



**HAL**  
open science

# Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule **Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>**

Elias Castel

► **To cite this version:**

Elias Castel. Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-00464154

**HAL Id: tel-00464154**

**<https://theses.hal.science/tel-00464154>**

Submitted on 16 Mar 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Elias CASTEL,

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la Matière Condensée

**Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de  
la famille des bronzes quadratiques de formule  
 $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$**

Directeurs de thèse : Mario MAGLIONE et Michaël JOSSE

Soutenue le 3 Novembre 2009, devant la Commission d'Examen:

M. BORDET, Pierre	Directeur de Recherches, Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
M. YE, Zuo-Guang	Professeur, Université Simon Fraser, Vancouver	Rapporteur
M. DELMAS, Claude	Directeur de Recherches, ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. MAUVY, Fabrice	Professeur, ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. CAIGNAERT, Vincent	Professeur, CRISMAT, Caen	Examineur
M. MARCHET, Pascal	Maître de Conférences, SPCTS, Limoges	Examineur
M. SCHMID, Hans	Professeur, Université de Genève	Membre Invité
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherches, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. JOSSE, Michaël	Maître de Conférences, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Unité Propre de Recherches du CNRS que dirige Monsieur C. DELMAS.

Qu'il soit vivement remercié de l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury de thèse. Sans l'opportunité qu'il nous a donnée à maintes reprises de travailler dans ce laboratoire, ce travail n'aurait pu voir le jour. Nous tenons à lui renouveler toute notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions les membres du jury qui ont eu la bienveillance de juger ce manuscrit de thèse, Monsieur H. SCHMID de l'Université de Genève, Monsieur V. CAIGNERT du CRISMAT de Caen, Monsieur P. MARCHET du SPCTS de Limoges et Monsieur F. MAUVY de l'ICMCB, avec une mention toute particulière pour Messieurs P. BORDET et Z.G. YE, rapporteurs.

J'ai eu la possibilité de rencontrer à plusieurs reprises Monsieur P. BORDET pendant ma thèse, à Gif Sur Yvette en Novembre 2006 lors de la troisième réunion du GDR "NEEM" sur les matériaux multiferroïques, à Maubuisson en Mai 2007 lors des 15<sup>èmes</sup> Journées de la Diffusion Neutronique et enfin à l'Institut Néel à Grenoble: je le remercie de m'avoir fait partager ses compétences en cristallographie et pour ses précieux conseils.

Monsieur Z.G. YE, lors de sa présidence du symposium sur les matériaux ferroélectriques relaxeurs du congrès IMF-ISAF qui s'est déroulé en Aout 2009 à Xian, a dirigé avec grand intérêt les discussions sur mes résultats. Il n'avait pas alors réalisé qu'il allait se pencher dans les arcanes de mes recherches. Je suis très honoré qu'il ait accepté, depuis Vancouver, d'être rapporteur de ce mémoire.

Au sortir de mon Master de Chimie, Messieurs J.-L. BOBET et M. JOSSE ont eu la gentillesse de m'accueillir et de m'orienter dans ce domaine des matériaux multiferroïques sous la direction de Monsieur M. MAGLIONE. Je leur témoigne ici ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier les diverses équipes de l'ICMCB qui m'ont ouvert leurs portes et toutes les personnes qui m'ont initié à tant de techniques passionnantes, techniciens, ingénieurs, chercheurs, enseignants...

**Formation mesures diélectriques :** Annie SIMON, Dominique MICHAU, Rodolphe DECOURT

**Formation mesures magnétiques :** Michaël JOSSE, Olivier NGUYEN, Anthony ROUSSEAU

**Formation Rayons-X :** Eric LEBRAUD, Stanislav PECHEV, Pierre GRAVEREAU

**Formation Neutrons :** Françoise BOUREE, Florence PORCHET, Gilles ANDRE (LLB. SACLAY)

**Formation Microsonde :** Lydia RAISON, Michel LAHAYE

**Formation Spectroscopie Raman :** Michel COUZI, Jean-Luc BRUNEEL (ISM BORDEAUX)

**Formation Spectroscopie Mössbauer :** Alain WATTIAUX

**Formation Microscopie Electronique à Balayage :** Dominique MICHAU, Sonia GOMEZ

**Formation Mesures Thermiques :** Dominique DENUX, Philippe DAGAULT

**Formation Croissance Cristalline :** Jean-Pierre CHAMINADE, Philippe VEBER,

Matias VELAZQUEZ, Oudomsack VIRAPHONG

Je voudrais remercier les enseignants qui m'ont accueilli sans compter les heures pour de fructueuses mises au point: Cyril AYMONIER, Jean-Marc BASSAT, Daniel CHASSEAU, Cédric DESPLANCHES, Etienne DUGUET, Jean ETOURNEAU, Etienne GAUDIN, Manuel GAUDON, Graziella GOGGIO, Stéphane GORSSE, Philippe GUIONNEAU, Jean-Marc HEINTZ, Gilles LE FLEM, Corine MATHONIERE, Sandrine PAYAN, Michel POUCHARD, Angéline POULON, Jean-François SYLVAIN, Mona TREGUER-DELAPIERRE.

Je remercie les membres de l'Institut qui m'ont apporté leur concours durant mes différents séjours au sein de cet Institut. Aussi toute ma reconnaissance s'adresse-t-elle à tous les techniciens, ingénieurs, chercheurs pour l'esprit d'entraide et d'amicale coopération dont ils ont fait preuve à mon égard: Marie-France BRÖSED, Dominique BERNARD, Guy CAMPET, Françoise CASTEX, Guillaume CHASTANET, Bernard CHEVALIER, Daniel CHOTTEAU, Bernard CLAVEL, Christophe CONA, Virginie COSSERON, Philippe DAGAULT, Natalie DARO, Marianne DELMAS, Cathy DENAGE, Jacques DOMINGIE, Jean-Pierre DOUMERC, Catherine ELISSALDE, Sébastien FOURCADE, Michel GONZALEZ, Bertrand GUILLAUME, Sandrine QUILLATEAU, Christine LABRUGERE, Alain LARROCHE, Gérard LEBRETON, Jean-Claude GRENIER, Bernard LESTIENNE, Jean-François LETARD, Bernard LESTIENNE, Sylvie LETARD, Carole MALBURET, Jean-Pierre MANAUD, Stéphane MORNET, Michaël POLLET, Patrick ROSA, Christine SANZ, Anne SERANI, Laurent SMIALY, Olivier TOULEMONDE, Stéphane TOULIN, Jean-Jacques VIDEAU, Antoine VILLESUZANNE, Joël VILLOT, Régnauld VON DER MÜHLL, François WEILL et Bernhart ZEIMETZ.

Une pensée émue au moment où je vais les quitter pour mes camarades de thèse et les personnes qui me sont chères avec qui j'ai partagé tant de moments: Emmanuel ARVEUX, Marjorie ALBINO, Chérif BALDE, Romain BERTHELOT, Frédérique BONNET, Julien BURGIN, Kévin BOURHIS, Annelise BRÜLL, Florent CHAUVEAU, Marie CHAVOUTIER, U-Chan CHUNG SEU, Nicolas COMBARET, Samuel COUILLAUD, Aurélien DELESTRE, Benjamin DELIS, Caroline DELHAYE, Etienne DURAND, Mathieu DUTTINE, Romain EPHERRE, Laëtitia ETIENNE, Céline ETRILLARD, Alexandre FARGUES, Cyril FAURE, Claire FERCHAUD, Benoît FLEUTOT, Jessica FOURNIER, Thibaut FORESTIER, Alexis GRIMAUD, Bertrand GUILLAUME, Grégory HAUSS, Jeremy HUMEZ, Lara KABALAN, Abdellah KAIBA, Sabrina KIEFFER, Guillaume LACOMBE, Cécile LALANNE, Grégory LALET, Rémi LE BRIS, Loïc LE GOFF, Céline LEROY, Samuel MARRE, Cindy MAURIAC, Charlotte MAYER, David MESGUICH, Grigoris MOUNTRICHAS, Nicolas NOWAK, Tiphaine OGIER, Blanche OUVRARD, Dae Hoon PARK, Sonia PINHO, Erwan PLOUGONVEN, Cédric REVERTE, Anthony ROUSSEAU, Olivier SZAJWAJ, Sophie TENCE, Lionel TEULE-GAY, Manuel THEODET, Laetitia VAURIOT, Amélie VEILLERE, Cécile VINCENT, Hamdi BEN YAHIA et pleins d'autres...

A Mesdames L. CROGUENNEC, D. CARLIER-LARREGARAY, B. PECQUENNARD et à Monsieur M. MENETRIER, du groupe II de l'Institut qui m'avaient accueilli et aidé pour mon mémoire de Master de Chimie. Qu'ils me pardonnent d'avoir abandonné, pour quelques temps j'espère, le monde des batteries.

## INTRODUCTION GENERALE

## REMERCIEMENTS

## CHAPITRE I: FERROELECTRIQUES, MULTIFERROÏQUES.....17

I.A	Ferroélectricité .....	17
I.A.1	Propriétés diélectriques de la matière.....	17
I.A.1.1	Création d'une polarisation.....	17
I.A.1.2	Expression de la polarisation.....	18
I.A.1.2.1	Matériaux paraélectriques et ferroélectriques .....	19
I.A.2	La transition de phase paraélectrique - ferroélectrique .....	20
I.A.2.1	Rappels historiques .....	20
I.A.2.2	Modèle de Landau d'une transition de phase ferroélectrique.....	20
I.A.2.2.1	Le potentiel de Gibbs .....	21
I.A.2.2.2	Limites du modèle de Landau .....	24
I.A.2.3	Transition displacive, transition ordre-désordre.....	25
I.A.2.3.1	Mode mou et chaînes de corrélations.....	25
I.A.3	Ferroélectriques et relaxeurs .....	27
I.A.3.1	Suivi des propriétés diélectriques en température.....	28
I.A.3.2	Modèle de Curie-Weiss pour les ferroélectriques .....	28
I.A.3.3	Modèles décrivant le comportement relaxeur .....	29
I.B	Les multiferroïques .....	30
I.B.1	Transitions ferroïques et non-ferroïques .....	30
I.B.2	Ordres ferroïques, matériaux multiferroïques .....	31
I.B.2.1	Description classique des ordres ferroïques primaires.....	31
I.B.2.2	Description thermodynamique des ordres ferroïques primaires .....	32
I.B.2.2.1	Notation tensorielle .....	33
I.B.2.2.2	Développement de l'enthalpie libre .....	33
I.B.2.3	Etats d'orientation (domaines) et formalisme d'Aizu .....	35
I.B.2.4	Ordres ferroïques supérieurs .....	37
I.B.2.5	Les multiferroïques et l'effet magnétoélectrique.....	39
I.B.2.5.1	Définition .....	39
I.B.2.5.2	Contributions des champs externes .....	40
I.B.2.5.3	Effet magnétoélectrique $\alpha_{ij}^T$ .....	41

I.B.2.6	Les multiferroïques magnétoélectriques .....	41
I.B.2.6.1	Restrictions.....	41
I.B.2.6.2	Elaboration de matériaux multiferroïques magnétoélectriques.....	43
I.B.2.6.3	L'ordre ferrotoroïdique .....	45
<b>CHAPITRE II:</b>	<b>LES BRONZES QUADRATIQUES (TTB).....</b>	<b>54</b>
II.A	Des composés d'insertion vers les TTB .....	54
II.B	Description de la structure "bronze quadratique".....	56
II.B.1	Généralités.....	56
II.B.2	Filiation structurale .....	58
II.C	Variétés de compositions chimiques de structure TTB.....	60
II.C.1	L'insertion de cations.....	60
II.C.2	Sites cristallographiques remplis ou lacunaires .....	62
II.D	Les bronzes quadratiques ferroélectriques .....	63
II.D.1	La transition paraélectrique -ferroélectrique des TTB.....	63
II.D.1.1	Règles cristallographiques empiriques.....	63
II.D.1.2	Origines de la ferroélectricité.....	64
II.D.1.3	Influence du métal en site octaédrique sur les propriétés ferroélectriques ..	66
II.D.1.4	Influence des cations insérés dans les canaux .....	66
II.D.2	Couplage ferroélectrique-ferroélastique.....	68
II.D.2.1	Cas des TTB niobates au plomb.....	68
II.D.2.2	Cas du Banana.....	69
II.D.3	Des TTB magnétoélectriques? .....	71
<b>CHAPITRE III:</b>	<b>CERAMIQUES <math>Ba_2LnFeNb_4O_{15}</math> (Ln= La A Gd).....</b>	<b>78</b>
III.A	Elaborations de céramiques.....	79
III.A.1	Travaux antérieurs.....	80
III.A.2	Elaboration des TTB niobates de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .....	80
III.A.2.1	Comportement des barbotines.....	81
III.A.2.2	Optimisation du chamottage.....	85
III.A.2.3	Mesures thermomécaniques des chamottes.....	89
III.A.2.4	Optimisation du frittage .....	91
III.B	Limite de stabilité dans les TTB niobates optimisés.....	97

III.B.1	Identification des phases parasites .....	97
III.B.2	Ba <sub>2</sub> LnFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> : des bronzes quadratiques déficitaires en cations.....	100
III.B.3	Limite d'accommodation de la terre rare.....	103
III.C	Propriétés physiques des TTB niobates .....	105
III.C.1	Mesures magnétiques .....	105
III.C.2	Propriétés diélectriques .....	108
III.C.2.1	Mesures par spectroscopie d'impédance complexe.....	108
III.C.2.1.1	Niobates relaxeurs .....	109
III.C.2.1.2	Cas particulier: le TTB gadolinium.....	110
III.C.2.1.3	Niobates ferroélectriques.....	111
III.C.2.2	Mesures thermiques de la transition ferroélectrique .....	114
III.C.3	Propriétés diélectriques et magnétiques corrélées.....	116
III.D	Caractérisation structurale.....	119
III.D.1	Diffraction RX sur poudre.....	119
III.D.1.1	Ajustement de profil.....	119
III.D.1.2	Quadratique ou orthorhombique?.....	124
III.D.1.3	Affinements de structure .....	127
III.D.2	Evolution structurale en température .....	132
III.D.2.1	RX - Neutrons .....	134
<b>CHAPITRE IV: COMPOSITES TTB, FORMATION IN SITU DE FERRITE.....</b>		<b>145</b>
IV.A	Introduction .....	145
IV.B	Synthèse des échantillons composites.....	145
IV.B.1	Compositions.....	145
IV.B.2	Identification des phases en présence par DRX.....	146
IV.B.3	Qualité des céramiques composites.....	149
IV.B.3.1	Etude par microscopie électronique à balayage .....	149
IV.B.3.2	Etude par microsonde X, spectrométrie à dispersion de longueur d'ondes	150
IV.C	Propriétés physiques des échantillons composites .....	153
IV.C.1	Mesures magnétiques .....	154
IV.C.1.1	Composites TTB lanthane.....	154
IV.C.1.2	Composites TTB europium .....	155
IV.C.2	Mesures diélectriques .....	156

**CHAPITRE V: MODIFICATION DE LA CHARPENTE OCTAEDRIQUE, TTB NIOBOTANTALATES ET TANTALATES.....161**

V.A	Introduction .....	161
V.B	Composés $Ba_2LnFeTa_xNb_{4-x}O_{15}$ .....	161
V.B.1	Elaboration des céramiques.....	162
V.B.1.1	Caractérisation structurale.....	167
V.B.1.2	Mesures diélectriques, évolution de $T_c$ avec l'ajout de tantale.....	172
V.B.2	Mesures magnétiques .....	174

**CHAPITRE VI: DE FERROELECTRIQUE A RELAXEUR, ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ .....180**

VI.A	Introduction .....	180
VI.B	La solution solide $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ .....	181
VI.B.1	Qualité des céramiques.....	181
VI.B.2	Structure et composition chimique.....	184
VI.B.2.1	Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	184
VI.B.2.2	Etude de la composition chimique par microsonde X.....	186
VI.C	Comportement diélectrique de la solution solide.....	188
VI.C.1	Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe .....	189
VI.C.2	Etude de l'effet relaxeur pour $x \neq 0$ .....	194
VI.C.3	Modélisation du comportement diélectrique de la solution solide.....	196
VI.C.3.1	Normalisation de la permittivité en fonction de la température.....	197
VI.C.3.2	Loi de mélange appliquée pour la solution solide.....	198
VI.C.4	Etude par spectroscopie Raman .....	200
VI.C.4.1	Comparaison de spectres Raman à l'état para/ferroélectrique ou relaxeur.	200
VI.C.4.2	Effet de la température, cas de P6N4 .....	203
VI.C.4.3	Conclusion concernant le passage de l'état ferroélectrique à relaxeur .....	204
VI.C.5	Hypothèse : perturbation de la portée des corrélations ferroélectriques .....	205

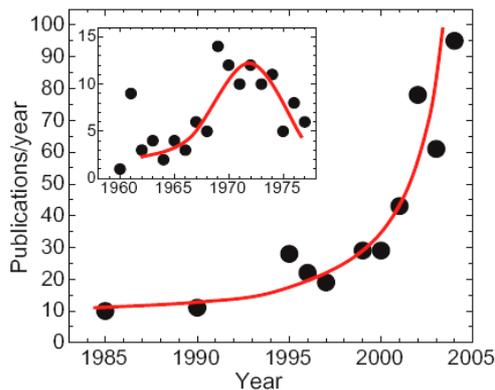
<b>VII CHAPITRE VII: MONOCRISTAUX DE TTB NIOBATES <math>Ba_2LnFeNb_4O_{15}</math></b> .....	<b>210</b>
VII.A Introduction .....	210
VII.B Elaboration des monocristaux .....	211
VII.B.1 Mesures thermiques.....	211
VII.B.2 Croissance cristalline par la méthode de flux.....	212
VII.B.3 Extraction des cristaux .....	216
VII.B.4 Morphologie des cristaux .....	218
VII.C Propriétés physiques des monocristaux.....	218
VII.C.1 Mesures diélectriques .....	218
VII.C.1.1 Préparation des échantillons .....	218
VII.C.1.2 Spectroscopie d'impédance complexe .....	219
VII.C.2 Mesures magnétiques .....	221
VII.D Etudes structurales.....	223
VII.D.1 Spectroscopie Mössbauer .....	224
VII.D.2 Diffraction des rayons X .....	226
VII.D.2.1 Structure moyenne commensurable .....	226
VII.D.2.2 Structure incommensurable.....	230
VII.D.3 Spectroscopie Raman .....	231
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>238</b>
<b>ANNEXE A: Ordres ferroïques supérieurs.....</b>	<b>243</b>
<b>ANNEXE B : Dipôles électriques dans la phase haute température, considérations structurales.....</b>	<b>247</b>
<b>ANNEXE C: Evaluation de la formule chimique des TTB niobates     microsonde de Castaing.....</b>	<b>249</b>
<b>ANNEXE D: Diffraction des rayons X, méthode d'affinement et références .....</b>	<b>251</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>257</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>263</b>

## Introduction générale

Le magnétisme et la ferroélectricité sont deux propriétés de la matière à l'origine d'applications technologiques importantes. La caractéristique des matériaux ferroélectriques est la présence d'une polarisation électrique rémanente qu'il est possible de renverser par application d'un champ électrique. Ces matériaux sont également piézoélectriques (apparition de charges de surface sous contrainte mécanique) et pyroélectriques (dépendance en température de la polarisation). Ces propriétés trouvent de nombreuses applications comme les détecteurs pyroélectriques IR, les capteurs et les mémoires non volatiles. D'autre part, les matériaux ferromagnétiques qui présentent une aimantation rémanente que l'on peut contrôler par un champ magnétique sont largement utilisés pour le stockage de données.

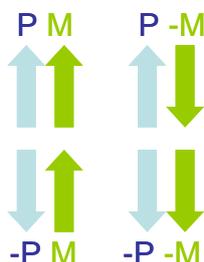
Les matériaux dans lesquels ces phénomènes coexistent sont qualifiés de magnétoélectriques s'il existe une relation intime entre ces deux propriétés. Il est alors possible de concevoir le contrôle de l'aimantation par un champ électrique ou inversement de renverser une polarisation par un champ magnétique.

Les matériaux multiferroïques sont connus depuis les années 1960 (on parlait alors de ferroélectroaimants). Les matériaux monophasés multiferroïques sont relativement peu nombreux car les conditions imposées par la symétrie de leur structure sont drastiques. Cependant, depuis 10 ans, avec les avancées technologiques - notamment dans le domaine des couches minces - la perspective de mettre en œuvre des matériaux plus "agiles", de les miniaturiser, et de les rendre "multifonctionnels", a relancé la recherche de matériaux multiferroïques possédant un couplage magnétoélectrique. Le nombre de publications concernant le couplage magnétoélectrique et les corrélations existant entre les propriétés magnétiques et diélectriques a considérablement augmenté ces dernières années (voir Figure n° 1). On observe un effort international visant, d'une part, à une meilleure compréhension fondamentale des matériaux multiferroïques et, d'autre part, à la recherche de nouvelles matrices multiferroïques élaborées sous forme de céramiques et de couches minces.



**Figure n° 1: Nombre de publications soumises par an, avec le mot-clé "magnétoélectrique", d'après Web of sciences**

Avec des matériaux multiferroïques magnétoélectriques il est envisageable de stocker des informations sur des mémoires à 4 états dans un seul bit (voir Figure n° 2). Par combinaison des deux états d'aimantation M et de polarisation P, il serait possible d'augmenter la capacité des mémoires volatiles. Cela a été démontré par exemple sur un matériau bicouche  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{MnO}_3$  par Gajek en 2007[1]. Des modèles de mémoires à 8 états logiques ont aussi été proposés par F. Yang [2].



**Figure n° 2: 1 bit à 4 états (1 0, 1 -1, -1 1, -1 -1) d'une mémoire "multiferroïque"**

Une autre application potentielle consisterait dans le développement de mémoires magnétoélectriques dites MERAM: dans ce type de mémoires, les informations sont stockées dans un matériau magnétique magnétoélectrique par l'action du champ électrique, puis lues à l'aide d'un champ magnétique. Cette approche combine deux qualités : les mémoires de type magnétique sont peu sensibles aux perturbations externes et conservent très bien les informations stockées, et l'écriture par champ électrique s'avère très rapide et fiable [3, 4]. De nos jours, ce nouveau type de mémoire magnétique intéresse fortement les industriels qui développent des mémoires classiques dites MRAM. Leurs efforts de miniaturisation les obligent à augmenter la densité de courant dans les mémoires magnétiques pour créer le champ magnétique nécessaire à la lecture/écriture de l'information. Les températures augmentent très

vite dans ces mémoires miniaturisées et des effets de fatigue altèrent la fiabilité du matériau. Avec les mémoires MERAM il ne serait plus nécessaire d'appliquer ces fortes densités de courant.

Il existe très peu de matériaux monophasés multiferroïques dans la nature. Nous pouvons citer parmi eux des matériaux appartenant à la famille des boracites  $M_3B_7O_{13}X$  (avec  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni$  et  $X = Cl, Br, I$ ), comme la congolite  $(Fe,Mg)_3B_7O_{13}Cl$  et le chambersite  $Mn_3B_7O_{13}Cl$  [5, 6]. Ces matériaux sont ferroélectriques, ferroélastiques [7], et faiblement magnétiques [8, 9]. Cependant de tels matériaux présentent des effets magnétoélectriques très faibles, à basse température (vers 60K). D'autres matériaux monophasés présentent à la fois des propriétés électriques et magnétiques: parmi eux la famille des fluorures  $BaMF_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni...$ ). En particulier, le matériau  $BaMnF_4$  est ferroélectrique et possède une structure magnétique incommensurable qui donne lieu vers 20K à un léger effet magnétoélectrique...[10, 11]. Plus récemment, de nombreux travaux ont été consacrés aux pérovskites  $BiFeO_3$  (ferroélectrique et antiferromagnétique à l'ambiante) et  $BiMnO_3$  (ferroélectrique et ferromagnétique en-dessous de 100K) [12]. Ces deux composés font l'objet de l'essentiel des publications à l'heure actuelle car ils sont très attractifs du point de vue des applications. D'autres faibles effets sont décelés dans des manganites de terre rare, notamment les manganites hexagonales et dans des matrices présentant des mises en ordre magnétique complexe (hélicité...).

A travers certains exemples de matériaux multiferroïques proposés (manganites de terre rare, fluorures de métaux bivalents) transparaît la volonté de rechercher ou d'induire la ferroélectricité dans des matériaux ferromagnétiques: cette démarche fait l'objet d'intenses activités de recherche, notamment par une approche cristalochimique qui consiste à améliorer les propriétés diélectriques et renforcer la polarisation électrique de tel matériau via l'ajout de cations très polarisables. La ferroélectricité, en tant que propriété intimement liée à la nature du réseau cristallin, est difficile à obtenir par dopage d'une matrice à l'aide d'éléments ferroélectriquement actifs, car leur faible concentration ne permet pas l'établissement de l'ordre dipolaire tridimensionnel nécessaire à la ferroélectricité. Celle-ci est par ailleurs extrêmement sensible à la substitution chimique: l'introduction de substituants (anions ou cations), même en très faible quantité, altère très rapidement la ferroélectricité. La démarche qui consiste à induire un ordre magnétique dans des matériaux ferroélectriques est une

approche originale mais aussi un véritable défi. Développer de nouveaux matériaux multiferroïques par cette approche implique que:

- la concentration en espèces paramagnétiques doit être suffisante pour que des interactions magnétiques à longue portée s'établissent,
- l'introduction d'espèces magnétogènes dans le réseau hôte ne doit pas altérer les corrélations ferroélectriques et,
- la matrice ferroélectrique et le sous-réseau magnétique doivent interagir afin d'obtenir un couplage magnétoélectrique.

Une telle stratégie relève de la chimie du solide où le contrôle des propriétés visées requiert la maîtrise de l'élaboration du matériau et en particulier de la modulation de la composition.

L'objectif principal de mes travaux de thèse était d'appliquer cette stratégie à l'étude des bronzes quadratiques de tungstène. Dans les années 1960, Fang [13] mentionne des niobates de terre rare dérivant du matériau ferroélectrique  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , communément appelé "Banana": enrichis en métaux de transition trivalents tel le fer, ces matériaux semblent être ferroélectriques et posséder un ordre magnétique à température ambiante. Quatre ans plus tard, ces matériaux  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Ln = ions trivalents de terre rare de La à Gd) sont à nouveau synthétisés et leurs propriétés étudiées [14]. L'étude confirme leurs propriétés diélectriques sans s'appesantir sur les propriétés structurales et magnétiques. Toutefois, il semblerait que certains de ces matériaux soient ferrimagnétiques à température ambiante. Depuis, aucune nouvelle étude n'a été publiée sur cette famille de niobates quadratiques.

Dans ce manuscrit nous présenterons les résultats obtenus sur des bronzes quadratiques de tungstène rattachés à la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Ln = La - Gd), structure sélectionnée pour sa grande flexibilité cristallographique. Dans un premier chapitre, la ferroélectricité ainsi que ses origines seront abordées de manière détaillée puis nous présenterons les différents critères nécessaires à l'obtention d'un effet magnétoélectrique dans un matériau multiferroïque. Nous décrirons ensuite les autres propriétés ferroïques susceptibles de se combiner à la ferroélectricité, et d'intervenir lors de transitions de phase solide – solide. Nous décrirons le formalisme qui permet de comprendre l'apparition de domaines et leur retournement par les contraintes appliquées sur le matériau.

Le deuxième chapitre fait un état des lieux de la structure bronze quadratique: nous y rappellerons comment et pourquoi de tels matériaux ont été synthétisés. La structure type et les propriétés sont détaillées du point de vue cristallographique.

Le chapitre III est consacré à l'élaboration par voie solide de céramiques de bronzes quadratiques de formulation type  $Ba_2Ln(FeM')_5O_{15}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ , et  $M' =$  métal pentavalent  $Nb, Ta$ ) : il s'agit d'étudier les propriétés magnétiques et diélectriques de tels composés pour induire un état multiferroïque à l'ambiante. Nous présenterons en particulier les efforts engagés dans l'optimisation de l'élaboration de ces céramiques et de leur caractérisation chimique (Analyses Thermiques, Microsonde de Castaing, Spectroscopie Mössbauer), structurale (Diffraction des Rayons X et des Neutrons), et microstructurale (Microscopie Electronique à Balayage). Nous nous attacherons ensuite à étudier les évolutions des propriétés physico-chimiques (Spectroscopie d'Impédance Complexe, Magnétométrie SQUID, Susceptométrie) en fonction des différents cations engagés dans la charpente TTB. Nous montrerons en particulier, que certaines compositions chimiques conduisent à des matériaux polyphasés et ceci pour des raisons de stabilité chimique limitée pour certaines compositions. La flexibilité cristallographique qui caractérise le système TTB, nous a conduit à développer une voie dite "composite" où il est question de contrôler les quantités de phases secondaires qui apparaissent dans les céramiques (chapitre IV). Aussi, la substitution du niobium par du tantale a été étudiée (chapitre V). De plus, nous discuterons des propriétés électriques originales d'une solution solide de  $Ba_2Nd_xPr_{1-x}FeNb_4O_{15}$  ( $0 < x < 1$ , chapitre VI).

Les phases secondaires, gênant particulièrement l'évaluation des propriétés magnétiques des bronzes quadratiques  $Ba_2Ln(M''M''')_5O_{15}$ , la croissance cristalline par la méthode de flux a été mise en œuvre au sein de l'Institut pour obtenir des monocristaux. Cette démarche a été entreprise pour les niobates de fer  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ): ces derniers ont permis à la fois de préciser la structure atomique (Rayons X, Mössbauer), de discuter de la limite de stabilité chimique (ou de flexibilité cristallographique) de la famille. Dans un septième chapitre, ces résultats expérimentaux seront commentés puis comparés avec ceux des céramiques.

Enfin une conclusion générale sur ce travail rappellera le caractère multiferroïque composite d'un grand nombre d'échantillons étudiés, ainsi que les leviers cristallographiques

permettant de contrôler ces systèmes composites et abordera les développements et perspectives envisageables à l'issue de cette étude.

## Références bibliographiques

- [1]: M. Gajek, M. Bibes, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert et al., *Nature Mat.*, 6 (2007), 296
- [2]: F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou et al., *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 044504
- [3]: M. Bibes, A. Barthélémy, *Nature Mat.*, 7 (2008), 425
- [4]: G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater.*, 21 (2009), 1
- [5]: R.M. Honea and F.R. Beck, *Am. Mine.*, 47 (1962), 665
- [6]: E. Wendling, R.V. Hodenberg et al., *Am. Mine.*, 57 (1972), 1315
- [7]: A.G. Castellanos-Guzman, J. Campa-Molina, J. Reyes-Gomez, *J. Mic.*, 185(2003), 1
- [8]: R.J. Nelmes, *J. Phys. Sol. Sta. Phys.*, 7 (1974), 3840
- [9]: P.C. Burns, *Pow. Diff.*, 10-4 (1995), 250
- [10]: G.A. Samara, J.F. Scott, *Sol. Sta. Com.*, 21 (1977), 167
- [11]: P. Sciau, M. Clin, J.P. Rivera, H. Schmid, *Ferroelectrics*, 105 (1990), 201
- [12]: M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, (2005), R123
- [13]: P.H. Fang, R.S. Roth, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), 278.
- [14]: N.N. Krainik, V.A. Isupov, M.F. Bryzhina, A.I. Agranovskaya, *Krist.*, 9 (1964), 352

# I CHAPITRE I: ferroélectriques, multiferroïques

## I.A Ferroélectricité

### I.A.1 Propriétés diélectriques de la matière

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux polymères. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, des déplacements de charge à l'échelle locale augmentent leur polarisabilité. L'application d'un champ électrique se traduit par l'apparition d'une polarisation et par l'augmentation de la susceptibilité électrique.

#### I.A.1.1 Création d'une polarisation

De part la nature des atomes choisis et leur organisation en un réseau cristallin (force des liaisons chimiques, coordinence atomique), les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas se déplacer sur des grandes distances. Leurs déplacements à courte distance, ou ceux des noyaux atomiques, sous l'effet d'un champ électrique donnent lieu à différents types de polarisation [1, 2, 3]:

- la polarisation électronique est due à une oscillation du barycentre des charges électroniques par rapport au noyau sous l'influence du champ électrique. Du fait de la faible masse des électrons, ces oscillations ont lieu à des fréquences très élevées, supérieures à  $10^{14}$ – $10^{16}$  Hz (correspondant à des longueurs d'onde comprise entre 3 et 0,03  $\mu\text{m}$ ). La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Cette contribution est prépondérante dans le domaine optique puisque c'est le seul domaine où la relation de Maxwell  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  est vérifiée,

- la polarisation ionique (ou atomique) est créée lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. L'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences bien inférieures aux fréquences optiques. Typiquement, cette polarisabilité sera effective pour des fréquences de l'ordre de  $10^{13}$  Hz ( $\lambda=30\mu\text{m}$ ) soit dans le domaine de l'infrarouge. Ce type de polarisation est bien caractérisé par la spectroscopie vibrationnelle,
- la polarisation dipolaire (ou d'orientation ou polarisation de Debye) concerne les systèmes (cristaux, molécules) possédant des entités ayant un moment dipolaire permanent. La structure de ces entités est asymétrique: le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Les temps de réponse seront très divers, selon la force des interactions entre les entités devant se réorienter. Ce type de polarisation s'observe dans le domaine des ondes radio,
- la polarisation interfaciale est due à l'accumulation de charges libres aux interfaces entre des milieux différents. Ce phénomène sera important dans les systèmes ayant une forte densité d'interfaces.

### I.A.1.2 Expression de la polarisation

Chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un champ de fréquence variable  $f=\omega/2\pi$  est appliqué, la polarisation du matériau varie avec celui-ci. Quand la fréquence croît, le nombre de mécanismes participant à la polarisation dynamique du matériau diminue, les types de polarisations de fréquence plus faible ne pouvant s'établir.

Dans le domaine linéaire la polarisation  $P$  est proportionnelle au champ appliqué  $E$  (s'il n'est pas trop important) :

$$P = \varepsilon_0 \times \chi_{ij} \times E + \varepsilon_0 E \quad \text{Eq. n°1}$$

où  $\chi_{ij}$  est le tenseur de susceptibilité électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 \approx 8,854.10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>). Ce tenseur se réduit à un scalaire  $\chi$  pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation devient :

$$P = \varepsilon_r \times E \quad \text{Eq. n°2}$$

La permittivité diélectrique  $\epsilon = (1+\chi)\epsilon_0 = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$  décrit la réponse du matériau donné à un champ électrique. Elle est liée aux mécanismes de polarisabilité des entités chimiques qui constituent le milieu diélectrique. C'est une grandeur tensorielle qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Cette équation n°2 montre ainsi que la seule manière d'induire une polarisation électrique dans un diélectrique est d'appliquer un champ électrique. La permittivité diélectrique traduit la sensibilité d'un matériau soumis à un champ électrique.

Si on excite un matériau diélectrique par un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$ , les mécanismes de polarisation vont induire des déphasages  $\delta$  entre le champ appliqué et la polarisation qui dépendent de leur durée d'établissement et de relaxations propres:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon(t) \vec{E} \quad \text{Eq. n°3}$$

La permittivité diélectrique dans l'espace des fréquences est la transformée de Fourier de la réponse diélectrique  $\epsilon_r(t)$  :

$$\epsilon_r(\omega) = \int_0^\infty \epsilon_r(t) \times e^{i\omega t} dt = \epsilon_r'(\omega) + i\epsilon_r''(\omega) \quad \text{Eq. n°4}$$

Le rapport de  $\epsilon_r''(\omega)$  par  $\epsilon_r'(\omega)$  exprime un coefficient de pertes diélectriques (noté  $\text{tg}\delta$ , s'exprime en % qui est le rapport de l'énergie dissipée et de l'énergie électrique fournie.

### ***1.A.1.2.1 Matériaux paraélectriques et ferroélectriques***

Il existe différentes classes de diélectriques polarisés par l'application d'une contrainte externe, comme la chaleur pour les pyroélectriques ou une contrainte mécanique pour les piézoélectriques [4]. Les matériaux ferroélectriques possèdent des moments dipolaires permanents orientés de manière identique et qui peuvent être retournés par l'action du champ électrique. Pour observer cette propriété, le réseau cristallin du matériau est nécessairement non-centrosymétrique.

Si le champ électrique appliqué est alternatif, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis. Le cycle permet d'accéder aux valeurs de polarisation à saturation (idéalement, égale à la polarisation spontanée), de polarisation rémanente  $P_r$  ( $\vec{E} = \vec{0}$ ) et la valeur du champ coercitif  $E_C$  (appliqué au cristal, il annule la polarisation). Au dessus d'une température critique  $T_C$ , appelée température de Curie, la polarisation spontanée disparaît: le matériau devient paraélectrique.

A l'état ferroélectrique, au moins deux états d'orientation de la polarisation s'établissent, formant des régions homogènes appelés domaines [5]. Equivalents en énergie en l'absence de champ électrique, ces domaines sont séparés par une barrière énergétique qui se traduit physiquement par des parois. Ces interfaces élastiques qui séparent les régions possédant des polarisations différentes n'interrompent pas le réseau cristallin. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau polycristallin, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés (analogie au ferromagnétisme). Le matériau est alors polarisé.

## **I.A.2 La transition de phase paraélectrique - ferroélectrique**

### **I.A.2.1 Rappels historiques**

La ferroélectricité a été mise en évidence au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Joseph Valasek [6, 7] est doctorant à l'Université du Minnesota lorsqu'il entreprend d'étudier le sel de Seignette (La Rochelle): il s'agit de cristaux de ditartrate de sodium et potassium hydraté qui se forment dans les barriques de vin. La structure du cristal est assez complexe et l'apparition de la ferroélectricité demeurait mystérieuse.

La première série de cristaux ferroélectriques a été produite par Busch en 1938 [8] avec le dihydrogène-phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (communément appelé KDP). Il a fallu attendre les années 40 pour découvrir un matériau ferroélectrique plus simple,  $\text{BaTiO}_3$ . Cette découverte fut très importante: ce matériau, reporté par Wul et Goldman [9, 10] est l'oxyde ferroélectrique qui va ouvrir la voie au développement d'une grande famille de matériaux ferroélectriques, de structure prototype pérovskite ( $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ) [11].

### **I.A.2.2 Modèle de Landau d'une transition de phase ferroélectrique**

Les transitions de phase solide-solide peuvent s'accompagner de l'établissement des propriétés physiques particulières (propriétés électriques, mécaniques, optiques, etc...) susceptibles d'applications. Dans les transitions de phase structurales le mécanisme est lié à un

changement de la structure cristalline, c'est à dire à un changement des positions atomiques dans le cristal.

L'étude de ces phénomènes est en général abordée à l'aide de différentes techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X ou des neutrons, les spectroscopies, les mesures calorimétriques, les mesures optiques, etc... D'autre part le modèle de Landau constitue une approche phénoménologique très intéressante permettant de rassembler les différentes données expérimentales et d'en donner une interprétation unifiée.

Landau observe qu'une transition de phase structurale s'accompagne d'un abaissement de symétrie entre la phase haute température et la phase basse température. De plus, tous les éléments de symétrie de la phase de basse symétrie sont contenus dans ceux de la phase de haute symétrie. Ceci requiert l'existence d'une variable thermodynamique que l'on appelle le paramètre d'ordre, qui spécifie l'état de la phase de basse symétrie. Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation spontanée disparaît dans la phase paraélectrique parce qu'elle n'est pas compatible avec la symétrie de cette phase. Ainsi, la polarisation est le paramètre d'ordre: elle est nulle dans la phase la plus symétrique, et devient non nulle dans la phase la moins symétrique.

#### ***1.A.2.2.1 Le potentiel de Gibbs***

L'idée de Landau est de distinguer analytiquement la phase paraélectrique et ferroélectrique en fonction du paramètre d'ordre. Il décrit les deux états avec leur propre potentiel d'équilibre (potentiel de Gibbs) au voisinage de la température critique [12, 13, 14]. Plus particulièrement, il évalue leur minimum, c'est-à-dire l'état d'équilibre du système.

L'expression analytique du potentiel de Gibbs relatif au champ électrique est donnée par l'expression:

$$G(P, p, T) = G_0 + \frac{1}{2}A.P^2 + \frac{1}{4}B.P^4 + \frac{1}{6}C.P^6 - \vec{P} \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. n°5}$$

où  $P$  est la polarisation. On pose  $A(T) = a(T-T_0)$ , où  $T_0$  est la température critique; le coefficient  $a$ , indépendant de la température est pris positif. La théorie de Landau rejoint donc ici les théories de type champ moyen. Les autres coefficients  $B$ ,  $C$  etc... sont également supposés indépendants de la température. Ainsi, le potentiel de Landau est un modèle

phénoménologique car les coefficients  $A(T)$ ,  $B$ ,  $C...$  sont considérés comme des paramètres ajustables permettant de rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux.

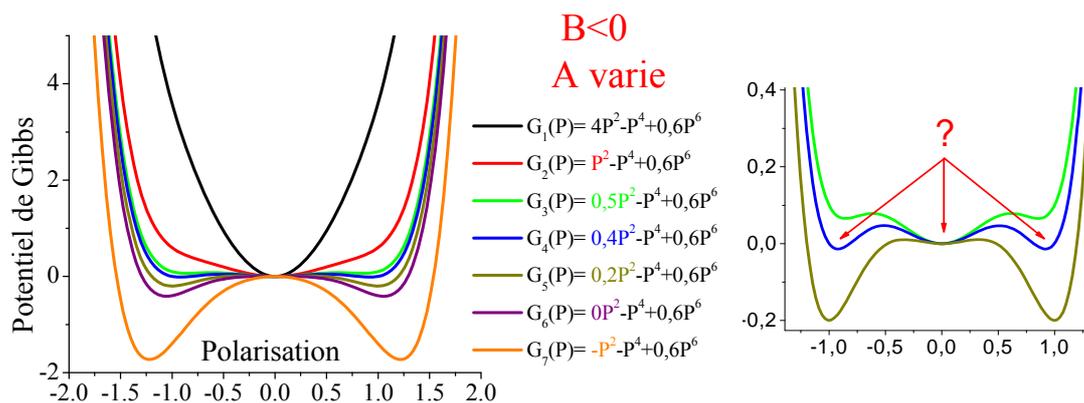
Quatre idées importantes sont à retenir dans la construction du développement limité du potentiel de Gibbs:

- les puissances paires permettent de conserver la symétrie du paramètre d'ordre; que les dipôles soient orientés dans un sens ou dans un autre, l'énergie du système est identique,
- le terme énergétique  $-\vec{P} \cdot \vec{E}$  indique que l'énergie du système est abaissée si l'on applique un champ électrique externe. Du point de vue expérimental, on force l'orientation des dipôles et l'apparition d'une polarisation macroscopique,
- le coefficient  $A$  du terme quadratique est le seul qui varie en fonction de la température et annonce la transition ferroélectrique: la phase est ferroélectrique quand  $A$  est négatif,
- le coefficient  $B$  permet de décrire l'ordre de la transition : si  $B < 0$  alors la transition est du premier ordre (cas de  $\text{BaTiO}_3$ ) si  $B > 0$  alors la transition est du deuxième ordre.

Le minimum de  $G$  se déduit quand les dérivées par rapport à la polarisation et par rapport au champ sont nulles et quand la dérivée seconde par rapport à la polarisation est positive [15]

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial E} = 0 \text{ et } \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} > 0 \quad \text{Eq. n°6}$$

Pour simuler une transition de phase, nous traçons les courbes de potentiel de Gibbs, en considérant le cas où  $B$  est positif et le cas où  $B$  est négatif:

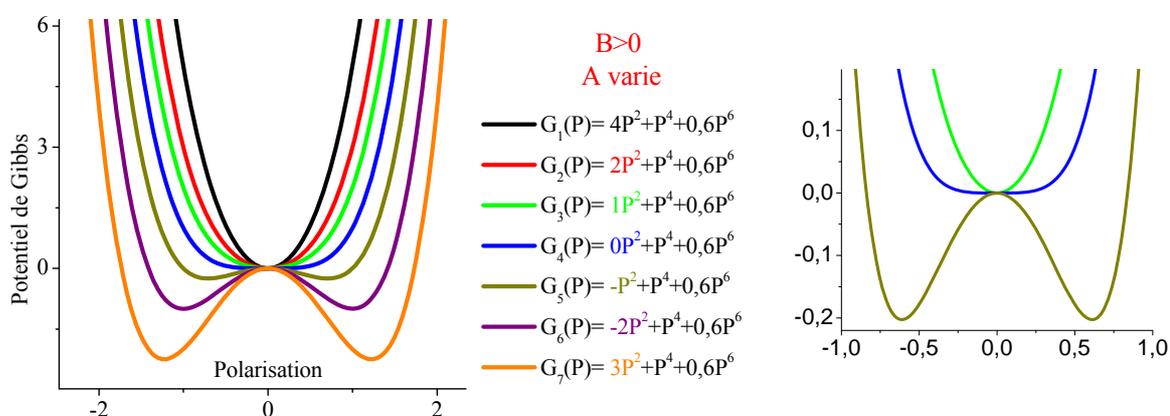


**Figure n° 3: Evolution de la forme du potentiel de Gibbs dans le cas d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre: passage de l'état paraélectrique (identifiable pour  $A > 0$ , fonction  $G_1(P)$ ) à l'état ferroélectrique (identifiable pour  $A < 0$ , fonction  $G_7(P)$ )**

Lorsque  $B$  est négatif (Figure n° 3), le potentiel de Gibbs devient anharmonique quand  $A$  diminue. Aussi quand  $A$  reste positif, mais de valeur faible, deux puits de potentiel avec  $P \neq 0$

apparaissent (ex. fonction  $G_3(P)$ ). Il existe une valeur de  $A$ , positive, pour laquelle ces deux minima à  $P \neq 0$  ont le même potentiel que  $P=0$ : ce cas est calculé pour la fonction  $G_4(P)$ . On a donc dans le cas où  $B > 0$ , à une température proche de  $T_C$ , coexistence de l'état paraélectrique (puits de potentiel où  $P=0$ ) et de l'état ferroélectrique (puits de potentiel où  $|P| \neq 0$ ).

Quand  $B$  est positif, le potentiel de Gibbs devient peu à peu anharmonique quand la valeur de  $A$  tend vers 0. Aussi quand  $A$  s'annule, le potentiel se tord jusqu'à former un U: dès que  $A$  est négatif deux puits de potentiel avec  $P \neq 0$  apparaissent (fonctions  $G_3(P)$ ,  $G_4(P)$  et  $G_5(P)$ , Figure n° 4) et le puits de potentiel à  $P=0$  disparaît. La transition paraélectrique - ferroélectrique est plus prononcée quand  $B$  est positif.

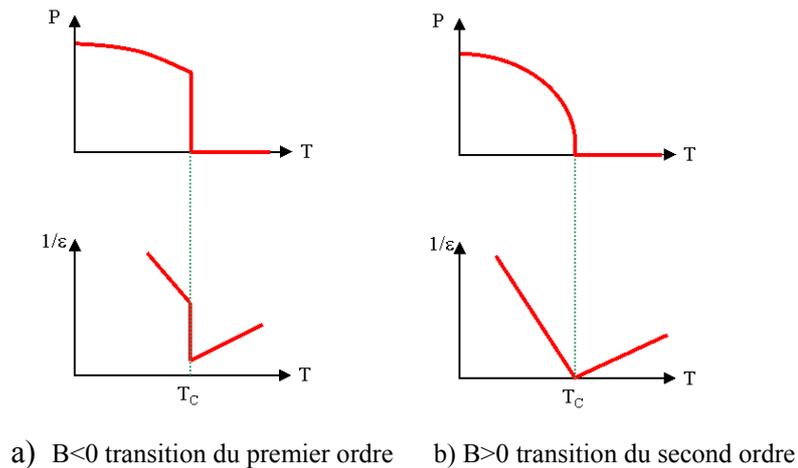


**Figure n° 4: Evolution de la forme du potentiel de Gibbs dans le cas d'une transition du 2<sup>nd</sup> ordre: passage de l'état paraélectrique -fonction  $G_1(P)$ - à l'état ferroélectrique - fonction  $G_7(P)$ -**

Dans les deux cas cependant, nous pouvons observer ceci:

- pour  $A$  positif, quand  $|A|$  diminue, le potentiel devient de plus en plus anharmonique.
- lorsque  $A$  est nul, le potentiel n'est plus harmonique: si  $B$  est positif le potentiel forme un U, si  $B$  est négatif, le potentiel possède trois minima,
- lorsque  $A$  est négatif et  $|A|$  augmente, les deux nouveaux minima de potentiel avec  $P \neq 0$  redeviennent harmoniques.

Ces prévisions du modèle sont à relier directement avec l'évolution en température de la partie réelle de la permittivité et du paramètre d'ordre. En effet, celle-ci diverge quand  $T$  tend vers  $T_C$  tandis que la polarisation tend doucement ou de manière abrupte vers zéro. Dans la transition du premier ordre, on a d'après la loi statistique de Boltzmann une possibilité non nulle d'avoir le passage de l'état  $P=0$  à  $P$  non nul à une température donnée (décrit par fonction  $G_4(P)$ ). Dès que  $T < T_C$ , le passage à l'état ferroélectrique est confirmé.



**Figure n° 5: Evolution de la polarisation en fonction de la température et de l'inverse de la constante diélectrique dans le cas d'une transition du 1<sup>er</sup> (a) et du 2<sup>nd</sup> ordre (b).**

L'inverse de la permittivité ne s'extrapole pas jusqu'à 0 (pas de divergence de  $\epsilon$ ), contrairement à une transition du second ordre: c'est la coexistence des minima à  $P=0$  et  $P$  non nul qui empêche la permittivité de diverger (Figure n° 5).

#### ***I.A.2.2.2 Limites du modèle de Landau***

Le modèle de Landau est phénoménologique, les paramètres des polynômes ne sont pas calculés mais déterminés via les résultats expérimentaux. Il ne peut donc pas expliquer pourquoi deux matériaux isostructuraux vont avoir deux températures de transition différentes, ni pourquoi la transition pour l'un sera du premier ordre et l'autre du second ordre. En d'autre terme, pour un matériau donné, on ne peut prédire une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique.

Ce modèle repose aussi sur l'approximation du champ moyen (champ homogène en tout point du matériau): il ne tient pas compte de l'état microstructural du matériau ni de sa composition chimique ni des champs locaux, ni surtout du fait que le matériau est un solide fini... L'approche moderne qui consiste à reprendre le modèle de Landau et à l'améliorer en rajoutant des perturbations ou fluctuations de polarisation apportent quelques précisions supplémentaires, mais elle se heurte vite au caractère phénoménologique du modèle.

### **I.A.2.3 Transition displacive, transition ordre-désordre**

Pour toute transition ferroélectrique, le paramètre d'ordre qui permet de distinguer l'une et l'autre phase est la polarisation: à la phase haute température la polarisation - moyenne des orientations des moments dipolaires locaux - est nulle, à la phase basse température, la polarisation est non nulle. Cependant, à l'état paraélectrique, il peut exister ou non des dipôles électriques. L'abaissement de symétrie qui accompagne l'apparition de la phase ferroélectrique s'établit de deux façons différentes [16]

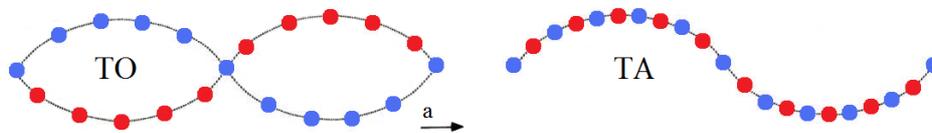
On parle de transition displacive lorsqu'il n'y a pas de dipôles au sein de la phase paraélectrique; le mécanisme de la transition correspond dans ce cas à de faibles déplacements des positions atomiques. Ces transitions de phase sont gouvernées par des "modes mous" (voir partie I.A.2.3.1). L'exemple le plus connu est  $\text{BaTiO}_3$  où la polarisation macroscopique résulte d'un faible déplacement des cations par rapport aux anions [17, 18].

Contrairement au cas précédent, la phase "haute température" peut posséder des dipôles localisés dans le réseau cristallin. Ces derniers sont orientés aléatoirement si bien que la polarisation macroscopique est nulle. L'abaissement de température privilégie une orientation commune des dipôles qui correspond à un minimum d'énergie.. Le mécanisme de la transition ferroélectrique est alors qualifié "d'ordre-désordre". L'exemple le plus connu dans la littérature est celui du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  [19], où la molécule  $[\text{NO}_2]^-$  est polaire. A haute température, l'agitation thermique provoque une rotation autour de l'axe Oz, si bien que la polarisation macroscopique moyenne est nulle. Quand la température diminue, les vitesses de rotation des dipôles diminuent, s'alignant progressivement vers la direction Oy. En dessous de  $T_C$ , tous les dipôles de la phase ferroélectrique sont figés.

#### ***I.A.2.3.1 Mode mou et chaînes de corrélations***

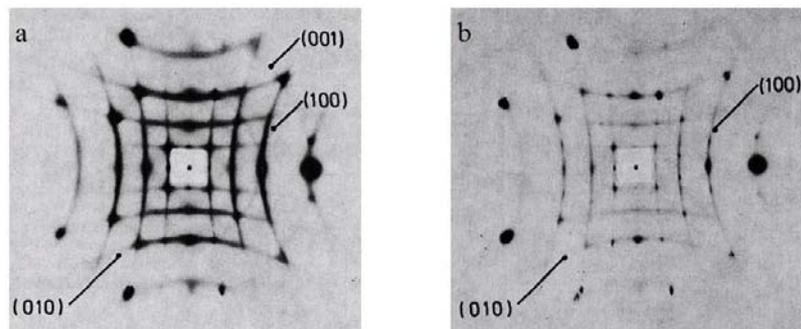
Dans leur article original sur la théorie de la ferroélectricité, Cochran et Anderson avaient prédit dans  $\text{BaTiO}_3$  l'existence d'un mode transverse optique instable à l'origine de la ferroélectricité [20, 21] c'est à dire l'existence d'un mode mou dont la fréquence tend à s'annuler à la température de transition de phase (Figure n° 6). Cette hypothèse a été très vite confirmée par des expériences de diffusion inélastique de neutrons [22, 23, 24] expériences capables de suivre le ralentissement des vibrations. Le mode mou est un phonon optique de plus basse

fréquence dans la phase cubique, et ses vecteurs propres correspondent à des déplacements oscillants des atomes de titane et de baryum hors de leurs positions centrosymétriques. A la température de transition, le mode mou se "condense", c'est-à-dire que les déplacements atomiques deviennent statiques, et les positions moyennes des atomes de titane et de baryum s'écartent de plus en plus de la position centrosymétrique, et continuent à osciller autour de leurs nouvelles positions d'équilibre. Par conséquent, le cristal devient ferroélectrique et la transition de phase est gouvernée par un mécanisme displacif. En fait, dans BaTiO<sub>3</sub> la transition de phase étant du premier ordre, la fréquence ne s'annule pas exactement à la température de transition.



**Figure n° 6: Illustration d'un mode optique TO et d'un mode acoustique TA, les atomes en rouge et bleu sont des cations et des anions respectivement**

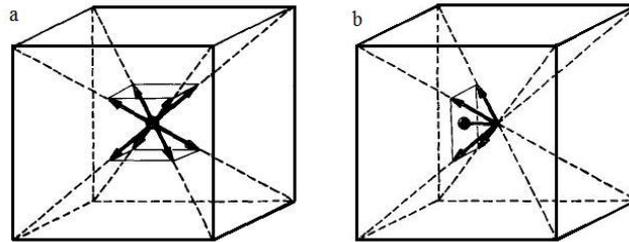
Par la suite, des mesures de diffusion diffuse des rayons X ont été effectuées sur des monocristaux de BaTiO<sub>3</sub> et de KNbO<sub>3</sub> à différentes températures couvrant les domaines d'existence des phases para et ferroélectriques de ces matériaux [25, 26, 27].



**Figure n° 7: Diagramme de RX (MoK $\alpha$ ) réalisé sur un monocristal de KNbO<sub>3</sub> orienté sur son axe [001], cubique à 500°C (cliché a) puis quadratique à 250°C (cliché b), d'après [28]**

Ces expériences ont révélé l'existence de traînées de diffusion parallèles aux directions principales [001], [100] et [010] (Figure n° 7). Ces traînées diffuses correspondent en fait à des plans de diffusion dans l'espace réciproque, caractéristiques de corrélations unidimensionnelles dans l'espace direct, qui interceptent la sphère d'Ewald. Les auteurs ont interprété ce phénomène par l'existence d'un désordre positionnel des atomes B (Ti ou Nb). Dans la phase cubique, ces atomes sont légèrement déplacés selon les huit directions [111], de sorte que dans

la phase paraélectrique ces atomes occupent huit positions énergétiquement équivalentes générant statistiquement la symétrie cubique (Figure n° 8).



**Figure n° 8: Position de l'atome central Ti ou Nb de BaTiO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub> : a, dans la phase cubique, b dans la phase quadratique. Les flèches représentent les déplacements de l'atome en site B, et la boule noire, sa position équivalente dans la maille.**

De plus, pour expliquer le fait que la diffusion soit concentrée dans des plans, les auteurs ont conclu qu'il existe des corrélations unidimensionnelles entre les positions des atomes B selon les directions principales du cube. Ces corrélations s'étendent sur environ 40 à 100Å (soit 10 à 25 mailles élémentaires) parallèlement aux directions [001], [100] et [010].

Takahashi [29] et Bersuker [30] proposent un modèle descriptif de ces déplacements atomiques (Figure n° 8) : dans la phase cubique, les traînées de diffusion sont observées dans les trois directions [001], [100] et [010], ce qui signifie que les atomes B occupent équitablement les huit positions décrites précédemment. Dans la phase quadratique, les traînées de diffusion selon [001] ont disparu : seules quatre positions sont occupées sur huit avec une égale probabilité, générant ainsi la symétrie quadratique. Dans la phase orthorhombique, seules persistent les traînées de diffusion selon [010] : deux positions sur huit sont équitablement occupées, générant la symétrie orthorhombique. Ce modèle est très attrayant et a été très souvent cité dans la littérature, notamment pour décrire des transitions de phase de type ordre – désordre.

### **I.A.3 Ferroélectriques et relaxeurs**

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, de part les caractéristiques de leur transition mais aussi par leur comportement diélectrique en fréquence, les ferroélectriques classiques des relaxeurs [31, 32, 33]

### I.A.3.1 Suivi des propriétés diélectriques en température

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase polaire à une phase non polaire à  $T_C$ . Le maximum des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique apparaît à  $T_C$  indépendamment de la fréquence de mesure. A l'état ferroélectrique, en l'absence de champ électrique, le matériau minimise son énergie, en organisant ces dipôles en domaines, dont les orientations relatives sont telles que la polarisation macroscopique soit nulle.

Les relaxeurs présentent une transition qui s'étend en température: le maximum de la partie réelle  $\epsilon'_r(f,T)$  et imaginaire  $\epsilon''_r(f,T)$  de la permittivité se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence  $f$  du champ appliqué augmente. L'amplitude de  $\epsilon'_r(f,T)$  diminue alors que  $\epsilon''_r(f,T)$  augmente avec  $T$  [34]. Ces deux variations traduisent une certaine dispersion diélectrique: au dessus de  $T_{max}$ , la permittivité diverge de la loi de Curie-Weiss, autrement dit, les corrélations ferroélectriques s'établissent à courte distance et les dipôles relaxent avec leurs temps propres. Le passage  $T > T_{max}$  à  $T < T_{max}$  n'implique pas nécessairement une transition de phase.

### I.A.3.2 Modèle de Curie-Weiss pour les ferroélectriques

Le point de Curie ferroélectrique  $T_C$  est la température pour laquelle le matériau subit sa transition de phase. A cette température, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale (diverge) en suivant la loi de Curie [12]

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. n°7}$$

où  $C$  est la constante de Curie, et  $T_0$  la température de Curie : cette température est inférieure à  $T_C$  si la transition de phase est du premier ordre, et  $T_0 = T_C$  si la transition de phase est du second ordre.

La constante de Curie est aussi liée au mécanisme de transition de phase : si celle-ci est du type displacif, la valeur de  $C$  sera plutôt élevée (de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  K) traduisant une forte non linéarité du matériau, si elle est de type ordre-désordre, alors la valeur de  $C$  sera plus modérée (autour de  $10^3$  K).

### I.A.3.3 Modèles décrivant le comportement relaxeur

Smolenski et coll. [34] ont attribué le comportement relaxeur des pérovskites  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (= mélange de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Nb}^{5+}$  sur le site B) à des fluctuations locales de composition: parce que deux cations de charge et de nature différentes occupent le site octaédrique, une distribution inhomogène sur ce site B implique l'existence de "régions polaires" qui possèdent leurs propres températures de Curie. Viehland et coll. expliquent la déviation forte et systématique à la loi de Curie-Weiss des ferroélectriques dans les relaxeurs par des interactions entre ces régions polaires qui sont très sensibles à la température [35, 36]. Par analogie des systèmes vitreux, ces chercheurs proposent un modèle de verre dipolaire qui s'appuie sur la relation de Vogel-Fulcher pour décrire la dispersion diélectrique[37, 38]:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{T - T_{VF}}\right) \quad \text{Eq. n°8}$$

où  $\omega_0$  est une fréquence caractéristique,  $E_A$  l'énergie d'activation et  $T_{VF}$  la température de gel

Les régions polaires sont peu stables à haute température, elles sont alors de taille très faible [39]. Le système est dans un état paraélectrique de type Langevin, c'est-à-dire de dipôles sans interactions. Quand la température décroît, la taille de ces régions augmente, et des interactions dipolaires à courte distance s'établissent. Cela se traduit dans la mesure diélectrique par une augmentation de la constante diélectrique: en baissant la température, certaines régions polaires arrivent plus vite que d'autres à leur taille maximale. A  $T_{VF}$ , tous les clusters ont atteint leur taille maximale et ont trouvé un équilibre en se polarisant mutuellement. Un ordre polaire à longue distance n'est alors pas possible, et plus la température tend vers  $T_{VF}$ , plus la dynamique de ces clusters est "gelée": c'est pourquoi entre  $T_{max}$  et  $T_{VF}$ , la permittivité diminue, et que l'on qualifie le matériau de relaxeur en dessous de  $T_{max}$ . Pour des études générales sur les relaxeurs et leur microstructure en relation avec le désordre chimique et les nanorégions polaires, on pourra se référer aux articles de revue de Bokov et Ye [40] ainsi qu'à celui de Samara [41].

La substitution chimique aliovalente est le meilleur moyen de synthétiser des matériaux ferroélectriques relaxeurs: c'est le cas pour le PMN. Toutefois des études récentes ont montré que des substitutions isovalentes  $\text{Ba}(\text{Ti}^{4+}, \text{B}^{4+})\text{O}_3$  (avec  $\text{B}=\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce} \dots$ ) permettait d'obtenir des nano-régions polaires induisant l'effet relaxeur [33, 42].

## **I.B Les multiferroïques**

Les matériaux multiferroïques ont pour particularité de présenter la coexistence de plusieurs ordres ferroïques. On peut envisager leur application dans de nouveaux dispositifs électroniques ou de spintronique performants, notamment où le magnétisme peut modifier l'état électrique d'un matériau et réciproquement (capteurs, actuateurs, cf. Introduction générale). Dans cette partie nous reviendrons sur la définition d'un ordre ferroïque, et nous présenterons le formalisme usuel utilisé pour discuter des propriétés physiques qui y sont rattachées. Ensuite, par une description thermodynamique, nous montrerons comment peuvent coexister plusieurs ordres ferroïques dans un matériau et comment des couplages peuvent s'obtenir.

### **I.B.1 Transitions ferroïques et non-ferroïques**

La plupart des transitions de phase structurales dans les cristaux impliquent un changement de la symétrie du système, c'est à dire un changement du groupe d'espace. Il existe cependant quelques cas où la transition s'effectue entre deux phases de même symétrie. On les appelle transitions de phase isostructurales (ou équisymétriques).

Parmi les transitions avec changement de symétrie, nous devons distinguer celles où ce changement de symétrie s'effectue avec relation de groupe à sous-groupe, et celles où ce changement s'effectue entre deux groupes d'espace ne présentant pas de relation de groupe à sous-groupe [43]. Dans ce dernier cas, il n'est pas possible de construire les deux structures sur la base d'éléments de symétrie communs. Lors de ce type de transition, dite reconstructive, généralement du premier ordre, le passage de la phase haute température à basse température est brutale, souvent irréversible voire destructeur pour des échantillons monocristallins.

Les transitions de phase s'effectuant avec relation de groupe à sous-groupe, il convient de distinguer trois familles:

- les transitions équitranslationnelles: le groupe des translations  $T$  est conservé, et le changement de symétrie implique la perte d'un certain nombre d'éléments de symétrie de rotation, ce qui entraîne un changement de la classe cristalline.
- les transitions isoclasses: la classe cristalline est ici conservée, mais il se produit une modification du groupe des translations  $T$ . Ces transitions entraînent une multiplication du volume de la maille élémentaire et par conséquent, sont pilotées par une représentation irréductible appartenant à un point de l'espace réciproque autre que le centre de la zone de Brillouin. Le plus souvent il s'agit d'un point de bord de zone.
- les transitions mixtes: ces transitions de phase mettent en jeu à la fois un changement de la classe cristalline et un changement du groupe des translations (multiplication du volume de la maille élémentaire) et sont pilotées par une représentation irréductible appartenant à un point autre que le centre de zone.

Selon la nature et l'évolution des propriétés physiques qui émergent lors des transitions de phase, on distingue en particulier:

- les transitions ferroïques: ces transitions de phase impliquent un changement de la classe cristalline. Ce terme regroupe donc les transitions de phase équitranslationnelles et les transitions mixtes. Les transitions ferroïques permettent l'instauration d'un paramètre d'ordre (ex: polarisation, aimantation ou déformation élastique).
- les transitions non ferroïques, qui s'effectuent sans changement de classe cristalline, c'est à dire des transitions isoclasses.

## **I.B.2 Ordres ferroïques, matériaux multiferroïques**

### **I.B.2.1 Description classique des ordres ferroïques primaires**

Il existe trois ordres ferroïques primaires: l'ordre ferroélastique, qui s'accompagne d'une hystérèse de la déformation sous contrainte cyclique, l'ordre ferromagnétique qui s'accompagne d'une hystérèse de l'aimantation sous champ magnétique et l'ordre ferroélectrique qui s'accompagne d'une hystérèse de la polarisation sous champ électrique (Figure n° 9).

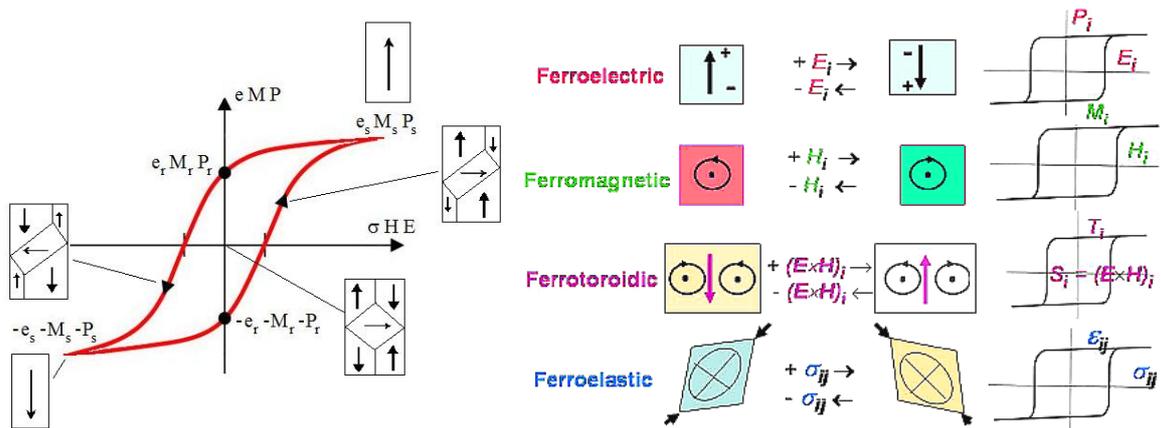


Figure n° 9: Cycle d'hystérésis  $P=f(E)$ ,  $M=f(H)$  et  $e=f(\sigma)$ , retournement des domaines, d'après [44]

L'ordre ferrotoroïdique est aussi considéré comme un ordre ferroïque primaire, dans le sens où les moments anapolaires peuvent aussi être retournés sous l'action du champ magnétique. A l'origine, le moment toroïdal (ou anapolaire)  $\vec{T} = -\pi \int r^2 \vec{J}(\vec{r}) d^3 r$  est un moment qui est généré par une densité de courant  $\vec{J}(\vec{r})$  de géométrie toroïdale (lignes de courant en rouge, Figure n° 10).

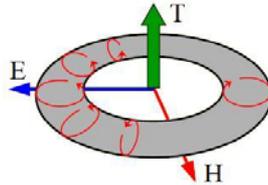


Figure n° 10: Moment toroïdal  $T$  généré par l'application de  $(E \wedge H)$ , d'après [45]

La dérivée en fonction du temps de la polarisation comme le gradient du champ magnétique possèdent aussi cette symétrie[46]. Par analogie, l'arrangement de dipôles en forme de tore génère un moment toroïdal  $\vec{T}$ .

### I.B.2.2 Description thermodynamique des ordres ferroïques primaires

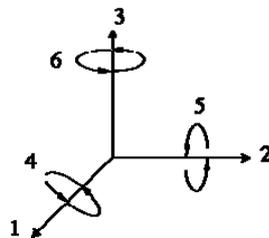
Nous décrivons ici une classification macroscopique (ou thermodynamique) des matériaux ferroïques: pour avoir une vue d'ensemble des effets physiques contrôlés par la symétrie et les possibilités d'inversion des domaines dans les ferroïques puis plus tard les multiferroïques, il est pratique de développer la fonction d'enthalpie libre stockée par un

matériau quelconque, et identifier les invariants par opérations de symétrie. Cette classification utilise la notation tensorielle.

### ***I.B.2.2.1 Notation tensorielle***

La polarisation, l'aimantation, la déformation mécanique (le moment toroïdal sera développé dans la partie 1.5.6.3) sont des propriétés vectorielles ou tensorielles: elles sont invariantes par translation.

Il faut spécifier l'amplitude et la direction des grandeurs physiques vectorielles. Dans la suite de l'exposé, les indices  $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  désignent la direction de l'axe de polarisation, d'aimantation ou de déformation de l'échantillon selon la notation tensorielle décrite dans le schéma ci-dessous:



**Figure n° 11: Notation tensorielle utilisée pour décrire les propriétés vectorielles ou tensorielles**

Un tenseur est dit symétrique par rapport à ces indices  $j$  et  $k$  si  $d_{ijk} = d_{ikj}$  et antisymétrique si  $d_{ijk} = -d_{ikj}$ . Avec cette notation, le vecteur champ électrique s'écrit  $E_i$ , soit  $\vec{E} = (E_1\vec{x}, E_2\vec{y}, E_3\vec{z}) = E_i$ . Nous pouvons relier une propriété vectorielle d'un matériau à un scalaire ou à une grandeur physique vectorielle comme c'est le cas par exemple pour:

- l'effet pyroélectrique induit par un changement de température:  $\vec{P} = p_i \Delta T$
- ou le déplacement électrique  $D_i$  induit par  $E_i$ :  $D_i = \varepsilon_{ij} E_j$

Les changements de repères se font via des matrices de passage, changeant la symétrie globale de la matrice du tenseur et les valeurs des éléments tensoriels.

### ***I.B.2.2.2 Développement de l'enthalpie libre***

L'enthalpie libre [47, 48] d'un cristal ferroïque soumis à un champ électrique  $E_i$ , un champ magnétique  $H_i$  ou une contrainte mécanique  $\sigma_{ij}$  se développe de la manière suivante:

$$G(T, p, E_i, H_i, \sigma_{ij}) = U - TS + pV - D_i E_i - B_i H_i - e_{ij} \sigma_{ij} \quad \text{Eq. n°9}$$

Avec  $S$  l'entropie,  $T$  la température,  $p$  la pression,  $V$  le volume,  $D_i$  le déplacement électrique,  $B_i$  l'induction magnétique et  $e_{ij}$  la déformation mécanique. La première loi de la thermodynamique indique que si une petite quantité de chaleur  $dQ$  circule dans un volume élémentaire du système, et qu'un travail élémentaire  $dW$  est créé par les contraintes externes alors l'énergie interne du système augmente d'une quantité d'énergie interne  $dU = dW + TdS$ .

Ici le travail élémentaire se développera de la façon suivante:

$$dW = -E_i dD_i - H_i dB_i - \sigma_{ij} de_{ij}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - D_i dE_i - E_i dD_i - B_i dH_i - H_i dB_i - e_{ij} d\sigma_{ij} - \sigma_{ij} de_{ij}$$

$$\text{à } p \text{ et } V \text{ constant: } dG = -SdT - D_i dE_i - B_i dH_i - e_{ij} d\sigma_{ij} \quad \text{Eq. n°10}$$

Si l'on considère maintenant le cas où le cristal possède 2 états d'orientation 1 et 2 pour chaque ordre ferroïque, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G = G_2 - G_1$  se déduit en intégrant l'expression  $dG$ :

$$\text{avec } \Delta P_i^S = D_i(2)^S - D_i(1)^S = (\varepsilon_0 E_i + D_i(2)^S) - (\varepsilon_0 E_i + D_i(1)^S),$$

$$\text{de même, } \Delta M_i^S = M_i(2)^S - M_i(1)^S \quad \text{et} \quad \Delta e_{ij}^S = e_{ij}(2)^S - e_{ij}(1)^S$$

$$\text{on trouve } -\Delta G = -\int_1^2 dG = -(G_2 - G_1) = \Delta P_i^S E_i + \Delta M_i^S H_i + \Delta e_{ij}^S \sigma_{ij} \quad \text{Eq. n°11}$$

Ces quantités  $\Delta P_i^S$ ,  $\Delta M_i^S$  et  $\Delta e_{ij}^S$  représentent la différence qui existe entre les états d'orientation 1 et 2, autrement dit, ce sont les quantités de polarisation, d'aimantation et de déformation que doit gagner le matériau pour basculer complètement un domaine à l'état 1 vers l'état 2 et vice versa. Par définition, si  $\Delta P_i^S \neq 0$  le cristal est ferroélectrique et si toutes les paires possibles de  $\Delta P_i^S$  sont non-nulles, il est qualifié de ferroélectrique total (full ferroelectric). Si pour une paire d'état d'orientations  $\Delta P_i^S = 0$  parmi toutes les orientations possibles des domaines, alors le matériau est qualifié de ferroélectrique partiel. Les définitions de ferromagnétique total et partiel sont établies de façon analogue en fonction des jeux de  $\Delta M_i^S$  (et de même avec  $\Delta e_{ij}^S$ ).

Les ordres ferroélectrique, ferromagnétique et ferroélastique sont appelés ordres ferroïques primaires, ou invariants du premier ordre, dans le sens où ce sont des propriétés intrinsèques et des fonctions linéaires des contraintes qui les induisent (Eq. 11). Nous pouvons déjà noter que parmi ces trois ordres ferroïques, la ferroélasticité se distingue des autres du fait que  $e_{ij}$  est un tenseur de rang 2, contrairement à P et M qui sont des propriétés vectorielles.

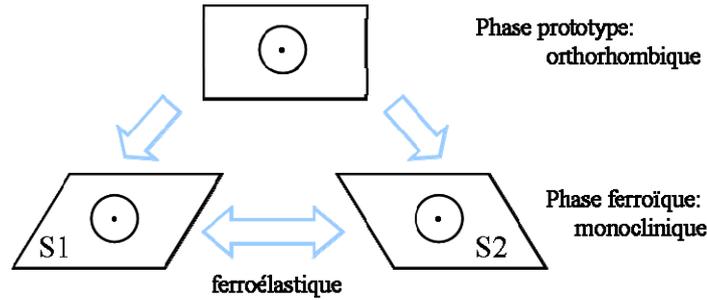
### I.B.2.3 Etats d'orientation (domaines) et formalisme d'Aizu

Il n'est pas nécessaire d'évoquer toute les symétries du groupe d'espace pour décrire l'évolution de ces propriétés pendant la transition, mais plutôt le groupe ponctuel des phases haute et basse température. Avec la nomenclature permettant de décrire les groupes ponctuels magnétiques (groupes de Heesch-Shubnikov -), Aizu a recensé 773 relations de groupes à sous-groupes permettant l'établissement d'une transition ferroïque. Ces relations sont appelés espèces ferroïques et la phase haute température est qualifiée de "prototype" [49, 50].

L'abaissement de symétrie lors de la transition ferroïque est alors une conséquence de l'organisation de la structure de la phase ferroïque en domaines. Une loi permet d'évaluer le nombre  $n_p$  d'états d'orientations possible dans la phase ferroïque [44]. Soit le groupe de symétrie  $P_0$  décrivant la phase prototype,  $P_0$  est le super-groupe ponctuel de symétrie de P qui décrit les symétries de la phase ferroïque.  $|P_0|$  et  $|P|$  sont alors le nombre d'éléments de symétrie (ou ordre) décrivant  $P_0$  et P respectivement. Nous avons:

$$n_p = \frac{|P_0|}{|P|} \geq 2 \quad \text{Eq. n°12}$$

Le changement de symétrie à la transition de phase implique que dans la phase ferroïque, la structure atomique existe sous deux équivalents au moins = 2 états dits états d'orientations. Si  $n_p = 2$  alors il existe une opération de symétrie  $p_2 \in P_0$  et  $p_2 \notin P$  telle que  $P_0 = P + p_2P$ : dans ce cas  $p_2P$  est un sous-groupe complémentaire de P, il n'y a que deux états d'orientations pour la phase ferroïque, S1 et S2 tel que  $S2 = p_2 S1$ , l'état d'orientation S2 est trouvé en appliquant à S1 la symétrie perdue après transition.



**Figure n° 12: Mise en place des différents états d'orientation possibles dans la phase ferroïque dérivant d'une structure de groupe ponctuel  $mm_2$ ; S1 S2 états ferroélastiques inversibles**

Pour illustrer l'apparition des domaines au sens d'Aizu [49] considérons un cristal de groupe  $mm_2$  pour la phase prototype et de groupe ponctuel 2 pour la phase ferroïque: ces groupes sont d'ordre 4 et 2 respectivement, donc deux états seulement sont possibles pour la phase ferroïque: S1 et S2. Le groupe 2 est polaire donc dans notre cas il apparait une polarisation spontanée suivant z ( $0, 0, P_z$ ) (Figure n° 12).

Dans le cas où le matériau ferroïque ne subit pas de contraintes externes, la somme des volumes des domaines d'un même signe est égale à la somme des volumes des domaines de signe opposés. Dans la réalité il n'est pas possible de vérifier ce fait: les domaines sont de dimensions variées, et l'organisation en domaines n'est pas forcément périodique. Aussi faut-il souvent considérer les variations de champs internes, les défauts structuraux... Néanmoins, la taille des domaines est finie et la réorganisation de la structure en domaines est liée à la minimisation de l'énergie générale du système. Ceci est vrai en conditions quasi-statiques; si l'on applique des contraintes externes en condition dynamique, le cristal n'a pas le temps de minimiser cette énergie, le matériau fatigue. Dans le cas particulier des transitions de phases ferroélastiques, l'obtention de l'espèce ferroïque est parfois accompagnée de déformations par cisaillement qui perturbent les nouveaux états d'orientations: la cohérence spatiale le long des domaines est dégradée et cela induit des réarrangements en domaines supplémentaires ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $BiFeO_3$ ...): ainsi l'égalité n°13 peut s'avérer fausse [44].

### I.B.2.4 Ordres ferroïques supérieurs

Plusieurs contraintes externes peuvent être appliquées simultanément sur un matériau: un champ électrique et un champ magnétique, un champ électrique et une contrainte mécanique... etc. Cela revient à développer les dérivées partielles de l'enthalpie libre (voir Annexe A).

Si l'on considère les 2 états d'orientation, alors nous retrouvons l'expression de la variation de l'enthalpie libre  $-\Delta G$ :

$$-\Delta G = \Delta P_i^S E_i + \Delta M_i^S H_i + \Delta e_{ij}^S \sigma_{ij} \quad \text{Eq. n°13}$$

$$+ \frac{\Delta \chi_{ij}^e}{2} E_i E_j + \frac{\Delta \chi_{ij}^m}{2} H_i H_j + \frac{\Delta s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \Delta \alpha_{ij}^T E_i H_j + \Delta d_{kij}^T E_i \sigma_{ij} + \Delta Q_{kij}^T \sigma_{ij} H_j + \dots$$

Nous retrouvons les définitions des ordres ferroïques secondaires qui correspondent aux valeurs tensorielles des coefficients piézoélectriques  $d_{kij}^T$ , piézomagnétiques  $Q_{kij}^T$  et magnétoélectriques  $\alpha_{ij}^T$ , la compliance élastique  $s_{ijkl}$ , les susceptibilités électriques  $\chi_{ij}^e$  et magnétiques  $\chi_{ij}^m$ . Pour ces 6 ordres ferroïques secondaires,  $\Delta G$  varie comme le carré ou comme le produit par paires de contraintes externes (voir Annexe A, p 241). De façon analogue aux ordres ferroïques primaires, la notion d'ordre ferroïque total ou partiel est développée. Les susceptibilités électriques  $\chi_{ij}^e$ , magnétiques  $\chi_{ij}^m$  sont des tenseurs polaires de rang deux tout comme  $e_{ij}$ : l'inversion des domaines ferroélastiques est souvent lié à l'inversion des domaines ferrobimagnétiques et ferrobimagnétiques (nomenclature de Newnham et Cross [51, 52] voir Tableau n° 1) provoqué par l'action de  $\sigma_{ij}$ ,  $E^2$  ou  $H^2$ .

En développant les termes de  $\Delta G$  en fonction de  $E^3$ ,  $H^3$ ,  $\sigma^3$ ,  $E^2\sigma$ ,  $H^2\sigma$ ,  $E\sigma^2$ ,  $H\sigma^2$ ,  $EH^2$ ,  $HE^2$ ,  $E\sigma H$ ... nous retrouvons les invariants du troisième ordre: parmi ces ordres ferroïques tertiaires (signalés dans le Tableau n° 1), nous avons les ordres ferrotriélastiques, s'exprimant en fonction du cube de la contrainte externe. Ces ordres sont non linéaires, et leur observation nécessite l'absence de leurs ordres ferroïques primaires et secondaires.

type d'ordre ferroïque	contraintes appliquées	nom du coefficient, tenseur	notation
<b>Ordre ferroïques primaires</b>			
ferroélectrique	$E_i$	polarisation spontanée	$P_i^S$
ferromagnétique	$H_i$	aimantation spontanée	$M_i^S$
ferroélastique	$\sigma_{ij}$	déformation	$e_{ij}^S$
<b>Ordre ferroïques secondaires</b>			
ferrobiélectrique	$E_i E_j$	susceptibilité électrique	$\chi_{ij}^e$
ferrobimagnétique	$H_i H_j$	susceptibilité magnétique	$\chi_{ij}^m$
ferrobiélastique	$\sigma_{ij} \sigma_{kl}$	compliance élastique	$S_{ijkl}$
ferromagnétoélectrique	$E_i H_j$	coefficient magnétoélectrique linéaire	$\alpha_{kij}^T$
ferroélastoélectrique	$E_i \sigma_{jk}$	coefficient piezoélectrique linéaire	$d_{kij}^T$
ferromagnétoélastique	$H_i \sigma_{jk}$	coefficient piezomagnétique linéaire	$Q_{kij}^T$
<b>Ordre ferroïques tertiaires</b>			
ferrotriélectrique	$E_i E_j E_k$	susceptibilité électrique non linéaire	$\chi_{ijk}^e$
ferrotrimagnétique	$H_i H_j H_k$	susceptibilité magnétique non linéaire	$\chi_{ijk}^m$
ferroélastobiélectrique	$\sigma_{ij} E_k E_l$	coefficient électrostrictif bilinéaire	$\alpha_{ijkl}^T$
ferroélastobimagnétique	$\sigma_{ij} H_k H_l$	coefficient magnétostrictif bilinéaire	$\beta_{ijkl}^T$
ferromagnétobiélectrique	$H_i E_j E_k$	coefficient magnétobiélectrique (quadratique)	$\gamma_{ijk}$
ferroélectrobimagnétique	$E_i H_j H_k$	coefficient électrobimagnétique (quadratique)	$\xi_{ijk}$

**Tableau n° 1: Récapitulatif des ordres ferroïques primaires, secondaires et tertiaires en fonction des différentes contraintes externes appliquées et nomenclature de Newnham et Cross [51, 52]**

Là aussi, l'ordre ferroélastique joue un rôle majeur dans les couplages des différents paramètres d'ordres et le réarrangement de symétrie: les domaines ferroélastiques agissent comme force motrice mécanique dans les systèmes magnétoélectriques et magnétostrictifs.

## I.B.2.5 Les multiferroïques et l'effet magnétoélectrique

### I.B.2.5.1 Définition

Le terme multiferroïque a été utilisé pour la première fois par H. Schmid en 1994 [53]. Cette définition est utilisée pour qualifier un matériau monophasé qui possède au moins deux ordres ferroïques primaires. De nos jours, l'usage de ce terme est abusivement restreint pour désigner seulement les matériaux qui possèdent un ordre magnétique et une polarisation électrique. Dans ce manuscrit, le terme multiferroïque gardera sa définition au sens large, à savoir, qu'un matériau est multiferroïque s'il possède au moins deux ordres ferroïques. Nous parlerons de multiferroïques magnétoélectriques pour désigner ceux dans lesquels apparaissent une aimantation et une polarisation électrique.

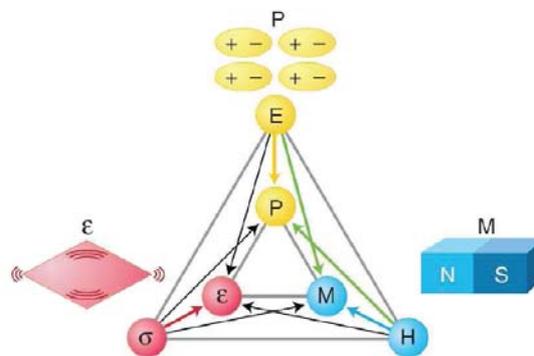


Figure n° 13: Interactions possibles dans les composés ferroïques avec le champ électrique  $E$ , magnétique  $H$  et la contrainte  $\sigma$ .  $P$  est la polarisation électrique,  $M$  l'aimantation et  $\epsilon$  la déformation. Les couplages magnétoélectriques sont représentés par les flèches vertes [54]

De nos jours, la définition de multiferroïque a évolué pour inclure les matériaux qui possèdent un ordre non-ferroïque permettant une organisation en domaines (cas du ferrimagnétisme).

De part cette définition, nous avons déjà commencé à présenter des matériaux multiferroïques:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , le quartz  $\text{SiO}_2$  et  $\text{AlPO}_4$  ... sont multiferroïques [55] pour l'exemple de  $\text{BaTiO}_3$ , l'espèce ferroïque  $m\bar{3}mF4mm$  (transition cubique-quadratique) permet l'obtention de 6 paires d'états d'orientation (les domaines "quadratiques" peuvent être orientés selon les trois directions de l'espace, la polarisation pouvant avoir 2 sens). Il est possible d'inverser les domaines ferroélastiques et ferroélectriques par l'application du champ électrique

uniquement. Cela est possible parce que BaTiO<sub>3</sub> est ferrobiélastique et ferroélastoélectrique (piézoélectrique et à compliance élastique)... (voir Annexe A, p. 242)

$$\begin{aligned}
 -\Delta G &= \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} = \Delta P_j^{\text{induit}} E_j \\
 -\Delta G &= \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} = \frac{1}{2} \Delta e_{kl}^{\text{induit}} \sigma_{kl}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. n°14}$$

L'apparition d'une déformation élastique et d'une polarisation, deux ordres ferroïques primaires, justifie le caractère multiferroïque de BaTiO<sub>3</sub>.

### ***1.B.2.5.2 Contributions des champs externes***

Cette partie permet de décrire de manière très générale les propriétés électriques, magnétiques et élastiques d'un matériau, supposé sans défauts, lorsque différents champs externes sont appliqués:

L'équation 10 nous a donné les définitions suivantes:

$$-D_i = \left. \frac{\partial G}{\partial E_i} \right|_{T,H,\sigma}, \quad -B_i = \left. \frac{\partial G}{\partial H_i} \right|_{T,E,\sigma} \quad \text{et} \quad -e_{ij} = \left. \frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right|_{T,E,H}
 \tag{Eq. n°15}$$

Le déplacement électrique  $D_i$  total (resp. l'induction magnétique  $B_i$  et la déformation mécanique  $e_{ij}$ ) se développe en rassemblant la partie spontanée et les termes additionnels induits par les contraintes externes de  $D_i$  (resp.  $B_i$  et la déformation mécanique  $e_{ij}$ ) mettant en jeu le tenseur des susceptibilités électrique  $\chi_{ij}^e$  et magnétique  $\chi_{ij}^m$ , magnétoélectrique  $\alpha_{ij}^T$ , piézoélectrique  $d_{ijk}$ , piézomagnétique  $Q_{ijk}$  et de compliance élastique  $s_{ijkl}$ :

$$D_i = D_i^S + \chi_{ij}^e E_j + \alpha_{ij} H_j + d_{ijk} \sigma_{jk} \dots
 \tag{Eq. n°16}$$

$$B_i = B_i^S + \chi_{ij}^m H_j + \alpha_{ij} E_j + Q_{ijk} \sigma_{jk} \dots
 \tag{Eq. n°17}$$

$$e_{ij} = e_{ij}^S + s_{ijkl} \sigma_{kl} + d_{ijk} E_k + Q_{ijk} H_k \dots
 \tag{Eq. n°18}$$

Par l'action d'un seul champ, il est possible d'obtenir les trois ordres ferroïques primaires: par exemple l'application d'un seul champ magnétique peut donner un déplacement électrique  $D_i = \alpha_{ij} H_j$ , une induction magnétique  $B_i = \chi_{ij}^m H_j$  et une déformation élastique  $e_{ij} = Q_{ijk} H_k$  si le matériau s'y prête, tant du point de vue structural, que chimique.

### ***I.B.2.5.3 Effet magnétoélectrique $\alpha_{ij}^T$***

L'effet magnétoélectrique est l'induction d'un déplacement électrique par l'application d'un champ magnétique ou l'induction d'une aimantation par l'application d'un champ électrique:  $D_i = \alpha_{ij}H_j$  ou  $B_i = \alpha_{ij}E_j$ . Parce que les ordres ferroïques primaires  $\Delta P$  ou  $\Delta M$  peuvent être induits par l'application d'un simple champ électrique ou magnétique respectivement, le coefficient  $\alpha_{ij}$  est dit coefficient magnétoélectrique linéaire.

