



Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB

Marjorie Albino

► To cite this version:

Marjorie Albino. Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14847 . tel-00920357

HAL Id: tel-00920357

<https://theses.hal.science/tel-00920357>

Submitted on 18 Dec 2013

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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Marjorie ALBINO

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la Matière Condensée

Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB

Directeurs de recherche : M. Michaël Josse et M. Philippe Veber

Soutenue le : 20 septembre 2013

Après avis de :

M. Christophe PAYEN	Professeur – Université de Nantes	Rapporteur
M. Pascal MARCHET	Maître de Conférences – Université de Limoges	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Christophe PAYEN	Professeur – Université de Nantes	Rapporteur
M. Pascal MARCHET	Maître de Conférences – Université de Limoges	Rapporteur
M. Fabrice MAUVY	Professeur – ICMCB, Bordeaux	Président du Jury
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examineur
Mme. Florence PORCHER	Maître de Conférences – LLB, Saclay	Examinatrice
M. Alain MAILLARD	Professeur – Université de Metz	Examineur
M. Michaël JOSSE	Maître de Conférences – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. Philippe VEBER	Ingénieur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé à mon arrivée en thèse par son directeur M. Claude Delmas que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie à l'Institut et permis de réaliser ce travail. Je tiens ensuite à remercier M. Mario Maglione, récemment nommé directeur de l'Institut.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Pascal Marchet du SPCTS de Limoges et M. Christophe Payen de l'IMN de Nantes pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux autres membres de ce jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de thèse : M. Mario Maglione, Mme Florence Porcher, M. Alain Maillard, M. Fabrice Mauvy, que je remercie aussi pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie de nouveau Mario Maglione en tant que Directeur de Recherche au CNRS de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir fait bénéficier de ses compétences en spectroscopie d'impédance complexe.

Je tiens à remercier Michaël Josse et Philippe Veber, qui ont encadré ce travail. Je remercie particulièrement Michaël Josse pour son aide tout au long de cette thèse, ses conseils avisés lors de nos nombreuses discussions et ses compétences scientifiques en cristallographie. Je souhaite aussi le remercier pour la relecture attentive et efficace de ce manuscrit. Je remercie également Philippe Veber pour son soutien en croissance cristalline durant cette thèse. Son investissement et ses conseils ont permis à Gros Pépère, Prospère, Nadège, Simone, ou encore Eugène, parmi les plus célèbres cristaux, de voir le jour. Philippe, tu as su guider et orienter ces cristaux et me faire progresser.

Je remercie Matias Velázquez pour les expériences au four à image, ses conseils et ses compétences en croissance cristalline qui m'ont permis d'avancer.

Un grand merci ensuite à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Les deux héros de la DRX, Stan Pechev et Eric Lebraud, pour leur patience légendaire et leur fabuleuse contribution. Michel Lahaye, qui a toujours su rester de bonne composition pour l'analyse des échantillons en microsonde. Christine Labrugère, pour qui les signaux XPS n'ont aucun secret. Keithley ou pont d'impédance en panne ne résiste guère entre les mains de Rodolphe Decourt, spécialiste des mesures électriques. Olivier Nguyen qui assure le bon fonctionnement des mesures magnétiques. Christophe Cona, à la cryogénie, qui nous apporte

toujours de la fraîcheur. Oudomsack Viraphong, expert en soudure Platine. Alain Largeteau, pour ces conseils avisés pour l'utilisation de la presse isostatique. Stéphane Toulin, à la bibliothèque, pour son aide précieuse et sa réactivité. Florence Porcher, cristallographe expérimentée, grâce à qui les poudres dévoilent leur charpente. Alain Cousson, pour les tentatives d'enregistrement des monocristaux. Merci à tous les deux, je garderai de très bons souvenirs de mes séjours au LLB. Je remercie Jonathan Fratocchi, stagiaire, pour sa participation à l'avancement de mes travaux de thèse.

Merci aux membres de l'équipe pour leurs échanges autour d'un café et de chouquettes : Annie Simon, Dominique Michau, Cathy Elissalde, Sandrine Payen, U-Chan Chung Seu, Pierre Heijboer (membre de la TTB team), Anthony Rousseau, Delphin Levasseur, Quentin Simon, David Sallagoïty, Ahmad Kassas, Feres Benabdallah, Romain Bodeux et Romain Berthelot.

Merci aux personnes que j'ai côtoyées dans le bureau : Elias Castel, Emmanuel Arveux, Feres Benabdallah, Flora Molinari, le trio de stagiaires (Gaëlle Bornat, Lucile Dubos, Alicia Ricci) et David Sallagoïty.

Merci aux sportives qui m'ont motivée pour aller à la gymnastique et m'ont fait découvrir la country avec de grands moments de fous rires : Sonia Buffière, Cathy Denage, Sandrine Quillateau, Carole Malburet, Lydia Roudier, Cindy Mauriac, Laëtitia Etienne et Annelise Brüll.

Merci à mes amis de longue date qui ont toujours été présents, aussi bien pour s'amuser que me soutenir : Fanou, Chrichri, LN, Alex, Elod, x@v, et le petit dernier de la bande mais pas des moindres, Wyatt.

Merci à mes parents qui m'ont accompagnée et surtout encouragée tout au long de ces longues études. Je retiendrai ce proverbe pour ne pas en dire d'avantage : « La gloire n'est pas de ne jamais tomber, mais de se relever chaque fois que l'on tombe ».

Merci à toi, mon petit frère, Val, pour tous ces moments de complicité partagés ensemble. Merci à Anthia pour ton oreille attentive et tes conseils avisés. Je vous souhaite plein de bonheur et de garder toute votre motivation pour vos études.

Merci pour finir, à toi, Anthony, qui a été à mes côtés. Je te remercie chaleureusement pour ton soutien en toutes circonstances, ainsi que pour ton amour. Mes derniers mots s'adressent à la plus jolie des petites fleurs que je remercie de tout cœur.

Introduction générale	1
Références bibliographiques de l'introduction générale	4
Chapitre I. De la structure cristalline aux propriétés diélectriques des bronzes quadratiques de tungstène	5
I.1 Généralités sur les propriétés des matériaux diélectriques	5
I.1.1 Propriétés diélectriques liés aux groupes ponctuels de symétrie	5
I.1.2 Polarisation des diélectriques.....	7
I.1.2.1 Différents types de polarisation	7
I.1.2.2 Polarisation d'une céramique diélectrique.....	9
I.1.3 Principe et mesure de la piézoélectricité.....	10
I.1.4 Principe et mesure de la pyroélectricité	12
I.1.5 Principe de la ferroélectricité et mesure des cycles ferroélectriques	13
I.1.6 Principe de la mesure diélectrique par spectroscopie d'impédance complexe	14
I.2 La structure cristalline de type bronze quadratique de tungstène	18
I.2.1 Cristallochimie des bronzes quadratiques de tungstène.....	18
I.2.2 Transitions de phase structurales dans $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	23
I.2.3 Des sur-structures orthorhombiques à la structure quadratique modulée	24
I.2.3.1 Distorsions octaédriques	24
I.2.3.2 Structure modulée commensurable et incommensurable	27
I.3 Les propriétés diélectriques des TTB	31
I.3.1 Propriétés ferroélectriques de la phase prototype $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	31
I.3.2 Les substitutions cationiques dans les matériaux ferroélectriques appartenant aux TTB niobates	32
I.3.2.1 Substitutions en site A	32
I.3.2.2 Substitutions en site B.....	33
I.3.2.3 Co-substitutions en sites A et B	33
I.3.3 Les matériaux relaxeurs : de la structure pérovskite aux bronzes quadratiques de tungstène.....	35
I.3.3.1 Cas de la structure pérovskite : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)	35
I.3.3.2 Cas de la structure TTB	38
I.3.4 Solutions solides relaxeur-ferroélectriques.....	41
I.3.4.1 Cas de la structure pérovskite	41
I.3.4.2 Cas de la structure TTB : Niobotantalates	45
Conclusions du chapitre I.....	47
Références bibliographiques du chapitre I	48
Chapitre II. Etude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	55
II.1 Travaux antérieurs sur les réponses diélectriques dans les solutions solides $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	56
II.2 Synthèse et caractérisation de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	58

II.2.1 Synthèse par voie solide et analyses chimiques	58
II.2.2 Etude de la structure cristalline par diffraction des rayons X.....	61
II.3 Etude structurale par diffraction neutronique	71
II.3.1 Etude diélectrique et structurale préliminaire du tantalate $\text{Ba}_2\text{LaFeTa}_4\text{O}_{15}$	72
II.3.2 Etude structurale des composés de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	75
II.4 Comportement diélectrique de la solution solide	79
II.4.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe sous réchauffement.....	79
II.4.2 Mesures diélectriques des céramiques polarisées et mesures pyroélectriques ...	84
II.4.3 Cycles d'hystérèses ferroélectriques.....	88
II.4.4 Mesures piezoélectriques.....	94
II.4.5 Mise en évidence d'une hystérèse thermique de la transition ferroélectrique....	98
II.5 Discussions sur les études structurales et diélectriques	102
Conclusions du chapitre II.....	104
Références bibliographiques du chapitre II.....	106

Chapitre III. Croissance cristalline par la méthode du flux et caractérisation de monocristaux de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ de structure TTB

III.1 Croissance cristalline en solution	107
III.1.1 Principe de la croissance en solution.....	108
III.1.2 Les différentes techniques de croissance en flux d'oxydes.....	109
III.1.3 Bibliographie sur la croissance en flux des niobates de lanthanides.....	110
III.1.4 Croissance en flux des monocristaux de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$	111
III.1.5 Conclusions sur la croissance cristalline de BLnFNO	119
III.2 Analyses chimiques des monocristaux BLnFNO	120
III.2.1 Caractérisations par microsonde de Castaing.....	120
III.2.2 Résultats XPS	121
III.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	127
III.3.1 Mise en évidence d'une structure modulée	127
III.3.2 Etude structurale des monocristaux par DRX	128
III.4 Propriétés magnétiques et diélectriques des monocristaux de TTB niobate	148
III.4.1 Mesures magnétiques : Etude du comportement paramagnétique	148
III.4.2 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe	152
III.4.2.1 Comportements relaxeurs des cristaux	152
III.4.2.2 Comparaisons des monocristaux avec les céramiques diélectriques.....	156
III.5 Conclusions de l'étude structurale et diélectrique.....	158
Conclusions du chapitre III	160
Références bibliographiques du chapitre III	162

Chapitre IV. Croissance cristalline et substitution du manganèse dans le multiferroïque MnWO_4	165
IV.1 Etat de l'art	166
IV.1.1 Structure cristalline et magnétique du composé multiferroïque MnWO_4	166
IV.1.2 Céramiques de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$	168
IV.1.3 Bibliographie sur la croissance cristalline des tungstates de manganèse	170
IV.2 Croissance par fusion de zone verticale dans un four à image	172
IV.2.1 Préparation des barreaux d'alimentation	172
IV.2.2 Principe de la croissance par fusion de zone verticale au four à image	176
IV.2.3 Atmosphère de croissance : nature du mélange gazeux et pressions partielles	177
IV.2.4 Essais de croissance cristalline	179
IV.3 Propriétés diélectriques et magnétiques des tungstates	183
IV.3.1 Caractérisation des monocristaux MnWO_4 et $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$	183
IV.3.2 Etude des poudres frittées de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ avec $\text{M}=\text{Ca}, \text{Cd}$	187
Conclusions du chapitre IV	190
Références bibliographiques du chapitre IV	192
Conclusion générale	195
Références bibliographiques de la conclusion générale	198
Annexes. Techniques expérimentales	199
A.1 Synthèse des matériaux	199
A.2 Analyse chimique	200
A.2.1 Microsonde de Castaing	200
A.2.2 XPS	200
A.3 Etude structurale	201
A.3.1 Etude structurale sur les données poudre	201
A.3.2 Paramètres affinés par les méthodes Le Bail et Rietveld (FULLPROF)	208
A.3.3 DRX sur monocristal	210
A.4 Etude diélectrique	211
A.4.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe	211
A.4.2 Polarisation des céramiques	213
A.4.3 Mesures pyroélectriques en cellule en inox	214
A.4.4 Mesures des cycles d'hystérèses ferroélectriques	214
A.4.5 Mesures piézoélectriques	215
A.5 Règles générales sur le choix d'un solvant	215
Références bibliographiques des annexes	216

Introduction générale

Les matériaux fonctionnels sont la finalité de nombreuses problématiques de recherche qui s'attachent à les améliorer, les développer, les optimiser. Depuis les plus subtiles substitutions chimiques jusqu'aux architectures les plus alambiquées, ces matériaux se complexifient. Pour soutenir, voire permettre, leur développement, il est nécessaire d'avoir une compréhension aussi précise que possible des relations composition-structure-propriétés qui les caractérisent. C'est l'objet de la cristallographie que d'établir ces relations et de rationaliser l'évolution des propriétés en fonction des paramètres chimiques et cristallographiques du système.

Actuellement, l'accent est mis sur le développement de matériaux multifonctionnels, combinant plusieurs propriétés dans un même assemblage, voire dans un même composé. Parmi les combinaisons les plus recherchées, celles qui présentent au moins deux des trois types d'ordre ferroïque [1] définissent les matériaux multiferroïques [2] et font l'objet d'intenses activités. Un ordre ferroïque est caractérisé par l'existence de domaines dont l'orientation peut être contrôlée à l'aide d'une contrainte externe. La Figure 1 illustre le cycle d'hystérésis et l'évolution des domaines caractéristiques d'un matériau ferroïque pour les trois types d'ordre ferroïques primaires : ferromagnétisme (aimantation spontanée, M), ferroélectricité (polarisation spontanée, P) et ferroélasticité (déformation spontanée, e).

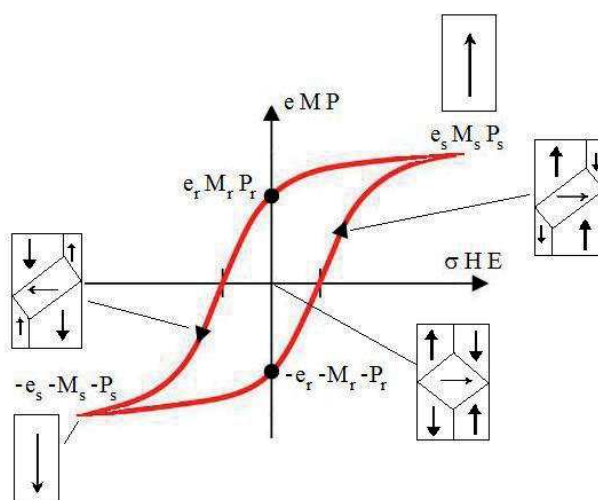


Figure 1. Cycles d'hystérésis ferromagnétiques $M=f(H)$, ferroélectrique $P=f(E)$, ferroélastique $e=f(\sigma)$.

Les matériaux combinant ferroélectricité et ferromagnétisme sont les plus étudiés, du fait des applications déjà nombreuses de ces deux propriétés. Les multiferroïques magnétoélectriques [3] offrent de nombreuses potentialités dans le domaine de la

microélectronique [4], Ces deux ordres ferroïques peuvent être couplés entre eux par un couplage magnétoélectrique, exprimé lors de l'application d'une perturbation externe (champ électrique ou magnétique). Un tel couplage, lorsqu'il est significatif, offre d'intéressantes opportunités pour le développement de l'électronique de spin. Néanmoins les composés multiferroïques sont rares, car les caractéristiques physico-chimiques nécessaires à l'apparition du ferromagnétisme sont essentiellement incompatibles avec celles nécessaires à la ferroélectricité. Ces limites peuvent néanmoins être dépassées lorsque la physique du solide propose de nouveaux concepts pour induire des propriétés multiferroïques, lorsque la science des matériaux conçoit de nouvelles architectures engendrant de telles propriétés, ou encore, plus simplement, lorsque la chimie du solide explore de nouveaux systèmes pour y découvrir des matériaux ferroïques ou multiferroïques inédits.

C'est ainsi dans le cadre d'une démarche cristallographique, visant à induire des propriétés magnétiques dans une matrice ferroélectrique, qu'une famille de matériaux multiferroïques a été mise en évidence : les bronzes quadratiques de tungstène (Tetragonal Tungsten Bronze, TTB, dans la suite) $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). C'est également l'analyse de la cristallographie de ces matériaux [5] qui a permis d'élucider les mécanismes à l'origine de leur formation et de leurs propriétés, ouvrant la voie à la plupart des travaux présentés dans ce mémoire.

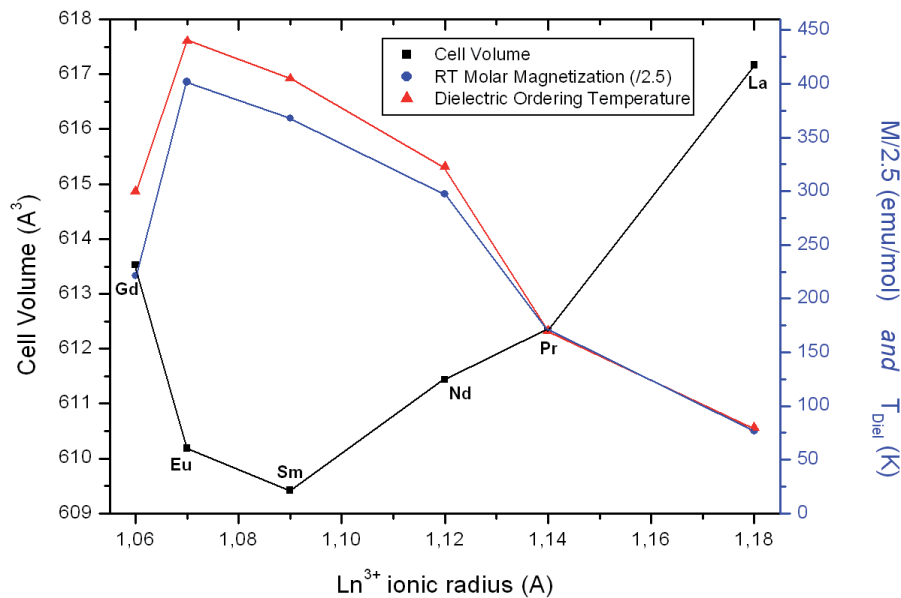


Figure 2. Corrélations cristallographiques dans le système $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$.

Parmi ces TTB, plusieurs présentent des propriétés physiques extrêmement intéressantes à température ambiante (Figure 2). Si les études menées sur des échantillons massifs (poudres, céramiques) ont permis de montrer comment contrôler les propriétés

ferroélectriques et ferromagnétiques dans ces composites multiferroïques, les forces motrices contrôlant l'expression de leurs propriétés diélectriques restaient indéterminées au commencement de ce travail. L'examen de la littérature concernant les TTB ferroélectriques et relaxeurs, présenté dans le premier chapitre de ce mémoire, montre toute la complexité de leur cristallochimie. Les multiples modèles structuraux utilisés dans la littérature sont répertoriés, ainsi que l'influence de diverses substitutions sur les propriétés diélectriques des TTB. Cet état de l'art est précédé d'un bref rappel des diverses propriétés rencontrées dans les matériaux diélectriques, et suivi d'un examen plus spécifique du comportement relaxeur dans les matériaux de structure pérovskite et TTB.

Les différents comportements diélectriques observés au sein de cette famille de matériaux, ferroélectricité ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) ou comportement relaxeur ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$), ont inspiré l'étude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. En effet les comportements ferroélectrique ($x=0$) et relaxeur ($x=1$) sont rencontrés aux limites de ce système, et son étude devait permettre d'élucider les critères prévalant à l'établissement de l'un ou de l'autre. C'est en réalité un comportement très original qui a été découvert, en particulier par la coexistence d'états ferroélectriques et relaxeurs [6]. La séquence de transitions de phases qui en résulte lors d'un réchauffement, soit relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique, est inattendue, puisqu'elle suggère une diminution du désordre lorsque l'on réchauffe l'échantillon !

Il apparaît donc intéressant, au commencement de ce travail, de rechercher un tel crossover, d'un état relaxeur à un état ferroélectrique, dans d'autres solutions solides dérivées de cette famille de matériaux, et en particulier du composé ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$. C'est ce que présente le second chapitre de ce mémoire, dédié à l'étude structurale et diélectrique de céramiques issues de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. La diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre, les mesures diélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques sont mises en œuvre. L'examen des résultats de ces caractérisations tend à confirmer le caractère relaxeur de l'état stabilisé à basse température et permet de préciser le modèle structural le plus adéquat pour la description de ces TTB.

