'un diélectrique non-conducteur la densité de courant \mathbf{j} s'écrira :

$$\mathbf{j} = \partial\mathbf{D}/\partial t \quad \text{ou } t \text{ est le temps}$$

A champ électrique nul ($E=0$) et dans le cas d'un cristal pyroélectrique, on aura :

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}_s$$

la valeur de la densité de courant suivant l'axe polaire, s'écrira :

$$\mathbf{j} = dP_s/dt = (dP_s/dT).(dT/dt) \text{ ou } t \text{ est le temps et } T \text{ la température,}$$

on voit apparaître la quantité $b = dT/dt$ qui est le taux de variation de la température avec le temps et qui joue un rôle important dans le phénomène.

Le courant pyroélectrique pour tout l'échantillon dont une électrode a une surface s se réduit à sa valeur suivant l'axe polaire : $i = s.j = -p .s.b$

Connaissant la valeur du courant pyroélectrique et le taux de variation de la température b à une température donnée, on peut calculer la valeur du coefficient pyroélectrique :

$$p = -i/(s.b)$$

ensuite, connaissant les variations thermiques de p on pourra calculer P_s par intégration en fonction de la température:

$$P_s(T) = \int_{T_c} p(u) du$$

Pratiquement, différentes méthodes sont possibles pour déterminer $i(T)$ et $b = dT/dt$.

Mesure de l'intensité du courant :

Il existe deux méthodes : la mesure des courants de dépolarisation thermique qui est utilisée à l'ICMCB, inspirée par G.Chanussot[61] et due à différents auteurs notamment S.B.Lang[62], et la méthode de Chynoweth[63].

La méthode de Chynoweth consiste à placer l'échantillon dans une zone thermostatée et à le soumettre à un rayonnement infrarouge alternatif (=dont l'intensité varie de manière sinusoïdale en fonction du temps). Lorsque l'échantillon est stabilisé en température, on mesure la tension .

La méthode de dépolarisation thermique utilisée pour nos mesures consiste à soumettre l'échantillon à une variation monotone de température (linéaire si possible) et à mesurer en même temps la température et le courant.

Il faut savoir que la mesure suppose que la température de l'échantillon soit homogène, sinon, du fait de la contrainte mécanique due aux gradients de température, on

peut récupérer des charges dues à l'effet piézoélectrique, on qualifie alors cet effet de pyroélectrique secondaire. De ce fait les variations de température de l'échantillon ne doivent pas être trop rapides. Il ne faut quand même pas utiliser des vitesses trop lentes, surtout si le coefficient pyroélectrique est faible. Les vitesses sont donc en général comprises entre 2 et 10K/min. La méthode de Chynoweth, est sans doute moins sensible aux dépolarisations parasites (hors variations de P_s) mais induit nécessairement un effet pyroélectrique secondaire, elle est surtout utilisée pour évaluer les performances des matériaux en tant que détecteurs infrarouge[64].

On peut rappeler que parmi les 32 groupes ponctuels de symétrie, 21 ne présentent pas de centre de symétrie, parmi ces groupes non-centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique et parmi ces 20 groupes seuls 10 présentent un axe polaire donnant la possibilité d'un effet pyroélectrique. Dans certains cas, la polarisation spontanée des pyroélectriques peut être renversée par l'action d'un champ électrique, il s'agit alors de matériaux ferroélectriques.

Dans le cas d'une céramique, c'est un peu plus compliqué du fait de l'orientation variée des cristallites ou grains:

Si le matériau est purement pyroélectrique, comme pour le cas des monocristaux, il est probable que la céramique ne soit pas polarisée et comme elle n'est pas – par définition- polarisable la mesure sera infructueuse. Si la céramique est constituée d'un matériau ferroélectrique on peut en principe la polariser par l'action d'un champ continu appliqué à une température inférieure à la température de Curie ferroélectrique. De manière microscopique, le champ électrique peut déplacer les ions vers de nouvelles positions d'équilibre à l'intérieur de la maille cristalline, il s'en suit, soit le retournement de la polarisation spontanée dans une direction aussi proche que possible de celle du champ, soit un mouvement des parois de domaine ferroélectrique favorisant les domaines dont la polarisation est proche de celle du champ ; on aboutit dans tous les cas à une valeur de la polarisation inférieure à celle d'un cristal monodomaine sans défaut.

Métallisation de l'échantillon

L'échantillon doit être revêtu d'électrodes sur les facettes perpendiculaires à l'axe polaire s'il s'agit d'un cristal, sur des faces planes parallèles s'il s'agit d'une céramique. Pratiquement il vaut mieux ne pas prendre des échantillons trop épais, on polarise en général mieux des échantillons minces : on choisira des épaisseurs comprises entre 0.2 et 1mm pour une céramique massive. Les champs appliqués varient de 500 à 2000V/mm. On aura intérêt à utiliser un générateur de tension continue limitant automatiquement l'intensité (aux environs de 1mA par exemple) pour éviter le claquage de l'échantillon. Cette opération se déroulera en général après avoir placé l'échantillon dans la cellule de mesure. Il sera préalablement étuvé sous vide puis placé sous une atmosphère de gaz sec afin de limiter les claquages éventuels.

Cellule de mesure

Afin d'assurer une bonne homogénéité thermique autour de l'échantillon, il vaut mieux qu'elle soit étanche afin de pouvoir y faire le vide et la remplir d'hélium.

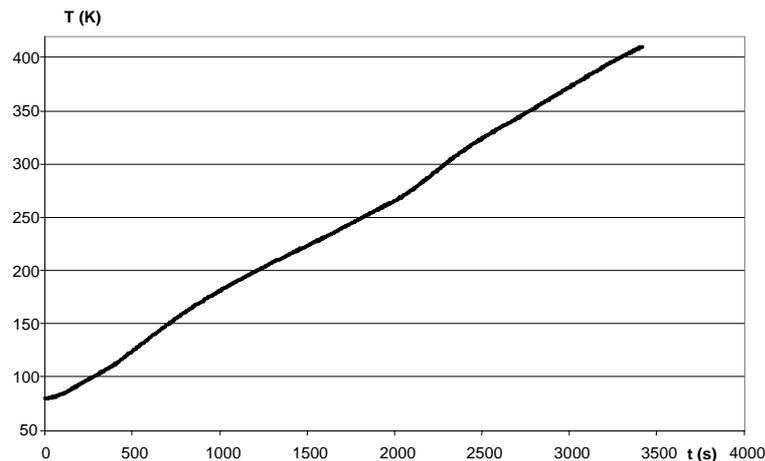
L'échantillon est suspendu à des fils fins, d'or ou d'argent de 0.05 à 0.2mm ou collé sur un bloc métallique pour une facette, l'autre étant reliée au fil de mesure par collage avec une goutte de laque d'or ou d'argent. Les contacts électriques doivent être particulièrement soignés de manière à ne pas introduire d'impédance parasite dans le circuit de mesure, car les courants à détecter sont généralement très faibles.

La température sera mesurée au moyen d'une sonde ou d'un thermocouple très sensible (thermocouple type K, chromel-alumel de 0.25 mm de diamètre pour chaque fil par exemple) placé très près de l'échantillon (1 à 2mm).

Polarisation

L'échantillon est soumis à un champ continu, à une température comprise entre T_C et T_C-50K pendant une durée allant de une minute ($BaTiO_3$) à 15 minutes (PZT) ; Il est ensuite maintenu en température et mis en court-circuit durant un temps suffisamment long pour qu'il ne débite pratiquement plus de courant.

Chauffe/refroidissement Comme on l'a vu plus haut, le courant mesuré est proportionnel aux variations de la température en fonction du temps, toute irrégularité dans le régime de variation de T se traduit donc par un accident sur la courbe de courant, il faut donc utiliser un bon régulateur et un capteur de température sensible (Eurotherm + thermocouple fin de diamètre 0.5mm par exemple). Pour la chauffe, utiliser une vitesse de l'ordre de 4 à 10K/min.

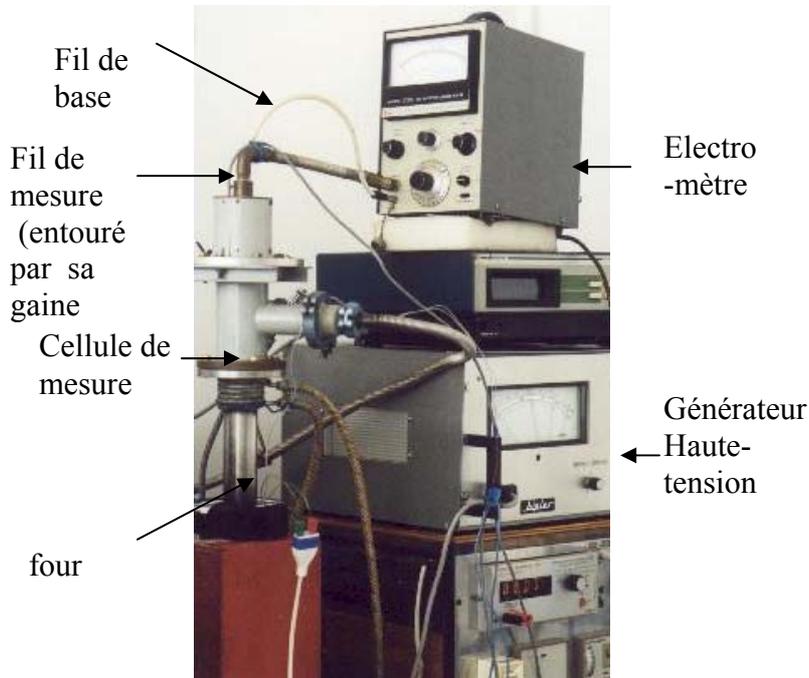


Courbe de chauffe typique

Mesures de i et T

Les courants pyroélectriques mesurés sont en général très faibles : la gamme de mesure va de 1 à 15 nA/cm² pour un échantillon de type BaTiO₃ ou BTNN elle peut descendre à 1 pA/cm² dans le cas de ferroélectriques faibles de type BaAl₂O₄ : il est donc nécessaire d'utiliser un appareil de mesure très sensible présentant un faible bruit de fond[65].

Les électromètres de Marque Keithley sont réputés pour cette propriété. A l'ICMCB on utilise un modèle ancien le 610C comportant une sortie analogique 3Volts qui est reprise par une carte Analogique-Digitale Metrabyte pour transmettre le signal à un PC. Bien entendu des appareils plus modernes disposant d'une interface parallèle de type IEEE sont également utilisables. La température est enregistrée simultanément au moyen d'un thermomètre possédant une interface RS232. La commande du régulateur pour les montées ou descentes en température et l'enregistrement des signaux i et T se fait à partir d'un PC (un processeur de type 386 est suffisant) par l'intermédiaire d'un petit programme écrit en langage BASIC. Les résultats sont fournis sous la forme d'un fichier (t, T, i) (temps en secondes, température en K et intensité en nA).



Ensemble de mesure des thermocourants



Vue de détail

Traitement des mesures, calcul de p et P_s

Un programme approprié permet de calculer b , il utilise une méthode de lissage par polynôme : les points t , T sont traités par groupes de 7, les coefficients d'un polynôme de degré 4 sont ajustés de manière à minimiser les écarts entre les valeurs mesurées et calculées de T , la dérivée de ce polynôme au 4ème point donne la valeur de b [66]. La valeur de p est ensuite calculée d'après la relation $p = i/(s.b)$. Cette méthode permet d'utiliser un régime de chauffe qui ne soit pas rigoureusement linéaire, ce qui est inévitablement le cas lors de la mise en route du programme thermique.

II.D La spectroscopie Raman :

la Micro-spectrométrie Raman est une technique qui se révèle bien adaptée à l'analyse des matériaux polaires. Elle présente les avantages suivants :

- C'est une méthode **non destructive** - elle conserve l'échantillon - on peut même faire des analyses *in situ*; elle ne nécessite a priori aucune préparation avant analyse (polissage,

pastillage, montage, etc..), elle est donc idéale pour l'étude de tout **objet de valeur** ou pour les **objets archéologiques**.

- Elle ne nécessite qu'une **infime quantité de matière** (contrairement à la méthode de diffraction X (DX) ou à la spectrométrie Infra rouge (IR) qui demandent quelques dizaines de milligrammes, la Micro-spectrométrie RAMAN ne nécessite que quelques microgrammes ou même un cristal).
- Elle permet l'étude de **milieux non cristallisés** tels que le verre, les liquides, les gaz ou tout autre matière organique (ex : charbon de bois) - contrairement à la DX -

L'application de la méthode RAMAN à l'étude des minéraux repose sur le principe des vibrations des atomes dans le réseau cristallin. Ces vibrations sont identifiées par différents décalages de fréquences de la lumière visible, ultraviolette ou infrarouge émise par l'échantillon. Ces vibrations dépendent de la cristalochimie du minéral et elles peuvent ainsi nous renseigner sur [67-70] :

- La nature du cristal (à la fois sa structure et sa composition chimique)
- L'état de cristallinité d'un minéral
- Son degré d'ordre

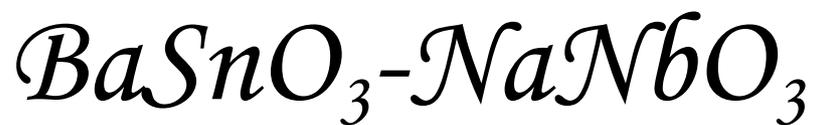
On peut également distinguer des cristaux polymorphes (composition chimique identique mais de structure différente) ex : l'aragonite de la calcite, le quartz de la cristobalite, la goethite de la lépidocrocite etc.

Si nous devons parler des points faibles de cette méthode nous dirons que :

- Plus le minéral est coloré ou de structure complexe, plus l'acquisition sera longue -quelquefois des heures -(très forte absorption des rayons laser pour les minéraux opaques); aussi est-il est conseillé d'utiliser un rayonnement laser de couleur identique à l'échantillon, afin de réduire l'absorption; ex : du laser vert à argon pour les cristaux verts et du laser rouge à néon pour les cristaux rouges...
- Ces éléments doivent également rester stables sous l'impact d'un échauffement local possible.

Chapitre 3

Etude de la solution solide





Etude de la solution solide BaSnO₃-NaNbO₃ (BSNN_x)

Introduction

Depuis quelques années, un nouvel axe de recherche se développe dans le domaine des matériaux diélectriques; il s'agit des relaxeurs ferroélectriques. L'intérêt qu'ils suscitent est directement lié à l'existence d'une transition de phase diffuse qui correspond à une permittivité élevée dans une large gamme de température. Ce sont donc des candidats très prometteurs pour l'industrie des condensateurs multicouches. La plupart des applications visent à une miniaturisation des composants de manière à rendre les dispositifs plus compacts et plus performants. Leur utilisation à grande échelle dans des matériels de large diffusion comme les téléphones cellulaires ou les dispositifs informatiques portables nécessite donc un respect de l'environnement pour tous les composants. Des matériaux à base de plomb ont donné des bons résultats dans ce domaine, mais ces composés sont toxiques et pour cette raison notre objectif est de rechercher des matériaux de substitution respectant l'environnement, donc exempts de plomb ou d'autres éléments toxiques.

Les matériaux existants notamment la solution solide entre BaTiO₃ ferroélectrique et BaSnO₃ paraélectrique étudiée par Smolensky donne des relaxeurs avec des températures de transition très basses donc peu intéressants pour des applications. Le but de cette étude est d'utiliser, comme terme de la solution solide, NaNbO₃ qui présente une transition à température relativement élevée (630K) et BaSnO₃.

III. A – Synthèse des poudres et élaboration de céramiques

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide classique. Elle consiste à faire réagir, à l'état solide par diffusion et à des températures plus au moins élevées, des réactifs qui sont, en général, des carbonates et des oxydes.

III. A-1 Mélange des poudres:

II.A.

Les poudres d'oxydes et de carbonates (Tableau III. 1) sont séchées à l'étuve à 150°C durant une nuit puis pesées à 10⁻⁴ g près dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Le mélange est réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes d'agate pendant une heure en présence d'alcool. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite placé à l'étuve à 100°C afin d'éliminer l'éthanol.

Produits de départ	Pureté(%)	Origine
Na ₂ CO ₃	99.5	Merck
BaCO ₃	99.9	Aldrich
Nb ₂ O ₅	99.9	Aldrich
SnO ₂	98.0	Prolabo

Tableau III. 1: Produits utilisés pour les synthèses.

III. A-2 Calcination des produits:

Afin de favoriser la réaction, la poudre est mise en forme par pressage sous 200 MPa pendant 1 minute, sous forme de disques de 13 mm de diamètre et 1 cm d'épaisseur. Le mélange est porté en température dans un creuset d'alumine à 1100°C pendant 15 heures environ. La réaction de synthèse a lieu sous courant d'oxygène dans un four électrique. Le cycle thermique de calcination est proposé dans la figure 1. L'équation de la réaction est la suivante :



Cette réaction donne lieu à la formation d'une solution solide de composition

$\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ que nous désignerons par BSNN_x.

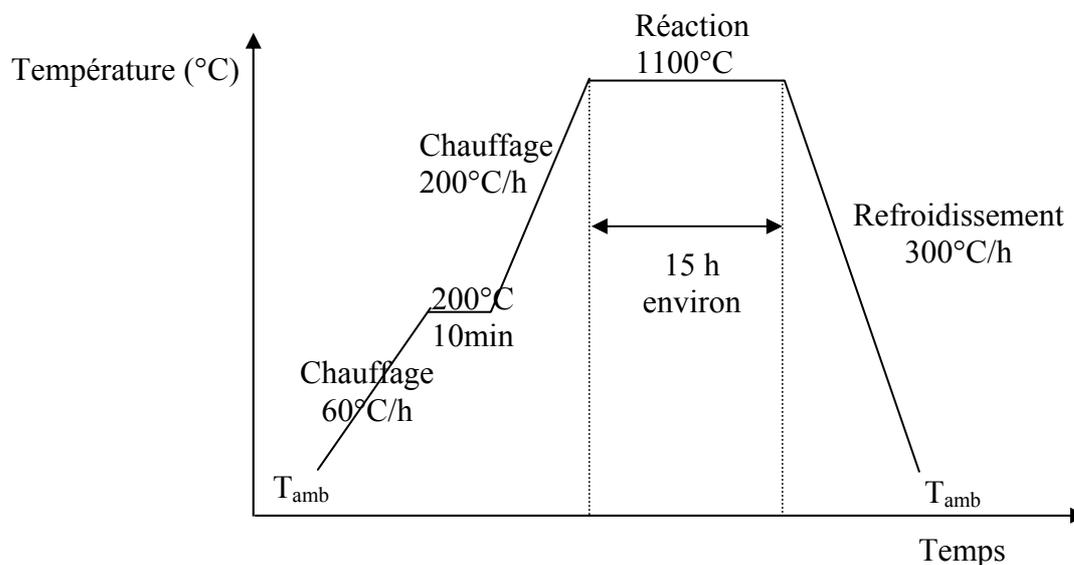


Figure III. 1: Cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration

Au cours de la calcination il y a un dégagement de CO_2 et vaporisation des liquides présents (alcool, eau...).

II.A.1. III. A – 3 Contrôle des poudres par diffraction des rayons X:

L'analyse radiocristallographique des poudres calcinées est effectuée par diffraction des rayons X à la température ambiante à l'aide d'un enregistrement rapide. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont traités à l'aide de la chaîne de programmes Diffract-AT [Cou-89]. L'exploitation de ceux-ci permet d'estimer les limites des domaines biphasés qui limitent la solution solide et de contrôler d'éventuelles impuretés dans le produit obtenu.

III. A-4 Elaboration des céramiques:

Les différentes étapes d'élaboration des céramiques sont schématisées à la figure III.2 .

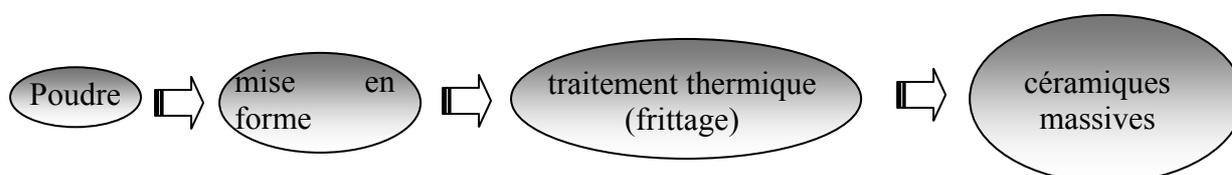


Figure III. 2 : Procédé d'élaboration des céramiques étudiées.

III. A-4.a Mise en forme des poudres:

Les poudres préalablement chamottées sont broyées en présence d'eau additionnée de dispersant pendant 45 minutes pour homogénéisation et abaissement de la taille moyenne des grains. Le dispersant a pour but d'éviter la formation d'agrégats de petits grains en fin de broyage : la granulométrie finale est de l'ordre de $1\mu\text{m}$. Un liant / plastifiant est ajouté au mélange en faible quantité, à la fin du broyage, afin de faciliter la mise en forme ; ce mélange est séché à l'étuve à 150°C durant 3 heures. La poudre est ensuite broyée manuellement au mortier durant 15 min elle est enfin mise en forme par pressage uniaxial à l'aide d'une matrice cylindrique de 8mm de diamètre sous une pression de 100 à 150 MPa pendant une minute environ. Les pastilles " crues " ainsi élaborées forment un cylindre de 1 à 1.5 mm d'épaisseur et de 8 mm de diamètre.

III. A-4. b Conditions opératoires du frittage:

L'opération de frittage consiste à consolider, par action de la chaleur, un agglomérat de grains plus au moins compact. Pendant le frittage, certains paramètres tels que la température et l'atmosphère du milieu dans lequel se déroule le traitement thermique influent sur la taille et la forme des grains ainsi que sur la densité des céramiques. Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température (vitesse de la montée et de la descente en température, durée des paliers pour chaque composition) permettant d'obtenir des céramiques aussi denses que possible.

Les conditions de frittage des céramiques des systèmes étudiés ont été établies après plusieurs essais de traitement thermique. Les premières tentatives ont conduit à des céramiques soit non densifiées, soit déformées par fusion partielle.

Le frittage des échantillons "crus" est réalisé à l'air enrichi en oxygène dans un four électrique suivant le cycle thermique donné figure III. 3. Un chauffage à 400°C pendant une heure

permet d'éliminer le liant organique ajouté avant le frittage. La température du palier est fixée à 1350°C avec une durée relativement courte (2 heures) afin d'éviter une croissance exagérée des grains.

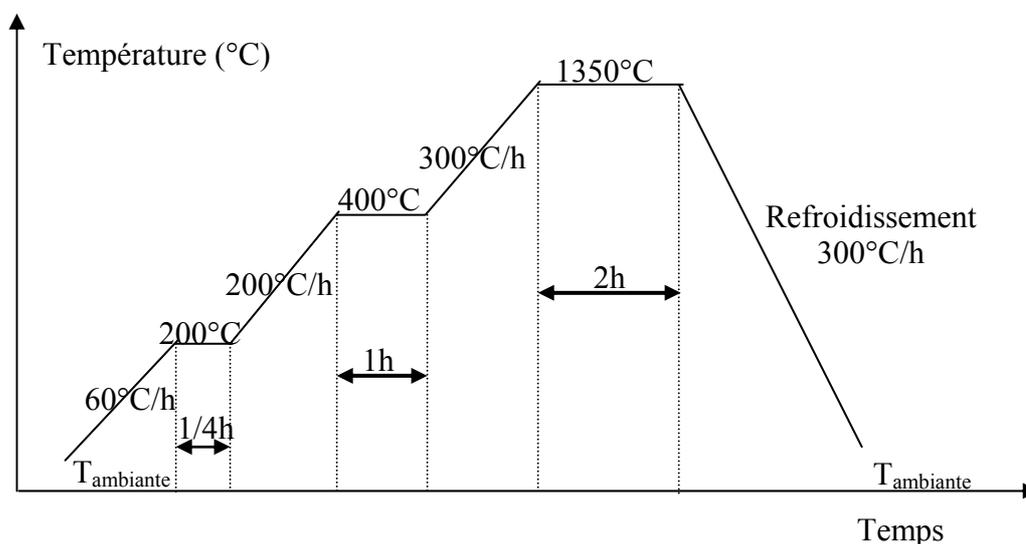


Figure III. 3: Cycle thermique de frittage des céramiques BSNNx.

III. A -5 Caractérisation des céramiques :

III. A -5- a Contrôle des céramiques par diffraction des rayons X:

Les céramiques sont systématiquement analysées par diffraction des rayons X à température ambiante. Les diffractogrammes sont réalisés soit sur les faces planes rectifiées des échantillons soit sur de la poudre obtenue par broyage manuel des pastilles. Dans tous les cas, les spectres de rayons X des céramiques après frittage présentent des pics de diffraction identiques à ceux obtenus sur la poudre de même composition. Aucune phase parasite n'a été observée en plus de la solution solide BSNNx.