L'inversion de l'ordre ferromagnétoélectrique d'une espèce ferroïque est déterminée par la densité d'enthalpie libre correspondant à la quantité de déplacement électrique induite et à la quantité d'induction magnétique créée:

$$-\Delta G = \Delta\alpha_{ij}E_iH_j = \Delta D_i^{\text{induit}}E_i = \Delta B_j^{\text{induit}}H_j \quad \text{Eq. n°19}$$

Bertaut et Mercier [56] ont recensé les valeurs de coefficients magnétoélectriques d'une vingtaine de matériaux, le plus important et le plus connu d'entre eux étant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dzyaloshinskii [57] avait fait la première prédiction d'un effet magnétoélectrique dans ce composé antiferromagnétique et c'est Astrov [58] qui a vérifié que l'aimantation était proportionnelle au champ électrique appliqué. A la transition de phase, les différents états d'orientation des domaines dans la phase ferroïque peuvent être obtenus de manière équiprobable; cependant Shtrikman et Treves [59] ont montré que l'application de champs magnétiques et électriques particuliers permettent d'obtenir un type de domaines plus qu'un autre, en utilisant l'inversion ferromagnétoélectrique.

## **I.B.2.6 Les multiferroïques magnétoélectriques**

### ***I.B.2.6.1 Restrictions***

Lorsqu'un matériau possède un ordre magnétique, le renversement du temps agit sur l'aimantation (retournement des domaines à  $180^\circ$  en changeant le signe du courant,  $M(-t) = -M(t)$  encore écrit  $\bar{1}M = -M$ ), alors que l'inversion spatiale ne la modifie pas. De même, une polarisation électrique d'un matériau ferroélectrique sera changée par la symétrie d'inversion spatiale (retournement des domaines à  $180^\circ$ , par exemple  $\bar{1}P(x,y,z) = P(-x,y,z)$ , encore écrit  $\bar{1}P = -P$ ) et non par la symétrie de renversement du temps.

Ascher [60] constate que 13 groupes ponctuels peuvent laisser apparaître l'ordre ferromagnétoélectrique (1, 2, 2', 3, 4, 6, m, m', 2m'm', mm'2, 4m'm', 3m' et 6m'm', voir Annexe A p. 244). Même si un matériau cristallise dans un groupe d'espace issu de ces groupes ponctuels de Heesch-Subnikov, l'effet magnétoélectrique est limité par deux facteurs:

- l'effet magnétoélectrique peut apparaître dans les matériaux qui ne possèdent pas les opérations de symétrie d'inversion  $\bar{1}$  et de renversement du temps  $1'$ ,
- il faut que le matériau soit suffisamment isolant pour que l'ordre ferroélectrique s'établisse.

$1' \setminus \bar{1}$	invariant par $\bar{1}$	variant par $\bar{1}$
invariant par $1'$	ordre ferroélastique	ordre ferroélectrique
variant par $1'$	ordre ferromagnétique	?

Tableau n° 2: Ordres ferroïques primaires, variants et invariants par rapport aux opérateurs d'inversion spatiale  $\bar{1}$  et de renversement du temps  $1'$

L'ordre ferromagnétoélectrique ( $\alpha_{ij}^T$ ) ne peut exister dans un matériau multiferroïque puisqu'il faut la double violation d'éléments de symétrie  $1'$  et  $\bar{1}$ : si il existe un couplage magnétoélectrique, il ne peut être que quadratique. Pour cela, il est nécessaire d'avoir l'ordre ferromagnétobiélectrique (coefficient  $\gamma_{ijk}$ ) ou l'ordre ferroélectrobimagnétique (coefficient  $\xi_{ijk}$ ). Lorsque c'est le cas le déplacement électrique  $D_i$  total ainsi de l'induction magnétique  $B_i$  se développent de la façon suivante:

$$D_i = D_i^S + \chi_{ij}^e E_j + \alpha_{ij} H_j + d_{ijk} \sigma_{jk} + \chi_{ijk}^e E_j E_k + \gamma_{ijk} E_j H_k + \xi_{ijk} H_j H_k + \alpha_{ijkl} \sigma_{jk} E_l \quad \text{Eq. n°20}$$

$$B_i = B_i^S + \chi_{ij}^m H_j + \alpha_{ij} E_j + Q_{ijk} \sigma_{jk} + \chi_{ijk}^m H_j H_k + \gamma_{ijk} E_j E_k + \xi_{ijk} E_j H_k + \beta_{ijkl} \sigma_{jk} H_l \quad \text{Eq. n°21}$$

Les ordres ferroïques tertiaires sont extrêmement rares, et il est difficile de les observer expérimentalement parce qu'ils peuvent être facilement occultés par les effets dus aux ordres ferroïques primaires et secondaires [44]. Aussi ces effets nécessitent souvent l'application des forces motrices (champs et/ou contraintes) suivant des directions cristallographiques du cristal très précises, et cela pour ne susciter que le retournement de domaines qui sont dans le bon état d'orientation au départ.

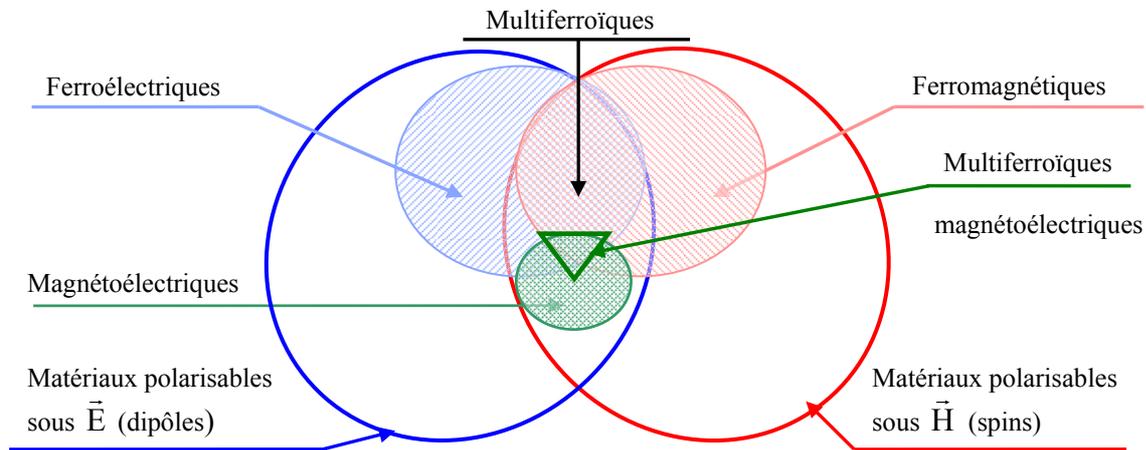
Aussi, le coefficient magnétoélectrique linéaire d'un composé est limité par le produit des valeurs de ses susceptibilités magnétique et électrique, selon l'équation de Brown [61]:

$$\alpha_{ij} \leq \chi_{ij}^e \chi_{ij}^m \quad \text{Eq n°22}$$

Les composés multiferroïques ferroélectriques et ferromagnétiques peuvent induire en principe des effets magnétoélectriques importants, notamment à des gammes de température proche de celle des transitions de phase, puisque dans cette configuration, les susceptibilités atteignent leurs valeurs maximales.

### ***1.B.2.6.2 Elaboration de matériaux multiferroïques magnétoélectriques***

Le matériau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  antiferromagnétique n'est pas ferroélectrique, pourtant il présente bien un effet magnétoélectrique: ainsi il peut y avoir des couplages magnétoélectriques dans des composés qui ne sont pas multiferroïques.



**Figure n° 14: Illustration du champ d'investigation des familles de matériaux pour sélectionner des multiferroïques magnétoélectriques d'après [62]**

Du point de vue cristalochimique, il est difficile de synthétiser des matériaux multiferroïques possédant à la fois une polarisation et un ordre magnétique. Cela vient du fait que la ferroélectricité et le magnétisme tendent à s'exclure mutuellement [63]. Cette incompatibilité est liée au fait que le mécanisme le plus commun pour la ferroélectricité des oxydes implique la présence d'éléments de transition de configuration électronique  $d^0$  sur le site cationique qui porte les corrélations ferroélectriques (décentré par rapport aux octaèdres d'oxygène dans les pérovskites ou les bronzes quadratiques). Le magnétisme des oxydes de métaux de transition nécessite quant à lui des ions possédant des sous-couches d partiellement remplies.

Parmi les multiferroïques actuellement étudiés, nous pouvons citer la famille des manganites de terres rares. Les premières études de cette famille de matériaux ont commencé dans les années 60, par Bertaut [64]. Pour les manganites orthorhombiques  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} \dots \text{Dy}$ ) et les solutions solides de formulation chimique type  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , les octaèdres d'oxygène sont très déformés autour des ions  $\text{Mn}^{3+}$  par effet Jahn-Teller [65, 66, 67]. Les angles Mn-O-Mn qui influencent le superéchange évoluent en fonction de la terre rare [68], donnant des températures de Néel de mise en ordre magnétique comprises entre 40 et 160K. Le groupe d'espace de cette famille est  $\text{Pnma}$  qui est centrosymétrique: même si les octaèdres sont très déformés par l'effet Jahn-Teller, N. Hill a montré que la ferroélectricité pouvait s'installer avec un mécanisme de type displacif.

Les manganites hexagonales  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ho, Er, Yb, Lu}$  [69, 70]) sont également antiferromagnétiques, avec des températures de Néel  $T_N$  comprises entre 70 et 130 K selon la terre rare. Les propriétés magnétiques proviennent de la mise en ordre des spins du manganèse dans le plan (a, b) dans une configuration triangulaire à  $120^\circ$  (réseau triangulaire frustré). A température ambiante, les structures des manganites hexagonales cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3\text{cm}$  et sont ferroélectriques. La polarisation est parallèle à l'axe c, de l'ordre de  $5,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un échantillon massif ( $2$  à  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour les couches minces). Le caractère ferroélectrique est encore mal compris: toutefois il semblerait qu'il soit lié aux rotations corrélées des bi-pyramides de  $[\text{MnO}_5]^{7-}$ . T. Katsufuji [71] a observé des anomalies de la permittivité pour des monocristaux d' $\text{YMnO}_3$  et de  $\text{LuMnO}_3$  à la température de Néel, indiquant la présence d'un couplage magnétoélectrique.

L'autre approche pour induire l'ordre ferromagnétoélectrique consiste à développer des matériaux composites: il s'agit de mélanger un matériau ferroélectrique avec un matériau ferromagnétique. Cette approche permet l'apparition d'un couplage magnétoélectrique "indirect" dans le sens où il suscite les propriétés élastiques (électrostrictives et/ou magnétostrictives) aux interfaces. La technique la plus courante consiste à empiler des couches minces de matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques [72]. De telles hétérostructures ont été étudiées (exemple:  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3\text{-PZT}$  et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PZT}$ ), et des résultats encourageants ont été obtenus.

### I.B.2.6.3 L'ordre ferrotoroïdique

En plus des cas cités ci-dessus, un effet magnétoélectrique peut résulter de la présence dans le matériau d'un moment toroïdal. Un moment toroïdal spontané est associé à un arrangement de moments magnétiques ou de boucles de courants électriques sur un tore régulier comme représenté sur la figure 10 ci-dessus [45]. Le champ externe permettant l'apparition du moment toroïdal est;

$$S_i = (\vec{E} \wedge \vec{H})_i, \quad \text{Eq n°23}$$

soit un couple de champs électrique et magnétique orthogonaux entre eux ou une onde électromagnétique.

C'est Sannikov [73, 74] qui est le premier à considérer ce moment comme un paramètre d'ordre. Le moment toroïdal  $T_i^S$  change de signe sous l'action de l'inversion spatiale et temporelle autorisant l'apparition de l'effet magnétoélectrique linéaire:

$$\bar{1}T_i = -T_i \quad \text{et} \quad 1'T_i = -T_i \quad \text{Eq n°24}$$

C'est le 4<sup>ème</sup> ordre ferroïque manquant parmi les règles de symétries concernant le temps et l'espace présenté dans le tableau 4, complété ci-dessous:

$1' \setminus \bar{1}$	invariant par $\bar{1}$	variant par $\bar{1}$
invariant par $1'$	ordre ferroélastique	ordre ferroélectrique
variant par $1'$	ordre ferromagnétique	<b>Ordre ferrotoroïdique</b>

**Tableau n° 3: Ordres ferroïques primaires, variants et invariants par rapport aux opérateurs d'inversion spatiale  $\bar{1}$  et de renversement du temps  $1'$**

Le moment toroïdal est une propriété vectorielle tout comme la polarisation et l'aimantation. Dans l'étude des matériaux magnétoélectriques seule la partie liée à la mise en ordre des spins est utile: le moment toroïdal s'écrit alors  $T_i^S = \frac{1}{2} \mu_B \sum r_a \times S_a$  ( $\mu_B$  étant le magnéton de Bohr,  $r_a$  le vecteur radial et  $S_a$  le moment de spin du cation magnétique "a"). L'ordre ferrotoroïdique apparaît lorsqu'il y a alignement spontané des moments toroïdaux dans la matière.

L'équation n°18 peut donc être complétée de la façon suivante:

$$-\Delta G = \Delta P_i^S E_i + \Delta M_i^S H_i + \Delta e_{ij}^S \sigma_{ij} + \Delta T_i^S S_i \quad \text{Eq. n°25}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\Delta\chi_{ij}^e}{2} E_i E_j + \frac{\Delta\chi_{ij}^m}{2} H_i H_j + \frac{\Delta s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \frac{\Delta\tau_{ij}}{2} S_i S_j \\
& + \Delta\alpha_{ij}^T E_i H_j + \Delta d_{kij}^T E_i \sigma_{ij} + \Delta Q_{kij}^T \sigma_{ij} H_j + \Delta\Xi_{ij} S_i E_j + \Delta\Psi_{ij} S_i H_j + \Delta Z_{ijk} S_i \sigma_{jk} + \dots
\end{aligned}$$

Les nouveaux termes construits en tenant compte de l'action du champ  $S_i=(E \wedge H)$  sont définis dans le tableau suivant:

type d'ordre ferroïque	contraintes appliquées	nom du coefficient, tenseur	notation
<b>Ordre ferroïques primaires</b>			
ferrotoroïdique	$S_i$	moment toroïdique spontané	$T_i^S$
<b>Ordre ferroïques secondaires</b>			
ferrobitoroïdique	$S_i S_j$	susceptibilité toroïdale	$\tau_{ij}$
ferroélectrotoroïdique	$S_i E_j$	coefficient électrotoroïdique	$\Xi_{ij}$
ferromagnétoroïdique	$S_i H_j$	coefficient magnétoroïdique	$\Psi_{ij}$
ferroélastotoroïdique	$S_i \sigma_{jk}$	coefficient élastotoroïdique	$Z_{ijk}$

**Tableau n° 4: Ordre ferrotoroïdique et ordres ferroïques secondaires générés par  $S_i$  (d'après[44])**

Le déplacement électrique total  $D_i$  et l'induction magnétique totale  $B_i$  se développent de la façon suivante:

$$D_i = D_i^S + \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + d_{ijk} \sigma_{jk} + \Xi_{ij} S_j + \dots \quad \text{Eq. n°26}$$

$$B_i = B_i^S + \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + Q_{ijk} \sigma_{jk} + \Psi_{ij} S_j + \dots \quad \text{Eq. n°27}$$

Le moment toroïdal apporte une contribution supplémentaire à l'aimantation spontanée ainsi qu'à la polarisation spontanée. De part sa construction, le moment toroïdal peut être une composante anti-symétrique du tenseur magnétoélectrique  $\alpha_{ij}$ , ou bien ses différentes composantes spatiales peuvent être proportionnelles aux composantes de  $\alpha_{ij}$ . C'est ce que montre Sannikov dans son étude des boracites orthorhombiques (type  $M_3B_7O_{13}X$ , avec M un cation bivalent métallique, et X un halogène) de groupe ponctuel  $m'm2'$ : par une approche phénoménologique il montre que l'effet magnétoélectrique proche de la température de Curie (environ 65K, pour  $Ni_3B_7O_{13}I$ ), est provoqué par la mise en place du moment toroïdal

spontané. Ces matériaux sont "superbes": l'inversion de la polarisation de  $180^\circ$  entraîne une rotation de l'aimantation de  $90^\circ$  dans le plan et ceci de manière réversible [60]. Tenir compte de l'ordre ferrotoroïdique, c'est augmenter les possibilités d'induire une polarisation et une aimantation en donnant un degré de liberté supplémentaire au champ électrique et magnétique pour interagir avec le matériau. C'est aussi rajouter des degrés de liberté du point de vue du groupe ponctuel symétrique de l'espèce ferroïque: en effet en tenant compte de l'ordre ferrotoroïdique, et des ordres supérieurs qui lui sont assimilés, le nombre de groupe ponctuels permettant un effet magnétoélectrique linéaire monte à 58 [44]. Il peut s'avérer alors très intéressant de compter sur l'ordre ferrotoroïdique pour le développement de nouveaux matériaux multiferroïques magnétoélectriques (voir Annexe A p. 243-244).

## Conclusions du chapitre

L'étude des transitions de phase des matériaux ferroélectriques est un exercice très délicat: les mécanismes mis en jeu durant la transition conduisent souvent à de faibles modifications de la structure de sorte qu'il est difficile de conclure sur l'origine dynamique ou statique de la transition. Cette dernière modifie pourtant fortement les propriétés physiques de tels matériaux. Petites causes, grands effets. Auparavant, les techniques expérimentales ne permettaient pas de rendre compte de telles variations fines de la structure atomique, et ce même pour des matériaux de composition chimique et de structure simple tel  $\text{BaTiO}_3$ . La qualité des matériaux est d'une extrême importance quand il s'agit de décrire l'état des atomes actifs du point de vue de la ferroélectricité, et les mécanismes permettant l'apparition de corrélations ferroélectriques à longue distance (ferroélectriques "classiques") et courtes distances (ferroélectriques "relaxeur"). Ce constat est d'une importance toute particulière, puisqu'il annonce les précautions que l'expérimentateur doit prendre pour justifier ses résultats expérimentaux: études structurales statiques puis dynamiques et études microstructurales (état des grains, joints de grains, défauts...).

Heureusement, depuis les années 75-80, l'amélioration des grands instruments de caractérisation, notamment la diffusion inélastique des neutrons, mais aussi la microscopie électronique haute résolution, permettent à la fois de trancher quant au caractère displacif ou ordre-désordre de la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique, et de s'assurer de la qualité des échantillons. Cela a permis d'entreprendre de nombreuses études sur l'apparition de défauts dans la microstructure, leur impact sur la structure à l'échelle locale, les états de contraintes (ex. plan de cisaillement...) et leurs propriétés.

Concernant les matériaux multiferroïques, la tâche peut devenir extrêmement complexe... Les études de tels matériaux ont demandé des efforts considérables d'analyses des mécanismes de transitions de phases, et un développement considérable de la théorie des groupes et des sous-groupes, pour discuter de l'apparition des ordres ferroïques primaires, et de l'origine de différentes propriétés physiques telle la piézoélectricité ou l'effet magnétoélectrique.

Une étude bibliographique fondée sur des travaux récents peut montrer que des multiferroïques élaborés, à la fois ferroélectrique et ferromagnétique ne présentera pas d'effet magnétoélectrique linéaire. Quand un effet de cette nature est publié, son amplitude est très faible, parce que seul l'effet magnétoélectrique quadratique peut être présent. C'est dans des matériaux possédant des moments toroïdaux que l'on a le plus de chance d'observer un effet magnétodiélectrique linéaire: ce moment toroïdal constitue un vrai ordre ferroïque primaire à lui seul, et peut se coupler aux autres ordres ferroïques (notamment ferroélastique). Il explique l'apparition de la ferroélectricité dans certains matériaux possédant un ordre magnétique en hélice, cycloïde ou sinusoïdal. Il constitue souvent une composante antisymétrique du tenseur magnétoélectrique.

Comme précisé dans l'introduction générale, notre démarche a consisté à chercher à induire un état magnétique au sein d'une phase ferroélectrique. Pour élargir le spectre des matériaux disponibles, nous avons choisi la structure de type Bronze Quadratique de Tungstène qui présente plusieurs avantages qui seront rappelés au chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- [1]: R. Coehlo, Physics of dielectrics for engineer, Elsevier Scientific Pub. Co. (1979)
- [2]: C. Elissalde, thèse Bordeaux (1994)
- [3]: V. Hornebecq, thèse Bordeaux (2000)
- [4]: B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press Inc. (1971)
- [5]: M. Foeth, A. Sfera, P. Stadelman, P.A. Buffat, J. Elec. Mic., 48-6 (1999), 717
- [6]: J. Valasek, Phys. Rev., 15 (1920), 537
- [7]: J. Valasek, Phys. Rev., 17 (1921), 475
- [8]: G. Busch, Helv. Phys. Act., 11 (1938), 269
- [9]: B. Wul, I.M. Goldman, C.R. Acad. Sci. URSS, 46 (1945), 139
- [10]: B. Wul, I.M. Goldman, C.R. Acad. Sci. URSS, 46 (1946), 21
- [11]: B.J. Matthias, Phys. Rev., 75 (1949), 1771
- [12]: A.F. Devonshire, Adv. Phys., 3 (1954), 85
- [13]: L. Landau, E. Lifshitz, Physique statistique, MIR (1976)
- [14]: P. Tolédano, J.C. Tolédano, Phys. Rev. B, 16 (1977), 386
- [15]: P. Papon, J. Leblond, Thermodynamique des états de la matière, Hermann Paris (1990)
- [16]: M.E. Lines, A.M. Glass, Principles applications of ferroelectrics, Oxford University Press, New Ed. (2001)
- [17]: G. Shirane, F. Jona, R. Pepinsky, Proc. I.R.E., 42 (1955), 1738
- [18]: M. Glazer, Acta Cryst. B, 28 (1972), 3384
- [19]: J. Sakurai, R.A. Cowley, G. Dolling, J. Phys. Soc. Jap., 28 (1970), 1426
- [20]: W. Cochran, Adv. Phys., 9 (1960), 387
- [21]: W. Cochran, Adv. Phys., 10 (1961), 401
- [22]: G. Shirane, B.C. Frazer, V.J. Minkievitz et al., Phys. Rev. Lett., 19 (1967), 234
- [23]: G. Shirane, R. Nathans, V.J. Minkievitz, Phys. Rev., 157 (1967), 396
- [24]: J.D. Axe, J. Harada, G. Shirane, Phys. Rev. B, 1 (1970), 1227
- [25]: R. Comès, M. Lambert, A. Guinier, C.R. Acad. Sci. Paris, 76 (1968), 959
- [26]: R. Comès, M. Lambert, A. Guinier, Sol. Sta. Comm., 6 (1968), 715
- [27]: R. Comès, M. Lambert, A. Guinier, Acta Cryst. A, 26, (1970), 244
- [28]: R. Comès, F. Denoyer, M. Lambert, J. Phys. Coll. C5A, 32 (1971), 195
- [29]: H. Takahashi, J. Phys. Soc. Jap., 16 (1961), 1685

- [30]: I.B. Bersuker, *Phys. Let.*, 20 (1966), 589
- [31]: G. Burns, F. Dacol, *Sol. Sta. Comm.*, 48 (1983), 853
- [32]: A. Simon, J. Ravez, *C.R. Acad. Sci Paris*, 325 (1997), 481
- [33]: A. Simon, J. Ravez, *J. Sol. Sta. Chem*, 162 (2001), 260
- [34]: G. Smolenski, V. Alsapov, S. Popov, *Sov. Phys. Sol. Sta.*, 2 (1961), 2584
- [35]: D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990), 2916
- [36]: D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig, *Phys. Rev. B*, 46 (1992), 8003
- [37]: L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 76 (1987), 29
- [38]: G. Fulcher, *J. Am. Cer. Soc.*, 8 (1925), 339
- [39]: J.R. Newnham, *J. Mat. Edu.*, 5 (1983), 941
- [40]: A.A. Bokov, Z.G. Ye, *J. Mat. Sci.*, 41, (2006), 31
- [41]: G.A. Samara, *J. Phys.: Cond. Mat.*, 15, (2003), R367
- [42]: C. Laulhé, thèse Grenoble (2007)
- [43]: M. Couzi, communication privée
- [44]: H. Schmid, *J. Phys. Cond. Mat.*, 20 (2008), 434201
- [45]: B.B.V. Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature*, 449 (2007), 702
- [46]: E. Ascher, *Int. J. Magn.*, 5 (1974), 287
- [47]: J.F. Nye, *Physical properties in crystals*, Clarendon Press (1957)
- [48]: R.E. Newnham, *Am. Mine.*, 59 (1974), 906
- [49]: K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jap.*, 27 (1969), 387
- [50]: K. Aizu, *Phys. Rev. B*, 2 (1970), 754
- [51]: R.E. Newnham, L.E. Cross, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974), 927
- [52]: R.E. Newnham, L.E. Cross, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974), 1021
- [53]: H. Schmid, *Ferroelectrics*, 162 (1994), 665
- [54]: M. Glazer, *European School on Multiferroics*, Grenoble (2007)
- [55]: E.F. Bertaut, M. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971), 907
- [56]: E.F. Bertaut, M. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971), 907
- [57]: I.E. Dzialoshinskii, *Sov. Phys. JETP*, 10 (1959), 628
- [58]: D. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, 11 (1960), 708
- [59]: S. Shtrikman, J. Treves, *Phys. Rev.*, 130 (1963), 986
- [60]: E. Asher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966), 1404
- [61]: W.F. Brown, R.M. Hornreich, S. Shtrikman, *Phys. Rev.* 168 (1968), 574
- [62]: W. Ehrenstein, N.D. Mathur, F.J. Scott, *Nature*, 442, (2006)
- [63]: N. Hill, *J. Phys. Chem. B*104 (2000), 6694

- [64]: E.F. Bertaut, F. Forrat, P. Fang, C.R. Acad. Sci. Paris, 256 (1963), 1958
- [65]: J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, N. Menyuk, Phys. Rev., 124 (1961), 373
- [66]: G. Nénert, M. Pollet, S. Marinel, et al., J. Phys. Cond. Mat., 19 (2007), 466212
- [67]: B.B.V. Aken, A. Meetsma, T.T.M. Palstra, Acta Cryst. E, 57 (2001), i38
- [68]: H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, E.F. Forrat, Acta Cryst., 16 (1963) 957
- [69]: T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, et al., Phys. Rev. Lett., 92 (2004), 257201
- [70]: B.B.V. Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin, Nat. Mat., 3 (2004) 164
- [71]: T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki et al., Phys. Rev. B, 64-10 (2001), 104419
- [72]: R. Ramesh, N.A. Spaldin, Nat. Mat., 6(2007), 21
- [73]: D.G. Sannikov, Ferroelec., 219 (1998), 177
- [74]: H. Schmid, MEIPIC-5, Kluwer Academic (2003)

<b>CHAPITRE II: LES BRONZES QUADRATIQUES (TTB).....</b>	<b>54</b>
II.A Des composés d'insertion vers les TTB .....	54
II.B Description de la structure "bronze quadratique" .....	56
II.B.1 Généralités.....	56
II.B.2 Filiation structurale .....	58
II.C Variétés de compositions chimiques de structure TTB.....	60
II.C.1 L'insertion de cations.....	60
II.C.2 Sites cristallographiques remplis ou lacunaires .....	62
II.D Les bronzes quadratiques ferroélectriques .....	63
II.D.1 La transition paraélectrique -ferroélectrique des TTB .....	63
II.D.1.1 Règles cristallographiques empiriques.....	63
II.D.1.2 Origines de la ferroélectricité.....	64
II.D.1.3 Influence du métal en site octaédrique sur les propriétés ferroélectriques ..	66
II.D.1.4 Influence des cations insérés dans les canaux.....	66
II.D.2 Couplage ferroélectrique-ferroélastique.....	68
II.D.2.1 Cas des TTB niobates au plomb.....	68
II.D.2.2 Cas du Banana.....	69
II.D.3 Des TTB magnétoélectriques? .....	71

## II CHAPITRE II: les bronzes quadratiques (TTB)

### II.A Des composés d'insertion vers les TTB

Dans les années 50-70, un intérêt tout particulier a été porté sur les matériaux d'insertion, intérêt justifié par des propriétés électriques (conductivité) prometteuses pour l'époque. De nombreuses études portaient sur des composés non-stœchiométriques existant sur de larges domaines de composition (les bertollides) [1, 2, 3]. Dans la majorité des cas que nous pouvons répertorier, la non-stœchiométrie repose sur la présence :

- de lacunes cationiques : cas de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  avec  $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \square_{\text{cat}}$  [4],
  - de lacunes anioniques: cas de  $\text{CeO}_{2-x}$  avec  $2\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} = 2\text{Ce}^{3+} + \square_{\text{an}} + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$  [5],
  - d'insertion anionique: cas de  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $2\text{U}^{4+} = 2\text{U}^{5+} + \text{O}^{2-}$  [6],
- de lacunes anioniques et cationiques simultanément: cas de  $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{1-2x}$  [7, 8, 9]

La non-stœchiométrie est favorisée par la propension des cations (généralement) à changer de degré d'oxydation ou encore par l'existence dans la structure de sites cristallographiques pouvant être partiellement vidés (ou remplis), en particulier dans les structures en feuillets ou possédant des canaux.

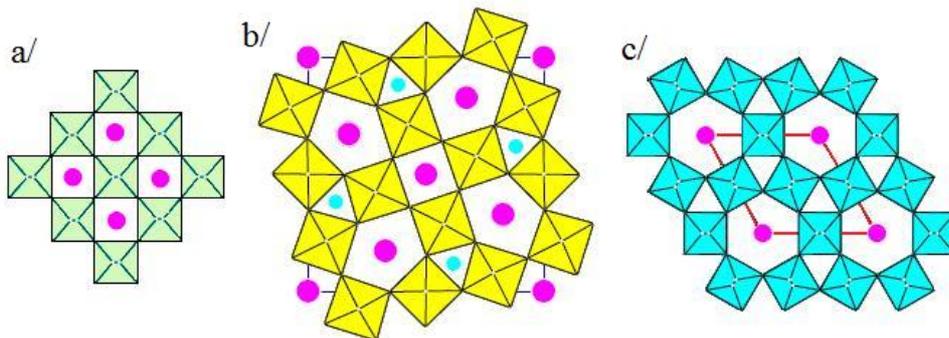
Les systèmes reposant sur l'insertion de cations (A) dans un réseau cristallin ( $\text{MO}_y$ ) se singularisent par l'influence de cette insertion, tant sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux résultant, que sur leur structure cristalline. En effet un tel mécanisme de non-stœchiométrie est susceptible de donner naissance à des phases dans lesquelles l'élément M comporte, au moins formellement, deux degrés d'oxydation différents. Les phases obtenues, de formulation  $\text{A}_x\text{MO}_y$ , présentent alors un comportement semi-conducteur, et dans certains cas les électrons peuvent être délocalisés, donnant alors naissance à une bande de conduction métallique.

Les bronzes de tungstène  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  sont parmi les premiers composés d'insertion de type  $\text{A}_x\text{MO}_y$ . C'est en 1823 que Wöhler a isolé de telles phases par réduction d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{WO}_3$  et de  $\text{WO}_3$ : il leur attribua le nom de bronze de tungstène, pour leur couleur intense et

leur éclat métallique. Hägg proposa en 1935 une symétrie cubique pour  $x$  variant de 0,32 à 0,93 dans  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  [10]. Les structures des bronzes de tungstène  $\text{A}_x\text{WO}_y$  dérivent de la structure de  $\text{ReO}_3$ , variant avec le métal au centre de l'octaèdre, les distorsions du réseau octaédrique  $\text{MO}_6$ , le choix du cation inséré A, le taux d'insertion  $x$  mais aussi le mode de synthèse [11, 12, 13].

Trois structures-type ont été reportées:

- une structure pérovskite lacunaire avec des tunnels de section carrée (Figure n° 15 a), stabilisant mal le lithium et le sodium ( $\text{A}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$   $x \approx 0,1$ ); l'insertion progressive d'ions sodium dans le réseau octaédrique  $\text{WO}_3$  conduit à une distorsion monoclinique ( $x \leq 0,1$ ) puis orthorhombique ( $0,1 \leq x \leq 0,4$ ) [14, 15],
- une structure quadratique, avec des tunnels de sections pentagonale, carrée et triangulaire ( Figure n° 15 b): elle s'obtient généralement avec des tungstates de potassium, avec un taux de substitution  $0,42 \leq x \leq 0,56$  [16, 17], la limite de composition supérieure ( $x=0,6$ ) correspondant à l'occupation totale des sites pentagonaux et carrés,



**Figure n° 15: Illustration des trois structure-types pour les bronzes de tungstène**

une structure hexagonale comportant des tunnels de sections triangulaire et hexagonale (Figure n° 15 c), ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Tl}$ ): le taux d'insertion peut atteindre  $x=0,5$  pour des phases contenant du potassium enrichies en lithium en site triangulaire si les synthèses sont réalisées à haute pression [18]. Ainsi, en fonction du mode de synthèse et du cation inséré, une phase hexagonale peut être stabilisée pour des taux d'insertion compris entre  $0,2 \leq x \leq 0,5$ , [19].

Les domaines de stabilité des bronzes de tungstène sont généralement observés pour des taux d'insertions de cations compris entre 0 et 0,6. Pour des taux d'insertion  $x$  suffisamment faibles, les bronzes oxygénés de tungstène présentent des propriétés semi-conductrices attribuées à des sauts électroniques.

Ce travail étant consacré dans son intégralité à l'étude de matériaux adoptant une structure de type « bronze quadratique de tungstène », nous allons maintenant nous attacher à décrire ce type structural.

## II.B Description de la structure "bronze quadratique"

### II.B.1 Généralités

La structure quadratique des bronzes de tungstène a été résolue par Arne Magnéli en 1943 à partir d'un cristal de formulation chimique  $K_{0,57}WO_3$  (groupe d'espace  $P4/mbm$ ). Il retrouvera plus tard la même structure pour un monocristal de  $Na_{0,57}WO_3$  [16, 19].

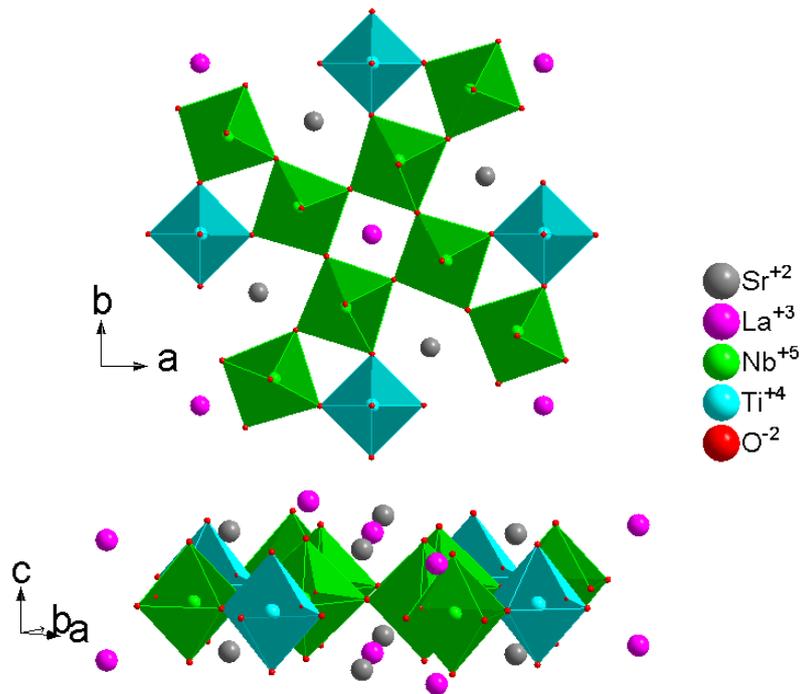


Figure n° 16: Projection de la structure bronze quadratique (de groupe d'espace  $P4/mbm$  n°127) selon l'axe  $c$  et vue en perspective suivant le plan  $(a,b)$  pour un niobate de formulation  $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$  [20]

La structure consiste en un squelette d'octaèdres  $[WO_6]^{6-}$  qui sont reliés par tous leurs sommets de façon à obtenir un enchaînement polyédrique tridimensionnel de formulation  $[WO_3]$ . Superposés les uns aux autres dans la direction  $(001)$ , les octaèdres définissent de véritables tunnels de section pentagonale (notés A'), de section carrée (notés A'') et de section triangulaire (notés C).

La formule chimique des TTB se développe de la manière suivante  $A_2A''C_2M_5O_{15}$ : la maille élémentaire est constituée de 2 unités formulaires et de 46 atomes, le paramètre de la maille élémentaire quadratique  $c$  avoisine les 4 Å, ce qui correspond à la hauteur d'un octaèdre. Les paramètres  $a$  et  $b$  sont peu différents de 12,5 Å ce qui correspond à peu près à trois fois la diagonale du plan équatorial de l'octaèdre. Pour tous types de formulation chimique de bronzes quadratiques, les atomes sont disposés en couches: à  $z=0$  on retrouve les cations insérés et les oxygènes apicaux des octaèdres et pour  $z=1/2$  les métaux au centre des octaèdres et les oxygènes équatoriaux.

Dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  n°127 le réseau cationique est décrit à l'aide de deux atomes indépendants: un octaèdre très régulier, centré sur la position de Wyckoff 2c et un autre type d'octaèdre plus distordu, centré sur la position de Wyckoff 8j (dessinés en bleu et les octaèdres distordus en vert dans la Figure n° 16).

atomes	Position de Wyckoff	Symétries de la position	Coordonnées atomiques			Taux d'occupation
			x	y	z	
Sr	4g	m.2 m	0,1697	0,3303	0	1
La	2a	4/m..	0	0	0	1
Ti1	8j	m..	0,2155	0,0781	0,5	0.4
Nb1	8j	m..	0,2155	0,0781	0,5	0.6
Ti2	2c	m.m m	0,5	0	0,5	0.4
Nb2	2c	m.m m	0,5	0	0,5	0.6
O1	8i	m..	0,204	0,077	0	1
O2	2d	m.m m	0,5	0	0	1
O3	4h	m.2 m	0,279	0,221	0,5	1
O4	8j	m..	0,151	0,499	0,5	1
O5	8j	m..	0,064	0,132	0,5	1

**Tableau n° 5: Coordonnées atomiques dans le niobate  $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ , à température ambiante [20]**

La substitution partielle du niobium, du tantale ou du tungstène ( $M''$ ) par des métaux trivalents ou tétravalents ( $M'$ ) conduit très fréquemment à une répartition statistique de  $M'$  et  $M''$  sur les deux sites (tableau n°5: cas de  $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ ), pour des rapports  $M'/M''$  de  $1/4$  à  $2/5$  [21, 22].

Le réseau anionique possède assez de flexibilité pour permettre les distorsions des octaèdres, voire de la charpente qu'ils définissent, induites par les cations insérés dans les différents canaux. Si ces distorsions sont importantes, elles peuvent conduire à un abaissement de symétrie ou à l'apparition de surstructures.

Diverses distorsions peuvent entraîner la disparition de l'axe quaternaire avec une transition vers une symétrie orthorhombique. Le passage d'un système à l'autre s'accompagne le plus souvent d'une rotation des axes cristallographiques de  $\pi/4$  autour de l'axe Oz, de nouveaux paramètres de maille étant alors définis par  $a_{\text{ortho}} \approx b_{\text{ortho}} \approx \sqrt{2} a_{\text{quadra}}$ . Enfin l'apparition de la polarisation électrique peut être reliée à des distorsions non centro-symétriques des octaèdres qui accompagnent la perte du miroir perpendiculaire à l'axe 4 [23].

## II.B.2 Filiation structurale

La structure bronze quadratique de tungstène dérive de la structure type  $\text{ReO}_3$  (empilement d'octaèdres  $\text{ReO}_6$  formant un réseau cationique cubique simple Figure n° 17). Iijima et Allpress montrent que le passage de cette structure à la structure bronze quadratique peut s'expliquer par une rotation de  $\pi/4$  d'un bloc de quatre octaèdres localisés au centre d'un groupe de  $4 \times 4$  octaèdres [24, 25]. Si nous considérons que les positions du métal au centre de chaque octaèdre dans la structure quadratique sont les mêmes que celles de la structure de départ  $\text{ReO}_3$ , avant la rotation, alors nous constatons qu'il est impossible de relier les quatre octaèdres du centre avec les 12 autres en superficie. Le fait de pivoter les octaèdres en superficie permet de relier tous les octaèdres entre eux, mais cela conduit nécessairement à bouger les pivots et déformer un peu les octaèdres (voir Figure n° 17).

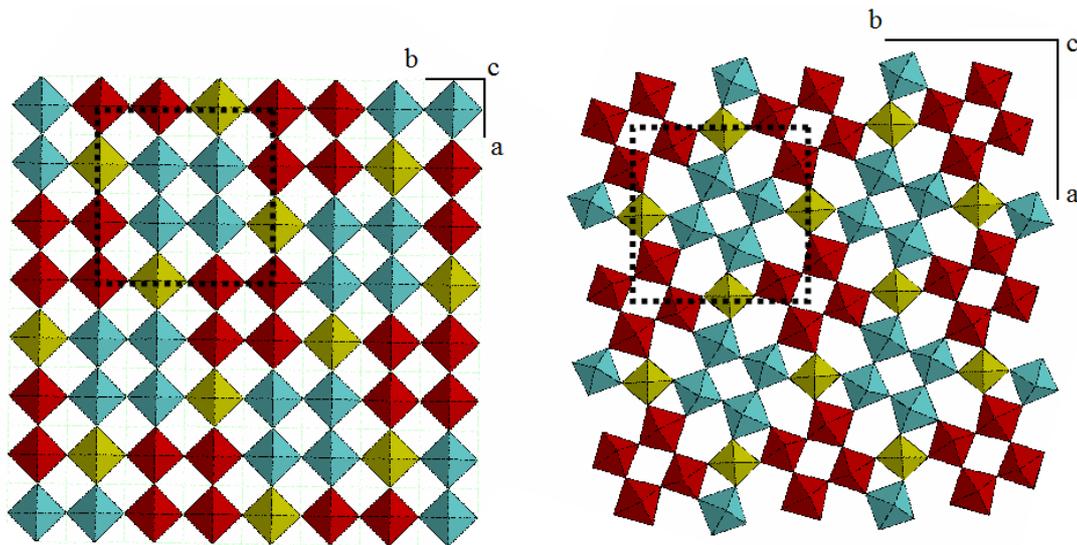


Figure n° 17: rotation de  $\pi/4$  de quatre octaèdres (en bleu) de la structure  $\text{ReO}_3$  entraînant la réorganisation des octaèdres (rouges et jaune -position 8j et 2c pour le groupe d'espace  $P4/\text{mbm}$ -) pour former un bronze quadratique

La rotation de  $\pi/4$  induit alors la transformation de trois cavités de section carrée de la structure  $\text{ReO}_3$  en deux types de cavités de section pentagonale ( $A'$ ) et une de section triangulaire ( $C$ ).

Une visualisation des cavités  $C$ ,  $A'$  et  $A''$  (Figure n° 18) montre que:

- le site  $C$  est un prisme trigonal tricappé: il forme alors un site de coordinence 9 de très petit volume,
- le site  $A''$  est un cuboctaèdre allongé suivant l'axe  $Oz$  caractérisé par une coordinence 12,
- le site  $A'$  est une bipyramide à base pentagonale tronquée aux sommets, délimitant un site de coordinence 15.

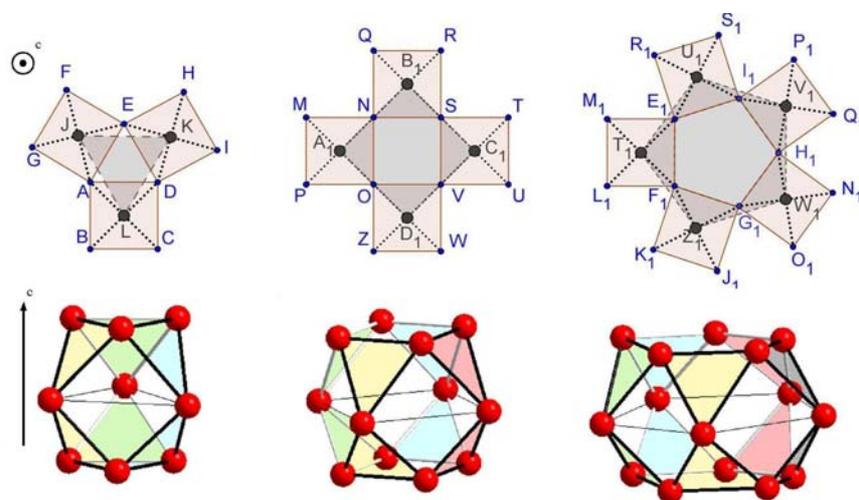


Figure n° 18: Projection des cavités selon l'axe  $c$  (figures en haut) des cavités de section triangulaire  $C$ , carrée  $A''$  et pentagonale  $A'$ , et visualisation des volumes respectifs suivant cet axe (figures en bas)

Le calcul du volume de ces cavités devient très complexe, surtout si l'on doit considérer les distorsions des octaèdres qui les définissent: seule l'évaluation des différentes distances inter-atomiques permet alors de discuter d'éventuels "effets stériques" concernant ces sites cristallographiques.

La séquence d'empilement de la structure TTB est très sensible à la formation de défauts étendus de type structuraux (macles, plans de cisaillement et parois d'antiphases) et chimiques (stabilisation de lacunes et variation de composition [26]. Iijima et Allpress [24, 25] montrent par des expériences de microscopie et de diffraction électronique haute résolution, que les TTB niobotungstates ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ ) possèdent de légers écarts en stœchiométrie, défauts induits par l'apparition de plans de cisaillement suivant le plan  $xOy$ . Cela donne lieu à l'apparition d'une multitude de phases de stœchiométries voisines, qui présentent des surstructures de la phase prototype TTB (on parle de cascade de microphases). Même si pour cet exemple précis la mise en place de défauts est facilitée par le faible taux d'occupation des canaux, cette étude illustre assez bien les limites de la flexibilité de la matrice TTB.

## **II.C Variétés de compositions chimiques de structure TTB**

### **II.C.1 L'insertion de cations**

Les bronzes quadratiques constituent une très grande famille de matériaux, comme c'est le cas des pérovskites ou des pyrochlores: la structure permet une très grande variété de substitutions cationiques dans les tunnels mais aussi au sein de la charpente octaédrique, dans la mesure où les tailles et les valences des cations insérés y sont adaptées. Dans certains cas, des chaînons "métal-oxygène\_métal" se placent dans les tunnels de section pentagonale, ce qui augmente considérablement le nombre de matériaux synthétisables [27].

L'étude de nombreuses solutions solides basées sur la charpente TTB a permis de dresser une liste des ions ou groupements susceptibles d'occuper les divers sites 5: [28, 29, 30]

Site cristallographique	Ions ou groupements hôte
A' (N.C. = 15)	M <sup>+</sup> = K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> M <sup>2+</sup> = Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> chaînes M-O-M (M= Nb, Ta, Mo, W)
A" (N.C. = 12)	M <sup>+</sup> = Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> M <sup>2+</sup> = Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Eu <sup>2+</sup> M <sup>3+</sup> = Ln <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> M <sup>4+</sup> = Ce <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup>
C (N.C. = 9)	M <sup>+</sup> = Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> M <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
M (N.C. = 6)	M <sup>2+</sup> = Mg <sup>2+</sup> , V <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> M <sup>3+</sup> = Mg <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> M <sup>4+</sup> = Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Nb <sup>4+</sup> M <sup>5+</sup> = V <sup>5+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Ta <sup>5+</sup> , W <sup>5+</sup> M <sup>6+</sup> = Mo <sup>6+</sup> , W <sup>6+</sup>

**Tableau n° 6: Localisation des différents cations insérables dans les sites cristallographiques de la structure TTB, d'après [30]**

- Sites A' et A": Les ions Rb<sup>+</sup> et Tl<sup>+</sup> ne sont insérés qu'en site A' à cause de leur grande taille ( $r_{\text{Rb}^+} = 1,61 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Tl}^+} = 1,59 \text{ \AA}$ ). De même les chaînons M-O-M (M= Nb, Ta, Mo, W) dirigés selon ne Oz sont stabilisés qu'en site A' ce qui permet au métal M de s'entourer d'une bipyramide pentagonale tout en limitant les répulsions électrostatiques avec les cations de la charpente octaédrique. L'ion Cd<sup>2+</sup> ne se place qu'en site A" à cause de la faible valeur de son rayon ionique ( $r_{\text{Cd}^{2+}} = 1,07 \text{ \AA}$ ).
- Site C: l'ion Li<sup>+</sup> est accommodé en site C dans les conditions normales de température et de pression dans les TTB niobates (ex: niobate de lithium et de potassium, [31, 32]). Les ions alcalins Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ont été insérés sous une pression de 65 kBar à 900°C comme le propose Gier pour les tungstates [33, 34]. Enfin par voie solide, une petite quantité de Na<sup>+</sup> peut être introduite en site C, lorsque les cavités A' et A" sont saturées en cations [29]. Dans le cas des tungstates, des phases contenant des ions Sn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> sont obtenues par voie électrolytique [27, 35]

- Site M: pratiquement tous les ions de charge +III à +VI dont les rayons ioniques sont compris entre 0,50 et 0,80 Å, sont susceptibles d'occuper les sites octaédriques. Les ions se logeant dans les sites M ne peuvent généralement pas occuper les sites plus volumineux A' et A'', sauf dans le cas de la formation de chaînons M-O-M, qui nécessite alors l'introduction d'ions O<sup>2-</sup>.

De part l'existence de canaux de différentes sections, la structure bronze quadratique se distingue de la structure pérovskite par un plus grand potentiel de substitutions. Cette flexibilité cristallographique peut être mise à profit dans l'élaboration de matériaux fonctionnels, où le contrôle des propriétés visées est possible par des substitutions chimiques. Ce potentiel s'accroît s'il l'on tient compte du fait que l'on peut jouer sur les taux d'occupations des différents canaux décrits ci-dessus.

## II.C.2 Sites cristallographiques remplis ou lacunaires

La structure TTB de formulation chimique développée  $A'_2A''C_2M'M''_4O_{15}$  (pour le groupe d'espace P4/mbm, la notation M' et M'' renvoie aux sites octaédriques 2c et 8j respectivement), peut stabiliser des lacunes au sein des divers sites du réseau cristallin. Eber reporte dans ses travaux de thèse [36] une certaine systématique dans les formulations chimiques des TTB: hormis le cas particulier de formulation type  $A_5M_{10}O_{30}$  qui donne des composés de type  $PbNb_2O_6$ , la charpente octaédrique reste très stable quand les sites C sont vides, les canaux A' et A'' pouvant être totalement ou partiellement remplis indifféremment de l'état de remplissage des sites C (Tableau n° 7).

Type de TTB	site	A' [15]	A'' [12]	C	Exemples
	quantité	2	4	4	
à canaux pleins ("geschlossene")		2	4	4	KLN: $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$
à canaux partiellement pleins ("teilgeschlossene")		2	4	O	BNN: $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$
à canaux libre ("offene")		A'+A'' < 2+4		O	SBN: $Sr_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ $0,2 < x < 0,8$ CBN: $Ca_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ $0,2 < x < 0,4$

Tableau n° 7: Variations d'occupation des canaux pour la formulation chimique  $A_6C_4M_{10}O_{30}$ , en fonction des lacunes cationiques dans les différents sites, d'après [36]

L'introduction de lacunes en sites A' et A'' dépend essentiellement des effets stériques, de l'amplitude des distorsions de la charpente octaédrique et des compensations de charge/répulsions électrostatiques. Il arrive que les matériaux soient synthétisés sous pressions pour forcer l'insertion de cations normalement trop petits pour les sites A' et A''; la stabilité du réseau cristallin est éprouvée et souvent la composition cible est non-stœchiométrique.

## II.D Les bronzes quadratiques ferroélectriques

Les bronzes quadratiques constituent une grande famille de matériaux ferroélectriques. C'est parmi les niobates/tantalates d'alcalins et d'alcalino-terreux que l'on trouve les propriétés physiques les plus attractives. Ils sont aussi étudiés en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques ( $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ ), électro-optiques ( $Sr_2Na_{0,5}Li_{0,5}Nb_5O_{15}$ ) et de leur fort pouvoir en optique non linéaire ( $Ba_2NaNb_5O_{15}$ ). Ils sont généralement bons doubleurs de fréquence. Le niobate de formule  $Ba_{2,14}Li_{0,71}Nb_5O_{15}$  présente un rendement harmonique très élevé, de l'ordre de 250 fois celui du KDP, et deux fois et demi celui du "banana" [37].

### II.D.1 La transition paraélectrique -ferroélectrique des TTB

#### II.D.1.1 Règles cristallographiques empiriques

Les TTB sont des matériaux ferroélectriques connus depuis les années 50: en 1953, Goodman a montré que le métaniobate de plomb présentait des propriétés ferroélectriques qui ont été reliés aux distorsions du réseau cristallin par Francombe et Lewis en 1958 [38, 39]. En 1968 Abrahams proposa deux relations empiriques liant les déplacements  $\Delta z$  des cations M hors du centre de gravité de l'octaèdre à la température de Curie  $T_C$  - éq. n°27- et à la polarisation spontanée  $P_S$  - éq. n°28- [40]. L'augmentation du déplacement du cation M  $\Delta z$  entraîne une élévation de la température de Curie ferroélectrique:

$$T_C = 1000 \times (2,00 \pm 0,09) \Delta z^2 \quad \text{avec } T_C \text{ en K} \quad \text{Eq. n°27}$$

$$P_S = (260 \pm 10) \Delta z \quad \text{avec } P_S \text{ en } \mu\text{C.cm}^{-2} \quad \text{Eq. n°28}$$

Ces estimations pratiques sont fondées sur des données radiocristallographiques à température ambiante: elles ne tiennent pas compte des réarrangements structuraux que subissent ces matériaux, comme l'apparition de surstructures, les éventuels mouvements de précession des octaèdres... Néanmoins, ces résultats ont permis d'établir progressivement un lien entre la température de Curie et la composition chimique, c'est-à-dire entre les propriétés ferroélectriques et les distorsions que subit le réseau cristallin pendant la transition de phase.

### II.D.1.2 Origines de la ferroélectricité

De façon analogue aux pérovskites, l'ion au centre de l'octaèdre d'oxygène est majoritairement responsable des propriétés polaires des bronzes quadratiques. Dans les TTB de formulation type  $A'_2A''C_2M'M''_5O_{15}$ , les conditions de réflexions générales pour une structure cristalline non distordue,  $0kl, k=2n$ , imposent que le groupe d'espace non-polaire de la phase prototype soit  $P4/mbm$ , ou  $P\bar{4}b2$ . Le premier est centrosymétrique, l'autre non-centrosymétrique.

Dans le cas du groupe d'espace  $P4/mbm$ , souvent utilisé pour la description de la phase paraélectrique (cf. articles de A. Magnéli [16, 17]) dans les TTB niobates et tantalates, il existe des petits dipôles résultant du non-alignement du métal au centre de l'octaèdre déformé de la position (8j). Ces dipôles sont approximativement orientés selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Il en est de même si la phase paraélectrique est décrite à l'aide du groupe d'espace  $P\bar{4}b2$  (n°117), où l'octaèdre déformé de la position (8i) porte des dipôles qui pointent vers un oxygène dans le plan équatorial, de position 8i (voir annexe B).

Dans les deux cas, les axes 4 et  $\bar{4}$  interdisent l'alignement corrélé de ces dipôles: si nous considérons uniquement les positions atomiques - vision statique de la structure -, nous pouvons qualifier l'état "haute température" d'une phase TTB d'antiferroélectrique. La résolution structurale sur des monocristaux de TTB niobate montre cependant que les facteurs de déplacement anisotropes des oxygènes apicaux sont assez importants pour compenser dynamiquement les déformations polaires de l'octaèdre: l'angle O-M-O le long de l'axe  $\bar{c}$ , peut dynamiquement être ramené à  $180^\circ$ . Cela est compatible avec la non centrosymétrie du groupe d'espace déclaré pour la phase haute température et suggère un mécanisme de transition de phase type ordre - désordre pour expliquer la ferroélectricité.

A la transition ferroélectrique, la phase ferroïque peut rester quadratique (cas de matériaux type SBN, KLN, et  $\text{Ba}_6\text{M}\text{Nb}_9\text{O}_{30}$  ( $\text{M}=\text{Co},\text{Fe}$ ) [41] avec une séquence type P4/mbmFP4bm). Dans ce cas, la polarisation sera orientée suivant l'axe  $\vec{c}$ . Dans le cas où la phase ferroïque est orthorhombique ( $\text{Pba}2$  ou  $\text{Cm}2\text{m}$ , classiquement), la polarisation est souvent orientée suivant l'axe  $\vec{c}$ . Pourtant, dans le cas de niobates de plomb, à cause de l'activité stéréochimique du doublet  $6s^2$  de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ , la polarisation est orientée suivant  $\vec{b}$  (voir partie II.D.1.4).

Lorsque la polarisation s'établit suivant  $\vec{c}$ , une succession de liaisons longues et courtes s'établit dans les chaînes d'octaèdres. Les déplacements anisotropes du métal au centre de l'octaèdre préfigurent les corrélations ferroélectriques: dans le cas par exemple d'un monocristal de  $\text{Ba}_{0,27}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$  [42], les déplacements des niobium dans leur cage d'oxygène à l'état paraélectrique sont peu asymétriques, mais l'amplitude de la vibration thermique suivant la direction (001) augmente fortement à la transition de phase. Pour ce cas, la polarisation est bien le résultat d'une distorsion ferroélectrique du réseau cristallin, plutôt que d'une mise en ordre de moments dipolaires préexistants.

De part ces considérations cristallographiques, nous comprenons bien qu'il n'est pas possible de proposer des généralités sur les mécanismes qui sont à l'origine de la ferroélectricité dans les TTB. Les distorsions des octaèdres sont très sensibles à la nature des différents cations insérés dans la charpente octaédrique et dans les canaux. Il faut donc voir au cas par cas en fonction de la composition: la résolution de la structure de la phase TTB à l'état "haute température" est essentielle pour discuter des propriétés diélectriques. L'identification des distorsions ferroélectriques à l'œuvre dans les TTB requiert fréquemment l'étude de monocristaux.

Les informations données par les déplacements anisotropes sur l'apparition de l'ordre dipolaire - à courte ou longue portée - ainsi que celles données par les distorsions de la charpente octaédrique sur les propriétés structurales (transition de phase, nature, mécanisme... etc.) et dynamiques (énergie, amortissement, dispersion des vibrations cristallines... etc.) font encore l'objet de controverses. Cette remarque, qui s'applique aussi aux pérovskites, confirme l'importance de mesures de spectroscopie Raman et de diffusion inélastique des neutrons pour

suivre les modifications de la dynamique de l'échantillon, induites par l'abaissement de symétrie qui accompagne la transition ferroélectrique.

### II.D.1.3 Influence du métal en site octaédrique sur les propriétés ferroélectriques

De façon générale, plus le cation métallique est petit plus il favorise l'apparition de la ferroélectricité:

- $\text{SrK}_2\text{MoNb}_4\text{O}_{15}$   $r_{\text{Mo}^{6+}} = 0,600 \text{ \AA} \rightarrow T_C = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  [43]
- $\text{SrK}_2\text{WNb}_4\text{O}_{15}$   $r_{\text{W}^{6+}} = 0,580 \text{ \AA} \rightarrow T_C = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  [44]
- $\text{Pb}_{5,25}\text{Zr}_{0,5}\text{Nb}_{9,5}\text{O}_{30}$   $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,720 \text{ \AA} \rightarrow T_C = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  [23]
- $\text{Pb}_{5,25}\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{9,5}\text{O}_{30}$   $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA} \rightarrow T_C = 580 \text{ }^\circ\text{C}$  [23]

L'analyse des distances interatomiques montre que le déplacement du cation M est d'autant plus importante que le rayon cationique du métal est petit (eq. 27).

Des études radiocristallographiques ont montré que les octaèdres  $\text{TaO}_6$  étaient moins distordus que ceux de  $\text{NbO}_6$  et que les déplacements du tantale hors du centre de gravité de l'octaèdre étaient moins anisotropes que ceux du niobium. En 1999, Villesuzanne et coll. ont montré que le tantale donne des liaisons plus courtes et plus rigides [45] dans les TTB  $A'_2A''\text{Ta}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$  ( $A' = \text{Ba}, \text{Sr}$ ,  $A'' = \text{Na}, \text{K}$ ): la substitution du niobium par le tantale stabilise la phase paraélectrique. Une forte chute de la température de Curie est observée avec la substitution. Dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{5(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  de  $T_C = 580 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $x=0$ , la ferroélectricité est supprimée ( $T_C$  tend vers 0 K) par la substitution totale du niobium par le tantale [46, 47].

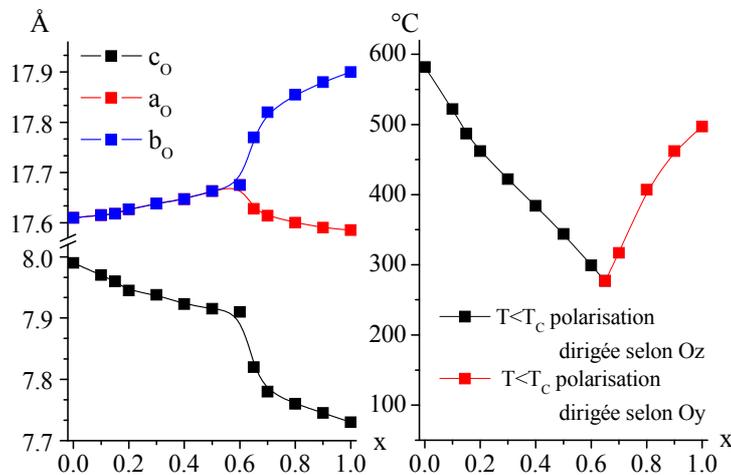
### II.D.1.4 Influence des cations insérés dans les canaux

Il est assez souvent observé que la température de Curie ferroélectrique croît lorsque la taille de l'ion en site pentagonal  $A'$  augmente et que celle de l'ion en site carré  $A''$  diminue. Plus le rapport  $V_{\text{maille}}/r_{(A'')}^3$  augmente, plus le cation en site  $A''$  occupe un volume élevé, plus il favorise les distorsions du réseau cristallin et l'ordre polaire. C'est pourquoi la température de Curie est maximale dans le cas du composé  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (le rapport  $V_{\text{maille}}/r_{(A'')}^3$  vaut 145 pour  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  contre 230 pour le banana).

$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$
$T_C = 266^\circ\text{C}$	$T_C = 395^\circ\text{C}$	$T_C = 580^\circ\text{C}$
$V = 590 \text{ \AA}^3$	$V = 630 \text{ \AA}^3$	$V = 620 \text{ \AA}^3$

**Tableau n° 8: Evolution de  $T_C$ , en fonction des substitutions cationiques en site A' et A'', d'après [48, 49]**

Les cations  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  possèdent un doublet non liant  $6s^2$  aisément polarisable, qui peut entraîner l'apparition d'un dipôle électrique. Dans le cas du plomb, le doublet  $6s^2$  non engagé favorise l'apparition de distorsions orthorhombiques suffisamment fortes pour réorienter les dipôles suivant la direction  $Oy$  de la maille élémentaire. L'étude de la solution solide  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Pb}_{2,05x}\text{Na}_{1-0,1x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (le plomb s'insère partiellement en site A'') montre que la température de Curie passe par un minimum  $T_C = 277^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,65$  [23, 50]: cette composition correspond exactement à une forte diminution du paramètre de maille  $c_{\text{ortho}}$  s'accompagnant d'une augmentation de la valeur du paramètre  $b_{\text{ortho}}$ . Pour  $x \geq 0,65$  la polarisation est orientée suivant  $Oy$ .



**Figure n° 19: Evolutions structurales en fonction du taux de substitution  $x$  dans  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Pb}_{2,05x}\text{Na}_{1-0,1x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , impact sur  $T_C$  et l'orientation de la polarisation (d'après [23])**

Seul les plus petits cations du tableau périodique, faiblement chargés, se stabilisent dans le site C, comme c'est le cas du lithium, du magnésium, du nickel et du cuivre ( $r_{\text{Li}^+} = 0,59 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,57 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,73 \text{ \AA}$ ). L'introduction de tels cations participe aux distorsions de la chaîne octaédrique conduisant à la ferroélectricité. Dans le cas des TTB niobates contenant du lithium, ce dernier est facilement décentré dans le site C. Les

températures de Curie de tels matériaux sont souvent élevées. Pour illustrer ce fait nous pouvons citer par exemple le cas de la solution solide  $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$  ou bien  $Ba_{3-x}Li_{2x}TiNb_4O_{15}$  [37]:

$Ba_{2,2}Li_{0,6}Nb_5O_{15}$	$Ba_{2,02}Li_{0,96}Nb_5O_{15}$
$T_C = 579\text{ °C}$	$T_C = 626\text{ °C}$
$Ba_3TiNb_4O_{15}$	$Ba_2Li_2TiNb_4O_{15}$
$T_C = 245\text{ °C}$	$T_C = 435\text{ °C}$

**Tableau n° 9: Evolution de  $T_C$ , en fonction des substitutions cationiques en site C**

Dans ces deux exemples nous pouvons voir que l'insertion de lithium en site C compense largement - concernant les températures de Curie - la perte de baryum en site A'. L'allongement des octaèdres  $MO_6$  suivant l'axe  $\bar{c}$  accompagné de la distorsion ferroélectrique expliquent les fortes valeurs de  $T_C$ .

## II.D.2 Couplage ferroélectrique-ferroélastique

La plupart des TTB dont la structure est décrite dans le groupe  $P4/mbm$  présentent une occupation totale des sites carrés et des sites pentagonaux, mais avec un mélange de cations sur ces sites. Dans de tels TTB, la transition paraélectrique - ferroélectrique est souvent accompagnée d'un couplage ferroélectrique-ferroélastique partiel, entraînant une déformation spontanée. On peut alors observer des états intermédiaires de structure incommensurable qui perturbent la transition ferroélectrique. La caractérisation très difficile de ces états intermédiaires nécessite des études cristallographiques et physico-chimiques sur monocristal et éventuellement sous une contrainte externe (champ électrique et/ou contrainte mécanique).

### II.D.2.1 Cas des TTB niobates au plomb

Parmi les TTB contenant du plomb ( $PbNb_2O_6 = Pb_{2,5}Nb_5O_{15}$ ,  $PbTa_2O_6$ ,  $Pb_2KNb_5O_{15}$  et  $Pb_2KTa_5O_{15}$ ) plusieurs composés présentent des propriétés ferroélectriques. La phase paraélectrique prototype de tous ces composés est quadratique (groupe ponctuel  $4/mmm$ ). A la transition paraélectrique - ferroélectrique, les octaèdres subissent une distorsion

orthorhombique où la forte polarisabilité de l'ion  $Pb^{2+}$  est impliquée [51]. En plus de la distorsion orthorhombique ces phases présentent des surstructures caractérisées par le doublement de certains des paramètres de maille de la phase prototype.

Référence	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Commentaires
Yamada (1975)	Cm2m	$a_0, b_0, c_0$	expérience: DRX sur monocristal observations: pas de surstructure [52]
Labbé (1977)	Bb2 <sub>1</sub> m	$2a_0, b_0, 2c_0$	expérience: DRX sur monocristal monodomaine observations: surstructures [53]
Manolikas (1982)	Im2m	$a_0, b_0, 2c_0$	expérience: microscopie électronique observations: doublement du paramètre $c_0$ [54]
Gagarina (1991)	Cm2m	$2a_0, 2b_0, 2c_0$	expérience: DRX sur monocristal observations: surstructures [55]

**Tableau n° 10: Récapitulatif des études menées pour résoudre la structure de  $PbNb_2O_6$**

Dans le cas particulier de  $Pb_2KNb_5O_{15}$ , étudié par Sciau et Ravez [56], la transition de phase à 790 K est à la fois ferroélectrique et ferroélastique. Les cristaux analysés par diffraction des rayons X et de neutrons présentaient plusieurs orientations de domaines ferroélastiques et toutes les réflexions de surstructure observées ont été indexées dans le groupe Bb2<sub>1</sub>m ( $2a_0, b_0, 2c_0$ ) comme le propose Labbé pour la phase ferroélectrique de  $PbNb_2O_6$ .

### II.D.2.2 Cas du Banana

Pour le composé  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  (banana), les sites de section carrée sont occupés par les ions sodium, les sites de section pentagonale le sont par les ions baryum; les sites triangulaires restent vacants. A température ambiante, la structure moyenne est de symétrie orthorhombique ( $a=17.62 \text{ \AA}$ ,  $b=17.59 \text{ \AA}$ ,  $c=7.99 \text{ \AA}$ , [57]). Les propriétés ferroélectriques des cristaux de "banana" dépendent de la composition du matériau (large domaine d'existence). La température de Curie évolue de 554°C pour les composés non-stœchiométriques à 580°C pour le composé stœchiométrique [58] qui possède alors une polarisation spontanée de 40  $\mu C/cm^2$  à température ambiante.

Ce matériau subit trois transitions de phase impliquant les ordres ferroélectriques et ferroélastiques, comme l'illustre le tableau ci-dessous (Tableau n° 11):

Phase		Transition	Symétries
paraélectrique	paraélastique	ferroélectrique	Tetra.: P4/mbm a≈12,4 Å c≈4 Å
ferroélectrique	ferroélastique	ferroélastique	Tetra.: P4bm c axe polaire
		Lock-in	incommensurable
	ferroélastique	ferroélastique	Ortho.: Bbm2 a≈35,9 Å b≈17,6 Å c≈8 Å
	paraélastique		Tetra.: (4mm) a≈35,2 Å c≈8 Å

Tableau n° 11: Transitions de phase de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (d'après [27])

La transition ferroélectrique semble être de type displacif dans la mesure où l'analyse des distances Nb-O montre qu'il y a bien établissement de liaisons courtes et longues successivement le long de l'axe  $\bar{c}$ . Cependant ce caractère displacif n'est pas confirmé par spectroscopie Raman, la présence d'un mode mou optique n'ayant pas encore été établie.

La transition ferroélastique (300°C) induit l'apparition de domaines à 90°, observables sous lumière polarisée. Tolédano et coll. ont montré que cette transition était aussi du premier ordre [59]. Elle correspond à la transition  $\text{mm}2\text{F}4\text{mm}$ , avec en sus un dédoublement de  $c_{\text{quadra}}$  provoqué par la transformation de l'axe quaternaire colinéaire à Oz en axe hélicoïdal  $2_1$  (le groupe d'espace moyen est  $\text{Ccm}2_1$ ). Les liaisons Nb-O-Nb ne sont alors plus colinéaires à Oz. Des études structurales plus poussées ont montré qu'il existait des réflexions satellites à température ambiante: Schneck et coll. ont étudié cette structure incommensurable [60, 61, 62]. L'évolution en température du vecteur de modulation  $\bar{k}^* = (1 + \delta)\bar{a}^* + \bar{c}^*$  montre que la valeur du coefficient d'accroissement  $\delta$  est assez élevée à l'état ferroélastique, variant de 0,12 à 300°C à 0,08 à 250°C. En dessous de 250°C le coefficient  $\delta$  vaut 0,01, la structure moyenne est usuellement décrite avec le groupe d'espace Bbm2 où l'on considère a comme le double de b.

Le « Banana » peut-être considéré, à plus d'un titre, comme un prototype de TTB ferroélectrique, en raison de ses excellentes propriétés, mais également par la complexe série de transitions de phases qui le caractérise.

### II.D.3 Des TTB magnétoélectriques?

Dans la littérature, il n'existe que peu d'études d'oxydes de structure TTB possédant des cations paramagnétiques. Hormis l'article de Fang et Roth[63], aucune publication ne fait mention de bronzes quadratiques, qu'il s'agisse de niobates, tantalates, tungstates ... en tant que matériau multiferroïque ou magnétoélectrique. Toutefois, le fluorure  $K_3Fe_5F_{15}$  (ou encore  $K_{0,6}FeF_3$ ), synthétisé pour la première fois à Bordeaux par De Pape[64], est le seul TTB connu possédant un effet magnétoélectrique.

Les premières études cristallographiques réalisées sur  $K_3Fe_5F_{15}$  montrent que le groupe d'espace à l'ambiante est  $Pb2_1$ : les diagrammes de Laüe indiquent une symétrie quadratique, mais la méthode du cristal tournant indique une déformation orthorhombique. La composition chimique implique la présence d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  répartis statistiquement dans les sites octaédriques [65].

La température de Curie ferroélectrique a été déterminée par des mesures calorimétriques (anomalie de type "λ" autour de 490K pour la capacité calorifique thermique avec une entropie d'échange de  $5,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), puis par mesures diélectriques[66]. La phase prototype est décrite dans le groupe d'espace  $P4/mbm$ . Même si la transition paraélectrique - ferroélectrique est à la fois de type displacif et ordre-désordre, l'apparition de la polarisation spontanée est bien corrélée aux déplacements des ions fer dans leurs sites octaédriques. A température ambiante, les distances Fe-F sont comprises entre 1,95 et 2,04 Å et les ions fer sont décentrés de 0,041 Å par rapport au centre des octaèdres de fluor. L'étude de la solution solide de  $K_{3-x}Fe_5F_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) montre que la diminution de la quantité de potassium induit la réduction de la teneur en ions ferriques et affaiblit fortement les corrélations ferroélectriques.

Une transition de phase orthorhombique à monoclinique a été observée à 290K pour  $K_3Fe_5F_{15}$  par microscopie optique en lumière polarisée [67]: à température ambiante, des domaines ferroélastiques sont aussi mis en évidence grâce à la présence d'un fort dichroïsme linéaire (2

orientations). Au refroidissement, une nouvelle réorganisation en domaines s'établit dans chaque domaine ferroélastique orthorhombique (4 orientations). La rotation de l'indice optique qui accompagne la transition de phase structurale confirme le changement de la symétrie d'orthorhombique à monoclinique. Une seconde transition de phase a été observée à 120K. [68, 69] Une aimantation spontanée apparaît en-dessous de cette température avec une anomalie de la biréfringence linéaire.

Des mesures récentes par spectroscopie Mössbauer ont confirmé la mise en place d'un ordre magnétique en dessous de 120K [70, 71]. Les mesures de l'évolution de la susceptibilité magnétiques en fonction de la température (anomalie forte en refroidissement sous champ magnétique et cycles refroidissement sans champ/réchauffement sous champ) montrent qu'il s'agit d'une transition de phase paramagnétique - ferromagnétique faible. Des interactions de type Dzyaloshinskii–Moriya induisent un "canting" des moments magnétiques ( $S_{\text{Fe}^{3+}} = 5/2$  et  $S_{\text{Fe}^{2+}} = 2$ ) et qui ajoutent à la structure antiferromagnétique de  $\text{K}_3\text{Fe}_5\text{F}_{15}$  une faible composante ferromagnétique (cycle d'hystérésis très faiblement ouvert).

## Conclusion du chapitre

Les bronzes quadratiques de tungstène constituent une grande famille de matériaux aux propriétés intéressantes. Parmi ces matériaux, les niobates montrent des propriétés électro-optiques, pyroélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques particulièrement performantes. La structure bronze quadratique résolue dans les années 40-50 à partir des composés d'insertions de l'oxyde de tungstène, possède plusieurs sites cristallographiques permettant la stabilisation d'une grande variété de compositions chimiques obtenues par différentes substitutions chimiques (aliovalentes, hétérovalentes, lacunes).

Les TTB ferroélectriques se montrent particulièrement flexibles: un contrôle étendu des propriétés diélectriques est envisageable sur la base de critères cristallochimiques. Il a aussi été montré que si l'on change considérablement la nature de la liaison chimique, la phase paraélectrique pouvait être stabilisée. En contrepartie, les distorsions structurales voire l'existence de phases incommensurables compliquent parfois l'étude des transitions de phase, le nombre d'atomes à considérer pouvant atteindre plusieurs centaines pour des volumes de maille de  $6000 \text{ \AA}^3$ . Il est très délicat de discuter du caractère displacif ou ordre-désordre du mécanisme de transition de phase, et pour certaines compositions un couplage ferroélectrique-ferroélastique peut apparaître.

Du point de vue microstructural, les TTB accommodent facilement des lacunes cationiques, mais aussi anioniques, jusqu'à la mise en place de défauts étendus: les écarts à la stœchiométrie correspondants peuvent alors altérer les propriétés diélectriques. Cette propension à l'accommodation de défauts ponctuels ou étendus peut être considérée comme une contrepartie de la grande flexibilité de cette matrice.

Les TTB ferroélectriques sont très bien référencés dans la littérature (135 TTB sont présentés dans le Landolt-Börnstein[72]). Ils peuvent être de bons candidats pour l'élaboration de matériaux massifs multiferroïques.

## Références bibliographiques

- [1]: G.B. Bokij, The Theory of Daltonides and Bertollides, disponible sur internet
- [2]: Y.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, Zhurn. Neorganich. Khim., 22-8, (1977), 2307
- [3]: G. Le Flem, communication privée
- [4]: F.B. Koch, M.E. Fine, J. Appl. Phys., 38 (1967), 1470
- [5]: D.J.M. Bevan, J. Kordis, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1967), 1505
- [6]: S. Aronian, J. Belle, J. Chem. Phys., 29 (1958), 151
- [7]: S. Anderson, B. Colen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Acta. Chem. Scand., 11 (1957), 1641
- [8]: J.S. Anderson, J. Less-Com. Met., 22, (1970), 219
- [9]: J.S. Anderson, R. Burch, J. Phys. Chem. Sol., 32, (1971), 923
- [10]: G. Hägg, Nature, 133 (1935), 874
- [11]: D. Vandeven, M. Pouchard, P. Hagenmuller, C.R. Acad. Sci. Paris, 263 (1966), 228
- [12]: D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull, 2 (1967), 809
- [13]: M. Pouchard, F. Berdoulay, D. Vandeven, C.R. Acad. Sci. Paris, 266 (1968), 1066
- [14]: J.M. Réau, thèse Bordeaux (1970)
- [15]: J.M. Réau, C. Fouassier, G. Le Flem, J.Y. Barraud et al., Rev. Chim. Mine, 7 (1970), 975
- [16]: A. Magnéli, Ark. Kem., 1 (1949), 213
- [17]: A. Magnéli, Ark. Kem., 1 (1949), 269
- [18]: E. Banks, G. Goldstein, Inorg. Chem., 7 (1968), 966
- [19]: A. Magnéli, Acta. Chem. Scand., 7 (1953), 315
- [20]: V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, M. Savinov, J. Petzelt et al., J. Appl. Phys., 101 (2007), 054115
- [21]: M.C. Stennett, S.C. Miles, J. Sharman, I.M. Reaney, A.R. West, J. Eur. Ceram. Soc., 25, (2005), 2471
- [22]: M. Bouziane, A. Benabad, J.C. Niepce, B. Elouadi, High Perf. Pol. 21-4, (2009), 19
- [23]: A. Simon, thèse Bordeaux (1976)
- [24]: S. Iijima, J.G. Allpress, Acta Cryst. A, 30 (1974), 22
- [25]: S. Iijima, Acta Cryst. A, 34 (1978), 922
- [26]: M. Lundberg, M. Sunberg, A. Magnéli, J. Sol. Sta. Chem., 44 (1982), 32
- [27]: P. Labbe, Key. Eng. Mat., 68 (1992), 293

- [28]: J. Ravez, M. Dabadie, *Rev. Chim. Miné.*, 10 (1973), 765
- [29]: J. Ravez, A. Perron-Simon, P. Hagenmuller, *Ann. Chim.*, 1 (1976), 251
- [30]: A. Simon, J. Ravez, *C.R Chimie*, 9 (2006), 1268
- [31]: F.W. Ainger, J.A. Beswick, W.P. Bickley, R. Clarke, G.V. Smith, 2-3 (1971), 183
- [32]: S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), 2355
- [33]: T. E. Gier, D.G. Pease, A.W. Sleight et T.A. Bither, *Inorg. Chem.* 7, (1968), 1646
- [34]: B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.* 8, (1969), 1183
- [35]: M. Pouchard, J.P. Chaminade, J.P. Doumerc, J.C. Launay, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7 (1972), 223
- [36]: M. Eßer, thèse Cologne (2003)
- [37]: J. Ravez, A. Perron, J.P. Chaminade, et al., *J. Sol. Sta. Chem.*, 10 (1974), 274
- [38]: M.H. Francombe, B. Lewis, *Acta Cryst. B*, 11 (1958), 696
- [39]: G. Goodman, *J.Am. Cer. Soc.*, 36 (1953), 1297
- [40]: S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172 (1969), 551
- [41]: N.N. Krainik, V.A. Isupov, M.F. Bryzhina, A.I. Agranovskaya, *Krist.*, 9 (1964), 352
- [42]: P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 48-11 (1968), 5048
- [43]: B. Elouadi, J.M. Reau, J. Ravez, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975), 467
- [44]: T. Ikeda, T. Haraguchi, Y. Onodera, et al., *J. Pys. Soc. Jap.*, 31 (1971), 1848
- [45]: C. Elissalde, A. Villesuzanne, V. Hornebecq, J. Ravez, *Ferroelectrics*, 229 (1999), 1
- [46]: J. Ravez, A. Perron, J.P. Chaminade, *C.R. Acad. Sci.*, 274 (1972), 239
- [47]: J.P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 10 (1972), 3751
- [48]: J. Ravez, J.P. Budin, P. Hagenmuller, *J. Sol. Sta. Chem.*, 5 (1972), 239
- [49]: M. Pouchard, J.P. Chaminade, A. Perron, et al., *J. Sol. Sta. Chem.*, 14 (1975), 274
- [50]: R.R. Neurgaonkar, J.R. Oliver, L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 56 (1984), 1035
- [51]: J. Ravez, B. Elouadi, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975), 1249
- [52]: J. Nakano, T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975), 2361
- [53]: P. Labbé, M. Frey, B. Raveau, J.C. Monier, *Acta Cryst. B*, 33 (1977), 2201
- [54]: C. Manolikas, *Ferroelectrics*, 40 (1982), 61
- [55]: E. Gagarina, V. Filipiev, T. Ivanova et al., *Ferroelectrics*, 124 (1991), 85
- [56]: P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, *Acta Cryst. B*, 55 (1999), 459
- [57]: L.J. Van Uitert, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, *Mat. Res. Bull.*, 3 (1968), 49
- [58]: E.A. Giess, B.A. Scott, G. Burns et al., *J.Am. Cer. Soc.*, 52 (1969), 279
- [59]: J.C. Tolédano, M. Busch, J. Schneck, *Ferroelectrics*, 12, (1975), 327

- [60]: J. Schneck, F. Denoyer, Phys. Rev. B, 23 (1981), 383
- [61]: J. Schneck, J.C. Tolédano, C. Joffrin et al., Phys. Rev. B, 25 (1982), 1766
- [62]: C. Manolikas, J. Schneck, J.C. Tolédano, J.M. Kiat et al., Phys. Rev. B, 35 (1987), 8884
- [63]: P.H. Fang, R.S. Roth, Rep. Div. 9.0. NBS (1960)
- [64]: R. De Pape, C.R. Acad. Sci. Paris, 260 (1965), 4527
- [65]: A.M. Hardy, A. Hardy, G. Ferey, Acta. Cryst. B, 29 (1973), 1654
- [66]: J. Ravez, S.C. Abrahams, R. De Pape, J. Appl. Phys. 65 (1989), 3987
- [67]: E. Burkarhdt, Z.G. Ye, H. Schmid, Rev. Sci. Instrum., 667, (1995), 3888
- [68]: S. Ishihara, J.P. Rivera, E. Kita, Z.G. Ye et al., Ferroelectrics, 126, (1994), 51
- [69]: S. Ishihara, thèse Genève (1995)
- [70]: R. Blinc, G. Tavčar, B. Žemva, D. Hanžel et al., J. Appl. Phys. 103 (2008), 074114
- [71]: R. Blinc, B. Zalar, P. Cevc, B. Žemva, et al., J. Phys. Cond. Matt., 21 (2009), 045902
- [72]: Land06: Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter /volume 36A2 de 2006

<b>CHAPITRE III: CERAMIQUES <math>Ba_2LnFeNb_4O_{15}</math> (Ln= La A Gd)</b> .....	<b>78</b>
III.A Elaborations de céramiques.....	79
III.A.1 Travaux antérieurs.....	80
III.A.2 Elaboration des TTB niobates de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .....	80
III.A.2.1 Comportement des barbotines.....	81
III.A.2.2 Optimisation du chamottage.....	85
III.A.2.3 Mesures thermomécaniques des chamottes.....	89
III.A.2.4 Optimisation du frittage .....	91
III.B Limite de stabilité dans les TTB niobates optimisés.....	97
III.B.1 Identification des phases parasites .....	97
III.B.2 $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ : des bronzes quadratiques déficitaires en cations.....	100
III.B.3 Limite d'accommodation de la terre rare.....	103
III.C Propriétés physiques des TTB niobates .....	105
III.C.1 Mesures magnétiques .....	105
III.C.2 Propriétés diélectriques .....	108
III.C.2.1 Mesures par spectroscopie d'impédance complexe.....	108
III.C.2.1.1 Niobates relaxeurs .....	109
III.C.2.1.2 Cas particulier: le TTB gadolinium.....	110
III.C.2.1.3 Niobates ferroélectriques.....	111
III.C.2.2 Mesures thermiques de la transition ferroélectrique .....	114
III.C.3 Propriétés diélectriques et magnétiques corrélées.....	116
III.D Caractérisation structurale.....	119
III.D.1 Diffraction RX sur poudre.....	119
III.D.1.1 Ajustement de profil.....	119
III.D.1.2 Quadratique ou orthorhombique?.....	124
III.D.1.3 Affinements de structure .....	127
III.D.2 Evolution structurale en température .....	132
III.D.2.1 RX - Neutrons .....	134

### III CHAPITRE III: céramiques $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (Ln= La à Gd)

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux multiferroïques, il faut chercher à exprimer les propriétés électriques et magnétiques au voisinage de la température ambiante: beaucoup de TTB niobates sont ferroélectriques à haute température. Hormis le cas du fluorure  $K_3Fe_5F_{15}$ , peu d'oxydes de structure TTB possèdent une forte teneur en cations paramagnétiques.

L'intérêt de cette famille structurale repose sur la flexibilité cristallographique de la matrice TTB, qui permet de stabiliser différents types de cations dans les canaux libres et les octaèdres. En 1960, Fang et Roth signalent des TTB de formulation  $Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ , ferroélectriques et potentiellement ferrimagnétiques [1]. Beaucoup de composés de structure TTB ont été synthétisés pour la première fois par différentes équipes de chercheurs russes tels G. Smolenskii, N. Krainik et V. Isupov de l'Institut de Physique A.F. Ioffe de St Petersburg. Parallèlement, I.G. Ismailzade de l'Institut de Physique de Bakou (Azerbaïdjan) développe de nouvelles phases de TTB niobate de terre rares.

L'accommodation de tels cations est un succès: les monocristaux obtenus par des méthodes de flux et par tirage (Czochralski) de formulation chimique  $K_2LnNb_5O_{15}$  sont ferroélectriques, la terre rare permettant de contrôler la température de Curie [2, 3, 4]. Les céramiques de composition  $Ba_4Ln_2Fe_2Nb_8O_{30}$  (Ln=Nd, Sm, Eu) sont déclarées monophasées, orthorhombiques et ferroélectriques à l'ambiante. Les matériaux de formule chimique  $Ba_2Ln_4Fe_3Nb_7O_{30}$ , sont sous-stœchiométriques en terre rare et niobium, mais restent ferroélectriques ( $T_C=50^\circ C$  avec le néodyme). Pour la famille  $Ln_6Fe_4Nb_6O_{30}$ , Krainik s'est arrêtée sur l'étude de  $Nd_6Fe_4Nb_6O_{30}$  indiquant des problèmes de synthèse (échantillon polyphasé). A aucun moment, il est fait mention de mesures magnétiques dans ces études [5].

Les premières études orientées sur les propriétés diélectriques de TTB niobates contenant un métal trivalent dans la charpente octaédrique commencent en 1976 avec Ismailzade et coll. [6]: les TTB  $Ba_6FeNb_9O_{30}$  et  $Ba_6CoNb_9O_{30}$  sont ferroélectriques ( $T_C$  de  $300^\circ C$  et  $410^\circ C$  respectivement) mais le caractère diffus de la transition et la faible polarisation de l'ordre de  $2 \mu C/cm^2$  (sous  $300kV/m$ ) n'en font pas des matériaux attractifs.

Assez récemment, des compositions originales du diagramme de phase  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  -  $\text{NaNbO}_3$  -  $\text{LnFeO}_3$  ont été synthétisées et étudiées par plusieurs groupes de recherche de laboratoires marocains de Rabat (Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée et Laboratoire de Physico - Chimie des Matériaux [7, 8]): de tels matériaux rappellent bien évidemment ceux de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ , dans la mesure où des cations paramagnétiques sont insérés dans les mêmes sites cristallographiques. Ces composés sont ferroélectriques sur une gamme de température comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . La solution solide  $\text{Pb}_2\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$  montre un comportement diélectrique singulier [9,10]: pour  $0 < x < 0,35$  les matériaux sont ferroélectriques et dès que  $x > 0,35$ , ils deviennent relaxeurs. Mais même pour ces récents travaux où les deux types de cations paramagnétiques sont insérés aucune étude des propriétés magnétiques n'est présentée.

Nous présenterons dans cette partie les propriétés physiques de la famille de bronzes quadratiques de formulation chimique  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Les propriétés diélectriques de ces niobates sont étroitement liées aux déformations structurales induites par l'introduction de la terre rare dans la charpente octaédrique. Les propriétés magnétiques des céramiques semblent aussi dépendre du lanthanide présent dans le TTB. Les différentes caractérisations des échantillons nous ont montré que ces propriétés sont contrôlées par la stabilité de réseau cristallin, stabilité qui peut être modifiée par le procédé d'élaboration du matériau. C'est pourquoi nous présenterons dans une première partie nos travaux orientés sur la compréhension de la chimie du système TTB en fonction des conditions de synthèse.

