



HAL
open science

Céramiques perovskites ferroélectriques

Catherine Elissalde

► **To cite this version:**

Catherine Elissalde. Céramiques perovskites ferroélectriques : relaxations diélectriques en large bande de fréquence (102-109 Hz). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10550 . tel-00137622

HAL Id: tel-00137622

<https://theses.hal.science/tel-00137622>

Submitted on 20 Mar 2007

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.

N° d'ordre : 1075

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **SCIENCES DES MATERIAUX**

Par Catherine ELISSALDE

***Titre: Céramiques perovskites ferroélectriques:
relaxations diélectriques en large bande de fréquence
(10² - 10⁹Hz).***

Soutenue le 22 février 1994.

Après avis de : **M. M.MAGLIONE**
M. M.TOURNOUX

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.
(Nom et titre) **P. HAGENMULLER, Professeur**
J. ETOURNEAU, Professeur
M.MAGLIONE, Chargé de Recherche
J.L.MIANE, Maître de Conférence
M.POUCHARD, Professeur
J.RAVEZ, Directeur de Recherche
J.C.TOLEDANO, Professeur
M.TOURNOUX, Professeur

Président
Examineurs

*A mon fils Jérémy
pour son joli sourire et sa tendre patience.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université de Bordeaux I.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse, je tiens à lui exprimer toute ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour son accueil, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Monsieur M.MAGLIONE, Chargé de Recherche au C.N.R.S. au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Bourgogne, m'a fait profiter de ses fructueuses discussions et de sa grande compétence. Je le remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur J.L.MIANE, Maître de Conférence au Laboratoire P.I.O.M. à l'Université de Bordeaux I, m'a fait profiter de ses compétences dans le domaine des microondes et a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je l'en remercie très sincèrement.

Je voudrais également remercier vivement Monsieur le Professeur M.POUCHARD pour ses précieux conseils et pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.C.TOLEDANO de l'Ecole Polytechnique, pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury de thèse.

Monsieur le Professeur M.TOURNOUX de l'Université de Nantes a bien voulu accepter de juger ce travail. Je lui exprime ici ma vive gratitude.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur J.RAVEZ, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé mes travaux avec beaucoup de compétences et de disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son efficacité, sa confiance et sa bienveillance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur F.WEILL, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour ses compétences, sa disponibilité et son efficacité. Je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et de ma sincère amitié.

Monsieur A.VILLESUZANNE, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a contribué à ce travail avec beaucoup d'efficacité et de gentillesse. Je le remercie sincèrement pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier Madame A.SIMON, Ingénieur de Recherche au C.N.R.S., pour ses qualités humaines et ses nombreux conseils. Qu'elle soit certaine de la profonde reconnaissance que je lui témoigne.

Monsieur R.VON DER MÜHLL, Chargé de Recherche au C.N.R.S., m'a fait profiter de ses discussions. Sa contribution a toujours été efficace et sympathique. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements.

Je me dois d'associer à l'aboutissement de ce travail plusieurs chercheurs de laboratoires extérieurs avec qui nous avons collaboré:

- Monsieur P.GAUCHER, du L.C.R. Thomson C.S.F.

- Madame N.SETTER et Monsieur F.CHU de l'Ecole Polytechnique de Lausanne.

Mes remerciements s'adressent enfin à mes collègues du groupe "Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques" pour leur collaboration et leur soutien amical.

Je ne saurais oublier tous ceux dont les compétences scientifiques ou techniques ont été sollicitées au cours de ce travail et tous ceux qui, permanents ou non, m'ont aimablement apporté leur aide et ont contribué à l'ambiance quotidienne de ces années de recherche.

Merci à tous.

***CERAMIQUES PEROVSKITES FERROELECTRIQUES:
RELAXATIONS DIELECTRIQUES EN LARGE BANDE
DE FREQUENCE (10^2 - 10^9 Hz)***

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: GENERALITES	4
I - A. FERROELECTRICITE	5
I - A - 1. Les cycles d'hystérésis	5
I - A - 2. La permittivité diélectrique	5
I - B. STRUCTURE PEROVSKITE	7
I - B - 1. Généralités	7
I - B - 2. Stabilité	7
I - B - 3. Les perovkites complexes	7
I - C. RELAXATION DIELECTRIQUE	9
I - C - 1. Les divers types de polarisation	9
<i>I - C - 1 - a. La polarisation électronique: P_e</i>	12
<i>I - C - 1 - b. La polarisation atomique ou ionique: P_a</i>	12
<i>I - C - 1 - c. La polarisation par orientation: P_d</i>	12
<i>I - C - 1 - d. La polarisation par charges d'espace: P_c</i>	12
I - C - 2. Permittivité et courbes de relaxation	13
I - C - 3. Ecart à la loi de Debye	17
<i>I - C - 3 - a. La loi Cole - Cole</i>	17
<i>I - C - 3 - b. La loi de Davidson - Cole</i>	17
<i>I - C - 3 - c. Influence de la conductivité électrique</i>	19
I - D. FERROELECTRIQUES CLASSIQUES ET RELAXEURS: DEUX TYPES DE COMPORTEMENT	19
I - D - 1. Permittivité et pertes diélectriques	20
<i>I - D - 1 - a. Comportement en température</i>	20
<i>I - D - 1 - b. Comportement en fréquence</i>	20
I - D - 2. Evolution des cycles d'hystérésis	22
I - D - 3. Indice de réfraction	22
I - D - 4. Evolution des diagrammes de diffraction X	23
I - E. APPLICATIONS DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES	24

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES25

II - A. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE26

- II - A - 1. Analyse à température ambiante.....26
- II - A - 2. Analyse à haute température26

II - B. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....27

- II - B - 1. Microscopie électronique à balayage27
- II - B - 2. Microscopie électronique en transmission27
 - II - B - 2 - a. Préparation de l'échantillon27
 - II - B - 2 - b. Observation de l'échantillon28
 - II - B - 2 - c. Images en champ sombre.....28

II - C. CARACTERISATION FERROELECTRIQUE30

II - D. CARACTERISATION DIELECTRIQUE30

- II - D - 1. Mesures diélectriques basse fréquence ($10^2 - 3.10^5$ Hz).....32
 - II - D - 1 - a. Principe32
 - II - D - 1 - b. Cellule de mesure.....32
- II - D - 2. Mesures diélectriques moyenne fréquence ($10^2 - 4.10^7$ Hz)33
 - II - D - 2 - a. Principe33
 - II - D - 2 - b. Cellule de mesure.....33
- II - D - 3. Mesures large bande ($10^6 - 10^9$ Hz)33
 - II - D - 3 - a. Cellule de mesure.....35
 - II - D - 3 - b. Principe35
 - II - D - 3 - c. Limite d'utilisation en fréquence35
 - II - D - 3 - d. Précision de la mesure.....37
 - α. Calibrage du système.....37
 - β. Problèmes liés aux contacts électriques.....37
 - II - D - 3 - e. Mesures en fonction de la température37

**CHAPITRE III: CORRELATION ENTRE TEMPERATURE DE CURIE ,
FREQUENCE DE RELAXATION ET LIAISON
CHIMIQUE DANS LES OXYDES ET OXYFLUORURES
DERIVES DE BaTiO₃40**

**III - A. CORRELATION ENTRE TEMPERATURE DE CURIE T_c ET
LIAISON CHIMIQUE DANS LES OXYDES SUBSTITUES DE
TYPE BaTiO₃41**

**III - B. RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES OXYDES SUBSTITUES
DE TYPE BaTiO₃43**

III - C . ETUDES DIELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE DE CERAMIQUES OXYFLUOREES DERIVEES DE BaTiO₃	48
III - C - 1. Elaboration des céramiques	51
III - C - 1 - a. Calcinations	51
III - C - 1 - b. Frittage	51
III - C - 2. Etude diélectrique	52
III - C - 3. Etude du comportement purement ferroélectrique de céramiques de composition Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3xF_{3x}}	66
III - C - 4. Influence de la microstructure sur les propriétés diélectriques d'une céramique de composition Ba(Ti_{0,975}Li_{0,025})O_{2,925}F_{0,075}	75

CHAPITRE IV : RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃

IV - A. ELABORATION DU PMN	84
IV - B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃	85
IV - B - 1. Evolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence	85
IV - B - 2. Evolution thermique des fréquences de relaxations f_r [RBF] et f_r [RHF]	99
IV - B - 2 - a. Relaxation basse fréquence	99
IV - B - 2 - b. Relaxation haute fréquence	99
IV - B - 3. Distribution des temps de relaxation	99
IV - B - 4. Evolution de Δε' et ε_∞' en haute fréquence	103
IV - C. DISCUSSION	107
IV - C - 1. Conséquences de la nanostructure sur les propriétés ferroélectriques et structurales	109
IV - C - 2. Origine des deux relaxations	110
IV - C - 2 - a. Relaxation haute fréquence [RHF]	110
• T > T _m	
• T < T _m	
IV - C - 2 - b. Relaxation basse fréquence [RBF]	113
IV - D. CONCLUSION	115

CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION Ti⁴⁺ - (Mg²⁺Nb⁵⁺) SUR LES RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃

117

V - A. ELABORATION DES CERAMIQUES	118
V - B. ETUDE DIELECTRIQUE	119
V - C. DISCUSSION.....	137
V - C - 1. Relaxation haute fréquence [RHF]	138
V - C - 1 - a. Evolution en température	138
V - C - 1 - b. Evolution avec la composition	138
V - C - 2. Relaxation basse fréquence [RBF]	139
V - D. CONCLUSION.....	141

CHAPITRE VI : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION La^{3+} - Pb^{2+} SUR LES RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

VI - A. ELABORATION DU PLMN.....	145
VI - B. ETUDE DIELECTRIQUE	145
VI - C. DISCUSSION.....	153
VI - C - 1. Relaxation haute fréquence [RHF]	156
VI - C - 2. Relaxation basse fréquence [RBF]	158

CHAPITRE VII : RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

VII - A. ELABORATION D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	162
VII - A - 1. Compensation des pertes en oxyde d'indium: influence sur la pureté du produit final	163
VII - A - 2. Etude radiocristallographique de la réaction entre PbO et InNbO_4	163
VII - A - 3. Influence du temps de frittage à 900°C sur la pureté du matériau.....	163
VII - A - 4. Densification de la céramique	165
VII - B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	167
VII - C. DISCUSSION	170

CHAPITRE VIII : RELAXATIONS DIELECTRIQUES ET LIAISON CHIMIQUE:ETUDE COMPARATIVE DES DEUX CERAMIQUES $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ET $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

VIII - A. ELABORATION DU PSN.....	186
VIII - B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	186

VIII - C. DISCUSSION	193
CHAPITRE IX : INFLUENCE DE L'ORDRE CATIONIQUE SUR LA RELAXATION HYPERFREQUENCE DE CERAMIQUES DE $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$.....	202
IX - A. ELABORATION DES CERAMIQUES	204
IX - B. ETUDE DIELECTRIQUE	204
IX - C. DISCUSSION.....	209
CONCLUSION	212
BIBLIOGRAPHIE	216
LEGENDES DES FIGURES.....	222
LEGENDES DES TABLEAUX	231

INTRODUCTION

Les matériaux ferroélectriques de type perovskite présentent un grand intérêt en raison de l'existence d'un nombre très important de phases ferroélectriques, de leur structure relativement simple qui peut permettre ainsi des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier les propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux sont susceptibles de nombreuses utilisations dans le domaine des applications du fait de leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et électrooptiques performantes.

Les relaxeurs ferroélectriques de type perovskite forment une nouvelle famille très attractive en raison en particulier de leur permittivité très élevée et de leur transition très diffuse qui leur confèrent un grand intérêt dans le domaine des diélectriques pour condensateur. Leurs propriétés macroscopiques ont été décrites et interprétées en détail par Cross (1). Tous possèdent deux ou plusieurs cations différents dans le même site cristallographique. Un modèle d'hétérogénéité de composition avait été antérieurement décrit par Smolenski (2). Viehland a récemment montré l'analogie entre les relaxeurs et les verres dipolaires (3).

Le composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ appelé PMN a été le premier relaxeur ferroélectrique décrit en détail (1, 2). La relaxation diélectrique se situe à basse fréquence et à des températures voisines de la température de transition apparente(2). Des études par diffractions X et électronique et par microscopie électronique haute résolution ont montré que le PMN est formé de nanorégions soit polaires, soit ordonnées (1Mg:1Nb) (4). Le caractère diffus de la transition peut être modifié par diverses substitutions partielles qui provoquent une variation de la taille des domaines ordonnés. Citons les substitutions $\text{Ti}^{4+} - (\text{Mg}_{1/3}^{2+} \text{Nb}_{2/3}^{5+})$ ou $\text{La}^{3+} - 3/2\text{Pb}^{2+}$ qui provoquent respectivement une diminution ou une augmentation de l'état diffus (5).

Un autre groupe de relaxeurs ferroélectriques de type perovskite concerne des composés contenant encore du plomb mais avec deux cations en proportion égale en site

octaédrique. Il s'agit de $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) et $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN) (6). Ces phases présentent en outre un degré d'ordre plus ou moins important en raison de la différence de taille entre les cations Sc^{3+} , In^{3+} d'une part et Nb^{5+} , Ta^{5+} d'autre part.

Par ailleurs, les céramiques diélectriques font l'objet, de manière générale, d'études et de développements importants dans la gamme des hyperfréquences, en raison d'une demande accrue dans le domaine des applications. Citons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbants hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde. Des études récentes ont montré que les céramiques et les cristaux de BaTiO_3 présentent une relaxation hyperfréquence dans la gamme $10^7 - 10^9\text{Hz}$; cette relaxation est de type dipolaire, elle est interprétée par un modèle de chaînes de corrélation (7). L'évolution des caractéristiques de la relaxation en fonction des diverses substitutions cationiques a été également décrite (7).

Au début du présent travail, l'influence de la substitution anionique F-O dans BaTiO_3 est précisée en vue de mettre en évidence de manière complète les relations entre température de Curie ferroélectrique, fréquence de relaxation hyperfréquence et liaison chimique dans l'ensemble des matériaux dérivés de BaTiO_3 .

La grande majorité du mémoire est ensuite consacrée à l'étude des propriétés diélectriques des relaxeurs à base de plomb, dans une gamme très large de fréquence ($10^2 - 10^9\text{Hz}$). Cette caractérisation large bande a permis de mettre en évidence non seulement la relaxation basse fréquence ($10^2 - 10^6\text{Hz}$) mais surtout une seconde relaxation qui apparaît en hyperfréquence ($10^7 - 10^9\text{Hz}$). Les caractéristiques des deux relaxations sont reliées à la composition des céramiques étudiées. L'origine de chaque relaxation est explicitée et discutée sur le plan de la nanostructure.

De telles études mettront en outre en évidence des règles susceptibles de permettre de moduler à la demande les permittivités de céramiques de type perovskite. Il pourra s'agir par exemple d'élever la permittivité réelle et d'augmenter sa stabilité tant en température qu'en fréquence (condensateurs basse fréquence) ou d'accroître la permittivité imaginaire au voisinage du gigahertz (absorbants hyperfréquences).

CHAPITRE I

GENERALITES

I - A. FERROELECTRICITE

Un composé ferroélectrique est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée même en l'absence d'un champ électrique appliqué. La ferroélectricité, qui résulte de l'alignement spontané des dipôles par interaction mutuelle, apparaît au-dessous d'une température de transition appelée température de Curie, T_C ; la phase ferroélectrique est polaire. La direction et le sens de la polarisation ne sont uniformes qu'au sein d'un "domaine ferroélectrique"; ils peuvent être modifiés par application d'un champ électrique. Au-dessus de T_C , la ferroélectricité disparaît et la phase non polaire est dite paraélectrique.

I - A - 1. Les cycles d'hystérésis

La ferroélectricité est mise en évidence en particulier par l'existence d'un cycle d'hystérésis (polarisation (P) - champ électrique (E)) au-dessous de T_C . La polarisation spontanée est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation P_r dite rémanente qui ne disparaît ensuite qu'après l'application d'un champ E_c dit coercitif (Fig.1). Lorsque le matériau est dans l'état paraélectrique, le cycle d'hystérésis disparaît et la courbe $P = f(E)$ devient une droite.

I - A - 2. La permittivité diélectrique

La transition de phase ferroélectrique est également caractérisée par un maximum de la permittivité réelle ϵ' , à T_C . Dans la théorie de Cochran et Anderson, la transition de phase ferroélectrique est traitée en terme de dynamique du réseau cristallin; elle correspondrait à la diminution progressive de la fréquence d'un mode de vibration du

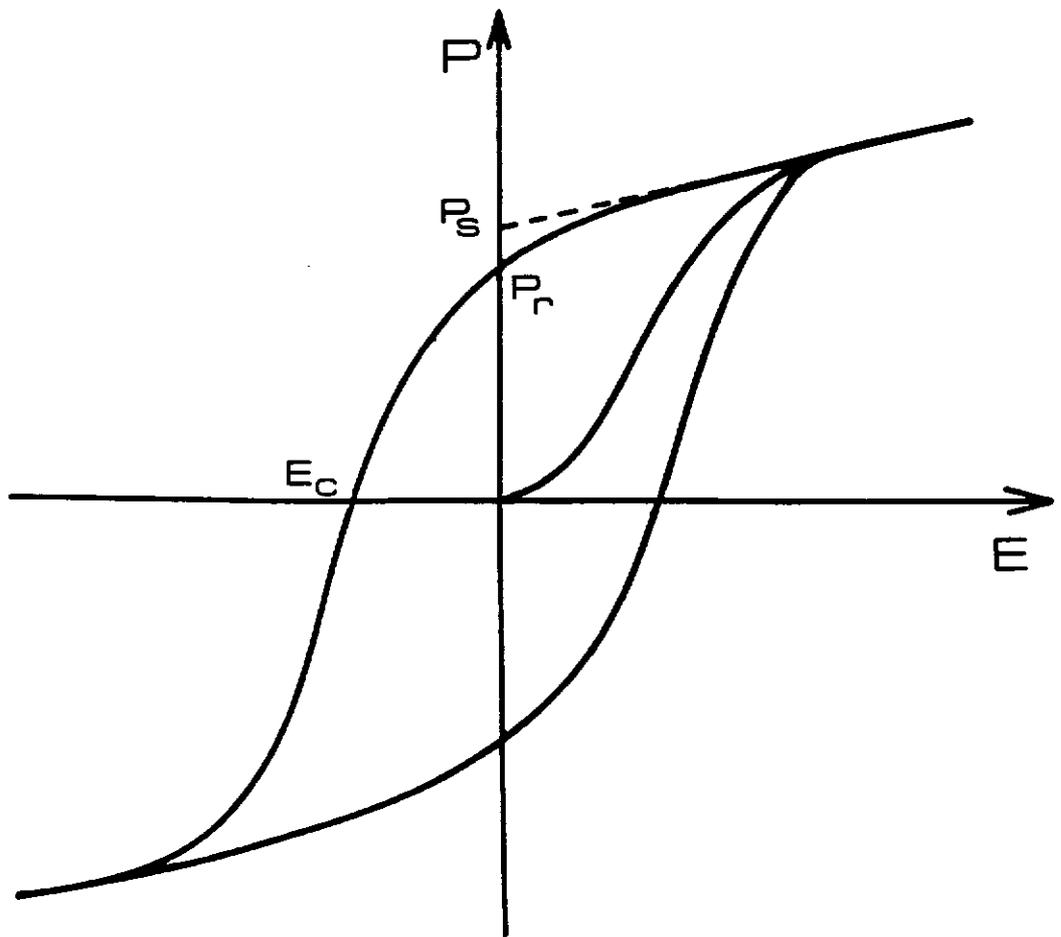


Fig - 1. Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

réseau (8, 9). A T_c , la compensation entre interaction élastique à courte distance et interaction coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau. Les ions se déplacent ainsi plus aisément au voisinage de T_c et la permittivité présente un maximum.

I - B. STRUCTURE PEROVSKITE

I - B - 1. Généralités

De nombreuses phases de formule générale ABO_3 cristallisent avec une structure de type perovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. Les cations A^{n+} occupent les sites dodécaédriques (Fig.2). La phase prototype est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$.

I - B - 2. Stabilité

La stabilité de cette structure dépend du facteur de tolérance de Goldschmidt, t , corrélé aux rayons ioniques des cations A^{n+} et B^{m+} par la relation:

$$t = (r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}) / \sqrt{2} (r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})$$

I - B - 3. Les perovskites complexes

Les sites cristallographiques A et B de la perovskite peuvent être occupés par des atomes différents. Ainsi par exemple des composés de formule $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$,

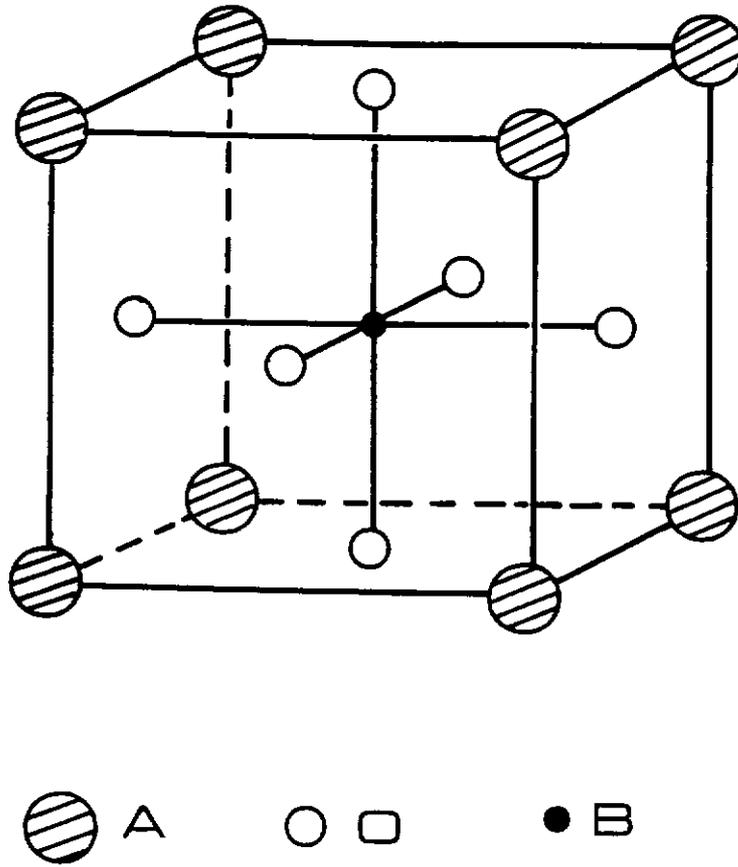


Fig - 2. Structure perovskite ABO_3 .

$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ou $(A'_{1/2}A''_{1/2})BO_3$ peuvent être obtenus (Fig.3). La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur taille.

I - C. RELAXATION DIELECTRIQUE

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, le déplacement relatif des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles (bien entendu, un dipôle local peut exister même en l'absence d'un champ électrique, c'est le cas par exemple de la polarisation par orientation ou des chaînes de corrélation dans un matériau ferroélectrique). A une fréquence suffisamment faible, tous les dipôles ont le temps de s'orienter selon la direction du champ et tous les mécanismes de polarisation sont concernés. La polarisation atteinte est alors maximale et égale à $P_{tot.}$. La permittivité du matériau est notée ϵ' . Quand la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre basculement du champ électrique et réorientation des dipôles; ce phénomène a pour origine la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence f_r dite de relaxation. Lorsque la fréquence f_r est atteinte le déphasage est maximal, la polarisation égale à $P_{tot.} / 2$ et un maximum de ϵ'' apparaît (ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$)

I - C - 1. Les divers types de polarisation

Sous l'action d'un champ électrique de fréquence variable, plusieurs types de polarisation existent simultanément. La polarisation globale résulte de la contribution de ces divers mécanismes (Fig.4) : $P = P_e + P_a + P_d + P_c$

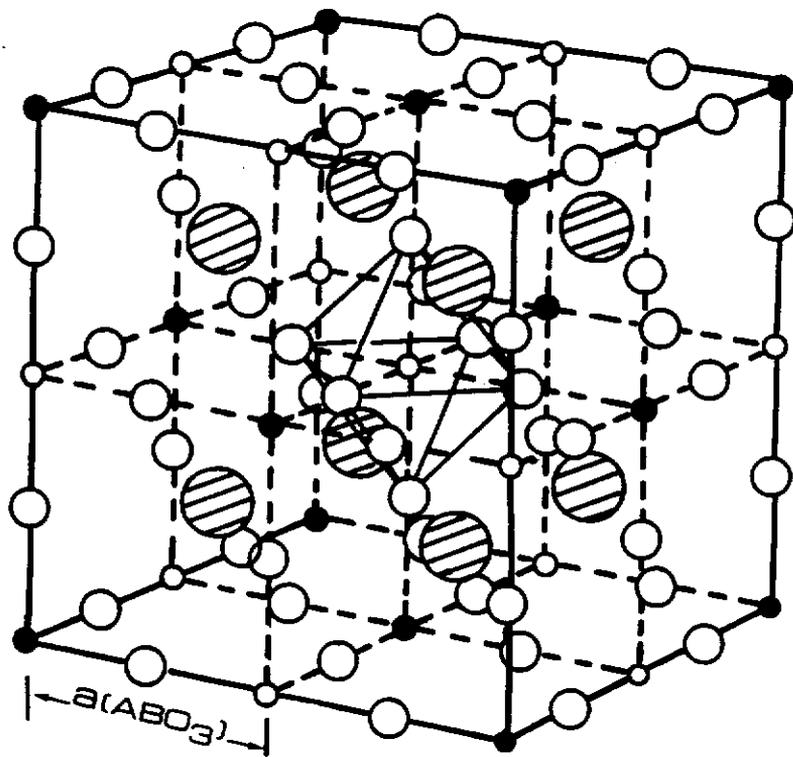


Fig - 3. Structure perovskite de type $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$.

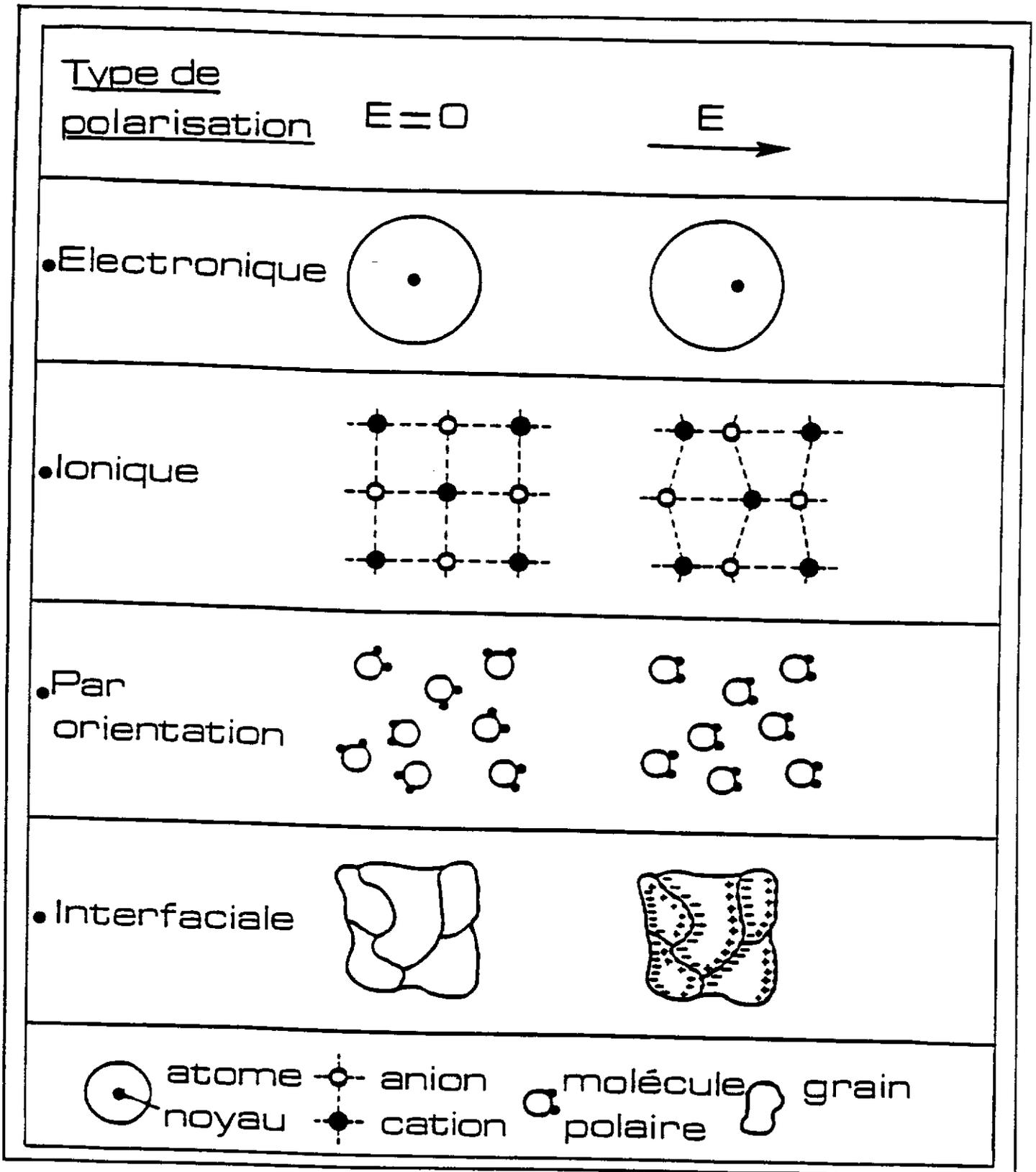


Fig - 4. Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

1 - C - 1 - a. La polarisation électronique: P_e

Le déplacement du noyau positif de l'atome par rapport à l'ensemble des électrons qui l'entourent provoque l'apparition d'un moment dipolaire. Ce type de polarisation s'établit en un temps très court et reste ainsi actif jusqu'aux fréquences optiques ($\sim 10^{15}\text{Hz}$).

1 - C - 1 - b. La polarisation atomique ou ionique: P_a

Elle résulte de la vibration des ions les uns par rapport aux autres. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses ($\sim 10^{11}\text{Hz}$) dans la mesure où les éléments concernés sont plus lourds.

En ce qui concerne les contributions ioniques et électroniques, les charges se comportent comme des oscillateurs harmoniques. En effet après suppression du champ, les charges rejoignent leurs positions d'équilibre en effectuant des oscillations dont l'amplitude est fonction des forces d'amortissement du milieu. La dispersion diélectrique qui résulte de ces deux mécanismes de polarisation est alors une courbe de résonance.

1 - C - 1 - c. La polarisation par orientation: P_d

En l'absence d'un champ électrique, les dipôles du milieu sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement au champ. Il en résulte un moment dipolaire global. Ce type de polarisation se manifeste à des fréquences voisines de 10^8Hz .

1 - C - 1 - d. La polarisation par charges d'espace: P_c

Elle apparaît lorsque le matériau contient des charges libres. Sous l'influence du champ électrique, ces porteurs se déplacent et ont tendance à se concentrer par exemple soit

autour d'un défaut, soit aux joints de grains d'une céramique. Cette accumulation locale de charges provoque la création de dipôles. Seules les basses fréquences sont concernées par ce type de polarisation.

Les contributions P_d et P_c correspondent aux mouvements des dipôles dans un champ de force visqueux. Les dispersions diélectriques associées à ces deux mécanismes sont des relaxations.

I - C - 2. Permittivité et courbes de relaxation

Chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un champ de fréquence variable f est appliqué, la polarisation du matériau varie avec f . Quand la fréquence croît, le nombre de mécanismes participant à la polarisation dynamique diminue. Aux fréquences très élevées il ne subsiste que la contribution de la polarisation électronique ($P_e = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E$). Il se produit aussi une diminution de ϵ'_r quand la fréquence augmente (Fig.5).

La figure 5 représente les variations de ϵ'_r et de ϵ''_r en fonction de la fréquence. Chaque mécanisme de polarisation est caractérisé par une fréquence critique f_r à laquelle le déphasage entre P et E et les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta = \epsilon''_r/\epsilon'_r$) sont maximaux. Au-delà de cette fréquence, la période de E devient petite par rapport au temps de relaxation τ ($\tau = 1/f_r$); l'orientation des dipôles n'est plus alors influencée par E et demeure aléatoire. Ainsi les pertes s'annulent.

Dans le cas d'une relaxation, l'évolution de la permittivité avec la fréquence peut être décrite par la loi de Debye (Fig.6) :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty' + (\epsilon_s' - \epsilon_\infty') / (1 + j\omega\tau) \quad \text{avec } \omega = 2\pi f.$$

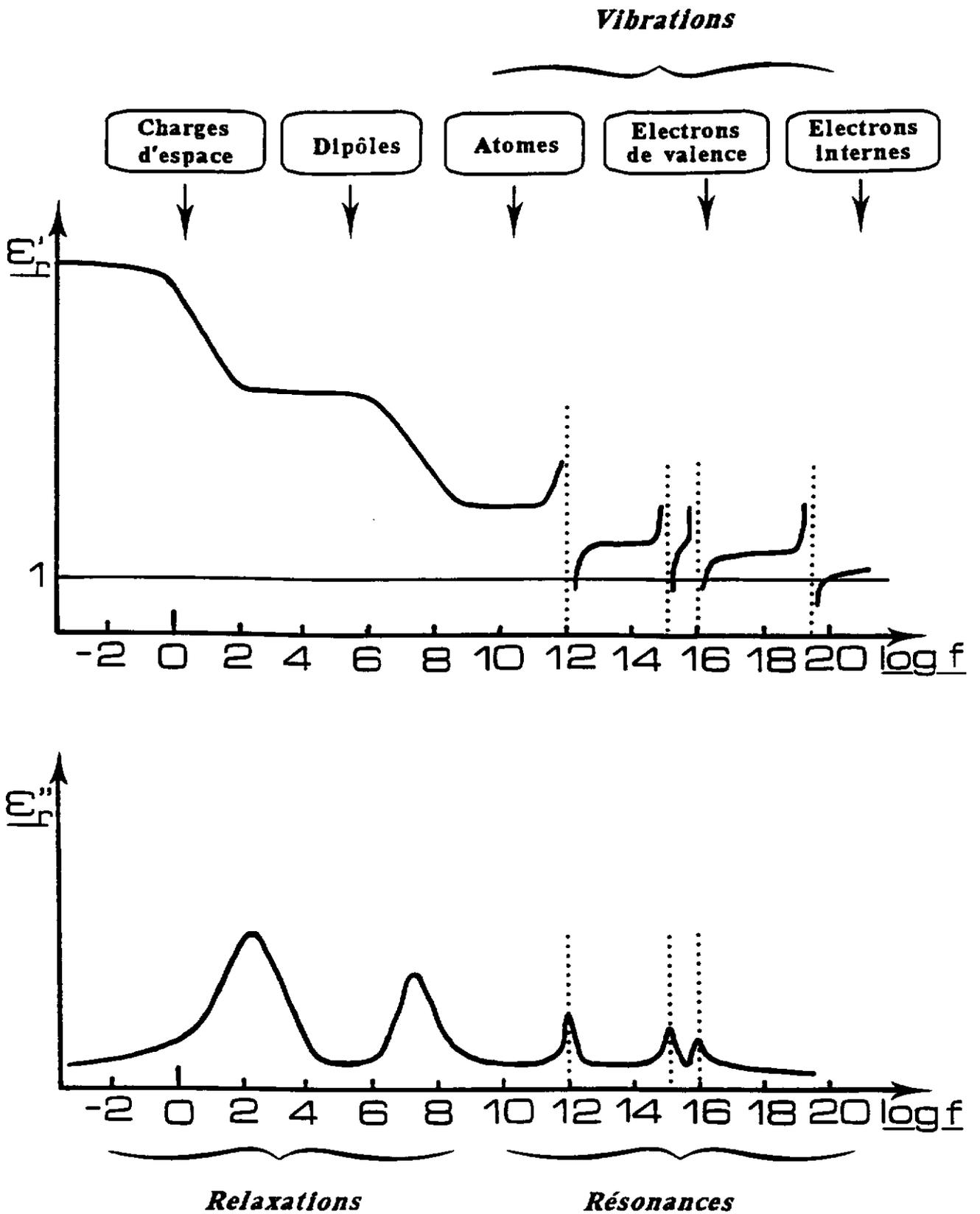


Fig - 5. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

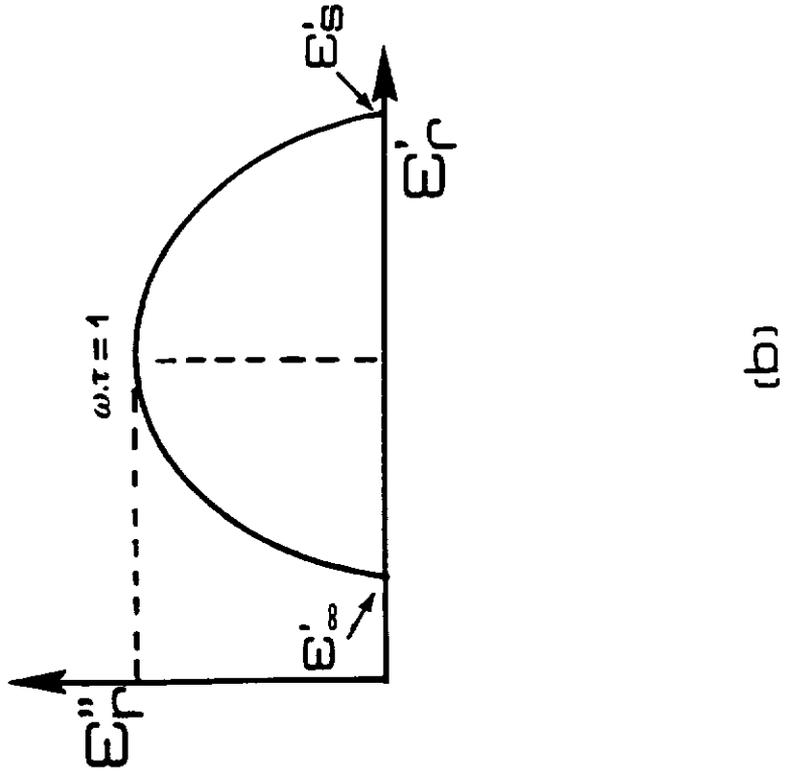
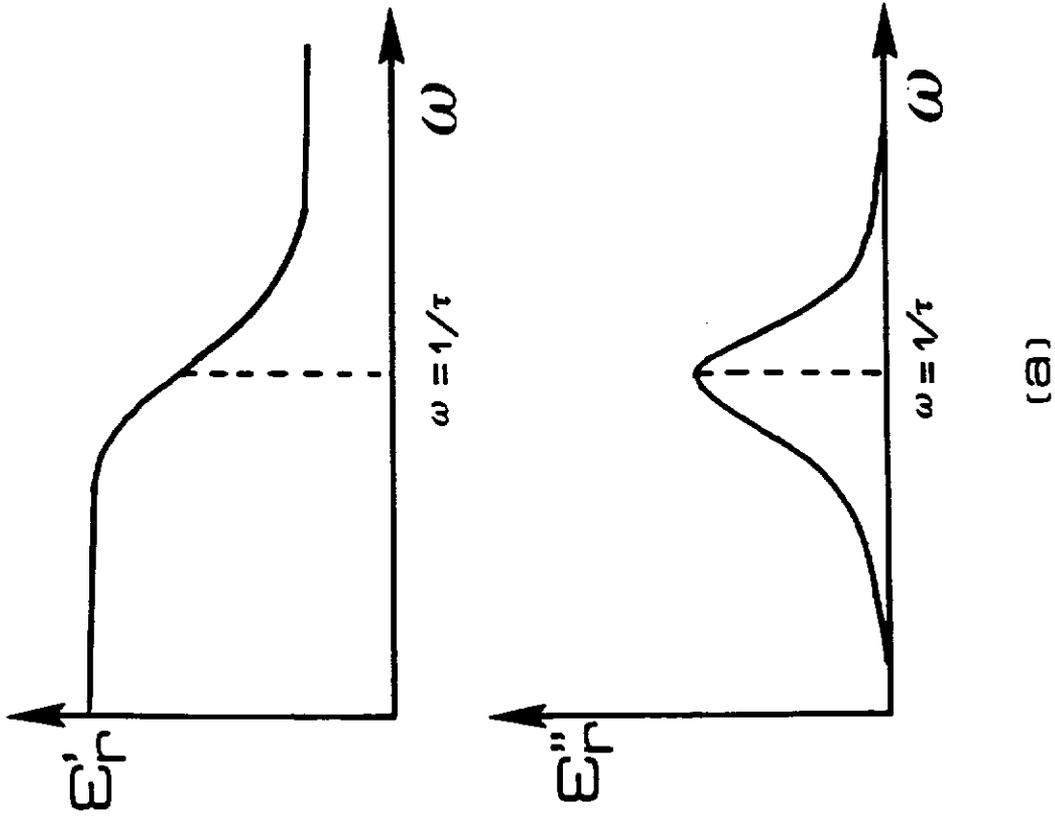


Fig - 6. Loi de Debye - Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence (a)
- Diagramme d'Argand $\epsilon'_r + j\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ (b).

En séparant les parties réelle et imaginaire, nous obtenons:

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_\infty' + (\epsilon_s' - \epsilon_\infty') / (1 + \omega^2\tau^2)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_s' - \epsilon_\infty') \omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$$

Le diagramme d'Argand, $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$, est une représentation intéressante dans la mesure où toutes les informations sont regroupées en un seul graphe. La courbe obtenue est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses au point $(\epsilon_s' - \epsilon_\infty') / 2$ (Fig.6). La dispersion diélectrique $\Delta\epsilon' = \epsilon_s' - \epsilon_\infty'$ est alors obtenue par extrapolation à fréquence nulle ($f \ll f_T$) pour ϵ_s' et à fréquence infinie ($f \gg f_T$) pour ϵ_∞' .

A une température définie, les paramètres de la relaxation de Debye ($\Delta\epsilon'$ et τ) sont liés aux caractéristiques locales du dipôle. En effet, $\epsilon_s' - \epsilon_\infty'$ est corrélé au moment de chacun des dipôles ainsi qu'à leur nombre N par la relation de Langevin:

$$\epsilon_s' - \epsilon_\infty' = Np^2 / (3kT\epsilon_0)$$

où $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$, p est le moment dipolaire microscopique.

De même, τ est lié à la barrière d'énergie E séparant deux positions équivalentes du dipôle. (modèle simple du double puits de potentiel). L'atome oscille autour de sa position d'équilibre à la fréquence $\omega_0/2\pi = 1/\tau_0$ puis acquiert une énergie suffisante pour franchir la barrière d'énergie E . Dans le cadre de la statistique de Boltzman, τ est de la forme:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E / kT)$$

La validité de la loi de Debye suppose la condition de non interaction entre dipôles et donc l'existence d'un temps de relaxation unique. En réalité, la plupart des systèmes présentent un comportement différent de celui décrit par Debye. Il est donc nécessaire de

prendre en compte une éventuelle interaction entre les dipôles ou encore un effet de conductivité afin d'adapter le modèle à la réalité expérimentale.

I - C - 3. Ecart à la loi de Debye

I - C - 3 - a. La loi de Cole-Cole

Une corrélation peut exister entre les mouvements des dipôles, les interactions dipôle-dipôle ne sont alors plus négligeables. Afin de rendre compte de l'écart à la loi de Debye, une expression plus générale de la permittivité est donnée par la loi de Cole-Cole:

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

avec $0 \leq \alpha \leq 1$ où α représente la distribution des temps de relaxation; il peut être interprété comme un facteur de dispersion autour de la valeur moyenne des temps de relaxation (10). Une valeur nulle de α correspond à un temps de relaxation unique (équation de Debye).

La représentation sur le diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ est également un arc de cercle mais centré cette fois au-dessous de l'axe des abscisses (Fig.7). L'angle que fait cet axe avec un rayon aboutissant au point $(\epsilon_\infty', 0)$ ou $(\epsilon_r', 0)$ est $\alpha\pi/2$.

I - C - 3 - b. La loi de Davidson-Cole

L'expression de cette loi est de la forme:

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty' + (\epsilon_r' - \epsilon_\infty') / (1 + j\omega\tau)^\beta$$

avec $0 \leq \beta \leq 1$. La courbe $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ correspondante est un arc de cercle biaisé du côté des hautes fréquences (Fig.8) (11).

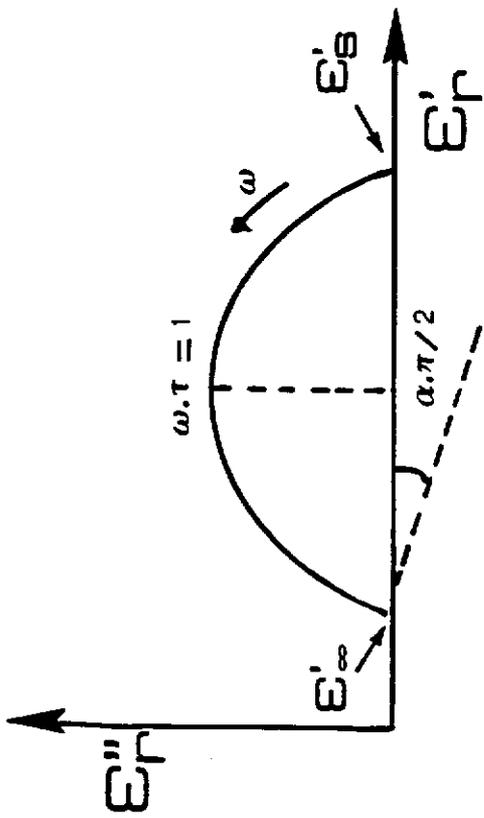


Fig - 7. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
Loi de Cole-Cole.

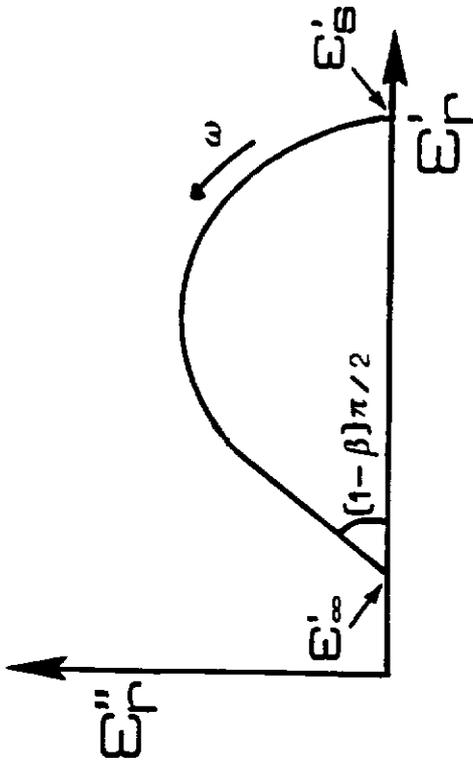


Fig - 8. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
Loi de Davidson-Cole.

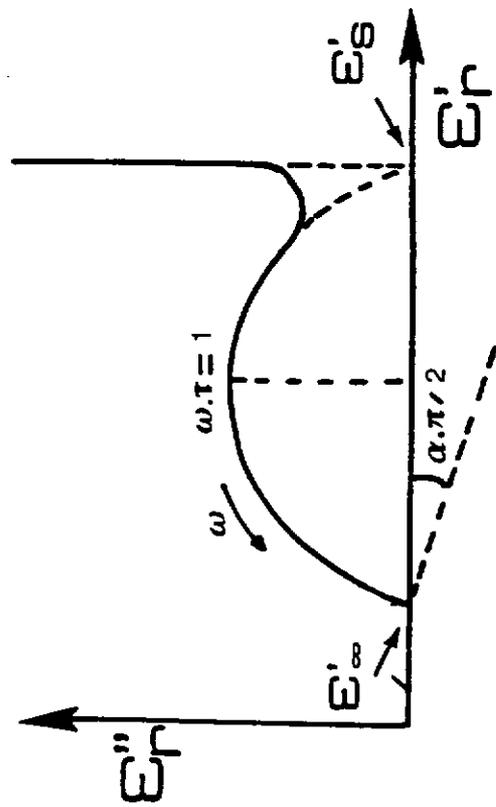


Fig - 9. Effet de la conductivité statique σ_s
sur le diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$.

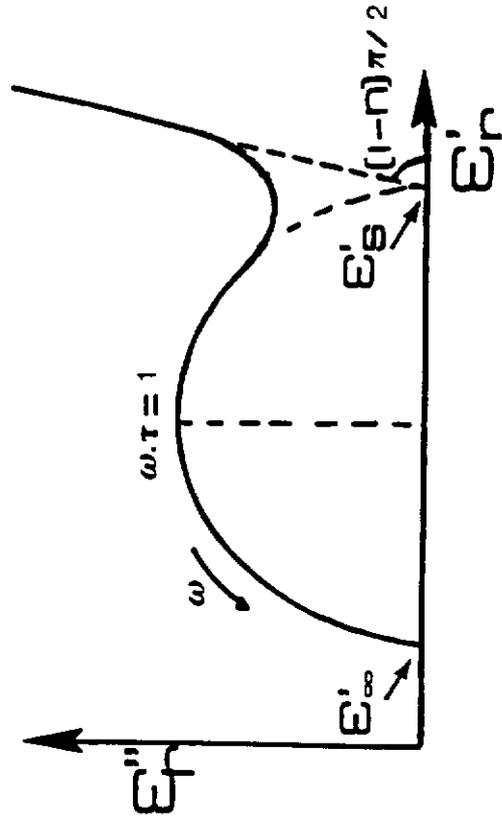


Fig - 10. Effet de la conductivité $\sigma(\omega) \propto \omega^n$
sur le diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$.

I - C - 3 - c. Influence de la conductivité électrique

Pour certains matériaux, la réponse diélectrique peut être influencée, à basse fréquence ($f < 1\text{kHz}$), par l'existence d'une conductivité statique σ_s non négligeable. Dans ce cas, la partie imaginaire de la permittivité varie comme σ_s/ω et la partie réelle ϵ' reste indépendante de la fréquence. La représentation sur le diagramme d'Argand est alors une droite verticale perpendiculaire à l'axe des ϵ' (Fig.9). Par ailleurs, lorsque les porteurs de charges interagissent avec le réseau cristallin, la conductivité varie avec la fréquence et peut être décrite par une loi en puissance de la forme ω^n ($0 < n < 1$). Il s'ensuit une variation de ϵ' avec la fréquence et une variation de ϵ'' selon l'expression $\epsilon'' \propto A \omega^{n-1}$. Le diagramme d'Argand laisse alors apparaître une droite inclinée d'un angle $(1-n)\pi/2$ par rapport à l'axe des réels (Fig.10).

**I - D. FERROELECTRIQUES CLASSIQUES ET RELAXEURS:
DEUX TYPES DE COMPORTEMENT**

Une classification des matériaux ferroélectriques de type perovskite, basée sur les caractéristiques de la transition et sur les diverses propriétés qui lui sont associées permet de distinguer deux familles de composés:

- les ferroélectriques classiques qui présentent généralement une transition de phase relativement brutale du premier ou du second ordre. Ce sont pour la plupart les perovskites simples ABO_3 et leurs solutions solides.

- les relaxeurs ferroélectriques, caractérisés par une transition de phase diffuse. Il s'agit en particulier de certaines perovskites complexes à base de plomb pour lesquelles le site B est occupé par deux types d'atomes: Pb (B', B'') O_3 .

De nombreuses études concernant en particulier les composés BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ont permis d'établir cette distinction. Les différences de comportement les plus marquantes sont ici abordées de façon générale afin de mettre en valeur les caractéristiques propres à chacune de ces deux familles (Fig.11).

I - D - 1. Permittivité et pertes diélectriques

I - D - 1 - a. Comportement en température

La courbe $\epsilon'_r = f(T)$ d'un ferroélectrique classique présente un maximum étroit à la température de Curie T_C où se produit la transition ferroélectrique-paraélectrique. Au-dessus de T_C , la constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss: $\epsilon'_r = 1 / C (T - T_0)$. T_0 représente le point de Curie-Weiss, C la constante de Curie-Weiss. Par ailleurs un minimum des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ apparaît au voisinage de la température de transition.

Les relaxeurs sont caractérisés par des valeurs élevées de ϵ'_r dans une gamme de température relativement large. De ce fait, le maximum diffus de ϵ'_r ne traduit pas un changement net entre les phases polaire et non polaire. La loi de Curie-Weiss ne permet plus de décrire la permittivité réelle à haute température. Une expression plus générale est utilisée dans laquelle un paramètre γ est introduit: $1/\epsilon'_r = 1/\epsilon'_{r,\text{max}} + A (T - T_m)^\gamma$ (T_m sera défini à la section [I - D - 1 - b]). Ce facteur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition. Sa valeur est égale à deux pour un comportement diffus idéal, à un pour un ferroélectrique classique (12). L'évolution des pertes diélectriques fait également apparaître un pic large. De plus la température du maximum de $\text{tg}\delta$ est sensiblement différente de celle de ϵ'_r .

I - D - 1 - b. Comportement en fréquence

Le maximum de ϵ'_r dans un ferroélectrique classique se situe près de la température de Curie quelle que soit la fréquence de mesure. En revanche, pour un relaxeur, ce maximum obtenu à une certaine fréquence se trouve déplacé vers des températures

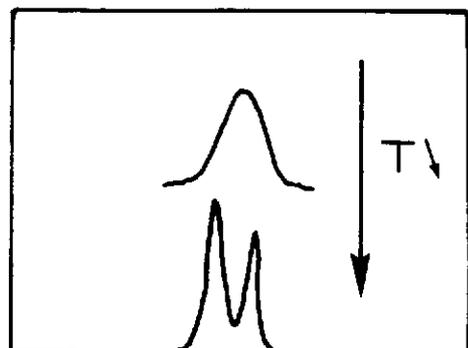
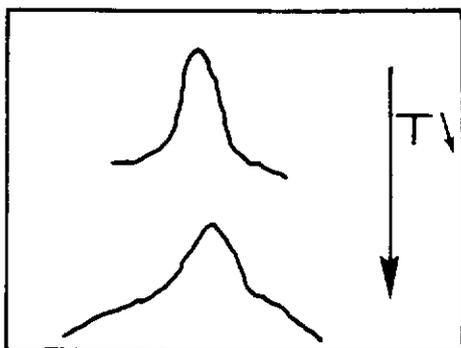
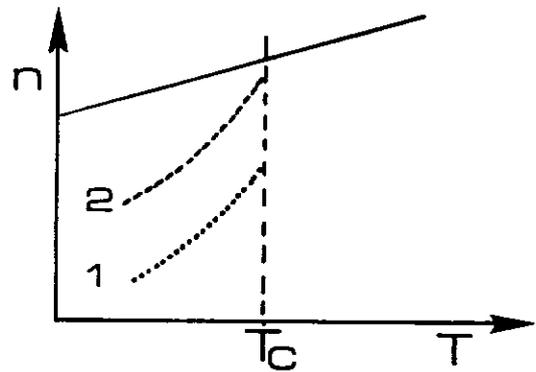
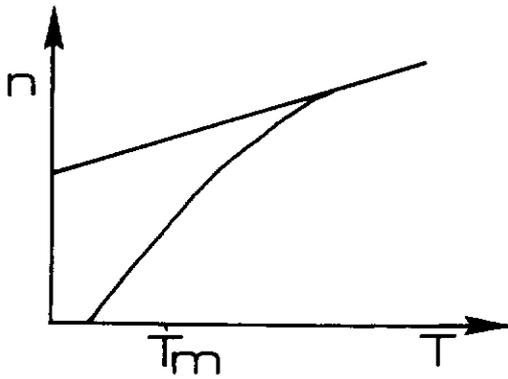
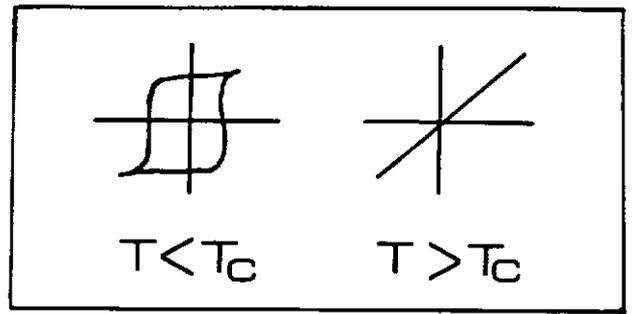
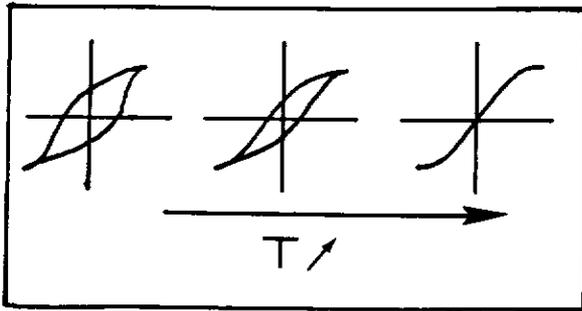
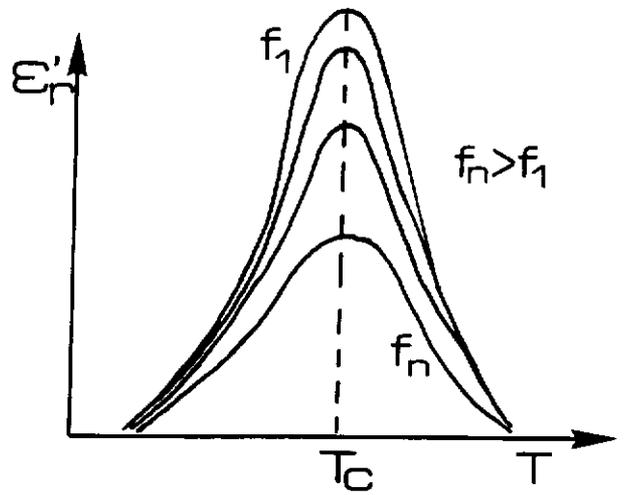
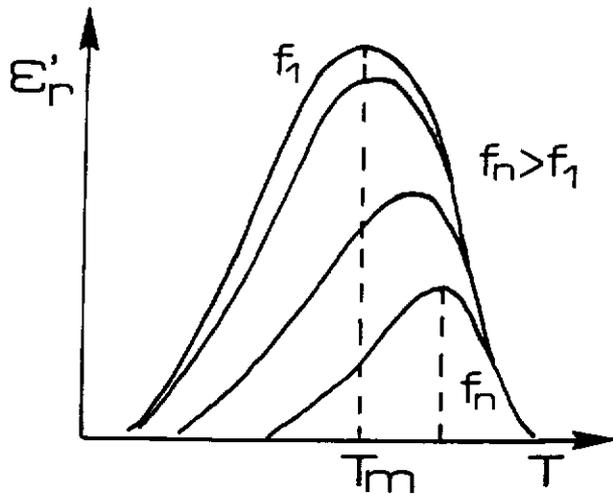


Fig - 11. Relaxeur et ferroélectrique classique : deux types de comportement.

supérieures lorsque la fréquence augmente. Ainsi le terme de température de Curie n'est plus approprié; le terme T_m (température du maximum de permittivité obtenue à basse fréquence) semble mieux adapté et sera donc utilisé par la suite. La température du maximum de $\text{tg}\delta$ se déplace en fréquence de manière comparable.

I - D - 2. Evolution des cycles d'hystérésis

Le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique à T_C se traduit par la disparition plus ou moins brutale du cycle d'hystérésis polarisation - champ électrique dans un ferroélectrique classique.

L'existence de cycles dans la phase polaire confirme le caractère ferroélectrique des relaxeurs ferroélectriques. La polarisation sous champ électrique présente toutefois une toute autre évolution en température. Les cycles d'hystérésis relativement larges à basse température dégénèrent progressivement lorsque la température augmente. Cependant, des cycles très minces (faible polarisation rémanente) peuvent encore être observés bien au-delà de T_m (1). La courbe $P = f(E)$ ne devient réellement une droite qu'à beaucoup plus haute température. Ainsi la polarisation spontanée ne disparaît pas à T_m . Par analogie avec la transition diffuse, le passage vers la phase non polaire semble effectivement se produire de façon progressive.

I - D - 3. Indice de réfraction

L'évolution thermique de l'indice de réfraction subit une discontinuité à T_C ; elle correspond à l'apparition d'une structure en domaines polaires lors d'une transition du premier ou du second ordre.

Cette anomalie se produit à une température supérieure à T_m pour les relaxeurs et suppose ainsi l'existence d'une polarisation qui subsiste à plus haute température (13,14).

I - D - 4. Evolution des diagrammes de diffraction X

L'éclatement de certaines familles de raies de diffraction traduit l'existence d'une distorsion structurale. Lors d'une transition classique, de faibles déplacements atomiques peuvent provoquer un abaissement de la symétrie conduisant ainsi à l'existence d'une phase distordue au-dessous de T_C .

Pour les relaxeurs, le diagramme de diffraction des rayons X à T_m ne présente aucune anomalie susceptible de refléter une distorsion du réseau. Par contre une augmentation progressive de la largeur à mi-hauteur des raies est observée lorsque la température diminue (12).

La caractéristique commune aux divers composés perovskites de type relaxeur est l'occupation du site B du sous-réseau cationique par au moins deux cations différents (B', B"). La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Cet agencement dépend de divers critères tels que la taille et la charge des cations, la valeur du rapport B'/B" ou encore la taille du cation en site A. Le modèle proposé par Smolenski met en évidence la relation entre le caractère diffus de la transition et l'existence des fluctuations de compositions provenant de l'ordre partiel ou total entre les cations B' et B" (2). Ainsi, la présence de régions hétérogènes dans le matériau conduirait à une dispersion des températures de transition locales. L'existence sur une large gamme de température d'un mélange de phases polaires et non polaires expliquerait le caractère diffus de la transition. La valeur de T_m peut alors être considérée comme une température de Curie moyenne. L'ordre local qui peut exister dans ces perovskites complexes confère à ces matériaux une nanostructure particulière. L'échelle de ces inhomogénéités chimiques est bien sûr un facteur déterminant dont va dépendre l'évolution des propriétés physiques.

I - E. APPLICATIONS DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES

Les condensateurs céramiques à haute capacité volumique sont pour la plupart constitués de matériaux ferroélectriques ayant une structure perovskite, leur permittivité étant généralement élevée. Les diélectriques utilisés sont principalement à base de titanate de baryum. Depuis peu, les perovskites à base de plomb suscitent un vif intérêt en raison de leur bonnes performances diélectriques. Ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport aux ferroélectriques classiques dérivés de BaTiO_3 . En effet, le caractère diffus de la transition conduit à une permittivité non seulement forte mais également relativement stable en température. Par ailleurs les relaxeurs à base de plomb ont une température de frittage relativement faible ($T < 1000^\circ\text{C}$). Ceci permet une réduction du coût dans la mesure où les électrodes de palladium utilisées pour BaTiO_3 peuvent être remplacées par des électrodes d'argent - palladium à forte teneur en Ag pour les condensateurs multicouches.

D'autre part, les fortes valeurs des coefficients piezoélectriques et pyroélectriques qui caractérisent ces matériaux permettent leur utilisation comme transducteurs électromécaniques et comme détecteurs infra-rouge.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II - A. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau et de préciser la nature des différentes phases en présence.

II - A - 1. Analyse à température ambiante

L'analyse radiocristallographique sur poudre ou sur céramique est réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips, utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Les diagrammes de diffraction X sont enregistrés entre 5 et 60 degrés en 2θ .

II - A - 2. Analyse à haute température

L'évolution thermique des spectres de diffraction X est étudiée au moyen d'une chambre haute température. Les spectres sont enregistrés par palier à différentes températures entre 295 et 1150K.

II - B. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

II - B - 1. Microscopie électronique à balayage

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la dimension et la distribution de taille des grains et le type de porosité existant dans la céramique. L'examen micrographique est effectué à l'aide d'un microscope JEOL JSM-840A. L'échantillon doit être métallisé avant observation afin de permettre l'écoulement des charges électriques. Une couche d'or ou de carbone est déposée par pulvérisation cathodique ou par évaporation sous vide respectivement.

II - B - 2. Microscopie électronique en transmission

II - B - 2 - a. Préparation de l'échantillon

La céramique se présente sous forme d'un disque de 3mm de diamètre. Afin d'obtenir une lame mince, l'épaisseur du disque est tout d'abord amenée à 200 μ m environ par abrasion mécanique. Elle est ensuite encore réduite par abrasion concave jusqu'à 30 μ m. L'amincissement final est réalisé par bombardement ionique: l'échantillon est décapé dans le vide par un jet d'ions; il tourne dans un plan incliné par rapport au faisceau d'ions afin d'obtenir la forme d'un cratère à pente douce. Les ions argon sont accélérés sous une tension de 5keV, l'angle d'incidence est fixé à 18°. Afin d'éviter toute modification ou dégradation de l'échantillon, d'une part des faisceaux de faible intensité sont utilisés (0,5mA), d'autre part le porte objet est refroidi par de l'azote liquide. Le bombardement est stoppé lorsque la céramique est trouée.

II - B - 2 - b. Observation de l'échantillon

L'échantillon est monté sur un porte objet cryostatique "double tilt". Les clichés de diffraction sont obtenus par la méthode classique dite de "Sélection d'Aire": cette technique consiste à introduire au niveau du plan image de la lentille objectif un diaphragme de sélection d'aire.

II - B - 2 - c. Images en champ sombre

Le microscope permet d'obtenir deux types d'images suivant la nature du contraste: contraste de phase ou contraste de diffraction. Dans ce dernier cas, le diaphragme utilisé sélectionne uniquement soit un faisceau transmis (image en champ clair), soit un faisceau diffracté et l'image est dite alors en champ sombre (Fig.12). Dans le présent travail, l'image a été obtenue à partir d'un faisceau diffracté de faible intensité. Ceci impose des temps de pose très longs qui peuvent altérer la qualité du document. De plus d'autres problèmes peuvent s'ajouter: vibrations dues à l'utilisation d'un porte objet cryostatique ou encore déplacement de l'objet dû aux changements de température. Afin de pallier ces inconvénients, une caméra à bas niveau de lumière a été utilisée; elle permet de digitaliser l'image grâce au système "Saphir" de la société Quantel. Il est alors possible d'effectuer une moyenne ou une somme de plusieurs images et de les stocker. Afin de mettre en valeur les divers détails, des calculs sont effectués; ils permettent de modifier la brillance et le contraste.

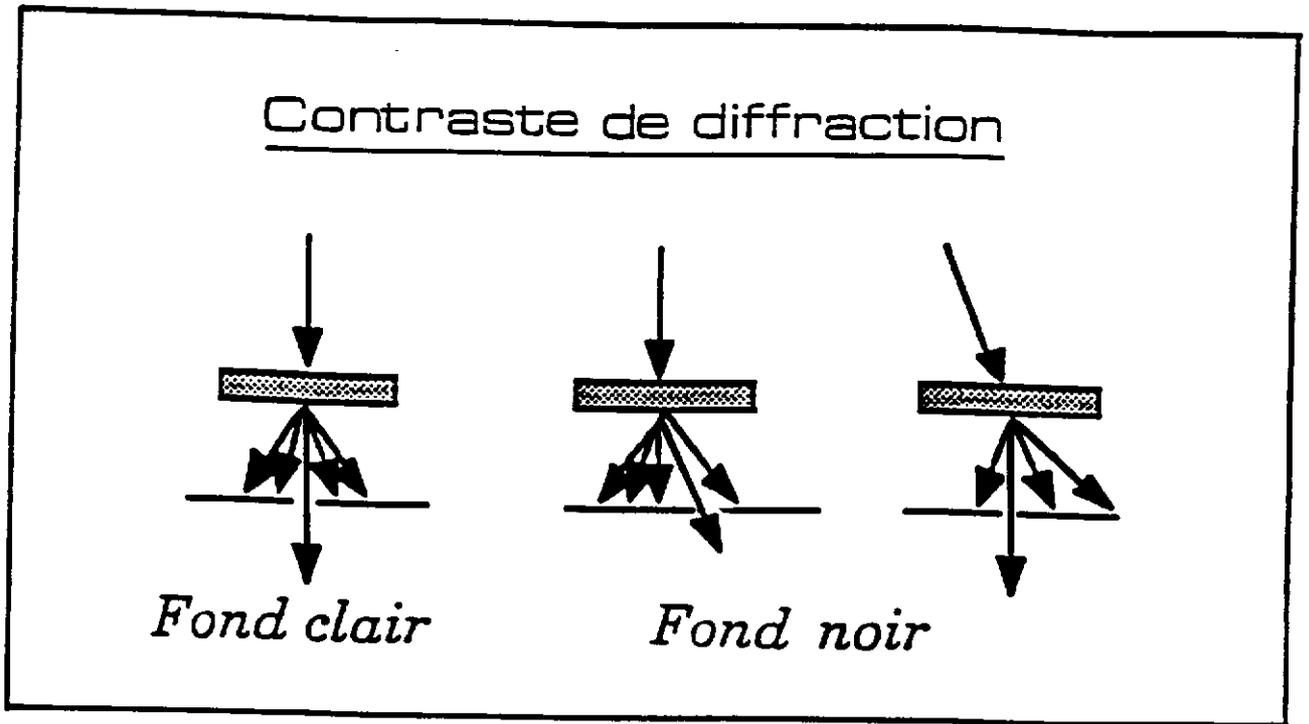


Fig - 12. Contraste de diffraction.

II - C. CARACTERISATION FERROELECTRIQUE

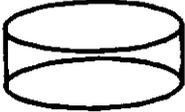
Les mesures de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué ont été réalisées à l'aide d'un pont de capacité Wayne-Kerr B605. Un ajustage en circuit ouvert et en court-circuit est réalisé. Les impédances série et parallèle sont automatiquement compensées.

Les cycles d'hystérésis polarisation - champ électrique sont obtenus à $3 \cdot 10^{-2}$ Hz sous un champ de 800V à l'aide d'un "Polarsine" et d'un électromètre Keithley. La méthode utilisée est celle de C.B.SAWYER et C.H.TOWER (15). Les valeurs de la polarisation spontanée P_s et du champ coercitif E_c sont déterminées lors du refroidissement de 320 à 150K.

II - D. CARACTERISATION DIELECTRIQUE

La connaissance et surtout la compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement des matériaux diélectriques sont indispensables pour l'optimisation de leurs performances. La caractérisation diélectrique de ces matériaux en fonction de la température mais aussi dans une large gamme de fréquence est donc une condition nécessaire à une pleine exploitation de leurs propriétés. Les appareillages utilisés permettent de réaliser cette étude entre 10^2 et 10^9 Hz et à différentes températures (150 - 450K) (Tableau I).

Tableau I - Les diverses techniques de mesures diélectriques.

	<u>WK 6425</u>	<u>HP 4194</u>	<u>HP 8753A</u>
• échantillon			
• électrode			
• calibration	- court-circuit - circuit ouvert	- court-circuit - circuit ouvert	- charge adaptée - court-circuit - circuit ouvert
• gamme de fréquence (Hz)	$10^2 - 3 \cdot 10^5$	$10^2 - 10^7$	$10^6 - 10^9$
• gamme de température (K)	100 - 500	100 - 800	150 - 450
• atmosphère	vide	vide ou hélium	azote
• méthode de mesure	mesure de capacité	mesure d'impédance	mesure d'admittance ou du coefficient de réflexion
• cellule de mesure	condensateur plan	condensateur plan	ligne coaxiale

L'apparition d'applications nouvelles en hyperfréquence (divers dispositifs microondes, furtivité, etc...) impose par ailleurs une caractérisation large bande de ces matériaux. Nous insisterons ainsi plus particulièrement sur la technique de mesure utilisée à haute fréquence ($10^6 - 10^9$ Hz). Ces mesures sont en effet très délicates; elles nécessitent une grande rigueur tant pour la préparation de l'échantillon que pour la calibration préalable de l'appareil.

II - D - 1. Mesures diélectriques basse fréquence ($10^2 - 3.10^5$ Hz)

II - D - 1 - a. Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont automatique d'impédance Wayne-Kerr 6425 entre 100Hz et 300kHz. Les faces parallèles de l'échantillon sont préalablement polies puis recouvertes d'électrodes conductrices d'or par évaporation cathodique afin de former un condensateur plan. Les valeurs des permittivités réelle (ϵ_r') et imaginaire (ϵ_r'') des céramiques sont déduites des mesures de capacité et du facteur de pertes $\text{tg}\delta$:

$$\epsilon_r' = C / (\epsilon_0 S / e) \quad \text{et} \quad \epsilon_r'' = \epsilon_r' \times \text{tg}\delta$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide, S la surface des électrodes en regard et e l'épaisseur de l'échantillon. La capacité parasite C_p due aux électrodes et aux câbles de mesure peut être compensée en effectuant préalablement des étalonnages en circuit ouvert puis en court-circuit.

II - D - 1 - b. Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique. L'ensemble est situé à l'intérieur d'un tube en silice qui permet de réaliser les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Un piège à azote liquide en vue d'éliminer toute trace d'humidité complète l'ensemble du système. Pour les mesures en température, une résistance chauffante entoure la cellule de mesure, l'ensemble est plongé

dans un bain d'azote liquide. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ($0,1$ à 5deg.mn^{-1}) sont programmées grâce à un régulateur Eurotherm 818. L'acquisition des données et le calcul des permittivités sont assurés par un microordinateur.

II - D - 2. Mesures diélectriques moyenne fréquence ($10^2 - 4.10^7\text{Hz}$)

II - D - 2 - a. Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4194A. Cet analyseur permet la mesure de l'impédance complexe (Z^*) d'un circuit électrique en fonction de la fréquence dans la gamme $100\text{Hz} - 40\text{MHz}$. Les permittivités ϵ'_r et ϵ''_r sont déduites des parties réelle et imaginaire de l'admittance ($Y^* = 1/Z^*$). Les calibrations du système sont réalisées en circuit ouvert puis en court-circuit. Un microordinateur pilote les mesures et permet le traitement des données.

II - D - 2 - b. Cellule de mesure

L'échantillon est le même que celui utilisé pour les basses fréquences; il est placé dans une enceinte métallique étanche dont la température peut être réglée entre 77 et 800K (Eurotherm 900). Le disque est pincé entre deux petites lamelles de laiton reliées aux bornes de l'analyseur par deux tiges de cuivre de dimensions compatibles avec la gamme de fréquence utilisée (Fig.13). Les mesures sont effectués sous vide ou sous atmosphère contrôlée (hélium).

II - D - 3. Mesures large bande ($10^6 - 10^9\text{Hz}$)

Parmi les diverses méthodes de caractérisation des matériaux diélectriques, la méthode en propagation guidée conduit à une technique de mesure (ligne coaxiale) large bande de la permittivité.

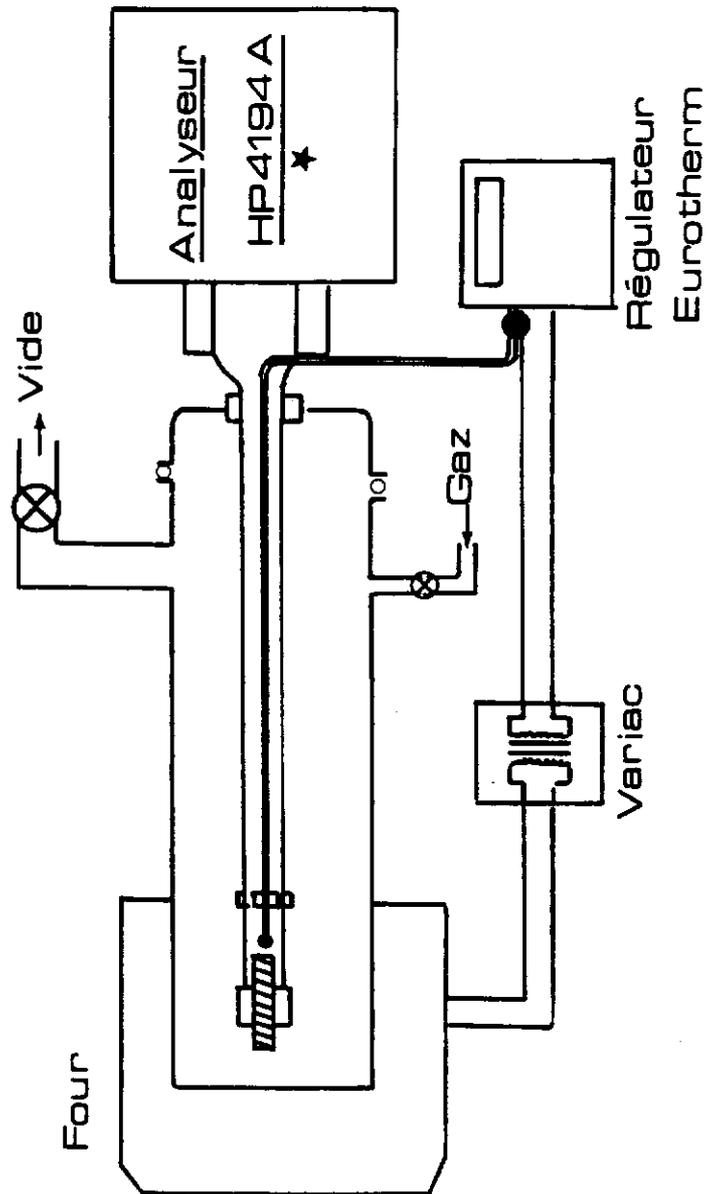


Fig - 13 Montage expérimental [$10^2 - 4 \cdot 10^7$ Hz].