III. A-5- b Densité des céramiques frittées:

La densité relative D ou compacité, définie par la relation (1), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

$$D = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}} \quad (1)$$

Avec ρ_{exp} : masse volumique expérimentale

ρ_{th} : masse volumique théorique

Les masses volumiques expérimentales sont en réalité les valeurs apparentes déterminées par le rapport entre la masse et le volume de la pastille frittée assimilée à un cylindre :

$$\rho_{\text{exp}} = m_p / \pi (\Phi/2)^2 e$$

Avec m_p : masse de la pastille.

Φ : diamètre.

e : épaisseur.

Les masses volumiques théoriques sont calculées d'après la formule(2), à partir des valeurs des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X à la température ambiante.

$$\rho_{\text{th}} = M Z / V N \quad (2)$$

ou M : masse molaire de l'échantillon.

Z : nombre d'unités formulaires par maille.

N : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

Les céramiques de la solution solide BSNNx de compositions comprises entre 85 et 95% en NaNbO_3 et initialement frittées dans la gamme de température 1200 à 1400°C présentent une densité relative de l'ordre de 92%. Les paramètres adaptés pour le frittage des céramiques étudiées sont reportés dans le tableau III.2.

Composition %molaire BSNN _x	Température du palier(°C)	Durée du Palier(h)	ρ_{exp} (g/cm ³)	ρ_{th} (g/cm ³)	Densité relative D(%)
75	1300	2	4.3520	4.7360	91.89
80	1300	2	4.3020	4.6796	91.93
85	1350	2	4.2822	4.6570	91.95
90	1350	2	4.2717	4.6441	91.98
95	1350	2	4.2586	4.6309	91.96

Tableau III. 2 : Paramètres de frittage et densités relatives des céramiques du système BSNN_x

III. B - Domaine d'existence des solutions solides et paramètres de maille

III. B-1 Etude cristalochimique:

Le composé NaNbO₃ possède à 300K une structure perovskite distordue . Il est anti-ferroélectrique à température ambiante [71,72].

Certains auteurs ont cependant montré qu'une faible substitution du sodium par le lithium(>2%) ou celle du Nb⁵⁺ par W⁵⁺ entraînait l'apparition d'une phase ferroélectrique[73-75].

L'étude du système NaNbO₃ – BaTiO₃ [76], à montré la présence d'une solution solide ferroélectrique.

Nous nous sommes proposé d'entreprendre l'étude, entièrement inédite, du système NaNbO_3 - BaSnO_3 , afin de définir les domaines d'existence des diverses phases d'une part et de mettre en évidence d'éventuelles transitions ferroélectriques ou relaxeur - paraélectrique d'autre part.

L'étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence une solution solide de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ dans le domaine $0 < x < 1$.

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante sur les céramiques. L'enregistrement des intensités est réalisée pas à pas avec un temps de comptage de 10 secondes pour un pas de 0.02° en 2θ à l'aide d'un diffractomètre à compteur utilisant le rayonnement K_α d'une anticathode de cuivre.

Les figures III.4a et III.4b montrent les spectres de diffraction des rayons X des composés BSNN0.75 ($x = 0.75$) et BSNN0.90 ($x = 0.90$). Ces spectres sont caractéristiques d'une phase unique de type perovskite. Les paramètres de la maille sont affinés par la méthode globale d'analyse de profil de Pawley à l'aide du logiciel fullprof. Le composé correspondant à $x = 0.75$ cristallise dans le système cubique avec le paramètre de la maille $a = 3.985(2) \text{ \AA}$. La compacité est égale à 92 %.

L'analyse radiocristallographique a été réalisée pour cinq compositions $x = 0.75, 0.80, 0.85, 0.90$ et 0.95 de la solution solide BSNN_x ; la figure III. 5 résume les résultats de cette analyse. D'après cette figure on remarque qu'il y a une décroissance des paramètres et du volume de la maille quand x augmente c'est à dire lorsqu'on se rapproche de NaNbO_3 .

Une légère distorsion quadratique apparaît pour des compositions $x \geq 0.90$; cette valeur constitue la limite des phases cubique et quadratique à 300K pour x croissant.

A 300K, la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ cristallise donc soit dans le système cubique pour les compositions $x < 0.90$ soit dans le système quadratique pour $x \geq 0.90$.

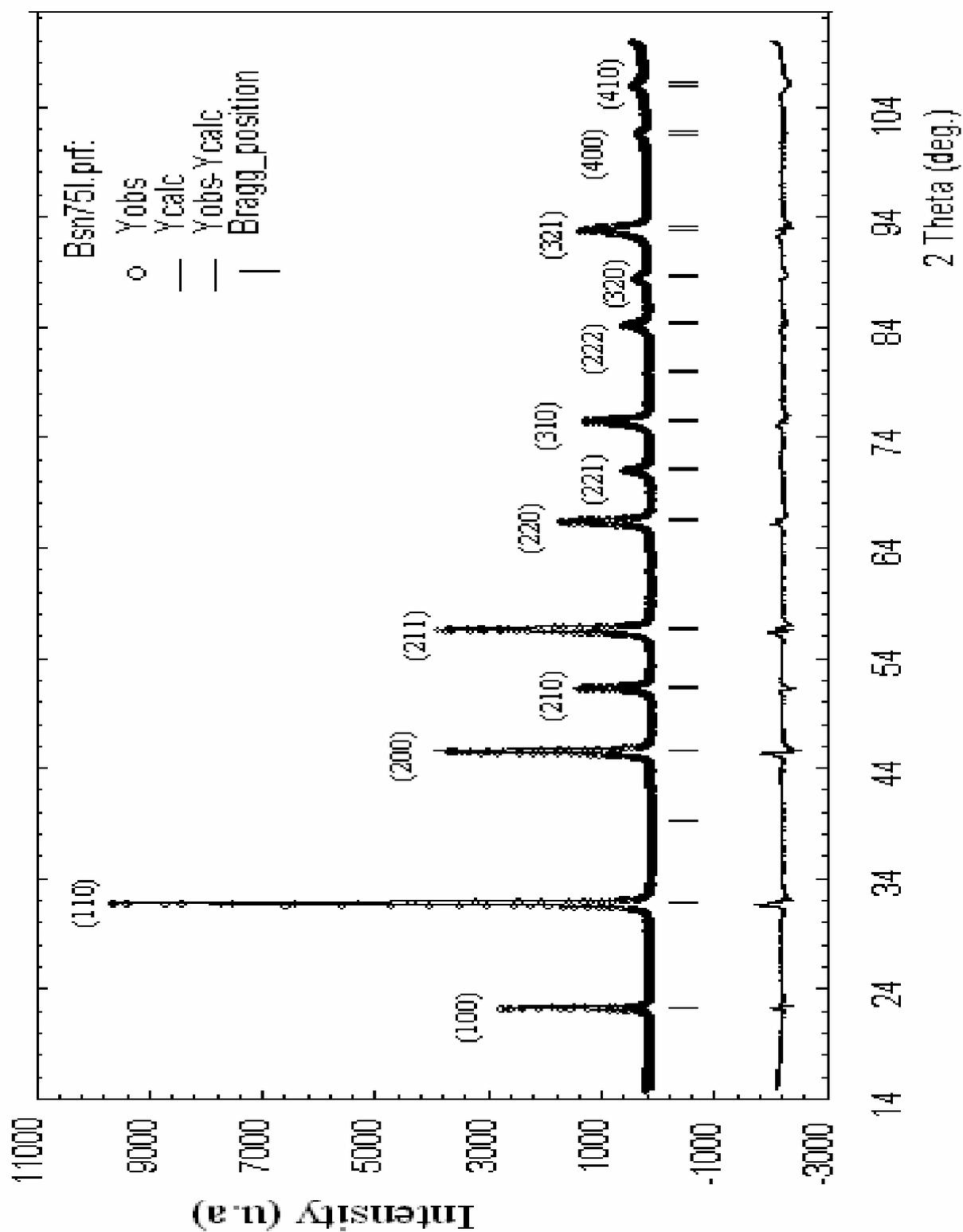


Figure.III.4a Spectre de diffraction X enregistré et calculé pour une céramique BSNNO.75 frittée à 1350°C symétrie cubique

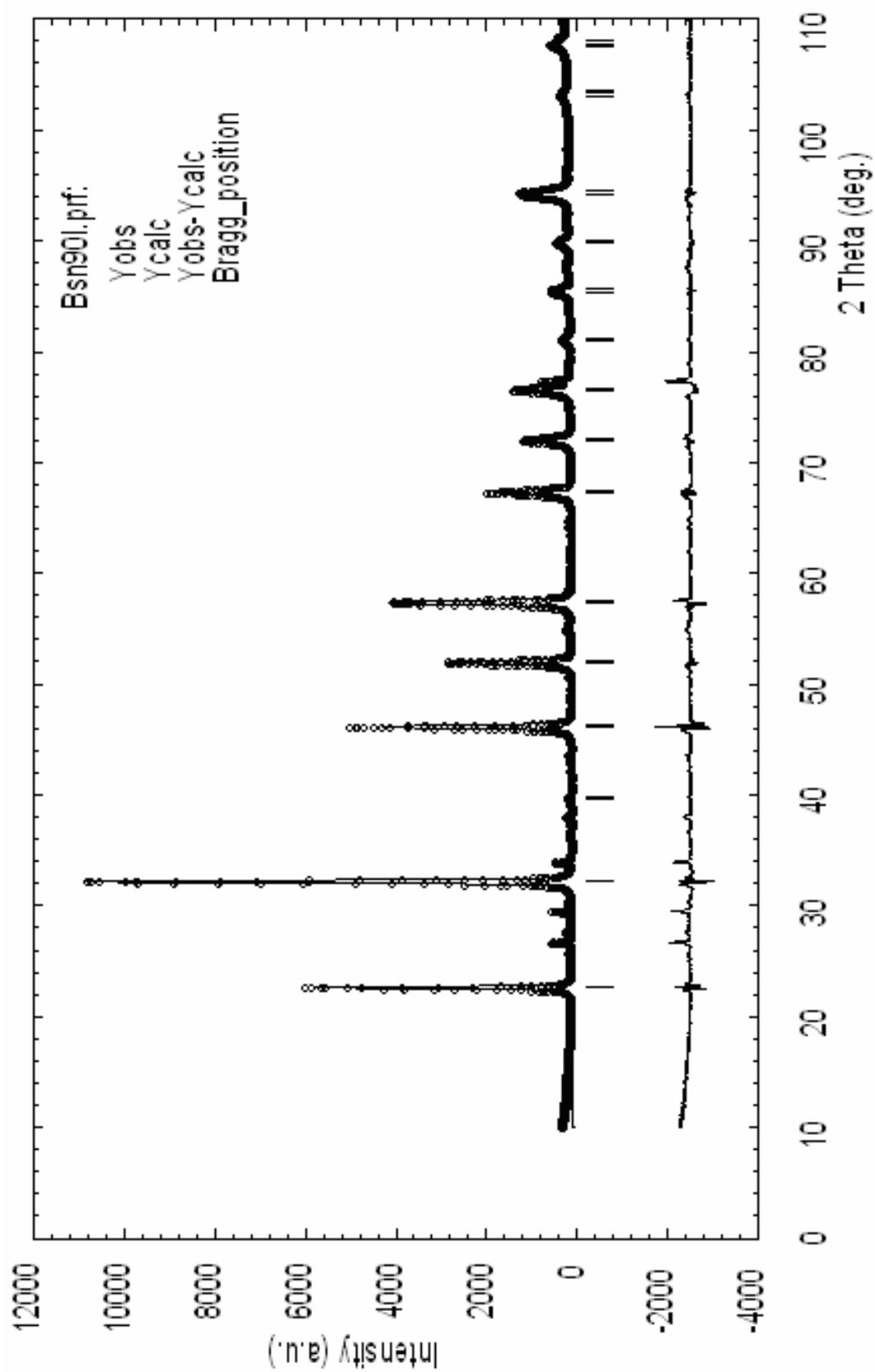


Figure.III.4b Spectre de diffraction X enregistré et calculé pour une céramique BSNNO.90 frittée à 1350°C symétrie quadratique

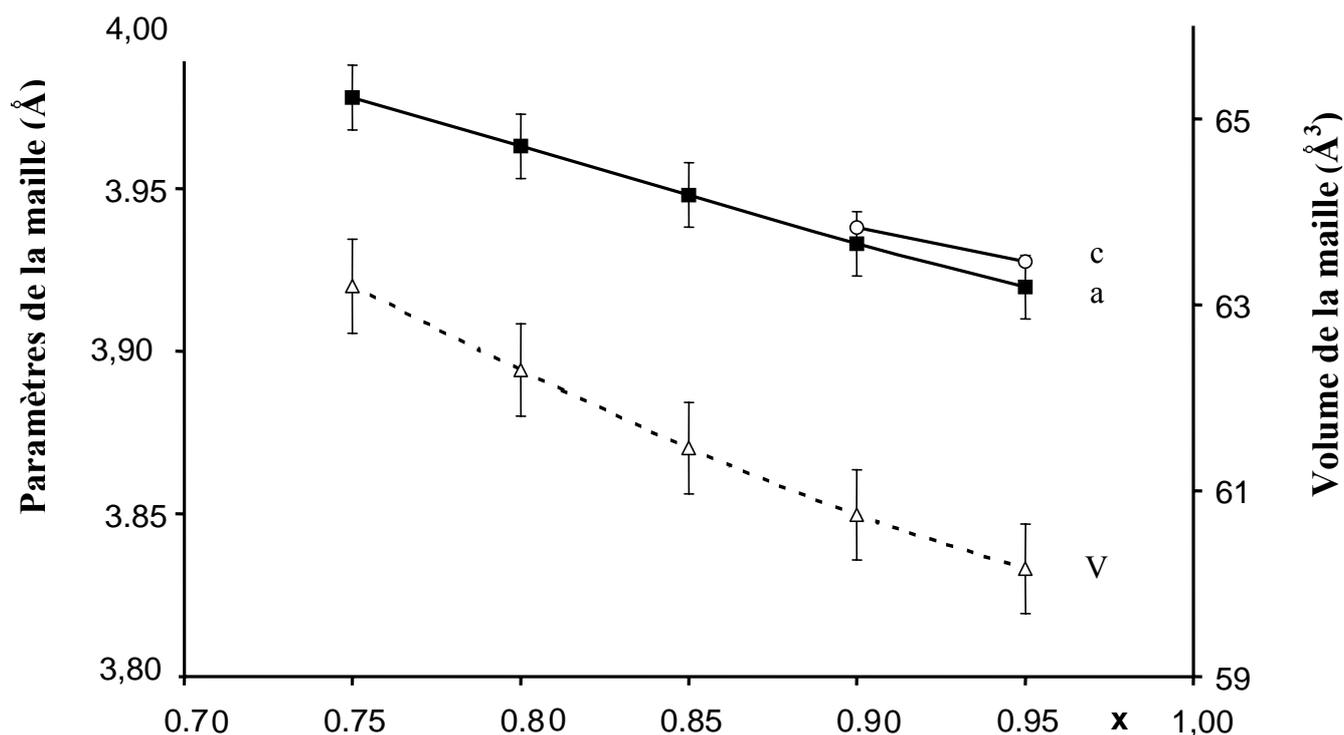


Figure III. 5 Variation des paramètres et des volumes de maille en fonction de la composition pour le système $(1-x) \text{BaSnO}_3 - x \text{NaNbO}_3$

III. B-2 Etude Diélectrique:

Les mesures diélectriques sont réalisées de 60 à 600K, sous vide à l'aide d'un pont automatique d'impédance Wayne-Kerr 6425 dans une gamme de fréquence de 10^2Hz à $2 \cdot 10^5 \text{Hz}$. Les faces parallèles des échantillons sont recouvertes d'électrodes conductrices d'or par pulvérisation cathodique, afin de former un condensateur plan. Les valeurs des permittivités réelles ϵ'_r et imaginaires ϵ''_r des céramiques sont déduites des mesures de capacité et du facteur de perte $\text{tg}\delta$ de l'échantillon.

$$\epsilon'_r = C/C_0 \text{ avec } C_0 = \epsilon_0 S/e \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = \epsilon'_r \text{tg}\delta$$

S : surface d'une électrode

e : épaisseur de l'échantillon

Les figures III. 6a et III. 6b montrent les variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ'_r en fonction de la fréquence, pour des céramiques frittées à 1350°C et pour les compositions $x = 0.80, 0.85, 0.88$ et 0.90 .

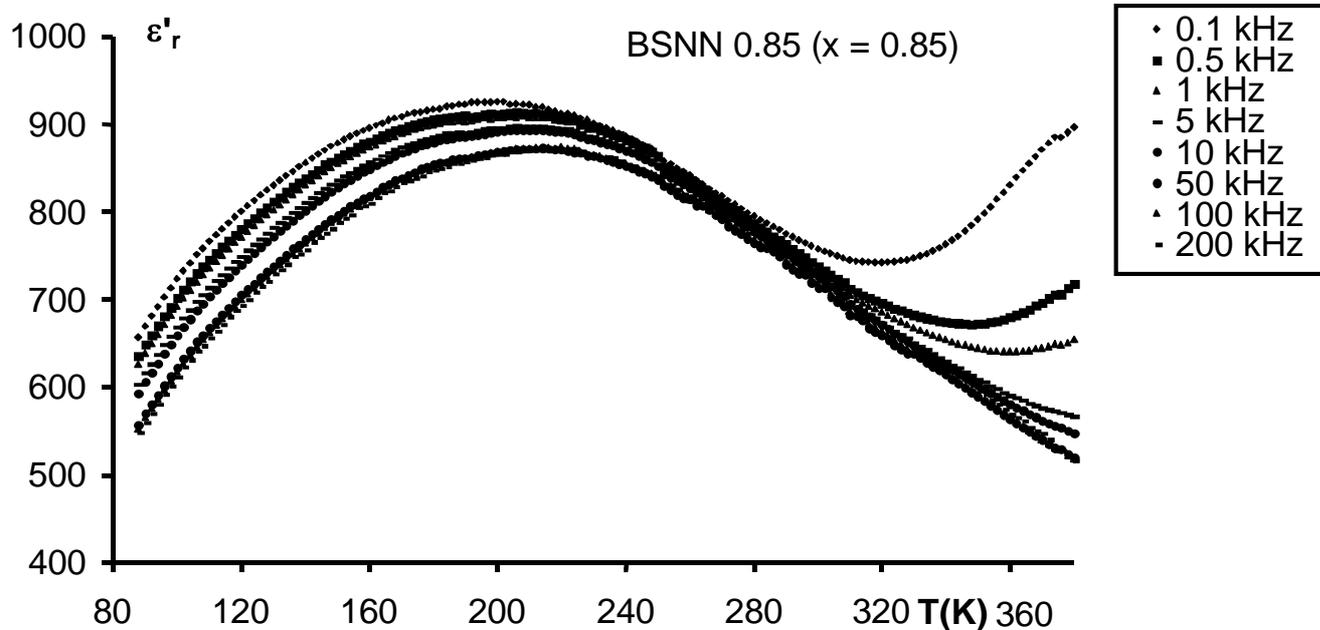
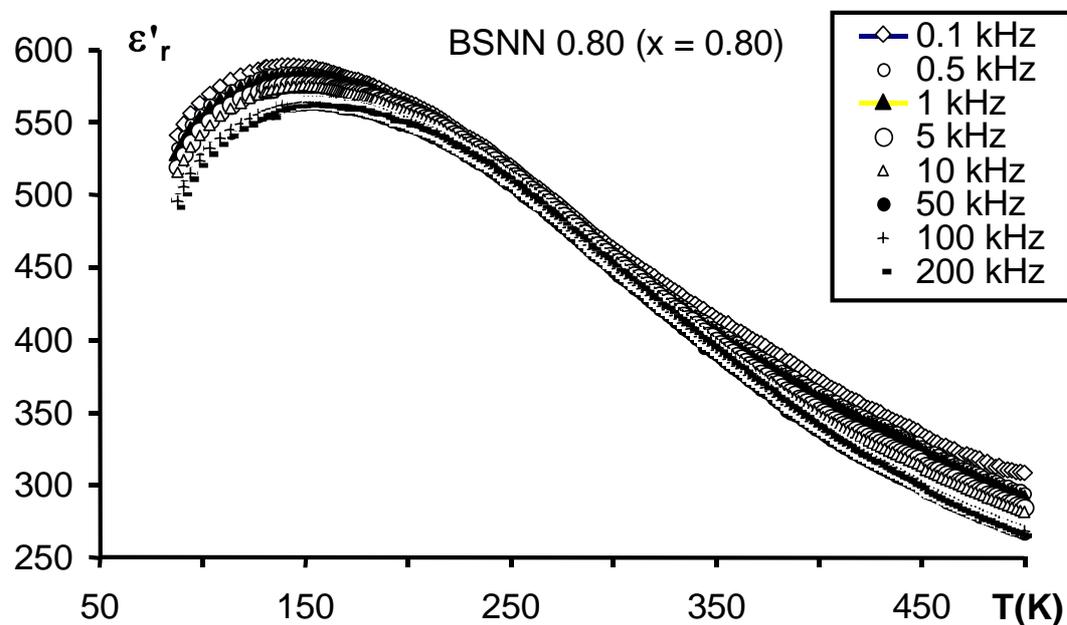


Figure III. 6a Variations thermiques de ϵ'_r pour des céramiques BSNN $_x$ ($x = 0.80$ et 0.85) frittées à 1350°C .

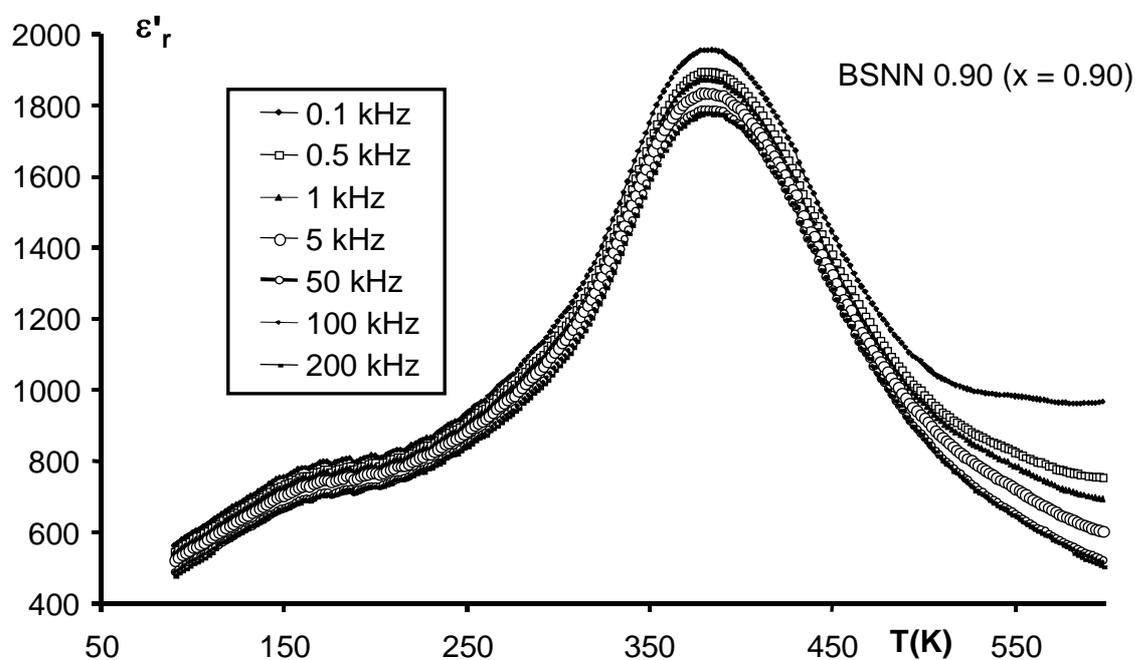
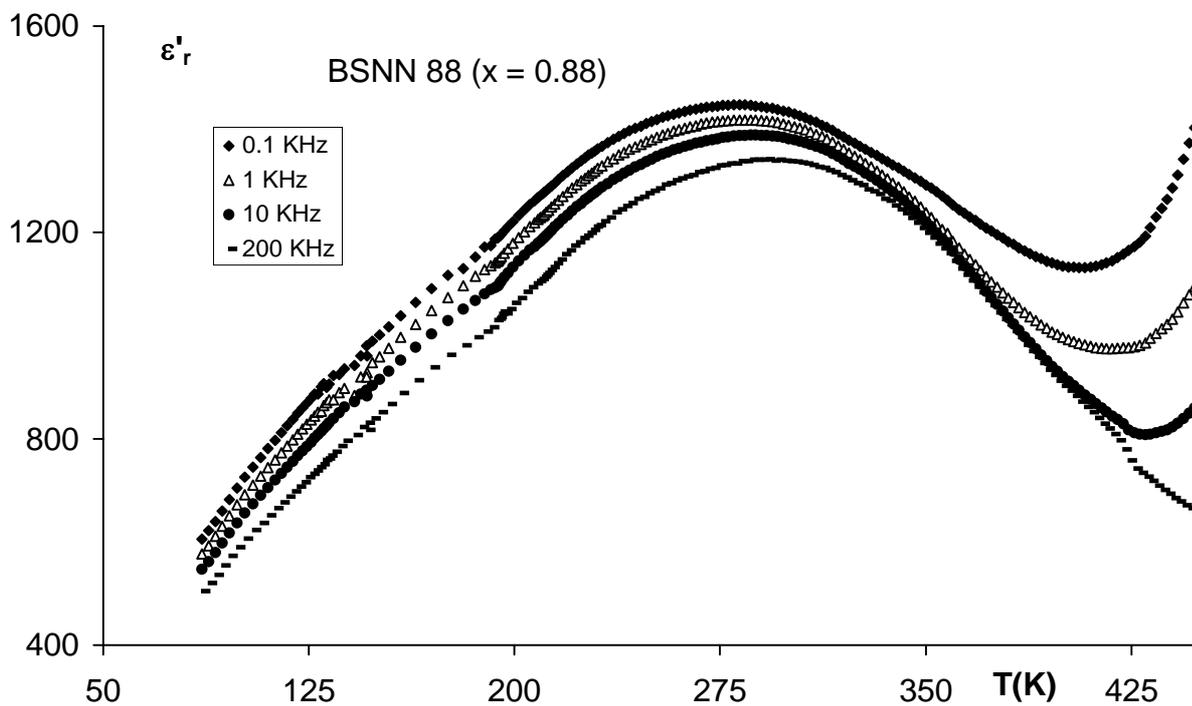


Figure III. 65b Evolutions thermiques de ϵ'_r pour des céramiques BSNN x ($x = 0.88$ et 0.90) frittées à 1350°C .