La présence de phases secondaires dans les poudres et céramiques étudiées a incité au développement de la croissance cristalline des phases TTB, afin de pouvoir étudier leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques. Une première étape de ce développement a été franchie avec l'identification d'un solvant efficace pour la mise en œuvre de la méthode des flux, conduisant à des cristaux millimétriques [7]. Néanmoins la réalisation de caractérisations physiques, et en particulier diélectriques, nécessite parfois de disposer d'échantillons de taille supérieur, ce qui rend nécessaire l'optimisation du protocole de

croissance. En effet l'obtention de cristaux centimétriques permettrait d'étudier les propriétés chimiques, structurales et physiques des TTB de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ de manière approfondie. Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à la croissance cristalline par la méthode des flux de ces TTB à l'aide d'un protocole préalablement optimisé. Après un bref rappel concernant la croissance cristalline en solution, les caractérisations des cristaux (sub-centimétriques à centimétriques) obtenus sont présentées. Un examen approfondi de la structure de base de ces TTB, qui présentent tous des modulations aperiodiques, est réalisé. Les propriétés physiques et en particulier diélectriques des cristaux obtenus sont examinées et comparées aux céramiques homologues.

Un ultime chapitre est consacré à la présentation de résultats préliminaires concernant la croissance, par fusion de zone dans un four à image, de compositions dérivées du multiferroïque magnétiquement induit MnWO_4 . Bien que ces travaux n'aient pu être approfondis, ils confirment la pertinence de la méthode de croissance choisie et ouvrent de réelles perspectives pour élucider la nature d'anomalies diélectriques inédites détectées dans des céramiques substituées [8]. Ces travaux peuvent donc constituer un socle solide pour le développement d'études plus poussées.

Finalement, une conclusion générale synthétisera les résultats les plus significatifs issus des travaux présentés dans ce mémoire, et établira les principales perspectives qui en émergent.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] K. Aizu, *Phys. Rev. B*, 2 (1970), 754-772.
- [2] H. Schmid, *J. Phys. Cond. Mat.*, 20 (2008), 434201.
- [3] M. Fiebig, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 38 (2005), R123.
- [4] J. F. Scott, *Nat. Mat.*, 6 (2007), 256-257.
- [5] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühll, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1118-1123.
- [6] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009), 452201.
- [7] E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velázquez, S. Pechev, D. Denux, J. P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse, *J. Cryst. Growth*, 340 (2012), 156-165.
- [8] M. Josse, L. Meddar, P. Deniart, S. Jobic, C. Payen, R. Decourt, M. Maglione, *Ferroelectrics*, 428 (2012), 94-100.

Chapitre I. De la structure cristalline aux propriétés diélectriques des bronzes quadratiques de tungstène

Le but de ce chapitre est d'introduire les notions de base essentielles à la bonne compréhension du manuscrit. La première partie concerne les propriétés des matériaux diélectriques (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité), et leurs liens avec les classes de symétrie cristalline, permettant de déduire ces propriétés. La seconde partie décrit la structure bronze quadratique de tungstène (TTB) en présentant les groupes d'espace, usuels ou associés à une sur-structure, utilisés dans la littérature pour sa description. Des études récentes suggèrent une modulation de la structure TTB, qui fera l'objet d'une discussion dans ce chapitre.

La famille des TTB contient une large gamme de matériaux ferroélectriques ainsi que relaxeurs, comme celle des composés de structure perovskite. Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre que la structure TTB permet une grande variété de substitutions cationiques, conduisant à la coexistence d'un comportement relaxeur et d'une anomalie ferroélectrique pour certaines compositions.

I.1 GENERALITES SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX DIELECTRIQUES

I.1.1 Propriétés diélectriques liés aux groupes ponctuels de symétrie

Les propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques sont liées à la symétrie des cristaux. La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'une des 32 classes de symétrie parmi lesquelles 11 sont *centrosymétriques* (Figure I. 1) : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation spontanée.

Parmi les 21 classes *non-centrosymétriques*, 20 permettent un effet *piézoélectrique* : c'est-à-dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation. Parmi les 20 groupes qui permettent l'effet piézoélectrique, 10 possèdent un axe polaire unique. De tels *cristaux* sont dits *polaires* ; ils peuvent être décrits, dans un certain domaine de température, par un ensemble d'anions et de cations dont les positions d'équilibre sont telles que leurs barycentres respectifs sont différents, donnant

naissance à un moment dipolaire local. Toutefois, bien qu'un cristal possédant des axes polaires soit piézoélectrique, il peut ne pas être le siège d'une polarisation spontanée si la somme des moments dipolaires le long de l'ensemble de ces axes est nulle. Aussi les cristaux présentant une polarisation spontanée P_s qui varie avec la température sont dits *pyroélectriques*.

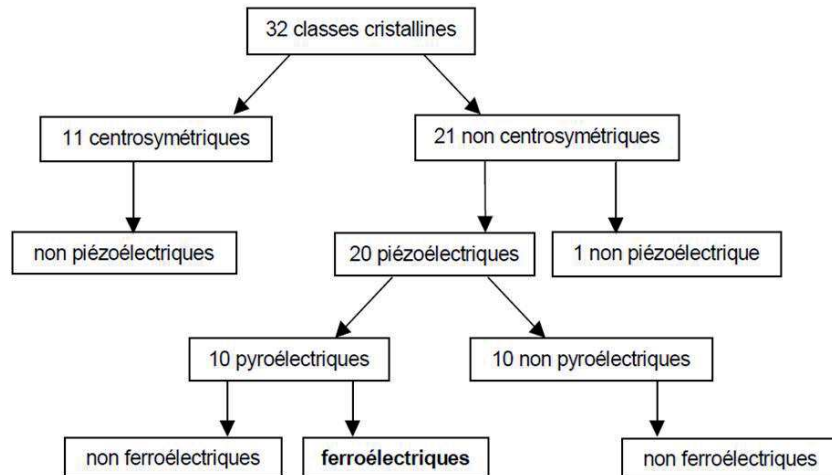


Figure I. 1. Classes cristallines.

Parmi les cristaux pyroélectriques certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation ou d'un renversement de la direction de polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique externe : ils sont alors *ferroélectriques*. Sur les 32 groupes de symétrie, seuls 10 groupes ponctuels autorisent des propriétés ferroélectriques : 1, 2, m, mm2, 3, 3m, 6, 6mm, 4, 4mm (Tableau I. 1). Seuls ces groupes permettent l'existence d'un moment dipolaire permanent et réorientable par un champ électrique.

Système Cristallin	Nombre de groupes ponctuels	Symbole Herman-Mauguin du groupe ponctuel	Symbole Schoenflies du groupe ponctuel
Triclinique	2	1, $\bar{1}$	C_1, C_i
Monoclinique	3	2, m, 2/m	C_2, C_s, C_{2h}
Orthorhombique	3	222, mm2, mmm	D_2, C_{2v}, D_{2h}
Trigonal	5	3, $\bar{3}$, 32, 3m, 3m	$C_3, S_6, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
Hexagonal	7	6, 6, 6/m, 622, 6mm, 62m, 6/mmm	$C_6, C_{3h}, C_{4h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$
Tetragonal (Quadratique)	7	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, 42m, 4/mmm	$C_4, S_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}$
Cubique	5	23, m3, 432, 432, m3m	T, T_h , O, T_d , O_h

Tableau I. 1. Listes des 32 groupes ponctuels. Les 10 groupes entourés en rouge autorisent des propriétés ferroélectriques.

I.1.2 Polarisation des diélectriques

I.1.2.1 Différents types de polarisation

La notion de polarisation diélectrique a été introduite par Michaël Faraday en 1837 [1]. On distingue plusieurs types de polarisation (Tableau I. 2) : électronique, atomique, dipolaire, par charges d'espace (polarisation interfaciale du type Maxwell - Wagner) ; celles-ci peuvent co-exister ou apparaître séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation :

$$P = P_e + P_a + P_d + P_c \quad (1.1)$$

Dans le tableau ci-dessous on donne les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique.

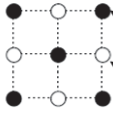
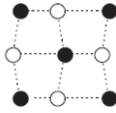
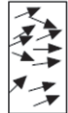
Type de polarisation	$E=0$	$\xrightarrow{E}$
Electronique $f=10^{15}-10^{18}\text{Hz}$	 atome	
Ionique $f=10^{11}-10^{13}\text{Hz}$	 cation anion	
Par orientation $f=10^4-10^8\text{Hz}$	 dipôles	
Interfaciale $f=10-10^4\text{Hz}$	 grain	

Tableau I. 2. Représentation schématique des différents types de polarisations avec ou sans application d'un champ électrique E . Les fréquences auxquelles se manifestent les polarisations sont précisées.

La polarisation électronique P_e est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle résulte des déformations des orbitales électroniques externes par rapport au noyau de l'atome. La polarisation électronique s'établit à des échelles de temps très courtes, de l'ordre de 10^{-18}s ; elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à des longueurs d'ondes du domaine ultraviolet ($\sim 300\text{nm}$). La déformation des orbitales est élastique, c'est à dire que la polarisation électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

La polarisation atomique (ou ionique) P_a résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. Les ions étant relativement lourds, par rapport aux électrons, ce type de

polarisation s'établit en environ 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion et de son environnement. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, crée des dipôles induits et disparaît avec la suppression du champ appliqué. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge ; et est présente dans la plupart des matériaux céramiques.

La *polarisation dipolaire (ou d'orientation)* P_d est induite par l'existence de moments dipolaires réorientés sous l'action du champ électrique. Localement, ces moments dipolaires résultent d'un arrangement anisotrope des ions : le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives, générant ainsi un dipôle électrique. Un moment dipolaire spontané peut être associé à une unique liaison, ou à un polyèdre dans son ensemble. Le moment dipolaire d'un polyèdre est alors la somme vectorielle de ceux portés par les liaisons qui le définissent. La périodicité de l'édifice cristallin implique l'existence d'un réseau de dipôles, tandis que sa symétrie peut engendrer leur compensation (aucune polarisation macroscopique pour le cristal) ou leur sommation (existence d'une polarisation spontanée). Ce type de polarisation, apparaissant dans un réseau cristallin, s'établit sur des échelles de temps plus longues que les précédentes ($\sim 10^{-8}$ s).

La *polarisation par charges d'espace (ou interfaciale)* P_c peut apparaître lorsqu'il y a association de deux diélectriques non homogènes dont les permittivités (ϵ_1' et ϵ_2') et les conductivités (σ_1 et σ_2) des matériaux constituant 1 et 2 sont telles que :

$$\frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'} \neq \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (1.2)$$

Les porteurs de charges, jamais totalement absents dans un diélectrique, migrent sous l'effet du champ électrique et tendent à se concentrer autour des défauts et des interfaces (joints de grains). Ce type de polarisation peut également être détecté dans des diélectriques imparfaits équipés d'électrodes bloquantes : les porteurs de charges se concentrent alors à l'interface diélectriques / électrode. Cette polarisation est caractérisée par le temps d'établissement le plus long de tous, de l'ordre de 10^{-4} s.

Pour mesurer spécifiquement les composantes électroniques et atomiques de la polarisation, il est nécessaire de travailler à des fréquences très élevées qui nécessitent la mise en œuvre de méthodes optiques de mesure. Au contraire pour la mesure des composantes dipolaires et interfaciales de la polarisation, il est possible de travailler dans des gammes de fréquences accessibles compatibles avec des environnements de mesure plus traditionnels (*i.e.* câblés).

I.1.2.2 Polarisation d'une céramique diélectrique

Lors de l'application d'un champ électrique sur un *matériau diélectrique*, les atomes dont il est constitué sont déplacés de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives qui les composent ne coïncident plus. Un tel matériau possède alors localement ce que l'on nomme un "moment dipolaire électrique" induit. L'orientation des dipôles électriques crée une polarisation appelée induite ou spontanée, dont l'amplitude dépend à la fois de la distance entre ces barycentres et de la valeur absolue des charges déplacées. La polarisation diélectrique P crée elle-même un champ électrique E qui se superpose, à l'intérieur du matériau, à un éventuel champ initialement appliqué, et permet d'introduire d'un point de vue macroscopique le déplacement électrique D ($C.cm^{-2}$) :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$).

Une céramique ferroélectrique est constituée de plusieurs grains dans lesquelles il existe des dipôles électriques. Comme l'orientation des grains et des dipôles est aléatoire, la céramique polycristalline présente une polarisation macroscopique nulle en l'absence de champ électrique (Figure I. 2. a).

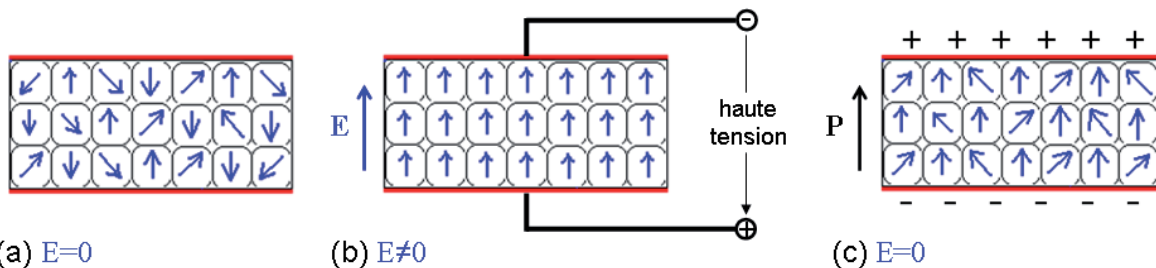


Figure I. 2. Représentation schématique de la polarisation diélectrique P d'une céramique non polarisée (a), d'une céramique polarisée (b) pendant et (c) après application d'un champ électrique externe E .

Lorsqu'on applique un champ électrique externe, les dipôles électriques présents dans les grains vont s'orienter colinéairement à celui-ci. Ce processus s'appelle la *polarisation du matériau*. Il en résulte une polarisation macroscopique au sein du matériau diélectrique sous champ (Figure I. 2. b et c). Cette polarisation est persistante dans la céramique ferroélectrique après la suppression du champ électrique externe (Figure I. 2. c).

La plupart des céramiques, même si elles sont constituées d'un matériau dont la symétrie permet l'effet piézoélectrique et/ou l'effet pyroélectrique ne présentent pas d'effet mesurable en raison de leur texture microscopique : les grains ou cristallites y sont orientés au hasard et la somme des vecteurs de polarisation des grains est statistiquement nulle. Pour

observer expérimentalement la réponse piézoélectrique et/ou pyroélectrique d'une céramique il est nécessaire de lui faire subir au préalable cette opération de polarisation.

I.1.3 Principe et mesure de la piézoélectricité

La *piézoélectricité* a été découverte en 1880 par Pierre et Jacques Curie suite à des travaux de Pierre Curie sur la pyroélectricité et sa relation avec la symétrie cristalline. Grâce à l'analyse de la symétrie, ils prédirent que les cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle sont piézoélectriques. L'effet piézoélectrique direct est la manifestation d'un couplage électromécanique avec l'apparition de charges électriques ou plus précisément d'une polarisation électrique sous l'influence d'une contrainte mécanique T (Figure I. 3. a). L'existence de l'effet inverse fut prédite l'année suivante par Gabriel Lippman sur la base de calculs thermodynamiques [2], et immédiatement vérifiée par les frères Curie en 1881 [3].

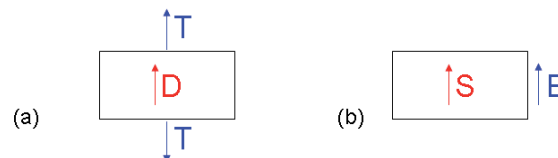


Figure I. 3. Illustration de (a) l'effet piézoélectrique direct avec création d'un déplacement électrique D après application d'une contrainte T et de (b) l'effet piézoélectrique inverse avec création d'une déformation S sous l'effet du champ électrique E .

L'effet inverse se décline par la génération d'une déformation élastique S en fonction du champ électrique E (Figure I. 3. b). Il peut y avoir plusieurs contributions à l'effet piézoélectrique : un changement du moment dipolaire dans chaque maille unitaire (déplacement des barycentres) qui est en général le résultat de l'application d'une contrainte, et/ou une rotation de moments dipolaires rigides (polarisation d'orientation) qui résulte de l'application d'un champ électrique.

La théorie phénoménologique de la piézoélectricité a été établie par Voigt et il existe une relation tensorielle qu'on peut représenter par l'équation formelle ci-dessous :

$$P = \epsilon E + dT \quad (1.4)$$

ϵ est la permittivité diélectrique, d le coefficient piézoélectrique et T la contrainte élastique.

Un moyen d'accéder aux propriétés piézoélectriques des matériaux est d'étudier l'admittance complexe (inverse de l'impédance) en fonction de la fréquence du signal alternatif. Lorsque la fréquence d'excitation approche une fréquence de vibration propre de

l'échantillon polarisé, des pics de résonance sont observés au niveau des parties réelles G (conductance) et imaginaire B (susceptance) de l'admittance (Figure I. 4).

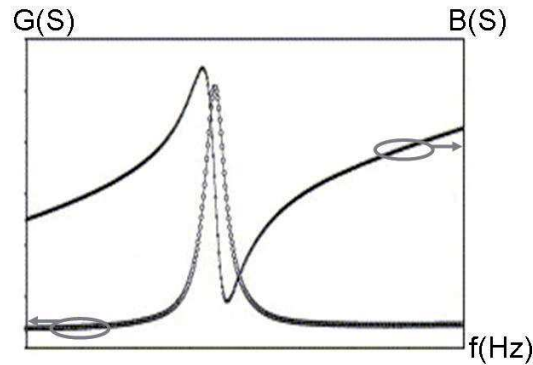


Figure I. 4. Variation de la conductance G et de la susceptance B avec la fréquence à la résonance pour un matériau piézoélectrique.

Un matériau piézoélectrique possède plusieurs modes de résonance qui dépendent de la géométrie de la céramique considérée (disque, plaque, etc.), de ses dimensions, de la direction du champ d'excitation E et du vecteur de polarisation $\vec{P}$. Les principaux modes dans le cas d'une céramique densifiée sous la forme d'un disque de faible épaisseur sont illustrés dans la Figure I. 5.

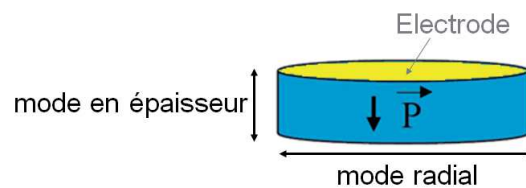


Figure I. 5. Modes de vibration fondamentaux, mode en épaisseur et mode radial, d'une céramique piézoélectrique densifiée sous forme de pastille cylindrique avec le sens de polarisation P .

L'analyse fréquentielle de l'admittance d'un échantillon cylindrique permet de distinguer les différents modes :

- le mode radial qui apparaît à basses fréquences ($f < 1\text{MHz}$) en raison de la valeur importante du diamètre (typiquement supérieur à 8mm).
- le mode en épaisseur, traduisant des déformations dans la même direction que le vecteur de polarisation possède un couplage plus important que le mode radial, existe pour des gammes de fréquence au-delà du MHz. Contrairement au mode radial pour lequel l'influence des électrodes est négligeable, l'épaisseur des électrodes ainsi que les connexions électriques modifient la dynamique des modes en épaisseur.

Il est important de noter que les modifications de dimension de la céramique induisent des différences de fréquence de résonance.

I.1.4 Principe et mesure de la pyroélectricité

En dessous de la température de Curie T_C , il apparaît une polarisation spontanée P . Si cette polarisation est élevée, la polarisation du vide $\epsilon_0 E$ devient négligeable devant P dans l'équation (1. 3), si bien que le déplacement électrique s'écrit :

$$D \approx P \quad (1. 5)$$

Le déplacement électrique se définit également comme la densité de charges libres à la surface de l'échantillon :

$$D = \sigma = \frac{Q}{S} \quad (1. 6)$$

où Q est la charge et S la surface de l'échantillon.

Il s'ensuit que :

$$P \approx \frac{Q}{S} \quad (1. 7)$$

où la polarisation spontanée s'exprime en général en $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ et prend des valeurs s'échelonnant typiquement de quelques $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ à quelques dizaines de $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ dans les ferroélectriques.

La méthode utilisée pour l'évaluation des pyrocourants est la mesure des courants de dépolarisation thermique. Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon à une variation monotone de température (linéaire si possible) et à mesurer en même temps la température et le courant. La mesure pyroélectrique consiste à mesurer le courant i traduisant une variation de charge et peut s'exprimer de la manière suivante :

$$i(t) = \frac{\partial Q(t)}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1. 8)$$

où le courant de polarisation est proportionnel à la vitesse de changement de température et à son sens de variation.

La plupart des *matériaux pyroélectriques* possèdent une polarisation spontanée P dans certains domaines de température (Figure I. 6) et la direction de cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique externe E dans le cas des matériaux ferroélectriques.