II - D - 3 - a. Cellule de mesure

La permittivité complexe du matériau est déterminée à chaque fréquence en mesurant l'admittance complexe d'une cellule contenant l'échantillon. La cellule est constituée d'une ligne coaxiale APC7 (diamètre extérieur 7mm, diamètre intérieur 3mm) terminée par une section de guide circulaire remplie du matériau à étudier et court-circuitée à son extrémité. L'échantillon est un disque de diamètre 7mm et de permittivité $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (Fig.14). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau HP8753A.

II - D - 3 - b. Principe

Le calcul de l'admittance d'entrée est effectué à partir du coefficient de réflexion en utilisant une technique de raccordement des divers modes (16). Pour cela, un mode TEM et n modes TM_{0n} dans la partie coaxiale d'une part, m modes TM_{0m} dans la partie cylindrique d'autre part sont pris en compte. En choisissant $n = m$, un système à $n+1$ équations linéaires est obtenu. A chaque fréquence, la permittivité du matériau est déterminée par itérations successives par comparaison entre la valeur mesurée de l'admittance ($Y_{mes.}^*$) et celle calculée ($Y_{calc.}^*$) à partir d'une valeur de référence de la permittivité fixée préalablement. La permittivité de l'échantillon est obtenue lorsque $Y_{calc.}^* = Y_{mes.}^*$ (avec une précision $\frac{Y_{calc.}^* - Y_{mes.}^*}{Y_{mes.}^*} < 0,5\%$) (17).

II - D - 3 - c. Limite d'utilisation en fréquence

Seul le mode TEM peut se propager dans la ligne coaxiale. Ainsi tous les modes d'ordre supérieur doivent être évanescents. La fréquence maximale d'utilisation est alors définie par la fréquence de coupure f_c du premier mode d'ordre supérieur qui peut se propager (pour une ligne coaxiale APC7, $f_c = 19,6\text{GHz}$).

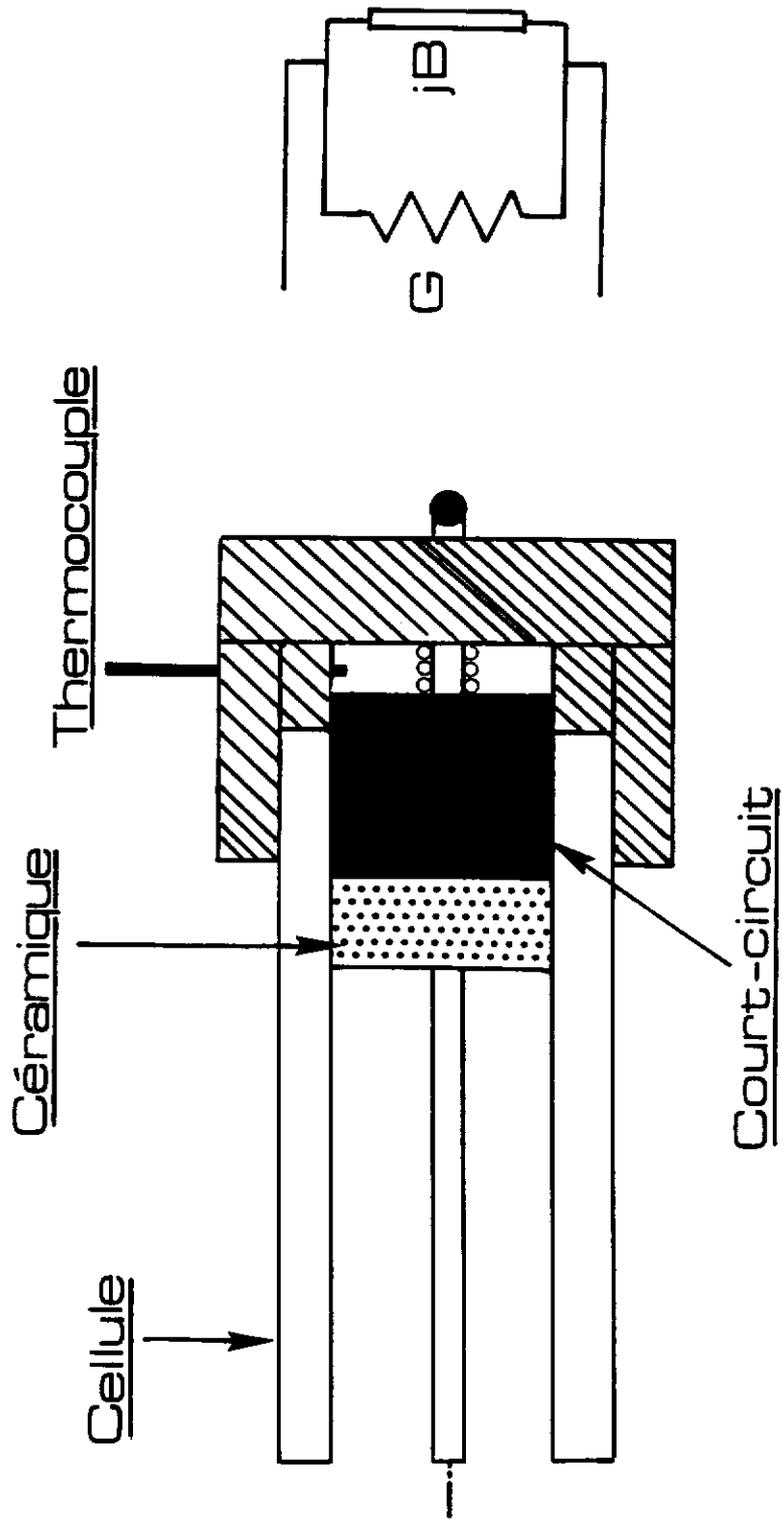


Fig - 14. Cellule de mesure et son circuit équivalent.

II - D - 3 - d. Précision de la mesure

α. Calibrage du système.

Afin de corriger les erreurs dues à l'appareil de mesure et aux câbles de jonction, un étalonnage préalable est indispensable. Le calibrage du système de mesure est réalisé en réflexion en utilisant trois étalons: un court-circuit (coefficient de réflexion $\Gamma = -1$), une charge adaptée (étalon de 50Ω , $\Gamma = 0$) et un circuit ouvert ($\Gamma = 1$).

β. Problèmes liés aux contacts électriques.

La géométrie de la cellule de mesure impose une grande rigueur quant à la mise en forme de l'échantillon. En effet, une planéité insuffisante et un mauvais parallélisme des faces, peuvent altérer la qualité de la mesure. Il peut aussi exister un espace d'air entre l'échantillon et le conducteur central. Afin de pallier ce problème de contact, un dépôt d'or est réalisé sur les parties des faces en contact avec l'âme centrale du coaxial et le court-circuit terminal. De plus, une vis micrométrique équipée d'un ressort assure une pression constante sur l'échantillon qui est ainsi maintenu contre le conducteur central. Par ailleurs, afin d'assurer une bonne continuité électrique entre l'échantillon et les parois du guide circulaire, la tranche du disque est également recouverte d'or (Tableau I). Un bon contact nécessite en outre que le diamètre de la pastille soit égal à 7mm. D'autre part, différents tests ont permis de déterminer une valeur optimale de 1mm pour l'épaisseur de l'échantillon. Enfin, il est nécessaire d'effectuer des mesures répétitives sur un même échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et d'éviter ainsi les erreurs liées au positionnement de l'échantillon à l'intérieur de la cellule.

II - D - 3 - e. Mesures en fonction de la température

Les mesures réalisées entre 200 et 450K nécessitent la mise en place d'une ligne à air (Wiltron 18NF50) entre l'appareil de mesure et la cellule contenant l'échantillon. La cellule est placée dans une enceinte étanche entourée d'un cordon chauffant. L'ensemble est plongé dans l'azote liquide. Un régulateur Eurotherm 818 assure la programmation en

température. Durant toute la manipulation un courant d'azote est maintenu. L'ensemble du système est piloté par un microordinateur qui permet en outre de réaliser le traitement des données (Fig.15).

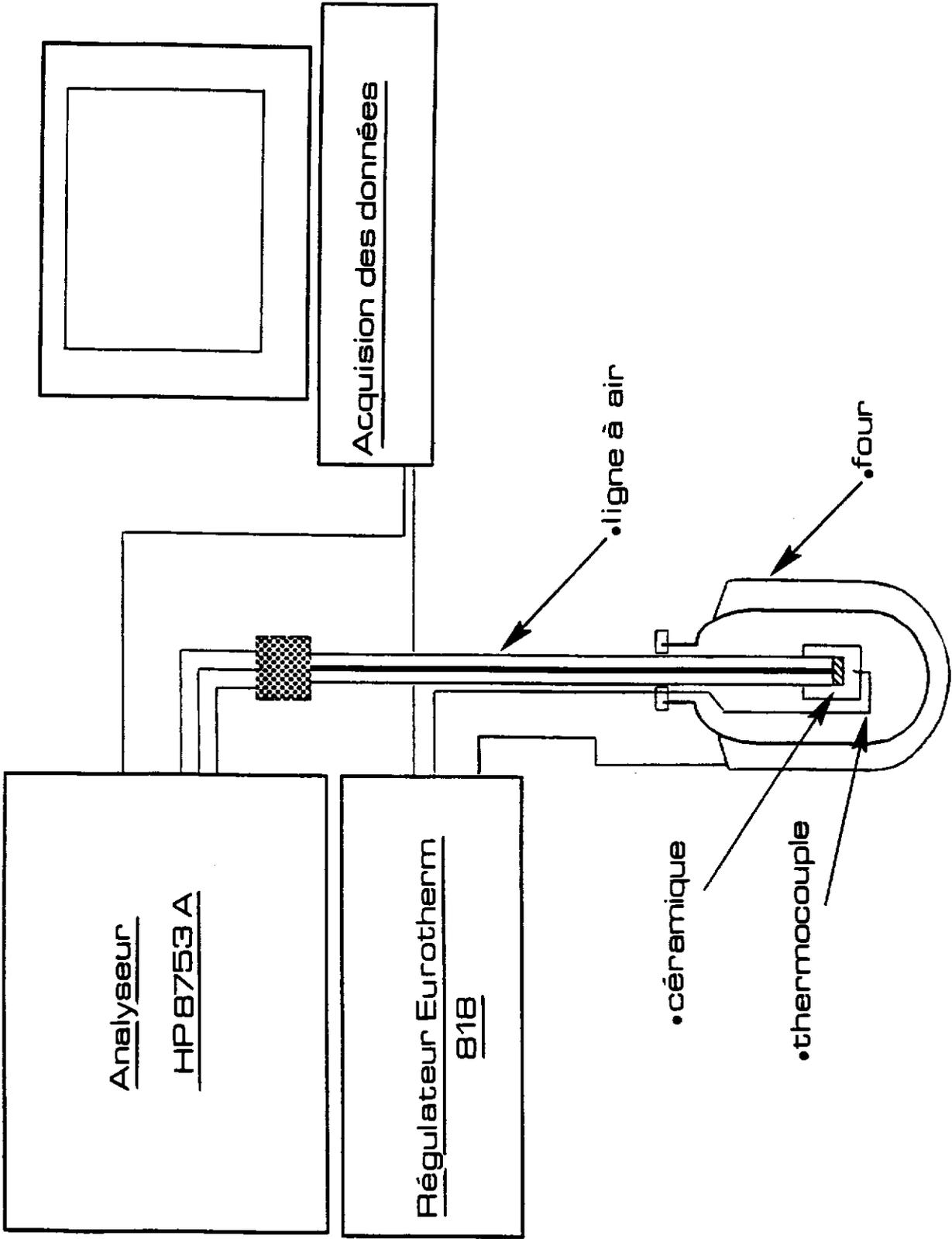


Fig - 15. Montage expérimental [$10^6 - 10^9$ Hz].

CHAPITRE III

**CORRELATION ENTRE TEMPERATURE DE CURIE, FREQUENCE
DE RELAXATION ET LIAISON CHIMIQUE DANS LES OXYDES ET
OXYFLUORURES DERIVES DE BaTiO₃**

Les matériaux ferroélectriques de composition dérivée de BaTiO_3 ont été largement étudiés non seulement en raison de leur utilisation comme diélectriques pour condensateurs mais également parce qu'ils possèdent une structure cristalline simple qui facilite la compréhension des divers phénomènes. La possibilité de modifier les propriétés physiques en jouant sur différentes substitutions est désormais bien connue dans ce type de composé. Des corrélations entre température de Curie, fréquence de relaxation diélectrique et liaison chimique ont été récemment établies dans les composés dérivés de BaTiO_3 (7); nous nous proposons de les décrire brièvement dans les deux premières parties de ce chapitre. Nous verrons ensuite si ces résultats peuvent être étendus à quelques oxyfluorures dérivés de BaTiO_3 .

III - A. CORRELATION ENTRE TEMPERATURE DE CURIE T_c ET LIAISON CHIMIQUE DANS LES OXYDES SUBSTITUES DE TYPE BaTiO_3

La variation thermique de la permittivité réelle ϵ' , du titanate de baryum met en évidence trois anomalies diélectriques correspondant chacune à une transition cristallographique. Au-dessous de la température de Curie, l'abaissement de symétrie provient du déplacement des atomes par rapport aux positions qu'ils occupaient dans la phase cubique prototype. Chacune des trois phases cristallines correspond alors à une déformation particulière selon certains des axes cristallographiques de la maille cubique. Les phases ferroélectriques quadratique ($295 \leq T \leq 395\text{K}$), orthorhombique ($210 \leq T \leq 295\text{K}$) et rhomboédrique ($T \leq 210\text{K}$) sont ainsi obtenues (Fig.16); l'axe polaire est respectivement dirigé selon la direction pseudo cubique [001], [110] ou [111].

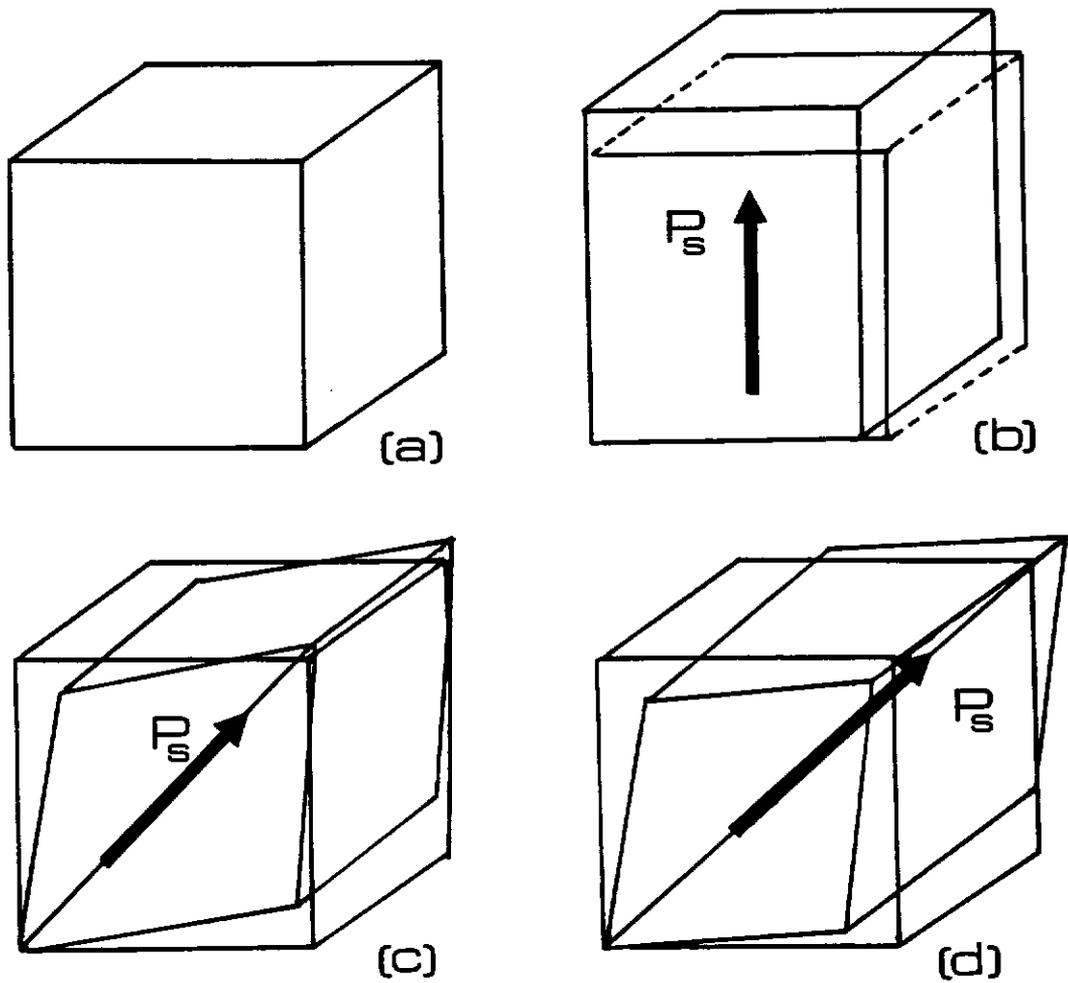


Fig - 16. Les directions de polarisation dans les quatre phases de BaTiO_3 :
[a] cubique, [b] quadratique, [c] orthorhombique, [d] rhomboédrique.

L'évolution de la température de Curie de BaTiO₃ en fonction de diverses substitutions cationiques avait été antérieurement déterminée. Une interprétation des résultats basée sur des considérations liées à l'effet de la liaison chimique a été proposée(18). Le rôle prépondérant de divers facteurs a été mis en évidence: citons en particulier les taille, charge et configuration électronique des divers cations. Le tableau II regroupe l'ensemble des résultats et les conclusions essentielles qui en découlent.

III - B. RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES OXYDES SUBSTITUES DE TYPE BaTiO₃

Le titanate de baryum présente un comportement ferroélectrique classique; la transition de phase est relativement brutale et aucun processus de dispersion n'est observé à basse fréquence ($\epsilon'_r(10^3\text{Hz}) \simeq \epsilon'_r(10^6\text{Hz})$). En revanche, une relaxation diélectrique de type Debye apparaît très nettement au voisinage de $5 \cdot 10^8\text{Hz}$ à température ambiante (Fig.17). Cette relaxation est également observée pour un cristal de BaTiO₃; les valeurs des permittivités ϵ'_r et ϵ''_r pour un cristal et une céramique sont bien entendu différentes mais les fréquences de relaxation f_T sont similaires ($2 \cdot 10^8\text{Hz}$ à T_C) (Fig.18, 19). La variation thermique de f_T a permis de mettre en évidence deux résultats importants:

- la relaxation apparaît non seulement dans la phase ferroélectrique mais également dans la phase paraélectrique,

- un minimum de f_T est observé au voisinage de la température de Curie.

Le mécanisme de relaxation proposé est basé sur le fait que l'ion Ti⁴⁺ est déplacé hors du centre de l'octaèdre d'oxygène et peut occuper différents puits de potentiel (modèle du double puits de potentiel). Le processus de relaxation est associé à des sauts coopératifs des ions Ti⁴⁺ entre ces différents puits (Fig.20). Ce mouvement serait cohérent sur une

Tableau II - Corrélation entre température de Curie T_c et liaison chimique dans les oxydes substitués de type $BaTiO_3$.

Influence de la taille des cations		
Substitution	Evolution de T_c	Liaison chimique
<p><u>en coordinence 6</u></p> <p>$Ba (Ti_{1-x}B_x) O_3$</p> <p>B = Zr, Hf</p> <p>$r_{B^{4+}} \nearrow$</p>	<p>$T_c \searrow$</p>	<p>Effet stérique</p> <p>augmentation de $r_{B^{4+}}$</p> <p>$\Rightarrow \searrow$ déplacement du cation $B^{4+} (\Delta z)$</p> <p>$[T_c(K) = 2.10^4 (\Delta z)^2 (19)]$</p>
<p><u>en coordinence 12</u></p> <p>$(Ba_{1-x}A_x) TiO_3$</p> <p>• A = Sr</p> <p>$r_{A^{2+}} \searrow$</p> <p>• A = Ca</p> <p>$r_{A^{2+}} \searrow$</p>	<p>$T_c \searrow$</p> <p>$T_c \sim$</p>	<p><u>Compétition entre les liaisons</u></p> <p>σ_{Sr-O} plus fortes que σ_{Ba-O}</p> <p>$\pi_{Ti-O} (Sr)$ plus faibles que $\pi_{Ti-O} (Ba)$</p> <p>\Rightarrow distorsion de l'octaèdre \searrow</p> <p><u>Trois effets en compétition:</u></p> <p>1- volume de la maille \searrow</p> <p>$\Rightarrow \Delta z (B^{4+}) \searrow$</p> <p>2- liaisons σ_{A-O} plus fortes, liaisons π_{Ti-O} plus faibles</p> <p>\Rightarrow distorsion de l'octaèdre \searrow</p> <p>3- coordinence \searrow</p> <p>\Rightarrow déplacement de Ca^{2+} (existence probable d'un moment dipolaire)</p>
Configuration électronique du cation A^{2+}		
<p><u>en coordinence 12</u></p> <p>$(Ba_{1-x}Pb_x) TiO_3$</p>	<p>$T_c \nearrow$</p>	<p>- influence de la paire électronique de Pb^{2+}</p> <p>\Rightarrow plus grande distorsion de l'octaèdre</p> <p>- fort déplacement de Pb^{2+}</p>

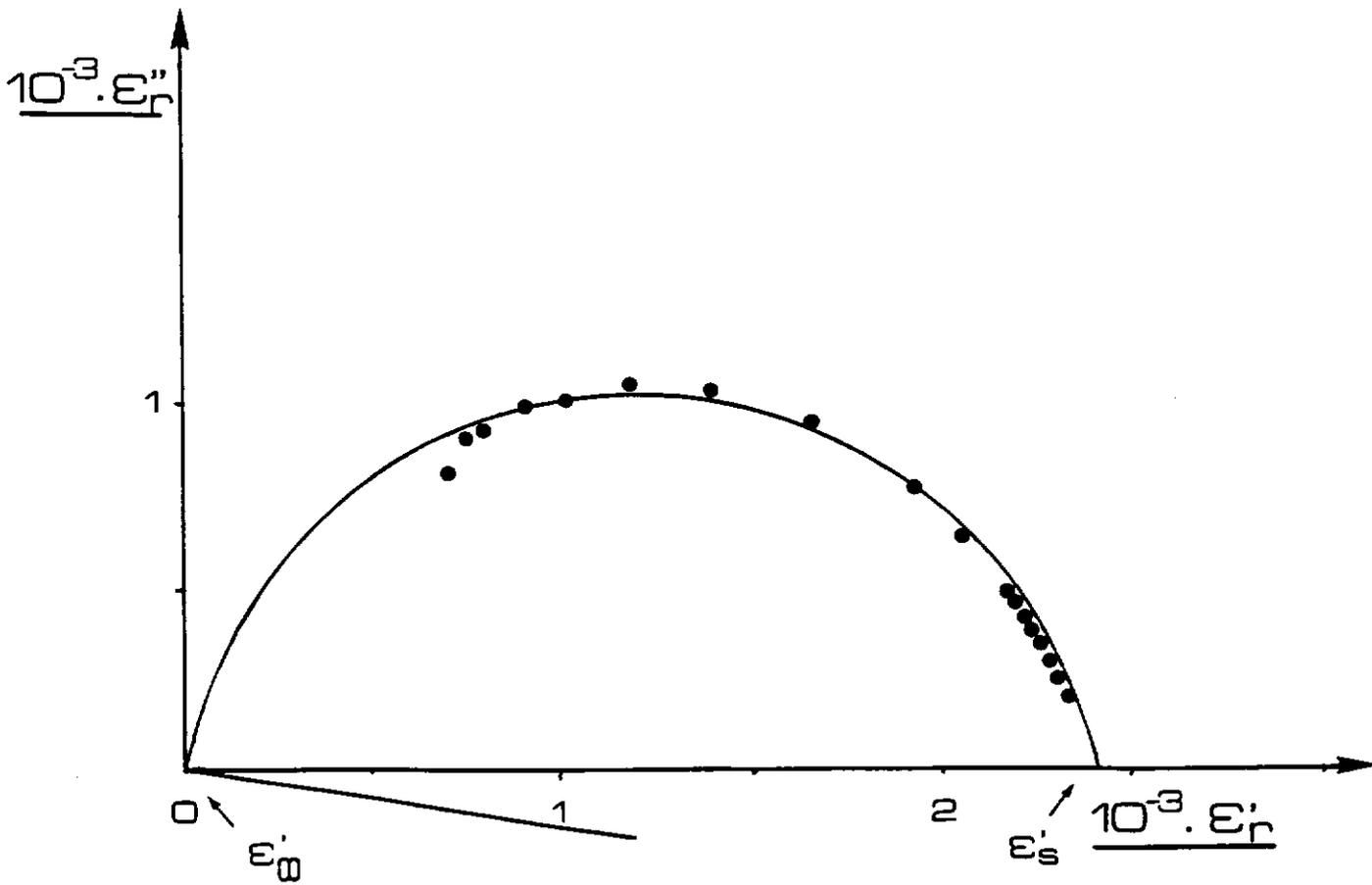
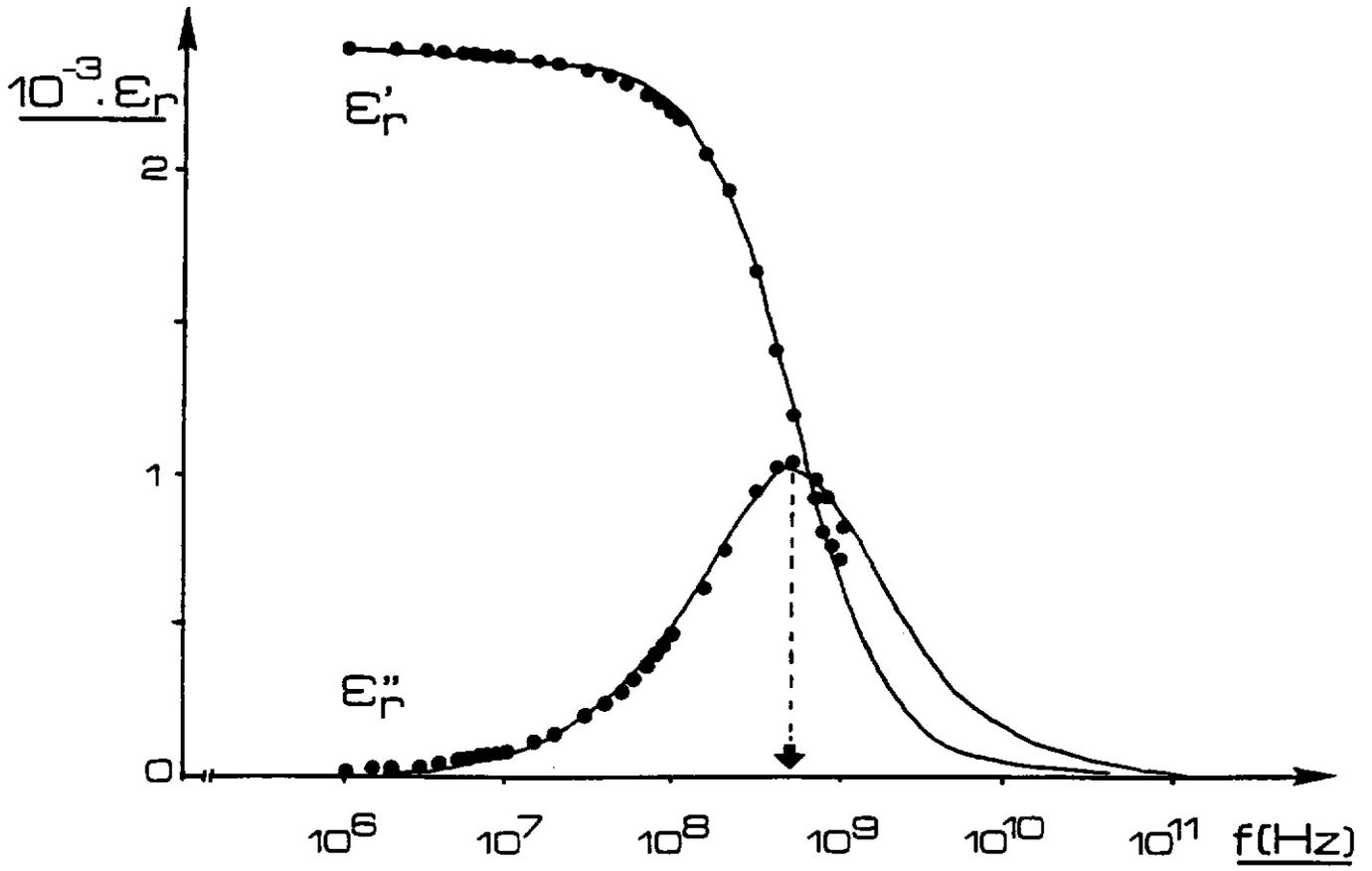


Fig - 17. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence et diagrammes d'Argand à température ambiante pour une céramique de BaTiO₃.
(• points exp.; — courbe théorique)

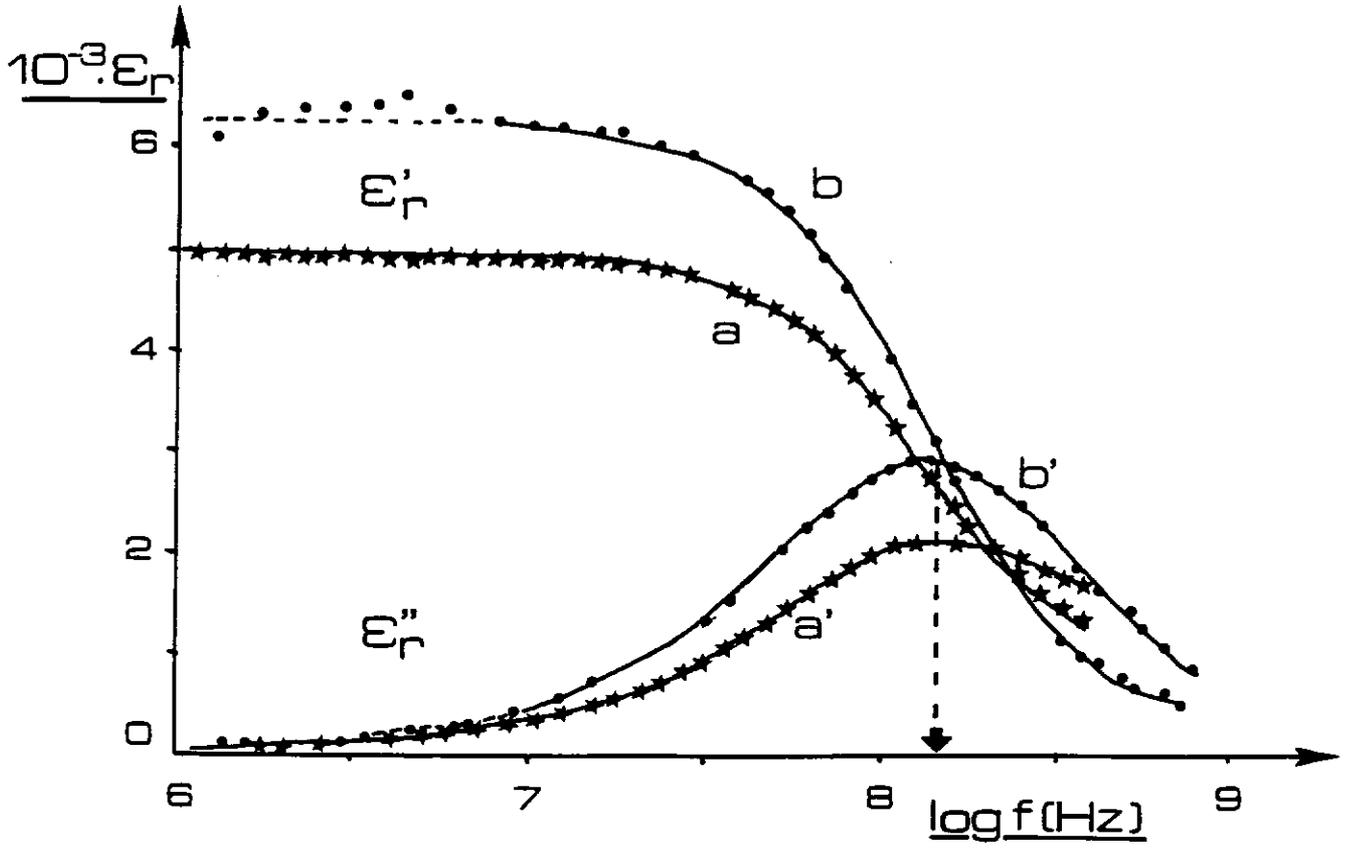


Fig - 18. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à T_C pour une céramique (a, a') et un cristal (b, b') de BaTiO₃.

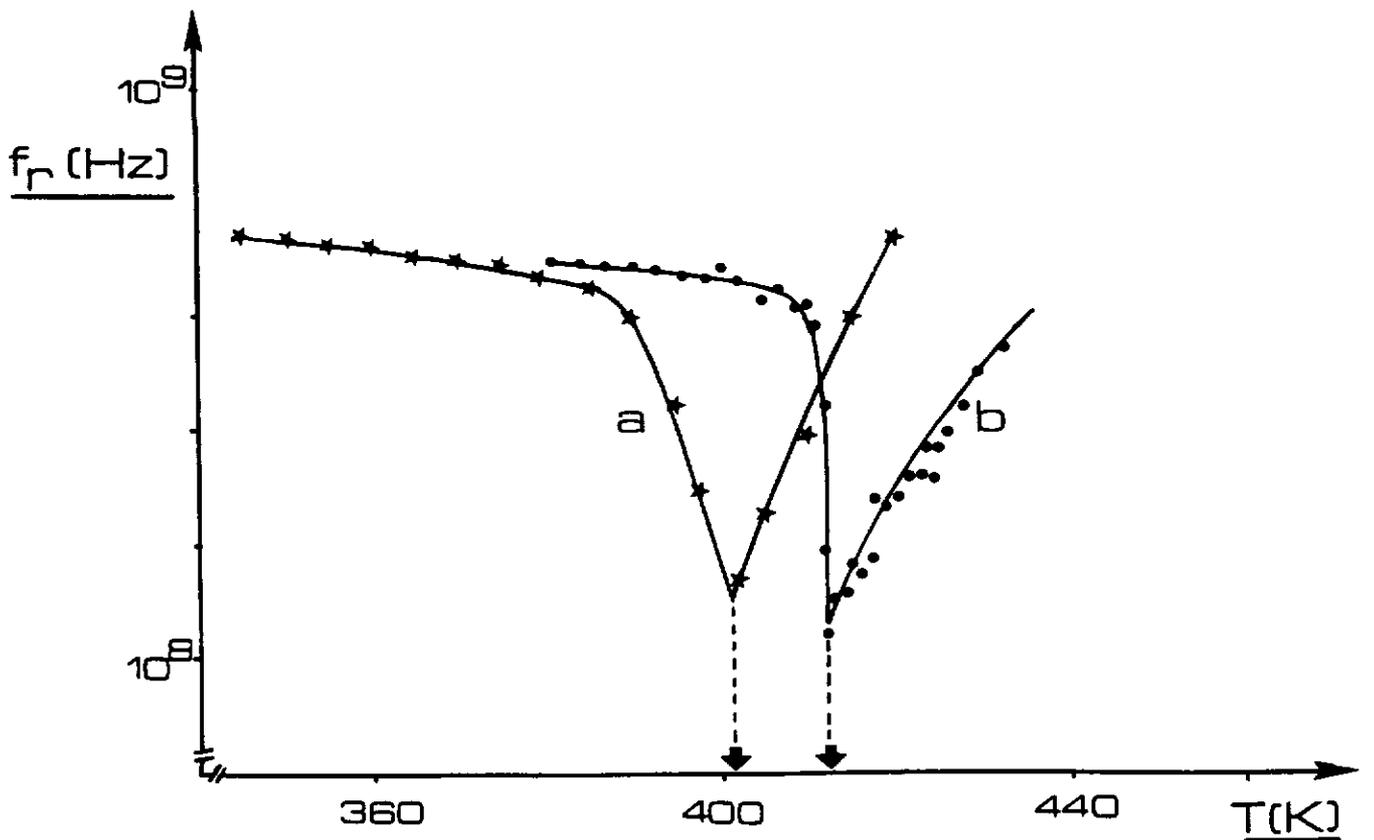
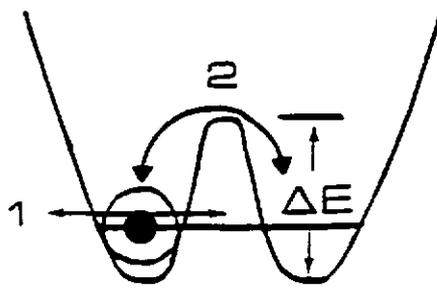


Fig - 19. Variation thermique de la fréquence de relaxation f_r pour BaTiO₃ ((a) céramique et (b) cristal).

MODELE DU DOUBLE PUIITS DE POTENTIEL



★ 2 mécanismes possibles

-➤ 1. mode mou ferroélectrique
-➤ 2. mouvement de relaxation

★ La relaxation dans BaTiO_3 est corrélée à des sauts coopératifs des ions Ti^{4+} dans des chaînes (l_c) ou des volumes de corrélation (V_c).

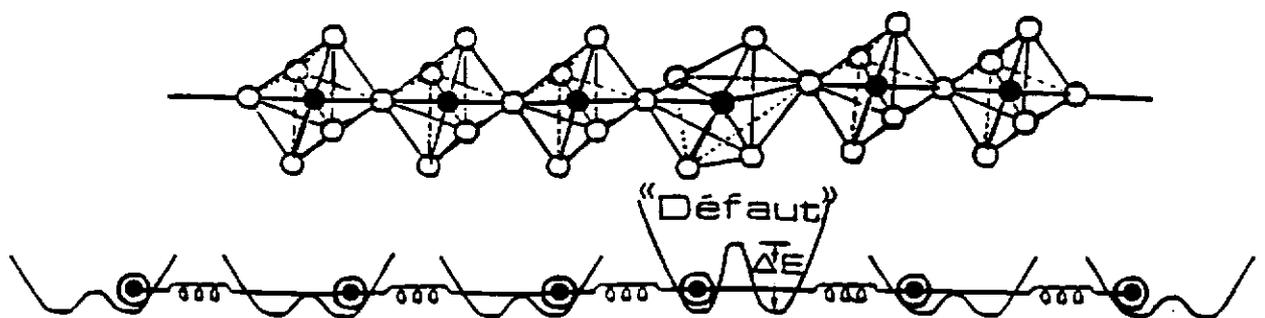


Fig - 20. Modèle de double puits de potentiel et représentation schématique des chaînes de corrélation.

longueur l_C correspondant à celle d'une chaîne de corrélation (20, 21). La relaxation haute fréquence a également été mise en évidence dans les oxydes dérivés de $BaTiO_3$ par substitution cationique. Quelle que soit la composition, la dispersion diélectrique est toujours observée dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique et la fréquence de relaxation présente encore un minimum au voisinage de T_C (Fig.21) Ce minimum peut s'expliquer par le nombre croissant d'ions Ti^{4+} qui contribuent au mouvement coopératif le long des chaînes de corrélation lorsque la température diminue vers T_C . Ainsi, l'inertie de la chaîne augmente (l_C augmente) et la fréquence de relaxation décroît jusqu'à une valeur minimale au voisinage de la transition. La valeur de f_T varie suivant le type de substitution cationique: l'évolution observée est liée à la variation de la longueur des chaînes de corrélation due à une plus ou moins grande déformation des octaèdres BO_6 . Le tableau III rassemble quelques exemples qui mettent en évidence l'étroite relation entre température de Curie T_C , fréquence de relaxation f_T et liaison chimique. En effet, f_T est minimum à T_C et par ailleurs T_C varie avec la composition, enfin en s'appuyant sur le modèle des chaînes de corrélation, la fréquence de relaxation est d'autant plus faible que la valeur l_C est plus grande, c'est-à-dire au voisinage de T_C .

III - C. ETUDES DIELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE DE CERAMIQUES OXYFLUOREES DERIVEES DE $BaTiO_3$

Afin de compléter les études précédemment décrites, nous nous sommes intéressée à des matériaux toujours dérivés de $BaTiO_3$ mais cette fois par substitution anionique. Il s'agit d'oxyfluorures obtenus par la substitution couplée $3F^- - 3O^{2-}$ et $Li^+ - Ti^{4+}$. Nous nous proposons ainsi d'examiner le comportement de diverses compositions appartenant au système $(1-x) BaTiO_3 - x BaLiF_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$).

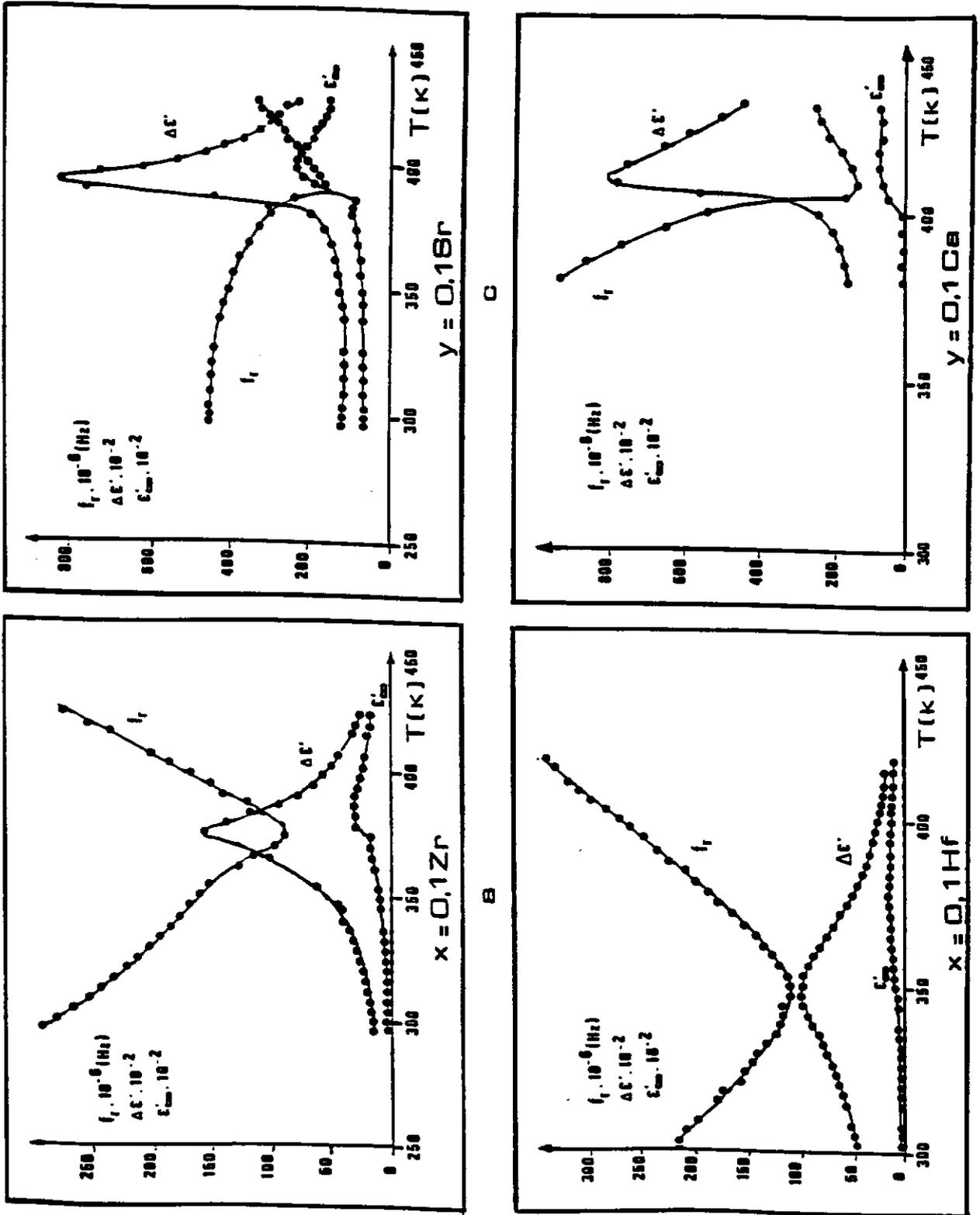


Fig - 21. Variations thermiques de f_r , $\Delta\epsilon'$ et ϵ'_{∞} pour les compositions:

- a) $BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$; b) $BaTi_{0.9}Hf_{0.1}O_3$; c) $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$;
- d) $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$.

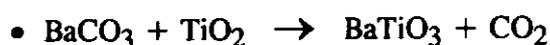
Tableau III - Variation de T_C , de la distorsion de l'octaèdre et de f_r suivant le type de substitution cationique à partir de $BaTiO_3$.

	Zr - Ti Hf - Ti Sr - Ba	$BaTiO_3$	Pb - Ba
• T_C	↘	$T_C = 405K$	↗
• distorsion de l'octaèdre (300K)	↘		↗
• fréquence de relaxation f_r (300K)	↘	$f_r = 5.10^8Hz$	↗

III - C - 1. Elaboration des céramiques

III - C - 1 - a. Calcinations

Les deux composés de départ BaTiO₃ et BaLiF₃ sont préparés au préalable selon les réactions suivantes:



Le mélange est broyé pendant 30 minutes. La poudre obtenue est mise sous forme de pastilles, posée sur une plaque de platine et placée dans une nacelle d'alumine. La calcination est réalisée à 1150°C pendant 15 heures; les vitesses de chauffe et de refroidissement sont voisines de 200°C.h⁻¹.

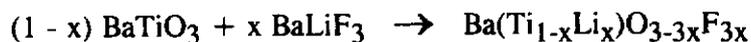


Les pesées, mélange et broyage sont ici effectués en boîte à gants sèche. La calcination est réalisée pendant 15 heures à 650°C en tube d'or scellé sous oxygène sec, après un dégazage préalable de 2 heures à 120°C.

La composition des deux produits de départ est vérifiée par comparaison de la masse des produits avant et après réaction. La pureté est contrôlée par diffraction des rayons X.

III - C - 1 - b. Frittage

Les oxyfluorures sont ensuite obtenus à partir de BaTiO₃ et BaLiF₃:



Les compositions choisies correspondent à $x = 0$, $x = 0,025$, $x = 0,05$ et $x = 0,10$. La poudre est mise sous forme de pastilles de 9mm de diamètre et d'environ 1,5mm

d'épaisseur. Le frittage est effectué en tube de platine scellé sous oxygène sec, après un dégazage de 2 heures à 120°C. Les températures de frittage sont 1350, 1300, 1250 et 1200°C pour les quatre compositions respectivement. Le temps de frittage est de 2 heures, les vitesses de chauffe et de refroidissement sont égales à 200°C.h⁻¹. Les retraits sur le diamètre sont de l'ordre de 16% et les compacités voisines de 92%. La diffraction des rayons X permet, à 300K, de s'assurer de l'existence d'une phase unique de type perovskite.

III - C - 2. Etude diélectrique

L'étude diélectrique en fonction de la température (150 - 450K) et dans une large gamme de fréquence (10² - 10⁹Hz) a été réalisée pour les céramiques de composition correspondant uniquement à $x = 0$, $x = 0,025$ et $x = 0,05$. L'évolution thermique de ϵ_r' , obtenue à basse fréquence (10³Hz) a permis de déterminer la température des diverses transitions de phases. Les trois anomalies diélectriques observées pour BaTiO₃ subsistent encore pour $x = 0,025$ mais seule celle correspondant à T_C est décelée pour $x = 0,05$ (Fig.22). Pour cette composition, la séquence rhomboédrique - orthorhombique - quadratique - cubique se simplifie; il n'apparaît plus qu'une transition rhomboédrique - cubique à T_C (22). Par ailleurs, la température de Curie varie avec la composition: T_C diminue lorsque x augmente de 0 à 0,05, c'est-à-dire lorsque le fluor est substitué à l'oxygène. Ce résultat est directement relié à un effet de liaison chimique; il complète ainsi l'étude des compositions obtenues par substitution cationique. Le facteur prépondérant est ici la nature de la liaison B - X: la diminution du caractère covalent des liaisons B - X (B = Ti, Li; X = O, F) entraîne une moindre déformation des octaèdres et conduit ainsi à une chute de T_C (23). D'autre part, la valeur de T_1 (rhomb. - orth.) augmente de $x = 0$ à $x = 0,025$. La valeur de T_2 (orth. - quadr.) reste, elle, pratiquement constante (Fig.23). Les courbes $\epsilon_r' = f(T)$ obtenues à 10³Hz montrent par ailleurs le caractère de plus en plus diffus de la transition ferroélectrique - paraélectrique lorsque la composition s'écarte de

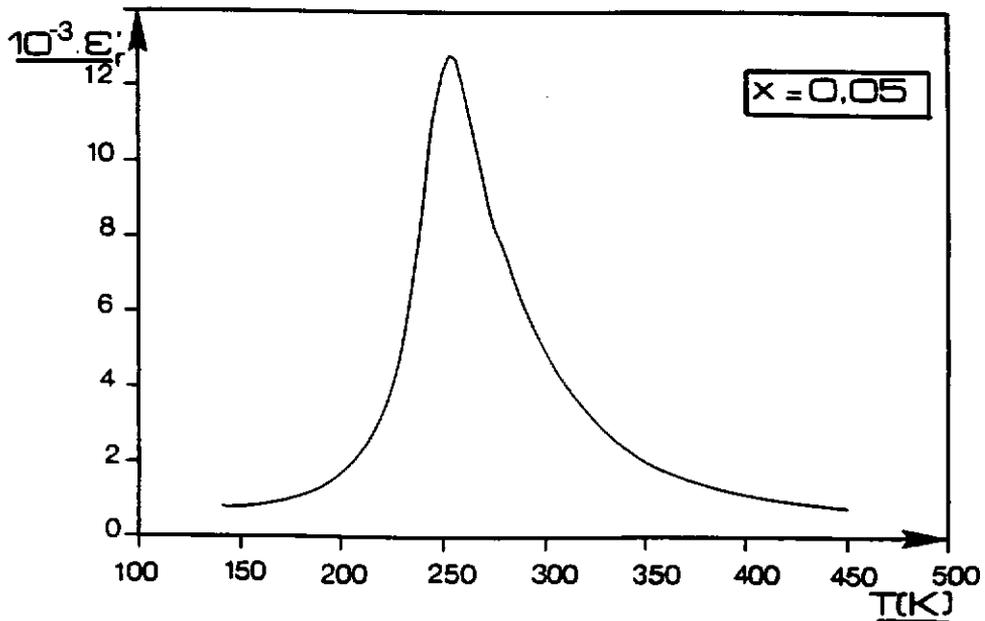
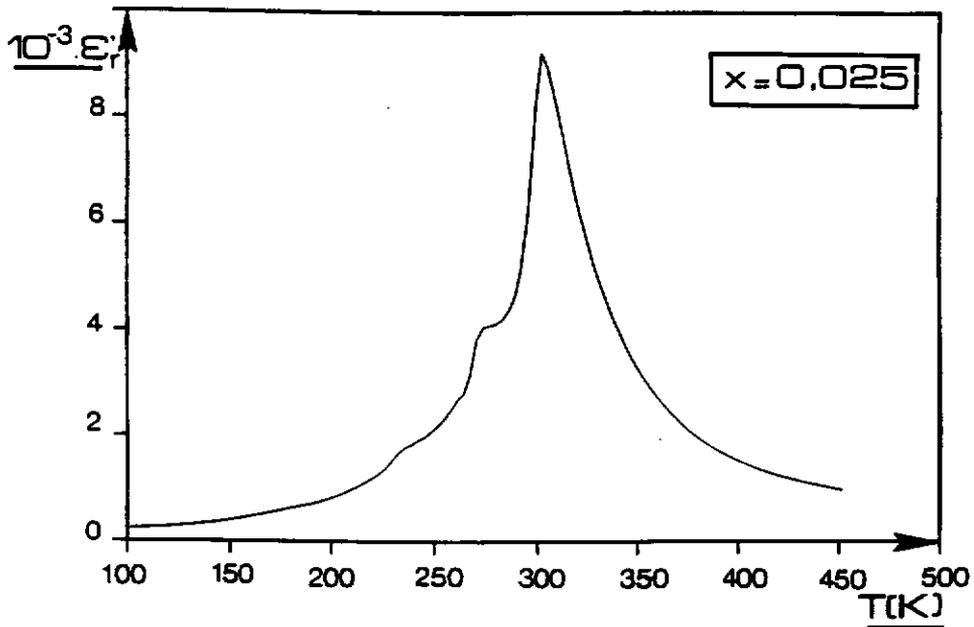
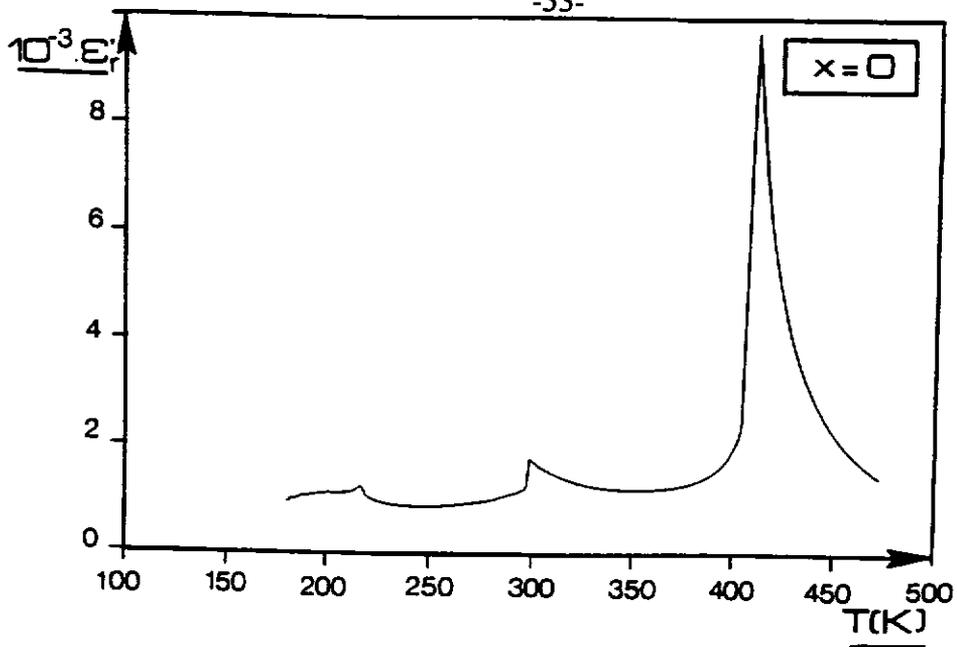


Fig - 22. Variation thermique expérimentale de ϵ_r' à 10^3 Hz pour des céramiques composition $Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

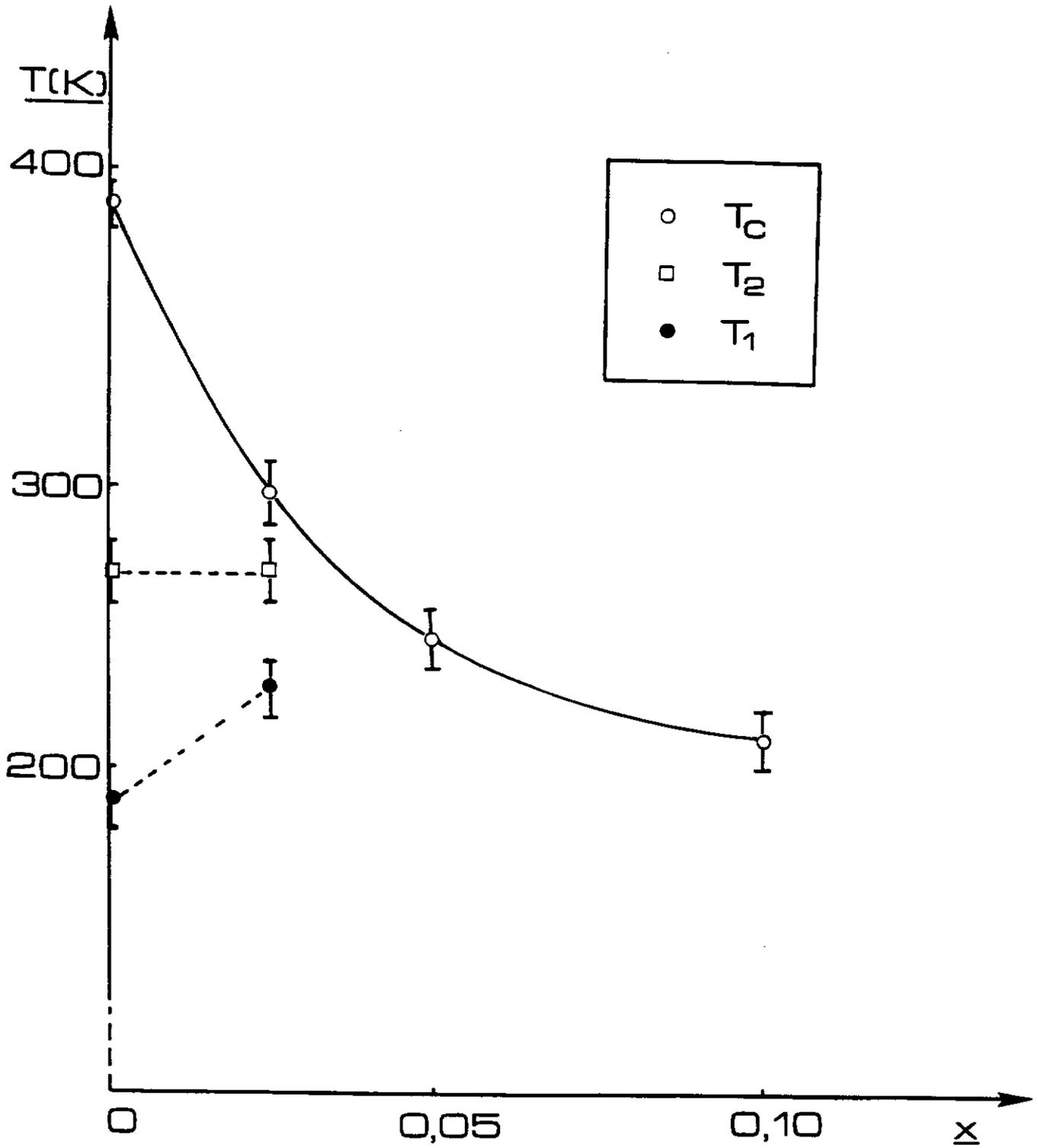


Fig - 23. Variation des températures de transition avec la composition.

BaTiO₃. Cet effet peut être interprété par une inhomogénéité de concentration des ions substitués entraînant l'existence de zones de compositions légèrement différentes.

Afin de compléter l'étude diélectrique des compositions dérivées de BaTiO₃, le comportement en fréquence de ces céramiques oxyfluorées a été déterminé. Les figures 24 et 25 montrent l'évolution thermique de ϵ'_r à diverses fréquences. Quelle que soit la composition, aucune variation de la permittivité réelle n'est observée entre 10³ et 10⁶Hz. En revanche, au-delà de 10⁶Hz, la valeur de ϵ'_r décroît quand la fréquence augmente. Cette diminution, plus brutale à partir de 5.10⁷Hz est caractéristique d'une relaxation diélectrique. A titre d'exemple, le spectre en fréquence, obtenu à température ambiante, pour x = 0,05, laisse apparaître de façon très nette la chute de ϵ'_r associée au maximum de ϵ''_r à la fréquence de relaxation ($f_r \approx 2.10^8$ Hz) (Fig.26). Le diagramme d'Argand, $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$, a été tracé en vue de caractériser plus précisément le type de relaxation observé. L'arc de cercle décentré obtenu est en accord avec un modèle de type Cole-Cole (Fig.27). La permittivité complexe est donc exprimée par la relation: $\epsilon^*_r(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon'_r - \epsilon_{\infty}) / (1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})$. Un bon accord apparaît alors entre points expérimentaux et courbes théoriques. Un comportement en fréquence similaire est observé pour la composition correspondant à x = 0,025. Le tableau IV regroupe les valeurs des divers paramètres qui caractérisent la relaxation. L'ensemble des résultats relatifs aux deux céramiques étudiées est représenté par des courbes à trois dimensions (Fig.28-31); elles montrent ϵ'_r et ϵ''_r en fonction simultanément de la fréquence et de la température. La chute en fréquence de ϵ'_r au voisinage de la relaxation et le maximum de ϵ''_r à T_C peuvent ainsi être observés pour chaque composition; ces courbes permettent en outre de situer les valeurs maximales de ϵ''_r à la fréquence de relaxation f_r.

L'évolution de f_r a été enfin étudiée dans toute la gamme de température. Pour chaque céramique oxyfluorée, la dispersion diélectrique apparaît dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique; le minimum de f_r se situe au voisinage de la température de Curie. Ce comportement est analogue à celui déjà observé dans le cas des substitutions cationiques. Pour la composition correspondant à x = 0,025, des accidents dans la courbe f_r = f(T) apparaissent également aux deux températures de transition T₁ et T₂ (Fig.32).

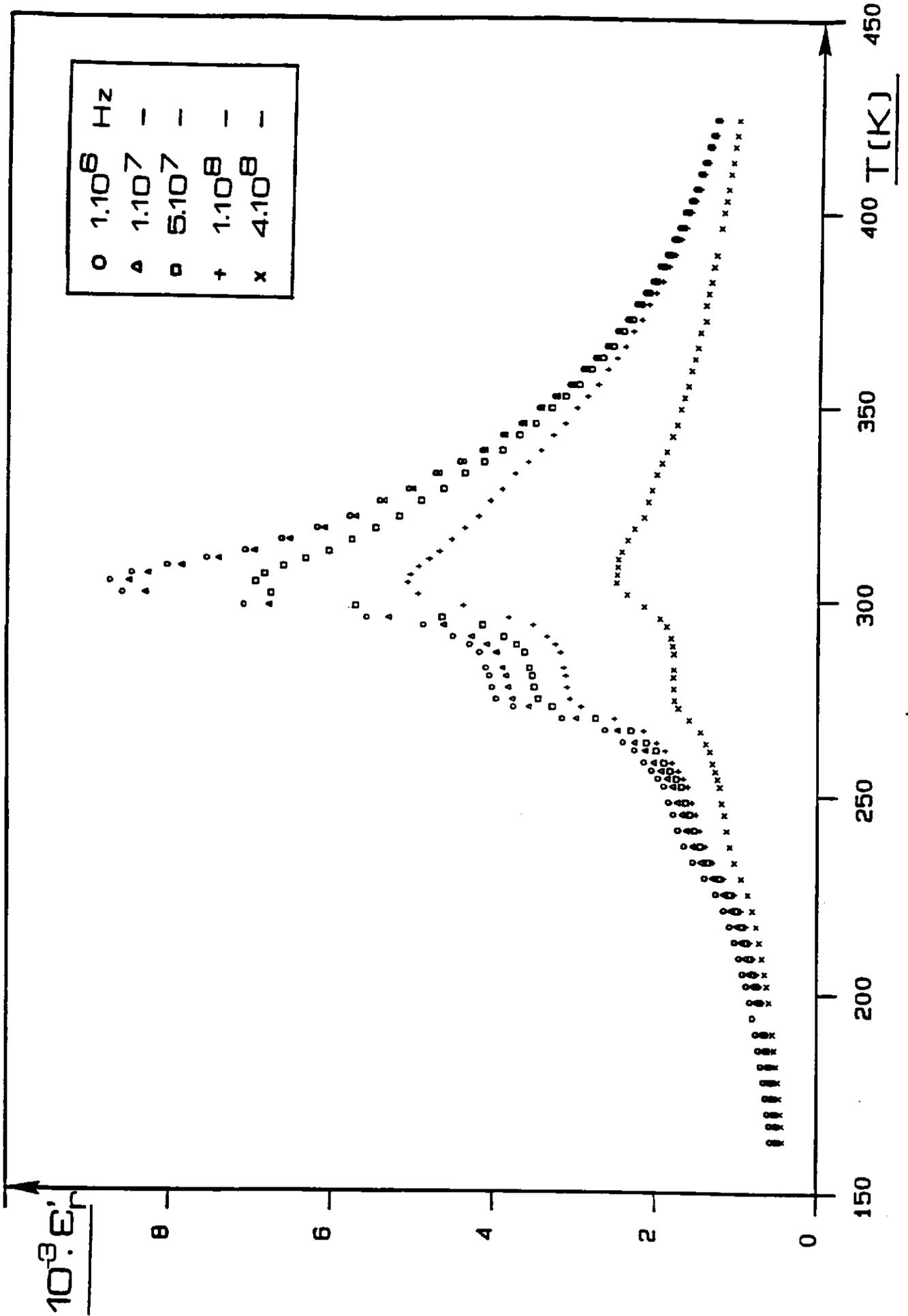


Fig - 24. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences ($x = 0,025$).

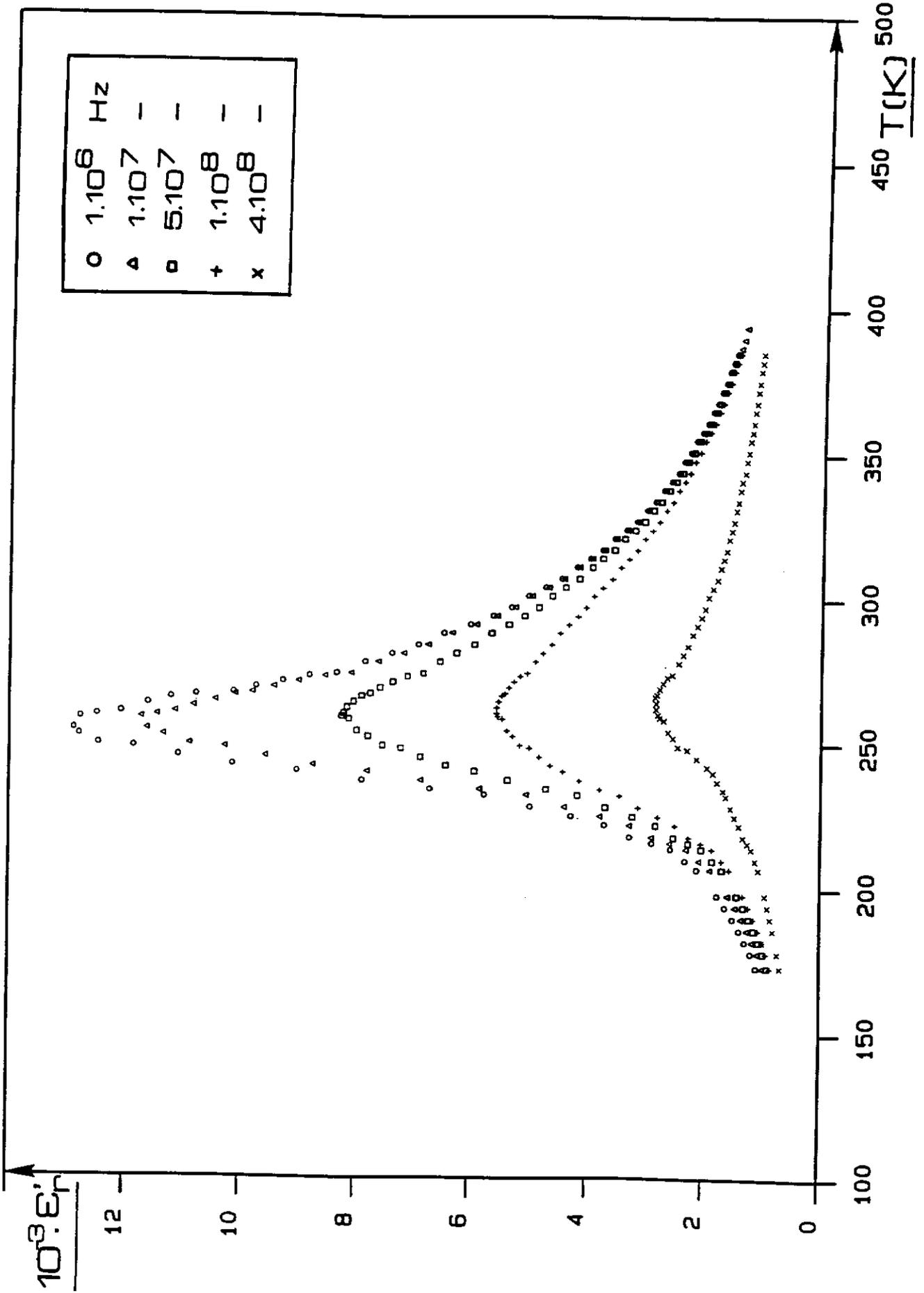


Fig - 25. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences ($x = 0,05$).

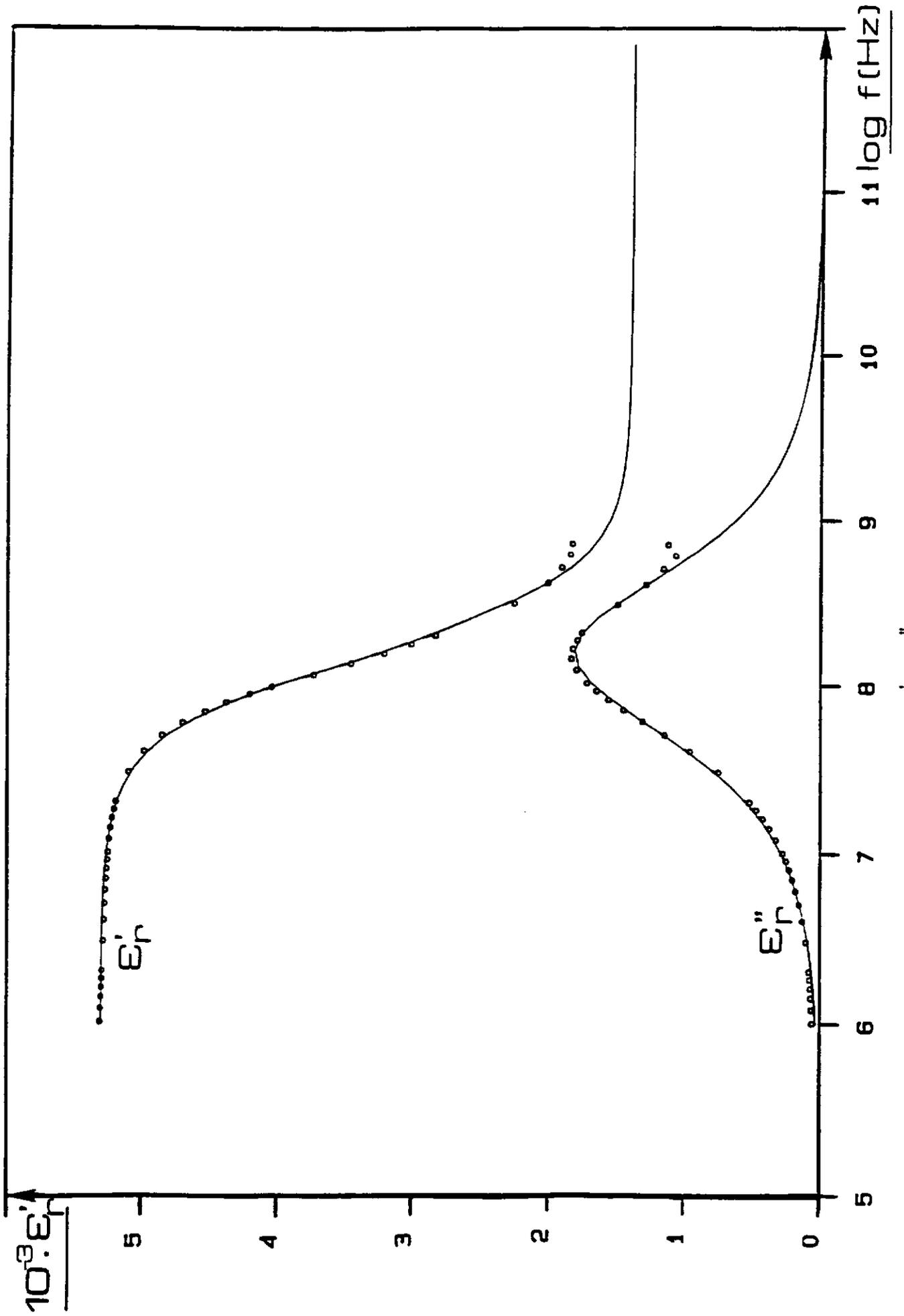


Fig - 26. Variations en fréquence de ϵ_r' et ϵ_r'' , à 300 K, ($x = 0,05$).

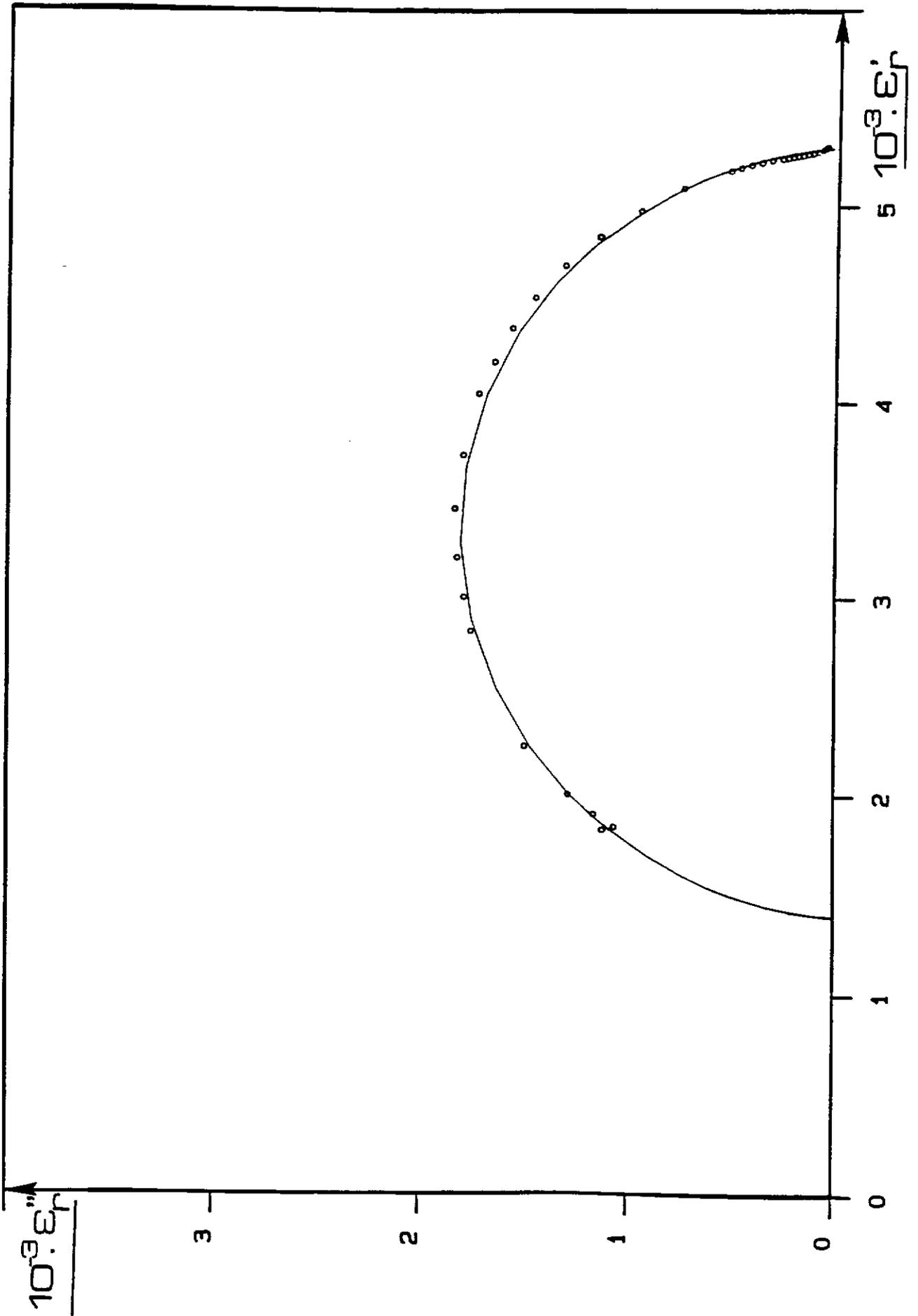


Fig - 27. Diagramme d'Argand, à 300 K, ($x = 0,05$).