Pour les compositions $x \geq 90$, l'évolution thermique de ϵ'_r montre la présence d'un pic étroit de la partie réelle de la permittivité diélectrique à la température de Curie T_C . A T_C on observe une diminution de ϵ'_r quand la fréquence augmente sans déplacement de la température de transition en fonction de la fréquence. Ce comportement est celui d'un matériau ferroélectrique classique.

Les variations thermiques de ϵ'_r pour les compositions $x < 0.90$ mettent en évidence des pics étendus en température; cet élargissement des pics peut être attribué au caractère diffus de la transition. Ce caractère peut résulter d'un désordre plus ou moins important au sein des sites cationiques du matériau.

Quand la fréquence augmente, T_m se déplace vers les hautes températures et les valeurs maximales de ϵ'_r diminuent. Ce comportement illustre bien le caractère relaxeur de ces matériaux quand $x < 90$.

La figure III. 7 montre un exemple de l'évolution thermique à basse fréquence de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la céramique BSNNx de composition $x = 0.88$. sur cette figure on peut remarquer que les pertes diélectrique sont faibles ($\text{tg}\delta = 2\%$).

L'étude en fréquence des céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ a permis de mettre en évidence, pour des compositions x inférieures à 0.90 ($x = 0.75; 0.80; 0.85; 0.88$) le caractère diffus de la transition de phase et une dispersion en fréquence des valeurs de ϵ'_r au dessous de T_m . Ce comportement est caractéristique d'un matériau diélectrique relaxeur.

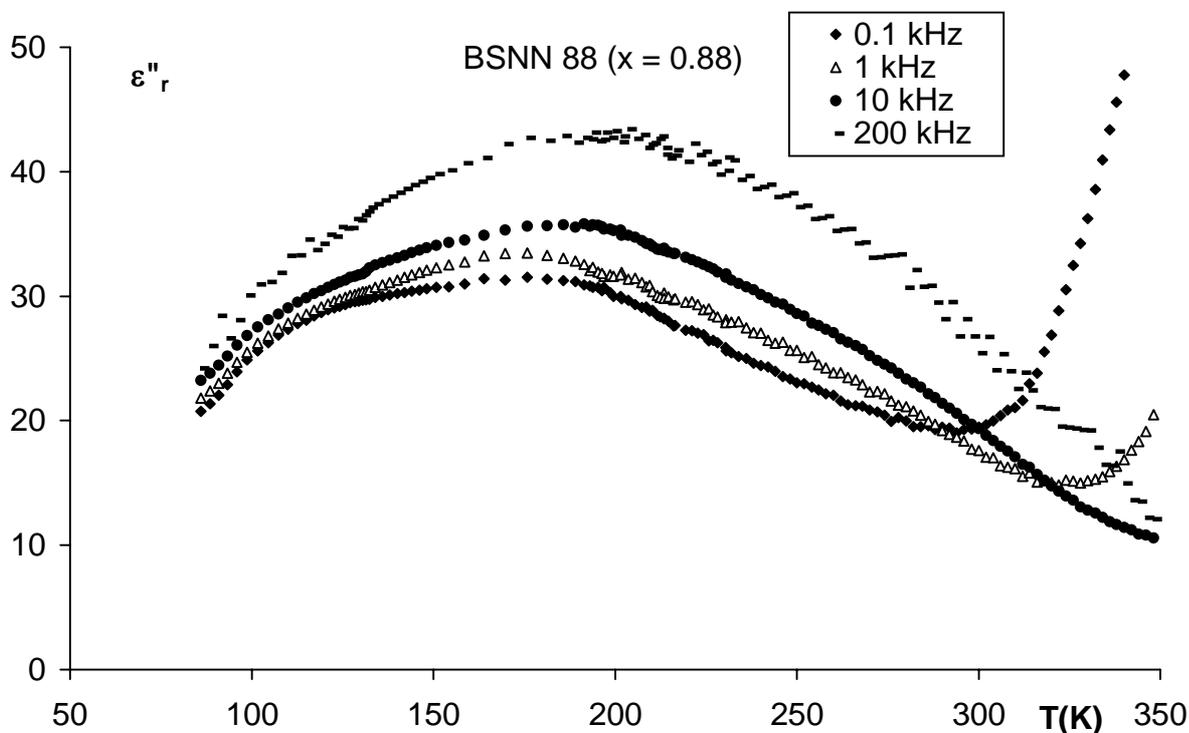


Figure III. 7 : Evolution thermique à basse fréquence de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, pour une céramique de composition BSNN0.88.

Afin de résumer cette étude diélectrique les figures 8a et 8b montrent l'évolution des températures de transitions et des valeurs maximum de ϵ'_r en fonction de la composition. La figure III. 8a montre une augmentation des valeurs maximum de ϵ'_r qui varient de 300 ($x = 0.75$) à 2100 ($x = 0.95$) pour des valeurs croissantes de x (donc de plus en plus proches de NaNbO_3).

La figure III. 8b montre les évolutions de $\Delta T_m = (T_m(2 \cdot 10^5 \text{ Hz}) - T_m(10^2 \text{ Hz}))$ et de la température de transition en fonction de la composition. D'après cette figure ΔT_m décroît quand x augmente et sa valeur s'annule finalement au voisinage de $x = 0.90$. On constate également une augmentation de la température de transition lorsque la valeur de x augmente.

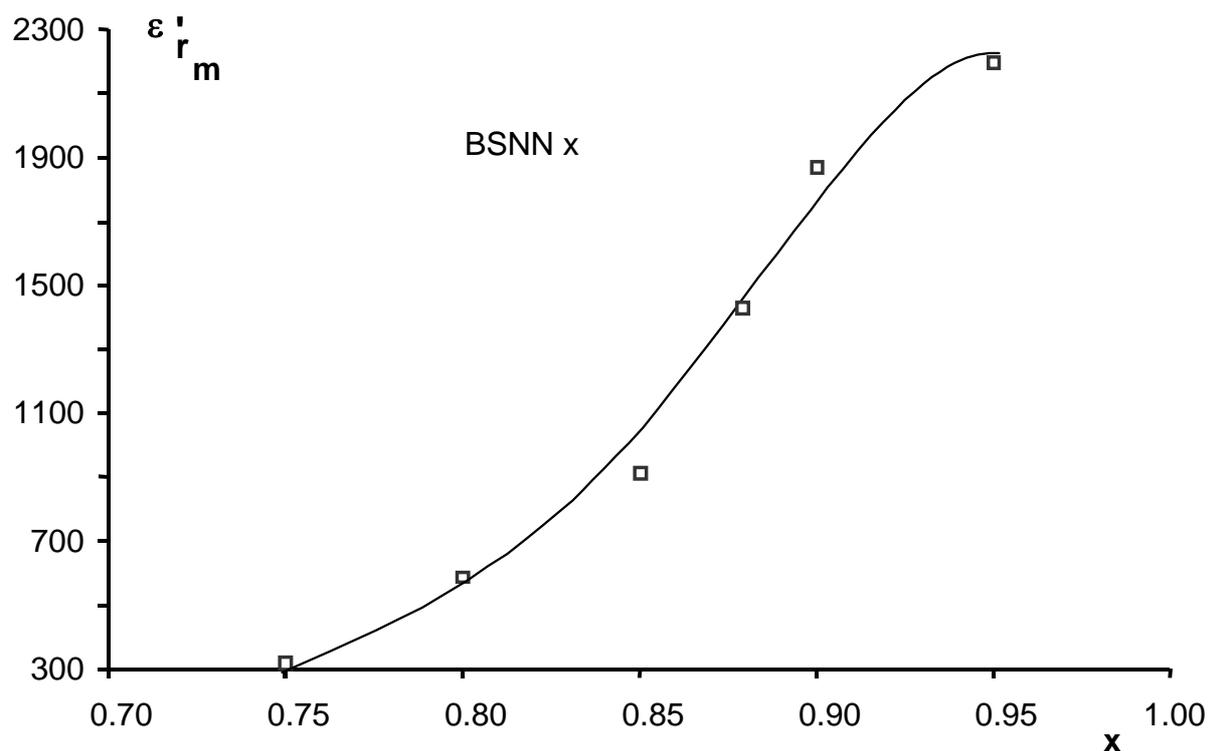


Figure III. 8a : Evolution des valeurs maximales de $\epsilon'_{r,m}$, à 1 kHz en fonction de la composition pour la solution solide, BSNN x

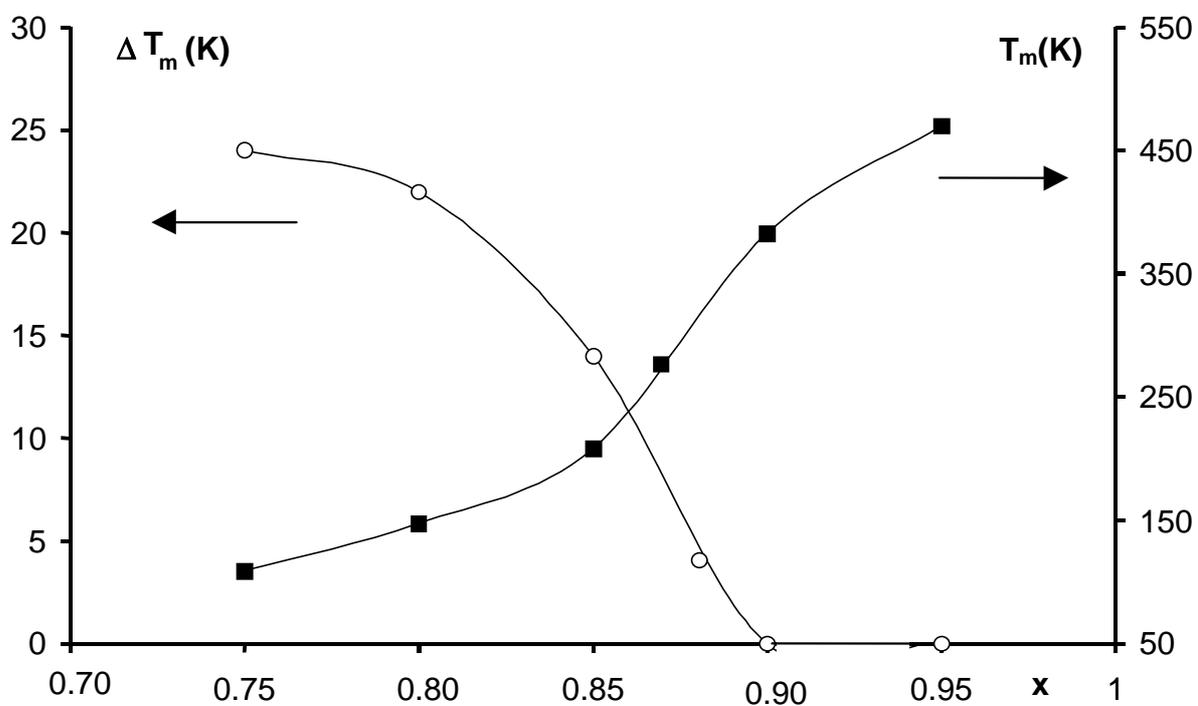


Figure III. 8b: Evolution de ΔT_m et de T_m en fonction de la composition pour la solution solide BSNN x

- Limite entre les phases relaxeur et ferroélectrique:

Les études réalisées sur le système $Ba_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ montrent que la limite entre la phase relaxeur et la phase ferroélectrique est située au voisinage de la composition $x = 0.90$, mais cette valeur est affectée d'une incertitude due aux imprécisions de mesure. Pour déterminer la limite exacte nous avons utilisé un procédé de calcul basé sur la loi de Vogel-Fülcher [77]; son principe est le suivant:

La température du maximum de la partie réelle de la permittivité diélectrique (T_m) peut être relié à la fréquence par la relation suivante:

$$\log f = \log f_0 - \frac{E_a}{k(T_m - T_f)} \quad (1)$$

avec: f_0 : fréquence de relaxation des dipôles à haute température

E_a : énergie d'activation

T_f : température de gel des dipôles

k : constante de Boltzman

A partir de l'équation (1) on peut tirer l'expression de T_m (avec $\log f = X$ et $\log f_0 = X_0$)

$$T_m = T_f + \frac{E_a}{kX_0} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{X}{X_0}\right)} \quad (2)$$

Puisque les mesures se font à basse fréquence donc largement au dessous de la fréquence de relaxation, on a $\log f \ll \log f_0$ et avec le changement de variable précédent $X \ll X_0$, ce qui nous permet d'utiliser le développement en série suivant: $\left(\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2 + \dots\right)$

On peut alors exprimer la relation entre T_m et $\log f$ par la relation:

$$T_m = T_f + \frac{E_a}{kX_0} + \frac{E_a}{kX_0^2}x + \dots$$

soit

$$T_m = T_f + \frac{E_a}{k \log f_0} + \frac{E_a}{k(\log f_0)^2} \log f + \dots$$

Cette relation montre que T_m suit une loi linéaire approchée en $\log f$ et pour cette raison nous avons tracé sur la figure III. 9 l'évolution de $T_m(f)/T_m(1\text{kHz})$ en fonction de $\log f$ pour différentes compositions ($x = 0.75; 0.80; 0.85; 0.88$ et 0.90).

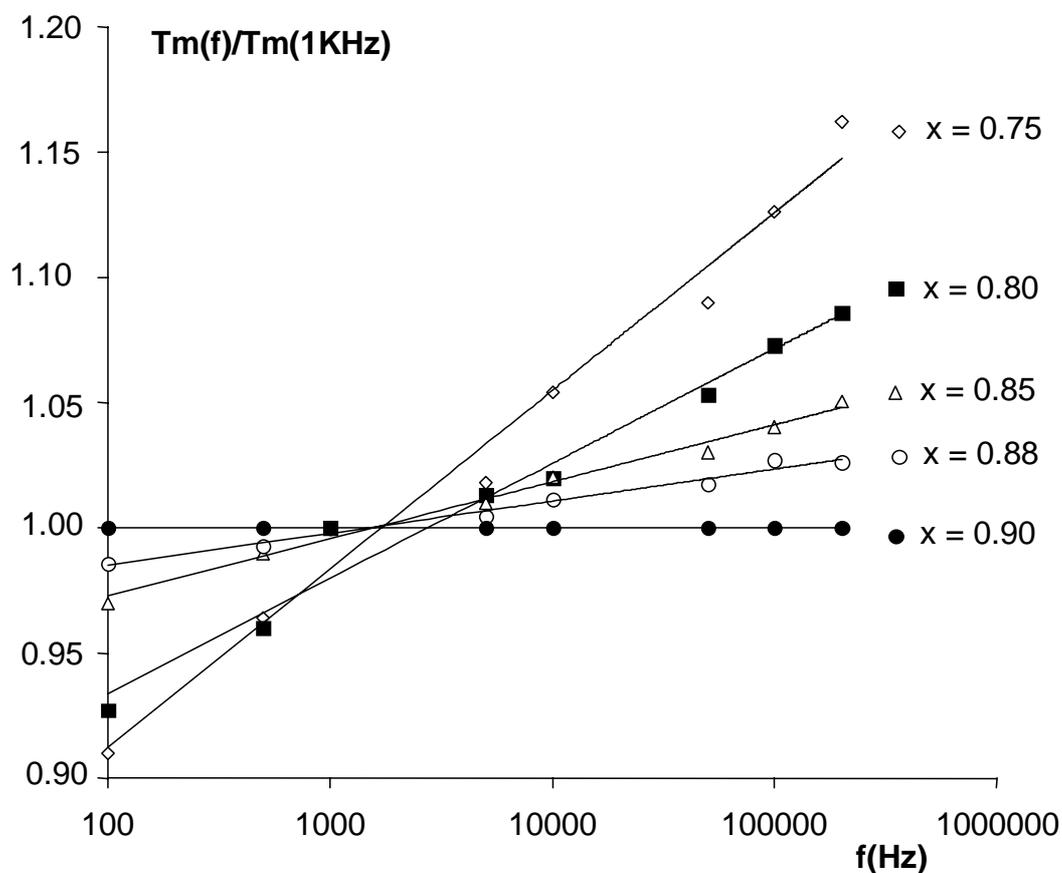


Figure III. 9 Evolution de $T_m(f)/T_m(1\text{kHz})$ en fonction de la fréquence pour différentes compositions de la solution solide BSNN x

La figure III 9 confirme cette loi linéaire et montre que la pente des droites diminue quand la composition en NaNbO_3 augmente et s'annule à partir de la composition BSNN0.90.

Pour distinguer la phase relaxeur de la phase ferroélectrique dans la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ nous avons tracé sur la figure III. 10 l'évolution de la pente des droites en

fonction de la composition. La relation entre la pente de cette droite et la composition est donnée par la relation suivante:

$$y = -0.0021x + 0.1837$$

D'après cette relation la pente (y) s'annule lorsque la composition est égale à 0.89, cette valeur correspond à la limite de séparation entre les deux phases.

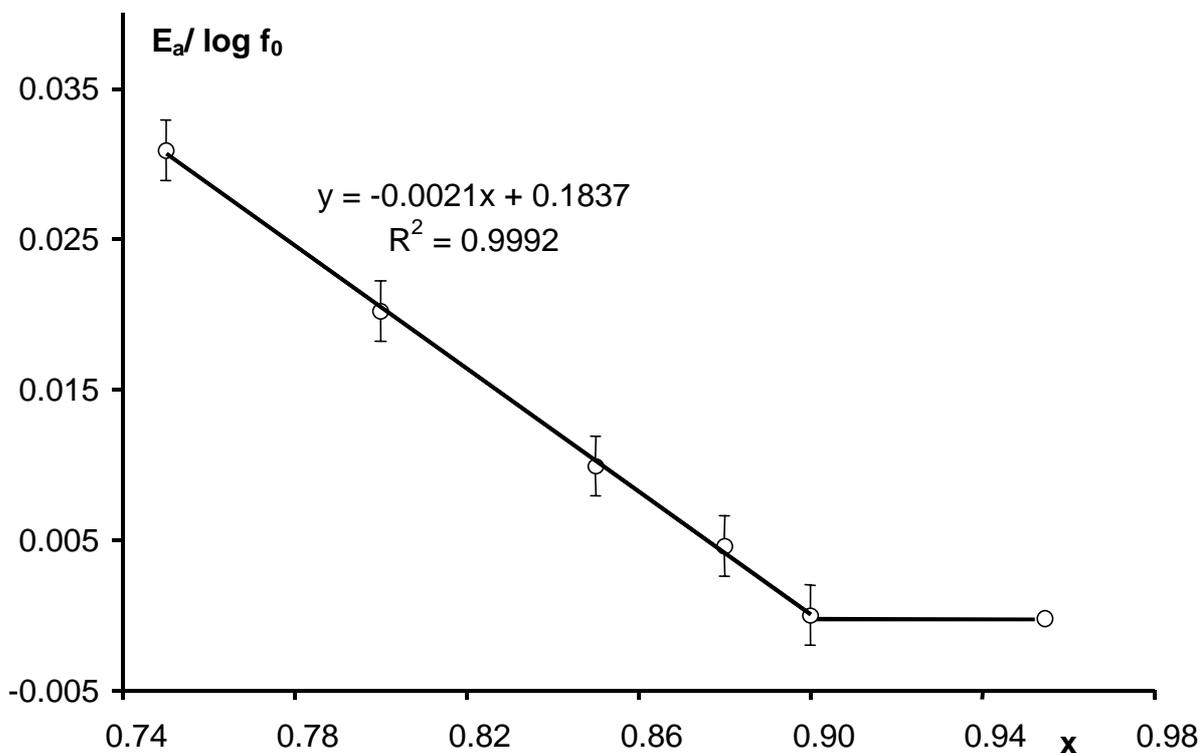
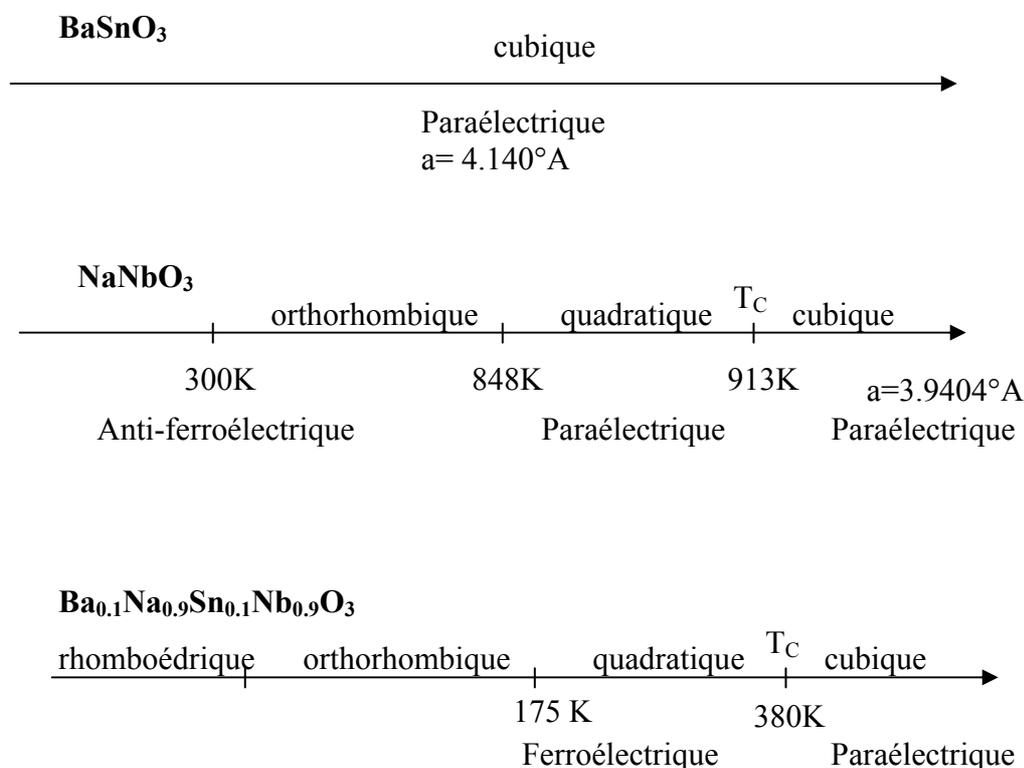


Figure III. 10 Evolution de la pente des droites ($T_m = f(f)$) en fonction de la composition

D'après les mesures expérimentales et en se basant sur l'étude bibliographique on peut déduire que le comportement relaxeur peut être induit par l'inhomogénéité introduite par le mélange de deux phases de structures différentes. Nous remarquons que les températures des transitions de phases des compositions appartenant à la solution solide $Ba_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ présentent des valeurs inférieures par rapport à celle des deux composés mères. Nous assistons aux séquences de phases suivantes.



Ce qui implique que la substitution du Barium par le Sodium et l'Etain par le Niobium peut être un agent de modulation de la température de transition. Ce phénomène peut jouer un rôle important pour une éventuelle application de ce nouveau matériau.

III.C Etude spectroscopique par diffusion Raman

La dépendance en composition du spectre Raman de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ est représentée sur la figure III-11 pour une large gamme de fréquence 100- 1400 cm^{-1} et réalisée à la température ambiante.

Le spectre Raman avait été enregistré avec un spectrophotomètre triple monochromateur Dilor Z24, équipé d'un laser spectrophysics à argon ionisé en utilisant la raie excitatrice $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ avec une puissance d'environ 500mw. La largeur des fentes est voisine de 4cm et

l'incertitude sur les fréquences est de 2cm^{-1} . L'échantillon est contenu dans un capillaire. L'observation faite à 90° de la direction du faisceau incident.