### **III.A Elaborations de céramiques**

Dans le cas des réactions solide-solide, les mélanges de précurseurs sont traités suivant le cycle suivant: Pesées  $\rightarrow$  Mélange  $\rightarrow$  Chamottage  $\rightarrow$  Broyage  $\rightarrow$  Mise en forme  $\rightarrow$  Frittage. Le chamottage permet la réaction chimique et la formation de la composition cible. Le frittage est l'étape qui permet la densification de la céramique: les différents traitements thermiques appliqués lors de l'élaboration de céramiques denses des TTB niobates  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  conduisent quasi-systématiquement à l'obtention de matériaux polyphasés. Une première étape a donc consisté à optimiser le protocole expérimental, afin de comprendre l'origine de la décomposition/dégradation des matériaux et de la maîtriser. L'utilisation systématique de

différentes techniques de caractérisation, appliquées à des céramiques ou à des échantillons pulvérulents (diffraction des Rayons X, microscopie électronique à balayage, microanalyses et micrographies X par Microsonde de Castaing, analyses thermogravimétriques et thermomécaniques) a permis de comprendre progressivement le comportement du mélange réactionnel en température ainsi que les problèmes de stabilité du réseau TTB liés à l'insertion de cations plus ou moins adaptés à ses canaux.

### **III.A.1 Travaux antérieurs**

Des céramiques de formulation  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ont été élaborées dès 2005 avec pour objectif premier la confirmation des propriétés physiques de ces composés. Cela a permis de mettre en évidence la présence de diverses phases parasites, dont la principale est la fergusonite ( $LnNbO_4$ ), après une optimisation sommaire des conditions d'élaboration, focalisées sur l'obtention de céramiques denses. Pour certains échantillons ou sous certaines conditions la pérovskite  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  et le bronze hexagonal  $Ba_3Fe_2Nb_6O_{21}$  sont également détectés. Les résultats de ces études préliminaires incitent à réaliser une étude approfondie de la réactivité du système avant de sonder ses propriétés physiques.

L'apparition systématique de la fergusonite  $LnNbO_4$  pour les petites terres rares, suggère une mauvaise accommodation de celles-ci dans la charpente octaédrique, que la substitution partielle du baryum par du strontium n'a pas permis d'améliorer. En utilisant une température de chamottage de  $1200^\circ C$  (12h) et de frittage de  $1340^\circ C$  (2h), des échantillons suffisamment denses ont cependant permis l'obtention de cycles ferroélectriques pour le composé  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ .

### **III.A.2 Elaboration des TTB niobates de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$**

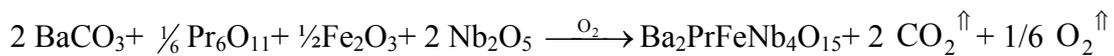
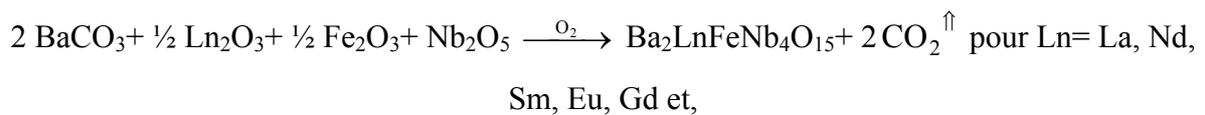
Nous avons modifié le mode d'élaboration afin de proposer un protocole expérimental dont les paramètres thermiques sont fixes quelle que soit la terre rare insérée dans le TTB niobate. Pour valider ces conditions expérimentales, nous vérifions la qualité de nos céramiques: idéalement, celles-ci doivent présenter un bon taux de densification - qualifié de "compacité" dans ce manuscrit - ( $> 92\%$ ) et elles doivent être homogènes tant du point de vue

chimique (monophasé et sans ségrégation) que du point de vue mécanique (bonne microstructure et bonne résistance mécanique).

La réponse diélectrique peut être altérée par une mauvaise qualité des échantillons: par exemple une faible compacité favorise la mise en place d'un régime de conduction, qui s'identifie par une augmentation exponentielle de la partie imaginaire avec la température. La conduction perturbe l'évolution de la partie réelle, gênant l'analyse des résultats. La présence de phases secondaires peut avoir des effets similaires. C'est pourquoi, lors de l'optimisation des matériaux, il nous paraît important de valider en permanence nos conditions de synthèse en testant la permittivité des matériaux en fonction de la température.

### III.A.2.1 Comportement des barbotines

Les céramiques de composition nominale  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  sont synthétisées par voie solide. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



Les réactifs, pesés dans les proportions stœchiométriques, sont d'abord broyés séparément au mortier, puis broyés ensemble en milieu éthylique (barbotine) dans un broyeur planétaire 8 à 10 fois  $\frac{1}{4}$  d'heure en alternant le sens de rotation. Le broyage des poudres séparément avant mélange ne nous apparaît pas superflu: il avait été montré que le traitement séparé des matières premières ( $BaCO_3$  et  $TiO_2$ ) est plus activant que leur cobroyage pour  $BaTiO_3$  [11]. La barbotine séchée à l'étuve à  $110^\circ C$ , est de nouveau broyée pendant 30 min.

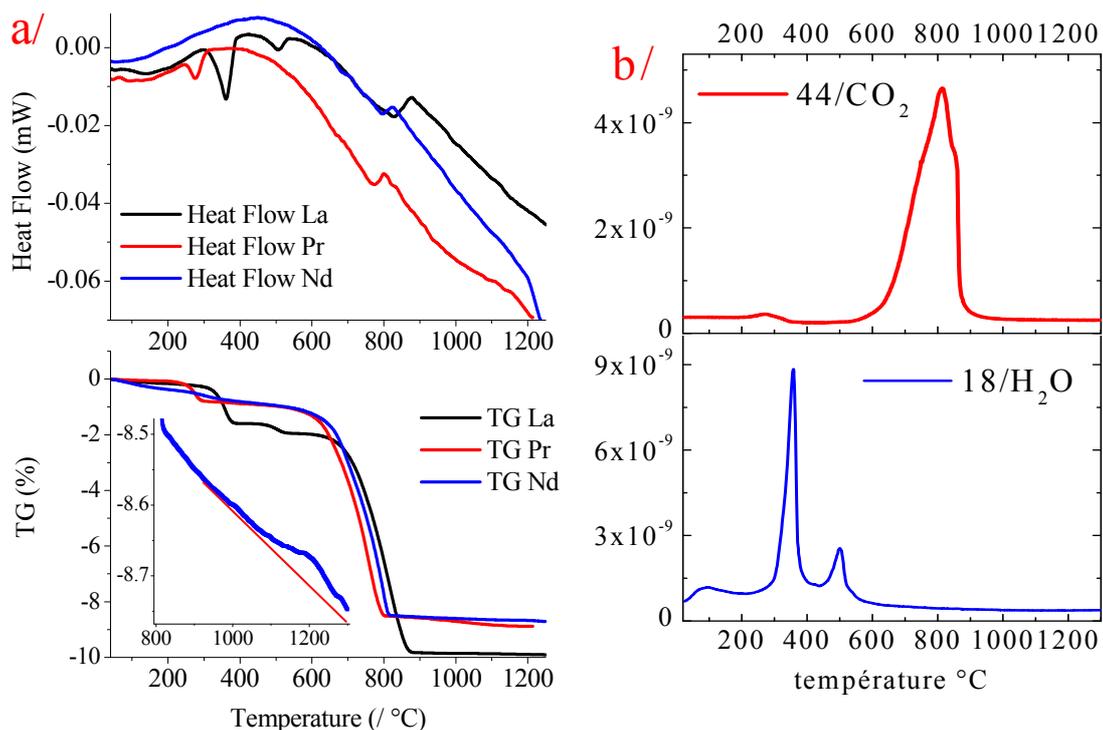
Il pourrait être intéressant de travailler sur le système pseudo-binaire (inconnu)  $BaNb_2O_6 - LnFeO_3$ : les compositions cibles seraient alors préparées à partir d'orthoferrite de terre rare et de métaniobate de baryum. En partant de précurseurs pour lesquels le niobium et la terre rare sont déjà engagés dans des phases stables, on peut espérer limiter leur réactivité et la formation de  $LnNbO_4$ . Cependant la préparation par voie solide des orthoferrites ( $Ln_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2 LnFeO_3$ ) conduit à des produits polyphasés (phases secondaires de grenats de terre rare  $Ln_3Fe_5O_{12}$  [12, 13, 14]. Des poudres d'orthoferrite de terre rare de bonne pureté sont généralement obtenues par coprécipitation d'hydroxydes ou par décomposition de citrates [15,

16]. Une solution intermédiaire s'appuyant sur le métaniobate de baryum et les sesquioxydes de terres rares et de fer (système pseudo-ternaire  $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a été testée, mais n'a pas permis de limiter ou d'empêcher la formation de fergusonite. Le mélange direct des précurseurs d'oxydes et de carbonates donnant par ailleurs des résultats reproductibles, la synthèse des bronzes quadratiques de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ , fondée sur la prise en compte des systèmes binaires  $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{LnFeO}_3$  ou ternaires  $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , étudiés dans un premier temps, a finalement été abandonnée.

Des analyses thermogravimétriques (thermobalance Setaram TAG 24) sont réalisées sur différentes barbotines. La mesure thermogravimétrique ne fournit que la variation de masse de l'échantillon: l'A.T.G. est couplée à un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire Thermostar (Balzers) permettant ainsi l'analyse des effluents gazeux. Environ 200mg de poudre sont analysées pour quatre compositions représentatives de la famille ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), les mesures étant effectuées de la température ambiante jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Le comportement des barbotines de praséodyme, néodyme et samarium (non présenté) en analyse thermogravimétrique et en spectrométrie de masse sont identiques: de faibles départs d'eau sont observés entre  $180^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  (légèrement plus marqué à  $250^\circ\text{C}$  sur la barbotine de praséodyme), puis un dégagement progressif de  $\text{CO}_2$  s'opère à partir de  $650^\circ\text{C}$  qui semble s'achever vers  $900^\circ\text{C}$  (en 50 minutes). L'échantillon au lanthane se distingue des autres à basse température ( $T < 400^\circ\text{C}$ ): de plus forts départs d'eau sont relevés. Le départ de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta\text{TG}=7\%$ ) se fait en plusieurs régimes pour l'échantillon de lanthane contrairement aux autres barbotines où la décarbonatation s'opère en continu.

L'évolution du flux de chaleur (Heat Flow, Figure n° 20a/) en fonction de la température montre un accident endothermique à  $800^\circ\text{C}$  pour le praséodyme,  $850^\circ\text{C}$  pour le néodyme et  $900^\circ\text{C}$  pour le lanthane ( $870^\circ\text{C}$  le samarium): cet "accident" indique la formation d'un produit à l'issue de la décarbonatation du carbonate de baryum.



**Figure n° 20: Thermogrammes réalisés entre 20 et 1300°C sur les échantillons La, Pr et Nd (a) et spectrométrie de masse associée pour l'échantillon de lanthane (b/) départs d'eau (en bleu) et de CO<sub>2</sub> (en rouge)**

L'étude complémentaire par diffraction des rayons X de barbotines calcinées à 900°C pendant 5h révèle des traces de métaniobate de baryum de structure hexagonale ainsi que d'autres composés non identifiés (peut-être des compositions issues du système binaire BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); après ce traitement thermique, certains réactifs (oxyde de fer, oxyde de terre rare) sont encore présents. Les écarts en température de cet "accident" endothermique suggèrent une réactivité plus ou moins marquée de l'oxyde de niobium avec l'oxyde de baryum "intermédiaire", en fonction de l'oxyde de terre rare présent.

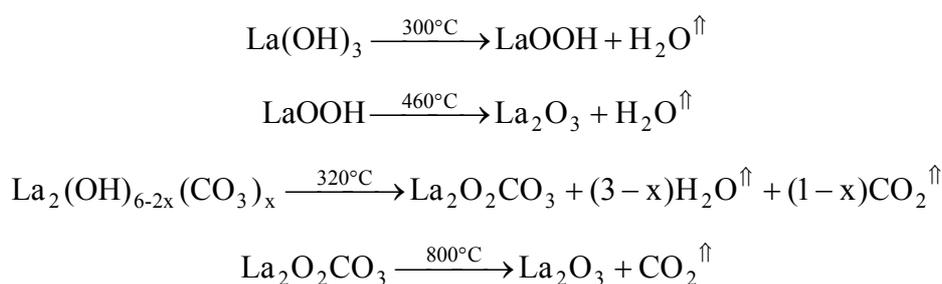
Après la décarbonatation, la masse de l'échantillon ( $\Delta TG=0,4\%$ ) évolue linéairement en fonction de la température de 900°C à 1200°C. Cependant, de petits incidents sur la ligne de base apparaissent autour de 1100±20°C à 1200±20°C en fonction de la terre rare (encart Figure n° 20a/). Sur le spectre de masse de l'oxygène, entre 950°C et 1000°C une légère prise d'oxygène est détectable (phénomène localisé), Il est cependant délicat d'interpréter formellement les faibles variations de masses observées dans les analyses thermogravimétriques.

L'examen par diffraction des rayons X des produits après ATG indique la présence de métaniobate de baryum quadratique et d'un peu de bronze quadratique (isostructural de  $Ba_2LaNb_5O_{15}$ ). Il est délicat d'identifier dans les analyses thermogravimétriques la formation des phases  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ . Cependant les observations sont cohérentes avec les tentatives d'élaborations de chamottes TTB dans cette gamme de température (1150/1200°C), et leur nature biphasée (pour certaines chamottes réalisée à 1200°C pendant 12h les diffractogrammes RX de poudres indiquent la présence de deux bronzes quadratiques).

- Cas particulier de la barbotine du TTB lanthane:

Les nombreux travaux portant sur la réactivité de l'oxyde de lanthane rapportent que les réactions de l'oxyde de lanthane avec l'air sont instantanées et conduisent à une transformation partielle du réactif en une phase hydroxyde de composition  $La(OH)_3$ . Cette phase hydroxylée peut se carbonater, selon la durée d'exposition à l'air du réactif, pour donner des phases de formulation supposée  $La_2(OH)_{6-2x}(CO_3)_x$ . La composition exacte de ces phases varie avec le temps et leurs caractéristiques physico-chimiques sont très difficiles à trouver dans la littérature, les phases hydroxycarbonatées ne sont pas identifiables par diffraction des rayons X et nécessitent des analyses thermogravimétriques et des analyse par spectrométrie infrarouge d'oxydes de lanthane dont le vieillissement sous air est contrôlé en temps [17, 18, 19].

Pour le cas de l'oxyde de lanthane, quatre réactions chimiques peuvent être prises en compte:



Le détail de la spectrométrie de masse est proposé dans la Figure n° 20 b/: elle montre que des départs d'eau sont détectés à 300°C/ 330°C et 480°C environ et que des départs de  $CO_2$  sont observés à 600/800°C: en tenant compte de la décarbonatation du carbonate de baryum (d'où les deux contributions identifiables pour les départs de  $CO_2$ ), nous pouvons conclure que nous avons formé une phase hydroxycarbonatée à partir de l'oxyde de lanthane lors de la préparation de la barbotine. En tenant compte de l'apparition de cette phase, nous expliquons

alors le comportement différent de la barbotine de lanthane par rapport à celle des autres TTB, à savoir la différence de TG de 1,7% environ entre  $TG_{La}$  et  $TG_{Nd}$  ou  $TG_{Pr}$ , dans la gamme de température de 400°C à 700°C et après décarbonatation du carbonate de baryum entre 900°C et 1300°C.

Comme le suggère cette étude, la réactivité des différents mélanges de précurseurs est à peu près la même: la décarbonatation s'établit à des températures semblables, la formation de TTB passe par la réaction intermédiaire du baryum avec l'oxyde de niobium. La terre rare et le fer s'insèrent progressivement dans un composé dérivé du métaniobate de baryum.

Le cas particulier de la barbotine de niobate de lanthane montre l'importance d'une calcination préalable de l'oxyde de lanthane avant pesée et des conditions de stockage de ce précurseur. Des études similaires sur la réactivité de l'oxyde de néodyme et de samarium ont montré que ces produits peuvent s'hydroxyler mais les cinétiques de réaction sont très lentes comparées à celle de l'oxyde de lanthane. De même, les oxydes de néodyme et de samarium donnent des hydroxydes à l'air, ces précurseurs sont calcinés par sécurité avant utilisation [20].

Il est possible d'envisager une même étape de chamottage (palier de décarbonatation, température de chamottage) pour chacune de ces barbotines. Les mesures thermiques montrent qu'il est préférable de travailler au dessus de 1200°C pour garantir la formation du bronze quadratique et éviter la probable formation de composés TTB intermédiaires dérivés de  $BaNb_2O_6$ .

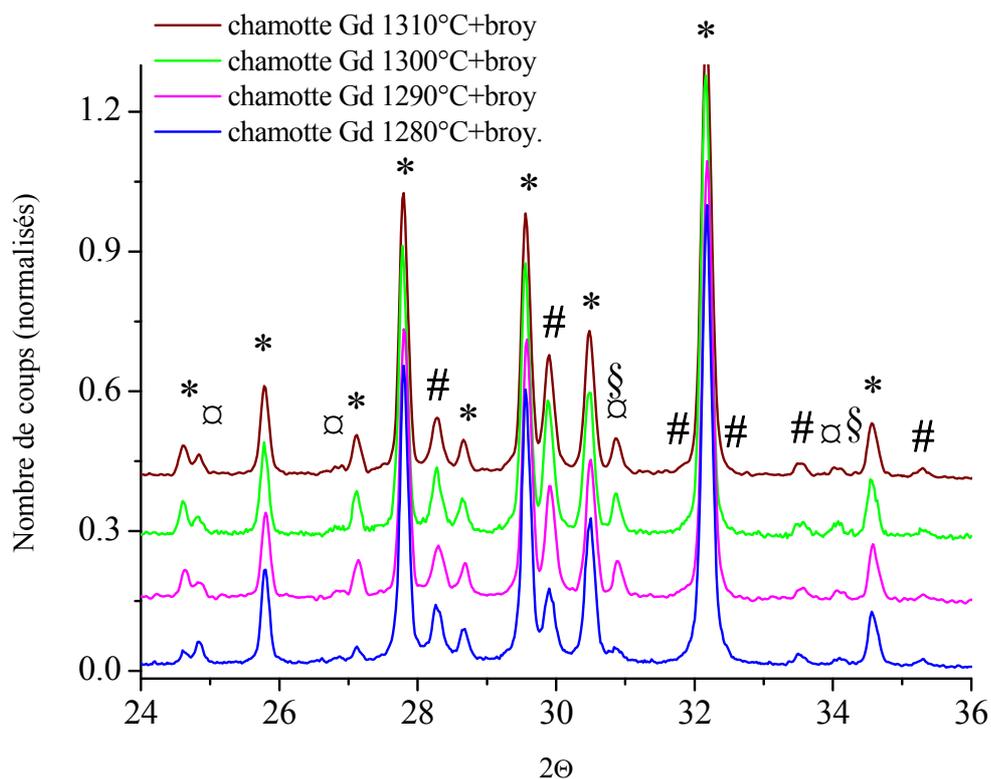
### III.A.2.2 Optimisation du chamottage

Améliorer les conditions de chamottage revient à ajuster la température et la durée de palier afin d'obtenir des poudres de bonne qualité en vue du frittage. Cela implique l'obtention du bronze quadratique avec le moins de phases secondaires. Aussi il peut être intéressant d'établir un protocole applicable d'une terre rare à l'autre pour comparer la réactivité et la qualité chimique des céramiques de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .

L'ajustement de la fenêtre thermique ( $T_{min}; T_{max}$ ) pour le chamottage est en quelque sorte imposé par les petites terres rares puisqu'elles sont difficiles à accommoder dans la matrice TTB. Le composé contenant du gadolinium s'avère en particulier extrêmement difficile à stabiliser. Nous tenons à préciser ici que l'attribution de toutes les raies reste une étape très

délicate: certaines phases secondaires (citées plus tard dans le manuscrit) apparaissent en petites quantités, peuvent être mal cristallisées, et très souvent les contributions de Bragg les plus intenses de ces phases sont noyées dans les pics de la phase TTB. Des diffractogrammes X offrant une résolution et une statistique optimisées (pas de  $0,008^\circ$  de  $300\text{sec}$ ) ont souvent été nécessaires pour identifier clairement les phases en présence.

Le diffractogramme X de poudre d'une barbotine de niobate de gadolinium chamottée à des températures de  $1280$  à  $1310^\circ\text{C}$  est présenté en Figure n° 21 (tracé marron). Le bronze quadratique s'est bien formé (symbolisé par \*), mais accompagné d'une forte quantité de fergusonite  $\text{GdNbO}_4$  (symbolisé par #), d'une quantité non négligeable de bronze hexagonal de formulation  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  (symbolisé par  $\varpi$ ) ainsi que de d'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (symbolisé par  $\S$ ).



**Figure n° 21: Diffractogrammes X de chamottes  $\text{Ba}_2\text{GdFeNb}_4\text{O}_{15}$  (\*) réalisées à  $1310^\circ\text{C}/1280^\circ\text{C}$  pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour  $\text{GdNbO}_4$ ,  $\S$  pour  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et  $\varpi$  pour  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$**

La ferrite possède deux raies intenses à  $32^\circ$  et  $34^\circ$  et une moins intense à  $31^\circ 2\theta$ : la première modifie un peu le profil du pic à  $32^\circ$  appartenant au bronze quadratique, la seconde est utilisée pour discuter ou non de la présence de la phase, et la troisième est en compétition

avec une raie intense de la phase  $Ba_3Nb_8O_{21}$  ainsi que de la raie la plus intense de  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  (absente ici car les autres raies de cette phase attendues à  $46^\circ$  et  $55^\circ 2\theta$  ne sont pas observées).

La diminution de la température de chamottage jusqu'à  $1280^\circ C$  semble modifier la distribution en phases parasites: pour cette température, les quantités des trois phases parasites diminuent. Pour un même frittage, réalisé à  $1330^\circ C$  pendant 10h, la chamotte à  $1280^\circ C$  donne moins de phases parasites que la chamotte à  $1310^\circ C$  et les raies de Bragg de la phase principale (TTB) sont un peu plus fines. Les quantités de  $Ba_3Nb_8O_{21}$  sont marginales. Ces observations sur la composition à base de gadolinium illustrent le caractère crucial de l'optimisation de l'étape de chamottage et préfigurent l'importance de l'étape de frittage.

Les barbotines des autres terres rares donnent des chamottes avec des grains TTB de bonne cristallinité et un minimum de phases parasites pour des températures de  $1260^\circ C$  ou  $1280^\circ C$ .

C'est par exemple le cas de la barbotine de samarium: un chamottage à  $1260^\circ C$  donne une poudre de bonne qualité (moins de fergusonite  $SmNbO_4$  symbolisé par # en Figure n° 22). Cependant, un chamottage à  $1280^\circ C$  réduit sensiblement la largeur à mi-hauteur des contributions de Bragg de la phase TTB si bien que la contribution de la fergusonite à  $28^\circ$ , se détache de la raie du bronze quadratique. Pour la barbotine traitée à  $1240^\circ C$  qui n'avait pas fait l'objet d'étapes de broyage poussé, nous avons détecté la pérovskite  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  comme le montre la raie principale à  $31^\circ$  observée (symbolisée par & en Figure n° 22). Cette phase est connue pour cristalliser dès  $900^\circ C$ .

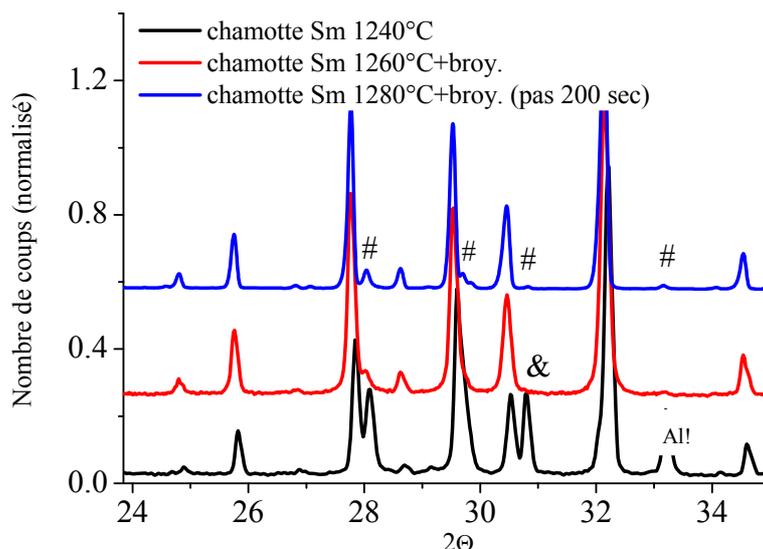


Figure n° 22: Diffractogrammes X de chamotte  $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$  réalisée à 1240°C/1280°C pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour  $\text{SmNbO}_4$  et & pour  $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . Le diffractogramme "Sm 1280°C" (en bleu) est réalisé avec un pas de  $0,02^\circ$  200 sec, contre 60 sec pour les autres.

La barbotine de TTb néodyme chamottée à 1280°C conduit à une poudre de meilleure cristallinité que celle chamottée à 1260°C. En ajustant la ligne de base de chaque diffractogramme de poudre nous observons un affinement des raies de Bragg de la phase principale, avec des contributions de la phase secondaire  $\text{NdNbO}_4$  moins marquée en pied de pic. Pour le cas de la chamotte traitée à haute température, il est très difficile de conclure à la présence de bronze hexagonal ( $\square$  dans la Figure n° 23).

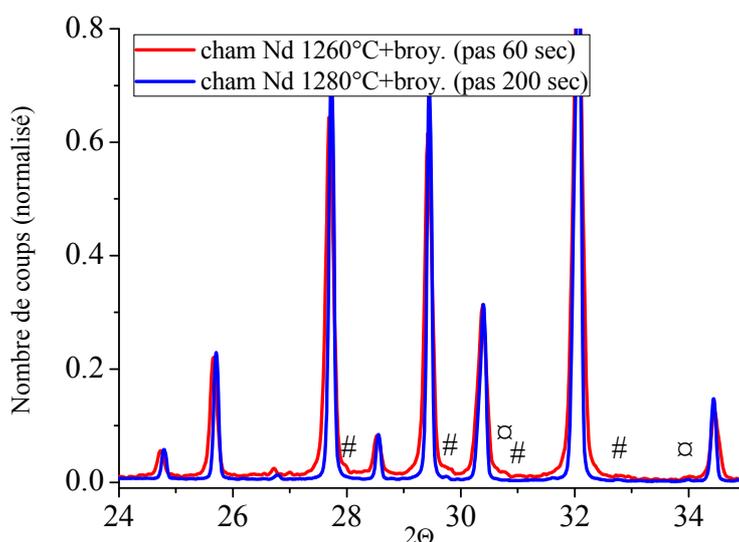


Figure n° 23: Diffractogrammes X de chamotte  $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$  réalisée à 1240°C/1280°C pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour  $\text{NdNbO}_4$  et  $\square$  pour  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$

Les barbotines des TTB lanthane et praséodyme chamottées à 1240°C donnent des poudres de très bonne qualité. A 1280°C, les chamottes présentent aussi un affinement des raies de Bragg, et on détecte autant de phases secondaires que pour les poudres traitées à 1240°C: ceci montre que les barbotines de petites terres rare sont plus sensibles aux conditions de chamottage. Cette réactivité et l'inertie relative des compositions à base de lanthane et de praséodyme sont mises à profit pour resserrer la fenêtre thermique du chamottage des précurseurs, à savoir la gamme de température de 1260°C à 1280°C.

Notre étude montre qu'il est favorable d'augmenter la température de chamottage pour des temps de paliers ramenés à 12h. Cela permet d'améliorer la cristallinité du TTB (raies de Bragg plus fines) et d'obtenir des échantillons moins polyphasés. L'identification des phases en présence montre que la fergusonite se forme systématiquement pour les petites terres rares, mais pour des chamottes réalisées à température élevée, nous sommes souvent en limite de détection des autres phases secondaires.

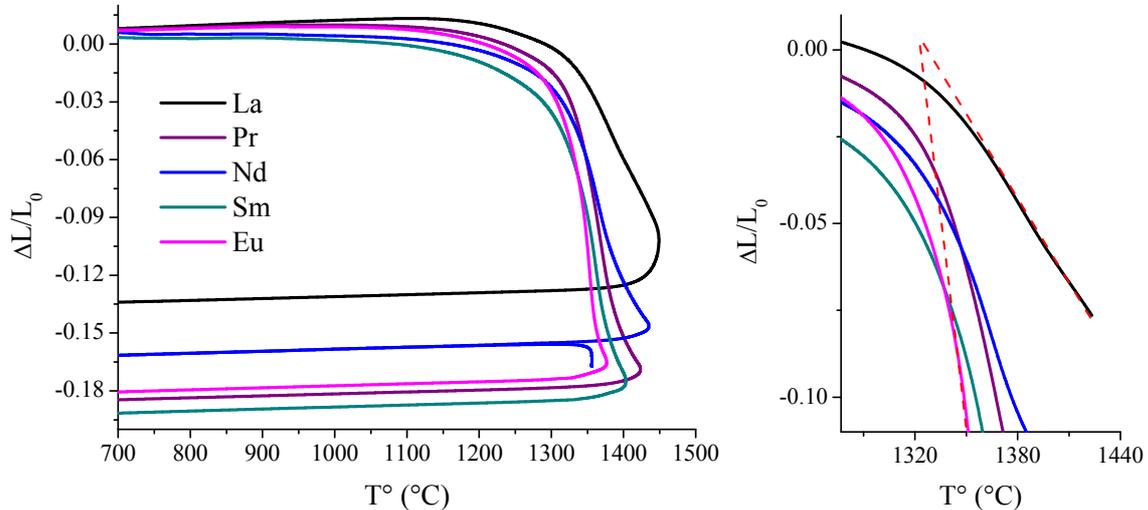
### **III.A.2.3 Mesures thermomécaniques des chamottes**

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement les résultats de mesures dilatométriques réalisées sur les chamottes de TTB réalisées à 1280°C pour préparer la phase de frittage des céramiques. Il s'agit de trouver un compromis entre la compacité (pour les propriétés diélectriques) et la qualité chimique (le moins de phases parasites) des échantillons. Les analyses thermomécaniques ont été réalisées pour toute la famille -excepté le niobate de gadolinium en raison de sa réactivité particulière- sur un dilatomètre horizontal à canne en alumine. Pour chaque échantillon nous évaluons le retrait linéaire ( $\Delta L/L_0$ , où  $L_0$  et  $L$  sont les longueurs initiales et finale de l'échantillon) ainsi que les coefficients de dilatation linéaire, en fonction de la température (10°C/min.).

Les poudres crues sont pastillées à la même pression dans les mêmes conditions, de manière à obtenir des disques suffisamment manipulables de 6mm de diamètre et 2mm d'épaisseur environ.

Les disques de poudres compactées se dilatent progressivement avec la température jusqu'à environ 1200°C. Ensuite, le retrait est observé, notamment vers 1250°C pour toutes les

pastilles, ce qui indique le début de la densification (frittage). Les retraits linéaires sont très similaires d'une pastille à l'autre: les maxima de retrait, estimés par la méthode des tangentes, évoluent entre 1350°C (europium) et 1390°C (lanthane), en fonction de la terre rare (Figure n° 24).

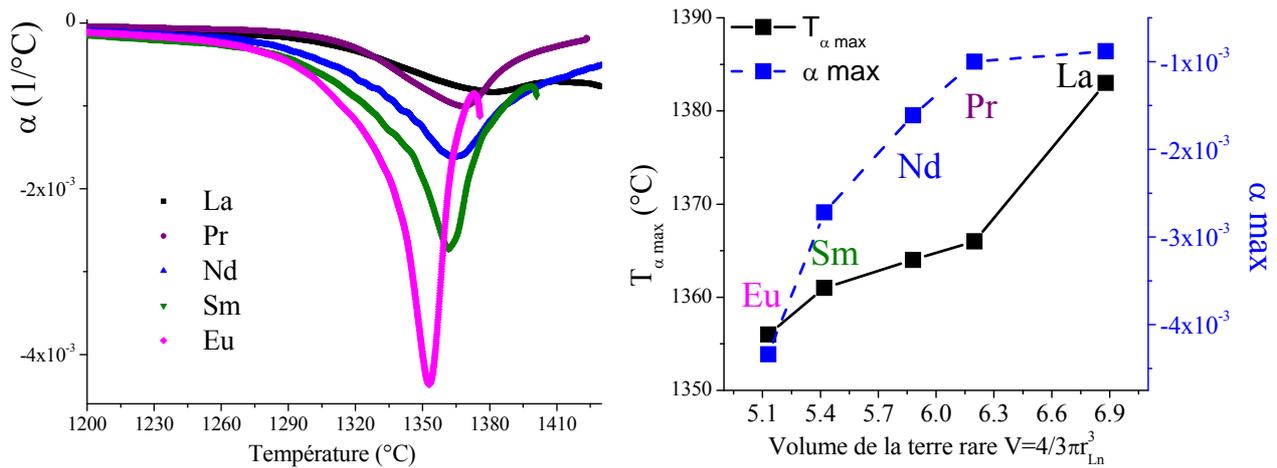


**Figure n° 24: Evolution du retrait linéaire de disques de chamotte (1280°C) compactée  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  (Ln=La à Eu), zoom de la zone de densification entre 1250°C et 1450°C**

Nous déduisons de la Figure n° 24, que la vitesse de frittage du niobate de lanthane diffère des autres compositions. Les pentes très marquées pour des chamottes de praséodyme, néodyme, samarium et europium suggèrent une sensibilité plus marquée à la température de frittage. Dans le cas du lanthane, d'autres mesures dilatométriques à des vitesses de chauffe plus lente (5°C/min.) donnent des courbes de retraits identiques: ce résultat montre que le mécanisme de frittage de la composition lanthane est moins sensible aux variations thermiques (inertie thermique).

Le coefficient d'expansion ( $\alpha$  en  $1/^\circ C$ ) est aussi évalué pour chaque composition, lors des mesures par dilatométrie: sa valeur est maximale au moment où le frittage est le plus actif.

La vitesse de retrait augmente quand le rayon de la terre rare diminue. La température de frittage qui donne la meilleure vitesse de retrait correspond à la valeur  $|\alpha_{MAX}|$  maximale.



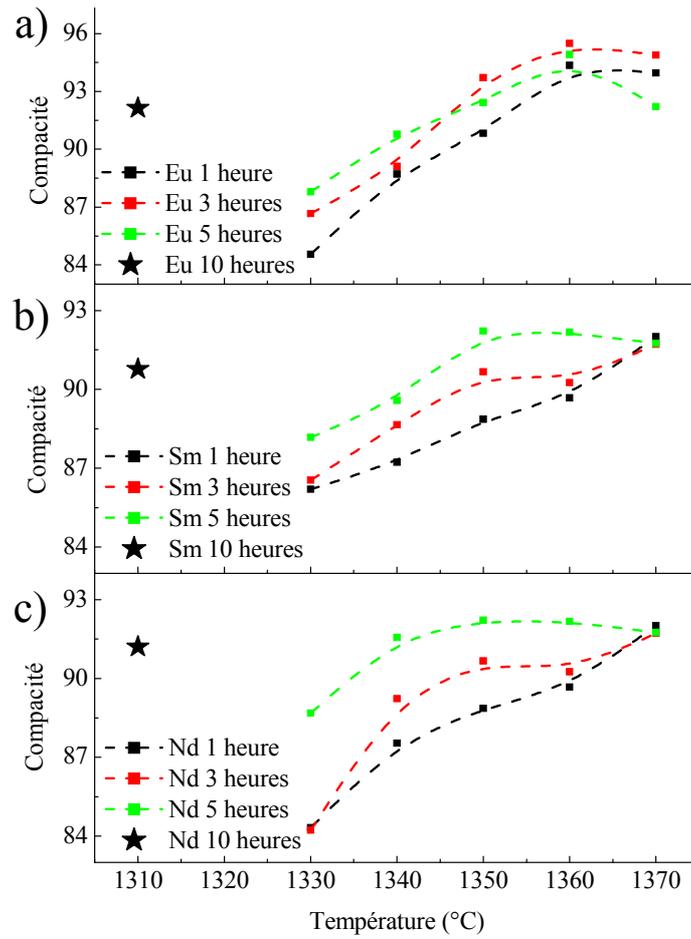
**Figure n° 25: Evolution du coefficient d'expansion des chamottes  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  à  $\text{Eu}$ ), et comparaison de l'évolution de la température de retrait maximum et du coefficient de dilatation linéaire en fonction du volume de la terre rare (<sup>1</sup>)**

Sans connaître les mécanismes de frittage liés aux phases type TTB, nous pouvons penser que la croissance des grains et les vitesses de frittage peuvent être modifiées par la présence des phases secondaires. Des zones fondues ont été par exemple observées pour des céramiques de TTB niobate en sortie de frittage: nous ne pouvons donc pas exclure que la fergusonite  $\text{LnNbO}_4$  joue un rôle important dans le processus de frittage.

### III.A.2.4 Optimisation du frittage

Des travaux antérieurs ont montré que dès 1360 $^\circ\text{C}$ , les TTB peuvent se décomposer partiellement en bronze hexagonal, en particulier pour des matériaux dont la chamotte n'est pas optimisée. Afin de déterminer les conditions optimales de frittage, différents essais sont alors réalisés pour les TTB néodyme, samarium et europium, à partir de chamottes optimisées et dans le même four de profil thermique connu. Les conditions de pastillages sont rigoureusement identiques pour chaque frittage. 250 mg de poudre sont prélevés et placés dans une pastilleuse de 8mm de diamètre. La poudre est pressée jusqu'à 1 tonne/cm<sup>2</sup> et conservée sous pression pendant environ 5 à 8 minutes de manière à laisser la poudre relaxer suffisamment. Les pastilles crues sont posées sur un lit de chamotte (ce qui évite la réduction du TTB au contact du platine) sur une feuille de platine dans une nacelle en alumine. Les températures de frittage choisies évoluent de 1370 $^\circ\text{C}$  à 1330 $^\circ\text{C}$ , par pas de 10 $^\circ\text{C}$ , pour des durées de 1, 3 ou 5h (compte tenu des résultats obtenus par mesures thermomécaniques).

<sup>1</sup> Le volume de la terre rare sera pris comme critère cristallochimique systématique dans ce manuscrit.

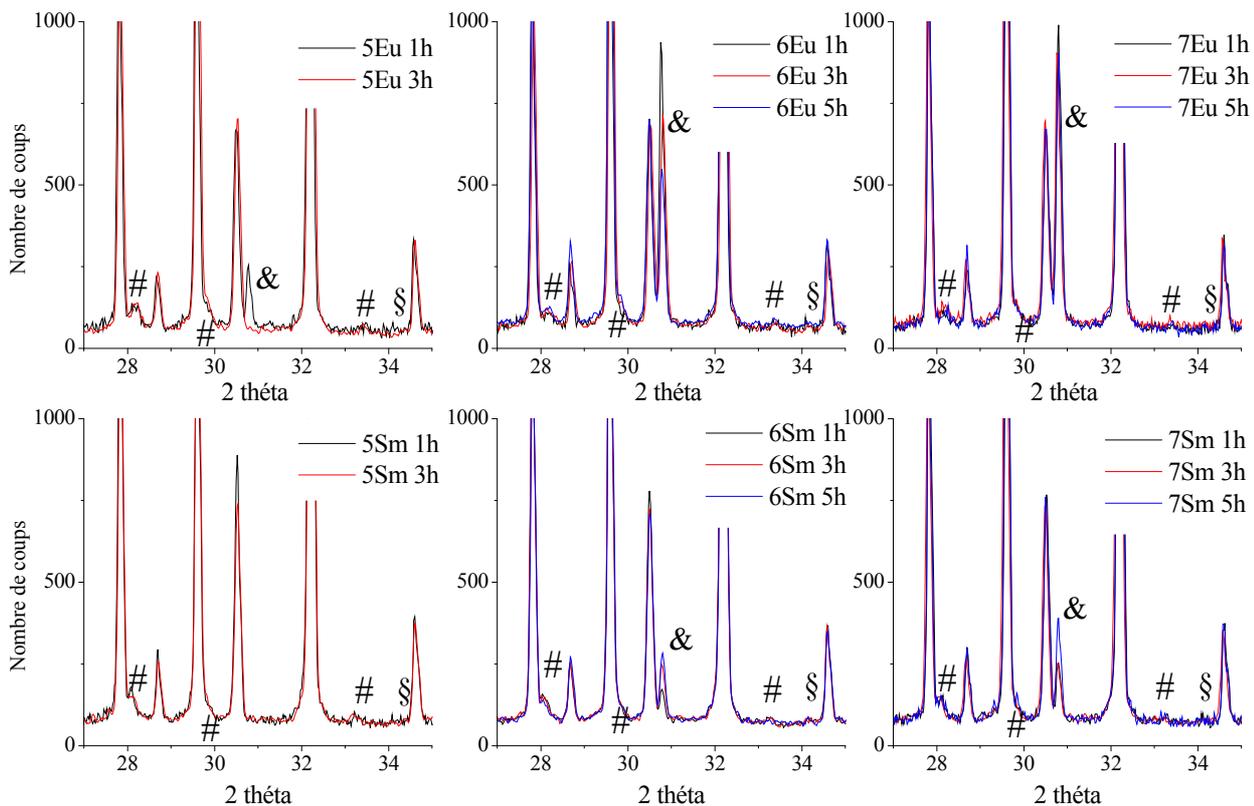


**Figure n° 26: Evolution de la compacité des céramiques (en %) de TTB niobates a) d'euporium, b) de samarium, c) de néodyme en fonction de température de frittage, pour différentes durées de palier**

Les céramiques récupérées après frittage sont facilement débarrassées des restes du lit de chamotte. Les céramiques sont de couleur brun-foncé: il est intéressant de noter que pour tous les frittages réalisés à 1360°C et 1370°C, les céramiques sont plutôt noir-bleuâtre, et les céramiques de samarium et d'euporium frittées à 1350°C sont d'un marron beaucoup plus foncé que celles de néodyme. La Figure n° 26 présente l'évolution de la compacité estimée géométriquement (moyenne sur 2 céramiques) en fonction de la température:

Cette étude comparative montre que les meilleures compacités sont obtenues pour les températures de frittage de 1350/1360°C de 3 à 5 heures. Aussi la compacité d'une céramique frittée pendant une heure à 1370°C est comparable à celle d'un échantillon fritté à 1350/1360°C pendant cinq heures.

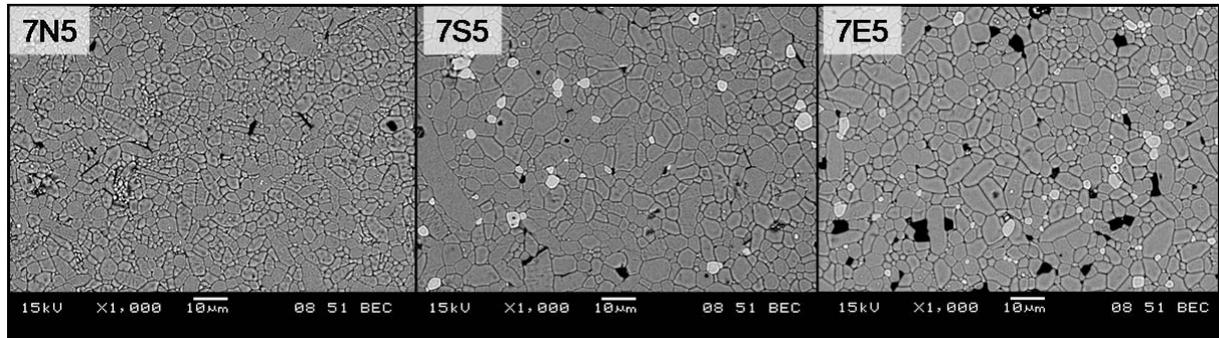
L'analyse de diffractogrammes de toutes ces céramiques a permis de montrer qu'à partir de 1340°C, quelle que soit la durée du frittage, de l'hexaferrite de baryum se forme en quantité non négligeable. Par ailleurs des traces de bronze hexagonal  $Ba_3Fe_2Nb_6O_{21}$  sont relevées dès 1360°C. La fergusonite est présente quelle que soit la composition et le traitement thermique. Pour des températures de frittage supérieures ou égales à 1350°C, nous avons aussi détecté la phase pérovskite  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ , en très grande quantité pour les échantillons d'euporium, en quantité moindre pour le samarium. Cette quantité diminue avec la durée du frittage ainsi que la température de frittage.



**Figure n° 27: Diffractogrammes X de pastilles frittées de TTB samarium ou l'euporium (XSm ou XEu indique la température de frittage, 5 pour 1350°C): # indique  $LnNbO_4$ , § pour  $BaFe_{12}O_{19}$ , & pour  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$**

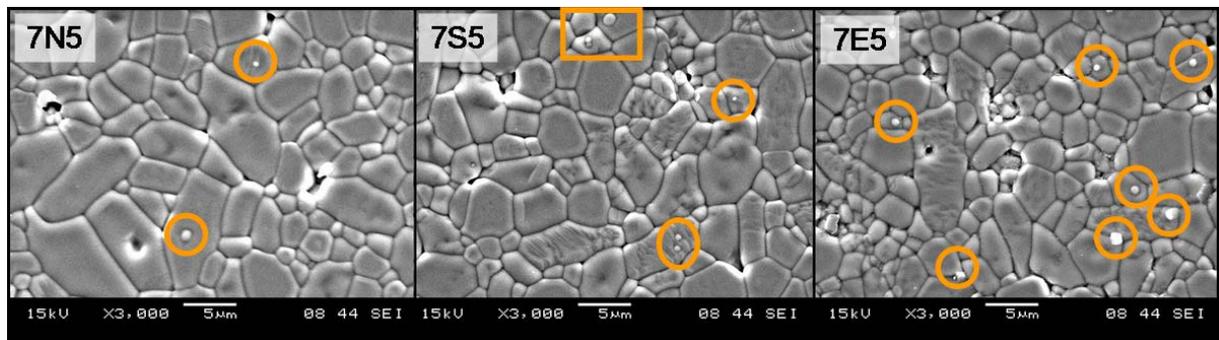
Les clichés de microscopie électronique à balayage en contraste chimique (BEC), confirment l'absence de la phase pérovskite  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  et de bronze hexagonal (niobate de baryum mais on ne peut confirmer s'il s'agit de  $Ba_3Fe_2Nb_6O_{21}$ ) dans les céramiques de néodyme frittées à haute température (1350°C et 1370°C pour les durées de 1 et 5h), et la présence de ces phases secondaires pour les échantillons de samarium et d'euporium (1370°C). La pérovskite apparaît sous forme des grains noirs (en BEC) de 2 à 5  $\mu m$  de longueur environ qui s'intercalent entre les cristallites de TTB. Les clichés de céramiques de TTB samarium

frittés à 1350°C pendant 1h et 5h ne révèlent pas la présence de ce type de cristallites. La phase hexagonale apparaît en clair sur les clichés: un agrandissement suffisant permet de distinguer ce type de cristallites dans les composés au néodyme, leurs tailles sont 4 fois plus faibles environ que pour les échantillons de samarium et d'euporium.



**Figure n° 28: Micrographies (MEB, zoom x1000) en contraste chimique des céramiques de TTB néodyme (7N5) samarium (7S5) et euporium (7E5) frittées à 1370°C pendant 5heures, détection de  $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  (phase sombre) et de bronze hexagonal (phase claire)**

D'autres clichés pris à plus fort grossissement permettent de distinguer la fergusonite  $LnNbO_4$ : ces grains sphériques sont de petite taille, de l'ordre du micron.



**Figure n° 29: Micrographies (MEB, zoom x3000) en électrons secondaires, des céramiques de TTB néodyme (7N5) samarium (7S5) et euporium (7E5), détection de  $LnNbO_4$  (encadrés orange)**

Ces clichés montrent aussi que les cristallites de TTB samarium et euporium croissent plus vite que ceux de néodyme (Figure n° 28): cette tendance est d'autant plus vraie que la température et que la durée du frittage augmentent. Cela se vérifie avec l'analyse de la microstructure générale des échantillons, réalisée à l'aide du logiciel de traitement d'image Ellix: après l'ajustement des paramètres de contraste et de seuillage des niveaux de gris de l'image contrôlés par l'utilisateur, le programme identifie le contour des grains par une différence BEC, puis il calcule les dimensions caractéristiques des grains.

Pour discuter de la croissance des grains nous avons relevé les longueurs caractéristiques, valeurs de surface et périmètre pour les grains des échantillons de néodyme, samarium et europium, frittés pendant une heure à 1350°C et 5 heures à 1370°C pour comparaison. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau n° 12. Les résultats montrent que la surface moyenne des cristallites de TTB néodyme vaut environ 13,5  $\mu\text{m}^2$  contre 18  $\mu\text{m}^2$  pour les cristallites de TTB samarium et 22 $\mu\text{m}^2$  pour ceux d'europium. Cette différence s'accroît quand la durée de palier de frittage est augmentée. Cette tendance est corrélée avec l'augmentation du périmètre moyen en fonction de la température et de la durée de palier.

	Nombre de grains	Dimension	Moyenne	Minimum	Maximum
5Nd 1h	318	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	13.47	1.43	134.22
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	20.12	5.57	221.34
7Nd 5h	241	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	14.29	1.72	119.81
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	22.67	7.26	214.65
5Sm 5h	299	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	17.56	2.32	155.19
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	31.86	6.16	257.09
7Sm 5h	271	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	22.18	4.18	177.21
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	26.82	4.49	282.11
5Eu 1h	329	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	24.47	3.38	134.22
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	47.12	5.57	272.71
7Eu 5h	268	Surface [ $\mu\text{m}^2$ ]	32.29	5.45	129.81
		Périmètre [ $\mu\text{m}$ ]	54.19	11.32	297.02

**Tableau n° 12: Caractéristiques microstructurales des échantillons de TTB néodyme, samarium et europium, valeur moyenne, minimale et maximale du périmètre et de la surface des grains**

Pour les échantillons frittés à 1330°C et 1340°C, les diffractogrammes X confirment la présence de fergusonite, dans les mêmes proportions que pour les échantillons frittés à 1350°C. La pérovskite et la phase  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$  ne sont pas détectées et nous ne pouvons pas confirmer la présence d'hexaferrite de baryum ni de la phase hexagonale  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ . Pour ces céramiques, les compacités diminuent: les compacités des céramiques de samarium et d'europium chutent de 91 $\pm$ 2% à 85 $\pm$ 2%, et seules les céramiques de néodyme frittées pendant 5 heures présentent des compacités convenables, environ 90 $\pm$ 1%.

Suivre l'évolution de la compacité en fonction de la température de frittage et du temps de palier pour les échantillons de néodyme apporte une information précieuse: pour cette

composition, nous constatons que la compacité diminue avec la température de frittage (qui influe grandement sur les phases en présence), mais que cette perte pouvait être compensée par l'augmentation de la durée de palier.

Des céramiques de TTB néodyme, samarium et europium sont alors frittées à 1310°C pendant 10h: les compacités sont presque identiques pour toutes les compositions 91,5±1%. (Figure n° 26) Le frittage des TTB contenant du lanthane et du praséodyme donne des compacités comprises dans cette fourchette de valeurs. Avec de tels frittages, au regard des diffractogrammes X, les échantillons de praséodyme et de néodyme présentent de faibles traces de fergusonite  $\text{LnNbO}_4$  (Ln= Pr ou Nd) uniquement et les échantillons de samarium et d'europium sont triphasés: nous distinguons les mêmes quantités de fergusonite que pour les autres frittages, et un peu d'hexaferrite de baryum. Pour ces frittages longs de 10h à 1310°C, nous n'observons pas les phases secondaires de bronze hexagonal  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  ou  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$ , ni la phase  $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ .

D'autres cycles thermiques plus ou moins élaborés ont été testés plus spécifiquement sur le TTB europium durant ces travaux (collaboration en 2006 avec François Roulland): des frittages avec des paliers intermédiaires, avec une étape d'activation en début de frittage (cela consiste à fritter pendant un court moment la pastille 20 à 30°C au dessus de la température de frittage voulue, au début du frittage), ou encore des frittages flash. Cependant le chamottage à 1280°C pendant 12h et l'étape de densification des céramiques à 1310°C pendant 10h, sont des traitements thermiques simples qui conduisent à des résultats très satisfaisants en termes de qualité mécanique et chimique pour toute la famille - Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu-. Par ailleurs les compacités des différentes céramiques sont semblables, ce qui facilite la comparaison de leurs propriétés diélectriques. Nous nous sommes appuyés sur ce protocole expérimental, qui est en accord avec les observations faites par mesures thermomécaniques: en travaillant à plus basse température, nous nous retrouvons dans une zone thermique où les retrait des échantillons sont très lents et les coefficients de dilation linéaire sont faibles et du même ordre de grandeur pour toutes les terres rares. Nous supposons alors que les mécanismes de frittage évoluent très peu en fonction de la composition chimique pour cette température de frittage. La microstructure des échantillons pour ce traitement thermique est très homogène et les cristallites de TTB sont de dimensions assez identiques quelque soit la terre rare (longueur moyenne 10±5µm, périmètre moyen 30±10µm, aire moyenne 50±20µm<sup>2</sup>): l'exemple des céramiques TTB

praséodyme et néodyme sera développé plus loin dans le chapitre VI sur la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ .

### **III.B Limite de stabilité dans les TTB niobates optimisés**

#### **III.B.1 Identification des phases parasites**

Les céramiques de TTB frittées à 1310°C pendant 10h sont polies finement pour s'affranchir des effets de rugosité: des surfaces d'environ 2,3 mm<sup>2</sup> sont analysées par spectroscopie à dispersion de longueur d'ondes: les cartographies X des différents éléments chimiques et les microanalyses X quantitatives s'effectuent par la mesure des intensités des raies d'émission X des différents éléments (Ba-L $\alpha$ 1, Ln-L $\alpha$ 1, Fe-K $\alpha$ 1 and Nb-L $\alpha$ 1). Des échantillons de BaF<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EuCoSi<sub>3</sub> de niobium et de fer métallique sont utilisés comme étalons externes.

Dans un premier temps, nous concentrons nos analyses sur l'étude des phases parasites présentes dans les différents échantillons, afin de pouvoir corrélérer ensuite ces observations à la formulation des TTB telles que mesurée par microsonde.

Les zones riches en fer sont détectées à proximité de zones riches en niobium et baryum pour les TTB praséodyme et néodyme (Figure n° 30): les microanalyses X indiquent qu'il s'agit de petits grains d'hexaferrite de baryum proche de grains de fergusonite LnNbO<sub>4</sub>. Pour cette dernière phase secondaire, l'évaluation de la composition chimique reste très délicate. Elle est extraite des cartographies en analysant les zones des fortes variations en concentration de terre rare; pour LnNbO<sub>4</sub> les pourcentages atomiques de terre rare et de niobium valent 16,6% chacun contre 4,3% et 17,4% respectivement dans les cristallites de TTB. Ces petits grains semblent être de taille inférieure à cinq microns. Des études complémentaires réalisées à plus basse tension d'accélération (10 kV), pour améliorer la résolution spatiale (environ 600 nm<sup>3</sup>), ne permettent pas non plus de discuter d'éventuels écarts à la stœchiométrie pour les deux phases secondaires (par exemple l'insertion de terre rare dans l'hexaferrite de baryum...). Elles permettent cependant de mieux détecter le périmètre des grains des phases secondaires.

Le logiciel de traitement des images de microsonde SX Results permet aussi de calculer un diagramme de phase ternaire à partir de trois cartographies X: ces diagrammes sont mis à profit pour créer des superpositions de cartographies X afin de localiser les phases secondaires. Ce traitement est alors exécuté pour les rapports atomiques correspondant à l'hexaferrite de baryum et à la fergusonite.

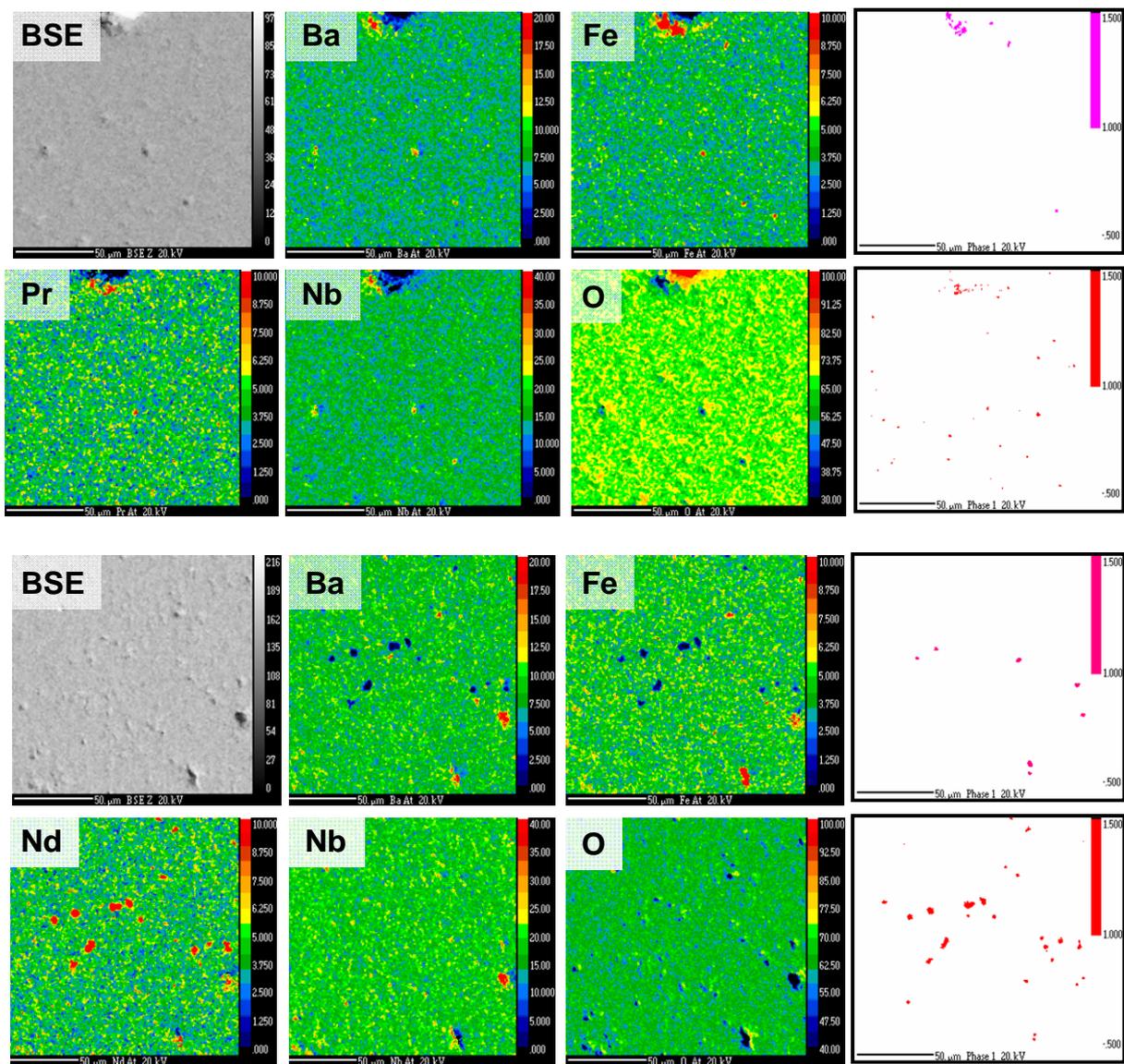
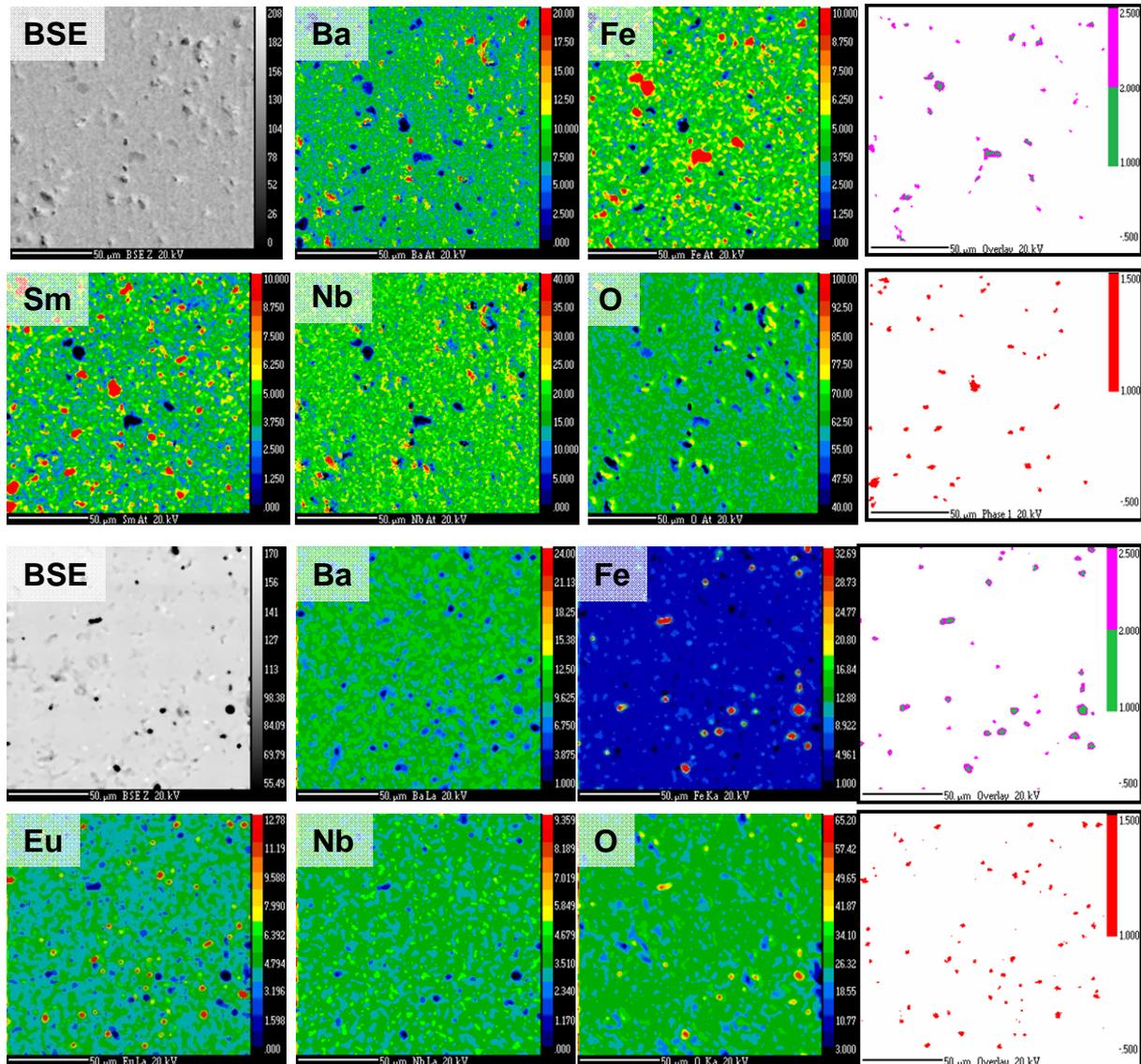


Figure n° 30: Cartographies X par EPMA-WDS de Ba, Pr (resp. Nd), Fe, Nb et O (% atomique) pour les TTB Pr (resp. Nd), localisation de la fergusonite (rose) et l'hexaferrite (rouge) sur les cartes superposées

Pour les échantillons de praséodyme et de néodyme, la somme des surfaces de grains d'hexaferrite de baryum est alors estimée à  $200 \mu\text{m}^2$  ce qui représente moins de 1% de la surface des zones cartographiées en WDS ( $2,3 \text{ mm}^2$ ) pour chaque échantillon. Les échantillons de TTB samarium et europium présentent plus de grains de fergusonite (la somme des surfaces

est de 4% et 8%). Les zones riches en fer sont de diamètre moyen de  $8\mu\text{m}$  pour les plus étendus. Les analyses des cartographies X des différents éléments chimiques nécessitent de considérer différents rapports élémentaires pour ces zones.



**Figure n° 31: Cartographies X par EPMA-WDS de Ba, Sm (resp. Eu), Fe, Nb et O (% atomique) pour les TTB Sm (resp. Eu), localisation de la fergusonite (rose) et la ferrite (rouge/vert) sur les cartes superposées**

Ces dernières sont séparées en deux en fonction du rapport Fer/Oxygène (exercice très délicat, compte tenu de la difficulté à doser l'oxygène): pour des rapports inférieurs ou égaux à 0,64 les zones sont colorées en vert et pour des rapports supérieurs à 0,65 les zones sont colorées en rose. Les incertitudes sur l'évaluation de tels rapports est trop délicate pour confirmer la présence de deux types de ferrite, mais le rapport Ba/Fe évolue bien dans les zones

tracées en rouge et vert en Figure n° 31. Les analyses de ces régions laissent envisager la formation de deux types de ferrite hexagonale de baryum,

- l'hexaferrite de Fer III :  $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ , (Ba/O=0,05 et Fe/O=0,63)
- l'hexaferrite de Fer II/III :  $\text{BaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$  (Ba/O=0,03 et Fe/O=0,67)

Cette hypothèse pourrait être corrélée aux résultats de spectroscopie Mössbauer (résultats commentés succinctement en chapitre VII) qui nous ont confirmé que des traces de  $\text{Fe}^{2+}$  sont détectées dans ces deux TTB samarium et europium (du  $\text{Fe}^{2+}$  n'a pas été mis en évidence dans des céramiques de praséodyme et de néodyme). Du samarium et de l'euporium sont détectées en quantité très faible dans ces phases riches en fer: insérées, ces terres rares modifient les rapports cationiques, et stabilisées dans l'hexaferrite de Fer III, elles forcent la réduction d'une petite quantité de fer.

### **III.B.2 Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> : des bronzes quadratiques déficitaires en cations**

Nous allons maintenant aborder la caractérisation des TTB eux-mêmes, et nous attacher à établir et à expliciter leur formulation.

En moyenne 6 microanalyses ont été réalisées pour chaque zone de contraste différent pour l'image de microsonde. Pour chaque microanalyse trois extrema ont été écartés avant traitement. Seuls les points de quantification concernant le bronze quadratique sont vraiment exploitables. Après les corrections du bruit de fond (qui affecte beaucoup le pourcentage atomique du baryum et du niobium en raison de recouvrements légers liés au choix du cristal analyseur), nous pouvons remonter à des valeurs approchées de la stœchiométrie du TTB. En quantifiant uniquement les cations par WDS, l'erreur relative est de l'ordre du pourcent. La teneur en l'oxygène, calculée par la règle d'électroneutralité est alors donnée avec une incertitude d'environ 4 %, puis la formulation obtenue est renormalisée pour obtenir une formule considérant l'absence de lacunes d'oxygène (« O<sub>15</sub> »).

Les cartographies X montrent que l'échantillon de TTB lanthane est monophasé, la répartition de tous les éléments étant homogène. Les microanalyses X confirment le rapport cationique 2: 1: 1: 4 pour Ba: La: Fe: Nb.

	Ba	Ln	Fe	Nb	O
TTB Eu	1.94	0.81	0.86	4.22	15
TTB Sm	1.91	0.86	0.88	4.19	15
TTB Nd	1.98	1.00	0.96	4.03	15
TTB Pr	1.96	0.95	0.96	4.06	15
TTB La	1.99	0.99	1.00	4.01	15

**Tableau n° 13: Microanalyses X de cristallites de TTB niobates de terre rare**

Pour les compositions à base de lanthane, de praséodyme et de néodyme), la teneur en baryum évolue peu et elles sont proches de la formulation stœchiométrique. Pour le samarium et l'euporium, par contre, 5% en moyenne de baryum manque. Le baryum et le fer sont bien consommés pour la formation de l'hexaferrite de baryum tandis que la terre rare et le niobium le sont pour la formation de la fergusonite. Aussi, pour ces compositions, la somme des quantités de fer et de niobium est légèrement supérieure à 5, nombre maximal de cations en site octaédrique par unité formulaire, ce qui suggère une surestimation des teneurs en cations.

Les quatre cations impliqués dans la formation du TTB étant également engagés dans la formation de phases parasites dans les échantillons, nous pouvons en conclure que les formulations chimiques proposées dans le Tableau n° 13 sont "justes" à un facteur d'échelle près. Ces résultats illustrent la capacité limitée de la charpente octaédrique à accommoder les plus petites terres rares (Sm, Eu), pour lesquelles le TTB est déficitaire. La charpente octaédrique, supposée totalement occupée, s'enrichit alors en niobium au détriment du fer pour compenser le déficit de charges positives lié à l'accommodation incomplète des terres rares.

Plusieurs hypothèses de calcul peuvent être considérées pour normaliser les valeurs brutes et proposer des formules chimiques les plus réalistes possibles:

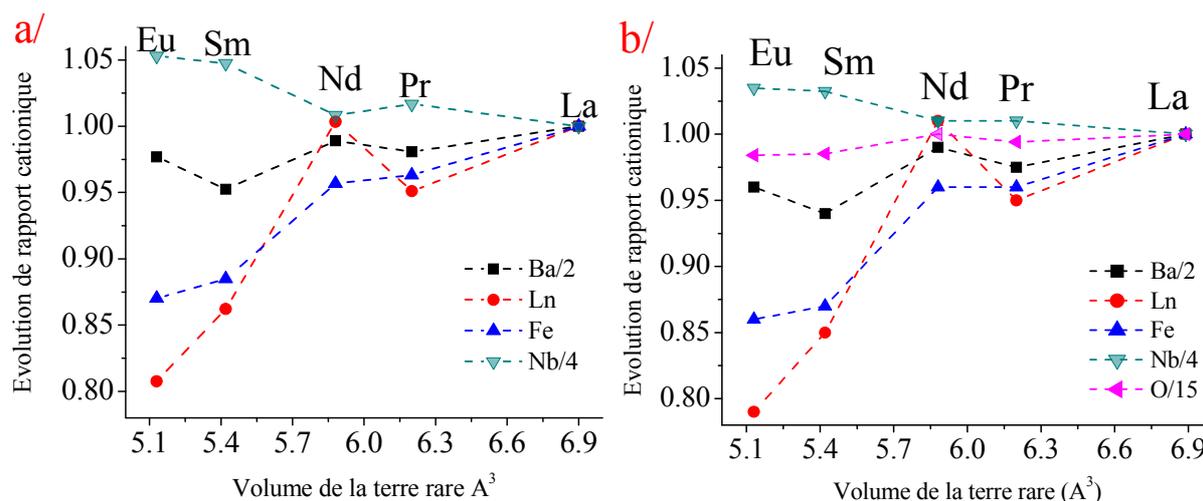
- en posant par exemple que  $Fe=1$  ou  $Ln=1$ , on considère que la stœchiométrie visée pour l'un de ces éléments a été atteinte,
- si nous supposons que les tunnels sont tous remplis, alors nous avons  $Ba+Ln=3$ ,
- en cas d'accommodation partielle de Ln et Fe, nous pouvons considérer que l'électroneutralité est assurée par la création de lacunes d'oxygène, cette hypothèse se traduit par  $Nb=4$
- enfin nous pouvons calculer les teneurs en baryum, terre rare et oxygène en supposant la charpente octaédrique remplie en posant  $Fe+Nb=5$ .

Le détail des calculs pour chaque hypothèse est proposé en annexe C (p. 247-248). Les meilleurs résultats sont obtenus en considérant le remplissage des sites octaédriques: sans renormalisation supplémentaire, les unités formulaires sont peu déficitaires en oxygène (proche de 15, valeur jamais excédentaire). Les autres modes de calcul (Fe, Eu, Ba+Ln) conduisent à des formulations très sur-stœchiométriques en baryum, niobium et en oxygène et l'hypothèse Nb= 4 donne des formulations trop déficitaires en oxygène.

	Ba	Ln	Fe	Nb	O
TTB Eu	1.92	0.79	0.86	4.14	14.76
TTB Sm	1.88	0.85	0.87	4.13	14.78
TTB Nd	1.98	1.01	0.96	4.04	15.03
TTB Pr	1.95	0.95	0.96	4.04	14.91
TTB La	2.00	1.00	1.00	4.00	15.00

**Tableau n° 14: Formules chimiques recalculées en supposant la charpente octaédrique pleine (Fe+Nb=5) pour les niobates de terre rare, d'après microanalyses X**

La Figure n° 32 a/ présente l'évolution des rapports de Ba/2, Ln, Fe et Nb/4 en fonction de la terre rare insérée dans le bronze quadratique. La partie b/ de cette figure présente les résultats de la renormalisation des valeurs brutes avec l'hypothèse d'une charpente octaédrique pleine (Fe+Nb=5): pour les niobates de samarium et d'euporium, les déficits en terre rare (de 15% à 20%) et en fer (12% environ) sont importants. Le déficit de baryum est aussi significatif (5% environ). Les petites quantités de ferrite et de fergusonite observées ne correspondent pas à cette observation.



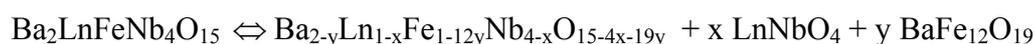
**Figure n° 32: Evolution des coefficients stœchiométriques (valeurs brutes a/ et normalisées b/ avec l'hypothèse d'une charpente octaédriques pleine) en fonction de la composition du TTB**

Tous ces comportements semblent étroitement corrélés à un unique critère cristallographique : le rayon ionique de la terre rare.

### III.B.3 Limite d'accommodation de la terre rare

Les analyses microsondes ont montré que l'accommodation des petites terres rares est incomplète et ce défaut d'accommodation est pallié par un réajustement de l'occupation des sites octaédriques (moins de fer, plus de niobium). Les déficits de charge résiduels pourraient alors être compensés par le réseau anionique (formation de lacunes...).

En première approximation, nous pouvons développer l'équilibre chimique qui tient compte des observations directes de microsonde: les cations non accommodés dans les TTB induisent la formation de fergusonite et d'hexaferrite de baryum et des lacunes d'oxygène dans le niobate:



Si cet équilibre est juste, les formules stœchiométriques calculées via les microanalyses X de cristallites de TTB, peuvent permettre d'estimer les quantités de fergusonite et de ferrite susceptible d'être formées. Les calculs sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Hypothèse	Ln	Ba	Ln	Fe	Nb	$y=2-\text{Ba}$	$y=(1-\text{Fe})/12$	$x=1-\text{Ln}$
Valeurs moyennes	Eu	1.94	0.81	0.86	4.22	0.06	0.012	0.19
	Sm	1.91	0.86	0.88	4.19	0.09	0.010	0.14
	Nd	1.98	1	0.96	4.03	0.02	0.003	0
	Pr	1.96	0.95	0.96	4.06	0.04	0.003	0.05
Charpente octaédrique pleine	Eu	1.92	0.79	0.86	4.14	0.08	0.012	0.21
	Sm	1.88	0.85	0.87	4.13	0.12	0.011	0.15
	Nd	1.98	1.01	0.96	4.04	0.02	0.003	0
	Pr	1.95	0.95	0.96	4.04	0.05	0.003	0.05

Tableau n° 15: Calculs de la teneur de fergusonite x et de ferrite y selon l'hypothèse de décomposition du TTB

L'estimation des quantités de fergusonite semble être correcte. Nous avons par exemple 5% molaire de fergusonite dans le TTB praséodyme et 20% molaire pour le TTB d'euprimum: même si cette valeur semble un peu forte, l'ordre de grandeur reste cohérent avec ce qui est observé en DRX. Par contre l'estimation de la proportion d'hexaferrite de baryum est

problématique: si l'on tient compte du déficit de fer dans le TTB, alors nous obtenons environ 1% molaire de ferrite, mais si l'on tient compte du déficit en baryum dans le TTB, alors il devrait s'en former beaucoup plus (cf. Tableau n° 15).

La présence d'un pourcent molaire de ferrite est plus réaliste: la spectroscopie Mössbauer a montré que les niobates de praséodyme, néodyme et samarium ne contenaient pas cette phase secondaire (dans la limite de détection de cette technique) et que sa présence à l'état de traces pouvait être suspectée dans certains échantillons de TTB europium. Ces observations sont en accord avec les diffractogrammes de RX sur poudre. Le départ de baryum sous forme de "BaO-actif" peut alors être envisagé lors de la synthèse/frittage des TTB, d'autant plus que l'on travaille avec une atmosphère enrichie en oxygène. Le diagramme de phase de BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indique que des phases liquides riches en BaO peuvent être obtenues dès 1330°C pour les rapports molaires Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ BaO compris entre 0,5 et 1 (soit entre Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ces phases liquides, si elles se forment au cours de l'élaboration de la céramique, peuvent modifier localement les mécanismes de frittage. Cette remarque justifierait alors l'abaissement de la température de frittage en dessous de 1330°C, et expliquerait les résultats de dilatométrie (différences de comportement au frittage entre les TTB lanthane et praséodyme par rapport au TTB néodyme, samarium et europium).

Toutes les considérations précédentes permettent de mieux appréhender l'origine des phases parasites observées dans les céramiques de la famille Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. L'électroneutralité de la formulation des équilibres établie repose sur la création de lacunes anioniques, parfois dans des proportions considérables. Cependant les microanalyses suggèrent que les déficits de charges liés à l'accommodation incomplète de la terre rare peuvent, au moins en partie, être compensés par le remplacement d'une partie du fer par le niobium en site octaédrique. Mais un tel mécanisme est assez contre-intuitif, puisqu'il suppose un enrichissement du TTB en niobium, or celui-ci est en partie consommé par la formation de la fergusonite LnNbO<sub>4</sub>.

Il n'est pas exclu qu'il existe des fluctuations de compositions d'un grain de TTB à l'autre, au sein d'une même céramique: l'enrichissement en niobium et l'appauvrissement en baryum pourrait s'expliquer par un tel mécanisme. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait alors entreprendre des études approfondies par microanalyse X sur des céramiques et des

monocristaux... ce travail fastidieux pourrait permettre de confirmer (ou d'infirmier) et d'estimer l'amplitude de la fluctuation de composition.

### **III.C Propriétés physiques des TTB niobates**

Dans cette partie, nous présentons les propriétés magnétiques puis diélectriques des niobates. Nous montrerons en particulier que les mesures magnétiques conduisent à reconsidérer l'équilibre qui relie la formation du TTB à celle des phases secondaires. Les mesures diélectriques montrent que nous obtenons des matériaux ferroélectriques et des relaxeurs, en fonction de la terre rare insérée dans la matrice.

#### **III.C.1 Mesures magnétiques**

Des mesures sont réalisées sur un susceptomètre (mesure statique) muni d'un four pour accéder à une gamme de température de 300 à 800K. Il est équipé d'un électroaimant permettant d'atteindre un champ magnétique de 20kOe et d'un contrôleur de température Eurotherm. La réponse magnétique est obtenue par la mesure de la force de compensation nécessaire pour contrebalancer la force magnétique subie par un échantillon placé dans un champ magnétique.

Le produit de la susceptibilité magnétique  $\chi$  par la température,  $\chi T$ , est indépendant de la température pour le TTB lanthane, indiquant une absence de transition magnétique et confirmant indirectement son caractère monophasé. Pour les autres TTB de terres rares, une transition est observée à des températures comprises entre 680K et 720K. Une normalisation permet de mieux les évaluer comme le montre la Figure n° 33b/:

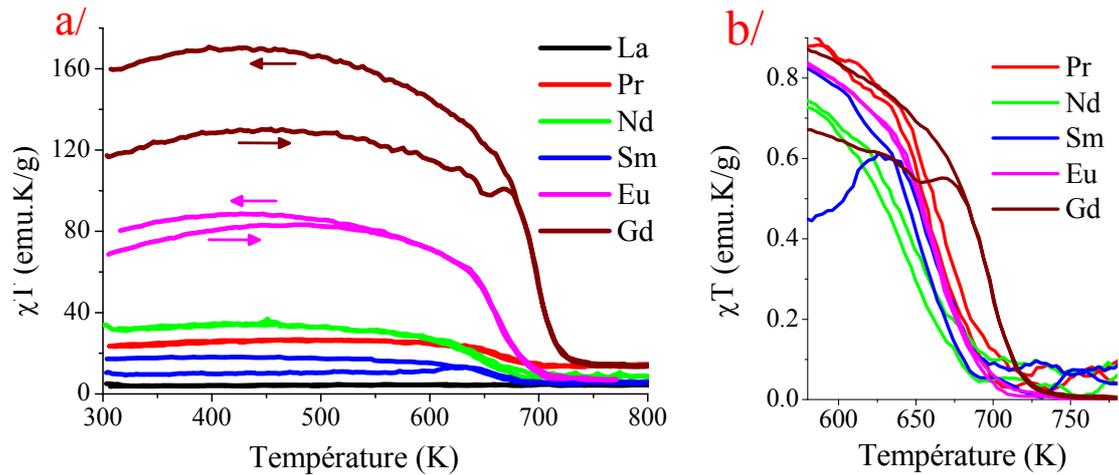


Figure n° 33: Mesures magnétiques sur des céramiques broyées, données brutes a/ puis normalisées b/

Pour tous les échantillons présentant une transition, l'allure du signal est similaire et indique un comportement ferro- ou ferrimagnétique. La température de transition magnétique et l'augmentation de l'aimantation du lanthane vers le gadolinium sont compatibles avec la présence d'hexaferrite de baryum ( $T_C$  voisine de 700K) détectée par microsonde de Castaing.

Plus la terre rare est petite, plus les cristallites de TTB sont appauvris en fer et plus la quantité d'hexaferrite augmente.  $BaFe_{12}O_{19}$  est un matériau ferrimagnétique dont l'aimantation résultante maximale peut atteindre  $20 \mu_B$  par unité formulaire. Cela signifie que même avec un faible pourcentage molaire de ferrite dans une céramique TTB, l'aimantation correspondante sera suffisante pour masquer les éventuelles propriétés magnétiques intrinsèques de la matrice TTB lors de la mesure magnétique. Le fait que la température de transition magnétique de la ferrite évolue en fonction de la terre rare insérée dans la matrice TTB (voir Figure n° 34) indiquerait une variation dans la formulation chimique de cette phase magnétique.

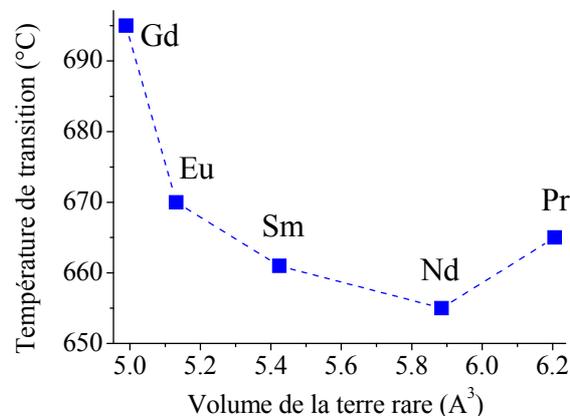
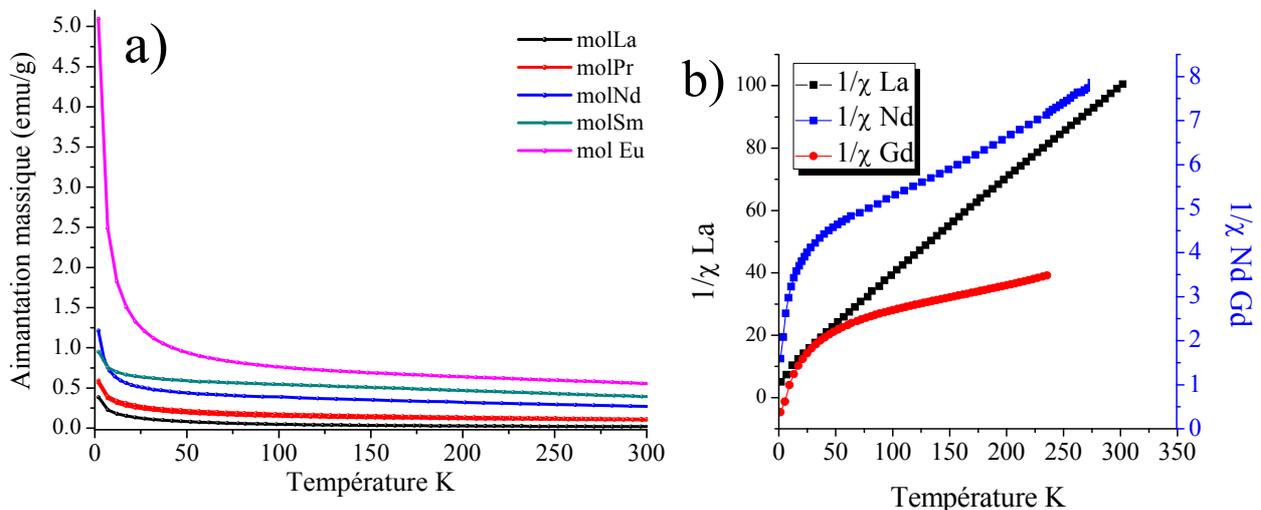


Figure n° 34: Evolution de la température de transition en fonction du volume de la terre rare du TTB

La microsonde suggère une formulation type hexaferrite de baryum (éventuellement plusieurs types de ferrites voire une réduction partielle du fer), et les mesures magnétiques vont dans le même sens. Il est cependant délicat de commenter l'évolution de la température et de l'aimantation en fonction de la terre rare: la composition de la ferrite n'a pas été établie formellement: il est possible que de la terre rare soit accommodée dans cette phase ( $Ba^{2+}+Fe^{3+}=Ln^{3+}+Fe^{2+}$ , [21, 22, 23]).

D'autres mesures magnétiques en température sont réalisées sur le magnétomètre SQUID: les échantillons ont subi un aller-retour sous 2200 Oe entre 2K et 300K.

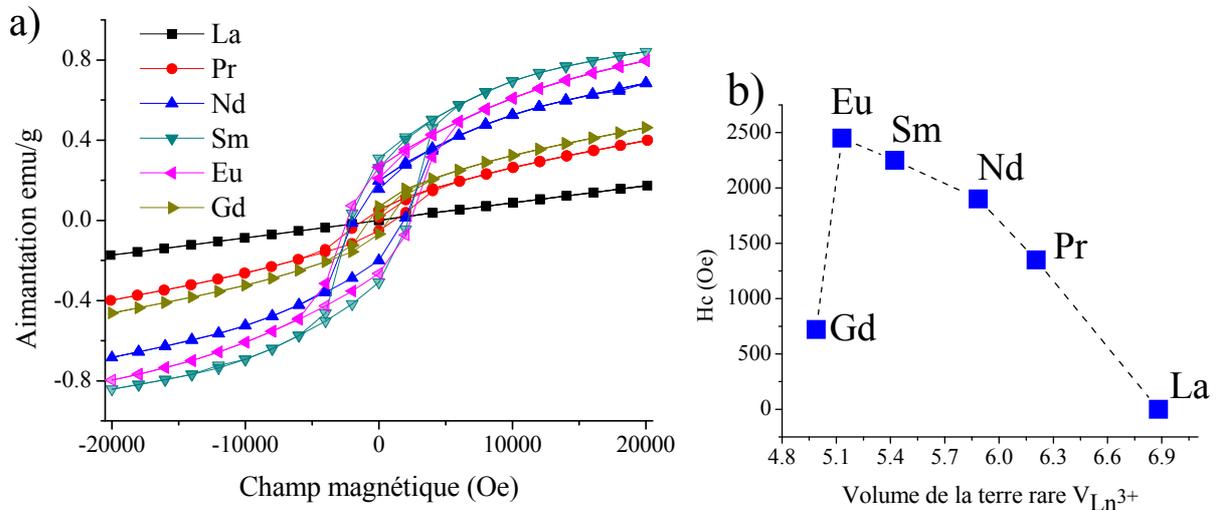
L'aimantation massique est très importante à basse température, mais elle chute quand on chauffe l'échantillon: à 25K en moyenne pour tous les échantillons l'aimantation se stabilise à une valeur minimale qui est d'autant plus importante que la terre rare est petite, ce qui pourrait traduire une mise en ordre de la terre rare (Figure n° 35). Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température montre le comportement paramagnétique de l'échantillon lanthane. La portion de courbe de 0 à 30 K suggère l'établissement d'un ordre magnétique, ou la modification du comportement magnétique de la ferrite, dans les échantillons TTB de terre rare -du praséodyme à l'euporium-.



**Figure n° 35: a) Evolution de l'aimantation massique (magnétomètre SQUID) des TTB niobate sous 2200 Oe en fonction de la température. b) L'inverse de la susceptibilité est tracé en fonction de la température**

Des mesures d'aimantations sous un champ magnétique à température ambiante montrent que l'échantillon de TTB lanthane est paramagnétique, les autres compositions présentant une hystérèse. Cela confirme le comportement ferro/ferrimagnétique des céramiques composites TTB. La valeur du champ coercitif (qui annule l'aimantation) augmente

quand le rayon de la terre rare diminue (l'échantillon TTB gadolinium se démarque de la famille).



**Figure n° 36: a) hystérèses magnétiques (magnétomètre SQUID) à 300K pour la famille TTB niobate, b) évolution du champ coercitif**

Ces mesures magnétiques sont une nouvelle fois cohérentes avec la présence d'hexaferrite de baryum dont le champ coercitif, en particulier, est comparable à ceux relevés pour nos échantillons.

L'évolution des propriétés magnétiques (température de transition, aimantation, champ coercitif) indiquent qu'il pourrait y avoir une insertion d'un peu de terre rare dans cette phase. La composition exacte de cette ferrite, probablement issue du système ternaire BaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n'est cependant pas connue.

## III.C.2 Propriétés diélectriques

### III.C.2.1 Mesures par spectroscopie d'impédance complexe

Les mesures diélectriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur Wayne-Kerr 6425 à 8 fréquences de 0,1 kHz à 2 MHz. La famille est constituée de trois échantillons relaxeurs -les TTB contenant du lanthane, du praséodyme et du gadolinium- présentés en Figure n° 37 et de trois échantillons ferroélectriques -les TTB contenant du néodyme, du samarium et de l'euporium- présentés en Figure n° 40.

### III.C.2.1.1 Niobates relaxeurs

Le TTB lanthane a dû être mesuré à l'aide du pont analyseur HP 4194 et placé dans un PPMS pour refroidir l'échantillon à des températures inférieures à 77K. Le niobate de gadolinium est un composé "à part": de compacité correcte (90%) les mesures diélectriques présentées ici viennent d'un échantillon fritté à 1330°C pendant 10h.

Pour les échantillons de lanthane et de praséodyme la dispersion en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique est typique d'un comportement relaxeur. Les dispersions en fréquence ( $\Delta\epsilon'_r/\epsilon'_r \approx 0,2$ ) de la partie réelle sont très différentes de celles observées à basse température pour les échantillons ferroélectriques: dans le cas de ces matériaux relaxeurs, la gamme de température pour laquelle cette dispersion en fréquence évolue est de  $\Delta T=30K$  contre 200 à 300 K pour les composés ferroélectriques.