Tableau IV - Valeurs caractéristiques de la relaxation, à T_C , pour différentes compositions du système $(1-x) \text{BaTiO}_3 - x \text{BaLiF}_3$.

x	ϵ'_S	ϵ'_∞	α	f_r (Hz)
0,025	9100	885	0,15	10^8
0,050	12900	1890	0,11	$6 \cdot 10^7$

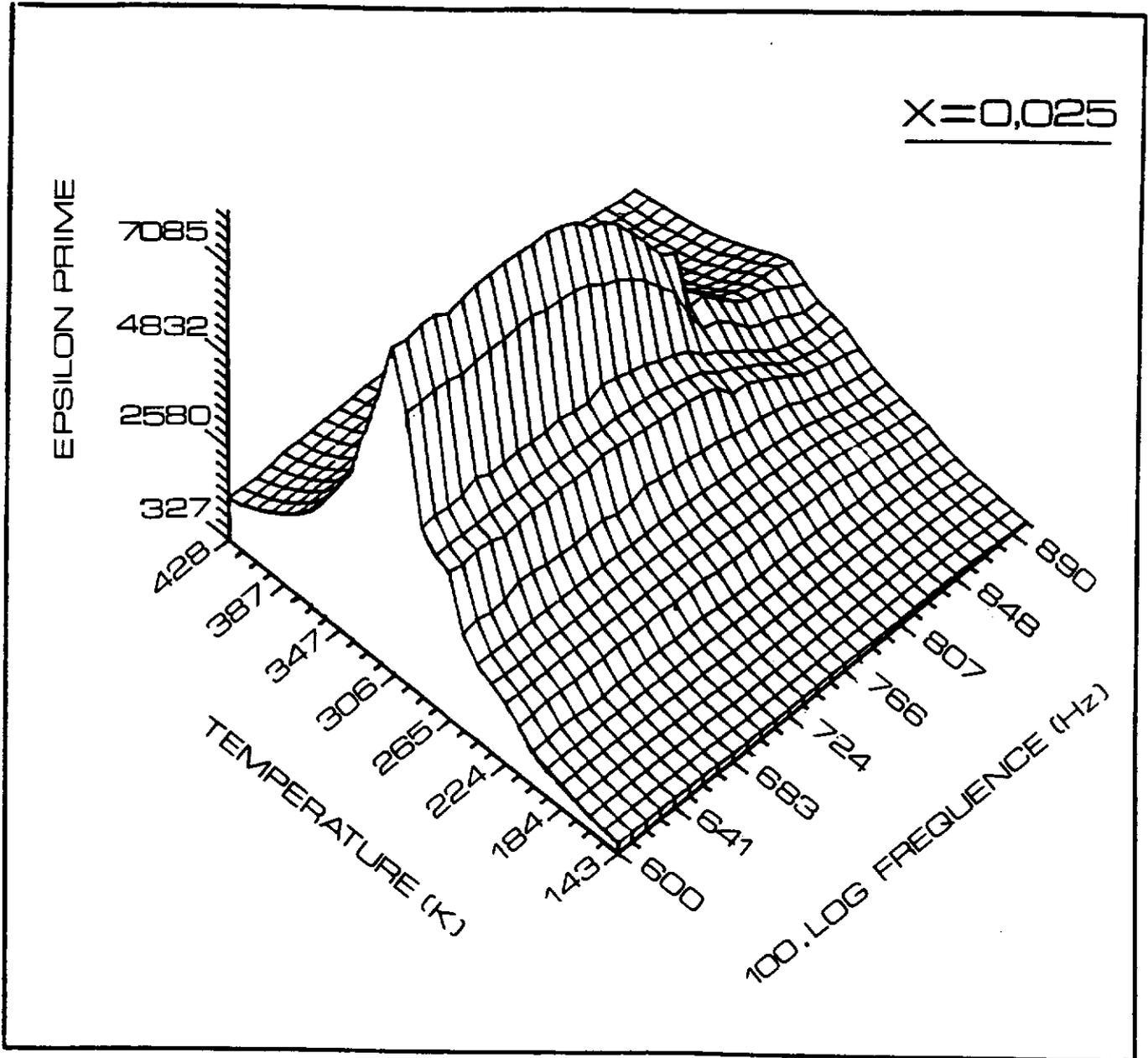


Fig - 28. Variations en température et en fréquence de ϵ'_T .

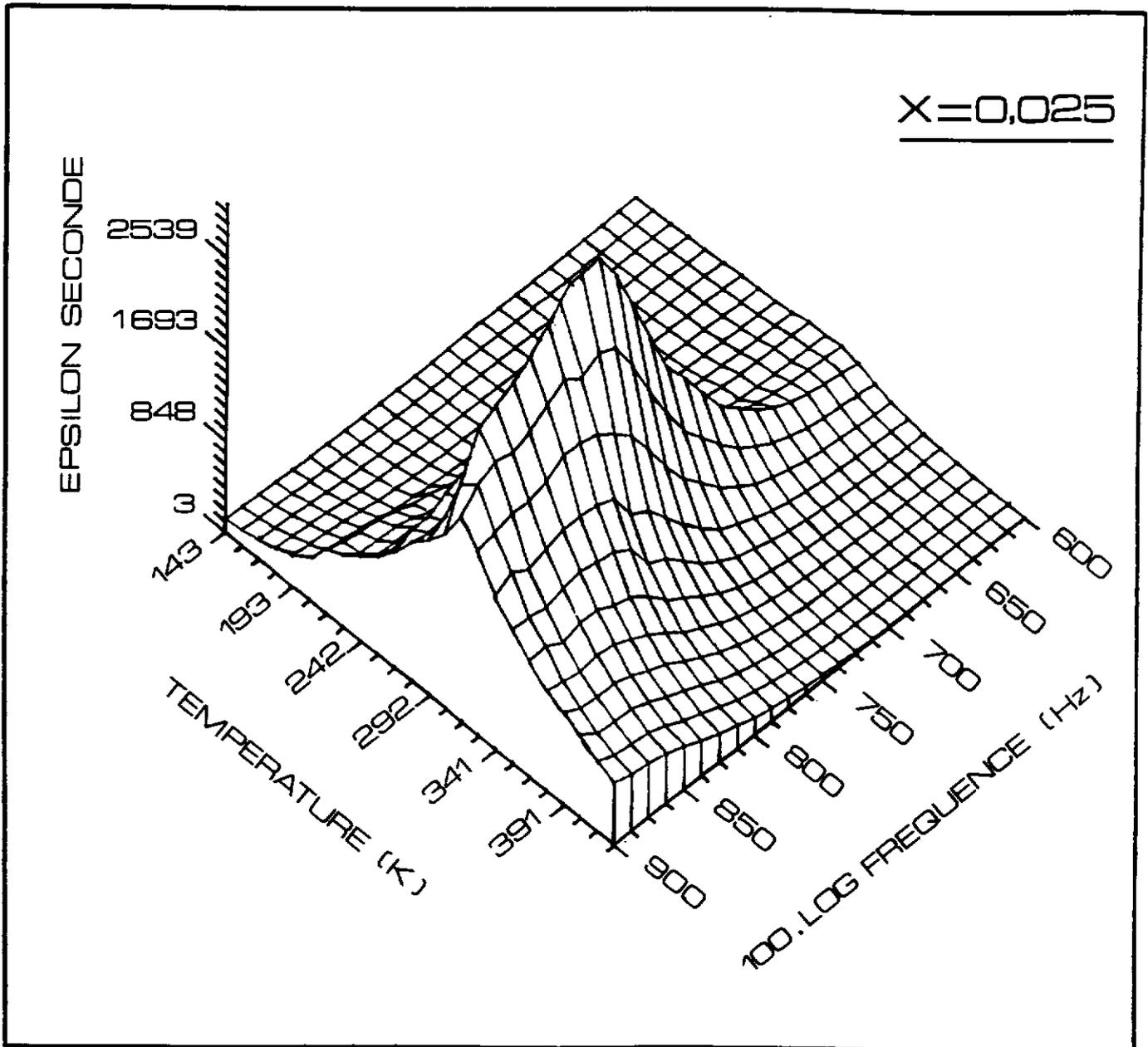


Fig - 29. Variations en température et en fréquence de ϵ'' .

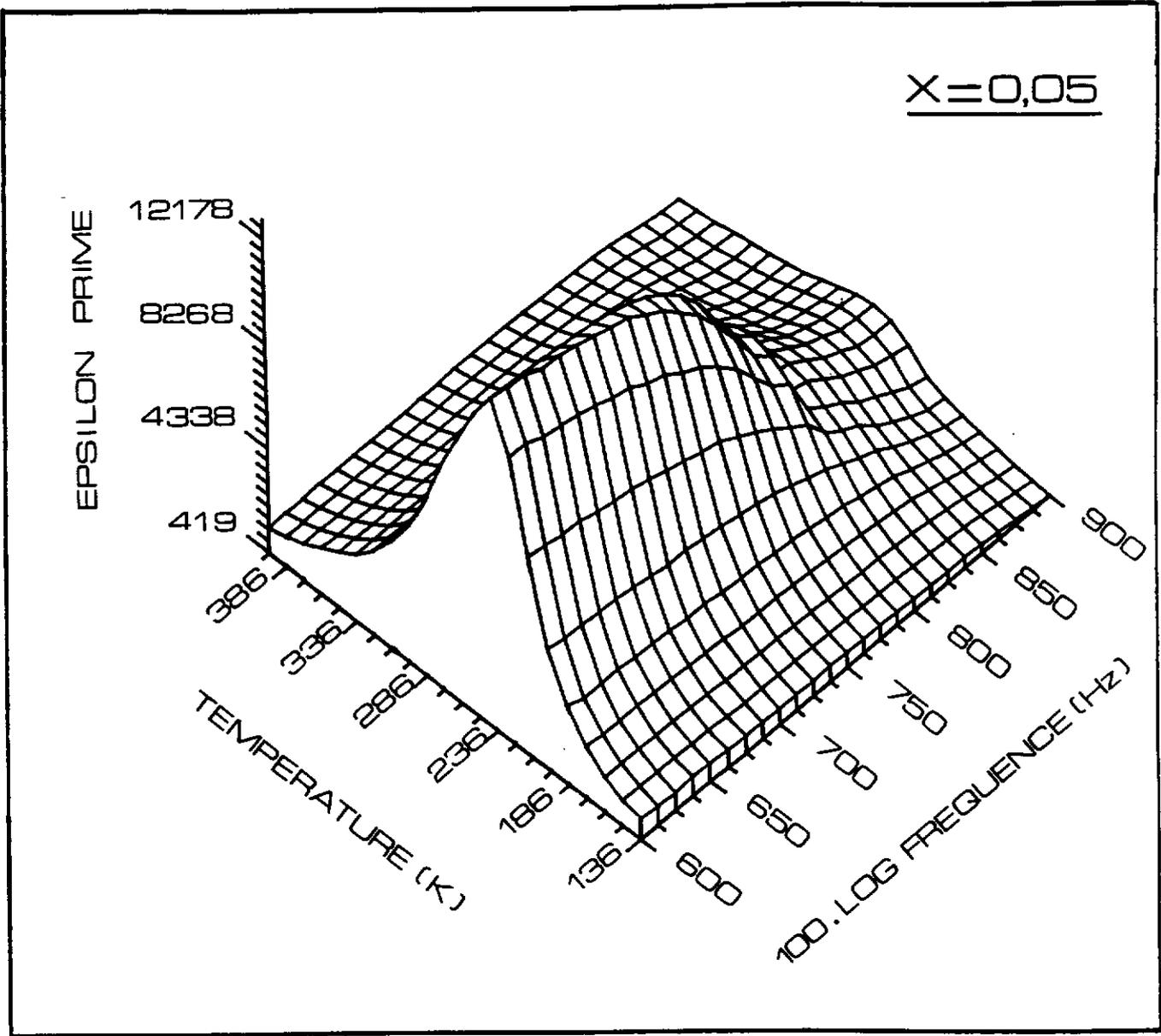


Fig - 30. Variations en température et en fréquence de ϵ_r' .

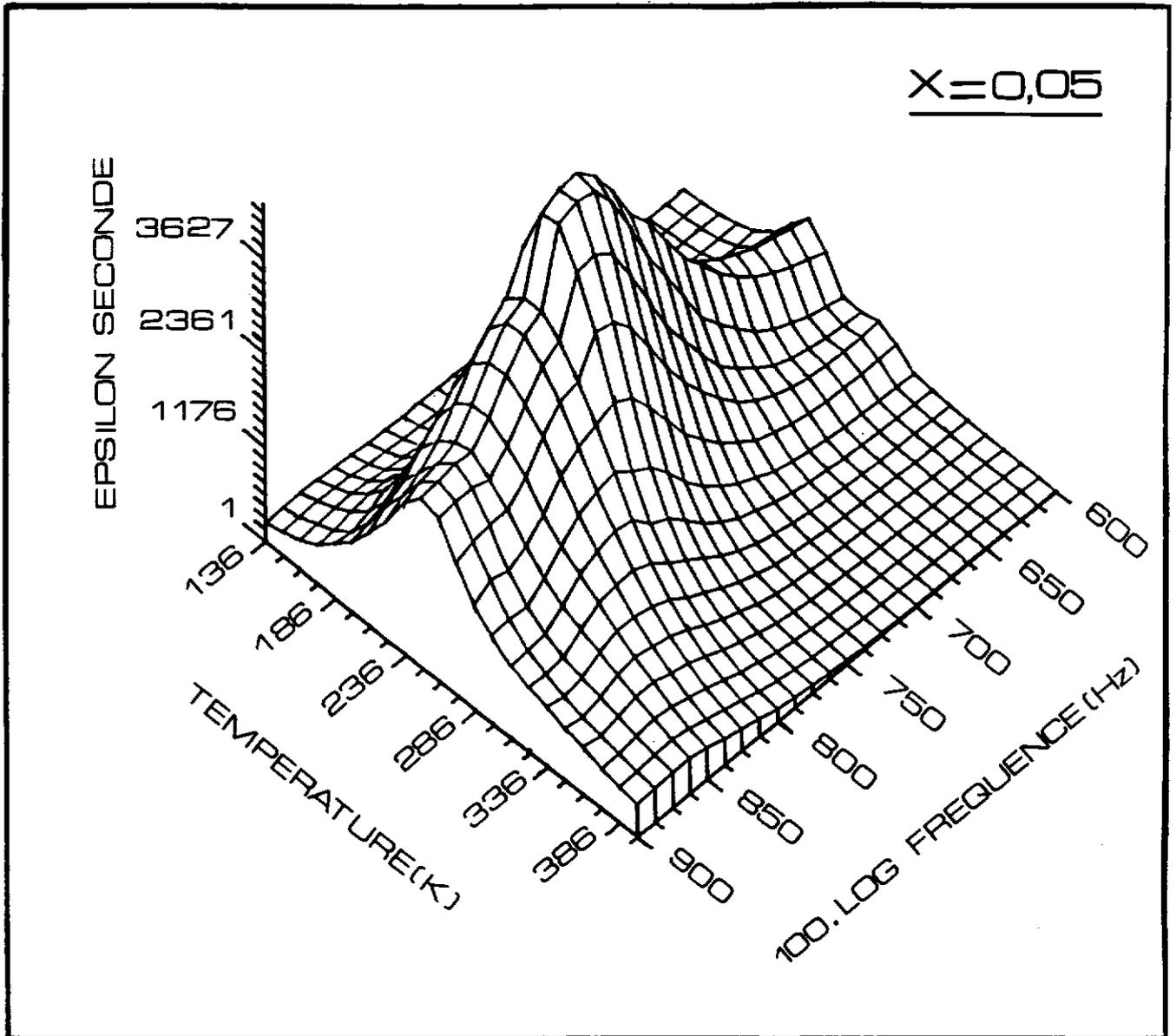


Fig - 31. Variations en température et en fréquence de ϵ_r'' .

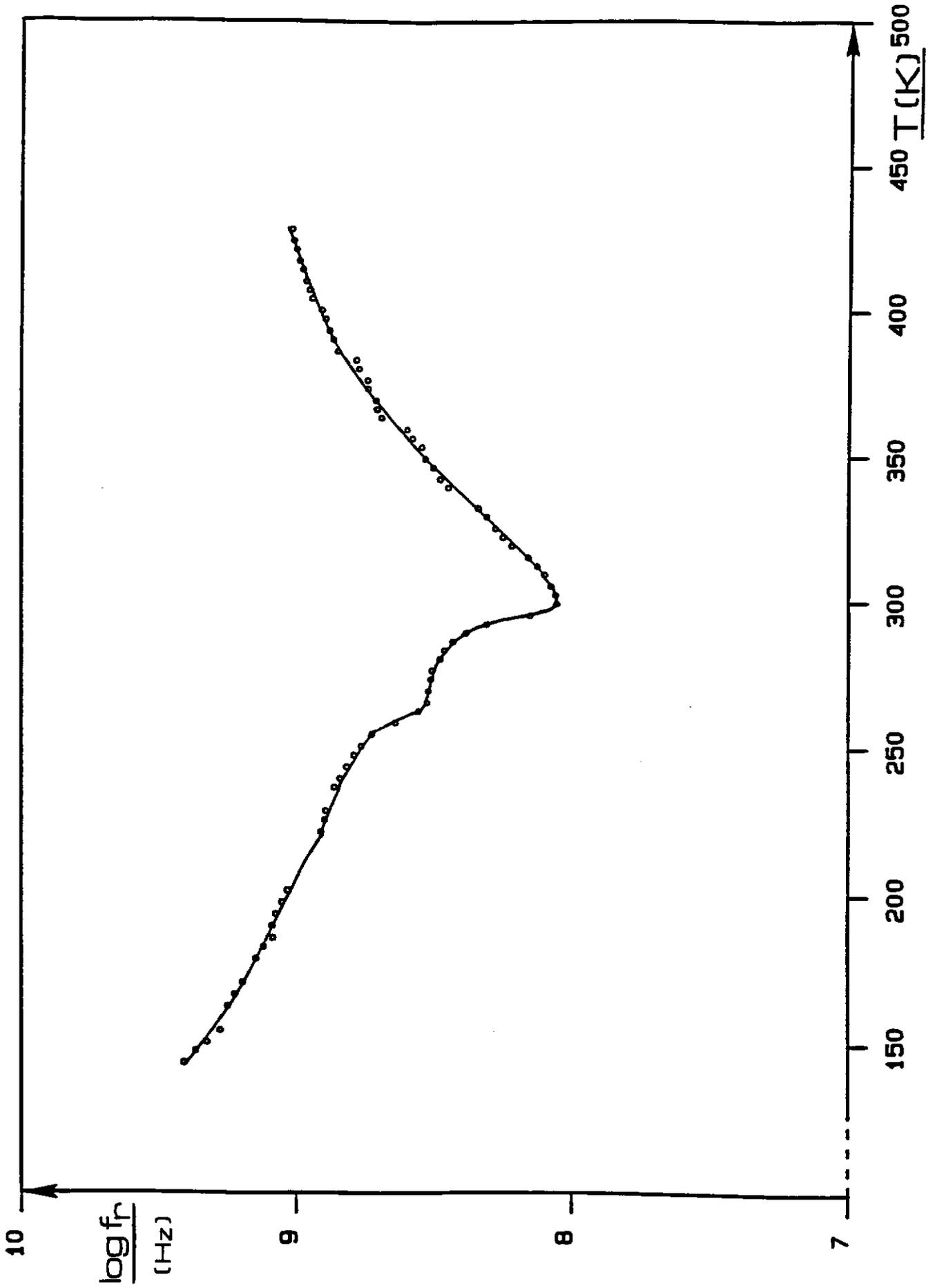


Fig - 32. Variation thermique de f_r ($x = 0,025$).

Par ailleurs lorsque x augmente ($x = 0,05$) seul le minimum de f_T à T_C est observé et la courbe $f_T = f(T)$ paraît plus étalée en température (Fig.33). Ceci peut être relié au caractère plus diffus de la transition lorsque le taux de substitution croît. D'autre part, la température correspondant à $f_{T_{min}}$ diminue, comme T_C , lorsque x augmente. Le mécanisme de relaxation peut là encore, être décrit en se basant sur le modèle des chaînes de corrélation. La diminution de f_T à T_C , lorsque x croît de 0 à 0,05, peut s'expliquer de la façon suivante: les substitutions couplées fluor-oxygène, titane-lithium conduisent à une moins grande déformation des octaèdres BO_6 impliquant probablement des chaînes de corrélation plus longues. Il en résulte ainsi une diminution de la fréquence de relaxation.

Cette étude a permis de mettre en évidence le lien qui existe entre fréquence de relaxation, température de Curie et liaison chimique dans les céramiques oxyfluorées dérivées de $BaTiO_3$: la température de Curie diminue lorsque le taux de substitution fluor - oxygène augmente. Ce résultat est directement relié à la covalence de la liaison B - X. La fréquence de relaxation présente en outre un minimum en température à T_C . Ainsi, à une température donnée, la valeur de f_T dépend de T_C donc de la composition. Finalement, ces résultats confirment l'existence de la relaxation haute fréquence déjà observée pour $BaTiO_3$. L'étude réalisée à partir des diverses substitutions cationiques a pu ainsi être complétée et les conclusions qui en résultaient peuvent être généralisées à l'ensemble des compositions dérivées de $BaTiO_3$. En particulier la corrélation entre comportements diélectrique et ferroélectrique et propriétés structurales semble pouvoir expliquer les phénomènes observés dans l'ensemble de solutions solides dérivées de $BaTiO_3$ (Fig.34).

III - C - 3. Etude du comportement purement ferroélectrique de céramiques de composition $Ba (Ti_{1-x}Li_x) O_{3-3xF_{3x}}$

Les composés appartenant au système $BaTiO_3 - BaLiF_3$ présentent certains avantages par rapport au titanate de baryum:

- la température de frittage est plus basse (rôle du lithium sur la densification des céramiques),

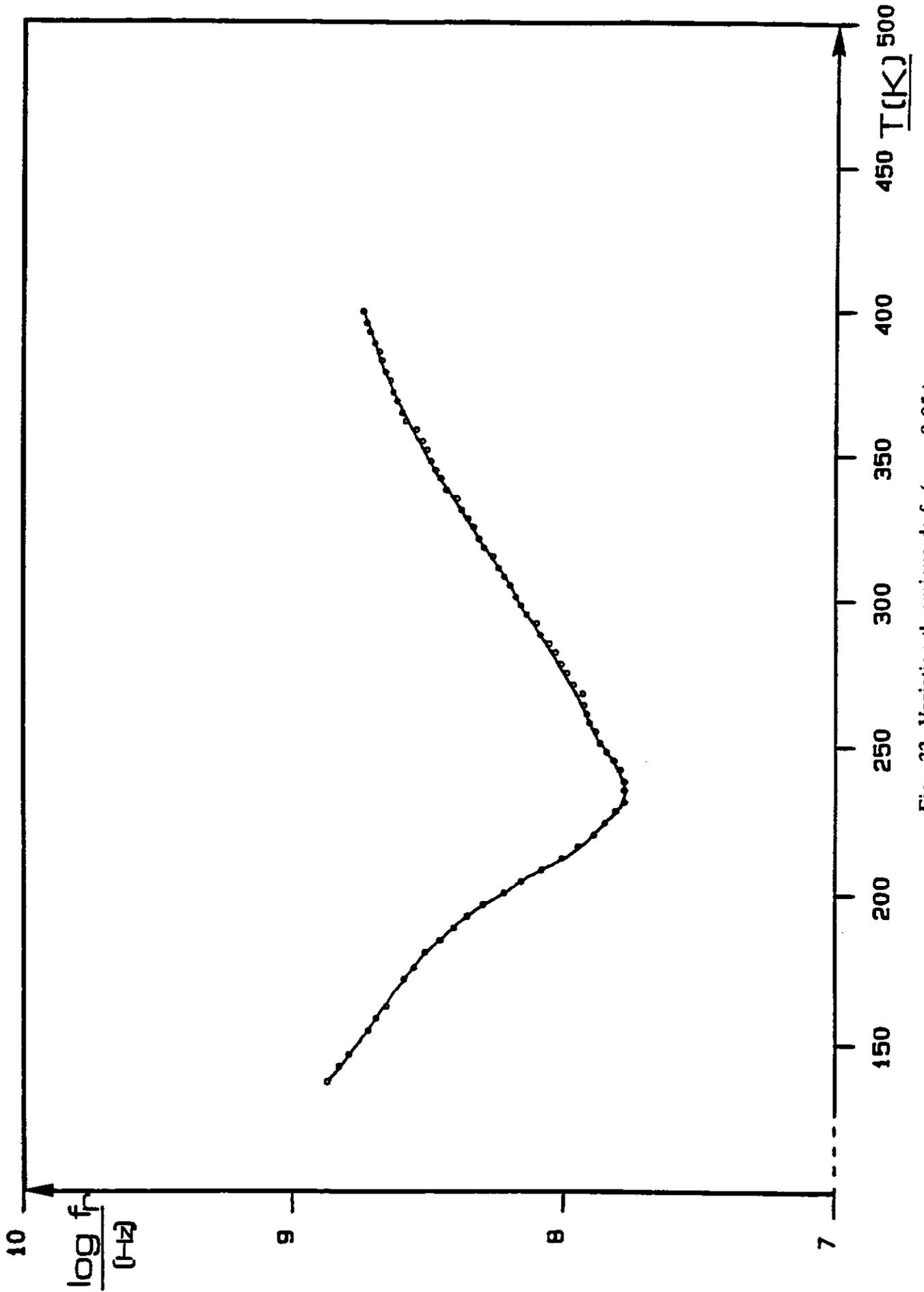


Fig - 33. Variation thermique de f_r ($x = 0,05$).

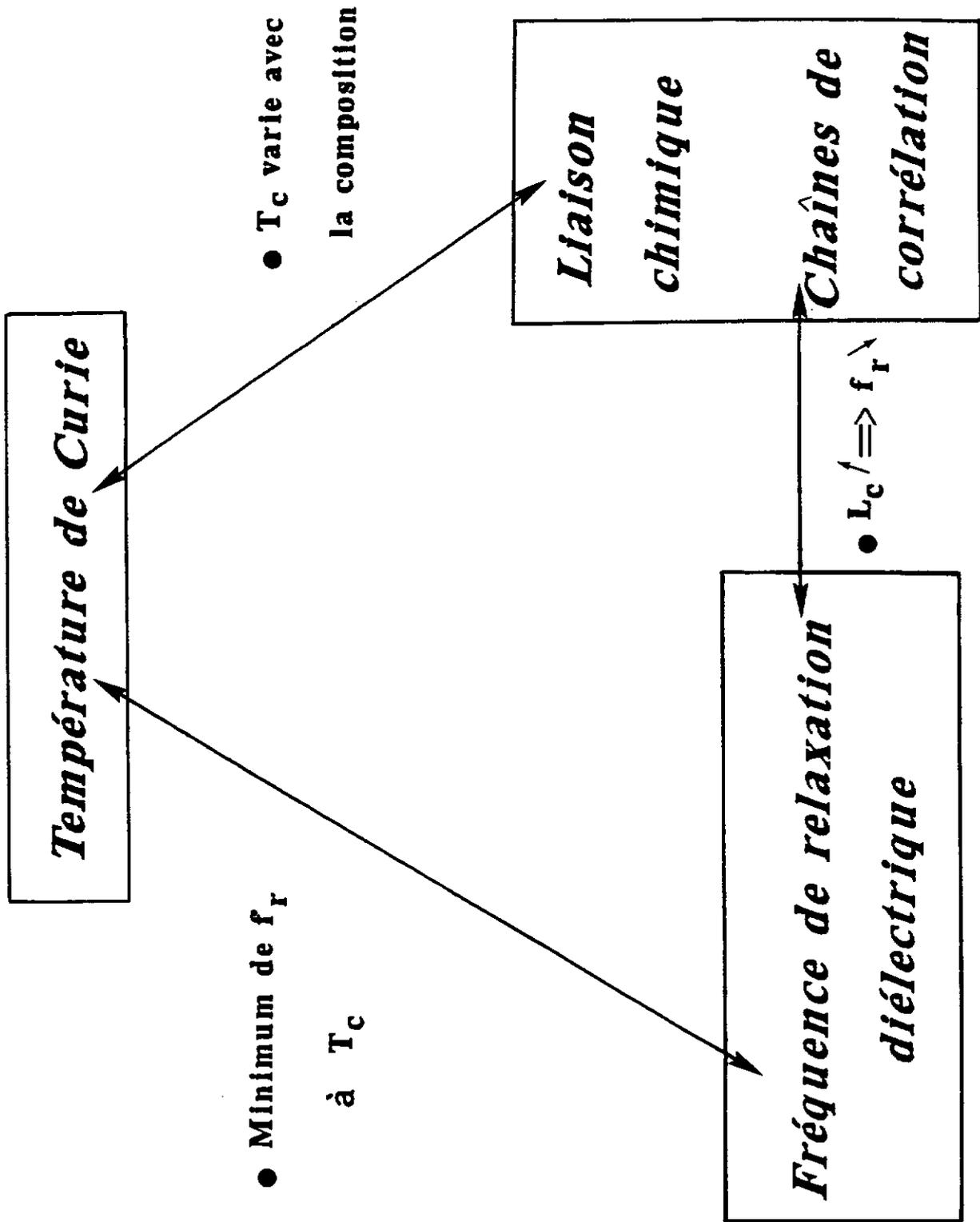


Fig - 34. Corrélation entre température de Curie T_c , fréquence de relaxation f_r et liaison chimique dans les matériaux de type $BaTiO_3$.

- le fluor provoque une chute de T_C de 400K (BaTiO_3) à une température proche de l'ambiante ($T_C \simeq 300\text{K}$ pour $x = 0,025$). L'intérêt que peuvent susciter ces matériaux comme diélectriques pour condensateurs nous a conduit à poursuivre l'étude du système $\text{BaTiO}_3 - \text{BaLiF}_3$ en vue d'une meilleure connaissance de l'influence de la substitution fluor - oxygène sur les diverses propriétés purement ferroélectriques, en particulier les effets de non linéarité de ϵ_r' et de la polarisation avec le champ appliqué.

Le comportement ferroélectrique des céramiques oxyfluorées a été examiné ici pour les compositions correspondant à $x = 0,025$ et $x = 0,10$. L'évolution thermique de ϵ_r' ($x = 0,10$) à 1kHz montre, comme pour $x = 0,05$, l'existence d'une transition unique (rhomb. - cubique) à une température $T_C \simeq 225\text{K}$ très inférieure à celle de BaTiO_3 (Fig.35). Il est intéressant de noter également la très grande largeur du pic de $\epsilon_r' = f(T)$ au voisinage de la température de transition. La variation de ϵ_r' à température ambiante en fonction de la tension appliquée et pour diverses fréquences est donnée à la figure 36. Pour $x = 0,025$, nous observons une dispersion en fréquence de la permittivité réelle, la valeur de ϵ_r' diminue sensiblement lorsque le champ augmente. Ce résultat est en parfait accord avec la non linéarité qui caractérise un ferroélectrique (la non linéarité est en fait également liée à la température: les effets correspondants sont maxima à T_C) (24). En revanche, lorsque x croît ($x = 0,10$), la valeur de ϵ_r' ne dépend plus du champ appliqué. Ceci s'explique par le fait que les expériences sont réalisées à température ambiante c'est-à-dire dans la phase paraélectrique puisque $T_C (x = 0,10) \simeq 225\text{K}$.

L'évolution des cycles d'hystérésis, $P = f(E)$, montre pour $x = 0,025$ des caractéristiques similaires à celles déjà observées pour BaTiO_3 (Fig.37): des cycles très minces apparaissent au-delà de T_C ; leur rectangularité augmente au fur et à mesure que la température diminue. Au voisinage de T_1 , une légère déformation du cycle est liée, comme nous le verrons plus loin, à une augmentation du champ coercitif. Pour $x = 0,10$, les cycles restent très minces même lorsque la température devient inférieure à T_C ; aucune rectangularité n'apparaît, ce qui rend plus délicate la détermination précise de E_C et P_S (Fig.38).

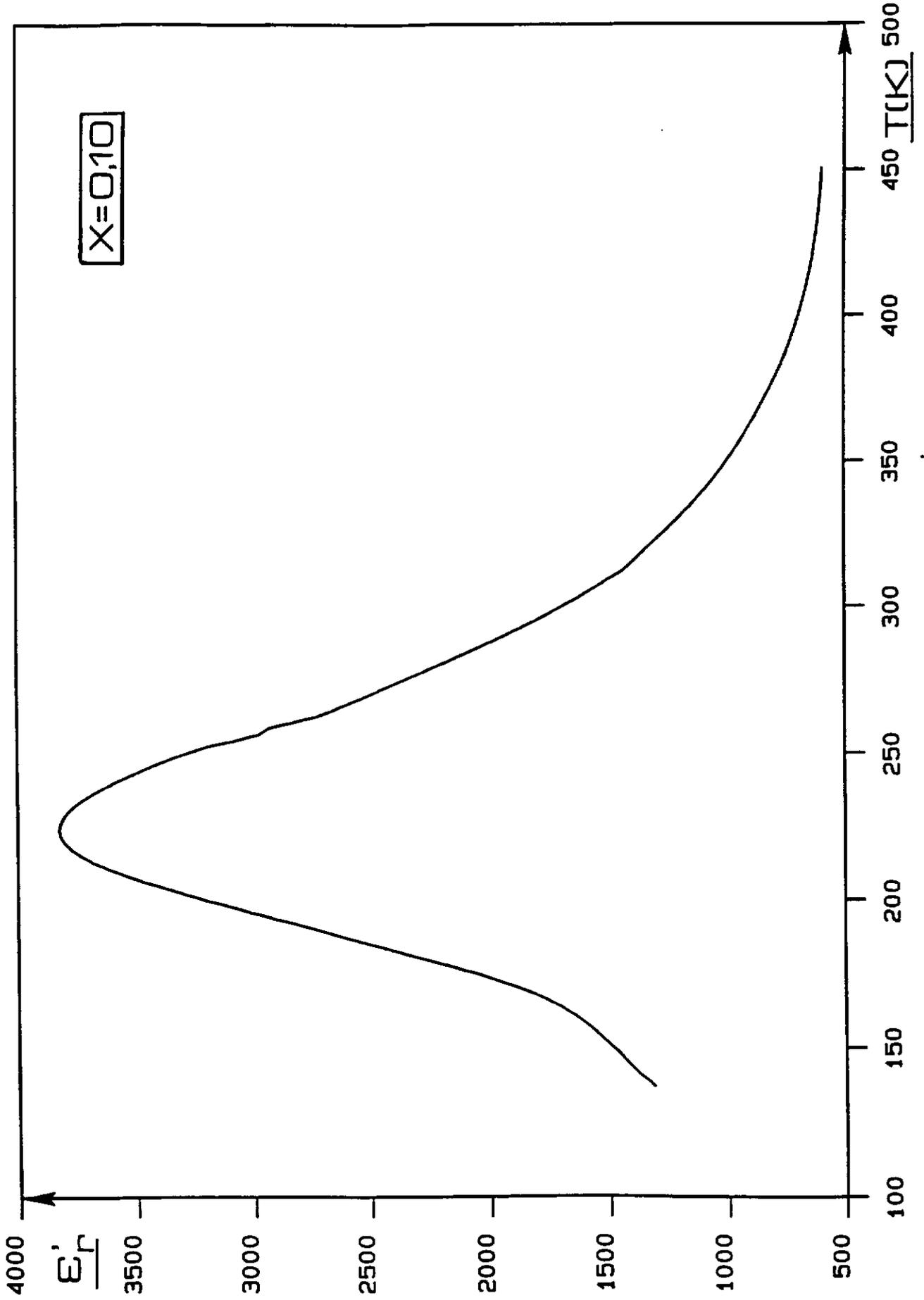


Fig - 35. Variation thermique de ϵ'_r à 10^3 Hz.

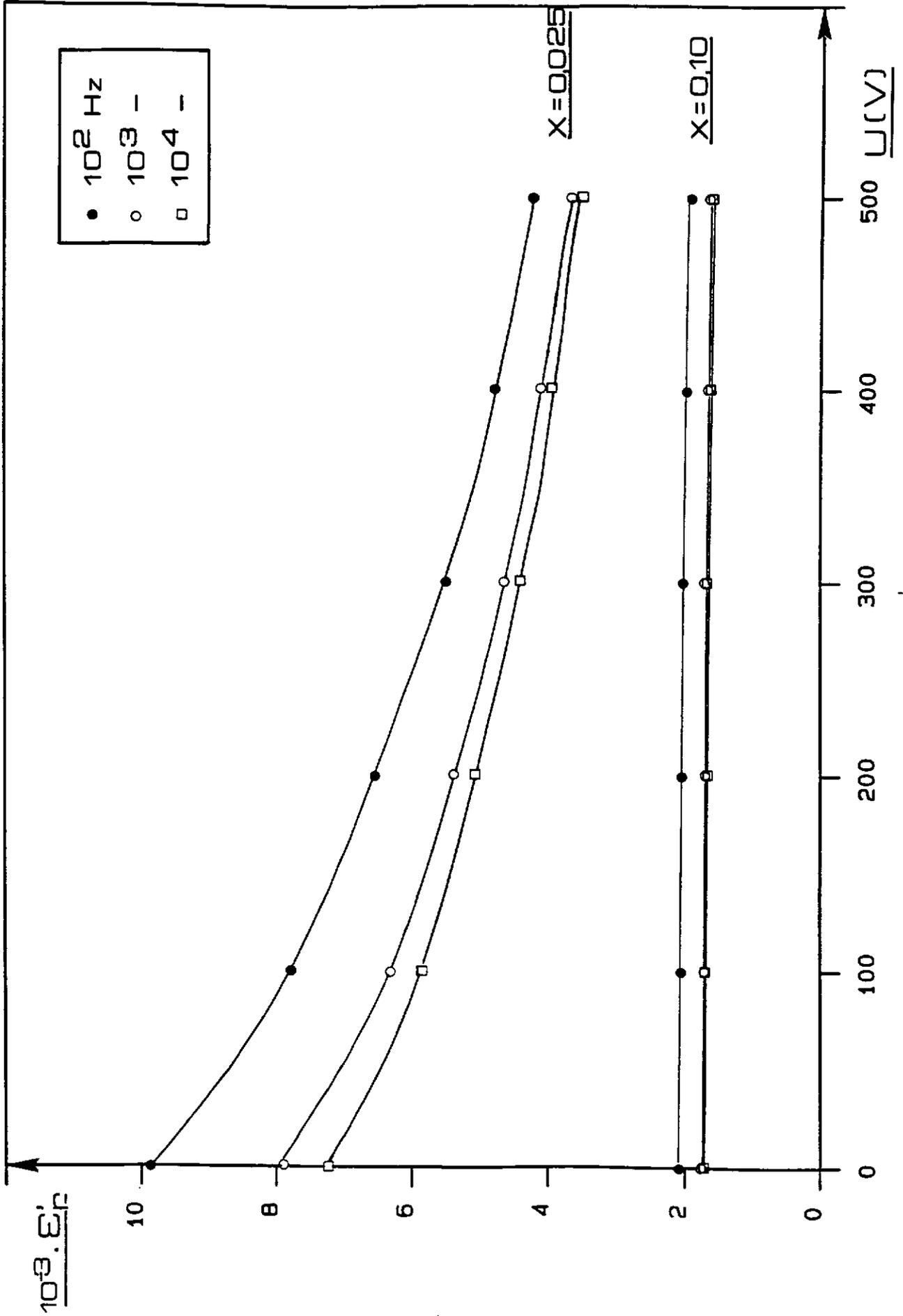


Fig - 36. Variation de ϵ_r' en fonction de la tension appliquée.

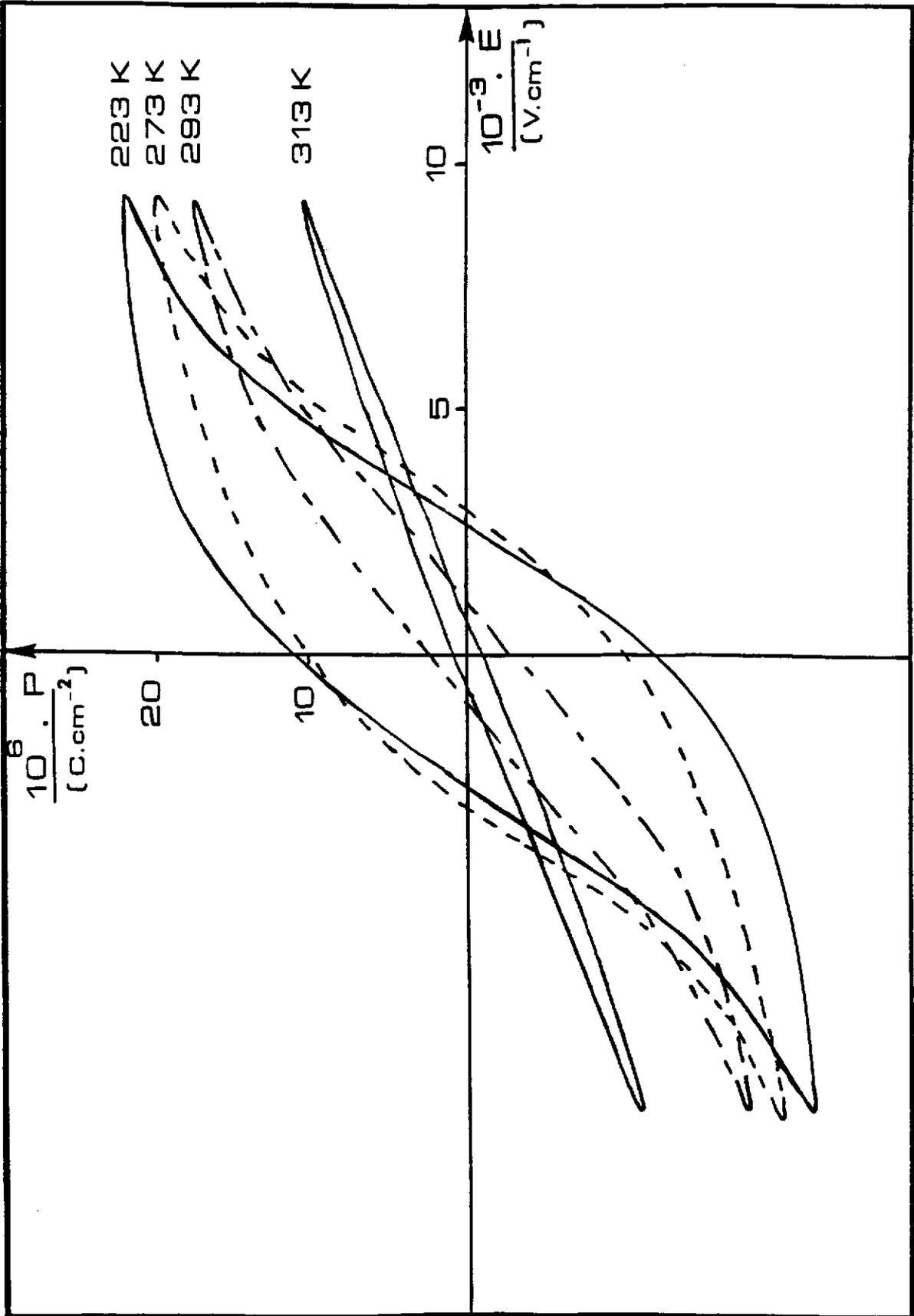


Fig - 37. Evolution thermique des cycles d'hystérésis polarisation - champ électrique
($x = 0,025$).

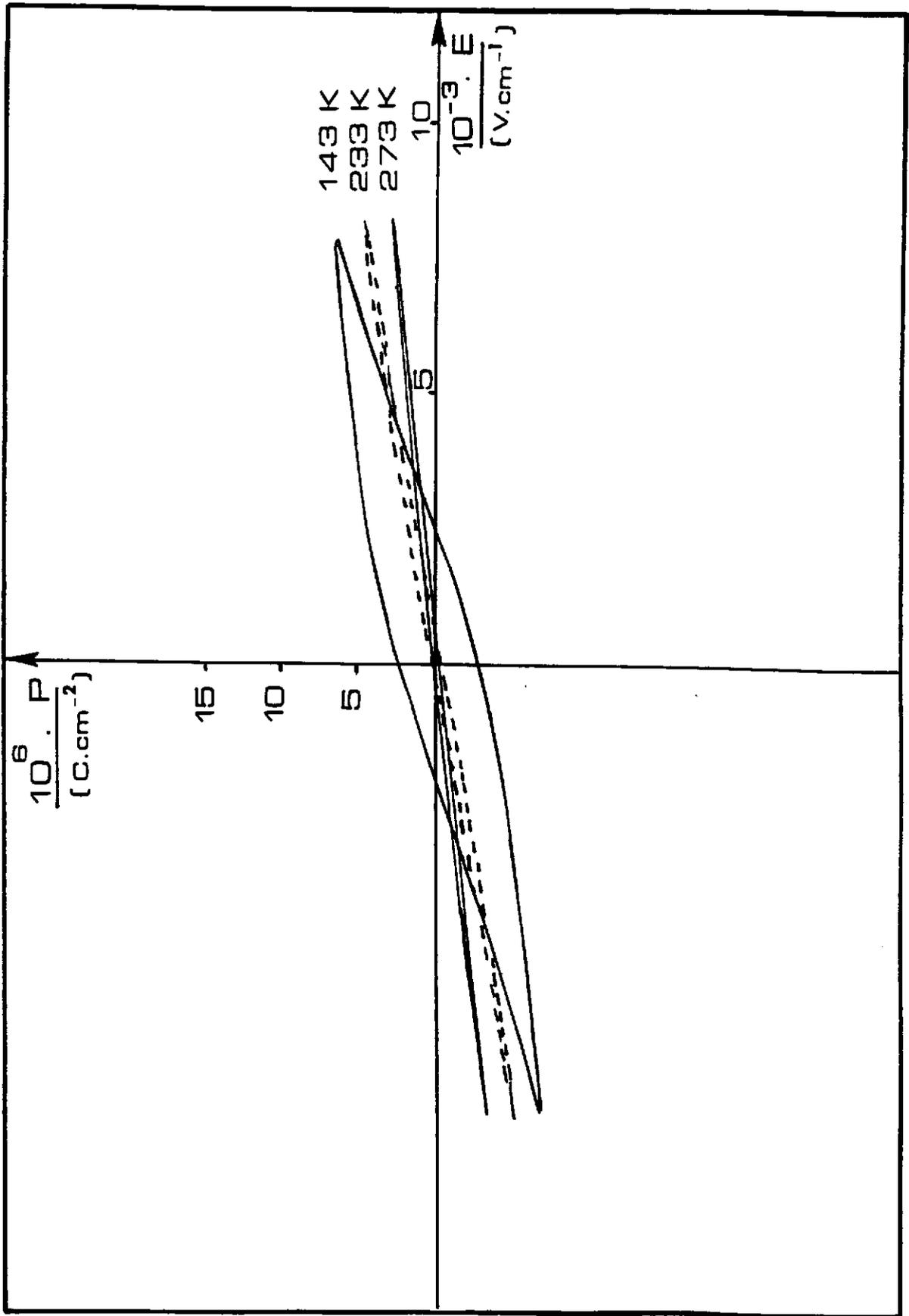


Fig - 38. Evolution thermique des cycles d'hystérésis polarisation - champ électrique
($x = 0,10$).

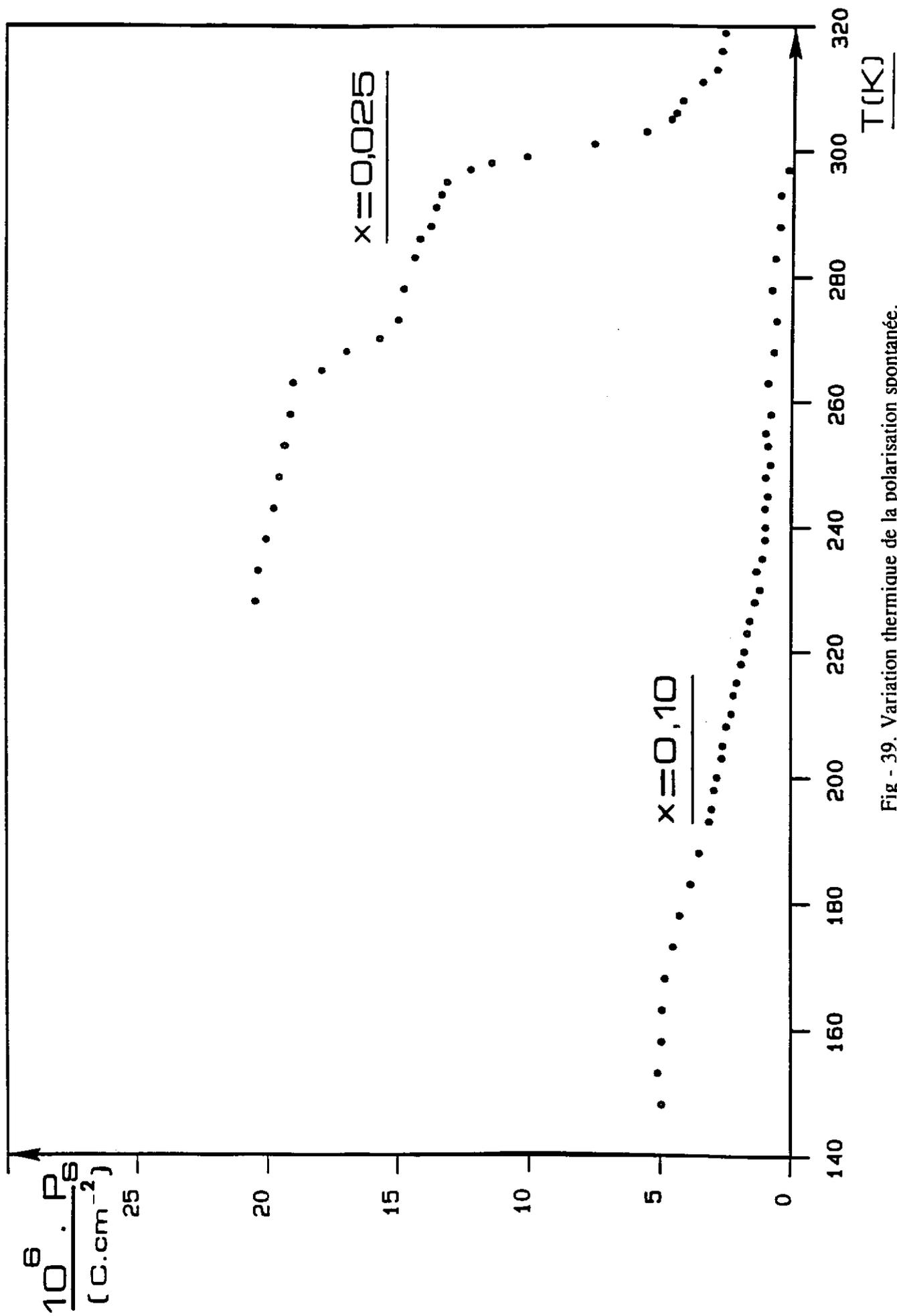


Fig - 39. Variation thermique de la polarisation spontanée.

La valeur de la polarisation spontanée P_s obtenue après traitement du cycle d'hystérésis $P = f(E)$, diminue avec la température pour les deux échantillons (Fig.39). Deux anomalies sont observées à des températures voisines de T_1 et de T_C pour la céramique de composition correspondant à $x = 0,025$; ce résultat est probablement dû à la réorientation des dipôles au sein du matériau à T_1 et à la disparition des propriétés ferroélectriques à T_C . Des valeurs plus faibles de P_s et une variation plus étalée en température apparaissent pour $x = 0,10$. Cette évolution peut être reliée au caractère relativement diffus de la transition et souligne ainsi l'influence de la substitution F - O sur la diminution de P_s . L'évolution thermique du champ coercitif, E_C , est représentée sur la figure 40. Lorsque la température augmente, E_C ($x = 0,025$) diminue puis augmente de façon brutale à l'approche de la transition orthorhombique - quadratique. Une telle évolution reflète une moins grande mobilité des domaines à l'approche de T_C . Finalement une diminution très nette apparaît à T_C . Pour $x = 0,10$, E_C décroît fortement, lorsque la température augmente, jusqu'à une valeur constante et voisine de zéro à T_C .

La comparaison de la forme des cycles d'hystérésis d'une part et des grandeurs caractéristiques liées à ces cycles (P_s , E_C) d'autre part, montre bien l'influence de la composition sur l'évolution des propriétés ferroélectriques de ces céramiques oxyfluorées. Le comportement relatif à la céramique de composition $x = 0,025$ présente de nombreuses analogies avec celui de $BaTiO_3$. En revanche, lorsque le taux de substitution augmente ($x = 0,10$), il apparaît une nette différence liée au caractère plus diffus de la transition et donc à une plus grande inhomogénéité chimique au sein du matériau. Si la diminution de la covalence des liaisons B - X modifie les propriétés diélectriques lorsque x croît, leur comportement ferroélectrique est également influencé notablement.

III - C - 4. Influence de la microstructure sur les propriétés diélectriques d'une céramique de composition Ba (Ti_{0,975}Li_{0,025}) O_{2,925}F_{0,075}

De nombreuses études ont permis de mettre en évidence l'influence de la microstructure des céramiques sur les propriétés ferroélectriques. Par exemple, la mobilité

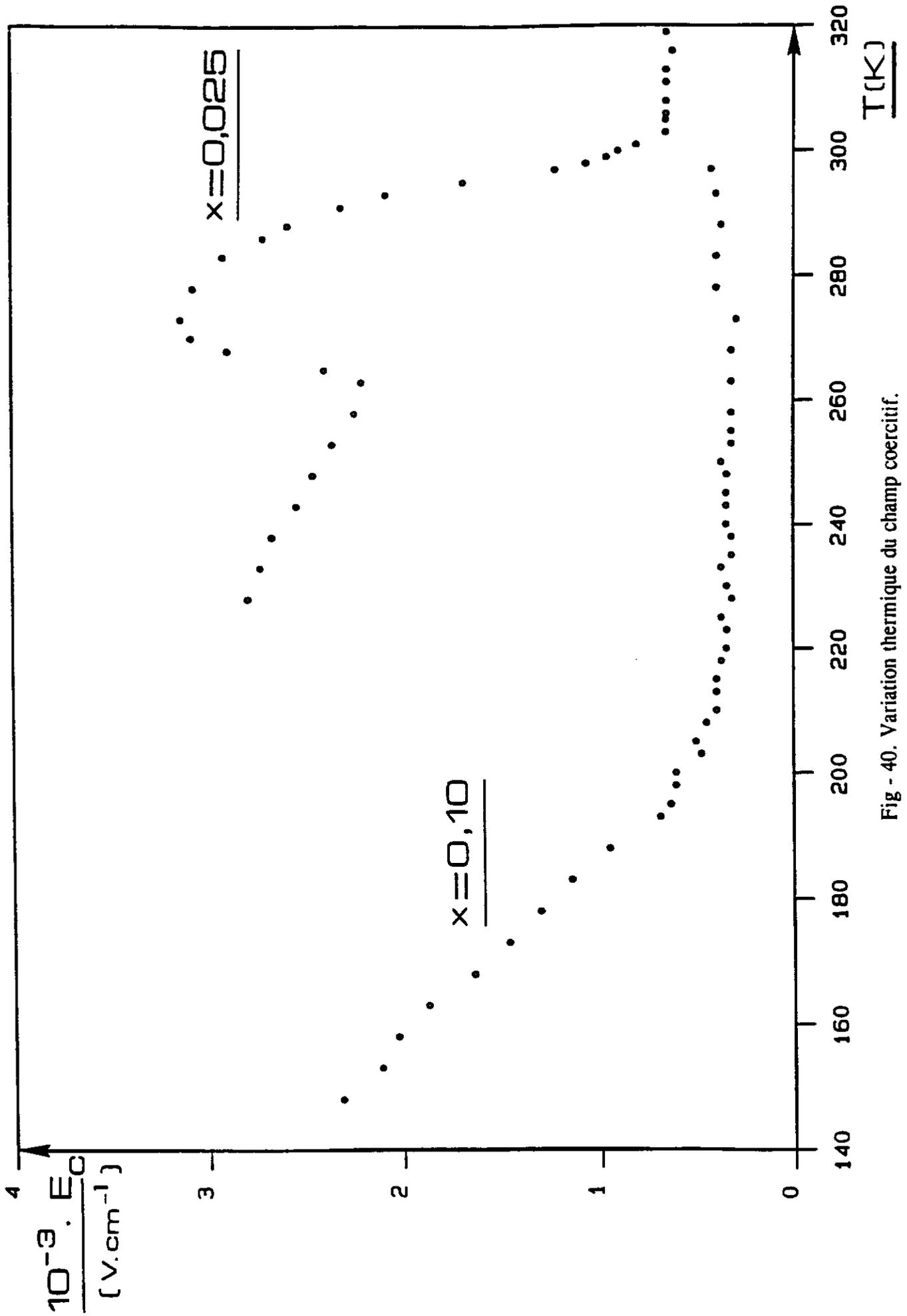


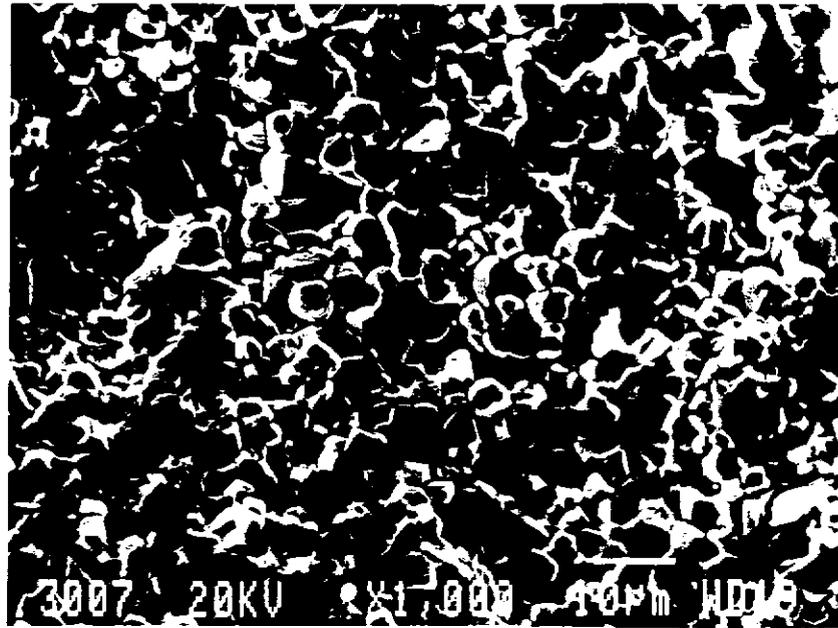
Fig - 40. Variation thermique du champ coercitif.

des parois de domaines ferroélectriques qui apparaissent au-dessous de T_C peut être modifiée suivant la microstructure du matériau. La connaissance et la compréhension des relations entre microstructure et propriétés sont indispensables à l'optimisation du processus de synthèse requis pour une application particulière du matériau. L'influence de la microstructure est bien connue dans le cas de $BaTiO_3$: à titre d'exemple, lorsque la taille des grains, Φ_g , devient très petite ($\Phi_g < 1\mu m$), les domaines ferroélectriques - ferroélastiques disparaissent, la quadraticité c/a diminue et les contraintes internes conduisent à une "suppression" de la polarisation spontanée (25).

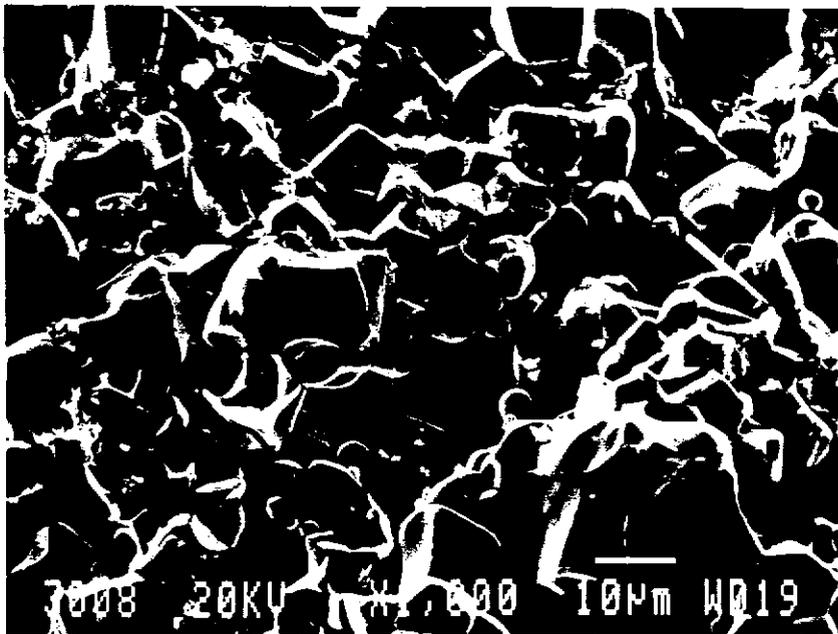
La céramique $Ba (Ti_{0,975}Li_{0,025}) O_{2,925}F_{0,075}$ présente un intérêt particulier en raison de la valeur élevée de ϵ' , au voisinage de la température ambiante (23, 26). Par ailleurs une relaxation haute fréquence a été mise en évidence dans ce matériau. Nous nous proposons d'examiner l'influence de la microstructure sur les diverses propriétés diélectriques de céramiques possédant cette composition. Trois échantillons frittés à $1300^\circ C$ pendant 1/4, 2 ou 4 heures ($\theta_{fritt.}$) ont été sélectionnés; leurs compacités sont respectivement égales à 0,88, 0,92 et 0,96.

Une étude réalisée par microscopie électronique à balayage a permis de comparer les différentes microstructures obtenues (Fig. 41). La céramique correspondant à $\theta_{fritt.} = 1/4h$ est caractérisée par une taille moyenne des grains Φ_g de l'ordre de $5\mu m$, une distribution de taille $\Delta\Phi_g$ relativement large et une porosité intergranulaire. L'augmentation du temps de frittage ($\theta_{fritt.} = 2h$) provoque une augmentation de la taille des grains ($\Phi_g \approx 10\mu m$) et une distribution de taille encore plus large. Enfin pour $\theta_{fritt.} = 4h$, la céramique est constituée de gros grains ($\Phi_g > 20\mu m$) et présente en outre des porosités à la fois inter et intragranulaires.

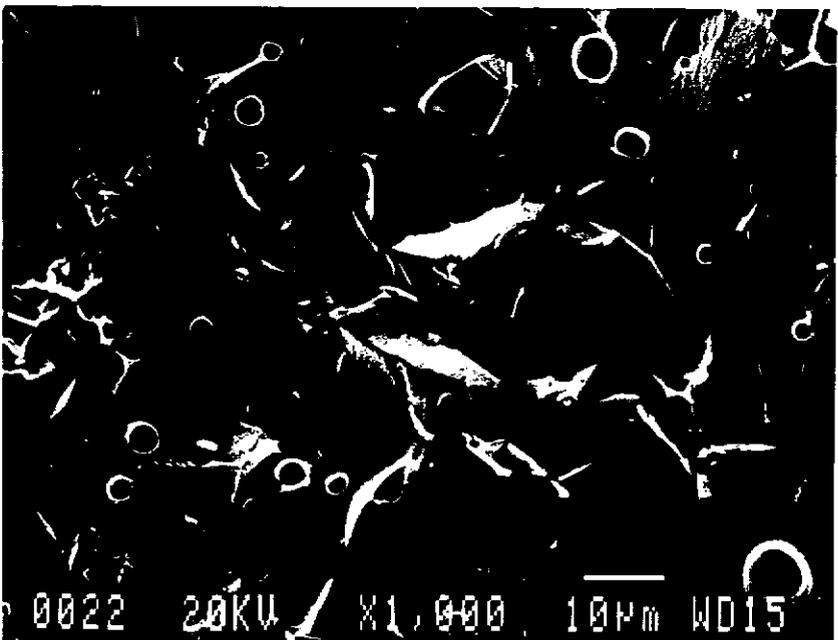
L'évolution thermique de ϵ' , à $10^3 Hz$ a permis de confirmer pour chaque céramique l'existence des trois transitions de phases comme pour $BaTiO_3$. Cependant, les courbes obtenues à $10^6 Hz$ mettent en évidence pour un temps de frittage croissant une diminution de la largeur à mi-hauteur ΔT et une augmentation de ϵ' , à T_C (Fig.42). Une telle évolution peut être reliée à l'augmentation de la compacité lorsque $\theta_{fritt.}$ augmente de 1/4 à 4h. De



a



b



c

Fig - 41. Evolution de la microstructure avec le temps de frittage:
a) θ fritt. = 1/4h, b) θ fritt. = 2h., c) θ fritt. = 4h.

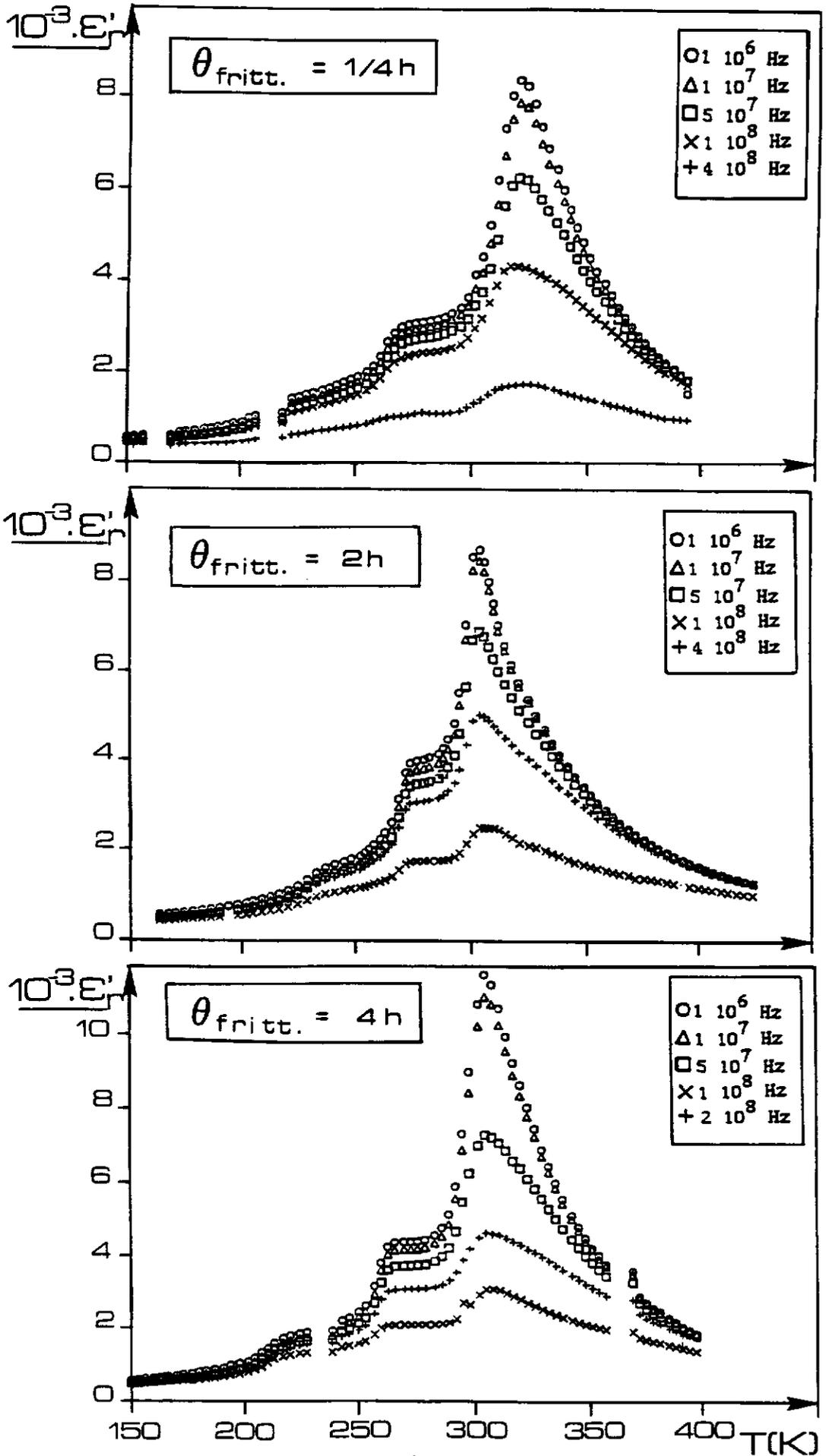


Fig - 42. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences ($x = 0,025$, $\theta_{\text{fritt.}} = 1/4\text{h.}, 2\text{h.}, 4\text{h.}$).

plus, l'existence d'un gradient de composition pour la céramique frittée pendant 1/4h est vraisemblablement à l'origine du caractère apparemment plus diffus de la transition.

La figure 43 montre l'évolution en fréquence de ϵ'_r et de ϵ''_r à la température normalisée $(T_C - 10)K$. Pour les trois céramiques ces variations sont caractéristiques d'une relaxation diélectrique: ϵ'_r diminue rapidement lorsque la fréquence augmente; la valeur de ϵ''_r passe par un maximum à une fréquence f_r voisine de $10^8 Hz$. Les diagrammes d'Argand, $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$, tracés pour chaque céramique ont permis de caractériser cette réponse diélectrique: la relaxation observée correspond bien à un modèle de type Cole-Cole. Si les courbes correspondant à $\theta_{fritt.} = 1/4$ ou $2h$ sont relativement semblables, en revanche pour $\theta_{fritt.} = 4h$, les valeurs de ϵ'_r et de ϵ''_r sont bien sûr plus élevées et la valeur de f_r est par contre plus faible (Fig.44). Pour chaque échantillon:

- la fréquence de relaxation présente un minimum à T_C ,
- deux autres anomalies apparaissent dans la courbe $f_r = f(T)$; elles correspondent aux températures de transition T_1 et T_2 ,
- la dispersion diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon'_r - \epsilon'_\infty$ atteint une valeur maximale à T_C , elle garde une valeur non nulle dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique (Fig.45).

La présente étude a ainsi montré qu'une diminution de la taille des grains Φ_g influence l'évolution en fréquence des permittivités ϵ'_r et ϵ''_r . La fréquence de relaxation et le caractère diffus diminuent avec la croissance de Φ_g . Ces évolutions sont probablement reliées à l'existence d'un gradient de composition lorsque le temps de frittage est trop faible. La céramique frittée pendant 4 heures peut présenter un intérêt non seulement comme diélectrique pour condensateur utilisable en basse fréquence ($\sim 1kHz$) mais également comme absorbant hyperfréquence en raison des fortes pertes diélectriques au voisinage de $10^9 Hz$.

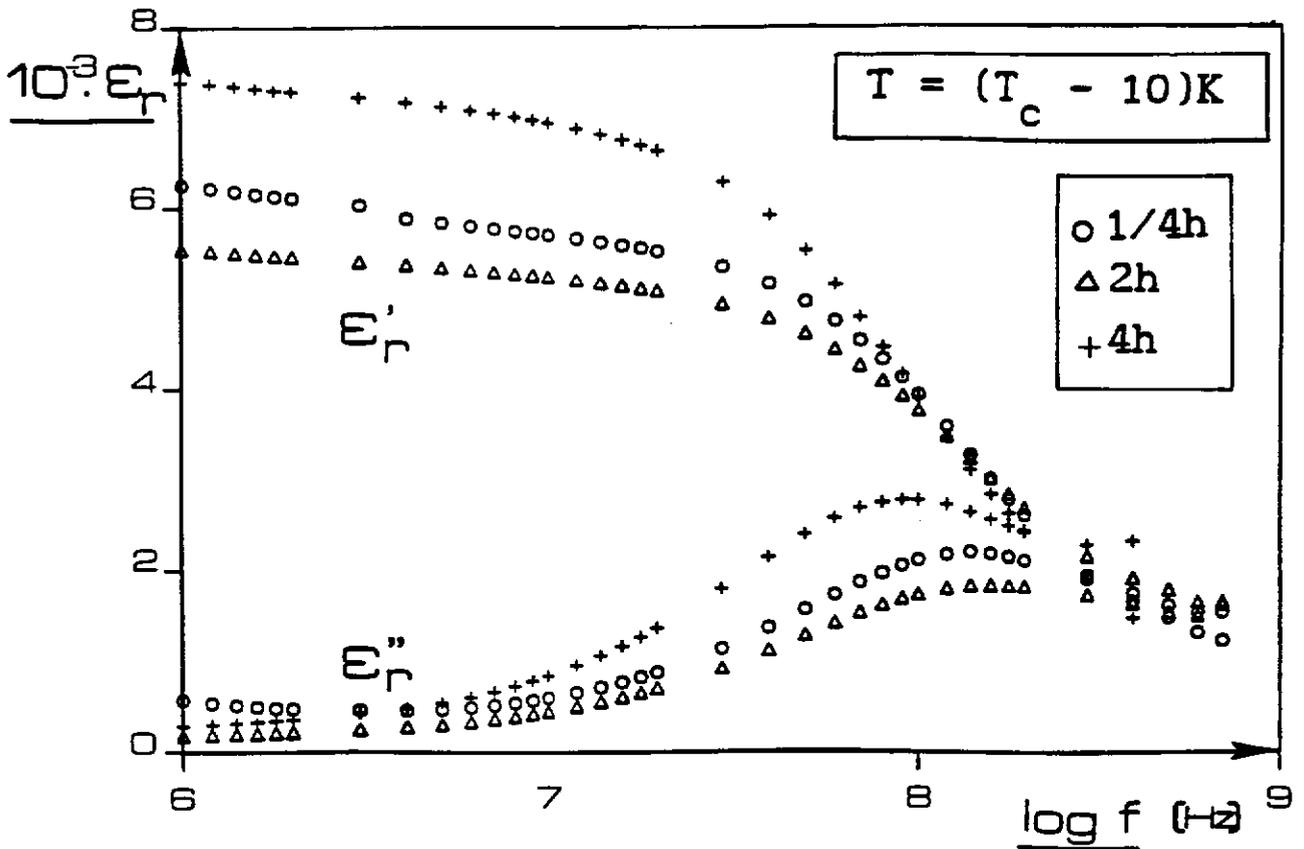


Fig - 43. Evolutions en fréquence de ϵ_r' et ϵ_r'' à $T = (T_c - 10)$ K pour des céramiques de composition correspondant à $x = 0,025$ (θ fritt. = 1/4h., 2h., 4h.).

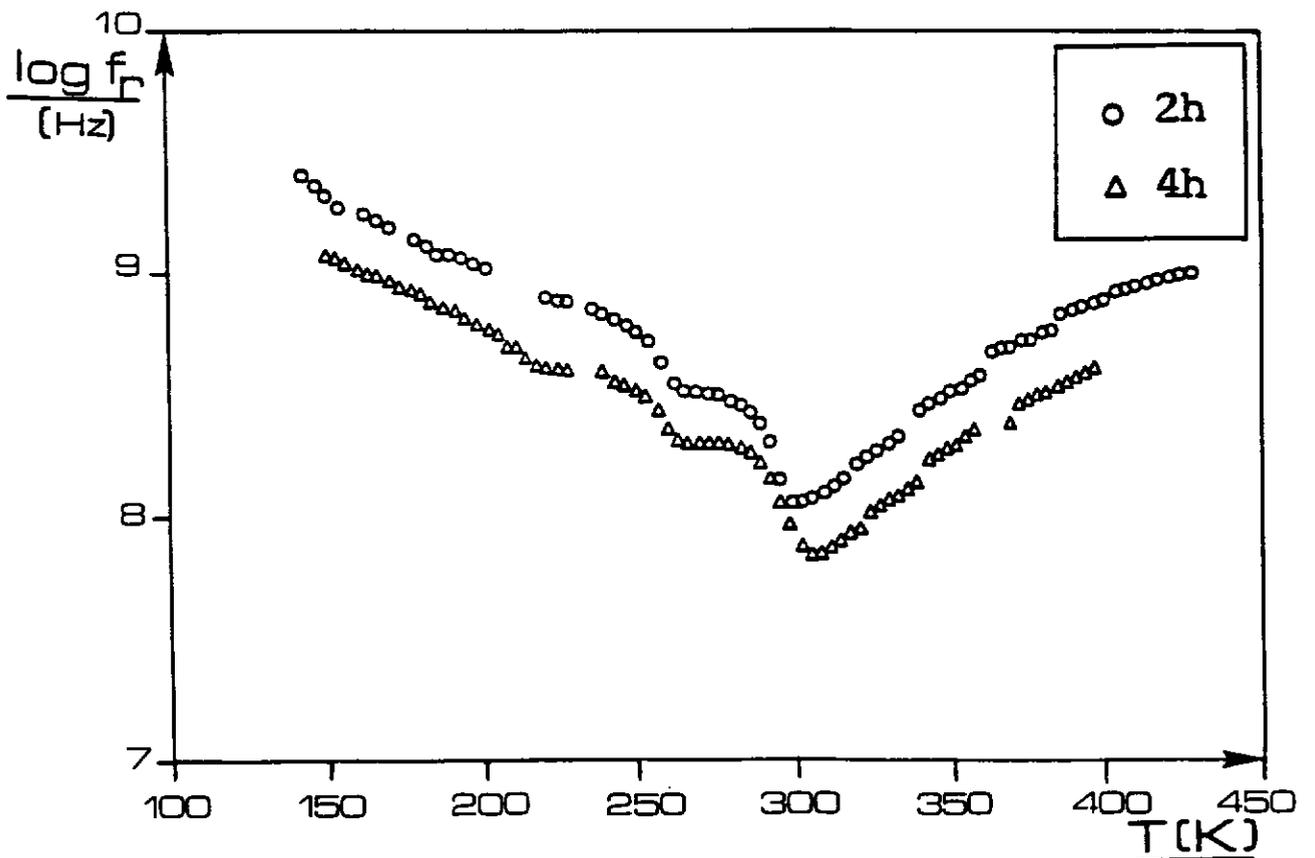


Fig - 44. Variation thermique de f_r pour une céramique de composition correspondant à $x = 0,025$ (θ fritt. = 2h., 4h.).