Sur la figure III-11 on observe quatre bandes. Ces bandes apparaissent dans notre composition à des fréquences très proche de celles des composés mères NaNbO_3 et BaSnO_3 (ou SnO_2) comme le montre le tableau III-3 (à température ambiante).

En effet un déplacement du pic 230cm^{-1} , correspondant au phonon (Na-O) du spectre Raman de $\text{Ba}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (Tableau III-3), vers les basses fréquences 200cm^{-1} et un déplacement du mode 540cm^{-1} vers les hautes fréquences 600cm^{-1} , qui correspond au phonon (Nb-O), sont observés. Ainsi que le mode 816cm^{-1} du spectre Raman de SnO_2 (Tableau III-3) est déplacé vers les hautes fréquences 850cm^{-1} correspondant au phonon (Sn-O).

Alors que pour le mode 310cm^{-1} du phonon Ba-O n'a pas été détecté pour ces spectres.

Composé	Fréquence (cm^{-1})	vibration
$\text{Ba}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	540	v (Nb-O)
	310	v (Ba-O)
	230	v (Na-O)
SnO_2	775	v (Sn-O)
	420	v (O)
NaNbO_3	557.2	v (NbO_6)
	816.1	v (Sn-O)

Tableau III-3- (A.AYDI, DEA, Caractérisation diélectrique et spectroscopique d'une céramique de formule $\text{Ba}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, juillet 2002)

Les déplacements des bandes caractérisent la substitution de Ba par Na et Sn par Nb. Ces substitutions introduisent quelques variations en intensité et en fréquence pour tous les pics. Tous ces changements caractérisent une nouvelle distribution dipolaire des nanorégions.

Dans la zone des vibrations du réseau ($100 - 250\text{cm}^{-1}$) le spectre Raman est caractérisé par un grand nombre de bandes relativement larges, ce qui rend l'attribution détaillée difficile. Cette zone concerne les vibrations externes des différents cations et anions constituant le matériau.

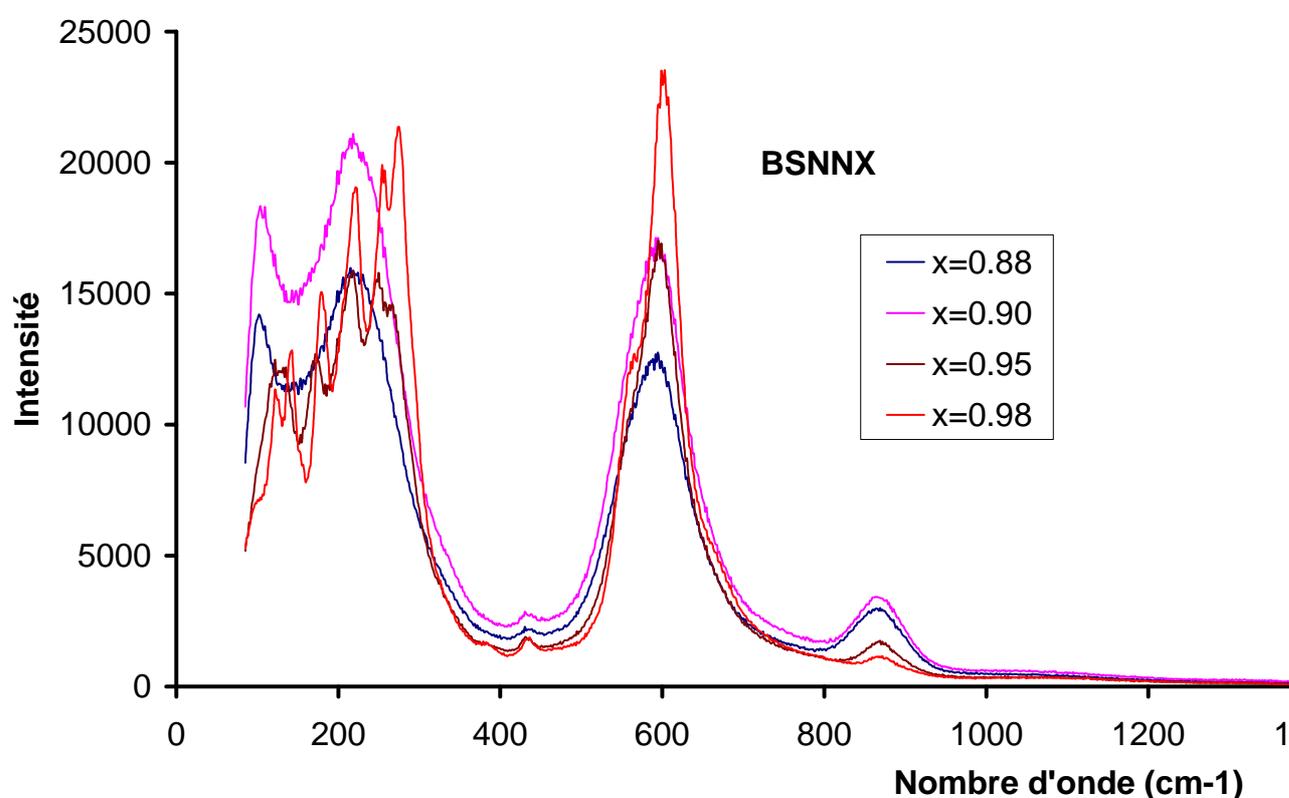


Fig-III-11 Variation du spectre Raman en fonction de la composition Pour la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

Cette élargissement est la conséquence de la présence de différents type de cations et d'anions à savoir Na^+ , Ba^{2+} , Sn^{2+} et Nb^{5+} .

L'évolution du spectre Raman, à température ambiante, pour le composé $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ montre que l'augmentation de x provoque l'élargissement de certaines bandes Raman, accompagnée par une remarquable décroissance en intensité. Comme on peut signaler la

croissance de l'intensité pour d'autres bandes. En effet pour la composition $Ba_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ l'augmentation de x entraîne une augmentation du nombre des ions Na^+ , Nb^+ et une diminution de celui de Ba^{2+} et Sn^{4+} . Cette affirmation se voit bien dans l'évolution des bandes correspondantes de chaque ion.

Le spectre Raman réalisé à température ambiante du composé $Ba_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ montre l'existence de bandes large très mal résolues. Cet élargissement confirme bien le caractère désordonné de cette phase.

III.D Conclusion

Le système choisi, pour cette étude, BSNNx, présente une solution solide continue entre la phase antiferroélectrique $NaNbO_3$ et une phase paraélectrique constituée par le stannate alcalino-terreux $BaSnO_3$.

Comme l'avait démontré Smolensky dans un travail antérieur pour le système $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$, l'insertion du stannate dans le réseau du titanate de baryum abaisse fortement la température de Curie ferroélectrique du matériau. Pour des taux de remplacement du titane par l'étain dépassant 0.26 il obtenait une phase ferroélectrique relaxeur présentant un maximum intense de permittivité diélectrique largement étalé en température et lié aux variations de la fréquence du champ électrique. Une situation analogue a été observée ici dans le cas des solutions solides entre le niobate de sodium et les stannates alcalino- terreux, mais dans ce dernier cas, la température de Curie relativement élevée obtenue avec les dérivés faiblement substitués du niobate de sodium a conduit à des matériaux relaxeurs proches de la température ambiante, c'est le cas la composition BSNN0.88($x = 0.88$): $T_m = 285K$.

D'après cette étude on peut confirmer que des substitutions cationiques dans le site A ou dans le site B d'une perovskite ABO_3 peuvent modifier les propriétés diélectriques du matériau. En faisant varier la concentration des cations substitués on peut obtenir des relaxeurs dont la température de transition est proche de la température ambiante.

Chapitre 4
Etude DIELECTRIQUE ET
STRUCTURALE de la solution
solide (Csnn_x)



Etude de la solution solide $\text{CaSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (CSNNx)

IV.A Préparation par voie solide

La poudre $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ est obtenue à partir des oxydes CaCO_3 , SnO_2 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 . Ces produits ont été préalablement desséchés à l'étuve à 120°C et conservés dans un dessiccateur. Ce sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99,99%. La solution solide a été préparée à partir de la réaction suivante:



La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par un mélange d'une heure à l'aide d'un tourne- jarre en milieu humide (alcool) et desséchée à l'étuve à 120°C pendant 3 heures, puis broyée une demi heure dans un broyeur à boule vibrante.

La poudre est ensuite comprimée à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastilles de 13mm de diamètre et d'épaisseur variant de 10 à 12mm. La pression uniaxiale appliquée est de $0,5\text{T.cm}^{-2}$. Les disques sont ensuite placés dans une nacelle en alumine sur une plaque de platine, puis introduits dans un four à résistance de Kanthal à température ambiante.

La calcination est réalisée sous oxygène à 1100°C durant 15h. La vitesse de chauffe est de 300°C/h .

Les pesées permettent de vérifier que les pertes de masse après calcination correspondent au départ de CO_2 calculé. La pastille de chamotte subit ensuite une pulvérisation en broyeur à boule puis un broyage au tourne jarre en milieu aqueux. La poudre est alors séchée et pastillée (disques de 8mm de diamètre et 1mm d'épaisseur).

La texture des pastilles frittées a été observée au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation MEB montre que les grains possèdent une taille moyenne de l'ordre de $2\mu\text{m}$ et présentent une forme sphérique. Une vue MEB d'une céramique est présentée à la figure IV.1 (composition $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.92$).

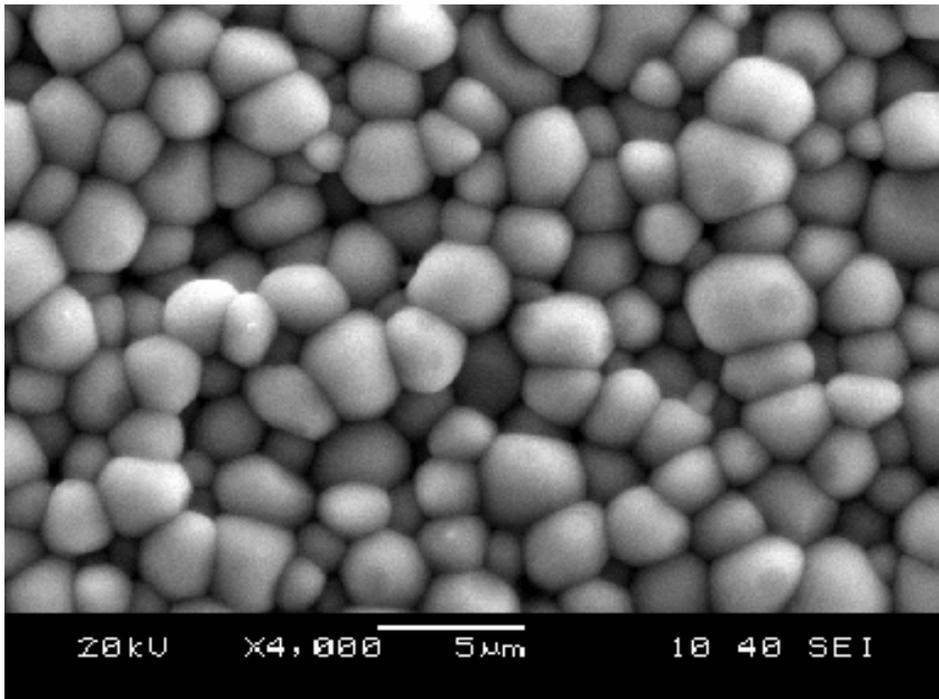


Fig.IV.1 Surface d'une céramique de composition CSNN0.92 frittée à 1350°C observée au microscope électronique à balayage.

Plusieurs compositions ont été étudiées ; l'analyse des pourcentages atomiques montre : l'absence d'impureté dans la phase étudiée, l'homogénéité du matériau ainsi que la conformité de la composition analysée avec celle de départ.

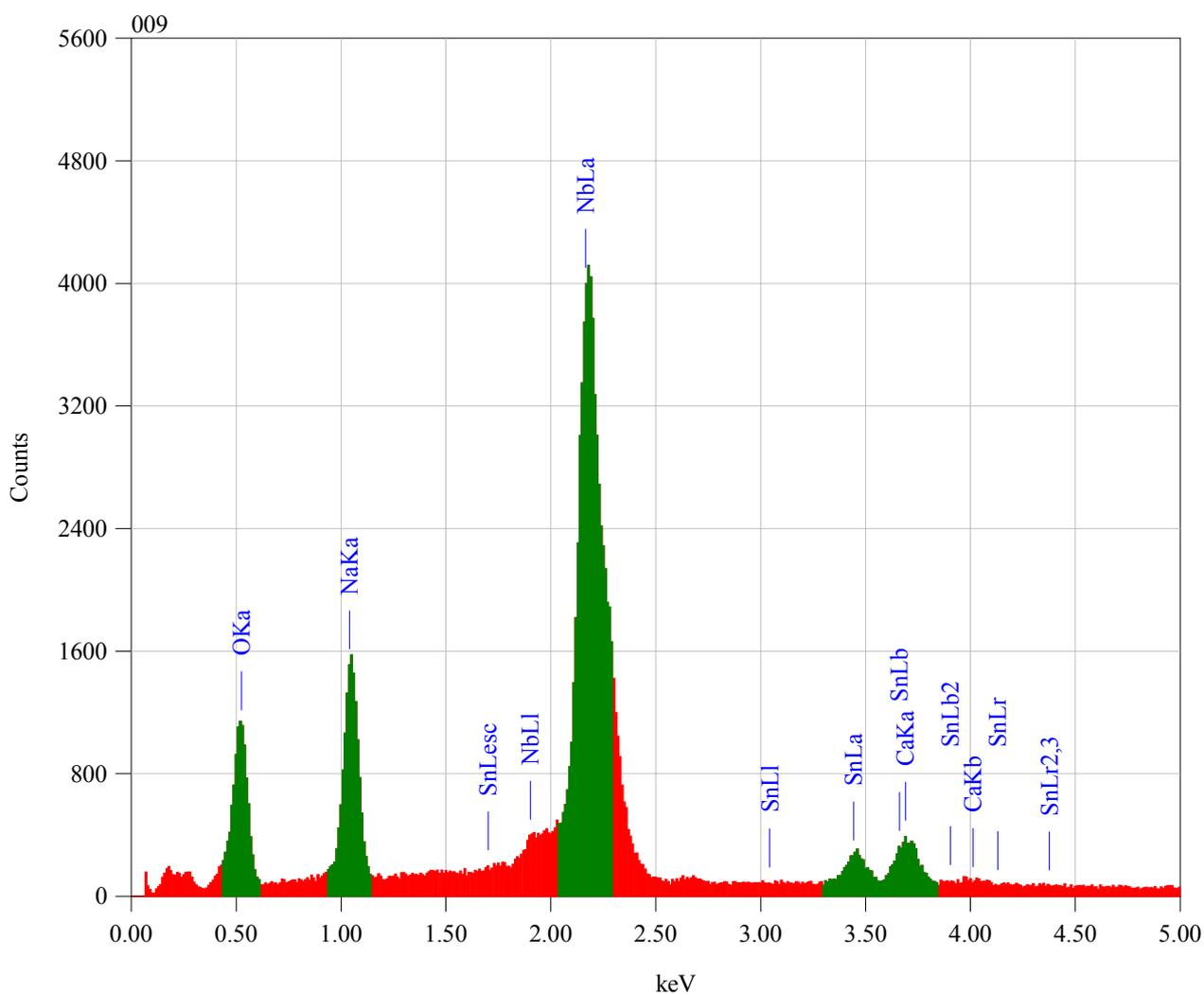


Figure IV.2 Spectre d'analyse par microscope électronique à balayage du composé CSNN 0,92

Element	mass%	Error%	At%	At% calc.
O	23.66	0.69	56.07	60.00
Na	10.70	0.29	17.65	18.40
Ca	5.41	0.56	2.34	1.60
Nb	53.07	0.55	21.66	18.40
Sn	7.17	0.87	2.29	1.60
Total	100.00		100.00	100.00

Une analyse par diffraction des rayons X en enregistrement rapide a été réalisée sur la chamotte et aussi sur la céramique frittée pour quelques compositions de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Les spectres enregistrés montrent l'absence d'impureté dans la solution solide ainsi que la formation d'une seule phase : le matériau obtenu est monophasé et présente un diffractogramme caractéristique du type perovskite.

IV.B Caractérisation diélectrique

IV.B. a Mesure de la permittivité diélectrique :

La permittivité relative des pastilles a été mesurée après dépôt d'une électrode d'or sur chaque face circulaire. Le principe et le montage utilisés ont été décrits au chapitre précédent. Les mesures ont été effectuées pour des fréquences comprises entre 0.1 et 200 kHz et dans une gamme de température comprise entre 80 et 600 K.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité sont tracées pour chaque composition sur la figure .IV.3 (a, b et c).

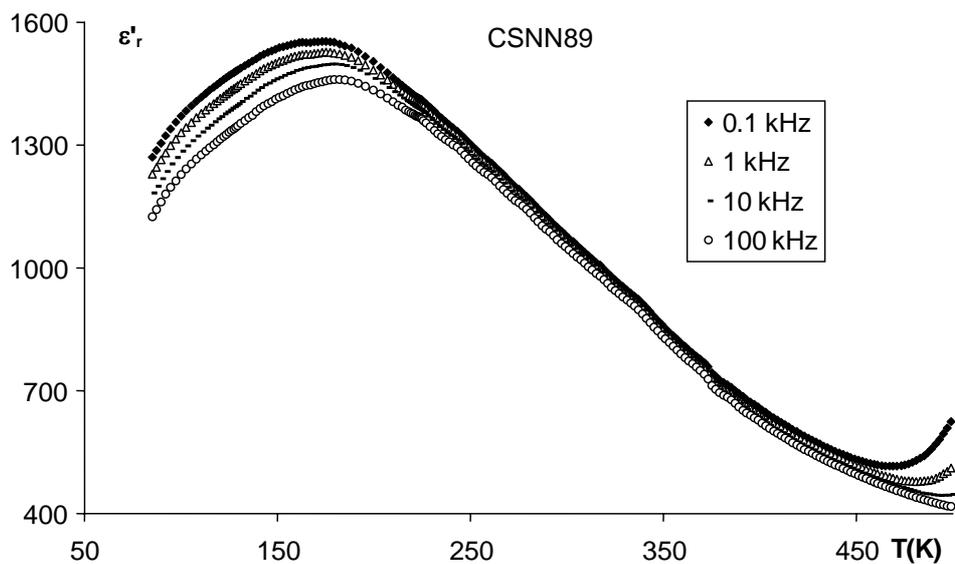


figure .IV.3a1 évolution thermique de la permittivité d'une céramique CSNN89 ($x=0.89$ frittée à 1350°C)

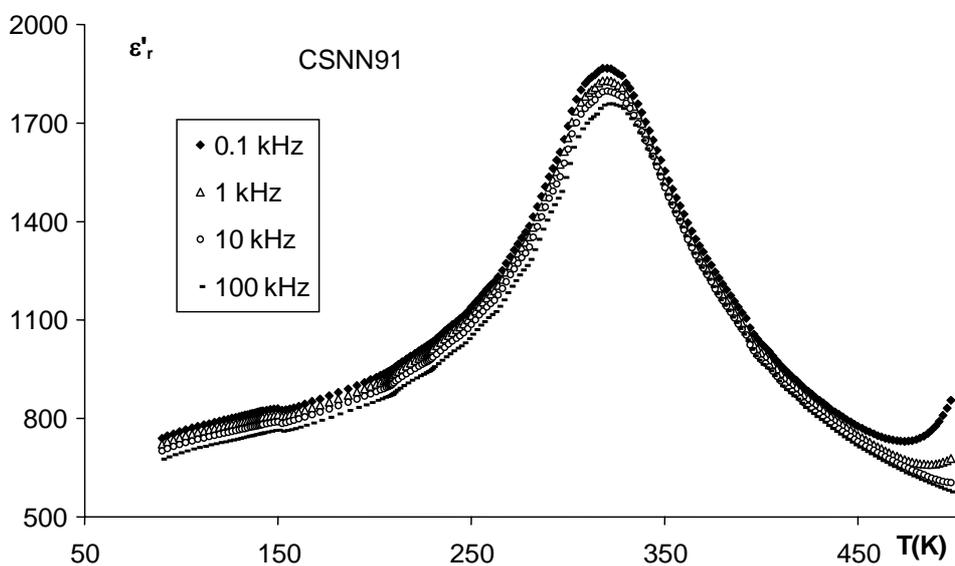


Figure IV 3a2 Variations thermiques de ϵ'_r en fonction de la fréquence pour une céramique CSNN x ($x = 0.91$) frittée à 1350°C

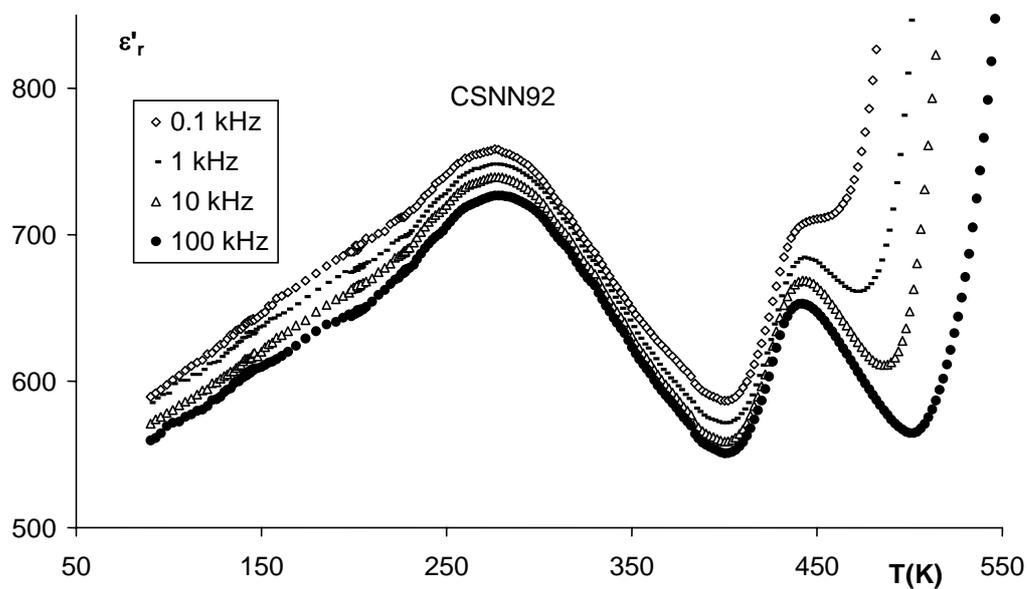
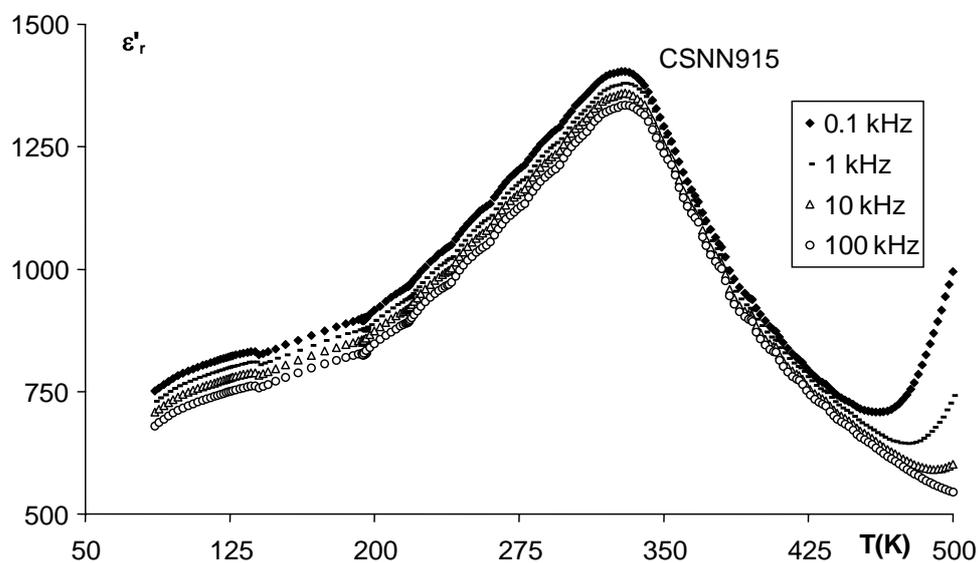


Figure IV 3b Evolutions thermiques de ϵ'_r en fonction de la fréquence pour des céramiques CSNN x ($x = 0.915$ et 0.92) frittées à 1350°C