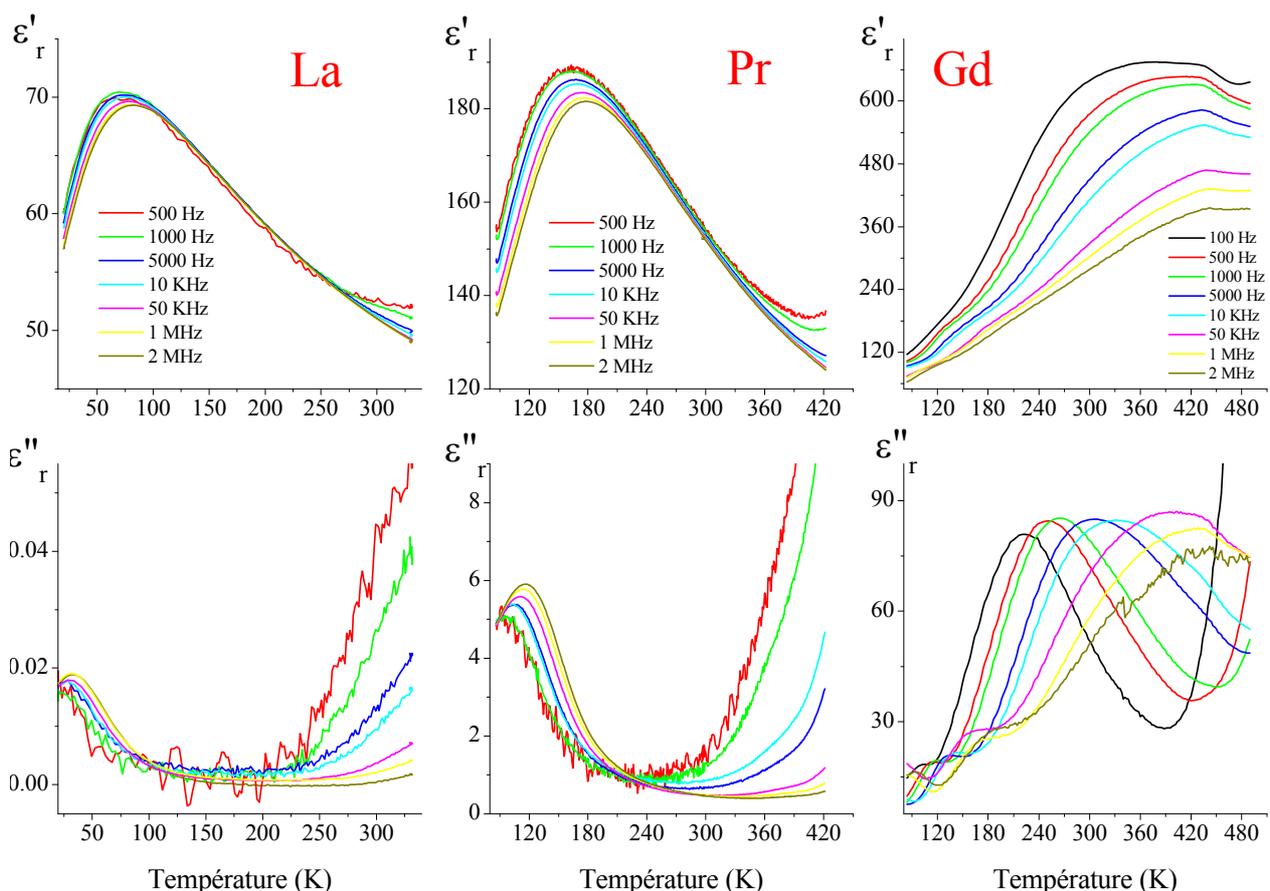


Figure n° 37: Mesures diélectriques pour les TTB lanthane, praséodyme et gadolinium, évolution en température de la partie réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  de la permittivité pour différentes fréquences.

L'inverse de la partie réelle en fonction de la température ( $1/\epsilon'_r(T)$ , Figure n° 38) montre que les TTB lanthane et praséodyme suivent la loi de Curie-Weiss,  $\epsilon'_r(T) = C/(T - T_{CW})$ , à l'état paraélectrique. La température de déviation  $T_d$  à la loi de Curie-Weiss est de 148K pour le TTB lanthane et de 250K pour l'échantillon praséodyme.

Ces valeurs  $T_d$  indiquent le moment à partir duquel l'ordre dipolaire local apparaît: l'écart entre la température de transition de phase et  $T_D$  est très élevé et suggère des évolutions structurales à l'échelle locales très faible et peu sensibles à des petits écarts thermiques. L'échantillon praséodyme sera étudié plus en détail plus tard dans le chapitre V.

Comme c'est le cas pour son comportement chimique, le TTB gadolinium se distingue des autres membres de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  concernant ses propriétés diélectriques: en fonction de l'historique des traitements thermiques (conditions de chamottages et de frittage...) les échantillons peuvent être ferroélectriques ou relaxeurs.

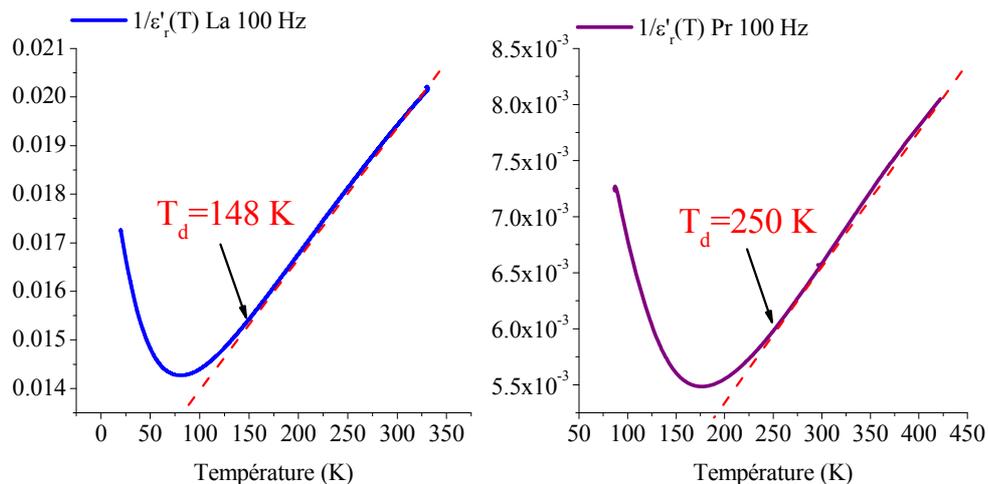
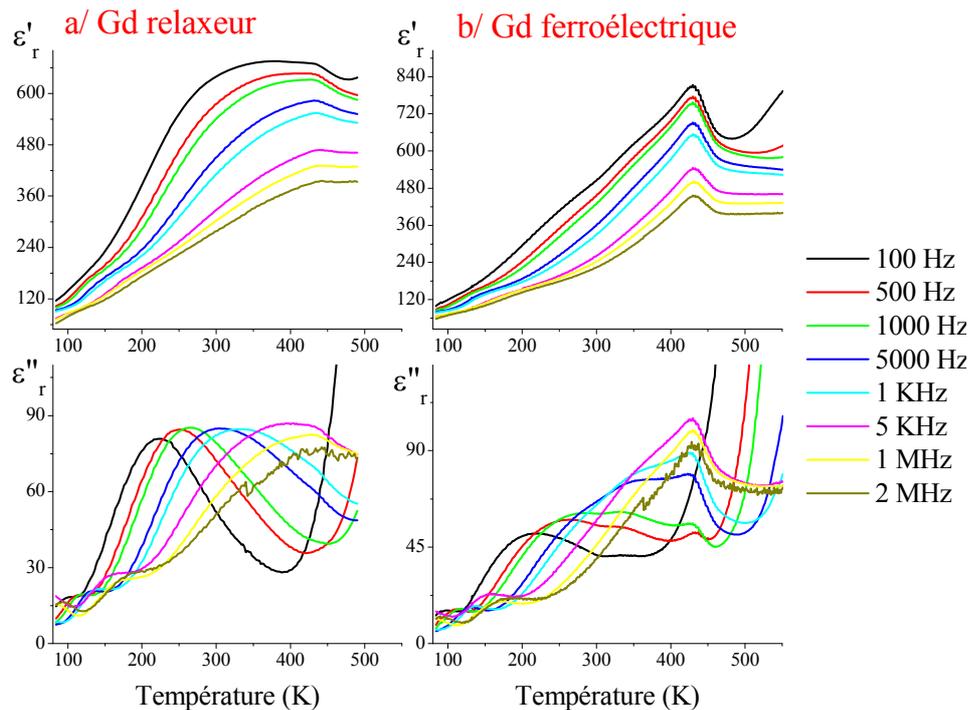


Figure n° 38: Evolution en température de l'inverse de la partie réelle  $\epsilon'_r$  prise pour 100kHz pour les TTB

### III.C.2.1.2 Cas particulier: le TTB gadolinium

La Figure n° 39 présente les mesures diélectriques de deux échantillons frittés suivant le protocole présenté dans la partie III.A.2.4 (frittage optimisé):

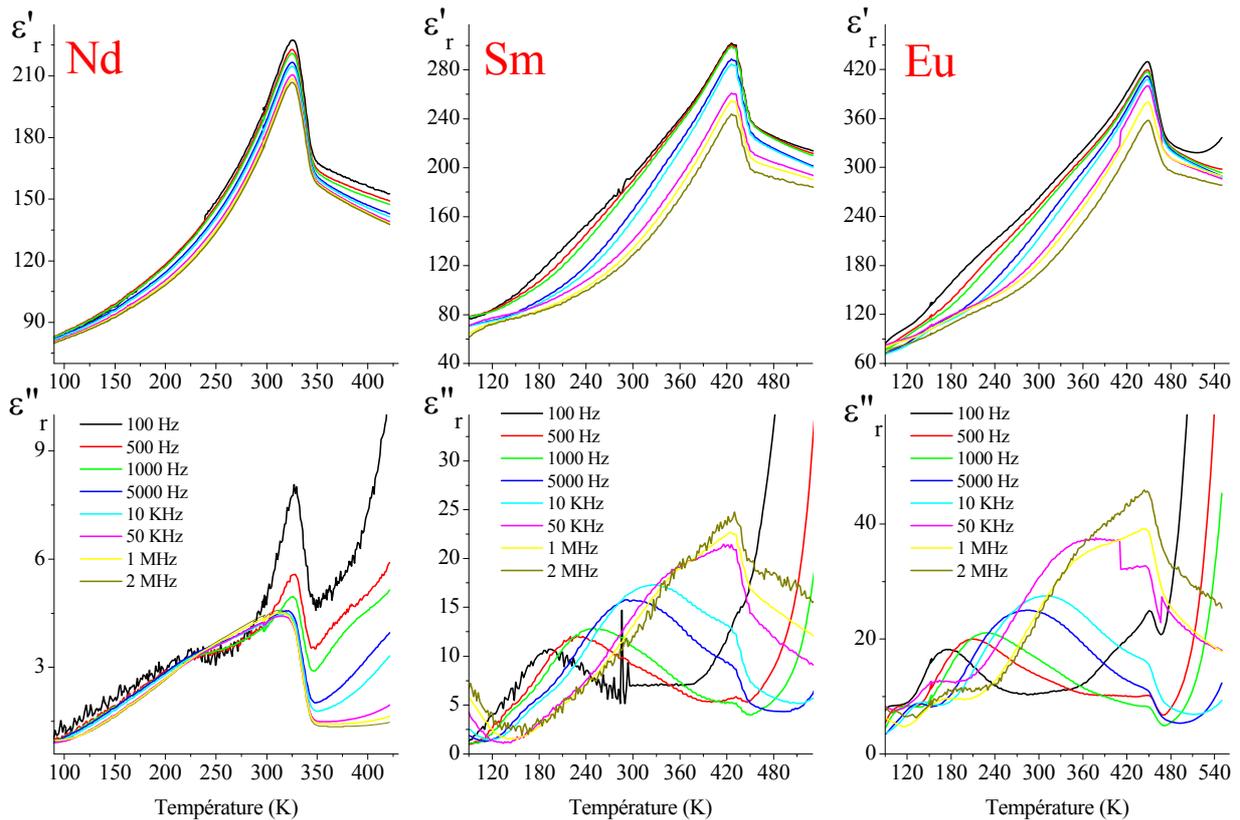


**Figure n° 39: Mesures diélectrique pour un TTB gadolinium relaxeur a/ (mesures présentées en Figure n° 37) et un autre échantillon TTB gadolinium ferroélectrique**

L'échantillon relaxeur (a/) est issu d'un ancien chamottage (2005, protocole antérieur aux travaux d'optimisation effectués pendant cette thèse) et l'échantillon ferroélectrique (b/) à été élaboré en respectant le protocole avancé dans la partie III.A.2.2 (chamottage optimisé). Les deux échantillons ont été frittés dans les mêmes conditions. Le comportement particulier du TTB gadolinium est intéressant du point de vue fondamental mais la difficulté à obtenir une réponse diélectrique reproductible et la forte proportion de phases parasites pour cette composition nous a conduit à concentrer nos efforts sur les autres membres de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .

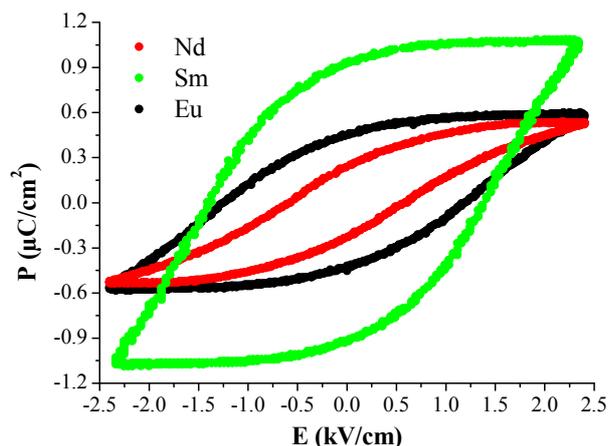
### **III.C.2.1.3 Niobates ferroélectriques**

Pour les céramiques de TTB néodyme, samarium et europium, la partie réelle de la permittivité présente un pic fin dont le maximum est indépendant en fréquence. Cela indique que ces matériaux sont ferroélectriques. Lorsque le matériau devient paraélectrique la chute de la permittivité se produit en deux temps: nous observons d'abord une chute brutale sur environ 20K, puis une diminution de la valeur de permittivité plus "douce". Ce comportement atypique indique que ces échantillons ne suivent pas la loi de Curie-Weiss. Il a cependant été déjà observé dans d'autres phases TTB ferroélectriques [24].



**Figure n° 40: Mesures diélectriques pour les TTB néodyme, samarium et europium, évolution en température de la partie réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  de la permittivité pour différentes fréquences.**

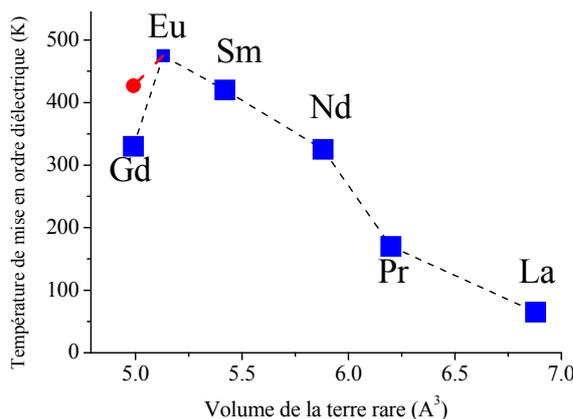
Une dispersion en fréquence de la permittivité, très visible dans la partie imaginaire, se distingue à basse température dans les TTB samarium et europium mais semble peu marquée pour l'échantillon néodyme. L'évolution de la partie imaginaire à basse fréquence (100Hz) dans ce dernier possède comme un second maximum à 225K qui correspond au maximum de la dispersion en fréquence de la partie réelle ( $\Delta\epsilon'_r/\epsilon'_r \approx 0,05$  pour Nd contre  $\Delta\epsilon'_r/\epsilon'_r \approx 0,35$  pour Sm ou Eu). Dans ces TTB ferroélectriques la dispersion en fréquence est très étalée en température: sur les courbes représentant la partie imaginaire en fonction de la température, cette dispersion est "stoppée" par la transition ferroélectrique. Une caractéristique remarquable dans les trois échantillons est le brusque changement de pente dans la partie réelle de la permittivité après la transition ferroélectrique. A l'état paraélectrique, le comportement de  $\epsilon'_r$  est plus classique, à savoir une augmentation avec la température, qui peut inclure des contributions extrinsèques liées à l'établissement d'une conductivité, à des températures toujours supérieures à la température de Curie, comme suggéré par l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité avec la température à basse fréquence.



**Figure n° 41: Cycles d'hystérésis ferroélectriques à 295K pour les échantillons Nd, Sm, Eu**

Les mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un montage Tower-Sawyer (voir Figure n° 41): ces mesures confirment le caractère ferroélectrique des échantillons TTB néodyme, samarium et europium. Les valeurs de la polarisation à saturation des échantillons sont assez faibles comprises entre 0,4 et 1,1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et suggèrent une transition ferroélectrique où les distorsions structurales à l'origine de la polarisation sont très faibles.

Que les composés soient ferroélectriques ou relaxeurs, la température d'ordre diélectrique des TTB augmente quand le rayon de la terre rare diminue. Cela est illustré dans le graphique présenté ci-dessous:



**Figure n° 42: Evolution de la température de mise en ordre diélectrique et de la valeur de la partie réelle de la permittivité en fonction de la composition du TTB (volume de la terre rare insérée)**

Pour  $\text{Pr} < \text{Ln} < \text{Eu}$ , ce paramètre évolue quasi-linéairement en fonction de la terre rare insérée dans la charpente octaédrique.

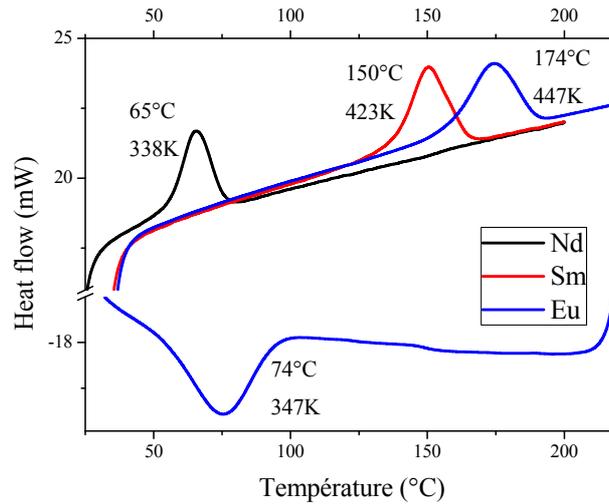
### III.C.2.2 Mesures thermiques de la transition ferroélectrique

Les transitions ferroélectriques des TTB néodyme, samarium et europium ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage ou analyse enthalpique différentielle ("DSC") : cette technique permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure les gradients de puissance électrique nécessaires pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, en imposant une rampe de température (mode dynamique). L'exploitation des mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux de chaleur ou puissance thermique ( $P_T$  heat flow) en fonction de la température. Quoiqu'elle permette la détermination des paramètres cinétiques associés aux transitions impliquées, dans le cas présent nous nous sommes seulement intéressés à l'aspect qualitatif, c'est à dire à l'observation des transitions et des températures auxquelles elles se produisent.

Chaque pastille, d'environ 150 mg, amincie pour améliorer les échanges thermiques, est posée directement sur le porte échantillon de platine, et les mesures sont réalisées à une vitesse de 20°C/min.

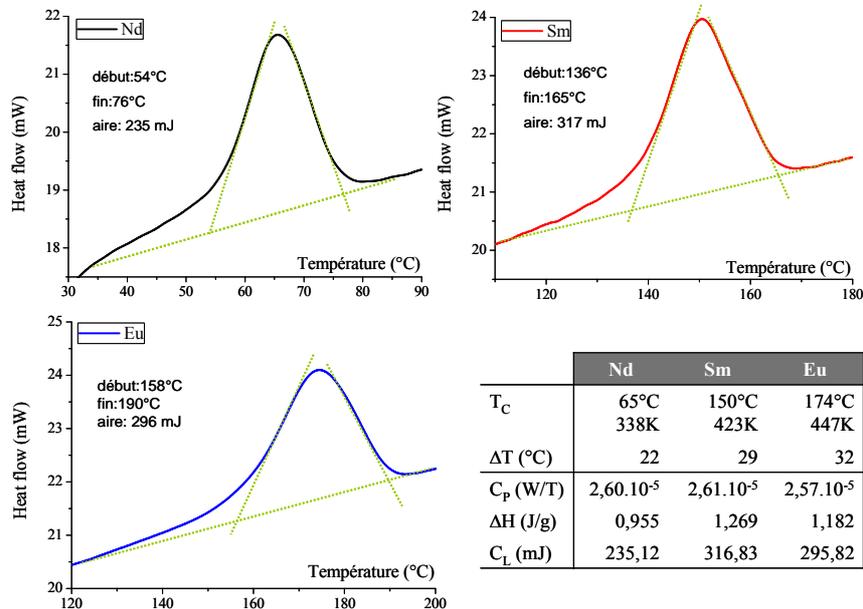
Dans un premier temps, ces mesures nous permettent de calculer la capacité de chaleur  $C_p$  de chaque échantillon:  $C_p = \frac{P_T}{\Delta T \cdot t^{-1}} = \frac{\text{flux}}{\text{rampe}}$  (les lignes de base correspondant au récipient témoin brutes sont extraites des mesures brutes). Elles sont pratiquement égales d'une composition à l'autre, ce qui montre que les TTB se thermalisent de façon identique, sous air. Pour ces trois échantillons on distingue un phénomène endothermique signalant la transition de phase ferroélectrique - paraélectrique, centré à 338K, 423K et 447K au réchauffement pour le néodyme, le samarium et l'euporium, respectivement (Figure n° 43). Des mesures au réchauffement et au refroidissement des échantillons montrent le caractère réversible de la transition vérifié par mesures diélectriques, voir Figure n° 45).

Nous pouvons aussi observer une hystérèse thermique d'environ 100K pour la transition ferroélectrique des échantillons samarium et europium (seule la mesure de ce dernier est présentée). Il est à noter qu'aucun accident endo/exothermique n'a été relevé sur les thermogrammes: sur la gamme de température de 25°C à 300°C aucun phénomène secondaire n'a été identifié pour les trois échantillons.



**Figure n° 43: Thermogrammes DSC, évolution du flux thermique en fonction de la température pour les TTB Nd, Sm et Eu**

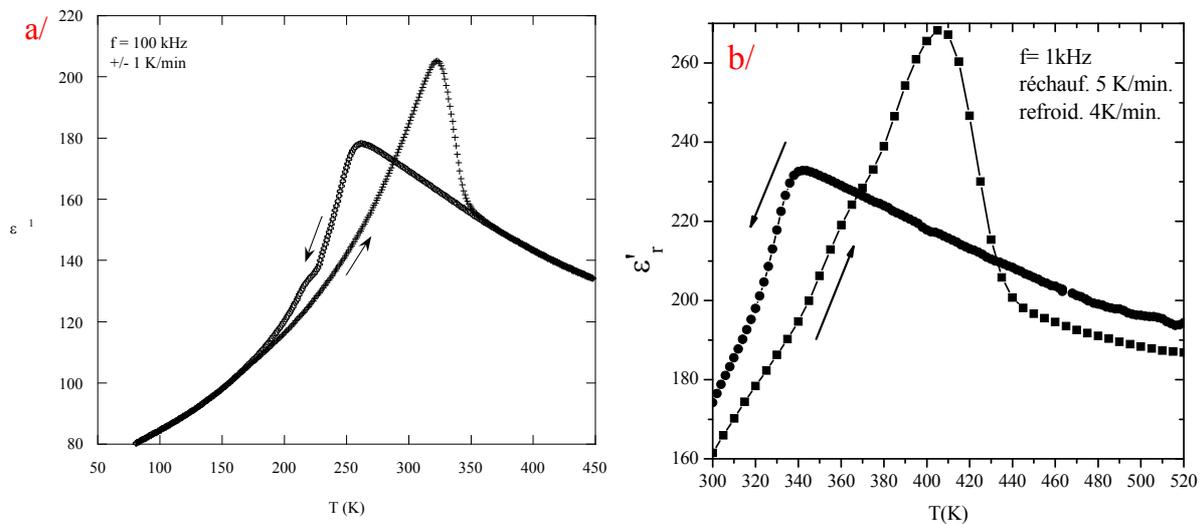
L'analyse des élévations brutales de flux de chaleur aux transitions de phases ferroélectrique permettent d'évaluer dans un premier temps "l'étalement" de la transition en température  $\Delta T$ . Notre courbe est un tracé d'écoulement de chaleur en fonction de la température. Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde: ramené par gramme de matière et divisé par la vitesse de chauffage (en  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ): il nous permet de calculer l'enthalpie d'échange  $\Delta H$  exprimée en  $\text{J}/\text{g}$ : elles sont du même ordre de grandeur d'un composé à l'autre.



**Figure n° 44: Caractéristiques thermiques de la transition de phase ferroélectrique pour TTB Nd, Sm et Eu**

L'hystérèse thermique relevée pour la céramique de TTB europium par analyse enthalpique différentielle n'est pas un cas isolé. En effet, pour les échantillons de samarium et de néodyme, nous observons par mesures par spectroscopie d'impédance complexe en

réchauffement et refroidissement des hystérèses de valeurs comparables à celle du TTB europium (60 à 80K): des études détaillées de TTB ont montré que l'origine d'un tel phénomène s'expliquait par la mise en place d'une structure modulée incommensurable et d'un état hors équilibre [25]. Les enthalpies d'échange sont faibles comparées à des bronzes quadratiques de type BNN ou SBN. La transition structurale qui s'opère doit impliquer des modifications très fines pour cette famille de matériau, mais plus la terre rare est petite, plus ces modifications seront marquées. Mais à l'état actuel de nos connaissances il est trop tôt pour discuter de la transition structurale, ainsi que donner une explication de l'origine de l'hystérèse thermique, compte-tenu de la nature complexe des échantillons.



**Figure n° 45: Hystérèses thermiques issues des mesures diélectriques pour le TTB niobate a/ de néodyme (coll. O. Bidault) et b/ de samarium**

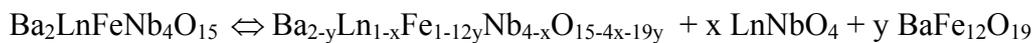
Nous noterons que plusieurs analyses enthalpiques différentielles à différentes vitesses de chauffage ont été réalisées entre 320°C et 520°C pour observer la transition magnétique de la phase secondaire d'hexaferrite de baryum: cette dernière n'a pu être mise en évidence même sur les matériaux non optimisés, ce qui va dans le sens d'une très faible teneur en hexaferrite (sauf si l'anomalie associée à la transition dans la phase pure est extrêmement faible).

### III.C.3 Propriétés diélectriques et magnétiques corrélées

Les analyses réalisées en microsonde de Castaing nous ont montré que les TTB niobates ont du mal à accommoder les petites terres rares. La formation de fergusonite, qui consomme la terre rare alors en excès dans le mélange réactionnel, est visiblement compensée par la

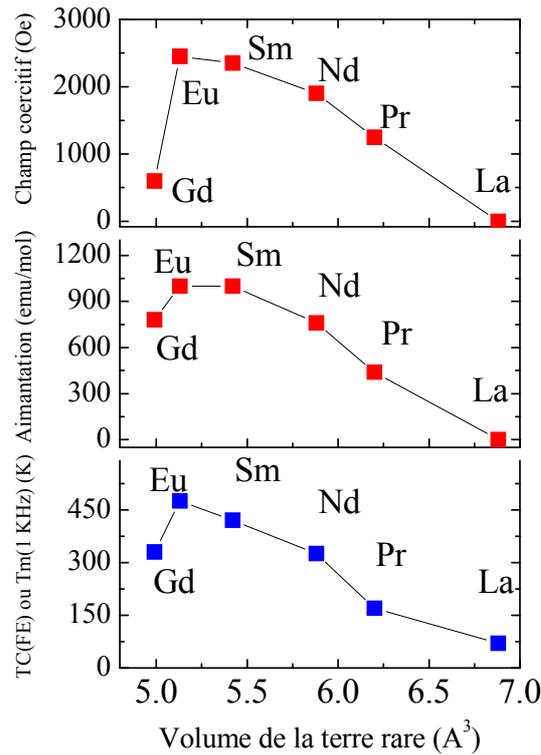
présence d'une plus grande quantité de niobium dans la charpente octaédrique: le fer, alors excédentaire, va consommer de faibles quantité de baryum pour former l'hexaferrite de baryum qui est responsable des propriétés magnétiques des céramiques des TTB. Le réajustement de l'occupation des sites octaédriques (ratio niobium/fer) permet de palier dans un premier temps au déficit de charge qu'entraîne l'accommodation incomplète de la terre rare. Seul le niobate de lanthane, la plus volumineuse des terres rares insérées, ne présente pas ce comportement: le composé est monophasé d'après les rayons X, la microsonde et le Mössbauer.

Des équilibres chimiques ont été avancés dans la partie : nous avons proposé dans un premier temps l'équation-bilan suivante:



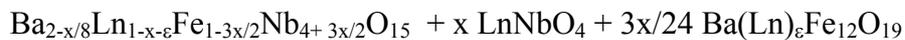
Cette équation, qui traduit les observations faites par microsonde de Castaing, rend compte des différents déficits cationiques, mais pas du réajustement du ratio (niobium/fer) dans la charpente octaédrique. Aussi, elle suppose qu'aucun cation ne puisse être réduit et une compensation de charge par l'apparition de lacunes d'oxygènes seulement. Le taux de lacunes anioniques devient irréaliste si l'on a  $x= 0,15$  ou  $0,2$  (soit 15 à 20% molaires de fergusonite) et  $y = 0,01$  (1% molaire de ferrite).

Les mesures magnétiques nous indiquent que la température de transition magnétique et le champ coercitif de la ferrite mais aussi l'aimantation de la céramique évoluent en fonction de la terre rare insérée dans la matrice TTB: il existe donc une corrélation de nature chimique entre la formulation du niobate et celle de la ferrite mais aussi sa quantité. C'est ce que montre la Figure n° 46. Nous pouvons constater de surcroît que cette corrélation inclut aussi la température de mise en ordre diélectrique des échantillons et n'exclut pas le TTB gadolinium, dont la réactivité nous invitait à le considérer comme "à part".

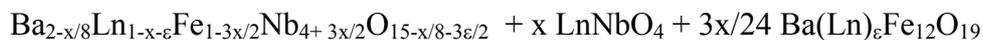


**Figure n° 46: Evolution du champ coercitif et de l'aimantation sous 2T et de la température de mise en ordre diélectrique, en fonction du volume de la terre rare insérée dans la matrice TTB**

Ces dernières considérations permettent d'établir une autre relation entre le TTB et les phases parasites, pour laquelle le réseau anionique serait stœchiométrique:



La substitution Fe/Nb telle que décrite dans la formulation précédente compense le déficit de charge lié à la formation de fergusonite, mais pas celui lié à la consommation de Baryum (et de traces de terre rare) pour la formation de l'hexaferrite. Cependant ce dernier déficit est de faible ampleur : il pourrait être compensé par des lacunes d'oxygènes avec alors la formulation (hypothétique) suivante pour le TTB :



Cette hypothèse présente l'intérêt de relier l'équilibre compositionnel du système à un unique paramètre : la teneur en terre rare du TTB, elle-même étroitement liée à la nature de la terre rare et en particulier à son rayon ionique. Des calculs sont proposés dans l'annexe B pour cette hypothèse: hormis la teneur baryum légèrement supérieure à celle évaluée en microsonde, les teneurs en phases secondaires et les formulations des TTB sont très proches des observations expérimentales.

### **III.D Caractérisation structurale**

Nous avons vu que la détermination de la formulation exacte des niobates de terre rare  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  était un exercice difficile: l'utilisation de la microsonde seule permet de détecter des phases parasites qui ne sont pas observées par diffraction des rayons X. Même si l'analyse des résultats de microsonde permet de comprendre la chimie du mélange réactionnel, nous ne pouvons pas relier directement les hypothèses avancées pour expliquer la limite d'accommodation de la terre rare du TTB avec la flexibilité de la matrice sans argument cristallographique.

Nous allons montrer dans cette partie que les résultats de microsonde permettent d'appréhender la structure moyenne de l'édifice TTB, notamment par l'ajustement des taux d'occupation des cations sur les sites cristallographiques respectifs. Aussi, nous allons montrer que la corrélation avancée entre les propriétés diélectriques et magnétiques des niobates avec la nature de la terre rare accommodée inclut également l'évolution de la structure (volume de la maille) en fonction de la terre rare.

#### **III.D.1 Diffraction RX sur poudre**

Les céramiques de TTB sont broyées finement pour être analysées par diffraction des rayons X, avec le rayonnement monochromatique  $Cu-K\alpha_1$  ( $\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$ ) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro muni d'un détecteur multicanaux X'Celerator.. Le domaine angulaire choisi est  $7,008^\circ < 2\theta < 129,992^\circ$ , pour un pas de  $0,008^\circ$  et une vitesse de balayage de  $0,0006^\circ/\text{sec}$ . Le niobate de gadolinium, étant donné la forte proportion de phases parasites pour cette composition, n'a pas été inclus dans cette étude.

##### **III.D.1.1 Ajustement de profil**

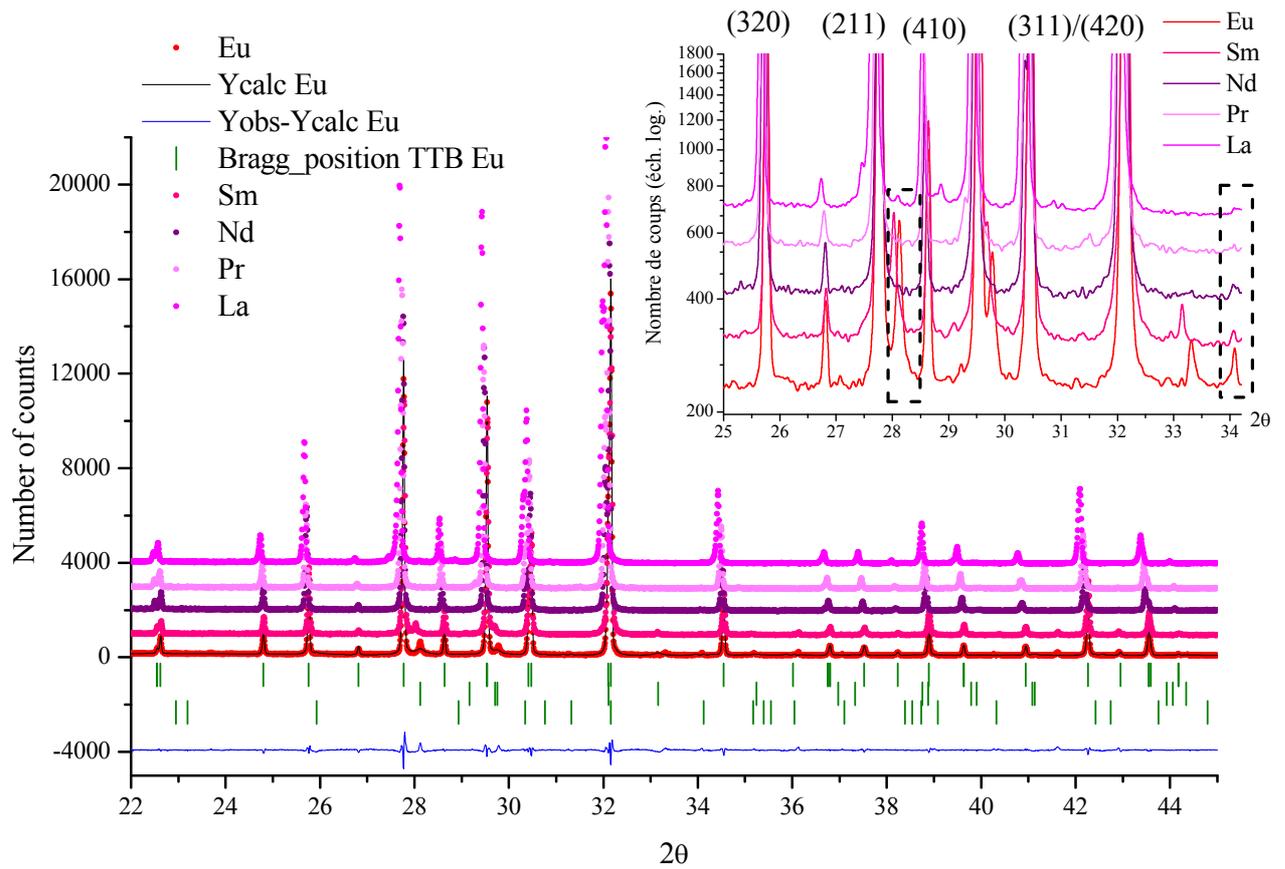
La phase haute température des bronze quadratique est souvent décrite dans le groupe d'espace  $P4/mbm$ . Le groupe ponctuel  $4/mmm$  peut être ramené, par perte de symétrie d'inversion, dans le cas de transition de phase ferroélectrique à un groupe ponctuel de type  $4mm$  (symétrie quadratique conservée) ou  $mm2$  (symétrie orthorhombique), la polarisation

s'établissant alors généralement suivant la direction [001]. Une indexation automatique des 20 premières réflexions, (programme TREOR-90), confirme la symétrie quadratique des composés TTB mais les figures de mérite sont basses. Dans l'hypothèse d'une structure quadratique, les paramètres de maille sont voisins de  $a_q \approx 12,5\text{\AA}$  et  $c_q \approx 3,9\text{\AA}$ .

L'ajustement global du profil s'avère être très délicat quelque soit le composé. Les ajustements de profil à l'aide de la fonction Thompson-Cox-Hastings ne permettent pas d'aboutir à des résultats cohérents pour la famille de TTB niobates, sentiment renforcé au regard des fortes valeurs des facteurs d'accord (ex:  $R_p=15,5$ ,  $R_{wp}=17,2$ ,  $R_B=4,66$  et  $\chi^2=5,2$  pour le TTB lanthane). La fonction analytique de profil symétrique Pseudo-Voigt définie par G.K. Wertheim est utilisée (voir Annexe D, p.249-250). L'ajustement de l'orientation préférentielle a été dans un premier temps tenté par l'utilisation de la fonction de March, puis abandonnée, celle-ci conduisant à un paramètre proche de la valeur neutre pour la fonction (variations inférieures au pourcent).

Les valeurs des différents paramètres ajustés (paramètres de profil et paramètres structuraux) pour chaque niobate de terre rare sont résumées dans le Tableau n° 16. Les ajustements de profil ont été réalisées de la même manière pour l'hypothèse quadratique (groupe d'espace P4/mbm) et orthorhombique (groupe d'espace Pba2). Il est à noter qu'aucune modification de la symétrie (abaissement supplémentaire par exemple) ou de périodicité (maille multiple) ne conduit à une amélioration significative des affinements.

Pour rendre compte de la présence de phases secondaires, la fergusonite (groupe d'espace I2/c) a été prise en compte dans les calculs de profils des TTB Pr et Nd, et la fergusonite et ferrite (groupe d'espace P63/mmc) l'ont été pour les TTB Sm et Eu. Un graphique récapitulatif des diffractogrammes des céramiques broyées finement est proposé avec un encart où le nombre de coups (intensité) est tracé sur une échelle logarithmique.



**Figure n° 47: Diffractogrammes de poudres pour les échantillons frittés de TTB Ln (Ln=La,Eu); raies de Bragg du TTB (traits verts en haut), de la fergusonite (au milieu) et de la ferrite (en bas): diagramme calculé et diagramme différence pour le TTB Eu. Insert : tracé en échelle logarithmique mettant en évidence les contributions de la fergusonite (~28°) et de la ferrite (~34°)**

	TTB La		TTB Pr		TTB Nd		TTB Sm		TTB Eu	
<b>Conditions d'acquisition</b>										
Température	ambiante									
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ )									
Domaine angulaire	7,000 - 139,992		7,000 - 139,992		8,008 - 129,992		7,000 - 139,992		7,000 - 139,992	
Pas de comptage	0,008		0,008		0,008		0,008		0,008	
Vitesse de balayage	0,00066 °/sec.		0,0007 °/sec.		0,0006 °/sec.		0,0007 °/sec.		0,00066 °/sec.	
Nombres de phases	TTB		TTB+ Fergusonite		TTB+ Fergusonite		TTB+ Fergusonite+ferrite		TTB+ Fergusonite+ferrite	
<b>Données cristallographiques</b>										
Groupe d'espace	P4/mbm	Pba2								
Paramètres de maille										
a	12,5141(1)	12,5153(1)	12,4843(1)	12,4858(1)	12,4774(1)	12,4788(1)	12,4604(1)	12,4613(1)	12,4591(1)	12,4586(1)
b	12,5141(1)	12,5127(1)	12,4843(1)	12,4820(1)	12,4774(1)	12,4752(1)	12,4604(1)	12,4589(1)	12,4591(1)	12,4598(1)
c	3,9400(1)	3,9400(1)	3,9286(1)	3,9284(1)	3,9243(1)	3,9234(1)	3,9272(1)	3,9272(1)	3,9271(1)	3,9270(1)
Volume	617,027(3)	616,999(3)	612,275(4)	612,270(5)	610,961(5)	610,847(6)	609,750(3)	609,720(3)	609,616(4)	609,611(4)
<b>Conditions d'ajustement de profil</b>										
Bruit de fond zero	0,0214(3)	0,0202(3)	-0,0091(2)	-0,0110(2)	-0,0086(2)	-0,0082(2)	0,0089(3)	0,0088(3)	0,0116(2)	0,0110(2)
Fonction de profil										
U	0,01858(2)	0,01978(2)	0,02815(2)	0,02756(2)	0,01348(2)	0,01158(2)	0,01421(2)	0,01427(2)	0,01655(2)	0,02128(2)
V	-0,00069(2)	-0,00103(2)	-0,00756(2)	-0,00751(2)	-0,00151(2)	-0,00371(2)	-0,00182(2)	-0,00182(2)	-0,00323(2)	-0,00764(2)
W	0,00834(2)	0,00342(2)	0,00388(2)	0,00321(2)	0,00227(2)	0,02191(2)	0,00565(2)	0,02445(2)	0,00251(2)	0,00274(2)
Paramètres de profil										
$\eta$	0,364(5)	0,233(5)	0,263(5)	0,270(5)	0,273(5)	0,297(2)	0,381(5)	0,345(5)	0,364(5)	0,405(5)
X	0,0050(1)	0,0043(1)	0,0038(1)	0,0057(1)	0,0078(1)	0,0043(1)	0,0048(1)	0,0054(1)	0,0047(1)	0,0056(1)
Asymétrie P <sub>1</sub>	0,069(3)	0,064(3)	0,037(2)	0,031(2)	0,047(3)	0,033(3)	0,064(3)	0,068(3)	0,052(2)	0,036(2)
P <sub>2</sub>	0,048(1)	0,043(1)	0,034(1)	0,030(1)	0,030(1)	0,029(1)	0,035(1)	0,035(1)	0,037(1)	0,032(1)
<b>Facteurs d'accord</b>										
Rp	9,9	9,8	17,0	17,2	15,0	16,1	9,9	10,0	12,1	11,7
Rwp	11,9	11,8	15,5	15,3	15,5	15,2	11,8	12,2	14,6	14,4
R <sub>B</sub>	6.2	6.0	6;à	6.2	7.1	6.7	7.1	5.9	8.3	6.3
$\chi^2$	1,61	1,57	1,58	1,44	1,97	1,64	1,03	1,12	1,79	1,74

Tableau n° 16: Paramètres de profil et paramètres structuraux affinés pour la famille des TTB niobate de terre rare

Les facteurs d'accord sont relativement élevés que ce soit pour l'hypothèse d'une symétrie quadratique ou orthorhombique, et avec ou sans phases secondaires: les problèmes d'ajustements de profil ne sont probablement pas liés à la méthode choisie mais à l'hypothèse structurale retenue pour ces bronzes quadratiques. Les raies de Bragg du TTB sont pourtant toutes prises en compte que ce soit dans la symétrie quadratique ou orthorhombique. Avec le groupe d'espace Pba2, l'orthorhombicité de la maille est très faible  $\Delta_{a-b} < 0,003 \text{ \AA}$  en moyenne, ce qui se traduit par des éclatements de raies difficilement détectables (ex.  $0,006^\circ 2\theta$  pour (311) et (131) pour le TTB néodyme).

Quelle que soit l'hypothèse structurale, les paramètres de maille a et b ainsi que le volume de la maille diminuent de façon assez monotone, mais non linéaire, avec le volume de la terre rare. Il est à noter que c semble passer par un minimum ( $3,925 \text{ \AA}$ ) pour le TTB néodyme.

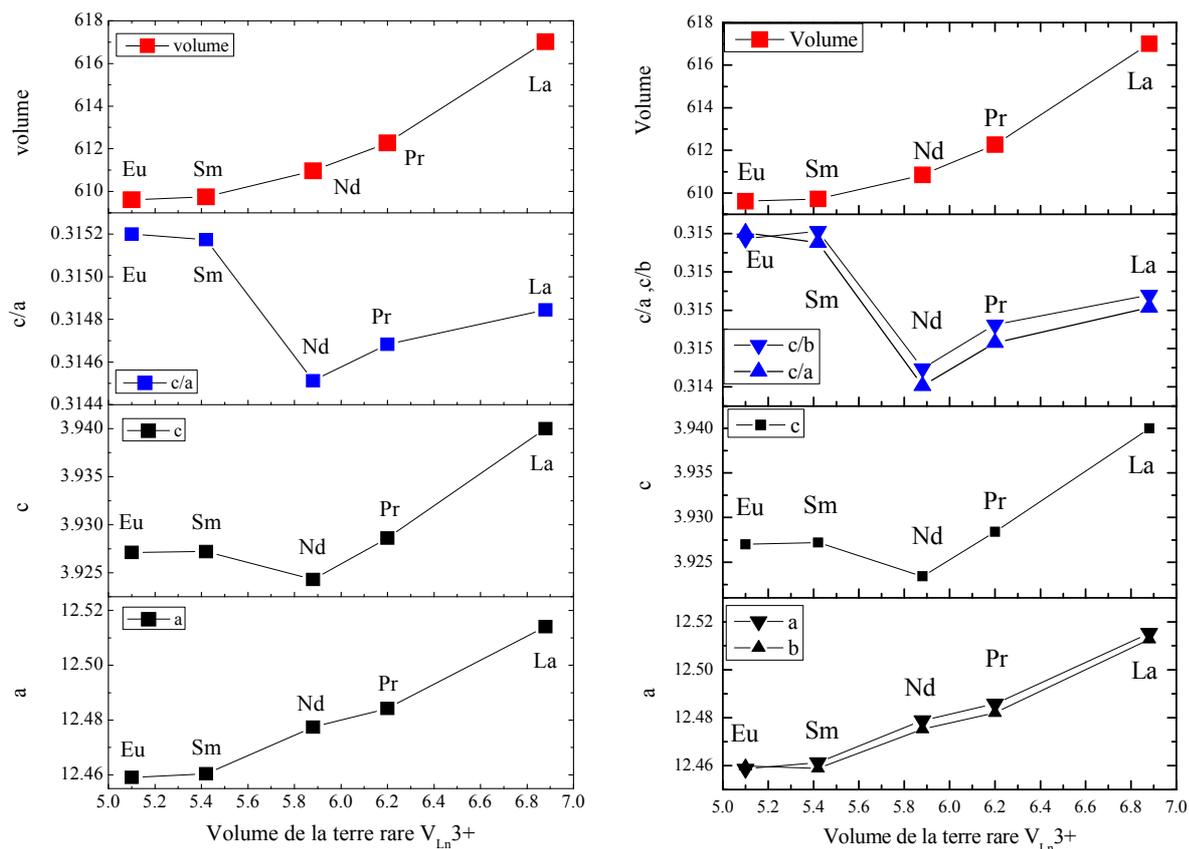


Figure n° 48: Evolution de a, c, du rapport c/a et du volume de la maille TTB pour le groupe d'espace P4/mbm (à droite) et Pba2 (à gauche)

Dans l'hypothèse d'une structure quadratique, le rapport  $c/a$  diminue aussi du lanthane au néodyme, mais semble brusquement augmenter pour les TTB samarium et europium. L'évolution particulière du rapport  $c/a$  est peut être à relier avec les propriétés diélectriques de ces composés: les composés néodyme, samarium et europium sont ferroélectriques à température ambiante, tandis que les TTB lanthane et praséodyme sont relaxeurs à basse température.

La contribution de la fergusonite est incluse dans l'ajustement de profil des diffractogrammes des TTB composés de praséodyme et néodyme. Pour les échantillons de samarium et d'europium, la contribution de cette phase est assez significative: elle sera donc prise en compte lors de l'affinement structural. La contribution de l'hexaferrite de baryum n'a aucun poids sur l'ajustement du profil des diffractogrammes: le calcul permet cependant de confirmer que la raie à  $34,12^\circ$  (114) appartient bien à cette phase et que d'autres contributions sont susceptibles d'apparaître à  $25,92^\circ$  (105)  $28,93^\circ$  (106) et  $31,32^\circ$  (112) (voir encart pour les diffractogrammes de TTB Sm et Eu, Figure n° 47).

Ces affinements de profils, et en particulier la difficulté à obtenir des résultats totalement satisfaisants, suggèrent qu'il existe dans les composés de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  des distorsions structurales subtiles, dont l'influence sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre est trop faible pour être correctement identifiées et modélisées. Ces distorsions pourraient être reliées au réseau anionique, pour la caractérisation duquel la diffraction des neutrons est une technique plus efficace que la DRX.

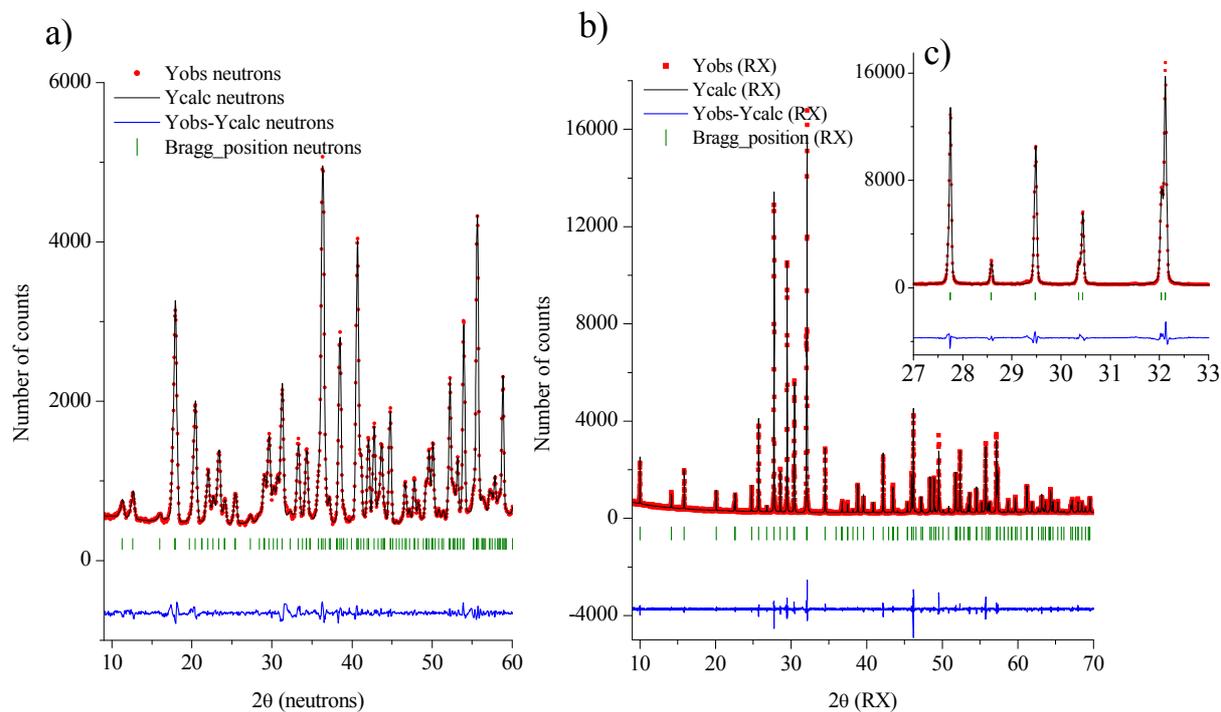
### III.D.1.2 Quadratique ou orthorhombique?

Les expériences de diffraction neutronique sur poudre à température ambiante ont été effectuées sur le diffractomètre 3T2 du réacteur à haut flux (Orphée) du Laboratoire Léon Brillouin (L.L.B.) de Saclay, pour les échantillons lanthane, praséodyme et néodyme. 3T2 est un diffractomètre haute résolution à deux axes. Le multi-détecteur courbe est constitué de 20 détecteurs  $^3He$  espacés d'un angle de  $3^\circ$ . La longueur d'onde utilisée est de  $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$  (flux optimum =  $5 \times 10^5 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ .

La longueur de diffusion des neutrons est indépendante de l'angle de diffusion et varie peu en fonction du numéro atomique car, vu la nature de l'interaction neutron-noyau et la

gamme de longueurs d'ondes utilisée (de 0,5 à quelques Å), le noyau est considéré comme ponctuel. Ainsi tous les éléments ont des longueurs de diffusion comparables, et les anions ( $O^{2-}$ ,  $F^-$  en particulier) ont un pouvoir diffractant plus élevé en diffraction neutronique qu'en diffraction X. L'inconvénient des neutrons est qu'ils peuvent être absorbés par certains éléments chimiques: c'est le cas du samarium, de l'euporium et du gadolinium en particulier ; c'est pourquoi ces compositions n'ont pas été étudiées en diffraction neutronique

Le programme FULLPROF permet d'affiner la structure d'un matériau de façon très rigoureuse à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons mesurés à la même température. Dans notre cas, le couplage des deux méthodes de diffraction s'avère donc judicieux pour une meilleure évaluation des paramètres de maille et du groupe d'espace en exaltant les contributions du réseau anionique. Par souci de concision, seul l'affinement du TTB praséodyme est développé: les résultats obtenus sur le lanthane conduisent aux mêmes conclusions que le praséodyme, par contre le diffractogramme de neutrons du TTB néodyme n'est pas exploitable avec les hypothèses structurales établies pour les TTB lanthane et praséodyme.



**Figure n° 49: Diagrammes de diffraction a) des rayons X et b) de neutrons observés (points rouges), calculés avec le groupe d'espace Pba2 (ligne noire) et différence (ligne bleue) du TTB Pr à température ambiante, à partir des enregistrements aux rayons X (Xpert Pro) et neutrons (3T2) couplés, c) agrandissement du diffractogramme des rayons X pour le domaine angulaire 27-33)  $2\theta$**

L'affinement de profil des diffractogrammes X (Figure n° 49) permet une description à l'aide des groupes d'espaces P4/mbm ou P4bm, mais si le profil du diffractogramme de neutrons seul est affiné avec ces groupes d'espaces, les facteurs d'accord sont assez élevés (exemple pour l'échantillon praséodyme  $\chi^2=6,55$  pour le groupe d'espace P4/mbm). Par contre, les affinements des diffractogrammes de neutrons donnent des résultats plus satisfaisants avec le groupe d'espace Pba2 ( $\chi^2=2,74$  ce qui suggère que le réseau anionique est à l'origine de la distorsion orthorhombique).

Rayons X		Neutrons						
longueur d'onde; $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ domaine angulaire =7,000 - 139,992 pas 0,008 668 réflexions		longueur d'onde; $\lambda=1,22590 \text{ \AA}$ domaine angulaire =7,000 - 119,60 pas 0,05 1026 réflexions						
<b>Données cristallographiques</b>								
Hypothèse	P4/mbm	P4bm	Pba2	Cm2m				
a	12,4839	12.4839	12.4853	17.6493 $a_q=12.480$				
b	12,4839	12.4839	12.4811	17.6664 $b_q=12.492$				
c	3,9285	3.9286	3.9281	3.9288				
volume	612.266	612.269	612.134	1225.013				
<b>Conditions d'ajustement de profil</b>								
Rayonnement	RX	Neutrons	RX	Neutrons	RX	Neutrons	RX	Neutrons
shape $\eta$	0,19398	0,22101	0.1023	0,27320	0.19656	0,23349	0.2504	0,34763
X (RX,neut.)	0,0068	0	0.00952	0	0.007	0	0.0103	0
U (RX,neut.)	0,02879	0.5094	0.03409	0.5126	0.02417	0.5169	0.04274	0.797
V (RX,neut.)	-0.00664	-0.7491	-0.01266	-0.7579	-0.00539	-0.7579	-0.02212	-1.0158
W (RX,neut.)	0.00308	0.3334	0.00416	0.335	0.00294	0.335	0.00545	0.3945
Orientation	1.044	1.0024	1.2674	1.0586	1	1	1.0004	1.2573
P <sub>1</sub> (RX,neut.)	0.0355	0.0568	0.0396	0.0678	0.0259	0.051	0.1207	0.0053
P <sub>2</sub> (RX,neut.)	0.0311	0.0372	0.0315	0.03909	0.0314	0.0306	0.0359	0.0309
<b>Facteurs d'accord</b>								
R <sub>p</sub>	16.8	5.43	15.8	6.19	15.9	5.4	14.5	8.49
R <sub>wp</sub>	16.86	5.92	16.7	6.65	16.1	5.9	17.4	11.9
R <sub>B</sub>	10.1	8.5	7.4	5.4	5.2	6.0	7.2	7.7
$\chi^2$	2.1	2.79	2.38	3.35	1.97	2.74	3.41	3.40

**Tableau n° 17: Valeurs des paramètres affinés pour un ajustement de profil de type Pseudo-Voigt pour des hypothèses de groupe d'espace P4/mbm, P4bm, Pba2 et Cm2m à partir des enregistrements aux rayons X (Xpert Pro) et neutrons (3T2) couplés**

Les résultats présentés ci-dessus correspondent à l'échantillon praséodyme (les affinements de profil pour échantillons de TTB lanthane et néodyme conduisent à des résultats similaires). De meilleurs facteurs d'accord sont obtenus avec l'utilisation du groupe d'espace Pba2 pour les deux diffractogrammes. L'essai réalisé à l'aide du groupe d'espace Cm2m (n°38), proposé par Labbé pour  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  [26] et Sciau pour  $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  [27], est intéressant: les paramètres de mailles a et b sont toujours très proches, mais les facteurs d'accord sont moins bons.

L'ajustement de profil d'enregistrements de RX et de neutrons couplés confirme la pseudo-symétrie quadratique des TTB. Celle-ci est probablement liée à des déformations du réseau anionique pour accommoder la terre rare dans le site de section carré. On peut rappeler que des surstructures ou des incommensurabilités liées au réseau anionique ont déjà été observées dans des composés de structure TTB [28, 29, 30, 31]. Des études complémentaires de microscopie électronique en transmission pourraient lever l'ambiguïté sur la symétrie vraie de nos TTB, et permettre d'observer les éventuelles surstructures. Les résultats obtenus à partir de la diffraction sur des poudres montrent clairement l'intérêt d'étudier des monocristaux de ces phases.

### III.D.1.3 Affinements de structure

Les ajustements de profil ont donné les résultats les plus satisfaisants possibles pour les groupes d'espace P4/mbm et Pba2: nous avons essayé d'affiner les positions atomiques par la méthode de Rietveld en utilisant ces groupes d'espaces. Les facteurs d'échelle (scale), les déplacements atomiques isotropes  $\beta_{\text{iso}}$  du facteur de Debye-Waller ( $\exp(-\beta_{\text{iso}}\sin^2\theta/\lambda^2)$ ) intervenant dans l'expression du facteur de structure, puis les taux d'occupation des éléments chimiques (d'après les résultats des études microsonde) sont alors ajustés. Le modèle de départ choisi pour décrire la structure avec le groupe d'espace P4/mbm est celui proposé par Kamba et Savinov [32].

	P 4/mbm n°127			Pba2 n°32		
Ba	4g	(x, x+1/2, 0)	0.1697, 0.3303, 0	4c	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.1655, 0.6766, 0.1
Ln	2a	(0, 0, 0)	0, 0, 0	2a	(0, 0, z)	0, 0, 0.1
Nb1, Fe1	2c	(0, 1/2, 1/2)	0, 1/2, 1/2	2b	(0, 1/2, z)	0, 1/2, 0.45
Nb2, Fe2	8j	(x, y, 1/2)	0.2155, 0.0781, 1/2	4c1	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.2155, 0.0781, 0.45
		(-y, x, 1/2)	0.9219, 0.2155, 1/2	4c2	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	0.9219, 0.2155, 0.45
O1	2d	(0, 1/2, 0)	0, 1/2, 0	2b	(0, 1/2, z)	0, 1/2, 0.1
O2	4h	(x, x+1/2, 1/2)	0.279, 0.221, 1/2	4c1	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.279, 0.221, 0.45
O3	8i	(x, y, 0)	0.204, 0.077, 0	4c1	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.204, 0.077, 0.1
		(-y, x, 0)	0.923, 0.204, 0	4c2	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	0.923, 0.204, 0.1
O4	8j	(x, y, 1/2)	0.151, 0.499, 1/2	4c1	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.151, 0.499, 0.45
		(-x+1/2, y+1/2, 1/2)	0.501, 0.151, 1/2	4c2	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	0.501, 0.151, 0.45
O5	8j	(x, y, 1/2)	0.064, 0.132, 1/2	4c1	(x <sub>1</sub> , y <sub>1</sub> , z <sub>1</sub> )	0.064, 0.132, 0.45
		(-y, x, 1/2)	0.868, 0.064, 1/2	4c2	(x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> )	0.868, 0.064, 0.45

**Tableau n° 18: Positions atomiques du modèle de Kamba pour le groupe d'espace P4/mbm et positions atomiques générées pour l'hypothèse du groupe d'espace Pba2 [32]**

Les positions atomiques équivalentes dans le groupe d'espace Pba2 sont calculées à partir des positions de Wyckoff du modèle structural en P4/mbm. Les côtes z des positions atomiques sont choisies arbitrairement puis ajustées par la suite par le programme.

Les affinements des enregistrements de neutrons seuls permettent de rejeter le groupe d'espace P4/mbm ( $R_B=27$ ,  $\chi^2=16$ ): pour cette hypothèse structurale, les déplacements atomiques de la terre rare, du niobium et du fer sont négatifs et ceux des oxygènes O1, O2 et O5 anormalement élevés (valeurs supérieures à 5). Quelle que soit la qualité de l'affinement, les positions atomiques évoluent peu, ne se montrant pas affectées par l'ajustement des déplacements atomiques. Les affinements réalisés avec l'hypothèse Pba2 conduisent à des facteurs d'accord moins élevés mais encore insatisfaisants ( $R_B=18$ ,  $\chi^2=6,7$ ): il est nécessaire de bloquer les déplacements atomiques du niobium, de la terre rare et des oxygènes O1 et O5 (pour la position 4c2) qui ne se stabilisent pas à des valeurs acceptables.

Des affinements structuraux simultanés des données obtenues par diffraction des rayons X et des neutrons ont été réalisés en donnant le même poids aux deux enregistrements (ratio 50/50). Nous concentrerons notre analyse de ces affinements sur les positions atomiques et l'évolution de la densité atomique.

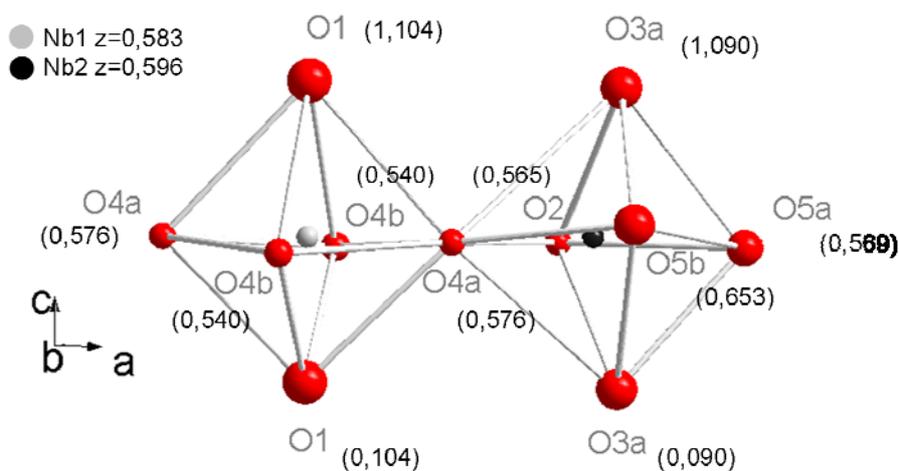
Les affinements réalisés conduisent à de meilleurs facteurs d'accord si l'on tient compte des formulations chimiques calculées via les microanalyses X réalisées en microsonde ( $Ba_{3,92}Pr_{1,9}Fe_{1,88}Nb_{8,12}O_{29,98}$  par exemple pour le TTB praséodyme). En réajustant les taux d'occupation des différents cations, notamment la distribution de niobium et de fer dans la charpente octaédrique, les valeurs de déplacement isotrope des oxygènes sont plus raisonnables et les écarts-types de leurs positions atomiques sont plus faibles.

Après avoir relâché tous les paramètres de profil puis ceux liés aux positions atomiques, soit 88 (P4/mbm) ou 113 (Pba2) paramètres affinés (Annexe D), tout en gardant les taux d'occupation bloqués aux valeurs calculées, nous obtenons les valeurs répertoriées dans le Tableau n° 19.

Atom	Wyck.	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	occ.	Wyck.	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	occ.
Ba1	<b>4g</b>	0.3293(2)	0.8293(2)	0	0.65(6)	0.98	<b>4g</b>	0.3220(4)	0.8359(4)	0.0968(4)	0.72(6)	0.98
Pr	<b>2a</b>	0	0	0	0.25(8)	0.95	<b>2a</b>	0	0	0.1	0.46(7)	0.95
Nb1	<b>2c</b>	0	0.5	0.5	0.86(8)	0.81	<b>2b</b>	0	0.5	0.5834(4)	0.76(5)	0.81
Fe1	<b>2c</b>	0	0.5	0.5	0.86(8)	0.19	<b>2b</b>	0	0.5	0.5834(4)	0.76(5)	0.19
Nb2	<b>8j</b>	0.2139(2)	0.0742(2)	0.5	0.29(5)	0.81	<b>4c</b>	0.2124(5)	0.0737(4)	0.5964(4)	0.31(10)	0.81
Fe2	<b>8j</b>	0.2139(2)	0.0742(2)	0.5	0.29(5)	0.19	<b>4c</b>	0.2124(5)	0.0737(4)	0.5964(4)	0.31(10)	0.19
Nb3							<b>4c</b>	0.9254(5)	0.2151(4)	0.6072(4)	0.62(12)	0.81
Fe3							<b>4c</b>	0.9254(5)	0.2151(4)	0.6072(4)	0.62(12)	0.19
O5b							<b>4c</b>	0.8630(12)	0.0657(12)	0.6530(5)	2.35(30)	1
O5a	<b>8j</b>	0.0631(6)	0.1293(5)	0.5	3.56(12)	1	<b>4c</b>	0.0615(11)	0.1245(12)	0.5697(6)	2.28(23)	1
O4b							<b>4c</b>	0.5075(11)	0.1581(10)	0.5402(5)	1.22(21)	1
O4a	<b>8j</b>	0.1571(4)	0.4936(3)	0.5	1.03(7)	1	<b>4c</b>	0.1562(8)	0.4943(10)	0.5762(5)	0.69(17)	1
O3b							<b>4c</b>	0.9427(8)	0.2021(8)	0.0951(7)	1.81(16)	1
O3a	<b>8j</b>	0.1957(4)	0.0741(5)	0	3.21(11)	1	<b>4c</b>	0.1909(8)	0.0951(8)	0.0902(7)	2.50(21)	1
O2	<b>4h</b>	0.2160(3)	0.7160(3)	0.5	0.75(10)	1	<b>4h</b>	0.2163(2)	0.7169(9)	0.5650(5)	0.82(10)	1
O1	<b>2d</b>	0	0.5	0	3.25(23)	1	<b>2b</b>	0	0.5	0.1014(7)	2.48(19)	1

**Tableau n° 19: Coordonnées atomiques dans le groupe d'espace P4/mbm et Pba2, affinement du modèle structural de Kamba appliqué sur les enregistrements de RX et de neutrons combinés du TTB praséodyme (cf. Annexe D, p258)**

Nous constatons clairement de fortes similitudes entre la description dans le groupe d'espace P4/mbm et dans le groupe Pba2: les positions des cations évoluent peu dans les deux cas, mais pour le modèle de symétrie orthorhombique, les oxygènes équatoriaux se déplacent les uns par rapport aux autres de façon assez significative autour du plan moyen du site octaédrique de côté  $z=0,6$ . Les valeurs de déplacement isotrope des oxygènes sont aussi plus modérées même si celles des oxygènes O1, O3 et O5 restent un peu élevées comparées aux valeurs assez faibles pour O2 et O4a.



**Figure n° 50: Description des octaèdres dans le groupe d'espace Pba2 après affinement des données de RX et de neutrons, pour le site Nb1/Fe1 (en gris) et Nb2/Fe2 (en noir): les côtés z des oxygènes (en rouge) sont données. Les volumes apparents correspondent aux déplacements isotropes ( $U_{iso}$ )**

Pour le site Nb1/Fe1 (2c), les oxygènes O4a et O4b se déplacent au maximum de 0,15(1) Å suivant z par rapport à la côte des niobium/fer au centre des octaèdres. Les oxygènes O2, O4a, O5a et O5b se déplacent faiblement, avec une amplitude de déplacement de 0,23(1) Å suivant z par rapport à la côte des cations du site Nb2/Fe2 (8j).

L'enchaînement des liaisons longues et des liaisons courtes O-M-O le long de la chaîne octaédrique, suivant l'axe  $\bar{c}$ , s'inverse quand on passe d'un site à l'autre. Les distances oxygène-métal suivant (001) sont respectivement de 1,881(2) Å et 2,046(2) Å pour le site Nb1/Fe1 (2c), et de 1,987(2) Å et de 1,822 (2) Å pour le site Nb2/Fe2 (8j). Cela indique que des atomes de niobium et de fer en site Nb1/Fe1 (2b) sont déplacés de 0,083 Å suivant la direction  $[00\bar{1}]\bar{c}$  et que les atomes déclarés en site Nb2/Fe2 (4c) se sont déplacés de 0,023 Å suivant la direction [001], par rapport au centre de leurs octaèdres respectifs.

Si nous calculons le déplacement moyen des atomes de niobium et de fer, ce dernier vaut 0,009 Å: ce "déplacement moyen" n'est pas formel car il ne tient compte ni des déplacements isotropes des cations et des oxygènes ni du déplacement du niobium dans le plan xOy. C'est pourquoi nous le supposons nul dans l'échantillon de praséodyme -puisque'il est paraélectrique à température ambiante. Cependant, cette valeur de "déplacement moyen" pourrait être du bon ordre de grandeur pour les autres TTB ferroélectriques néodyme, samarium ou europium. Les déplacements des cations "ferroélectriquement actifs" seraient dans nos TTB alors 50 fois moins important que dans BaTiO<sub>3</sub> [33], ou bien 20 fois moins que dans le banana [34], ce qui serait alors en accord avec la faible polarisation que l'on mesure sur les céramiques.

La description de la structure dans le groupe d'espace Pba2 améliore l'affinement comme le montrent les cartes de Fourier de densité électronique/nucléaire, calculées à partir des facteurs de structure observés, pondérés par l'hypothèse structurale. Ces cartes sont calculées via le logiciel GFOURIER de Fullprof: elles permettent de détecter les zones où les atomes sont localisés dans la maille et d'identifier d'éventuelles insuffisances du modèle structural. A titre d'exemple, les cartes a et b de Figure n° 51 correspondent aux cartes de Fourier du TTB praséodyme après affinement par la méthode de Rietveld des données de RX seules en utilisant le groupe d'espace P4/mbm: nous pouvons observer des zones étendues de résidus électroniques subsistent en cote ½ dans les canaux de sections carrée et pentagonale.

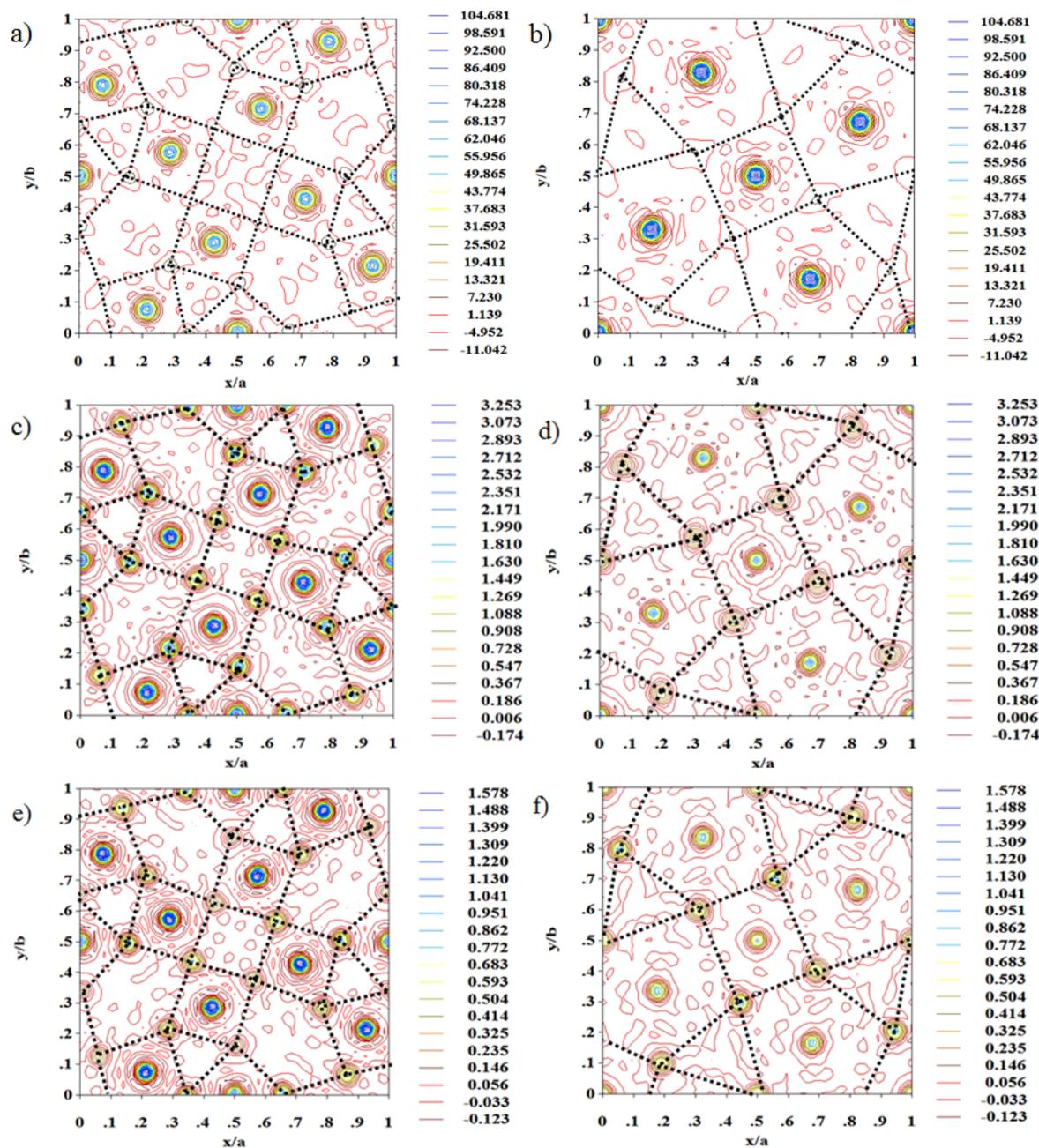


Figure n° 51: Cartes de Fourier du TTB Pr calculées à partir du facteur de structure observé  $F(\mathbf{H})$

$$= |F_{\text{OBS}}| e(i\phi_{\mathbf{H}}),$$

a et b) affinement de RX seuls avec P4/mbm (côte  $z=1/2$  et 0),

c et d) affinement de RX et de neutrons combinés seuls avec P4/mbm (côte  $z=1/2$  et 0)

et e et f) affinement de RX et de neutrons combinés seuls avec Pba2 (côte  $z=0,6$  et 0,1)

Dans le cas des cartes de densité nucléaire, pour les deux groupes d'espace, nous pouvons observer les distorsions de l'enchaînement polyédrique. Les déformations du réseau anionique sont différentes lorsque l'on passe d'une description quadratique à une description orthorhombique, comme on peut le remarquer en comparant les cartes c et e ainsi que d et f:

les oxygènes apicaux (cartes d et f) se déplacent dans le plan xOy par rapport aux cations en côte  $z=1/2$ . Les résidus significatifs observés dans les sites octaédriques sont à relier avec la distribution statistique de niobium et de fer sur ceux-ci. Il est intéressant de noter que l'hypothèse d'une structure quadratique induit beaucoup plus de résidus en côte  $z=0$  pour le site de section carrée, alors que dans l'hypothèse d'une structure orthorhombique les atomes sont mieux localisés dans ce plan.

L'utilisation des neutrons dans l'étude structurale permet de confirmer que la distorsion orthorhombique affecte essentiellement le réseau anionique. Des cartes de densité nucléaire ne peuvent être obtenues à l'issue de l'affinement du diffractogramme de neutrons seul: l'hypothèse structurale n'est pas encore satisfaisante. Cependant les positions atomiques sont assez bien décrites en utilisant la diffraction des rayons X et des neutrons en considérant une symétrie moyenne orthorhombique. L'affinement structural sur poudre ne pourra cependant pas suffire pour décrire les mécanismes cristallographiques à l'origine de ces distorsions, comme la mise en précession de la chaîne octaédrique ou des tilts d'octaèdre, comme c'est le cas dans certains TTB niobates [25, 28, 29, 31]. Ce type de problème ne peut être appréhendé que par une étude structurale sur monocristal.

### **III.D.2 Evolution structurale en température, lien avec la transition de phase ferroélectrique**

L'étude des différents diffractogrammes, en particulier dans le cas du TTB praséodyme, a permis de mettre en évidence la pseudo-symétrie orthorhombique et des abaissements de symétries liés aux distorsions du réseau anionique. Même si les affinements de structure sur poudre ne permettent pas de discuter directement de la transition structurale paraélectrique - ferroélectrique, l'hypothèse que le groupe d'espace  $P4/mbm$  caractérise la phase haute température et le groupe d'espace  $Pba2$  la phase ferroélectrique, reste la plus cohérente. Nous avons vu dans le chapitre II que l'axe d'ordre 4 de la phase haute température disparaît pour donner un axe d'ordre 2 dans la phase basse température. Avec cet abaissement de symétrie le nombre  $n_p$  d'états d'orientations possibles dans la phase ferroïque est de 4 [35]:

$$n_p = \frac{|P(4/mmm)|}{|P(mm2)|} = 4 \quad \text{Eq. n°29}$$

L'espèce ferroïque  $P4/mmmFmm2$  autorise donc l'apparition de domaines ferroélectriques et ferroélastiques, en particulier pour  $P4/mbm$  et  $Pba2$  nous pouvons considérer 4 états de domaines singulets (« single domain states ») : 2 états de domaines ferroélastiques à l'intérieur desquels on peut trouver 2 états de domaines ferroélectriques (voir Tableau n° 20).

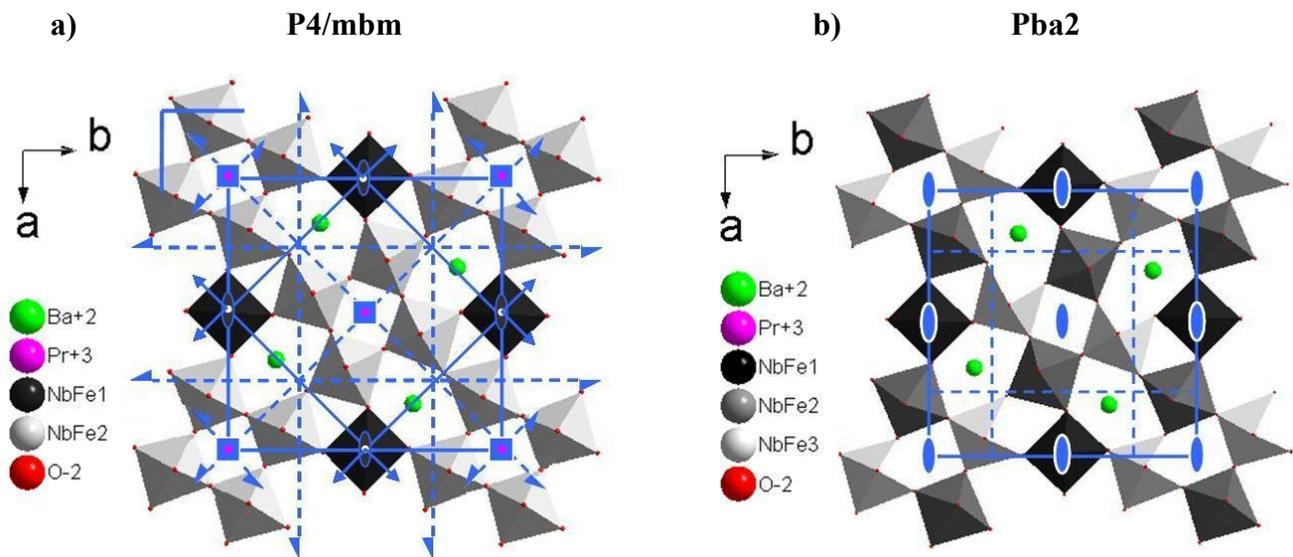


Figure n° 52: Projection de la structure bronze quadratique dans le groupe d'espace a)  $P4/mbm$  et b)  $Pba2$  selon l'axe  $c$ , d'après les données de RX et de neutrons, avec la représentation des différents éléments de symétries

La coexistence de différents domaines modifie leur propre nature et leur propre structure ce qui peut faire apparaître plus de 4 états (cas des poly-domaines ferroélastiques [36]), notamment quand certaines orientations de parois de domaines sont mécaniquement compatibles sans réellement provoquer des déformations sur de grandes distances. Un couplage ferroélectrique/ferroélastique (exemple de Banana chapitre II, [37]) est alors probable et il peut s'étendre sur de grandes gammes de température. Le(s) tenseur(s) qui traduit(en)t l(es) état(s) des domaines -la polarisation  $P$ , et le tenseur de déformation mécanique  $e_{ij}$  - révèle(nt) alors un caractère ferroïque partiel: les valeurs de  $P$  ou  $e_{ij}$  ne sont pas identiques en fonction des paires de domaines considérées.

Une confirmation du caractère ferroïque de la transition n'est pas possible à l'heure actuelle car les études structurales des TTB niobates sont incomplètes. La description orthorhombique n'est qu'une description moyenne et nous ne connaissons pas l'ordre de la transition ferroélectrique des échantillons néodyme, samarium et europium ni son mécanisme (displacif ou ordre - désordre). L'évolution de la symétrie ponctuelle de  $4/mmm$  vers  $mm2$

pourrait aussi impliquer un état intermédiaire 4mm (domaine de transition étendu ...). Enfin, nous n'avons aucune évaluation des propriétés ferroélastiques des TTB: contrairement à la transition de phase observée par des techniques de résonance piézoélectriques [38] vers 300°C pour le Banana (4mmFmm2) où le paramètre d'ordre coïncide avec une déformation de cisaillement sans anomalie de la permittivité, pour nos échantillons, la transition de phase porte surtout les stigmates de la mise en place d'un ordre ferroélectrique...

Espèce ferroïque	nombre $n_p$ d'états d'orientations possibles	polarisation P	Tenseur $e_{ij}$
4/mmmF4mm $4_z/m_z m_x m_{xy}$ F	2	F	N
4mmFmm2 $4_z m_x m_{xy}$ F	2	N	F
4/mmmFmm2(p) $m_x m_y 2_z$ $4_z/m_z m_x m_{xy}$ F	4	P	P

**Tableau n° 20: Analyse des espèces ferroïques et nature du caractère ferroïque complet ("F" pour full), partiel ("P" pour partial) ou nul ("N" pour null) attribuable aux transitions de phases correspondantes, pour les TTB ferroélectriques [36]**

Si les résultats de l'étude structurale développée dans la partie précédente (elle concernait le TTB praséodyme qui est relaxeur) peuvent être, même partiellement, transposés aux TTB ferroélectriques, une attention toute particulière sur l'évolution de la structure en température est requise pour confirmer d'une part les groupes d'espace de la phase prototype et ferroïque et vérifier d'autre part comment se manifeste l'abaissement de symétrie.

### III.D.2.1 RX - Neutrons

Des acquisitions de diffractogrammes X de poudres en température - de 300K à 80K - ont été réalisés pour les échantillons de TTB lanthane et néodyme.

Pour le premier échantillon, un premier enregistrement a été effectué à température ambiante, puis à 80K après refroidissement et 300K après réchauffement. Pour ces trois diffractogrammes, les intensités relatives de chaque raie du TTB sont strictement identiques et seul le très faible décalage en  $2\theta$  correspondant à l'expansion thermique est observable. Il n'y

a donc aucune modification structurale, ce qui était attendu au regard des mesures diélectriques qui ont montré l'absence de transition de phase ferroélectrique dans ce composé.

Pour le TTB néodyme, initialement chauffé à 350K pour le rendre paraélectrique, puis ramené lentement à 300K, des enregistrements ont été effectués à 280K, 220K puis 80K et enfin 300K au réchauffement. Au refroidissement, le matériau est alors censé être encore paraélectrique à 280K mais ferroélectrique à 220K ainsi qu'à 80K, puis rester dans cet état au réchauffement à 300K.

Tous les diffractogrammes X de ce matériau sont identiques hormis celui à 80K qui possède deux raies supplémentaires de faible intensité ainsi qu'une raie dont l'intensité augmente. Cette observation peut être alors corrélée avec la légère dispersion en fréquence observée à basse température en réchauffement (80K à 170/210K) pour les échantillons TTB ferroélectriques. Malheureusement, cette dispersion est difficilement observable au refroidissement pour le TTB néodyme, et il faudrait vérifier ce qui se produit pour les échantillons de samarium et d'euprium. Aussi nous avons remarqué qu'aucun changement de groupe d'espace (quadratique ou orthorhombique) ne permet vraiment de prendre en compte les raies supplémentaires: une modification de la périodicité dans cet échantillon est envisageable à basse température.

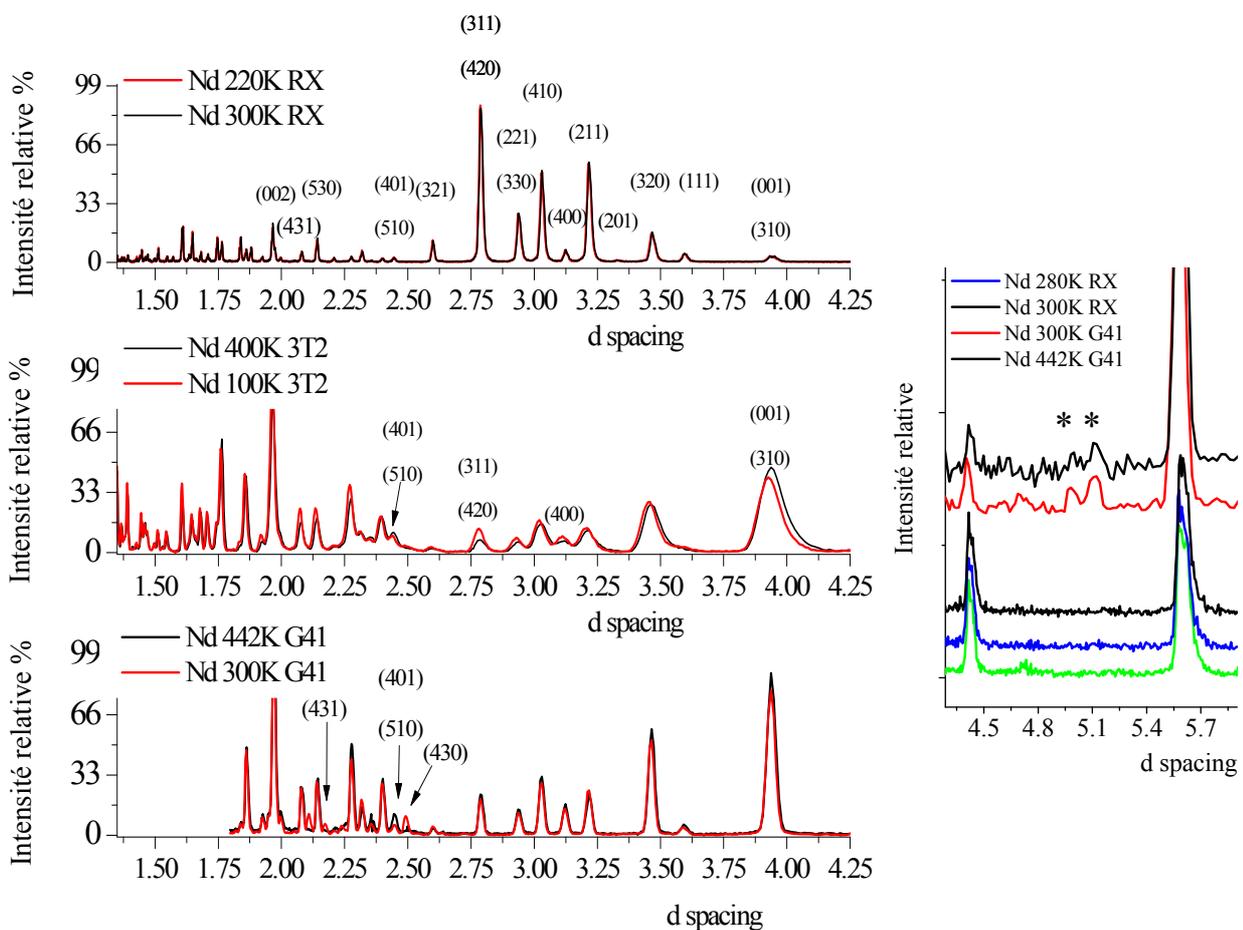
Si nous revenons à la transition de phase ferroélectrique, nous déduisons de cette expérience que cette dernière ne peut être suivie avec précision par diffraction des rayons X. Ce constat renforce l'hypothèse faite suite à l'étude structurale par diffraction des Rayons X et des Neutrons, à savoir que le réseau anionique est fortement impliqué dans le processus de brisure de symétrie qui accompagne cette transition.