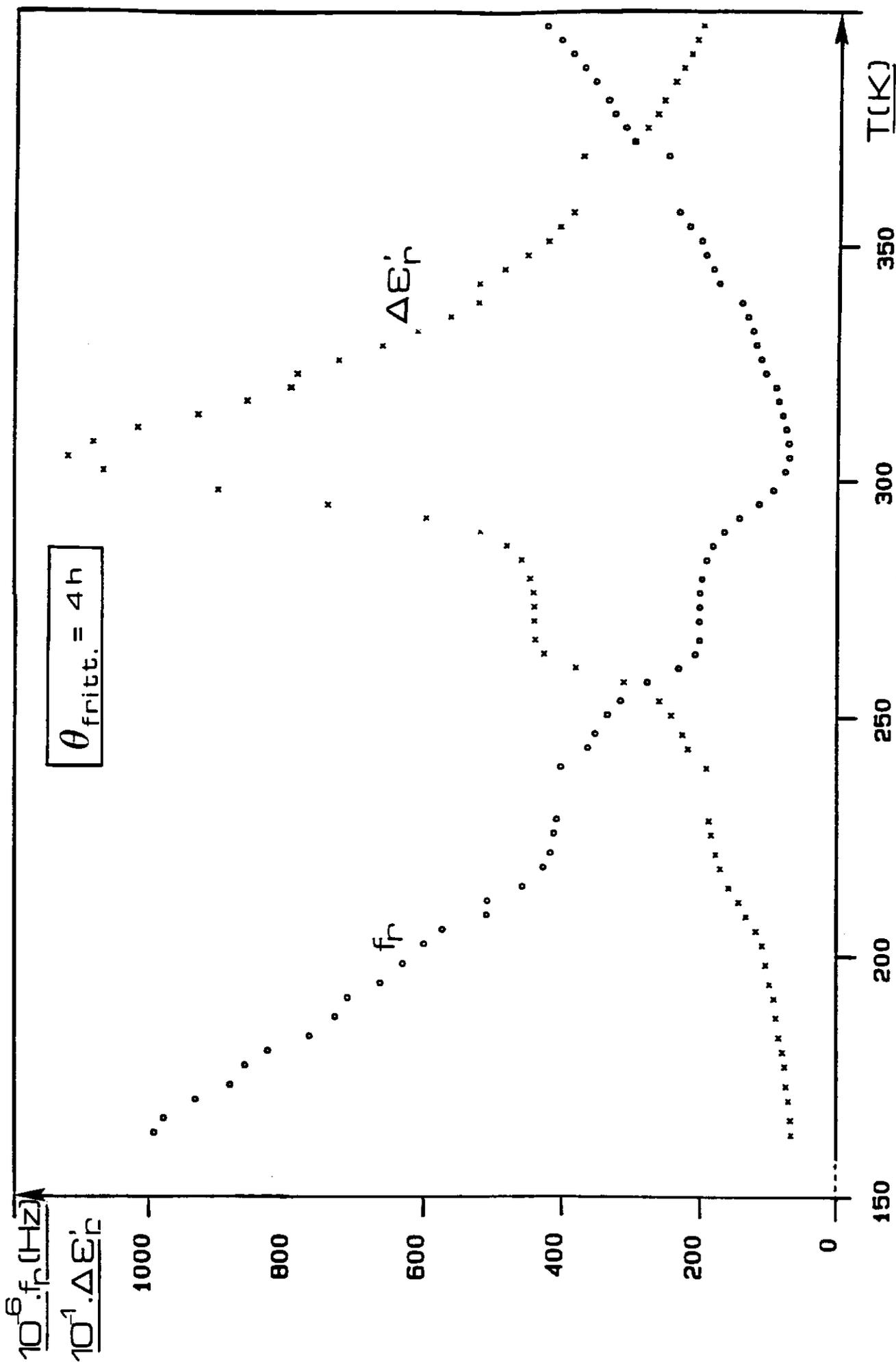


Fig - 45. Variations thermiques de $\Delta \epsilon'_r$ et de f_r pour une céramique de composition, correspondant à $x = 0,025$; $\theta_{fritt.} = 4h$.

CHAPITRE IV

**RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$**

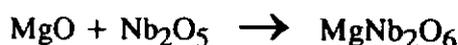
Un nouvel axe de recherche se développe depuis quelques années, il s'agit des relaxeurs ferroélectriques. Les perovskites de type $Pb(B', B'')O_3$ appartiennent à cette classe de matériaux; ce sont des candidats très prometteurs pour l'industrie des condensateurs multicouches en particulier. L'intérêt qu'ils suscitent est directement lié à l'existence d'une transition de phase diffuse qui conduit à une permittivité élevée dans une large gamme de température. Cette caractéristique les distingue, entre autre, des ferroélectriques classiques. Parmi les relaxeurs, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) est probablement le plus connu. Décrit pour la première fois en détail par L.E.Cross, le PMN a fait, depuis, l'objet de nombreux travaux. Il peut, à ce titre, être considéré comme un modèle pour l'étude des relaxeurs ferroélectriques. Si les propriétés qu'il présente à basse fréquence sont assez bien connues, son comportement diélectrique à plus haute fréquence l'est cependant beaucoup moins.

Nous nous proposons d'étudier la réponse diélectrique d'une céramique de PMN en fréquence (10^2 à 10^9 Hz) et en température (150 à 450K). L'originalité de ce travail repose notamment sur la détermination des différentes caractéristiques dans la gamme 10^6 - 10^9 Hz. Divers points ont motivé cette étude: la relaxation haute fréquence observée pour les matériaux de type $BaTiO_3$ existe-elle aussi dans les relaxeurs? Si tel est le cas, quelle peut être l'influence du caractère relaxeur sur l'évolution des caractéristiques de cette relaxation?

IV - A. ELABORATION DU PMN

La synthèse du PMN est réalisée en deux étapes, en utilisant la méthode décrite par Swartz et Shrout (27):

- synthèse de la columbite selon la réaction:



- formation du PMN par réaction de l'oxyde de plomb et de la columbite:



Un excès d'oxyde de magnésium (3% en poids) est introduit dans le mélange initial; il est nécessaire à la réaction totale de l'oxyde de niobium et permet ainsi d'éviter, lors de la deuxième étape, la formation d'une phase pyrochlore parasite $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$. Des disques de diamètre 8,5mm et d'épaisseur voisine de 1mm sont réalisés par pressage uniaxial de la poudre. Ces échantillons sont ensuite frittés sous atmosphère d'oxygène, à 950°C pendant 4 heures. En vue de limiter les pertes de PbO, le disque est placé dans un creuset couvert contenant de la poudre de PMN. Le spectre de diffraction des rayons X de ces céramiques est caractéristique d'une phase perovskite unique; aucune phase pyrochlore n'est décelée. La compacité des céramiques est supérieure à 95%.

IV - B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

IV - B - 1. Evolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence

La variation thermique de la permittivité réelle, à 1kHz, met en évidence la largeur importante du pic obtenu due au caractère diffus de la transition; la température du maximum de ϵ_r' , T_m , se situe à 270K. Lorsque la fréquence de mesure augmente, la valeur de ϵ_r' diminue et T_m est déplacée vers des températures supérieures (Fig.46). De telles évolutions sont caractéristiques d'un comportement relaxeur. La dispersion en fréquence est maximale entre 220 et 350K, elle diminue par ailleurs pour des températures inférieures à 200K ou supérieures à 350K.

L'évolution thermique de la permittivité imaginaire laisse également apparaître un maximum ($\epsilon_r''_{\text{max}}$); il se situe, à 1kHz, à une température légèrement inférieure à T_m . Une

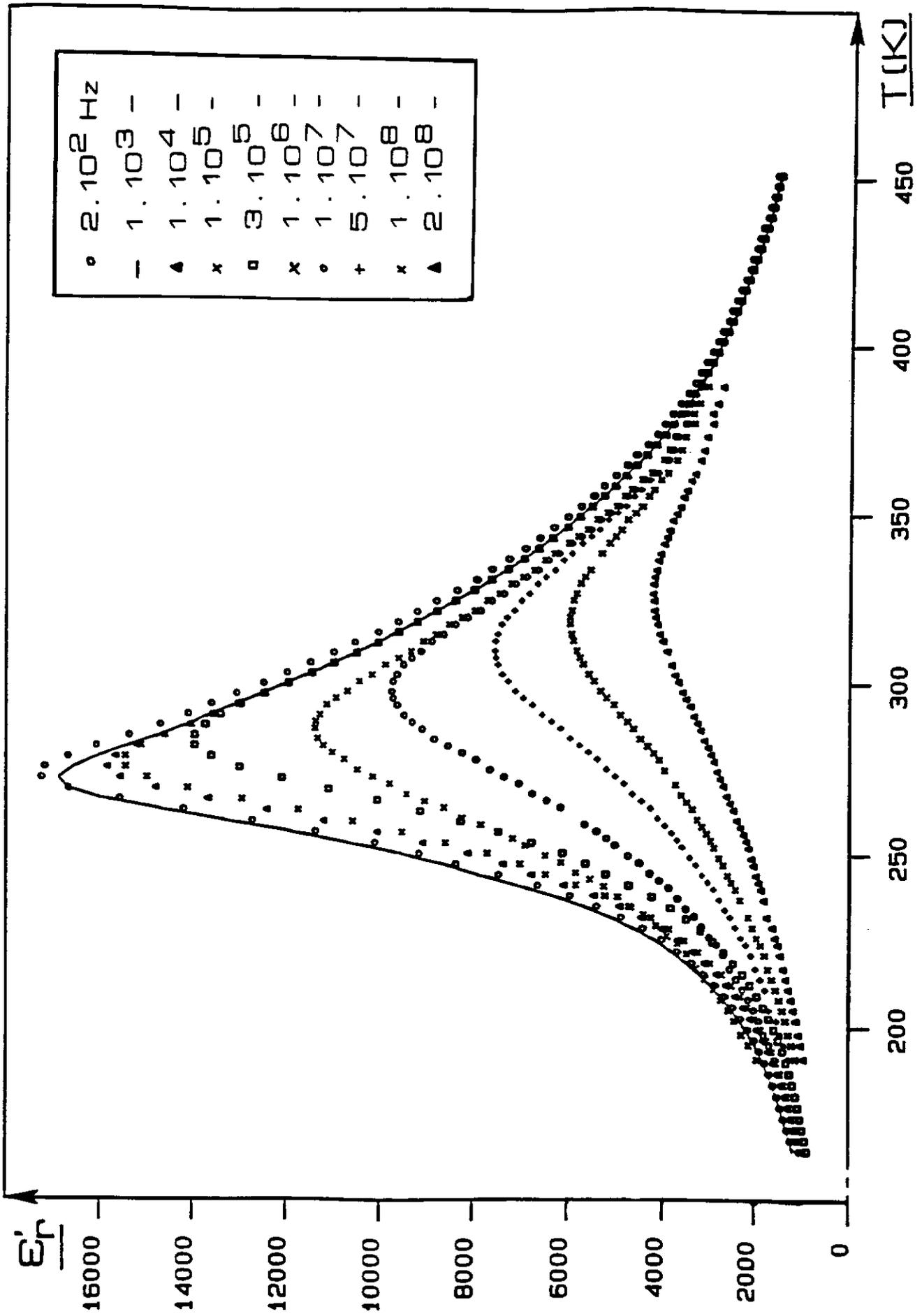


Fig - 46. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences pour une céramique de PMN.

augmentation de la fréquence provoque comme précédemment un décalage de ce maximum vers des températures plus élevées. Par contre la valeur de ϵ'' croît jusqu'à une fréquence voisine de 10^8 Hz puis diminue ensuite (Fig.47). Une telle évolution indique bien l'existence d'un phénomène de relaxation. Les mesures de ϵ' et ϵ'' en fréquence, réalisées tout d'abord à une température proche de la température ambiante, mettent en évidence de façon très claire ce processus de relaxation: un maximum de ϵ'' et une diminution plus accentuée de ϵ' apparaissent effectivement à une fréquence voisine de 10^8 Hz (Fig.48). Le diagramme d'Argand correspondant est représenté sur la figure 49: le bon accord entre points expérimentaux et courbe théorique confirme la validité du modèle de type Cole-Cole. Un processus de relaxation dipolaire peut donc être observé à haute fréquence tant pour le relaxeur Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 que pour les ferroélectriques classiques précédemment étudiés ($BaTiO_3$ et dérivés). Cependant, dans le cas du PMN, la valeur non nulle de ϵ'' à 1MHz d'une part, la chute de ϵ' déjà amorcée dès cette fréquence d'autre part, laissent pressentir l'existence d'une dispersion à basse fréquence. Ce comportement est ici différent de celui de $BaTiO_3$. Cette remarque nous a conduite à étudier la réponse diélectrique du PMN dans une large gamme de fréquence ($10^2 - 10^9$ Hz) et en fonction de la température. Plusieurs types de comportements très différents ont été ainsi mis en évidence:

- à haute température ($T \gg T_m$), aucun processus de dispersion diélectrique n'est observé jusqu'à 1MHz ($\epsilon'' \simeq 0$ et la valeur de ϵ' est constante). En revanche, une relaxation apparaît à plus haute fréquence (Fig.50); le bon accord entre points expérimentaux et courbe théorique jusqu'à la fréquence de 2.10^8 Hz impliquerait une fréquence de relaxation f_r [RHF] voisine de 5.10^8 Hz à cette température ($T = 350$ K),

- à basse température ($T \ll T_m$), le spectre en fréquence obtenu est très différent. La valeur de ϵ'' n'est plus égale à zéro entre 10^2 et 10^6 Hz; de plus elle ne dépend pratiquement pas de la fréquence (Fig.51). Nous n'observons plus une chute brutale de ϵ' mais seulement une décroissance continue. Ce comportement met en évidence le phénomène de relaxation à basse fréquence bien connu dans les relaxeurs (1, 2). Par ailleurs, nous distinguons encore un maximum de ϵ'' au-delà de 10^8 Hz mais il est particulièrement diffus.

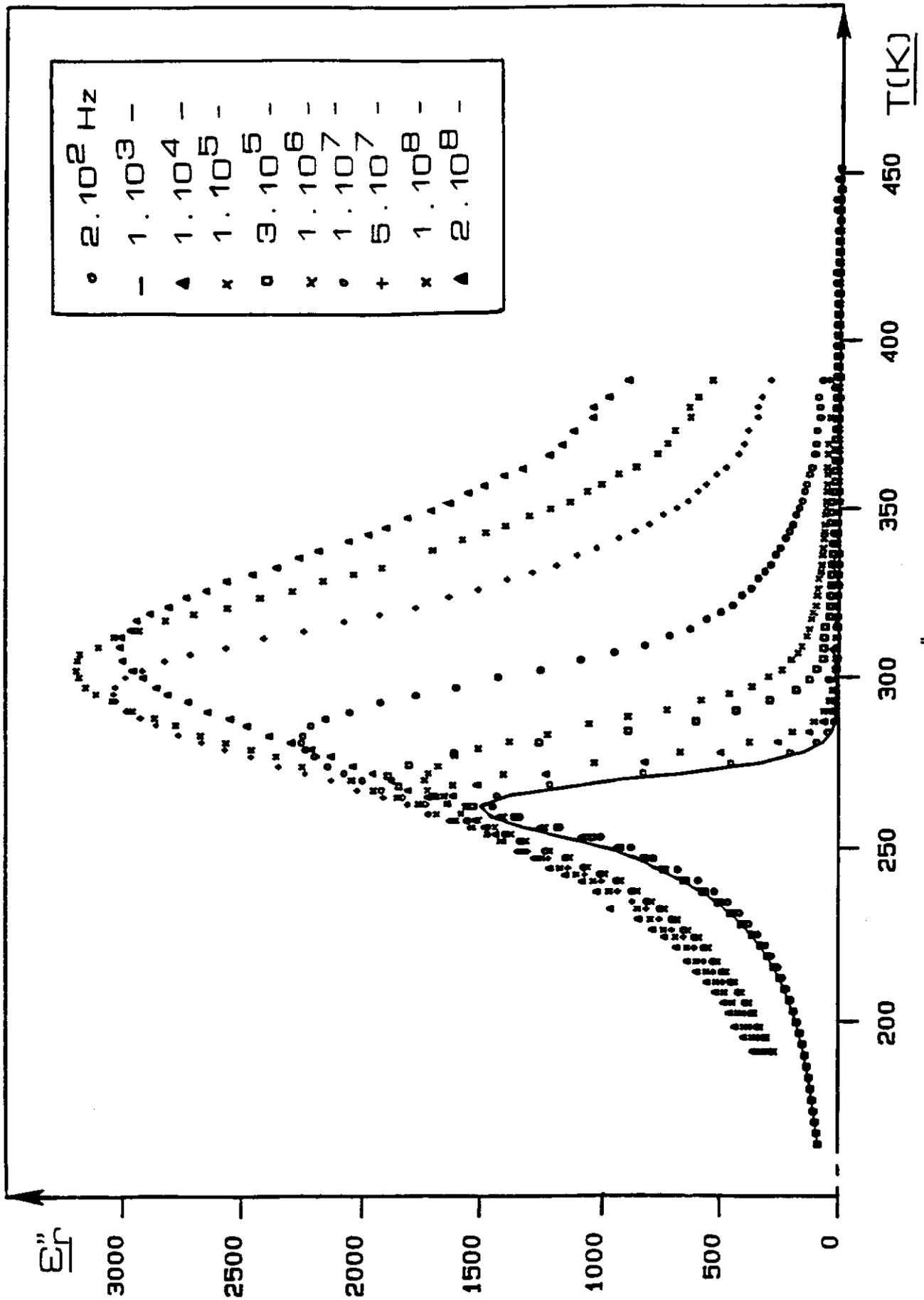


Fig - 47. Variation thermique de ϵ''_r à diverses fréquences pour une céramique de PMN.

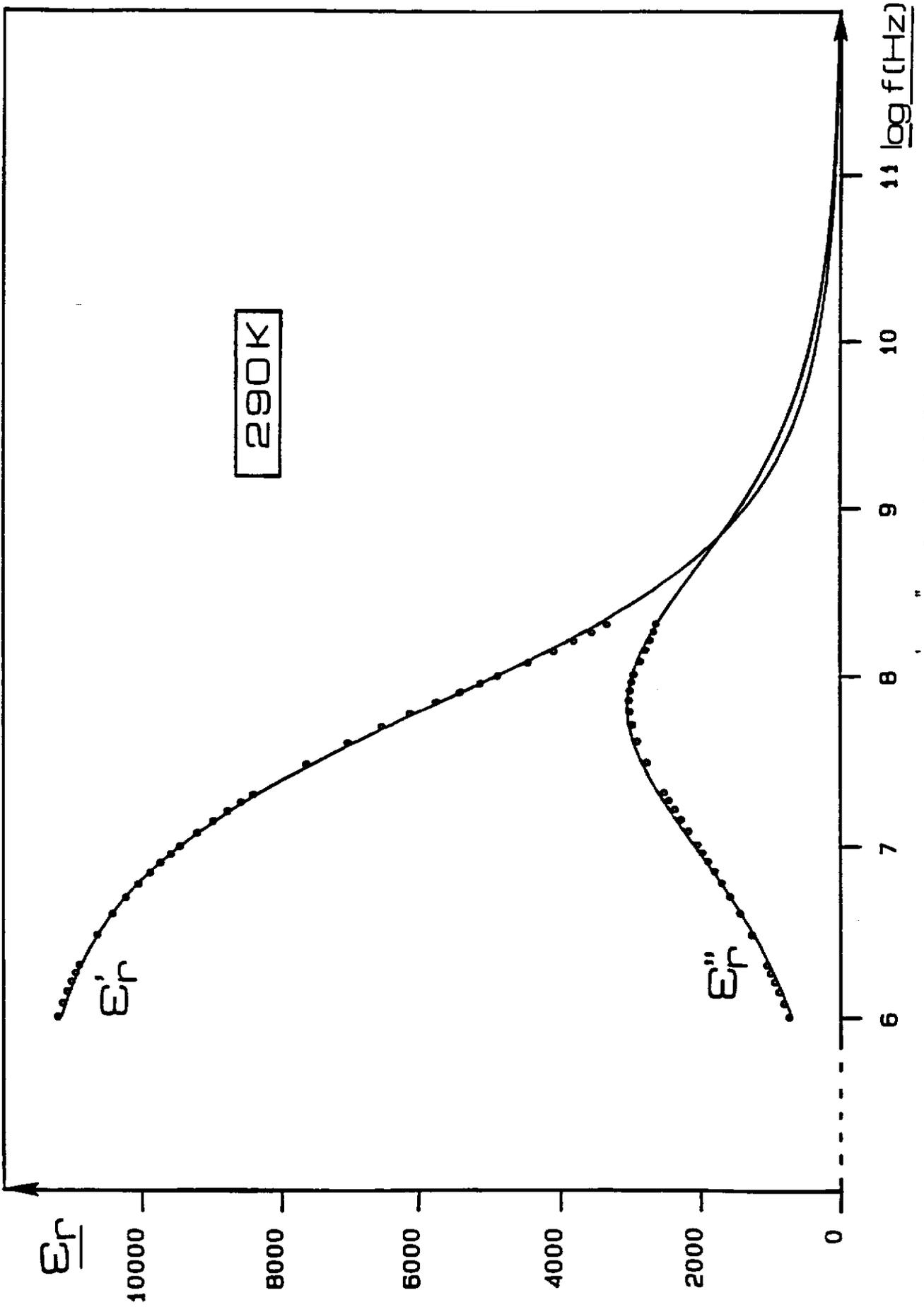


Fig - 48. Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 290 K

(o points exp.; — courbe théorique).

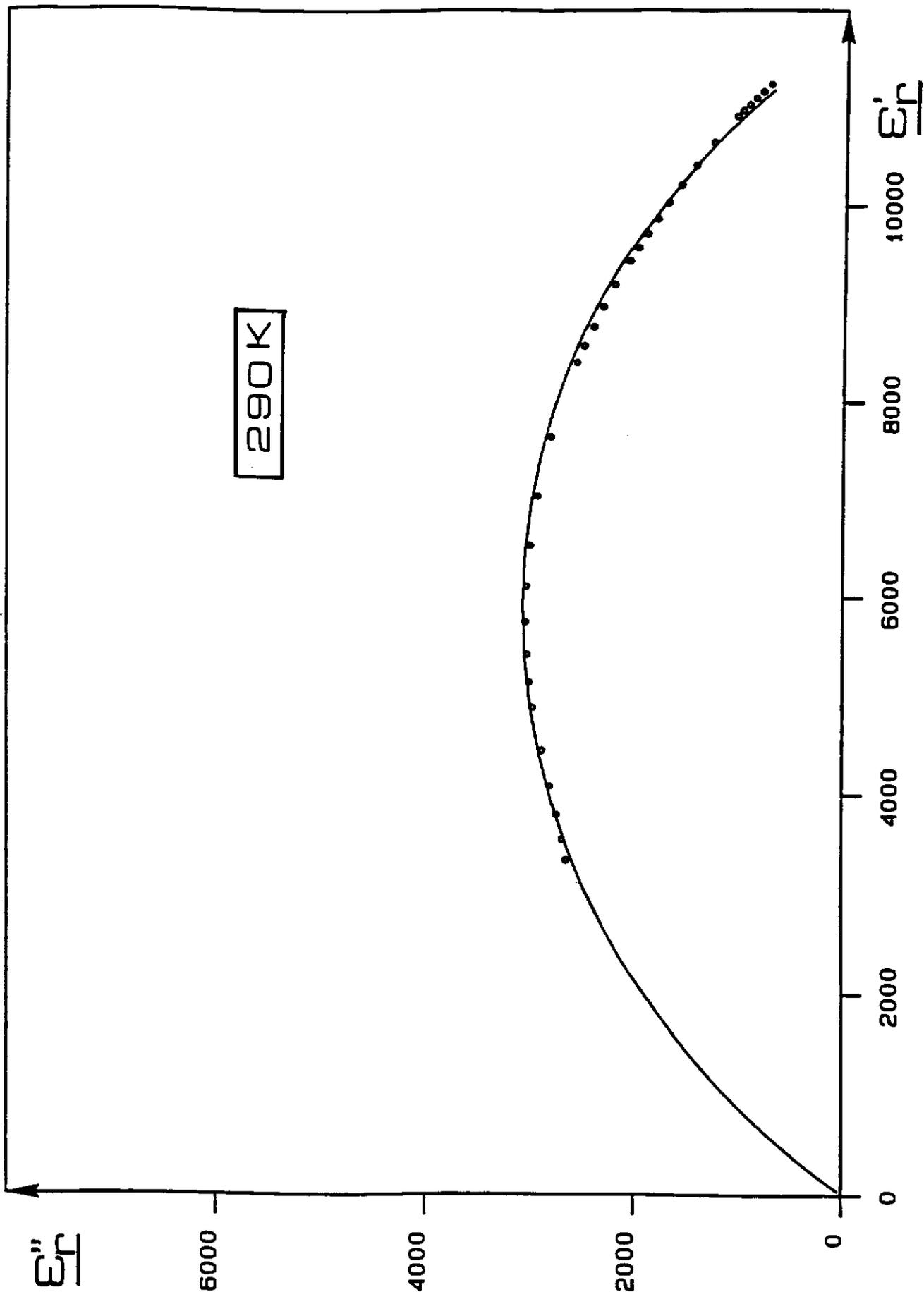


Fig - 49. Diagramme d'Argand, $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$, à 290 K.

(o points exp.; — courbe théorique).

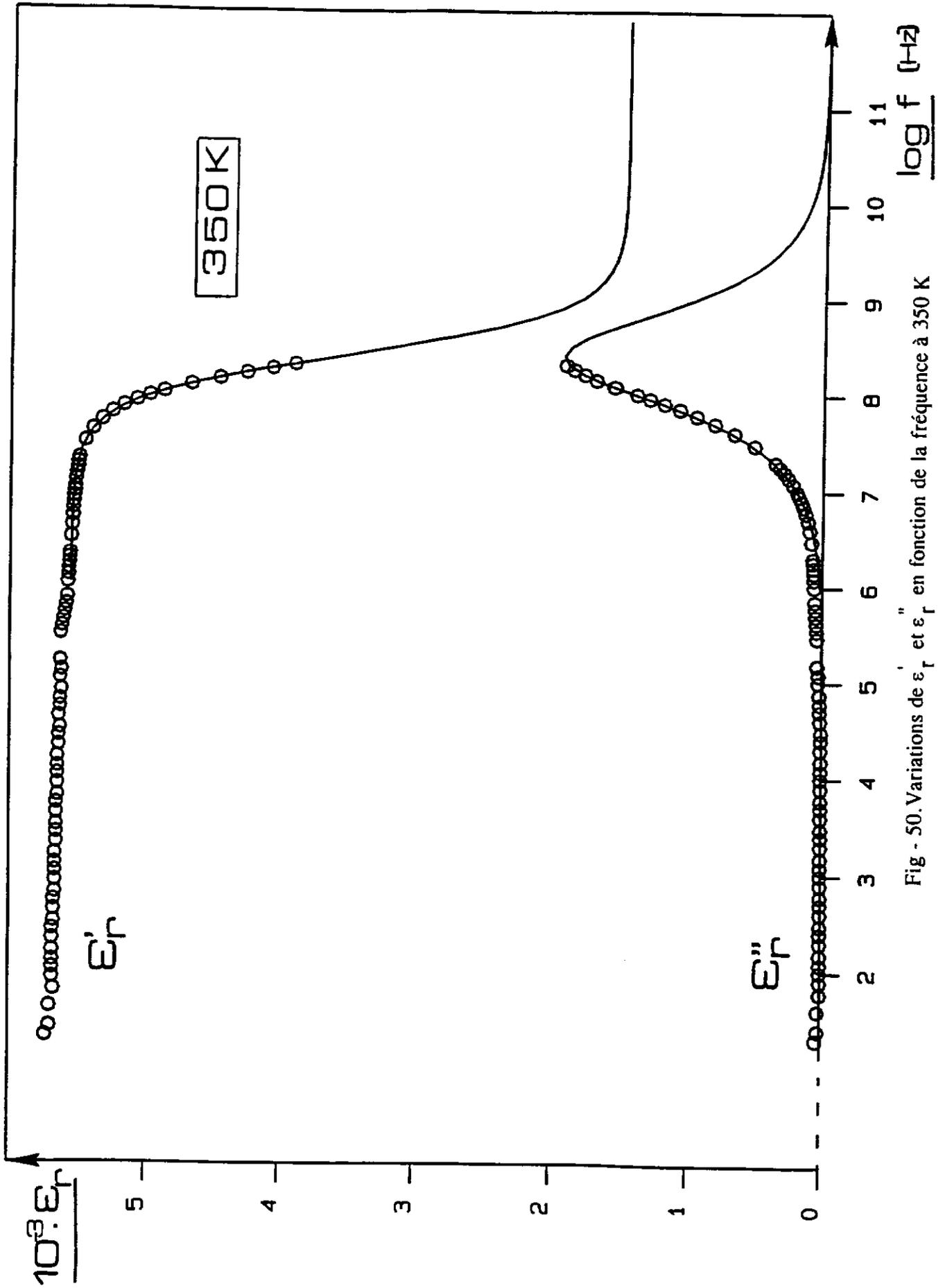


Fig - 50. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 350 K
(o points exp.; — courbe théorique).

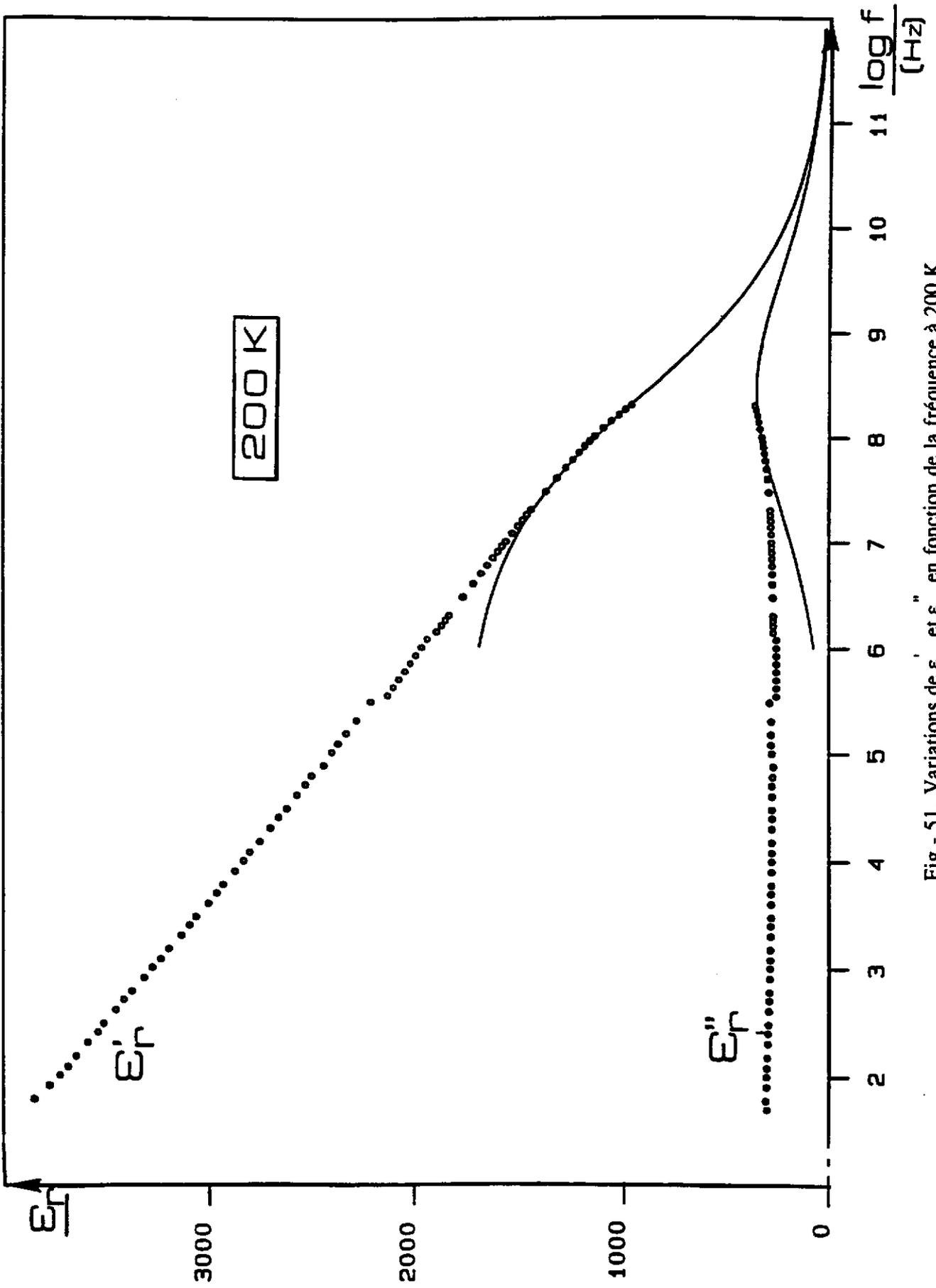


Fig - 51. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 200 K

(o points exp.; — courbe théorique).

La relaxation haute fréquence subsiste donc pour $T \ll T_m$; elle paraît cependant être sensiblement affectée par la contribution basse fréquence.

- à température voisine de T_m ($T = 260K$), il est possible de préciser l'évolution du comportement observé à haute température vers la réponse diélectrique plus complexe obtenue à basse température. Il apparaît clairement deux relaxations à $T \simeq T_m$: la relaxation basse fréquence ([RBF]), déjà annoncée dans les relaxeurs ferroélectriques et la relaxation haute fréquence ([RHF]) détectée au voisinage de 10^8Hz (Fig.52). La première n'intervient donc qu'à des températures inférieures ou égale à T_m ; la seconde, en revanche, existe dans tout le domaine de température considéré. Au voisinage de T_m les fréquences caractéristiques, f_r [RBF] et f_r [RHF], sont relativement proches et les valeurs correspondantes de ϵ'' , pratiquement similaires de sorte que les deux maxima de ϵ'' sont très diffus (Fig.53). Néanmoins, les courbes expérimentales peuvent être encore modélisées à partir des équations de Cole-Cole. Un bon accord entre points expérimentaux et courbes théoriques est alors obtenu en prenant en compte deux processus de relaxation (Fig.54).

L'existence d'une relaxation à haute fréquence est un élément nouveau dans l'étude du relaxeur $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Les courbes à trois dimensions représentent ϵ' et ϵ'' en fonction simultanément de la fréquence et de la température. Elles permettent de visualiser l'ensemble des résultats dans la gamme $10^6 - 10^9\text{Hz}$ et résument bien les différentes propriétés observées. La figure 55 laisse apparaître le déplacement de T_m vers les hautes températures ainsi que la chute de ϵ' quand la fréquence augmente. D'autre part nous distinguons bien le maximum de ϵ'' qui devient plus large lorsque la température diminue (les valeurs de ϵ'' à 10^6Hz ne sont plus nulles); ce maximum de ϵ'' qui apparaît dans toute la gamme de température se situe à des fréquences différentes suivant la température étudiée (Fig.56).

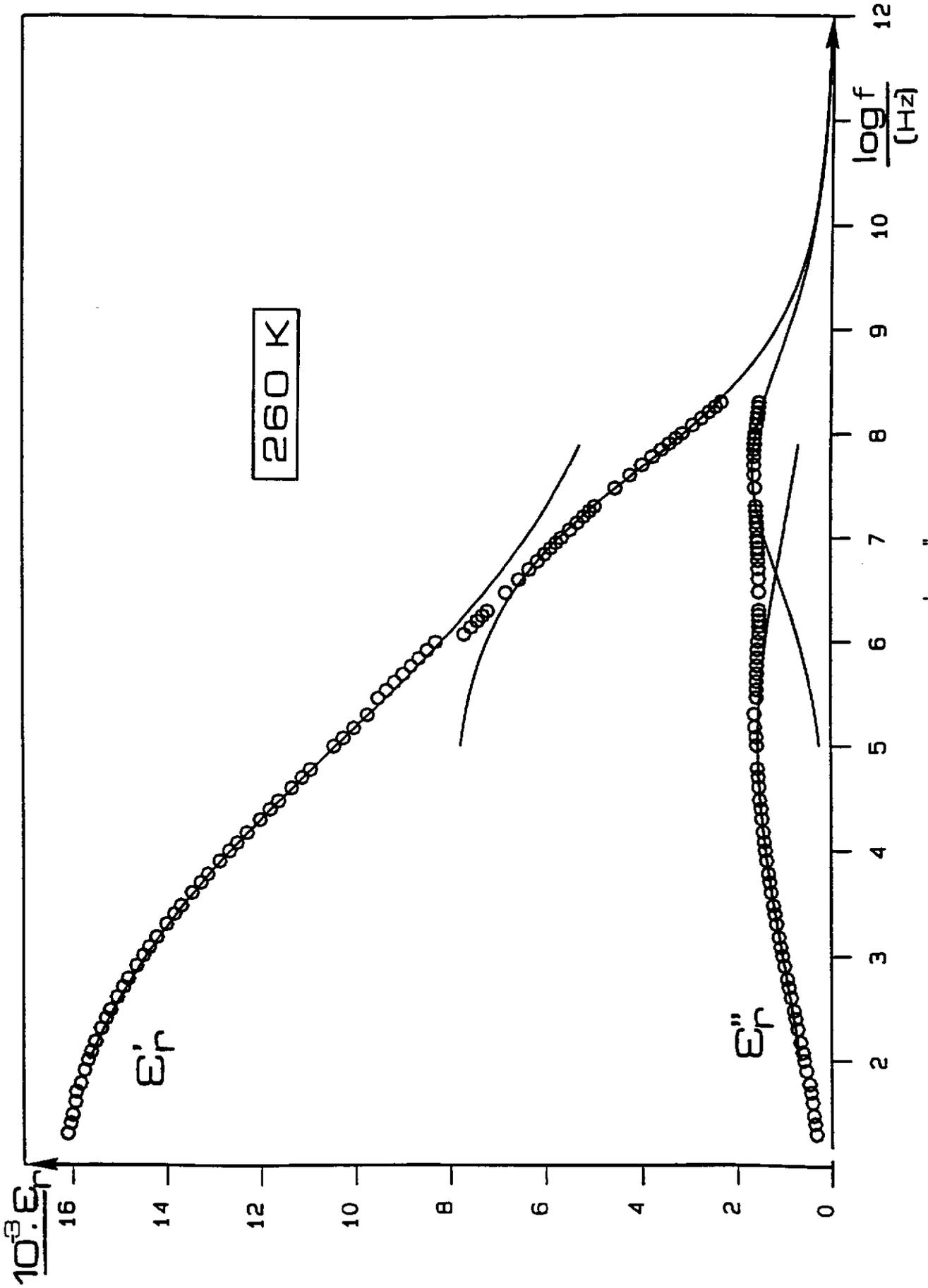


Fig - 52. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 260 K

(o points exp.; — courbe théorique).

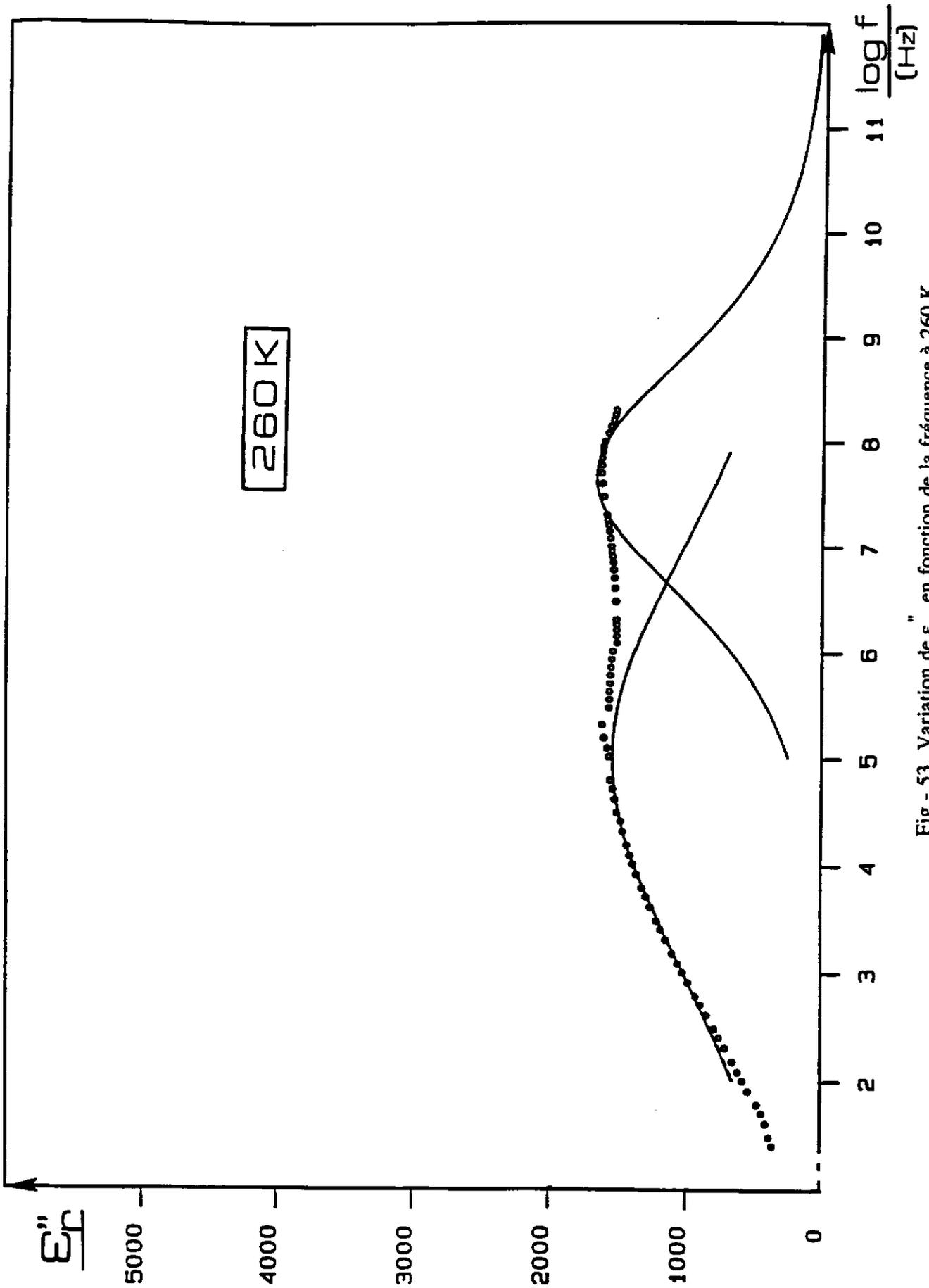


Fig - 53. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 260 K

(o points exp.; — courbe théorique).

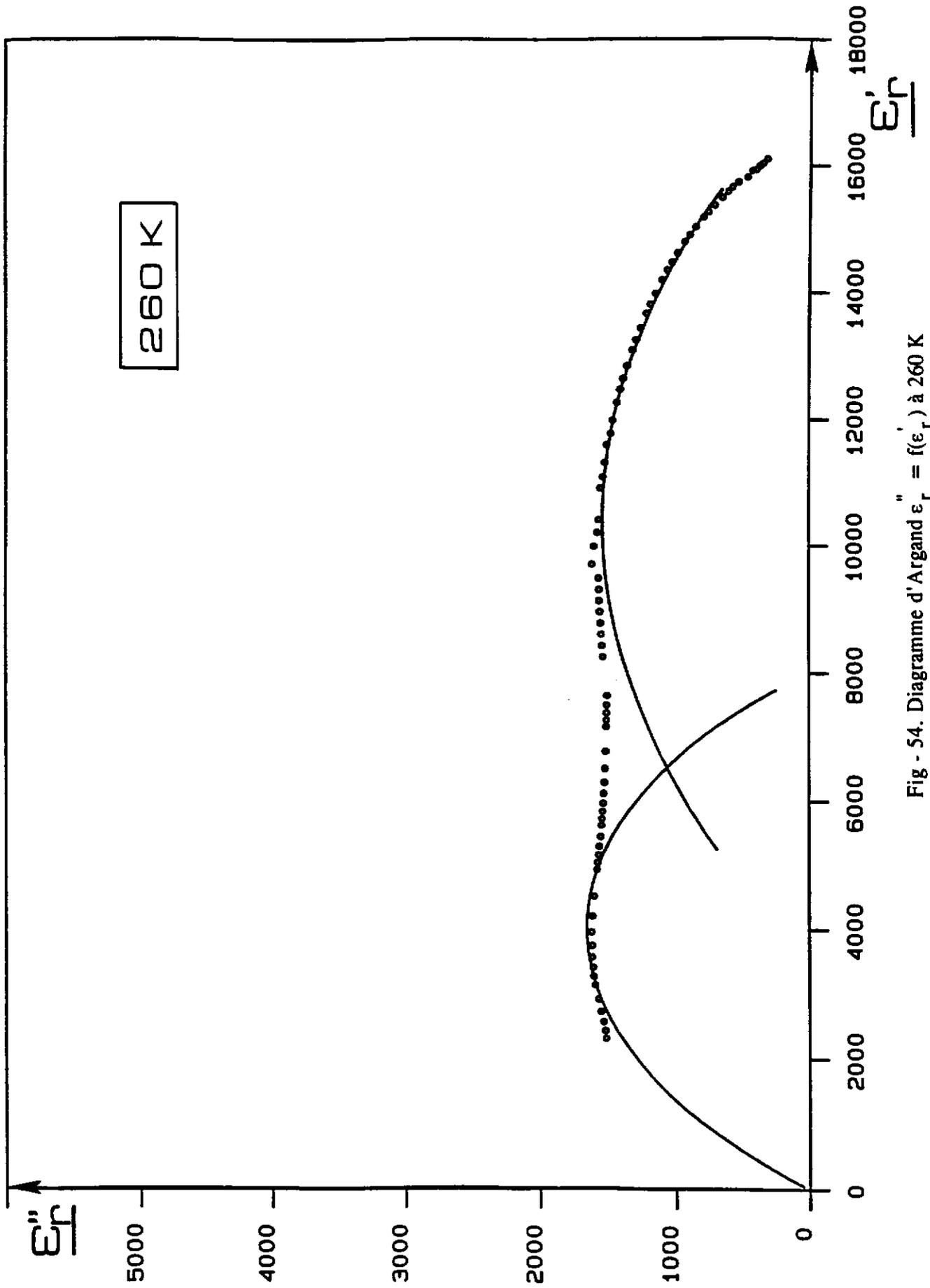


Fig - 54. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ à 260 K
(o points exp.; — courbe théorique).

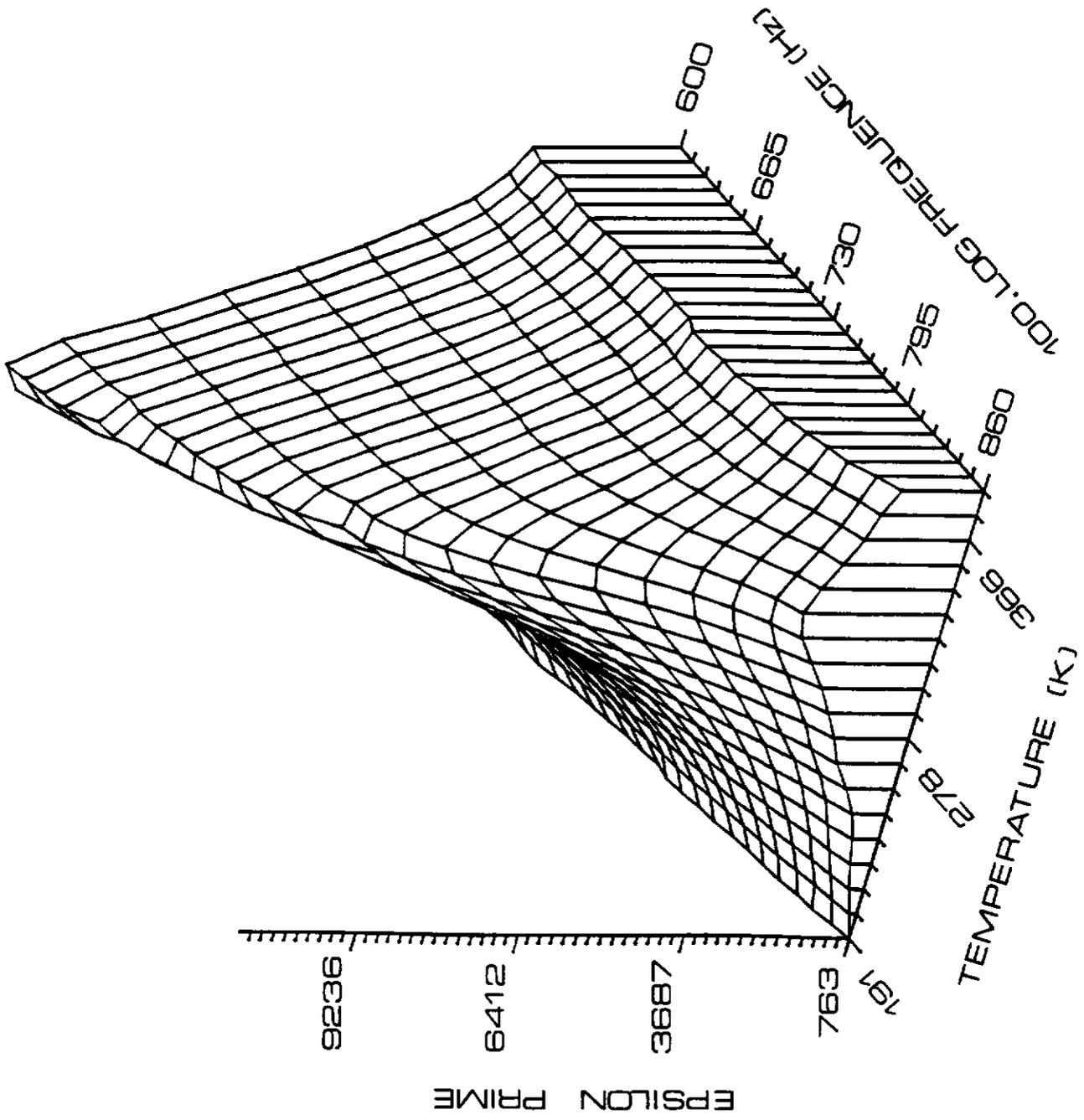


Fig - 55. Variations en température et en fréquence de ϵ'_r .

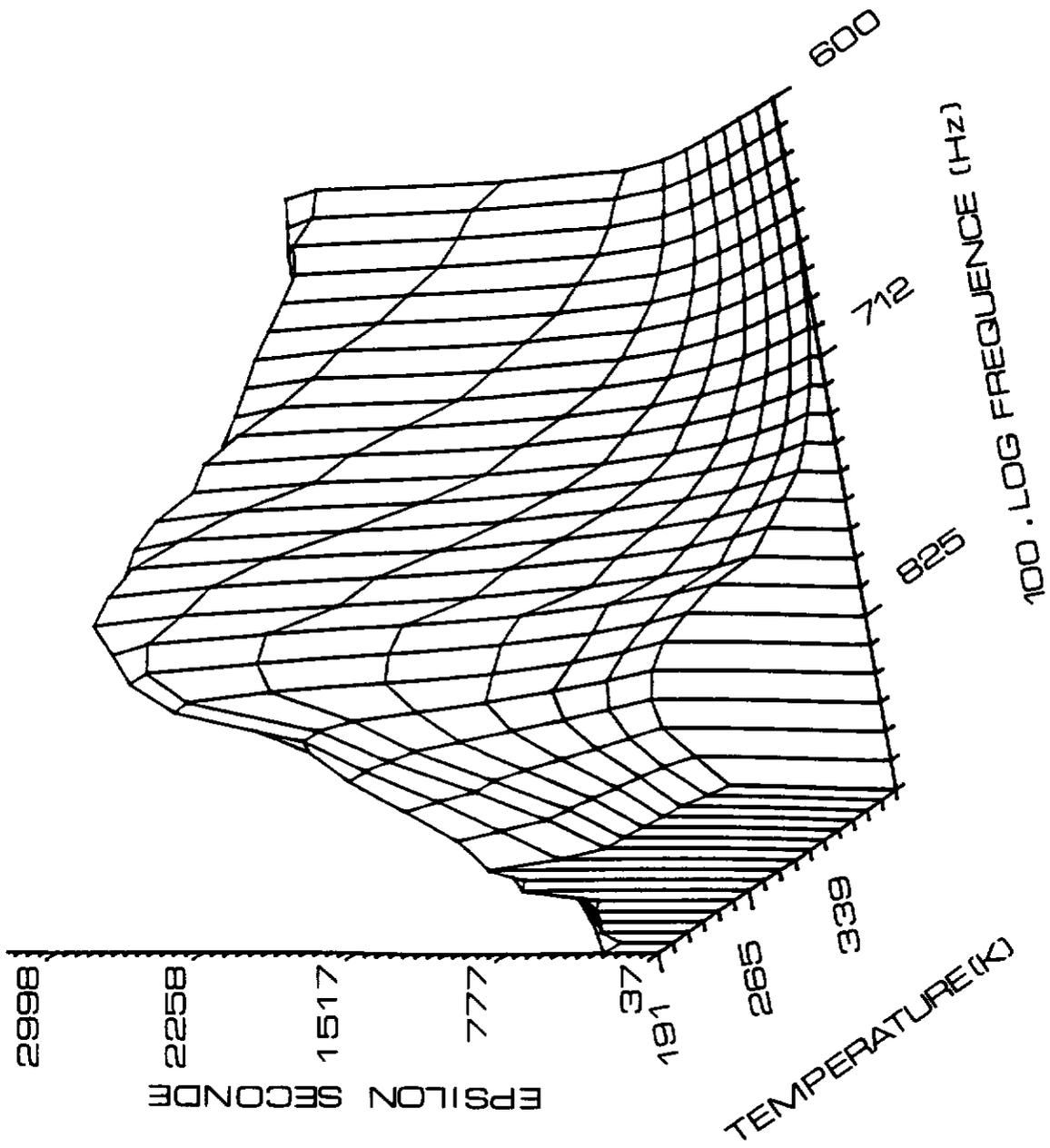


Fig - 56. Variations en température et en fréquence de ϵ_r .

IV - B - 2. Evolution thermique des fréquences de relaxations f_T [RBF] et f_T [RHF]

L'ensemble des mesures réalisées en large bande de fréquence et dans un domaine de température relativement étendu a permis de suivre l'évolution des deux relaxations observées; ceci par l'intermédiaire de la variation thermique des fréquences de relaxation f_T [RBF] et f_T [RHF].

IV - B - 2 - a. Relaxation basse fréquence

Les variations de ϵ_r'' entre 10^2 et 10^6 Hz et à diverses températures sont représentées sur la figure 57. Il apparaît clairement un déplacement de la fréquence correspondant à ϵ_{rmax}'' vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Ainsi la relaxation basse fréquence qui n'intervient que pour $T \leq T_m$, est caractérisée par une chute relativement brutale de f_T [RBF] lorsque la température décroît (Fig.58). Pour $T < 230K$, il devient très difficile de déterminer la valeur de f_T compte tenu de la largeur des pics de ϵ_r'' obtenus; à 200K, la valeur de ϵ_r'' est pratiquement constante en basse fréquence. Cette évolution a été confirmée très récemment et étendue aux très basses fréquences par Colla et al. (28) (Fig.58).

IV - B - 2 - b. Relaxation haute fréquence

La relaxation haute fréquence existe non seulement à des températures inférieures à T_m mais également pour $T > T_m$. La fréquence de relaxation f_T [RHF] présente, en outre, un minimum au voisinage de la température de transition. C'est également à cette température que sa valeur est la plus proche de f_T [RBF] qui croît jusqu'à $T \simeq T_m$ (Fig.59). Ceci explique la coexistence des deux relaxations sur le spectre obtenu à 260K.

IV - B - 3. Distribution des temps de relaxation

La relaxation diélectrique peut également être caractérisée par le paramètre α , c'est-à-dire par la distribution des temps de relaxation. α est une constante positive, inférieure à l'unité et peut être déterminée à partir du diagramme d'Argand. Sa valeur rend compte de

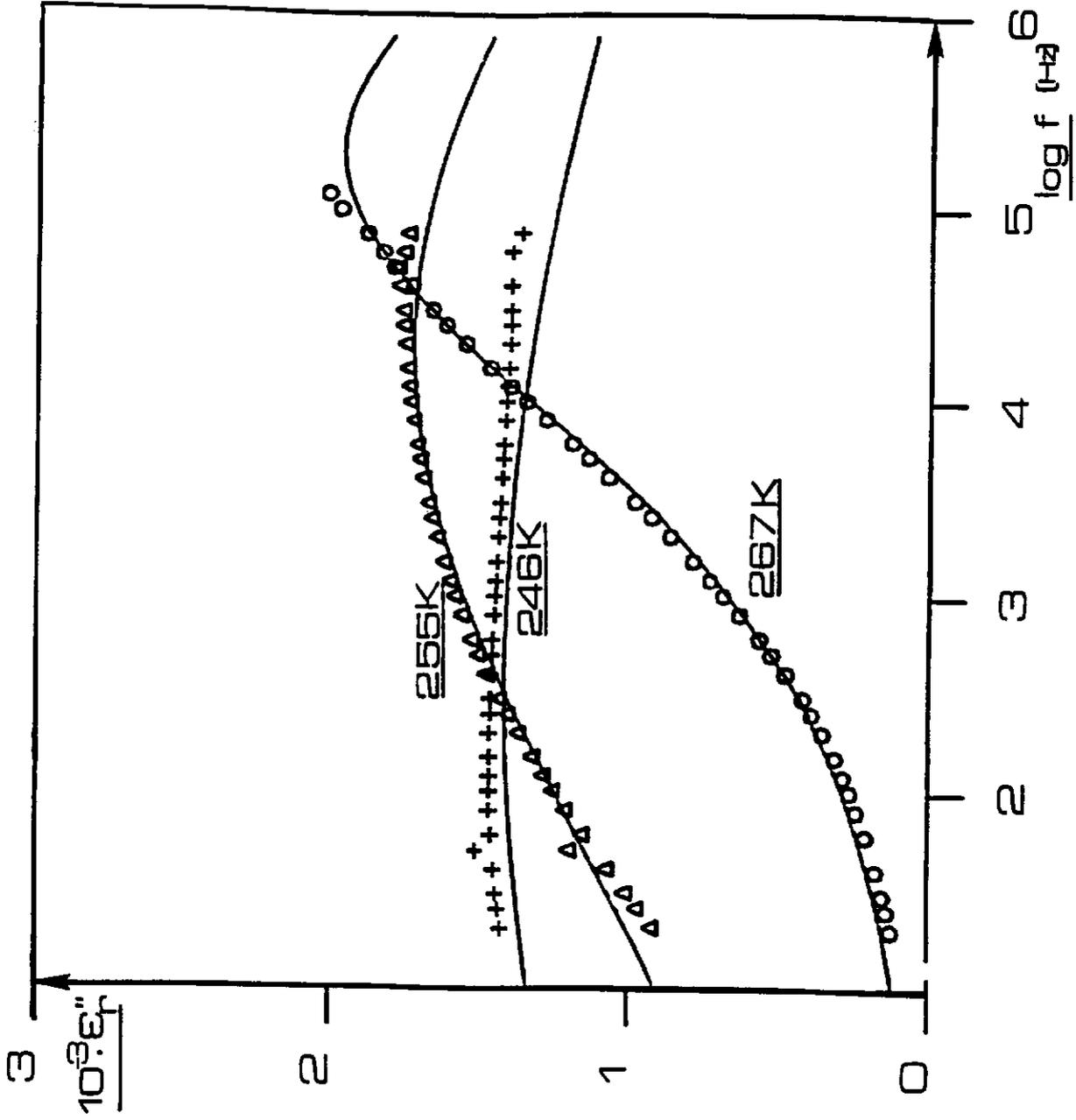


Fig - 57. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence à diverses températures.

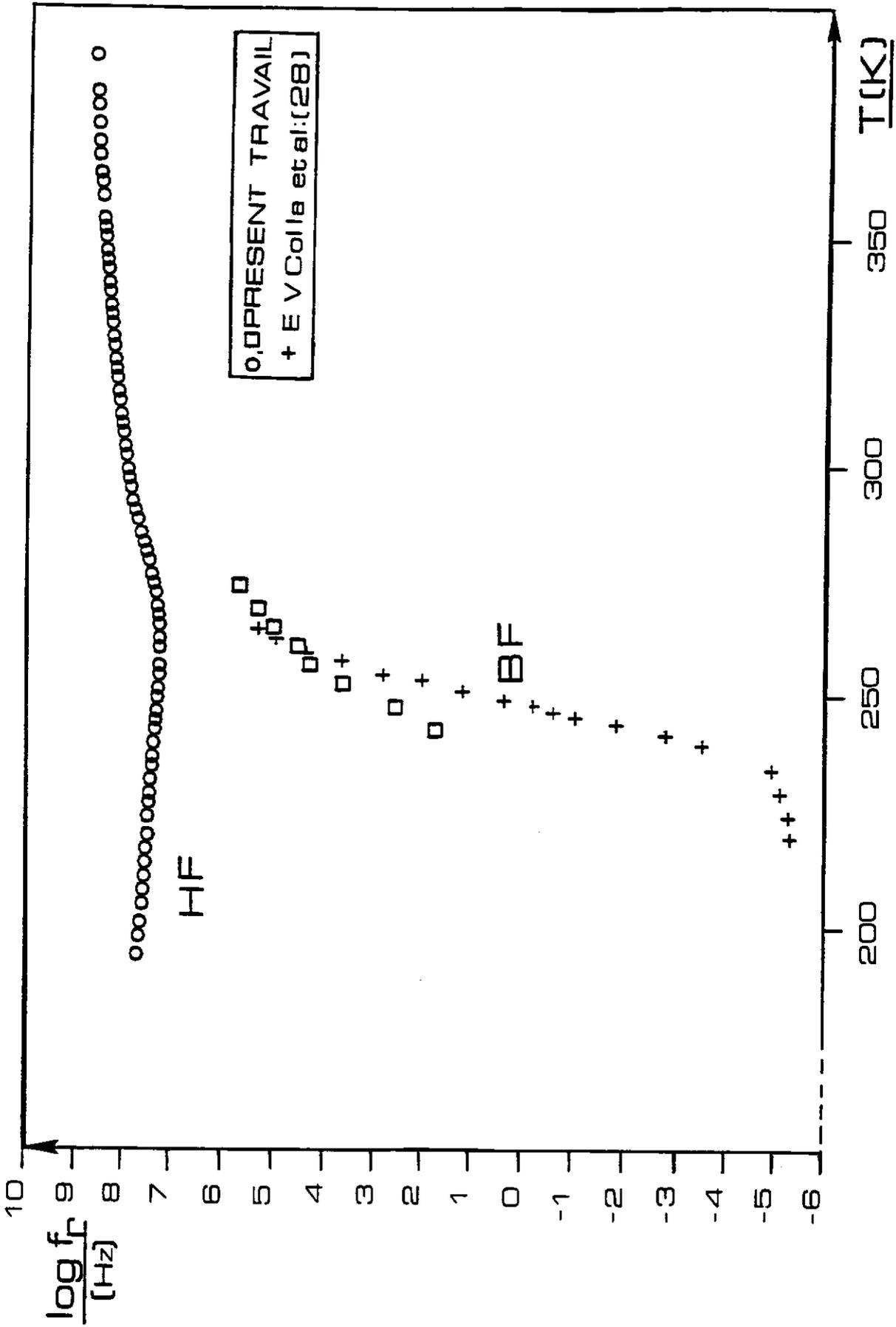


Fig - 58. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences.

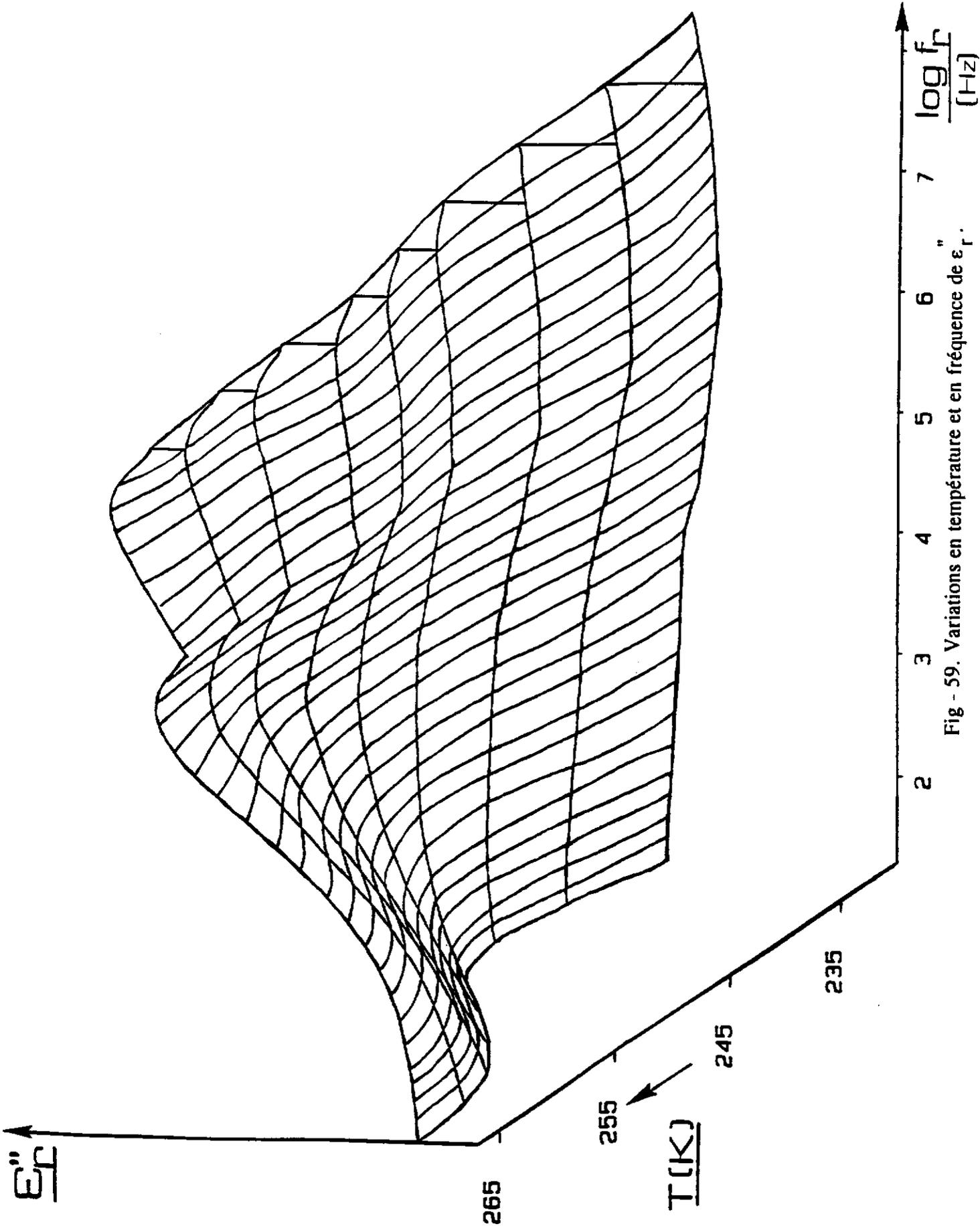


Fig - 59. Variations en température et en fréquence de ϵ''_r .

l'écart par rapport à la loi de Debye qui décrit une relaxation caractérisée par un temps de relaxation unique. La réalité expérimentale montre qu'il existe dans la plupart des cas un ensemble de temps de relaxation. Le paramètre α peut être ainsi assimilé à un facteur de dispersion autour de la valeur moyenne des temps de relaxation réels.

Pour la relaxation basse fréquence, les valeurs relativement élevées de α au voisinage de T_m augmentent encore lorsque la température décroît (Fig.60); elles reflètent ainsi le maximum de ϵ'' , particulièrement large observé sur les différents spectres en fréquence. De telles valeurs expliquent par ailleurs qu'une modélisation des courbes expérimentales à partir des équations de Cole-Cole devienne délicate lorsque la température est très inférieure à T_m .

En ce qui concerne la relaxation haute fréquence, l'évolution thermique de α illustre bien le changement de comportement entre les hautes et les basses températures. Pour $T < T_m$, la valeur de α est élevée: la perturbation induite par la contribution basse fréquence conduit à un large maximum de ϵ'' . Au voisinage de T_m , les deux relaxations coexistent: le diagramme d'Argand met en évidence deux arcs de cercles décentrés caractérisés par des valeurs de α assez proches. A partir de T_m , α chute brutalement: la contribution basse fréquence disparaît; seule la relaxation haute fréquence subsiste. La figure 61 représente le diagramme d'Argand tracé à 350K. La relaxation peut être décrite par un modèle pratiquement de type Debye. Ceci se traduit par une valeur de α proche de zéro.

IV - B - 4. Evolutions de $\Delta\epsilon'$ et ϵ'_∞ en haute fréquence

L'amplitude de la dispersion $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$ est déterminée à partir du diagramme d'Argand. Les valeurs de ϵ'_s et ϵ'_∞ sont obtenues par extrapolation à des fréquences respectivement très inférieures ou très supérieures à f_T [RHF]. La variation thermique de $\Delta\epsilon'$ est représentée sur la figure 62. Il est intéressant de noter la similitude entre cette courbe et celle correspondant à $\epsilon'_s = f(T)$. En effet la dispersion diélectrique est maximale à T_m et la largeur relative du pic obtenu rappelle le caractère diffus de la transition.

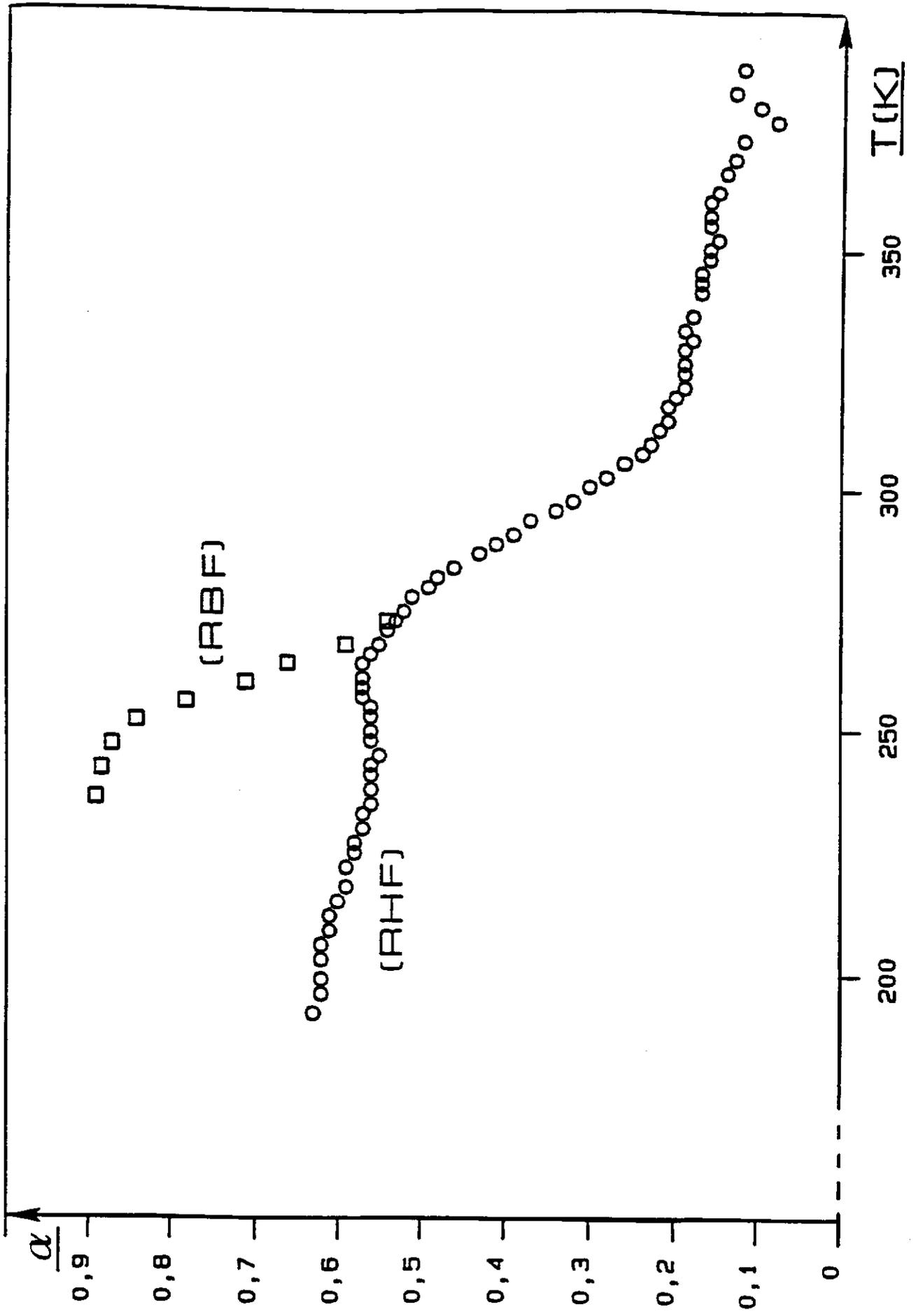


Fig - 60. Variation thermique de α (relaxations haute et basse fréquences).

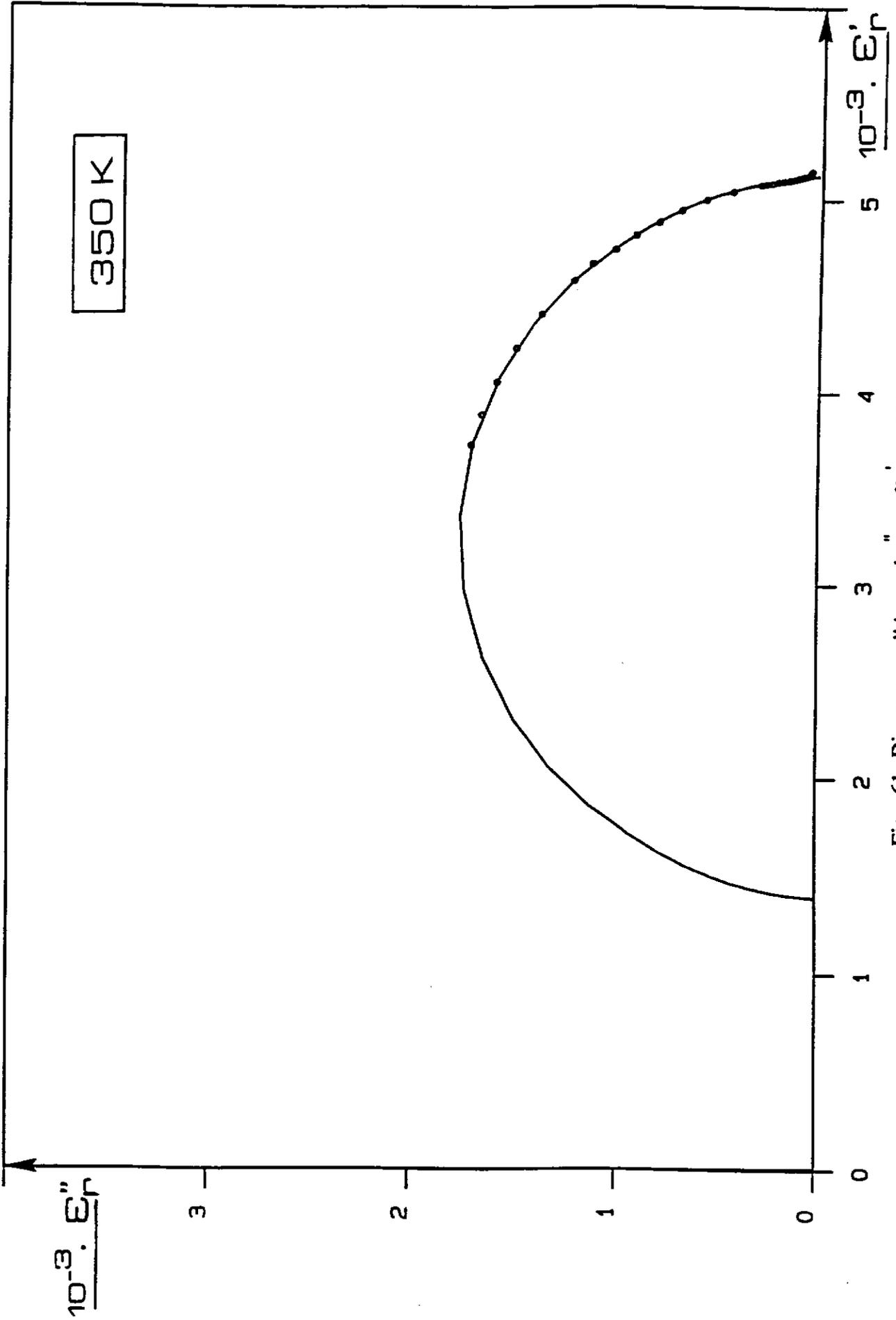


Fig - 61. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ à 350 K.