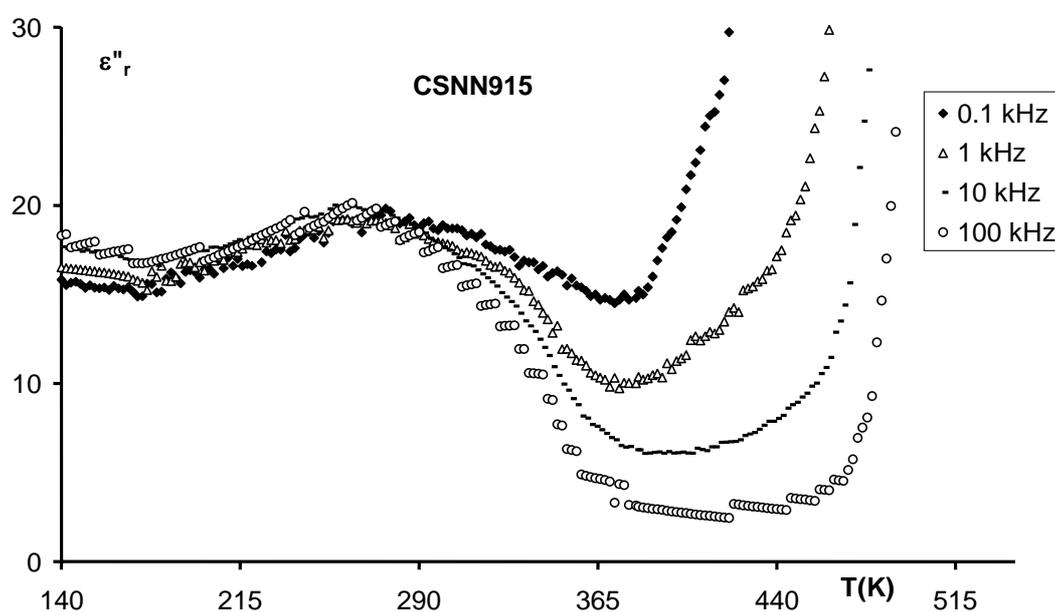
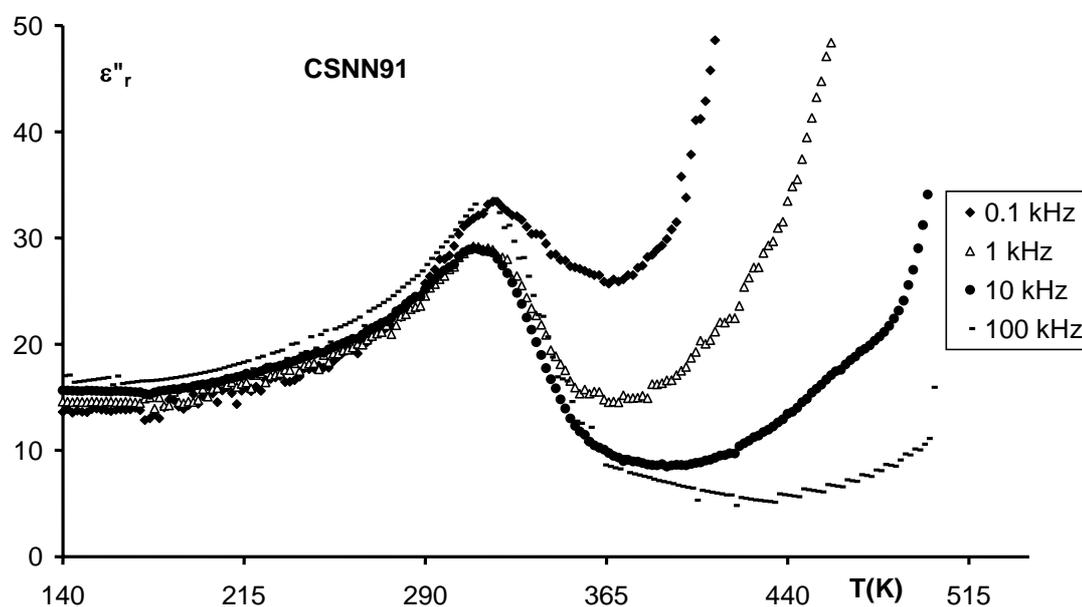


Figure IV 3c Evolutions thermiques de ϵ''_r en fonction de la fréquence pour des céramiques CSNN x ($x = 0.915$ et 0.91) frittées à 1350°C

Pour des compositions riches en étain un comportement relaxeur est observé avec une dispersion en fréquence aussi bien pour la partie réelle que pour la partie imaginaire de la permittivité. Les compositions riches en niobium présentent un comportement ferroélectrique classique. Une transition de phase ferro-paraélectrique est associée à un maximum de la permittivité au voisinage de la température de Curie ferroélectrique T_C (ou T_m pour les relaxeurs). Pour des compositions $x > 0.92$, on observe deux maximum. Les valeurs de ε''_r sont très faibles vis à vis de la partie réelle, ce qui prouve que les pertes diélectrique dans ce matériau sont très basses.

La figure IV.4 résume l'évolution de la température de transition de phase des composés de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ en fonction de la composition.

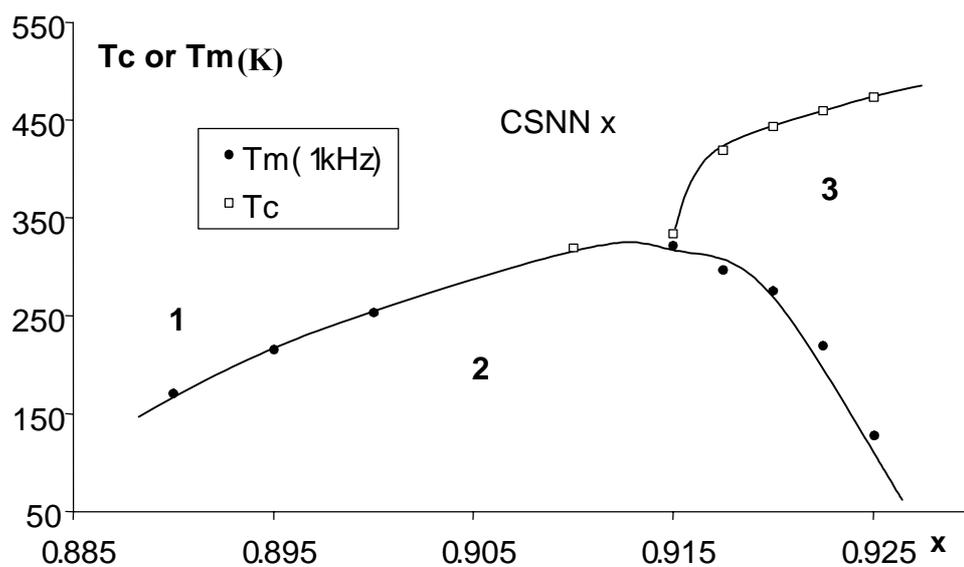


Fig.IV.4 Evolution de T_m ou T_c en fonction de la composition pour la solution solide CSNN_x

Le diagramme précédent a été établi sur la base des anomalies de l'évolution thermique de la permittivité ; il présente trois régions distinctes. A 300K les matériaux de composition $x < 0.915$ présentent une seule anomalie thermique. Les matériaux de composition $x > 0.915$ présentent deux anomalies.

Les matériaux appartenant à la solution solide CSNNx avec $x < 0.915$ peuvent présenter deux types de comportements de la permittivité : ferroélectrique classique ou relaxeur selon la composition.

IV.B.b Limite entre les phases ferroélectrique et relaxeur

Pour étudier précisément le type de comportement nous avons utilisé la loi de Vogel-Fülcher couramment appliquée aux matériaux relaxeurs [78] :

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

- Avec :
- f_0 : fréquence de relaxation des dipôles à haute température
 - E_a : énergie d'activation
 - T_f : température de gel des dipôles
 - k : constante de Boltzman

Comme on l'a vu au chapitre précédent, la variation de T_m en fonction de la fréquence a été décrite dans le domaine des basses fréquences par la relation :

$$T_m = T_f + \frac{E_a}{K \log f_0} + \frac{E_a}{K (\log f_0)^2} \log f + \dots$$

D'après cette équation l'évolution de T_m en fonction de $\log f$ est linéaire. La figure IV.5 confirme expérimentalement cette constatation.

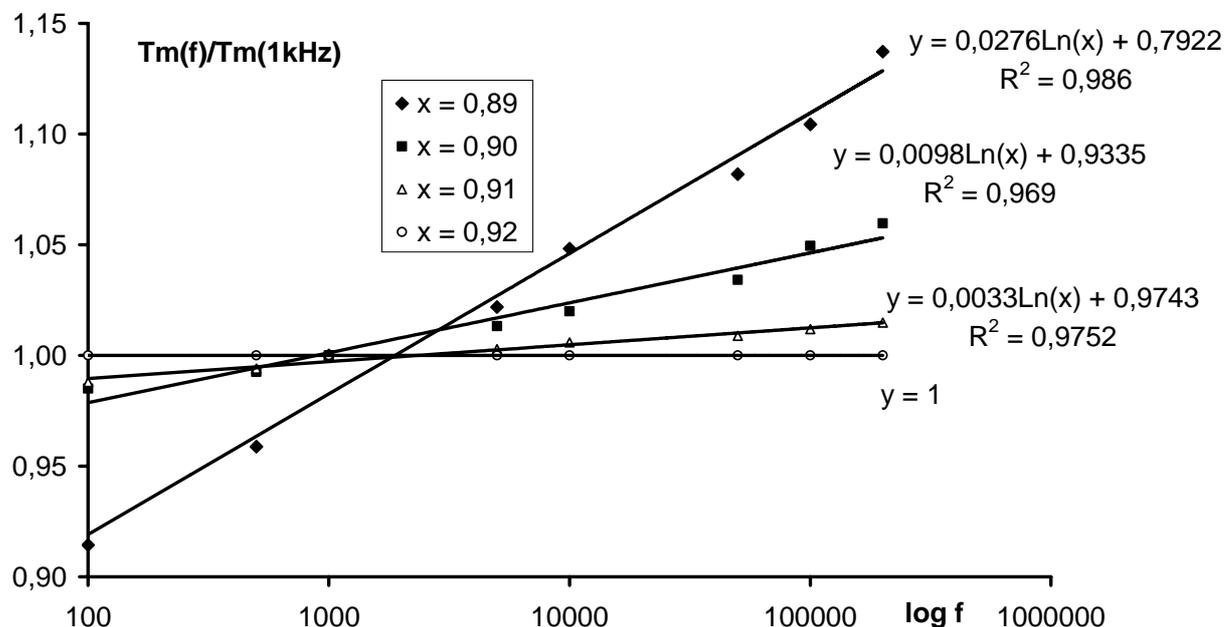


Figure IV.5 Evolution de $T_m(f)/T_m(1\text{kHz})$ en fonction de la fréquence pour différentes compositions de la solution solide CSNN_x

La pente des droites $T_m(\log f)$ diminue pour des valeurs croissantes de x et s'annule finalement pour x voisin de 0.92. La détermination de la valeur exacte de la composition limite entre la phase ferroélectrique classique et relaxeur a été déterminée par le tracé de la pente des droites précédentes en fonction de la composition x . La figure IV.6 montre la variation de la pente en fonction de la composition. On voit que la limite entre les phases ferroélectrique classique et relaxeur est précisément $x = 0.915$.

La solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ a donc un comportement

- relaxeur pour les compositions $x < 0.915$ (pente non nulle) et
- ferroélectrique classique pour $x > 0.915$ (droite horizontale).

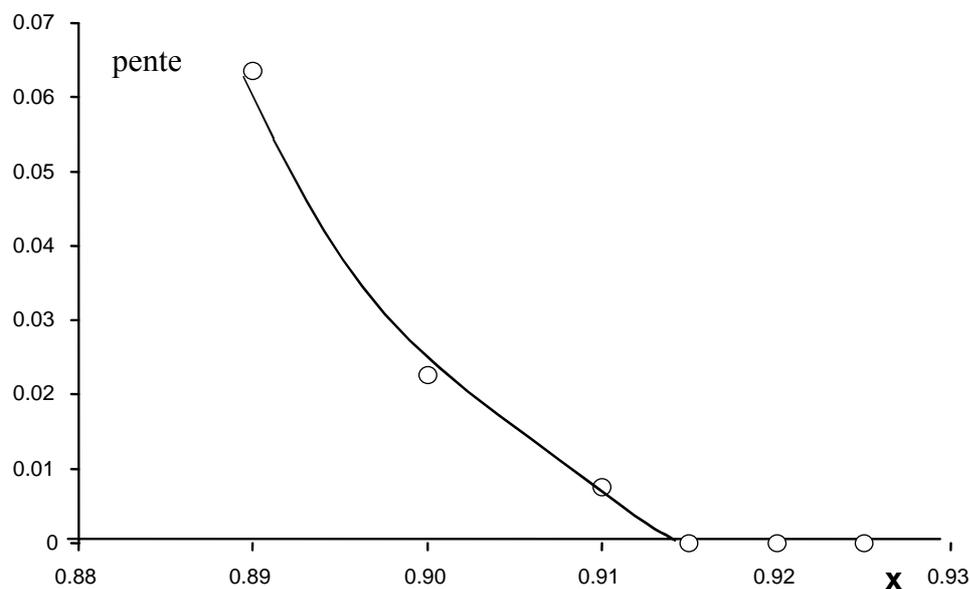


Figure IV.6 Evolution de la pente des droites ($T_m = f(f)$) en fonction de la composition

Les accidents dans les variations thermiques de la permittivité ont donc permis d'établir l'existence de trois régions et de préciser la limite de composition entre les matériaux de comportement ferroélectrique classique ou relaxeur dans la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Dans une seconde étape, des essais de mesure d'effet pyro- et piézoélectrique ont été entrepris pour caractériser le caractère polaire ou non polaire des trois phases mises en évidence par mesures diélectriques. La diffraction des rayons X sera ensuite indispensable pour caractériser la symétrie des matériaux dans les différentes régions.

IV.C Mesures pyroélectriques et piézoélectriques

La céramique CSNN0.92 est préalablement polarisée sous un champ électrique continu de 1.2 kV/mm entre 200 et 300K(région 3) durant 5 min sous atmosphère d'hélium sec. Après polarisation, les deux électrodes ont été court-circuitées durant quelques heures afin d'éliminer les charges d'espace. Une tentative de mise en évidence de résonances piézoélectriques ou d'un signal pyroélectrique ont été infructueuses. Une nouvelle polarisation a été réalisée en refroidissant le même échantillon de 300 à 120K(région 2) sous un champ électrique allant de 1 à 2.3kV. les mesures montrent alors clairement la présence d'un effet piezo et pyro-électrique, le résultat de ces expériences va être décrit ci dessous.

Les variations thermiques du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_s sont présentées sur les figures IV.7a et IV.7b. L'évolution thermique du coefficient pyroélectrique (p) suit la relation $p = i/s.b$ ou s est la section de l'électrode, i le courant pyroélectrique et $b = dT/dt$ le taux de chauffe. Pour la composition CSNN0.92 le coefficient pyroélectrique présente un pic, situé à la température $T = 210$ K ; au-dessus de ce pic il décroît lentement pour s'annuler aux alentours de la température de Curie . La polarisation spontanée présente un palier dans la zone ferroélectrique puis diminue progressivement pour s'annuler au voisinage de 300K.

Les mesures de l'effet piézoélectrique ont été réalisées avec un pont d'impédance HP4194A. La résonance électromécanique radiale a été enregistrée à plusieurs températures. Des calculs quantitatifs selon les standards IEEE ont été effectués pour obtenir les paramètres de l'effet piézoélectrique. La figure IV8 représente la variation thermique de l'admittance maximum à la résonance transverse : celle-ci diminue à T croissant et disparaît au voisinage de 270K. Pour la composition CSNN0.92 le cercle d'admittance a été enregistré à 130K (Figure.IV.9).

Le même type de mesures a été fait sur des échantillons céramiques de composition CSNN0.91. Dans ce cas, l'effet piézoélectrique est également observé dans la région 2 mais il est trop faible pour être calculé . L'effet pyroélectrique peut être aussi mis en évidence, ses variations thermiques sont représentées sur la figure IV.7b : p disparaît vers 280K. L'annulation de l'effet pyroélectrique correspond à la transition de phase détectée par mesures diélectriques.

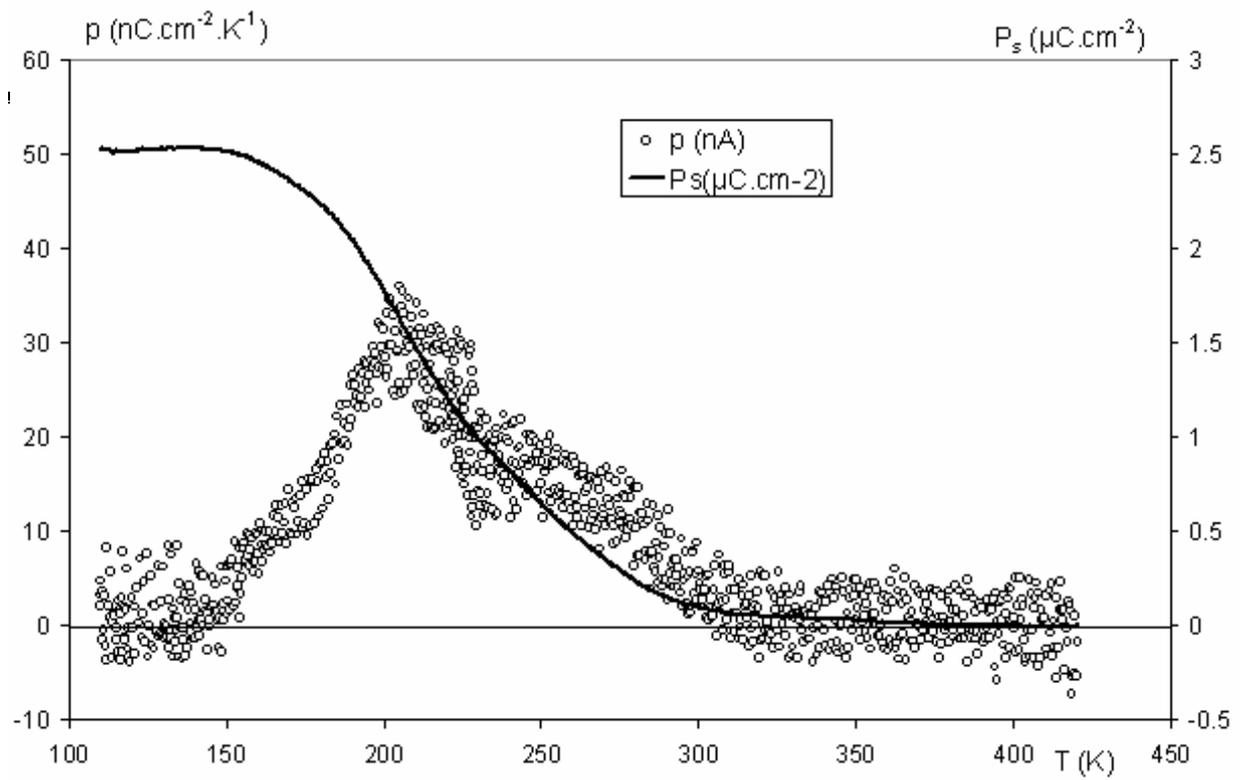


Figure IV.7 a Evolution du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée en fonction de la température pour la composition CSNN0.92

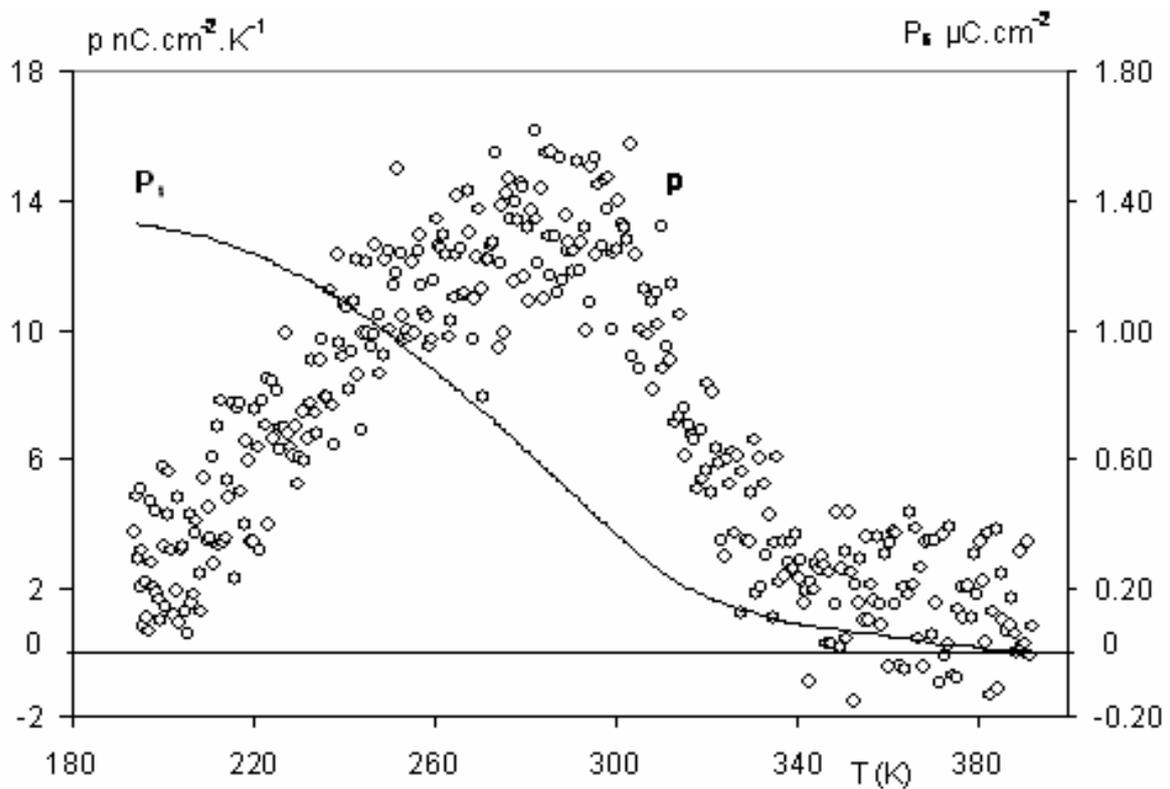


Figure IV.7 b Evolution du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée en fonction de la température pour la composition CSNN0.91

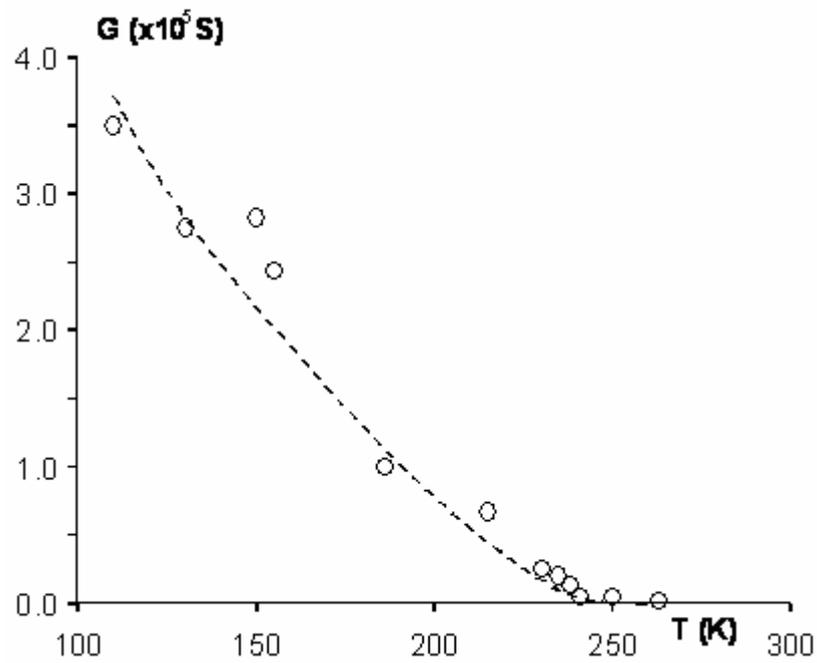


Figure.IV.8 évolution du maximum de l'admittance en fonction de la température pour une céramique polarisée CSNN0.92

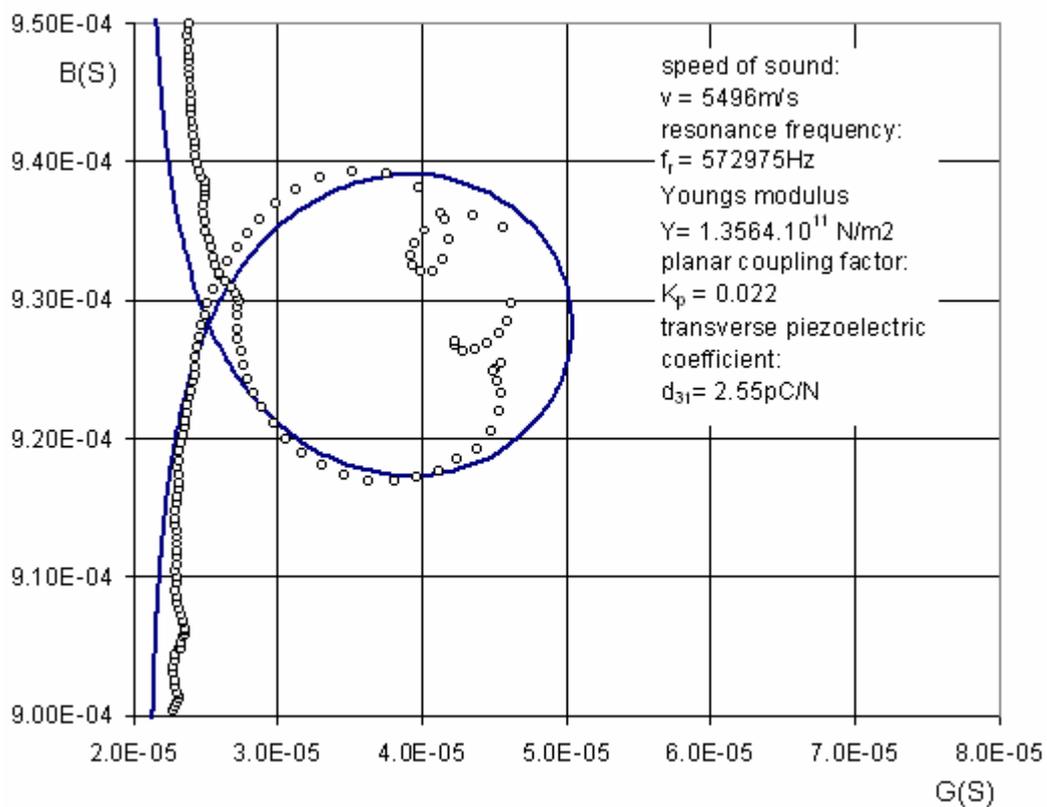


Figure IV.9 cercle de résonance pour une céramique CSNN0.92

D'après l'étude piézo-pyro -électrique on peut admettre comme possible que seule la phase correspondant à la région 2 du diagramme température-composition présente un caractère polaire. Nous allons à présent tenter de préciser la symétrie des différentes phases par mesures de diffraction des rayons X.