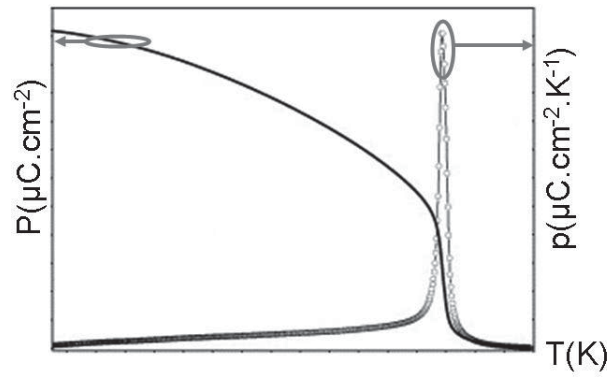


Figure I. 6. Dépendance en température de la polarisation P et du coefficient pyroélectrique p d'un ferroélectrique.

Les précédentes équations permettent de calculer la polarisation spontanée comme l'intégrale du courant :

$$P = \int \frac{i}{S} dt \quad (1.9)$$

Le coefficient pyroélectrique p , qui correspond à une variation de polarisation rémanente sous l'effet d'une variation en température s'exprime ainsi :

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (1.10)$$

Il faut savoir que la mesure suppose que la température de l'échantillon soit homogène. Si la température dans l'échantillon n'est pas homogène (thermalisation), du fait de la contrainte mécanique liée aux gradients de température, des charges associées à l'effet piézoélectrique contribueront aux pyrocourants mesurés. On parle alors d'effet pyroélectrique secondaire. De ce fait les variations de température de l'échantillon ne doivent pas être trop rapides pour permettre la thermalisation de l'échantillon. Néanmoins des rampes thermiques trop faibles, surtout si le coefficient pyroélectrique est faible, peuvent compromettre la mesure, le pyrocourant étant directement proportionnel à la rampe. Les vitesses sont donc en général comprises entre 2 et 10 K.min⁻¹.

I.1.5 Principe de la ferroélectricité et mesure des cycles ferroélectriques

L'existence d'un *cycle d'hystérésis* est la propriété la plus significative de la présence d'un état ferroélectrique. Il représente la variation de la polarisation (P) en fonction du champ électrique (E) appliqué. Au fur et à mesure que le champ électrique appliqué est augmenté, les domaines ferroélectriques s'orientent colinéairement au champ électrique et au-delà d'une certaine valeur, on obtient une polarisation maximale appelée polarisation à saturation (P_s).

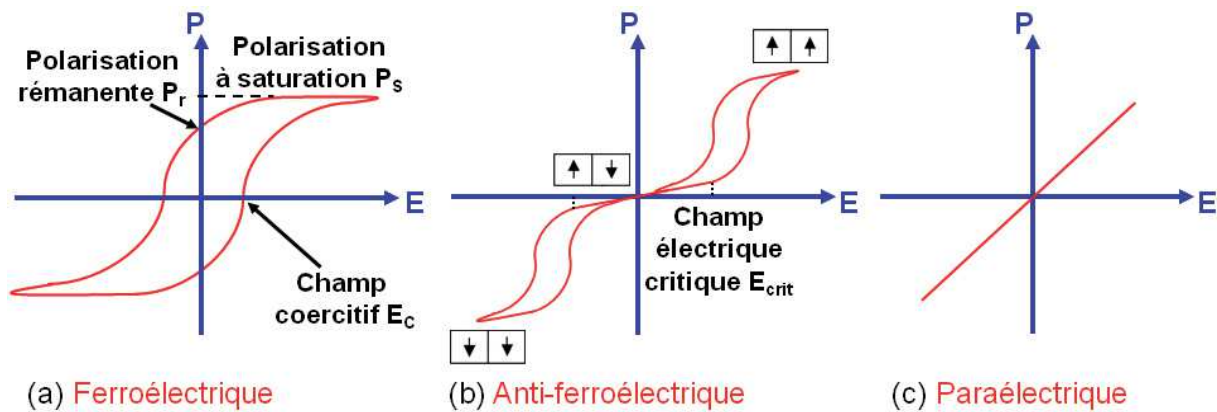


Figure I. 7. Cycle d'hystérésis d'un matériau (a) ferroélectrique, (b) anti-ferroélectrique, et (c) paraélectrique.

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (Figure I. 7. a) et celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques. Le champ coercitif E_c est le champ électrique externe nécessaire pour la désorientation des domaines du *matériau ferroélectrique* et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. Après annulation du champ, il subsiste des domaines ferroélectriques responsables d'une polarisation rémanente P_r . Pour annuler cette polarisation rémanente, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique, égal au champ coercitif E_c , dans la direction opposée.

Par opposition, il existe également des *cristaux anti-ferroélectriques* (Figure I. 7. b), c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase antiferroélectrique-ferroélectrique qui correspond à une réorientation des dipôles anti-parallèles afin que tous soient colinéaires au champ appliqué. Le champ électrique critique E_{crit} correspond à la valeur du champ externe pour laquelle cette réversibilité se produit.

Dans la *phase paraélectrique*, le cycle disparaît et la variation de la polarisation sous champ devient linéaire (Figure I. 7. c).

I.1.6 Principe de la mesure diélectrique par spectroscopie d'impédance complexe

La *permittivité diélectrique* est la capacité d'un matériau à se polariser sous l'influence d'un champ électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa

permittivité diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent de la permittivité relative ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (1.11)$$

C'est à dire du rapport entre la permittivité diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence. La permittivité relative est appelée également *constante diélectrique* (symbole ϵ).

La permittivité diélectrique relative telle qu'extraite par spectroscopie d'impédance est un nombre complexe qui se décompose en une partie réelle et imaginaire :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1.12)$$

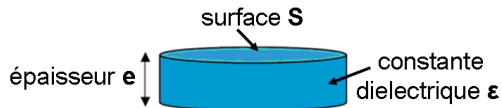
avec ω la pulsation du champ électrique.

Nous pouvons d'ores et déjà introduire l'angle de perte δ qui est couramment utilisé.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.13)$$

Ce terme permet de comparer très simplement l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur C avec S la surface des électrodes, et e l'épaisseur du diélectrique (Figure I. 8) :



$$C = \frac{\epsilon_0 S}{e} \quad (1.14)$$

Figure I. 8. Schéma d'une céramique diélectrique.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline qui se caractérise toujours par la perte du centre de symétrie.

La partie réelle de la permittivité, ϵ' , présente à T_C une divergence qui se traduit par un maximum de ϵ' . Dans le domaine paraélectrique, ϵ' suit une *loi de Curie-Weiss* de la forme suivante [4] :

$$\epsilon' = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.15)$$

Où C est la constante de Curie, T_0 la température de Curie ou de transition et T la température absolue.

Selon la théorie de Landau (approche phénoménologique des transitions de phase), au passage de la phase haute température (phase paraélectrique) à la phase basse température (phase ferroélectrique), une brisure de symétrie se produit [5] avec pertes d'éléments de symétrie dans ce sens. On définit alors un paramètre d'ordre η nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température : ici, le paramètre d'ordre correspond à la polarisation ($\eta=P$).

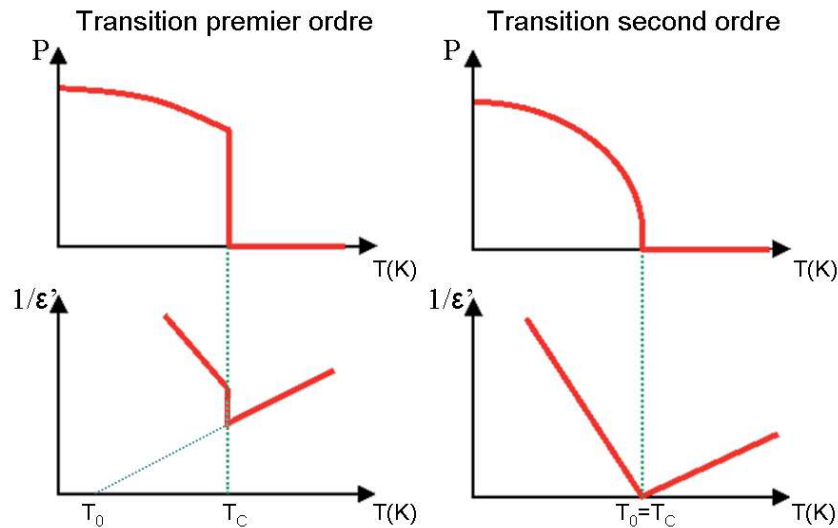


Figure I. 9. Evolution de la polarisation et de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans le cas d'une transition du premier ordre et du second ordre.

L'évolution de ce paramètre d'ordre à la transition ferroélectrique-paraélectrique permet de classer les matériaux ferroélectriques en deux catégories (Figure I. 9) [6] :

- ceux pour lesquels la *transition* est du *premier ordre* présenteront une variation discontinue de la polarisation à la température de transition, comme le Phosphate de Potassium dihydrogéné KH_2PO_4 (KDP) à la température $T_C=123\text{K}$ [7-8]. Dans ce cas, la permittivité subit une discontinuité à la température T_C qui est alors supérieure à la température de Curie-Weiss T_0 .

- les matériaux pour lesquels la *transition* est du *deuxième ordre* seront caractérisés par une variation continue de la polarisation à la température de transition : le sulfate de triglycine [9]. Comme pour une transition du premier ordre, l'évolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température obéit à la loi de Curie-Weiss dans le domaine paraélectrique. En revanche, pour cette catégorie de matériaux ferroélectriques, une transition de phase du second ordre est caractérisée par une divergence de la permittivité diélectrique à la température T_C , qui est dans ce cas confondue avec T_0 .

Les matériaux *ferroélectriques* présentent des propriétés physiques variées, qui sont liées à la présence d'une polarisation spontanée, issue d'un ordre polaire à longue portée, et se

caractérisent par une évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique indépendante de la fréquence de mesure (Figure I. 10. a). L'existence de cette ordre polaire à longue portée, les distingue des matériaux au comportement *relaxeur* (Figure I. 10. b).

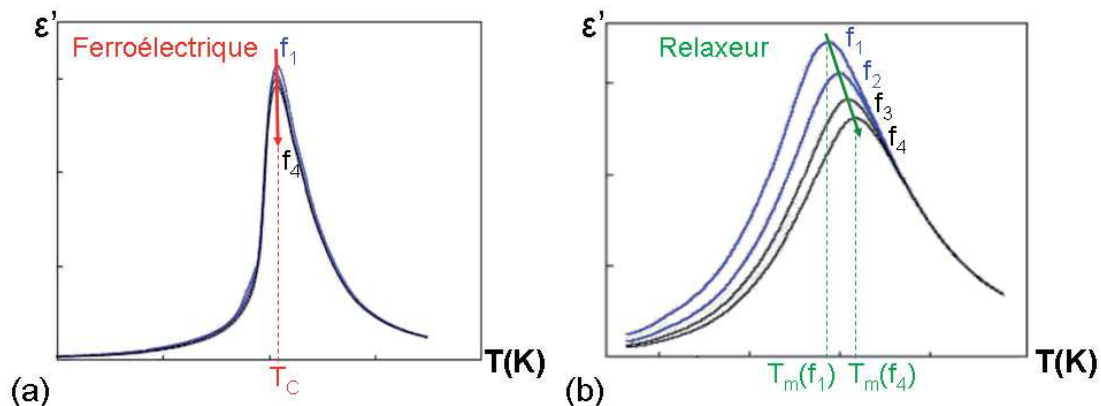


Figure I. 10. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température d'un matériau (a) ferroélectrique classique et (b) relaxeur à différentes fréquences ($f_1 < f_2 < f_3 < f_4$).

Dans les relaxeurs, le refroidissement depuis la phase haute température ne s'accompagne d'aucune transition de phase, mais d'une évolution progressive des propriétés diélectriques sur une gamme de température plus ou moins étendue, en lien avec la fréquence de mesure. Ce comportement relaxeur est caractérisé par des propriétés électriques inhabituelles. L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la température présente un pic qui s'étale sur une large gamme de température suivant la fréquence de mesure (Figure I. 10. b). On définit ainsi une température caractéristique $T_m(f)$, pour chaque fréquence de mesure f . C'est la principale caractéristique des relaxeurs que de présenter une forte dispersion de la susceptibilité diélectrique en fonction de la fréquence de mesure.

Soulignons, pour terminer, qu'il existe une différence essentielle entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme, ce dernier ayant pour origine l'interaction entre des moments magnétiques individuels distincts, tandis que l'existence d'une polarisation spontanée dans un ferroélectrique est un effet inhérent à la structure du cristal tout entier. Cette remarque reste vraie pour les ferroélectriques « à cage d'oxygène », à l'exception des matériaux ferroélectriques ordre-désordre, tels que NaNO_2 , pour lequel sont utilisés des modèles directement tirés des systèmes magnétiques (Ising, Heisenberg) [9].

Les structures cristallines constituées d'octaèdres occupés par des ions ferroélectriquement actifs, telles que les structures type pérovskites, les phases d'Aurivilius, les bronzes quadratiques de tungstène, sont ainsi favorables à la création de moments dipolaires, et leur organisation dans la structure cristalline influe sur la réponse diélectrique.

I.2 LA STRUCTURE CRISTALLINE DE TYPE BRONZE QUADRATIQUE DE TUNGSTENE

I.2.1 Cristallochimie des bronzes quadratiques de tungstène

Les bronzes quadratiques de tungstène forment à la base un groupe de composés de formule générale M_xWO_3 où M est un alcalin ($M=Na^+$ [10], K^+ [11-13], Rb^+ [14], Cs^+ [15]). Ces composés présentent une couleur intense et un éclat métallique comme l'a remarqué Wöhler en 1823, qui leur a attribué le nom « bronze ». On trouve pour les matériaux de structures « bronze quadratique de tungstène » (TTB, Tetragonal Tungsten Bronze) différentes manières de formuler leur composition chimique, comme le résume le schéma suivant.

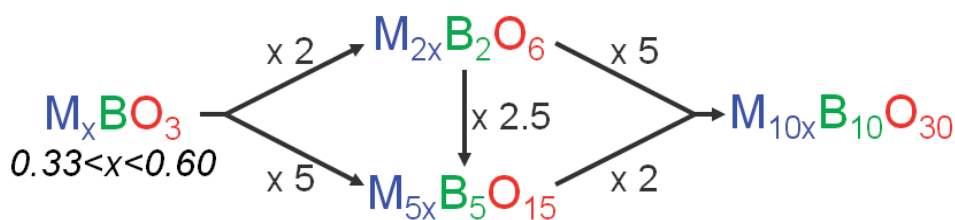


Figure I. 11. Formulations associées aux TTB en partant de la formule générale de M_xBO_3 jusqu'à la formulation pour une maille unitaire, $M_{10x}B_{10}O_{30}$.

La structure TTB peut être décrite par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres MO_6 liés entre eux par les sommets [11-12]. Une projection de la maille selon le plan ab est représentée sur la Figure I. 12. a. L'arrangement des octaèdres laisse apparaître plusieurs types de sites, notés A, B et C de coordinences respectives 15, 12 et 9. Les positions de Wyckoff des différents sites et des oxygènes dans le groupe d'espace $P4/mbm$ n°127 sont listées dans le tableau ci-dessous.

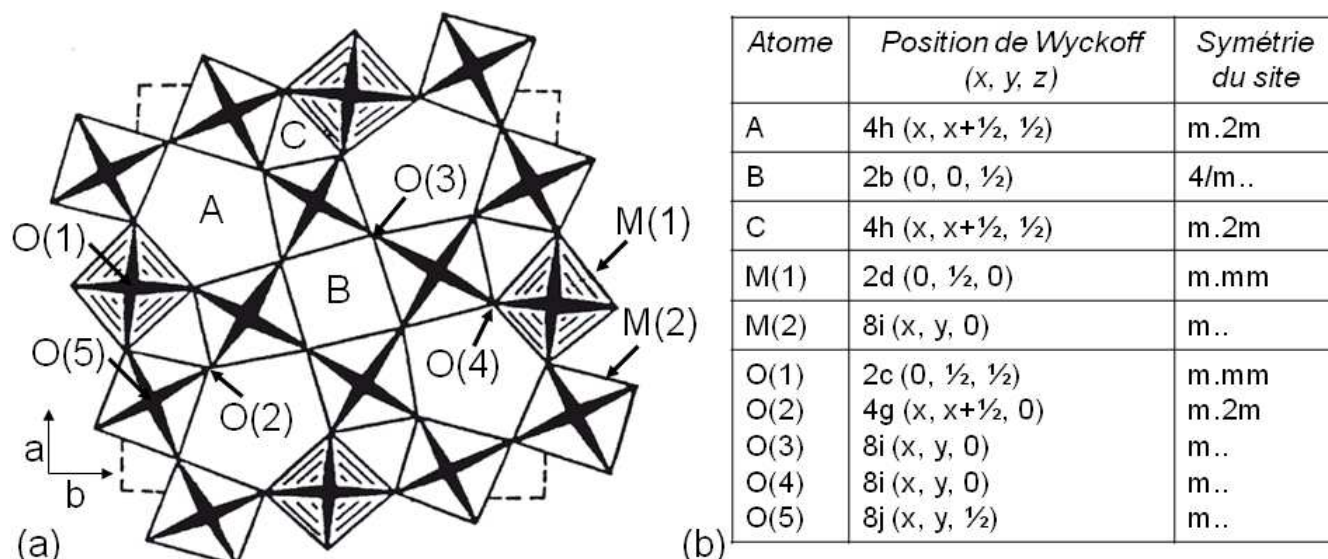


Figure I. 12. (a) Projection du réseau d'octaèdres constituant la structure TTB de formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$ sur le plan ab . (b) Positions atomiques générales et symétries des différents sites dans le groupe d'espace $P4/mbm$ de la phase paraélectrique.

Les sites pentagonaux A et carrés B sont occupés par des cations de taille moyenne ou grande (Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , terre rares, etc.), les sites triangulaires C sont occupés par des cations de petite taille (Li^+ , etc.) ou sont souvent inoccupés. Les sites octaédriques M sont généralement occupés par des cations fortement chargés tels que Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , etc. Il en résulte une formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$, les paramètres de la maille quadratique étant proches de $a_{\text{quadra}} \sim 12,5 \text{ \AA}$ et $c_{\text{quadra}} \sim 4 \text{ \AA}$.

Les oxydes de structure bronze quadratique de tungstène présentent une grande variété de formulations chimiques. Parmi celles-ci, un certain nombre de niobates de structure TTB présentent des propriétés intéressantes en termes de ferroélectricité et d'optique non linéaire. Le changement de composition dans la plupart des matériaux affecte leur structure cristalline ainsi que leur réponse diélectrique. Le Tableau I. 3 montre quelques exemples de niobates appartenant à la famille des TTB en illustrant les propriétés diélectriques de ces différentes formulations. Les valeurs de température de Curie T_C , dans les ferroélectriques, et du maximum en température T_m (à une fréquence $f=1\text{kHz}$) ainsi que ΔT_m (dispersion pour des fréquences comprises entre 100Hz et 1MHz) dans les composés relaxeurs y sont rapportés.

Exemples de TTB	T_C ou T_m (1kHz), ΔT_m (100Hz-1MHz) en K	Références
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (BNN)	$T_C=853K$	[16-24]
Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (SNN)	$T_C=520K$	[25-29]
Ba ₂ KNb ₅ O ₁₅ (BKN)	$T_C=665K$	[30-33]
Sr ₂ KNb ₅ O ₁₅ (SKN)	$T_C=430K$	[34-35]
K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ (KLN)	$T_C=703K$	[36-38]
Ba ₂ LnNb ₅ O ₁₅ (BLnN)	$T_C=280K$ (Ln=Nd) $T_C=203K$, (Ln=La)	[39-41]
Ba ₃ B _{0,5} Nb _{4,5} O ₁₅	$T_m=125K$, $\Delta T_m=15K$ (B=Fe) $T_m=135K$, $\Delta T_m=70K$ (B=Co) $T_m=80K$, $\Delta T_m=20K$ (B=Ga) $T_m=230K$, $\Delta T_m=30K$ (B=Sc) $T_m=280K$, $\Delta T_m=50K$ (B=In)	[42-45]
A ₃ TiNb ₄ O ₁₅	$T_C=428K$ (A=Ba) $T_C=433K$ (A=Sr)	[46-50]
Ba ₂ LnFeNb ₄ O ₁₅ (BLnFN)	$T_C=330K$ (Ln=Nd) $T_m=70K$, $\Delta T_m=20K$ (Ln=La)	[51-53]
Ba _{2,5} Ln _{0,5} Ti _{1,5} Nb _{3,5} O ₁₅	$T_C=380K$ (Ln=Nd) $T_m=245K$, $\Delta T_m=40K$ (Ln=La)	[54-58]
Sr _{2,5} Ln _{0,5} Ti _{1,5} Nb _{3,5} O ₁₅	$T_m=266K$, $\Delta T_m=50K$ (Ln=Nd) $T_m=240K$, $\Delta T_m=40K$ (Ln=La)	[59-63]
Ba ₂ LnTi ₂ Nb ₃ O ₁₅	$T_C=389K$ (Ln=Nd) $T_m=190K$, $\Delta T_m=20K$ (Ln=La)	[64-70]
Sr ₂ LnTi ₂ Nb ₃ O ₁₅	$T_m=243K$, $\Delta T_m=35K$ (Ln=Nd) $T_m=221K$, $\Delta T_m=14K$ (Ln=La)	[71-74]

Tableau I. 3. Exemples de formulations de TTB niobates étudiés dans la littérature (Ln=lanthanides), les composés listés étant sans plomb et les solutions solides n'étant pas répertoriées. Les valeurs de T_C et T_m , ΔT_m sont rapportés pour les matériaux ferroélectriques et relaxeurs respectivement.