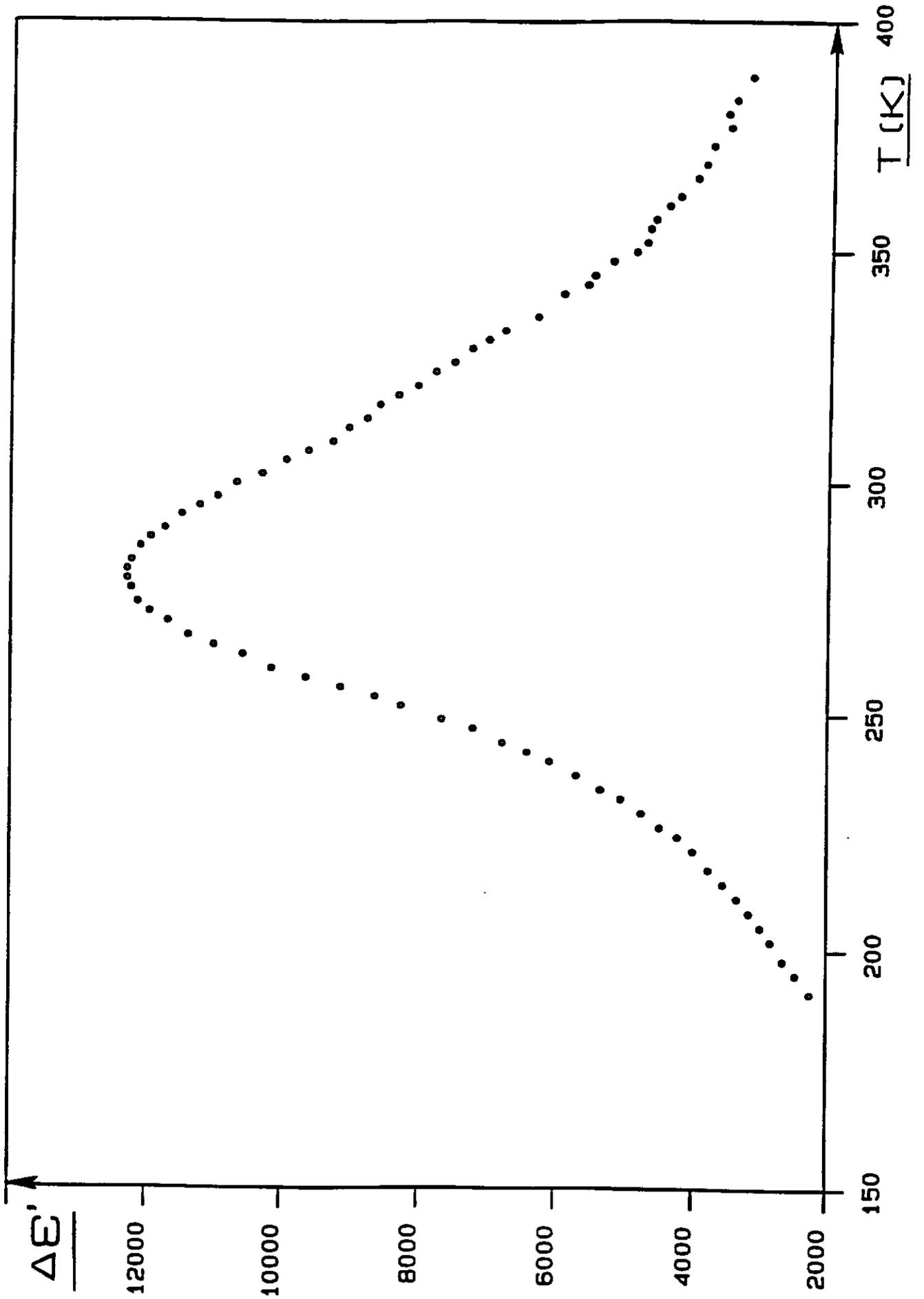


Fig - 62. Variation thermique de $\Delta\varepsilon'$.

La permittivité ϵ'_ω pour $f \gg f_r$ [RHF] provient des polarisabilités ionique et électronique; son évolution thermique est représentée à la figure 63. Nous observons une augmentation brutale de sa valeur au-delà de la température ambiante. Cette valeur élevée peut être reliée à la contribution du doublet électronique non engagé de Pb^{2+} qui a pour effet d'accroître la polarisabilité électronique.

IV - C. DISCUSSION

Le PMN présente un comportement fortement dépendant de la température et de la fréquence. Afin de comprendre l'origine d'une telle réponse diélectrique, il est nécessaire d'examiner dans un premier temps la nanostructure du PMN. En effet, de nombreuses études réalisées par microscopie électronique en transmission, diffraction électronique et diffraction des rayons X ont montré la complexité de la nanostructure de ce matériau (4, 29, 30). Rappelons tout d'abord que les perovskites complexes ($Pb(B', B'')O_3$) peuvent présenter différents types d'ordre compte tenu de l'existence de deux cations différents dans le site B. Pour le PMN, la répartition statistique des cations Mg^{2+} et Nb^{5+} conduit à l'établissement d'un ordre local non stoechiométrique. En effet, l'analyse par diffraction des électrons a mis en évidence une surstructure correspondant à un réseau faces centrées de paramètre double $2a_c$ impliquant l'existence de régions ordonnées (31). D'autre part, des études réalisées par microscopie électronique à haute résolution ont permis de préciser que ce phénomène intervient de façon très locale dans le matériau; il s'agit de nanodomains (~ 3 à 6 nm) à l'intérieur desquels les cations Mg^{2+} et Nb^{5+} présenteraient un ordre (1:1) (32). Ces régions plus riches en magnésium que la composition globale sont chargées négativement alors que la matrice plus riche en niobium (pour conserver la stoechiométrie) est en contre partie chargée positivement. Les tensions

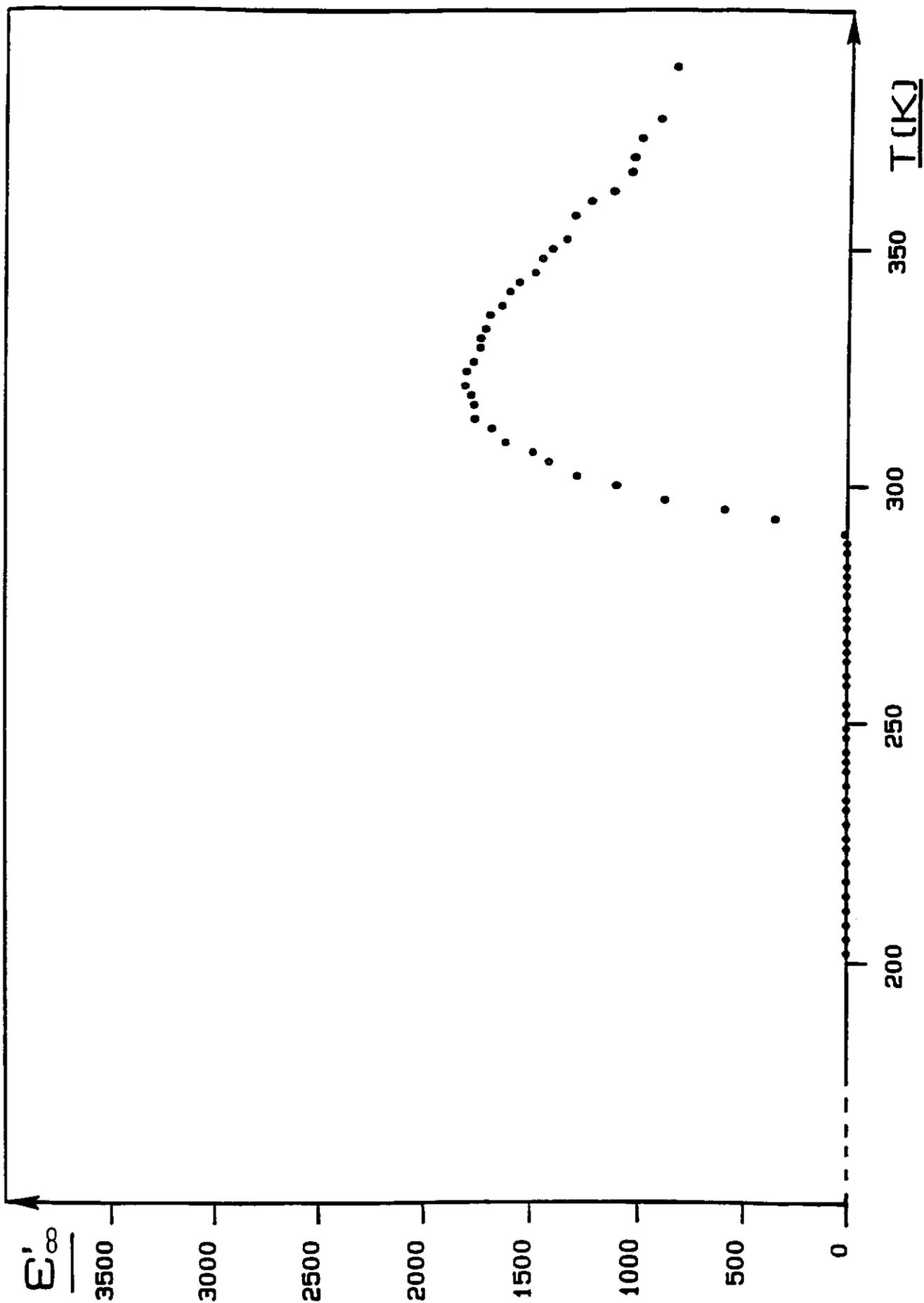


Fig - 63. Variation thermique de ϵ'_{∞} .

ainsi créés stabilisent ces régions ordonnées de sorte que leur taille évolue peu en température.

Par ailleurs, une étude réalisée par Burns et Dacol a montré que l'indice de réfraction dans le PMN perd son caractère linéaire pour $T \leq T_d$, la valeur de T_d étant très supérieure à T_m ($T_d = 600\text{K}$) (13). Cette anomalie correspondrait à l'apparition de petites régions polarisées très localisées à partir de T_d à température décroissante. Ces régions polaires correspondent probablement à des zones plus riches en niobium que la composition globale: compte tenu de sa plus forte polarisabilité le cation Nb^{5+} contrairement à Mg^{2+} peut former des liaisons covalentes fortes (33). L'évaluation de la taille de ces régions n'est pas rigoureusement définie. Une estimation de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres est cependant annoncée par divers auteurs (4). En revanche, il est établi que la taille et le nombre de ces régions augmentent au fur et à mesure que la température diminue à partir de T_d .

IV - C - 1. Conséquences de la nanostructure sur les propriétés ferroélectriques et structurales

Le désordre dans le sous-réseau cationique B de la perovskite conduit à d'importantes fluctuations de composition au sein du matériau. L'existence de températures de transition localement différentes expliquerait le caractère diffus de la transition.

Cette nanostructure impose par ailleurs une description de la structure du PMN à longue et à moyenne distance. A température ambiante la perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ présente une structure cubique (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) (4). A longue distance, cette structure apparaît en moyenne cubique pour les phases tant haute que basse températures. Cependant, à moyenne distance, la phase polaire peut être décrite à l'aide d'une symétrie locale rhomboédrique ($\text{R}\bar{3}\text{m}$); le modèle rhomboédrique multiaxial semble le mieux adapté. Cross suggère ainsi que l'existence d'un gradient de composition autour d'une région polaire entraîne des états de polarisation différents (1). De plus, la faible taille d'une région

polaire la rend instable face à l'agitation thermique à haute température. Ainsi, la polarisation oscille entre les huit directions $\langle 111 \rangle$.

IV - C - 2. Origine des deux relaxations

IV - C - 2 - a. Relaxation haute fréquence [RHF]

• $T > T_m$

Lorsque la température est supérieure à T_m , seule la relaxation haute fréquence est observée. Ce mécanisme concernerait les régions polaires très localisées (clusters isolés) qui apparaissent dès les hautes températures. L'ion Nb^{5+} , déplacé hors du barycentre de l'octaèdre d'oxygène, peut occuper différents puits de potentiel. La relaxation provenant de la probabilité d'occupation de l'un ou l'autre de ces puits donne lieu à une dispersion diélectrique $\Delta\epsilon' = np^2 / (3kT\epsilon_0)$ (n est le nombre d'ions Nb^{5+} par unité de volume, p le moment dipolaire de la maille, $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} C/Vm$). Les valeurs de $\Delta\epsilon'$ calculées à 300 et 400K en prenant en compte le déplacement d'un seul atome de niobium (ΔNb (300K) = 0,013nm; ΔNb (400K) = 0.0137nm (4)) sont extrêmement faibles: $\Delta\epsilon'_{calc.} = 8,55$ (400K); $\Delta\epsilon'_{calc.} = 10,26$ (300K). Afin d'obtenir par le calcul des valeurs comparables à celles obtenues expérimentalement, il est nécessaire de considérer des sauts coopératifs des ions Nb^{5+} et de se ramener ainsi au modèle des chaînes de corrélation. En se basant sur ce modèle, la dispersion diélectrique est définie par la relation: $\Delta\epsilon' = Nnp^2 / (3kT\epsilon_0)$. La valeur de N , nombre d'atomes de niobium impliqués dans les clusters polaires, peut alors être calculée à partir des valeurs expérimentales de $\Delta\epsilon'_{exp.}$ ($\Delta\epsilon'_{exp.} = N\Delta\epsilon'_{calc.}$). La longueur de corrélation l_c est ensuite déduite de la valeur de N et de celle du paramètre cristallin. Le calcul conduit aux résultats suivants: $l_c = 28\text{\AA}$ à 400K et $l_c = 40\text{\AA}$ à 300K. La valeur obtenue à 400K est du même ordre de grandeur que la taille présumée des régions polaires à haute température; ceci confirme bien l'hypothèse d'une relaxation qui concerne les clusters polaires isolés. Lorsque la température diminue, la taille de ces régions polaires augmente. Parallèlement nous obtenons à 300K une valeur plus élevée de

l_c . L'inertie de la chaîne augmente et f_T diminue ainsi jusqu'à une valeur minimale au voisinage de la transition où le développement des régions polaires est particulièrement important. Ceci est en accord avec la variation thermique de f_T [RHF] obtenue à partir des mesures diélectriques (Fig.58).

Divers points confortent, en outre, l'évolution observée pour cette relaxation et le schéma proposé quant à l'interprétation de son origine. Tout d'abord, lorsque la température diminue, un élargissement des pieds de certaines raies des spectres de diffraction des rayons X et des neutrons est observé. Ce phénomène reflète l'augmentation en taille et en volume des régions polaires. L'existence de diffusion diffuse a été attribuée à une corrélation entre déplacements atomiques (5). En suivant l'évolution thermique du profil de certaines raies de diffraction, une variation schématisée de la corrélation polaire, λ , avec la température est proposée par de Mathan (39). Nous pouvons noter que non seulement l'allure de la courbe, mais également l'ordre de grandeur de λ ($T > T_m$) est aussi en bon accord avec les résultats dérivés de l'étude diélectrique (Fig.64).

D'autre part, les chaînes de corrélation ont été mises en évidence par Comés, Lambert et Guinier dans le cas de KNbO_3 notamment (20). A température ambiante, la valeur correspondante de l_c annoncée est de 60\AA . Par ailleurs, les auteurs ont prédit une valeur plus faible encore pour le PMN. Cette hypothèse est donc effectivement confirmée par le résultat que nous avons obtenu, à savoir $l_c = 40\text{\AA}$ à 300K.

Enfin, dans une approche plus théorique, Cross décrit les régions polaires par analogie avec les clusters de spin dans le superparamagnétisme. Ce modèle prend en compte deux états de polarisation, +P et -P (potentiel superparaélectrique), séparés par une barrière d'énergie ΔE (1). L'auteur suggère que la hauteur de la barrière est proportionnelle au volume de la région polaire (1, 34). A haute température, kT est élevé mais la taille des régions polaires est faible (ΔE faible); les dipôles oscillent facilement d'une position à une autre et la fréquence de relaxation est élevée ($\omega = \omega_0 \exp(-\Delta E/kT)$). Ceci montre en outre le comportement dynamique des fluctuations de polarisation à haute température. Lorsque la température décroît, kT diminue et parallèlement la taille des régions augmente (ΔE augmente); il en résulte une fréquence de relaxation plus faible.

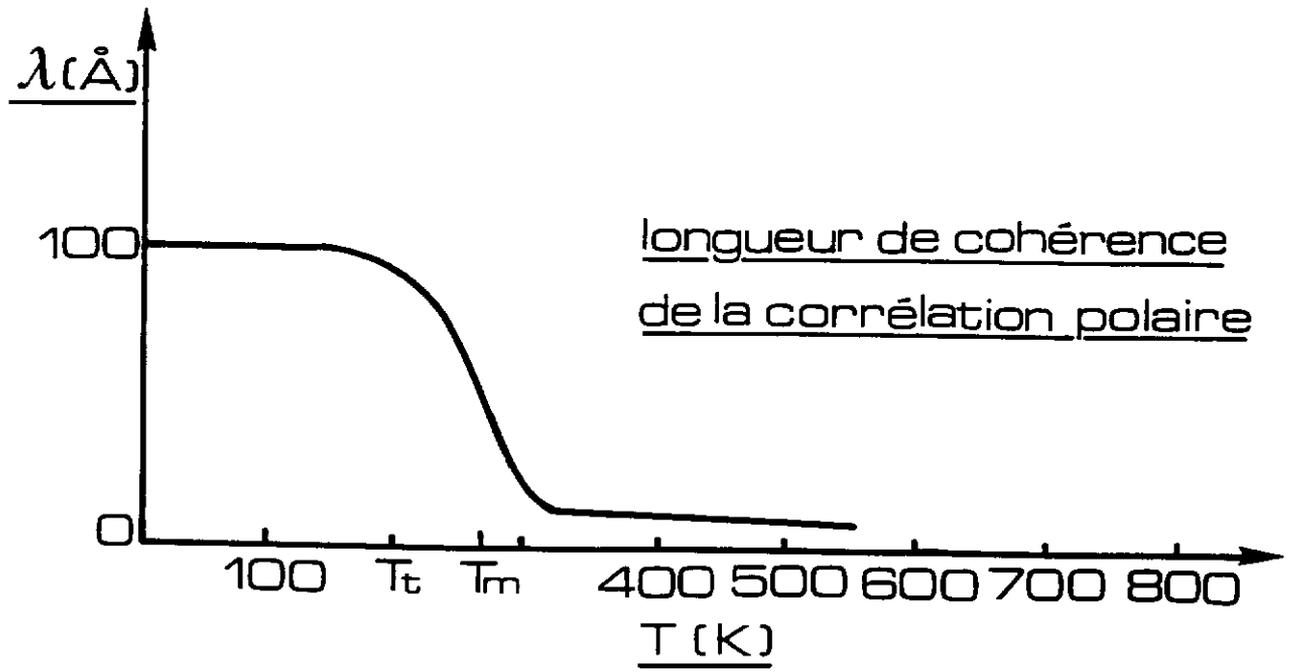


Fig - 64. Variation schématique de la longueur de corrélation polaire, λ , en fonction de la température (5).

• $T < T_m$

L'augmentation de f_r est plus difficilement explicable pour des températures inférieures à T_m ; l'interprétation en est de ce fait plus incertaine. Cependant plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. Smolenski suggère la nucléation de nouvelles régions polaires au-dessous de T_m . Dans ce cas, l'apparition de clusters isolés correspondant à des chaînes de corrélation courtes expliquerait la fréquence de relaxation plus élevée observée pour $T < T_m$. Par ailleurs, nous verrons dans la suite de la discussion que des interactions entre régions polaires peuvent se développer à basse température. Ces interactions sont probablement caractérisées par différentes forces de couplage. Nous pouvons ainsi supposer que les fortes valeurs de f_r correspondraient à des régions polaires qui sont encore isolées à basse température (très faibles interactions).

IV - C - 2 - b. Relaxation basse fréquence - [RBF]

Lorsque la température est inférieure à T_m , les régions polaires atteignent un degré de développement suffisant pour envisager l'existence d'interactions entre ces régions. Ceci peut résulter soit d'une augmentation de la polarisation, soit du rapprochement des clusters du fait d'une augmentation de leur volume. Les moments dipolaires ont alors de multiples voisins qui se polarisent mutuellement. Ce phénomène expliquerait l'apparition de la relaxation basse fréquence à partir de T_m . En effet le changement de direction dans une région dépend de celui du cluster voisin; ce type de mécanisme correspond à des entités électriquement corrélées de plus grande taille donc présentant une fréquence de relaxation plus basse que celle relative aux clusters isolés (f_r [RHF]). Lorsque la température diminue, les corrélations entre moments voisins se développent; les interactions deviennent de plus en plus fortes provoquant ainsi une diminution de la valeur de f_r [RBF]. Une telle évolution est en accord avec la courbe f_r [RBF] = $f(T)$ que nous avons obtenue (Fig.58). Ce mécanisme semble se bloquer à très basse température ($T \ll T_m$). La contribution de divers phénomènes explique ce changement. Tout d'abord, la croissance des régions polaires devient limitée par l'existence des nanodomains ordonnés au sein du matériau. D'autre part, Cross a mis en évidence le comportement dynamique des fluctuations de

polarisation à haute température; en se basant sur ce modèle, les petites régions polaires instables face à l'agitation thermique à $T \gg T_m$ (la polarisation n'est pas stable en orientation) peuvent être considérées à très basse température comme des domaines polaires caractérisés par une orientation fixe de la polarisation (kT diminue, la taille des régions augmente et donc ΔE augmente). Ainsi lorsque la température décroît, les régions polaires perdraient progressivement leur comportement dynamique. De même, le développement des corrélations entre clusters polaires est susceptible d'influencer la cinétique de retournement de la polarisation. Ainsi, l'augmentation de la force des interactions entre moments dipolaires voisins conduirait le système vers une situation correspondant à un gel des fluctuations de la polarisation (corrélation critique). De ce fait, l'ordre polaire à longue distance n'est pas atteint; la "phase ferroélectrique" ne parvient pas à se développer davantage; le système semble figé.

Proposant un modèle de verre dipolaire pour le comportement relaxeur, Viehland et al. ont mis en évidence la température T_f ("freezing temperature") qui correspond à la température à laquelle se produit le blocage précédemment décrit (35). Elle peut être obtenue en modélisant la dispersion en fréquence du maximum de ϵ_r' à partir de la relation de Vogel-Fulcher:

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

E_a est une énergie d'activation, ω_0 la fréquence de Debye, $k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{eV.K}^{-1}$ (36). Au voisinage de cette température critique, les spectres en fréquence de ϵ_r'' que nous avons obtenus sont caractérisés par une valeur constante de ϵ_r'' au-dessous de 10^6Hz . Nous pouvons interpréter ce résultat comme une conséquence du développement des interactions lorsque la température diminue. En effet une telle réponse diélectrique reflète une très large distribution des temps de relaxation; elle résulte sans doute de l'existence d'interactions de force et de nature différentes. Par ailleurs, un modèle de type Debye ne nous permettait plus de modéliser les courbes $\epsilon_r'' = f(T)$. Il n'est pas surprenant que la relaxation basse fréquence ne puisse pas correspondre à un processus de type Debye dans la mesure où les

moments ne sont plus ici découplés. L'existence des interactions entre moments dipolaires voisins affecte ainsi le processus de type Debye.

IV - D. CONCLUSION

L'étude diélectrique du $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ réalisée entre 150 et 450K et dans une large bande de fréquence ($10^2 - 10^9\text{Hz}$) a permis de mettre en évidence l'existence de deux relaxations diélectriques: une relaxation haute fréquence qui apparaît dans tout l'intervalle de température étudié et une relaxation basse fréquence qui n'intervient que pour $T \leq T_m$. L'origine de la première est attribuée à des sauts coopératifs des ions Nb^{5+} le long de chaînes de corrélation; cette relaxation concerne les clusters polaires isolés. Les interactions entre régions polaires à basse température semblent être responsables du mécanisme de relaxation basse fréquence. Au voisinage de T_m , les deux relaxations sont observées. Nous avons mis en évidence une corrélation entre nanostructure et propriétés diélectriques. Le comportement relaxeur paraît étroitement lié à l'existence d'une nanostructure très complexe dans ce type de matériaux. En particulier, l'inhomogénéité chimique conduit à l'existence de nanorégions ordonnées et de clusters polaires et empêche l'établissement d'un ordre polaire à longue distance. Une autre conséquence importante d'une telle répartition des cations Mg^{2+} et Nb^{5+} est un mécanisme de polarisation relativement complexe. Les régions polaires isolées à haute température sont caractérisées par une polarisation relativement instable en orientation; à basse température il s'agit de domaines polaires (l'orientation de la polarisation est alors fixée). De plus la polarisation homogène à l'intérieur de chaque domaine ne l'est pas forcément d'un domaine à l'autre. Par ailleurs, les domaines restent limités en taille même à basse température. Ainsi l'ordre polaire n'est cohérent qu'à courte distance. Les relaxeurs sont de ce fait caractérisés par une symétrie

locale plus basse que la symétrie globale. Ceci les distingue des ferroélectriques classiques pour lesquels la transition traduit le passage de l'état paraélectrique vers un état ferroélectrique en microdomaines polaires. Ainsi dans le PMN, la transition de phase semble inachevée dans la mesure où la structure à longue distance n'est pas atteinte.

Il est cependant intéressant de noter que l'application d'un champ électrique fort dans le PMN conduit à une structure en microdomaines ferroélectriques (37). L'ordre polaire est alors cohérent à longue distance. Des études par diffraction des rayons X ont montré que l'élargissement des pieds de raies, caractéristique du PMN non polarisé, n'est alors plus observé; il se produit en revanche un net dédoublement des raies (38). La structure devient rhomboédrique avec un angle de distorsion de l'ordre de $89,9^\circ$ (5). Lorsque la température augmente cette structure disparaît brutalement, en l'absence d'un champ électrique, au-dessus d'une température notée T_t et voisine de 200K (38). Il est intéressant de remarquer l'analogie entre T_t et la température à laquelle le système semble se bloquer dans le PMN non polarisé.

A la base des différences de comportement diélectrique entre les relaxeurs (comportement voisin du PMN) et les ferroélectriques classiques (matériaux dérivés de BaTiO_3 par exemple) nous avons mis en évidence la notion d'ordre polaire à courte ou à longue distance et l'importance de la répartition des cations sur le site B de la perovskite (inhomogénéité chimique). Afin de mieux définir la corrélation propriétés diélectriques - nanostructure, il nous a paru judicieux d'étudier l'évolution de la réponse diélectrique (évolution des deux relaxations haute et basse fréquences en particulier) d'un matériau présentant un caractère "relaxeur" moins prononcé; il s'agit de renforcer le "comportement ferroélectrique classique" du PMN non pas en utilisant un champ électrique mais en jouant sur la composition chimique en vue de modifier sa nanostructure. De cette façon, les relations entre nanostructure et propriétés diélectriques pourront être précisées. Dans ce but, nous nous proposons l'étude diélectrique de céramiques appartenant à la solution solide existant au sein du système $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$.

CHAPITRE V

**INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION Ti^{4+} - $(\text{Mg}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+})$ SUR LES
RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$**

La solution solide appartenant au système $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ et de composition proche du PMN présente plusieurs intérêts:

- sur le plan des propriétés: comme nous l'avons annoncé précédemment, la substitution du titane au couple magnésium-niobium provoque une diminution du caractère diffus de la transition du PMN résultant de la diminution de l'ordre (1Mg:1Nb) (5). Ce dernier point nous intéresse particulièrement dans la mesure où il s'accompagne vraisemblablement d'un développement plus important des régions polaires.

- sur le plan des applications: la constante diélectrique est très élevée et un faible taux de substitution peut permettre un ajustement de T_m à une température proche de la température ambiante.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence de la composition sur les caractéristiques des deux relaxations diélectriques, en relation avec l'évolution de la nanostructure en température. Les études diélectriques sont ainsi effectuées sur des céramiques de composition correspondant à $0 \leq x \leq 0,25$.

V - A. ELABORATION DES CERAMIQUES

La synthèse des matériaux est réalisée en utilisant la méthode de Swartz et Shrout précédemment décrite pour le PMN. Le titane est introduit sous forme de TiO_2 lors de la réaction entre la colombite et PbO . Les céramiques sont frittées dans les mêmes conditions à 970°C pour les compositions correspondant à $x = 0,05$ et $0,10$ et à 1260°C pour $x = 0,25$. Le temps de frittage pour tous les échantillons est de 4 heures. Le spectre de diffraction des rayons X des céramiques ainsi obtenues est caractéristique d'une phase

perovskite pure de composition $Pb(Mg_{0,33(1-x)}Nb_{0,67(1-x)}Ti_x)O_3$. La compacité des céramiques est dans tous les cas supérieure à 95%.

V - B. ETUDE DIELECTRIQUE

La variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences et pour les différentes compositions donne de précieuses informations sur l'évolution de la transition. Lorsque x augmente de 0 à 0,25:

- la valeur du maximum de ϵ'_r augmente et la transition est caractérisée par un pic de ϵ'_r de plus en plus étroit (Fig.65),

- la valeur de T_m augmente mais en revanche son déplacement diminue lorsque la fréquence croît; pour $x = 0,25$, T_m ne dépend plus de la fréquence (Fig.66),

- la dispersion à basse fréquence, bien connue dans les relaxeurs, diminue; elle disparaît enfin pour $x = 0,25$ (Fig.67).

L'ensemble de ces résultats reflète l'évolution progressive d'un comportement de type relaxeur ($x = 0$) vers un comportement ferroélectrique classique ($x = 0,25$). Entre 10^6 et 10^9 Hz, il apparaît toujours une relaxation diélectrique; elle subsiste quelle que soit la composition. A titre d'exemple, les courbes correspondant à $x = 0,10$ sont données aux figures 68 et 69.

Il est intéressant de comparer la réponse diélectrique des diverses céramiques à une température voisine de T_m et dans toute la gamme de fréquence (Fig.70 et 71). En ce qui concerne le PMN ($x = 0$), nous observons une diminution continue de ϵ'_r et deux maxima très diffus de ϵ''_r . Les deux relaxations (basse ou haute fréquence) sont effectivement très proches avec en outre des intensités voisines. Les courbes correspondant à $x = 0,05$ mettent toujours en évidence deux relaxations mais la relaxation haute fréquence devient ici

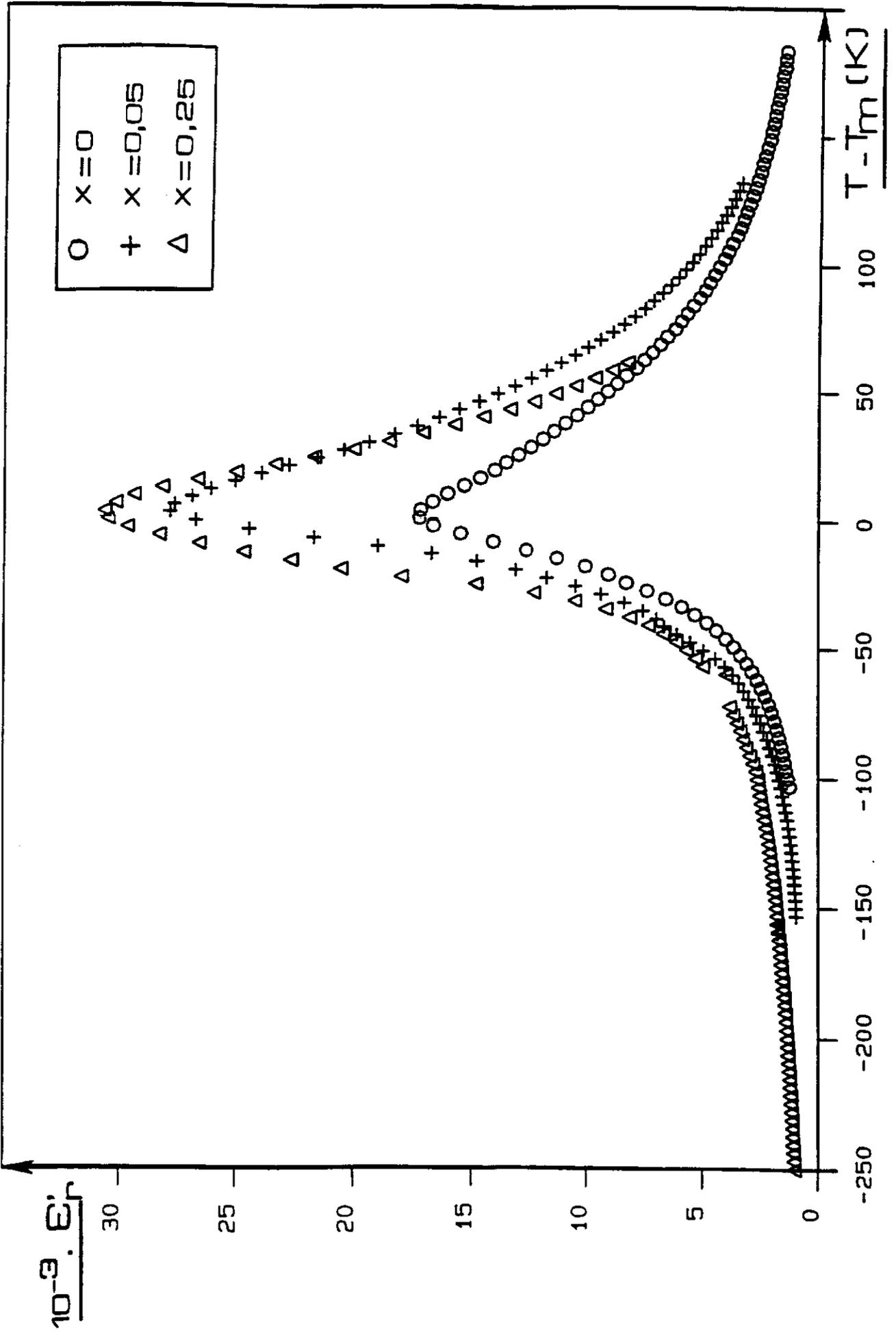


Fig - 65. Variation thermique de ϵ_r' , à 1 kHz, pour diverses compositions.

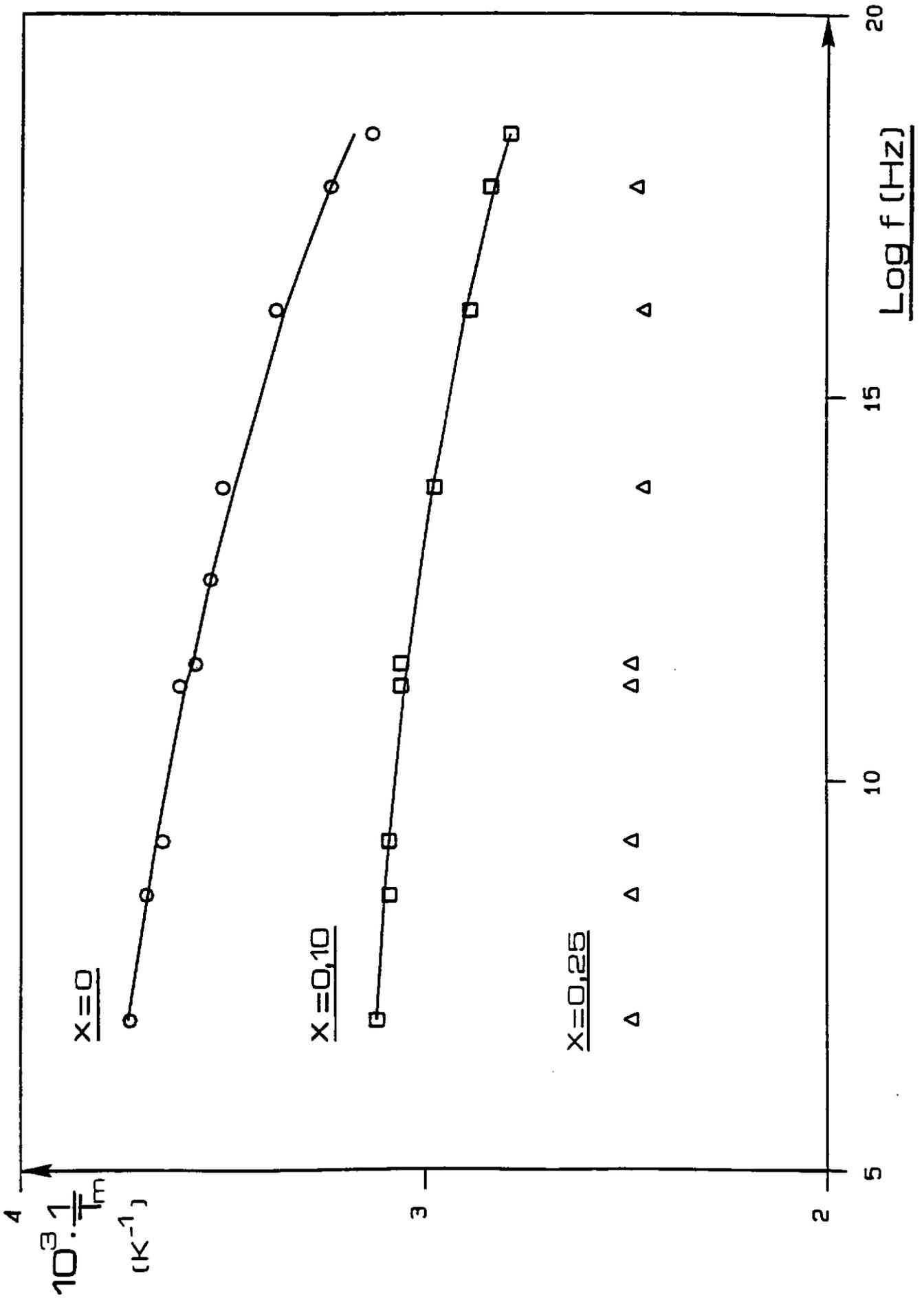


Fig - 66. Variation de $1/T_m$ en fonction de la fréquence ($x = 0; 0,10; 0,25$).
(o points exp.; - courbe théorique).

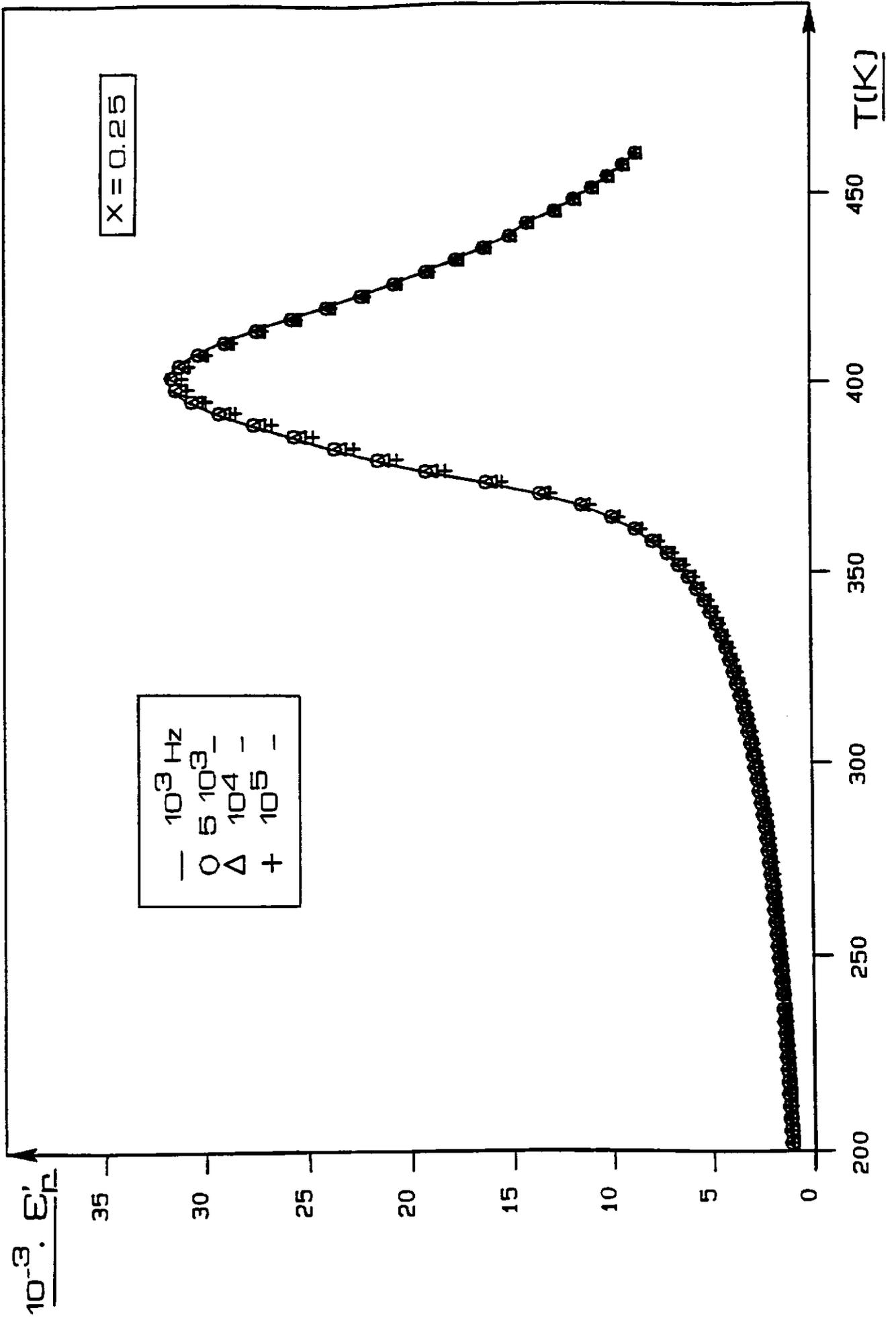


Fig - 67. Variation thermique de ϵ_r'' à diverses fréquences.

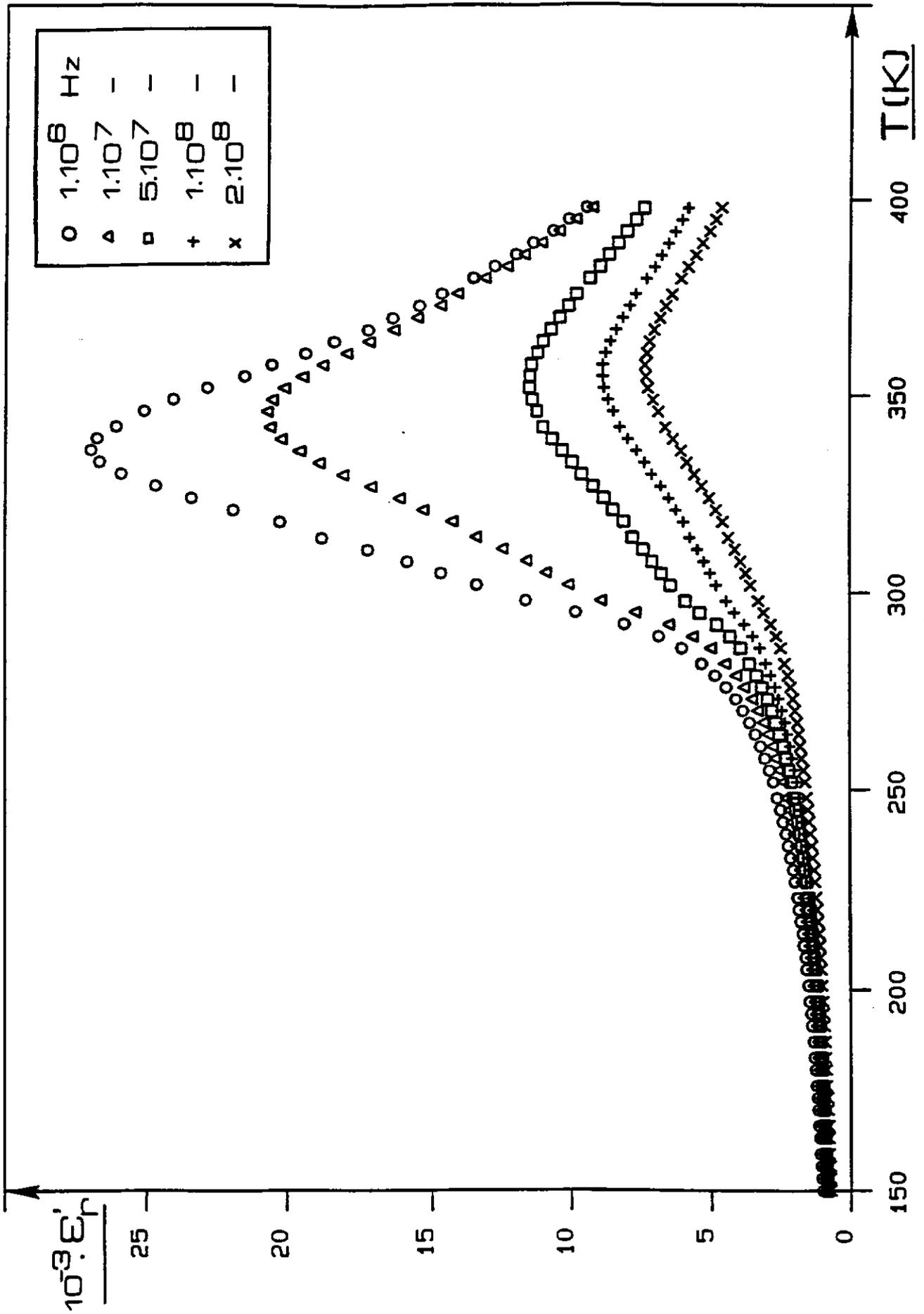


Fig - 68. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences ($x = 0,10$).

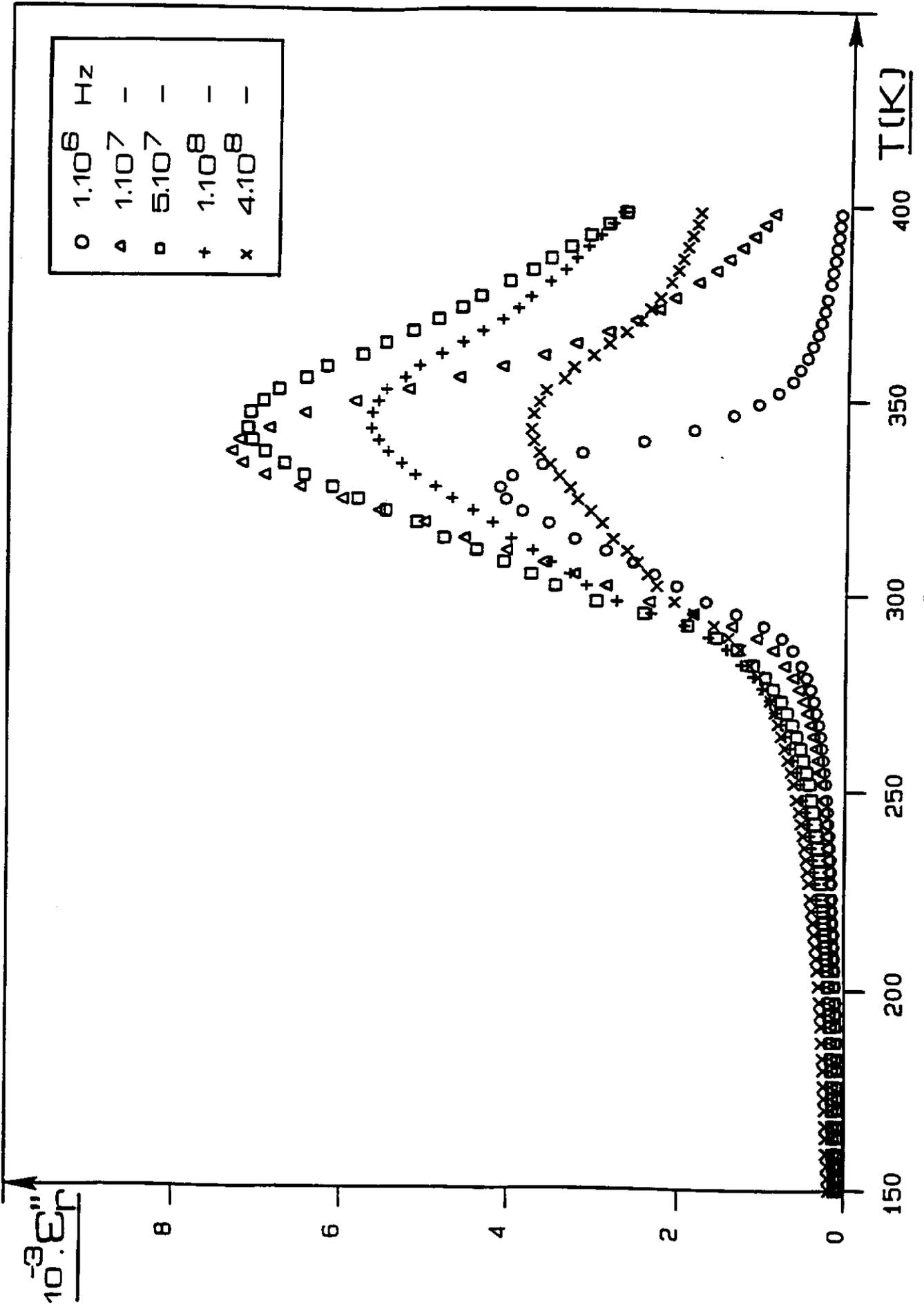


Fig - 69. Variation thermique de ϵ_r'' à diverses fréquences ($x = 0,10$).

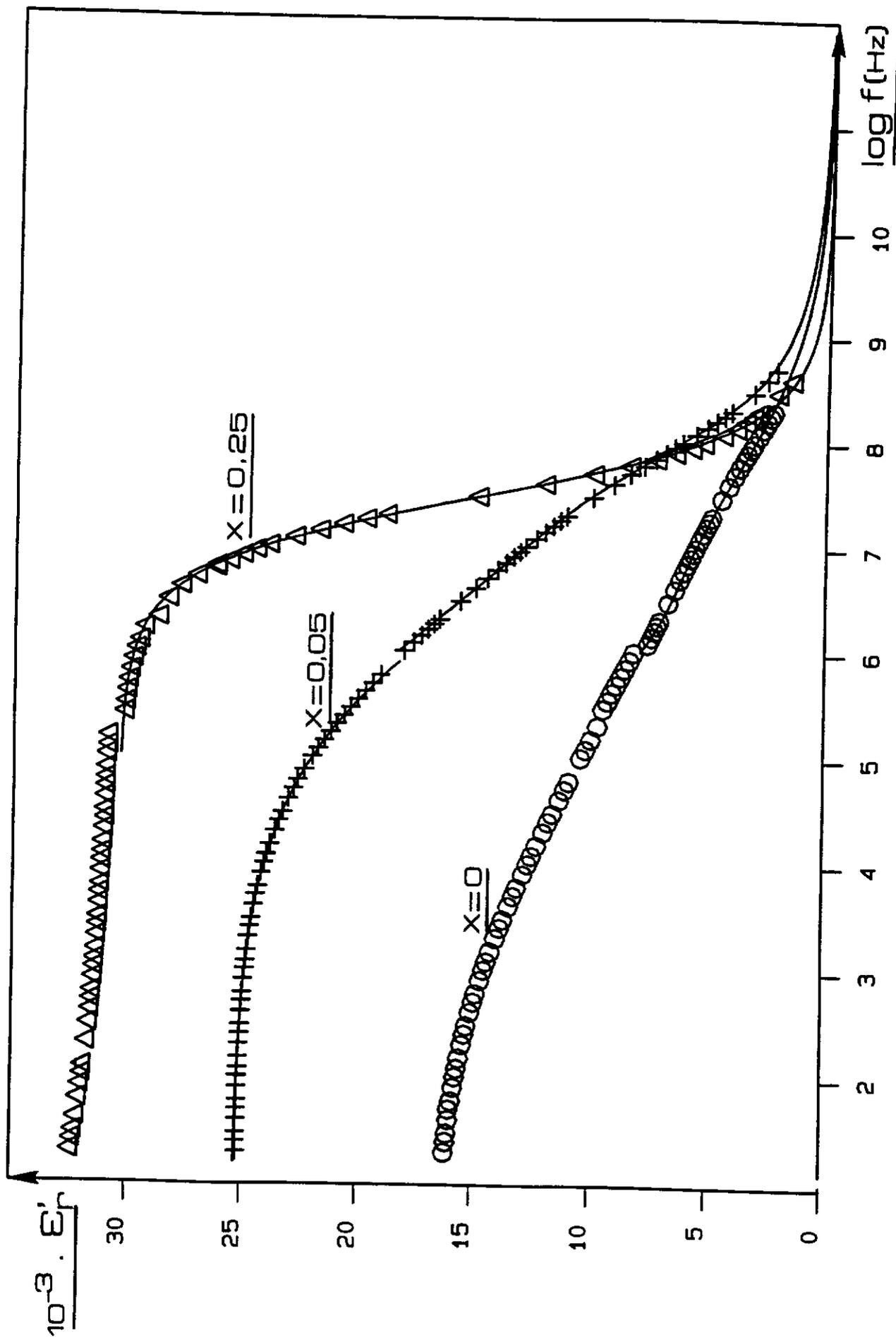


Fig - 70. Variation de ϵ_r' en fonction de la fréquence pour diverses compositions à $T \approx T_m$.

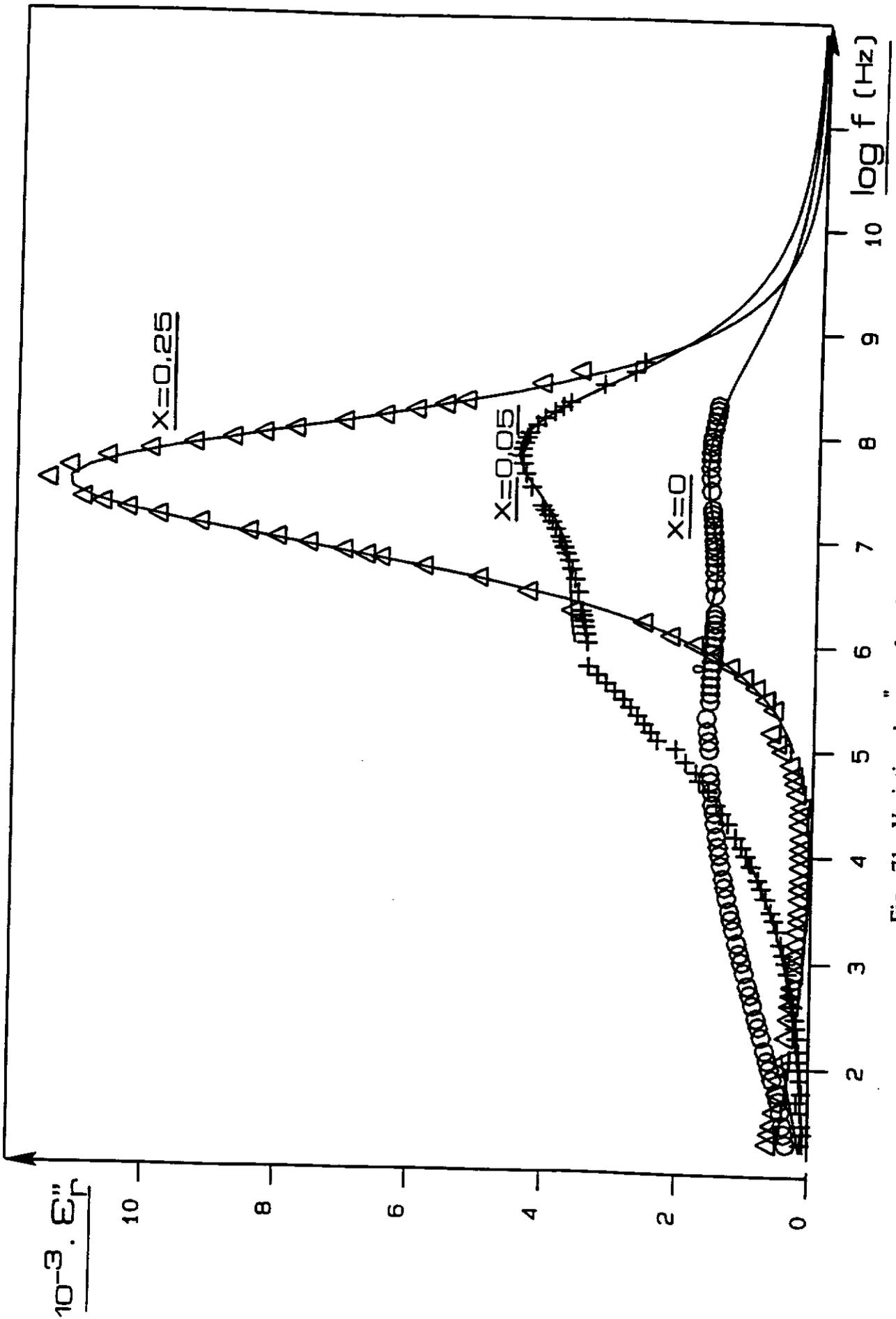


Fig - 71. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence pour diverses compositions à $T \approx T_m$.

dominante. Pour $x = 0,25$, un comportement très différent est observé: la chute de ϵ'_r est à présent brutale (les valeurs obtenues lorsque la fréquence est inférieure à 1MHz sont pratiquement constantes); il apparaît un seul maximum de ϵ''_r très étroit qui correspond à la relaxation haute fréquence. Ainsi, à $T \simeq T_m$, l'addition de PbTiO_3 conduit à un changement important de la réponse diélectrique en fréquence.

Lorsque la température est inférieure à T_m , nous observons également deux types de comportements différents suivant la valeur du taux de substitution. Ainsi, pour $x = 0,10$ par exemple, les courbes montrent une diminution continue de ϵ'_r et une valeur constante et non nulle de ϵ''_r entre 10^2 et 10^6Hz (Fig.72); ϵ''_r ne dépend pas de la fréquence. La relaxation haute fréquence [RHF] apparaît au voisinage de 10^8Hz mais la contribution basse fréquence affecte sensiblement l'allure du maximum de ϵ''_r correspondant, de sorte que cette relaxation semble partiellement masquée. Par contre, pour $x = 0,25$, aucune dispersion à basse fréquence n'est détectée; une relaxation très nette existe en revanche à haute fréquence (Fig.73).

Lorsque la température est supérieure à T_m , seule la relaxation haute fréquence subsiste pour toutes les céramiques étudiées. La figure 74 montre, à titre d'exemple, les variations en fréquence de ϵ'_r et ϵ''_r pour la composition correspondant à $x = 0,05$.

Les courbes à trois dimensions représentent les évolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction simultanément de la fréquence et de la température. Ces courbes résument bien la réponse diélectrique à haute fréquence et mettent en évidence, pour $x = 0,25$, un comportement très différent de celui du PMN (Fig.55,75 et 76): le maximum large de ϵ'_r en température, caractéristique d'une transition diffuse devient un pic étroit pour la céramique $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,25}\text{Nb}_{0,50}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$. A basse température, les courbes représentant ϵ''_r en fonction de la fréquence sont très étalées pour $x = 0$; un maximum net n'est observé que pour $T > T_m$ (les valeurs de ϵ''_r , bien que faibles, ne sont pas nulles même à une fréquence voisine de 10^6Hz). En revanche, pour $x = 0,25$, les valeurs de ϵ''_r à 10^6Hz sont pratiquement nulles dans toute la gamme de température étudiée. Un pic étroit de ϵ''_r apparaît ainsi nettement quelle que soit la température.

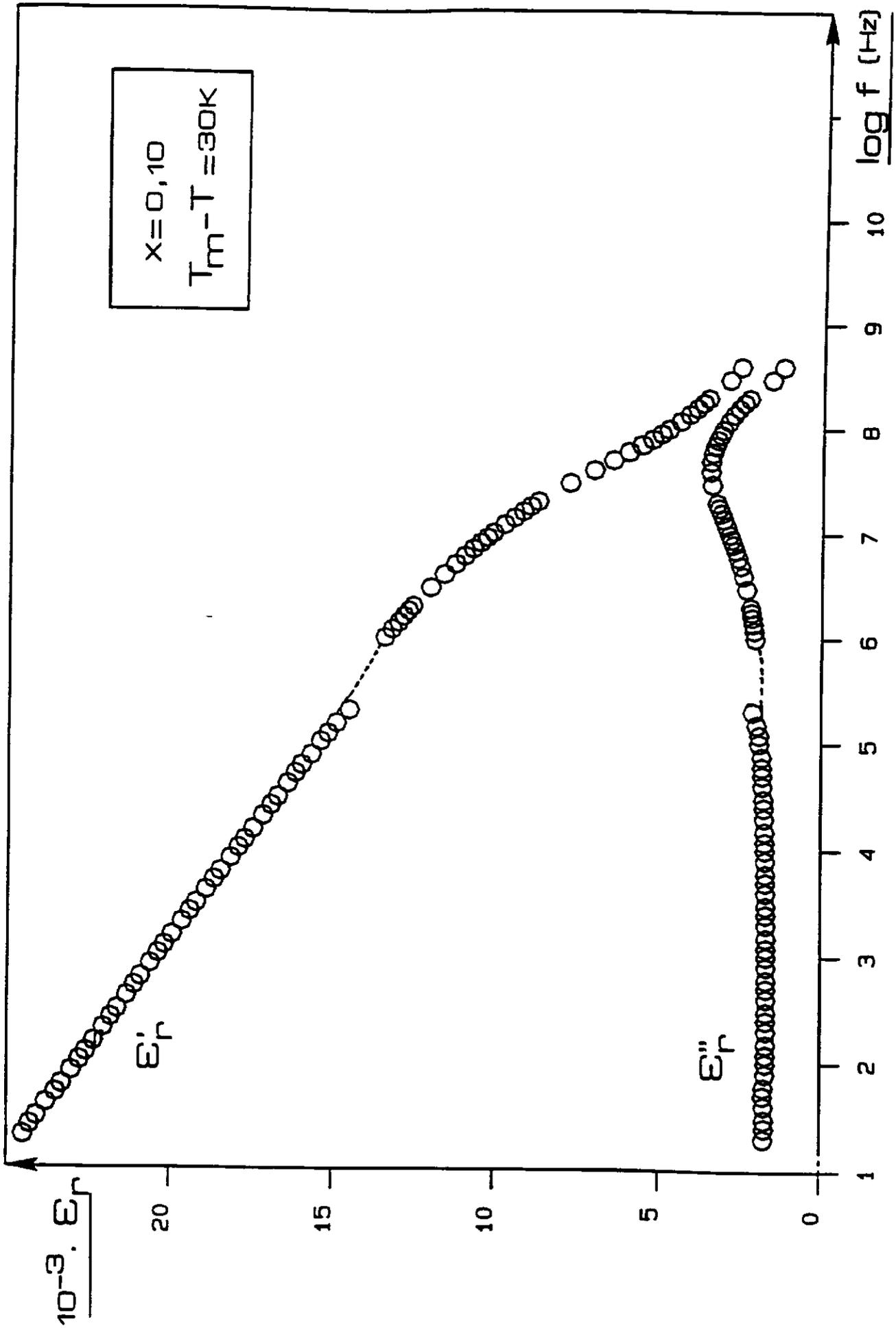


Fig - 72. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence ($x = 0,10$)
($T_m - T = 30 \text{ K}$).

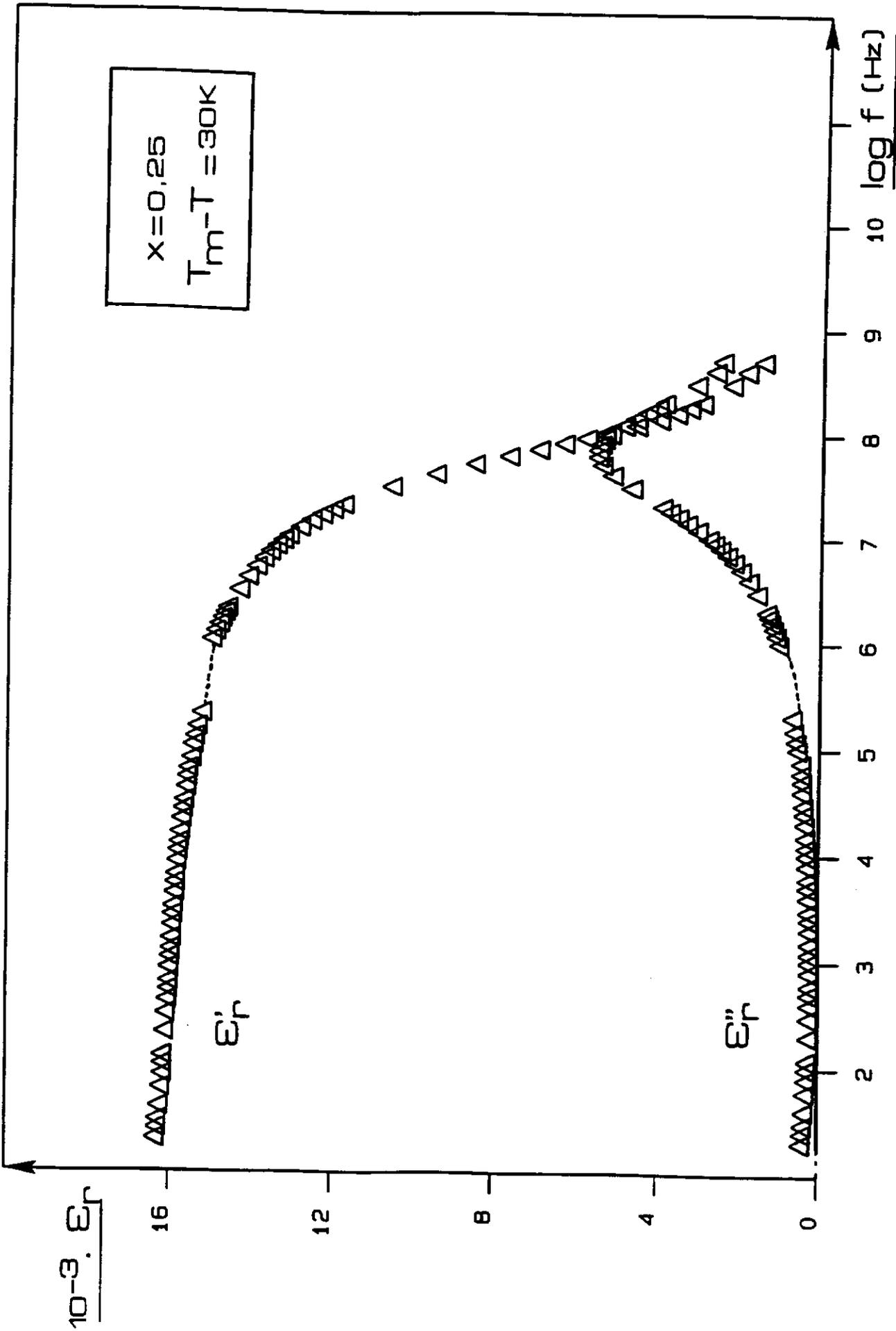


Fig - 73. Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence ($x = 0,25$)
($T_m - T = 30 K$).

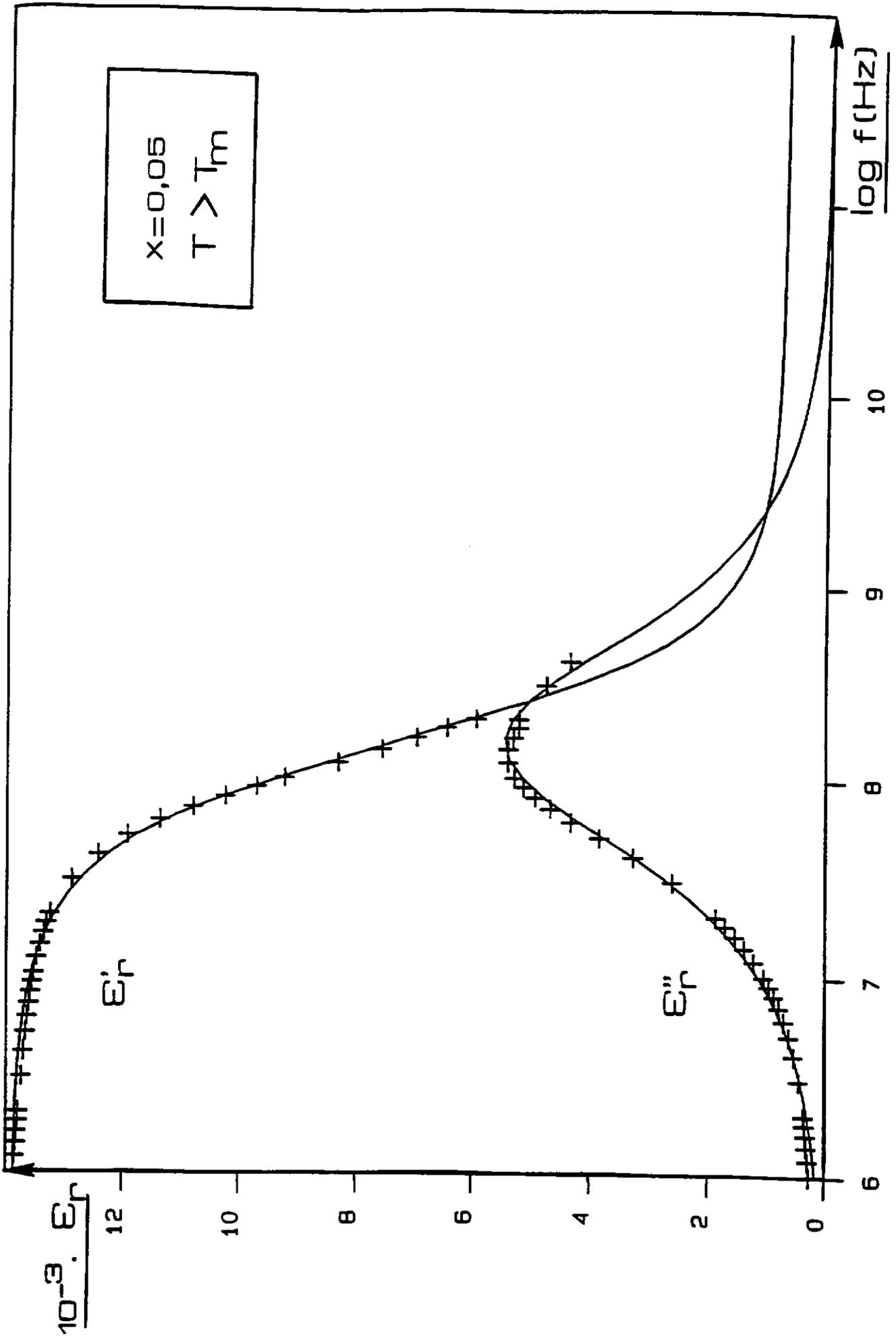


Fig - 74. Variations en fréquence de ϵ_r' et ϵ_r'' ($x = 0,05$) ($T > T_m$).
(o points exp.; — courbe théorique).

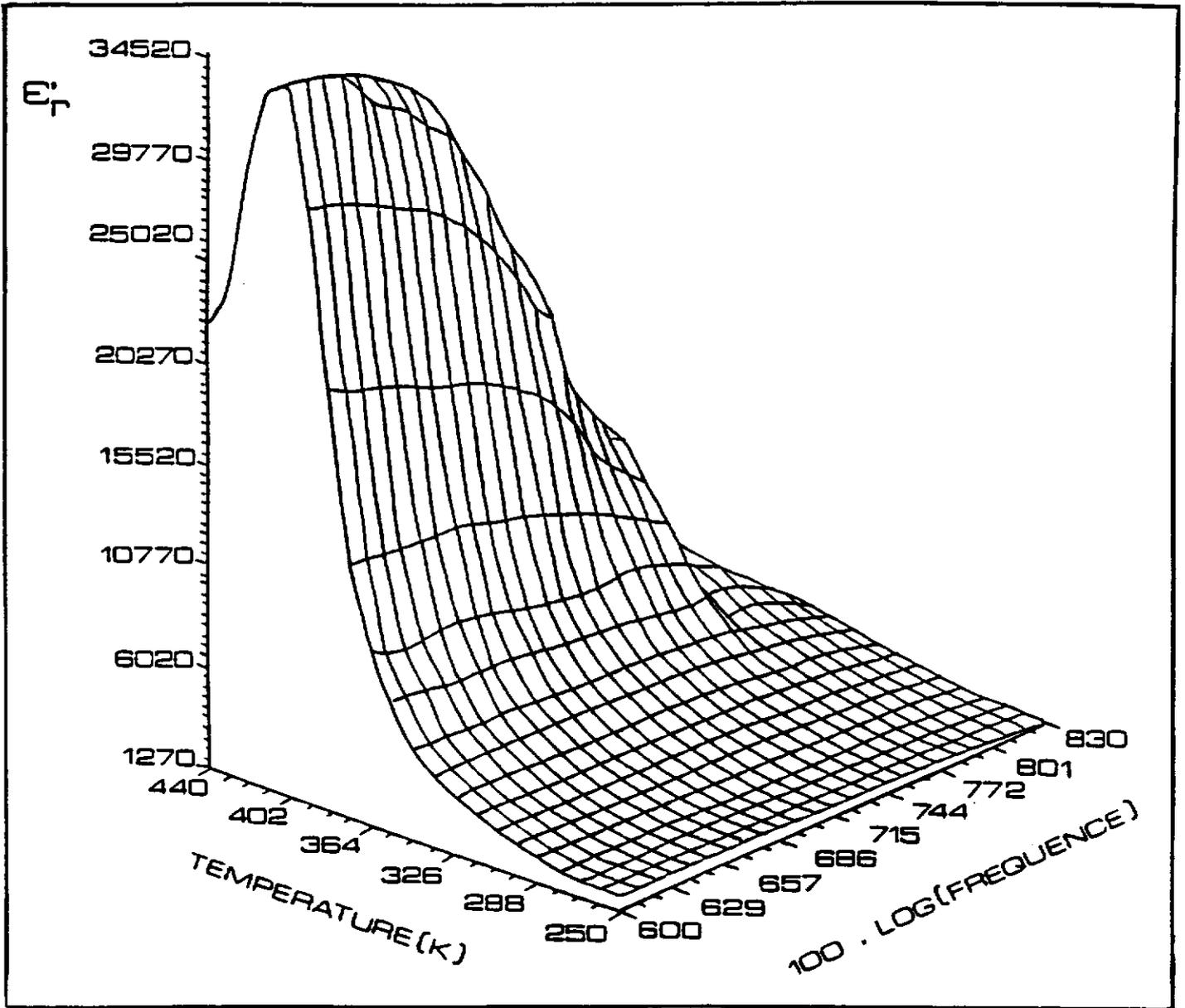


Fig - 75. Variations en température et en fréquence de ϵ_r' ($x = 0,25$).