D'une manière générale, les déterminations structurales sur poudre ne sont pas encore assez précises pour résoudre de manière indiscutable ce genre de problème il ne s'agit donc que d'une tentative visant à la vérification de certaines hypothèses structurales.

IV.D Analyse par diffraction des rayons X sur poudre : Etude structurale

L'enregistrement des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Philips, en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), en présence de silicium comme étalon interne.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés entre 5 et 110 degrés en 2θ avec un pas de 0.02 et un temps de comptage de 30 s /pas.

Les spectres de diffractions X sont indexés soit dans les systèmes cubique, quadratique ou orthorhombique selon la composition x de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Leur analyse a permis de mettre en évidence la présence des plans de tous les plans (hkl) le mode de réseau est donc P. Les paramètres de maille et de profil sont affinés, par une méthode globale en utilisant un programme Fulprof [80].

La figure IV.10 présente l'évolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la composition.

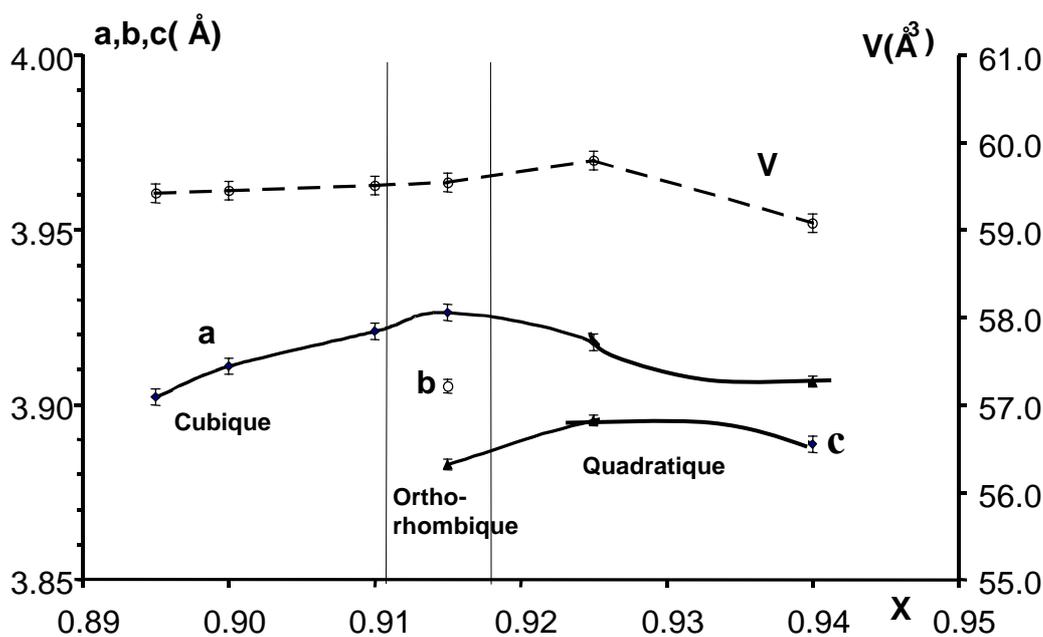


Figure IV.10 Evolution des paramètres et du volume de maille de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ en fonction de la composition (x)

La figure IV.10 montre la présence des trois régions correspondant à celles qui ont été mises en évidence par mesures diélectriques :

($x < 0.91$) région 1 : les compositions cristallisent dans le système cubique, le groupe d'espace possible est $\text{Pm}3\text{m}$,

($0.912 < x < 0.917$) région 2 : la symétrie est orthorhombique le groupe d'espace possible est $\text{P}2\text{mm}$.

($x \geq 0.917$) région 3 : la symétrie est quadratique et le groupe d'espace possible est $\text{P}4/\text{mmm}$

Les diffractogrammes expérimentaux et calculés ainsi que les fonctions différence relatifs aux trois compositions, $x = 0.895$ (région 1), $x = 0.915$ (région 2) et $x = 0.925$ (région 3), sont présentés figures IV.11 a, IV.11 b et IV.11 c.

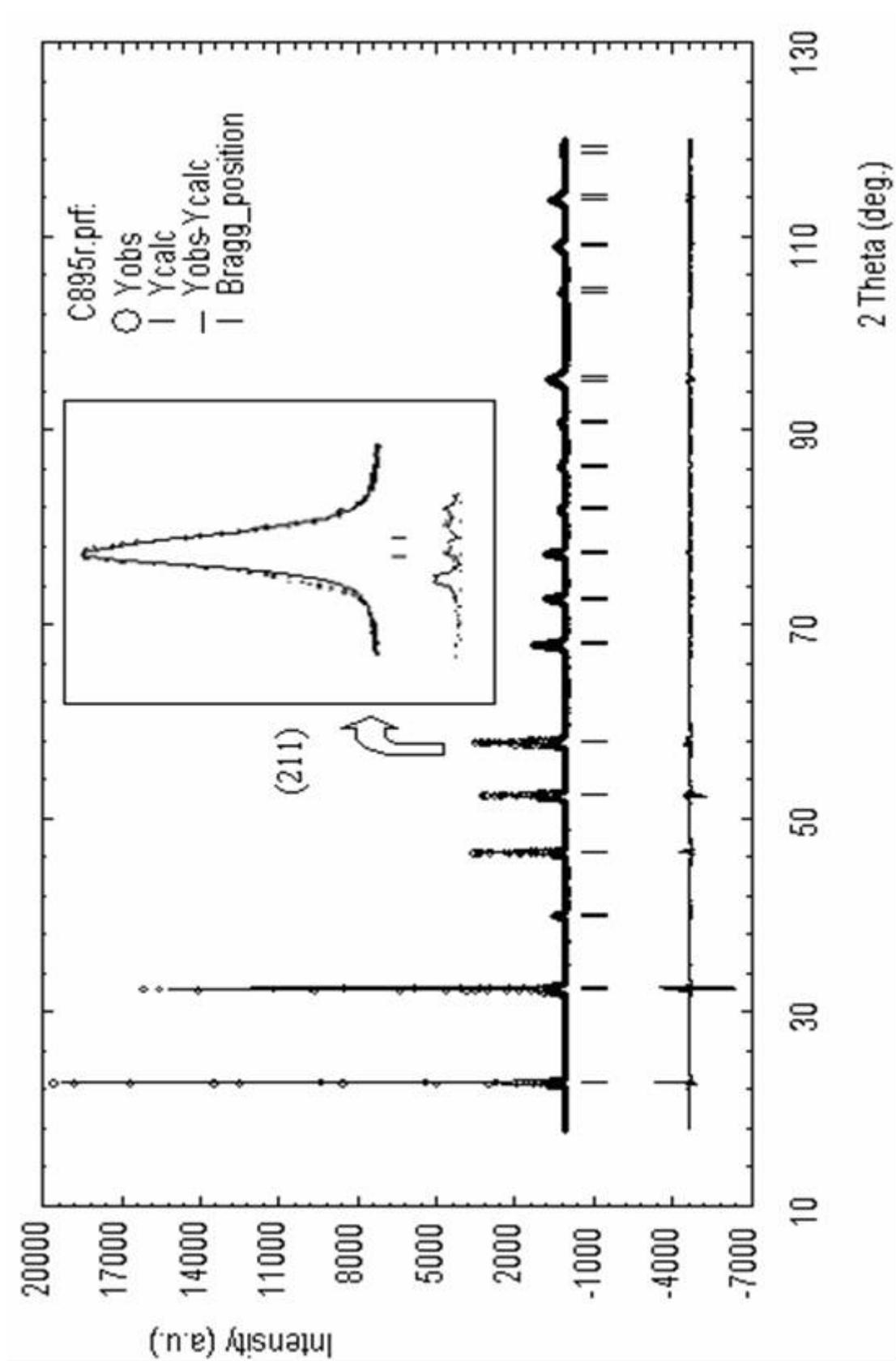


Figure IV.11 a : Diffractogrammes expérimental et calculé, fonction différence de CSNN 0,895

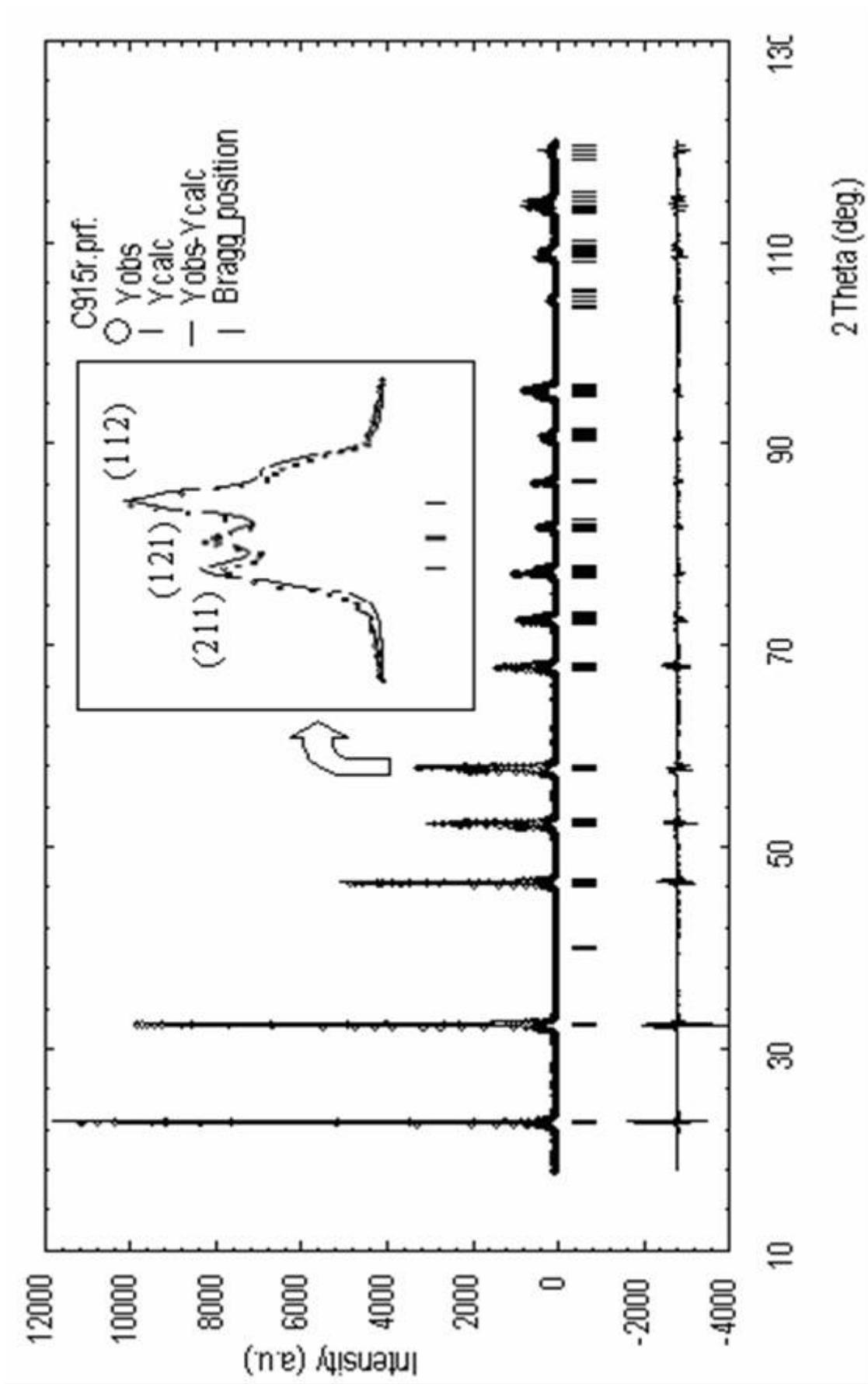


Figure IV.11 b : Diffractogrammes expérimental et calculé, fonction différence de CSNN 0,915

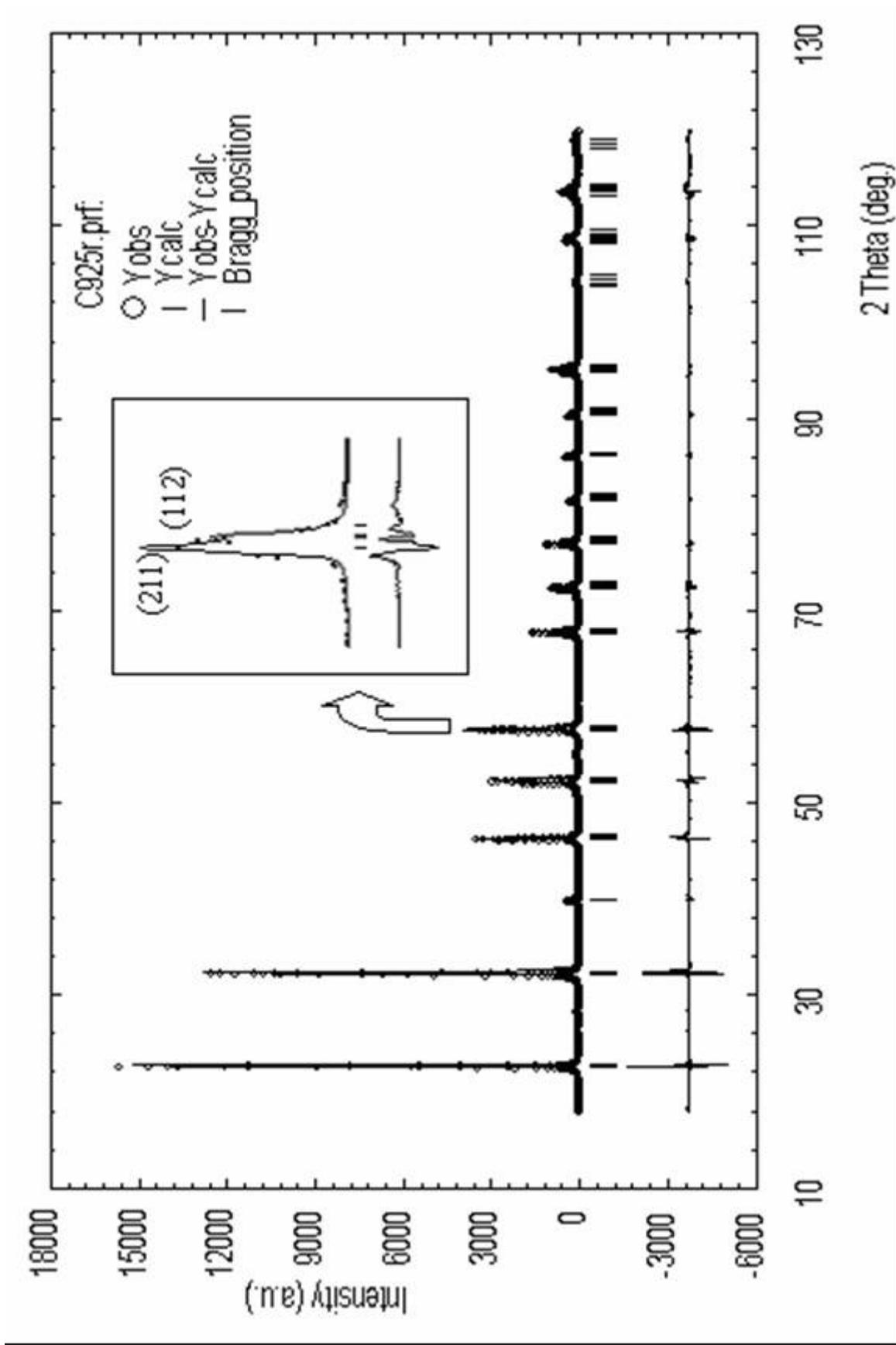


Figure IV.11 c : Diffractogrammes expérimental et calculé, fonction différence de CSNN 0,925

les mêmes groupes de raies caractéristiques sont présents dans les trois échantillons, la différence est due à l'éclatement des raies du cubique pour certaines compositions en raison de l'abaissement de la symétrie. Pour la composition $x = 0.925$ les raies sont dédoublées pour les grands angles en 2θ , en raison de la symétrie quadratique. Dans le cas de la composition $x = 0.915$ on observe des triplets pour la majorité des raies, ce qui peut être interprété par une symétrie orthorhombique.

Détermination de la structure :

Afin de connaître la répartition des atomes dans les sites A et B (dans le cas d'un perovskite de formule ABO_3), une tentative d'étude structurale par la méthode de Rietveld a été réalisée pour les trois compositions ($x = 0.895$; 0.915 et 0.925) en utilisant les diffractogrammes X utilisés lors de l'étude de profil ainsi que les résultats de ces études.

Les structures à température ambiante des trois composés ont été affinées en utilisant le programme Fullprof (version 6.2004) [80] (Annexe).

Les conditions d'acquisition et d'affinement des données sont reportées dans le tableau IV. 1.

	CSNN0.925	CSNN0.915	CSNN0.895
Données cristallographiques			
Symétrie	Quadratique	Orthorhombique	Cubique
Condition d'existence	Pas de condition	Pas de condition	Pas de condition
Groupe d'espace	P4/mmm (n°123)	Pmm2 (n°25)	Pm3m (n°221)
Paramètres de maille	a=b=3,9164 Å c=3,9129 Å V=59,778 Å ³	a=3,9263 Å b=3,9052 Å c=3,8831 Å V=59,542 Å ³	a=b=c=3,9019 Å V=59,409 Å ³
Conditions d'acquisition des données à température ambiante			
Radiation	CuK α (λ =1,5406 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	43	71	20
Nombre de paramètres indépendants	22	23	16
Bruit de fond	Polynomial (degré 5)	Polynomial (degré 5)	Polynomial (degré 5)
Fonction de profil et paramètres	Pseudo-Voigt U=0,0016 V=0,0016 W=0,0248	Pseudo-Voigt U=0,0012 V=0,0081 W=0,0196	Pseudo-Voigt U=0,0998 V=0,0020 W=0,0008
R _{Bragg} (%)	3,53	2,68	4,01
R _F (%)	4,32	2,20	4,98
χ^2	4,688	3,25	5,06
F.Berar	4.2181	3.0235	4.4032

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

Les positions atomiques relatives au meilleur affinement pour chaque composition sont reportées ci-dessous.

Atomes	Valence Théorique	Nombre de positions	x	y	z	u	p
Ca	+2	1b	0,5	0,5	0,5	0,8	0,0031
Na	+1	1b	0,5	0,5	0,5	0,8	0,0197
Sn	+4	1a	0	0	0	0,4	0,0038
Nb	+5	1a	0	0	0	0,4	0,0205
O	-2	3d	0,5	0	0	1,0	0,0625

Tableau IV. 2 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope (u) et taux d'occupation (p) de CSNN 0.89 5

Atomes	Valence Théorique	Nombre de positions	x	y	z	u	p
Ca	+2	1d	0,5	0,5	0,513	0,8	0,0212
Na	+1	1d	0,5	0,5	0,513	0,8	0,2287
Sn	+4	1a	0	0	0,113	0,4	0,0212
Nb	+5	1a	0	0	0,113	0,4	0,2287
O ₁	-2	1c	0,5	0	0,134	1,0	0,2500
O ₂	-2	1b	0	0,5	0,103	1,0	0,2500
O ₃	-2	1a	0	0	0,533	1,0	0,2500

Tableau IV.3 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope (u) et taux d'occupation (P) de CSNN 0.915

Atomes	Valence Théorique	Nombre de positions	x	y	z	u	p
Ca	+2	1d	0,5	0,5	0,5256	0,6160	0,00469
Na	+1	1d	0,5	0,5	0,5256	0,2369	0,05781
Sn	+4	1a	0	0	0,1149	0,1493	0,00469
Nb	+5	1a	0	0	0,1149	0,4506	0,05781
O ₁	-2	2f	0,5	0	0	1,0	0,1250
O ₂	-2	1b	0	0	0,5358	1,0	0,0625

Tableau IV.4 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope (u) et taux d'occupation (P) de CSNN 0.925

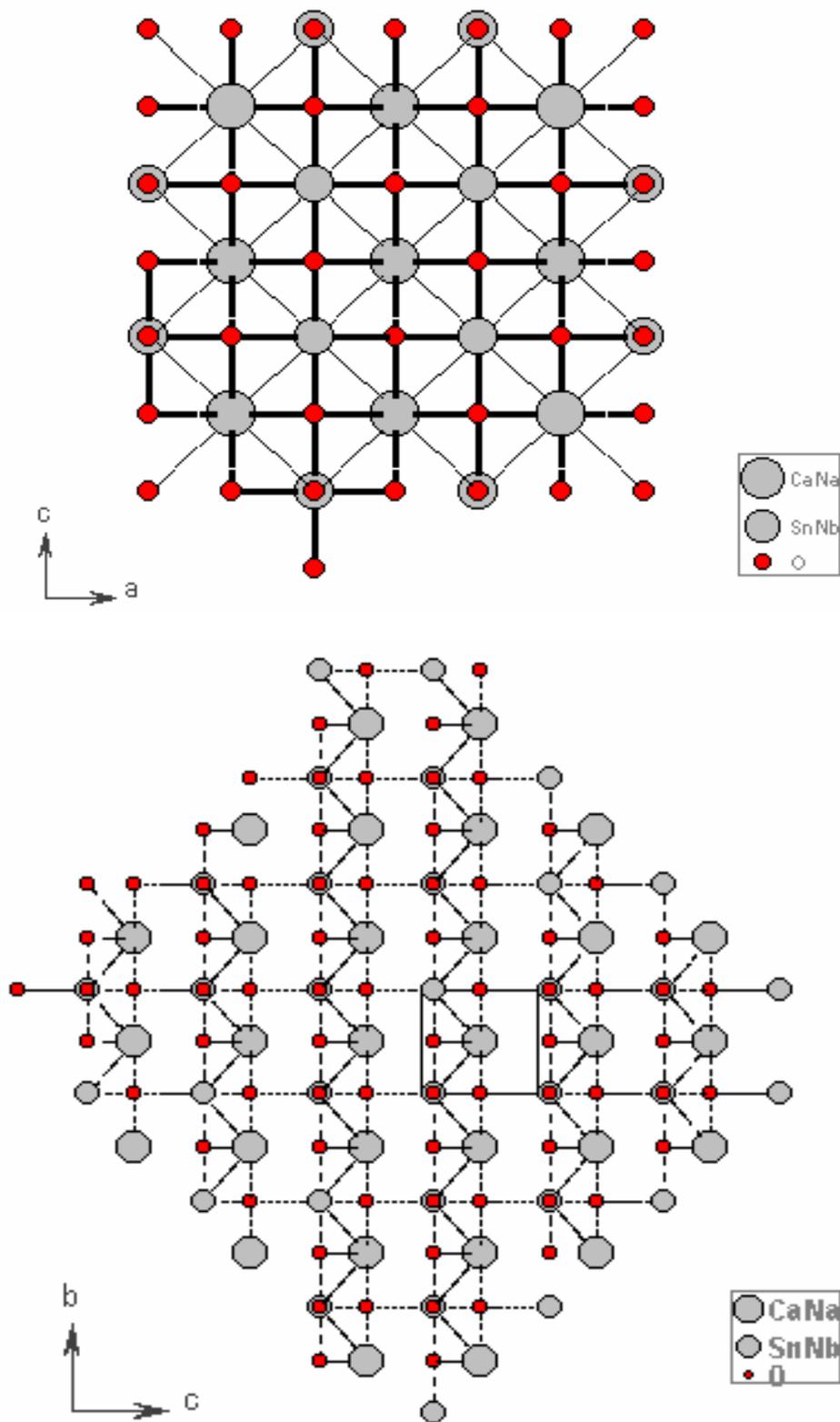
Les résultats de la détermination structurale montrent une légère variation des positions atomique, par rapport à la structure cubique (CSNN0.895), pour les compositions ayant une symétrie orthorhombique (CSNN0.915). Cette variation correspond à un déplacement suivant l'axe polaire.