Le remplacement homovalent des cations Ba^{2+} par Sr^{2+} dans la plupart des TTB niobates ferroélectriques provoque une diminution significative de la valeur de T_C (853K pour $Ba_2NaNb_5O_{15}$ noté BNN comparé à 520K pour $Sr_2NaNb_5O_{15}$ noté SNN et 665K pour $Ba_2KNb_5O_{15}$ comparé à 430K pour $Sr_2KNb_5O_{15}$). Neurgaonkar *et al.* [47] rapportent un changement de symétrie lors de cette même substitution et décrivent une structure quadratique pour $Ba_3TiNb_4O_{15}$ en comparaison avec $Sr_3TiNb_4O_{15}$ qui est orthorhombique.

Les mesures diélectriques réalisées sur la série $Ba_{2,5}Ln_{0,5}Ti_{1,5}Ta_{3,5}O_{15}$ [75] en faisant varier les cations lanthanides Ln^{3+} (ainsi que l'ion Bi^{3+}) montrent un comportement paraélectrique de 300K à 500K contrairement à leurs homologues niobates qui présentent une anomalie diélectrique dans une large gamme en température (Figure I. 13).

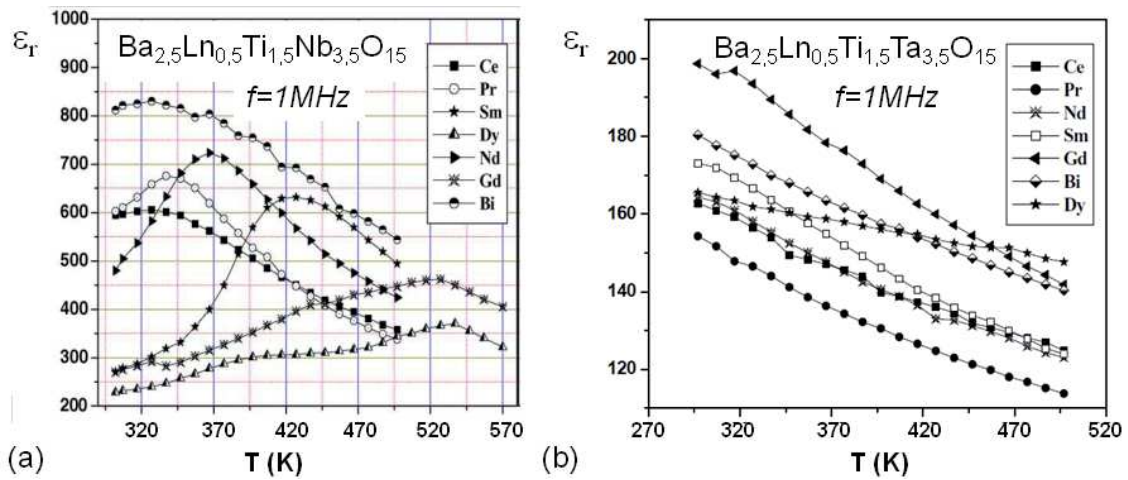


Figure I. 13. Dépendance en température de la permittivité diélectrique à 1MHz pour des céramiques de formulation $Ba_{2,5}Ln_{0,5}Ti_{1,5}M_{3,5}O_{15}$ avec (a) $M=Nb$ et (b) $M=Ta$ [75].

L'influence de la taille de la terre rare insérée en site B sur le comportement diélectrique dans $Ba_2LnTi_2Nb_3O_{15}$ a également été étudiée. L'incorporation de cations de grande taille en site B induit une diminution de T_m [89]. Les études sur $Ba_2LnTi_2Nb_3O_{15}$ montrent que l'ajout de La^{3+} dans la structure entraîne un comportement de type relaxeur [65, 67-68], et l'incorporation d'une terre rare de petite taille induit une réponse ferroélectrique ($Ln=Nd^{3+}$) [67-70]. Dans ces systèmes, les cations Ti^{4+} et Nb^{5+} sont aléatoirement distribués dans les sites octaédriques. L'occupation d'un même site cristallographique par deux cations différents est connue pour rompre les interactions ferroélectriques à longue distance. Or, le comportement ferroélectrique dans les composés à base de néodyme contredit ce mécanisme sur l'origine du comportement diélectrique. Il est maintenant intéressant d'observer si ces propriétés diélectriques remarquables, ferroélectrique ou relaxeur, sont observées dans d'autres systèmes TTB.

Récemment, de nombreuses études [59-63, 73-74] ont porté sur la modification des propriétés diélectriques de TTB niobates par insertion des cations Sr^{2+} en site A par substitution du Ti^{4+} en site M.

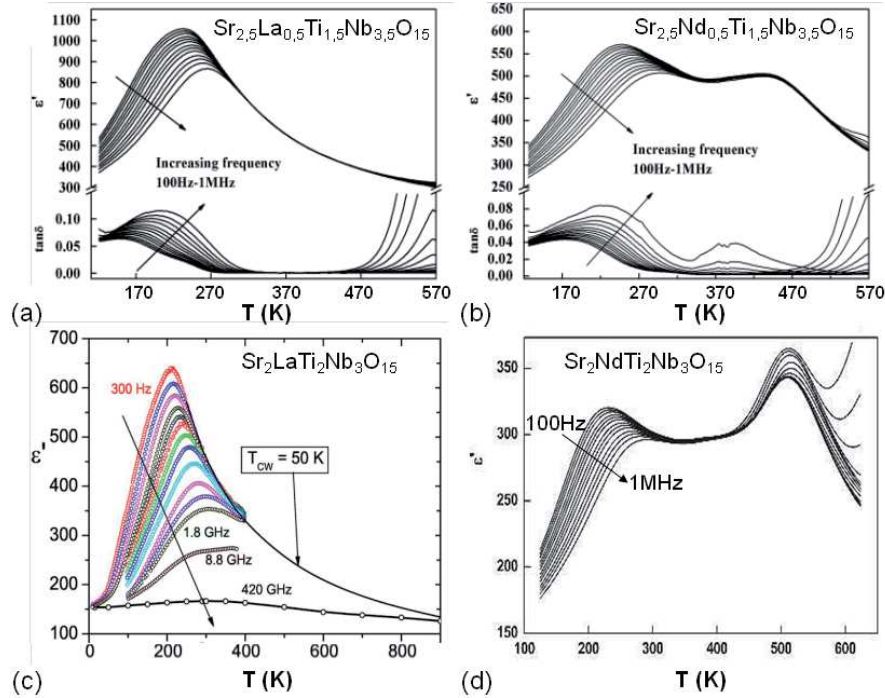


Figure I. 14. Dépendance en température et en fréquence de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' et/ou des pertes diélectriques $\tan\delta$ pour les composés céramiques $\text{Sr}_{2,5}\text{Ln}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ avec (a) $\text{Ln}=\text{La}$ et (b) $\text{Ln}=\text{Nd}$ [62] et $\text{Sr}_2\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ avec (c) $\text{Ln}=\text{La}$ [73] et (d) $\text{Ln}=\text{Nd}$ [72].

Le comportement type relaxeur à basse température est visible pour les composés à base de lanthane de formulation $\text{Sr}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. a) et $\text{Sr}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. c). Pour les composés $\text{Sr}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. b) et $\text{Sr}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. d) contenant du néodyme, les mesures diélectriques révèlent deux anomalies diélectriques, un comportement relaxeur et une anomalie ferroélectrique, à basse et haute température respectivement. Il est à noter que l'absence de désordre cationique dans les sites B (Nd^{3+}) dans le composé $\text{Sr}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ augmente l'amplitude de l'anomalie ferroélectrique. En opposition, dans $\text{Sr}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$, il y a un désordre cationique, les cations Sr^{2+} et Nd^{3+} sont tous deux présents dans un même site B, et cela tend à atténuer l'amplitude de la transition ferroélectrique. Il est intéressant de remarquer que l'anomalie ferroélectrique (un ordre polaire à longue distance) est présente à une température de transition proche de celle du comportement relaxeur. Ce désordre cationique, bien qu'il affecte des cations considérés "ferroélectriquement inactifs", influence cependant sensiblement la réponse diélectrique macroscopique du matériau. Les permittivités relevées aux anomalies

diélectriques, $\epsilon'_{\max}$, sont plus importantes dans $\text{Sr}_{2,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. b) comparée à $\text{Sr}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (Figure I. 14. d). L'ajout de titane, substitué au niobium en site octaédrique, n'augmente pas la permittivité. De manière générale, l'amplitude de la permittivité diélectrique dépend de la formation ou non de dipôles, de leurs corrélations éventuelles, etc. Dans le cas des TTB, la permittivité semble dépendre d'autres paramètres que les seuls cations ferroélectriquement actifs.

Les différences de comportements diélectriques, ferroélectrique et relaxeur, étudiés dans la littérature sont discutées plus en détail dans la suite du manuscrit en s'appuyant pour commencer sur les transitions de phase structurales observées dans le composé TTB ferroélectrique le plus connu, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

I.2.2 Transitions de phase structurales dans $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

La transition paraélectrique-ferroélectrique se traduit par un abaissement de la symétrie causée par un déplacement relatif des cations et anions en dehors de leurs sites de la phase haute température, à l'origine d'un moment dipolaire. Les oxydes ferroélectriques de structure bronzes quadratiques de tungstène présentent généralement une (ou plusieurs) transition(s) de phase structurale(s). Dans le cas du matériau ferroélectrique de structure TTB le plus étudié, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) appelé communément « banana » [16, 19, 21, 76], la transition de la phase paraélectrique quadratique (groupe d'espace n°127 P4/mbm) vers la phase ferroélectrique (groupe d'espace n°100 P4bm), intervient à $T_C=850\text{K}$ (Figure I. 15), avec les paramètres de maille $a=b=12,45 \text{ \AA}$ et $c=3,98 \text{ \AA}$ [77].

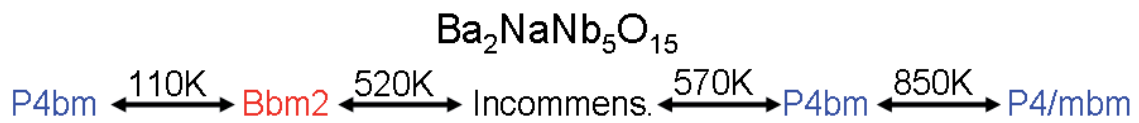


Figure I. 15. Transitions de phase structurale en température de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (groupes d'espace en bleu et en rouge dans le cas d'une symétrie quadratique et orthorhombique respectivement et structure incommensurable).

A température ambiante, la structure se décrit dans le groupe d'espace Bbm2, de symétrie orthorhombique, et les paramètres de maille sont $a=35,19 \text{ \AA}$; $b=17,62 \text{ \AA}$; $c=7,99 \text{ \AA}$ [25, 78]. En dessous de 110K, la structure redeviendrait quadratique [26, 79]. Entre 520K et 570K, BNN présente une structure incommensurable qui fera l'objet d'une discussion dans la partie suivante.

I.2.3 Des sur-structures orthorhombiques à la structure quadratique modulée

I.2.3.1 Distorsions octaédriques

La phase haute température de la structure TTB de formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$ est quadratique de classe de Laue 4/mmm. Les règles d'extinction cristallographique ($0kl, k=2n$) imposent les groupes spatiaux $P4bm$ n°100 (non-centrosymétrique et polaire), $\bar{P}4b2$ n°117 (non-centrosymétrique et non polaire) ou $P4/mbm$ n°127 (centrosymétrique, non polaire) [11, 80]. Dans la phase paraélectrique à haute température ($T > T_C$), les deux premiers groupes non-centrosymétriques peuvent donc être éliminés. L'abaissement de symétrie attendu à la transition vers la phase ferroélectrique ($T < T_C$) est compatible avec le groupe d'espace $P4bm$ n°100 (de groupe ponctuel 4mm) non-centrosymétrique et polaire.

Diverses distorsions peuvent entraîner la disparition de l'axe quaternaire avec une transition vers une symétrie orthorhombique à plus basse température ($T \ll T_C$). Le passage d'une symétrie quadratique de groupe ponctuel 4mm à une symétrie orthorhombique de groupe ponctuel mm2 peut s'expliquer par une rotation des axes a et b de $\pi/4$ autour de l'axe c , définissant ainsi les paramètres de la maille orthorhombique : $a_{ortho} \sim b_{ortho} \sim \sqrt{2}a_{quadra}$ (Figure I. 16). De plus, le paramètre de maille c de la maille quadratique peut être doublé dans la phase orthorhombique [81-82].

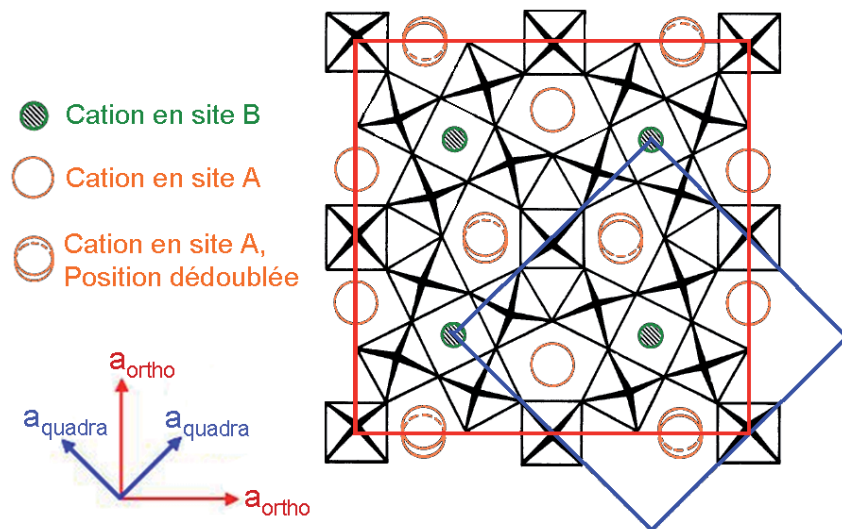


Figure I. 16. Projection de la structure bronze quadratique de tungstène en symétrie quadratique (en bleu) et en symétrie orthorhombique (en rouge) sur le plan ab avec les cations placés dans les canaux pentagonaux A, carrés B et les sites triangulaires C étant vides.

Les groupes d'espace de la phase basse température peuvent être choisis parmi les groupes quadratique ou orthorhombique avec différents jeux de paramètre de mailles, comme répertoriés dans le Tableau I. 4.

a, b, c	Groupe d'espace	Références
<i>Symétrie quadratique</i>		
1, 1, 1	P4bm (100)	[82-86]
<i>Symétrie orthorhombique</i>		
1, 1, 1	Pba2 (32)	[53, 87]
$\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, 1	Cmm2 (35) Cm2m (38)	[16] [88]
$\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, 2	Ccm2 ₁ (36) Ima2 (46)	[19, 94] [89]
$2\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, 2	Bbm2 (40) Ama2 (40)	[21, 78] [89]
$2\sqrt{2}$, $2\sqrt{2}$, 2	Im2a (46)	[23]

Tableau I. 4. Groupes d'espace utilisés dans la littérature sur des composés cristallisant dans la structure TTB en fonction des différentes mailles élémentaires.

La distorsion orthorhombique étant assez faible (les paramètres de maille a et b ont des valeurs très proches) dans le groupe d'espace Pba2, les structures cristallines sont alors souvent désignées par le terme "*pseudo-quadratiques*".

Les groupes d'espace envisagés à basse température pour les composés $\text{Ba}_2\text{LnNb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ avec $\text{Ln}=\text{La}$ et $\text{Ln}=\text{Nd}$ sont Ama2 n°40 (Figure I. 17. a) et Ima2 n°46 (Figure I. 17. b) respectivement.

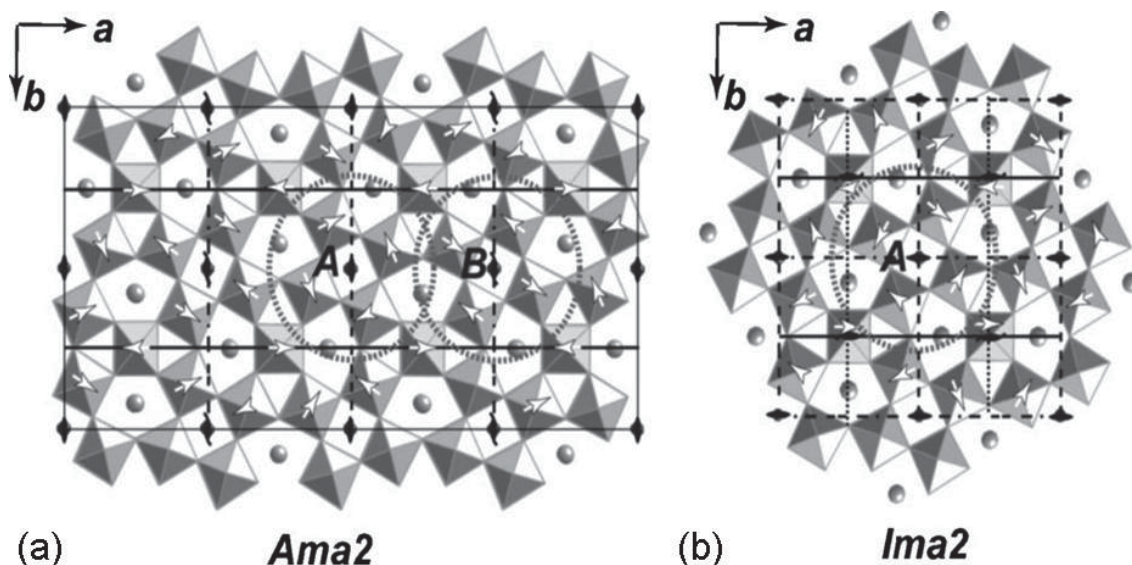


Figure I. 17. Vue de la structure TTB avec une idée des mouvements des octaèdres (flèches) dans les groupes d'espace (a) Ama2 et (b) Ima2 [89].

La représentation spécifique à chaque groupe d'espace permet la mise en évidence des rotations des octaèdres MO_6 dans le plan ab (Figure I. 17). Toutes ces structures moyennes peuvent probablement être décrites avec un seul modèle « superspace » (partie I.2.3.2).

Les cations situés dans le site pentagonal A peuvent être décrit de différentes manières, comme schématisées sur la Figure I. 18. Dans le cas le plus simple, les cations occupent une seule et unique position de Wyckoff avec un faible facteur de déplacement atomique des cations (Figure I. 18. a : facteur B isotrope).

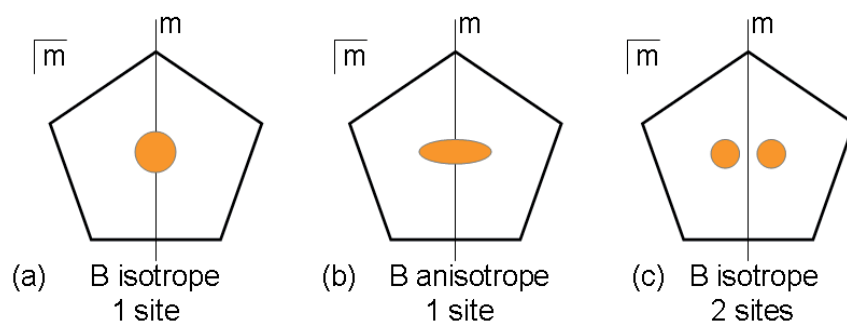


Figure I. 18. Répartitions possibles du cation A dans le site pentagonal : (a) en symétrie $2mm$, facteur de déplacement atomique B isotrope, puis (b) anisotrope. (c) Atome hors du plan miroir, réparti statistiquement sur 2 sites, facteur de déplacement atomique isotrope.