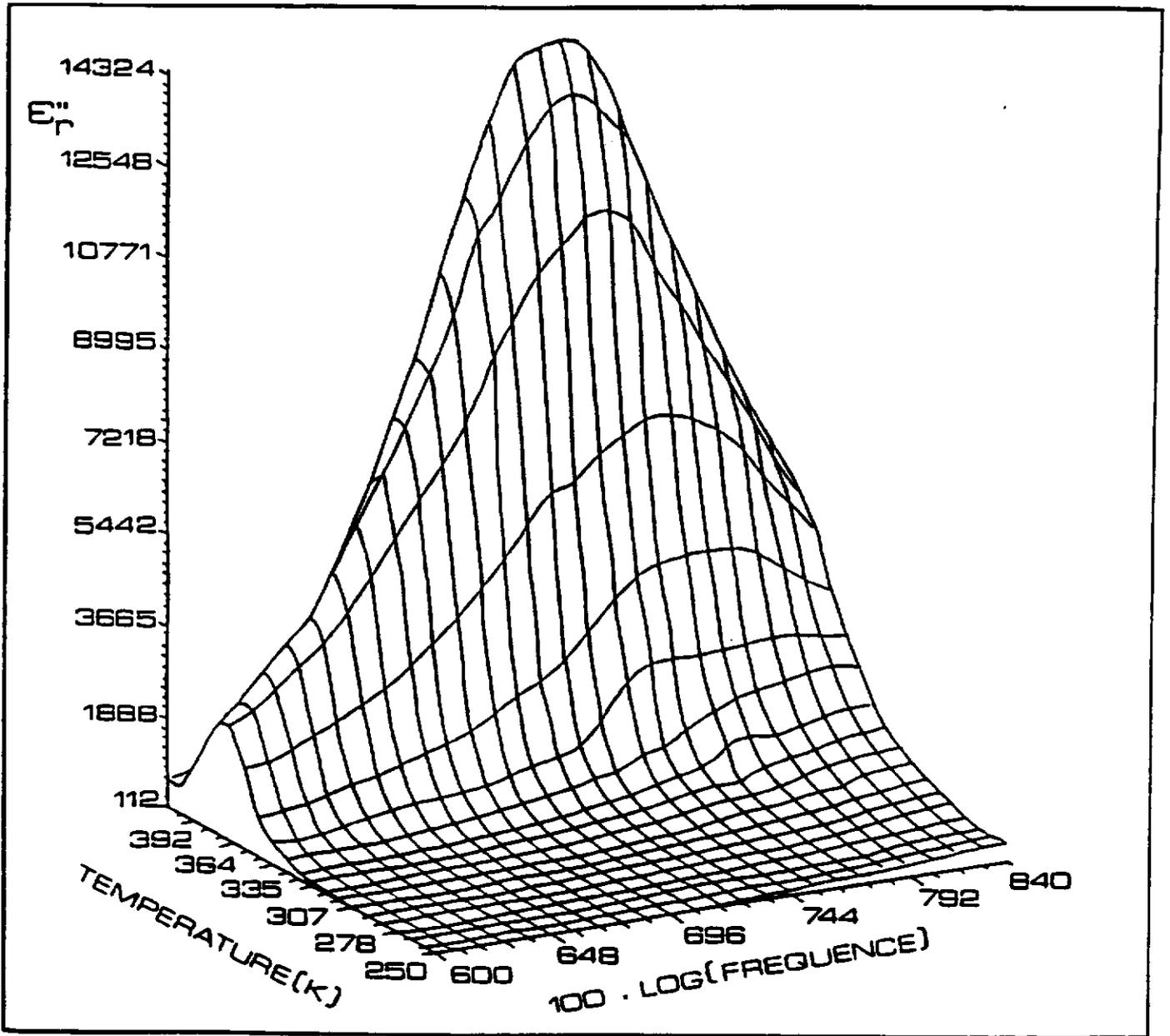


Fig - 76. Variations en température et en fréquence de ϵ''_r ($x = 0,25$).

L'ensemble de ces études a permis de déterminer l'évolution thermique de la fréquence de relaxation, f_r [RHF]. La figure 77 met en évidence une évolution similaire de f_r [RHF] pour chaque composition avec, en particulier, l'apparition d'un minimum au voisinage de T_m . Néanmoins, une caractérisation plus précise de cette relaxation, à partir des diagrammes d'Argand $\epsilon'' = f(\epsilon')$, permet là encore de distinguer le PMN des céramiques substituées ($x = 0,25$ notamment). Nous observons en effet des valeurs de α ($x = 0,25$) très inférieures à celles du PMN dans tout le domaine de température (Fig.78). Au voisinage de T_m , les valeurs obtenues pour $x = 0,25$ sont déjà très proches de zéro; un modèle de type Debye peut pratiquement décrire ainsi la relaxation (Fig.79). A cette même température, rappelons que pour $x = 0$, la contribution de deux mécanismes de relaxation et l'utilisation d'un modèle de type Cole-Cole sont nécessaires pour obtenir un bon accord entre points expérimentaux et courbe théorique. La contribution basse fréquence qui n'apparaît pas pour $x = 0,25$, peut fortement perturber la relaxation haute fréquence entraînant ainsi une dissymétrie du pic de ϵ'' en fréquence (cas du PMN). Il est plus facile de comparer les valeurs de α à $T \gg T_m$ dans la mesure où la relaxation basse fréquence n'existe plus à cette température et ce, quelle que soit la composition. A ces températures, la valeur de α s'annule pour $x = 0,25$; elle garde par contre une valeur non nulle pour le PMN. De ce fait, la céramique substituée ($x = 0,25$) serait caractérisée à haute température par une distribution de taille des clusters polaires plus étroite.

Par ailleurs, la seconde relaxation à basse fréquence [RBF] n'est observée que pour les céramiques de composition correspondant à $x \leq 0,10$. Cette relaxation n'intervient qu'en dessous de T_m ; les valeurs correspondantes de f_r [RBF] diminuent alors rapidement lorsque la température décroît (Fig.77).

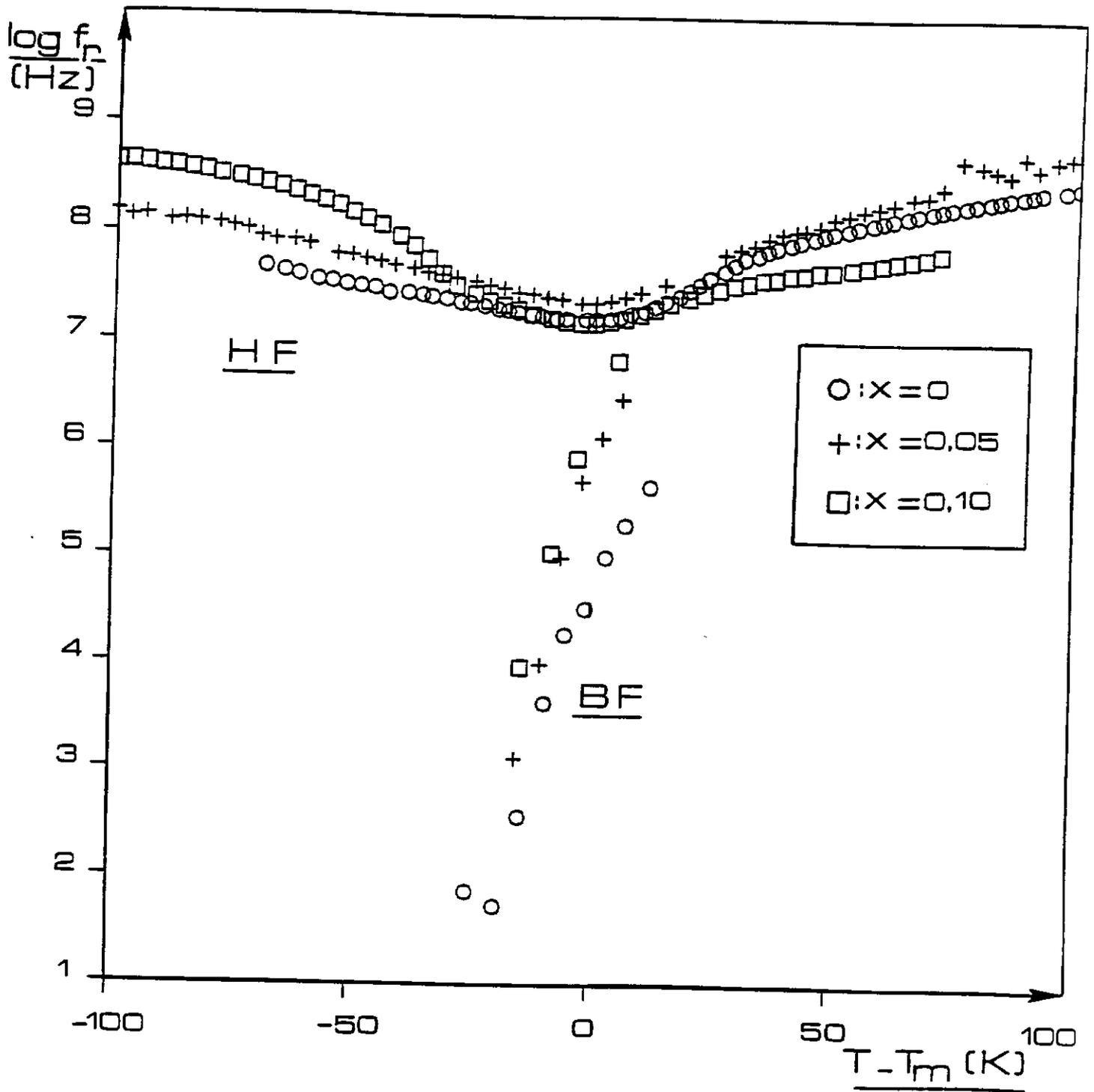


Fig - 77. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences pour diverses compositions ($x = 0; 0,05; 0,10$).

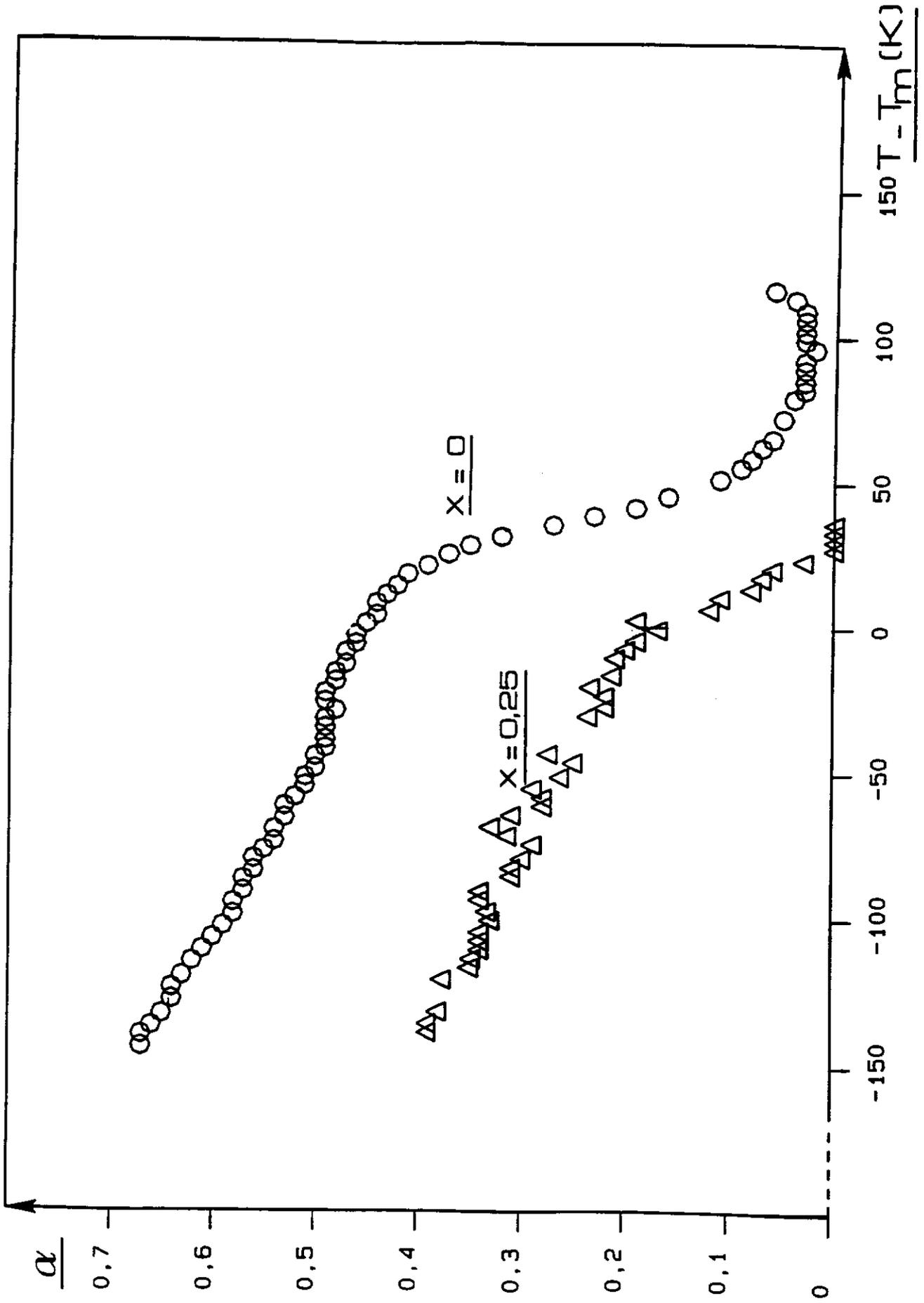


Fig - 78. Variation thermique de α [RHF].

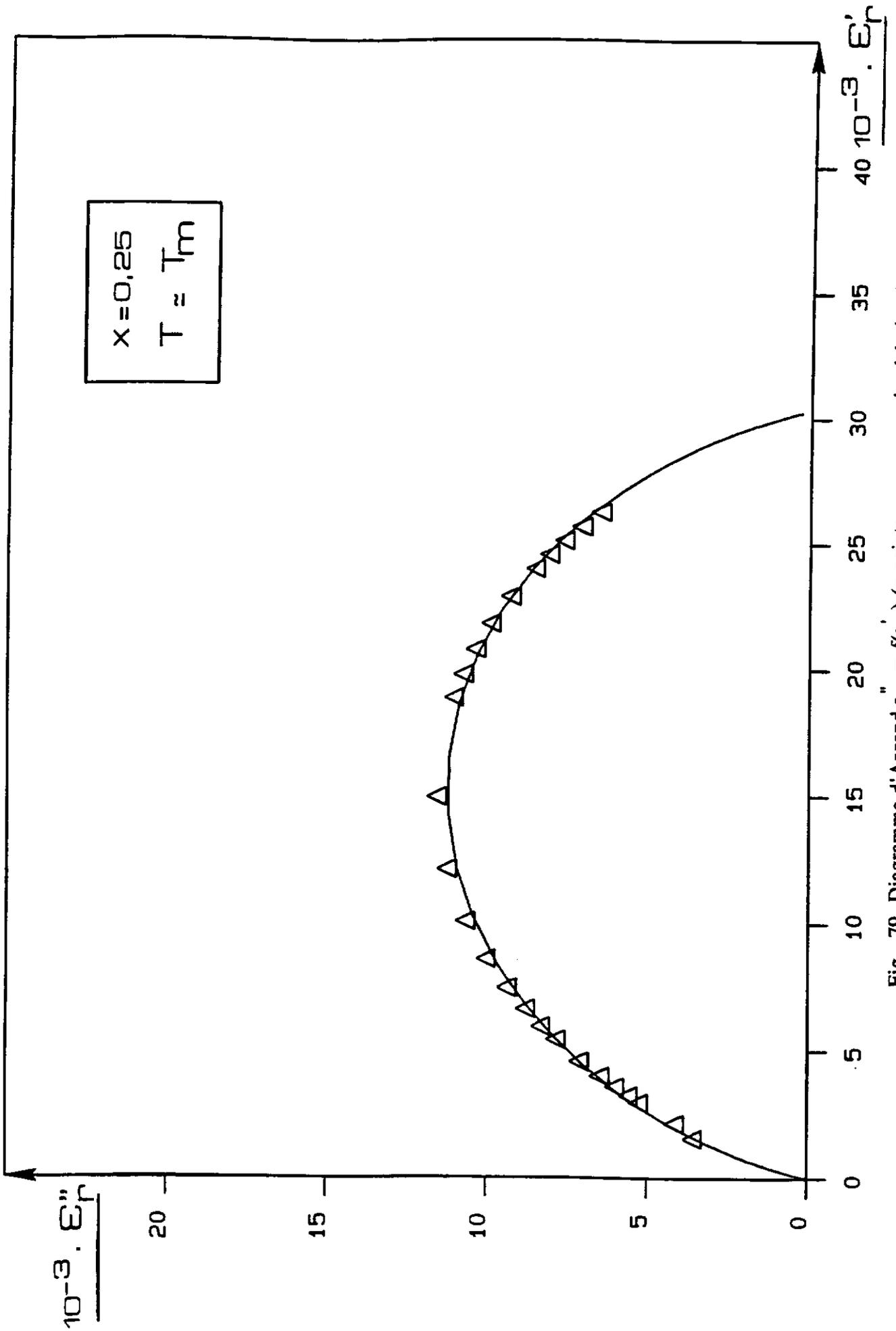


Fig - 79. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ (o points exp.; — courbe théorique).

V - C. DISCUSSION

Les résultats obtenus mettent en évidence les différents types de comportement suivant le taux de substitution. La composition semble jouer un rôle déterminant en particulier sur l'évolution des deux relaxations en fréquence et en température.

Une substitution partielle du titane au couple magnésium - niobium conduit à une répartition différente de ces cations en site B de la perovskite. De ce fait, la nanostructure du matériau peut être modifiée. Des études réalisées par microscopie électronique en transmission révèlent que la substitution provoque une diminution de la taille des régions ordonnées (1Mg:1Nb) (30). L'existence d'un degré d'ordre plus faible dans le sous-réseau cationique B est également confirmée par diverses techniques de diffraction. L'ensemble des résultats montre par ailleurs que les régions polaires parviennent à un degré de développement supérieur à celui existant dans le PMN (5, 39). Lors de l'étude du PMN, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant de la nanostructure sur les propriétés physiques des relaxeurs. Il paraît donc naturel qu'un changement de cette nanostructure, par le biais d'une substitution, puisse modifier sensiblement le comportement de ce type de matériaux. Dans cet esprit, nous allons tenter d'expliquer les différentes évolutions observées en tenant compte de ces considérations structurales.

Une distribution ordonnée, non stoechiométrique, des atomes de magnésium et de niobium conduit à une grande inhomogénéité chimique du fait de l'existence de zones riches en magnésium (nanodomains 1Mg:1Nb) d'une part, et d'une matrice riche en niobium d'autre part. L'addition de titane inhibe la croissance des domaines ordonnés et a ainsi pour effet d'atténuer les fluctuations de composition. Ceci explique alors la diminution du caractère diffus de la transition lorsque le taux de substitution augmente. Par ailleurs, un moindre degré d'ordre favorise le développement des régions polaires. Cet effet peut avoir

une forte influence sur l'évolution des deux relaxations dans la mesure où la relaxation haute fréquence est reliée aux clusters polaires isolés et la relaxation basse fréquence aux interactions possibles entre ces clusters.

V - C - 1. Relaxation haute fréquence [RHF]

V - C - 1 - a. Evolution en température

D'une façon générale, lorsque la température diminue à partir de $T \gg T_m$, la taille et le nombre des clusters polaires augmentent; leur croissance devient plus brutale au voisinage de T_m . Parallèlement, pour toutes les compositions étudiées, seule la relaxation haute fréquence est détectée à toute température; les valeurs de f_T [RHF] présentent un minimum à une température proche de la température de transition. En considérant le modèle des chaînes de corrélation, il est alors possible de relier les deux évolutions. Une taille plus importante des régions polaires conduit à un plus grand nombre d'ions Nb^{5+} impliqués dans les chaînes de corrélation (valeur de l_c plus élevée) et donc à une fréquence de relaxation f_T [RHF] plus faible. Au voisinage de T_m , la valeur minimale de f_T [RHF] correspond à une valeur maximale de l_c ; ceci en considérant toutefois que les clusters restent isolés les uns des autres (condition implicite du mécanisme envisagé pour la relaxation hyperfréquence).

V - C - 1 - b. Evolution avec la composition

La substitution partielle du titane au couple magnésium - niobium peut provoquer deux effets antagonistes. En suivant le raisonnement précédent, un degré d'ordre $1Mg - 1Nb$ plus faible (x augmente) devrait entraîner une diminution de f_T [RHF]. Cependant, la présence des ions Ti^{4+} dans le sous-réseau cationique B peut "interrompre" le mouvement cohérent des ions Nb^{5+} limitant ainsi localement la longueur de la chaîne l_c . La fréquence de relaxation serait ainsi plus élevée. Il paraît donc difficile de prédire clairement une évolution des valeurs de f_T [RHF] avec la composition. La valeur relativement élevée de T_m ($T_m \approx 400K$) et la limitation en température imposée par l'appareillage haute

fréquence ($T < 450\text{K}$) expliquent le peu de valeurs obtenues pour $x = 0,25$ à $T > T_m$; cet état de fait rend plus délicate la comparaison entre les différentes compositions.

Par ailleurs, nous avons constaté pour $T > T_m$ une variation du paramètre α avec le taux de substitution. La valeur quasiment nulle de α , obtenue pour $x = 0,25$, reflète une très faible distribution des temps de relaxation et donc probablement une faible distribution de tailles des clusters polaires. Au contraire, pour $x = 0$ la valeur plus élevée de α semble indiquer que cette répartition est moins homogène ; ceci est compatible avec un développement des régions polaires plus favorable pour $x = 0,25$

Quelle que soit la composition, un minimum de la fréquence de relaxation apparaît au voisinage de T_m . Pour chaque céramique étudiée, la relaxation haute fréquence est donc encore observée au-dessous de T_m . Ceci peut paraître surprenant notamment lorsque le taux de substitution atteint 25%. En effet pour cette composition, un développement plus important des régions polaires favorise l'établissement d'un ordre polaire à longue distance; ce résultat est conforté par l'observation, en microscopie électronique, d'une structure en microdomaines à très basse température (30). Néanmoins, la configuration complexe de ces domaines suppose l'existence de plusieurs sites de nucléation et donc l'existence implicite de nanodomaines polaires originels.

V - C - 2. Relaxation basse fréquence [RBF]

La croissance des régions polaires s'intensifie au fur et à mesure que la température diminue à partir de T_m ; l'enrichissement en titane favorise, de surcroît, leur développement. La relaxation basse fréquence existe pour $T \leq T_m$; la valeur de f_r [RBF] diminue rapidement quand la température décroît. Cette relaxation n'apparaît que pour les céramiques de composition correspondant à $x \leq 0,10$; elle n'est plus observée, en revanche, pour $x = 0,25$. La réponse diélectrique peut ici encore être corrélée à la nanostructure en considérant les interactions qui existent entre les régions polaires pour $T \leq T_m$. Ces couplages entre moments dipolaires voisins imposent un mécanisme de relaxation qui intervient à plus basse fréquence que celui précédemment décrit ([RHF]). D'autre part, la

force des interactions entre ces régions polaires dépend du degré de leur développement et la valeur de f_r [RBF] se trouve ainsi liée à la composition.

En refroidissant à partir de T_m , la distance entre régions polaires diminue (le volume qu'elles occupent au sein du matériau augmente), les interactions sont donc favorisées et deviennent de plus en plus fortes; il en résulte une diminution de f_r [RBF]. Les résultats des mesures diélectriques confirment effectivement cette évolution pour $x \leq 0,10$ (Fig.77). L'inhomogénéité chimique qui résulte d'une répartition localement ordonnée des cations Mg^{2+} et Nb^{5+} , entrave naturellement l'établissement d'un ordre polaire à longue distance. Lorsque le taux de substitution devient égal à 0,25, cet effet est atténué par une moins grande tendance des cations à s'ordonner ce qui permet alors d'atteindre une structure en microdomaines polaires (30). Les mesures diélectriques confirment bien cette tendance: un comportement ferroélectrique classique plus prononcé apparaît pour cette composition. Des interactions plus fortes et à plus longue distance suggèrent un déplacement de f_r [RBF] à une fréquence encore plus basse. Ceci explique pourquoi cette relaxation n'est pas observée dans la gamme de fréquence étudiée ($10^2 - 10^9$ Hz).

A $T \ll T_m$ et pour $x \leq 0,10$, les valeurs constantes et non nulles de ϵ'' entre 10^2 et 10^6 Hz reflètent une très importante déviation à un comportement de type Debye. Deux effets peuvent contribuer à la largeur de la distribution des temps de relaxation: le développement des corrélations entre régions polaires et l'existence de différents types d'interactions provenant d'une dispersion de la taille de ces régions. A partir de T_f ("freezing température"), le système est dans une situation où l'état de polarisation n'évolue plus. En effet, les couplages entre moments dipolaires voisins favorisent une augmentation de la barrière d'énergie qui sépare deux états d'orientation de la polarisation; ils conduisent ainsi à un gel des fluctuations de polarisation sans pour autant que l'ordre polaire à longue distance soit atteint. Cette température T_f est d'autant plus intéressante qu'elle intervient dans la relation de Vogel - Fulcher ($\omega = \omega_0 \exp(E_a / k(T_m - T_f))$). Rappelons que cette expression permet, entre autre, de modéliser la dispersion en fréquence de T_m . Les mesures diélectriques nous ont permis d'obtenir les valeurs correspondantes de T_m jusqu'à

des fréquences relativement élevées. Il nous a paru intéressant de vérifier la validité de ce modèle dans une large gamme de fréquence ($10^2 - 10^9$ Hz). Les valeurs de T_f données par Viehland et al. ont été prises en considération (217K pour $x = 0$; 290K pour $x = 0,10$) dans la mesure où elles correspondent bien aux températures au-dessous desquelles nous observons, dans chaque cas, une valeur de ϵ'' qui ne dépend plus de la fréquence. Un bon accord entre courbes théoriques et points expérimentaux est obtenu pour $x = 0$ et $x = 0,10$ (Fig.66). Ceci traduit la nécessité de prendre en compte l'évolution en température de l'ordre polaire pour décrire le comportement relaxeur. Par ailleurs il apparaît une diminution de E_a lorsque x augmente de 0 ($E_a = 0,106$ eV) à 0,10 ($E_a = 0,051$ eV). Une valeur plus faible reflète pour $x = 0,10$ un développement des interactions entre régions polaires qui se produit dans un intervalle de température plus réduit. Lorsque le taux de substitution augmente encore ($x = 0,25$), T_m ne dépend pratiquement plus de la fréquence à l'image d'un comportement ferroélectrique classique plus prononcé (Fig.66).

V - D. CONCLUSION

Une corrélation entre nanostructure et propriétés diélectriques a été mise en évidence pour le PMN. L'étude de céramiques dont la composition appartient au système $(1-x)$ PMN - x PbTiO₃ a permis non seulement de confirmer ce lien étroit mais surtout de le préciser. En effet, l'influence de la composition sur la réponse diélectrique souligne le rôle décisif des régions polaires. En particulier, leur taille et leur évolution en température sont des facteurs déterminants. Lorsque le taux de substitution augmente, une plus grande homogénéité chimique semble promouvoir le développement des régions polaires favorisant ainsi les interactions entre ces régions. Néanmoins, au-delà de T_m , la présence de la seule

relaxation haute fréquence, pour toutes les compositions étudiées, montre que ces régions n'interagissent pas à haute température. D'autre part, une distribution plus homogène de la taille de ces clusters polaires apparaît probablement lorsque x augmente. Pour $T < T_m$, les dipôles s'alignent pour donner des régions de polarisation uniformes jusqu'à une température T_f ("freezing temperature") au-dessous de laquelle le système semble se figer; la structure ferroélectrique à longue distance n'est cependant pas encore atteinte. L'échelle de l'ordre polaire dépend de l'augmentation des corrélations entre les régions polaires et donc de la composition. Lorsque x augmente, les couplages sont favorisés et les interactions deviennent probablement plus fortes de sorte que f_r [RBF] diminue; pour $x = 0,25$ la relaxation basse fréquence n'est plus observée dans la gamme $10^2 - 10^6$ Hz. Par ailleurs le déplacement de T_m lorsque la fréquence augmente devient négligeable lorsque x est suffisamment élevé ($x = 0,25$). Le système passe brutalement d'un état de non-interaction entre les régions polaires à un état "gelé" (l'échelle de la polarisation n'évolue plus). De plus, l'ordre polaire atteint est alors cohérent à plus longue distance. L'ensemble de ces évolutions est en accord avec un comportement ferroélectrique de plus en plus marqué lorsque le taux de substitution augmente.

Au contraire, pour le PMN, l'inhomogénéité chimique qui résultait de l'ordre local (1Mg:1Nb), limitait les interactions entre moments voisins et conduisait ainsi à un ordre polaire à courte distance. La faible taille des régions polaires et une distribution relativement large de leur taille entraînaient un mécanisme de polarisation complexe et fortement dépendant de la température. Le caractère relaxeur était alors prononcé.

L'étude de céramiques appartenant au système $(1-x)$ PMN - x PbTiO₃ a permis, d'une part de suivre l'évolution du comportement relaxeur vers un comportement ferroélectrique classique, d'autre part de mieux cerner les mécanismes qui semblent "contrôler" les propriétés diélectriques et ferroélectriques de ce type de matériaux. Le caractère plus ou moins diffus de la transition et l'évolution en température et en fréquence des deux relaxations paraissent dépendre, en particulier, de la répartition des cations dans le site B de la perovskite. L'étude d'un matériau caractérisé, cette fois, par un comportement relaxeur plus accentué que celui du PMN nous semblerait, de ce point de vue,

présenter un vif intérêt. C'est à ce titre que nous nous proposons d'étudier dans le prochain chapitre la réponse diélectrique d'une céramique de composition $\text{Pb}_{1-3x/2} \text{La}_x \square_{x/2} (\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$.

CHAPITRE VI

**INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION La^{3+} - Pb^{2+} SUR LES
RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$**

La substitution partielle du lanthane au plomb dans le PMN conduit, là encore, à une modification de sa nanostructure. L'intérêt du matériau ainsi obtenu réside dans le fait que cette substitution favorise, cette fois, la croissance des domaines ordonnés (1Mg:1Nb); il en résulte ici une augmentation du caractère diffus de la transition (5). L'étude diélectrique d'une céramique de composition $Pb_{1-3x/2} La_x (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O_3$ ($x = 0,01$) [PLMN] permettra ainsi de compléter les études comparatives entre nanostructure et propriétés diélectriques dans les perovskites complexes à base de plomb.

VI - A. ELABORATION DU PLMN

La méthode mise au point par Swartz et Shrouf est à nouveau utilisée lors de l'élaboration des poudres. L'introduction du substituant La_2O_3 (0,5% en mole) est effectuée au cours de la réaction entre l'oxyde de plomb et la colombite. Les céramiques sont ensuite frittées à 950°C pendant 4 heures dans des conditions déjà précisées lors de la synthèse du PMN.

VI - B. ETUDE DIELECTRIQUE

La variation thermique de ϵ' , obtenue à diverses fréquences met en évidence le comportement relaxeur du PLMN: la transition de phase est très diffuse et la valeur de T_m (250K à 1kHz) est déplacée vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente

(Fig.80). A 1kHz, la largeur à mi-hauteur ($\approx 100K$) est supérieure à celle du PMN ($\approx 70K$). Ainsi le caractère diffus de la transition paraît encore plus prononcé pour la céramique substituée.

L'étude diélectrique du PLMN laisse apparaître, ici encore, différents types de comportements. La variation en fréquence de ϵ_r'' à $T > T_m$ est représentée à la figure 81. Elle met en évidence l'existence de la relaxation haute fréquence: ϵ_r'' présente un maximum très net au voisinage de $3 \cdot 10^7 \text{Hz}$; les valeurs de ϵ_r'' sont nulles, en revanche, pour $f < 10^3 \text{Hz}$ de sorte qu'une dispersion diélectrique basse fréquence ne peut être envisagée à cette température. La réponse diélectrique obtenue à $T < T_m$ est différente (Fig.82). En effet, la relaxation haute fréquence subsiste mais la variation de ϵ_r'' entre 10^2 et 10^6Hz implique en outre une contribution basse fréquence (la valeur non nulle de ϵ_r'' ne dépend pratiquement pas de la fréquence).

Au voisinage de T_m , la variation de ϵ_r'' en fréquence met en évidence l'existence des deux relaxations haute et basse fréquences déjà observées dans le PMN (Fig.83). La relaxation haute fréquence est observée quelle que soit la température; la relaxation basse fréquence, caractéristique des relaxeurs, n'intervient en revanche que pour des températures inférieures ou égales à T_m . Au voisinage de la transition, cette relaxation [RBF] est caractérisée par un pic très large de ϵ_r'' (Fig.83); il devient de plus en plus diffus lorsque la température diminue ($\epsilon_r''(10^2 \text{Hz}) \approx \epsilon_r''(10^5 \text{Hz})$) (Fig.82). La valeur maximale de ϵ_r'' à f_T [RBF] reste cependant très inférieure à celle correspondant à f_T [RHF]. A T_m , les courbes expérimentales des deux relaxations sont modélisées à partir des équations de Cole-Cole. Un bon ajustement peut être obtenu en prenant en compte la contribution de deux processus de relaxation (Fig.84). Si la relaxation haute fréquence n'affecte qu'une gamme de fréquence relativement étroite, le maximum de ϵ_r'' à basse fréquence s'étale au contraire plus largement en fréquence. Les valeurs peu élevées de ϵ_r'' entre 10^2 et 10^6Hz ne provoquent qu'une légère dissymétrie du pic de ϵ_r'' en haute fréquence.

L'ensemble des mesures réalisées à diverses températures permet de suivre l'évolution thermique de la fréquence de relaxation f_T [RBF]: sa valeur diminue fortement lorsque la température décroît à partir de T_m (Fig.85). En ce qui concerne f_T [RHF], sa

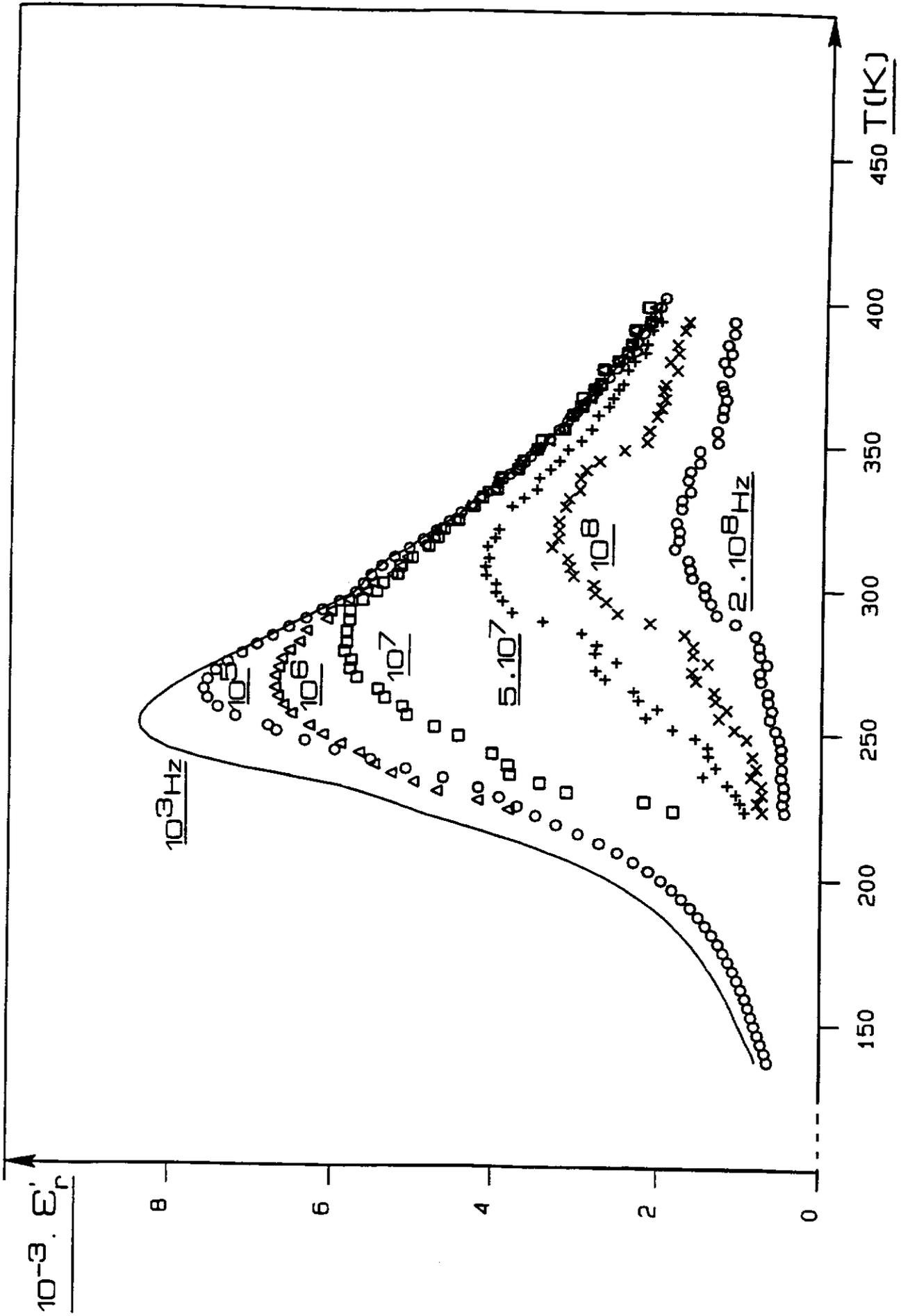


Fig - 80. Variation de ϵ_r' en fonction de la température à diverses fréquences (PLMN).

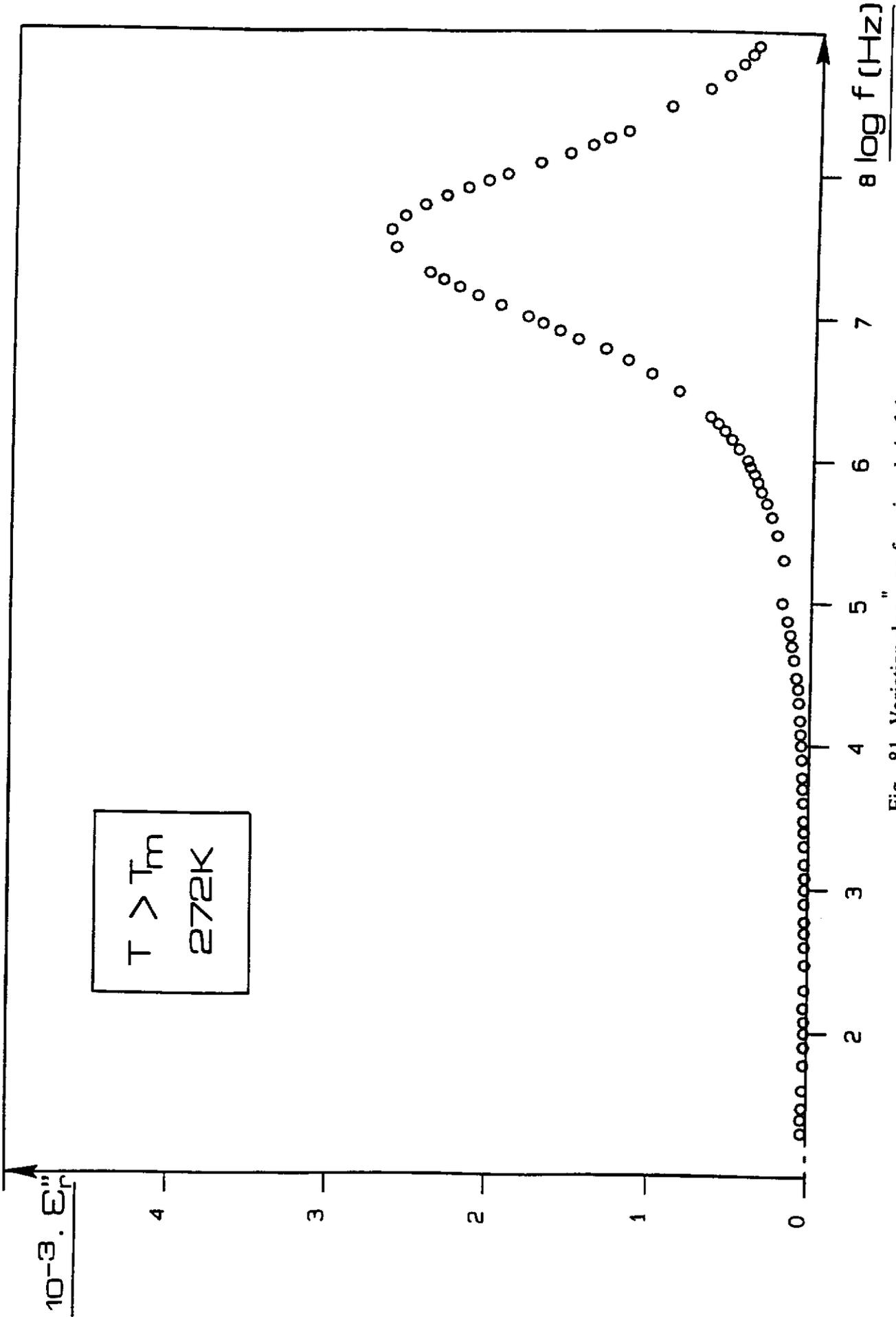


Fig - 81. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

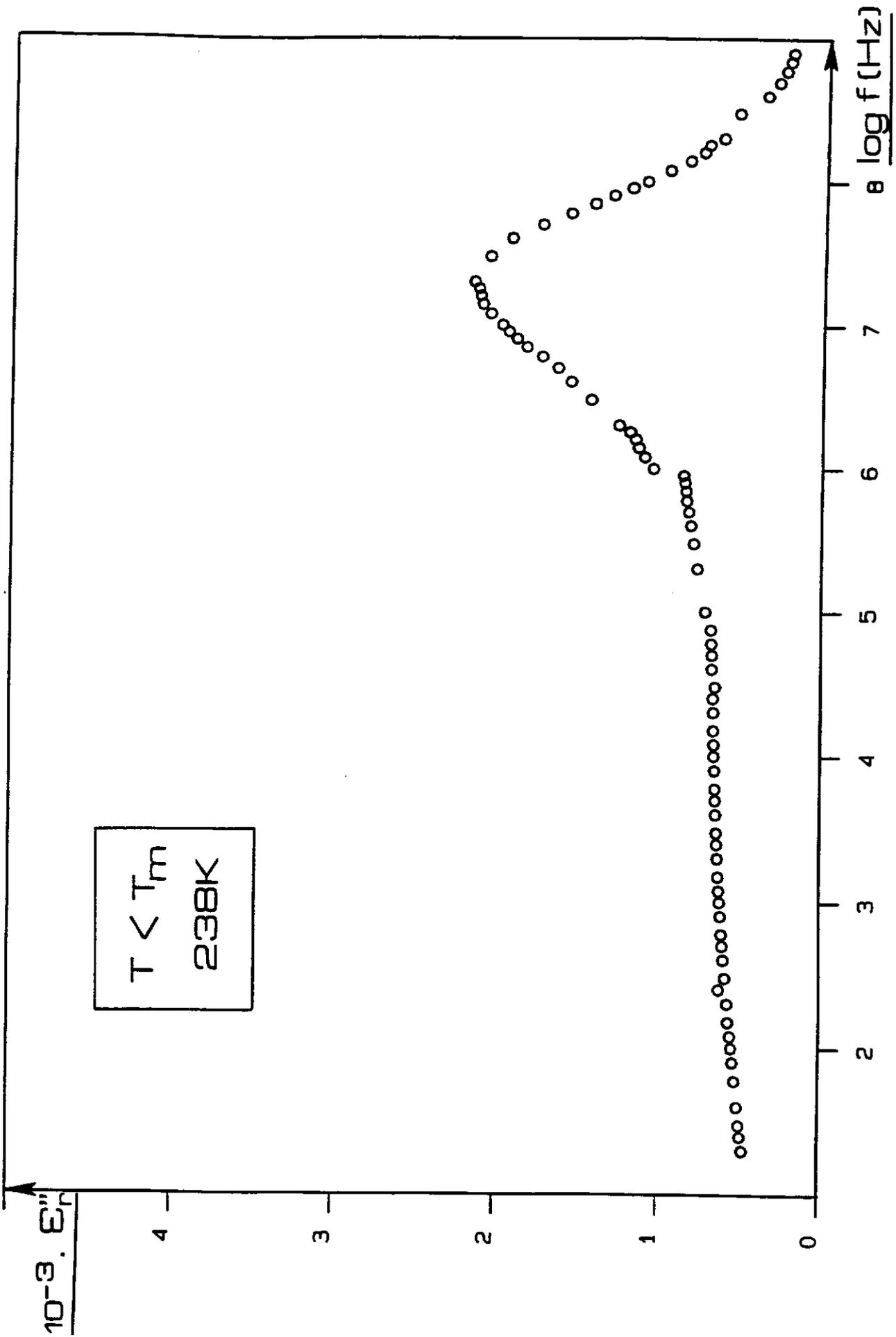


Fig - 82. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

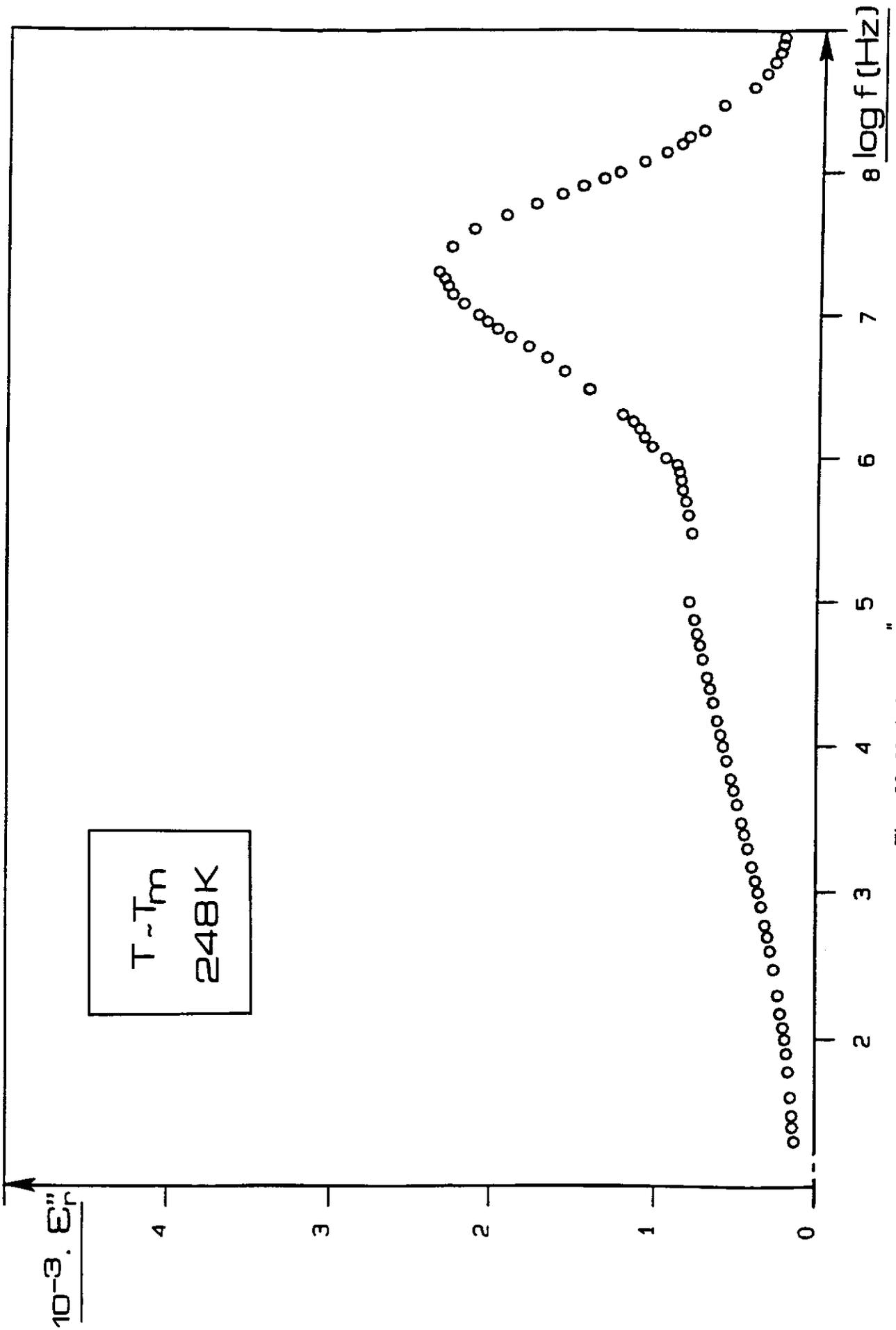


Fig - 83. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

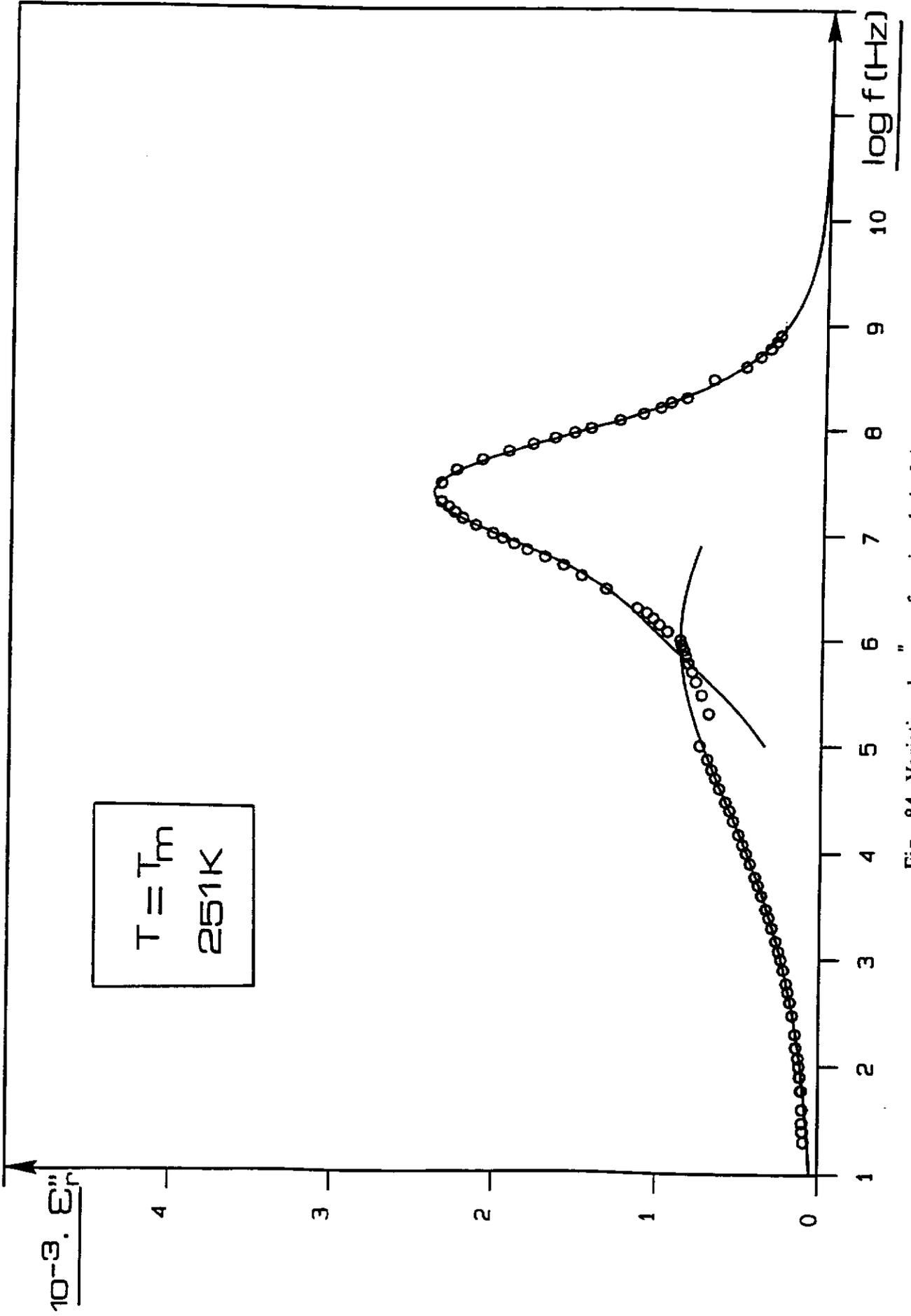


Fig - 84. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

(o points exp.; — courbe théorique).

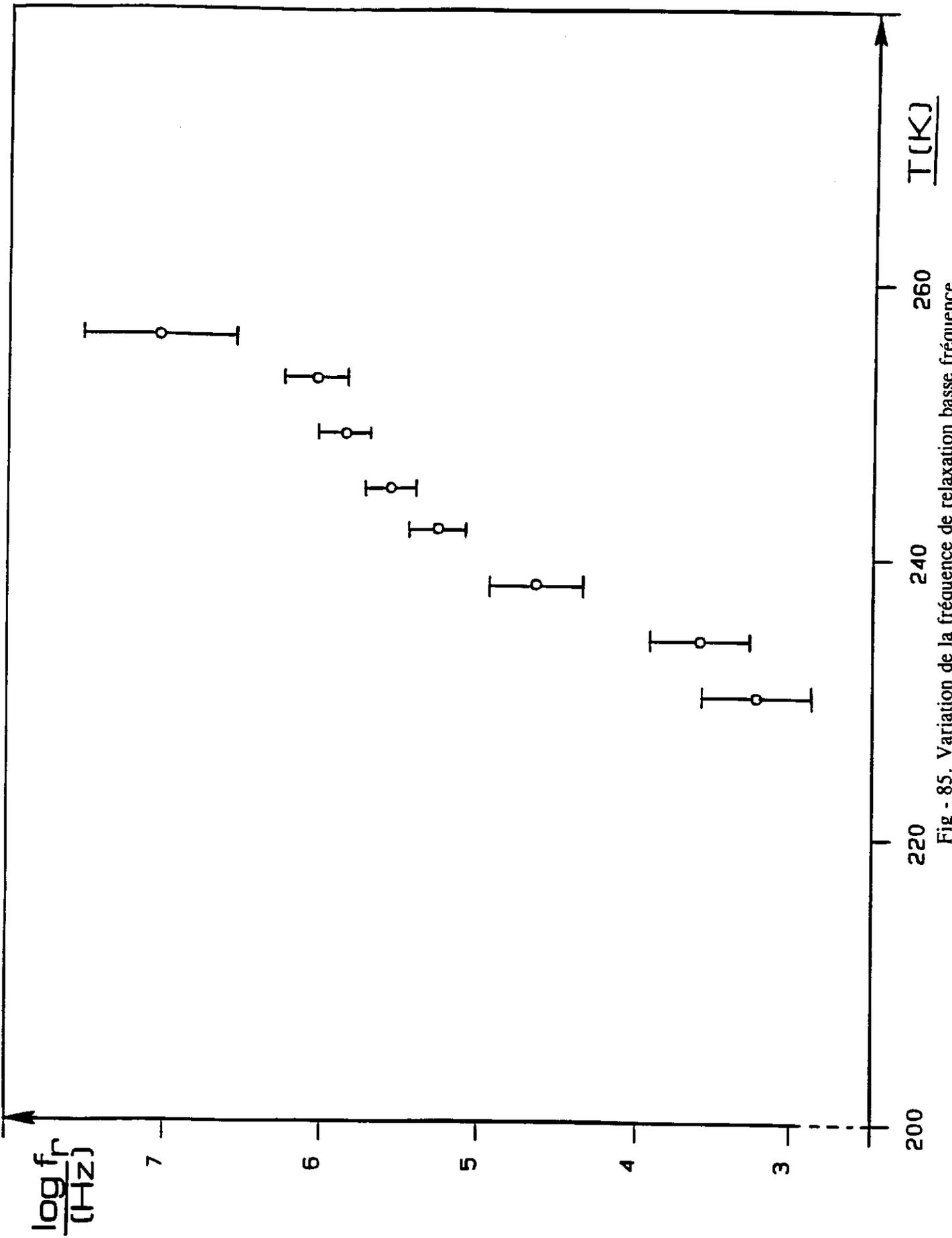


Fig - 85. Variation de la fréquence de relaxation basse fréquence.

valeur est voisine de 10^8 Hz à $T \gg T_m$. Lorsque la température décroît, la valeur de f_r [RHF] diminue progressivement mais de manière faible cependant (Tableau V). Par ailleurs, nous avons caractérisé cette relaxation en traçant le diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ à haute température ($T > T_m$) (Fig.86). La courbe obtenue est proche d'un cercle décentré, résultat en bon accord avec le modèle de Cole-Cole. De plus, à cette température, la courbe théorique correspondant à $\epsilon_r'' = f(f)$ est caractérisée par une valeur de α relativement faible ($\alpha = 0,08$) impliquant une relaxation pratiquement de type Debye (Fig.87).

VI - C. DISCUSSION

Une conséquence importante de la substitution lanthane - plomb dans le PMN est une modification de l'ordre cationique magnésium - niobium dans le site B. En effet, une étude réalisée par microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence une augmentation de la taille des domaines ordonnés dans le matériau substitué (41). La nanostructure complexe du PMN entraîne l'existence d'un fort déséquilibre électrique qui contraint le développement des régions ordonnées: L'entité $(1Mg^{2+}:1Nb^{5+})$ est moins chargée que la composition globale $(Mg_{1/3}^{2+}Nb_{2/3}^{5+})$ en site octaédrique. Dans le PLMN, l'ion La^{3+} a tendance à se concentrer dans ces régions $(1Mg:1Nb)$ afin de compenser le déséquilibre de charges; il favorise ainsi leur croissance (42). Il est possible de relier cette évolution de la nanostructure au changement de comportement diélectrique (transition plus diffuse pour la céramique substituée). Une augmentation de l'ordre $(1Mg:1Nb)$ conduit à l'existence d'une matrice encore plus riche en niobium puisque le rapport global Nb/Mg est supérieur à 1. Une telle répartition du niobium et du magnésium dans le sous-réseau cationique B de la perovskite a pour effet d'intensifier les fluctuations de compositions au

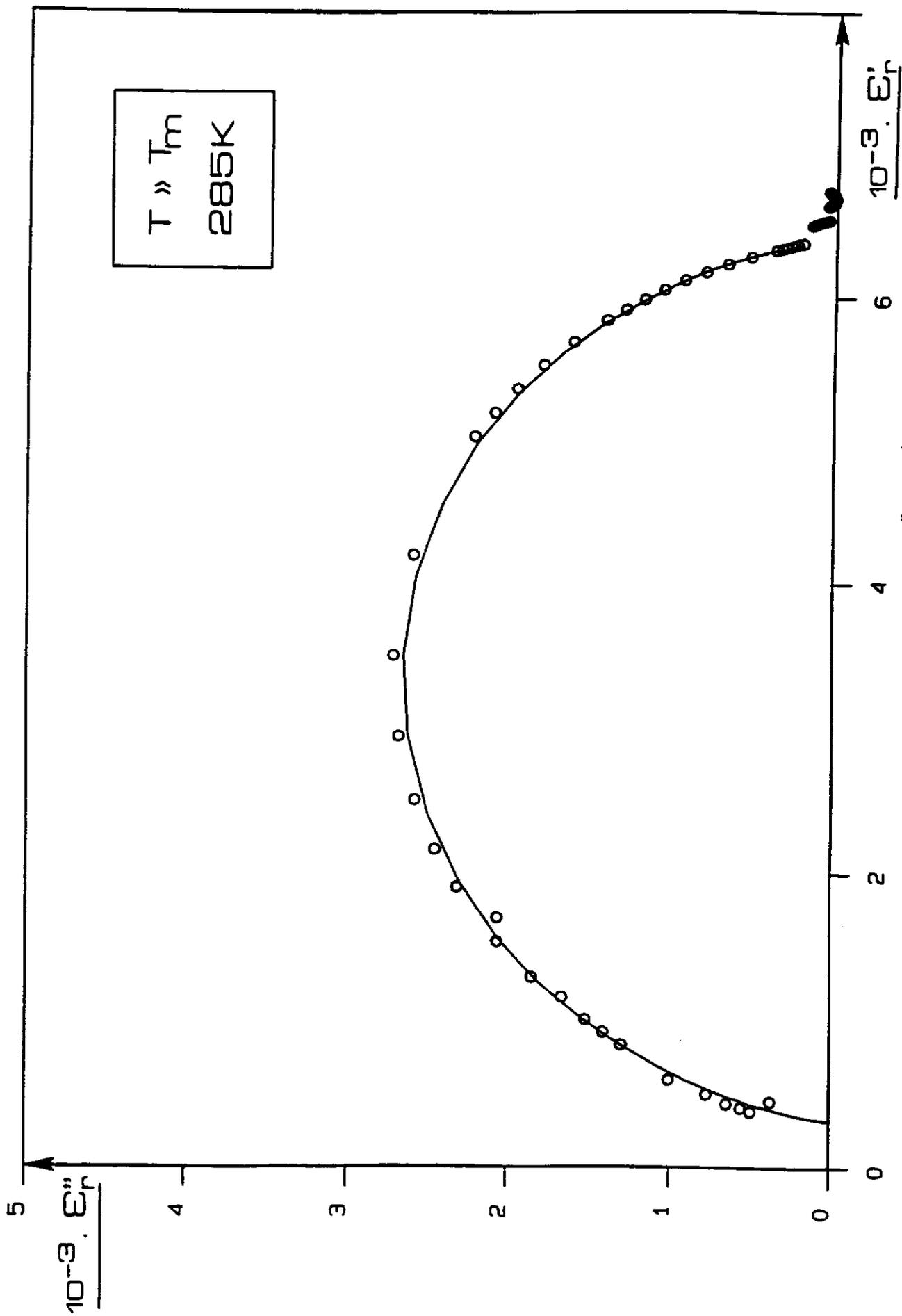


Fig - 86. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
(o points exp.; — courbe théorique).

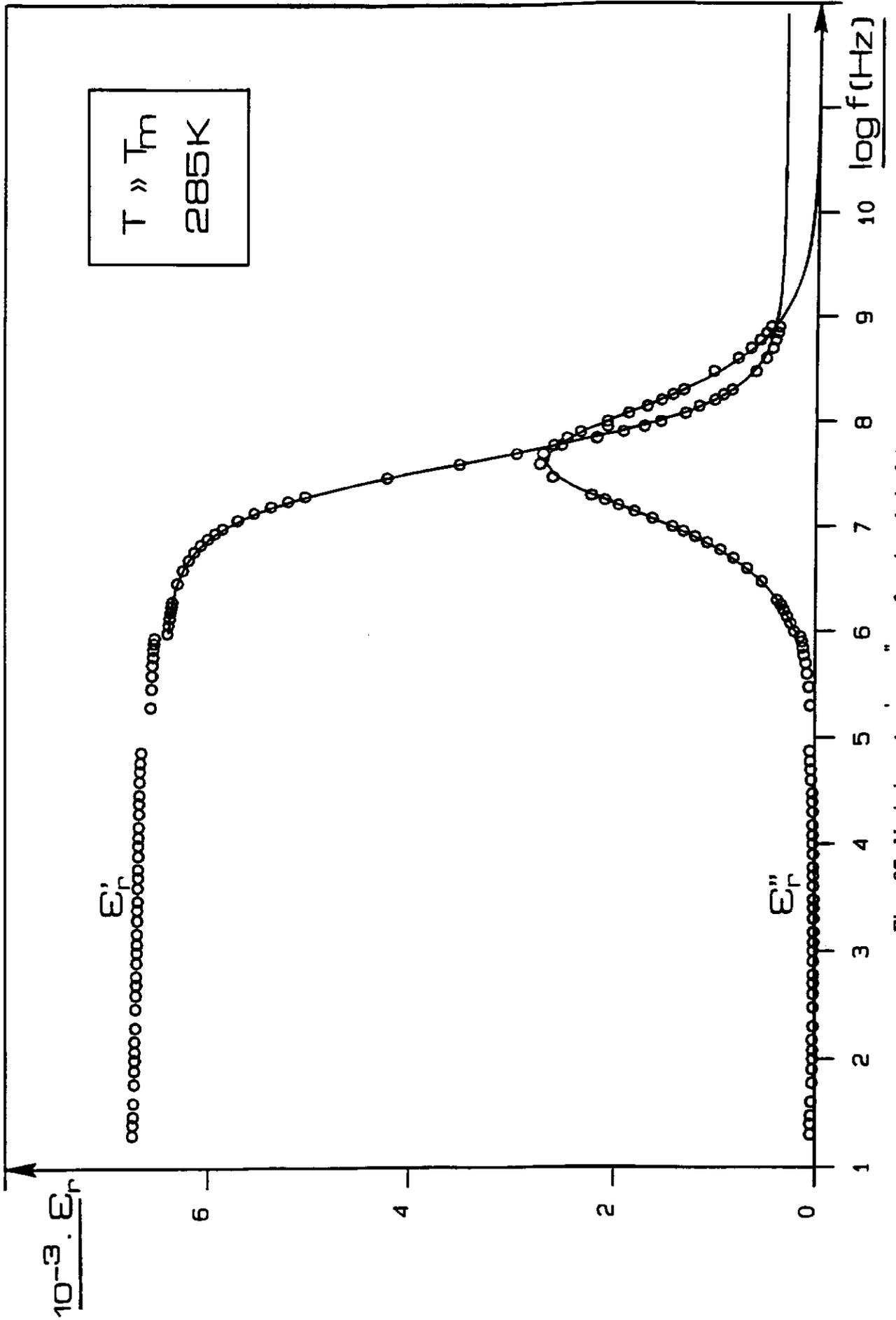


Fig - 87. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

(o points exp.; — courbe théorique).

sein du matériau. Ceci explique alors le caractère diffus de la transition plus marqué pour le PLMN que pour le PMN. Par ailleurs, comme le PMN et les diverses compositions du système $(1-x) \text{PMN} - x \text{PbTiO}_3$, le PLMN est caractérisé par une réponse diélectrique fortement dépendante de la température et de la fréquence. Ces matériaux présentent en outre certaines similitudes: existence d'une relaxation haute fréquence dans tout le domaine de température considéré et apparition d'une seconde relaxation basse fréquence à $T \leq T_m$. Les caractéristiques de ces deux relaxations ainsi que leur influence réciproque diffèrent cependant suivant le composé étudié. Ces différences soulignent le rôle prépondérant de la nanostructure du matériau considéré sur l'évolution des propriétés diélectriques. Une étude comparative peut, en ce sens, apporter de précieux renseignements.

VI - C - 1. Relaxation haute fréquence [RHF]

Une augmentation de la taille des domaines ordonnés du PMN conduit, comme nous l'avons expliqué précédemment, à une matrice encore plus riche en niobium dans le PLMN. Ainsi à haute température ($T > T_m$; apparition des clusters isolés), la probabilité pour que deux sites B voisins soient tous deux occupés par des ions Nb^{5+} est probablement plus élevée. Les chaînes de corrélation de Nb^{5+} , à la base du mécanisme de relaxation envisagé, ont de ce fait une longueur l_c probablement plus grande ici que pour le PMN. Une valeur plus élevée de l_c devrait entraîner une valeur f_r [RHF] plus faible (plus grande inertie de la chaîne). Les résultats obtenus confirment bien cette hypothèse (Tableau V). Par ailleurs, pour une température décroissant de $(T_m + 110\text{K})$ à $(T_m + 50\text{K})$, f_r [RHF] diminue plus fortement pour le PMN. La faible évolution observée en revanche pour la céramique substituée traduit un développement plus lent des régions polaires (faible augmentation de l_c). Le type de substitution $\text{Pb}_{1-3x/2} \text{La}_x \square_{x/2} (\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$ implique en outre la formation d'une demi-lacune par motif dans le site A dans la mesure où le rapport $\text{Nb}/\text{Mg} = 2$ dans le PMN est ici conservé. La présence de régions ordonnées de

Tableau V - Valeurs de la fréquence de relaxation f_r [RHF] à diverses températures pour le PMN et le PLMN (1%).

	f_r (Hz) PMN	f_r (Hz) PLMN
$T_m + 110K$	397.10^6	124.10^6
$T_m + 70K$	224.10^6	120.10^6
$T_m + 50K$	153.10^6	80.10^6

plus grande taille ainsi que l'existence probable de défauts au sein du matériau peuvent ainsi expliquer ce moindre développement.

Une comparaison avec les valeurs de f_r [RHF] relatives aux compositions du système $(1-x)$ PMN - x PbTiO₃ semble plus délicate. En effet la substitution concernait dans ce cas le site B de la perovskite et le rapport magnésium - niobium était alors modifié.

VI - C - 2. Relaxation basse fréquence [RBF]

La croissance relativement faible des régions polaires du PLMN ne favorise pas l'établissement d'un ordre polaire à longue distance. Les corrélations entre clusters polaires, susceptibles d'intervenir lorsque la température décroît à partir de T_m , sont alors probablement moins importantes. De ce fait la contribution de la relaxation basse fréquence, liée à des interactions entre régions polaires, devrait être plus faible ici que dans le cas du PMN. Effectivement, dans cet intervalle de température, le rapport des deux valeurs de ϵ_r'' au voisinage des deux fréquences de relaxation [RHF] et [RBF] est plus fort pour le PLMN. A titre d'exemple, au voisinage de T_m , $\epsilon_r''(f_r \text{ [RHF]}) / \epsilon_r''(f_r \text{ [RBF]})$ est égal à 1,1 pour le PMN et à 2,7 pour le PLMN. La relaxation [RHF] est ainsi moins perturbée par la relaxation [RBF]. Des interactions plus faibles conduisent en outre à une valeur de f_r [RBF] plus élevée ($\sim 0,45 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ (PMN); $\sim 0,80 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ (PLMN)). Rappelons que la grande taille des régions polaires pour la céramique de composition $(0,75 \text{ PMN} - 0,25 \text{ PbTiO}_3)$ entraînait en revanche des interactions fortes, ce qui expliquait la disparition de la relaxation basse fréquence dans la gamme $10^2 - 10^6 \text{ Hz}$ (f_r [RBF] à fréquence encore plus basse). La relaxation haute fréquence s'en trouvait de ce fait moins affectée (pic de ϵ_r'' [RHF] en fréquence plus symétrique).

Ces diverses évolutions sont en accord avec les résultats obtenus récemment par de Mathan lors d'une étude réalisée par diffraction des rayons X sur des céramiques de PMN substitué (La ou Ti): les substitutions au lanthane ou au titane présentent effectivement des effets opposés. Dans le cas du titane, les régions polaires parviendraient à basse

température à un degré de développement supérieur à celui existant dans le PMN; ce degré serait moindre dans le cas du PLMN (5).

D'autre part, il devient difficile, dans le cas du PLMN, de déterminer la valeur de f_r [RBF] pour $T \lesssim 220\text{K}$. Effectivement, ϵ_r'' ne dépend pratiquement plus de la fréquence et sa valeur maximale ne peut donc pas être évaluée avec précision. Une telle réponse en fréquence de ϵ_r'' était reliée dans le cas du PMN à l'existence d'une corrélation critique entre les moments dipolaires ce qui conduisait à un blocage du système à T_f ("freezing temperature"; 217K). Ainsi, la température à laquelle la phase polaire dans le PLMN est susceptible de ne plus progresser semble relativement proche de celle du PMN. De ce fait, en diminuant la température à partir de T_m , les régions polaires du PLMN ne paraissent se développer que dans un intervalle $\Delta T = T_m - T_f$ relativement restreint comparé à celui du PMN ($T_m = 270\text{K}$ (PMN) $>$ $T_m = 251\text{K}$ (PLMN)). Une taille plus grande des régions ordonnées peut effectivement limiter la croissance des zones polaires dans le PLMN. De plus l'existence de défauts ainsi que d'importantes fluctuations de composition, conduisant probablement à une large distribution de taille des régions polaires, ne favorisent pas le développement des interactions. Ainsi la nanostructure du PLMN n'est pas propice à l'établissement d'un ordre polaire à longue distance; la phase ferroélectrique ne parvient pas à progresser dans le matériau. A très basse température, l'ordre polaire établi serait toujours cohérent mais à une échelle encore plus faible que celle relative au PMN. En revanche, si nous considérons à présent la céramique de composition 0,75 PMN - 0,25 PbTiO_3 , un développement important des régions polaires et une distribution étroite de leur taille favoriseraient les couplages entre moments dipolaires voisins. Des interactions relativement fortes étaient alors susceptibles d'intervenir (distorsion rhomboédrique plus forte). Il en résulte un ordre polaire à plus longue distance (microdomaines polaires) qui s'établit en outre de façon plus brutale au voisinage de T_m . Les caractéristiques de la transition se rapprochent de celles des ferroélectriques classiques.

CHAPITRE VII

**RELAXATIONS DIELECTRIQUES D'UNE CERAMIQUE DE
 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$**

La principale caractéristique des matériaux perovskites de formule générale $Pb(B', B'')O_3$ est l'existence possible en site octaédrique B de divers types de formulations ($1/2, 1/2$ ou $1/3, 2/3$). Ces formulations sont susceptibles, en outre, de donner naissance à un ordre à courte ou à longue distance en particulier dans les relaxeurs. L'ordre (1:1) est différent de la répartition cationique dans les octaèdres au sein de la composition globale dans le $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Ils peuvent par contre devenir identiques dans les compositions de type $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$. Les cations sont alors en proportions égales. Leur distribution soit ordonnée, soit désordonnée dépend essentiellement de la différence de charge et de taille entre ces deux ions; des valeurs très proches sont généralement compatibles avec une structure désordonnée. Des différences importantes favorisent au contraire l'établissement d'un ordre entre les ions B'^{n+} et B''^{m+} (43, 44). Les cas intermédiaires conduisent à un degré d'ordre variable. Un traitement thermique approprié peut alors favoriser l'ordre cationique (6). Cette répartition homogène à courte distance peut aussi rester très localisée au sein du matériau.

Les matériaux perovskites de type $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ont été largement décrits dans les chapitres précédents à travers les études diélectriques du PMN et de ses dérivés. Le rôle déterminant de la nanostructure sur les propriétés diélectriques a pu être mis en évidence. Une étude similaire mais réalisée cette fois sur une composition de type $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ présente, en ce sens, un intérêt certain. Elle permettra effectivement de déterminer l'influence d'un ordre stœchiométrique (1:1) éventuel sur l'évolution des comportements en fréquence et en température. Parmi cette famille de perovskites complexes nous nous sommes intéressée dans un premier temps à la composition $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [PIN] qui peut également présenter un certain degré d'ordre en raison de l'écart entre les rayons ioniques de In^{3+} et de Nb^{5+} ($r_{In}^{3+} = 0,80\text{\AA}$; $r_{Nb}^{5+} = 0,64\text{\AA}$ en coordinence 6 (45)). Ce matériau a été relativement peu étudié probablement à cause d'une méthode de synthèse encore mal maîtrisée. Il est effectivement difficile d'obtenir un échantillon monophasé, exempt d'une phase pyrochlore responsable de la dégradation des performances

diélectriques. Ainsi, nous nous proposons dans ce chapitre de présenter tout d'abord les différentes étapes nécessaires à l'optimisation du procédé d'élaboration, de caractériser ensuite une céramique de PIN en large bande de fréquence et en fonction de la température.

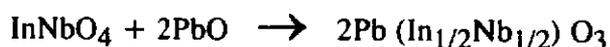
VII - A. ELABORATION D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

La principale difficulté lors de l'élaboration du $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ est d'éviter la formation de la phase parasite de structure pyrochlore et de composition $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$. A ce problème s'ajoute celui de la volatilité de l'oxyde de plomb à des températures supérieures à 800°C . Il est ainsi difficile d'obtenir une céramique totalement monophasée et de compacité élevée. Dans le but de minimiser la quantité de phase pyrochlore, la synthèse est réalisée en deux étapes:

- formation de la phase wolframite InNbO_4 par calcination à l'air d'un mélange des oxydes d'indium et de niobium à 1180°C pendant 24 heures:



- formation du PIN par réaction entre InNbO_4 et PbO :



La présence d'oxydes volatils (non seulement PbO mais également In_2O_3) impose des conditions expérimentales particulières. Le frittage doit, notamment, être effectué à une température relativement basse et doit en outre être rapide. Des analyses radiocristallographiques préliminaires ont été réalisées en vue de déterminer les cinétiques

de formation de $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ainsi que la quantité de cette phase parasite dans l'échantillon. Ces études nous ont ainsi permis de définir les conditions optimales d'élaboration.

VII - A - 1. Compensation des pertes en oxyde d'indium: influence sur la pureté du produit final

La volatilisation de In_2O_3 conduit dès 850°C à des pertes en indium au cours de la formation de la wolframite InNbO_4 à 1180°C . L'addition d'un excès de In_2O_3 lors de cette première étape de préparation permet de réduire de façon notable la quantité de phase pyrochlore dans le produit final après la seconde étape de la synthèse (Tableau VI).