Les figures IV.12.a, IV.12.b et IV.12.c représentent les projections des structures de CSNN_x ($x = 0.895$ et 0.925) sur les plans xOz, yOz et en perspective respectivement.

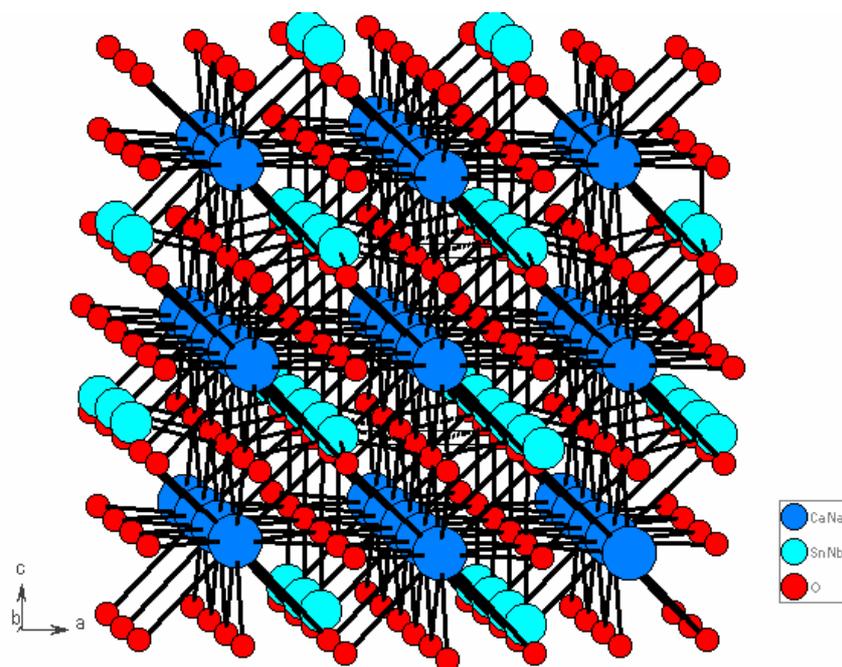
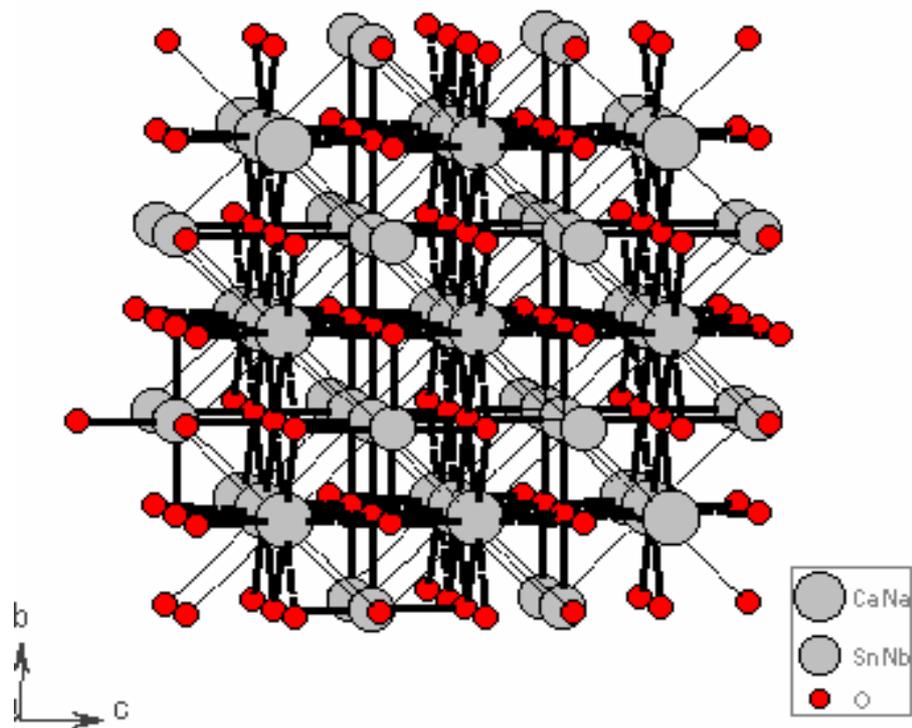
L'édifice cristallin de la céramique Ca_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO₃ est constitué par un assemblage d'octaèdres SnO₆ et NbO₆. L'atome Ca/Na possède douze atomes d'oxygène proches voisins disposés aux sommets de cuboctaèdres, alors que l'atome Sn/Nb possède six proches voisins oxygènes disposés aux sommets d'octaèdres réguliers SnO₆/NbO₆. Ces octaèdres sont liés de manière à former des chaînes régulières dans les trois directions de l'espace, chacun d'eux mettant en commun les six sommets avec les octaèdres voisins. Les distances de Sn/Nb –O et Ca/Na –O sont de l'ordre de 2.0091 Å et 2.7696 Å respectivement.

La structure quadratique se distingue de celle du cubique uniquement par une très légère déformation des octaèdres NbO₆ par contaction suivant l'axe c : $c/a=0.9991$.

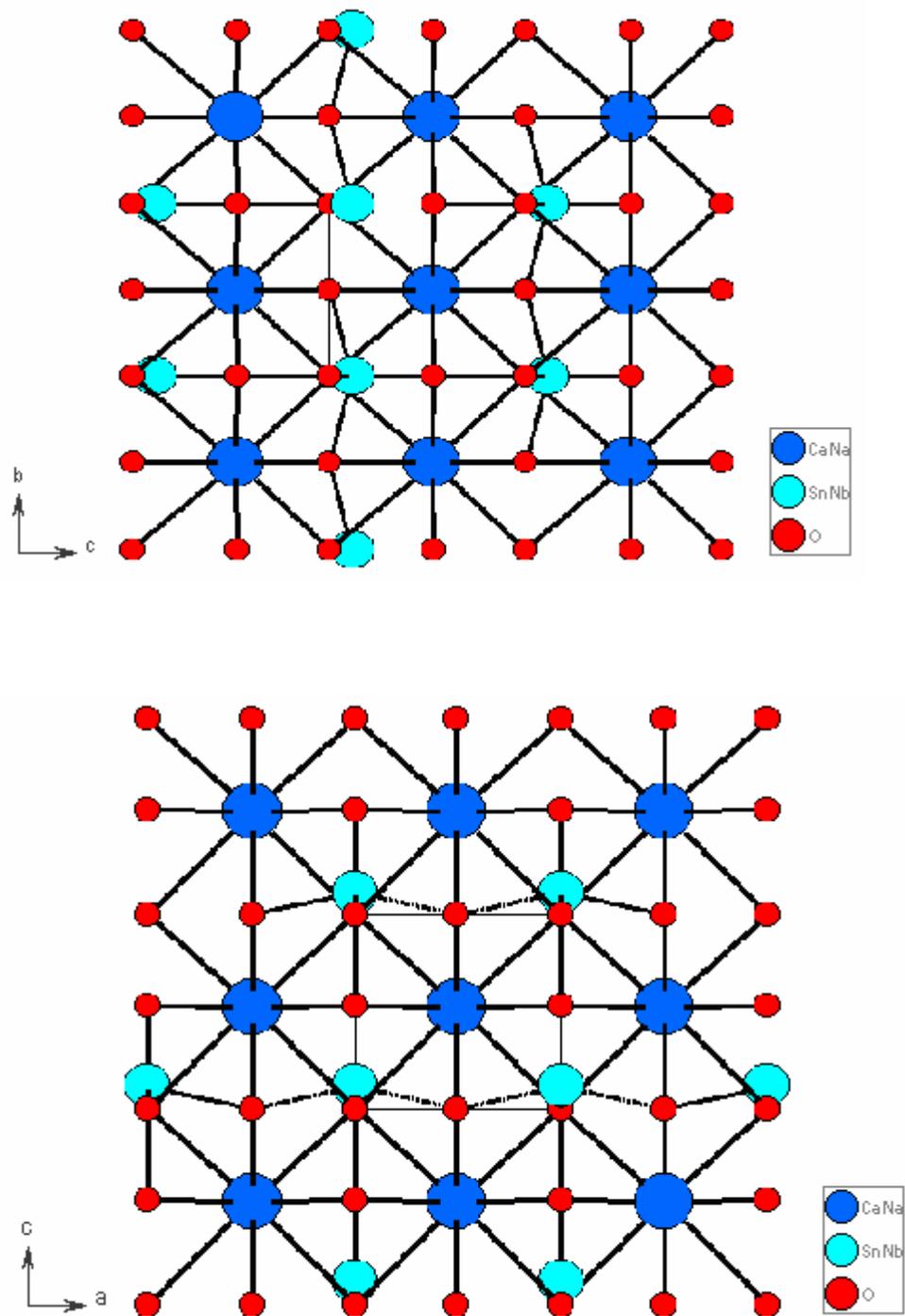
Dans le cas de la composition CSNN91.5, la distorsion – apparemment orthorhombique- implique de légers déplacements des cations et anions et des déformations des octaèdres NbO₆ entraînent l'abaissement de la symétrie suivant l'axe oz avec l'apparition d'une polarité suivant cet axe.



La figure IV.12.a Représente la projection des structures de $CSNN_x$ ($x = 0.895$) sur les plans xOz et yOz respectivement.



La figure IV.12.b représente la projection des structures de CSNN x ($x = 0.895$ et 0.925 respectivement) en perspective.



La figure IV.12.c représente la projection des structures de $CSNN_x$ ($x = 0.925$) sur les plans xOz et yOz respectivement.

Ces résultats sont conformes à ceux des mesures pyro-piézoélectriques qui ont révélé la présence d'une polarisation dans la phase orthorhombique.

IV.E Etude vibrationnelle.

La spectroscopie Raman est une technique appropriée pour étudier l'effet de vibration des atomes dans le réseau cristallin. L'analyse des modes (internes et externes) caractéristiques au matériau nous donne une idée sur les modes de vibrations actifs en Raman. Les modes de vibrations dépendent de la symétrie locale des nanorégions et de celle de la symétrie globale.

Si on examine en détail les variations en température et en composition des caractéristiques des bandes de vibration, il est possible d'avoir une idée de la dynamique des nanorégions.

Les composés de la solution solide CSNN_x de formule ABO₃ sont constitués d'octaèdres NbO₆ et SnO₆. Dans le cas de la phase ferroélectrique le groupe d'espace est un sous- groupe du groupe O_h (de la phase cubique). Une hypothèse relative aux groupe d'espace des différentes phases a été proposée d'après l'étude structurale. Il est possible de déterminer, en utilisant la théorie des groupes, les modes propres de vibration de réseau. Les groupements octaédriques de formules XY₆ du groupe O_h présentent les six modes normaux de vibrations suivants [81].

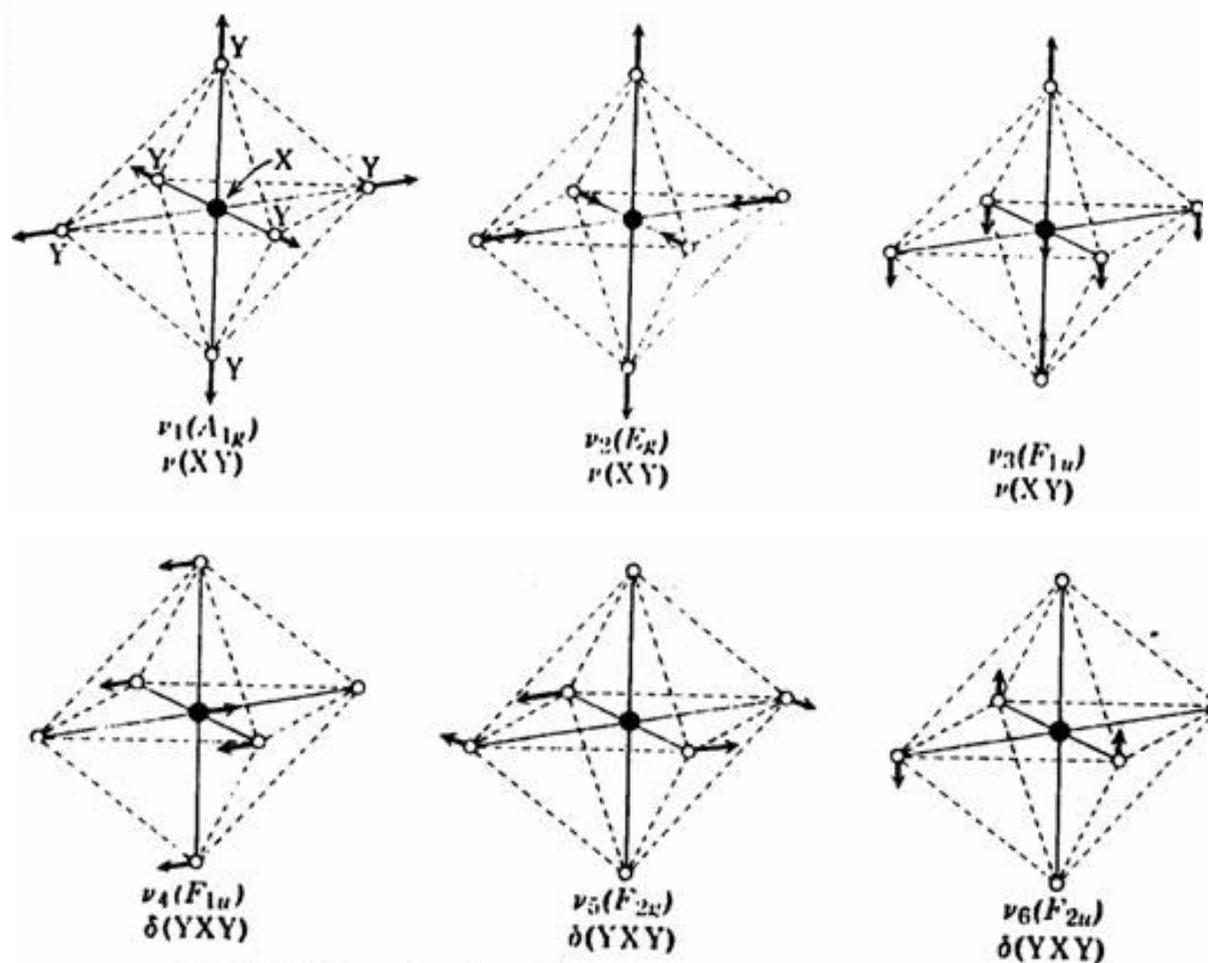


Figure.IV.13 Les modes des vibrations normales des entités octaédriques XY_6

Les modes de vibrations ν_1 , ν_2 et ν_5 sont actifs en Raman et les modes ν_3 et ν_4 sont actifs en infrarouge alors que la mode ν_6 est inactif en Raman et en infrarouge [81].

L'évolution du spectre Raman des céramiques de la solution solide $Ca_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ en fonction de la composition est représentée sur la figure IV.14 pour une large bande de fréquence $150-1550\text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante.

Le spectre Raman avait été enregistré avec un spectrophotomètre triple monochromateur (Dilor Z24) , équipé d'un laser spectrophysics à argon ionisé en utilisant la raie excitatrice verte à $\lambda = 514.5\text{nm}$.

Sur la figure IV-4 on observe quatre bandes. Ces bandes apparaissent dans nos matériaux à des fréquences très proches de celles de la phase limite NaNbO_3 [82]. Les spectres Raman de la solution solide CSNN_x peuvent être étudiés dans deux domaines de longueur d'onde :

- les modes de vibrations externes en dessous de 250 cm^{-1} .
- Les modes de vibrations internes au dessus de 250 cm^{-1} qui sont relatifs aux octaèdres NbO_6 ou SnO_6 .

L'attribution des bandes est possible par analogie avec les phases limites[83]. Dans la zone $150- 250\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibration du réseau, le spectre Raman est caractérisé par un grand nombre de bandes relativement larges, ce qui rend l'attribution détaillée difficile. Cette zone concerne les vibrations externes des différents cations et anions constituant le matériau. Cet élargissement est la conséquence du désordre cationique en site A (Na^+ , Ca^{2+}) et B (Sn^{4+} , Nb^{5+}).

Par comparaison avec les spectres de BaTiO_3 et NaNbO_3 les bandes observées vers 871 , 594 et 445 cm^{-1} en diffusion Raman sont attribuées à $\nu_3(\text{Nb-O})$, $\nu_1(\text{Sn-O})$ et $\nu_2(\text{Nb-O})$ [84] qui correspondent au modes de vibrations internes . Celle de $\nu(\text{Ca-O})$ apparaît vers 230 cm^{-1} et celle de $\nu(\text{Na-O})$ vers 189 cm^{-1} [85].

Les spectres Raman obtenus à température ambiante pour les composés de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ montrent l'existence des bandes larges très mal résolues.

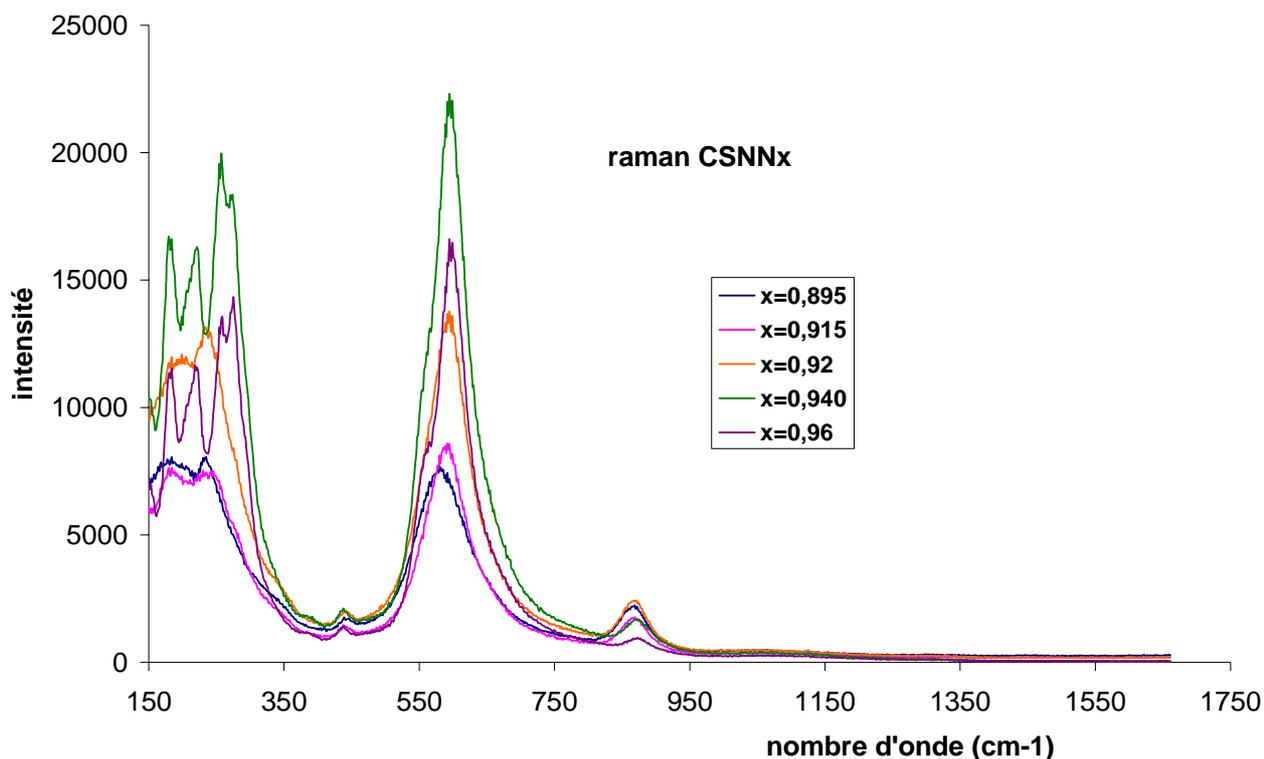


Figure IV.14 spectre Raman de quelques composés de la solution solide CSNNx

L'évolution de la largeur à mi hauteur du mode de vibration ν_1 (Sn-O) à 594 cm^{-1} en fonction de la composition est représentée à la figure.IV.15. On peut noter que la largeur à mi- hauteur diminue pour ce mode quand le taux de niobate x augmente en passant par un palier au voisinage de la composition $x = 0.915$. Cette valeur correspond précisément à la composition limite entre la phase ferroélectrique et la phase relaxeur déterminée d'après les mesures diélectriques. Ce résultat semble cohérent avec les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations.

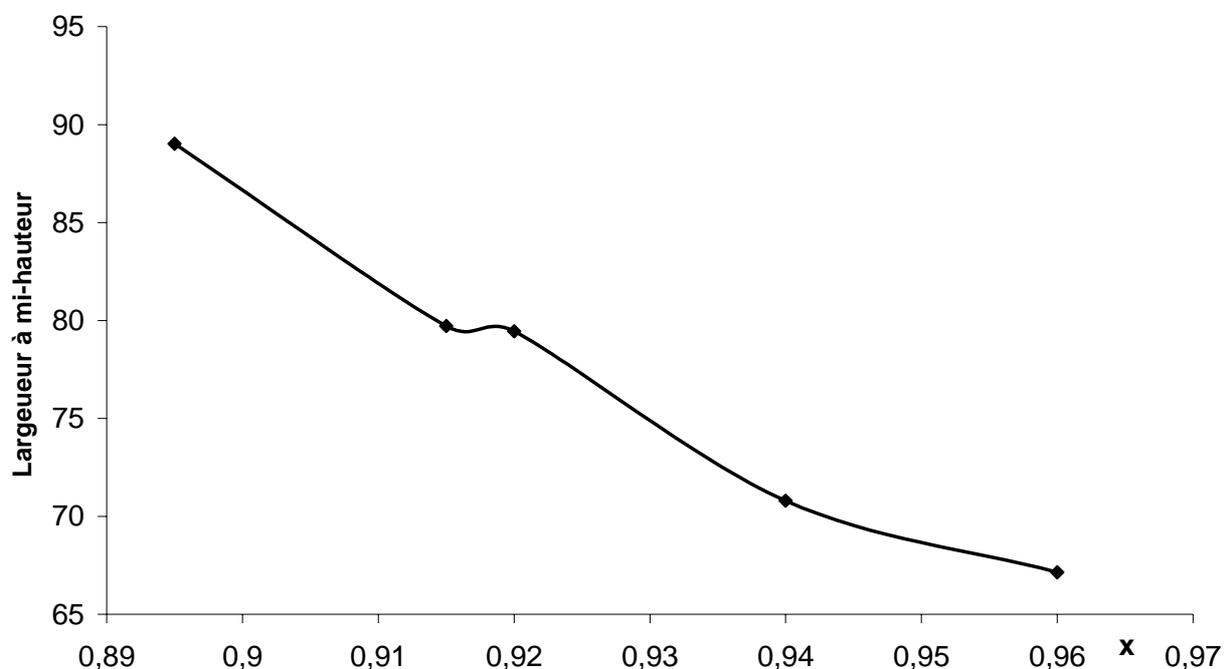


Figure.IV.15 Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la composition pour le mode de vibration ν_1 (Sn-O).

Des mesures ont été réalisées, pour plusieurs compositions en faisant varier la température. On observe une très faible évolution avec un élargissement des bandes. Cet élargissement confirme le caractère désordonné de la phase correspondant au domaine 1 du diagramme (fig. IV.4 p.98) et dont la symétrie a été supposée cubique par diffraction des rayons X et macroscopiquement paraélectrique par mesures diélectriques. La Figure.IV.16 montre par exemple le comportement de CSNN0.895.