Par conséquent, des enregistrements de diffractogrammes de neutrons ont été effectués en température pour l'échantillon TTB néodyme à 100K et 400K (réchauffement) sur le diffractomètre 3T2. De légères différences en intensités sont notables sur certaines raies de Bragg, notamment les raies :

- (001)/(310) en  $d=3,95 \text{ \AA}$ ,
- (400) en  $d=3,12 \text{ \AA}$ ,
- (420)/(311) en  $d=2,80 \text{ \AA}$

- et (401)/(510) en  $d=2,45 \text{ \AA}$

D'autres enregistrements en température ont été réalisés pour le même échantillon sur l'appareil G41 du réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Les acquisitions sont faites sur un domaine angulaire de  $9,0^\circ$  à  $88,9^\circ$  en  $2\theta$ . Le multi-détecteur courbe est constitué de 800 cellules-compteurs (pas de  $0,1^\circ$  entre cellules). La longueur d'onde de  $\lambda = 2,427 \text{ \AA}$  (flux optimum =  $1,5 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est sélectionnée par réflexion sur le plan (002) d'un monochromateur focalisant de graphite pyrolytique. La taille du faisceau sur l'échantillon est de  $8 \times 45 \text{ mm}^2$ .



**Figure n° 53: Comparaison de l'évolution de diffractogrammes de poudre pour Nd, à l'état paraélectrique (en noir) et ferroélectrique (en rouge), acquisition sur un diffractomètre X'Pert Pro (RX), 3T2 et G41 (neutrons), et indexation de quelques raies à l'aide du groupe d'espace  $P4/mbm$**

Des différences d'intensités pour certaines raies de Bragg sont aussi remarquées entre ces deux diffractogrammes enregistré lorsque l'échantillon est ferroélectrique (G41- 300K) puis paraélectrique (G41- 442K).

- (430) en  $d=2,50 \text{ \AA}$ ,
- (401)/(510) en  $d=2,45 \text{ \AA}$
- et (431) en  $d=2,17 \text{ \AA}$ .

Aussi, pour ces enregistrements, pour de plus grandes valeurs de  $d$  comprises entre 4,5 et 5,7  $\text{\AA}$ , deux contributions supplémentaires semblent apparaître lorsque l'échantillon devient ferroélectrique: la première, positionnée à  $d=5,1 \text{ \AA}$  est noyée dans le bruit de fond à 442K, mais devient clairement identifiable à 300K, la seconde à  $d=4,93 \text{ \AA}$  se manifeste qu'à 300K (voir encart Figure n° 53). Ces deux raies ne sont pas observables par diffraction des rayons X, et ne sont pas indexables, ni pour le groupe d'espace  $P4/mbm$  ni pour le groupe d'espace  $Pba2$ , ni en considérant une surstructure triviale (doublement de  $a...$ ). Enfin, nous pouvons noter clairement une baisse du bruit de fond dans les diffractogrammes collectés sur l'appareil G41 la transition ferroélectrique passée.

Des diagrammes de diffraction neutronique à basse et haute température (G4-1) sont collectés pour l'échantillon TTB néodyme: deux contributions additionnelles situées vers à  $27,5^\circ$  et  $28^\circ$  apparaissent dès 500K environ. L'intensité de chacune d'elles augmente quand la température diminue. Les évolutions structurales qui s'opèrent dans le TTB néodyme possèdent une faible signature et elles s'établissent sur une large gamme de température.

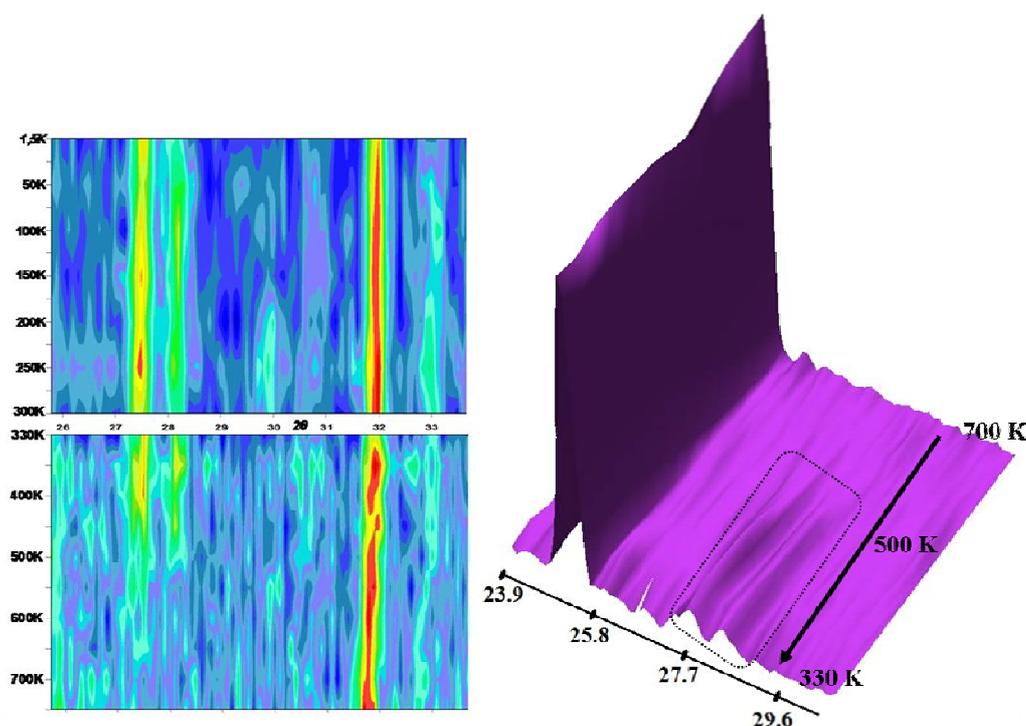


Figure n° 54: Thermodiffractogrammes de neutrons collectés sur G41 pour l'échantillon TTB néodyme.

Malgré l'ensemble de ces observations qui confirment une évolution structurale manifestement liée à la transition ferroélectrique - paraélectrique, nous ne pouvons discuter réellement de l'abaissement de symétrie, car nos tentatives d'affinements structuraux sur les données de la diffraction neutronique de l'échantillon néodyme sont restées infructueuses. Même si la diffraction des neutrons offre une meilleure vision du réseau anionique, la résolution, inférieure à la DRX, ne nous a pas permis d'établir un modèle structural satisfaisant. Au vu de nos différentes observations, l'utilisation d'un rayonnement synchrotron et une étude structurale sur monocristal pourrait nous aider à mieux décrire la phase prototype voire suivre l'abaissement de symétrie qui accompagne la transition ferroélectrique.

## Conclusion

Des céramiques TTB niobates de formulation chimique  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) ont été élaborées par voie solide à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonate: les échantillons sont polyphasés. Des analyses thermogravimétriques ont contribué à améliorer le procédé de synthèse de poudre de TTB. Une étude thermomécanique a ensuite permis d'ajuster les paramètres thermiques de frittage et un suivi par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X, de s'assurer de la qualité structurale et microstructurale des échantillons.

Même si des améliorations de la qualité générale des céramiques (échantillon de TTB lanthane monophasé, bonne compacité des céramiques, bonne propriétés diélectriques) sont appréciables, les céramiques élaborées avec les autres terres rares restent triphasées: une analyse des données collectées en microsonde de Castaing nous a permis de confirmer la présence en quantité marginale d'hexaferrite de baryum dans ces céramiques (lanthane exclu). Les cristallites de TTB présentent une sous-stœchiométrie en cations, qui s'explique notamment par une accommodation difficile des petites terres rares.

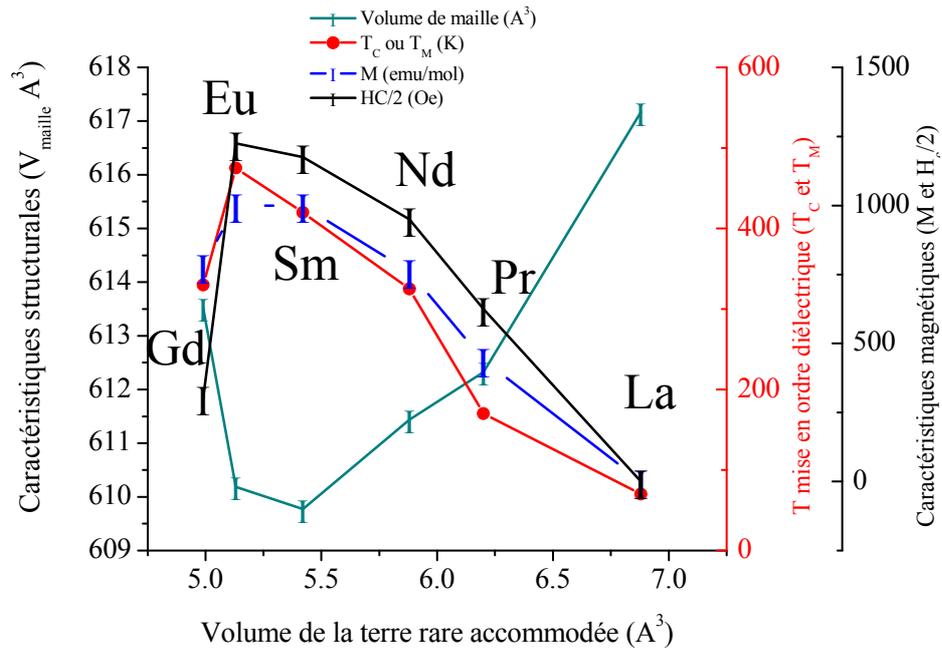
Au regard des mesures physiques, il est apparu clairement une corrélation entre la nature de la terre rare (rayon ionique, ou "volume"), le taux de terre rare dans les TTB, la température de mise en ordre diélectrique et les propriétés magnétiques. Pour ces propriétés en particulier, l'aimantation et la valeur du champ coercitif du cycle d'hystérésis mesuré à l'ambiante évoluent en fonction de la terre rare: la quantité de ferrite et sa composition chimique dépendent de la composition du TTB visée. Par ailleurs, les propriétés diélectriques des céramiques peuvent être ajustées depuis une transition ferroélectrique jusqu'à un comportement relaxeur en fonction de la nature de la terre rare insérée.

L'étude structurale menée sur les poudres de niobates par diffraction des rayons X et/ou neutrons a permis d'établir la structure moyenne de la famille. La phase prototype est de symétrie quadratique mais le réseau anionique est distordu: l'abaissement de symétrie envisagé vers une structure orthorhombique traduit une évolution des distorsions de la

charpente octaédrique. L'ajustement des taux d'occupation lors des affinements structuraux a confirmé les observations de microsonde, à savoir que le déficit de terre rare et le réajustement de la distribution de fer et de niobium évoluait en fonction de la nature de la terre rare que l'on cherche à insérer dans la matrice.

Toutes ces observations suggèrent que la structure s'adapte en fonction de la terre rare, qu'elle trouve un certain équilibre par des distorsions structurales (volume de maille, déformation du réseau anionique) et par un rééquilibrage chimique de la composition (ratio Fe/Nb en particulier). Ces réarrangements semblent être d'autant plus importants que la terre rare est petite, et ils sont probablement à l'origine des propriétés diélectriques. Une étude structurale approfondie, nécessitant des monocristaux, pourra sans doute nous en apprendre davantage... L'excès de terre rare conduit à la formation de la fergusonite, et l'excès de fer, à celle de la ferrite. Les quantités de ces phases respectives sont reliées entre elle par la limite de stabilité du TTB: cette famille de niobate constitue alors un système composite, dont les différentes phases sont générées in-situ, au cours des différents traitements thermiques. Les propriétés diélectriques, magnétiques, et vraisemblablement structurales, de ce système composite sont étroitement corrélées.

La relation intime qui existe entre les propriétés physiques et les caractéristiques cristallographiques de cette famille de TTB niobate se résume dans le graphique ci-dessous (Figure n° 55), pour lequel nous avons tracé l'évolution du volume de la maille, de la température de mise en ordre diélectrique ( $T_C$  pour les ferroélectriques,  $T_M(1 \text{ kHz})$  pour les relaxeurs), de l'aimantation molaire, du champ coercitif à température ambiante, pour chaque céramique TTB, en fonction du volume de la terre rare insérée dans la matrice TTB. Cette corrélation montre que, même si l'effet multiferroïque est lié à la nature composite des échantillons de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ , ces composites se comportent comme un système cristallographique unique.



**Figure n° 55: Evolution du volume de la maille, de la température de mise en ordre diélectrique (en K), de l'aimantation molaire (emu/mol), du champ coercitif (en Oe, divisé par 2, 300K), pour chaque céramique TTB, en fonction de la terre rare insérée dans la matrice TTB**

## Références bibliographiques

- [1]: P.H. Fang, R.S. Roth, Rep. Div. 9.0. NBS (1960)
- [2]: I.G. Ismailzade, Soviet Phys. Cryst., 8 (1963) 351
- [3]: N.N. Krainik, V.A. Isupov, M.F. Bryzhina, A.I. Agranovskaya, Krist., 9 (1964), 352
- [4]: B.A. Scott, E.A. Giess, G. Burns, D.F. O’Kane; Mat. Res. Bull., 3 (1968) 831
- [5]: N.N. Krainik, V.A. Isupov, M.F. Bryzhina, A.I. Agranovskaya, Sov. Phys. Cryst., 9 (1964) 281
- [6]: I.H. Ismailzade, N.G. Huseynov, G.J. Sultanov, E.M. Hajiyeu, Ferroelctrics, 14 (1976), 389
- [7]: M. Bouziane, A. Benabad, J.C. Nièpce et B. Elouadi, The 3rd Magneto Electric International Symposium: MAGEL 3, La Rochelle (2004), France
- [8]: M. Bouziane, A. Benabad, J.C. Nièpce et B. Elouadi, 10ème Rencontre sur la Chimie du Solide: REMCES, Meknès (2005), Maroc
- [9]: M. Bouziane, A. Benabad, J. C. Nièpce et B. Elouadi, J. Phys IV France, 123 (2005) 177
- [10]: M. Bouziane, A. Benabad, J.C. Nièpce, B. Elouadi, J. Electroceram., Published online: 24 May 2008
- [11]: J.M. Haussonne, Traité des matériaux T.16 céramiques et verres: principe et techniques d’élaboration, Presse polytechniques et universitaires romanes (2005)
- [12]: F. Bertaut, F. Forrat, A. Herpin, P. Meriel, C.R. Acad. Sci. Paris, 243 (1956), 898
- [13]: S. Geller, M.A. Gilleo, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957), 30
- [14]: E. Beregi, E. Hartman, J. Cryst. Gr., 74 (1986), 468
- [15]: V.K. Sankaranarayanan, N.S. Gajbhiye, J. Amer. Cer. Soc., 73 (1990), 1301
- [16]: N.A. Tien, I.Y. Mittova, O.V. Almjasheva, et al., G. Phys. Chem., 34 (2008), 756
- [17]: P.E. Caro, J.O. Sawyer, L. Eyring, Spectrochim. Acta A, 28 (1972), 1167
- [18]: S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, et al., Thermochem. Acta, 66 (1983), 139
- [19]: S. Bernal, J.A. Diaz, R. Garcia, et al., J. Mater. Sci., 20 (1985), 537
- [20]: S. Bernal, G. Blanco, J.A. Gatica, et al., Chemical reactivity of binary rare earth oxides in Binary Rare Earth Oxides, eds. G. A. Adachi, N. Imanaka, Z. Zang, Kluwer Academic Plenum Press, London, (2004), 9
- [21]: S. Puneet, V. Amitabh, R.K. Sidhu, J. All. Comp., 361 (2003), 257
- [22]: K.S. Martirosyan, N.S. Martirosyan, A.E. Chalykh, Inorg. Mat. 40, (2004), 527
- [23]: W. Lixi, H. Qiang, M. Lei, J. Rare E., 25, (2007), 216

- [24]: A. Simon, thèse Bordeaux I (1976)
- [25]: J.M. Kiat, G. Calvarin, J. Schneck, Phys. Rev. B, 49 (1994), 776
- [26]: P. Labbé, M. Frey, B. Raveau, J.C. Monier, Acta Cryst. B, 33 (1977), 2201
- [27]: P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, Acta Cryst. B, 55 (1999), 459
- [28]: J. Schneck, F. Denoyer, Phys. Rev. B, 23 (1981), 383
- [29]: J. Schneck, J.C. Tolédano, Ferroelectrics, 36, (1981), 327
- [30]: J. Schneck, J.C. Tolédano, C. Joffrin et al., Phys. Rev. B, 25 (1982), 1766
- [31]: J. Schneck, J.C. Tolédano, G. Errandonea, et al., Phase Trans., 9, (1987), 359
- [32]: V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, M. Savinov, J. Petzelt et al., J. Appl. Phys., 101 (2007), 054115
- [33]: M. Glazer, Acta Cryst. B, 28 (1972), 3384
- [34]: P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Chem. Phys., 48-11 (1968), 5048
- [35]: H. Schmid, J. Phys. Cond. Mat., 20 (2008), 434201
- [36]: D.B. Litvin, Eur. Phys. J. B, doi; 10.1140/epjb/e2009-00229-9, (2009)
- [37]: C. Manolikas, J. Schneck, J.C. Tolédano, J.M. Kiat et al., Phys. Rev. B, 35 (1987), 8884
- [38]: T. Yamada, H. Iwasaki, N. Niizeki, J. Appl. Phys., 41 (1970), 4141

**CHAPITRE IV: COMPOSITES TTB, FORMATION IN SITU DE FERRITE..... 145**

IV.A	Introduction .....	145
IV.B	Synthèse des échantillons composites.....	145
IV.B.1	Compositions.....	145
IV.B.2	Identification des phases en présence par DRX.....	146
IV.B.3	Qualité des céramiques composites.....	149
IV.B.3.1	Etude par microscopie électronique à balayage .....	149
IV.B.3.2	Etude par microsonde X, spectrométrie à dispersion de longueur d'ondes	150
IV.C	Propriétés physiques des échantillons composites .....	153
IV.C.1	Mesures magnétiques .....	154
IV.C.1.1	Composites TTB lanthane .....	154
IV.C.1.2	Composites TTB europium .....	155
IV.C.2	Mesures diélectriques .....	156

# IV CHAPITRE IV: Composites TTB, formation in situ de ferrite

## IV.A Introduction

Dans le chapitre III, nous avons vu que la coexistence de la ferroélectricité et de propriétés magnétiques résulte d'un effet composite: une petite quantité de ferrite de baryum se forme dans les céramiques, conférant à ces dernières des propriétés magnétiques sans altérer les propriétés diélectriques du TTB. Même s'il existe un lien d'origine cristallographique entre ces deux propriétés, aucun couplage/effet magnétoélectrique n'a été observé jusqu'à présent.

Afin de renforcer l'effet composite en exaltant les propriétés magnétiques de ce système TTB-ferrite, nous avons élaboré des céramiques de formulation  $Ba_2LaFeNb_4O_{15}$  et  $Ba_2EuFeNb_4O_{15}$  avec différentes teneurs massiques d'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) introduite en excès dans les compositions nominales. Nos observations précédentes montrent en effet qu'un excès d'oxyde de fer (lié à la nature de la terre rare engagée dans la composition) se combine spontanément avec du baryum, « extrait » de la matrice TTB, pour former un hexaferrite. On peut donc supposer qu'en présence d'un excès de fer plus important, le système pourrait libérer le baryum nécessaire à la formation de la ferrite, sans pour autant altérer la stabilité de la phase TTB, qui est connue pour supporter un remplissage partiel de ses canaux [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Il sera très intéressant de suivre en particulier l'équilibre des phases dans le TTB au lanthane, ce dernier étant à l'origine le seul échantillon monophasé.

## IV.B Synthèse des échantillons composites

### IV.B.1 Compositions

Les échantillons sont préparés par voie solide comme décrit dans la première partie. Les réactifs de départ utilisés sont des poudres de  $BaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $La_2O_3$  pures au moins à 99,9%. Les précurseurs de terres rares et l'hématite sont préalablement calcinés à

1000°C pendant 12h, puis stockés dans une étuve à 110°C. L'oxyde de fer est rajouté à raison de 1%, 2% ou 5% en masse pendant la préparation des échantillons: en fonction de la teneur de l'excès (X) et du TTB niobate concerné (Ln=La ou Eu), les échantillons seront appelés LnX. Ceci est résumé dans le tableau ci-dessous:

X	Compositions	Code
0	Ba <sub>2</sub> LaFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	La
1	Ba <sub>2</sub> LaFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 1%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La1
2	Ba <sub>2</sub> LaFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 2%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La2
5	Ba <sub>2</sub> LaFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 5%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La5
0	Ba <sub>2</sub> EuFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Eu
1	Ba <sub>2</sub> EuFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 1%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu1
2	Ba <sub>2</sub> EuFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 2%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu2
5	Ba <sub>2</sub> EuFeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> + 5%mas. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu5

**Tableau n° 21: Composition des céramiques préparées en fonction de l'excès d'hématite X rajouté pour la préparation de composites Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (Ln=La, Eu)**

## IV.B.2 Identification des phases en présence par DRX

Les chamottes et les pastilles frittées des TTB composites ( $x \neq 0$ ) sont étudiées par diffraction des rayons X. Il a été choisi de travailler sur un domaine angulaire restreint ( $25^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ), avec un pas de  $0,01^\circ$  et une vitesse de balayage de  $0,0027^\circ/\text{sec.}$  (multidétecteur), afin que le rapport signal/bruit permette la détection de toutes les phases présentes dans chaque échantillon.

Nous pouvons remarquer après chamottage qu'aucune raie de Bragg pouvant signaler la présence de réactifs n'est détectée sur les diffractogrammes. La séquence de raies principale confirme la cristallisation des TTB au lanthane et à l'euporium. Pour les deux composés, une deuxième séquence de raies de Bragg confirme la présence de fergusonite (LnNbO<sub>4</sub>). Pour les TTB euporium les plus enrichis en fer (Eu2 ; Eu5), une raie supplémentaire à  $31^\circ 2\theta$  est attribuable à un bronze de structure hexagonale Ba<sub>3</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub>. L'hexaferrite de baryum est aussi identifiée. Plus l'excès d'hématite est important, plus les raies de la fergusonite, du bronze hexagonal et de ferrite sont intenses.

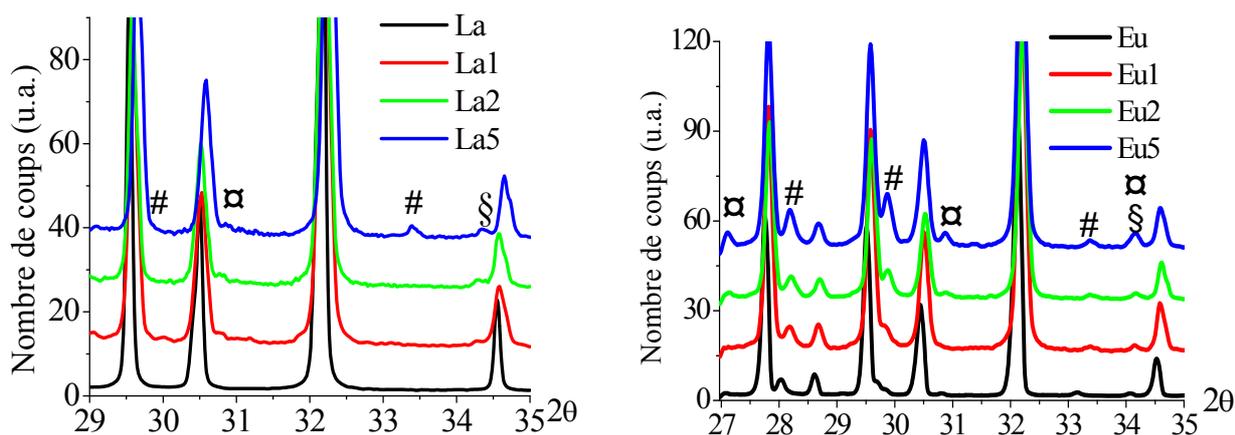


Figure n° 56: Diffractogrammes X des chamottes TTB composites (pas de 0,01°). Les contributions des phases secondaires sont indiquées avec # pour  $\text{LnNbO}_4$ , § pour  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et □ pour  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$

Dès le chamottage, les compositions à base de lanthane se montrent plus stables que celles contenant de l'euprium, comme le montre l'absence de bronze hexagonal et les quantités de fergusonite moindres dans les diffractogrammes correspondants (Figure n° 56).

Les pastilles obtenues après frittage sont relativement denses (compacités comprises entre 87% et 92%, hormis pour Eu5 de compacité plus modeste à 80%) et homogènes en couleur. L'analyse par diffractions des rayons X - Figure n° 57- montre que le frittage améliore sensiblement le degré de cristallinité du TTB (raies légèrement plus fines et moins asymétriques). La réaction de formation du bronze quadratique semble se poursuivre au frittage: pour les céramiques de TTB lanthane, les contributions de la fergusonite sont moins intenses, et pour celle de TTB europium, les raies du bronze hexagonal ont quasiment disparu et la fergusonite  $\text{EuNbO}_4$  semble moins présente (intensité relative).

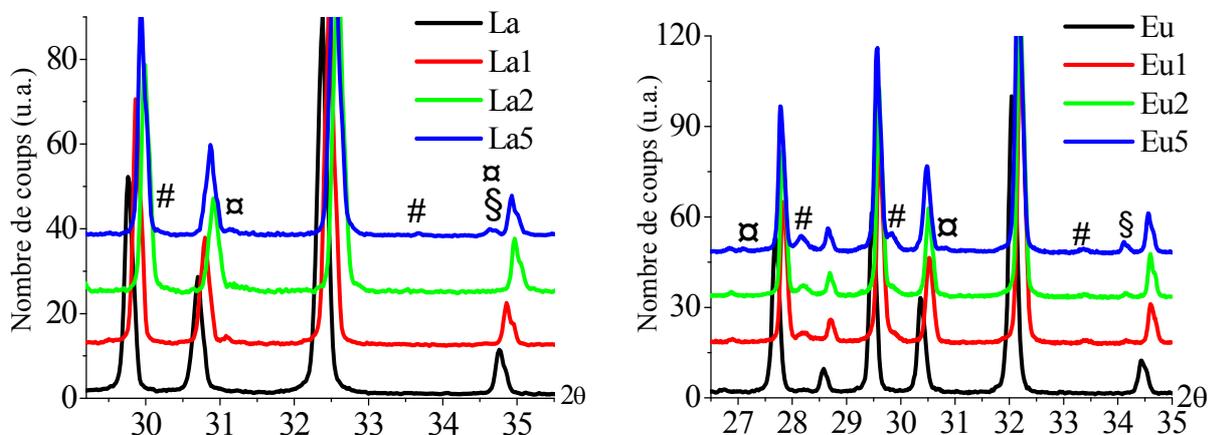


Figure n° 57: Diffractogrammes X des céramiques frittées (pas de 0,01°). Les contributions des phases secondaires sont indiquées avec # pour  $\text{LnNbO}_4$ , § pour  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et □ pour  $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$

Les séquences de raies de diffraction associées aux TTB sont indexables dans une maille quadratique de groupe d'espace P4/mbm. L'évaluation des paramètres de maille a été réalisée par des affinements de profil (les conditions sont semblables à ce qui a été fait précédemment au chapitre III) dont les résultats sont rassemblés dans le tableau:

Composition	traitement thermique	zéro	$\eta$	U	V	W	a	c
La1	chamottage	0.078	0.37	0.287	-0.073	0.020	12.504	3.939
	frittage	0.053	0.37	0.207	-0.048	0.013	12.503	3.940
La2	chamottage	0.032	0.37	0.237	-0.068	0.020	12.504	3.939
	frittage	0.053	0.48	0.258	-0.079	0.019	12.503	3.939
La5	chamottage	0.054	0.37	0.300	-0.090	0.022	12.503	3.934
	frittage	0.067	0.48	0.584	-0.250	0.040	12.508	3.943

Composition	traitement thermique	zéro	$\eta$	U	V	W	a	c
Eu1	chamottage	0.044	0.589	0.159	-0.012	0.013	12.457	3.927
	frittage	0.044	0.59	0.178	-0.057	0.017	12.456	3.928
Eu2	chamottage	0.066	0.65	0.136	0.011	0.011	12.456	3.927
	frittage	0.129	0.65	0.200	-0.069	0.018	12.460	3.929
Eu5	chamottage	0.049	0.67	0.177	-0.014	0.014	12.460	3.927
	frittage	0.046	0.61	0.142	-0.214	0.041	12.454	3.927

**Tableau n° 22: Evolution des valeurs des paramètres de maille des échantillons de TTB composites  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  (Ln=La, Eu) après chamottage et frittage dans l'hypothèse du groupe d'espace P4/mbm**

La distorsion de la maille quadratique a été évaluée en reprenant les calculs d'ajustement de profils à l'aide du groupe d'espace orthorhombique Pba2. Après frittage, cette hypothèse structurale donne en moyenne des écarts entre a et b significatifs de l'ordre de 0,02 Å pour les compositions au lanthane et de 0,04 Å pour les échantillons europium. Ceci est en accord avec le fait que l'euporium a plus de mal à s'accommoder dans le site de section carrée, favorisant une distorsion orthorhombique et l'apparition de plus de phases parasites notamment la fergusonite  $EuNbO_4$  et l'hexaferrite de baryum  $BaFe_{12}O_{19}$ .

Nous pouvons constater que la formation du TTB n'est en rien gênée par l'introduction d'un excès d'hématite. Dans tous les cas, la matrice TTB est conservée et la charpente octaédrique semble s'adapter à la consommation de terre rare (lanthane pour les composites La) et de baryum que nécessite la formation de fergusonite d'une part et de la ferrite d'autre part ; c'est cette dernière phase que nous cherchons à obtenir en plus grande quantité dans les échantillons.

Ces observations illustrent une fois de plus la flexibilité de la matrice TTB: l'augmentation du degré d'orthorhombicité (l'écart entre a et b est quatre fois plus important pour l'échantillon Eu5 que pour le TTB Eu) montre que la structure peut pallier l'augmentation des lacunes cationiques par des réarrangements structuraux.

### IV.B.3 Qualité des céramiques composites

#### IV.B.3.1 Etude par microscopie électronique à balayage

Des images des surfaces libres des céramiques sont obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (JEOL 840, à 15kV).

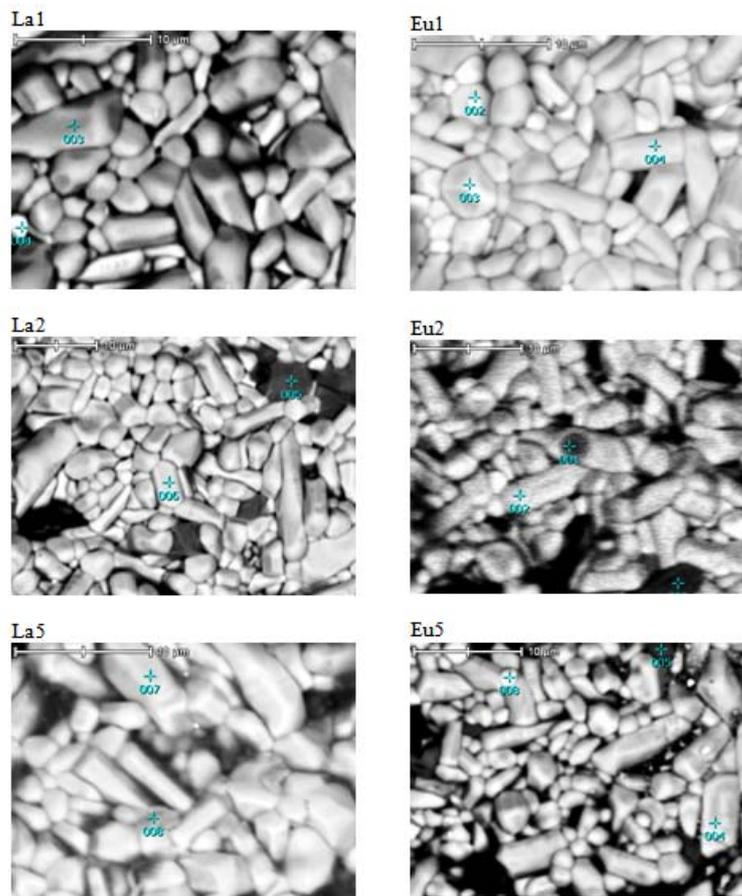


Figure n° 58: Clichés de microscopie électronique à balayage sur les céramiques composites TTB lanthane et europium. Les "points" signalés en bleus indiquent les zones où ont été effectuées des analyses EDS

En grossissement x1000, nous pouvons observer que les cristallites de bronze quadratique (cristallites gris très clair, en contraste chimique BEC, voir Figure n° 58)

ressemblent à des bâtonnets facettés de 4 à 15  $\mu\text{m}$  de longueur environ. De petits grains noirs de taille un micron environ, très disséminés dans des aspérités, sont détectés: des analyses EDS indiquent des phases riches en fer, avec des rapports cationiques pour Ba:Fe évoluant de 1:8 à 1:10. La proportion des phases riches en fer augmente logiquement avec la teneur en oxyde de fer dans ces échantillons.

Les analyses EDS confirment les rapports cationiques (Ba: La: Fe: Nb) 2: 1: 0,9: 3,9 pour des cristallites TTB lanthane. Pour les céramiques d'euporium le bronze quadratique semble être appauvri en terre rare: des rapports cationiques (Ba: Eu: Fe: Nb) 2: 0,8: 1: 4,1 sont obtenus et de petits grains de fergusonite sont détectés.

#### **IV.B.3.2 Etude par microsonde X, spectrométrie à dispersion de longueur d'ondes**

Des surfaces d'environ 2,3  $\text{mm}^2$  sont analysées par Spectroscopie à Dispersion de Longueur d'ondes: les cartographies X des différents éléments chimiques et les microanalyses X quantitatives s'effectuent par la mesure des intensités des raies d'émission X des différents éléments (Ba- $L\alpha_1$ , Eu- $L\alpha_1$ , La- $L\alpha_1$ , Fe- $K\alpha_1$  and Nb- $L\alpha_1$ ). Des échantillons de  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de lanthane et d'euporium métallique sont utilisés comme étalons externes.

Les cartographies X du lanthane et du niobium des échantillons La1 et La5 sont très homogènes ce qui indique qu'il y a peu de fergusonite. Les zones riches en fer sont plus nombreuses pour La5 que pour La1. Les cartographies X réalisées sur les échantillons euporium sont plus contrastées: les zones riches en fer et en oxygène sont très étendues.

Parmi ces zones, certaines sont déficitaires en baryum, d'autre sont excédentaires: de l'hexaferrite a pu être détectée en retrouvant le rapport 1/12 de Ba/Fe, mais nous avons aussi trouvé plusieurs fois des oxydes de fer (hématite) et même le rapport  $\frac{1}{2}$  pour Ba/Fe (formation possible de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ). Les zones riches en euporium sont nombreuses et de petites tailles (inférieure à 5  $\mu\text{m}$ ).

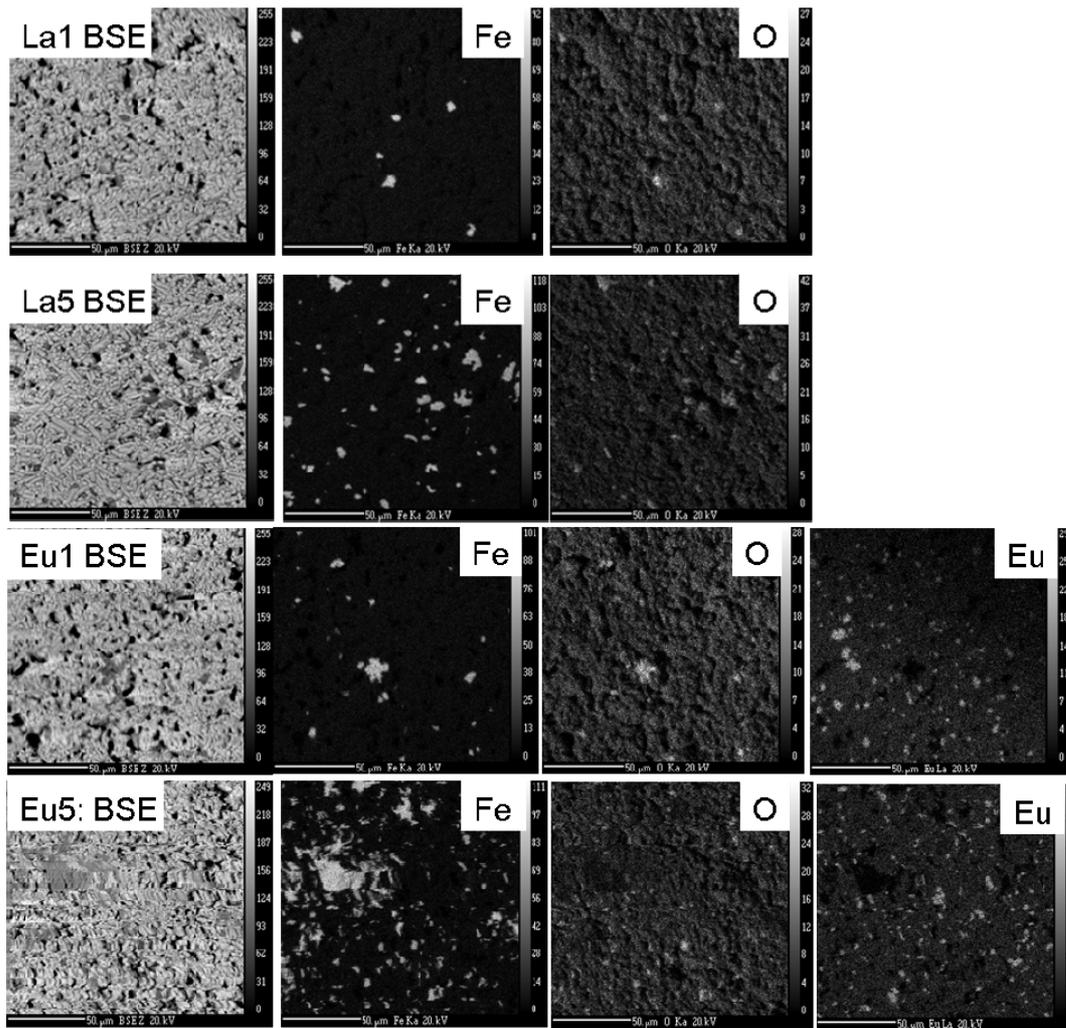


Figure n° 59: Cartographies X du fer, de l'oxygène et de la terre rare (europium uniquement),  
identification de la ferrite dans les céramiques composites

Des microanalyses X ont pu être ensuite réalisées: nous avons constaté des problèmes d'effets de charge sur les échantillons de TTB lanthane. Cela affecte un peu le dosage du niobium, mais l'effet sur les quantifications peut être corrigé (excepté pour l'échantillon La2).

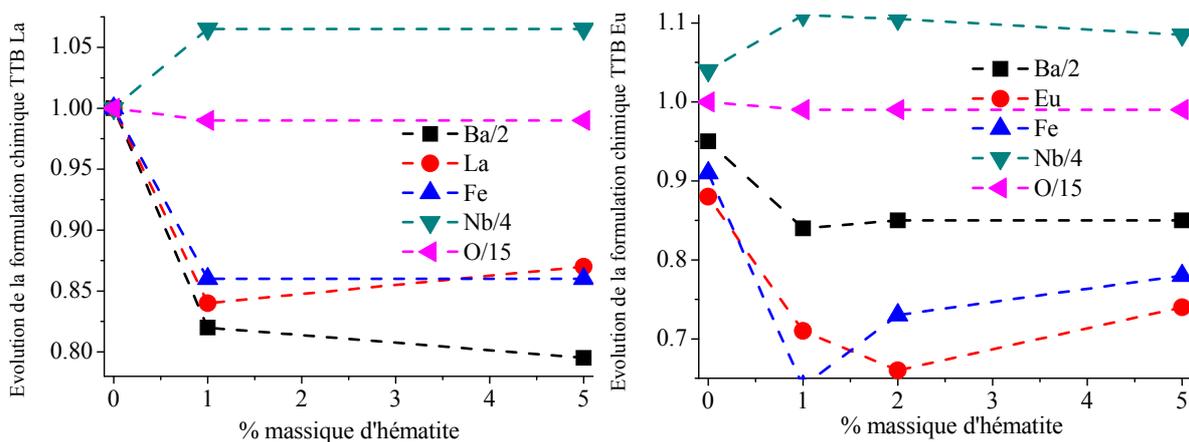
	Ba	Ln	Fe	Nb	O
<b>TTB La</b>	<b>1.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1</b>	<b>4.01</b>	<b>15</b>
La1	1.64	0.84	0.86	4.26	14.85
La5	1.59	0.86	0.87	4.26	14.83
<b>TTB Eu</b>	<b>1.94</b>	<b>0.81</b>	<b>0.86</b>	<b>4.22</b>	<b>15</b>
Eu1	1.67	0.71	0.64	4.46	14.86
Eu2	1.71	0.65	0.73	4.42	14.85
Eu5	1.71	0.74	0.78	4.33	14.85

Tableau n° 23: Résultats issus des microanalyses X sur les céramiques composites. Les teneurs des céramiques des TTB niobates de lanthane et d'europium sont rappelées (cf. chapitre III)

Pour les échantillons de TTB lanthane, l'introduction progressive d'hématite favorise le départ de baryum, d'un peu de terre rare et de fer, et provoque corrélativement un enrichissement de l'échantillon en niobium. Nous en déduisons que l'introduction d'hématite en excès favorise l'apparition d'hexaferrite de baryum et donc une diminution de la teneur en baryum. Il est plus surprenant de constater que les taux de terre rare, et même de fer malgré la « pression chimique » liée à l'excès d'hématite, diminuent dans les TTB.

Pour les échantillons de TTB europium, déjà déficitaires en fer et terre rare et excédentaires en niobium pour la compensation de charge, l'introduction d'hématite provoque d'abord une diminution du taux de fer et d'euporium dans le TTB (Eu1 ; Eu2), avant de voir ces taux remonter pour l'échantillon Eu5. Comme dans le cas du lanthane, le TTB perd du baryum (pour la formation d'hexaferrite avec l'oxyde de fer excédentaire). Il semble qu'il existe, dans ces composites, une corrélation directe entre la quantité de terre rare et de fer accommodées dans la matrice TTB, ce qui confirme le comportement cristalochimique envisagé lors de l'étude de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .

En traçant l'évolution de la teneur des éléments (coefficients stœchiométriques normalisés) en fonction du pourcentage massique d'hématite ajouté en excès, nous pouvons discuter des différences du comportement chimique des composites TTB lanthane ou europium.



**Figure n° 60: Evolution des coefficients stœchiométriques normalisés en fonction de l'ajout en % massique d'hématite pour les composites TTB lanthane et europium (d'après la WDS)**

Nous avons vu dans le chapitre III, que la ferrite se formait in-situ dans les céramiques de TTB, notamment lorsque la terre rare que l'on cherche à insérer en site de section carrée est

trop petite: la limite de stabilité de la matrice TTB, ne permet pas de remplir totalement ce canal avec la terre rare choisie. Le déficit de charge est alors essentiellement compensé par un réajustement du ratio niobium/fer dans la charpente octaédrique.

Ici, nous provoquons l'apparition de ferrite en très grande quantité (5% massique d'hématite en excès représente plus de 30% molaire d'hématite en excès dans le composite) comme le montre l'abaissement de la teneur en baryum.

Les formulations de ces composites, et de l'échantillon Eu5 en particulier, suggèrent qu'il existe également une limite minimale concernant le taux de remplissage des canaux pentagonaux et carrés. En effet celui-ci, dans tous les composites, est proche de 2,4 cations par unité formulaire. La combinaison de ces deux limites dans l'échantillon Eu5 est alors susceptible d'induire l'augmentation de la teneur en terre rare et en fer de cet échantillon, pour compenser l'important départ de baryum. Si ce mécanisme s'avère insuffisant, l'augmentation de la teneur en phases parasites (comme observé pour l'échantillon Eu5) permet de préserver une formulation stable pour le TTB. Dans les composites à base d'euporium, deux mécanismes (limitation lié à la terre rare et au taux de remplissage des canaux) concourent à la formation de ferrite et poussent le système à ses limites.

Ainsi, pour ces céramiques composites, la structure TTB est maintenue, l'excès de fer conduit à la formation d'hexaferrite de baryum, ce dernier étant libéré par la matrice TTB, qui n'est pas déstabilisée. Ces observations valident d'ores et déjà les postulats à l'origine de cette étude, tant du point de vue structural que chimique, et montrent que la stabilité de la matrice TTB, pour les compositions étudiées, nécessite un taux minimal de remplissage des canaux pentagonaux et carrés.

#### **IV.C Propriétés physiques des échantillons composites**

Cette partie est volontairement descriptive: lors de l'élaboration des échantillons, il n'était dans nos objectifs d'améliorer les propriétés physiques intrinsèques (diélectriques des TTB ou magnétiques de la ferrite) des échantillons, mais plutôt de confronter les résultats obtenus sur des céramiques de TTB niobates qui possèdent peu de ferrite, avec des nouveaux échantillons dont le caractère composite a été volontairement renforcé. Il nous a paru

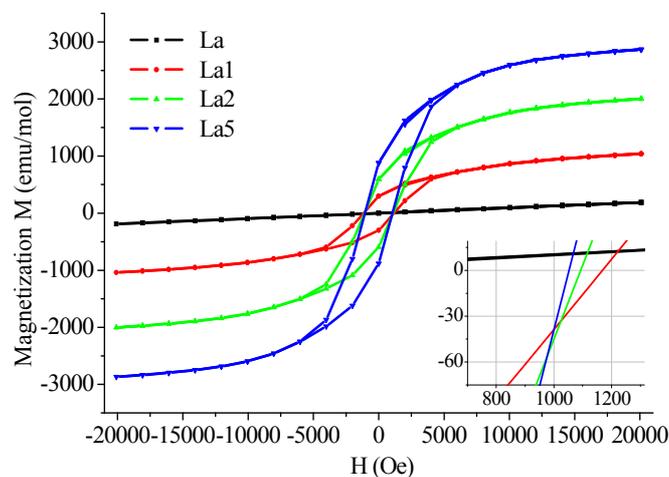
intéressant notamment de suivre les mesures magnétiques pour vérifier si les propriétés magnétiques de ce système composite (en particulier l'aimantation) pouvaient éventuellement être contrôlables.

## IV.C.1 Mesures magnétiques

### IV.C.1.1 Composites TTB lanthane

Au départ, l'échantillon de TTB lanthane, monophasé, est paramagnétique à température ambiante. Une hystérèse magnétique est observée pour tous les échantillons composites.

Sous 20 kOe, l'aimantation molaire augmente avec l'excès d'hématite alors que la valeur du champ coercitif reste constante. Ce résultat indique qu'une phase de même composition chimique est responsable des propriétés magnétiques des échantillons composites à température ambiante. Ceci est en accord avec le fait que seule de l'hexaferrite de baryum a été détectée en microsonde X et que les microanalyses X indiquent le départ d'une certaine quantité de baryum de la matrice TTB.

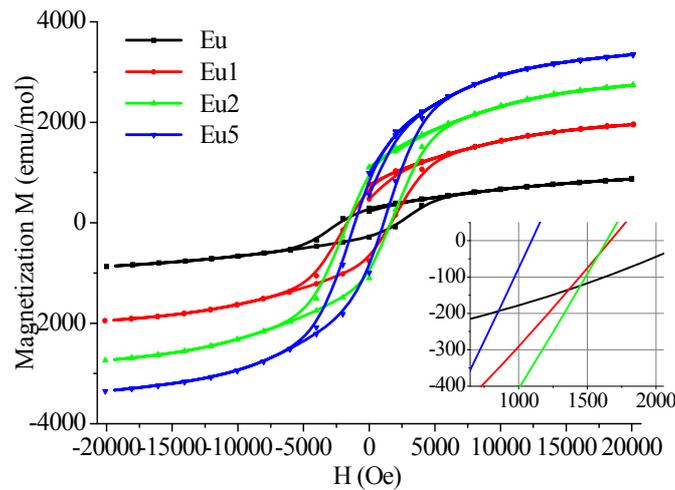


Composition	Aimantation (emu/mol) 20 kOe ,300K	Champ coercitif (Oe)
La	200	0
La1	1000	1000
La2	2000	1000
La5	2900	1000

Figure n° 61: Hystérèses magnétiques observées à 300K pour les composites TTB La

#### IV.C.1.2 Composites TTB europium

L'échantillon de TTB europium, polyphasé, présente une hystérèse magnétique à température ambiante. Sous 20 kOe, l'aimantation molaire augmente avec l'excès d'hématite alors que la valeur du champ coercitif reste constante pour les échantillons Eu1 et Eu2 mais augmente légèrement pour l'échantillon Eu5.



Composition	Aimantation (emu/mol) 20 kOe ,300K	Champ coercitif (Oe)
Eu	900	2400
Eu1	2000	1600
Eu2	2900	1600
Eu5	3400	1100

Figure n° 62: Hystérèses magnétiques observées à 300K pour les composites TTB Eu

Nous avons signalé que les ratios baryum/fer évoluaient sur les cartographies X collectées par microsonde de Castaing: il est possible que, localement, l'équilibre réactionnel soit "perturbé" par l'introduction d'hématite lors de la préparation des céramiques, et que la composition chimique de l'hexaferrite de baryum évolue en fonction de la teneur en hématite. Ceci expliquerait le changement du champ coercitif de cette phase magnétique. Nous pouvons en outre remarquer que la valeur de l'aimantation est doublée voire triplée, ce qui est en accord avec la formation d'une plus grande quantité de ferrite, et avec les résultats de microanalyses X.

La valeur de l'aimantation molaire pour l'échantillon Eu5 est par contre un peu faible comparée à l'excès de fer: cela pourrait s'expliquer par la présence d'hématite résiduelle dans l'échantillon (détectée en microsonde), qui est une phase antiferromagnétique.

#### **IV.C.2 Mesures diélectriques**

Les mesures diélectriques, présentées dans la Figure n° 63, sont réalisées à l'aide d'un analyseur Wayne-Kerr 6425 à 8 fréquences. Pour une meilleure lecture des résultats, seules quelques fréquences sont représentées: 500 Hz, 10 kHz, 50 kHz et 200 kHz.

Pour les TTB lanthane, les valeurs de  $\epsilon'$  varient entre 100 et 200. Les pertes diélectriques sont très faibles pour l'échantillon La1 ( $\epsilon''$  environ 5) mais de la conductivité apparaît dès 380K. Pour les échantillons La2 et La5, le régime de conduction s'établit à plus basses températures (~240K) les pertes diélectriques sont suffisamment élevées pour perturber l'évolution de  $\epsilon'$ : ceci montre que la contribution de la conductivité devient rapidement très importante dans ces échantillons.

Une relaxation semble se développer autour de 150K pour l'échantillon La5: cette anomalie diélectrique rappelle le comportement du TTB niobate de praséodyme.

Pour toutes les compositions de TTB europium la transition ferroélectrique détectée à 440K est maintenue : la partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité passe par un maximum, indépendant en fréquence, au voisinage de cette température. Les valeurs maximales de  $\epsilon'$  oscillent entre 250 et 350. Plus l'excès d'oxyde de fer est important, plus le régime de conductivité s'instaure à basse température. Ainsi l'échantillon Eu5 se montre conducteur dès 250K.

Ces résultats montrent que l'ajout d'hématite n'altère pas significativement le comportement diélectrique de la matrice TTB, hormis dans le cas de l'échantillon La5, mais de manière positive. Les pertes diélectriques augmentent cependant très vite avec l'ajout de cet oxyde de fer conducteur [7].

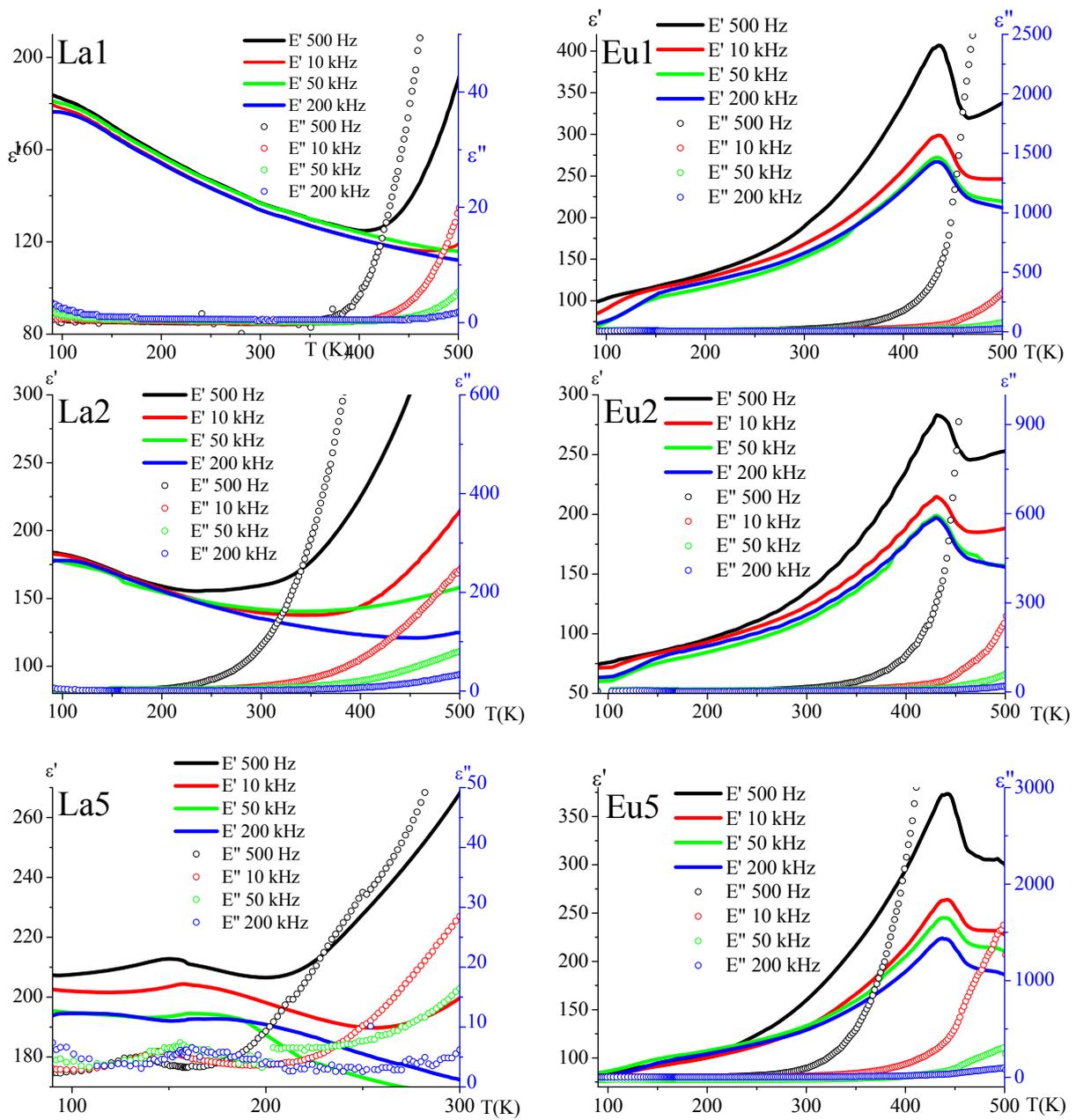


Figure n° 63: Evolution en température de la partie réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité dans les TTB La et Eu à 500 Hz, 10 kHz, 50 kHz et 200 kHz

## Conclusion

Au regard des mesures diélectriques et magnétiques, un contrôle de l'effet composite est tout à fait possible: en introduisant jusqu'à 33% molaire de fer dans une céramique TTB, la phase principale est peu perturbée. Au contraire, le système composite peut s'adapter à l'évolution de sa formulation, chimiquement d'une part, en ajustant sa stœchiométrie, et structuralement d'autre part, pour stabiliser les différents sites partiellement vacants.

L'élaboration de céramiques composites a été riche d'enseignements: elle confirme qu'un certain degré de liberté peut être exploité pour contrôler les propriétés magnétiques des échantillons de TTB niobates, sans altérer de manière significative les propriétés diélectriques et ferroélectriques. Il est donc possible d'augmenter fortement l'aimantation des composites tout en conservant ses propriétés ferroélectriques. Enfin, la répartition de la phase secondaire magnétique dans les différents échantillons est toujours homogène, ce qui montre bien que la relation "TTB-ferrite" qui était décrite au chapitre III pour les TTB niobate de terre rare est toujours valide dans ces céramiques, et n'est en rien perturbée lors de nos différentes synthèses. Cette considération d'ordre microstructurale est intéressante car elle ouvre la voie vers la synthèse de nouvelles familles de composites multiferroïques, le mécanisme de génération in-situ d'hexaferrite de baryum étant probablement extensible à d'autres TTB contenant du baryum.

## Références bibliographiques

- [1]: J.R. Carruthers, M. Grasso: *Sol. Sta. Sci.* 54, (1970), 1426
- [2]: R.S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 62, (1959), 27
- [3]: H.B. Brusset, H. Gillier-Pandraud, R. Mahe, *C.R. Acad. Sci*, C270, (1966), 302
- [4]: B.E. Jun, J.H. Park, H.J. Park, B.K. Moon et al., *Phys. Scr. T.*, 129, (2007), 190
- [5]: M. Venet, J.C. M'Peko, F.L. Zapotto et al., *Appl. Phys. Lett.* 94, (2009), 172901
- [6]: F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Sol. Sta. Sci.*, 11, (2009), 1709
- [7]: X. Qi, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, L. Li et al., *Adv. Funct. Mat.*, 14, (2004), 920

**CHAPITRE V: MODIFICATION DE LA CHARPENTE OCTAEDRIQUE, TTB NIOBOTANTALATES  
ET TANTALATES..... 161**

V.A	Introduction .....	161
V.B	Composés $Ba_2LnFeTa_xNb_{4-x}O_{15}$ .....	161
V.B.1	Elaboration des céramiques.....	162
V.B.1.1	Caractérisation structurale.....	167
V.B.1.2	Mesures diélectriques, évolution de $T_c$ avec l'ajout de tantale.....	172
V.B.2	Mesures magnétiques .....	174

## **V CHAPITRE V: Modification de la charpente octaédrique, TTB niobotantalates et tantalates**

### **V.A Introduction**

Nous avons vu dans les deux précédents chapitres, que l'insertion de terre rare dans la matrice TTB était limitée ce qui avait pour conséquence de générer deux phases secondaires dont les quantités sont corrélées entre elles et avec la nature de la terre rare. Un contrôle de la réactivité du système TTB-ferrite est possible si bien que l'état ferroélectrique et la réponse magnétique sont contrôlables chimiquement en choisissant la terre rare et/ou en introduisant un excès d'hématite dans les compositions nominales.

Ici, nous présentons l'étude de la substitution du niobium par du tantale: l'idée de départ consistait à remplacer progressivement le niobium pour modifier - améliorer dans la mesure du possible- l'accommodation de la terre rare. Ce résultat est théoriquement possible car l'introduction de tantale dans une charpente de type TTB à tendance à diminuer le volume de maille, ce qui pourrait favoriser l'accommodation des petites terres rares.

De plus, le tantale possède un degré d'oxydation V plus stable comparé au niobium qui peut être stabilisé au degré IV ou V. Le fait que le tantale soit peu réductible peut améliorer la réactivité de la phase TTB lors du chamottage et ce degré d'oxydation peut limiter l'apparition d'une conductivité d'origine extrinsèque.

### **V.B Composés $Ba_2LnFeTa_xNb_{4-x}O_{15}$**

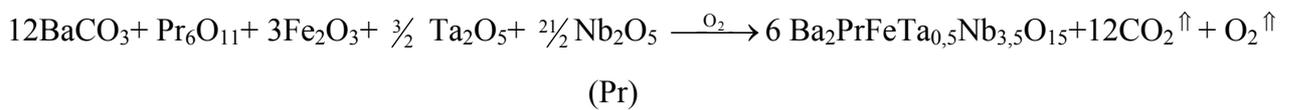
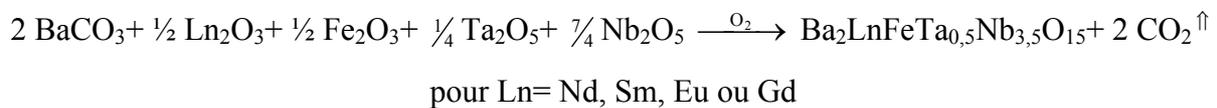
Trois séries d'échantillons ont été réalisées lors de cette étude: tout d'abord, une famille contenant peu de tantale avec  $x=0,5$   $Ba_2LnFeTa_{0,5}Nb_{3,5}O_{15}$  (les compositions sont annotées "T1/2N7/2 Ln" par la suite) puis  $x=1$   $Ba_2LnFeTaNb_3O_{15}$  (annotées "TN3 Ln") enfin les TTB tantaless de formulation chimique  $Ba_2LnFeTa_4O_{15}$  (annotées "Ta Ln"). Dans toutes ces séries, les terres rares introduites ("Ln") sont le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium et le gadolinium, ainsi que le lanthane dans la série Ta.

## V.B.1 Elaboration des céramiques

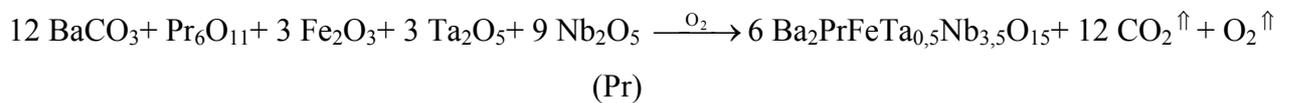
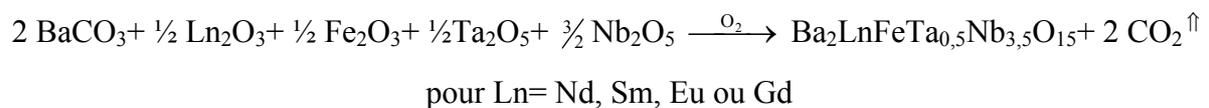
Toutes les barbotines et les pastilles crues sont soumises aux mêmes traitements thermiques au chamottage, comme au frittage. La préparation de compositions nominales des familles Ta<sub>1/2</sub>N<sub>7/2</sub>, TaN<sub>3</sub> et Ta sont réalisées de façon analogue à la famille des niobates Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

Les mécanismes réactionnels sont les suivants :

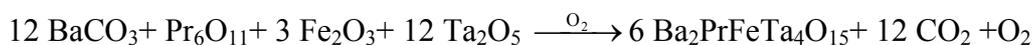
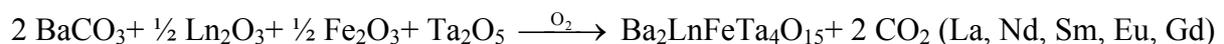
- x=0,5, famille des TTB T<sub>1/2</sub>N<sub>7/2</sub> de terres rares:



- x=1, famille des TTB TaN<sub>3</sub> de terres rares:



- x=4, famille des TTB Ta de terres rares:



Après pressage sous 0,5 T/cm<sup>2</sup> (kBar) toutes les pastilles sont calcinées à 1260°C durant un palier de 12 heures, après un palier intermédiaire de décarbonatation à 900°C de 5 heures. La réaction de synthèse a lieu dans une atmosphère enrichie en oxygène dans un four à moufle. Les céramiques sont ensuite broyées dans un mortier, et la qualité des chamottes ainsi obtenues est vérifiée par diffraction des rayons X.

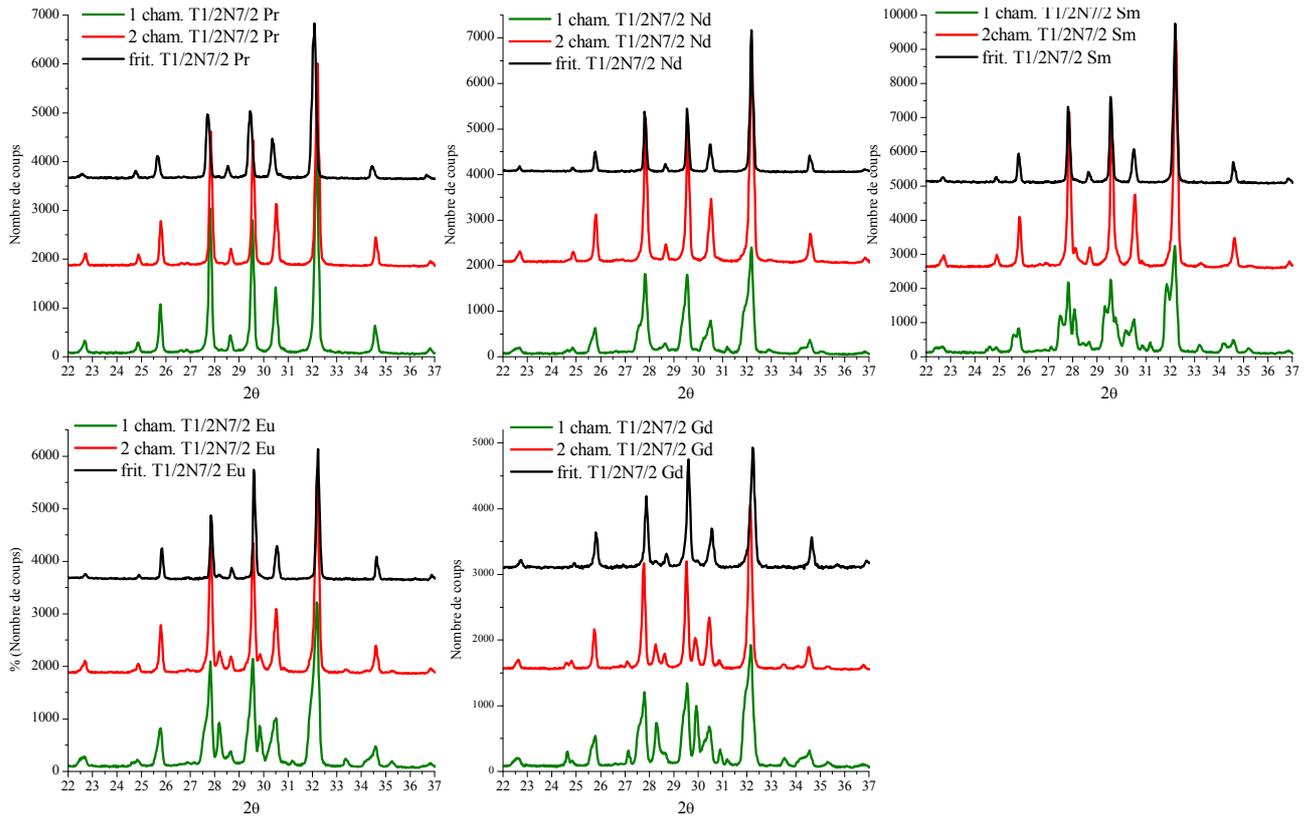


Figure n° 64: Diffractogrammes de céramiques de formulation  $Ba_2LnFeTa_{0.5}Nb_{3.5}O_{15}$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir)

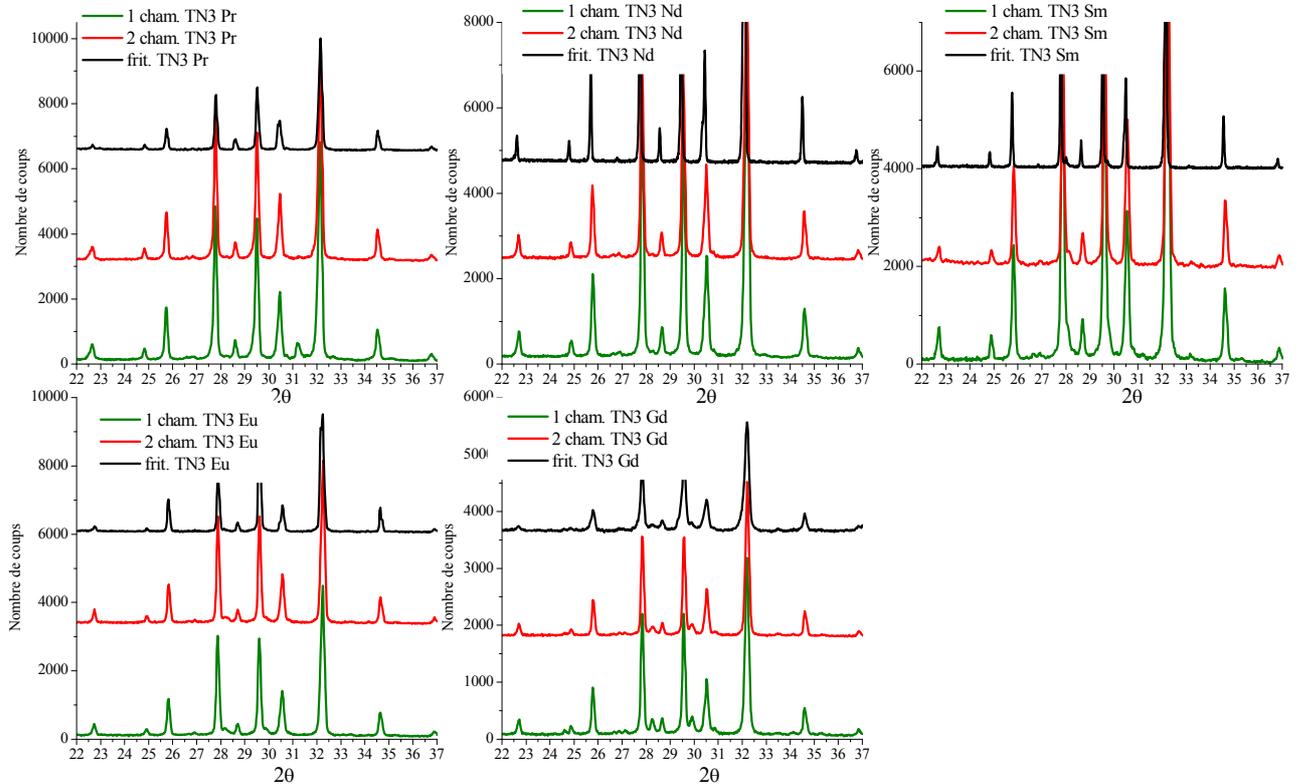
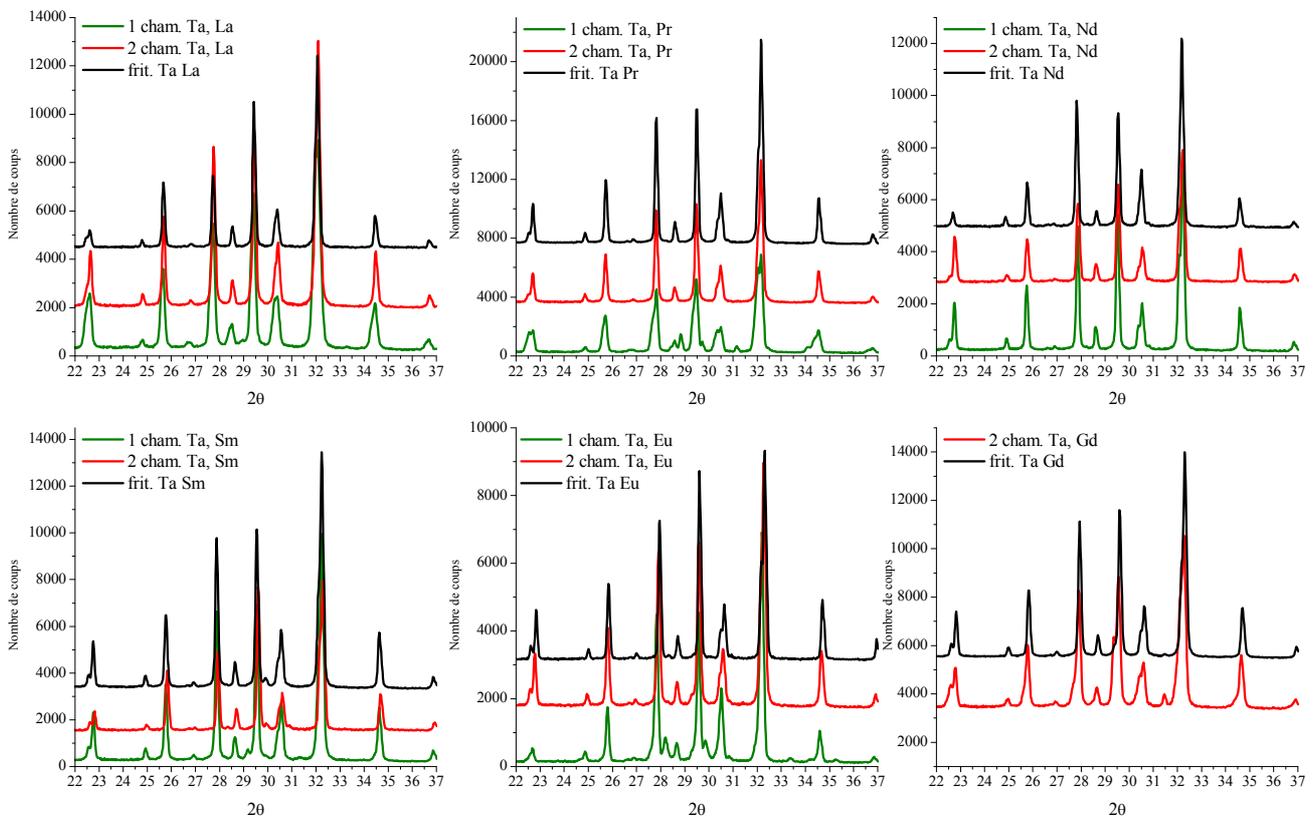


Figure n° 65: Diffractogrammes de céramiques de formulation  $Ba_2LnFeTaNb_3O_{15}$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir)

Pour les compositions de teneur en tantale  $x=0,5$  et  $x=1$ , les raies de Bragg de la phase TTB sont plutôt larges ou bien elles semblent se dédoubler: ce dernier constat est d'autant plus vrai que la terre rare est petite. Si l'on compare les diffractogrammes X de ces chamottes avec celle des TTB niobates, pour chaque terre rare, nous remarquons que la séquence de raies du TTB est bien conservée ( Figure n° 64 et Figure n° 65).

Pour les TTB tantalates, la séquence de raie des TTB est aussi conservée (voir Figure n° 66). Hormis le cas des tantalates de lanthane et de praséodyme où les largeurs à mi-hauteurs sont les plus élevées, le dédoublement des contributions de Bragg est moins flagrant. Cependant pour les tantalates de praséodyme, de samarium, et d'euporium, nous pouvons constater l'apparition de phases secondaires, notamment de la fergusonite de type  $\text{LnTaO}_4$  et un bronze quadratique type  $\text{Ba}_6\text{FeTa}_9\text{O}_{30}$ , une phase de structure orthorhombique. Une autre phase, de symétrie hexagonale et de formulation type  $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ , pourrait être attribuée à d'autres pics non identifiés de faible intensité (en dessous de 3% par rapport à la raie la plus intense du TTB).



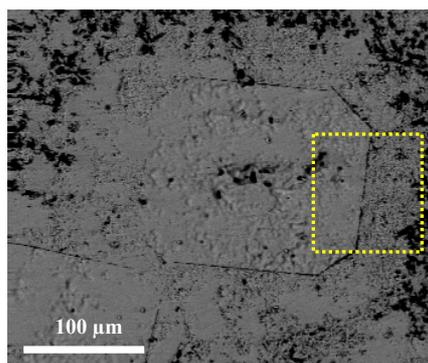
**Figure n° 66: Diffractogrammes de céramiques de formulation  $\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_4\text{O}_{15}$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir)**

Compte tenu de l'allure générale des diffractogrammes de poudre, de la difficulté à synthétiser les compositions cibles, et du fait que l'oxyde de tantale pentavalent est plus réfractaire que l'oxyde de niobium, nous avons entrepris de calciner une nouvelle fois nos produits à 1260°C pendant 12 heures. Les diffractogrammes X de poudre enregistrés montrent que ce deuxième traitement thermique semble favoriser la stabilité d'une unique phase TTB: la séquence des raies ne présente pas de décalage angulaire ( $2\theta$ ), les contributions de la phase principale sont plus fines et le dédoublement des raies, remarqué après premier chamottage, n'est plus observé. Enfin les contributions de plusieurs phases secondaires identifiées auparavant (dont le bronze orthorhombique  $Ba_6FeTa_9O_{30}$ ) ne sont plus détectées. De faibles quantités de fergusonite  $Ln(Nb,Ta)O_4$  sont identifiées pour:

- $x = 0,5$  et  $4$  : Ln= Sm, Eu, Gd
- $x = 1$  : Ln= Nd, Sm, Eu, Gd

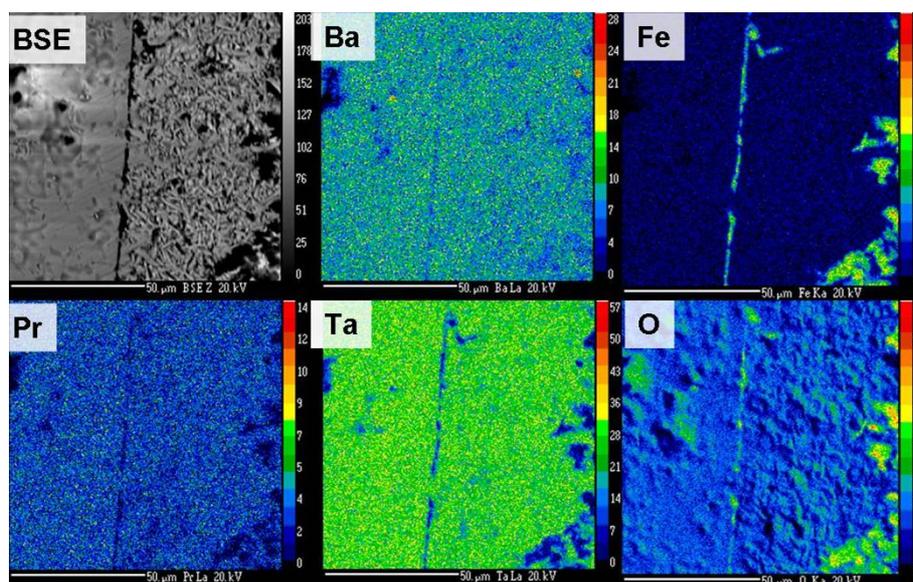
D'une façon qualitative, les intensités des raies de Bragg de la fergusonite paraissent comparables à celles observées dans les TTB niobates. Comme nous ne détectons pas de pérovskite ( $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ), ni de bronze hexagonal ( $Ba_3Nb_8O_{21}$ ), ni de ferrite ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), nous pouvons considérer une meilleure accommodation du baryum et une meilleure stabilisation du niobium et du fer dans la charpente octaédrique. Etant donné le comportement cristallographique observé dans la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ , cela suggère une meilleure accommodation de la terre rare dans le canal de section carrée.

Des pastilles sont alors frittées dans un four à moufle, pendant 10h, à 1380°C pour les TTB tantalates, 1350°C pour la solution solide  $Ba_2LnFeTa_{0,5}Nb_{3,5}O_{15}$  (T1/2N7/2 Ln) et 1340°C pour  $Ba_2LnFeTaNb_4O_{15}$  (TN3 Ln). L'aspect des céramiques des TTB tantalates se distingue des autres compositions: outre le fait qu'elles présentent un retrait plus important comparé aux céramiques de TTB niobate, ces échantillons montrent un état de surface plutôt inhomogène où de larges surfaces brillantes apparaissent, notamment pour les petites terres rares. Nous proposons en guise d'illustration, une image de microscopie électronique de microsonde de Castaing collectée pour le tantalate de praséodyme (Figure n° 67). Un cristallite de TTB de formule chimique très proche de la stœchiométrie visée se distingue clairement: il mesure 180 $\mu$ m de longueur.



**Figure n° 67: Cliché de microscopie électronique pour une céramique TTB tantalate de praséodyme. L'encadré jaune indique la zone où des cartographies et microanalyses X ont été effectuée en microsonde**

Comme illustré par la, deux zones différentes entourent ce cristallite : la première est constituée de grains de TTB en forme de bâtonnets d'environ 15 de  $\mu\text{m}$  de longueur, (similaire à ce qui avait été observé pour les TTB niobates). Les cartographies des différents éléments chimiques qui constituent ce grand cristallite et les grains de TTB qui l'entourent indiquent qu'il n'y a aucune fluctuation de composition marquante.



**Figure n° 68: Cartographies X des différents éléments pour une céramique TTB tantalate de praséodyme**

La frontière entre les deux zones est aisément détectable à la simple lecture des cartographies du tantale et du fer (Figure n° 68). La deuxième zone entourant le cristallite de tantalate est constellée de tâches noires en image BSE: des microanalyses X complémentaires dans ces zones indiquent la présence de grains d'hexaferrite de baryum. La quantité d'hexaferrite est très importante comparée aux observations réalisées sur le niobate de praséodyme. Par comparaison avec les autres tantalates de terre rare (gadolinium, europium),

où le même phénomène de croissance de cristallites TTB a été observé, les quantités d'hexaferrite observées dans l'échantillon  $\text{Ba}_2\text{PrFeTa}_4\text{O}_{15}$  sont très élevées, ce qui devrait influencer la réponse magnétique de ce composé.

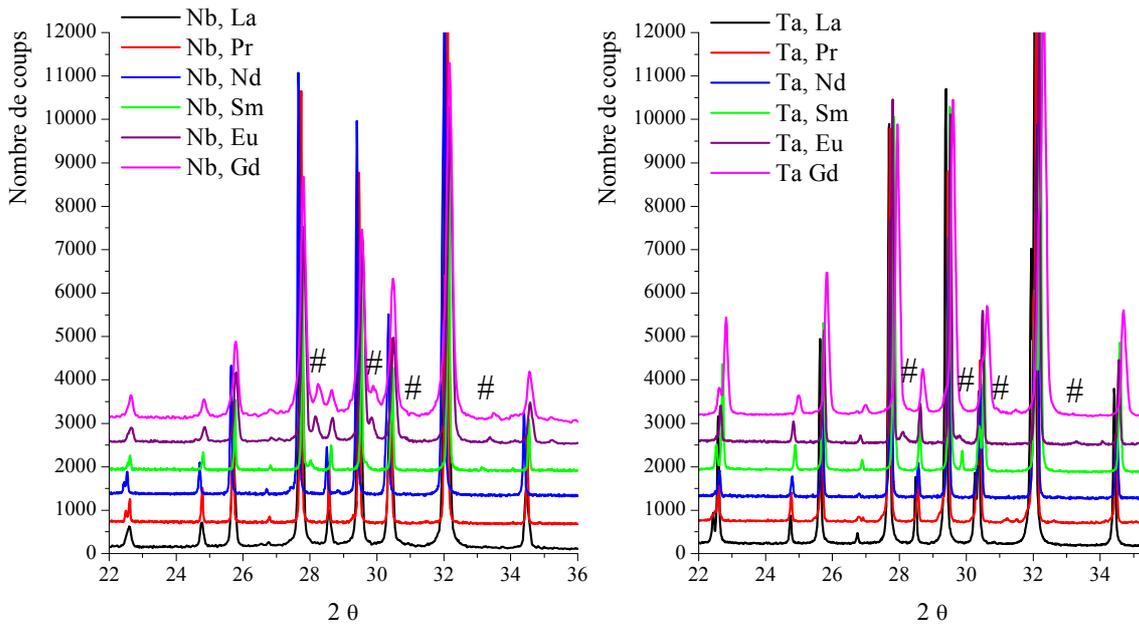
Les autres séries ( $x=0,5$  et  $1$ ) ne présentent pas le même aspect que les tantalates et sont plutôt semblables aux céramiques de TTB niobates. Les retraits mesurés sont du même ordre de grandeur pour les céramiques des familles  $\text{T1/2N7/2}$  et  $\text{TN3}$  et conduisent à des compacités moyennes comprises en 86% et 91%.

Même si les chamottages successifs ont permis de stabiliser avec succès les phases TTB au tantale et des niobotantalates, ceux-ci ont montré une réactivité particulière. Les conditions de frittage, bien qu'extrapolées des conditions optimisées pour les niobates, en tenant compte du caractère réfractaire du tantale, nécessitent d'être ajustées: de nouveaux échantillons de tantalate de lanthane et de néodyme frittés à  $1340^\circ\text{C}$  pendant 10h ont permis d'obtenir des céramiques plus homogènes sans que la compacité ne soit vraiment affectée.

Nous avons observé un phénomène de croissance cristalline en phase solide, probablement favorisé par une température de frittage et un temps de traitement thermique trop importants. Si ce phénomène est susceptible d'affecter la compacité des céramiques obtenues, cela n'a cependant pas dégradé la composition de la phase TTB, comme le montrent les analyses microsonde. Cette croissance cristalline spontanée de certains grains de TTB au sein de la céramique semble favoriser une légère ségrégation de ferrite, dont les quantités semblent être semblables à celles détectées dans les niobates de terre rare, le tantalate de praséodyme mis à part.

### **V.B.1.1 Caractérisation structurale**

D'une manière générale, les diffractogrammes de RX de céramiques présentent des séquences de raies de Bragg TTB très fines, pour chaque composition. La substitution complète du niobium par du tantale favorise l'accommodation de la terre rare comme le suggère une comparaison qualitative des diffractogrammes (temps de comptage 300 sec, pas de  $0,08^\circ 2\theta$ ) des TTB niobates et des tantalates (Figure n° 69).



**Figure n° 69: Diffractogrammes de poudre, céramiques de TTb niobates et tantalates broyées. La fergusonite est indiquée avec #**

Nous pouvons remarquer une raie supplémentaire, observée à  $30^\circ$   $2\theta$  sur le diffractogramme de poudre du tantalate de samarium: si cette contribution est compatible avec la séquence de raie de  $\text{SmTaO}_4$ , elle serait la seule vraiment identifiée pour cette phase. Enfin à plus hauts angles, trois raies non indexées sont détectées: deux de faible intensité à  $49,78^\circ$ ,  $59,17^\circ$  et une dernière, de forte intensité, à  $57,51^\circ$ , qui peuvent être attribuées à une surstructure: des essais d'indexation des raies réalisés avec Dicvol permettent de prendre en compte les raies à  $30^\circ$  et  $49,78^\circ$  en considérant un doublement de  $a$ , avec une maille présentant de bons facteurs de mérite :

$$a = 24,95 \text{ \AA} \quad b = 12,47 \text{ \AA} \quad c = 3,91 \text{ \AA}$$

$$M_{21} = 106,0 \text{ et } F_{21} = 168,6$$

Cependant aucune hypothèse structurale valide n'a pu être construite à partir de cette maille.

Il n'y a rien de nouveau qui se dégage de l'analyse des diffractogrammes des niobotantalates: la fergusonite est identifiable, et la séquences de raies de ces compositions est identique à celle des niobates.

Des affinements de structure sont réalisés par la méthode de Rietveld sur les tantalates et les niobotantalates de terre rare avec l'hypothèse d'une structure quadratique (groupe

d'espace P4/mbm). Le groupe d'espace Pba2 a aussi été testé. Les positions atomiques entrées au départ dans le logiciel Fullproff correspondent au modèle de Kamba et Savinov [1].

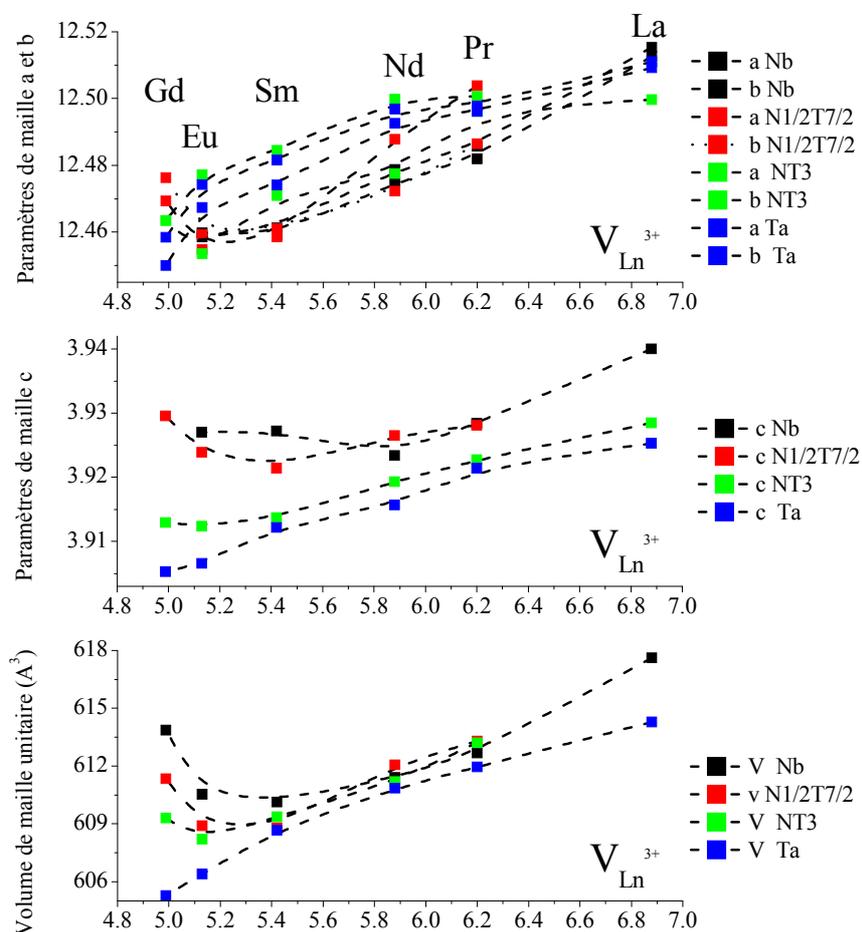
Après un ajustement de profil (fonction de type Pseudo-Voigt), ces positions sont progressivement affinées, puis les facteurs de déplacement atomique isotrope sont introduits. Les détails des résultats n'étant pas indispensables pour appréhender le comportement cristallographique de ces familles, qui s'avère relativement conventionnel, nous nous contenterons d'énumérer les tendances générales identifiées au cours de ces affinements :

- quelle que soit la stratégie d'affinement, les positions atomiques affinées demeurent semblables pour une même composition,
- les valeurs de déplacements atomiques, affinés dans le cas des tantalates, sont inférieures de 30% environ pour chaque site cristallographique par rapport à celles des niobates. Les facteurs isotropes  $\beta_{\text{iso}}$  des oxygènes, fixés à  $1,2 \text{ \AA}^2$ , donnent des valeurs acceptables pour les cations (ex:  $1,4 \text{ \AA}^2$  pour le baryum et  $0,6 \text{ \AA}^2$  pour la terre rare).
- les positions atomiques et l'agitation thermique ne sont que très peu modifiées avec une description dans le groupe d'espace Pba2. L'écart entre les paramètres de maille a et b reste faible et assez constant  $\Delta_{a-b}=0,01 \text{ \AA}$  quelque soit la terre rare et le taux de substitution.
- les facteurs d'accord restent corrects en moyenne ( $\chi^2 \approx 2,3$ ,  $R_B \approx 9\%$ ), quelles que soient les compositions.