VII - A - 2. Etude radiocristallographique de la réaction entre PbO et InNbO_4

La réaction entre les produits de départ est suivie en fonction de la température de 400 à 900°C . Un diagramme de diffraction des rayons X (durée voisine de 15 minutes) est effectué tous les 100 degrés. Celui obtenu à 500°C révèle la formation du pyrochlore $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ mais en revanche la phase perovskite $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ n'est pas encore détectée à cette température. L'échantillon devient biphasé à 600°C avec simultanément la disparition des réactifs initiaux: la quantité de PIN augmente progressivement aux dépens de la phase parasite jusqu'à 700°C . Enfin, entre 800 et 900°C , l'échantillon est essentiellement constitué de PIN. Cependant une quantité non négligeable de phase pyrochlore (5%) subsiste encore au sein du matériau.

VII - A - 3. Influence du temps de frittage à 900°C sur la pureté du matériau

Nous avons suivi, pour chacune des deux phases (PIN et pyrochlore), l'évolution des raies de diffraction X les plus intenses (raie 222 du pyrochlore; raie 110 du PIN) en

Tableau VI - Influence de In_2O_3 sur le pourcentage de phase pyrochlore.

Déficit (-) ou excès (+) en In_2O_3 (%)	-1,5	-1	0	+1
Pyrochlore (%)	78	46	14	10

Tableau VII - Pourcentage de phase pyrochlore en fonction du temps de frittage.

Temps (mn)	15	30	45	60	75	90
Pyrochlore (%)	3	16	33	44	58	66

fonction du temps à 900°C (Fig.88). Le rapport de leurs intensités permet ainsi d'évaluer la quantité de pyrochlore présente dans le matériau:

$$\text{Pyrochlore (\%)} = \frac{I_{\text{pyro.}}}{I_{\text{pyro.}} + I_{\text{PIN}}} \times 100$$

La phase parasite croît rapidement au cours du temps aux dépens de la phase perovskite (Tableau VII).

VII - A - 4. Densification de la céramique

Les conditions définies précédemment (excès de In_2O_3 et frittage à une température inférieure à 900°C pendant un temps court) améliorent la pureté de la phase PIN mais ne permettent pas en revanche d'obtenir une bonne densification de la céramique; les pertes en PbO restent encore relativement importantes (3% en moles). Divers essais complémentaires ont permis d'optimiser les conditions d'élaboration d'une céramique bien densifiée et contenant un minimum de phase pyrochlore:

- un excès de 4% de In_2O_3 en moles est introduit lors de la première étape (formation de la wolframite InNbO_4 à 1180°C pendant 24 heures),
- lors de la deuxième étape, plusieurs chamottages très rapides (quelques secondes) sont effectués à 850°C,
- un frittage est enfin réalisé à 900°C pendant 30 minutes,
- les vitesses de chauffe et de refroidissement, tant des chamottages que du frittage, sont très élevées (de l'ordre de $1000^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$); ce procédé est appelé "fast firing" (46). Les divers traitements thermiques sont entrecoupés de très longs broyages.

Cette méthode permet non seulement de favoriser la formation de la phase perovskite pure mais aussi de limiter les pertes en PbO. Ainsi, la céramique présente une pureté en phase PIN proche de 95% en moles; la compacité est voisine de 90%. La microstructure de la céramique a été déterminée par microscopie électronique à balayage: la

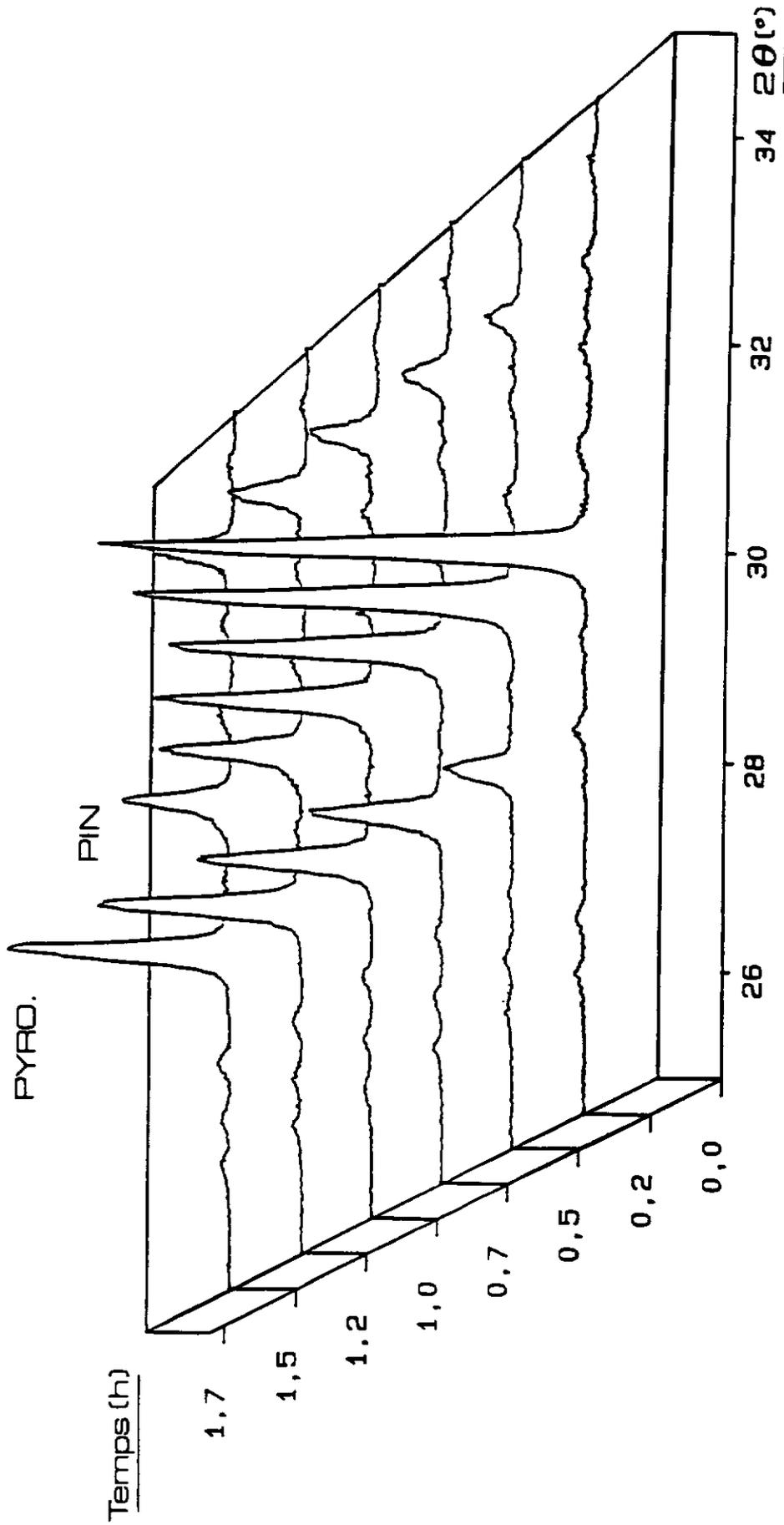


Fig - 88. Evolutions des raies de diffraction des rayons X les plus intenses du pyrochlore (raie 222) et du PIN (raie 110).

taille des grains varie de 0,5 à 1 μ m et une certaine porosité intergranulaire a été détectée. Ces imperfections proviennent d'une densification incomplète de l'échantillon lors du frittage, due probablement aux contraintes des traitements thermiques décrits précédemment ("fast firing").

**VII - B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE
Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O₃**

La variation thermique de la permittivité ϵ' , laisse apparaître un pic très large caractéristique d'une transition de phase diffuse (Fig.89). Le maximum de ϵ' , se situe au voisinage de $T_m = 335K$ à 1kHz; la valeur de ϵ' , à T_m ($\epsilon'_m = 3850$) est comparable à celles déjà annoncées lors de diverses études ($\epsilon'_m = 3900$ (46); $\epsilon'_m = 4200$ (47); $\epsilon'_m = 2000$ (48)). Cet accord permet de s'assurer de l'efficacité du procédé d'élaboration utilisé ici. Lorsque la fréquence augmente, T_m se déplace vers les hautes températures et la valeur de ϵ'_m diminue. Un tel comportement est caractéristique d'un relaxeur ferroélectrique. L'évolution thermique de ϵ'' , montre également un maximum à une température qui dépend de la fréquence de mesure (Fig.90). La valeur de ϵ'' , augmente jusqu'à une fréquence voisine de 10⁸Hz puis diminue ensuite; une telle évolution indique ici encore l'existence d'un phénomène de relaxation à haute fréquence. En suivant une démarche analogue à celle entreprise lors des précédentes études (PMN, PMN - PT, PLMN), nous avons ici aussi observé la réponse diélectrique du PIN à trois températures caractéristiques: $T < T_m$, $T \simeq T_m$, $T > T_m$. De façon générale, le comportement du PIN semble, au vu des différents spectres en fréquence, relativement proche de celui qui caractérisait les relaxeurs préalablement décrits. En effet, au voisinage de T_m ($T \simeq 332K$), l'évolution en fréquence des permittivités réelle et imaginaire du PIN

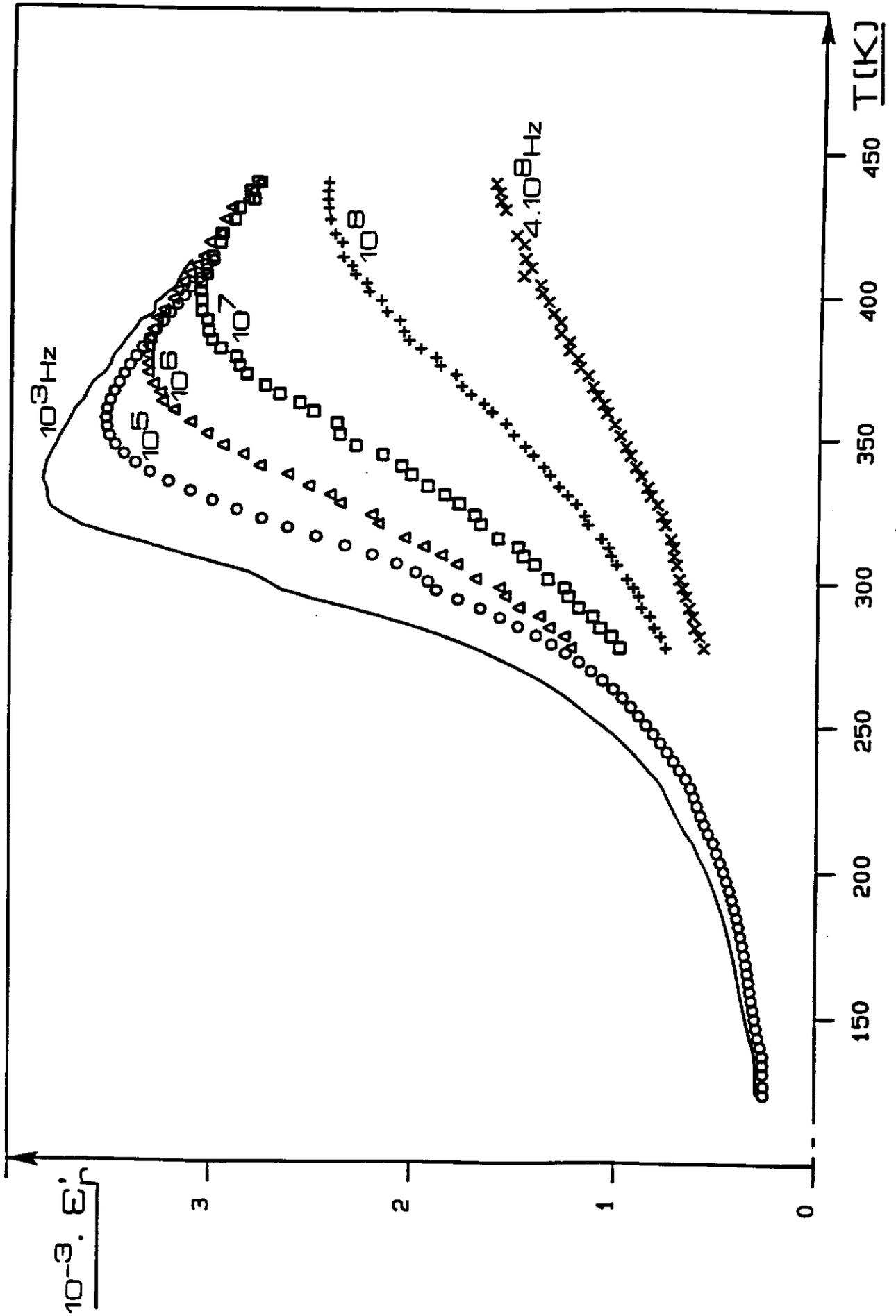


Fig - 89. Variation thermique de ϵ''_r à diverses fréquences.

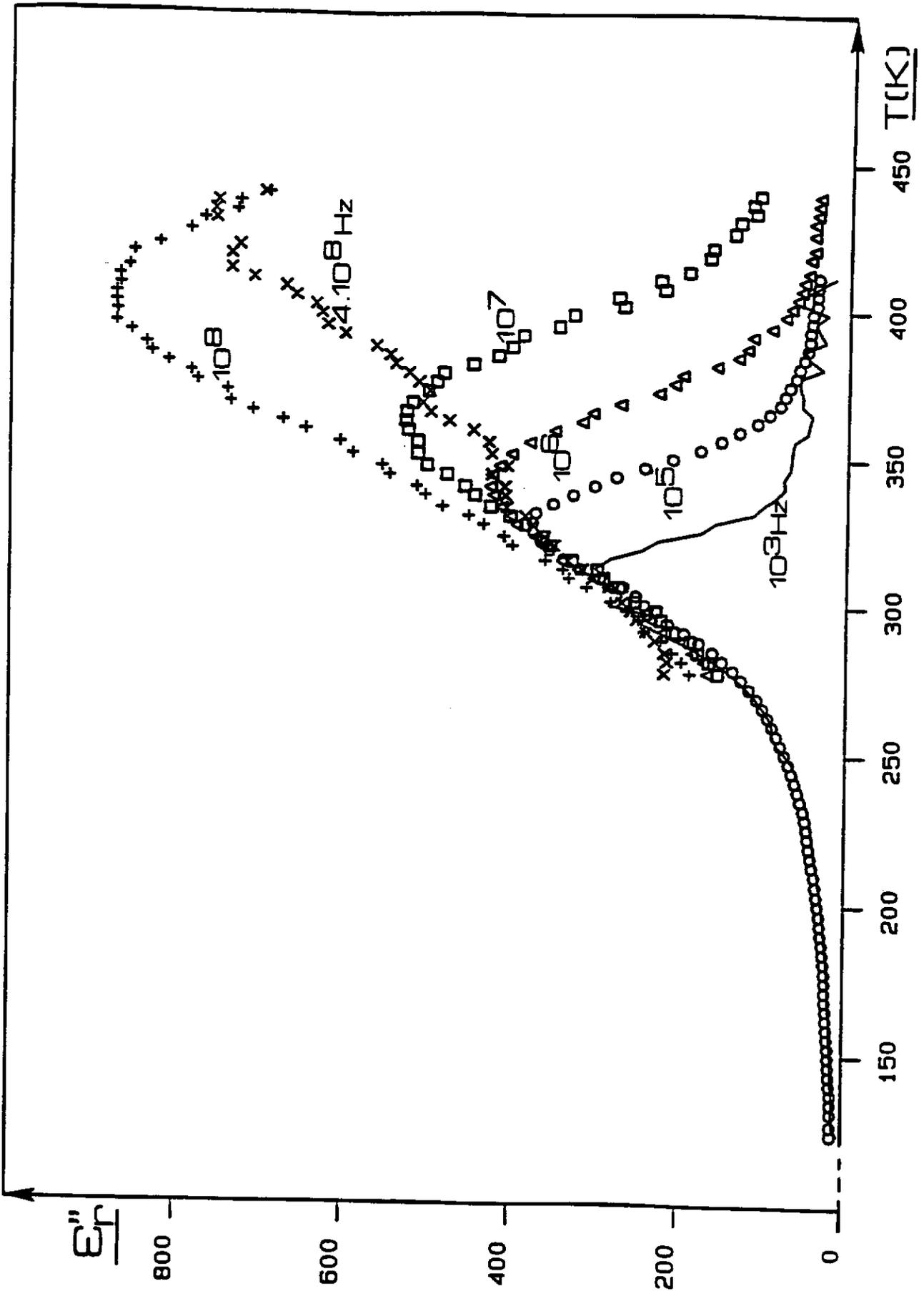


Fig - 90. Variation thermique de ϵ''_f à diverses fréquences.

ainsi que le diagramme d'Argand correspondant mettent en évidence la coexistence de deux relaxations haute et basse fréquences (RHF et RBF) (Fig.91). La contribution de deux processus de relaxation de type Cole-Cole est effectivement requise pour obtenir un bon accord entre points expérimentaux et courbes théoriques (Fig.92). L'allure de la courbe ϵ'' en fonction de la fréquence évolue lorsque la température diminue de T_m à 300K. Il devient particulièrement difficile, à $T < T_m$, de distinguer le maximum de ϵ'' à basse fréquence ($f < 10^6$ Hz): la permittivité imaginaire ne dépend pratiquement plus de la fréquence. Cependant, sa valeur est encore suffisamment élevée pour perturber la relaxation haute fréquence (Fig.93). De ce fait le maximum en fréquence de ϵ'' au voisinage de 10^8 Hz paraît également très diffus. La figure 94 montre en revanche un pic très net de ϵ'' à haute fréquence pour $T > T_m$ ($T \simeq 375$ K); la relaxation basse fréquence n'intervient plus ($\epsilon'' \simeq 0$ lorsque $f < 10^6$ Hz). La relaxation haute fréquence n'est, cependant, pas de type Debye, même à 375K, comme le montre une légère dissymétrie du pic de ϵ'' au voisinage de 10^6 Hz.

L'évolution thermique des deux fréquences de relaxation f_r [RBF] et f_r [RHF], est représentée à la figure 95. Si la valeur de f_r [RBF] diminue rapidement lorsque la température décroît à partir de T_m , f_r [RHF] ne varie par contre que faiblement dans toute la gamme de température. La courbe obtenue laisse néanmoins apparaître un minimum peu prononcé au voisinage de T_m .

VII - C. DISCUSSION

Le PIN appartient à une classe particulière de matériaux caractérisés par la possibilité de présenter un degré d'ordre variable sur le site B de la perovskite. Il est cependant difficile d'obtenir un état totalement ordonné dans le cas du PIN; cela

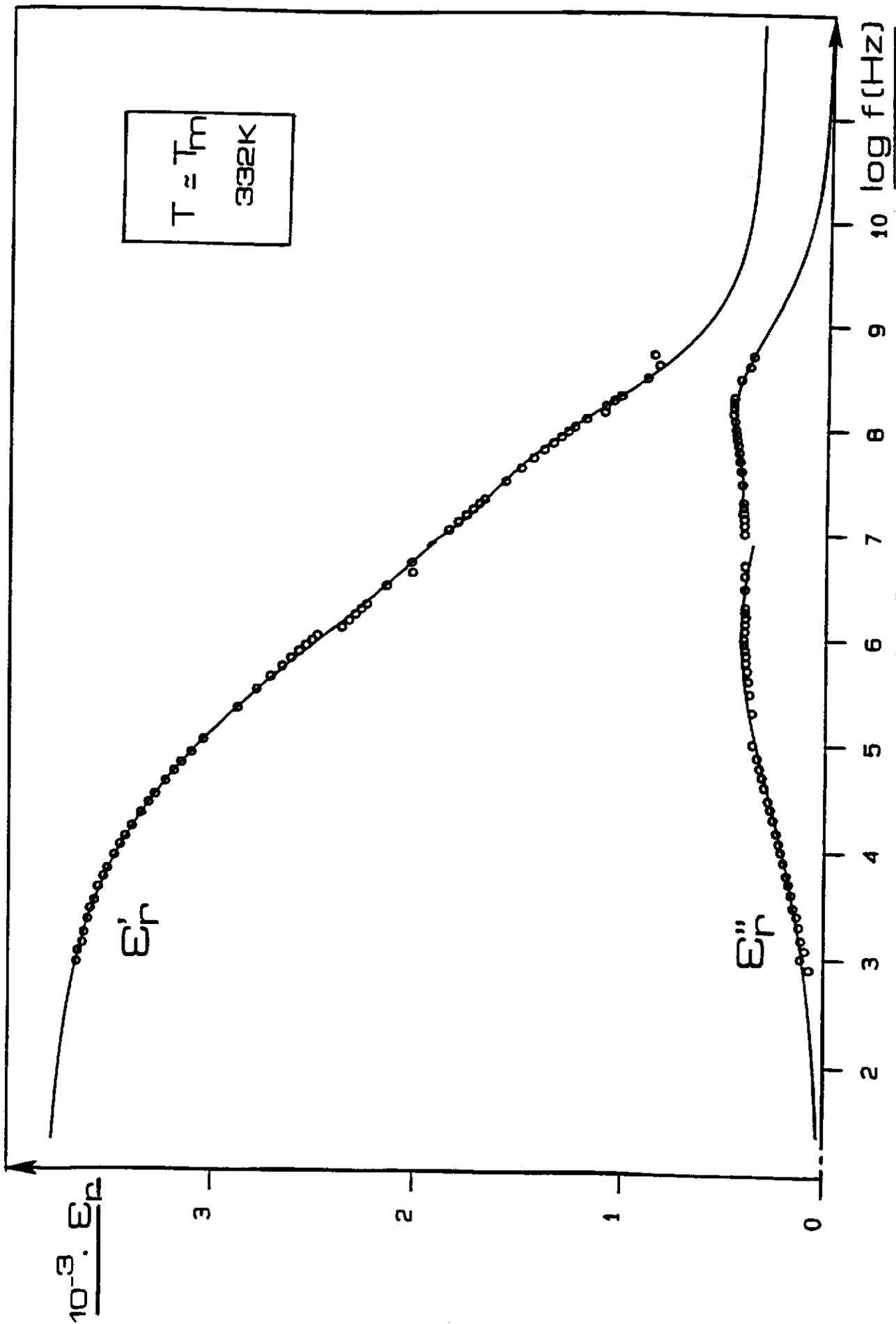


Fig - 91. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

(o points exp.; — courbe théorique).

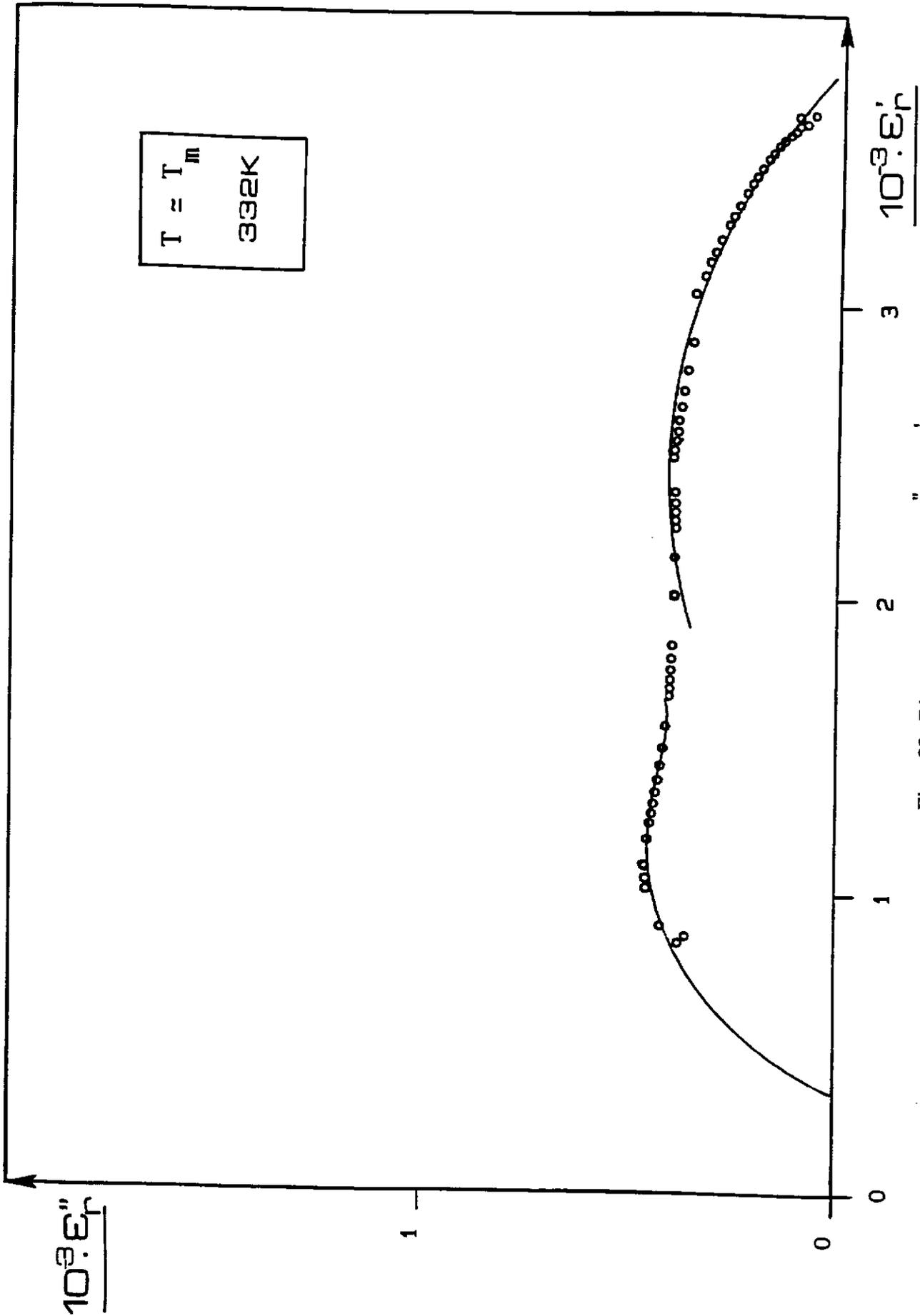


Fig - 92. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
(o points exp.; — courbe théorique).

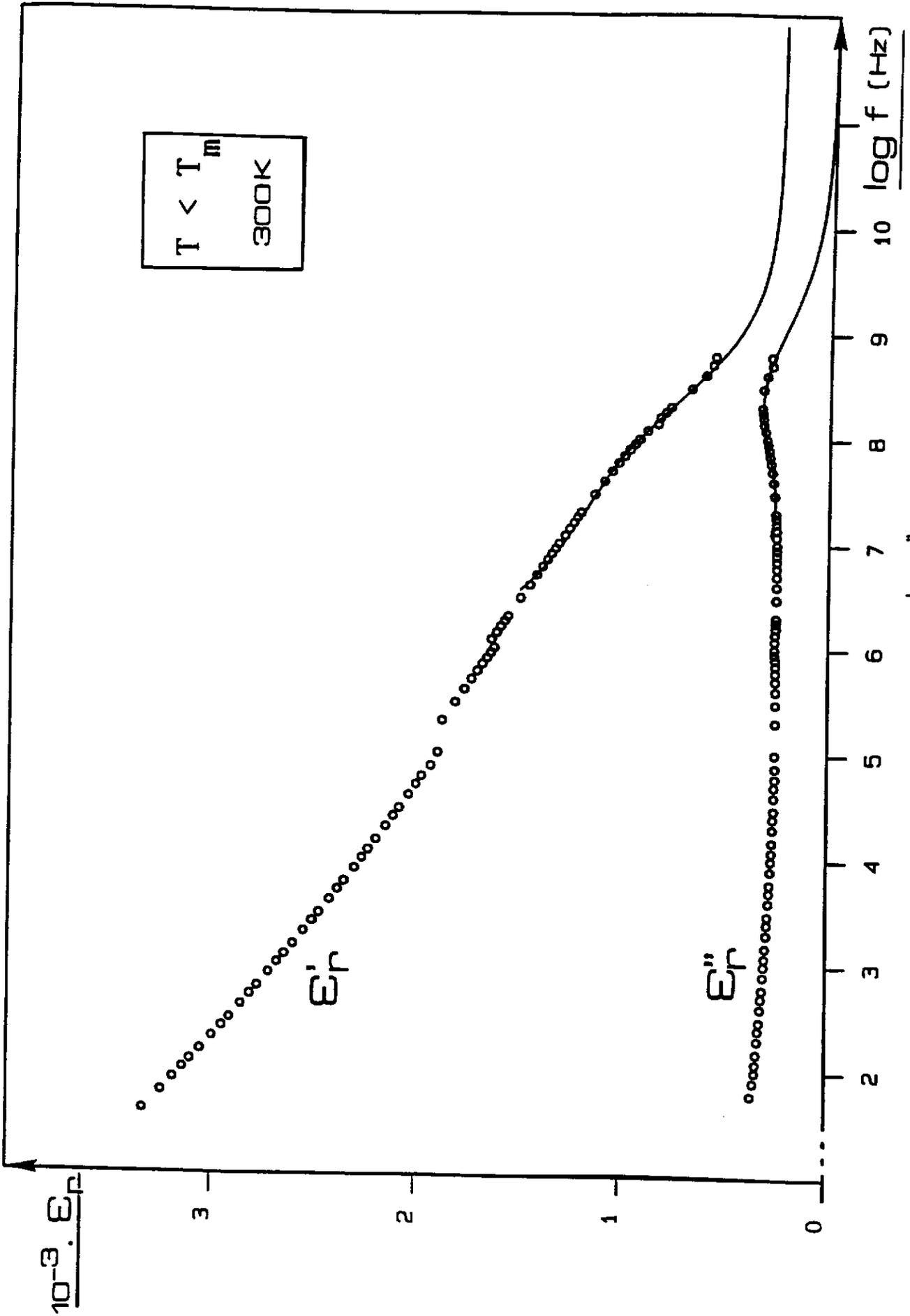


Fig - 93. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

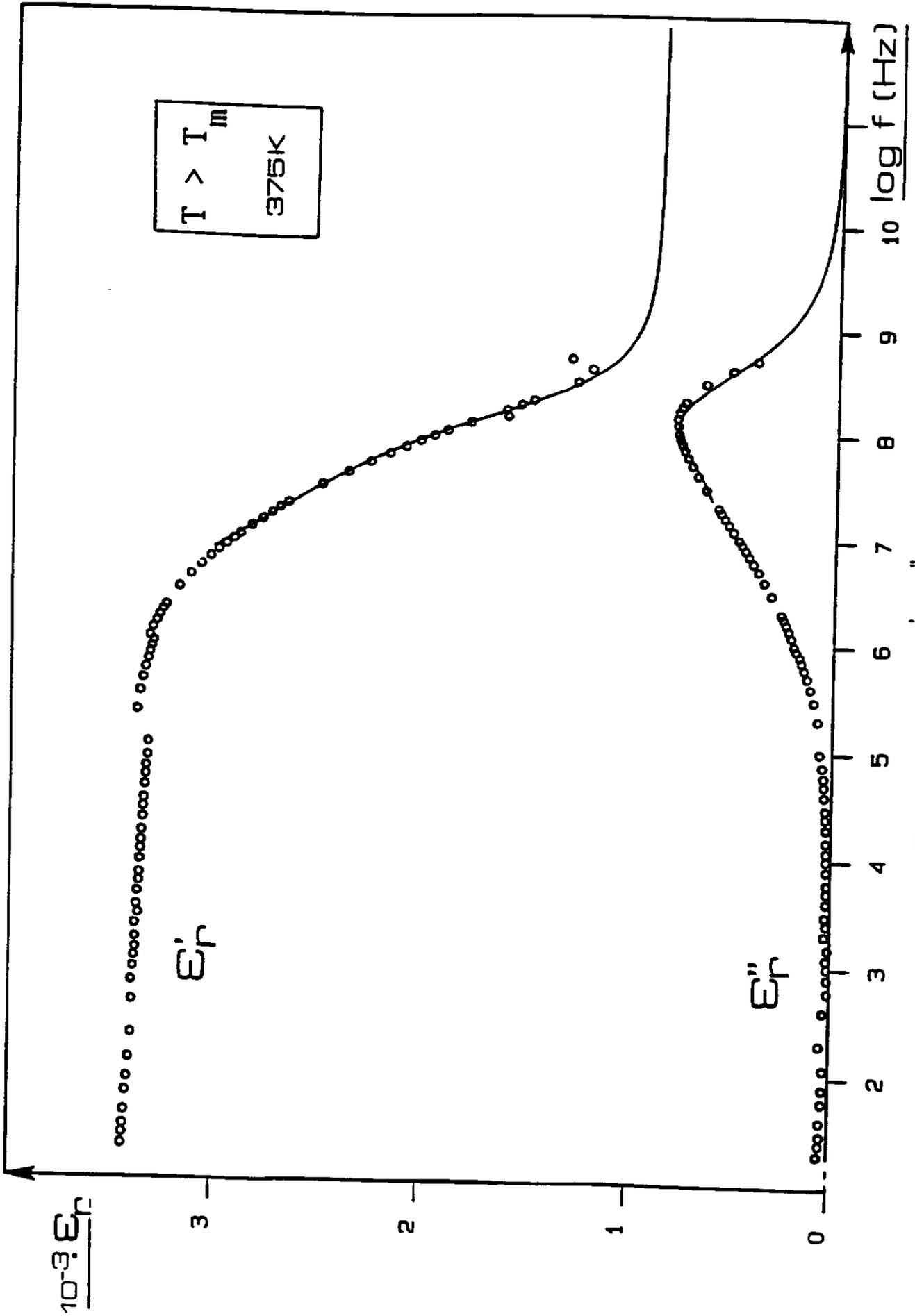


Fig - 94. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

(o points exp.; — courbe théorique).

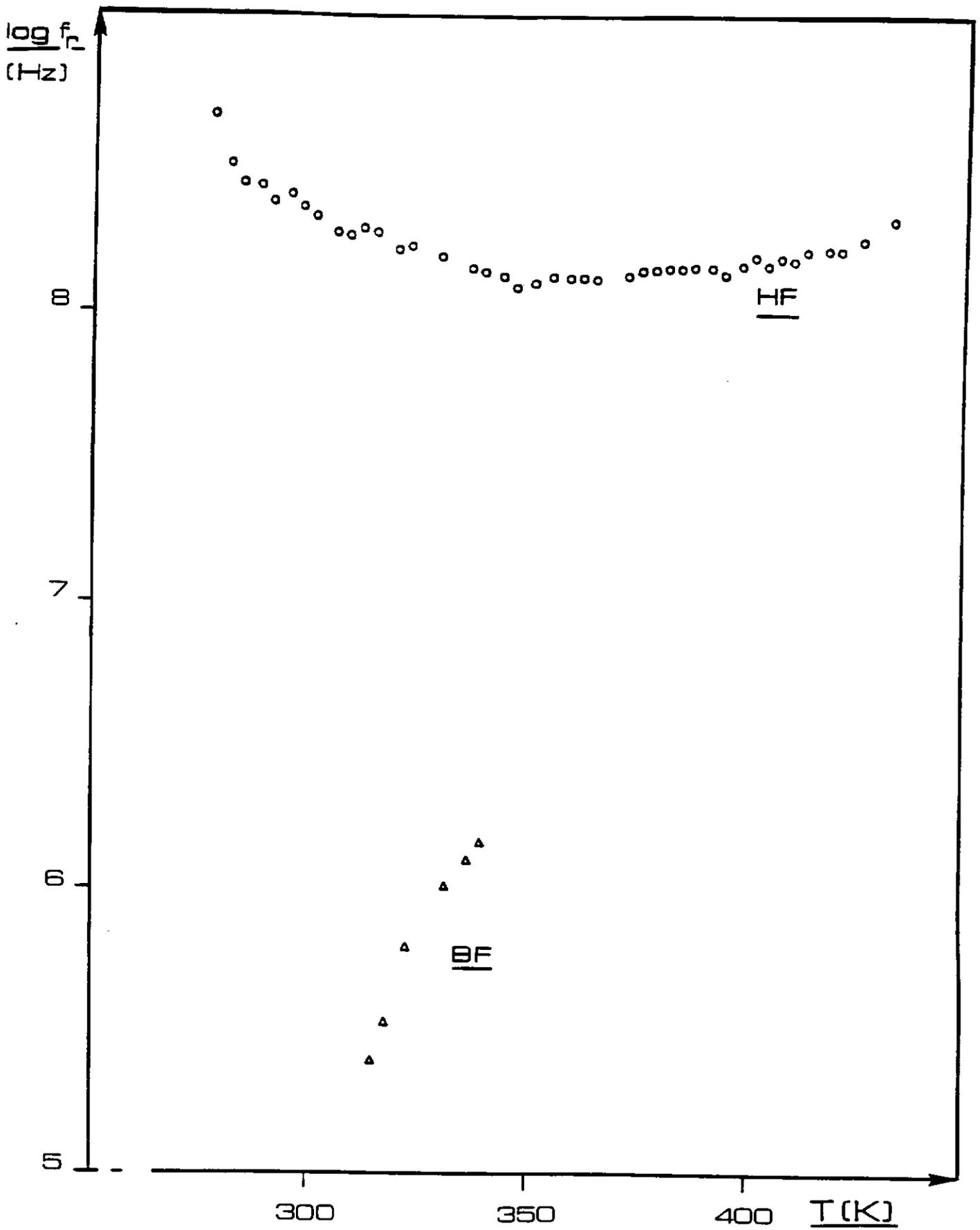


Fig - 95. Variation thermique de la fréquence de relaxation haute et basse fréquences.

nécessiterait en effet un recuit à une température relativement élevée, susceptible naturellement de favoriser la formation de la phase pyrochlore. L'existence d'un ordre se traduirait par l'apparition d'une surstructure détectable en particulier par diffraction électronique. Nous avons ainsi réalisé une étude par microscopie électronique en transmission afin d'évaluer le degré d'ordre éventuel sur le sous-réseau cationique B de la céramique.

L'examen complet de l'espace réciproque est en accord avec une structure cubique ($a = 4,11\text{\AA}$) à 300K; cette température correspond en fait à celle du porte échantillon; la température de l'échantillon ne peut, en effet, être définie de façon exacte en raison de l'échauffement produit par le faisceau incident. Le film de diffraction représentant le plan réciproque correspondant à l'axe de zone $[0\bar{1}1]$ est donné à la figure 96. Par ailleurs, une diminution de la température de l'échantillon jusqu'à 150K provoque l'apparition de taches de surstructure situées en $h+1/2, k+1/2, l+1/2$ sur les diagrammes de diffraction (taches F). Ces taches ont une intensité relativement faible et sont de ce fait à peine visibles directement sous le microscope. Cette surstructure peut être corrélée à l'ordre cationique qui s'établit sur le site B de la perovskite $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Les nanorégions ordonnées ont été révélées par la technique du champ noir en sélectionnant une des taches de surstructure; la taille moyenne de ces régions est de l'ordre de 1 à 2nm (Fig.97). Une telle valeur reflète un degré d'ordre très faible en accord avec le procédé "fast firing" utilisé lors de l'élaboration de l'échantillon.

Une étude similaire, récemment réalisée sur une céramique de PIN désordonnée, avait révélé l'existence de régions ordonnées d'une taille voisine de 30nm (49). Le degré d'ordre était dans ce cas plus élevé. Les auteurs avaient observé en outre des taches supplémentaires qui apparaissaient cette fois aux positions $h, k+1/2, l+1/2$ (taches α); elles avaient été reliées aux régions polaires. Nous avons également observé ces taches mais seulement sur les films de diffraction; leur intensité est ici particulièrement faible (Fig.96). Ceci suggère, pour notre échantillon, l'existence de régions polaires de très petite taille. De ce fait, l'ordre polaire reste extrêmement localisé même si la taille très faible des

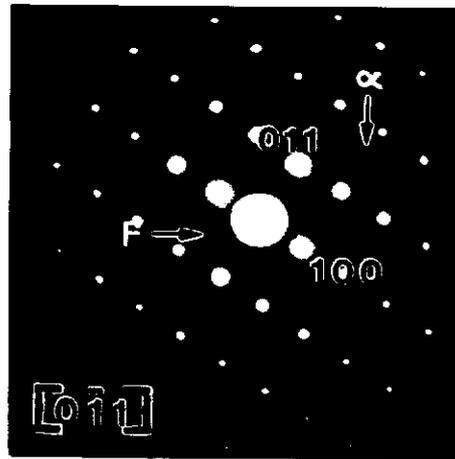


Fig - 96. Diagramme de diffraction électronique (axe de zone $[0\bar{1}1]$).

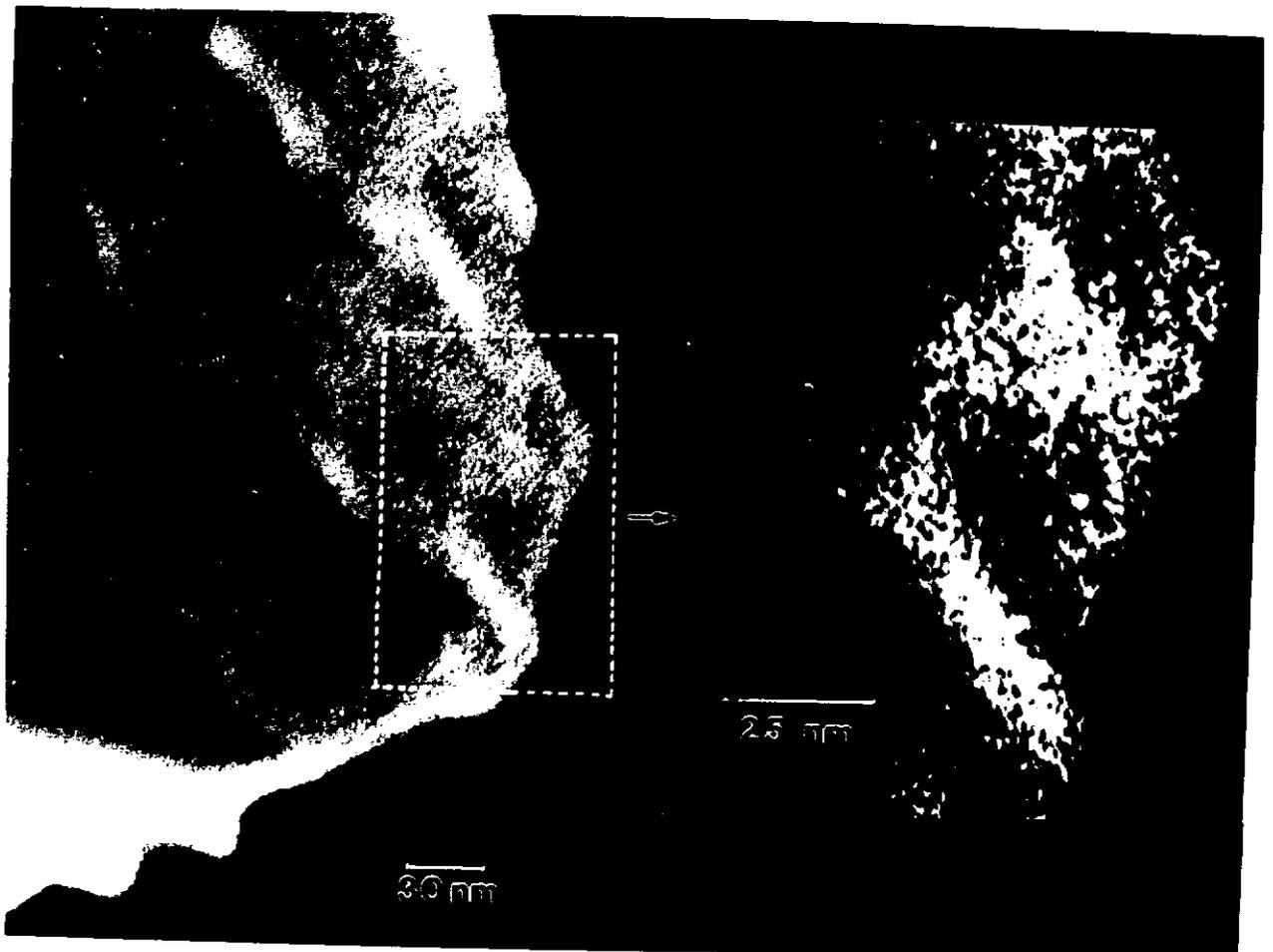


Fig - 97. Image en champ sombre des nanorégions ordonnées à basse température.

nanorégions ordonnées suppose pourtant à la base l'existence d'une région désordonnée relativement étendue et donc propice à l'apparition de régions polaires de taille importante.

Cette analyse par microscopie électronique à transmission a permis une observation directe de la nanostructure dans le cas précis de l'échantillon utilisé pour la caractérisation diélectrique. Ceci est bien entendu essentiel lorsque la méthode de synthèse joue un rôle important sur la répartition des cations sur le site B de la perovskite. De précieux renseignements sont ainsi apportés puisque le comportement diélectrique du matériau peut être relié à sa nanostructure et aussi à son degré d'ordre.

L'étude diélectrique du PIN a permis de mettre en évidence, à travers la variation thermique de ϵ_r' , le caractère particulièrement diffus de la transition de phase. A 1kHz, la largeur à mi-hauteur de la courbe $\epsilon_r' = f(T)$ ($\sim 105K$) du PIN est effectivement très supérieure à celle du PMN ($\sim 65K$). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où nous avons observé un degré de désordre très élevé dans le PIN. Un tel désordre conduit à d'importantes fluctuations de composition qui entraînent une grande dispersion des températures de transition et donc un élargissement de la courbe. Si l'amplitude du désordre est un facteur essentiel, la proportion des atomes B' et B'' (1/2, 1/2 ou 1/3, 2/3) dans l'état désordonné peut également avoir une influence sur la réponse diélectrique du matériau. Elle peut notamment jouer un rôle important sur l'évolution thermique des fréquences de relaxation f_T [RBF] et f_T [RHF].

L'allure de la courbe $f_T = f(T)$ relative à la relaxation haute fréquence du PIN suscite plusieurs remarques: cette courbe est particulièrement aplatie de sorte que les valeurs f_T [RHF] évoluent peu lorsque la température diminue à partir de $T \gg T_m$; de plus, ces valeurs sont dans l'ensemble relativement élevées. Ces points caractéristiques se distinguent plus nettement encore en comparant cette courbe à celle du PMN (Fig.98). Ainsi, en considérant les clusters polaires isolés ($T > T_m$) et en s'appuyant sur le modèle des chaînes de corrélation des ions Nb^{5+} , l'écart important entre f_T (PIN) et f_T (PMN) [RHF] suggère l'existence de régions polaires de très petite taille dans le cas du PIN (valeur de l_c peu élevée). Malgré le faible degré d'ordre qui caractérise la composition $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, ce point particulier peut néanmoins se justifier. Effectivement, la matrice

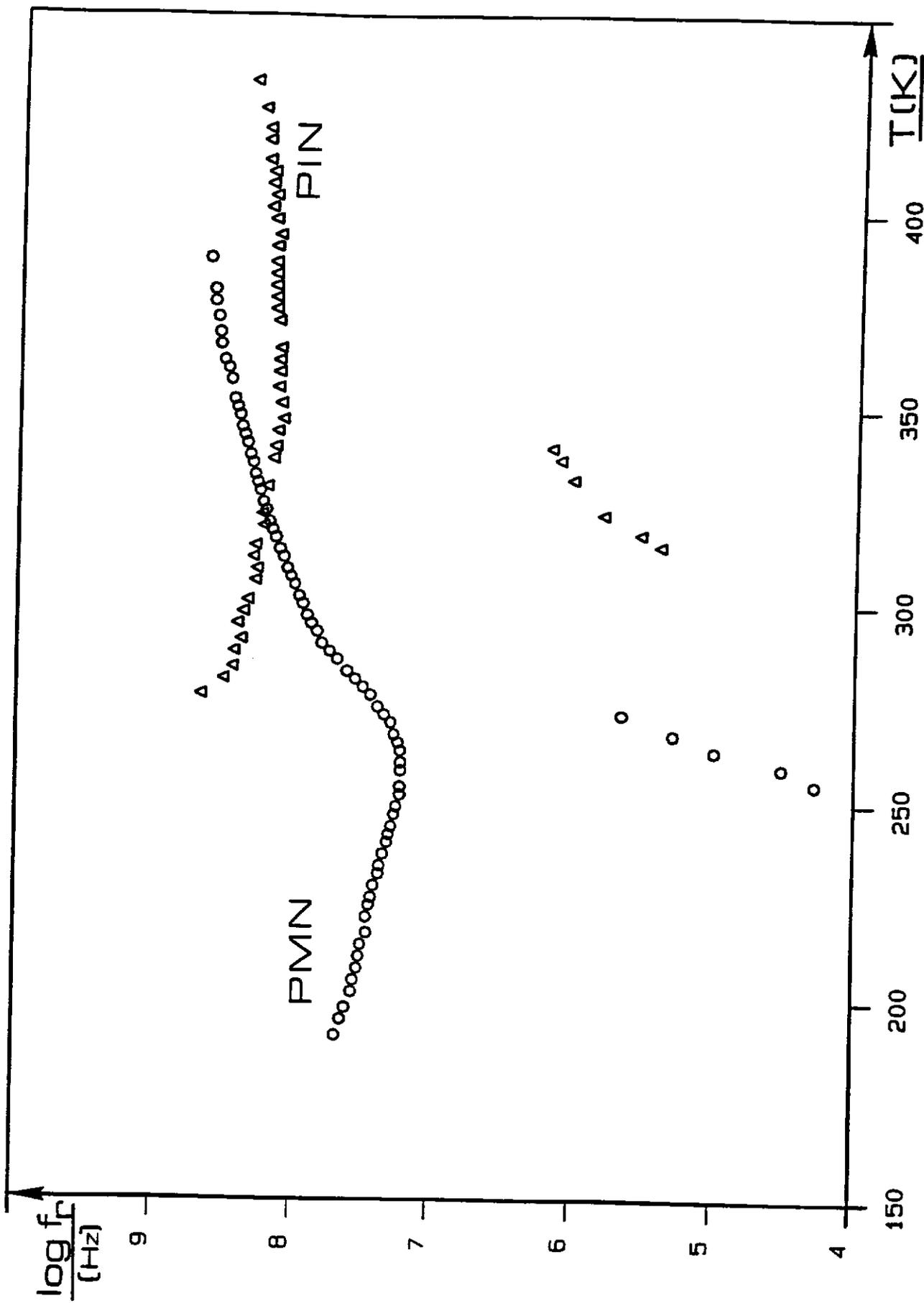


Fig - 98. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences pour le PIN et le PMN.

désordonnée du PIN comprend globalement autant d'ions Nb^{5+} que d'ions In^{3+} (ordre 1In:1Nb, les cations étant ici en proportion globale 1/2, 1/2). En ce qui concerne le PMN, l'ordre (1Mg:1Nb) conduit à une matrice plus riche en niobium pour rétablir la proportion globale 1/3, 2/3. Ainsi, au vu des rapports atomiques B'/B" dans l'état désordonné, la probabilité de présence d'un ion inactif au point de vue ferroélectrique (In^{3+} pour le PIN) est plus grande dans le cas de Pb ($\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$) O_3 . En contre-partie, le degré de couplage direct (Nb-O-Nb) entre les octaèdres NbO_6 est ainsi plus faible et de ce fait les régions polaires restent malgré tout très limitées en taille dans le matériau PIN.

Par ailleurs, il est intéressant de noter, pour le PIN, l'analogie entre la courbe $f_T = f(T)$ très étalée en température et le caractère diffus très prononcé de la transition. En comparant à nouveau le PIN et le PMN, une même variation de température ΔT correspond à une valeur correspondante de Δf_T plus faible dans le cas du PIN. Cette faible évolution traduit un développement relativement lent des clusters polaires. Cependant, lorsque la température décroît à partir de $T \gg T_m$, la diminution des valeurs f_T [RHF] (minimales au voisinage de la transition) et l'apparition de la relaxation basse fréquence pour $T \lesssim T_m$ montrent non seulement que la taille des régions polaires augmente (l_c plus élevée) mais aussi que des interactions entre ces régions sont envisageables dans la phase dite polaire ($T < T_m$). Les valeurs de f_T [RBF] diminuent lorsque la température décroît à partir de T_m à l'image des couplages de plus en plus importants qui sont susceptibles d'intervenir lorsque la température diminue. Cette évolution reste toutefois moins nette que celle observée pour la relaxation basse fréquence relative au PMN (Fig.98). Ceci confirme, pour le PIN, un moindre développement des interactions entre moments dipolaires voisins. Le désordre chimique important qui caractérise ce matériau d'une part, la quantité élevée d'ions inactifs In^{3+} dans la matrice désordonnée d'autre part, ne favorisent pas l'établissement d'un ordre polaire à longue distance. Le fort déplacement de T_m lorsque la fréquence augmente de 10^3 à $2 \cdot 10^8 \text{Hz}$ ($\Delta T_m \approx 110\text{K}$ (PIN); $\Delta T_m \approx 60\text{K}$ (PMN)) corrobore bien cette interprétation. La modélisation de la courbe $1/T_m = f(f)$ en utilisant la relation de Vogel Fulcher ($\tau = \tau_0 \exp(-E_a/k(T-T_f))$) met en effet en évidence (Fig.99):

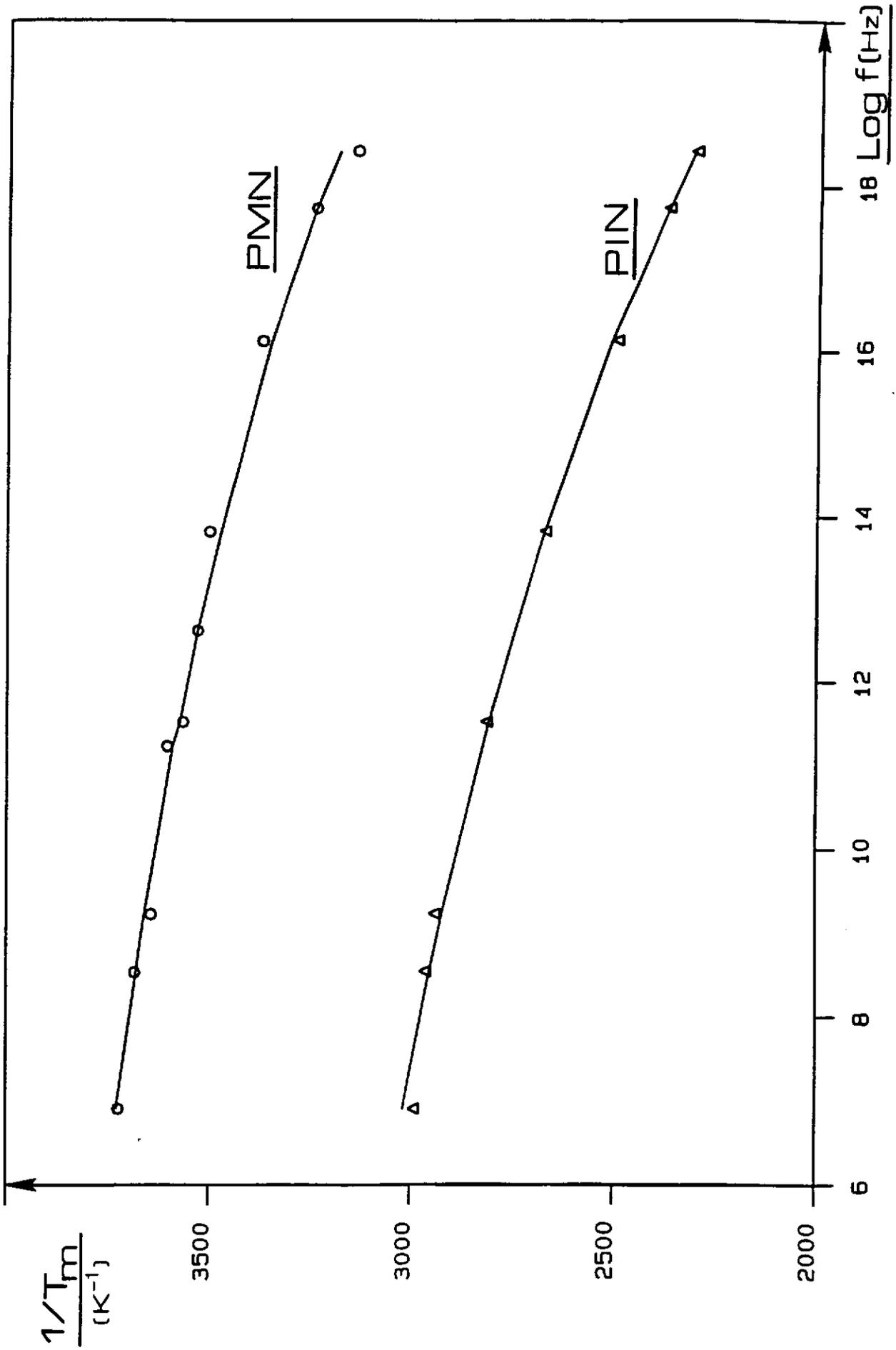


Fig - 99. Variation de $1/T_m$ en fonction de la fréquence pour le PIN et le PMN
(o points exp.; — courbe théorique).

- la nécessité de prendre en considération d'éventuelles interactions entre régions polaires; ceci en raison d'un bon ajustement entre courbe théorique et points expérimentaux, obtenu en incluant la température T_f (température à partir de laquelle la corrélation entre moments dipolaires devient critique);
- le développement en température très progressif de ces interactions; ceci à travers la valeur de E_a (0,20eV) plus élevée ici que celle obtenue pour le PMN (0,11eV).

CHAPITRE VIII

**RELAXATIONS DIELECTRIQUES ET LIAISON CHIMIQUE: ETUDE
COMPARATIVE DES DEUX CERAMIQUES $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ET
 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$**

Parmi les perovskites complexes de type $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$, la céramique $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN) obtenue dans un état désordonné, présente à basse fréquence un comportement diélectrique particulier; elle comporte en effet, à température décroissante, la séquence de transitions: paraélectrique - relaxeur - ferroélectrique (50). Dans la région polaire ($T < T_m$) la transformation de l'état relaxeur vers un état ferroélectrique classique se traduit par un accident dans la courbe $\epsilon'_r = f(T)$ (à 1kHz) à une température que nous appellerons T_r ($T_r \approx 373\text{K}$) relativement proche de celle du maximum de ϵ'_r à T_m ($T_m = 385\text{K}$). Dans l'intervalle $T_r \leq T \leq T_m$, la dispersion basse fréquence caractéristique des relaxeurs est effectivement observée. Une étude complémentaire réalisée par microscopie électronique en transmission confirme bien cet état de fait. Les images obtenues par le technique du champ noir révèlent, à température ambiante ($T < T_r$), une structure en domaines ferroélectriques. Celle-ci disparaît brutalement à T_r . Le contraste "marbré" observé à plus haute température ($T > T_r$) reflète l'existence de petites régions polaires désorientées les unes par rapport aux autres (fluctuations de polarisation). Si pour le PMN, l'apparition d'une phase ferroélectrique nécessite l'application d'un champ électrique, elle survient en revanche spontanément dans le PSN lorsque la température diminue au-dessous de T_r .

L'originalité des propriétés qui caractérisent le PSN a motivé une étude plus complète de son comportement en large bande ($10^2 - 10^9\text{Hz}$); les mesures de 10^6 à 10^9Hz sont totalement inédites. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment, une réponse diélectrique de type relaxeur a été mise en évidence dans le PIN; aucune transformation vers un état ferroélectrique classique n'a été cependant observée pour cette composition. Compte tenu des diverses similitudes qui rapprochent les PIN et PSN désordonnés (même stœchiométrie et tailles voisines des cations en présence), il semble surprenant que les propriétés diélectriques présentent de telles différences. Une étude comparative entre ces deux perovskites désordonnées, de type $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ offre ainsi la possibilité de déterminer l'influence de la nature de l'ion B^{3+} . Elle permet en outre d'envisager une

approche nouvelle quant à l'interprétation des résultats en s'appuyant sur des considérations liées à la liaison chimique.

VIII - A. ELABORATION DU PSN

Les céramiques de PSN désordonnées ont été élaborées par F. Chu et N. Setter dans le cadre d'une collaboration sur l'étude des relaxeurs diélectriques des perovskites au plomb. Les poudres de PSN sont préparées en deux étapes comme dans le cas du PIN:

- formation de la phase wolframite ScNbO_4 par calcination à l'air d'un mélange d'oxydes de scandium et de niobium
- formation du PSN par réaction entre ScNbO_4 et PbO

La céramique est ensuite frittée à 1300°C après addition de 10% en masse de PbO à la poudre de PSN en vue de compenser les pertes de PbO à haute température. Le retour à température ambiante est effectué rapidement (20 minutes environ) afin d'obtenir la phase désordonnée. La compacité de la céramique est voisine de 0,96. Une étude radiocristallographique montre que l'échantillon est monophasé et de type perovskite.

VIII -B. ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE DE $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

La céramique de PSN désordonné a déjà fait l'objet d'une étude diélectrique basse fréquence ($10^2 - 10^6\text{Hz}$) (50). Nous avons ainsi choisi de privilégier dans le présent travail la caractérisation de ce matériau entre 10^6 et 10^9Hz . Le premier objectif est bien évidemment de vérifier si une relaxation haute fréquence [RHF] existe dans le PSN.

Le spectre en fréquence obtenu à 399K ($T > T_m$) laisse effectivement apparaître une chute brutale de ϵ' , et un maximum très net de ϵ'' , à une fréquence voisine de 10^7Hz

(Fig.100). Cette relaxation peut être décrite par un modèle très proche du type Debye comme l'indique la faible valeur de α ($\alpha = 0,1$) obtenue à partir des courbes théoriques. Nous avons ensuite suivi l'évolution de cette relaxation lorsque la température diminue à partir de T_m . Afin de déterminer l'influence de la relaxation basse fréquence sur l'allure du pic de ϵ_r'' [RHF], nous avons complété les résultats obtenus en hyperfréquence par des mesures réalisées entre 10^2 et 10^5 Hz. Les spectres en large bande ainsi obtenus permettent de mieux caractériser la réponse diélectrique en fréquence du PSN.

A $T = 382$ K, c'est-à-dire au voisinage de T_m , la relaxation haute fréquence se distingue encore très nettement. Les valeurs très faibles mais cependant non nulles de ϵ_r'' au-dessous de 10^6 Hz ne perturbent pratiquement pas la réponse diélectrique haute fréquence (Fig.101). Rappelons que le spectre en fréquence obtenu à T_m , dans le cas du PIN, met en évidence la coexistence de deux relaxations à travers l'apparition de deux maxima distincts de ϵ_r'' ; ils sont caractérisés en outre par des valeurs voisines de ϵ_r'' au voisinage des deux fréquences de relaxations f_r [RBF] et f_r [RHF].

Lorsque la température diminue encore ($T \approx T_r \approx 373$ K), une contribution à basse fréquence (diminution de ϵ_r' et valeur de ϵ_r'' non négligeable entre 10^2 et 10^5 Hz) entraîne ici une légère déformation du pic de ϵ_r'' [RHF] (Fig.102). Le maximum paraît effectivement plus aplati et la valeur correspondante de α ($\alpha = 0,3$) est de ce fait plus élevée que celle obtenue à $T > T_m$.

A 363 K ($T < T_r$), la valeur non nulle de ϵ_r'' ne varie pratiquement plus dans la gamme $10^2 - 10^5$ Hz; elle reste tout de même très inférieure à ϵ_r'' (10^7 Hz) de sorte que la relaxation haute fréquence n'est encore que peu perturbée (Fig.103); la valeur de α [RHF] est toujours voisine de $0,3$ à cette température. La distribution des temps de relaxation varie ainsi faiblement lorsque la température décroît à partir de T_m . Ce résultat reflète la faible influence de la relaxation basse fréquence sur la relaxation hyperfréquence.

Les mesures réalisées entre 250 et 450 K dans la gamme 10^6 et 10^9 Hz ont permis de déterminer l'évolution thermique de la fréquence de relaxation f_r [RHF] (Fig.104). Cette relaxation apparaît dès les hautes températures ($T > T_m$) et subsiste dans tout le domaine de température. La valeur de f_r [RHF] est minimale au voisinage de la transition à T_m .

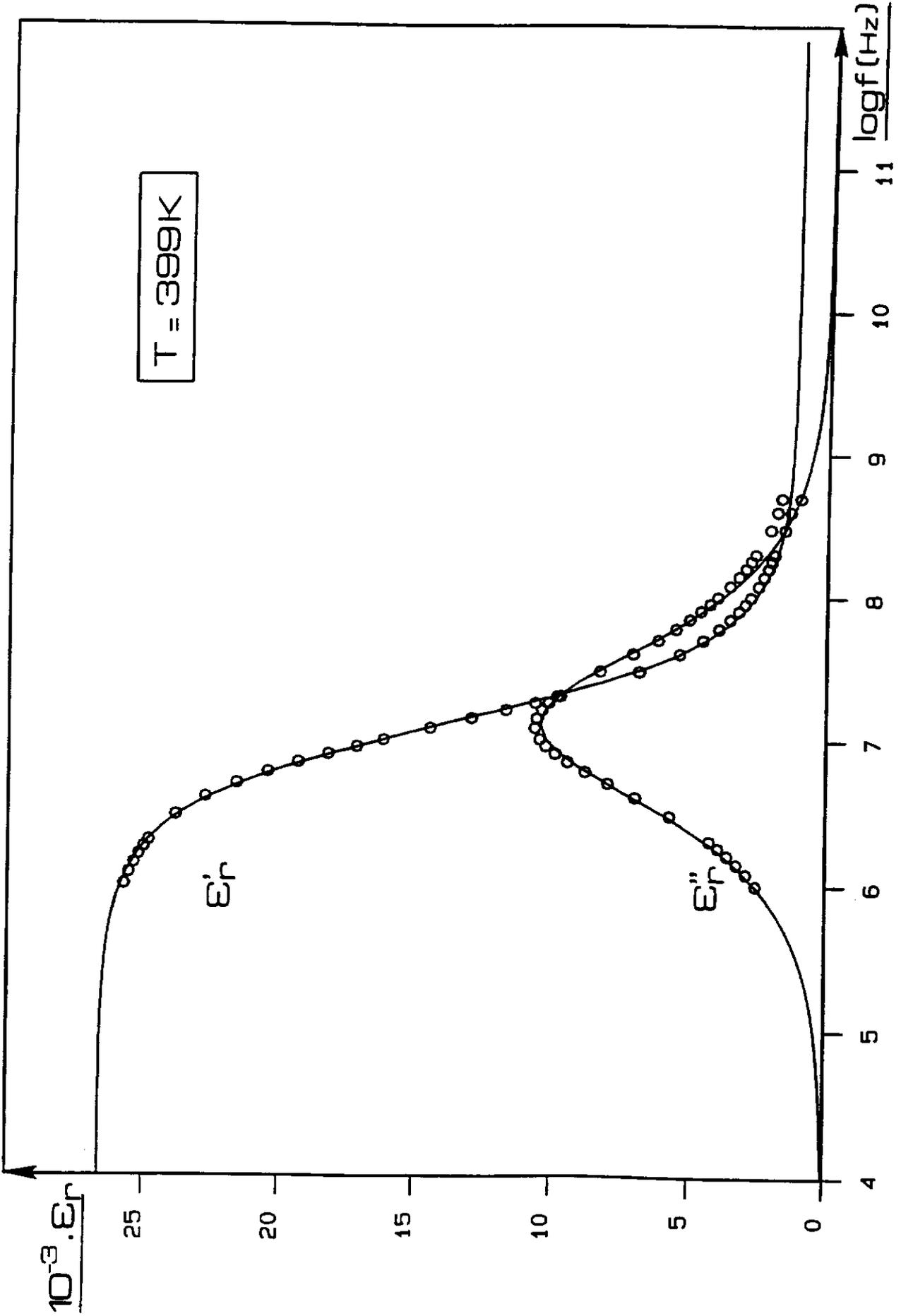


Fig - 100. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (399 K).

(o points exp.; — courbe théorique).

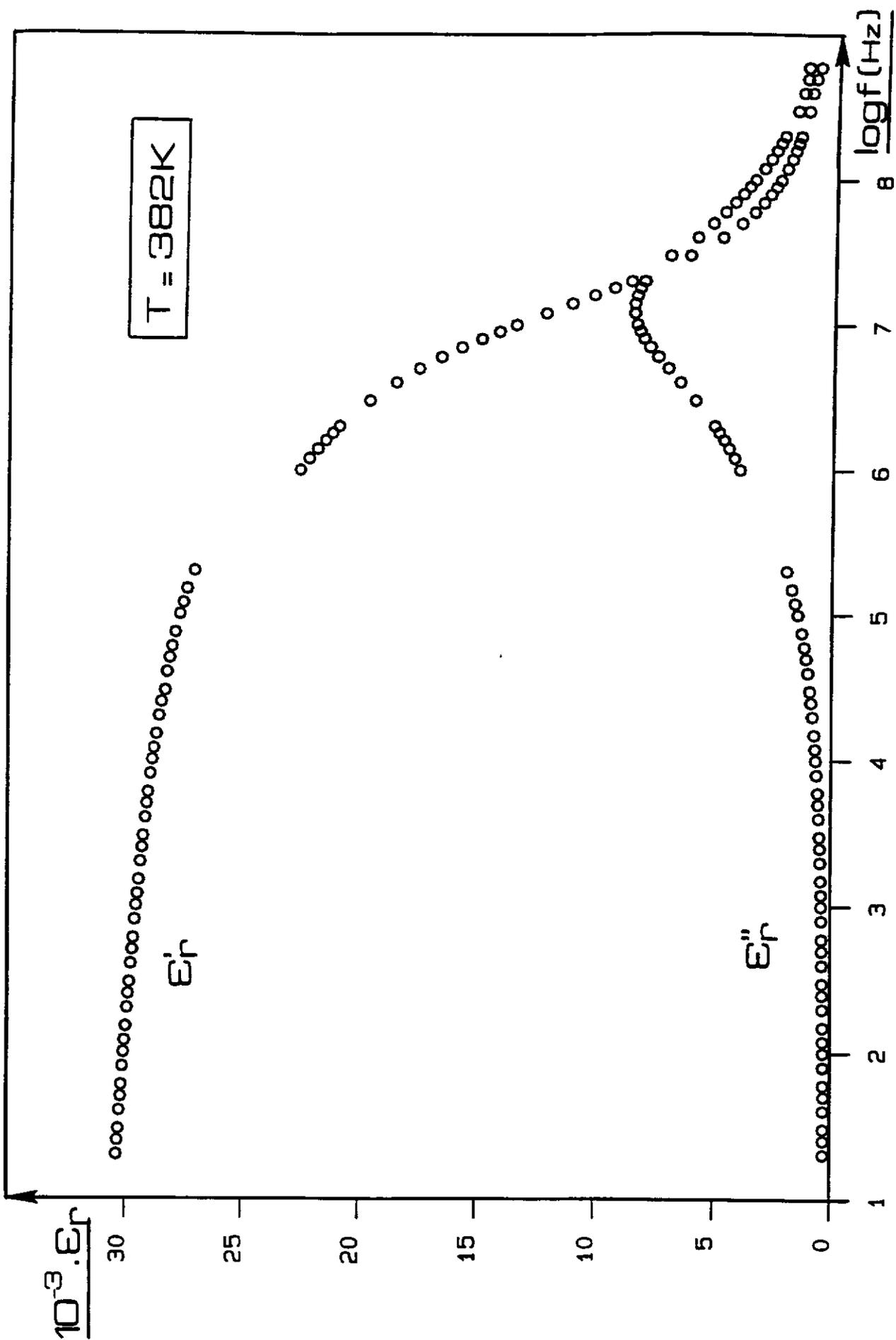


Fig - 101. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (382 K).

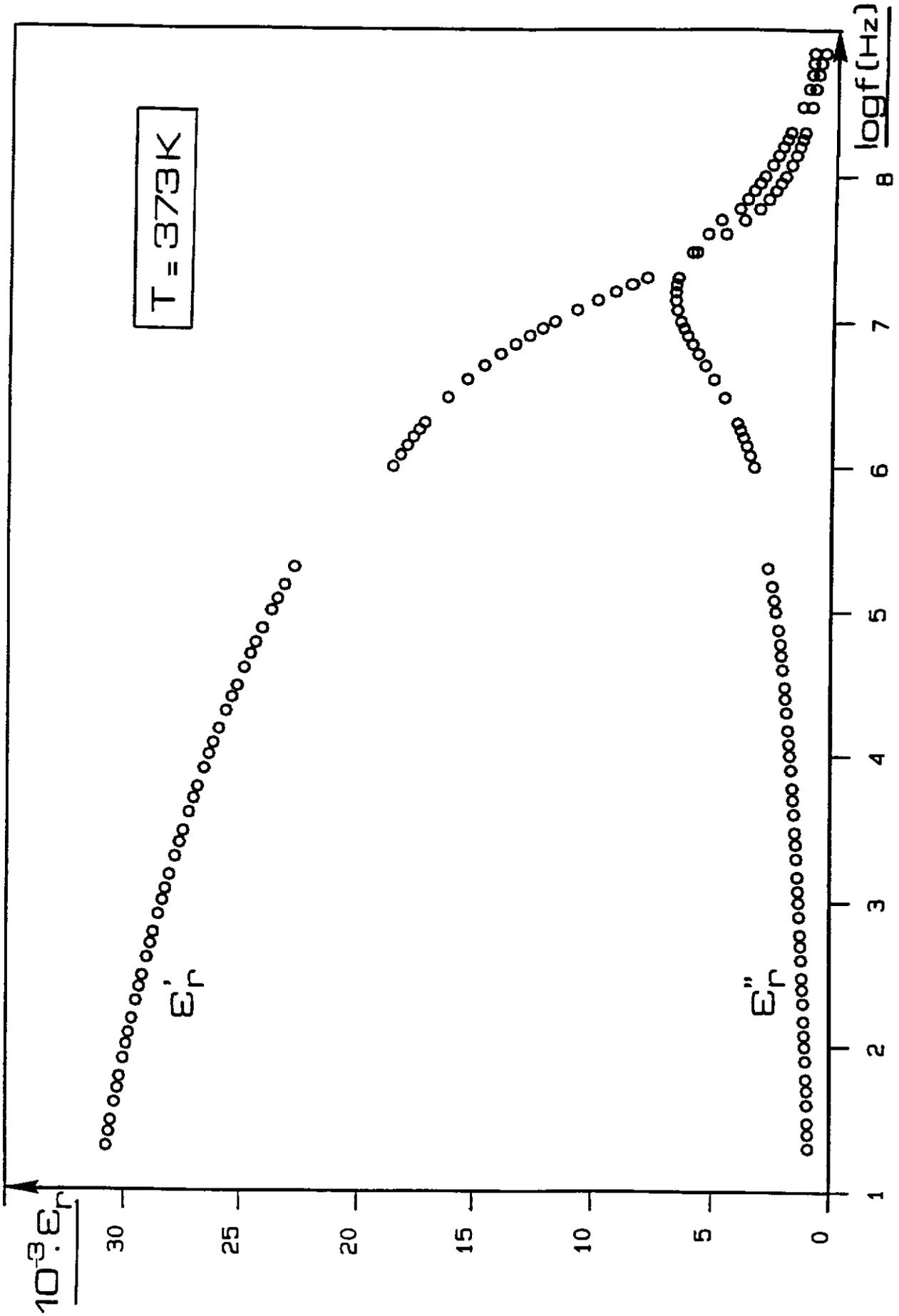


Fig - 102. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (373 K).