Dans le cas d'un facteur de déplacement atomique élevé (Figure I. 18. a), le désordre de position de l'atome A en site unique peut être pris en compte par l'affinement de paramètres de déplacement atomiques anisotropes (Figure I. 18. b) ou par un dédoublement du site (Figure I. 18. c). Il est à noter qu'un éclatement de positions pour les cations localisés dans les sites pentagonaux n'est pas observé, usuellement, dans la phase haute température de groupe d'espace $P4/mbm$ n°127. En effet, il existe seulement deux compositions référencées dans la littérature pour lesquelles ce dédoublement de position cationique améliore les affinements structuraux avec une cristallographie bien particulière pour ces systèmes. C'est le cas d'une étude réalisée à 735K par diffraction neutronique combinée avec des rayons X sur des composé de formule $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ dans lequel les sites pentagonaux sont occupés par les cations Pb^{2+} , dont le doublet libre $6s^2$ présente une activité stéréochimique particulière [88] et un TTB niobate, $\text{Na}_{2,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_{4,9}\text{O}_{14,3}$, avec un mélange cationique de Ba^{2+} et Na^+ en site A, et Na^+ en site B [90].

Les octaèdres MO_6 formant la structure TTB sont répartis, dans le groupe d'espace $P4/mbm$, sur deux sites cristallographiques M(1) et M(2) possibles pour les cations en sites octaédriques. Chaque site est constitué de 4 atomes d'oxygènes dans le même plan ab que le cation M (description dans le groupe d'espace $P4/mbm$ n°127), et forme ainsi le plan

équatorial de l'octaèdre. Le long de l'axe cristallographique c , de part et d'autre du cation $M(1)$ ou $M(2)$ se trouvent les oxygènes $O(1)$ ou $O(5)$ respectivement, comme le montre la Figure I. 19. Ces atomes d'oxygène présentent des facteurs de déplacement atomique élevés et peuvent ainsi être décrits par un éclatement de leur position [16, 82, 91]. Par exemple, Trubelja *et al.* [91] suggère qu'il est possible de déplacer légèrement les positions des atomes d'oxygène, au lieu de seulement leur imposer deux positions distinctes comme le propose Jamieson *et al.* [16, 82]. Les déplacements de positions des oxygènes apicaux induisent une inclinaison (l'angle de la liaison O-M-O le long de l'axe c reste égal à 180°) et/ou une distorsion des octaèdres MO_6 (le même angle O-M-O diffère de 180°) [16, 82].

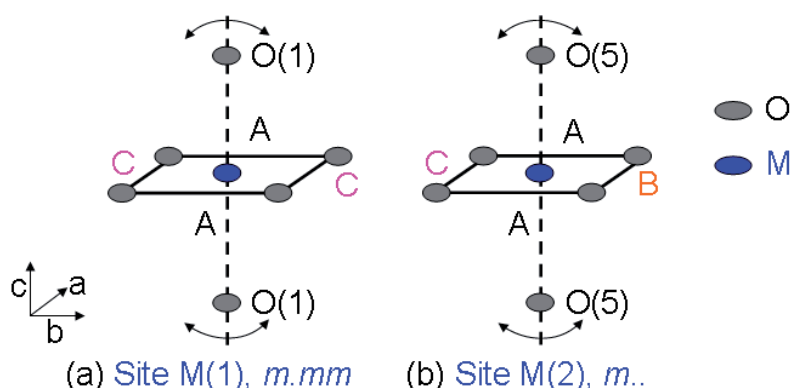


Figure I. 19. (a) Site régulier $M(1)$ de symétrie $m.mm$ et (b) site irrégulier $M(2)$, de symétrie $m..$, dans la structure TTB. Le site $M(1)$ dans le plan ab est entouré par les sites cristallographiques A et C alors que le site $M(2)$ par les sites A , B et C . Les flèches courbées suggèrent des distorsions octaédriques hors du plan ab .

Le détail des variations structurales, distance M-O, angles O-M-O, positions cationiques et anioniques, etc., pourrait apporter des éléments de compréhension cristallochimique, cependant d'autres aspects de la structure TTB doivent être considérés avant d'envisager des études plus approfondies.

I.2.3.2 Structure modulée commensurable et incommensurable

Définition d'une structure modulée

Les composés présentant des perturbations (a)périodiques de leur structure cristalline de base forment ce que l'on appelle une *phase modulée*. On parle aussi de *phase cristalline super-périodique* qui est directement liée à l'existence de périodes additionnelles associées à ces perturbations. Des tâches satellites, pouvant être visible sur les clichés de diffraction électroniques, nécessitent pour leur indexation l'utilisation d'un (ou plusieurs) vecteur(s) de modulation noté(s) $\vec{q}_{(i)}$. Un vecteur de modulation $\vec{q}$ se définit par :

$$\vec{q} = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^* \quad (1.16)$$

où a^* , b^* , et c^* sont les paramètres de maille dans le réseau réciproque et α , β et γ les composantes de la modulation dans les différentes direction cristallines. On peut alors pour noter q , retenir ses composantes : $q(\alpha, \beta, \gamma)$. Si le vecteur d'onde caractérisant la modulation possède au moins une composante irrationnelle, la structure modulée est dite *incommensurable* ; dans le cas contraire, elle est dite *commensurable* et est traditionnellement décrite par une sur-structure.

Pour décrire les phases modulées, une approche consiste à les décrire dans un super-espace constitué des 3 dimensions de la structure cristalline de base, auxquelles on ajoute autant de dimensions qu'il existe de perturbations (a)périodiques, ou modulations. Les cas les plus fréquents comportent une unique modulation et peuvent donc se décrire dans un superespace à 3+1 dimension (3+1D). Mais des modulations peuvent également s'établir dans plusieurs directions de l'espace et il n'est pas rare de rencontrer des modulations bidimensionnelles (3+2D).

Structure modulée des TTB

Dans tous les cas répertoriés dans la littérature, la modulation dans les structures type TTB se décrit (dans le formalisme du superespace) à l'aide de deux vecteurs de modulation :

$$\vec{q}_1 = (\alpha, \alpha, \frac{1}{2}) \text{ et } \vec{q}_2 = (\alpha, -\alpha, \frac{1}{2})$$

- On peut trouver $\alpha=1/4$ voire $\alpha=1/3$ dans le cas d'une modulation commensurable,
- Dans la majorité des cas α est un nombre irrationnel (modulation incommensurable).

Revenons maintenant sur le composé TTB ferroélectrique le plus connu afin de d'observer plus précisément l'évolution de la structure cristalline du "banana" avec la température.

L'analyse du cliché de diffraction électronique (Figure I. 20. a) de la phase orthorhombique BNN à 300K révèle une structure modulée : les réflexions principales sont accompagnées de réflexions satellites, caractéristiques des perturbations par rapport à la « structure de base » [23]. La structure modulée incommensurable de BNN évolue avec la température (Figure I. 20. b), confirmant des travaux antérieurs dans lesquels le coefficient α varie de 0,252(1) à l'ambiante jusqu'à 0,278(1) à 570K [21].

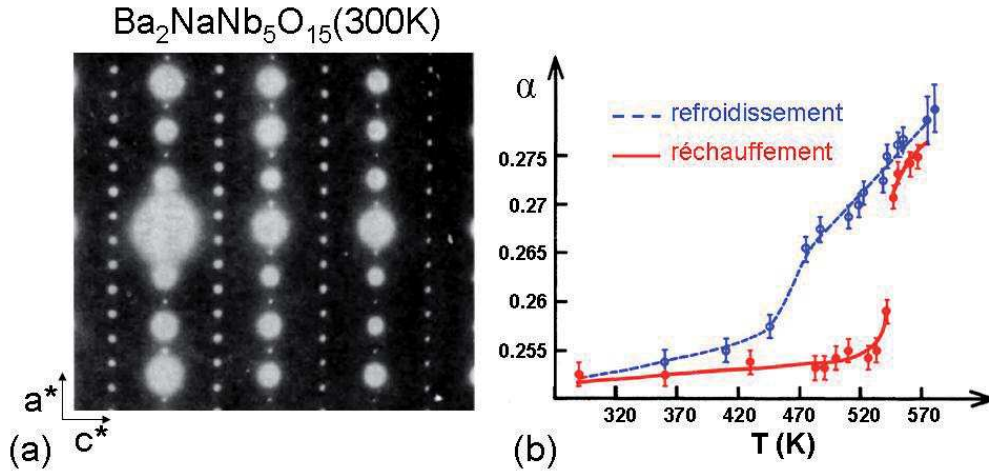


Figure I. 20. (a) Structure modulée de BNN (300K) observée par diffraction électronique sur la zone [110] [23] (b) Dépendance en température de α en réchauffement (trait continu) et en refroidissement (trait discontinu) [21].

Un changement discontinu des valeurs de α de 0,259(1) à 0,271(1) est observé en réchauffement à 550K. L'évolution de α en refroidissement entraîne une hystérèse thermique dont l'origine reste encore inconnue à ce jour. L'analyse de dépendance en température de l'intensité des tâches satellites a permis de confirmer la disparition de la modulation à 570K.

La modulation commensurable, observée jusqu'à présent uniquement dans les TTB niobates ferroélectriques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnNb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm , et Gd) [68] n'a pas encore fait l'objet d'étude structurale s'appuyant sur le formalisme du super-espace. La structure commensurable de $\text{Ba}_2\text{LnNb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ peut être attribuée, d'après [92], à la petite taille des cations Nd^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} ($<1,3\text{\AA}$) comparé à la structure modulée incommensurable avec $\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}$, Na^+ , Sr^{2+} ($>1,3\text{\AA}$), tous ces ions se situant typiquement dans les tunnels de section carrée dans ces composés, les tunnels pentagonaux étant occupés par les ions Ba^{2+} .

La modulation de type incommensurable est présente dans un grand nombre de TTB ferroélectrique, tels que le BNN [78], la solution solide $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (SBN) [93-94] ou encore $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [68]. Les auteurs postulent dans le cas de $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ que l'incommensurabilité contribue à la perturbation du couplage dipolaire à longue distance dans ces matériaux.

Cependant, les études structurales spécifiques à cette modulation sont récentes et très peu nombreuses au vue de la complexité de ces systèmes et des subtilités liées à la matrice TTB. Les travaux portants sur la résolution de la structure cristalline de la phase incommensurable à l'ambiante sont listés dans le tableau suivant.

Groupe de super-espace : $P4bm$ ($\alpha\alpha'/2$, $-\alpha\alpha'/2$) à l'ambiante			
Composition (Abréviation)	Paramètres de maille	α	Références
$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) ou $\text{Sr}_{1,525}\text{Ba}_{0,975}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$a=12,4566(9) \text{ \AA}$ $c=7,8698(6) \text{ \AA}$	0,3075(6)	[94]
$\text{K}_{0,085}\text{Na}_{0,07}\text{Sr}_{0,56}\text{Ba}_{0,38}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN60)	$a=12,4375 (5) \text{ \AA}$ $c=7,8807 (2) \text{ \AA}$	0,31100(9)	[95]
$\text{K}_{0,096}\text{Na}_{0,08}\text{Sr}_{0,676}\text{Ba}_{0,26}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN72)	$a=12,4292 (8) \text{ \AA}$ $c=7,8524 (3) \text{ \AA}$	0,30720(9)	[95]
$\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (CBN28) ou $\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{1,8}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$a=12,4529(4) \text{ \AA}$ $c=7,9242(6) \text{ \AA}$	0,2942(9)	[96]

Tableau I. 5. Liste des TTB niobates dont la structure modulée a été affinée dans la littérature avec les vecteurs de modulation suivants : $\vec{q}_1 = \alpha(a^*+b^*)$ et $\vec{q}_2 = \alpha(a^*-b^*)$, les valeurs des paramètres de maille et les coefficients α sont rapportées dans le tableau.

L'affinement de structure à 300K pour les composés SBN, $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{2F-2}(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{2-F}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN), et $(\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (CBN) a été entrepris dans le formalisme du super-espace à (3+2)-dimension : $P4bm$ ($\alpha\alpha'/2$, $-\alpha\alpha'/2$). Ce dernier tient compte du fait que la structure de base est quadratique et non-centrosymétrique avec un doublement du paramètre de maille c et 2 vecteurs de modulation selon le plan ab .

Les enregistrements des structures cristallines ont été réalisé, pour tous les composés, dans la phase ferroélectrique (CBN, $T_C(x=0,3)=510\text{K}$ [97] et $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_x(\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,2})_{5-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $T_C(x=0,65)=470\text{K}$ [98]) ou relaxeur (SBN, $T_m(x=0,6)=325\text{K}$ à 1MHz [99]). L'analyse structurale en température de la structure incommensurable la plus récente concerne le composé CBN28.

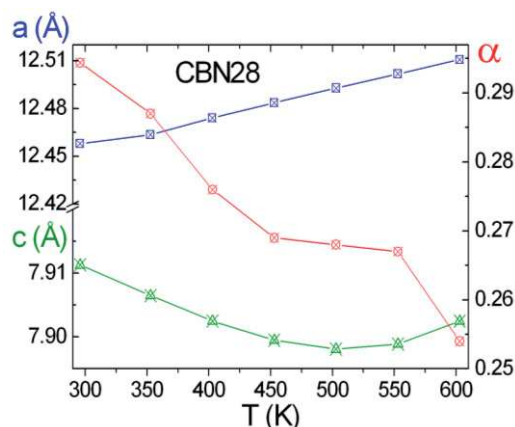


Figure I. 21. Evolution des paramètres de maille et du coefficient α en fonction de la température dans le composé $\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{1,8}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, dont la structure modulée a été affinée dans le groupe du super-espace $P4bm$ ($\alpha\alpha'/2$, $-\alpha\alpha'/2$) [100].

La diminution du paramètre de maille a avec la température dans le composé CBN28 (Figure I. 21) est associée à une augmentation du coefficient de modulation α . Cela signifie

que la période de la modulation diminue avec la température, ce qui, couplé à la contraction de la maille élémentaire, conduit à de fortes modulations displacives dans le plan ab .

La résolution de la structure cristalline permet ainsi de connaître la direction de la distorsion pour chacun des sites octaédriques et les directions des dipôles électriques associés. Les plus récentes études structurales tentent de relier la modulation incommensurable, et les distorsions octaédriques qui en découlent, à la réponse diélectrique des matériaux de structure TTB.

I.3 LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES TTB

I.3.1 Propriétés ferroélectriques de la phase prototype $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

La Figure I. 22 présente l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

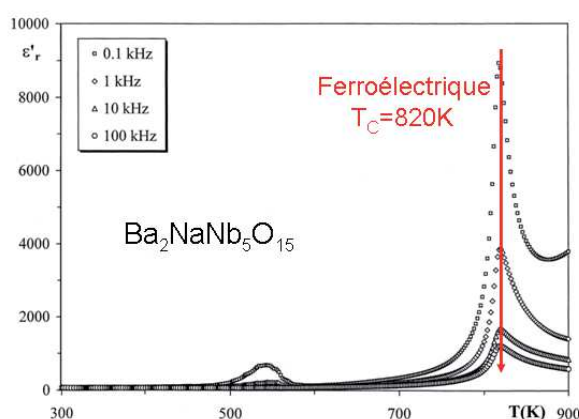


Figure I. 22. Permittivité diélectrique en fonction de la température d'une céramique de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [24].

Les propriétés ferroélectriques (coefficients diélectriques ϵ et les pertes δ) des cristaux BNN dépendent de la composition du matériau. La température de Curie varie aussi en fonction de la composition, elle évolue de 820K ($\text{Ba}_{2,085}\text{Na}_{0,835}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [24]) pour le composé non stœchiométrique pour atteindre 853K pour le composé stœchiométrique [101]. De manière générale, pour une structure type donnée, les valeurs de T_C dépendent de la composition.

L'existence de la ferroélectricité dans ces niobates est liée à l'apparition d'une polarisation spontanée due aux déplacements du niobium hors du barycentre de l'octaèdre $[\text{NbO}_6]^{7-}$ formé par les atomes d'oxygène. Quand l'origine de la ferroélectricité est associée à un déplacement du cation M^{n+} en site octaédrique, les variations des valeurs de T_C peuvent

être corrélées avec des facteurs de liaison chimique tels que la taille, la coordinence, la configuration électronique, les liaisons covalentes, l'ordre-désordre, etc. [102]

L'exemple présenté est composé d'un seul type de cation en site A et d'un seul cation en site B, alors que dans la structure TTB, une large variété de substitutions cationiques est possible au vue de la présence de différents type de tunnels au sein de la structure [103]. De la même manière, la substitution anionique O-F conduit à des modifications importantes des propriétés diélectriques : passage du BNN ferroélectrique au composé $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ relaxeur [24]. La suite de ce manuscrit s'intéresse alors à l'effet de la substitution dans les sites A et B dans les TTB niobates sur les caractéristiques cristallographiques et les propriétés diélectriques.

I.3.2 Les substitutions cationiques dans les matériaux ferroélectriques appartenant aux TTB niobates

I.3.2.1 Substitutions en site A

Les composés purs $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SNN) sont tous deux ferroélectriques avec des transitions ferroélectrique-paraélectrique de $T_C=853\text{K}$ et $T_C=520\text{K}$ respectivement. Cette partie s'intéresse à l'effet de la substitution cationique dans les canaux pentagonaux dans la solution solide $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BSNN). L'analyse par DRX sur les poudre (Figure I. 23. a) montre que les compositions appartenant au système BSNN sont monophasées et forment une solution solide.

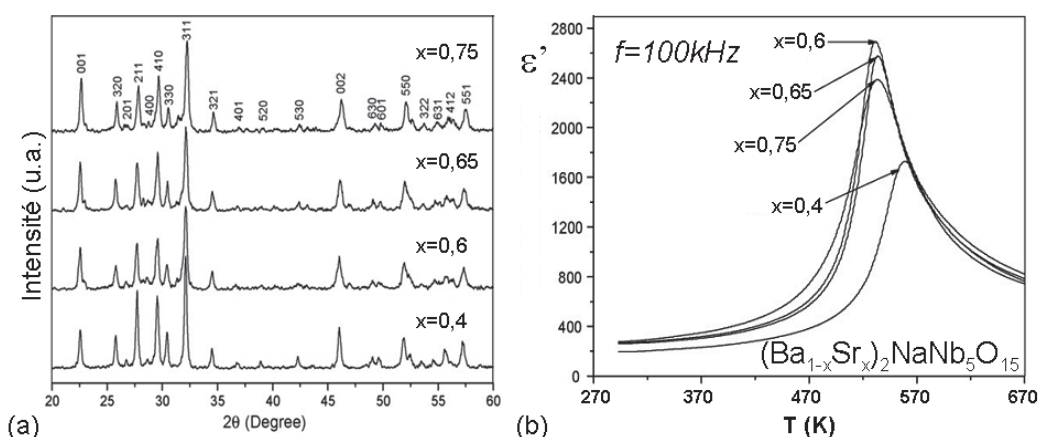


Figure I. 23. (a) Diagrammes des rayons X à l'ambiante et (b) dépendance en température de la permittivité diélectrique dans les céramiques $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BSNN) à 100kHz. [104].

Dans la phase prototype BNN, les ions Ba^{2+} (de rayon ionique $r_{\text{Ba}^{2+}}=1,42 \text{ \AA}$ en coordinence 8) en site pentagonal A peuvent ainsi être partiellement remplacés par des cations

homovalents de rayon ionique comparables tels que Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1,26 \text{ \AA}$ en coordinence 12). La valeur de T_C décroît quand la taille du cation en site pentagonal décroît (Cf. Figure I. 23. b).

I.3.2.2 Substitutions en site B

Les composés cristallisant dans la structure TTB sont affectés par la nature et la taille des cations présents dans les canaux carrés. Certaines études se sont alors penchées sur l'influence de la terre rare introduite dans ces canaux sur la réponse diélectrique. Il s'avère que les phases TTB contenant des terres rares de petites tailles présentent des valeurs de T_C plus élevées, par exemple dans le cas des céramiques de formulation $\text{Ba}_{1,88}\text{Ln}_{0,42}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Figure I. 24). Il faut noter que dans cette série les canaux pentagonaux et/ou carrés ne sont pas totalement occupés.

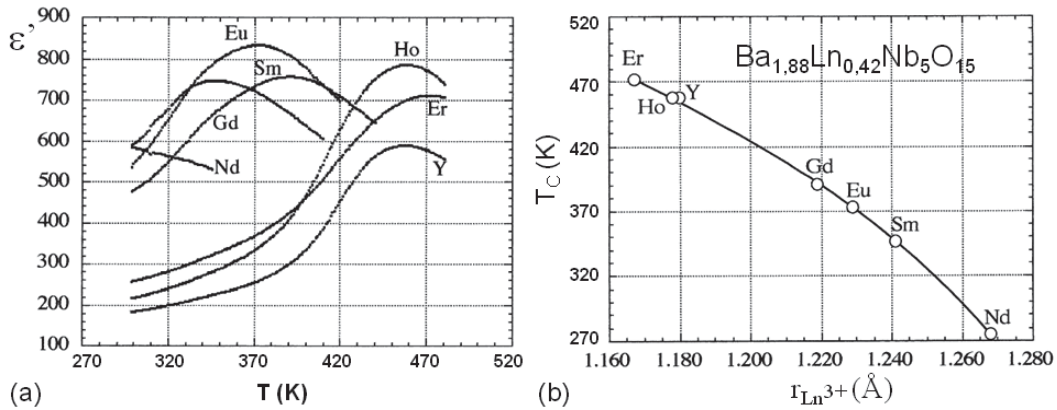


Figure I. 24. (a) Permittivité diélectrique en fonction de la température sur de céramiques de formulations $\text{Ba}_2\text{LnNb}_5\text{O}_{15}$ (b) Evolution de la température de Curie en fonction du rayon ionique de Ln^{3+} [41].