L'évolution des paramètres et du volume de la maille unitaire en fonction du taux de substitution sont présentées sur la Figure n° 70 pour le groupe d'espace Pba2. Les paramètres de maille diminuent avec le rayon de la terre rare (du lanthane à l'europium). Les valeurs des paramètres a et b ne se différencient pas significativement en fonction du taux de tantale. Cette remarque ne s'applique pas pour le paramètre c qui diminue avec la teneur en tantale.

Dans le cas particulier du gadolinium, nous observons que les paramètres de maille a, b et c sont les plus petits dans la famille des tantalates si bien que l'évolution du volume de maille est monotone, ce dernier diminuant avec le rayon de la terre rare. Dans les niobotantalates, l'accroissement de a, b et c est moins marqué quand le taux de terre rare augmente, en comparaison avec les niobates. Ces remarques suggèrent une accommodation du gadolinium favorisée par la substitution totale du niobium pour le tantale. Au regard des

diffractogrammes de poudres et des données cristallographiques, nous pouvons étendre ce constat pour les petites terres rares (samarium, europium et gadolinium). Ainsi pour la série des tantalates, la loi de Végard est quasiment restaurée et le comportement cristallographique original qui avait été observé pour la famille des niobates disparaît.



**Figure n° 70: Evolution des paramètres et du volume de maille pour les échantillons de TTB de terre rare, dans l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pba2)**

La substitution progressive du niobium par le tantale a été effectuée avec succès sur les TTB niobate de formulation de  $Ba_2LnFeTa_xNb_{4-x}O_{15}$ : la synthèse de ces composés a nécessité deux chamottages, ce qui montre qu'il faut adapter les conditions de synthèse en fonction de la teneur d'oxyde de tantale -réfractaire- dans les compositions nominales. Les TTB niobotantalates et tantalates présentent les mêmes caractéristiques structurales que les TTB niobates. La substitution partielle du niobium par le tantale favorise l'accommodation des petites terres rares (samarium et europium), et la substitution totale permet d'obtenir une composition de TTB gadolinium qui ne se singularise pas des autres membres de la famille.

D'une façon générale, le volume de maille diminue quand le taux de substitution augmente: ce constat montre bien que le volume du site hôte de la terre rare est trop important dans les niobates, d'où la difficulté à stabiliser les petites terres rares.

Le remplacement du niobium par le tantale conduit très souvent à une diminution de la température de Curie. Lu Z. G. et coll. [2] a montré que la transition ferroélectrique-paraélectrique est fortement modifiée dans la solution solide  $\text{Pb}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_{15}$ : le maximum de la permittivité diélectrique et la valeur de la température de transition diminuent quand on introduit progressivement du tantale. Ceci est en accord avec le fait que la valeur du paramètre  $c$  (axe polaire) diminue. Dans la solution solide de  $\text{Ba}_{2,5}\text{NaTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{15}$ , A. Simon-Perron et J.P. Chaminade ont montré que la température de transition ferroélectrique diminue linéairement avec le taux de substitution  $x$ , jusqu'à tendre vers 10K [3, 4].

Ce type de comportement ne se limite pas à la structure bronze quadratique: en effet, dans les pérovskites de formulation type  $\text{PbM}_{0,5}(\text{Nd,Ta})_{0,5}\text{O}_3$  avec  $M = (\text{Mg, Fe, Ni})$  les fortes teneurs en tantale favorisent l'abaissement de la température de Curie ferroélectrique accompagnée d'une diminution générale de permittivité. L'excentration du cation pentavalent qui entraîne la déformation des octaèdres d'oxygène et l'apparition de la polarisation est moins forte dans le cas des composés au tantale. Il en résulte alors une polarisation spontanée plus faible [5].

Dans le cas de la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  étudiée à l'ICMCB [6, 7] la substitution du tantale par du niobium permet de diminuer la covalence moyenne du réseau métal-oxygène et conduit à l'augmentation contrôlée de  $T_c$  (de 0K à 680K). Dans cette solution solide, la démarche a été de déstabiliser l'état paraélectrique de  $\text{KTaO}_3$ . L'hybridation métal-oxygène dans cette phase est très marquée (fort recouvrement orbitalaire, et niveaux d'énergies des orbitales atomiques du métal et de l'oxygène proches).

Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous nous attendons à l'abaissement de la température de Curie ferroélectrique dans les TTB, avec l'augmentation du taux de tantale en site octaédrique: ce postulat est soutenu par l'étude cristallographique des TTB de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_x\text{Nb}_{4-x}\text{O}_{15}$  qui a montré que les distorsions de la matrice TTB sont fortement atténuées lorsque nous ajoutons du tantale dans la matrice.

### V.B.1.2 Mesures diélectriques, évolution de $T_c$ avec l'ajout de tantale

La substitution totale du niobium par du tantale supprime la mise en place d'un ordre polaire ferroélectrique: des mesures diélectriques réalisées à l'aide d'un pont Wayne-Kerr pour des températures comprises en 78 et 550K nous montrent que la permittivité ainsi que les pertes diélectriques évoluent de façon monotone sur toute la gamme de température. Aucun maximum de la permittivité, dépendant ou non en fréquence, n'est relevable pour ces échantillons (Figure n° 71). Nous pouvons aussi remarquer que valeur moyenne de la permittivité évolue autour de 40/60 et que les céramiques présentent des pertes relativement faibles: ceci est en accord avec l'effet attendu d'une substitution par le tantale et le fait que les capacités sont élevées pour ces céramiques (entre 91 et 94 %).

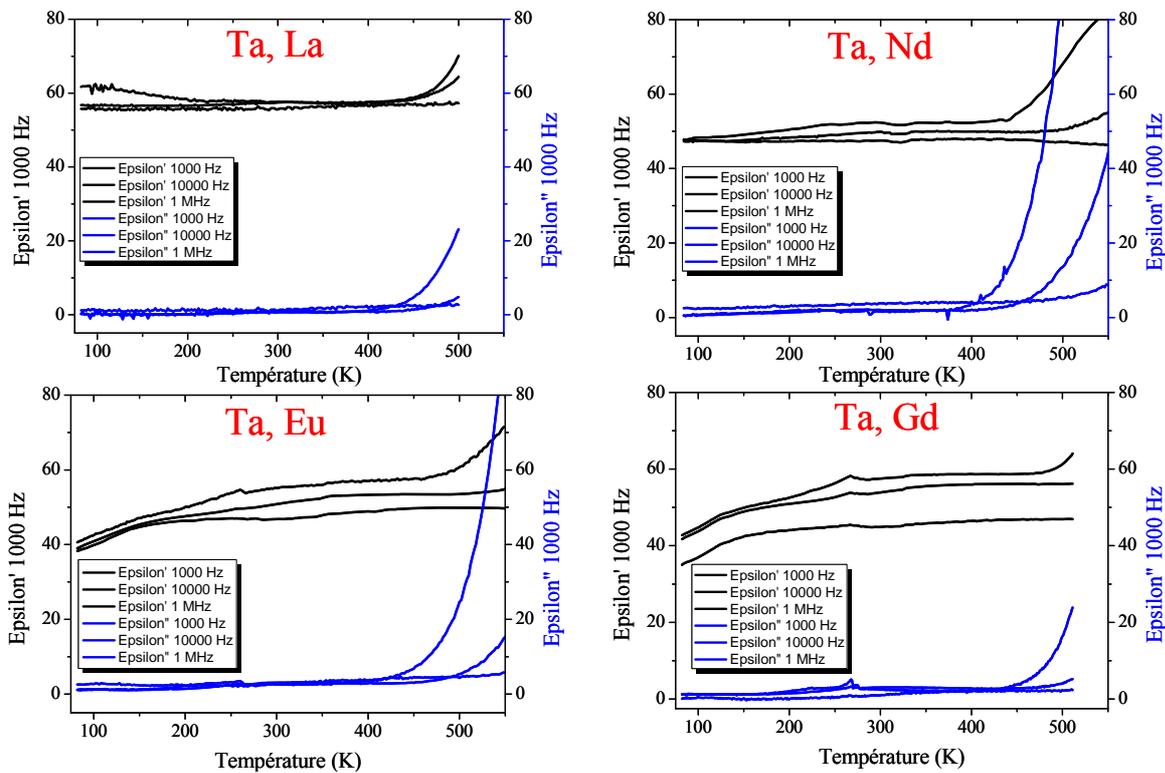
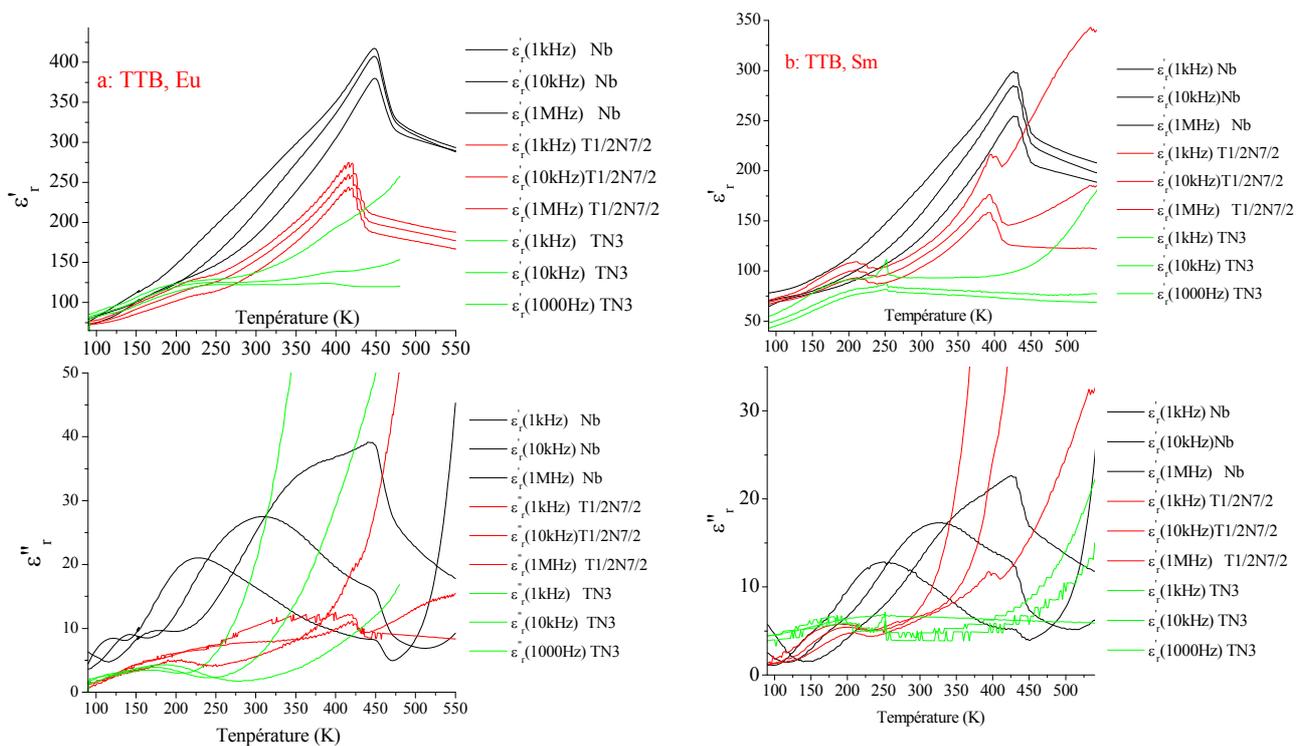


Figure n° 71: Mesures diélectriques pour les TTB tantalates ( $L_n = \text{La; Nd, Eu, Gd}$ ), évolution de la partie réelle  $\epsilon_r'(T)$  et imaginaire  $\epsilon_r''(T)$  de la permittivité en fonction de la température.

Les mesures diélectriques des tantalates de praséodyme et de samarium ne sont pas présentées: la partie réelle de la permittivité est fortement perturbée par un régime de conductivité qui s'établit dès 250K pour les deux compositions en raison de leur faible capacité (88%).

Seule la famille présentant le taux de substitution le plus faible ( $x=0,5$ ) permet de préserver un ordre polaire. En effet, les TTB de samarium et d'euporium de cette famille présentent un pic dans l'évolution de la permittivité en température, dont le maximum est indépendant en fréquence.

Pour l'échantillon samarium de la famille  $T1/2N7/2$ , un maximum est observé dans la partie réelle de la permittivité à 382K. Ce maximum n'est clairement identifiable que pour une fréquence suffisamment élevée, à partir de 50kHz dans la partie imaginaire. L'échantillon euporium de la même famille est moins conducteur, le maximum de la permittivité signalant la transition ferroélectrique est alors plus marquée. A titre d'illustration, les mesures diélectriques des TTB niobotantalates TN3 de samarium et d'euporium, sont tracées avec celles des échantillons TTB néodyme et N1/2T7/2 dans la figure ci-dessous:



**Figure n° 72: Evolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour les teneurs en tantale  $x=0, 0,5$  et 1 pour les TTB d'euporium (a) et de samarium (b)**

Des mesures diélectriques complémentaires des tantalates et niobotantalates de terre rare ont pu être réalisées de 10K à 300K, sans mettre en évidence une anomalie diélectrique, si bien que nous pouvons résumer les propriétés ferroélectriques au sein des différentes familles étudiées dans le Tableau n° 24:

Terre Rare	x=0, Niobates	x=0.5 T1/2N7/2	x=1 TN3	x=3 Tantaes
<b>La</b>	relaxeur 70K	X	X	rien
<b>Pr</b>	relaxeur 170K	rien	rien	rien
<b>Nd</b>	ferroélectrique 323K	rien	rien	rien
<b>Sm</b>	ferroélectrique 405K	ferroélectrique 382K	rien	rien
<b>Eu</b>	ferroélectrique 440K	ferroélectrique 417K	rien	rien
<b>Gd</b>	relaxeur 300K	rien	rien	rien

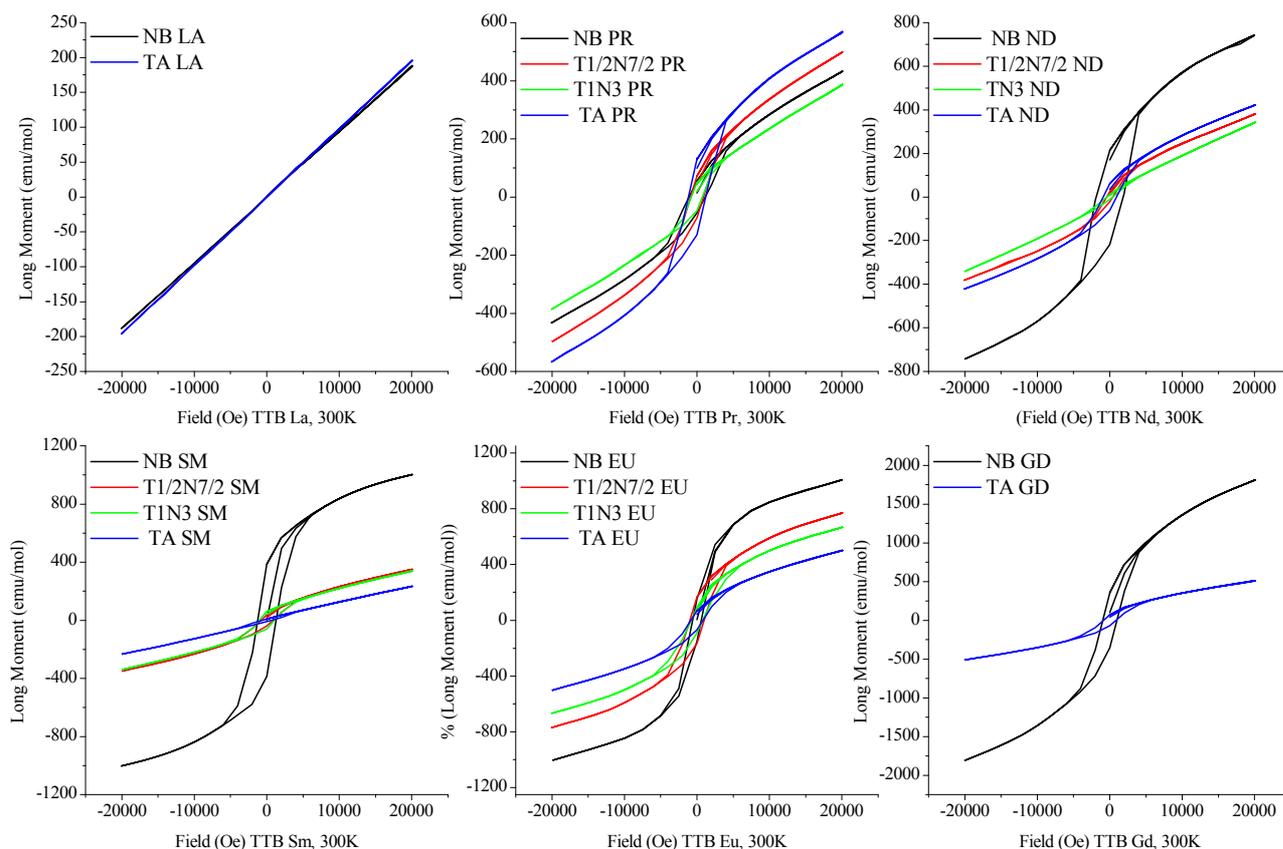
**Tableau n° 24: Récapitulatif du comportement diélectrique des différents TTB synthétisés**

Les mesures diélectriques confirment que l'ordre polaire est affecté par l'introduction de tantale dans la charpente octaédrique. Même si les octaèdres semblent être contractés, et les petites terres rares semblent être mieux accommodées dans les matrices TTB contenant du tantale, ce dernier limite également les distorsions de la charpente octaédrique favorables à l'établissement d'un ordre polaire. Des mesures par spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que des études structurales sur monocristal permettraient d'établir clairement l'influence de cette substitution sur la charpente octaédrique et l'évolution de la polarisation en fonction du taux de substitution.

## V.B.2 Mesures magnétiques

Des cycles d'hystérésis à température ambiante ont pu être mesurés à l'aide du magnétomètre SQUID du laboratoire. Nous avons vu dans le chapitre III (microsonde de Castaing - Mesures magnétiques) que l'analyse de ces enregistrements permettaient de discuter de la stabilité chimique des bronzes quadratiques, en particulier de l'apparition dans les céramiques TTB d'hexaferrite de baryum générée in-situ lors des différents traitements thermiques.

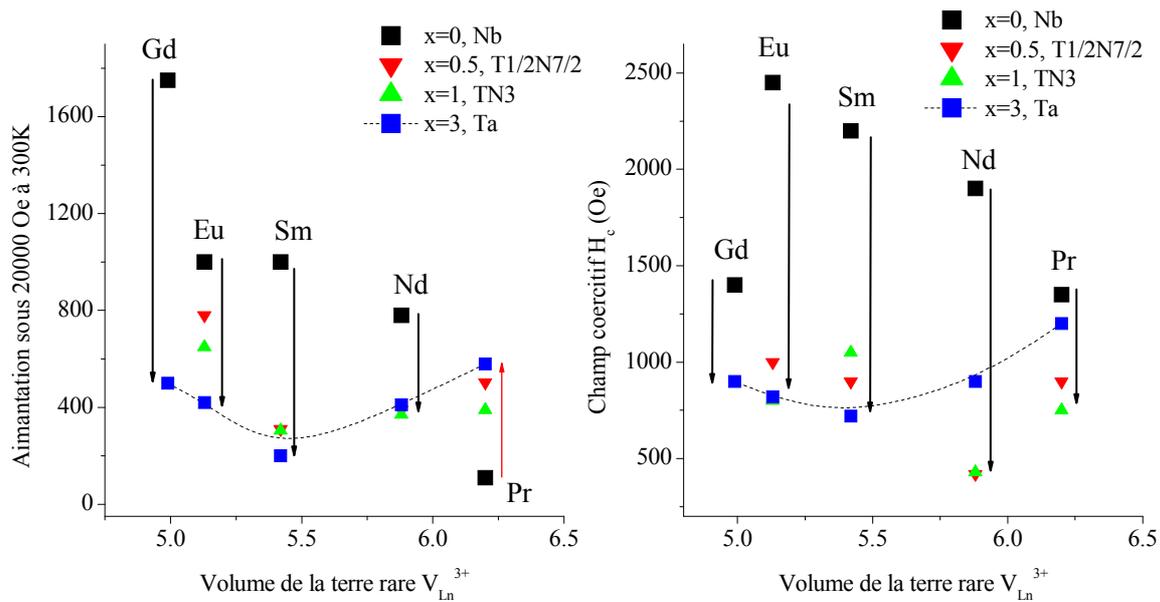
Les hystérèses collectées pour les niobates sont tracées en noir (Figure n° 73): elles permettent d'estimer qualitativement s'il y a plus ou moins de ferrite dans chaque céramique. Dans un premier temps nous pouvons constater que le tantalate de lanthane est paramagnétique: ceci est en accord avec les données radiocristallographiques qui indiquent l'absence de phase secondaires pour ce tantalate.



**Figure n° 73: Hystérèses magnétiques à 300K pour les TTB de formule  $Ba_2LnFeTa_xNb_{4-x}O_{15}$ , niobates ( $x=0$ ), niobotantalates ( $x=0,5$  et  $1$ ) et tantalates ( $x=3$ ), comparaison par terre rare**

L'hystérèse magnétique du tantalate de praséodyme présente une aimantation sous 2 Teslas plus importante que celle TTB niobate: nous pouvons conclure à une présence plus importante de ferrite pour cet échantillon. Ceci est en accord avec les données de microsonde discutées dans la partie 1 de ce chapitre. Pour cette terre rare, plus le taux de tantale diminue, plus la valeur de l'aimantation sous 2T diminue. Cela suggère une mauvaise stabilité du praséodyme, voire du fer, dans le TTB provoquée par l'insertion de tantale dans la matrice.

Pour les autres terres rares (néodyme, samarium, europium, gadolinium), nous pouvons constater que plus le taux de tantale augmente, plus l'aimantation du TTB chute fortement. Pour la substitution totale du niobium par du tantale, l'aimantation sous 2 Teslas évolue autour de 400 emu/mol. Pour le tantalate de samarium, l'hystérèse est presque absente et la valeur de l'aimantation chute à 220 emu/mol. Ces observations sont supportées par des analyses de microsonde qui indiquent la présence de phases riche en fer en moins grande quantité que pour les TTB niobates.



**Figure n° 74: Valeurs d'aimantation sous 20000 Oe et du champ coercitif pour les hystérèses magnétiques à 300K des TTB niobates ( $x=0$ ), niobotantalates ( $x=0,5$  et  $1$ ) et tantalates ( $x=3$ ), comparaison par terre rare. Les flèches indiquent l'augmentation de la quantité de tantale.**

Il est plus délicat de discuter de l'évolution des valeurs du champ coercitif en fonction de la composition chimique: dans le cas des tantalates, ces valeurs diminuent fortement vers une valeur moyenne de 1000 Oe, ce qui suggère une phase secondaire magnétique à température ambiante de composition proche de l'hexaferrite de baryum (cette valeur de champ coercitif moyen est comparable à celle de la phase secondaire détectée pour le niobate de praséodyme).

L'étude comparative des cycles d'hystérèses magnétiques montre donc que l'introduction progressive de tantale dans la charpente permet d'accommoder mieux les petites terres rares, du néodyme au gadolinium, dans le canal de section carrée. Ceci a pour effet de réduire la quantité d'hexaferrite de baryum et donc de diminuer l'activité magnétique de ces composites.

## Conclusion

La substitution du niobium par le tantale a été fructueuse tant du point de vue de la compréhension de la chimie du système bronze quadratique de terre rare, que du point de vue de ses propriétés physiques. Les données radiocristallographiques et les mesures diélectriques montrent que la substitution du niobium par le tantale dans notre système a des effets comparables à ceux reportés dans la littérature (niobotantalates de baryum et de sodium): la diminution de la température d'ordre ferroélectrique avec l'introduction du tantale.

Cependant, nous ne pouvons pas aller jusqu'à envisager un comportement de type KTN, et conclure à la stabilisation de la phase paraélectrique favorisée par l'introduction de tantale dans la charpente octaédrique du TTB. Plusieurs autres paramètres cristallographiques (présence ou absence de distorsion de la charpente octaédrique, homogénéité de la distribution des cations en sites octaédrique...) sont susceptibles d'influencer le comportement diélectrique dans ces familles. Au regard des résultats encourageants obtenus pour les composés  $\text{Ba}_2\text{SmFeTa}_{1/2}\text{Nb}_{7/2}\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_2\text{EuFeTa}_{1/2}\text{Nb}_{7/2}\text{O}_{15}$ , cette étude a cependant permis d'identifier dans la substitution niobium-tantale un autre levier cristallographique permettant de moduler les propriétés des composites multiferroïques de type TTB. Il est à noter que cette substitution revient finalement à proposer trois cations différents au sein de la charpente octaédrique, ce qui n'a pas vraiment d'équivalent dans les pérovskites ferroélectriques.

Cette étude confirme l'interprétation du comportement cristallographique des niobates dans lesquels la charpente octaédrique se distord pour accommoder les petites terres rares: avec l'introduction de tantale dans la charpente octaédrique, la contraction de la charpente octaédrique diminue les distorsions nécessaires à l'accommodation de la terre rare. Des études structurales complémentaires (neutrons, monocristaux) permettront de confirmer ces considérations, et d'élucider la structure originale du tantalate de samarium.

## Références bibliographiques

- [1]: V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, M. Savinov, J. Petzelt et al., *J. Appl. Phys.*, 101 (2007), 054115
- [2]: Z.G. Lu, J.P. Bonnet, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Eur. J. Sol. Sta. Inorg. Chem.*, 30-9, (1993), 817
- [3]: A. Simon, thèse Bordeaux (1976)
- [4]: M. Pouchard, J.P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, *J. Sol. Sta. Chem*, 14, (1975), 274
- [5]: B.C. Woo, B.K. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, (2003), 6037
- [6]: C. Elissalde, A. Villesuzanne, J. Ravez, M. Pouchard, *Ferroelectrics* 199, (1997), 131
- [7]: C. Elissalde, A. Villesuzanne, V. Hornebecq, J. Ravez, *Ferroelectrics* 229, (1999), 1

**CHAPITRE VI: DE FERROELECTRIQUE A RELAXEUR, ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE**  
**Ba<sub>2</sub>Pr<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>FeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.....180**

VI.A	Introduction .....	180
VI.B	La solution solide Ba <sub>2</sub> Pr <sub>x</sub> Nd <sub>1-x</sub> FeNb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> .....	181
VI.B.1	Qualité des céramiques.....	181
VI.B.2	Structure et composition chimique.....	184
VI.B.2.1	Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	184
VI.B.2.2	Etude de la composition chimique par microsonde X.....	186
VI.C	Comportement diélectrique de la solution solide.....	188
VI.C.1	Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe .....	189
VI.C.2	Etude de l'effet relaxeur pour x≠0 .....	194
VI.C.3	Modélisation du comportement diélectrique de la solution solide.....	196
VI.C.3.1	Normalisation de la permittivité en fonction de la température.....	197
VI.C.3.2	Loi de mélange appliquée pour la solution solide.....	198
VI.C.4	Etude par spectroscopie Raman .....	200
VI.C.4.1	Comparaison de spectres Raman à l'état para/ferroélectrique ou relaxeur. 200	
VI.C.4.2	Effet de la température, cas de P6N4 .....	203
VI.C.4.3	Conclusion concernant le passage de l'état ferroélectrique à relaxeur .....	204
VI.C.5	Hypothèse : perturbation de la portée des corrélations ferroélectriques .....	205

# VI CHAPITRE VI: De ferroélectrique à relaxeur, étude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$

## VI.A Introduction

Dans le chapitre III, nous avons observé que le volume de la maille unitaire des TTB niobates évolue en fonction du volume de la terre rare. Ce dernier devient un critère cristallographique incontournable pour discuter de l'évolution des propriétés diélectriques et magnétiques. En fonction de la terre rare, le TTB niobate peut être soit ferroélectrique, soit relaxeur.

Comme nous l'avons souligné au chapitre III, la température de mise en ordre diélectrique laisse supposer qu'il existe un volume "critique" qui permet de prédire si le matériau sera ferroélectrique ou relaxeur: lorsque le volume de maille est supérieur à  $611 \text{ \AA}^3$  (volume de maille du niobate de praséodyme) il semblerait que les TTB soient relaxeurs et s'il est inférieur à  $611 \text{ \AA}^3$  (volume de maille du niobate de néodyme), alors les TTB deviennent ferroélectriques.

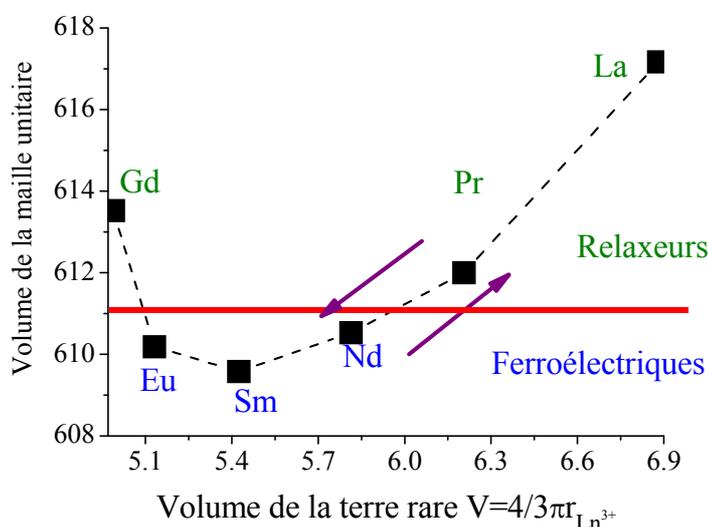


Figure n° 75: Caractère ferroélectrique et relaxeur des niobates en fonction du volume de la maille unitaire

Hormis le cas du niobate de gadolinium, dont les propriétés diélectriques sont très sensibles aux conditions d'élaboration, le passage de ferroélectrique à relaxeur reste assez intéressant, tant du point de vue structural (influence de la cohabitation de deux terres rares dans les canaux de section carrée), que du point de vue des propriétés diélectriques. Comme il

est le cas lors de la substitution du niobium par le tantale, nous pouvons nous demander si nous avons un autre moyen de contrôler les propriétés diélectriques par les terres rares.

Comme indiqué sur la Figure n° 75, nous pouvons étudier alors le passage de l'état ferroélectrique à relaxeur avec la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ .

## VI.B La solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$

Les compositions retenues pour cette solution solide sont présentées dans le tableau ci-dessous:

x	Compositions	Code
0	$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$	Nd
0,2	$\text{Ba}_2\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	P2N8
0,4	$\text{Ba}_2\text{Pr}_{0,4}\text{Nd}_{0,6}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	P4N6
0,5	$\text{Ba}_2\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	P5N5
0,6	$\text{Ba}_2\text{Pr}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	P6N4
0,8	$\text{Ba}_2\text{Pr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	P8N2
1	$\text{Ba}_2\text{PrFeNb}_4\text{O}_{15}$	Pr

**Tableau n° 25: Composition nominale des céramiques préparées en fonction du taux de substitution de praséodyme x pour la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$**

Tous les échantillons sont préparés de selon le protocole expérimental optimisé détaillé au chapitre III (chamottes de 1280°C pendant 12h et frittage à 1310°C pendant 10h).

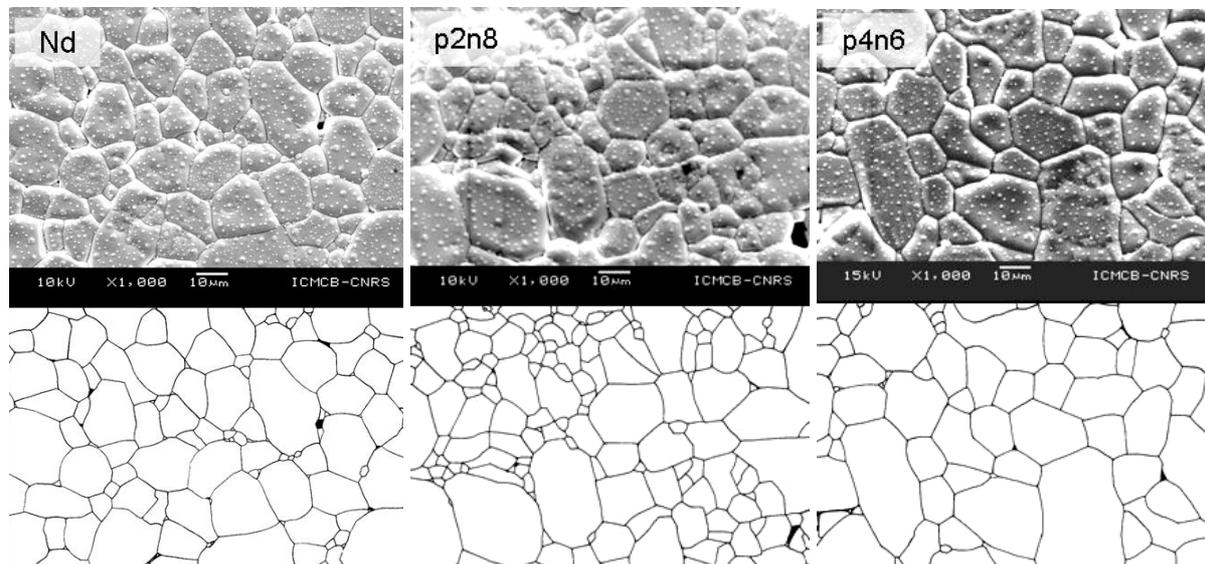
### VI.B.1 Qualité des céramiques

Toutes les pastilles sont de la même couleur brune, homogène sur les deux faces ce qui indique qu'il n'y a pas de phénomène de réduction en surface. Les échantillons sont préalablement polis mécaniquement. Les retraits semblent similaires d'une pastille à l'autre (deux céramiques ont été frittées pour chaque composition). Toutes les céramiques présentent des compacités comprises entre 91% et 96%.

Echantillon	$\rho$ théorique $10^{-8}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho$ expérimentale $10^{-8}$ g/cm <sup>3</sup>	Retrait %	Compacité % ( $\Delta = \pm 3\%$ )
Nd	5,912	5,384	12,9	91
P2N8	5,901	5,721	15,3	97
P4N6	5,898	5,424	15	92
P5N5	5,891	5,567	14,1	95
P6N4	5,890	5,386	15	92
P8N2	5,878	5,635	14,1	96
Pr	5,872	5,662	12,5	96

**Tableau n° 26: Densité théorique et expérimentale, retrait et compacité évaluée pour chaque échantillon**

Les céramiques ont subi un recuit de 20 min à 1300°C (avec une entrée progressive à chaud pour limiter le choc thermique). Ce traitement permet de révéler la microstructure de nos céramiques après polissage mécanique tout en évitant une croissance des grains. Des images de la surface des céramiques sont obtenues par microscopie électronique à balayage (Jeol 840, 15kV), après dépôt d'or par pulvérisation cathodique (qui peut donner lieu à des îlots d'or : Figure n° 76, Figure n° 77).



**Figure n° 76: Examen micrographique des céramiques riches en néodyme (MEB)**

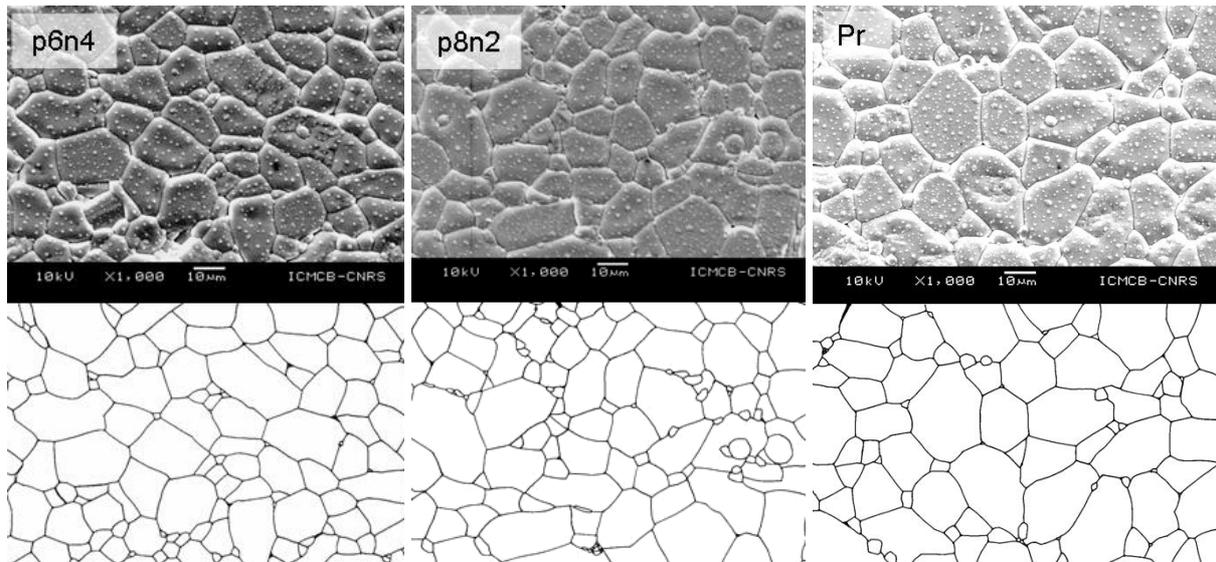


Figure n° 77: Examen micrographique des céramiques riches en praséodyme (MEB)

Le logiciel Ellix permet d'isoler chaque grain et d'établir la distribution en périmètre et surface des grains. En cumulant les calculs sur plusieurs images MEB, nous analysons entre 100 et 150 grains par échantillon. Les résultats montrent que les distributions de périmètre et de surface sont les mêmes d'un échantillon de la solution solide de  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  à l'autre. La morphologie des grains est aussi uniforme. Les grains ont des formes polyédriques de 4 à 6 côtés en moyenne. Le quotient isopérimétrique  $q = \frac{4\pi S}{p^2}$ , rapport qui permet d'évaluer le degré de rotondité des grains, vaut en moyenne 0,7 pour chaque échantillon: les grains sont de bord assez arrondis mais présentent assez systématiquement une direction d'élongation qui leur est propre.

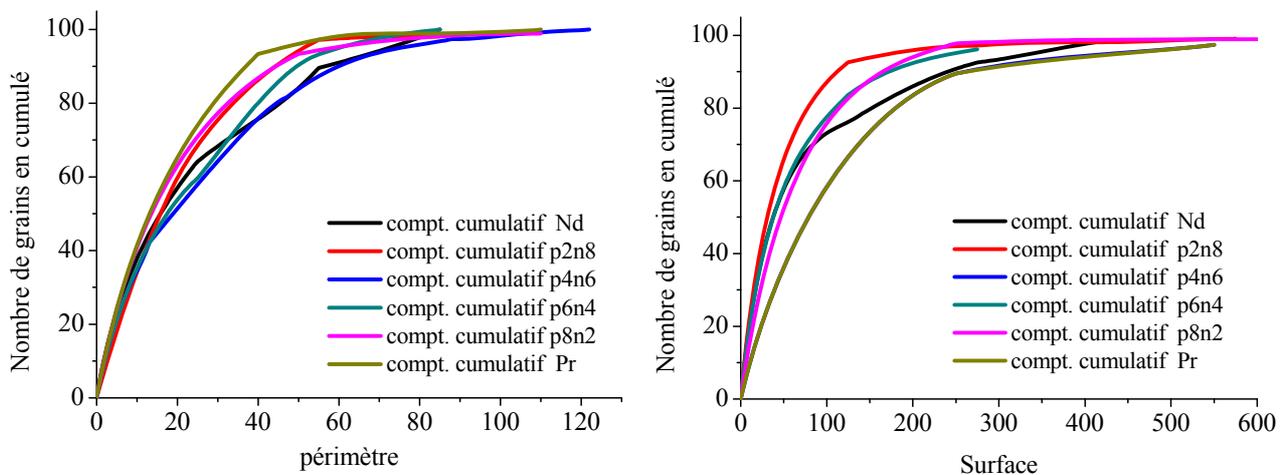


Figure n° 78: Distribution des valeurs en cumulé de périmètre et de surface des gains dans les échantillons de  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  d'après les images MEB

Ces données expérimentales montrent que le procédé d'élaboration choisi a conduit à une croissance des grains analogue quelque soit le taux de substitution  $x$  et une densification homogène pour toutes les céramiques de la solution solide de  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ . Des modifications de la microstructure d'un échantillon polycristallin pouvant induire des variations des paramètres physiques tels la permittivité ou les pertes diélectriques ainsi que la perméabilité ; nous pouvons donc conclure dans le cadre de notre étude, que le rôle de la microstructure sur les propriétés diélectriques de nos matériaux sera négligeable.

## VI.B.2 Structure et composition chimique

### VI.B.2.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons-X des céramiques (surface) sont enregistrés à température ambiante sur le spectrogoniomètre PANalytical X'Pert, utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$  d'une anticathode de cuivre ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$  et  $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ ,  $\lambda_2=1,54439 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire choisi est  $13,01^\circ < 2\theta < 51,99^\circ$ , pour une résolution de  $0,01^\circ$  avec un temps de 350 sec par pas.

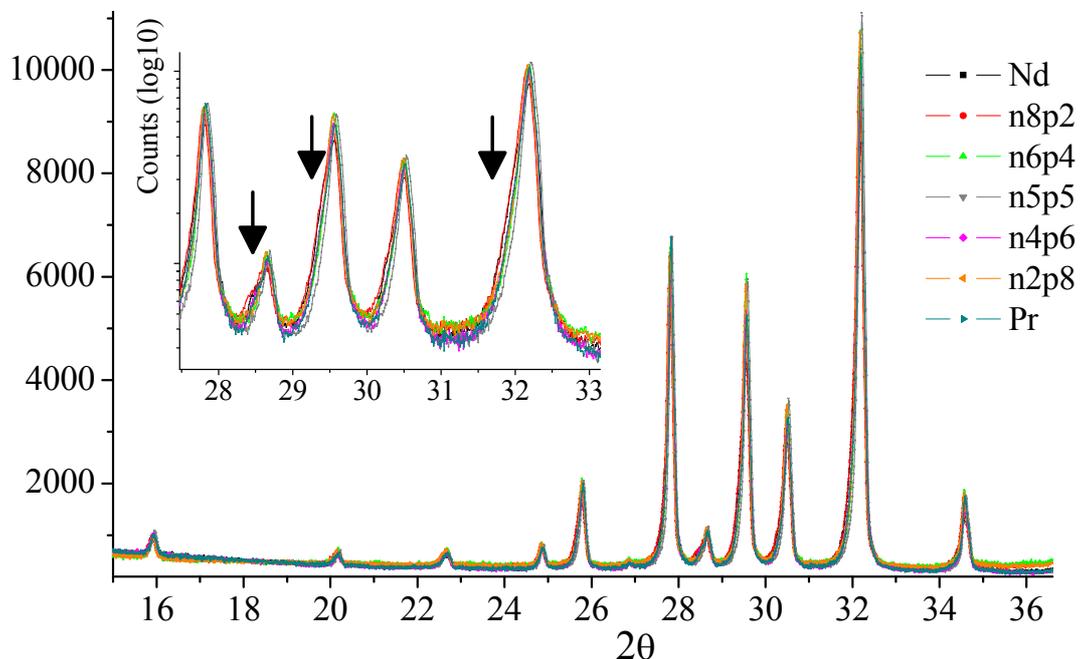
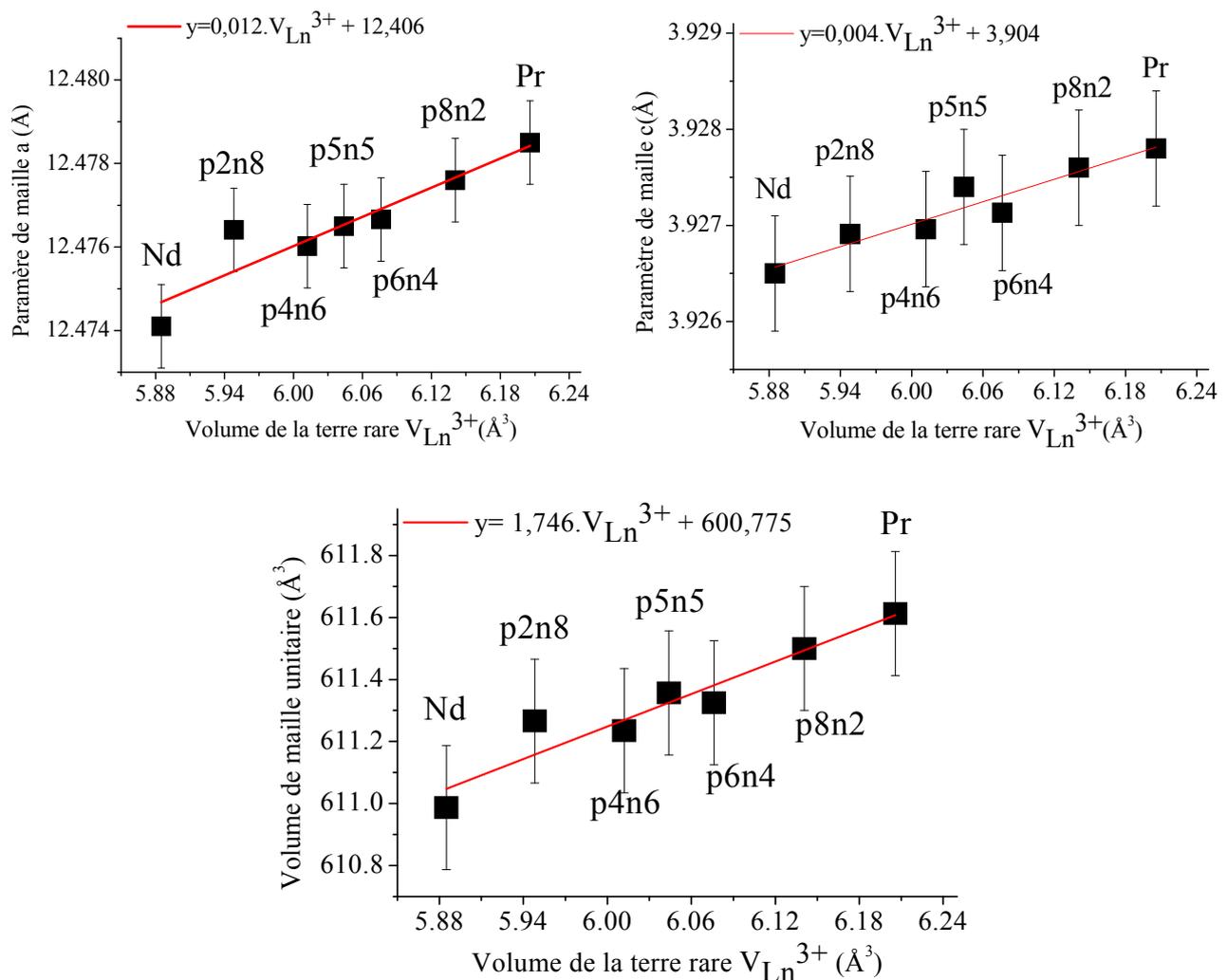


Figure n° 79: Diffractogrammes RX des céramiques polies de  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ . Les flèches noires dans l'encart à échelle semi-logarithmique mentionnent la position des raies de Bragg de  $\text{LnNbO}_4$

Comme nous pouvons le voir dans la Figure n° 79, les diffractogrammes de céramiques sont similaires. La séquence de raies évolue très peu en  $2\theta$  ce qui annonce des différences de paramètres de maille très faibles d'un échantillon à l'autre. L'apparition de fergusonite en très faible quantité est détectée. Les raies de Bragg les plus intenses de cette phase secondaire apparaissent aux mêmes angles que les contributions du TTB.



**Figure n° 80: Evolution au sein de la solution solide des paramètres  $a$  et  $c$  calculés et du volume de la maille unitaire, tracé en fonction du volume équivalent de la terre rare**

Les séquences de raies de diffraction sont indexables dans une maille quadratique de groupe d'espace  $P4/mbm$ . L'évaluation des paramètres de maille se fait par ajustement global des profils sans modèle de structure ("Full Pattern Matching" de Le Bail) à l'aide du programme FullProf. Nous rappelons que la distinction de la symétrie quadratique ou orthorhombique est très délicate, surtout avec ces deux terres rares: comme le domaine

angulaire étudié concerne les bas angles ( $13^\circ$ ,  $50^\circ 2\theta$ ), le groupe d'espace P4/mbm constitue une hypothèse pleinement satisfaisante.

Les barres d'erreurs proposées correspondent à trois fois l'écart-type trouvé pour chaque paramètre. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  augmentent linéairement avec le taux de substitution  $x$  ( $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ) tout comme le volume de la maille unitaire, conformément aux rayons ioniques des deux cations  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r = 1,12 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r = 1,14 \text{ \AA}$ ) en coordination 8. L'accroissement de volume reste cependant très faible,  $1 \text{ \AA}^3$  d'écart maximum pour un volume de maille moyen de  $610 \text{ \AA}^3$ . Le rapport  $c/a$  est constant (3,31) ce qui suggère qu'il n'y a aucune modification majeure de la charpente octaédrique en fonction du taux de substitution, hormis sa dilatation. Ces résultats suggèrent une très bonne accommodation des deux terres rares dans le canal de section carrée, et indiquent que le taux de substitution sera le principal paramètre à considérer dans l'étude de cette solution solide (loi de Végard), au-delà même des différences cristalochimiques pouvant exister entre les ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ .

### VI.B.2.2 Etude de la composition chimique par microsonde X

La composition chimique des niobates de praséodyme et de néodyme a déjà fait l'objet d'études par microanalyse par Spectrométrie à Dispersion de longueur d'onde: elles sont très proches de la composition stœchiométrique nominale:

	Ba	Ln	Fe	Nb	O
TTB Nd	1.98	1.00	0.96	4.03	15
TTB Pr	1.96	0.95	0.96	4.06	15

Tableau n° 27: Microanalyses X chimiques calculées pour les échantillons Pr et Nd

Nous rappelons aussi que les études par spectroscopie Mössbauer réalisées sur des pastilles broyées de praséodyme et de néodyme ont montré, qu'à la limite de détection de la technique, le fer dans le TTB est trivalent en symétrie octaédrique. Nous n'attendons pas de réduction partielle du niobium pentavalent ni du fer.

Dans les deux cas, les cartographies X montrent l'homogénéité chimique des céramiques de compositions P6N4 et P4N6 qui correspondent aux taux de substitution  $x=0,6$

et  $x=0,4$ . Des cartographies des différents éléments ont été réalisées dans les mêmes conditions, pour vérifier dans un premier temps si les quantités de phases secondaires étaient comparables à celles décelées dans les échantillons Pr et Nd mais aussi pour vérifier la répartition en volume du néodyme et du praséodyme.

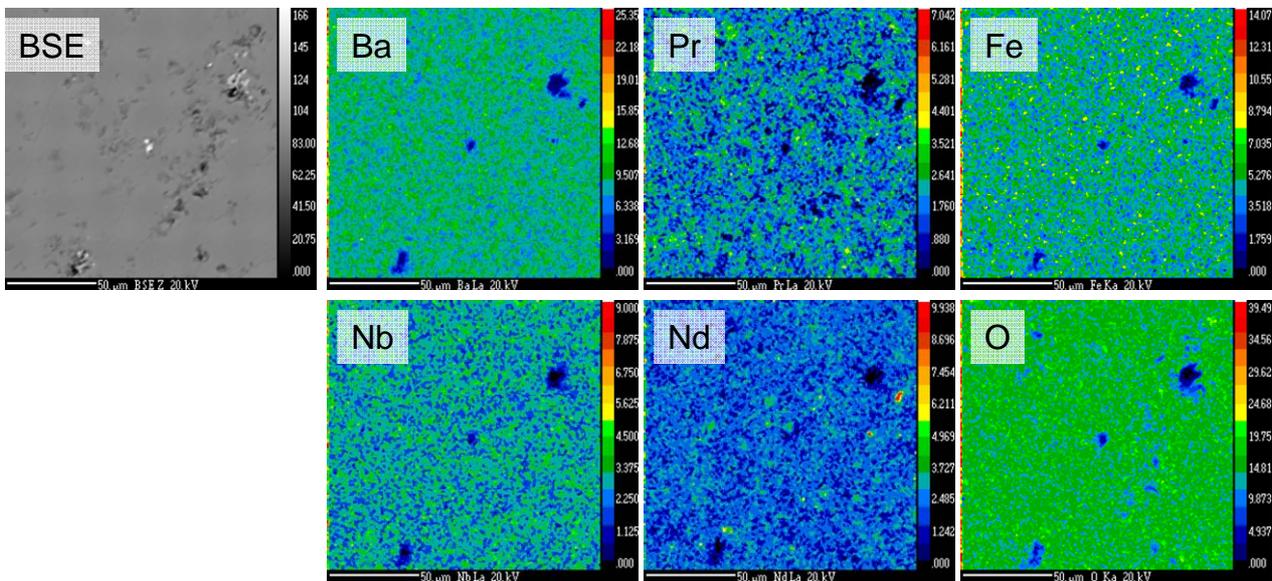


Figure n° 81: Cartographies X par EPMA-WDS des éléments chimiques de baryum, praséodyme, néodyme, fer, niobium et oxygène (unité arbitraire) pour l'échantillon P4N6,  $x=0,4$

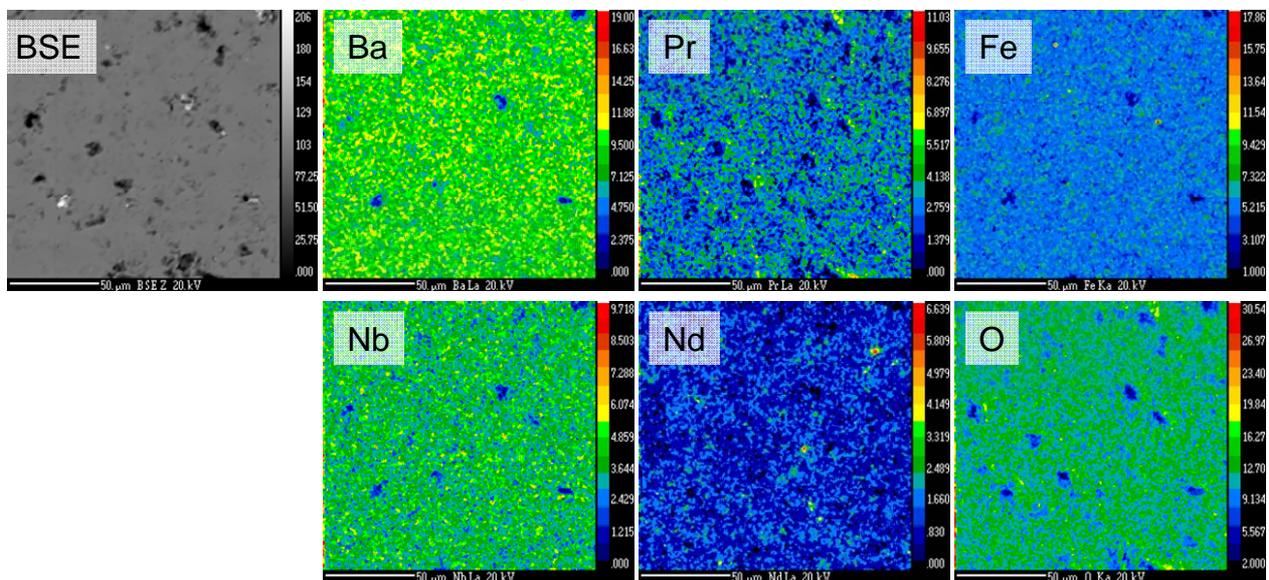


Figure n° 82: Cartographies X par EPMA-WDS des éléments chimiques de baryum, praséodyme, néodyme, fer, niobium et oxygène (unité arbitraire) pour l'échantillon P6N4,  $x=0,6$

Plusieurs zones de ces échantillons ont été analysées: les quantités des phases secondaires dans ces échantillons -marginales- sont identiques à celles observées dans les

composés Nd et Pr. Peu de grains de ferrite et de fergusonite sont détectés et leurs tailles restent inférieures à 5 $\mu$ m. Aucune microanalyse X n'a été effectuée sur les phases secondaires pour ces échantillons.

Les cartographies X présentées sur les Figure n° 81 et 82, montrent que le praséodyme et le néodyme sont répartis de manière homogène comme nous l'avons vérifié à différents endroits pour chaque céramique. Les variations des teneurs en Nd et Pr sont très faibles. Ces écarts sont surtout liés au contraste topographique et aux "effets de matrice" qui rendent les corrections de bruit de fond très difficile (les erreurs sont estimées entre 2 à 5%).

Cette étude permet d'exclure l'existence de grains de TTB très riches en praséodyme, qui apparaîtraient par ségrégation. Le traitement thermique utilisé pour l'élaboration de céramiques de TTB contenant les deux terres rares permet d'éviter la ségrégation de phases et d'aboutir à un mélange hétérogène.

De l'étude structurale et des analyses de microsonde, nous pouvons dire que l'élaboration de cette nouvelle solution solide de TTB a été effectuée avec succès: même si nous retrouvons le problème d'accommodation de la terre rare qui caractérise les niobates, la substitution partielle du néodyme par du praséodyme ne vient pas perturber la loi de stabilité de la charpente octaédrique. Le taux de substitution ou bien le "volume moyen" de la terre rare devient alors le seul critère cristalochimique pertinent. Ceci a été démontré précédemment dans l'établissement de la loi de Végard pour toute la solution solide. Ce sera aussi le critère utilisé pour discuter ci-dessous de l'évolution de la structure puis des propriétés diélectriques.

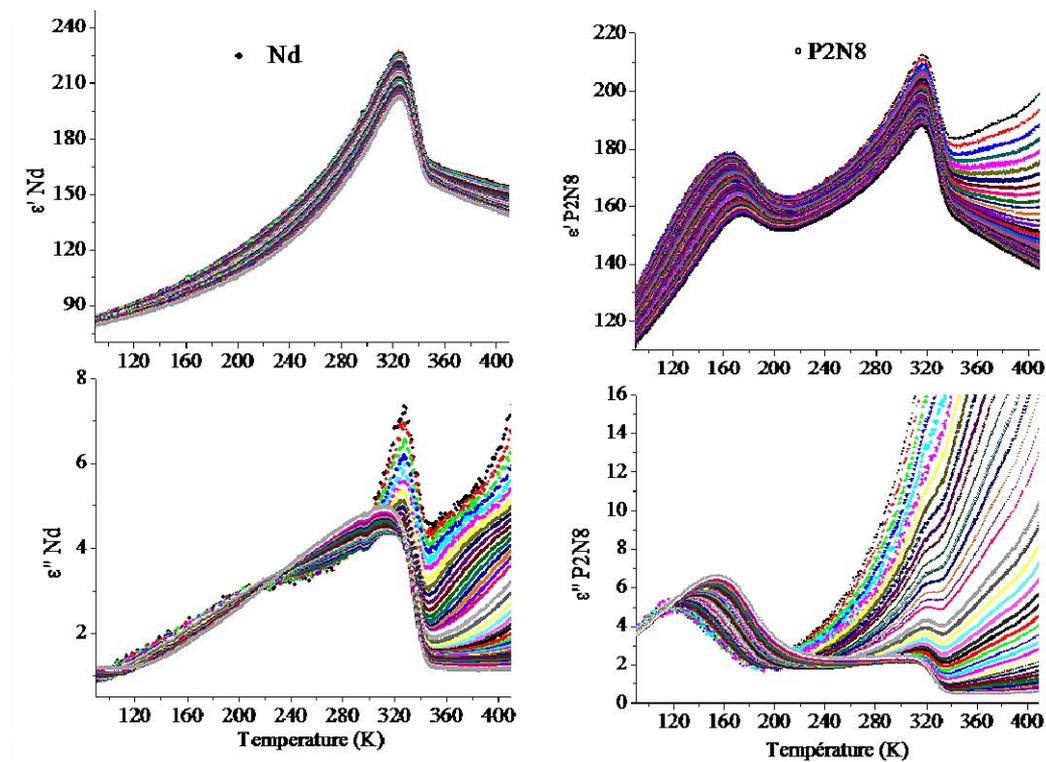
## **VI.C Comportement diélectrique de la solution solide**

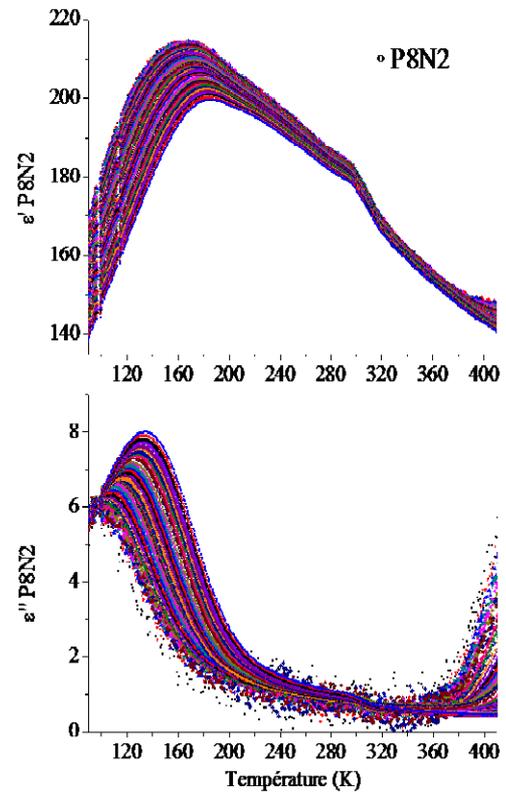
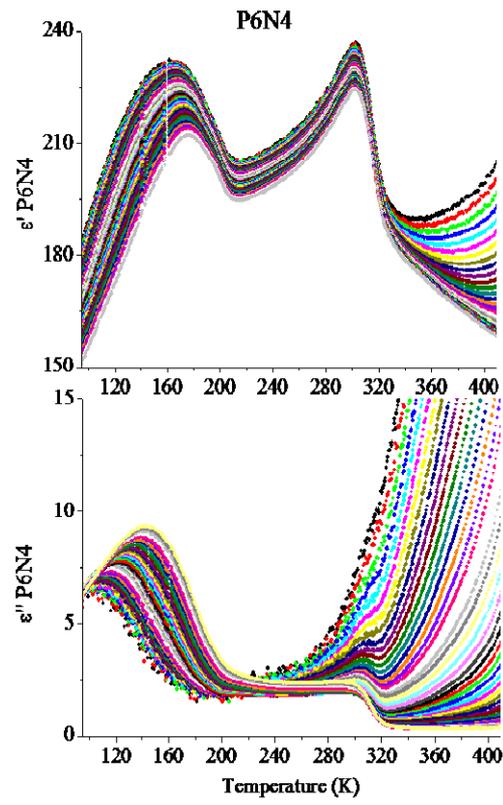
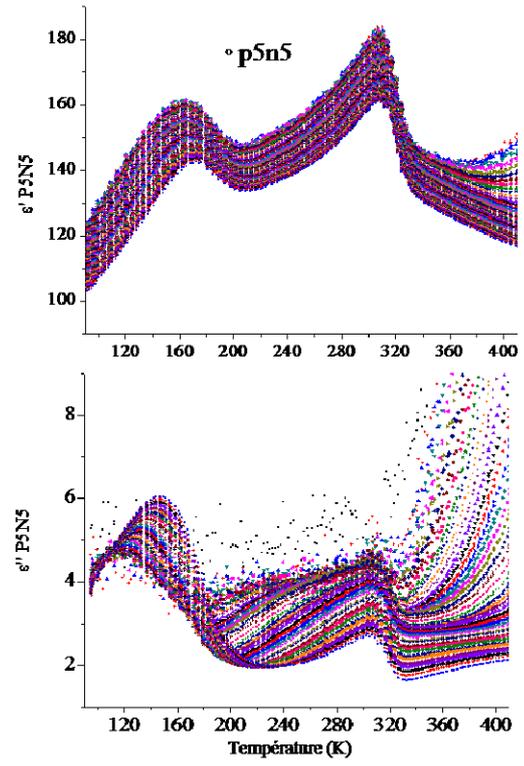
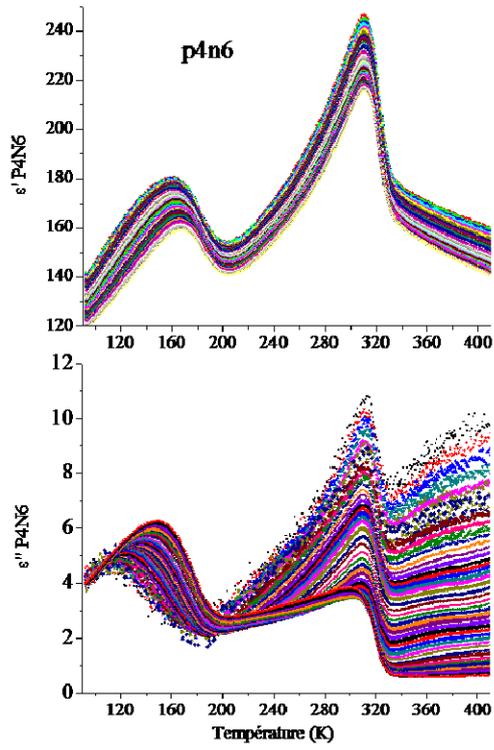
Les mesures réalisées par spectroscopie d'impédance complexe ont permis de détecter une séquence de transition de phase originale. Le passage de l'état ferroélectrique à l'effet relaxeur apparaît avec la substitution du néodyme par du praséodyme: la transition ferroélectrique s'atténue progressivement avec l'insertion de praséodyme, et cela, sans que la température de Curie ferroélectrique soit significativement affectée comme c'était le cas pour la substitution du niobium par du tantale (chapitre IV).

## VI.C.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe

Trois comportements diélectriques apparaissent dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique complexe en fréquence (Figure n° 83):

- pour  $x=0$  ( $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$  ou "Nd"), nous observons un pic assez fin pour la partie réelle de la permittivité, indépendant en fréquence, ce qui est attendu pour un matériau ferroélectrique,
- pour  $x=1$  ( $\text{Ba}_2\text{PrFeNb}_4\text{O}_{15}$  ou "Pr"), la dispersion en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique détectée est typique d'un relaxeur,
- pour  $0 < x < 1$ , la partie réelle de la permittivité montre une dispersion en fréquence à basse température  $-T_M=160\text{K}$  environ- et ensuite un pic fin indépendant en fréquence vers  $320\text{K}$ .





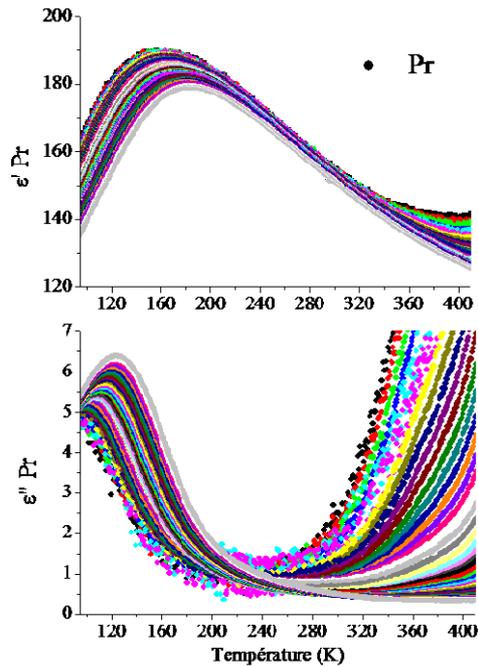


Figure n° 83: Mesures diélectriques pour différents taux de substitution  $x$  de la solution solide de  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ , évolution en température de la partie réelle  $\epsilon'$  et imaginaire de la permittivité pour différentes fréquences (500Hz à 5 MHz)

Une certaine stabilité diélectrique des compositions, quel que soit le taux de substitution, est à noter. Les valeurs de la partie réelle évoluent autour de 160 et pour la partie imaginaire autour de 4. Dans l'état ferroélectrique, pour  $T < 300\text{K}$ , les cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique indiquent des valeurs très faibles de polarisation à saturation, comprises entre  $0,2$  et  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un champ appliqué inférieur à  $1,6 \text{ kV}/\text{cm}$ . Conformément aux résultats diélectriques, l'échantillon relaxeur Pr ne montre pas de cycles d'hystérésis ferroélectrique.

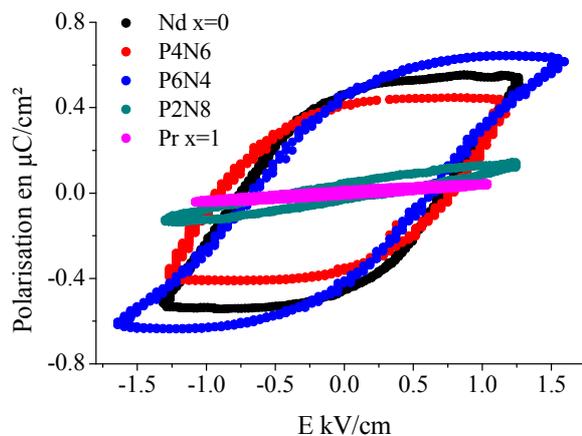


Figure n° 84: Cycles d'hystérésis ferroélectriques à 293K pour les échantillons Nd, P2N8, P4N6, P6N4 et Pr, pour des tensions de 1250 à 1700 V correspondant à des  $E$  compris entre  $0,9$  et  $1,6 \text{ kV}/\text{cm}$

Pour les composés P8N2 et P5N5 qui présentaient beaucoup de conductivité à température ambiante, les cycles d'hystérésis sont obtenus à 260K et 240K respectivement, pour des valeurs de polarisation de 0,3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un champ appliqué de 1,5 kV. Ces mesures confirment le caractère ferroélectrique de tous les composés pour  $x \neq 1$  en dessous de 293K au moins.

Pour résumer les mesures diélectriques et d'hystérésis ferroélectrique, nous observons pour ces matériaux trois séquences de transition de phase lorsque la température augmente:

- pour  $x=0$  ("Nd") nous avons une transition ferroélectrique - paraélectrique,
- pour  $x=1$  ("Pr") nous avons une transition relaxeur - paraélectrique,
- pour  $0 < x < 1$  nous avons une transition relaxeur - ferroélectrique - paraélectrique.

La séquence de transitions de phase observée lorsque  $x \neq 0$  est très originale, dans la mesure où il est plus facile de concevoir a priori une séquence type ferroélectrique - relaxeur - paraélectrique, l'état relaxeur étant alors une "étape" intermédiaire de mise en place de l'ordre ferroélectrique [1, 2]. La transition relaxeur - ferroélectrique serait le résultat au refroidissement de la croissance de régions polaires, non limitées en taille -contrairement à un relaxeur classique- où, progressivement les interactions dipolaires à longue distances s'établissent suffisamment pour donner des domaines ferroélectriques. La transition ferroélectrique – relaxeur que nous observons au refroidissement est contre-intuitive car l'état relaxeur est plus désordonné que l'état ferroélectrique, or il est attendu que l'abaissement de température abaisse le désordre [2, 3]. Avant de tenter une explication à cette contradiction apparente, nous rappelons un autre exemple semblable. La transition de phase relaxeur – ferroélectrique au refroidissement a déjà été identifiée dans des matériaux de type pérovskite comme la solution solide  $\text{Ba}_{0,9}\text{Bi}_{0,067}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  (Bi/BTZ), qui dérive de celle de  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BTZ) où les composés à forte teneur en zirconium sont relaxeurs. La coexistence de l'état relaxeur et ferroélectrique qui caractérise Bi/BTZ viendrait de la faible substitution du baryum par du bismuth qui implique l'apparition de lacunes ( $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \frac{1}{3} \square^+$ ) mais l'origine du comportement relaxeur n'est toujours pas élucidée. Quand le taux de substitution  $x$  pour Bi/BTZ est faible ( $x \leq 0,07$ ) alors la séquence relaxeur - ferroélectrique - paraélectrique est identifiable, avec un  $T_M$  proche de 170K et un  $T_C$  de 350K (Figure n° 85). Dès que  $x > 0,07$ , le matériau devient un relaxeur classique avec une  $T_M$  ( $T_M$  " dans la figure ci-dessous) qui diminue de 260K environ à 120K quand le taux de substitution augmente. [4]

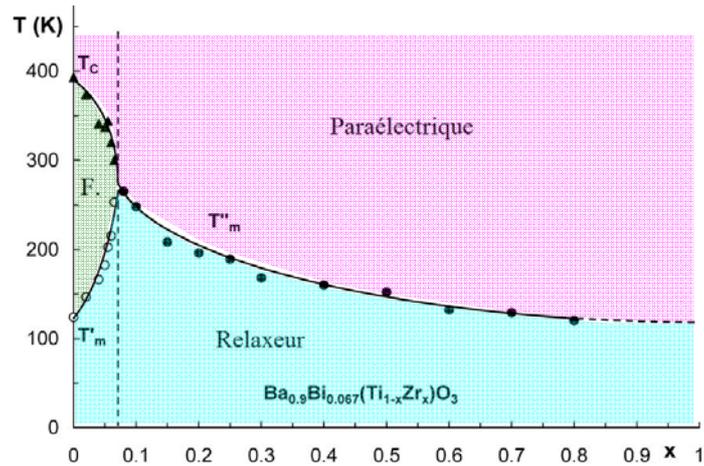


Figure n° 85: Variation thermique des anomalies diélectriques à 1kHz, pour des céramiques de composition  $Ba_{0,9}Bi_{0,067}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$

Dans le cas de la solution solide de  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ , la coexistence de l'état relaxeur et ferroélectrique est bien marquée, et les deux températures de transition de phase ferroélectrique et relaxeur sont bien séparées ( $T_C=320K$  et  $T_m=170K$  environ): l'écart thermique de  $150^\circ$  ne varie quasiment pas. Ceci est contraire au comportement de la solution solide (Bi/BTZ) rappelé ci-dessus: quand  $x$  tend vers 0,07,  $T_m$  et  $T_c$  convergent pour donner lieu à une unique transition relaxeur paraélectrique classique.

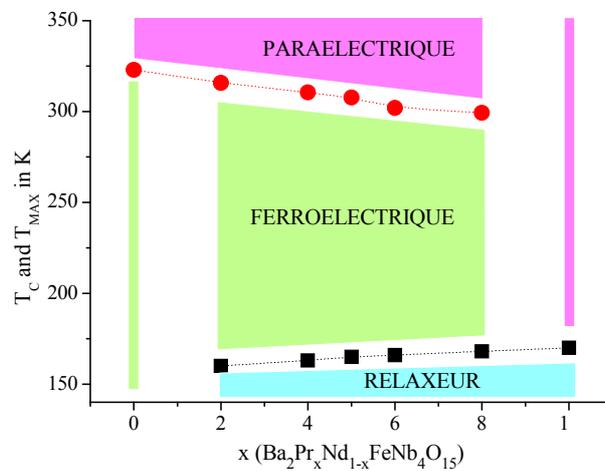


Figure n° 86: Variation thermique des anomalies diélectriques à 1 MHz, pour des céramiques de composition  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$

La solution solide de TTB se démarque alors des systèmes pérovskite, les températures de transitions n'évoluant pas significativement en fonction du taux de substitution [4, 5, 6]. Le comportement diélectrique de ces céramiques est sans équivoque concernant la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique - relaxeur pour  $x \neq 0$  (Figure n° 86).

## VI.C.2 Etude de l'effet relaxeur pour $x \neq 0$

La relaxation diélectrique est caractérisée par la dispersion en fréquence du maximum de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. Pour la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ , la dispersion augmente avec le taux de substitution pour être maximale avec le relaxeur pur  $\text{Ba}_2\text{PrFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Figure n° 87).

Les valeurs de  $\Delta T_M$  sont calculées pour toutes ces compositions tel que:

$$\Delta T_M = T_M(336\text{Hz}) - T_M(1\text{MHz}) \quad \text{Eq n°30}$$

Seule la partie réelle de la permittivité sera étudiée: il n'est pas nécessaire d'étudier en parallèle la partie imaginaire car elle se comporte comme la partie réelle en termes de dispersion et cela conduirait aux mêmes conclusions. Cependant, il est plus facile de manier les résultats de la partie réelle, car les valeurs sont moins perturbées par les effets de conductivité extrinsèque.

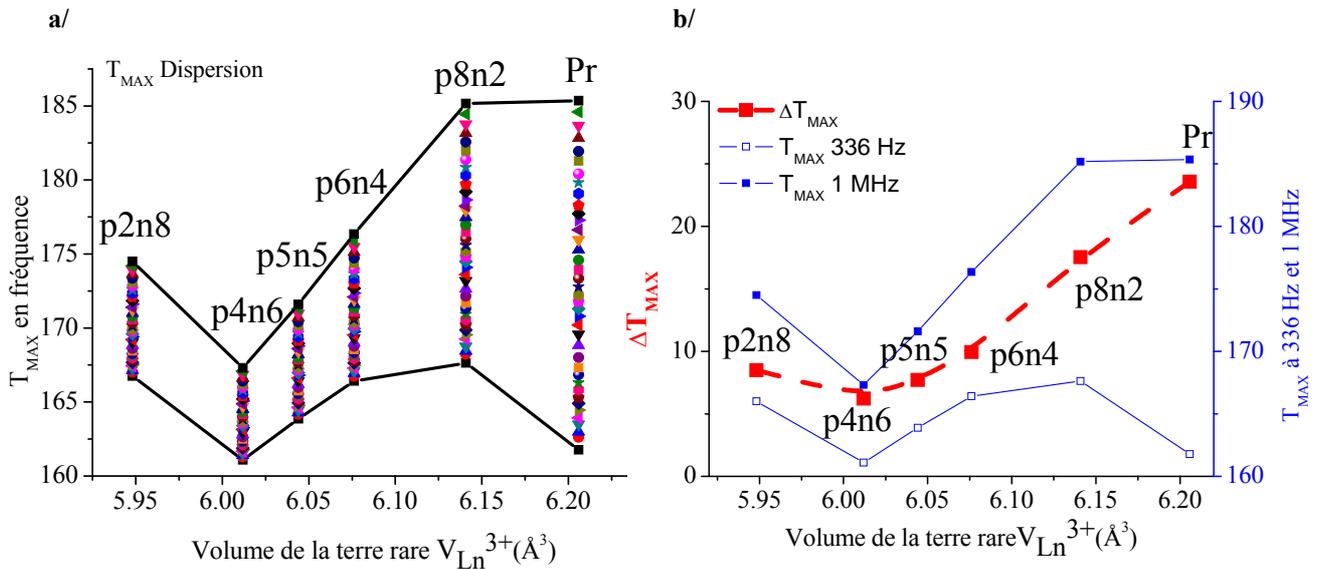


Figure n° 87: a/  $T_M$  reportées pour tous les échantillons en fréquence et b/ évolution de  $\Delta T_M$  (ligne en pointillés rouges) en fonction du volume de la terre rare

Pour le comportement relaxeur observé dans tous les échantillons de taux de substitution  $x \neq 1$ , la relation entre la fréquence et la température  $T_M$  du maximum de la permittivité diélectrique est comparée avec l'équation d'Arrhénius et celle de Vogel-Fulcher -équations (31) et (32) respectivement-

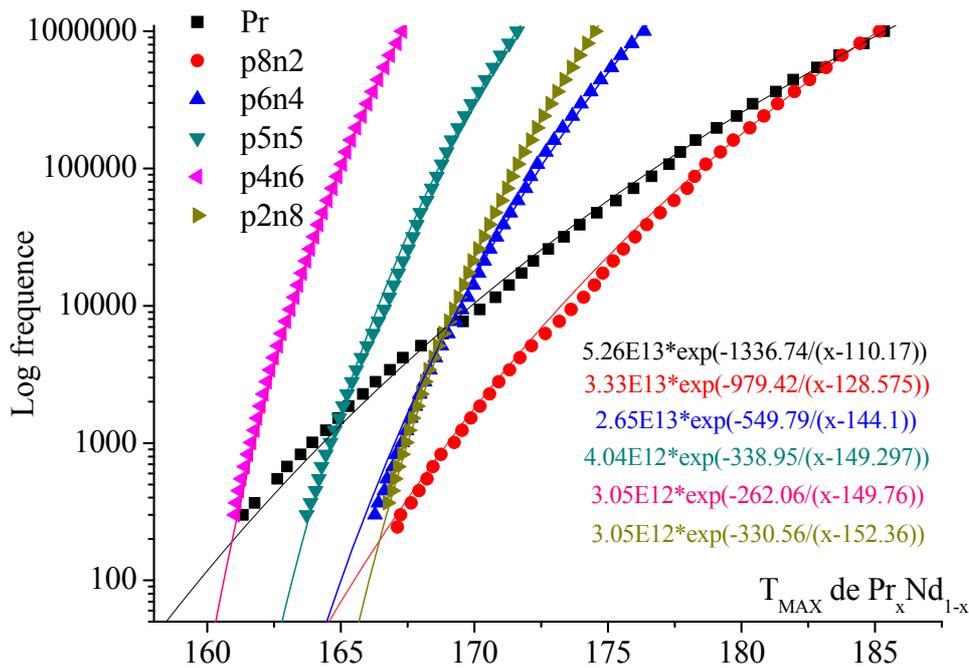
$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Eq n°31}$$

où  $\omega_0$  est qualifiée de fréquence réciproque,  $E_A$  est l'énergie d'activation et  $k_B$  la constante de Boltzmann

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B (T - T_{VF})}\right) \quad \text{Eq n°32}$$

où  $\omega_0$  est l'extrapolation de la fréquence haute température,  $T_{VF}$  la température de gel reliée à la température de transition dynamique-statique [7, 8, 9].

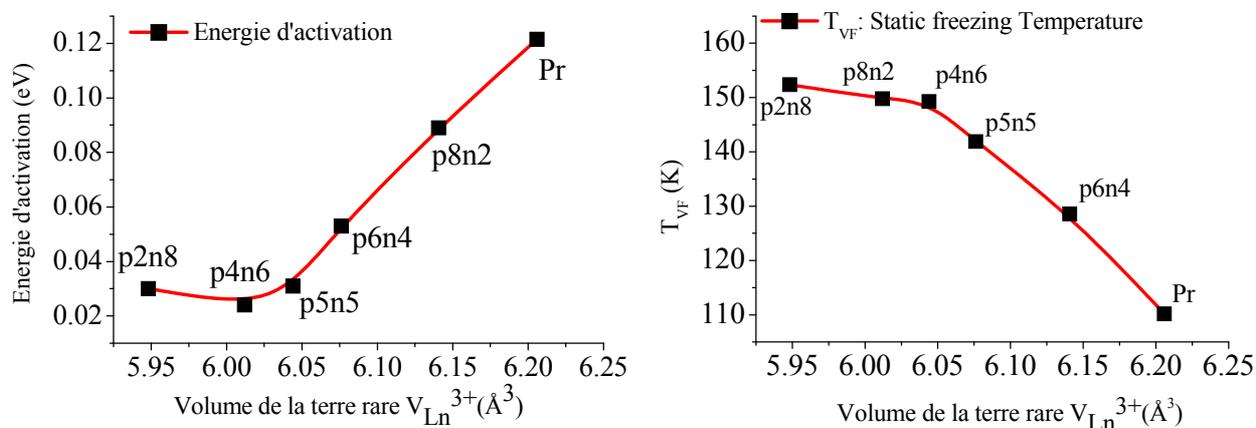
Les courbes d'ajustement de type Arrhenius ne correspondent pas avec les points expérimentaux ce qui exclut une relaxation de Debye. Nous traçons en Figure n° 88 l'ajustement par la relation de Vogel-Fulcher: en traçant le logarithme de la fréquence en fonction de  $T_M$ ,



**Figure n° 88: Ajustement des évolutions de fréquence (log.) en fonction de  $T_M$  pour les compositions à  $x \neq 0$  avec la relation de Vogel-Fulcher**

L'évolution de l'énergie d'activation  $E_A$  et de la température de gel  $T_{VF}$  en fonction du taux de substitution est présentée dans la Figure n° 89: nous observons que pour les compositions riches en praséodyme, la valeur de l'énergie d'activation augmente et que la

valeur de la température de gel diminue ( $E_A=120$  meV et  $T_{VF} =110$  K pour Pr). Nous remarquons aussi que pour toutes les compositions riches en néodyme (teneur supérieure à 50%) ont à peu près la même valeur pour  $E_A - \approx 30$  meV- et pour  $T_{VF} - \approx 150$  K -.



**Figure n° 89: L'évolution des valeurs de l'énergie d'activation  $E_A$  et de la température de gel  $T_{VF}$  de relation de Vogel-Fulcher en fonction du taux de substitution, à 1MHz**

Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la dispersion de la permittivité en fréquence en fonction du taux de substitution.

### **VI.C.3 Modélisation du comportement diélectrique de la solution solide**

Nous avons montré dans la partie 3.1 que la solution solide était continue du point de vue structural et que ses paramètres microstructuraux ou chimiques restent comparables sur tout le domaine de composition. Les quantités de phases secondaires sont faibles, n'évoluent pas de façon notable et n'influencent pas le comportement de la solution solide. Les phases secondaires, la microstructure ou les écarts à la stœchiométrie ne sont donc pas à l'origine du comportement diélectrique des céramiques de TTB de néodyme et de praséodyme.

En considérant le comportement diélectrique des composés purs Pr (relaxeur) et Nd (ferroélectrique), nous pouvons envisager que l'origine du passage ferroélectrique à relaxeur est uniquement contrôlé par la substitution: lorsque le néodyme est majoritairement présent dans le réseau TTB les corrélations ferroélectriques à grande distance dans la charpente octaédrique sont maintenues et le praséodyme introduit progressivement l'effet relaxeur (instauration d'ordre à courte distance).

### VI.C.3.1 Normalisation de la permittivité en fonction de la température

Nous montrons ici que cette hypothèse s'illustre en reconstituant la coexistence des deux effets par une loi de mélange: les valeurs à 1 MHz de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température sont relevées, pour chaque échantillon, puis normalisées à l'état paraélectrique (la valeur de  $\epsilon'$  à 420K est ramenée à 1 pour tous les échantillons). Cette fréquence est pratique à utiliser car l'impact de la conductivité sur la partie réelle de la permittivité est mineur.

$$\epsilon'_{\text{Norm}}(1\text{MHz}, T) = \frac{\epsilon'(1\text{MHz}, T)}{\epsilon'(1\text{MHz}, 420\text{K})} \quad \text{Eq n°33}$$

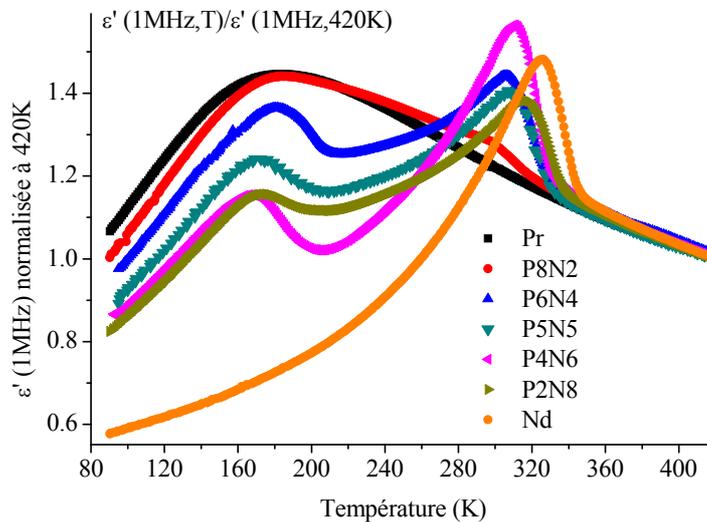
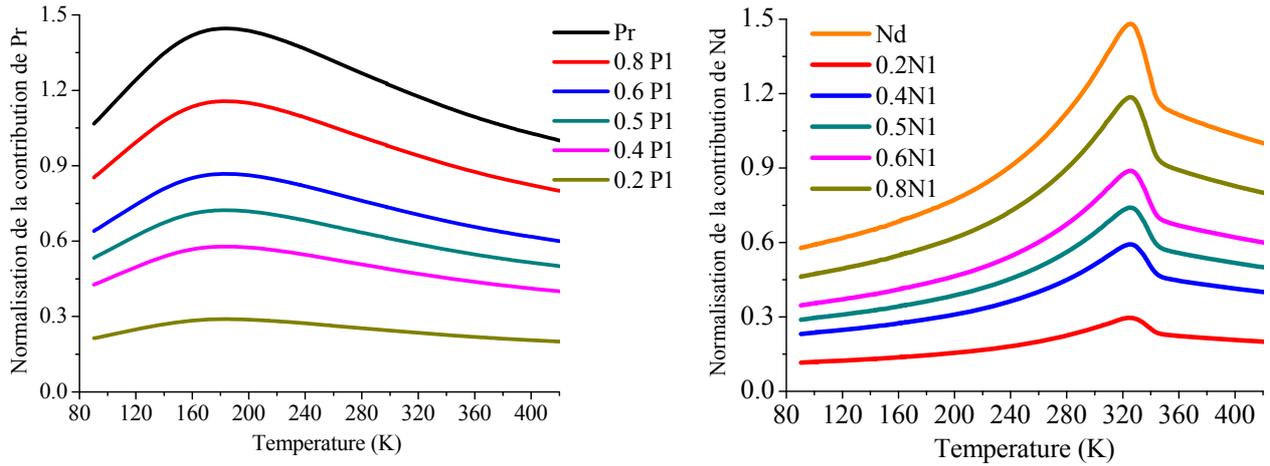


Figure n° 90: Normalisation des mesures de permittivité en fonction de la température, à 1MHz

Les valeurs de  $\epsilon'_{\text{Pr}}$  et  $\epsilon'_{\text{Nd}}$  en fonction de la température, à 1MHz, normalisées, sont utilisées pour calculer la contribution du praséodyme et du néodyme dans toute la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ , en tenant compte de la proportion stœchiométrique de ces deux éléments (Figure n° 91).