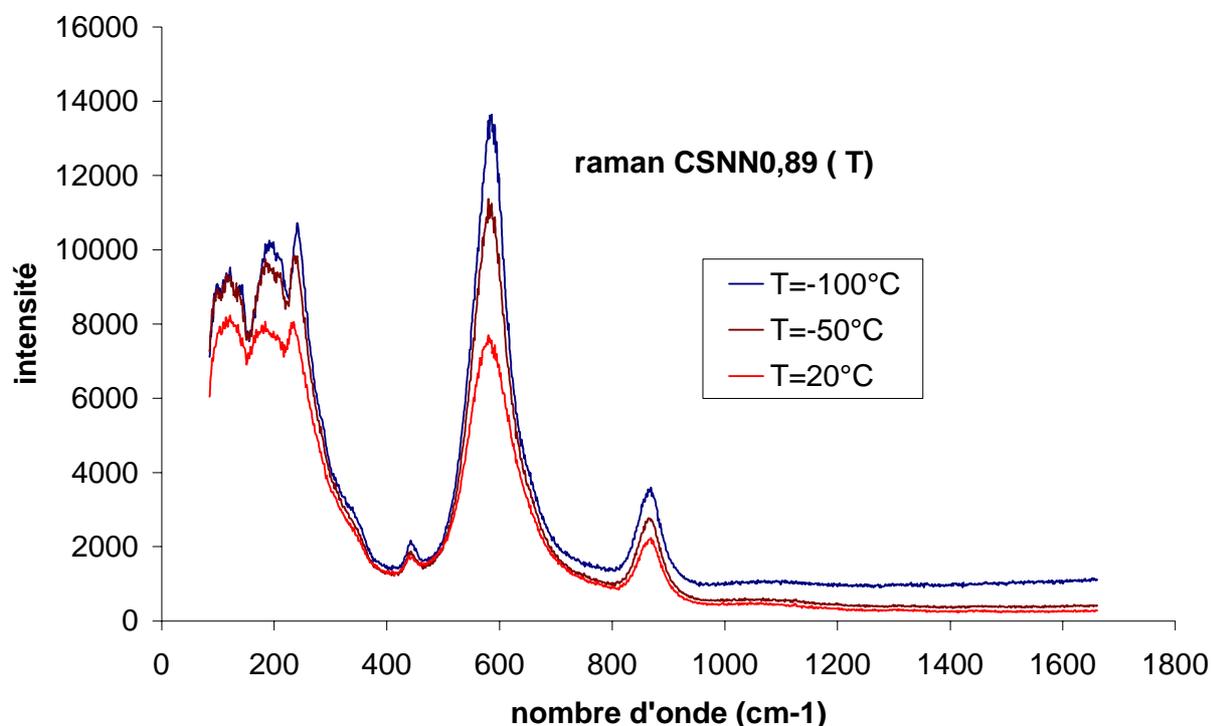


Figure.IV.16 spectre Raman d'une céramique de composition CSNN0. 895 à plusieurs températures.

IV.F Conclusion :

Cette partie de notre travail nous a permis d'élaborer des céramiques de structure perovskite appartenant à la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ à partir du système CaSnO_3 - NaNbO_3 .

Nous avons utilisé une méthode de préparation des céramiques par voie solide .

Les échantillons obtenus ont été observés et analysés quantitativement par microscopie électronique à balayage afin de s'assurer de la composition chimique des échantillons.

L'étude diélectrique montre la présence de trois régions délimitées par des anomalies du comportement thermique de la permittivité. Dans le cas des compositions riches en stannate de calcium, on observe un comportement de type ferroélectrique relaxeur. Les

céramiques de composition riche en niobate de sodium ont un comportement de type ferroélectrique classique et pour $x > 0.92$ on observe deux anomalies diélectriques. La limite de composition séparant les compositions relaxeur et ferroélectrique classique $x=0.915$ a été déterminée par une méthode dérivée de la loi de Vogel- Fülcher. Les mesures de l'effet piézo et pyro- électrique entreprises sur les céramiques de compositions CSNN0.91 et 0.92 ont montré que seule la phase de basse température donnait des effets polaires mesurables correspondant à un état ferroélectrique.

A partir d'une analyse radiocristallographique par méthode globale nous avons pu déterminer le système cristallin et les paramètres de maille correspondant à certaines compositions appartenant respectivement à chacun des domaines délimités par les anomalies diélectriques ($x = 0.895, 0.915$ et 0.925). Le composé $x = 0.895$ appartenant au domaine 1 présente une symétrie apparente de type cubique $Pm3m$; le composé $x= 0.915$ dans le domaine 2 est caractérisé par une distorsion orthorhombique avec une symétrie de type soit polaire ($Pmm2$) soit non polaire ($Pmmm$); la symétrie du composé $x=0.925$ dans le domaine n°3 est quadratique soit polaire $P4mm$ soit non polaire $P4/mmm$. Les mesures d'effet piézoélectrique ou pyroélectrique ont montré que seule la phase orthorhombique présentait un caractère polaire; sa polarité pouvant être imposée par le sens du champ, elle est donc ferroélectrique, la symétrie la plus probable est $Pmm2$. Par ailleurs, le caractère apparemment non polaire de la phase quadratique semble indiquer que la symétrie probable de la phase quadratique est $P4/mmm$ il est bien entendu très difficile d'être plus affirmatif sur ces résultats en l'absence de cristaux appartenant aux différents domaines...

Les structures sont constituées de chaînes d'octaèdres de SnO_6 et NbO_6 liés entre eux par tous leurs sommets formant ainsi un assemblage de type perovskite tridimensionnel régulier. L'étude de cette solution solide a démontré l'existence d'une phase relaxeur de symétrie orthorhombique, ce résultat est inédit. En effet, la symétrie des phases relaxeur mises en évidence dans les systèmes déjà étudiés $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$, $BaTiO_3$ - $NaNbO_3$ ou $NaNbO_3$ - $BaSnO_3$ est de type cubique.

Les spectres Raman obtenus pour les compositions CSNNx ($x = 0.895 ; 0.915 ; 0.92 ; 0.94$ et 0.96) montrent l'existence des bandes larges dues au caractère désordonné de la répartition des cations dans ces phases.

Conclusion générale et
perspective



Conclusion générale et perspective

Diverses compositions appartenant aux solutions solides BSNN_x et CSNN_x étudiées ont été préparées par voie solide et les céramiques correspondantes ont été obtenues par frittage à haute température. Les échantillons obtenus ont été observés et analysés quantitativement par microscopie électronique à balayage afin de s'assurer de l'homogénéité et de la conformité de la composition chimique des échantillons.

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques dans un large domaine de température (de 80K à 650K) et de fréquence (de 100 Hz à 200 kHz) a conduit à la mise en évidence de deux comportements diélectriques différents:

Pour la solution BSNN_x un comportement ferroélectrique classique pour les compositions $x \geq 0.90$ et un comportement relaxeur pour les compositions $x < 0.90$ dont certaines avec des températures de transitions T_m voisines de 300K (BSNN_{0.88} ($x = 0.88$): $T_m = 285K$).

Pour la solution solide CSNN_x on observe un comportement ferroélectrique classique pour les compositions $x \geq 0.915$ et un comportement relaxeur pour les compositions $x < 0.915$

Les limites de composition entre les comportements relaxeur et ferroélectrique classique ont été déterminés par une méthode dérivée de la loi de Vogel- Fülcher : les matériaux sont relaxeurs pour les compositions riches en étain .

Des mesures de l'effet piézo et pyro-électrique ont été entreprises sur certaines compositions afin de préciser leur caractère polaire ou non-polaire.

A partir d'une analyse radiocristallographique par méthode globale nous avons pu proposer des hypothèses pour la symétrie des structures cristallines appartenant aux différentes compositions étudiées. Les paramètres de maille correspondants ont été déterminés. Dans le cas de BSNN_x, la phase relaxeur est apparemment cubique tandis que la phase ferroélectrique classique présente une faible distorsion quadratique. La solution solide

CSNNx présente trois phases de symétrie différentes suivant la température et la composition :

*une phase cubique de symétrie apparente $Pm\bar{3}m$ pour les compositions riches en étain ;

*une variété dérivant de la maille cubique par de légères distorsions et pouvant être décrites avec une maille orthorhombique $Pmm2$ pour les compositions voisines de $x = 0.90$ à basse température;

*une phase apparemment non polaire de symétrie quadratique $p4/mmm$ pour les compositions pauvres en étain.

Les mesures d'effet piézoélectrique ou pyroélectrique ont montré que seule la phase orthorhombique présentait un caractère polaire ; sa polarité pouvant être imposée par le sens du champ, elle est donc ferroélectrique. Le caractère non polaire de la phase quadratique a conduit à l'hypothèse de la symétrie $P4/mmm$.

Une tentative de détermination structurale des différentes phases obtenues a été entreprise à partir des diffractogrammes de rayons X de poudre. Les structures sont de type perovskite, constituées d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres de SnO_6 et NbO_6 liés entre eux par tous leurs sommets.

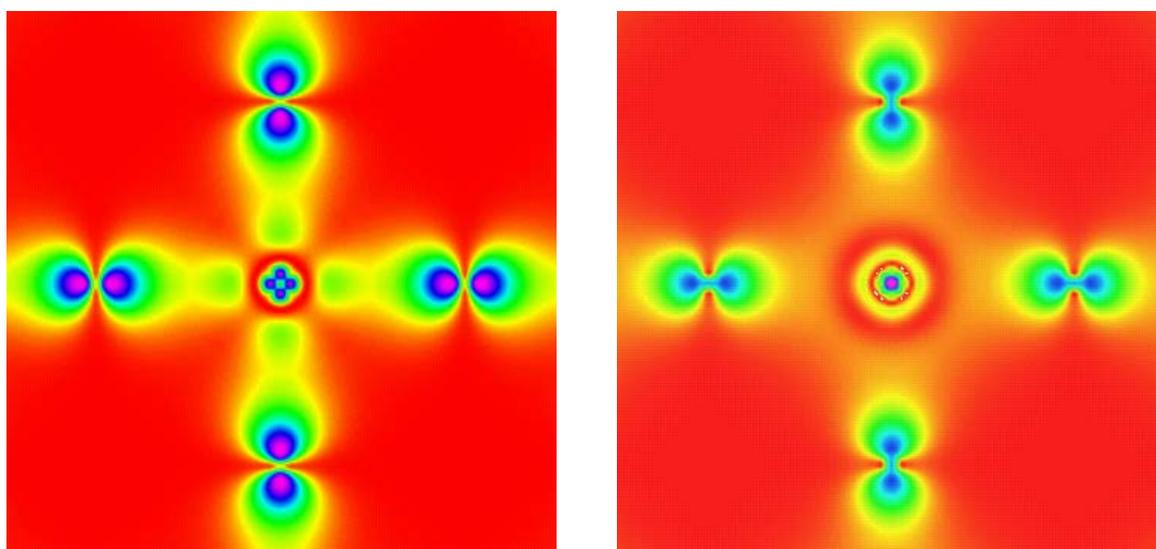
L'étude de la solution solide CSNNx a montré l'existence d'une phase relaxeur de symétrie orthorhombique, ce résultat est inédit. En effet, la symétrie des phases relaxeur mises en évidence dans les systèmes déjà étudiés $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$, $BaTiO_3$ - $NaNbO_3$ ou $NaNbO_3$ - $BaSnO_3$ est cubique.

Les spectres Raman obtenus pour les compositions CSNNx ($x = 0.895$; 0.915 ; 0.92 ; 0.94 et 0.96) montrent l'existence des bandes larges dues au caractère désordonné de la répartition des cations dans ces phases.

L'ensemble de ces études confirme que des substitutions cationiques dans le site A ou dans le site B d'une perovskite ABO_3 peuvent modifier profondément les propriétés diélectriques du matériau. En faisant varier la concentration des cations substitués on peut obtenir des relaxeurs dont la température de transition est voisine de la température ambiante.

Les études des propriétés diélectriques en fonction de la composition ont montré que dans les solutions solides $NaNbO_3$ - $MsnO_3$ ($M=Ba,Ca$) l'origine de l'effet relaxeur est dû à l'introduction d'étain IV en site octaédrique. Pour de faibles taux de substitution de $NaNbO_3$

le réseau cristallin comporte des chaînes Nb-O dont le caractère covalent des liaisons permet des interactions coopératives à longue distance qui sont à l'origine de l'effet ferroélectrique. L'augmentation du taux d'étain dans le réseau entraîne la formation de nombreuses liaisons Sn-O beaucoup plus ioniques que les liaisons Nb-O dont elles brisent l'effet « coopératif ». Il apparaît ainsi des nano-domaines ou clusters de Nb-O isolés les uns des autres par des liaisons Sn-O et l'étain IV rend ainsi le matériau relaxeur. La figure suivante, obtenue par un calcul théorique, permet de comparer les densités électroniques des liaisons Nb-O et Sn-O dans un réseau perovskite[86].



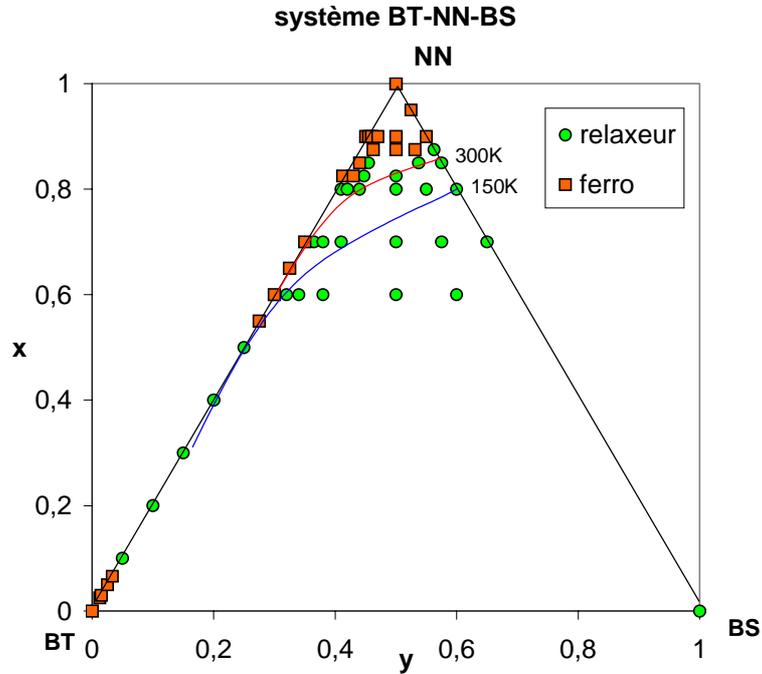
Nb-O : liaisons localisées

Sn-O: nuage délocalisé

Cartes de densité électronique calculées pour les liaisons Nb-O et Sn-O dans un réseau perovskite (d'après A. Villesuzanne ICMCB [86])

L'étude des composés du système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ actuellement en cours, apparaît comme un prolongement intéressant pour compléter et corrélérer nos travaux de thèse. En effet, les diagrammes binaires limitant le système ont déjà été étudiés tant sur le plan de l'élaboration et de la caractérisation cristalochimique que pour les propriétés diélectriques des céramiques appartenant à ces systèmes.

Les résultats préliminaires obtenus par mesures diélectriques sur les composés appartenant au système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ sont présentés sur la figure suivante :



Résultats préliminaires de l'étude diélectrique des composés du diagramme ternaire BaTiO₃ (BT)- BaSnO₃ (BS)- NaNbO₃ (NN))

L'étude du système ternaire BT-BS-NN se poursuit dans plusieurs directions :

- élaboration de céramiques au voisinage de BaTiO₃
- caractérisation des textures des céramiques.
- étude de la symétrie locale (spectroscopie Raman, Mössbauer).
- déterminations structurales.

Références
bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] Smolensky et al. *Z. tech.Fiz.* 24, p.1375 (1954)
- [2] A. Vegas, M. Vallet-Regí, J. M. González-Calbet and M. A. Alario-Franco *Acta Cryst.* B42, p.167-172(1986).
- [3] C. Huber. « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences ».thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [4] W. G. Cady, *Piezoelectricity*, New York , Mc Graw- Hill, p 699, (1946).
- [5] J. C. Burfoot, *Ferroelectrics*. London, England Van Nostrand, p49, (1967).
- [6] D. Brewster, “observation of the pyroelectricity of minerals” *Edinburgh. J. SCi*, Vol 1, (1924).
- [7] C. S. Smith, “macroscopic symmetry and properties of crystals” *Solid- State phys*, Vol 6, p175, (1957).
- [8] J. F. Nye. “Physical properties of crystals” London, England, Oxford University press. Vol 189, p78, 1957.
- [9] O. Elkechai. « Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 » thèse, Université de Limoges, (1995).
- [10] C. Kittel “Introduction to solid state physics”, John Wiley and son, New York , (1961).
- [11] V. Tolmer “Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ”, *Thèse*, Université de Caen, (1996).
- [12] J. C. Niepce, J. M. Haussonne. « BaTiO_3 matériau de base pour les condensateurs céramiques » Paris. (1994).
- [13] J. P. Boyeux, F. Michel- Calendini, *J. Phys. C*, Vol 12, p1455, (1979).
- [14] N.G. Error, D. M. Smyth, *J. Amer. Soc*, Vol 65, p167, (1982).
- [15] J. Daniels, *Philips Res*, Vol 31, p505, (1976).
- [16] G. Chanussot, *Ann. Phys*, Vol 8, p81, (1974).
- [17] J. Fousek, V. Janovek, *J. Appl. Phys.*, Vol 40:1, p135, (1969).
- [18] M. Di. Domenico, S. H. Wemple, S. P. et al., *Phys. Rev.* Vol 174, p522, (1968).
- [19] A. K. Jonscher, The universal dielectric response, *Nature*, Vol 267, p673, (1977).
- [20] Y. Luspín, Y. J. L et al., *J. Phys. C*, Vol 13, p3761, (1980).

- [21] H. F. Kay. *Acta Cryst*, Vol 1, p229, (1948).
- [22] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, *Mineralogical Journal*, Vol 10, 3,p143, (1980).
- [23] H. T. Evans, R. D. Burbank, *Journal Chem.*, Vol 16, p643, (1948).
- [24] G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 105, p865, (1957).
- [25] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 100, p745, (1955).
- [26] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, *Soviet Phys.-Solid state*, Vol 2,p 258, (1961).
- [27] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, Vol 76, p241, (1987).
- [28] J. Toulouse and R. Pattnaik, *Ferroelectrics*, Vol 199,p 287, (1997).
- [29] D. Vielhand, M. Wuttig and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, Vol 120, p71, (1991).
- [30] V. Westphal, W. Kleemann and M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.*, Vol 68, p847, (1992).
- [31] I. W. Chen and Y. Wang, *Ferroelectrics*, Vol 206, p245, (1998).
- [32] A. E. Glazounov, A. K. Taganstev and A. J. Bell, *Ferroelectrics*, Vol 184, p217, (1996).
- [33] A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, *Phase Transitions*, Vol 65, p117, (1998).
- [34] C. A. Randall and A. S. Bhalla, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 29, p327, (1990).
- [35] V. Hornebecq. “ Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques » thèse, Université Bordeaux I , (2000).
- [36] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Vielhand and S. Vakhrushev, *Ferroelectrics*, Vol 199, p103, (1997).
- [37] T. Egami, W. Dmowski, S. Teslic, P. K. Davies, I. W. Chen and H. Chen, *Ferroelectrics*, Vol 206, p231, (1998).
- [38] T. Egami, *Ferroelectrics*, Vol 222, p163, (1999).
- [39] E. Fatuzzo, W. J. Merz, *Ferroelectricity* (Amsterdam) (1967).
- [40] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (London and New York) (1971).
- [41] H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.* Vol 189, p261, (1947).
- [42] A. F. Devonshire, *Phil. Mag*, Vol 40, p1040, (1949).
- [43] B. T. Matthias, *Phys. Rev*, Vol 75, p1771, (1949).
- [44] A.F. Devonshire, *Phil. Mag*, Vol 3, p85, (1954).
- [45] H. D. Megaw, *Acta Cryst*, A24, p589, (1968).
- [46] A.C. Sakowski Cowley, et al. , *Acta Cryst*, B25, p581, (1969).
- [47] H. D. Megaw, *Crystal structures*, Saunders, Philadelphie, (1973).
- [48] C. N. W. Darlington, H. D. Megaw, *Acta Cryst*, B29, p2171, (1973).
- [49] M. Wells, H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc. London*, Vol 78, p 1258, (1961).

-
- [50] I. Lefkowitz, K. Lukaszewicz, *Acta Cryst*, Vol 20, p670, (1966).
- [51] A. M. Glaser, H.D. Megaw. *Phil. Mag*, Vol 25, p1119, (1972).
- [52] M. Ahtee, A. M. Glazer, *Phil Mag*, Vol 26, p995, (1972).
- [53] H. D. Megaw, international meeting of ferroelectricity , Prague, Vol 1, p314, (1966).
- [54] Bruno Domenichini and Thierry Caillot, *Acta Materialia*, Volume 51, Issue 16, 15, p.4815-4821,(2003)
- [55] H.Mostaghaci, R.J.Brook, *Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO₃ Ceramics*, *Br.Ceram.Trans.J*, 84, p203, (1985).
- [56] R. W. Rice "Porosity of Ceramics" Dekker Inc. New York, (1998).
- [57] J. Rodriguez-Carvajal, Program FullProf , Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) Version 3.5d - LLB - JRC – Oct (1998)
- [58] N.J. Shaw, *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of the models. Powder Metallurgy International*, 21 N°3, p16, (1989).
- [59] M. Honda, *The impedance measurement handbook*, Yokogawa Hewlett Packard, (1989).
- [60] R. Von der Mühl "les matériaux piézoélectriques, caractéristiques et mesures, p3, doc. Privé ICMCB (2002).
- [61] IEEE standards on piezoelectric crystals, box A ,Lenox hall station NY 10021 NY USA, (1961).
- [62] G.McMahon *IEEE Trans. on Ultrasonics Eng*, p102, (1963).
- [63] F.Calvayrac, B.Lestienne & R.Von der Mühl « Programme d'acquisition et de traitement des mesures d'admittance pour le calcul des propriétés des céramiques piézoélectriques » ICMCB
- [64] R.Von der Mühl « détermination du coefficient pyroélectrique des matériaux polaires » p3, doc. privé ICMCB (2000).
- [65] R.L.Byer & C.B.Roundy, *Ferroelectrics*, 3, p333, (1972).
- [66] « low level measurements » Keithley instruments Inc. Cleveland Ohio, (1984).
- [67] W.H. Press et al. « Numerical recipes » Cambridge Univ. press Cambridge, (1990).
- [68] Dhamelincourt et Bisson ,1977; M.Pinnet, et *al.*, 1992; D.C Smith et F.Gendron, p3, (1996).
- [69] D.C Smith « axe cristallographique, plan de clivage, axe optique etc » p.23, (1996).
- [70] M.Pinnet et *al.*, (1992)
- [71] Smith et Edwards, (1998)
- [72] A.C.Sakowsky-Cowley, K.Lukaszewicz and H.D.Megaw, *Acta Cryst.* B25, p.851-865,

- (1969)
- [73] A.W.Hewat, *Ferroelectrics*, 7, p.83-85,1974
- [74] M.Athee and W.Hewat, *Acta Cryst.A* 31,p. 846-850, 1975
- [75] R.Von der Mühl, A.Sadel and P.Hagenmüller, *J. Solid.State Chem.* 51, p.176-182,
(1984)
- [76] L.A.Reznichenko, N.V.Dergunova, G.A.Gerguzina, O.M.Ragumovskaya, L.A.Shilkina
- [77] H.Khemakhem, A.Simon,, R.Von der Mühl and J. Ravez,
J.Phys.Condens.Matter , 12,p. 5951-5959, (2000)
- [78] D.Vielhand, S.J.Jang and L.E.Cross, *J.Appl.Phys.*, 68(6), p.2916-2921, (1990)
- [79] A. Aydi, C. Boudaya, H. Khemakhem, R. Von Der Mühl and A. Simon
Solid State Sci. 6 p. 333, (2004)
- [80] I.R.E. Standards on piezoelectrics, *Proc. IRE*, 49, p.1161-1169, (1961)
- [81] J. Rodriguez-Carvajal, Program FullProf , Laboratoire Léon Brillouin
(CEA-CNRS) Version 3.5d - LLB - LCSIM– Juin (2004)
- [82] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*,
5th edition p.214 -218, (1995).
- [83] X.B Wang et al. *Journal of Molecular Structure* 385 p.1-6, (1996).
- [84] B. Güttler et al. *Journal of Molecular Structure* 661 p.469-479, (2003).
- [85] P. Ayyanb et al . *Phys. Rev*, B34) p.8137, (1986).
- [86] R. Von der Mühl et al. / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 p1039-1043
(2004)

Annexe



Annexe

Affinements de structure par la méthode de Rietveld

1 Principe

Une analyse par diffraction des rayons X répond à la procédure suivante :

- indexation du diffractogramme à partir d'une hypothèse de symétrie et des paramètres de maille cristalline approchés.
- affinement des paramètres de la maille par la méthode des moindres carrés, cette détermination peut se faire en tenant compte de l'ensemble des points mesurés sur le diffractogramme et en affinant simultanément les paramètres de profil et de maille.
- détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld [1].

Un affinement préalable des paramètres de profil et de maille est donc nécessaire.

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_{ci} 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 est la somme d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne.

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 [2]:

$$H_K^2 = Utg^2 2\theta + Vtg 2\theta + w \quad (4)$$

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 [3].

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) taux de Lorentzienne Largeur à mi-hauteur (U, V, W) Asymétrie des raies
	Paramètres relatifs au fond Continu	Polynôme de degré 5 en 2θ

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 :

$$R_{Brag} = 100 \times \frac{\sum_{Ki} |I_K - I_{Kc}|}{\sum_K I_K}$$

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 :

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

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 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

Dans le cas idéal, χ^2 devrait tendre vers 1, ce qui est rarement observé.

Références bibliographiques de la partie Annexe

- [1] H.M.Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
- [2] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, ver.3.2, janv.97, LLB-CEA, Saclay, France.