I.3.2.3 Co-substitutions en sites A et B

Le comportement ferroélectrique a fait l'objet d'études sur des TTB de formulations $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_x(\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,2})_{5-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNSBN, Figure I. 25) en jouant sur la co-substitution en site A (occupés par Sr^{2+} , Ba^{2+} et K^+) et B (contenant Sr^{2+} et Na^+).

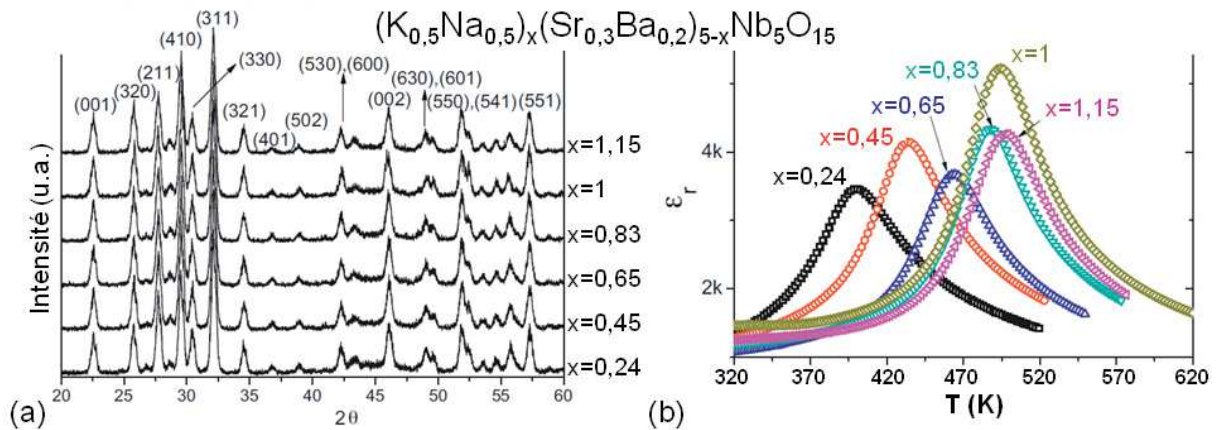


Figure I. 25. (a) Diagrammes des rayons X à l'ambiante et (b) dépendance en température de la permittivité diélectrique dans les céramiques $(K_{0,5}Na_{0,5})_x(Sr_{0,3}Ba_{0,2})_{5-x}Nb_5O_{15}$ (KNSBN) à 100kHz [98].

Le nombre de solutions solides dans les TTB avec comme unique réponse la ferroélectricité est limité par la substitution cationique qui engendre des modifications significatives de la structure. Il est évident que les modifications structurales (changement des paramètres de maille et des distorsions octaédriques avec la nature, la taille, la distribution statistique des cations insérés) vont bouleverser les propriétés diélectriques.

Les compositions KNSBN ont la particularité par exemple de présenter en plus de l'anomalie diélectrique indépendante en fréquence, un comportement relaxeur à plus basse température, effectif pour $0,24 < x < 0,83$ en opposition avec les composés présentant une unique réponse ferroélectrique, ce qui est le cas pour $x=1$ et $1,15$. Les canaux carrés B vont ainsi être totalement ($x=1$, $K_{0,5}Na_{0,5}Sr_{1,2}Ba_{0,8}Nb_5O_{15}$ et $x=1,15$, composé dopé) ou partiellement remplis ($0,24 < x < 0,83$), en fonction de la formulation choisie. Ainsi dans la structure TTB, l'introduction de cations de tailles différentes dans un même site cristallographique, dans cet exemple un mélange de cations Sr^{2+} ($r_{Sr^{2+}}=1,26$ Å en coordinence 8) et Na^+ ($r_{Na^+}=1,18$ Å en coordinence 8) en sites B, n'est pas une condition suffisante pour engendrer un comportement relaxeur. Dans ce cas précis, les variations dans les réponses diélectriques, présence ou non du comportement relaxeur à basse température, sont justifiées par le déficit cationique ($0,24 < x < 0,83$) ou non en site B ($x=1$ et $x=1,15$).

Autrement dit, une occupation complète des sites carrés entraîne une réponse à longue portée des moments dipolaires à laquelle s'ajoute une réponse type relaxeur dans les composés sous-stœchiométrique en cations. D'autres composés TTB avec des canaux partiellement ou totalement remplis, présentés dans la suite, présentent uniquement un comportement relaxeur et il est intéressant de connaître dans ces systèmes les paramètres influant sur cette propriété physique. On s'intéressera en première approche à l'origine des

matériaux relaxeurs à partir d'un exemple connu de structure pérovskite proche de celle des TTB pour son réseau octaédrique tridimensionnel.

I.3.3 Les matériaux relaxeurs : de la structure pérovskite aux bronzes quadratiques de tungstène

I.3.3.1 Cas de la structure pérovskite : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)

Les composés de type $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) ont été découverts et étudiés à la fin des années 1950 par Smolenski *et al.* [105] Le matériau relaxeur PMN (Figure I. 26. a) est étudié par les chercheurs pour ses propriétés physiques intéressantes ($\epsilon' = 20000$ à $T_m = 265\text{K}$ pour une fréquence $f = 1\text{kHz}$) [106], sans transition de phase structurale au maximum de la permittivité [107-108]. Le composé PMN est considéré comme le matériau modèle de l'étude du comportement relaxeur [109-110]. Dans la majorité des cas le comportement relaxeur [111] apparaît dans des composés perovskite (complexes) présentant une perturbation locale de la polarisation, due à une distribution aléatoire des cations ferroélectriquement actifs, empêchant la création d'un ordre ferroélectrique à longue distance. Dans le cas de PMN, le site B de la maille est occupé aléatoirement par des cations $(\text{Mg}^{2+})_{1/3}$ et $(\text{Nb}^{5+})_{2/3}$ de valences et de tailles différentes. L'existence de fluctuation locale de la composition est à l'origine d'une distribution de la température de transition diélectrique. Le refroidissement depuis la phase haute température (paraélectrique) ne se manifeste par aucun changement brutal, mais par une évolution progressive des propriétés sur une gamme de température étendue (relaxeur). L'évolution de divers paramètres physiques et structuraux montre une anomalie en dessous de la température de Burns $T_B \sim 600\text{K}$ (Figure I. 26. b). Celle-ci s'explique, au refroidissement, par la nucléation progressive de nano-régions polaires en lien avec les fluctuations locales de la composition. Beaucoup de modèles utilisent la température de Burns comme température caractéristique, ce qui est plus rigoureux que la température de déviation (T_d) par rapport à Curie-Weiss qui dépend de la fréquence de mesure.

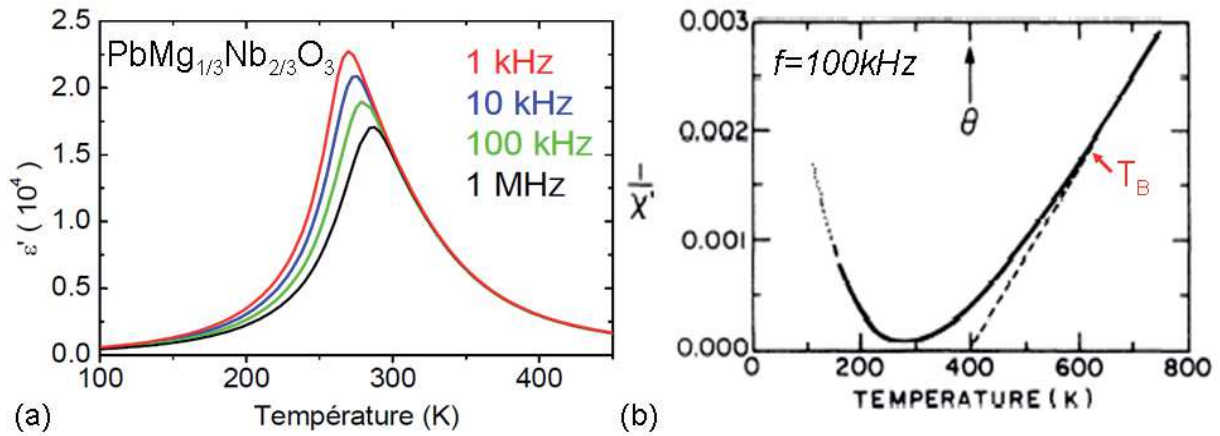


Figure I. 26. (a) Evolution de la permittivité diélectrique ε' en fonction de la température et de la fréquence pour un monocristal de PMN orienté selon la direction $[110]$. (b) Inverse de la constante diélectrique à 100kHz en fonction de la température montrant la déviation à la loi de Curie-Weiss à $T_B=600K$ dans une céramique PMN [112].

D'un point de vue structural, la symétrie moyenne de PMN, prouvée en combinant la diffraction des rayons X et neutronique, apparaît comme étant cubique, de groupe d'espace $Pm3m$ jusqu'à 5K [113-114]. Aucune transition de phase structurale n'est impliquée dans la dépendance en température de la permittivité diélectrique. Cependant, une intensité diffuse au pied de certains pics de Bragg est observée en dessous de 600K, coïncidant avec la température T_B relevée en mesure diélectrique, indiquant la présence de régions polaires locales en symétrie rhomboédriques $R3m$ [113-117]. La symétrie rhomboédrique permet ainsi la rotation autour de l'axe $[111]$ des octaèdres.

Une phase ferroélectrique macroscopique peut être induite par application d'un champ électrique sur une céramique de PMN (Figure I. 27), associée à une brisure de symétrie de cubique à rhomboédrique, mise en évidence par des études de la structure cristalline [118-119].

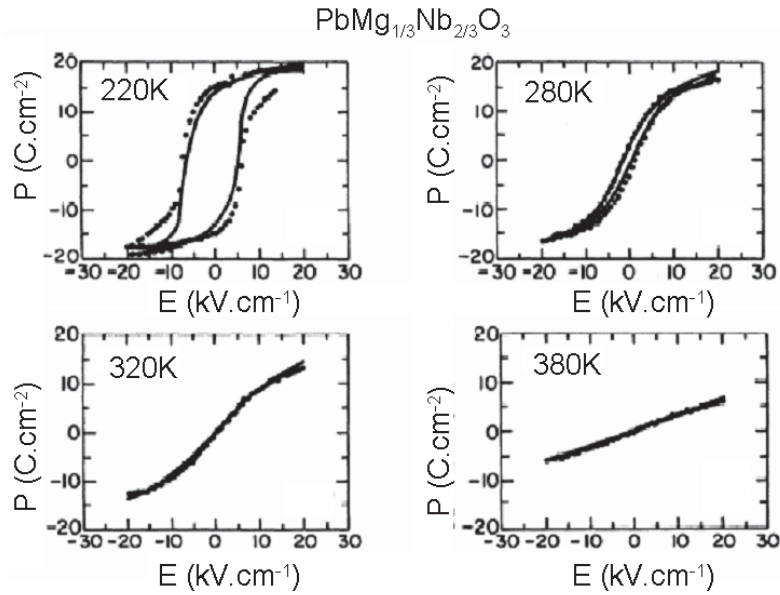


Figure I. 27. Cycles d'hystérèses de la polarisation d'une céramique de PMN en fonction de la température [120].

La réponse diélectrique sur un cristal orienté [111] de PMN est rapportée après l'application d'un champ statique E de $2,70 \text{ kV.cm}^{-1}$ (Figure I. 28. a) [121].

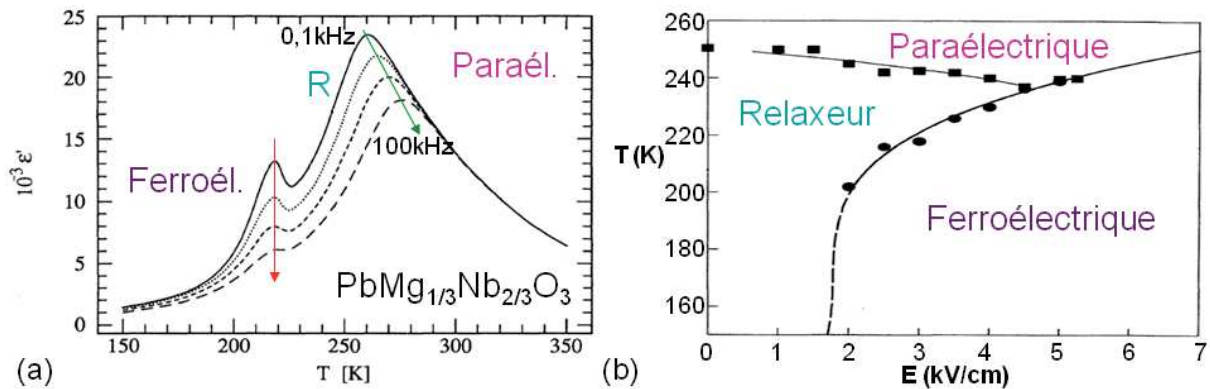


Figure I. 28. (a) Mesure diélectrique sur un cristal de PMN orienté [111] après application d'un champ électrique de $2,70 \text{ kV.cm}^{-1}$ sous refroidissement, et mesurée sous champ lors du réchauffement [121]. (b) Diagramme de phase de PMN en fonction du champ électrique appliqué [122].

En plus du comportement relaxeur, observé entre 250 et 270K, une transition ferroélectrique est visible, proche de 220K. La ferroélectricité est alors induite par le champ électrique, ce qui signifie qu'il existe dans ce cas un couplage ferroélectrique. Les valeurs de T_C à la transition ferroélectrique sont dépendantes du champ électrique (Figure I. 28. b) [122]. L'application de forts champs électriques, $E > 4,5 \text{ kV.cm}^{-1}$, forçant l'alignement des dipôles électriques, provoque la disparition du domaine relaxeur.

I.3.3.2 Cas de la structure TTB

La réponse diélectrique de type relaxeur est présente dans de nombreux systèmes de structure TTB [123]. Pour l'illustrer, on peut s'appuyer, par exemple, sur le composé $\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ [58] avec les sites A contenant seulement les cations Ba^{2+} et les sites B occupés par une distribution statistique $\text{Ba}^{2+}/\text{La}^{3+}$.

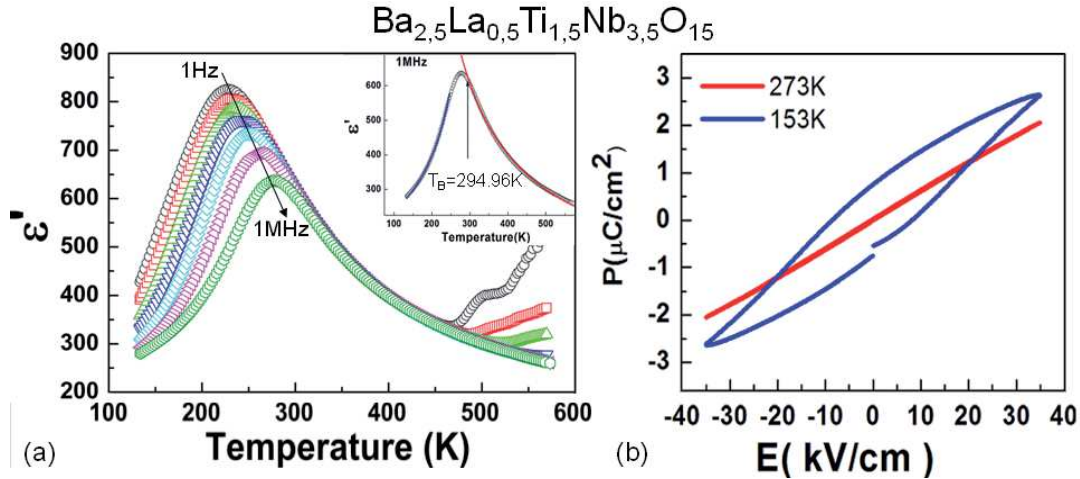


Figure I. 29. (a) Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' en fonction de la température et de la fréquence pour une céramique de $\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$. Insert : détermination de la température Burns à l'aide de la loi de Curie-Weiss (b) Cycle d'hystérèse $P=f(E)$ dans le domaine relaxeur (153K) et paraélectrique (273K) [58].

L'évolution de la permittivité dévie de la loi de Curie-Weiss à 295K (Figure I. 29. a), seulement 18K au dessus du maximum en température $T_m(f=1\text{MHz})$, et c'est à partir de cette température de Burns (T_B) que se forment les nano-régions polaires. Une déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss est donc observée, comme dans les pérovskites de comportement relaxeur, et est attribuée à de fortes corrélations entre des régions polaires. La similarité des enchaînements polyédriques dans les deux types structuraux (la structure TTB présente une filiation structurale directe avec la structure perovskite), permet d'envisager l'émergence de nano-régions polaires en interaction au sein de la structure TTB.

Les cycles d'hystérèses ferroélectriques (cycles P-E) mesurés à 153K et 273K, visibles sur la Figure I. 29. b montrent une réponse linéaire dans le domaine paraélectrique, alors que qu'une hystérèse ferroélectrique est visible à plus basse température (153K) avec une polarisation rémanente $P_r=0,75 \mu\text{C.cm}^{-2}$ et un champ coercitif $E_c=8,3 \text{ kV.cm}^{-1}$. La mise en évidence d'une réponse ferroélectrique à basse température sous l'application d'un champ électrique confirme dans cet exemple la similitude avec la structure pérovskite.

L'origine du comportement relaxeur dans les matériaux TTB n'est pas encore bien établi, mais il est évident que la structure cristalline locale a un effet sur l'agencement des

moments dipolaires, créant ainsi des régions polaires locales, issues de l'hétérogénéité de composition ou du désordre structural [124].

De manière générale, la substitution cationique dans les ferroélectriques affecte les propriétés diélectriques, en particulier la valeur du maximum de la permittivité diélectrique en fonction de la température $\epsilon(T)$ [112, 125]. C'est également le cas des substitutions dans les différents sites cristallographiques offerts par la structure TTB, dont l'étude permet de mieux connaître les paramètres structuraux pouvant être responsables du comportement relaxeur.

Le phénomène de relaxation se trouve affecté par la teneur en strontium dans les céramiques de formulation $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (SBN), la valeur de la température de maximum de permittivité $T_m(f)$, mais aussi le maximum de la permittivité diélectrique se trouvent changés avec le taux de substitution x . En 1970, l'étude du diagramme de phase ternaire BaO-SrO-Nb₂O₅ à l'ambiante a permis de mettre en évidence le domaine d'existence de la solution solide de formulation SBN pour des valeurs de x comprise entre 0,25 et 0,75 [126]. L'augmentation du rapport $\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ba}]}$ dans SBN décale la température de l'anomalie diélectrique T_m vers les faibles températures, et augmente la permittivité diélectrique, et exalte ainsi le caractère relaxeur dans SBN (Figure I. 30. a). Autrement dit, la dispersion en fréquence est d'autant plus prononcée pour des compositions riches en Sr (Figure I. 30. b).