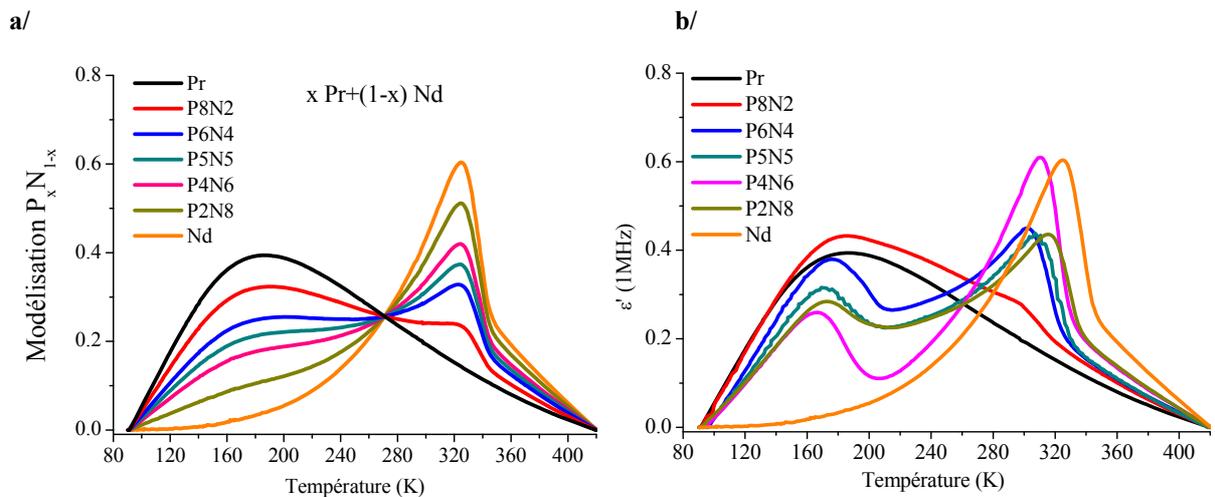


**Figure n° 91: Pondération de l'effet relaxeur  $x\varepsilon'_{Pr}$  et ferroélectrique  $(1-x)\varepsilon'_{Nd}$  calculé en fonction de la teneur en néodyme et praséodyme**

### VI.C.3.2 Loi de mélange appliquée pour la solution solide

Pour reconstituer la coexistence de l'effet ferroélectrique et relaxeur de chaque échantillon, on effectue la combinaison linéaire des valeurs de  $\varepsilon_{Pr}$  et de  $\varepsilon_{Nd}$  pondérées par  $x$ . Ces courbes de  $\varepsilon'_{Pr(x)Nd(1-x)}$  calculées sont ramenées à une même échelle en valeur de  $\varepsilon$  via une ligne de base que l'on soustrait.

Ces lignes de bases sont des droites qui coupent la courbe en  $\varepsilon'_{Norm}(1\text{MHz},90\text{K})$  et  $\varepsilon'_{Norm}(1\text{MHz},420\text{K})=1$  pour chaque mesure diélectrique.



**Figure n° 92: Comparaison de la modélisation par loi de mélange du comportement diélectrique de la solution solide a/ avec les données expérimentales b/**

Le modèle de la loi de mélange de l'effet ferroélectrique et relaxeur est en accord avec les données expérimentales.

La signature de la transition ferroélectrique diminue progressivement lorsque que l'on rajoute du praséodyme, alors que l'effet relaxeur devient de plus en plus marqué. Par ailleurs les valeurs de  $T_C$  et de  $T_M$  n'évoluent pas significativement avec la substitution Pr/Nd.

L'analyse de la relaxation valide le modèle de verre dipolaire (relation de Vogel-Fulcher): les valeurs d'énergie d'activation comprises entre 20 et 50 meV dévoilent l'origine ionique de l'effet relaxeur. L'évolution de la dispersion diélectrique, de la température de gel  $T_{VF}$  et de l'énergie d'activation  $E_A$  en fonction du taux de substitution  $x$  permet de conclure que l'origine microscopique de l'état relaxeur est directement liée au taux de praséodyme lorsque celui-ci est majoritaire.

La "coexistence" de l'état relaxeur et ferroélectrique est le résultat d'une superposition linéaire de leurs comportements diélectriques induit par la présence de néodyme et de praséodyme: c'est ce que montre la modélisation de l'évolution de la permittivité en température. L'évolution linéaire de l'énergie d'activation et de la température de gel pour les taux de substitution  $x$  compris entre 0 et 0,5 (néodyme majoritaire) semble indiquer que l'introduction de praséodyme dans le site cristallographique du néodyme "dilue" progressivement les corrélations ferroélectriques. L'application de la loi de mélange aux propriétés diélectriques peut être interprétée en termes de coexistence dans les échantillons de zones "relaxeurs" et "ferroélectriques". Pour que la loi de mélange soit valable, il faut en outre supposer qu'il n'y ait pas d'interaction notable entre ces zones ce qui est a priori contradictoire avec la longue portée des interactions ferroélectriques. De plus, l'homogénéité structurale et chimique des céramiques implique que cette coexistence doit avoir lieu à des échelles très réduites (inférieures au micron). Les réponses diélectriques des échantillons de la solution solide Pr-Nd seraient alors de nature intrinsèque (pas de ségrégation) et auraient une origine cristallochimique.

Comme la substitution du praséodyme au néodyme ne change pas la structure moyenne du TTB, et que l'évolution restreinte du volume de la maille unitaire n'en fait pas un paramètre cristallochimique valide pour ce système, il n'y a pas d'évidence d'un effet stérique

direct de la terre rare sur la charpente octaédrique. Des effets de valence mixtes pourraient être à l'origine de l'évolution des propriétés diélectriques: le fer est le plus susceptible de voir sa valence changer, mais cela n'a pas été vu par spectroscopie Mössbauer sur les échantillons de TTB néodyme et praséodyme: nous n'avons pas de données concernant les échantillons de la solution solide par cette technique, donc nous ne pouvons encore rien dire pour cette hypothèse. L'hypothèse de l'oxydation du praséodyme est peu probable, puisque le rayon ionique serait trop petit pour une accommodation correcte dans le canal de section carré (cf. étude des TTB samarium, europium) et devrait conduire à l'augmentation de la quantité de phases parasites, ce qui n'est pas observé.

Un effet de masse est envisageable, à savoir que la substitution de néodyme par du praséodyme peut induire des modifications de la dynamique du réseau de la matrice TTB: c'est pourquoi, nous avons étudié des échantillons de la solution solide par spectroscopie Raman.

#### **VI.C.4 Etude par spectroscopie Raman**

La différence de masse entre le néodyme et le praséodyme peut modifier le comportement dynamique du réseau cristallin. Des modes de vibration actifs en Raman peuvent alors se différencier, en particulier les modes qui concernent les ions actifs du point de vue ferroélectrique. Les spectres Raman en température des échantillons de praséodyme "Pr", néodyme "Nd" et de la composition correspondant au taux de substitution  $x=0,6$  "P6N4", sont comparés après avoir été normalisés.

##### **VI.C.4.1 Comparaison de spectres Raman à l'état para/ferroélectrique ou relaxeur**

Les spectres présentent quatre informations principales:

- une bande  $\nu_1$  qui s'étend de  $160 \text{ cm}^{-1}$  à  $300 \text{ cm}^{-1}$  dans laquelle se retrouve des modes de déformation de la liaison Nb-O,
- une bande  $\nu_2$  comprise entre  $320$  et  $460 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de modes de déformation équatoriale des octaèdres,
- une bande large  $\nu_3$ , qui évolue entre  $480 \text{ cm}^{-1}$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$  où apparaissent des modes d'élongation/ de la liaison Nb-O,

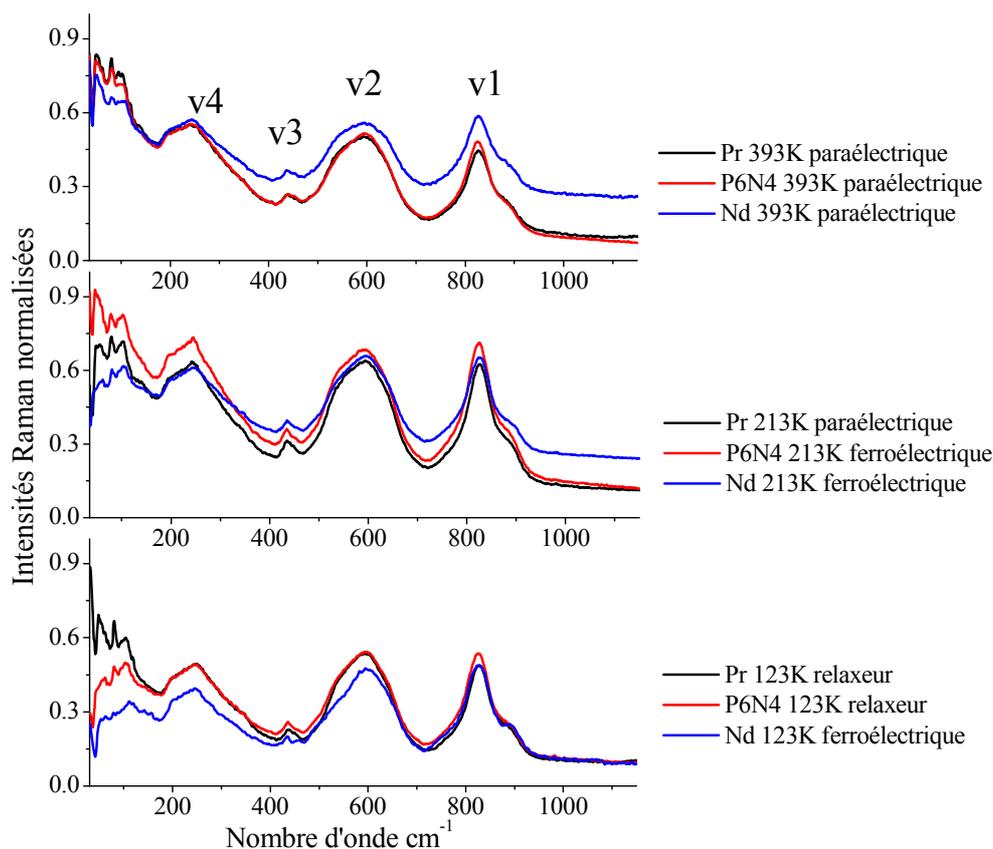
- et une bande  $\nu_4$  située autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de respiration des octaèdres  $(\text{Nb,Fe})\text{O}_6$ .

La séquence de raie est identique, sans déplacement notable en fréquence, pour tous les échantillons: cette observation confirme que les paramètres de maille sont quasi identiques d'un échantillon à l'autre.

A  $393\text{K}$ , les échantillons sont tous paraélectriques d'après les mesures diélectriques. L'échantillon de Nd présente une contribution supplémentaire de sorte que la ligne de base de son spectre ne correspond pas à celle des deux autres échantillons. Il pourrait s'agir de la signature d'un ordre ferroélastique à cette température. L'allure générale des spectres permettent de conclure à une même dynamique générale à l'état paraélectrique.

A  $213\text{K}$ , les échantillons Nd et P6N4 sont ferroélectriques, alors que Pr reste paraélectrique: aucune véritable évolution majeure des bandes Raman n'est détectable. Le calcul des aires des bandes de respiration des octaèdres (bandes à  $820 \text{ cm}^{-1}$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que de la bande de déformation à  $200/300 \text{ cm}^{-1}$  donne les mêmes valeurs à 1% près. Cependant, de petites variations sont détectées sur les bandes situées autour de  $440 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ . A l'état paraélectrique (Pr), le premier signal semble être constitué d'une raie de largeur à mi-hauteur de  $30 \text{ cm}^{-1}$ ; quand le matériau est ferroélectrique (cas de P6N4 et Nd), cette large raie semble être la somme de deux contributions dont celle à plus haute fréquence diminue en intensité. De même, le signal à  $600 \text{ cm}^{-1}$  semble être d'intensité plus faible pour les deux échantillons ferroélectriques.

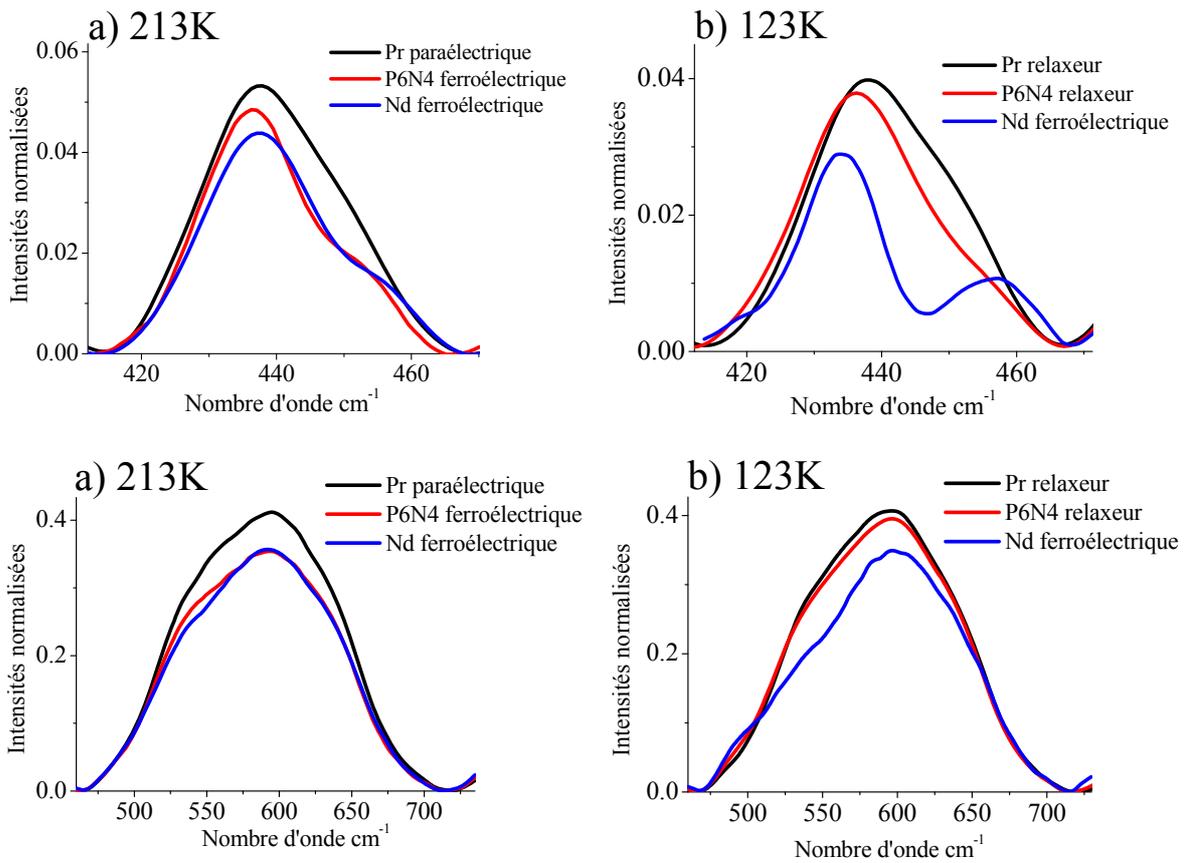
A  $123\text{K}$ , les échantillons Pr et P6N4 deviennent relaxeurs, Nd reste ferroélectrique: les spectres Raman des deux matériaux relaxeurs sont identiques (la partie basse fréquence de  $33 \text{ cm}^{-1}$  à  $150 \text{ cm}^{-1}$  mise à part), et le spectre de Nd se différencie des autres par la diminution en intensité d'une composante de la bande à  $440 \text{ cm}^{-1}$  et de la bande à  $600 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure n° 93: Comparaison des spectres Raman, normalisés en intensité de Pr, P6N4 et Nd, en fonction de la température (393K, 213K et 123K)**

Nous pouvons constater dans un premier temps que les spectres Raman des échantillons TTB paraélectriques et relaxeurs sont identiques sur la partie du spectre comprise en  $160\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Il est extrêmement difficile de discuter de la raie à  $110\text{ cm}^{-1}$ : la coupure effectuée par le filtre Notch, les raies d'ionisation plus ou moins intenses du plasma situées à  $80\text{ cm}^{-1}$  et  $120\text{ cm}^{-1}$  constituent un ensemble de facteurs "externes" qui gênent l'étude de cette raie. Cette dernière pourrait être la signature d'un désordre dynamique (fluctuation de polarisation). Pour que cette hypothèse soit retenue, il faudrait que cette contribution relaxationnelle soit identifiée par mesure diélectrique à haute fréquence (domaine microonde GHz).

L'état ferroélectrique pourrait se distinguer par spectroscopie Raman de l'état relaxeur et de l'état paraélectrique pour les échantillons de la solution solide, par l'analyse des modes d'élongation de la liaison Nb-O ainsi que les modes à  $420\text{ cm}^{-1}$ . C'est notamment à basse température que l'état ferroélectrique se singularise avec la disparition de certains modes de vibration dans ces bandes.

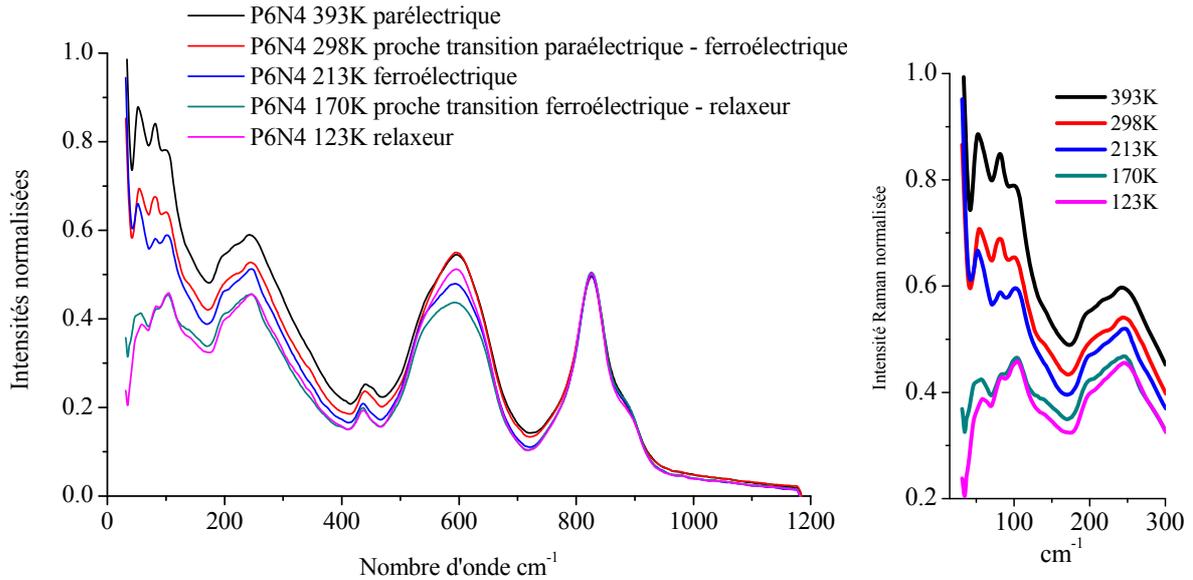


**Figure n° 94: Comparaison des bandes Raman à 440  $\text{cm}^{-1}$  et 600  $\text{cm}^{-1}$ , normalisés en intensité après soustraction du bruit de fond, pour les échantillons Pr, P6N4 et Nd 213K et 123K**

Pour les échantillons de la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ , le caractère ferroélectrique a une signature très faible en Raman, ce qui indique des variations très faible de la polarisation des cations actifs.

#### **VI.C.4.2 Effet de la température, cas de P6N4**

Les spectres Raman collectés aux températures proches des transitions structurales paraélectrique-ferroélectrique et ferroélectrique-relaxeur montrent qu'aucun mode de vibration ne se singularise par un comportement anormalement amplifié ou amorti. Seule l'augmentation systématique de l'intensité diffusée dans la partie basse fréquence, liée au facteur thermique de l'intensité Raman, est notable, comme le montre l'évolution des spectres Raman de l'échantillon P6N4.



**Figure n° 95: Evolution des spectres Raman normalisés avec la température, correspondant aux différents comportements diélectriques, et zoom sur la région vers 100 cm<sup>-1</sup> (effet thermique)**

Pour cet échantillon en particulier, il semblerait que le pic à 110 cm<sup>-1</sup> augmente en intensité dès 170K. Nous ne pouvons pas confirmer qu'il permet de distinguer l'état paraélectrique de l'état relaxeur, puisque cet effet n'est pas observé pour l'échantillon Pr. Il faudrait vérifier ce qu'il se passe vers la température de gel de l'échantillon Pr.

De plus, nous pouvons remarquer que la bande autour de 600 cm<sup>-1</sup>, associée aux modes d'élongation de la liaison Nb-O, diminue en intensité à la transition ferroélectrique - relaxeur (nous avons vu qu'elle diminuait un peu en intensité quand l'échantillon passe de l'état paraélectrique à ferroélectrique), mais reprend de l'intensité quand T diminue. Le cas de la bande à 110 cm<sup>-1</sup> mis à part, nous pouvons observer que le spectre Raman de l'échantillon P6N4, une fois l'état relaxeur instauré, tend à ressembler progressivement au spectre Raman de ce même échantillon à l'état paraélectrique.

#### **VI.C.4.3 Conclusion concernant le passage de l'état ferroélectrique à relaxeur**

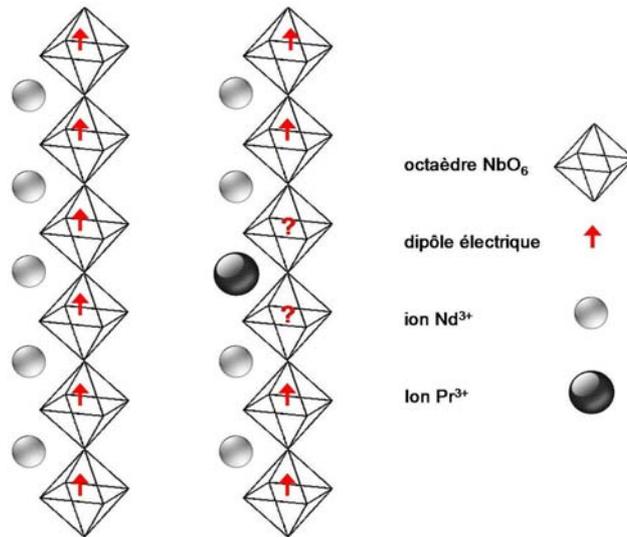
L'étude par spectroscopie Raman en température de la solution solide démontre que, quelque soit la composition, les matériaux sont très désordonnés chimiquement. Les modes de vibration sont peu affectés par la substitution du néodyme par du praséodyme. Même si des variations d'intensité ont pu être discutées précédemment, pour les échantillons à l'état

ferroélectrique ou relaxeur, les modes sont trop nombreux et les effets trop faibles pour dégager une systématique. Pourtant nous pouvons retenir que les TTB à l'état relaxeur et à l'état paraélectrique possèdent la même dynamique de réseau et l'état ferroélectrique se distingue par une légère diminution en intensité de certains modes d'élongation: il est tentant de penser au déplacement anisotrope du niobium dans l'octaèdre d'oxygènes et d'imaginer que les modes affectés en Raman soient ceux qui concernent les liaisons niobium-oxygène équatoriaux, mais seule l'identification des 48 modes de vibration pourraient confirmer une telle hypothèse.

### **VI.C.5 Hypothèse : perturbation de la portée des corrélations ferroélectriques**

Sans exclure totalement des effets de volume, masse et de différences de charge sur les corrélations ferroélectriques, induits par l'introduction de praséodyme, nous pouvons discuter du passage de l'état ferroélectrique à l'état relaxeur à partir d'un modèle ordre-désordre [10, 11]: la constante de Curie ferroélectrique est reliée à la densité de dipôles  $n_i$  qui existent à l'état paraélectrique. Les dipôles existant à l'état paraélectrique vont s'organiser en "chaînes" dans lesquelles leur dynamique est corrélée [12, 13, 14]. La constante de Curie est alors inversement proportionnelle au nombre de chaînes:  $C \propto 1/N$ . La constante de Curie va fixer la valeur du maximum de la permittivité, en température:  $\epsilon_r' \propto C(T - T_C)^{-1}$ . Si le nombre de chaînes augmente, la valeur de la constante de Curie diminue ainsi que la valeur de la partie réelle de la permittivité.

Nous pouvons décrire la structure de l'échantillon de néodyme à l'état ferroélectrique, comme un ensemble de longues chaînes où les déplacements des niobiums sont corrélés. L'introduction de praséodyme augmente le nombre de chaînes par coupure, ce qui diminuerait la valeur de la partie réelle de la permittivité. Une telle hypothèse nécessite de comprendre l'action du praséodyme sur les chaînes de corrélations ferroélectriques.



**Figure n° 96: Illustration de l'effet du praséodyme sur les chaînes d'octaèdres NbO<sub>6</sub> (hypothèse)**

L'étude des TTB niobates, basée sur des terres rares autres que le néodyme ou le praséodyme, a montré que des distorsions ferroélectriques s'établissaient avec les petites terres rares utilisées. A ce stade, discuter du choix de la terre rare revient à discuter des effets stériques; c'est pourquoi, pour mieux comprendre l'influence de la terre rare sur la charpente octaédrique, il pourrait être intéressant d'étudier les comportements diélectriques d'une autre solution solide fondée sur un terme relaxeur et un terme ferroélectrique, telle que Ba<sub>2</sub>La<sub>x</sub>Eu<sub>1-x</sub>FeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ou de Ba<sub>2</sub>La<sub>x</sub>Sm<sub>1-x</sub>FeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Etudier l'évolution des températures T<sub>C</sub> et T<sub>M</sub>, voire les distorsions éventuelles des octaèdres (apparemment absentes dans Ba<sub>2</sub>Pr<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>FeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>), pourrait apporter des éléments nouveaux pour comprendre le comportement diélectrique original observé dans le système Ba<sub>2</sub>Pr<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>FeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Des variations des degrés d'oxydation de certains cations n'étant pas formellement exclues, on peut même envisager d'étudier des TTB niobates où l'on tenterait de stabiliser des ions Eu<sup>2+</sup> voire Ce<sup>4+</sup>, pour évaluer l'influence des effets stériques/électrostatiques liés à l'ion de terre rare.

## Conclusion

Des céramiques d'une solution solide inédite  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  ont été synthétisées avec succès. Le procédé d'élaboration a conduit à des échantillons denses de microstructure homogène. Les deux terres rares sont réparties statistiquement et, au regard de la microsonde, il n'a pas de ségrégation de phase. Cette substitution du néodyme par du praséodyme ne vient pas perturber la loi de stabilité de la charpente octaédrique: et les quantités des phases secondaires sont faibles. L'étude structurale confirme la bonne accommodation des deux terres rares et la structure évolue en suivant une loi de Végard en fonction du taux de substitution.

L'introduction de praséodyme atténue progressivement la transition ferroélectrique du TTB néodyme sans que la température de Curie ferroélectrique soit significativement affectée. Ce passage progressif de l'état ferroélectrique à l'effet relaxeur contrôlable par le taux de substitution s'illustre par une simple loi de mélange de l'effet ferroélectrique du TTB néodyme et de l'effet relaxeur du TTB praséodyme. Ce résultat peut être interprété en termes de coexistence dans les échantillons de zones relaxeurs et ferroélectriques à l'échelle locale. L'absence d'interaction entre ces différentes zones pourrait expliquer à la fois la loi de mélange et la transition de l'état ferroélectrique vers l'état relaxeur à basses températures. Une étude par spectroscopie Raman montre que les matériaux sont désordonnés chimiquement et que les matériaux à l'état relaxeur possèdent la même dynamique de réseaux à haute température (état paraélectrique).

Un modèle dit "de chaînes" est proposé pour expliquer la suppression progressive de la transition ferroélectrique avec l'introduction de praséodyme. Ce modèle nécessite cependant de pouvoir décrire l'action du praséodyme sur la charpente octaédrique c'est-à-dire de connaître la structure des TTB niobates à l'état relaxeur: pour cela, il sera nécessaire d'élaborer des cristaux de TTB relaxeur (praséodyme) et des monocristaux de la solution solide pour résoudre la structure de tels matériaux à l'état relaxeur et suivre les différentes évolutions structurales qui accompagnent la séquence originale de transitions de phases de ce nouveau type de TTB.

## Références Bibliographiques

- [1]: J. Ravez, C. Broustéra and A. Simon, *J. Mater. Chem* 9, (1999), 1609
- [2]: A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, *J. Phys.: Cond. Matter* 16, (2004), 963
- [3]: G. A. Samara and L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* 61, (2000), 3889
- [4]: A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, *Sol. Sta. Sci.* 7, (2005), 925
- [5]: J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier and G. Lucazeau, *Phys. Rev. B* 63, (2001), 174106
- [6]: J.R. Gomah-Pettry, S. Saïd, P. Marchet and J.P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, (2004), 1165
- [7]: H. Vogel, *Phys. Z.* 22, (1921), 645
- [8]: G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8, (1925), 339
- [9]: D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 68, (1990), 2916
- [10]: F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (MacMillan, New York, 1962), 152–253
- [11]: G. Burns and B.A. Scott, *Phys. Rev. B* 38, (1988), 597
- [12]: R. Comès, M. Lambert and A. Guinier, *Sol. Sta. Comm.* 6, (1968), 715
- [13]: A. M. Quittet and M. Lambert, *J. Phys. Col.* 33, (1972), C2-141
- [14]: R. Yu and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 74, (1995), 4067

<b>VII CHAPITRE VII: MONOCRISTAUX DE TTB NIOBATES <math>Ba_2LnFeNb_4O_{15}</math>.....</b>	<b>210</b>
VII.A	Introduction ..... 210
VII.B	Elaboration des monocristaux ..... 211
VII.B.1	Mesures thermiques..... 211
VII.B.2	Croissance cristalline par la méthode de flux..... 212
VII.B.3	Extraction des cristaux ..... 216
VII.B.4	Morphologie des cristaux ..... 218
VII.C	Propriétés physiques des monocristaux..... 218
VII.C.1	Mesures diélectriques ..... 218
VII.C.1.1	Préparation des échantillons ..... 218
VII.C.1.2	Spectroscopie d'impédance complexe ..... 219
VII.C.2	Mesures magnétiques ..... 221
VII.D	Etudes structurales..... 223
VII.D.1	Spectroscopie Mössbauer ..... 224
VII.D.2	Diffraction des rayons X ..... 226
VII.D.2.1	Structure moyenne commensurable ..... 226
VII.D.2.2	Structure incommensurable ..... 230
VII.D.3	Spectroscopie Raman ..... 231

# VII CHAPITRE VII: Monocristaux de TTB niobates

## $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$

### VII.A Introduction

Ce dernier chapitre est volontairement placé en fin de manuscrit, car l'obtention puis l'étude des monocristaux de TTB est prospective dans le sens où les conditions de synthèse favorisant la croissance de ces phases et les hypothèses relatives aux mécanismes de croissance ne sont qu'à peine ébauchées de façon empirique. Tout comme la solution solide de niobate de praséodyme et de néodyme, ou encore les familles de niobotantalates de terres rares, il n'est fait référence nulle part dans la littérature de niobate de formulation  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  à l'état monocristallin. Ceci est dû en partie au fait que les niobates sont des composés instables à haute température, ce qui limite les stratégies envisageables pour obtenir des monocristaux: c'est aussi pourquoi nous avons choisi d'utiliser une méthode de croissance cristalline par flux.

En 2006, des tentatives infructueuses avaient été engagées au sein du laboratoire (coll. J.P. Chaminade): par la méthode des flux ( $BaB_2O_4$ ,  $Na_2CO_3$  pour leur haut point de fusion  $\approx 1100^\circ C$  et  $LiBO_2$   $T_f \approx 850^\circ C$ ) avec des rapports massiques flux/TTB de l'ordre de 20:1. Plusieurs essais ont montré qu'il était difficile d'obtenir la phase bronze quadratique, l'utilisation de borate de baryum ou de carbonate de sodium déstabilisant même la phase TTB. Des résultats encourageants avaient été cependant obtenus avec le borate de lithium qui, s'il n'avait pas favorisé sa croissance cristalline, avait permis de préserver la phase TTB.

Pendant ces travaux de thèse, nous avons relancé les investigations sur la croissance cristalline de ces phases. Partant du constat que le borate de lithium ne déstabilise pas la matrice TTB, mais que, présent en grande quantité, il ne joue pas son rôle de flux en favorisant la croissance, nous avons envisagé de l'utiliser dans de plus faibles proportions. Notre idée de départ était d'utiliser le borate de lithium en tant que « fondant », en créant aux joints de grain une interface solide (TTB) / liquide ( $LiBO_2+TTB$ ) / solide (TTB) qui favorise le transport et la croissance. Après avoir incorporé un faible pourcentage massique de borate de lithium dans des pastilles de TTB niobates crues, nous avons extrait de petits monocristaux

qui apparaissaient en surface des céramiques. La diffraction des rayons X a confirmé la symétrie quadratique des monocristaux et mis en avant l'existence d'une structure modulée. Ces premiers résultats nous ont incités à étudier de manière plus approfondie la croissance cristalline des TTB de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ . En effet, si la structure de la famille des niobates de terre rare est systématiquement modulée, alors seulement des études sur monocristal permettront de l'élucider et d'expliquer les propriétés de ces TTB.

## **VII.B Elaboration des monocristaux**

### **VII.B.1 Mesures thermiques**

Des mesures d'ATD/ATG couplées à un spectromètre de masse ont permis d'évaluer les points de fusion des différents TTB (coll. D. Denux): les mesures ont été effectuées sur de petits éclats de céramiques de niobates (10 mg environ) qui ont été mis en forme par polissage pour obtenir des disques de faible épaisseur (creuset de 2mm de diamètre). Cette partie fastidieuse est nécessaire car elle permet d'optimiser les échanges thermiques, la petite taille des échantillons permettant de prévenir d'éventuels signaux parasites liés à la présence de phases secondaires, et de limiter les risques de dégradation importante du matériel de mesures thermiques.

Les cycles de mesures consistent en une montée à 20°C/min. depuis l'ambiante jusqu'à 1475°C puis à 10°C/min jusqu'à 1500°C puis une descente à 20°C min jusqu'à l'ambiante. Cette boucle est répétée 3 fois pour les échantillons de praséodyme et de néodyme afin de vérifier si plusieurs passages rapides de la transition solide -liquide- solide altèrent les produits. L'analyse des données montre dans un premier temps que la température de fusion du TTB est assez élevée pour toute la famille et la valeur de ce paramètre thermique diminue avec le rayon de la terre rare: un écart d'environ 110°C différencie le niobate de lanthane du niobate de gadolinium. Enfin la température de recristallisation des TTB est de 20°C plus basse en moyenne que le point de fusion.

	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Fusion °C	1497	1471	1455	1438	1420	1385
Recristallisation °C	1478	1462	1432	1410	1385	1365

**Tableau n° 28: Evaluation par ATD/ATG des points de fusion et de recristallisation pour la famille des TTB niobates**

Pour les TTB praséodyme et néodyme, ces valeurs sont maintenues après le deuxième cycle thermique, mais l'aire du pic diminue. Au troisième cycle, les températures de fusion sont décalées vers les basses températures - de 15°C pour le praséodyme, 19°C pour le néodyme- et le pic s'étale en température. Un tel comportement indique une dégradation progressive du matériau.

Ces données confirment une fois de plus que la stabilité de la matrice TTB est bien affectée par l'introduction des petites terres rares. Le comportement des TTB praséodyme et néodyme permet d'écarter, en première approche les méthodes de croissance cristalline reposant sur la fusion du composé cible. Cette étude nous renseigne sur la fenêtre de température dans laquelle nous pouvons développer notre travail prospectif de croissance cristalline, entre 1200 et 1350°C, soit la température estimée de formation du TTB et la température maximale choisie pour ne pas provoquer la fusion des échantillons.

Même si les diagrammes de phases des TTB niobates de composition  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  sont inconnus, l'étude de la réactivité des mélanges de réactifs et les différents essais réalisés pour le frittage des céramiques ont montré que la phase TTB est stable, pour toutes les compositions envisagées, dans une fenêtre comprise entre 1200°C et 1330°C environ. Comme nous ajoutons de faibles quantités de flux, peu susceptibles de modifier la stabilité de la matrice TTB, la fenêtre thermique citée dans le paragraphe précédent nous paraît pertinente.

## **VII.B.2 Croissance cristalline par la méthode de flux**

L'étude prospective sur céramiques (lanthane, néodyme et samarium) avait pour but d'améliorer le transport aux joints de grains. Pour cela, du métaborate de lithium ( $LiBO_2$ ) a été ajouté en faible proportion, à savoir 4% à 8% de la masse de la charge de départ (500 mg de

chamotte de TTB). Ce mélange a ensuite été broyé au mortier pendant ½ heure, puis à la boule vibrante pendant 40 minutes, puis pastillé et soumis à un cycle thermique de type:

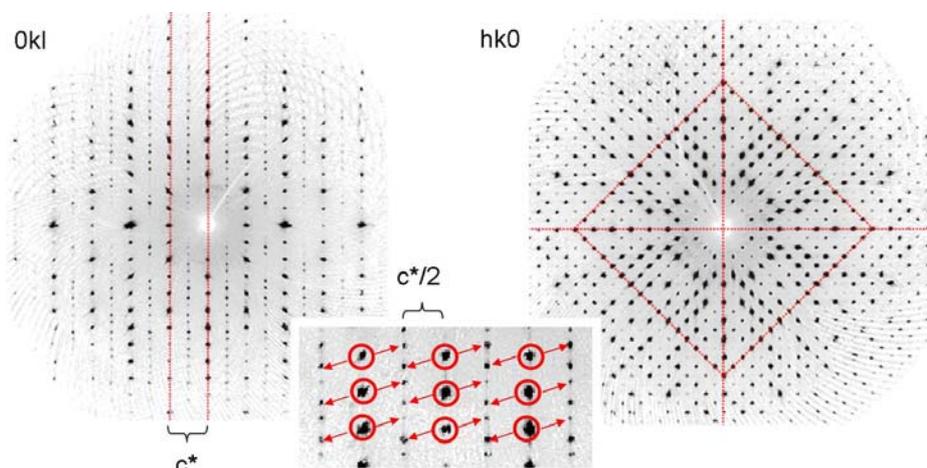
- montée 300°C/h à 1340°C, avec un palier de 90 heures
- 1ère descente lente de 5°C/h jusqu'à 1100°C
- 2ème descente à 200°C/h jusqu'à température ambiante.

Ces essais ont montré que plus on ajoutait de flux (8 et 10 % de la masse de chamotte de départ) plus la croissance des cristallites de TTB était favorisée. Les pastilles crues de départ laissent place à un amas de petits cristaux qui s'étalent sur toute la surface de platine disponible (Figure n° 97). Des monocristaux rouges ou bruns ont été prélevés sur le reste de la céramique fondue pour le cas d'une tentative de croissance cristalline du niobate de samarium.



**Figure n° 97: Croissance cristalline après incorporation de 4% mas. de  $\text{LiBO}_2$  dans une céramique de TTB samarium**

Une première collecte rapide de quelques taches de diffraction a permis de déterminer les paramètres de maille:  $a = 12,457(1)\text{Å}$ ,  $c = 3,925(1)\text{Å}$ . Les clichés de précession reconstruits, reportés sur la Figure n° 98, confirment la symétrie quadratique (groupe d'espace  $P4/\text{mbm}$ ).

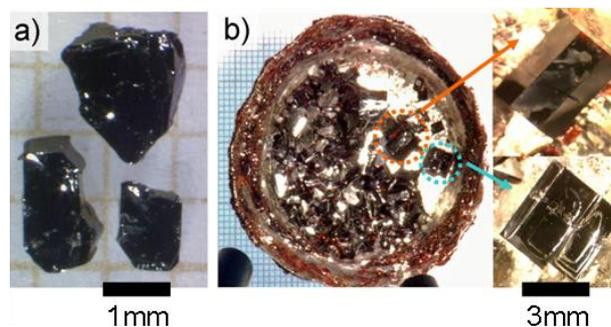


**Figure n° 98: Clichés de précession des plans  $0kl$  et  $hk0$  d'un monocristal de TTB samarium, identification des réflexions satellites pour  $hk0$  en  $c^*/2$**

Sur le plan  $hk0$ , l'axe d'ordre 4 est visible, et l'égalité des paramètres de maille  $a$  et  $b$  est confirmée. Sur le plan  $0kl$ , les pics de diffraction de la maille principale (entourés en rouge dans l'encart) sont facilement identifiables et entre ces taches principales, des pics d'intensités très faibles sont observés. Un doublement des paramètres de maille  $a$  et  $b$  ne suffit pas à indexer toutes ces taches. L'analyse de la statistique ainsi que des extinctions ne permet pas de déterminer un groupe spatial pour cette répartition des taches de diffraction. L'origine (modulation, macle...) de ces réflexions supplémentaires n'est pas formellement établie, mais celles-ci ont été observées sur plusieurs monocristaux.

La collaboration avec le centre de ressources en croissance cristalline de notre laboratoire (J.P. Chaminade, P. Veber) nous a permis de multiplier les essais de croissance, en faisant varier le flux ( $\text{LiBO}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) sa teneur (entre 5 et 20% de la masse de la charge initiale de TTB), la masse des charges de départ (2, 5, 10 et 20g de chamotte), le volume des creusets et les différents paramètres du traitement thermique.

Comme il est possible que du lithium s'insère dans les canaux de section triangulaire, il nous a paru intéressant de tester le tétraborate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (15% atomiques de lithium, contre 25% pour  $\text{LiBO}_2$ ). Parce qu'il possède un point de fusion relativement bas ( $T_f = 850^\circ\text{C}$  contre  $T_f = 920^\circ\text{C}$  pour  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), le métaborate de lithium se décompose très rapidement, l'oxyde de bore étant dégagé par évaporation. Les différents essais réalisés ont montré que l'évaporation du solvant contrôlait majoritairement le mécanisme de croissance cristalline: ainsi, la diminution des rampes de montée et de descente de  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  à  $2^\circ\text{C}/\text{h}$  entre  $1200 \pm 40^\circ\text{C}$  et  $1320 \pm 20^\circ\text{C}$  accompagnée par la suppression progressive du long palier à température maximale a permis d'obtenir des monocristaux de taille millimétrique très bien facettés (voir Figure n° 99 a/).



**Figure n° 99: Essais de croissance cristalline de niobate de lanthane avec du 10% en masse de  $\text{LiBO}_2$ , a) pour 5g de chamottes, b) pour 20g de chamottes dans un creuset recouvert d'un couvercle de platine**

En utilisant le tétraborate de lithium comme flux, les cristaux obtenus sont plus transparents et mieux facettés qu'avec le métaborate de lithium, mais beaucoup plus petits: puisque la température de fusion de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  est plus élevée, nous pouvons penser que son évaporation est moins rapide que celle de  $\text{LiBO}_2$ . Cela expliquerait pourquoi la croissance cristalline pour ce dernier flux est a priori meilleure au vu de la qualité des cristaux (vitesse de croissance plus lente). Enfin, il ne semble pas y avoir de grosses différences en termes de réactivité du TTB avec les deux flux: les diffractogrammes de RX de poudre de cristaux broyés donnent dans les deux cas la même séquence de raies de Bragg, mais il y a moins de phases secondaires lorsque le tétraborate de lithium est utilisé comme flux.

Une expérience "accidentelle" nous a permis de confirmer l'importance de l'évaporation du solvant dans le mécanisme de croissance cristalline des TTB niobates: après une montée à  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  et une mise en palier de 8 heures à  $1340^\circ\text{C}$ , les résistances du four utilisé se sont montrées défailtantes. Des monocristaux de tailles millimétriques ont cependant été obtenus et le diffractogramme de poudre a confirmé qu'il s'agissait de cristaux de TTB. Enfin, 85% du flux environ avait quitté le creuset par évaporation malgré le temps de palier très court. Nous avons alors entrepris de limiter au maximum l'évaporation flux en abaissant la température de palier vers  $1300^\circ\text{C}$  et en recouvrant les creusets avec un couvercle de platine. Les creusets sont maintenus inclinés pour obtenir une plus grande hauteur de milieu réactionnel et limiter la surface disponible pour l'évaporation. Par cette méthode, de plus gros cristaux, atteignant des dimensions  $5 \times 5 \times 2 \text{mm}^3$  ont été obtenus (voir Figure n° 99 b/ niobate de lanthane).

Pour tester nos nouvelles conditions de synthèses de monocristaux, une manipulation avec des TTB à base de praséodyme, néodyme, samarium et d'euporium a été effectuée dans un four à moufle. Nous avons constaté pour chaque creuset que des petits cristaux rouge-bruns en forme de plaquettes étaient présents à l'extérieur de la partie supérieure du creuset. Des agglomérats de cristaux ont été piégés sur la circonférence du creuset à la frontière du couvercle, scellant ainsi le dispositif. Après l'extraction mécanique du couvercle, des cristaux bruns et opaques, agglutinés intimement les uns sur les autres, sont observés au fond du creuset. Cet amas recouvre complètement la paroi la plus inclinée, et des petites plaquettes d'un rouge vif ou à éclats orangés sont collées sur le reste de la paroi cylindrique du creuset.

### VII.B.3 Extraction des cristaux

Nous procédons à l'extraction des cristaux en deux grandes étapes. La première consiste à nettoyer dans un bain d'acide chlorhydrique chaud (solution à 33% d'HCl diluée deux fois) le creuset et son couvercle décollé. Ensuite, le creuset et la plaque sont tordus légèrement - ou bien nous martelons le fond du creuset retourné - afin d'extraire mécaniquement les cristaux, récupérés sur une feuille de papier. Cette phase d'extraction, est effectuée très lentement, à proximité d'un microscope optique: en effet le suivi méticuleux de cette étape et l'analyse systématique des parties décollés et dégagées ont permis de relever l'existence de strates assez distinctes formées de constituants de différentes natures (Figure n° 100).

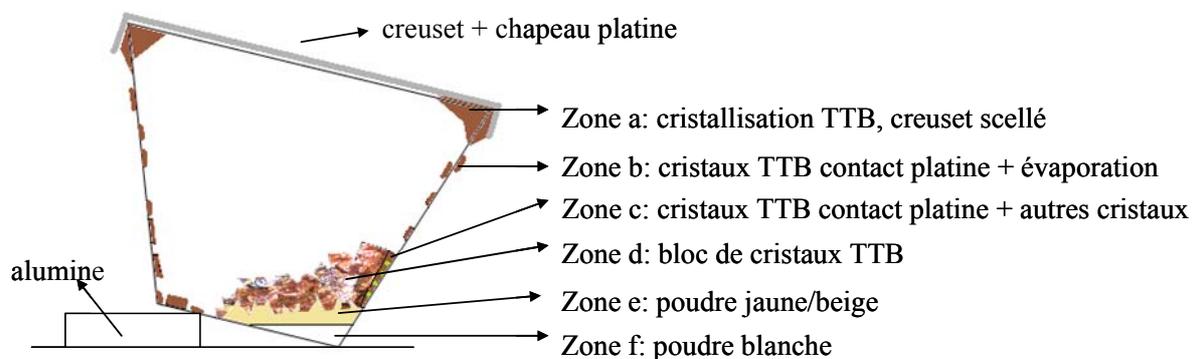


Figure n° 100: Schématisation de l'état du mélange charge-solvant après croissance cristalline

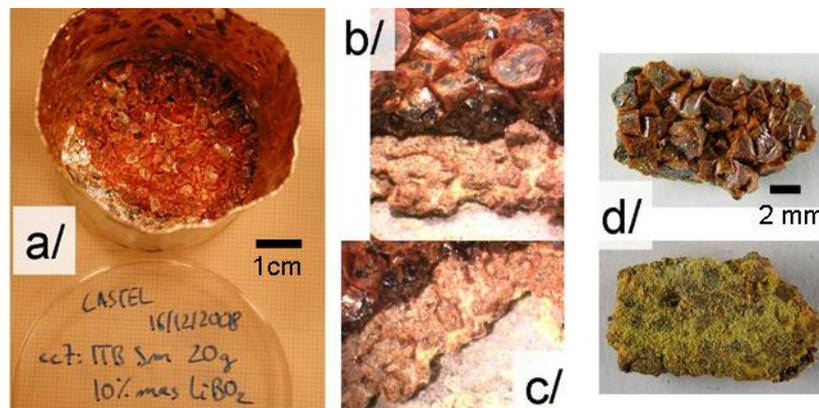
Ces observations préliminaires renseignent un peu sur les mécanismes d'évaporation/nucléation/croissance qui ont lieu dans nos creusets. Différentes zones sont identifiées, et sont systématiquement présentes pour toutes les compositions:

- zone a et b: le mélange solvant-soluté, très visqueux à haute température, a tendance à remonter sur les parois du creuset de platine, par capillarité. Des plaquettes de TTB cristallisent alors facilement (zone b), l'évacuation de l'excès de chaleur latente étant favorisé par évaporation (interface solvant-gaz) et par conduction thermique (interface solvant-platine). La zone a, où la feuille de platine est pliée pour fermer le plus hermétiquement possible le creuset, propose de nombreuses aspérités dans lesquelles le mélange solvant-soluté trouve des points d'ancrages favorables à la nucléation/croissance du TTB,
- zone c: constitue l'interface cristaux TTB-platine, où de petits cristaux, d'aspect et de couleur très différents, sont présents. Les plus gros sont concentrés sur le bord du creuset

le plus incliné et les plus petits à l'interface avec la poudre de TTB non consommée de la zone b et e.

- la zone d représente l'interface libre charge-air, favorable à l'évaporation du solvant, où les cristaux de TTB croissent. Ces derniers, très gros, sont fortement enchevêtrés entre eux.
- en zone e se retrouve une poudre jaune ou beige en fonction de la composition. Les diffractogrammes de poudre révèlent la présence de borate de lithium, de résidus de chamottes TTB et de petits cristaux (violet dans le cas du néodyme, vert dans le cas du praséodyme, non identifiés par DRX). Ce mélange hétérophasique indique qu'une partie de la charge est probablement encapsulée par la couche de cristaux formée en zone d.
- la zone f: il s'agit d'une couche fine d'aspect translucide. Aucun diffractogramme de poudre n'a été réalisé. Cette pellicule est dissoute dans un bain d'acide chlorhydrique chaud, ce qui suggère qu'elle est constituée de borates

A titre d'exemple, nous proposons quelques photographies prises lors de l'extraction mécanique des monocristaux en Figure n° 101:



**Figure n° 101: Suivi de l'extraction mécanique dans le cas des monocristaux de samarium;**

**a/ état du creuset,**

**b/ strate de cristaux en contact avec l'air et encapsulation de solvant (zones d et e),**

**c/ trace de poudre blanche au contact du platine (zone f),**

**d/ photographie recto-verso d'un bloc de cristaux zone d**

Lorsque tous les monocristaux collectés sont nettoyés dans un bain à ultrasons, un peu de reste de chamotte TTB est récupéré ainsi que de la poudre noire. Si l'on approche un aimant, la poudre noire est attirée, ce qui suggère qu'il s'agit d'hexaferrite de baryum. L'extraction de cette dernière par l'action de l'aimant à pu être effectuée pour tous les échantillons.

## **VII.B.4 Morphologie des cristaux**

Après extraction mécanique, les cristaux sont placés dans un bécher d'éthanol pour être nettoyés dans un bain à ultrasons. L'observation de la morphologie générale des monocristaux suggère un développement rapide des faces (001): ceci est confirmé par l'acquisition de clichés de Laüe (coll. P. Veber). Pour les monocristaux de forme parallélépipédique, les autres faces plus régulières qui croissent rapidement sont orientées (110). Ceci est attendu pour des cristaux de symétrie quadratique formés via une méthode de flux.

## **VII.C Propriétés physiques des monocristaux**

### **VII.C.1 Mesures diélectriques**

#### **VII.C.1.1 Préparation des échantillons**

Les mesures diélectriques réalisées sur pont d'impédance nécessitent la préparation des échantillons sous la forme d'un condensateur plan de surface au moins millimétrique. De plus, comme la permittivité diélectrique est un tenseur, il est nécessaire de contrôler l'orientation du monocristal après le polissage.

Notre principal objectif est d'orienter nos monocristaux suivant la direction [001] puisqu'il s'agit de l'axe polaire, d'après les affinements Rietveld sur poudre. Le polissage des deux faces parallèles a été réalisé en collant le monocristal à l'aide d'une cire sur un cylindre en acier qui vient coulisser dans un cylindre creux afin d'assurer une planéité du polissage, réalisé sur papier abrasif. La finition consiste à frotter le monocristal sur un feutre adhésif collé sur une plaque en verre, sur lequel est déposée une petite noix de pâte diamantée (granulométrie d'un micron) humectée d'éthanol.

Des clichés de Laüe sont collectés puis analysés à l'aide du logiciel OrientExpress (J. Rougier et B. Bochu du LMGP de Grenoble). A l'aide de ce dernier, le groupe ponctuel et les paramètres de maille sont confirmés. Tous les monocristaux de TTB (lanthane, praséodyme,

néodyme) ainsi testés possèdent un axe d'ordre 4 suivant la direction (001). Les angles de fautes obtenus sont compris entre 1,5 et 4° (dont 0,5° d'erreur instrumentale).

Les échantillons polis et orientés suivants [001] sont dorés par pulvérisation cathodique sur les faces principales du monocristal. Un système de cache permet de protéger les faces latérales du monocristal du dépôt d'or. Des fils d'argent de 0,12mm de diamètre sont collés de part et d'autre du condensateur à l'aide de laque d'argent.

### VII.C.1.2 Spectroscopie d'impédance complexe

Les mesures diélectriques sont réalisées pour des fréquences comprises entre 200 Hz et 5 MHz à l'aide de l'analyseur multifréquence HP4194A. Les échantillons électrodés sont suspendus par deux fils d'argent sur une canne porte-échantillon à quatre fils qui est introduite dans la colonne centrale d'un PPMS (Physical Properties Measurement System, Modèle 6000 de Quantum Design).

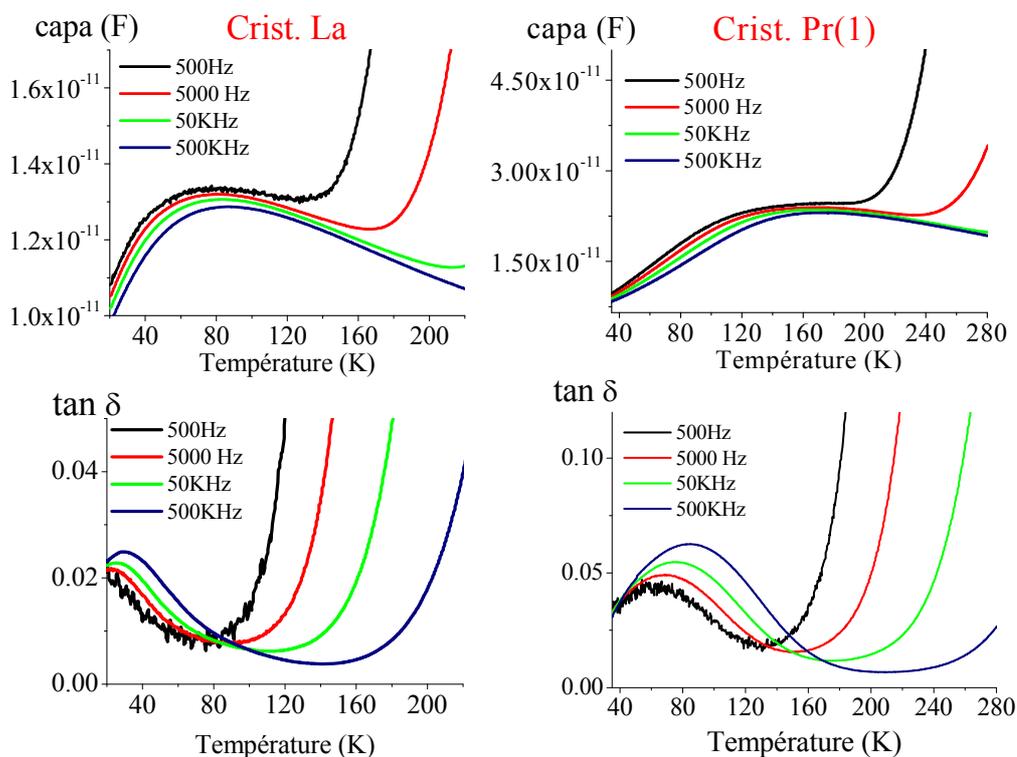
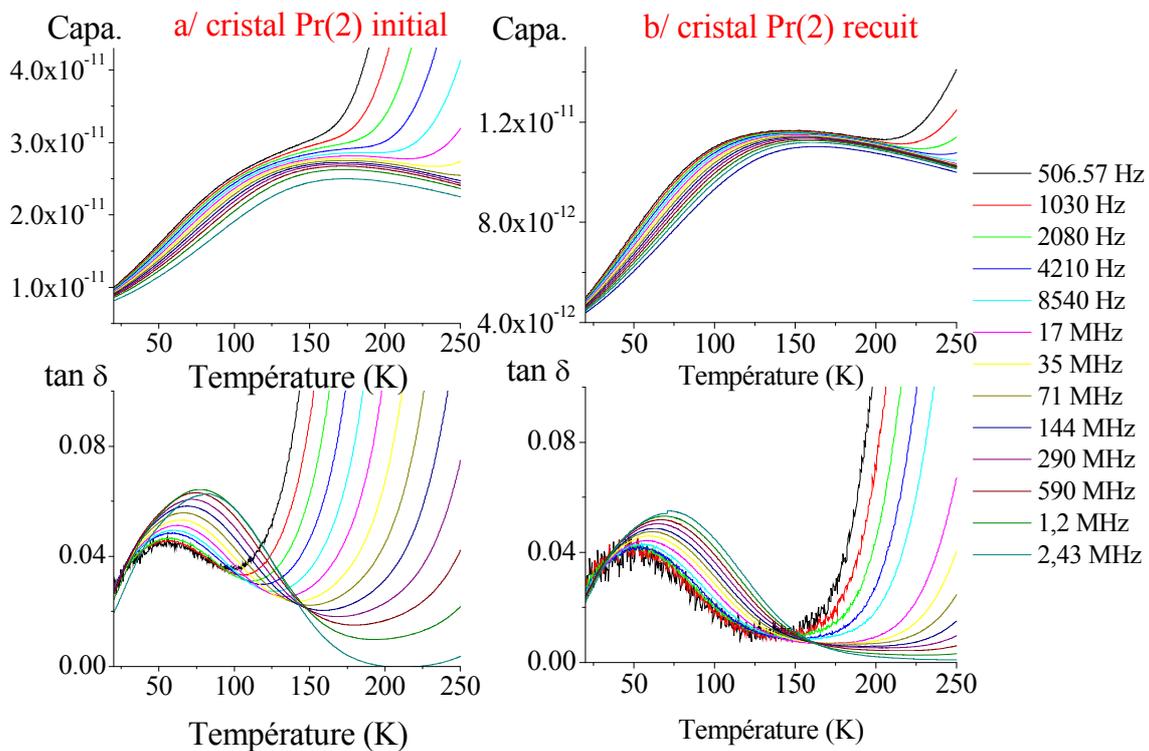


Figure n° 102: Mesures diélectriques des monocristaux La et Pr, évolution en température de la capacité électrique (notée capa.) et des pertes diélectriques (tan δ)

Les mesures sont effectuées à basse température pour les échantillons de lanthane et de praséodyme uniquement. Les monocristaux de néodyme et des autres petites terres rares ne peuvent actuellement pas être testés, ces échantillons étant tous conducteurs. Ainsi, la "qualité" (quantité de défauts, écarts à la stœchiométrie, lacunes) des monocristaux peut s'apprécier par des expériences spectroscopie d'impédance complexe.

On retrouve le comportement relaxeur des céramiques TTB lanthane et praséodyme pour ces monocristaux ce qui est tout à fait cohérent avec le comportement observé pour les céramiques. Cependant, un régime de conductivité vient s'établir très tôt, en température ce qui se traduit par une augmentation importante des pertes diélectriques en particulier à basses fréquences. Pour le monocristal de lanthane, pour 500 Hz, ce régime de conduction s'établit à 80K et pour le monocristal de praséodyme (noté Pr(1)), à 130K.



**Figure n° 103: Mesures diélectriques d'un monocristal de praséodyme Pr(2), évolution en température de la capacité électrique (notée capa.) et des pertes diélectriques (tan δ) avant (a/) et après (b/) recuit**

Pour essayer de diminuer cette contribution de conduction, des recuits sous oxygène ont été menés pour un monocristal de praséodyme (Pr(2)), issu du même essai de croissance cristalline (creuset) que celui dont la mesure est présentée dans la Figure n° 102 (Pr(1)). Le monocristal initial, poli, orienté suivant (001) puis métallisé est mesuré dans un premier temps

à l'aide de l'analyseur HP4194A (voir Figure n° 103 a/). Ensuite le monocristal est nettoyé, légèrement repoli sur un feutre pour éliminer toute trace de métallisation. Il est recuit dans un four tubulaire jusqu'à 1200°C pendant 4 jours (90 heures de palier), sous un flux continu d'oxygène. L'échantillon Pr(2) est alors métallisé de nouveau, puis mesuré avec le pont d'impédance (Figure n° 103 b/). Le régime de conduction s'établit à plus haute température (40K de différence environ) et la dispersion en fréquence est conservée comme le montre le comportement des pertes diélectriques entre 20K et 100K.

L'évolution globale de la partie réelle et imaginaire de la permittivité du monocristal recuit est identique à celle de l'autre monocristal de praséodyme Pr(1). Cette expérience confirme donc clairement que la stœchiométrie en oxygène des cristaux influence directement leur conductivité, et que la matrice TTB est susceptible d'accommoder des lacunes d'oxygène.

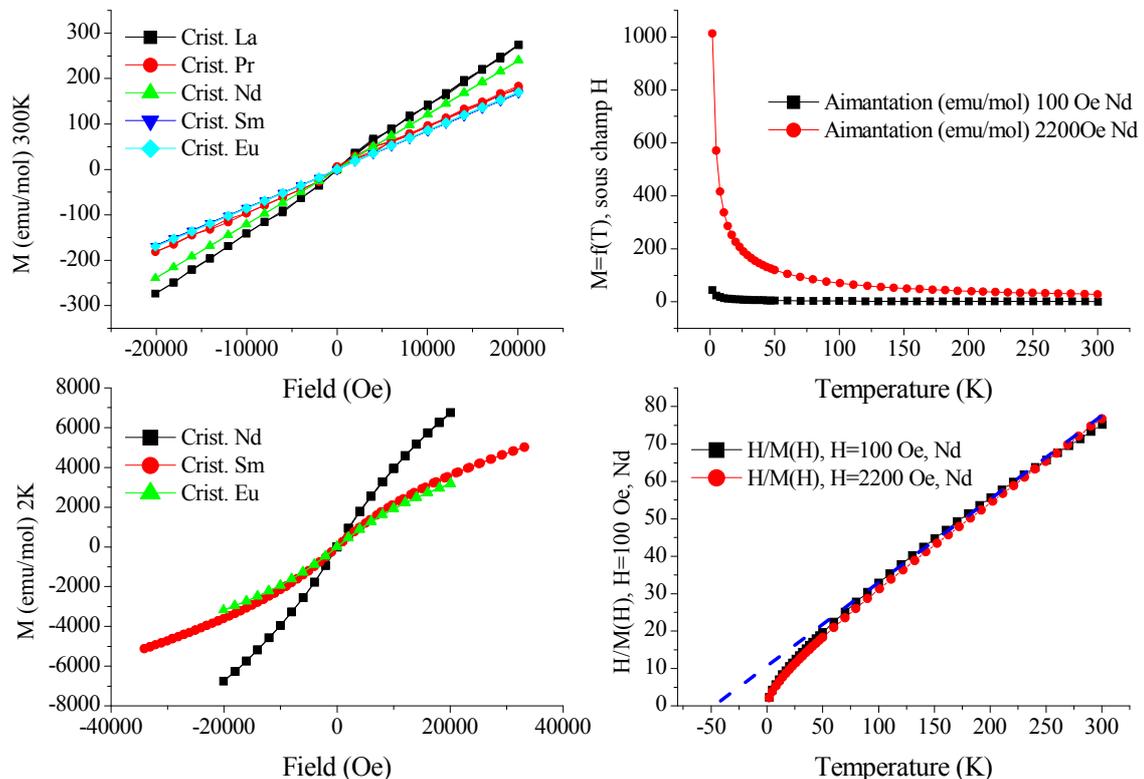
Trois monocristaux de néodyme ont pu être aussi mesurés: le comportement diélectrique intrinsèque n'a pu être observé pour ces monocristaux. En effet, dans tous les cas l'évolution de la capacité et des pertes diélectriques montre que le régime de conductivité s'établit toujours à basse température, dès 120K (à 500 Hz). Des mesures à des fréquences comprises entre 1MHz et 6 MHz repoussent la contribution de la conductivité vers les hautes températures vers 230K, ce qui n'est cependant pas suffisant pour permettre l'observation de la transition ferroélectrique attendue à 323K. Les tentatives de mesures de cycles d'hystérésis à l'ambiante et à basse température (250K) ont été infructueuses.

## **VII.C.2 Mesures magnétiques**

Après extraction des phases parasites d'hexaferrite à l'aide d'un aimant, les monocristaux de TTB sont broyés, puis mesurés sur un magnétomètre SQUID. Des mesures d'aimantations sous un champ magnétique à 2K et 300K sont présentées dans Figure n° 104(a/ et b/). Ces mesures montrent que tous les monocristaux de TTB sont paramagnétiques à température ambiante, et qu'ils le restent jusqu'à très basse température.

Si l'on trace pour tous les échantillons (exemple pris, cristal Nd Figure n° 104 c/), l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, sous différents champs magnétiques, nous observons que celle-ci chute fortement dès 20K, puis diminue progressivement. L'inverse de la susceptibilité magnétique (Figure n° 104 d/), évolue linéairement en fonction avec la température, entre 50 et 300K. A basse température, l'inverse de la susceptibilité magnétique s'écarte de ce régime linéaire, et s'annule à 0K.

L'évolution de la susceptibilité magnétique indique que la loi de Curie ( $\chi=C/T$ ) n'est cependant pas applicable sur toute la gamme de température explorée pour nos échantillons. Une déviation est visible en dessous de 50K environ, et l'extrapolation de la loi de Curie donne une température  $\theta_p=-50K$ , qui suggère qu'il existe des interactions antiferromagnétiques entre des ions paramagnétiques.



**Figure n° 104: Mesures magnétiques des monocristaux broyés, a/hystérèses magnétiques à l'ambiante, b/hystérèses magnétiques à 2K, c/ évolution de l'aimantation en température sous 100 Oe et 2200 Oe, d/évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température**

Les cycles d'hystérèses magnétiques à 300 K montrent qu'il n'y a pas d'impuretés magnétiques dans les monocristaux, ce qui confirme un comportement paramagnétique. Par

contre à 2K, L'aimantation est beaucoup plus forte, elle n'évolue pas linéairement en fonction du champ magnétique, mais le cycle d'hystérèse ne s'ouvre pas ( $H_c = 0$  Oe). Ces observations pourraient indiquer des interactions induisant un ordre à courte portée dans les sous-réseaux magnétiques (Fe/Ln), ce qui peut conduire à une aimantation macroscopique non nulle. Un tel comportement serait par ailleurs cohérent avec l'étude du niobate de néodyme par diffraction neutronique, qui n'a pas mis en évidence l'établissement d'un ordre magnétique à longue distance dans ce TTB pour  $T > 1,5K$ .

## VII.D Etudes structurales

Lors des essais initiaux de croissance cristalline, nous avons observé, à plusieurs reprises, la présence de cristaux différents par leur morphologie et surtout leur coloration (vert olive, brun, voire rouge). Ainsi pour le TTB lanthane, nous avons vu que des monocristaux vert-olive possèdent une structure modulée, par contre des monocristaux de couleur brunâtre présentent une structure quadratique et commensurable. Cette variété de couleurs et l'évolution de la périodicité du réseau cristallin suggèrent:

- soit une modulation de population : les atomes restent aux positions définies par le réseau tri périodique, mais les populations d'un ou plusieurs sites cristallographiques varient en fonction de la maille, induisant une nouvelle périodicité. Les écarts à la stœchiométrie en terre rare et le mélange fer/niobium au centre des octaèdres pourraient être corrélés à la mise en place d'une telle modulation.
- soit une modulation de position : certains atomes s'écartent légèrement de la position idéale correspondant à leur site cristallographique, ces déplacements étant modulés sur une période différente de la période du réseau. Le réseau anionique pourrait être à l'origine d'un tel type de modulation. Une mise en ordre particulière, liées aux distorsions/réorientations des octaèdres de la charpente TTB, pourraient expliquer la modulation [1, 2]

Les résultats des études structurales et des microanalyses sur les TTB niobates, dans lesquels l'accommodation souvent partielle de la terre rare induit des distorsions du réseau anionique, montrent qu'il n'est pas exclu que ces deux types de modulation soient présents.

Des études par spectroscopie Mössbauer à température ambiante ont été réalisées en collaboration avec Alain Wattiaux. Il s'agissait dans un premier temps de vérifier l'état

d'oxydation du fer, mais aussi d'obtenir des informations complémentaires sur l'environnement des cations pour préparer les affinements de structure sur monocristal.

## VII.D.1 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse de matériaux basée sur l'absorption sans recul de photons gammas (l'absorption est résonante  $E_0(\text{Fe})=14,4$  keV soit  $\lambda=0,86.10^{-10}$  m). Un spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons- $\gamma$ , qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes. L'énergie du rayonnement- $\gamma$  est alors modifiée par effet Doppler. Un spectre Mössbauer expérimental rend compte du nombre de photon absorbés en fonction de la vitesse de la source radioactive mobile, c'est à dire en fonction de l'énergie du rayonnement- $\gamma$ . Or, un site magnétique porteur d'un atome de fer possède un environnement particulier. Il est caractérisé par un jeu de paramètres hyperfins, qui se traduit par une contribution Mössbauer spécifique. Un spectre Mössbauer résulte donc de la superposition de l'ensemble des contributions, magnétiques ou non, des sites de fer contenus dans l'échantillon.

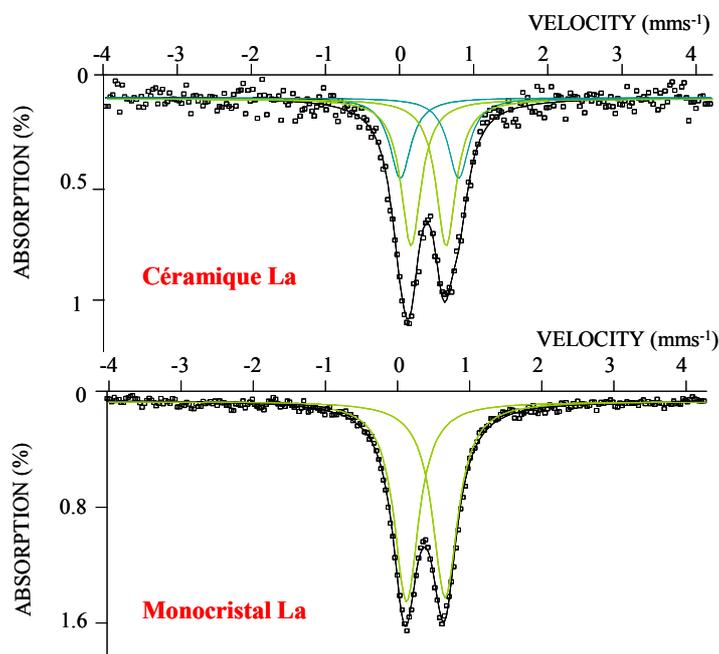


Figure n° 105: Spectres expérimentaux et calculés pour le composé  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$  (céramiques broyées en haut et monocristaux broyés en bas), obtenus à 293K à petites vitesses. Identification d'un ou deux sites (courbes verte et bleue) de configuration octaédrique pour le fer

Les expériences par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  permettent d'une part de vérifier le degré d'oxydation du fer, et d'autre part de discuter de l'environnement de cet élément (étude "locale"). Malgré un temps de comptage relativement long (dix jours) aucune trace de composante magnétique n'a été décelée dans les spectres réalisés à grande vitesse pour les céramiques et monocristaux de TTB niobate, hormis pour les céramiques de samarium et d'euporium. Par conséquent, aucune trace de fer divalent n'est observée dans la limite de détection de la technique. L'étude Mössbauer confirme que les échantillons de monocristaux broyés ne contiennent pas de traces d'hexaferrite de baryum ou de toute autre phase magnétiquement ordonnée à 293K, dans la limite de détection de la technique.

L'ensemble des spectres peut être décrit de la même façon et conduit aux mêmes résultats: une dissymétrie des raies du doublet quadrupolaire est systématiquement observée pour les céramiques mais reste très faible pour les monocristaux.

Sur céramique, l'affinement des paramètres hyperfins du doublet quadrupolaire indique que le fer est trivalent (valeur de déplacement isomérique  $\delta \approx 0,40$ ), stabilisé dans deux sites octaédriques avec une distribution de sites  $40/60 \pm 3\%$ . Par contre, pour tous les monocristaux, un seul site pourrait suffire, a priori, pour décrire l'environnement du fer trivalent, pour les TTB lanthane et praséodyme au moins.

	$\delta \text{ mm.s}^{-1}$	$\Gamma \text{ mm.s}^{-1}$	$\Delta \text{ mm.s}^{-1}$
La	0,394(6)	0,41(1)	0,55(1)
Pr	0,396(7)	0,40(1)	0,60(1)
Nd	0,393(6)	0,41(1)	0,62(1)
Sm	0,40(1)	0,43(1)	0,65(1)
Eu	0,40(1)	0,43(1)	0,65(1)

**Tableau n° 29: Affinements des paramètres hyperfins pour les monocristaux TTB, avec  $\delta$  le déplacement isomérique,  $\Gamma$  l'élargissement de raie et  $\Delta$  l'éclatement quadrupolaire moyen**

Dans le cas des monocristaux de néodyme et samarium, la largeur des raies constituant le doublet quadrupolaire est un peu plus importante (valeur  $\Gamma$  et  $\Delta$  Tableau n° 29): la distribution d'éclatements quadrupolaires autour du fer pourrait s'expliquer par une distorsion du site octaédrique. De plus, le profil des distributions d'éclatements quadrupolaires est assez large et semble être la superposition de plusieurs contributions c'est-à-dire de plusieurs

environnements autour d'un seul site de fer. Un calcul à l'aide de plusieurs distributions n'a pas permis de différencier ces diverses contributions.

L'étude par spectroscopie Mössbauer des monocristaux montre que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'insèrent dans la charpente octaédrique et sont distribués statistiquement avec les ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Les sites octaédriques sont assez distordus, comme l'atteste l'élargissement des raies du doublet quadrupolaire. La légère asymétrie du doublet et l'éclatement quadrupolaire sont assez élevés: même si nous pourrions attendre que le niobium s'insère préférentiellement dans le site de multiplicité 8 (de faible symétrie, pour une description dans le groupe d'espace  $P4/mbm$ ) et le fer dans le site de multiplicité 2 (de plus haute symétrie), la spectroscopie Mössbauer suggère une accommodation possible de fer sur les deux sites pour les céramiques avec une légère préférence pour le site le moins symétrique. Nous ne pouvons pas conclure concernant l'accommodation du fer sur un ou deux sites dans le cas des monocristaux: s'il y a bien deux sites, leurs distorsions respectives sont du même ordre. Etant donnée la différence de densité électronique entre fer et niobium, l'étude structurale des TTB sous forme de monocristaux devrait être en mesure de confirmer cette hypothèse.

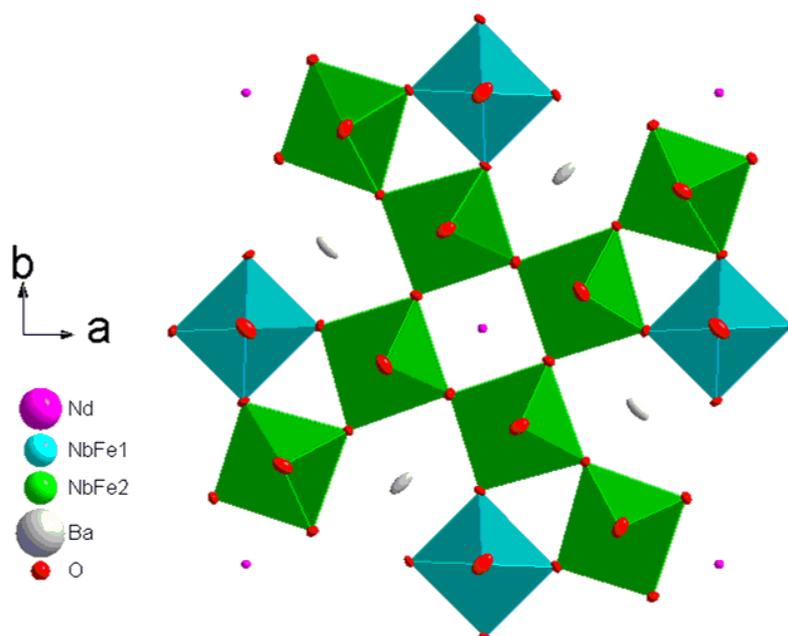
## **VII.D.2 Diffraction des rayons X**

Pour chaque composition, plusieurs monocristaux ont été mesurés. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles Bruker Kappa-CCD (Apex II). La radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) rendue monochromatique par une lame de graphite est utilisée pour les mesures. Quel que soit le niobate de terre rare testé, nous avons fréquemment observé que la structure était modulée, mais il a été possible de trouver des monocristaux de structure commensurable (aucune tâche ni trainée de diffusion indiquant une surstructure sur les clichés de précession  $hk0$  et  $0kl$ ).

### **VII.D.2.1 Structure moyenne commensurable**

L'observation des extinctions systématiques a permis de déterminer que tous les TTB niobate de terre rare cristallisent dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  ( $n^\circ 127$ ).

L'affinement des données a été réalisé en collaboration avec S. Pechev. Les paramètres atomiques et les facteurs de déplacements anisotropes affinés pour un cristal de TTB Nd sont regroupés dans le Tableau 30. Après les diverses corrections (absorption, pondération, extinction secondaire), l'affinement converge vers un facteur de reliabilité  $R1 = 2,50\%$  pour 8273 réflexions ( $I > 2\sigma(I)$ ) et  $R1 = 2,22\%$  pour toutes les 649 réflexions indépendantes, pour 47 paramètres affinés. Les résidus de densités électroniques n'excèdent pas, au terme de l'affinement, un maxima de  $1,370 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  et un minima de  $-2,425 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  et sont localisés à proximité du baryum.



**Figure n° 106: Représentation de la projection selon la direction [001] de la structure moyenne du TTB néodyme, Les sites octaédriques sont représentés en bleu (2c) et vert (8j) , le baryum en gris , la terre rare en rose et les oxygène en rouge**

Les méthodes directes ont permis de déterminer deux positions pour le niobium/fer et une position pour le baryum et la terre rare tandis que les cartes de Fourier-différence ont permis de localiser 5 positions pour l'oxygène. Aucune autre position atomique n'est détectable, comme l'attestent les faibles résidus de densité électronique observés. Les distances cation-cation sont confirmées aux valeurs attendues. Les différents environnements du niobium sont représentés sur laFigure n° 107: Nb1, Nb2 présentent un environnement octaédrique constituant le réseau de type TTB. L'atome Nb2 est très légèrement décentré dans le plan équatorial: en effet, les distances Nb-O2 et Nb-O4 sont légèrement plus courtes que les distances Nb-O3 et l'angle  $\gamma_{O4-Nb2-O2}$  est élevé ( $95,76^\circ$ ). Pour les deux octaèdres, les angles

formés entre les niobiums et les oxygènes équatoriaux confirment l'apparition de distorsions du site 2c et la plus faible symétrie du site 8j.

Nous pouvons aussi noter que l'angle formé par Nb2 avec les oxygènes apicaux O5 est de  $175,69^\circ$ : cet écart de  $4,3^\circ$  est significatif même s'il pourrait être compensé en partie dynamiquement.

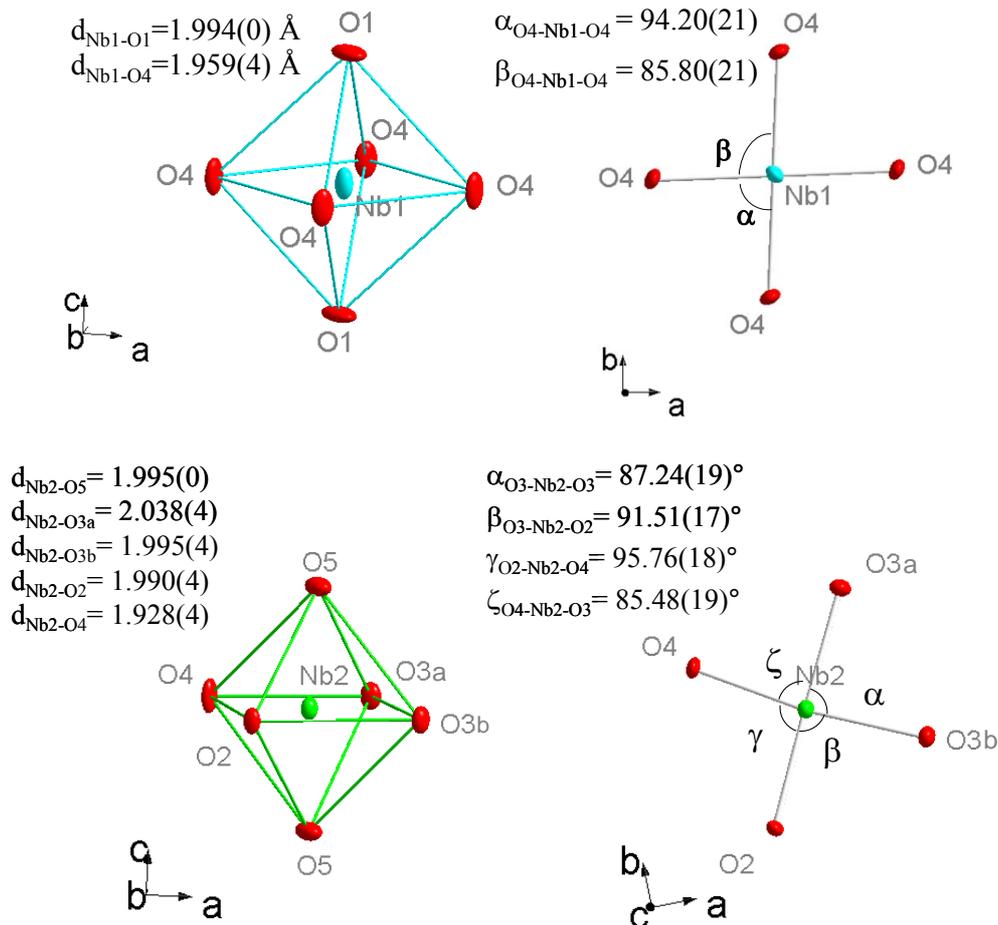


Figure n° 107: Représentation des polyèdres des atomes Nb1 en bleu et Nb2 en vert, avec les distances interatomiques (en Å) et des angles métal-oxygènes équatoriaux (en °)

L'affinement des taux d'occupation des sites cristallographiques de la terre rare, du fer et du niobium, en appliquant des contraintes préservant l'électroneutralité de la charpente, confirme l'écart à la stoechiométrie observé en microsonde pour les céramiques: le niobate est systématiquement déficitaire en terre rare et en fer et excédentaire en niobium. Les affinements sur monocristaux ne permettent pas de conclure à une sous-stoechiométrie en baryum, mais suggèrent, au vu des facteurs de déplacement anisotrope, qu'il pourrait être décrit à l'aide de deux positions (splitting), comme cela a été fait dans certaines études [3, 4].

**Données cristallographiques T=293K**

Monocristal	marron, 0,15 x 0,05 x 0,03 mm <sup>3</sup>
Formule chimique du composé	Ba <sub>2</sub> Nd <sub>0,82</sub> Fe <sub>0,73</sub> Nb <sub>4,2</sub> O <sub>15</sub>
Poids moléculaire	1070,45
Symétrie	quadratique
Groupe d'espace	P 4/m b m (no. 127)
Paramètres de maille	a = 12.5821(2) Å c = 3.9879(1) Å
Volume de maille	631.32(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densité calculée	5,631 g/cm <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	14,068 mm <sup>-1</sup>
F(000)	936

**Coordonnées atomiques**

Atomes	Position de Wyckoff	Occupation	x	y	z	Ueq
Nd	2b	0.817	0	0	1/2	0.0071(2)
Nb1	2d	0.79	1/2	0	0	0.0143(4)
Fe1	2d	0.21	1/2	0	0	0.0143(4)
Nb2	8i	0.867	0.07468(4)	0.21396(4)	0	0.0110(2)
Fe2	8i	0.133	0.07468(4)	0.21396(4)	0	0.0110(2)
Ba	4h		0.32826(3)	0.17174(3)	1/2	0.0280(2)
O1	2c		1/2	0	1/2	0.0250(2)
O2	4g		0.2170(3)	0.2830(3)	0	0.0119(11)
O3	8i		0.1401(4)	0.0695(3)	0	0.0145(9)
O4	8i		0.3444(3)	0.0057(4)	0	0.0178(9)
O5	8j		0.0773(5)	0.2086(4)	1/2	0.0206(10)

**Déplacements anisotropes (en Å<sup>2</sup>)**

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Nd	0.0071(2)	0.0071(2)	0.0072(3)	0	0	0
Nb1	0.0087(4)	0.0087(4)	0.0255(7)	0.0020(4)	0	0
Fe1	0.0087(4)	0.0087(4)	0.0255(7)	0.0020(4)	0	0
Nb2	0.0100(3)	0.0082(3)	0.0149(3)	0.00061(16)	0	0
Fe2	0.0100(3)	0.0082(3)	0.0149(3)	0.00061(16)	0	0
Ba	0.0370(3)	0.0370(3)	0.0099(3)	0.0244(3)	0	0
O1	0.034(4)	0.034(4)	0.006(4)	0.015(5)	0	0
O2	0.0080(15)	0.0080(15)	0.020(3)	-0.0015(19)	0	0
O3	0.0124(19)	0.0090(18)	0.022(2)	0.0019(14)	0	0
O4	0.0070(18)	0.0115(19)	0.035(3)	-0.0033(15)	0	0
O5	0.031(3)	0.021(2)	0.010(2)	-0.010(2)	0	0

**Tableau n° 30: Données expérimentales, coordonnées et déplacements anisotropes atomiques pour un monocristal de TTB néodyme**

Enfin, les déplacements anisotropes des oxygènes équatoriaux de la charpente octaédrique (O2, O3, O4) montrent qu'ils peuvent avoir une certaine mobilité suivent l'axe c: ces déplacements peuvent provoquer des tilts dynamiques des octaèdres.

Les données sur des monocristaux de samarium et d'euporium conduisent à des coordonnées similaires et des déplacements anisotropes du même ordre de grandeur. Dans tous les cas les distances niobium - oxygène sont comparables à celles trouvées dans la littérature qui concerne TTB niobates:

Composés: littératures	$d_{\text{Nb(1)-O}}$	$d_{\text{Nb(2)-O}} (\text{Å})$
Ba <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> [5]	1.981	1.993
Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> [6]	1.972	1.980
Ba <sub>2</sub> LaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> [7]	2.022	1.975
Sr <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> [8]	2.013	1.983
Ba <sub>6</sub> FeNb <sub>9</sub> O <sub>30</sub> [9]	1.990	1.994

**Tableau n° 31: Distances Métal - Oxygène pour différents TTB niobates, dans la littérature**

### VII.D.2.2 Structure incommensurable

Au début de cette partie, nous avons expliqué que plusieurs monocristaux pour une même composition avaient été testés: suivant la couleur -brune, rougeâtre ou vert olive- nous pouvions avoir des monocristaux de structure commensurables et d'autres présentant des taches satellites. Dans certains cas, les observations sont sans ambiguïtés: soit la présence de rangées de tâches de diffraction dans les clichés de précessions indique clairement une modulation de structure, soit de légères trainées diffuses sont visibles et témoignent d'un désordre dans le matériau.

Cependant, dans les échantillons présentant une structure modulée, le vecteur de modulation:  $q(\alpha, \beta, \gamma) = 0,27a^* + 0,28b^* + 1/2c^*$  n'est pas permis d'après les Tables Internationales de Cristallographie pour une maille primitive quadratique. En effet, tous les groupes d'espace de mode de réseau P, quadratiques ou orthorhombiques n'autorisent que des vecteurs de modulation de type  $q(0,0,\gamma)$ . L'analyse de la statistique ainsi que des extinctions ne permettent pas de déterminer un groupe spatial pour cette répartition des tâches de diffraction. Les affinements de la structure moyenne montrent que l'hypothèse du groupe d'espace P4/mbm est toujours valable, les positions des cations sont bien définies et les coordonnées sont identiques à celle d'un monocristal de la même composition de structure commensurable. Par contre les affinements des taux d'occupation et les déplacements anisotropes posent problème. Le problème est actuellement en suspens (études en cours). Un abaissement de symétrie est envisageable: dans le système cristallin orthorhombique et pour

un mode de réseau C un vecteur de type  $q(\alpha,0,1/2)$  est autorisé, et dans la classe de Lauë  $2/m$ , un vecteur  $q(\alpha,\beta,1/2)$  est permis. Il est aussi possible de déclarer deux vecteurs de modulation, voire un vecteur de modulation (1D) contenu dans le plan  $xOy$  et une surstructure suivant  $Oz$ . Enfin, il est possible que le doublement d'un ou plusieurs paramètres de maille suffise à indexer la majorité des pics de diffraction supplémentaires et à construire une structure moyenne vraisemblable concernant cette modulation.

A l'état actuel de nos connaissances et de nos investigations, nous ne pouvons conclure sur l'origine de l'incommensurabilité: l'hypothèse de mouvements de précession de la chaîne des octaèdres suivant la direction (001), et/ou de déformations des octaèdres est toujours la plus concevable [3, 4, 10]. Relier l'apparition de la structure incommensurable avec une variation de la composition chimique n'est pas à exclure, compte-tenu de la palette de coloration que proposent les monocristaux pour une même composition et des écarts à la stœchiométrie enregistrés lors des études microsondes et des affinements structuraux sur monocristal.

### VII.D.3 Spectroscopie Raman

Dans la mesure où l'analyse des données cristallographiques sur monocristal valide l'hypothèse d'une structure moyenne quadratique, une étude par spectroscopie Raman peut permettre d'accéder aux vibrations du réseau autour des positions moyennes. Lors d'une étude précédente, Hornebecq et coll. [11] ont établi la représentation de la décomposition vibrationnelle pour le groupe d'espace  $P4/mbm$  :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 12A_{1g} + 6A_{1u} + 10A_{2g} + 12A_{2u} + 10B_{1g} + 12B_{2g} + 5B_{2u} + 14E_g + 28E_u$$

Les modes  $A_{1g}(z)$   $\begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{pmatrix}$ ,  $B_{1g}$   $\begin{pmatrix} c & . & . \\ . & -c & . \\ . & . & . \end{pmatrix}$ ,  $B_{2g}$   $\begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix}$  et  $E_g(x,y)$   $\begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & e \\ e & e & . \end{pmatrix}$  sont

actifs en spectroscopie Raman. Pour cette étude, la notation en  $(x,y,z)$  se réfère aux axes principaux de phase quadratique. Vu le nombre important de modes actifs en Raman - 48 modes au total-, nous nous focaliserons sur l'intensité et la largeur des bandes les plus importantes. L'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée

dans le matériau: elle dépend de la liaison chimique (covalence), de l'amplitude des vibrations des atomes, des sections efficaces de diffusion des éléments et du volume exploré.