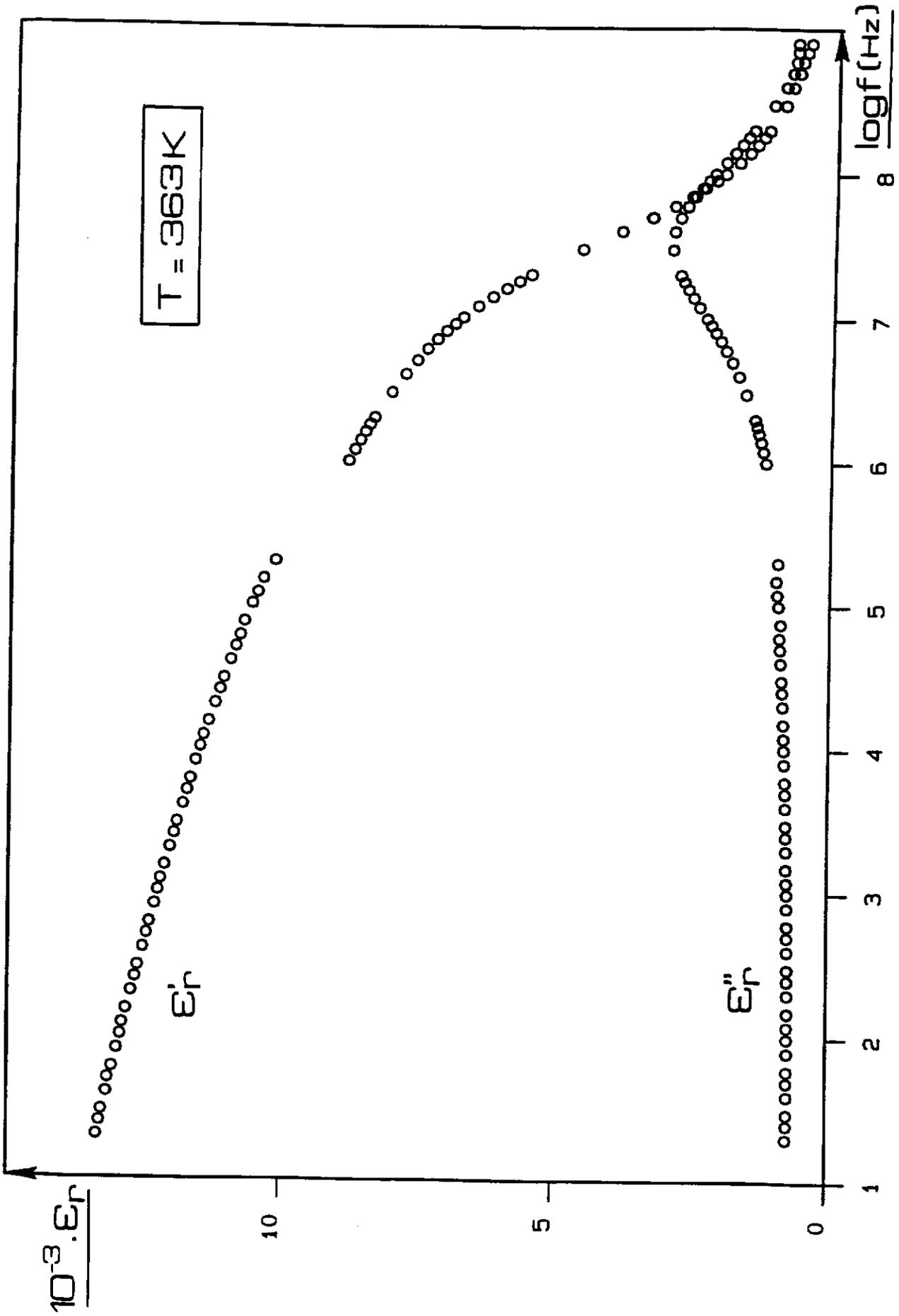


Fig - 103. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (363 K).

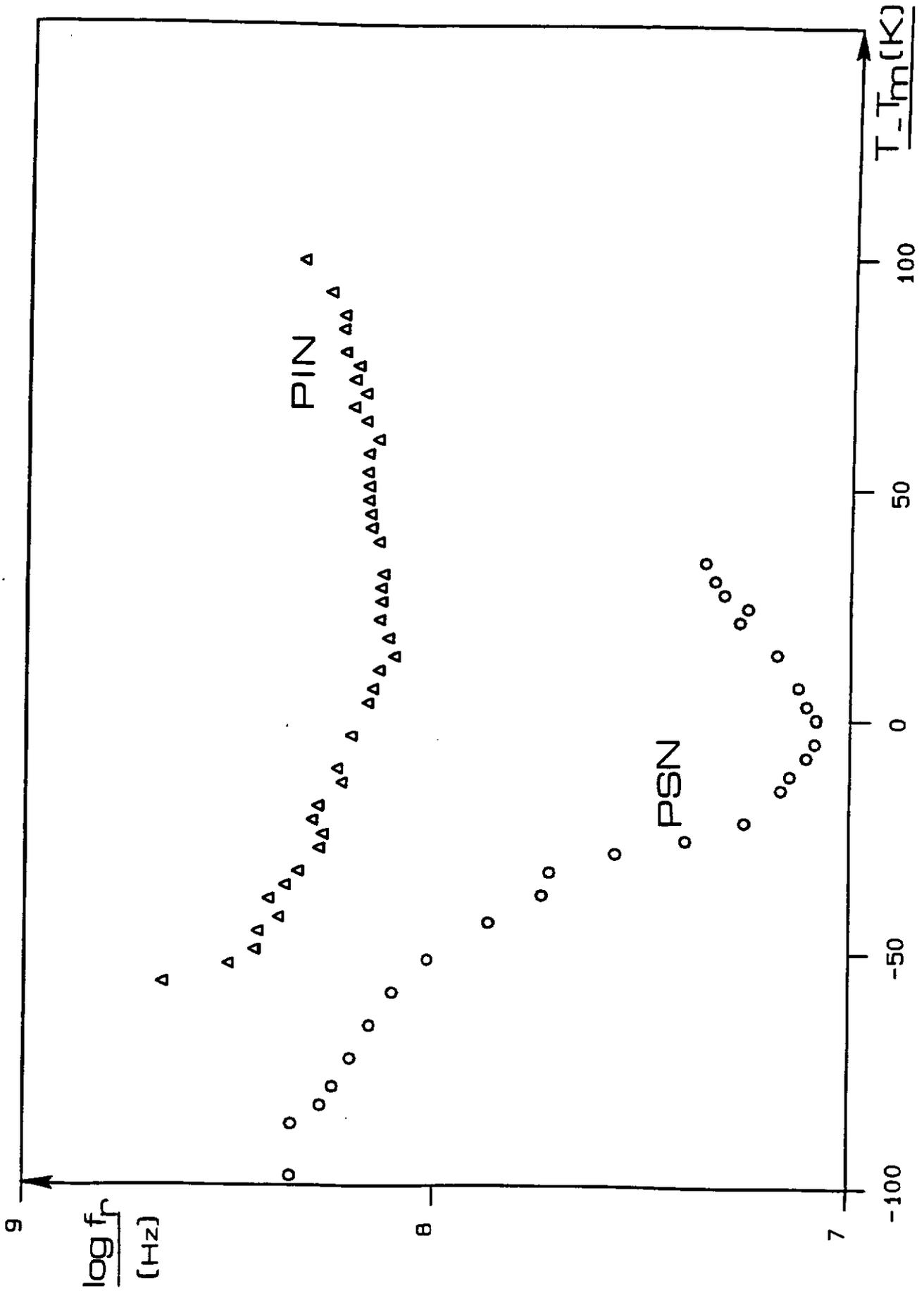


Fig - 104. Evolution thermique de la fréquence de relaxation (PIN; PSN).

VIII - C. DISCUSSION

La réponse diélectrique du PSN désordonné se distingue de celle du PIN sur deux points principaux:

- quelle que soit la température, les valeurs de f_r [RHF] sont nettement plus faibles dans le cas du PSN (Fig.104).

- contrairement au PIN, la relaxation basse fréquence du PSN n'affecte que très faiblement l'allure de la courbe en fréquence de ϵ'' entre 10^6 et 10^9 Hz.

En considérant le modèle des chaînes de corrélation ([RHF]), le premier point semble indiquer que le mouvement coopératif entre les ions Nb^{5+} dans le PSN, est cohérent sur une longueur l_c plus grande que dans le PIN (f_r (PSN) < f_r (PIN)). Le second point de divergence laisse supposer que l'ordre polaire, établi à $T < T_m$, atteint un degré de développement plus important dans le cas du PSN. L'existence d'interactions plus fortes entre les régions polaires ([RBF]) implique effectivement une plus forte décroissance de f_r [RBF] et ainsi une moindre perturbation sur la relaxation haute fréquence. D'autre part, la transformation relaxeur - ferroélectrique mise en évidence par Chu et al. confirme bien l'existence d'un ordre polaire cohérent à longue distance pour $T < T_f$. Si dans le PIN, la phase polaire ne parvient plus à progresser à partir d'une certaine température ($T < T_f$), il semble au contraire que les couplages entre moments dipolaires dans le PSN soient suffisamment forts pour qu'une transformation vers une structure polaire à longue distance puisse être envisageable.

Lors de l'étude des propriétés diélectriques du PMN et de ses dérivés, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant de la nanostructure. Des considérations liées à l'effet d'une distribution plus ou moins homogène des cations B^{n+} en site octaédrique de la perovskite (taille des nanorégions polaires, développement des domaines polaires) ont ainsi

permis d'expliquer les différents comportements observés. Si nous comparons à présent le PIN et le PSN, le désordre chimique dans le sous-réseau cationique B n'est plus, de ce point de vue, un facteur déterminant. Les deux perovskites de type $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ sont caractérisées par des cations B'^{3+} de charges identiques et de tailles voisines ($r_{\text{In}^{3+}} \approx 0,80\text{\AA}$; $r_{\text{Sc}^{3+}} \approx 0,745\text{\AA}$) (45). Le degré de désordre entre les cations B'^{3+} et Nb^{5+} est de ce fait probablement très comparable. Les tailles des régions ordonnées révélées par microscopie électronique en transmission sont voisines et très faibles dans les deux matériaux. En effet, quelle que soit la composition, l'ordre (1B':1Nb) est cohérent seulement à l'échelle de quelques nanomètres. Par ailleurs, le rapport $\text{B}' / \text{Nb} = 1$ dans les deux cas conduit à une matrice désordonnée qui comprend globalement autant d'ions Nb^{5+} que d'ions In^{3+} ou Sc^{3+} .

Ces divers critères ne permettent donc pas d'expliquer les différences observées entre les réponses diélectriques en fréquence. Pourtant, le désordre sur le sous-réseau cationique B n'est pas suffisant dans le PSN pour empêcher l'établissement d'une structure polaire à longue distance. Il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude comparative entre le PIN et le PSN mais cette fois sur le plan de la liaison chimique. Les cations In^{3+} et Sc^{3+} possèdent en effet des configurations électroniques différentes (In^{3+} : $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^0$; Sc^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^0$) qui devraient conduire à des liaisons In - O et Sc - O de nature différente. Les orbitales 3d du scandium et 2p de l'oxygène sont proches en énergie et il existe un recouvrement non négligeable; ces orbitales participent au caractère covalent de la liaison Sc - O. En revanche, dans le cas de l'indium, les orbitales 4d peuvent être considérées comme des orbitales de coeur et ne contribuent pas à la liaison In - O. Ce sont les orbitales 5s de l'indium qui participent à la liaison indium - oxygène. L'effet de la covalence des liaisons sur la température de Curie ferroélectrique est relativement bien connu (51). En revanche, les relations entre relaxations diélectriques et liaison chimique n'ont fait l'objet que de très peu d'investigations.

La contribution covalente à la liaison B - O dans les perovskites de type ABO_3 peut être prise en compte en déterminant explicitement les structures de bandes de ces composés. Parmi les méthodes de calcul d'orbitales moléculaires ou cristallines semi-empiriques

(issues de la chimie quantique), la méthode de Hückel étendue permet de déterminer la structure de bandes ainsi que les courbes de densités d'états totale et partielles (52). Il est ainsi possible d'accéder au caractère liant ou antiliant des différentes liaisons en fonction de l'énergie, à partir des populations de recouvrement (COOP, Crystal Orbital Overlap Population). Les populations de recouvrement sont équivalentes dans le cristal à l'indice de liaison dans les molécules. La méthode de Hückel étendue (fonctions d'onde monoélectroniques décrites à l'aide d'une base d'orbitales atomiques) permet de prendre en compte de façon rigoureuse la structure cristalline via la matrice de recouvrement utilisée pour le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien effectif.

Dans le présent travail, une première approche consiste à comparer la liaison Nb - O aux liaisons B' - O ($B' = \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$) dans les perovskites de type $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Pour cela, nous effectuons un calcul de la structure de bandes de ces composés décrits par une structure idéale parfaitement ordonnée (1B':1Nb)

Les courbes de densités d'états totale et partielles des composés $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (Fig.105) et $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (Fig.106) présentent en commun les caractéristiques suivantes. Les bandes à caractère 2p de l'oxygène sont situées autour de -15eV (bandes 2s au-dessous de -30eV). Seul l'oxygène contribue en haut de bande à caractère 2p. Les états présents à -12 et -17eV sont à caractère covalent plomb 6s - oxygène 2p (contributions équivalentes du plomb et de l'oxygène). Ces bandes sont situées au-dessous du niveau de Fermi E_F ; elles correspondent au plomb et à l'oxygène aux degrés d'oxydations formels +2 et -2 respectivement. Au-dessus du niveau de Fermi, les premiers états vacants (-10eV) sont à caractère t_{2g} du niobium ($4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}$).

Pour des énergies supérieures, les diagrammes présentent des différences notables. Les états à caractère t_{2g} du scandium sont présents autour de -8eV. La plus haute bande possède un caractère à la fois 6p du plomb et e_g du scandium et du niobium (Fig.105). En revanche, dans le cas de l'indium, la seule contribution significative, dans l'intervalle d'énergie considéré, est une faible densité d'états partielle dans les bandes 2p de l'oxygène. Les bandes à caractère essentiellement indium se situent à des énergies supérieures à 1eV.

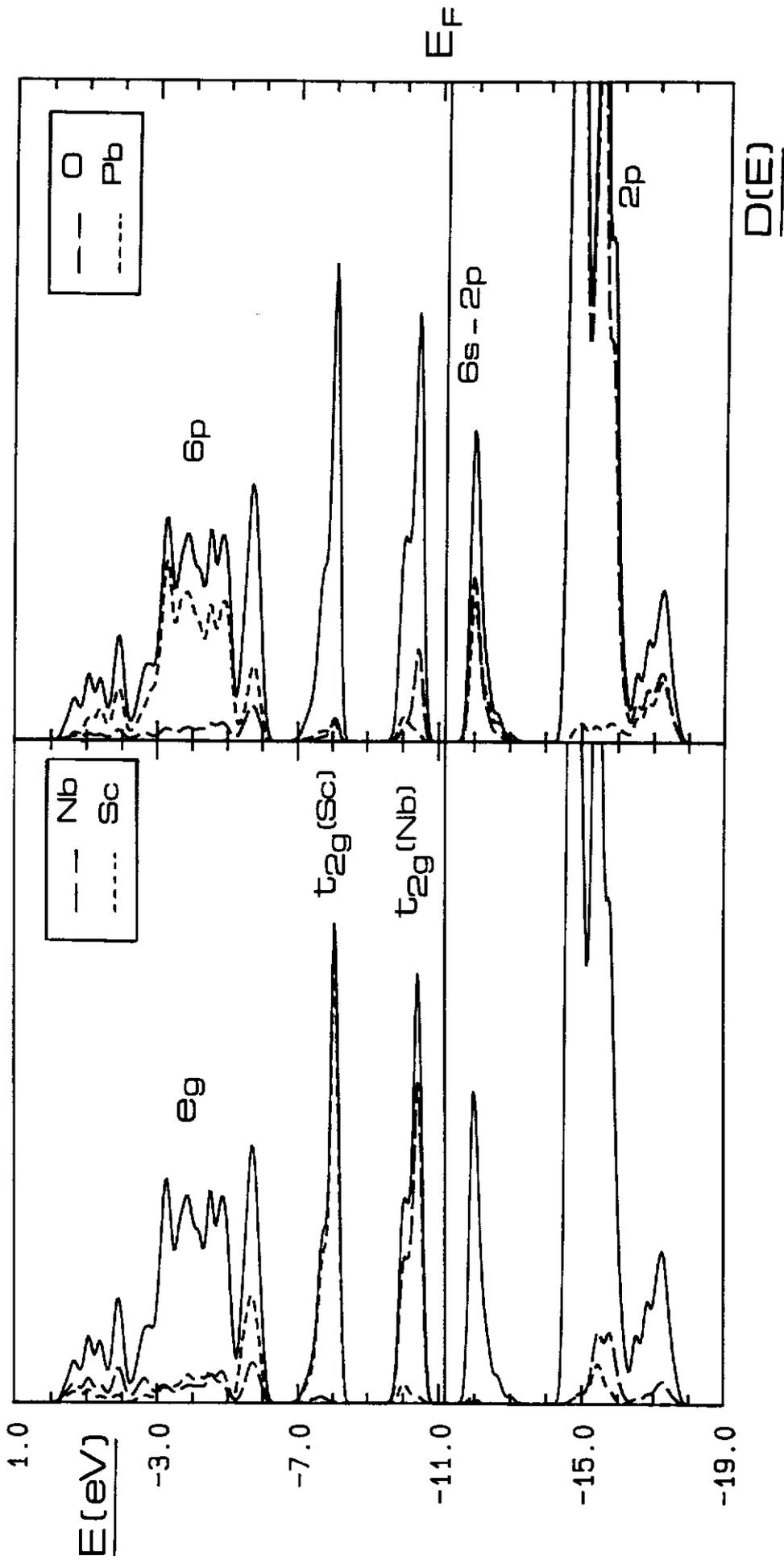
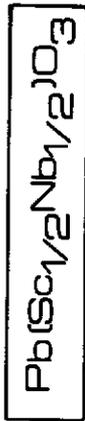


Fig _105 . Courbes de densités d'états totale et partielles

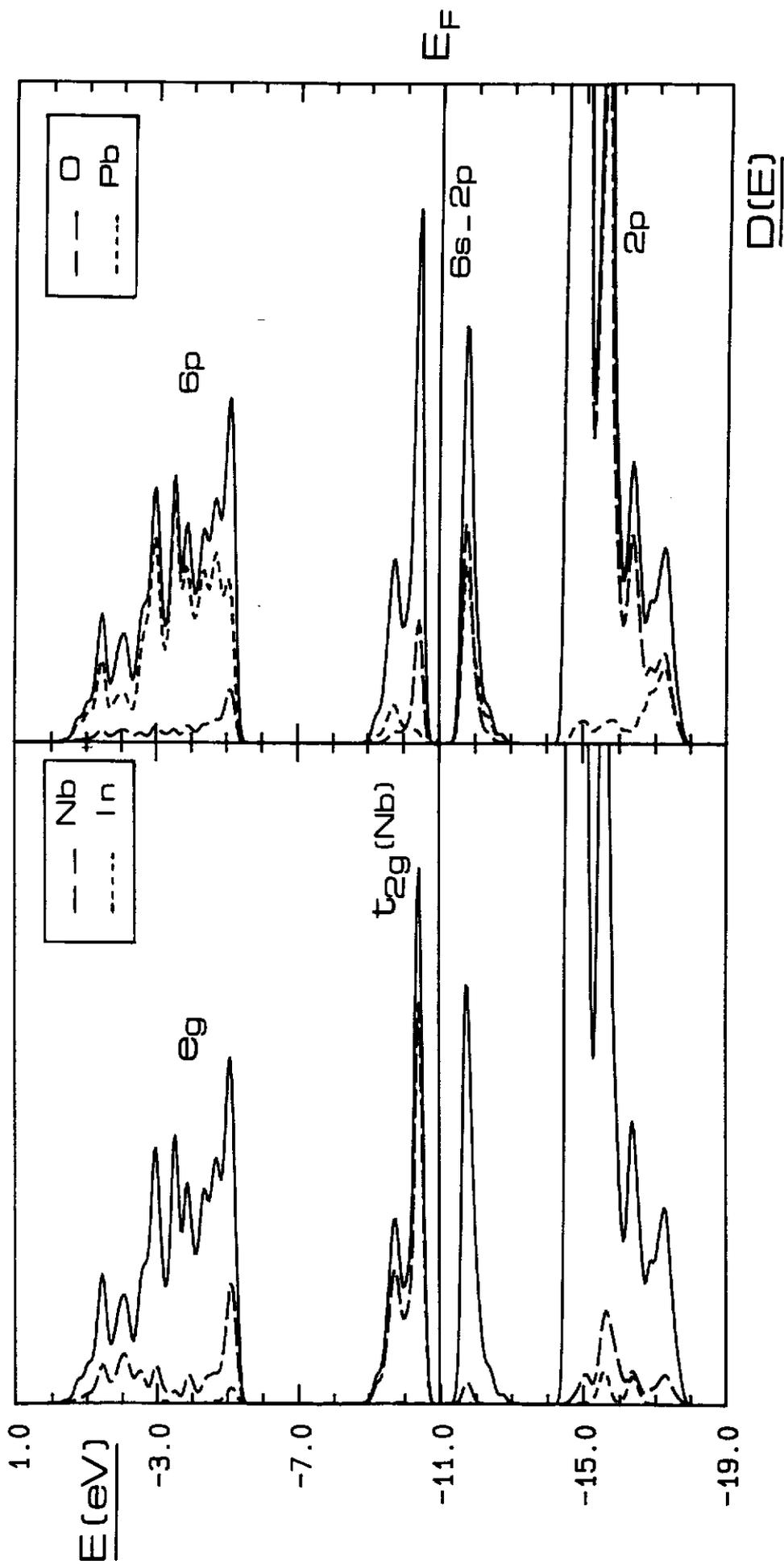
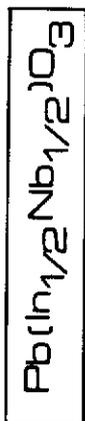


Fig _106 .Courbes de densités d'états totale et partielles

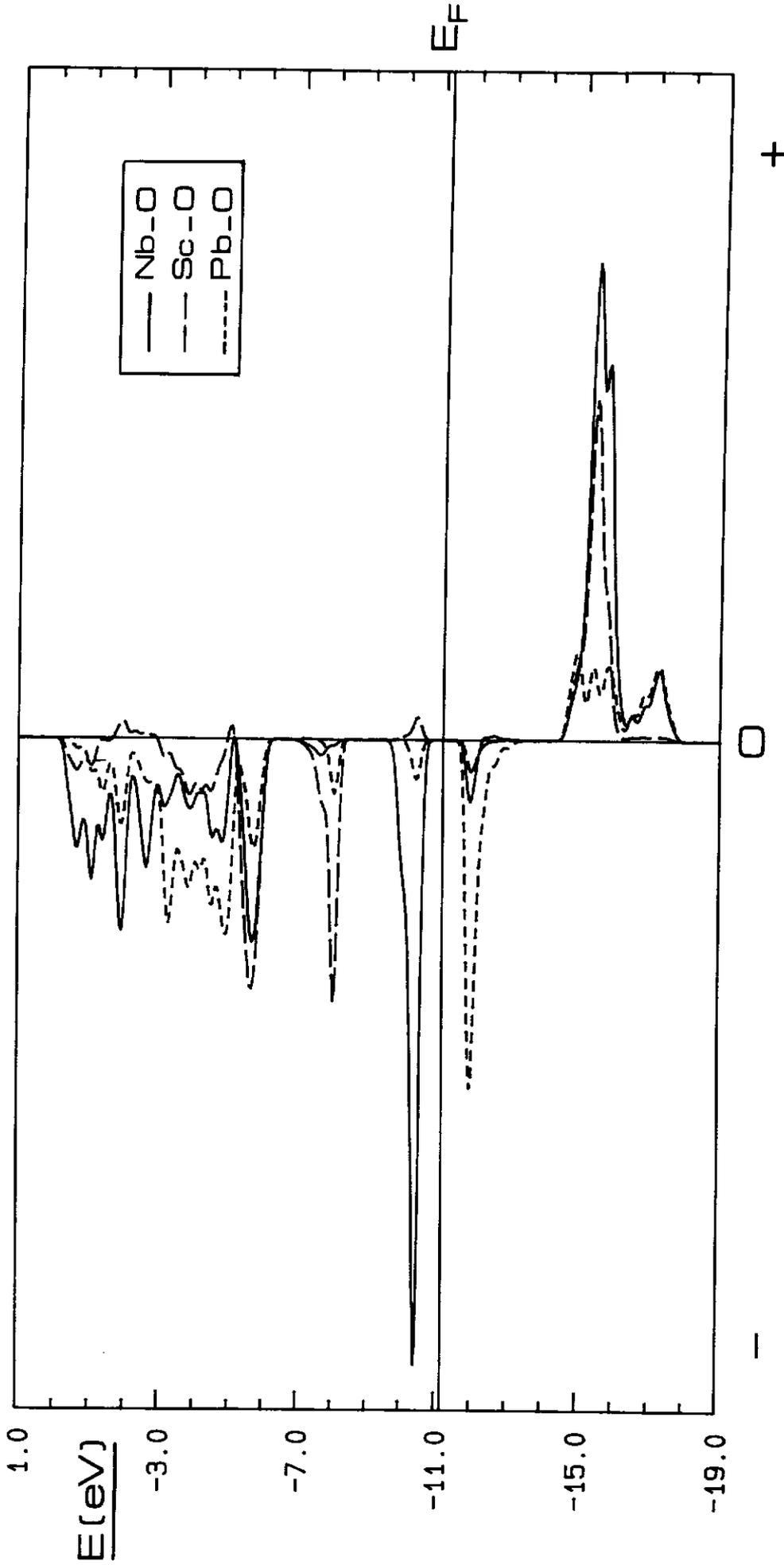
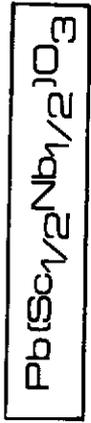
Les courbes de populations de recouvrement montrent le caractère liant ou antiliant des principales liaisons en fonction de l'énergie. Elles sont représentées aux figures 107 et 108 pour le PSN et le PIN respectivement. Les bandes liantes correspondent dans les deux cas aux bandes 2p de l'oxygène et à la première bande 6s-2p du plomb. Les autres états sont antiliants. Ces états vacants renseignent sur la nature des états liants et en particulier sur la symétrie des orbitales atomiques mises en jeu dans les liaisons.

Les liaisons Nb - O et Sc - O sont très semblables: d'une part elles sont proches en énergie, d'autre part elles font intervenir le même type d'orbitales atomiques (3d et 4d) (Fig.107). La similitude de ces liaisons (orbitales de même symétrie) permet d'envisager l'établissement d'orbitales moléculaires ou cristallines faisant intervenir à la fois le scandium, le niobium et l'oxygène (couplage électronique entre Sc et Nb via l'oxygène).

La liaison indium - oxygène est principalement à caractère 5s-2p; elle est essentiellement ionique. Ainsi, les couplages de type π seront quasiment inexistantes puisqu'ils font intervenir les orbitales 5p de l'indium (couplages très faibles avec O_{2p}).

Il apparaît ainsi plus clairement que les chaînes de corrélation, à la base du mécanisme de [RHF], peuvent correspondre à des longueurs plus grandes dans le cas du PSN. En effet, ces chaînes peuvent ici comprendre non seulement des atomes de niobium mais peut être également des atomes de scandium qui pourraient servir de "relais" vu les analogies entre liaisons Nb - O et Sc - O. La fréquence de relaxation s'en trouve ainsi d'autant plus basse. Par contre dans le cas du PIN, les chaînes de corrélation ne correspondent probablement qu'aux atomes de niobium, les atomes d'indium étant susceptibles de "casser" ces chaînes. Leurs longueurs s'en trouvent ainsi plus faibles et de ce fait la valeur f_T [RHF] est plus élevée.

Par ailleurs, la similitude entre les liaisons Nb -O et Sc - O peut faciliter les interactions entre régions polaires. Elle favorise de ce fait l'établissement d'un ordre polaire à longue distance, compensant ainsi l'effet lié au désordre chimique. Un tel développement peut ainsi expliquer la transition relaxeur - ferroélectrique et conduire dans cet état à des domaines ferroélectriques de taille microscopiques. Un tel effet n'est pas observé dans le



Fig_107 . Populations de recouvrement (COOP)

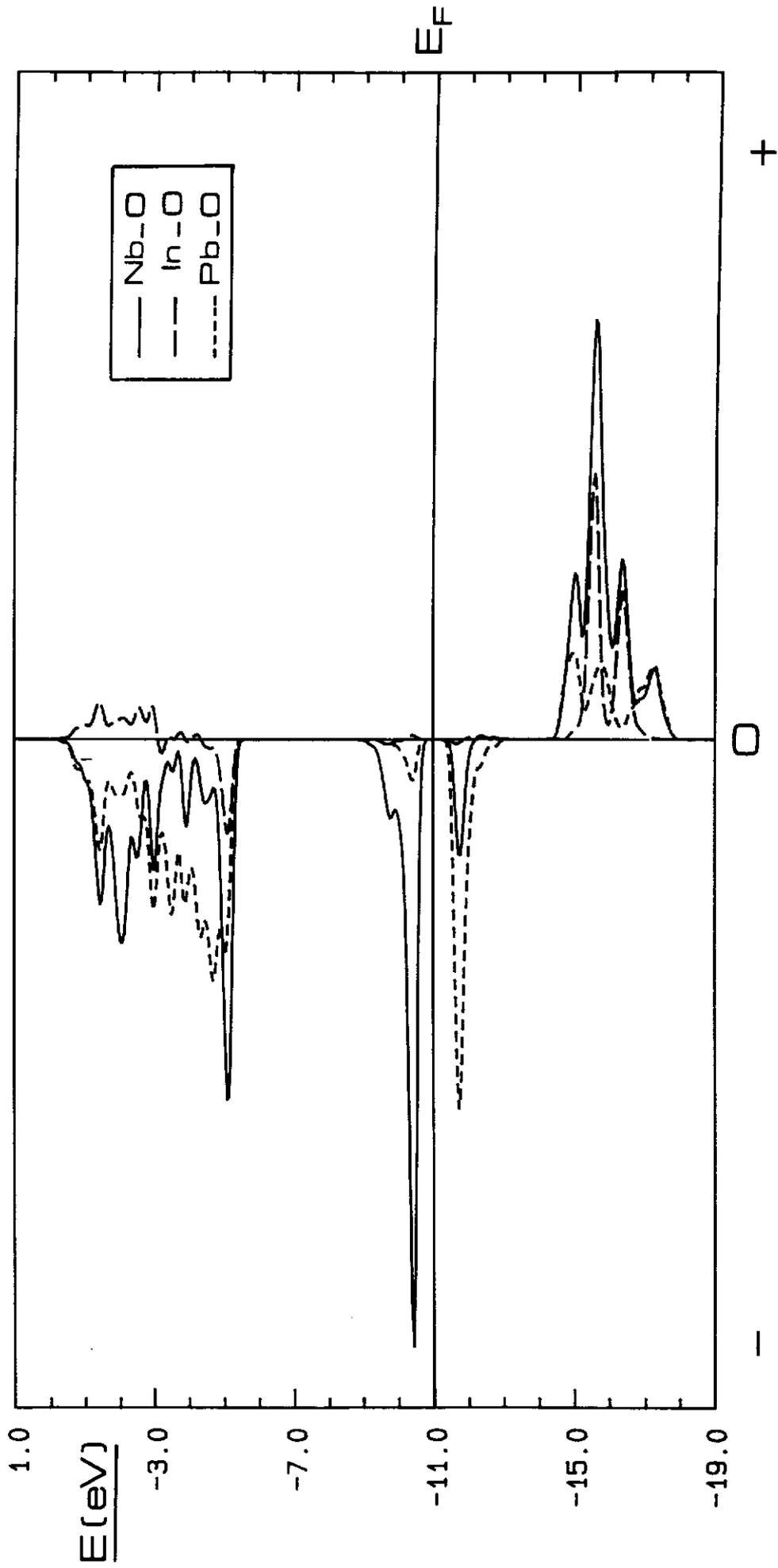
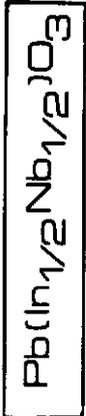


Fig. 108. Populations de recouvrement (COOP)

PIN en raison ici de la différence plus marquante entre les liaisons Nb - O et In - O (symétrie différente des orbitales mises en jeu).

Ces interprétations ne constituent qu'une première approche. Les premiers résultats sont cependant prometteurs. Il conviendrait d'envisager une modélisation encore plus réaliste en considérant un ordonnancement différent des cations B^{3+} , Nb^{5+} et/ou en prenant en compte les distorsions structurales (différentes longueurs de liaison Nb - O). Il serait intéressant de préciser le rôle du plomb en terme de liaisons concurrentielles. En effet, nous observons déjà une plus grande ionicité des bandes 2p, 3d et 4d comparées à celles des perovskites au lanthane ou au strontium par exemple (53); ce résultat est dû naturellement à la forte covalence de la liaison plomb - oxygène. Par ailleurs il serait intéressant d'effectuer des calculs comparatifs avec des phases contenant du tantale (à la place du niobium) ou d'autres cations B^{3+} (à la place de Sc^{3+} ou In^{3+}).

CHAPITRE IX

**INFLUENCE DE L'ORDRE CATIONIQUE SUR LA RELAXATION
HYPERFREQUENCE DE CERAMIQUES DE $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$**

Etant donné les différences de charge et de rayon ionique entre les cations Sc^{3+} et Ta^{5+} ($r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,745\text{\AA}$, $r_{\text{Ta}^{5+}} = 0,64\text{\AA}$ en coordinence 6) (45), la perovskite complexe $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) semble susceptible d'être obtenue dans un état soit ordonné, soit désordonné suivant le traitement thermique utilisé (6). Des études réalisées simultanément par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission ont effectivement permis de mettre en évidence divers degrés d'ordre selon la méthode de synthèse (6, 54, 55). Les échantillons ont été antérieurement caractérisés par mesures diélectriques à basse fréquence (6, 56). L'existence d'une transition diffuse et d'une dispersion en fréquence de la permittivité classe le PST désordonné parmi les ferroélectriques de type relaxeur. Le PST ordonné présente, en revanche, un comportement proche de celui d'un ferroélectrique classique (maximum étroit de ϵ' et relativement peu de dispersion en fréquence). Ces études ont également montré que la température du maximum de permittivité, T_m , est plus élevée pour le matériau ordonné; la valeur correspondante de ϵ' , ($\epsilon'_{r_{\text{max}}}$) est en revanche ici beaucoup plus faible (6). Ces effets sont d'autant plus amplifiés que le degré d'ordre est plus élevé (56).

Le composé $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ nous intéresse tout particulièrement dans la mesure où l'étude de ses propriétés dans la gamme $10^6 - 10^9\text{Hz}$ peut permettre enfin de déterminer l'influence de l'ordre ou du désordre sur les caractéristiques de la relaxation hyperfréquence. Les perovskites décrites dans les chapitres précédents n'ont pas permis jusqu'alors d'envisager une telle étude en raison de la difficulté d'obtenir ces compositions dans un état ordonné.

IX - A ELABORATION DES CERAMIQUES

La synthèse des poudres est réalisée en deux étapes (57):

- formation de la phase wolframite ScTaO_4 par calcination à 1350°C pendant 4 heures d'un mélange des oxydes de scandium et de tantale
- la phase perovskite PST est obtenue par calcination à 1000°C pendant 3 heures d'un mélange de ScTaO_4 et PbO broyé au préalable pendant 24 heures.

Les céramiques sont ensuite frittées à 1530°C pendant 20 minutes. L'addition d'un excès de 10% en masse de PbO à la poudre de PST permet de compenser les pertes en oxyde de plomb au cours du frittage. Il est alors possible d'obtenir le PST désordonné par refroidissement naturel du four. En vue d'atteindre la phase ordonnée, le frittage est suivie d'un recuit à 950°C pendant 62 heures; la céramique est alors placée en creuset fermé et entourée de poudre de PbZrO_3 afin de limiter les pertes en PbO par volatilisation. La compacité des céramiques est voisine de 0,97. La pureté des phases obtenues est contrôlée par diffraction des rayons X. L'ordre se matérialise par des raies de surstructure de faible intensité.

IX - B ETUDE DIELECTRIQUE

L'évolution de ϵ'_r et de ϵ''_r en fréquence est déterminée entre 10^6 et 10^9Hz et à diverses températures. A 1kHz, la valeur de T_m est soit 295K, soit 285K selon que le PST est ordonné ou désordonné.

Les spectres obtenus à $T > T_m$ révèlent l'existence d'une relaxation à haute fréquence pour les deux phases (Fig.109). La relaxation est de type Debye dans les deux cas; les valeurs de α déduites des courbes théoriques sont pratiquement nulles. Aucun phénomène de dispersion n'apparaît à basse fréquence. Les valeurs de ϵ'_r et de ϵ''_r sont plus élevées à 10^6 Hz pour la phase désordonnée; ceci est en bon accord avec les résultats annoncés antérieurement à plus basse fréquence (56). D'autre part, les spectres obtenus à haute fréquence montrent que le maximum de ϵ''_r est plus élevé pour la céramique désordonnée (Fig.109).

Les résultats obtenus à une température voisine de T_m suscitent plusieurs remarques:

- la relaxation haute fréquence subsiste encore à cette température pour les deux céramiques;

- dans le cas du matériau désordonné, la réponse diélectrique à haute fréquence semble à présent perturbée par une contribution basse fréquence; la valeur de ϵ'_r diminue et celle de ϵ''_r n'est pas nulle entre 10^6 et 10^7 Hz (Fig.110). Ce comportement apparaît aussi pour le PST ordonné mais de façon moins nette cependant. Remarquons que la valeur f_T [RHF] est dans ce dernier cas plus élevée; de ce fait, l'allure du maximum de ϵ''_r semble moins dissymétrique.

Les courbes obtenues à $T < T_m$ sont très voisines. Bien que ϵ'_r et ϵ''_r soient toujours plus élevés dans le cas du PST désordonné, les variations en fréquence ont malgré tout en commun le fait que ϵ''_r ne varie que très faiblement en fréquence au voisinage de 10^6 Hz. Les mesures basse fréquence confirment bien les valeurs pratiquement constantes de ϵ''_r même lorsque la fréquence diminue jusqu'à 10^4 Hz (56).

Les mesures réalisées entre 250 et 450K permettent de suivre ainsi l'évolution thermique de la fréquence de relaxation f_T [RHF] (Fig.111). Quel que soit le degré d'ordre, la relaxation haute fréquence est observée dans toute la gamme de température considérée; elle est caractérisée en outre par une valeur minimale de f_T au voisinage de T_m . Cependant le fait le plus remarquable, qui résulte de l'étude hyperfréquence, est la valeur plus élevée de f_T [RHF] pour la phase ordonnée dans tout le domaine de température.

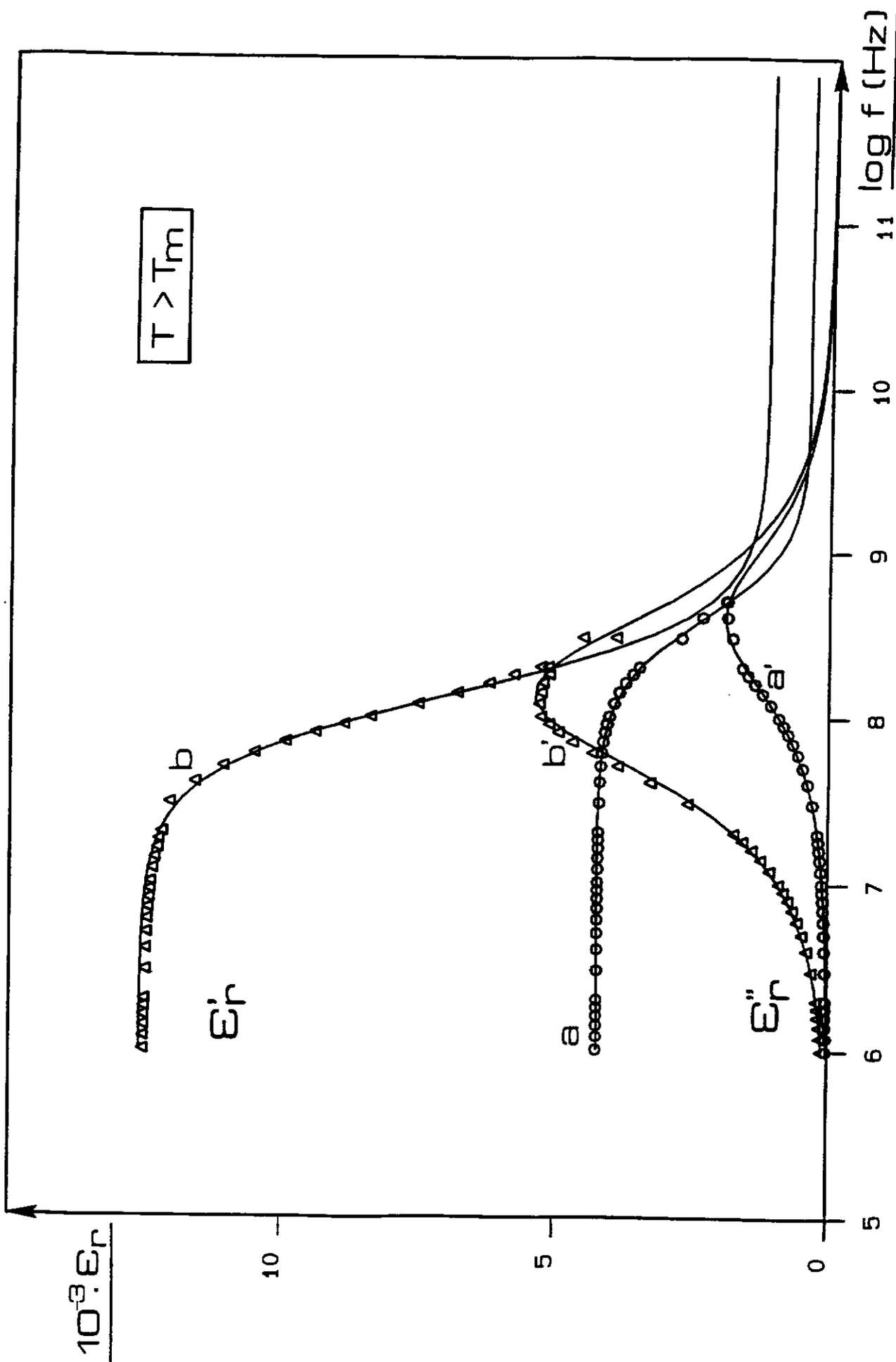


Fig - 109. Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence à $T > T_m$ (PST ordonné (a,a') ; PST désordonné (b,b')).
 (o points exp.; — courbe théorique).

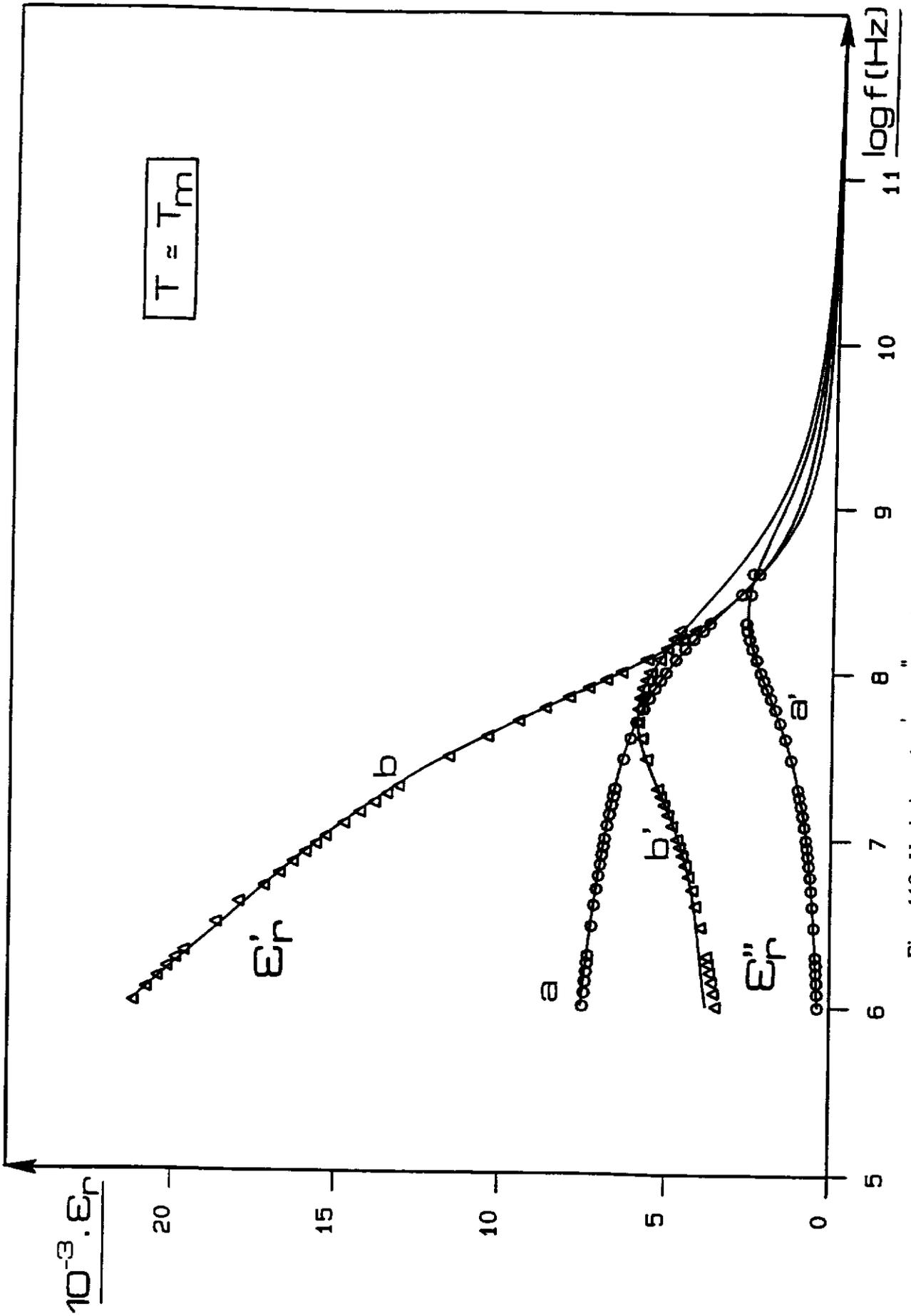


Fig - 110. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à $T \approx T_m$.

(PST) ordonné (a,a') ; PST désordonné (b,b').
(o points exp.; — courbe théorique).

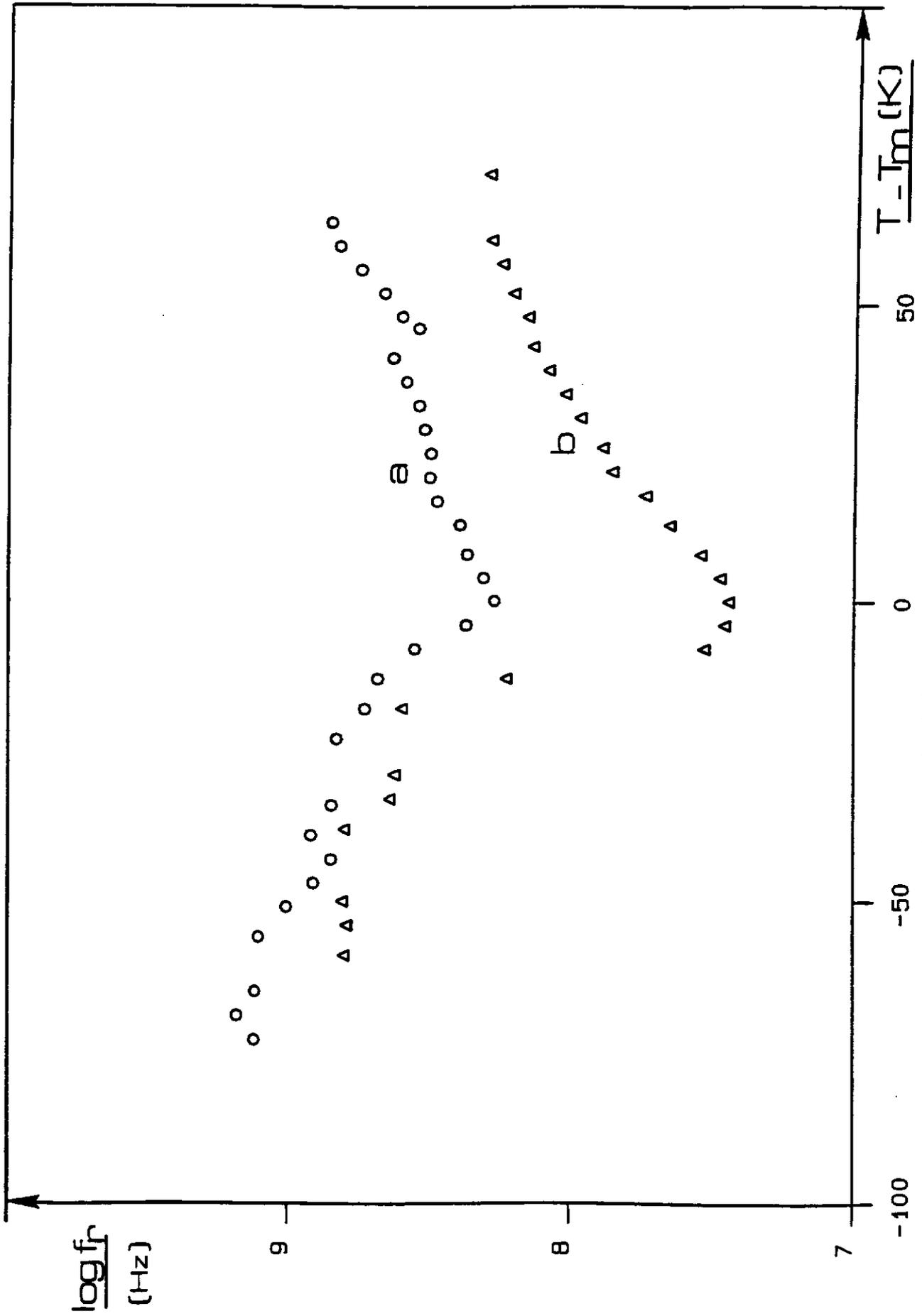


Fig - 111. Evolution thermique de la fréquence de relaxation (PST ordonné (a); PST désordonné (b)).

Les valeurs de f_T [RBF] ne peuvent pas être déterminées en raison de la très faible variation de ϵ'' au-dessous de 10^6 Hz (PST ordonné ou désordonné). En utilisant le modèle de Vogel Fulcher, Chu et al. ont d'ailleurs obtenu des valeurs de T_f ("freezing temperature") relativement proches de T_m (56).

IX - C. DISCUSSION

Il est intéressant de noter en premier lieu la valeur de T_m plus faible pour les PST (ordonné ou désordonné) que pour le PSN ($T_m = 385$ K). Une telle différence peut s'expliquer par le caractère moins covalent des liaisons Ta - O. Cet effet de liaison chimique conduit à une moins grande déformation des octaèdres dans la perovskite au tantale et donc à une diminution de la température de transition. Un tel résultat a déjà été annoncé pour d'autres composés de type perovskite: par exemple, T_C (KNbO_3) = 691K et KTaO_3 est toujours paraélectrique jusqu'à 1,6K (58). Un comportement identique peut être observé également dans des matériaux de structure différente mais comportant toujours des octaèdres d'oxygène: citons T_C (LiNbO_3) = 1483K et T_C (LiTaO_3) = 958K (58). Ce type de raisonnement ne peut, cependant, pas être généralisé à l'ensemble des perovskites complexes à base de plomb; en effet, dans la plupart de ces matériaux il ne se produit pas réellement une transition structurale mais plutôt une transformation entre un état polaire et un état non polaire.

Compte tenu des résultats basse fréquence difficilement exploitables, nous tenterons d'analyser principalement l'influence de l'ordre et du désordre cationique sur la réponse diélectrique en hyperfréquence. La relaxation hyperfréquence est liée à l'existence de chaînes de corrélation constituées bien évidemment d'ions actifs sur le plan ferroélectrique (ici Ta^{5+} pour le PST). Le mouvement coopératif des ions Ta^{5+} est cohérent sur une longueur l_C qui dépend certainement des proches voisins du tantale. La fréquence de relaxation f_T

[RHF] correspondante varie naturellement en fonction de la longueur de ces chaînes. Notons cependant que la condition de non interaction entre les clusters polaires isolés est requise pour la validité de ce modèle hyperfréquence (relaxation de type Debye). Sur la base de telles considérations, la longueur des chaînes de corrélation dépend probablement de la répartition spatiale des cations Sc^{3+} et Ta^{5+} .

Des études réalisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission ont permis de décrire la nanostructure de chaque PST ordonné ou désordonné:

- le PST désordonné est constitué de nanorégions ordonnées de faible taille (une dizaine de nanomètres) (54, 6).

- les images obtenues par la technique en champ sombre révèlent, pour le PST ordonné, une nanostructure plus complexe. Les domaines ordonnés observés sont séparés par des parois d'antiphases et la distribution de leur taille est relativement large (20 à 400nm) (54).

Ainsi, l'ordre ne semble pas homogène dans tout le matériau. D'autre part, il apparaît sur les clichés de diffraction électronique des réflexions correspondant à l'indexation (110); celles-ci sont normalement interdites lorsqu'il existe au sein du matériau un ordre classique décrit dans la symétrie $Fm\bar{3}m$ (54, 59). Ces taches correspondent à des petites régions caractérisées par un ordre différent de celui jusqu'alors observé (1Sc:1Ta). Il est intéressant de noter l'analogie entre ces taches et celles de type α observées lors de l'étude du PIN (chapitre VII). Pour cette dernière composition, ces taches supplémentaires avaient été reliées à l'existence des régions polaires. Randall et al, ont par ailleurs envisagé la coexistence de microdomaines et de nanodomaines polaires. Ceci peut déjà expliquer le fait que la dispersion basse fréquence n'a pas complètement disparu dans le PST ordonné (60). L'existence dans le matériau de zones ni parfaitement ordonnées ni parfaitement désordonnées permet d'envisager l'existence de clusters constitués d'ions Ta^{5+} ; ceci justifie ainsi l'existence de la relaxation haute fréquence même dans le cas du PST ordonné. Par ailleurs, une augmentation de l'ordre scandium - tantale conduit probablement à haute température à l'apparition de clusters polaires de taille plus faible (régions ordonnées plus grandes). En effet, une distribution ordonnée du scandium et du

tantale inhibe les fluctuations de composition vu que l'ordre 1Sc:Ta correspond à la composition globale ($\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}$).

Une longueur des chaînes de corrélation, l_c , probablement plus faible dans le PST ordonné devrait ainsi conduire à une fréquence de relaxation f_r [RHF] plus élevée. Les courbes $f_r = f(T)$ obtenues pour les deux céramiques sont en bon accord avec ce type de raisonnement (Fig.111).

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la mise en évidence, de la caractérisation et de l'interprétation des relaxations diélectriques dans les matériaux ferroélectriques. De telles études n'ont pu voir le jour que grâce à la mise au point et à l'automatisation de mesures diélectriques dans de larges gammes continues de fréquence (10 à 10^9 Hz) et de température (80 à 450K).

Les matériaux étudiés sont des céramiques perovskites soit dérivées de BaTiO_3 , soit contenant du plomb et de type $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$. Le choix de la structure perovskite s'explique par le fait que ce type d'études est très nouveau et que les interprétations souvent délicates nécessitent un réseau cristallin relativement simple. Par ailleurs, les céramiques perovskites sont celles qui sont de loin le plus utilisées pour toutes les applications diélectriques.

Les études antérieures effectuées sur les oxydes dérivés de BaTiO_3 ont tout d'abord été étendues aux oxyfluorures. Il existe, pour toutes les compositions, une seule relaxation apparaissant dans le domaine des hyperfréquences; son origine est interprétée à l'aide d'un modèle de double puits de potentiel en faisant intervenir des chaînes de corrélation. Une relation étroite entre température de Curie, fréquence de relaxation (f_r) et liaison chimique a été mise en évidence.

Depuis quelques années, un nouvel axe de recherche se développe; il s'agit des relaxeurs ferroélectriques perovskites et de type $\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$. L'intérêt qu'ils suscitent est directement lié à l'existence d'une transition de phase diffuse qui conduit à une permittivité élevée dans une large gamme de fréquence. Le composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) a fait l'objet de très nombreux travaux; il est considéré, à ce titre, comme un modèle pour l'étude des relaxeurs ferroélectriques. Si les propriétés de basse fréquence sont assez bien connues; le comportement hyperfréquence était pratiquement inexploré jusqu'à présent. Nous avons mis en évidence deux relaxations diélectriques: une relaxation hyperfréquence [RHF] qui existe dans tout l'intervalle de température envisagé et une relaxation basse fréquence [RBF] qui n'intervient que pour $T \leq T_m$ (T_m est la température du maximum de permittivité réelle). L'origine de la première est attribuée à des sauts

coopératifs des ions Nb^{5+} le long de chaînes de corrélation. Les interactions entre régions polaires à basse température sont responsables du mécanisme de relaxation basse fréquence. La fréquence de relaxation hyperfréquence présente un minimum à T_m , la fréquence de relaxation basse fréquence, qui n'existe que pour $T \leq T_m$, décroît quand T diminue. Le comportement relaxeur est étroitement lié à l'existence d'une nanostructure très complexe; en particulier l'inhomogénéité chimique conduit à l'existence de nanorégions ordonnées (1Mg:1Nb) et de clusters polaires plus riches en niobium que la composition globale.

Afin de mieux définir les corrélations propriétés - nanostructure, la variation des caractéristiques des deux relaxations a été étudiée en fonction du caractère relaxeur plus ou moins prononcé:

- la substitution du titane au couple magnésium - niobium provoque une diminution du caractère diffus de la transition résultant de la diminution de l'ordre (1Mg:1Nb). En revanche les régions polaires se développent favorisant de ce fait leurs interactions. Ainsi, si la [RHF] subsiste toujours quelle que soit la composition, la fréquence [RBF] diminue avec le taux de substitution conduisant à un état ferroélectrique non relaxeur de plus en plus marqué.

- la substitution du lanthane au plomb provoque au contraire une augmentation du caractère diffus de la transition résultant ici de la croissance des domaines ordonnés (1Mg:1Nb); la matrice désordonnée sera de ce fait d'autant plus riche en niobium. Les chaînes de corrélation entre cations Nb^{5+} , à la base du mécanisme de relaxation, ont ainsi une longueur plus grande, résultat en accord avec la diminution de la valeur de f_r [RHF]. En contre partie les interactions entre régions polaires sont moins fortes entraînant une valeur de f_r [RBF] plus élevée.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur des composés $Pb (B'_{1/2} B''_{1/2}) O_3$ désordonnés c'est-à-dire comportant autant d'atomes B' que B'' distribués statistiquement. Dans un premier temps une étude comparative a été effectuée entre $Pb (In_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$ et $Pb (Sc_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$. Tous deux présentent encore une relaxation haute fréquence. La valeur de f_r [RHF] est cependant toujours plus élevée pour le composé $Pb (In_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$. Ils présentent également tous deux une relaxation basse fréquence. Le désordre cationique

et la quantité importante d'ions inactifs B^{3+} ($B^{3+} / Nb^{5+} = 1$, comparé au PMN pour lequel $Mg^{2+} / Nb^{5+} = 1/2$) ne devrait pas favoriser l'établissement d'un ordre polaire à longue distance; ce résultat est en bon accord avec la faible décroissance de f_r [RBF] quand T diminue à partir de T_m dans le cas de $Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O_3$. Au contraire la valeur de f_r [RBF] décroît rapidement quand T diminue pour $Pb (Sc_{1/2}Nb_{1/2}) O_3$ impliquant des interactions fortes entre régions polaires et de ce fait des tailles de régions ordonnées très petites. Ces différences ont été explicitées grâce à une approche simple du point de vue de la liaison chimique; elle s'appuie en particulier sur le degré de covalence des liaisons plus grand pour $Sc - O$ que pour $In - O$.

Enfin, une étude comparative des relaxations diélectriques a été effectuée sur deux céramiques de même composition $Pb (Sc_{1/2}Ta_{1/2}) O_3$ mais comportant soit un ordre, soit un désordre cationique. La plus grande taille des régions ordonnées (ordre) entraîne naturellement une taille très faible des régions polaires. La céramique ordonnée présente ainsi une valeur de f_r [RHF] plus élevée que la céramique désordonnée. Il existe également une contribution basse fréquence pour les deux céramiques; la valeur pratiquement constante de ϵ'' de 10^2 à 10^7 Hz ne permet pas de préciser la valeur de f_r [RBF].

L'ensemble de ces travaux constitue une contribution à l'étude des relaxations diélectriques dans des céramiques de structure perovskite qu'elles soient ferroélectriques ou relaxeurs. Ils ont montré les relations étroites entre fréquence de relaxation, température de transition, nanostructure et liaison chimique. Ils permettent d'entrevoir des lois qui régissent la variation des caractéristiques des relaxations avec la nature des substitutions cationiques, le rapport entre le nombre d'atomes B' et B'' en site octaédrique, l'ordre ou le désordre,....

Ces règles sont susceptibles d'être utilisées dans le but de sélectionner des compositions en vue d'optimiser les propriétés diélectriques en fonction de divers type d'applications (condensateurs, absorbants hyperfréquence, résonateurs diélectriques,...).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.E.Cross
Ferroelectrics, **76**, 241 (1987).
- (2) G.Smolenskii and A.Agranoskaya
Sov. Phys. Solid State, **1**, 1429 (1960).
- (3) D.Viehland, M.Wuttig and L.E.Cross
Ferroelectrics, **120**, 71 (1991).
- (4) P.Bonneau
Thèse, Université Paris VI, 1991.
- (5) N.de Mathan, E.Husson and A.Morell
Mat. Res. Bull., **27**, 867 (1992).
- (6) N.Setter and L.E.Cross
J. Appl. Phys., **51**, 4356 (1980).
- (7) S.Kazaoui, J.Ravez, C.Elissalde and M.Maglione
Ferroelectrics, **135**, 85 (1992).
- (8) P.W.Anderson
Physics of Dielectrics, ed. by G.I.Skanavi, K.V.Filipova, Proc. 2nd All. -
Union Conf. Phys. Dielectrics, Novembre 1958 (Acad. Sc. URSS, Moscou
1960), p.290.
- (9) W.Cochran
Phys. Rev. Lett., **3**, 412 (1959).
- (10) K.S.Cole and R.H.Cole
J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- (11) D.W.Davidson and R.H.Cole
J. Chem. Phys., **19**, 1484 (1951).
- (12) E.Husson and A.Morell
Key Engineering Materials, **68**, 217 (1992).
- (13) G.Burns and F.H.Dacol
Solid State Commun., **48**, 853 (1983).

- (14) G.Burns and F.H.Dacol
Phys. Rev. B, **30** (1984).
- (15) C.B.Sawyer and C.H.Tower
Phys. Rev., **35**, 269 (1930).
- (16) N.Belhadj-Tamar and A.Fourier-Lamer
L'Onde Electrique, **68**, N°1, 50 (1988).
- (17) A.Largeteau and D.Aviles-Castro
Mat. Res. Bull., **25**, I - III (1990).
- (18) S.Kazaoui
Thèse, Université Bordeaux I (1991).
- (19) S.C.Abrahams, S.K.Kurtz and P.B.Jamieson
Phys. Rev., **172**, 551 (1968).
- (20) R.Comes, M.Lambert and A.Guinier
Solid State Comm., **6**, 715 (1968).
- (21) M.Maglione, R.Böhmer, A.Loidl and U.T.Höchli
Phys. Rev. B, **40**, 11441 (1989).
- (22) A.Simon and J.Ravez
Ferroelectrics, **24**, 305 (1980).
- (23) A.Benziada, J.Ravez and P.Hagenmuller
J. Fluor. Chem., **26**, 395 (1986).
- (24) A.Von Hippel
Rev. of Modern Physics, **22**, N°3, 221 (1950).
- (25) K.T.Martinera and J.C.Burfoot
J. Phys. C, Solid State Phys., **7**, 3182 (1974).
- (26) G.Desgardin, I.Mey, B.Raveau and J.M.Haussone
Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 584 (1985).
- (27) S.L.Swartz and T.R.ShROUT
Mat. Res. Bull., **17**, 1245 (1982).

- (28) E.V.Colla, E.Yu.Koroleva, N.M.Okuneva and S.B.Vakhrushev
J. Phys. Condens. Matter., **4**, 3671 (1992).
- (29) H.P.Harmer, J.Chen, P.Peng, H.M.Chan and D.M.Smyth
Ferroelectrics, **97**, 263 (1989).
- (30) A.D.Hilton, C.A.Randall, D.J.Barber and T.R.ShROUT
Ferroelectrics, **93**, 379 (1989).
- (31) E.Husson, M.Chubb and A.Morell
Mat. Res. Bull., **23**, 357 (1988).
- (32) K.Uchino and S. Nomura
Ferroelectrics Letters, **44**, 55 (1982).
- (33) G.Burns and F.H.Dacol
Ferroelectrics, **52**, 103 (1983).
- (34) W.Y.Pan, Q.Y.Jiang and L.E.Cross
Ferroelectrics, **82**, 111 (1988).
- (35) D.Viehland, M.Wuttig and L.E.Cross
Ferroelectrics, **120**, 71 (1991).
- (36) D.Viehland, S.J.Jang, L.E.Cross and M.Wuttig
J. Appl. Phys., **68**, 2916 (1990).
- (37) N.Setter and L.E.Cross
Ferroelectrics, **37**, 551 (1981).
- (38) H.Arndt, F.Sauerbier, G.Schmidt and L.A.Shebanov
Ferroelectrics, **79**, 145 (1988).
- (39) N. de Mathan
Thèse, Ecole Centrale Paris (1991).
- (40) D.Viehland, S.J.Jang, L.E.Cross and M.Wuttig
Phil. Mag. B, **64**, 335 (1991).
- (41) J.Chen, H.Chan and M.Harma
J. Am. Ceram. Soc., **72**, 593 (1989).

- (42) N. de Mathan, E.Husson, P.Gaucher and A.Morell
Mat. Res. Bull., **25**, 427 (1990).
- (43) C.G.F.Stenger and A.J.Burgraaf
Phys. Stat. Sol. (a), **61**, 275 (1980).
- (44) C.G.F.Stenger and A.J.Burgraaf
Phys. Stat. Sol. (a), **61**, 653 (1980).
- (45) R.D.Shannon
Acta. Cryst., **A32**, 751 (1976).
- (46) N.Yasuda, H.Inagaki and S.Imamura
Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 574 (1992).
- (47) F.G.Jones, C.A.Randall, S.J.Jang and T.R.ShROUT
Ferroelectrics Letters, **12**, 55 (1990).
- (48) A.Kania and E.Rowinski
Ferroelectrics, **124**, 265 (1991).
- (49) C.A. Randall, D.J.Barber, P.Groves and R.W.Whatmore
J. Mat. Sc., **23**, 3678 (1988).
- (50) F.Chu, J.M.Reaney and N.Setter
Ferroelectrics (en cours de parution).
- (51) J.Ravez, M.Pouchard and P.Hagenmuller
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **28**, 1107 (1991).
- (52) R. Hoffman
J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
- (53) A. Villesuzanne, communication privée.
- (54) H.M. Chan, M. P. Harmer, A. Bhalla and L. E. Cross
Jpn. J. Appl. Phy. **2** [suppl. 2], 550 (1985).
- (55) M. P. Harmer, A. Bhalla, B. Fox and L. E. Cross
J. Mater. Sci. Lett., **2**, 278 (1984).
- (56) F. Chu, M. Dagglish and N. Setter
Proceedings of Third Euro - Ceramics, Madrid (Espagne), **2**, 91 (1993).

- (57) F. Chu, communication privée.
- (58) J. Ravez
Phase transitions, **33**, 53 (1991)
- (59) C. Caranoni, P. Lampin, I. Siny, J. G. Zheng, Q. Li, Z. C. Kang
and C. Boulesteix
Phys. Stat. Sol., **130**, 25 (1992).
- (60) C. A. Randall, D. J. Barber and R. W. Whatmore
J. Microsc., **145**, 275 (1987).

LEGENDES DES FIGURES

Fig - 1. Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

Fig - 2. Structure perovskite ABO_3 .

Fig - 3. Structure perovskite de type $A(B_{1/2}'B_{1/2}'')O_3$.

Fig - 4. Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

Fig - 5. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

Fig - 6. Loi de Debye - Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (a)
- Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ (b).

Fig - 7. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
Loi de Cole-Cole.

Fig -8. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
Loi de Davidson-Cole.

Fig -9. Effet de la conductivité statique σ_s sur le diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$.

Fig - 10. Effet de la conductivité $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ sur le diagramme d'Argand
 $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$.

Fig - 11. Relaxeur et ferroélectrique classique : deux types de comportement.

Fig - 12. Contraste de diffraction.

Fig - 13 Montage expérimental [10^2 - $4 \cdot 10^7$ Hz].

Fig - 14. Cellule de mesure et son circuit équivalent.

Fig - 15. Montage expérimental [10^6 - 10^9 Hz].

Fig - 16. Les directions de polarisation dans les quatre phases de $BaTiO_3$:
[a] cubique, [b] quadratique, [c] orthorhombique, [d] rhomboédrique.

Fig - 17. Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et diagrammes d'Argand à température ambiante pour une céramique de BaTiO_3 .
(• points exp.; — courbe théorique)

Fig - 18. Variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence à T_C pour une céramique (a, a') et un cristal (b, b') de BaTiO_3 .

Fig - 19. Variation thermique de la fréquence de relaxation f_r pour BaTiO_3 ((a) céramique et (b) cristal).

Fig - 20. Modèle de double puits de potentiel et représentation schématique des chaînes de corrélation.

Fig - 21. Variations thermiques de f_r , $\Delta\epsilon'$ et ϵ'_∞ pour les compositions:
a) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$; b) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{O}_3$; c) $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$;
d) $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$.

Fig - 22. Variation thermique expérimentale de ϵ'_r à 10^3 Hz pour des céramiques composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$

Fig - 23. Variation des températures de transition avec la composition.

Fig - 24. Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences ($x = 0,025$).

Fig - 25. Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences ($x = 0,05$).

Fig - 26. Variations en fréquence de ϵ'_r et ϵ''_r , à 300 K, ($x = 0,05$).

Fig - 27. Diagramme d'Argand, à 300 K, ($x = 0,05$).

Fig - 28. Variations en température et en fréquence de ϵ'_r .

Fig - 29. Variations en température et en fréquence de ϵ''_r .

Fig - 30. Variations en température et en fréquence de ϵ'_r .

Fig - 31. Variations en température et en fréquence de ϵ''_r .

Fig - 32. Variation thermique de f_T ($x = 0,025$).

Fig - 33. Variation thermique de f_T ($x = 0,05$).

Fig - 34. Corrélation entre température de Curie T_C , fréquence de relaxation f_T et liaison chimique dans les matériaux de type $BaTiO_3$.

Fig - 35. Variation thermique de ϵ'_T à 10^3 Hz.

Fig - 36. Variation de ϵ'_T en fonction de la tension appliquée.

Fig - 37. Evolution thermique des cycles d'hystérésis polarisation - champ électrique ($x = 0,025$).

Fig - 38. Evolution thermique des cycles d'hystérésis, polarisation - champ électrique ($x = 0,10$).

Fig - 39. Variation thermique de la polarisation spontanée.

Fig - 40. Variation thermique du champ coercitif.

Fig - 41. Evolution de la microstructure avec le temps de frittage:

a) $\theta_{\text{fritt.}} = 1/4\text{h.}$, b) $\theta_{\text{fritt.}} = 2\text{h.}$, c) $\theta_{\text{fritt.}} = 4\text{h.}$

Fig - 42. Variation thermique de ϵ'_T à diverses fréquences ($x = 0,025$, $\theta_{\text{fritt.}} = 1/4\text{h.}, 2\text{h.}, 4\text{h.}$).

Fig - 43. Evolutions en fréquence de ϵ'_T et ϵ''_T à $T = (T_C - 10)$ K pour des céramiques de composition correspondant à $x = 0,025$ ($\theta_{\text{fritt.}} = 1/4\text{h.}, 2\text{h.}, 4\text{h.}$).

Fig - 44. Variation thermique de f_T pour une céramique de composition correspondant à $x = 0,025$ ($\theta_{\text{fritt.}} = 2\text{h.}, 4\text{h.}$).

Fig - 45. Variations thermiques de $\Delta\epsilon'$ et de f_T pour une céramique de composition correspondant à $x = 0,025$; $\theta_{\text{fritt.}} = 4\text{h.}$

- Fig - 46. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences pour une céramique de PMN.
- Fig - 47. Variation thermique de ϵ_r'' à diverses fréquences pour une céramique de PMN.
- Fig - 48. Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 290 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 49. Diagramme d'Argand, $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$, à 290 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 50. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 350 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 51. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 200 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 52. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 260 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 53. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence à 260 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 54. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ à 260 K
(o points exp.; — courbe théorique).
- Fig - 55. Variations en température et en fréquence de ϵ_r' .
- Fig - 56. Variations en température et en fréquence de ϵ_r'' .
- Fig - 57. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence à diverses températures.
- Fig - 58. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences.
- Fig - 59. Variations en température et en fréquence de ϵ_r'' .

Fig - 60. Variation thermique de α (relaxations haute et basse fréquences).

Fig - 61. Diagramme d'Argand $\varepsilon_r'' = f(\varepsilon_r')$ à 350 K.

Fig - 62. Variation thermique de $\Delta\varepsilon'$.

Fig - 63. Variation thermique de ε_∞' .

Fig - 64. Variation schématique de la longueur de corrélation polaire, λ , en fonction de la température (5).

Fig - 65. Variation thermique de ε_r' , à 1 kHz, pour diverses compositions.

Fig - 66. Variation de $1/T_m$ en fonction de la fréquence ($x = 0; 0,10; 0,25$).
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 67. Variation thermique de ε_r' à diverses fréquences.

Fig - 68. Variation thermique de ε_r' à diverses fréquences ($x = 0,10$).

Fig - 69. Variation thermique de ε_r'' à diverses fréquences ($x = 0,10$).

Fig - 70. Variation de ε_r' en fonction de la fréquence pour diverses compositions à
 $T \simeq T_m$.

Fig - 71. Variation de ε_r'' en fonction de la fréquence pour diverses compositions à
 $T \simeq T_m$.

Fig - 72. Variations de ε_r' et ε_r'' en fonction de la fréquence ($x = 0,10$)
($T_m - T = 30$ K).

Fig - 73. Variations de ε_r' et ε_r'' en fonction de la fréquence ($x = 0,25$)
($T_m - T = 30$ K).

Fig - 74. Variations en fréquence de ε_r' et ε_r'' ($x = 0,05$) ($T > T_m$).
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 75. Variations en température et en fréquence de ϵ_r' ($x = 0,25$).

Fig - 76. Variations en température et en fréquence de ϵ_r'' ($x = 0,25$).

Fig - 77. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences pour diverses compositions ($x = 0; 0,05; 0,10$).

Fig - 78. Variation thermique de α [RHF].

Fig - 79. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ (o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 80. Variation de ϵ_r' en fonction de la température à diverses fréquences (PLMN).

Fig - 81. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

Fig - 82. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

Fig - 83. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

Fig - 84. Variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 85. Variation de la fréquence de relaxation basse fréquence.

Fig - 86. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 87. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 88. Evolutions des raies de diffraction des rayons X les plus intenses du pyrochlore (raie 222) et du PIN (raie 110).

Fig - 89. Variation thermique de ϵ_r' à diverses fréquences.

Fig - 90. Variation thermique de ϵ_r'' à diverses fréquences.

Fig - 91. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 92. Diagramme d'Argand $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 93. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 94. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence.
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 95. Variation thermique de la fréquence de relaxation haute et basse fréquences.

Fig - 96. Diagramme de diffraction électronique (axe de zone $[0\bar{1}1]$).

Fig - 97. Image en champ sombre des nanorégions ordonnées à basse température.

Fig - 98. Variation thermique des fréquences de relaxation haute et basse fréquences pour le PIN et le PMN.

Fig - 99. Variation de $1/T_m$ en fonction de la fréquence pour le PIN et le PMN
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 100. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (399 K).
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 101. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (382 K).

Fig - 102. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (373 K).

Fig - 103. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence (363 K).

Fig - 104. Evolution thermique de la fréquence de relaxation (PIN; PSN).

Fig - 105. Courbes de densité d'états totale et partielles (PSN).

Fig - 106. Courbes de densité d'états totale et partielles (PIN).

Fig - 107. Populations de recouvrement (COOP) (PSN).

Fig - 108. Populations de recouvrement (COOP) (PIN).

Fig - 109. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à $T > T_m$
(PST) ordonné (a,a') ; PST désordonné (b,b')).
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 110. Variations de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence à $T \simeq T_m$.
(PST) ordonné (a,a') ; PST désordonné (b,b')).
(o points exp.; — courbe théorique).

Fig - 111. Evolution thermique de la fréquence de relaxation
(PST ordonné (a); PST désordonné (b)).

LEGENDES DES TABLEAUX

Tableau I - Les diverses techniques de mesures diélectriques.

Tableau II - Corrélation entre température de Curie T_C et liaison chimique dans les oxydes substitués de type $BaTiO_3$.

Tableau III - Variations de T_C , de la distorsion de l'octaèdre et de f_T suivant le type de substitution cationique à partir de $BaTiO_3$.

Tableau IV - Valeurs caractéristiques de la relaxation, à T_C , pour différentes compositions du système $(1-x) BaTiO_3 - x BaLiF_3$.

Tableau V - Valeurs de la fréquence de relaxation f_T [RHF] à diverses températures pour le PMN et le PLMN (1%).

Tableau VI - Influence de In_2O_3 sur le pourcentage de phase pyrochlore.

Tableau VII - Pourcentage de phase pyrochlore en fonction du temps de frittage.