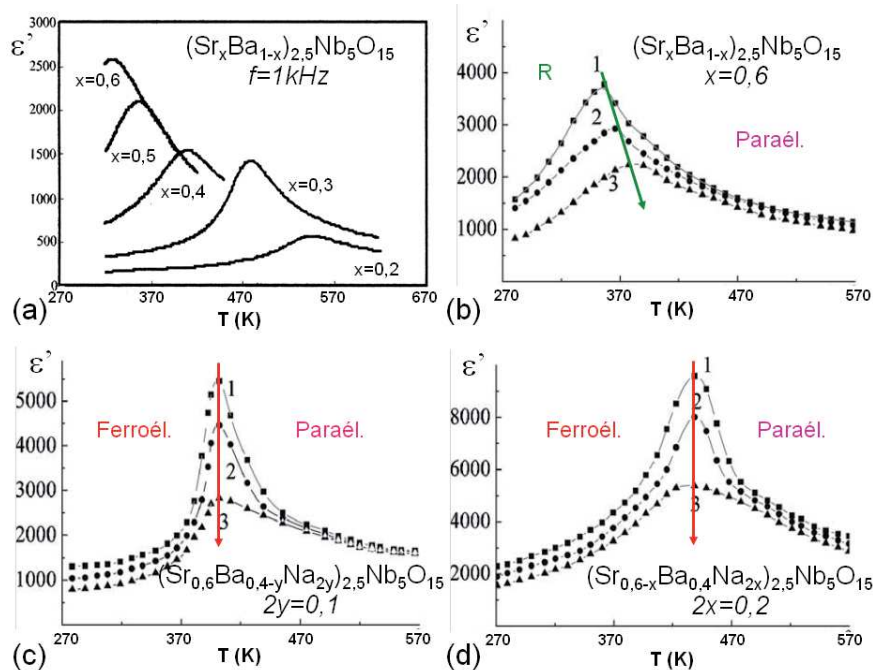


Figure I. 30. Dépendance en température de la permittivité diélectrique ϵ' pour des céramiques (a) SBN avec $0,2 \leq x \leq 0,6$ [99] ; (b) $x=0,6$; (c) $(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4-y}\text{Na}_{2y})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et (d) $(\text{Sr}_{0,6-x}\text{Ba}_{0,4}\text{Na}_{2x})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mesurée à 10^5Hz , 10^6Hz et 10^9Hz (notées 1, 2 et 3 respectivement) [127].

Les fluctuations locales de polarisation semblent résulter ici d'une inhomogénéité chimique locale (Ba^{2+} et Sr^{2+} en site pentagonal) et de la présence de lacunes (sites cationiques A et B partiellement déficitaires : $(\text{Ba,Sr})_{2,5}\square_{0,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), à l'origine du comportement relaxeur dans la solution solide SBN [128]. Qu'elle concerne Ba^{2+} (dans $(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4-y}\text{Na}_{2y})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Figure I. 30. c) ou Sr^{2+} (dans $(\text{Sr}_{0,6-x}\text{Ba}_{0,4}\text{Na}_{2x})_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Figure I. 30. d) la substitution aliovalente des ions alcalino-terreux par des ions alcalins (ici, Na^+), supprime la dispersion en fréquence de l'anomalie diélectrique (typique d'un relaxeur), et modifie la transition ferroélectrique, qui présente un maximum de permittivité dont l'amplitude dépend de la fréquence, et est qualifiée de « diffuse ».

On remarque que la diminution de la teneur en lacunes cationique en sites carrés et pentagonaux lors de la substitution du baryum ou du strontium par le sodium, dans $(\text{Ba,Sr})_{2,5-x}\text{Na}_{2x}\square_{0,5-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, est accompagnée par la suppression du comportement relaxeur.

Cela signifie que le taux de lacunes cationique et le rapport $\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ba}]}$ influent sur le comportement relaxeur.

Les matériaux de formules $\text{Ba}_3(\text{M}^{4+})\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf , Sn) sont relaxeurs [47, 129]. L'anomalie diélectrique, visible sur la Figure I. 31. a, se décale vers les plus basses températures avec l'augmentation de la taille des cations M^{4+} , en opposition avec l'effet observé lors de l'insertion de cations de grande taille dans les composés $\text{Ba}_3(\text{B}^{3+})_{0,5}\text{Nb}_{4,5}\text{O}_{15}$ ($\text{B}=\text{Ga}$, Fe , Sc , In , Y [43-45]).

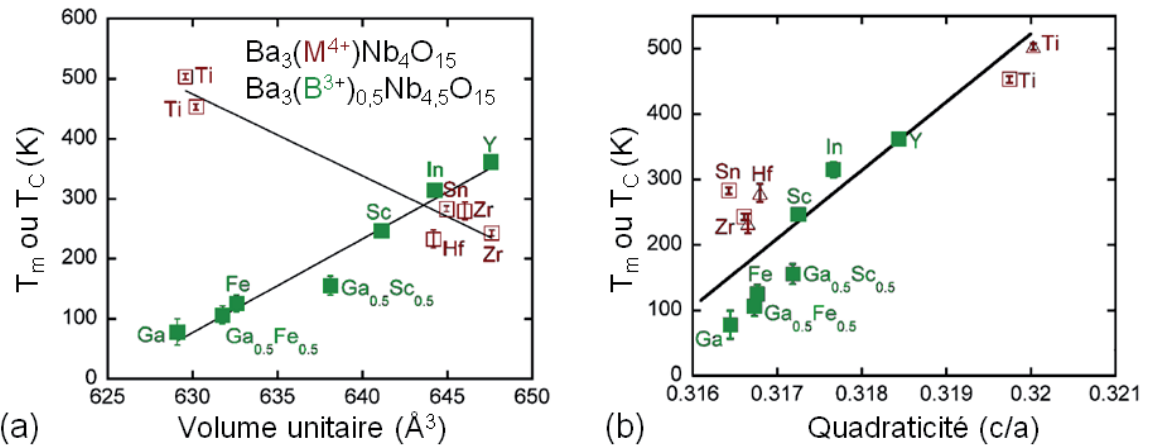


Figure I. 31. Evolution des températures d'anomalie diélectrique en fonction (a) du volume de maille et (b) de la quadraticité dans $\text{Ba}_3(\text{M}^{4+})\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (symboles rouges repris de travaux antérieurs [47, 129-131]) et $\text{Ba}_3(\text{B}^{3+})_{0,5}\text{Nb}_{4,5}\text{O}_{15}$ (symboles verts publiés par Arnold et al. [43]).

Les résultats suggèrent que les faibles déplacements Δz des métaux de large taille en sites octaédriques dans la direction z, correspondant à la direction de la polarisation le long de

l'axe c , ne sont pas le principal paramètre et/ou l'unique contribution justifiant l'abaissement de la température d'anomalie dans $\text{Ba}_3(\text{M}^{4+})\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Pour cela il faut établir un paramètre commun pouvant influencer sur le comportement diélectrique à la fois dans les composés de formules $\text{Ba}_3(\text{M}^{4+})\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ mais aussi dans $\text{Ba}_3(\text{B}^{3+})_{0,5}\text{Nb}_{4,5}\text{O}_{15}$. Cela permettrait de suivre l'évolution de la réponse diélectrique dans ces matériaux, qu'ils contiennent des ions trivalents ou tétravalents. Pour cela, il suffit de suivre l'évolution des températures d'anomalie en fonction de la quadraticité observée pour les TTB à base de niobium et de baryum, indépendamment de la taille et de la charge associées aux métaux. Cette observation suggère alors que l'apparition de moments dipolaires ne dépend pas seulement d'un mécanisme displacif le long de l'axe c , mais plutôt que des distorsions doivent être considérées à la fois dans le plan ab et selon c .

Pour élucider le comportement diélectrique complexe des TTB, une des approches peut être d'étudier de manière plus poussée les conditions du passage d'un état ferroélectrique à un état relaxeur. De tels crossovers ferroélectrique/relaxeur ont déjà été observés dans des solutions solides de structure pérovskite, que nous allons présenter afin de mieux cerner ce type de comportement.

I.3.4 Solutions solides relaxeur-ferroélectriques

I.3.4.1 Cas de la structure pérovskite

Contrairement au PMN, composé relaxeur de structure type pérovskite évoqué précédemment, les relaxeurs de la famille $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ) se distinguent par une substitution isovalente. En première approximation il n'y a donc pas de désordre de charge dans BTZ : l'origine microscopique de la polarisation locale dans BTZ, et le mécanisme conduisant au désordre de polarisation dans ce matériau suscitent l'intérêt de la communauté "ferroélectriques".

En 1958, Verbitskaia *et al.* rapportent l'évolution de la structure de BTZ en fonction de x , à température ambiante : ils trouvent une structure quadratique pour $0 \leq x \leq 0,02$, orthorhombique pour $0,02 \leq x \leq 0,06$, rhomboédrique pour $0,06 \leq x \leq 0,20$, et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0,20 [132]. Ces résultats sont compatibles avec le diagramme de phases de BTZ en fonction du taux de substitution en Zr et de la température présenté sur la Figure I. 32.

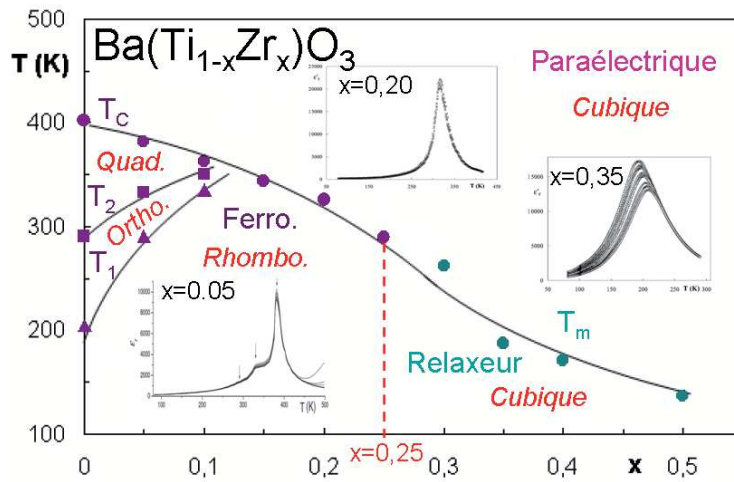


Figure I. 32. Variation des températures d'anomalie diélectrique T_C et T_m dans des céramiques de composition $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$. Figures insérées : Dépendance en température de la permittivité diélectrique pour une céramique présentant trois transitions ferroélectriques ($x=0,05$), une ferroélectrique ($x=0,2$) et un comportement relaxeur ($x=0,35$) [133].

L'un des deux extrêmes de la solution solide BTZ, le titanate de baryum $BaTiO_3$ (pour $x=0$) est un composé ferroélectrique classique et subit trois transitions de phase en fonction de la température, ponctuées par des discontinuités de ϵ' . La première divergence est observée à $T_C=400K$ et correspond à la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique. Chacun des trois pics de permittivité, observés à T_C , $T_2=290K$ et $T_1=204K$, marquent la série de transitions de phase suivante : cubique ($Pm\bar{3}m$) $\rightarrow$ quadratique ($P4mm$) $\rightarrow$ orthorhombique ($Amm2$) $\rightarrow$ rhomboédrique ($R3m$). Les trois anomalies ferroélectriques, qui se différencient principalement par la direction du vecteur de polarisation, persistent dans le diagramme de phase $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ jusqu'à $x=0,10$ [133-135]. Pour des taux de substitution en zirconium croissants, T_C diminue, tandis que T_1 et T_2 augmentent : le domaine de température sur lequel sont observées les trois anomalies diélectriques se resserre. Dans ce domaine de composition ($x \leq 0,10$), la loi de Curie-Weiss est respectée dans l'état paraélectrique, et les matériaux sont ferroélectriques en dessous de T_C [136].

Pour des valeurs de x comprises entre 0,15 et 0,25, la permittivité ne présente plus qu'un seul pic à la température de Curie T_C , comme le montre la Figure I. 32 pour $BaTi_{0,80}Zr_{0,20}O_3$ [136]. Par continuité avec le cas précédent, T_C est associée au passage direct de la structure cubique, paraélectrique, à la structure rhomboédrique, ferroélectrique.

Pour des taux de zirconium compris entre 0,25 et 0,50, les mesures diélectriques révèlent une réponse caractéristique du comportement relaxeur. Pour les échantillons relaxeurs ($x \geq 0,25$), la ligne de température de Curie, dont les valeurs sont extraites de compositions avec de faible teneur en zirconium, peut être prolongée par la ligne de

température de maximum de permittivité à 1kHz, $T_m(x)$. Cependant, aucune transition de phase structurale n'est associée au comportement relaxeur : les échantillons restent cubiques à toute température [135]. De la même manière, le zirconate de baryum BaZrO_3 cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) dans tout l'intervalle en températures [2-873K] [137-140]. Il n'est cependant pas exclu qu'à basse température la structure pérovskite cubique de BaZrO_3 présente des rotations d'octaèdres comme dans le cas du relaxeur PMN.

Un autre phénomène marquant, mis en évidence dans le système $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$, est le comportement appelé relaxeur « réentrant », par analogie aux verres de spins. Dans ces systèmes on trouve un réseau ordonné (la structure cristalline) dans lequel les spins/dipôles (dans le cas des propriétés magnétiques/diélectriques respectivement) sont orientés de façon aléatoire dans la matrice. Un premier état ordonné (*i.e.* ferroélectrique) se développe aux hautes températures avant qu'un état désordonné ne soit rétabli à basse température. Cet état désordonné peut être un état relaxeur, verre dipolaire, ou encore paraélectrique.

La réponse diélectrique (dépendance en température de la permittivité diélectrique sans champ électrique) d'un verre dipolaire est proche de celle d'un relaxeur. Le modèle de verre dipolaire suppose lui aussi une distribution de tailles des régions polaires associée à une distribution de leurs temps de relaxations, qui le différencie du comportement relaxeur. Des différences entre ces deux modèles (relaxeur ou verre dipolaire) existent dans leurs réponses diélectriques sous de forts champs électriques : existence ou non de signaux pyroélectriques, de résonances piézoélectriques, et d'états ferroélectriques induits par le champ. Dans un verre dipolaire, contrairement à un relaxeur, la réponse diélectrique est étroitement liée à l'histoire thermique de l'échantillon.

Le phénomène réentrant est soit intrinsèque, soit extrinsèque au matériau, et il est ainsi possible de distinguer deux catégories de matériaux répondant à ces critères :

- Intrinsèque : coexistence des deux états (ordre/désordre) sous champ faible ou nul, cette coexistence étant responsable de la variation thermique des cycles d'hystérésis.
- Extrinsèque : Seul l'état désordonné est intrinsèque au matériau : l'ordre est induit par un champ fort.

Dans les matériaux magnétiques, l'état verre de spin est usuellement associé à une frustration des interactions magnétiques (d'origine géométrique par exemple). Dans les matériaux polaires, la distinction entre un état relaxeur et un état paraélectrique est parfois

source de controverse. Il est cependant assez largement admis que dans les relaxeurs de type perovskite, le désordre chimique (Mg/Nb, ou encore Ti/Zr) induit le désordre polaire.

Pour illustrer ce comportement réentrant, on peut mentionner le composé $\text{Ba}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_6$, dont la permittivité a été mesurée en fonction de la fréquence, $[10^2\text{-}10^6]\text{Hz}$, de la température, $[130\text{-}475]\text{K}$, et après que l'échantillon ait été refroidi (Figure I. 33. a). Les propriétés diélectriques de l'état réentrant ($T \lesssim 375\text{K}$) supposent l'existence de domaines ferroélectriques de tailles « macroscopique » dans l'état ferroélectrique. Pendant le refroidissement à travers la phase réentrante, chaque domaine se fige dans la direction qu'il avait dans la phase ferroélectrique, créant alors un dipôle électrique ayant la même direction que le domaine. Cette manifestation du comportement réentrant à l'anomalie verre dipolaire peut être reliée au gel de nano-régions polaires reliées aux domaines ferroélectriques, ce gel ayant logiquement lieu à la température T_g en dessous de la transition de phase ferroélectrique.

Il est à noter, dans ce système binaire, que seul le composé $x=0,05$ présente la coexistence d'un état ordonné et d'un autre désordonné pour de faibles champs, en opposition avec les composés relaxeurs pour $x=[0,1\text{-}0,4]$ qui présentent un état ferroélectrique sous de fort champ pour une certaine gamme en température.

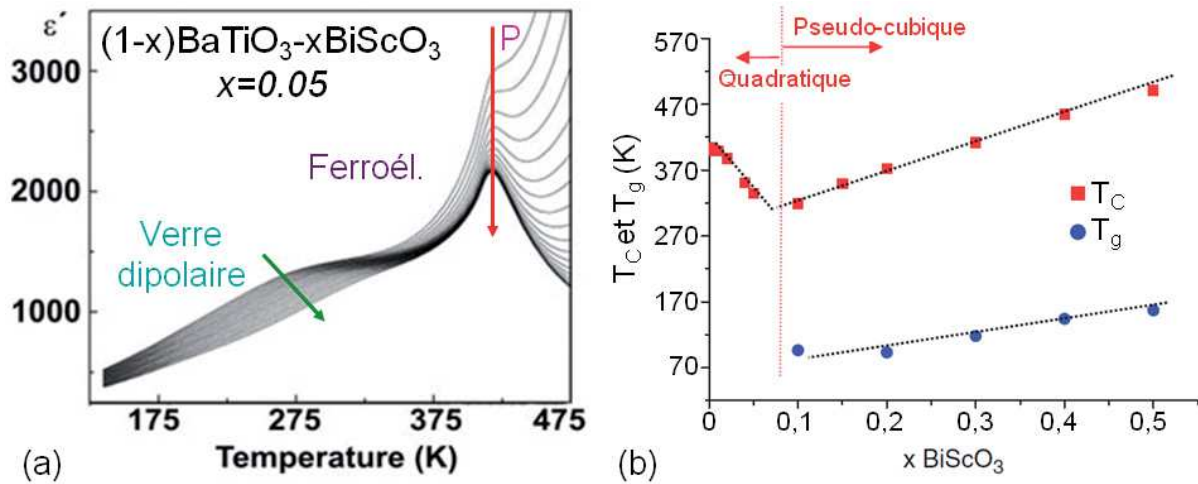


Figure I. 33. (a) Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique mesurée entre 10^2 et 10^6 Hz [141] et (b) Diagramme de phase diélectrique $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ [142].

A partir des mesures de cycles d'hystérèses ferroélectriques, l'évolution de la polarisation rémanente révèle une augmentation de P_r lorsque la température diminue, suivie d'une chute rapide à basse température. L'exemple présenté ici diffère de celui du composé relaxeur PMN ou encore SBN, pour lesquels les valeurs de P_r et E_C augmentent continûment avec l'abaissement en température, en dessous de l'anomalie relaxeur, et deviennent

indépendantes de la température dans l'état ferroélectrique induit par le champ. Pour les relaxeurs du système $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$ sous de forts champs électriques (50 kV/cm), la transition ferroélectrique laisse place, lors du refroidissement, à un état désordonné caractérisé par l'absence de cycle d'hystérèse ferroélectrique, connu pour être l'état paraélectrique. Cela peut-être interprété dans $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,45$) comme un état ordonné à longue distance avec un maximum de polarisation apparaissant en dessous de T_m situé entre l'état ferroélectrique et l'apparition des nano-régions polaires (Figure I. 33. b).

Bharadwaja *et al.* [143] assument que l'état réentrant dans ce système est du à une compétition, à l'échelle locale, entre un ordre ferroélectrique et un ordre anti-ferroélectrique et/ou des contraintes. Guo *et al.* [141] ont observé par PFM (PiezoForce Microscopy) que dans l'état désordonné des nano-régions polaires grossissent, lorsque la température diminue, dans la phase ferroélectrique classique. Ils ont conclu à un développement de clusters polaires à partir de l'état ferroélectrique, ces clusters formant une phase désordonnée gelée au lieu d'émerger de l'état paraélectrique, phénomène connu dans d'autres composés présentant un comportement uniquement relaxeur.

I.3.4.2 Cas de la structure TTB : Niobotantalates

Des études radiocristallographiques ont montré que les octaèdres TaO_6 sont moins distordus que ceux de NbO_6 et que les déplacements du tantale hors du centre de gravité de l'octaèdre sont moins importants que ceux du niobium. En 1999, Elissalde *et al.* ont montré que le tantale donne des liaisons plus courtes et plus rigides [144] dans les TTB $\text{A}_2\text{B}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$, $\text{B}=\text{Na}, \text{K}$). La substitution du niobium par le tantale stabilise la phase paraélectrique, engendrant une forte chute de la température de Curie avec la substitution. Dans le cas de $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ celle ci passe de $T_C=853\text{K}$ pour $x=0$, à la suppression de la ferroélectricité (T_C tend vers 0K) lors de la substitution totale du niobium par le tantale [145, 147].

En insérant du strontium à la place du baryum, le comportement relaxeur est répertorié dans de nombreuses compositions TTB, incluant des niobates, tantalates, niobo-tantalates et niobo-titanates (Cf. compositions listées dans le Tableau I. 3). Le comportement relaxeur dans $\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ s'établit pour une large gamme de teneurs en tantale ($x>0,16$) comme le montre le diagramme de phase diélectrique sur la Figure I. 34. Les valeurs de T_C et T_m diminuent quand la teneur en tantale augmente.