Des spectres Raman ont été réalisés sur deux monocristaux de TTB lanthane et néodyme polis et orientés, en collaboration avec Michel Couzi et Jean Luc Bruneel, de l'Institut des Sciences Moléculaires à Bordeaux. Le spectromètre Horiba Jobin-Yvon, de source excitatrice laser  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda=514,5 \text{ nm.}$ ) est équipé d'un triple monochromateur et la détection du signal Raman est assurée par une caméra CCD Wright. La résolution spectrale est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et au voisinage de la raie excitatrice un filtre Notch coupe la diffusion Rayleigh vers  $35\text{cm}^{-1}$ . Les raies Raman basse fréquence comprises entre la coupure et  $150 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de réseau impliquant les cations (modes externes): ces dernières ne peuvent être commentées. Il est très délicat de discuter des modes pour des raisons expérimentales (fréquence de coupure et raies d'émission du laser) et surtout parce que l'attribution de tels modes de vibrations est systématiquement omise dans la littérature [12, 13, 14].

Les cristaux nécessitent d'être correctement alignés en fonction de la polarisation du laser, rectiligne verticale ou V, en polarisation rectiligne horizontale ou H. Deux clichés de Laue sur la surface plane et la tranche de chaque monocristal permettent de confirmer la direction des axes cristallographiques pour pouvoir les orienter par rapport aux polarisations des faisceaux laser incidents et diffusés. On peut donc noter une géométrie de diffusion par quatre axes  $u(vw)x$ ,  $u$  étant la direction de propagation du faisceau incident et  $x$  celle du faisceau diffusé ;  $v$  et  $w$  sont les directions de polarisation des faisceaux incidents et diffusés respectivement. Pouvoir disposer de cristaux orientés dans les 3 directions permet donc d'utiliser toutes les géométries de diffusion possibles et d'accéder ainsi aux modes de vibrations du cristal.

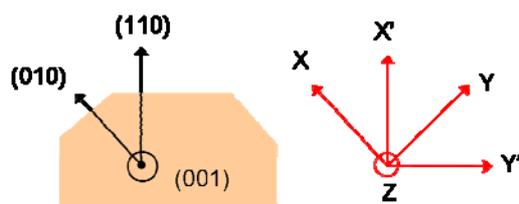
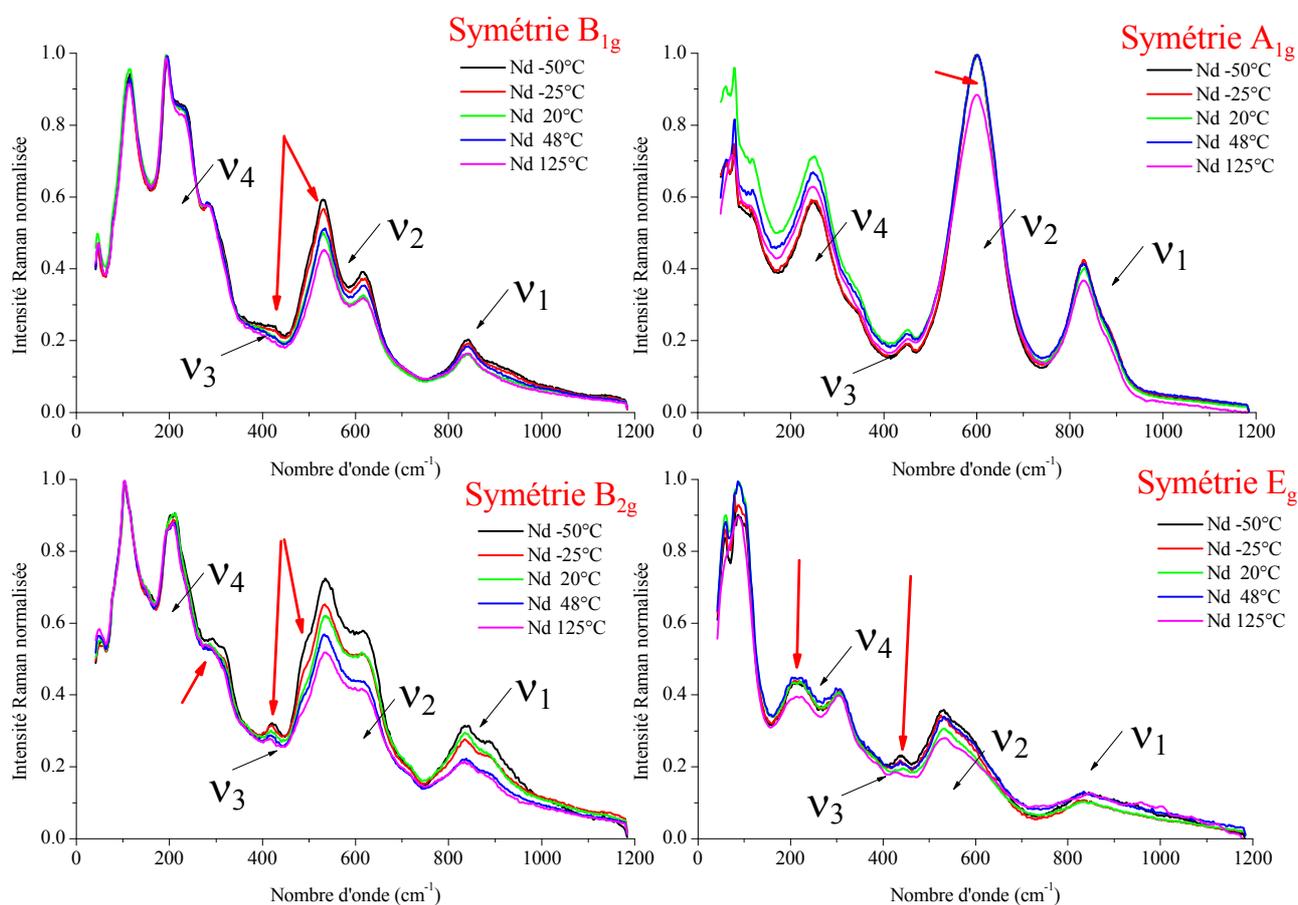


Figure n° 108: Orientation des faces du monocristal, et orientation par rapport à la polarisation du laser

Les spectres Raman sont collectés pour différentes températures dans les configurations suivantes:

- $Z(XX)\bar{Z}$  = accès aux modes de vibrations de symétrie  $B_{2g}$
- $Z(Y'X')\bar{Z}$  = accès aux modes de vibrations de symétrie  $B_{1g}$
- $X'(ZZ)X'$  = accès aux modes de vibrations de symétrie  $A_{1g}$
- $X'(Y'Z)X'$  = accès aux modes de vibrations de symétrie  $E_g$
- les configurations  $Z(YX)\bar{Z}$  ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) et  $Z(X'X')\bar{Z}$  ( $A_{1g} + B_{2g}$ ) sont aussi testées



**Figure n° 109: Evolution en température des modes de vibrations de symétrie  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_{1g}$  et  $E_g$  pour un monocristal de TTB néodyme. Les flèches rouges indiquent les modifications d'intensités observées corrélables avec la transition ferroélectrique**

Les spectres à température ambiante du monocristal néodyme présentent quatre informations principales (voir Figure n° 109):

- une bande  $\nu_4$  qui s'étend de  $160\text{ cm}^{-1}$  à  $300\text{ cm}^{-1}$  dans laquelle se retrouve des modes de déformation de la liaison Nb-O,
- une bande  $\nu_3$  comprise entre  $320$  et  $460\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de modes de déformation équatoriale des octaèdres qui s'apparente ici aux modes de symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$

- une bande large  $\nu_2$ , qui évolue entre  $480 \text{ cm}^{-1}$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$  où apparaissent des modes d'élongation de la liaison Nb-O de symétrie  $E_g$  (étirement des octaèdres, déformation quadratique),
- et une bande  $\nu_1$  située autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de respiration des octaèdres  $(\text{Nb,Fe})\text{O}_6$  (mode de symétrie  $A_{1g}$ ).

Ces bandes sont très larges: cette observation est en accord avec celles faite par V. Hornebecq durant ses travaux de thèse et la littérature [12, 13, 14, 15, 16]. Il est impossible de discuter de la nature polaire ou non polaire de modes de d'étirement  $\nu_2$  ou de déformation  $\nu_3$ : dans la littérature, ces modes sont symétriques, donc le niobium impliqué dans ces modes est "en moyenne" statique [17].

Pour établir une éventuelle corrélation entre l'observation des modes de vibration et l'apparition de la ferroélectricité, il est nécessaire de s'appuyer sur la relation de groupe à sous-groupe résultant du changement structural. Dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , Boudou et Sapriel ont montré, que dans la phase haute température ( $T > T_c = 850\text{K}$ ) le groupe ponctuel est  $4/m\bar{m}$  et dans la phase basse température, de symétrie orthorhombique le groupe ponctuel est  $mm2$  (un état intermédiaire existe, entre  $T_c$  et  $T_0 = 575\text{K}$ , de groupe ponctuel  $4mm$ ) [15, 16].

La table de corrélation de la phase quadratique et de la phase orthorhombique s'établit de la façon suivante:

quadratique		orthorhombique
$A_{1g}(z)$	$\leftrightarrow$	$A_1(z)$
$B_{1g}$	$\leftrightarrow$	$A_2(z)$
$B_{2g}$	$\leftrightarrow$	$A_1(z)$
$E(x,y)$	$\left\{ \right.$	$B_{1g}(x)$ $B_{2g}(y)$

**Tableau n° 32: Evolution de la symétrie des modes avec le passage de quadratique à orthorhombique, éclatement des modes E en  $B_1$  et  $B_2$  [15]**

Cette corrélation indique qu'a priori, nous pouvons attendre un éclatement d'une bande de symétrie  $E_g$  en deux bandes de fréquences proches qui seront alors de symétrie  $B_1/B_2$ , avec la brisure de symétrie.

Cependant, dans notre cas, aucune variation de fréquence pour chaque contribution n'a pu être observée: nous discuterons alors uniquement de l'évolution qualitative de l'intensité des raies.

L'évolution de l'amplitude de la bande  $\nu_2$  en symétrie  $B_{2g}$ , montre qu'une contribution à  $500\text{cm}^{-1}$  disparaît lorsque l'on chauffe le monocristal. Cela s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la bande générale  $\nu_2$  en symétrie  $A_1$  et  $B_{1g}$ , mais pour cette dernière symétrie nous n'observons pas de contributions supplémentaires comme c'est le cas dans la symétrie  $B_{2g}$ .

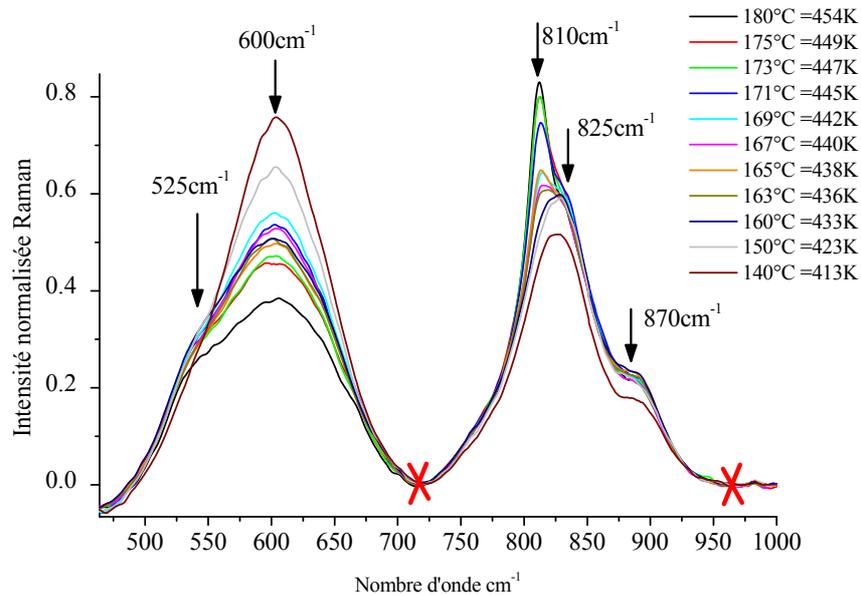
Une contribution de la bande  $\nu_3$  à  $420\text{ cm}^{-1}$  augmente en intensité pour les symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $E_g$  quand on baisse la température: la fréquence de cette contribution est fixe, et les évolutions en intensité sont corrélées.

La bande  $\nu_4$  présente deux contributions  $210$  et  $290\text{cm}^{-1}$ : à basse température, en symétrie  $E_g$ , l'intensité de la contribution à  $210\text{ cm}^{-1}$  augmente tandis que celle à  $290\text{cm}^{-1}$  n'est pas modifiée. A l'état paraélectrique, leurs intensités sont égales. Ceci est en accord avec l'évolution de ces modes dans la symétrie  $B_{2g}$ , où l'intensité de la contribution à  $210\text{cm}^{-1}$  diminue avec la température, alors qu'il ne se passe rien pour cette contribution sur les spectres de symétrie  $B_{1g}$ .

Ces observations confirment qu'il existe de légères différences entre les modes de déformation équatoriale de géométrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  que nous pouvons relier à l'évolution du mode d'étirement des octaèdres de symétrie  $E_g$ . Nous pouvons aussi corréler ces observations au passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Cependant, l'identification des contributions discutées pour ces vibrations n'étant pas faite, nous ne pouvons pas conclure à un abaissement de symétrie liée au passage de la symétrie quadratique à orthorhombique comme le propose la table de corrélation de Boudou et Sapriel [15].

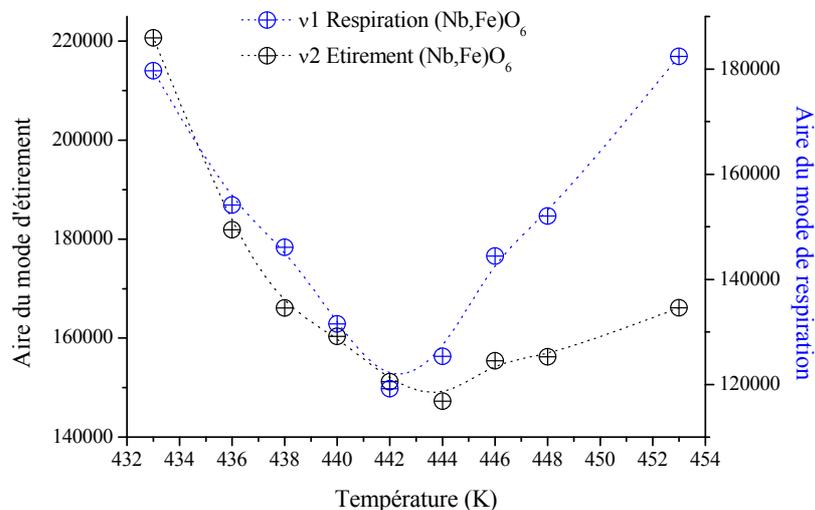
D'autre part, des résultats originaux ont été obtenus sur une céramique de TTB europium: en collectant des spectres Raman avec des variations fines de la température, nous avons pu observer les différentes contributions des modes d'étirement et de respiration des

octaèdres. En céramique (les symétries sont confondues), deux contributions constituent la bande  $\nu_2$  et trois la bande  $\nu_1$ .



**Figure n° 110: Spectres Raman d'une céramique de TTB Eu en fonction de la température concernant les modes internes liés aux octaèdres d'oxygènes, les croix indiquent les pivots utilisés pour la soustraction du bruit de fond**

A basse température, les contributions à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $825\text{ cm}^{-1}$  sont mélangées, mais dès  $438\text{ K}$ , au réchauffement, le pic à basse fréquence se distingue et son intensité augmente avec la température. De façon assez analogue, l'intensité du pic de la bande  $\nu_2$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  diminue quand on chauffe la céramique. Comme nous avons vu que ces larges bandes pouvaient cacher plusieurs contributions par recouvrement, nous avons tracé dans Figure n° 111, l'évolution de l'aire des deux bandes, intégrant ainsi toutes leurs contributions.



**Figure n° 111: Evolution de l'aire des bandes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  pour la céramique d'euprimum, en réchauffement**

L'aire des deux modes de vibration diminue de la même manière au réchauffement, pour atteindre une valeur minimale autour de 443K qui correspond à la température de transition ferroélectrique - paraélectrique. Ensuite, l'aire des modes de respiration des octaèdres augmente plus fortement que celle des modes d'étirement des octaèdres, quand on augmente la température.

Il est normal de voir l'aire de tels modes augmenter lorsque la température augmente: ainsi l'évolution contraire observable pour ces modes lorsque le matériau est à l'état ferroélectrique est contre-intuitive. Elle suggère une baisse de l'amplitude de ces vibrations mais sans réelle évolution de leur dynamique (absence de variation de fréquence des modes): les octaèdres sont donc progressivement moins allongés quand on augmente la température et ont tendance à proposer un volume moins important pour le métal en son centre. Par contre, à l'état paraélectrique, l'amplitude du mode d'étirement n'évolue plus en température, mais le volume des octaèdres a tendance à s'accroître de façon isotrope: cela indique un état paraélectrique très stable, le métal au centre de l'octaèdre est dans un environnement un peu plus isotrope. Dans la littérature, aucune expérience de spectroscopie Raman sur les TTB ne fait référence à une quelconque évolution de l'amplitude de ces modes de respiration et d'étirement en fonction de la température.

## Conclusion

Un protocole expérimental de croissance cristalline a été développé pour les TTB de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ . Des cristaux millimétriques ont été obtenus par une méthode de flux, pour différentes terres rares allant du lanthane à l'euporium. Nous avons montré que l'évaporation du solvant jouait un rôle crucial dans le processus de croissance cristalline: en cherchant à contrôler cette évaporation, et en ajustant les différents paramètres thermiques nous avons réussi à augmenter la taille moyenne des monocristaux. Plusieurs caractérisations physico-chimiques ont été entreprises. Nous avons confirmé dans un premier temps le comportement relaxeur des niobates de lanthane et de praséodyme. Ensuite nous avons montré que les TTB ne présentaient pas d'aimantation spontanée à température ambiante.

Des études par spectroscopie Mössbauer ont appuyé cette conclusion, tout en montrant l'absence de fer divalent dans nos composés, et son accommodation sur un -ou deux- sites octaédriques légèrement distordus, dans ces monocristaux. Les études structurales de cristaux commensurables ont permis de confirmer une symétrie de base quadratique, et des écarts à la stœchiométrie dans le réseau cationique, tandis qu'une modulation structurale complexe a été mise en évidence dans plusieurs échantillons. L'étude par spectroscopie Raman a montré que les modes de vibrations s'exprimaient très différemment en fonction de leurs symétries, et que de légères différences entre les spectres de symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  s'accroissaient quand on baissait la température. Ces modifications s'accompagnent d'évolution des spectres de symétrie  $E_g$ , en température. Cependant, nous ne pouvons pas conclure à un abaissement de symétrie de quadratique à orthorhombique.

Les résultats obtenus grâce à l'élaboration de monocristaux ouvrent d'importantes perspectives pour l'étude de ces TTB. Ainsi l'obtention de ces deux TTB relaxeurs sous forme de monocristaux est un résultat remarquable : à notre connaissance, les seuls autres exemples de ce type concernent la solution solide  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (18). Avec des cristaux de volume suffisant, en particulier, il est envisageable de réaliser des études par diffusion neutronique afin d'élucider le comportement structural et diélectrique de cette famille de TTB, voire leur dynamique.

## Références bibliographiques

- [1]: T. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N.K. Hansen, and al. *Acta Cryst B*, 59-1, (2003), 28
- [2]: J.M. Kiat, thèse Paris VI, (1988)
- [3]: P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 48, (1968), 5048
- [4]: P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 50, (1969), 4352
- [5]: G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, G. Boulon, S. Lecocq, *Eur. J. Sol. Sta. Inorg. Chem.*, 33, (1996), 673
- [6]: A. El. Balghiti, A. Simon, P. Gravereau, A. Villesuzanne, et al., *Sol. Sta. Sci.*, 4, (2002), 933
- [7]: B. Hessen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, A. T. Fiory, J. V. Waszczak, *Chem. Mater.*, 3-1, (1989), 528
- [8]: R. Brandt, H. Mueller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 117, (1986), 1239
- [9]: O.G. D'Yachenko, S.Y. Istomine, M.M. Fedotov, E.V. Antipov, G. Svensson, M. Nygren, W. Holm, *Mater. Res. Bull.*, 32, (1997), 409
- [10]: J. Schneck, thèse Paris VI, (1982)
- [11]: V. Hornebecq, thèse Bordeaux, (2000)
- [12]: M.L. Sanjuan, A. Kuhn, M.T. Azcondo et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 49, (2008), 49
- [13]: T. Debnath, S.C. Roy, C.H. Rüscher, A. Hussain, *J. Mater. Sci.*, 44, (2009), 179
- [14]: C.Y. Gao, H.R. Xia, J.Q. Xu, C.L. Zhou et al., *Mat. Let.*, 63, (2009), 139
- [15]: A. Boudou, J. Sapriel, *Phys. Rev. B*, 21, (1980), 61
- [16]: A. Boudou, J. Sapriel, B. Joukoff, R. Mellet et al., *Phys. Rev. B*, 22 (1980), 1170
- [17]: I.G. Siny, S.G. Lushnikov, S.I. Siny, V.H. Schmidt et al., *J. Appl. Phys.*, 89-3, (2001), 1671
- [18]: A. Simon et al, *Sol Sta. Sci*, 9-1, (2007), 52

## Conclusion générale

La rareté des multiferroïques massifs, alliant ferroélectricité et ferromagnétisme en particulier, incite la communauté des sciences des matériaux à mettre en œuvre ses savoir-faire afin de concevoir de nouvelles matrices multiferroïques. La dualité des propriétés s'est naturellement transcrite dans notre approche en vue de proposer de nouveaux matériaux multiferroïques, à savoir induire des propriétés magnétiques par des substitutions cationiques dans un matériau ferroélectrique.

Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation des compositions originales de structure type Bronze Quadratique de Tungstène, structure sélectionnée pour sa grande flexibilité cristalochimique. Nous avons cherché à obtenir un état multiferroïque à température ambiante dans une famille de TTB niobates enrichie de cations paramagnétiques dérivant du matériau ferroélectrique  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , communément appelé "Banana".

Seulement référencés dans les années 60, les niobates de terre rare  $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{FeM}')_5\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ , et  $\text{M}' = \text{métal pentavalent Nb, Ta}$ ) ont été élaborés dans le cadre de ces travaux de thèse sous forme de céramique et leur propriétés diélectriques et magnétiques étudiées. En fonction de la terre rare, nous obtenons à la fois des matériaux ferroélectriques à température ambiante et des relaxeurs. Simultanément, une phase secondaire de type hexaferrite confère aux céramiques TTB des propriétés magnétiques. Après avoir optimisé le mode d'élaboration de la famille de TTB niobates, nous avons mis en évidence une étroite corrélation entre la terre rare utilisée, l'ordre dipolaire électrique de la matrice TTB et les propriétés magnétiques résultant de la phase secondaire de ferrite. Cette famille de niobate constitue donc un système multiferroïque composite, dont la phase magnétique est générée in-situ au cours des différents traitements thermiques et dont la quantité est contrôlable par plusieurs leviers cristalochimiques, le principal étant la terre rare insérée. De ce point de vue, ces composites sont différents de ceux obtenus dans une démarche de sciences des matériaux par mélange ou agencement contrôlé de phases ferroélectriques et ferromagnétiques, dans lesquels le contrôle des interfaces est crucial. Dans les niobates de terre rare  $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{FeM}')_5\text{O}_{15}$ , c'est la cristalochimie de la matrice TTB qui contrôle intégralement le composite, tant pour sa réactivité et sa composition que pour ses propriétés physiques.

Cet aspect composite constitue un point fort qui nous permet de mettre en avant un tel système. Nous avons par exemple montré qu'il était possible de contrôler les propriétés magnétiques en suscitant l'apparition de plus grande quantité de ferrite dans les céramiques, ou bien en adaptant l'accommodation de la terre rare. Cette accommodation a été dans certains cas favorisée en modifiant la charpente octaédrique par des substitutions cationiques du type Niobium/Tantale. Ce lien entre la cristallographie de la phase TTB et l'apparition de la phase secondaire magnétique a été démontré à plusieurs reprises.

Nous possédons aussi un très grand degré de liberté pour ajuster la température de mise en ordre polaire. Nous pouvons par exemple, modifier la source même de la mise en ordre diélectrique et proposer une gamme variée de compositions au sein de la charpente octaédrique ferroélectrique (jusqu'à 3 cations différents au sein des octaèdres), ou bien contrôler indirectement les distorsions ferroélectriques en jouant sur les substitutions cationiques dans les canaux de la matrice TTB.

Nous pouvons aller plus loin dans le contrôle des propriétés physiques de ces matériaux en proposant des matériaux multiferroïques composites ferroélectrique ou relaxeur, voire un matériau qui, en fonction de la température serait l'un ou l'autre. Un tel comportement est unique et mérite d'être développé dans de futurs travaux. Un tel contrôle des propriétés ferroélectriques/relaxeur est beaucoup plus complexe au sein de la structure pérovskite classique.

Afin de mieux appréhender la structure et les propriétés physiques de ces phases complexes, des monocristaux de TTB niobate ont été synthétisés avec succès par la méthode des flux. Dans un premier temps, l'étude des propriétés physiques des cristaux a confirmé que les propriétés magnétiques observées à température ambiante dans les céramiques provenaient bien de leur nature composite. Les monocristaux sont d'une importance cruciale: l'étude structurale des différents niobates de terre rare dans leur état paraélectrique (haute température) permettra dans un premier temps d'apprécier l'évolution de l'amplitude des distorsions structurales en fonction de la terre rare accommodée afin de mieux cerner la limite de stabilité de la matrice, qui est à l'origine de l'effet composite dans les céramiques. Enfin, l'étude des différentes transitions de phases par un suivi de la structure en température

permettra d'obtenir des informations cruciales pour décrire les mécanismes liées à l'apparition de l'ordre dipolaire dans les TTB.

Cela nécessite cependant une bonne maîtrise de la cristallogenèse: en effet l'obtention de monocristaux de structure modulée ou non modulée pour une même composition montre la difficulté de contrôler la composition chimique des TTB niobates. Cela illustre le "revers de la médaille" lié à la grande flexibilité de cette matrice.

Au final, ce travail aura permis de mettre en évidence un système multiferroïque composite original et d'élucider le mécanisme à l'origine de ce « composite cristallochimique ». La compréhension de ce mécanisme laisse envisager la possibilité de le transposer à d'autres familles de matériaux de type Bronze Quadratique de Tungstène. Les propriétés diélectriques inhérentes à la matrice TTB ont également été étudiées de manière approfondie, ce qui a permis de découvrir le comportement original de la solution solide (Pr-Nd), qui ouvre d'importantes perspectives en vue de la compréhension des mécanismes microscopiques contrôlant les propriétés diélectriques de la matrice TTB.

Ces perspectives ont été rendues encore plus palpables par le développement de la croissance cristalline des composés de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ . L'obtention de monocristaux nous met dans la meilleure position pour sonder et appréhender toutes les subtilités de cette famille cristallochimique.

# ANNEXE A: ordres ferroïques supérieurs

## Annexe A, 1: Dérivées secondes de l'enthalpie libre

Les ordres ferroïques secondaires se retrouvent en calculant la dérivée seconde de l'enthalpie libre. L'application d'un champ électrique suivant une autre direction de l'espace  $E_j$  par rapport à  $E_i$  donnera une variation:

$$\frac{d^2G}{dE_j} = -\frac{\partial^2G}{\partial E_j \partial E_i} dE_i - \frac{\partial^2G}{\partial E_j \partial H_i} dH_i - \frac{\partial^2G}{\partial E_j \partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} = -\frac{\partial D_i}{\partial E_j} dE_i - \frac{\partial B_i}{\partial E_j} dH_i - \frac{\partial e_{ij}}{\partial E_j} d\sigma_{ij}$$

L'application d'un champ magnétique suivant une autre direction de l'espace  $H_j$  par rapport à  $H_i$  donnera une variation:

$$\frac{d^2G}{dH_j} = -\frac{\partial^2G}{\partial H_j \partial E_i} dE_i - \frac{\partial^2G}{\partial H_j \partial H_i} dH_i - \frac{\partial^2G}{\partial H_j \partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} = -\frac{\partial D_i}{\partial H_j} dE_i - \frac{\partial B_i}{\partial H_j} dH_i - \frac{\partial e_{ij}}{\partial H_j} d\sigma_{ij}$$

L'application d'une contrainte mécanique suivant une autre face du cristal  $\sigma_{kl}$  par rapport à  $\sigma_{ij}$  donnera une variation:

$$\frac{d^2G}{d\sigma_{kl}} = -\frac{\partial^2G}{\partial \sigma_{kl} \partial E_i} dE_i - \frac{\partial^2G}{\partial \sigma_{kl} \partial H_i} dH_i - \frac{\partial^2G}{\partial \sigma_{kl} \partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} = -\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{kl}} dE_i - \frac{\partial B_i}{\partial \sigma_{kl}} dH_i - \frac{\partial e_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} d\sigma_{ij}$$

Nous retrouvons alors:

- $\left. \frac{\partial e_{ij}}{\partial E_k} \right|_{\sigma} = \left. \frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right|_E = d_{kij}^T$ , le coefficient piezoélectrique
- $\left. \frac{\partial e_{ij}}{\partial H_i} \right|_{\sigma} = \left. \frac{\partial B_i}{\partial \sigma_{kl}} \right|_H = Q_{kij}^T$ , le coefficient piezomagnétique
- $\left. \frac{\partial B_i}{\partial E_j} \right|_H = \left. \frac{\partial D_i}{\partial H_j} \right|_E = \alpha_{ij}^T$ , le coefficient magnétoélectrique
- $\left. \frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right|_E = \chi_{ij}^e$ , la susceptibilité électrique
- $\left. \frac{\partial B_i}{\partial H_j} \right|_H = \chi_{ij}^m$ , la susceptibilité magnétique
- $\left. \frac{\partial e_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right|_{\sigma} = s_{ijkl}$  la compliance élastique

## Annexe A, 2: Transitions de phase pour les ordres ferroïques primaires

Aizu [1] a proposée un formalisme pour la description d'une transition de phase: l'espèce ferroïque est notée  $P_0FP$ ,  $P_0$  étant le groupe ponctuel de la phase prototype et  $P$  étant le groupe d'espace de la phase ferroïque. Dans  $\bar{4}2mFm'm'2$ , par exemple, le miroir  $m$  de  $m'm'2$  vient du miroir  $m$  de  $\bar{4}2m$ , et l'axe 2 de  $m'm'2$  vient de l'axe  $\bar{4}$  de  $\bar{4}2m$ . Pour la transition de l'espèce ferroïque  $\bar{4}2m F2$  il se pose le problème de savoir si l'axe 2 du groupe ponctuel 2 vient de l'axe  $\bar{4}$  directement ou bien d'un axe porté par le miroir orthogonal à l'axe  $\bar{4}$ ; dans le premier cas  $\bar{4}2m F2p$  ( $p$  pour principal) et le deuxième cas  $\bar{4}2m F2s$  ( $s$  pour side)

On considère le cristal appartenant à l'espèce ferroïque  $mmmF2$ , le groupe  $mmm$  est d'ordre 8 et le groupe 2 d'ordre 2, nous avons donc 4 états possibles d'orientation des domaines  $S1, S2, S3, S4$ . Les inversions de  $S1$  à  $S2$  et de  $S3$  à  $S4$  sont purement élastiques, tandis que les inversions  $S1$  à  $S4$  et  $S2$  à  $S3$  sont électriques. Les inversions de  $S1$  à  $S3$  et  $S2$  à  $S4$  sont multiferroïques au sens de Schmid seulement si seul un champ électrique ou une contrainte mécanique est appliqué (**Schm08**).

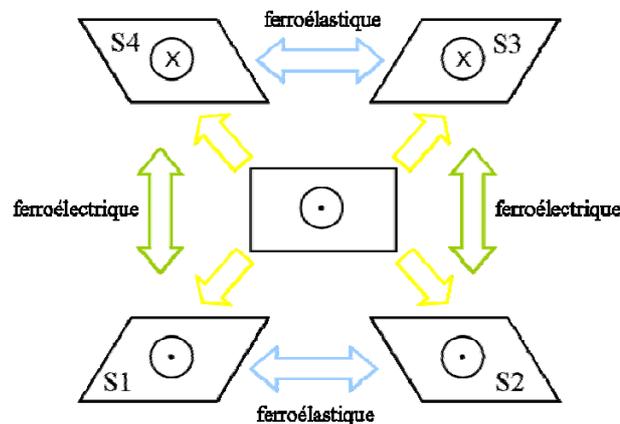


Figure 1: Transition de l'espèce ferroïque  $mmmF2$  avec toutes les inversions possibles des domaines ferroélectriques et ferroélastiques

[2]: H. Schmid, J. Phys. Cond. Mat., 20 (2008), 434201

### Annexe A, 3: Transitions de phase pour les ordres ferroïques non primaires

La littérature est riche quand il s'agit de discuter de l'inversion de la polarisation électrique, de l'aimantation, ou d'une déformation mécanique. Cela est moins le cas pour les propriétés des matériaux liés aux espèces ferroïques du 2<sup>nd</sup> et du 3<sup>ème</sup> ordre. Les transitions de phase correspondant aux ordres ferroïques non primaires et non magnétiques ont été intensivement étudiées par Aizu [2] et par les frères Tolédano [3].

Nous avons déjà noté que tous les matériaux ferroélastiques sont potentiellement ferrobiélectriques et ferrobimagnétiques (partie 2.2.3.3). Quand l'inversion de domaines ferroélastiques est possible, la différence d'enthalpie libre  $\Delta G$  du couple d'états d'orientations est  $\Delta P_i^S E_i$  ou  $\Delta H_i^S H_i$ . Pour l'inversion de domaines ferrobiélectriques  $\Delta G$  vaut  $\frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^e E_i E_j$ : ces domaines dépendent du carré du champ électrique. L'inversion de domaines ferrobimagnétiques  $\Delta G$  vaut  $\frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^m H_i H_j$  (en fonction du carré du champ magnétique). Les inversions des domaines élastiques induites par le champ électrique ou magnétique donnent:

$$-\Delta G = \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^e E_i E_j = \frac{1}{2} \Delta P_j^{\text{induit}} E_j$$

$$-\Delta G = \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^m H_i H_j = \frac{1}{2} \Delta M_j^{\text{induit}} H_j$$

Des cristaux de  $\text{NaNbO}_3$  et de  $\text{SrTiO}_3$  présentent des inversions de domaines ferrobiélectriques [4]: à l'état ferroélastique, en dessous de 100K, les domaines ferrobiélectriques à  $90^\circ$  en de  $\text{SrTiO}_3$  peuvent être retournés pour un champ électrique  $E$  tel que  $\Delta G = (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) E^2$ . De même,  $\text{NiO}$  est ferroélastique et ferrobimagnétique: même si ce matériau est antiferromagnétique, un champ de 5000 Oe suffit à déplacer de façon significative les murs de domaines ferrobimagnétiques.

### Annexe A, 4: "Trinité" des groupes de Heesch-Subnikov (Ascher-Schmid)

[1, 2]) Parmi les 122 groupes ponctuels de Heesch-Subnikov (tenant compte des opérateurs de symétrie  $1'$  et  $\bar{1}$ ) il existe 31 groupes ferroélectriques, 31 groupes ferromagnétiques et 31 groupes ferrotoroïdiques. Il existe seulement 13 groupes ( $1, 2, 2', 3, 4, 6, m, m', 2m'm', mm'2, 4m'm', 3m'$  et  $6m'm'$ ). permettant à la fois l'apparition d'une polarisation et une aimantation 13 autres permettant à la fois l'apparition d'une aimantation et le moment toroïdal, enfin 13 autres, une polarisation et le moment toroïdal. Parmi ces 63 groupes (figure n°19, d'après [2]) autorisant donc au moins un ordre ferroïque, seulement 9 groupes autorisent les trois ordres ferroïques "vectoriels".

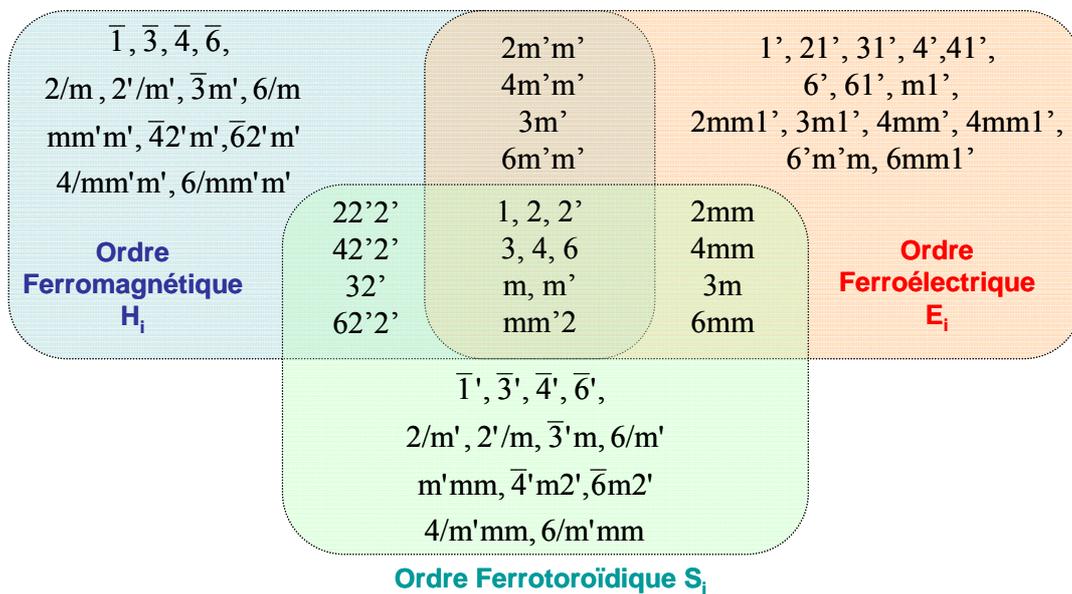


Figure 2: 63 groupes ponctuels de Heesch-Subnikov reportés par Ascher donnant lieu aux ordres ferroïques primaires (propriétés vectorielles P, M et T) et les différentes intersections entre ces groupes

## ANNEXE B: Dipôles électriques dans la phase haute température

### Annexe B, 1: groupe d'espace P4/mbm

Dans le cas du groupe d'espace P4/mbm il existe des petits dipôles résultant du non-alignement du métal du site 8j par rapport à ces oxygènes apicaux:

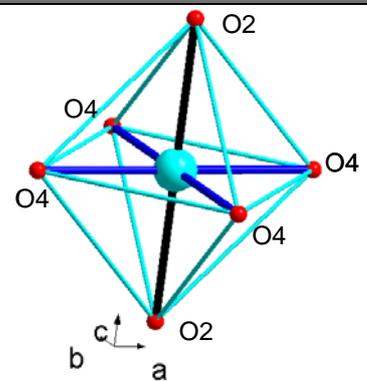
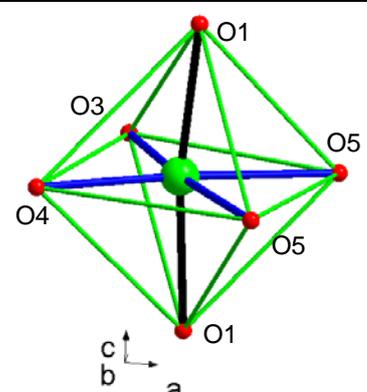
Octaèdres décrits avec le groupe d'espace P4/mbm	Distances interatomiques Å	Distorsions $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ en Å	Polarisation
	$d_{(Ti2;Nb2) - O4} = 1,858$ $d_{(Ti2;Nb2) - O2} = 1,939$	Ti2 (0;1/2) O2 (0;1/2) $\Delta x=0$ $\Delta y=0$	aucune  octaèdre allongé
	$d_{(Ti1;Nb1) - O3} = 1,924$ $d_{(Ti1;Nb1) - O4} = 1,909$ $d_{(Ti1;Nb1) - O5} = 1,979$ $d_{(Ti1;Nb1) - O5} = 2,028$ $d_{(Ti1;Nb1) - O1} = 1,939$	Ti1 $x=0,2155$ $y=0,078$ O1 $x=0,204$ $y=0,077$ $\Delta x=0,0115$ $\Delta y=0,001$	dipôle orienté suivant $\vec{a}$ soit l'arête O5-O5 de chaque octaèdre

Tableau n°1: Analyse cristallographique de la charpente octaédrique dans  $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ , de groupe d'espace P4/mbm [1]

Il en résulte l'apparition de petits dipôles (déplacements du métal d'environ 0,03 Å) par rapport au centre de l'octaèdre, dans le plan xOz), qui pointent vers une de ces arêtes formée par deux oxygènes équatoriaux. L'axe d'ordre 4 dirigé suivant  $\vec{c}$  annule alors par paire ces dipôles.

## Annexe B, 2: groupe d'espace $P\bar{4}b2$

Il en est de même avec le groupe d'espace  $P\bar{4}b2$ : il existe des petits dipôles résultant du non-alignement du métal du site 8i par rapport à ces oxygènes apicaux.

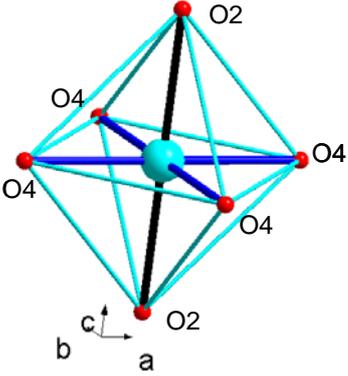
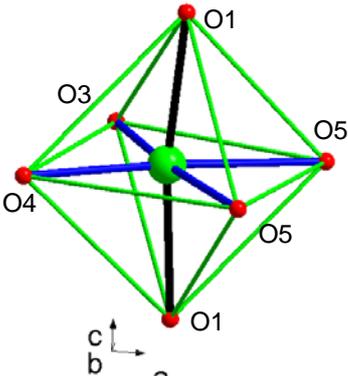
Octaèdres décrits avec le groupe d'espace $P\bar{4}b2$	Distances interatomiques Å	Distorsions $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ en Å	Polarisation
	$d_{\text{Nb2} - \text{O4}} = 1,951$  $d_{\text{Nb2} - \text{O2}} = 2,030$	Nb2 (0;1/2) O2 (0;1/2)  $\Delta x=0$ $\Delta y=0$	aucune  octaèdre allongé
	$d_{\text{Nb1} - \text{O3}} = 1,949$ $d_{\text{Nb1} - \text{O4}} = 2,004$ $d_{\text{Nb1} - \text{O5}} = 1,958$ $d_{\text{Nb1} - \text{O5}} = 2,013$  $d_{\text{Nb1} - \text{O1}} = 2,030$	Nb1 $x=0,2885$ $y=0,4253$ O1 $x=0,2792$ $y=0,4364$  $\Delta x=0,0093$ $\Delta y=0,0111$	dipôle orienté suivant (110) le long de la liaison Nb1 O5 la plus longue

Tableau n°2: Analyse cristallographique de la charpente octaédrique dans  $\text{Ba}_{0,27}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$ , de groupe d'espace  $P\bar{4}b2$ , d'après [2]

Il en résulte l'apparition de petits dipôles (déplacements du métal d'environ 0,04 Å) par rapport au centre de l'octaèdre, dans le plan  $xOz$ , qui pointent vers un de ses oxygènes équatoriaux. L'axe d'ordre  $\bar{4}$  dirigé suivant  $\bar{c}$  annule alors par paire ces dipôles.

## ANNEXE C: Evaluation de la formule chimique des TTB niobates

Les quatre cations impliqués dans la formation du TTB étant également engagés dans la formation de phases parasites, plusieurs hypothèses de calcul peuvent être considérées pour normaliser les valeurs brutes (Tableau n°13):

- en posant par exemple que  $Fe=1$  ou  $Ln=1$ , on considère que la stœchiométrie visée pour l'un de ces éléments a été atteinte,
- si nous supposons que les tunnels sont tous remplis, alors nous avons  $Ba+Ln=3$ ,
- en cas d'accommodation partielle de  $Ln$  et  $Fe$ , nous pouvons considérer que l'électroneutralité est assurée par la création de lacunes d'oxygène, cette hypothèse se traduit par  $Nb=4$
- enfin nous pouvons calculer les teneurs en baryum, terre rare et oxygène en supposant la charpente octaédrique remplie en posant  $Fe+Nb=5$ .

Pour chaque calcul (voir Tableau n°3, page suivante), les rapports cations/anions évoluent: ainsi, l'hypothèse du canal de section carré rempli ( $Ln=1$ ) ou bien des canaux remplis ( $Ba+Ln=3$ ) donne des formulations très sur-stœchiométriques en oxygène. De même, si nous supposons que tout le fer a été inséré dans la charpente octaédrique, alors les formulations sont très sur-stœchiométriques en baryum, niobium et oxygène. Par contre, si nous considérons que tout le niobium a été inséré, alors les TTB sont sous-stœchiométriques en oxygène... Renormaliser les teneurs en cations en imposant 15 oxygènes par unité formulaire après avoir imposé  $Nb=4$ ,  $Ln=1$ ,  $Nb+Fe=5$ ... donne des rapports cations/anions similaires. Les hypothèses de calcul n'ont donc pas de sens physique; même si l'hypothèse d'une charpente octaédrique pleine semble être la plus réaliste, il est impossible de définir si la bonne formulation est celle qui est déficitaire en oxygène ou celle qui est renormalisée et stœchiométrique en oxygène.

Il est alors préférable de commenter les résultats bruts issus des microanalyses de microsonde: ces valeurs constituent une bonne estimation de la composition moyenne de la stœchiométrie de TTB.

	Ba	Eu	Fe	Nb	O
	1.94	0.81	0.86	4.22	15
Nb=4	1.86	0.77	0.83	4.00	14.25
Nb=4 normalisé (O=15)	1.96	0.81	0.87	4.21	15.00
Fe=1	2.25	0.93	1.00	4.84	17.24
Fe=1 normalisé (O=15)	1.95	0.81	0.87	4.21	15.00
Nb+Fe=5	1.92	0.79	0.86	4.14	14.76
Nb+Fe normalisé (O=15)	1.95	0.81	0.87	4.21	15.00
Ba+Ln=3	2.11	0.87	0.94	4.55	16.20
Ba+Ln normalisé (O=15)	1.95	0.81	0.87	4.21	15.00
Ln=1	2.43	1.00	1.08	5.23	18.63
Ln normalisé (O=15)	1.95	0.81	0.87	4.21	15.00
	Ba	Sm	Fe	Nb	O
	1.91	0.86	0.88	4.19	15
Nb=4	1.82	0.82	0.84	4.00	14.32
Nb=4 normalisé (O=15)	1.91	0.86	0.88	4.19	15.00
Fe=1	2.28	1.03	1.06	5.01	17.92
Fe=1 normalisé (O=15)	1.91	0.86	0.88	4.19	15.00
Nb+Fe=5	1.88	0.85	0.87	4.13	14.78
Nb+Fe normalisé (O=15)	1.90	0.86	0.88	4.19	15.00
Ba+Ln=3	2.07	0.93	0.96	4.54	16.26
Ba+Ln normalisé (O=15)	1.91	0.86	0.89	4.19	15.00
Ln=1	2.22	1.00	1.03	4.88	17.47
Ln normalisé (O=15)	1.91	0.86	0.89	4.19	15.00
	Ba	Nd	Fe	Nb	O
	1.98	1.00	0.96	4.03	15
Nb=4	1.96	1.00	0.95	4.00	14.88
Nb=4 normalisé (O=15)	1.98	1.01	0.96	4.03	15.00
Fe=1	2.07	1.05	1.00	4.22	15.69
Fe=1 normalisé (O=15)	1.98	1.00	0.96	4.03	15.00
Nb+Fe=5	1.98	1.01	0.96	4.04	15.03
Nb+Fe normalisé (O=15)	1.98	1.00	0.96	4.03	15.00
Ba+Ln=3	1.99	1.01	0.96	4.06	15.10
Ba+Ln normalisé (O=15)	1.98	1.00	0.96	4.03	15.00
Ln=1	1.97	1.00	0.95	4.02	14.95
Ln normalisé (O=15)	1.98	1.00	0.96	4.03	15.00
	Ba	Pr	Fe	Nb	O
	1.96	0.95	0.96	4.06	15
Nb=4	1.93	0.94	0.95	4.00	14.75
Nb=4 normalisé (O=15)	1.96	0.96	0.97	4.07	15.00
Fe=1	2.12	1.01	1.00	4.63	16.72
Fe=1 normalisé (O=15)	1.90	0.91	0.90	4.15	15.00
Nb+Fe=5	1.95	0.95	0.96	4.04	14.91
Nb+Fe normalisé (O=15)	1.96	0.95	0.96	4.07	15.00
Ba+Ln=3	2.02	0.98	0.99	4.19	15.45
Ba+Ln normalisé (O=15)	1.96	0.95	0.96	4.07	15.00
Ln=1	2.06	1.00	1.01	4.28	15.78
Ln normalisé (O=15)	1.96	0.95	0.96	4.07	15.00

**Tableau n°3: Formules chimiques recalculées en suivant différentes hypothèses de calcul, d'après microanalyses X (en rouge, les valeurs issus des résultats bruts de microsonde, en vert l'hypothèse de calculs la proche des valeurs brutes, sans renormalisation)**

# ANNEXE D: Diffraction des rayons X

## Annexe D, 1: l'ajustement de profil

L'ajustement global du profil s'avère être très délicat quelque soit le composé. L'analyse du profil des diffractogrammes par la fonction de Thompson-Cox-Hastings est très difficile à mettre en œuvre. Cette fonction considère des domaines diffractants sphériques et permet la prise en compte d'éventuelles microcontraintes. La largeur à mi-hauteur des raies (hkl) mélange les composantes gaussiennes et lorentziennes des deux contributions.

- fonction gaussienne  $H_g^2 = H_{ins,g}^2 + DST^2 \cdot \tan^2\theta + IG/\cos^2\theta$
- fonction lorentzienne  $H_l = H_{ins,l} + X \cdot \tan\theta + Y/\cos\theta$

où  $DST \tan\theta$  et  $X \cdot \tan\theta$  sont les contributions des microcontraintes et  $IG^{1/2}/\cos\theta$  et  $Y/\cos\theta$  sont les contributions de la taille des domaines cohérents. Les tentatives d'ajustement de profil à l'aide de la fonction Thompson-Cox-Hastings ne permettent pas d'aboutir à des résultats cohérents pour la famille de TTB niobates.

La fonction analytique de profil symétrique Pseudo-Voigt définie par G.K. Wertheim ([1]) est utilisée. Cette fonction  $P(2\theta)$  résulte de la somme d'une fonction lorentzienne  $L(2\theta)$  et d'une gaussienne  $G(2\theta)$  dans un rapport  $\eta/(1-\eta)$ ,  $\eta$  étant le paramètre de mélange.

$$P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1 - \eta) \times G(2\theta) \text{ avec } \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

- où  $\eta_0$  et  $X$  sont affines,
- $X$  est le paramètre "strain isotrope" Lorentzien

- $L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left[ 1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]^{-1}$
- $G(2\theta) = \frac{2}{H} \left[ \frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[ \frac{-4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]$

La valeur  $H^2 = (FWHM)^2 = U \cdot \tan(2\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$ , FWHM est la largeur à mi-hauteur (Full-Width-at-Half-Maximum) [2]. L'asymétrie des pics de diffraction est prise en compte en multipliant l'intensité calculée à chaque pas  $i$  par un paramètre d'asymétrie  $A$  semi-empirique défini par la relation de J.F. Bérar et G. Baldinozzi[3]. Cette expression comprend quatre variables  $P_1$  à  $P_4$  indépendantes dont uniquement  $P_1$  et  $P_2$  sont évaluées. Soit :

$$A = 1 + \frac{1}{\tan \theta} [P_1 \times F_a(Z) + P_2 \times F_b(z)]$$

où  $z = H^{-1}(2\theta_1 - 2\theta_{\text{lim}} - \text{shift})$ ,  $2\theta_{\text{lim}}$  valeur de  $2\theta$  en dessous de laquelle il y a correction, les autres paramètres P3 et P4 non affinés ont une dépendance en  $\tan 2\theta$ :

- $F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2)$
- $F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z)$

La qualité d'un affinement de Rietveld est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. Ces critères d'affinement sont les suivants :

- facteur  $R_p$  de profil :  $R_{\text{Pattern}} = \frac{\sum_i |y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}}|}{\sum_i |y_{\text{iobs}}|}$  où  $y_{\text{iobs}}$  est l'intensité observée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme, et  $y_{\text{icalc}}$  est l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme,

- facteur  $R_{WP}$  de profil pondéré :  $R_{\text{Weighted-Pattern}} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}})^2}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2}$  où nous

avons  $w_i = 1/\sigma_i^2$  (poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme), et  $\sigma_i$  est la variance associée à l'observation  $y_i$ ,

- le facteur de mérite  $\chi^2 = \left[ \frac{R_{WP}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$  avec  $R_{\text{exp}} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2}$  le facteur de reliabilité

espéré, N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés,

- facteur  $R_B$  de Bragg :  $R_B = \frac{\sum_i |I_{\text{iobs}} - I_{\text{icalc}}|}{\sum_i |I_{\text{iobs}}|}$ , où  $I_{\text{iobs}}$  est l'intensité intégrée "observée"

de la  $i^{\text{ème}}$  réflexion,

- facteur  $R_F$  de structure:  $R_{\text{Pattern}} = \frac{\sum_i |F_{\text{iobs}} - F_{\text{icalc}}|}{\sum_i |F_{\text{iobs}}|}$

## Annexe D, 2: affinement des diffractogrammes X et de Neutrons couplés à T=295K pour l'échantillon de TTB Praséodyme

Les résultats suivants regroupent des paramètres de profil et les paramètres structuraux, après avoir libéré tous ces paramètres en fin d'affinement.

Conditions de départ		
	Rayons X	Neutrons
longueur d'onde	$\lambda=1,54056 \text{ \AA}$	$\lambda=1,22590 \text{ \AA}$
domaine angulaire	=7,000 - 139,992	=5,000 - 119,60
pas	0,008	0,05
Nb de réflexions	668	1026
Données cristallographiques		
Hypothèse	Pba2	
a	12.4853(4)	
b	12.4811(4)	
c	3.9281(2)	
volume	612.443(1) $\text{\AA}^3$	
Rayonnement	Rayons X	Neutrons
Zéro	-0.004 (1)	-0.0401(2)
shape $\eta$	0.391 (11)	0,280(23)
U (RX,neut.)	0.0199(14)	0.4297(17)
V (RX,neut.)	-0.0015(14)	-0.6319(16)
W (RX,neut.)	0.0022(2)	0.2941(4)
Orientation	0.988(13)	0.9920(9)
P1 (RX,neut.)	0.080(11)	0.0489(14)
P2 (RX,neut.)	0.034 (2)	0.0334(4)
Scale	$0.37679 \cdot 10^{-3}$	0.89136

Tableau n°4: Affinement des paramètres de profil, après l'affinement de la structure (type Rietveld)

Atom	Wyck.	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	occ.
Ba1	4g	0.3226(3)	0.8354(3)	0.093(4)	0.72(6)	0.98
Pr	2a	0	0	0.1	0.46(7)	0.95
Nb1	2b	0	0.5	0.575(4)	0.76(5)	0.81
Fe1	2b	0	0.5	0.575(4)	0.76(5)	0.19
Nb2	4c	0.2126(5)	0.0738(4)	0.589(3)	0.31(10)	0.81
Fe2	4c	0.2126(5)	0.0738(4)	0.589(3)	0.31(10)	0.19
Nb3	4c	0.9256(4)	0.2149(5)	0.599(4)	0.62(12)	0.81
Fe3	4c	0.9256(4)	0.2149(5)	0.599(4)	0.62(12)	0.19
O5b	4c	0.8647(10)	0.0649(11)	0.643(4)	2.35(30)	1
O5a	4c	0.0623(11)	0.1268(10)	0.557(5)	2.28(23)	1
O4b	4c	0.5071(11)	0.1589(10)	0.535(4)	1.22(21)	1
O4a	4c	0.1562(8)	0.4940(9)	0.567(4)	0.69(17)	1
O3b	4c	0.9428(6)	0.2024(7)	0.089(6)	1.81(16)	1
O3a	4c	0.1899(8)	0.0968(7)	0.083(7)	2.50(21)	1
O2	4h	0.2170(9)	0.7168(9)	0.558(4)	0.82(10)	1
O1	2b	0	0.5	0.094(8)	2.48(19)	1

Tableau n°5: Affinement des positions atomiques, après l'affinement de la structure (type Rietveld)

### Annexe D, 3: la fergusonite

La fergusonite a été reportée en tant que minéral par Haidinger en 1826[4]: il s'agissait de petits cristaux inclus dans des blocs de quartz trouvés près du cap Farewell au Groenland. L'analyse de la composition chimique de cette phase indique qu'il s'agit d'un niobate yttrié  $Y_{1,06}Nb_{0,95}O_4$ , de stœchiométrie proche de la formulation idéale  $YNbO_4$ [5]. D'autres fergusonites (niobates ou tantalates) de terre rare ont ensuite été trouvées dans des roches de pegmatite granitiques [6].

La fergusonite s'obtient par un traitement thermique à 1300°C pendant 18h, sur des mélanges de précurseurs de  $Ln_2O_3$  et de  $Nb_2O_5$  dans les ratios molaires 1:1 pour  $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho...$  et 2:1 pour  $Ln = Ce$  et  $Pr$ . Des monocristaux d'orthoniobates de très bonne qualité sont obtenus par une méthode de tirage de type Czochralski vers 2300°C [7] ou bien par la méthode de fusion de zone [8].

La structure de la fergusonite décrite avec une symétrie monoclinique (fergusonite- $\beta$   $I2/c$ ) correspond à phase prototype (haute température,[9]). Les orthoniobates de terre rare subissent une transition de phase ferroélastique au refroidissement de type fergusonite - scheelite: la phase "basse température" est de symétrie quadratique (fergusonite- $\alpha$   $I4_1/a$ ) [10, 11, 12, 13, 14]. Cette transition de phase concernent en fait les matériaux de formulation

générale  $A^{3+}B^{5+}O_4$ , où  $A=Ln, Sc$  ou  $Y$  et  $B= P, V, Mo, W, Nb, Ta...$  Ces deux structures sont constituées de tétraèdres  $BO_4$  interconnectés via les cations  $A$  qui se retrouvent alors en coordination 8. Des mesures diélectriques sur des monocristaux de  $BiNbO_4$  et de  $BiTaO_4$  ont montré que ces derniers sont ferroélectriques.

### Annexe D, 3: la fergusonite, données cristallographiques

Formule		$Yb_{0,15}Y_{0,85}NbO_4$											
Symétrie	quadratique	monoclinique ( $T > 1273K$ )											
Groupe d'espace	I 41/a (no. 88)	I 1 2/a 1 (no. 15)											
Dimensions de la maille unitaire	$a = 5,16 \text{ \AA}$ $c = 10,89 \text{ \AA}$	$a = 5,05 \text{ \AA}$ $b = 10,89 \text{ \AA}$ $c = 5,27 \text{ \AA}$ $\beta = 94,50^\circ$											
Volume de la maille unitaire	$289,95 \text{ \AA}^3$	$288,93 \text{ \AA}^3$											
Z	4	4											
Coordonnées atomiques													
Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z
Nb1	5	4a		0	0	0	Y1	3	4e	0,85	1/4	5/8	0
Y1	3	4b	0,85	0	0	1/2	Yb1	3	4e	0,15	1/4	5/8	0
Yb1	3	4b	0,15	0	0	1/2	Nb1	5	4e		1/4	1/9	0
O1	-2	16f		0,185(10)	0,25(1)	0,092(5)	O1	-2	8f		0,065	0,465	1/4
							O2	-2	8f		0	0,715	0,315

Tableau n°6: Données cristallographiques pour la fergusonite  $Yb_{0,15}Y_{0,85}NbO_4$ , passage de la structure monoclinique à quadratique (d'après Komk59)

Pour les orthoniobates et les orthotantalates, à température ambiante, la racine cubique du volume de la maille unitaire évolue linéairement en fonction du rayon ionique de la terre rare (tabulé par Shannon).

#### Annexe D, 4: les orthoniobates et orthotantalates de terre rare

Fiches JCPDS	01-083-1911 (C)	00-023-1379 (*)	01-081-1974 (C)	00-022-1303 (I)	00-022-1099 (*)	00-022-1104 (*)
Formule	LaNbO <sub>4</sub>	PrNbO <sub>4</sub>	NdNbO <sub>4</sub>	SmNbO <sub>4</sub>	EuNbO <sub>4</sub>	GdNbO <sub>4</sub>
Symétrie	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
a	5,57	5,49	5,47	5,42	5,39	5,37
b	11,54	11,33	11,28	11,17	11,13	11,09
c	5,22	5,15	5,15	5,12	5,11	5,11
α	90	90	90	90	90	90
β	94,07	94,52	94,50	94,70	94,67	94,55
γ	90	90	90	90	90	90
Groupe d'espace	I2/c (0)	I2 (5)	I2/c (0)	I2 (5)	I2 (5)	I2 (5)
Z	4	4	4	4	4	4
Volume	334,726	319,560	316,345	308,987	305,824	303,005

Fiches JCPDS	00-019-0655 (I)	00-019-1013 (Q)	00-033-0941 (*)	00-024-1010 (*)	00-024-0412 (*)	00-024-0441 (*)
Formule	LaTaO <sub>4</sub>	PrTaO <sub>4</sub>	NdTaO <sub>4</sub>	SmTaO <sub>4</sub>	EuTaO <sub>4</sub>	GdTaO <sub>4</sub>
Symétrie	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
a	15,02	15,03	5,51	5,46	5,43	5,41
b	5,59	5,50	11,24	11,14	11,10	11,06
c	3,91	3,86	5,12	5,09	5,09	5,08
α	90	90	90	90	90	90
β	93,30	94,20	95,72	95,73	95,67	95,62
γ	90	90	90	90	90	90
Groupe d'espace	P21/n (14)	P (0)	I2/a (15)	I2 (5)	I2 (5)	I2 (5)
Z	4	4	4	4	4	4
Volume	327,746	318,230	315,297	307,768	304,682	302,361

**Tableau n°7: Fiches références et données cristallographiques des orthoniobates et les orthotantalates de terre rares (source EVA)**

- [4]: W. Haidinger, Transactions of the Royal Society of Edinburgh 10 (1826), 271  
 [5]: V. Hartwell, Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar (1828), 167  
 [6]: H. Ervanne, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte 7 (2004), 289  
 [8]: E.S. Octaviano, D.R. Ardila, L.H.C. Andrade et al., Cryst. Res. Tech., 10, (2004), 859  
 [9]: A.I. Komkov, Sov. Phys. Cryst., 4(6), (1959), 796  
 [10]: I.A. Kondrateva, S.K. Filatov, L.V. Andrianova et al., Inorg. Mater., 25, (1989), 1446  
 [11]: S. Tsunekawa, T. Kamiyama, K. Sasaki, et al., Acta Cryst., A, 49, (1993), 595  
 [12]: S. Tsunekawa, T. Kamiyama, H. Asano et al., J. Sol. Sta. Chem., 116, (1995), 28  
 [13]: A. Grzechnik, K. Friese, V. Dmitriev, H.P. Weber et al., J. Phys. Cond. Matt., 17, (2005), 763  
 [14]: N. Tomašić, A. Gajović, V. Bermanecet et al., Phys. Chem. Mine., 33 (2006), 145

## Liste des Figures

Figure n° 1: Nombre de publications soumises par an, avec le mot-clé "magnétoélectrique", d'après Web of sciences .....	11
Figure n° 2: 1 bit à 4 états (1 0,1 -1, -1 1, -1 -1) d'une mémoire "multiferroïque" .....	11
Figure n° 3: Evolution de la forme du potentiel de Gibbs dans le cas d'une transition du 1 <sup>er</sup> ordre: passage de l'état paraélectrique (identifiable pour $A > 0$ , fonction $G_1(P)$ ) à l'état ferroélectrique (identifiable pour $A < 0$ , fonction $G_7(P)$ ).....	22
Figure n° 4: Evolution de la forme du potentiel de Gibbs dans le cas d'une transition du 2 <sup>nd</sup> ordre: passage de l'état paraélectrique -fonction $G_1(P)$ - à l'état ferroélectrique - fonction $G_7(P)$ - .....	23
Figure n° 5: Evolution de la polarisation en fonction de la température et de l'inverse de la constante diélectrique dans le cas d'une transition du 1 <sup>er</sup> (a) et du 2 <sup>nd</sup> ordre (b). .....	24
Figure n° 6: Illustration d'un mode optique TO et d'un mode acoustique TA, les atomes en rouge et bleu sont des cations et des anions respectivement.....	26
Figure n° 7: Diagramme de RX (MoK $\alpha$ ) réalisé sur un monocristal de KNbO <sub>3</sub> orienté sur son axe [001], cubique à 500°C (cliché a) puis quadratique à 250°C (cliché b), d'après [28].....	26
Figure n° 8: Position de l'atome central Ti ou Nb de BaTiO <sub>3</sub> et KNbO <sub>3</sub> : a, dans la phase cubique, b dans la phase quadratique. Les flèches représentent les déplacements de l'atome en site B, et la boule noire, sa position équivalente dans la maille. ....	27
Figure n° 9: Cycle d'hystérésis $P=f(E)$ , $M=f(H)$ et $e=f(\sigma)$ , retournement des domaines, d'après [44].....	32
Figure n° 10: Moment toroïdal T généré par l'application de $(E \wedge H)$ , d'après [45].....	32
Figure n° 11: Notation tensorielle utilisée pour décrire les propriétés vectorielles ou tensorielles.....	33
Figure n° 12: Mise en place des différents états d'orientation possibles dans la phase ferroïque dérivant d'une structure de groupe ponctuel mm2; S1 S2 états ferroélastiques inversibles.....	36
Figure n° 13: Interactions possibles dans les composés ferroïques avec le champ électrique E, magnétique H et la contrainte $\sigma$ . P est la polarisation électrique, M l'aimantation et $\epsilon$ la déformation. Les couplages magnétoélectriques sont représentés par les flèches vertes [54] .....	39
Figure n° 14: Illustration du champ d'investigation des familles de matériaux pour sélectionner des multiferroïques magnétoélectriques d'après [62] .....	43
Figure n° 15: Illustration des trois structure-types pour les bronzes de tungstène .....	55
Figure n° 16: Projection de la structure bronze quadratique (de groupe d'espace P4/mbm n°127) selon l'axe c et vue en perspective suivant le plan (a,b) pour un niobate de formulation Sr <sub>2</sub> LaTi <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> [20].....	56
Figure n° 17: rotation de $\pi/4$ de quatre octaèdres (en bleu) de la structure ReO <sub>3</sub> entraînant la réorganisation des octaèdres (rouges et jaune -position 8j et 2c pour le groupe d'espace P4/mbm-) pour former un bronze quadratique.....	59
Figure n° 18: Projection des cavités selon l'axe c (figures en haut) des cavités de section triangulaire C, carrée A'' et pentagonale A', et visualisation des volumes respectifs suivant cet axe (figures en bas).....	59

Figure n° 19: Evolutions structurales en fonction du taux de substitution x dans $Ba_{2(1-x)}Pb_{2,05x}Na_{1-0,1x}Nb_5O_{15}$ , impact sur $T_C$ et l'orientation de la polarisation (d'après [23]) .....	67
Figure n° 20: Thermogrammes réalisés entre 20 et 1300°C sur les échantillons La, Pr et Nd (a/) et spectrométrie de masse associée pour l'échantillon de lanthane (b/) départs d'eau (en bleu) et de $CO_2$ (en rouge) .....	83
Figure n° 21: Diffractogrammes X de chamottes $Ba_2GdFeNb_4O_{15}$ (*) réalisées à 1310°C/1280°C pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour $GdNbO_4$ , § pour $BaFe_{12}O_{19}$ et □ pour $Ba_3Nb_8O_{21}$ .....	86
Figure n° 22: Diffractogrammes X de chamotte $Ba_2SmFeNb_4O_{15}$ réalisée à 1240°C/1280°C pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour $SmNbO_4$ et & pour $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ . Le diffractogramme "Sm 1280°C" (en bleu) est réalisé avec un pas de 0,02° 200 sec, contre 60 sec pour les autres.....	88
Figure n° 23: Diffractogrammes X de chamotte $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ réalisée à 1240°C/1280°C pendant 12h: des phases secondaires sont indiquées avec # pour $NdNbO_4$ et □ pour $Ba_3Nb_8O_{21}$ .....	88
Figure n° 24: Evolution du retrait linéaire de disques de chamotte (1280°C) compactée $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (Ln=La à Eu), zoom de la zone de densification entre 1250°C et 1450°C.....	90
Figure n° 25: Evolution du coefficient de dilatation linéaire des chamottes $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (Ln=La à Eu), et comparaison de l'évolution de la température de retrait maximum et du coefficient de dilatation linéaire en fonction du volume de la terre rare ().....	91
Figure n° 26: Evolution de la compacité des céramiques (en %) de TTB niobates a) d'euporium, b) de samarium, c) de néodyme en fonction de température de frittage, pour différentes durées de palier.....	92
Figure n° 27: Diffractogrammes X de pastilles frittées de TTB samarium ou l'euporium (XSm ou XEu indique la température de frittage, 5 pour 1350°C): # indique $LnNbO_4$ , § pour $BaFe_{12}O_{19}$ , & pour $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ .....	93
Figure n° 28: Micrographies (MEB, zoom x1000) en contraste chimique des céramiques de TTB néodyme (7N5) samarium (7S5) et euporium (7E5) frittées à 1370°C pendant 5heures, détection de $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (phase sombre) et de bronze hexagonal (phase claire).....	94
Figure n° 29: Micrographies (MEB, zoom x3000) en électrons secondaires, des céramiques de TTB néodyme (7N5) samarium (7S5) et euporium (7E5), détection de $LnNbO_4$ (encadrés orange).....	94
Figure n° 30: Cartographies X par EPMA-WDS de Ba, Pr (resp. Nd), Fe, Nb et O (% atomique) pour les TTB Pr (resp. Nd), localisation de la fergusonite (rose) et l'hexaferrite (rouge) sur les cartes superposées .....	98
Figure n° 31: Cartographies X par EPMA-WDS de Ba, Sm (resp. Eu), Fe, Nb et O (% atomique) pour les TTB Sm (resp. Eu), localisation de la fergusonite (rose) et la ferrite (rouge/vert) sur les cartes superposées.....	99
Figure n° 32: Evolution des coefficients stœchiométriques (valeurs brutes a/ et normalisées b/ avec l'hypothèse d'une charpente octaédriques pleine) en fonction de la composition du TTB.....	102
Figure n° 33: Mesures magnétiques sur des céramiques broyées, données brutes a/ puis normalisées b/ .....	106
Figure n° 34: Evolution de la température de transition en fonction du volume de la terre rare du TTB .....	106
Figure n° 35: a) Evolution de l'aimantation massique (magnétomètre SQUID) des TTB niobate sous 2200 Oe en fonction de la température. b) L'inverse de la susceptibilité est tracé en fonction de la température.....	107
Figure n° 36: a) hystérèses magnétiques (magnétomètre SQUID) à 300K pour la famille TTB niobate, b) évolution du champ coercitif.....	108
Figure n° 37: Mesures diélectriques pour les TTB lanthane, praséodyme et gadolinium, évolution en température de la partie réelle $\epsilon'_r$ et imaginaire $\epsilon''_r$ de la permittivité pour différentes fréquences. ....	109
Figure n° 38: Evolution en température de l'inverse de la partie réelle $\epsilon'_r$ prise pour 100kHz pour les TTB.....	110

Figure n° 39: Mesures diélectrique pour un TTB gadolinium relaxeur a/ (mesures présentées en Figure n° 37) et un autre échantillon TTB gadolinium ferroélectrique.....	111
Figure n° 40: Mesures diélectriques pour les TTB néodyme, samarium et europium, évolution en température de la partie réelle $\epsilon'_r$ et imaginaire $\epsilon''_r$ de la permittivité pour différentes fréquences.....	112
Figure n° 41: Cycles d'hystérésis ferroélectriques à 295K pour les échantillons Nd, Sm, Eu .....	113
Figure n° 42: Evolution de la température de mise en ordre diélectrique et de la valeur de la partie réelle de la permittivité en fonction de la composition du TTB (volume de la terre rare insérée) .....	113
Figure n° 43: thermogrammes DSC, évolution du flux thermique en fonction de la température pour les TTB Nd, Sm et Eu.....	115
Figure n° 44: Caractéristiques thermiques de la transition de phase ferroélectrique pour TTB Nd, Sm et Eu ...	115
Figure n° 45: Hystérèses thermiques issues des mesures diélectriques pour le TTB niobate a/ de néodyme (coll. O. Bidault) et b/ de samarium .....	116
Figure n° 46: Evolution du champ coercitif et de l'aimantation sous 2T et de la température de mise en ordre diélectrique, en fonction du volume de la terre rare insérée dans la matrice TTB.....	118
Figure n° 47: Diffractogrammes de poudres pour les échantillons frittés de TTB Ln (Ln=La,Eu); raies de Bragg du TTB (traits verts en haut), de la fergusonite (au milieu) et de la ferrite (en bas): diagramme calculé et diagramme différence pour le TTB Eu. Insert: tracé en échelle logarithmique mettant en évidence les contributions de la fergusonite (~28°) et de la ferrite (~34°).....	121
Figure n° 48: Evolution de a, c, du rapport c/a et du volume de la maille TTB pour le groupe d'espace P4/mbm (à droite) et Pba2 (à gauche) .....	123
Figure n° 49: Diagrammes de diffraction a) des rayons X et b) de neutrons observés (points rouges), calculés avec le groupe d'espace Pba2 (ligne noire) et différence (ligne bleue) du TTB Pr à température ambiante, à partir des enregistrements aux rayons X (Xpert Pro) et neutrons (3T2) couplés, c) agrandissement du diffractogramme des rayons X pour le domaine angulaire 27-33) $2\theta$ .....	125
Figure n° 50: Description des octaèdres dans le groupe d'espace Pba2 après affinement des données de RX et de neutrons, pour le site Nb1/Fe1 (en gris) et Nb2/Fe2 (en noir): les côtes z des oxygènes (en rouge) sont données. Les volumes apparents correspondent aux déplacements isotropes ( $U_{iso}$ ) .....	129
Figure n° 51: Cartes de Fourier du TTB Pr calculées à partir du facteur de structure observé $F(H) =  F_{OBS}  e(i\phi H)$ ,.....	131
Figure n° 52: Projection de la structure bronze quadratique dans le groupe d'espace a) P4/mbm et b)Pba2 selon l'axe c, d'après les données de RX et de neutrons, avec la représentation les différents éléments de symétries .	133
Figure n° 53: Comparaison de l'évolution de diffractogrammes de poudre pour Nd, à l'état paraélectrique (en noir) et ferroélectrique (en rouge), acquisition sur un diffractomètre X'Pert Pro (RX), 3T2 et G41 (neutrons), et indexation de quelques raies à l'aide du groupe d'espace P4/mbm .....	136
Figure n° 54: Thermodiffractogrammes de neutrons collectés sur G41 pour l'échantillon TTB néodyme.....	137
Figure n° 55: Evolution du volume de la maille, de la température de mise en ordre diélectrique (en K), de l'aimantation molaire (emu/mol), du champ coercitif (en Oe, divisé par 2, 300K), pour chaque céramique TTB, en fonction de la terre rare insérée dans la matrice TTB.....	141
Figure n° 56: Diffractogrammes X des chamottes TTB composites (pas de 0,01°). Les contributions des phases secondaires sont indiquées avec # pour $\text{LnNbO}_4$ , § pour $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\square$ pour $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ .....	147

Figure n° 57: Diffractogrammes X des céramiques frittées (pas de 0,01°). Les contributions des phases secondaires sont indiquées avec # pour $\text{LnNbO}_4$ , § pour $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et □ pour $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ .....	147
Figure n° 58: Clichés de microscopie électronique à balayage sur les céramiques composites TTB lanthane et europium. Les "points" signalés en bleus indiquent les zones où ont été effectuées des analyses EDS .....	149
Figure n° 59: Cartographies X du fer, de l'oxygène et de la terre rare (europium uniquement), identification de la ferrite dans les céramiques composites .....	151
Figure n° 60: Evolution des coefficients stœchiométriques normalisés en fonction de l'ajout en % massique d'hématite pour les composites TTB lanthane et europium (d'après la WDS) .....	152
Figure n° 61: Hystérèses magnétiques observées à 300K pour les composites TTB La.....	154
Figure n° 62: Hystérèses magnétiques observées à 300K pour les composites TTB Eu.....	155
Figure n° 63: Evolution en température de la partie réelle $\epsilon'$ et imaginaire $\epsilon''$ de la permittivité dans les TTB La et Eu à 500 Hz, 10 kHz, 50 kHz et 200 kHz .....	157
Figure n° 64: Diffractogrammes de céramiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_{0,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir) .....	163
Figure n° 65: Diffractogrammes de céramiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeTaNb}_3\text{O}_{15}$ (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir) .....	163
Figure n° 66: Diffractogrammes de céramiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_4\text{O}_{15}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), après un premier chamottage (en vert), un second chamottage (en rouge) et frittage (en noir) .....	164
Figure n° 67: Cliché de microscopie électronique pour une céramique TTB tantalate de praséodyme. L'encadré jaune indique la zone où des cartographies et microanalyses X ont été effectuée en microsonde .....	166
Figure n° 68: Cartographies X des différents éléments pour une céramique TTB tantalate de praséodyme .....	166
Figure n° 69: Diffractogrammes de poudre, céramiques de TTB niobates et tantalates broyées. La fergusonite est indiquée avec # .....	168
Figure n° 70: Evolution des paramètres et du volume de maille pour les échantillons de TTB de terre rare, dans l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pba2).....	170
Figure n° 71: Mesures diélectriques pour les TTB tantalates (Ln= La; Nd, Eu, Gd), évolution de la partie réelle $\epsilon'_r(T)$ et imaginaire $\epsilon''_r(T)$ de la permittivité en fonction de la température. ....	172
Figure n° 72: Evolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour les teneurs en tantale $x=0, 0,5$ et $1$ pour les TTB d'europium (a) et de samarium (b) .....	173
Figure n° 73: Hystérèses magnétiques à 300K pour les TTB de formule $\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_x\text{Nb}_{4-x}\text{O}_{15}$ , niobates ( $x=0$ ), niobotantalates ( $x=0,5$ et $1$ ) et tantalates ( $x=3$ ), comparaison par terre rare .....	175
Figure n° 74: Valeurs d'aimantation sous 20000 Oe et du champ coercitif pour les hystérèses magnétiques à 300K des TTB niobates ( $x=0$ ), niobotantalates ( $x=0,5$ et $1$ ) et tantalates ( $x=3$ ), comparaison par terre rare. Les flèches indiquent l'augmentation de la quantité de tantale. ....	176
Figure n° 75: Caractère ferroélectrique et relaxeur des niobates en fonction du volume de la maille unitaire..	180
Figure n° 76: Examen micrographique des céramiques riches en néodyme (MEB).....	182
Figure n° 77: Examen micrographique des céramiques riches en praséodyme (MEB) .....	183
Figure n° 78: Distribution des valeurs en cumulé de périmètre et de surface des gains dans les échantillons de $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ d'après les images MEB.....	183

Figure n° 79: Diffractogrammes RX des céramiques polies de $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ . Les flèches noires dans l'encart à échelle semi-logarithmique mentionnent la position des raies de Bragg de $LnNbO_4$ .....	184
Figure n° 80: Evolution au sein de la solution solide des paramètres a et c calculés et du volume de la maille unitaire, tracé en fonction du volume équivalent de la terre rare .....	185
Figure n° 81: Cartographies X par EPMA-WDS des éléments chimiques de baryum, praséodyme, néodyme, fer, niobium et oxygène (unité arbitraire) pour l'échantillon P4N6, x=0,4.....	187
Figure n° 82: Cartographies X par EPMA-WDS des éléments chimiques de baryum, praséodyme, néodyme, fer, niobium et oxygène (unité arbitraire) pour l'échantillon P6N4, x=0,6.....	187
Figure n° 83: Mesures diélectriques pour différents taux de substitution x de la solution solide de $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ , évolution en température de la partie réelle $\epsilon'$ et imaginaire de la permittivité pour différentes fréquences (500Hz à 5 MHz) .....	191
Figure n° 84: Cycles d'hystérésis ferroélectriques à 293K pour les échantillons Nd, P2N8, P4N6, P6N4 et Pr, pour des tensions de 1250 à 1700 V correspondant à des E compris entre 0,9 et 1,6 kV/cm .....	191
Figure n° 85: Variation thermique des anomalies diélectriques à 1kHz, pour des céramiques de composition $Ba_{0,9}Bi_{0,067}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ .....	193
Figure n° 86: Variation thermique des anomalies diélectriques à 1 MHz, pour des céramiques de composition $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ .....	193
Figure n° 87: a/ $T_M$ reportées pour tous les échantillons en fréquence et b/ évolution de $\Delta T_M$ (ligne en pointillés rouges) en fonction du volume de la terre rare.....	194
Figure n° 88: Ajustement des évolutions de fréquence (log.) en fonction de $T_M$ pour les compositions à $x \neq 0$ avec la relation de Vogel-Fulcher.....	195
Figure n° 89: L'évolution des valeurs de l'énergie d'activation $E_A$ et de la température de gel $T_{VF}$ de relation de Vogel-Fulcher en fonction du taux de substitution, à 1MHz .....	196
Figure n° 90: Normalisation des mesures de permittivité en fonction de la température, à 1MHz.....	197
Figure n° 91: Pondération de l'effet relaxeur $x\epsilon'_{Pr}$ et ferroélectrique $(1-x)\epsilon'_{Nd}$ calculé en fonction de la.....	198
Figure n° 92: Comparaison de la modélisation par loi de mélange du comportement diélectrique de la solution solide a/ avec les données expérimentales b/ .....	198
Figure n° 93: Comparaison des spectres Raman, normalisés en intensité de Pr, P6N4 et Nd, en fonction de la température (393K, 213K et 123K).....	202
Figure n° 94: Comparaison des bandes Raman à $440\text{ cm}^{-1}$ et $600\text{ cm}^{-1}$ , normalisés en intensité après soustraction du bruit de fond, pour les échantillons Pr, P6N4 et Nd 213K et 123K).....	203
Figure n° 95: Evolution des spectres Raman normalisés avec la température, correspondant aux différents comportements diélectriques, et zoom sur la région vers $100\text{ cm}^{-1}$ (effet thermique).....	204
Figure n° 96: Illustration de l'effet du praséodyme sur les chaînes d'octaèdres $NbO_6$ (hypothèse).....	206
Figure n° 97: Croissance cristalline après incorporation de 4% mas. de $LiBO_2$ dans une céramique de TTB samarium.....	213
Figure n° 98: Clichés de précession des plans 0kl et hk0 d'un monocristal de TTB samarium, identification des réflexions satellites pour hk0 en $c^*/2$ .....	213
Figure n° 99: Essais de croissance cristalline de niobate de lanthane avec du 10% en masse de $LiBO_2$ , a) pour 5g de chamottes, b) pour 20g de chamottes dans un creuset recouvert d'un couvercle de platine .....	214

Figure n° 100: Schématisation de l'état du mélange charge-solvant après croissance cristalline.....	216
Figure n° 101: Suivi de l'extraction mécanique dans le cas des monocristaux de samarium;.....	217
Figure n° 102: Mesures diélectriques des monocristaux La et Pr, évolution en température de la capacité électrique (notée capa.) et des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).....	219
Figure n° 103: Mesures diélectriques d'un monocristal de praséodyme Pr(2), évolution en température de la capacité électrique (notée capa.) et des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) avant (a/) et après (b/) recuit.....	220
Figure n° 104: Mesures magnétiques des monocristaux broyés, a/hystérèses magnétiques à l'ambiante, b/hystérèses magnétiques à 2K, c/ évolution de l'aimantation en température sous 100 Oe et 2200 Oe, d/évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.....	222
Figure n° 105: Spectres expérimentaux et calculés pour le composé $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ (céramiques broyées en haut et monocristaux broyés en bas), obtenus à 293K à petites vitesses. Identification d'un ou deux sites (courbes verte et bleue) de configuration octaédrique pour le fer.....	224
Figure n° 106: Représentation de la projection selon la direction [001] de la structure moyenne du TTB néodyme, Les sites octaédriques sont représentés en bleu (2c) et vert (8j) , le baryum en gris , la terre rare en rose et les oxygène en rouge.....	227
Figure n° 107: Représentation des polyèdres des atomes Nb1 en bleu et Nb2 en vert, avec les distances interatomiques (en Å) et des angles métal-oxygènes équatoriaux (en °).....	228
Figure n° 108: Orientation des faces du monocristal, et orientation par rapport à la polarisation du laser.....	232
Figure n° 109: Evolution en température des modes de vibrations de symétrie $B_{1g}$ , $B_{2g}$ , $A_{1g}$ et $E_g$ pour un monocristal de TTB néodyme. Les flèches rouges indiquent les modifications d'intensités observées corrélables avec la transition ferroélectrique.....	233
Figure n° 110: Spectres Raman d'une céramique de TTB Eu en fonction de la température concernant les modes internes liés aux octaèdres d'oxygènes, les croix indiquent les pivots utilisés pour la soustraction du bruit de fond.....	236
Figure n° 111: Evolution de l'aire des bandes $\nu_1$ et $\nu_2$ pour la céramique d'euporium, en réchauffement.....	236

# Liste des tableaux

Tableau n° 1: Récapitulatif des ordres ferroïques primaires, secondaires et tertiaires en fonction des différentes contraintes externes appliquées et nomenclature de Newnham et Cross [51, 52].....	38
Tableau n° 2: Ordres ferroïques primaires, variants et invariants par rapport aux opérateurs d'inversion spatiale $\bar{1}$ et de renversement du temps 1' .....	42
Tableau n° 3: Ordres ferroïques primaires, variants et invariants par rapport aux opérateurs d'inversion spatiale $\bar{1}$ et de renversement du temps 1' .....	45
Tableau n° 4: Ordre ferrotoroidique et ordres ferroïques secondaires générés par $S_i$ (d'après[44]).....	46
Tableau n° 5: Coordonnées atomiques dans le niobate $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ , à température ambiante [20].....	57
Tableau n° 6: Localisation des différents cations insérables dans les sites cristallographiques de la structure TTB, d'après [30].....	61
Tableau n° 7: Variations d'occupation des canaux pour la formulation chimique $A_6C_4M_{10}O_{30}$ , en fonction des lacunes cationiques dans les différents sites, d'après [36].....	62
Tableau n° 8: Evolution de $T_C$ , en fonction des substitutions cationiques en site A' et A'', d'après [48, 49] .....	67
Tableau n° 9: Evolution de $T_C$ , en fonction des substitutions cationiques en site C .....	68
Tableau n° 10: Récapitulatif des études menées pour résoudre la structure de $PbNb_2O_6$ .....	69
Tableau n° 11: Transitions de phase de $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (d'après [27]) .....	70
Tableau n° 12: Caractéristiques microstructurales des échantillons de TTB néodyme, samarium et europium, valeur moyenne, minimale et maximale du périmètre et de la surface des grains .....	95
Tableau n° 13: Microanalyses X de cristallites de TTB niobates de terre rare .....	101
Tableau n° 14: Formules chimiques recalculées en supposant la charpente octaédrique pleine ( $Fe+Nb=5$ ) pour les niobates de terre rare, d'après microanalyses X .....	102
Tableau n° 15: Calculs de la teneur de fergusonite x et de ferrite y selon l'hypothèse de décomposition du TTB .....	103
Tableau n° 16: Paramètres de profil et paramètres structuraux affinés pour la famille des TTB niobate de terre rare .....	122
Tableau n° 17: Valeurs des paramètres affinés pour un ajustement de profil de type Pseudo-Voigt pour des hypothèses de groupe d'espace P4/mbm, P4bm, Pba2 et Cm2m à partir des enregistrements aux rayons X (Xpert Pro) et neutrons (3T2) couplés.....	126
Tableau n° 18: Positions atomiques du modèle de Kamba pour le groupe d'espace P4/mbm et positions atomiques générées pour l'hypothèse du groupe d'espace Pba2 [32] .....	127
Tableau n° 19: Coordonnées atomiques dans le groupe d'espace P4/mbm et Pba2, affinement du modèle structural de Kamba appliqué sur les enregistrements de RX et de neutrons combinés du TTB praséodyme (cf. Annexe D, p258).....	129
Tableau n° 20: Analyse des espèces ferroïques et nature du caractère ferroïque complet ("F" pour full), partiel ("P" pour partial) ou nul ("N" pour null) attribuable aux transitions de phases correspondantes, pour les TTB ferroélectriques [36].....	134

Tableau n° 21: Composition des céramiques préparées en fonction de l'excès d'hématite X rajouté pour la préparation de composites $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ( $Ln=La, Eu$ ) .....	146
Tableau n° 22: Evolution des valeurs des paramètres de maille des échantillons de TTB composites $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ( $Ln=La, Eu$ ) après chamottage et frittage dans l'hypothèse du groupe d'espace P4/mbm .....	148
Tableau n° 23: Résultats issus des microanalyses X sur les céramiques composites. Les teneurs des céramiques des TTB niobates de lanthane et d'euprimum sont rappelées (cf. chapitre III) .....	151
Tableau n° 24: Récapitulatif du comportement diélectrique des différents TTB synthétisés.....	174
Tableau n° 25: Composition nominale des céramiques préparées en fonction du taux de substitution de praséodyme x pour la solution solide $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ .....	181
Tableau n° 26: Densité théorique et expérimentale, retrait et compacité évaluée pour chaque échantillon.....	182
Tableau n° 27: Microanalyses X chimiques calculées pour les échantillons Pr et Nd .....	186
Tableau n° 28: Evaluation par ATD/ATG des points de fusion et de recristallisation pour la famille des TTB niobates .....	212
Tableau n° 29: Affinements des paramètres hyperfins pour les monocristaux TTB, avec $\delta$ le déplacement isomérique, $\Gamma$ l'élargissement de raie et $\Delta$ l'éclatement quadrupolaire moyen .....	225
Tableau n° 30: Données expérimentales, coordonnées et déplacements anisotropes atomiques pour un monocristal de TTB néodyme.....	229
Tableau n° 31: Distances Métal - Oxygène pour différents TTB niobates, dans la littérature .....	230
Tableau n° 32: Evolution de la symétrie des modes avec le passage de quadratique à orthorhombique, éclatement des modes E en $B_1$ et $B_2$ [15] .....	234