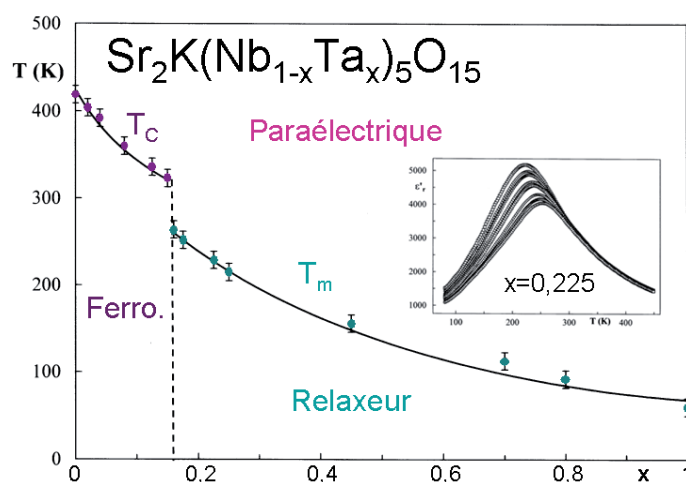


Figure I. 34. Variation des températures d'anomalies diélectriques avec le taux x pour des céramiques de formulation $\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$. Insert : Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour une céramique de composition $x=0,225$ [148].

Les études de solutions solides de niobotantalates de structure TTB sont listées dans le tableau ci-dessous et montre d'un système à l'autre une variation significative du domaine de composition dans lequel l'état relaxeur prédomine.

Compositions relaxeur	Domaine relaxeur	$\frac{r(B)}{r(A)}$
$\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$	$0,16 \leq x \leq 1$	1,2
$\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$	$0,40 \leq x \leq 1$	0,94
$\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$	$0,65 \leq x \leq 1$	0,83

Tableau I. 6. Etendue du domaine relaxeur dans les solutions solides de TTB niobotantalates en fonction du rapport des rayons (en coordinence 8, [146]) des ions occupant les tunnels pentagonaux et carrés.

Le rapport de la taille du cation présent en site carré B par rapport à celui présent en site pentagonal A semble directement lié à l'extension du domaine d'existence de la phase relaxeur. Celui-ci semble d'autant plus faible que le rapport $\frac{r(B)}{r(A)}$ est faible, malgré un désordre partiel Sr/Na en site A dans $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (avec Sr en site B) [29], et de la même manière dans $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (Sr/K en site A et Sr en site B) [35]. Il est ainsi possible de considérer des composés avec une grande différence de rayons entre les sites A et B qui tend à favoriser la réponse ferroélectrique, tel que $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$, alors que les composés avec une faible différence de rayons entre les sites A et B provoque un large domaine relaxeur, comme par exemple $\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE I

Les substitutions sur les sites cationiques dans la structure TTB modifient les propriétés diélectriques, notamment les valeurs des paramètres diélectriques (ϵ' , T_C , T_m). Les substitutions étudiées dans la littérature montrent qu'une ou plusieurs anomalie(s) diélectrique(s), ferroélectrique et/ou relaxeur, existent dans les TTB. L'existence d'un désordre cationique semble favoriser l'émergence d'un comportement relaxeur, et ce quelque soit le site de substitution. Cette observation n'est pas une condition suffisante puisqu'une réponse ferroélectrique persiste dans certaines compositions malgré le désordre de la distribution cationique dans les sites octaédriques.

Les matériaux de structure TTB présentent fréquemment une modulation bidimensionnelle, commensurable ou incommensurable. Néanmoins la structure modulée des TTB n'ayant été étudiée que pour quelques composés, il semble opportun, pour commencer, de décrire, puis d'analyser, la structure de base dans le groupe d'espace centrosymétrique $P4/mbm$, non-centrosymétrique $P4bm$, ou de manière pseudo quadratique dans le groupe d'espace $Pba2$.

Les substitutions permises par la structure TTB ont montré une large influence sur les réponses diélectriques : par exemple la substitution Ba-Sr en site pentagonal, la substitution Nd-La en site carré, la substitution Nb-Ta ou O-F en site octaédrique dans les composés TTB entraîne le passage d'un état ferroélectrique vers un état relaxeur dans certaines compositions TTB. Il est donc intéressant et important d'essayer de progresser dans la compréhension des relations structure-propriétés diélectriques au sein de la matrice TTB, en étudiant des solutions solides susceptibles de présenter une évolution significative des propriétés diélectriques. Le comportement original de la solution solide $Ba_2Nd_{1-x}Pr_xFeNb_4O_{15}$, qui présente un crossover relaxeur/ferroélectrique, nous a incité à nous pencher sur le système $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$. Cette solution solide, elle aussi basée sur le niobate ferroélectrique $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$, pourrait présenter un tel crossover. Son étude fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] J.-P. Pérez, R. Caples, R. Fleckinger, *Electromagnétisme*, Edition Dunod.
- [2] G. Lippman, *Annales de chimie et de physique*, 24, (1881), 145.
- [3] P. Curie, J. Curie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 93, (1881), 1137.
- [4] A. F. Devonshire, *Adv. Phys.*, 3 (1954), 85.
- [5] N. Boccara, *Symétries brisées*, Herman, (1976), 57.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Durod, 5^{ème}, (1983), 399.
- [7] P. P. Craig, *Phys. Lett.*, 20 (1966), 140-142.
- [8] J. L. Bjorkstam, *Phys. Rev.*, 153 (1967), 599-605.
- [9] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford University Press, New ed. (2001).
- [10] A. Magnéli, *Acta Chem. Scand*, 7 (1953), 315-319.
- [11] A. Magnéli, *Ark. Kem.*, 1 (1949), 213-215.
- [12] A. Magnéli, *Ark. Kem.*, 1 (1949), 269.
- [13] L. M. Kahn, J. Ruvalds, *Phys. Rev. B*, 19 (1979), 5652-5660.
- [14] J. P. Remeika, T.H. Geballe, B.T. Matthias, A. S. Cooper, G. W. Hull, E. M. Kelly, *Phys. Lett. A*, 24 (1967), 565-566.
- [15] A. R. Sweedler, Ch. J. Raub, B. T. Matthias, *Phys. Mt.*, 15 (1965), 108-109.
- [16] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969), 4352-4363.
- [17] J.R. Carruthers, M. Grasso, *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969), 413-423.
- [18] E.A. Giess, B.A. Scott, B. L. Olson, G. Burns, D.F. O'Kane, *IBM*, (1970), 14-17.
- [19] J.C. Tolédano, *Phys. Rev. B*, 12 (1975), 943-950.
- [20] J. Ravez, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull*, 12 (1977), 769-722.
- [21] J. Schneck, F. Denoyer, *Phys. Rev. B*, 23 (1981), 383-388.
- [22] A. Mamedov, V. I. Shilnikov, T. R. Mehdiiev, I. S. Ibragimova, *Physica B*, 123 (1984), 156-158.
- [23] J. L. Peng, L. A. Bursill, *Acta Cryst. B*, 43 (1987), 504-512.
- [24] J. Ravez, H. E. Alaoui-Belghiti, M. Elaati, A. Simon, *Mater. Lett.*, 47 (2001), 159-164.
- [25] L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, C. D. Capio, E. F. Dearborn, W. A. Bonner, *Mater. Res. Bull.*, 3 (1968), 47-58.
- [26] E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane, A. Segmüller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969), 276-281.
- [27] J. Ravez, J. P. Budin, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 5 (1972), 239-246.
- [28] E. Garcia-Gonzalez, A. Torres-Pardo, R. Jimenez, J. M. Gonzalez-Calbet, *Chem. Mater.*, 19 (2007), 3575-3580.

- [29] S. Lanfredi, D. H. M. Gênova, I. A. O. Brito, A. R. F. Lima, M. A. L. Nobre, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011), 990-1000.
- [30] W. Zhang, N. Kumada, T. Takei, J. Yamanaka, N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005), 1177-1186.
- [31] M. Khachane, A. Moure, M. Elaatmani, A. Zegzouti, M. Daoud, A. Castro, *J. Alloys Comp.*, 424 (2006), 231-236.
- [32] K. I. Kakimoto, T. Yoshifuji, H. Ohsato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007), 4111-4114.
- [33] W. Zhang, N. Kumada, T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007), 844-850.
- [34] B. Tribotté, G. Desgardin, *Mater. Sci. Eng. B*, 40 (1996), 127-139.
- [35] S. Lanfredi, C. X. Cardoso, M. A. L. Nobre, *Mater. Sci. Eng. B*, 112 (2004), 139-143.
- [36] L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, W. A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.*, 11 (1967), 161-163.
- [37] B. E. Jun, C. S. Kim, H. K. Kim, J. N. Kim, Y. H. Hwang, *J. Korean Phys. Soc.*, 46 (2005), 44-47.
- [38] A. Peter, I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovacs, M. Toth, *J. Alloys Comp.*, 463 (2008), 398-402.
- [39] O. G. D'yachenko, S. Y. Istomin, M. M. Fedotov, E. V. Antipov, G. Svensson, M. Nygren, W. Holm, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997), 409-419.
- [40] Y. K. Hwang, Y. U. Kwon, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997), 1495-1502.
- [41] N. Wakiya, J. K. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki, N. Mizutani, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999), 1071-1075.
- [42] P. P. Liu, X. L. Zhu, X. M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009), 074111.
- [43] D. C. Arnold, F. D. Morrison, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), 6485-6488.
- [44] A. Rotaru, D. C. Arnold, A. Daoud-Aladine, F. D. Morrison, *Phys. Rev. B*, 83 (2011), 184302.
- [45] P. P. Liu, S. Y. Wu, X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 22 (2011), 866-871.
- [46] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, *Acta Cryst. B*, 24 (1968), 984-986.
- [47] R. R. Neurgaonkar, J. G. Nelson, J. R. Oliver, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992), 677-684.
- [48] A. Abalhasain, J. Ravez, J. P. Doumerc, M. Elaatmani, *J. Phys. III France*, 6 (1996), 863-872.
- [49] Y. Yuan, X. M. Chen, Y. J. Wu, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005), 084110.
- [50] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, P. Galinetto, G. Chiodelli, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 17798-17805.
- [51] P. H. Fang, R. S. Roth, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), 278S.
- [52] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1709-1716.
- [53] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1118-1123.

- [54] S. R. Shannigrahi, R. N. P. Choudhary, A. Kumar, H. N. Acharya, *J. Phys. Chem. Solids*, 59 (1998), 737-742.
- [55] R. N. P. Choudhary, S. R. Shannigrahi, A. K. Singh, *Bull. Mater. Sci.*, 22 (1999), 975-979.
- [56] L. Fang, H. Zhang, J. B. Yan, W. M. Yang, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 19 (2003), 82-84.
- [57] P. Ganguly, A. K. Jha, J. L. Deori, *Solid State Commun.*, 146 (2008), 472-477.
- [58] K. Li, X. L. Zhu, X. Q. Liu, X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012), 012902.
- [59] M. R. Ranga Raju, R. N. P. Choudhary, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003), 847-853.
- [60] M. R. Ranga Raju, R. N. P. Choudhary, *Mater. Lett.*, 57 (2003), 2980-2987.
- [61] M. R. Ranga Raju, R. N. P. Choudhary, *Mater. Chem. Phys.*, 99 (2006), 135-143.
- [62] X. L. Zhu, X. Q. Liu, X. M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011), 1829-1836.
- [63] X. L. Zhu, X. M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012), 044104.
- [64] R. Palai, R. N. P. Choudhary, H. S. Tewari, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001), 695-700.
- [65] G. C. Miles, M. C. Stennett, I. M. Reaney, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005), 798-802.
- [66] S. Kamba, S. Veljko, M. Kempa, M. Savinov, V. Bovtun, P. Vanek, J. Petzelt, M. C. Stennett, I. M. Reaney, A. R. West, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005), 3069-3073.
- [67] M. C. Stennett, G. C. Miles, J. Sharman, I. M. Reaney, A. R. West, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005), 2471-2475.
- [68] C. Stennett, I. M. Reaney, I. Levin, G. Miles, D. I. Woodward, C. Kirk, A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007), 104114.
- [69] M. Prades, H. Beltran, N. Maso, E. Cordoncillo, A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 104118.
- [70] X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, X. G. Li, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 124110.
- [71] X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, Y. Yuan, *J. Mater. Res.*, 21 (2006), 1787-1792.
- [72] X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, *J. Mater. Res.*, 22 (2007), 2217-2222.
- [73] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, K. Knizek, M. Savinov, J. Petzelt, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007), 0541152007.
- [74] X. L. Zhu, X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010), 032901.
- [75] P. V. Bijumon, V. Kohli, O. Parkash, M. R. Varma, M. T. Sebastian, *Mater. Sci. Eng. B*, 113 (2004), 13-18.
- [76] T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13 (1974), 1065-1071.
- [77] G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, G. Boulon, S. Lecocq, *Eur. J. Sol. State Inorg. Chem.*, 33 (1996), 673-686.
- [78] P. Labbé, H. Leligny, B. Raveau, J. Schneck, J.C. Tolédano, *J. Phys. : Condens. Matter.*, 2 (1989), 25-43.
- [79] J. S. Abell, K. G. Barraclough, I. R. Harris, A. W. Vere, B. Cockayne, *J. Matt. Sci.*, 6 (1971), 1084-1092.
- [80] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), 2355-2364.

- [81] E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962), 665-676.
- [82] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968), 5048-5057.
- [83] G. Foulon, A. Brenier, M. Ferriol, M. T. Cohen-Adad, G. Boulon, *Chem. Phys. Lett.*, 249 (1996), 381-386.
- [84] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, I. V. Verin, L. I. Ivleva, V. I. Simonov, *Crystallogr. Rep.*, 42 (1997), 375-380.
- [85] M. Elaatmani, A. Zegzouti, F. Capitelli, A. G. G. Moliterni, A. Migliori, G. Calestani, *Z Kristallographie*, 218 (2003), 26-31.
- [86] S. Podlozhenov, H. A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler, *Acta Cryst B*, 62 (2006), 960-965.
- [87] Y. Gagou, D. Mezzane, N. Aliouane, J. Fabry, T. Bادهche, A. Zegzouti, M. Lopez, P. Saint-Gregoire, *Ferroelectrics*, 251 (2001), 131-137.
- [88] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, *Acta Cryst. B*, 55 (1999), 459-466.
- [89] I. Levin, M. C. Stennett, G. C. Miles, D. I. Woodward, A. R. West, I. M. Reaney, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006), 122908.
- [90] G. K. Zhang, S. X. Ouyang, L. Fang, L. Q. Qin, Q. Zhang, *J. Wuhan Univ. Technol.*, 16 (2001), 30-33.
- [91] M. P. Trubelja, E. Ryba, D. K. Smith, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996), 1435-1443.
- [92] S. Fabbri, E. Montanari, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 3007-3019.
- [93] L. A. Bursill, P. J. Lin, *Acta Cryst. B*, 43 (1987), 49-56.
- [94] Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N. K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath, *Acta Cryst. B*, 59 (2003), 28-35.
- [95] A. Surmin, P. Fertey, D. Schaniel, T. Woike, *Acta Cryst. B*, 62 (2006), 228-235.
- [96] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, 68 (2012), 101-106.
- [97] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H. L. W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 024101.
- [98] Y. B. Yao, C. L. Mak, B. Ploss, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012), 4353-4361.
- [99] K. Kakimoto, H. Kakimoto, A. Baba, S. Fujita, Y. Masuda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001), 1569-1572.
- [100] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *J. Solid State Chem.*, 196 (2012), 255-266.
- [101] G. Burns, E. A. Giess, D. F. O'Kane, *Proc. 2nd Int. Mtg. on ferroelectrics*, Kyoto Japan, (1969), 153.
- [102] J. Ravez, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991), 1107.
- [103] M. Pouchard, J. P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 14 (1975), 274-282.
- [104] Y. Yang, Y. Liu, J. Meng, Y. Huan, Y. Wu, *J. Alloys Comp.*, 453 (2008), 401-406.
- [105] G. A. Smolenskii, A. I. Agronovskaia, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 3 (1958), 1380-1382.

- [106] E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, S. B. Vakhrushev, *J. Phys. Condens. Matter*, 4 (1992), 3671-3677.
- [107] H. B. Krause, *Acta Cryst. A*, 35 (1979), 1015-1017.
- [108] T. Egami, W. Dmowski, S. Teslic, P. K. Davies, I. W. Chen, H. Chen, *Ferroelectrics*, 206 (1998), 231-244.
- [109] B. Dkhil, J. M. Kiat, G. Baldinozzi, S. B. Vakhrushev, E. Suard, *Phys. Rev. B*, 65 (2001), 024104.
- [110] V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006), 2867-2875.
- [111] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 76 (1987), 241-267.
- [112] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *Phys. Rev. B*, 46, (1992), 8003-8006.
- [113] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell, *Mater. Res. Bull.*, 24 (1989), 201-206.
- [114] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, A. Morell, *J. Phys.: Condens. Matter*, 3 (1991), 8159-8171.
- [115] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Heiwat, A. Morell, *J. Solid State Chem.*, 91 (1991), 350-361.
- [116] Y. Uesu, H. Tazawa, K. Fijishiro, Y. Yamada, *J. Korean Phys. Soc.*, 29 (1996), S703.
- [117] K. Fujishiro, T. Iwase, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J. M. Kiat, S. Mori, N. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69 (2000), 2331-2338.
- [118] Z. G. Ye, H. Schmid, *Ferroelectrics*, 145 (1993), 83-106.
- [119] G. Calvarin, E. Husson, Z. G. Ye, *Ferroelectrics*, 165 (1995), 349-358.
- [120] D. Viehland, M. Wuttig M, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 120 (1991), 71-77.
- [121] R. Sommer, N. K. Yushin, J. J. van der Klink, *Phys. Rev. B*, 48 (1993), 13230-13237.
- [122] E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett*, 74 (1995), 1681-1684.
- [123] J. Ravez, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, 162 (2001), 260-265.
- [124] S. Barre, H. Mutka, C. Roucau, *Phys. Rev. B*, 38 (1988), 9113-9119.
- [125] J. R. Oliver, R. R. Neugaonkar, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, 64, (1988), 37-47.
- [126] J. R. Carruthers, M. Grasso, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970), 1426-1430.
- [127] A. Belous, O. V'yunov, D. Mishchuk, S. Kamba, D. Nuzhnyy, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007), 014111.
- [128] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969), 4699-4713.
- [129] E. O. Chi, A. Gandini, K. M. Ok, L. Zhang, P. S. Halasyamani, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 3616-3622.
- [130] H. Zhang, Z. Liu, H. Liu, L. Fang, H. Liu, *J. Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.*, 20 (2005), 14.
- [131] L. Fang, H. Zhang, T. H. Huang, H. X. Liu, R. Z. Yuan, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004), 1903-1905.

- [132] T. N. Verbitskaia, G. S. Zhdanov, I. N. Venevtsev, S. P. Soloviev, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 3 (1958), 182-192.
- [133] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004), 963-970.
- [134] R. Fahren, M. El Marssi, A. Simon, J. Ravez, *Eur. Phys. J. B*, 9 (1999), 599-604.
- [135] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, *Solid State Commun.*, 113 (2000), 77-82.
- [136] J. Ravez, A. Simon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997), 1199-1209.
- [137] Y. Zhao, D. J. Weidner, *Phys. Chem. Minerals*, 18 (1991), 294-301.
- [138] M. D. Mathews, E. B. Mirza, A. C. Momin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (1991), 305-306.
- [139] I. Levin, T. G. Amos, S. M. Bell, L. Farber, T. A. Vanderah, R. S. Roth, B. H. Toby, *J. Solid State Chem.*, 175 (2003), 170-181.
- [140] A. R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J. M. Kiat, *Phys. Rev. B*, 72 (2005), 205104.
- [141] H. Y. Guo, C. Lei, Z. G. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008), 172901.
- [142] H. Ogihara, C. A. Randall, S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009), 110-118.
- [143] S. S. N. Bharadwaja, J. R. Kim, H. Ogihara, L. E. Cross, S. Trolier-McKinstry, C. A. Randall, *Phys. Rev. B*, 83 (2011), 024106.
- [144] C. Elissalde, A. Villesuzanne, V. Hornebecq, J. Ravez, *Ferroelectrics*, 229 (1999), 1-10.
- [145] J. Ravez, A. Perron, J. P. Chaminade, *C. R. Acad. Sci.*, 274 (1972), 1450.
- [146] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25 (1969), 925-946.
- [147] J. P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 10 (1972), 3751-3752.
- [148] J. Ravez, A. Simon, *C. R. Chimie*, 5 (2002), 143-148.

Chapitre II. Etude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$

Parmi les systèmes dérivés de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, les solutions solides $\text{Ba}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{(1+x)/2}\text{Nb}_{(9-x)/2}\text{O}_{15}$ [1] ou $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [2] présentent un comportement diélectrique original. Dans cette dernière solution solide par exemple, le composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x=0$) est ferroélectrique tandis que $\text{Ba}_2\text{PrFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x=1$) est relaxeur. Dans l'analyse des données expérimentales portant sur la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$, un crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique lors de mesures de permittivité diélectrique sous réchauffement est mise en évidence pour les compositions intermédiaires comprises entre $x=0,2$ et $x=0,8$ (Figure II. 1. a) [2].

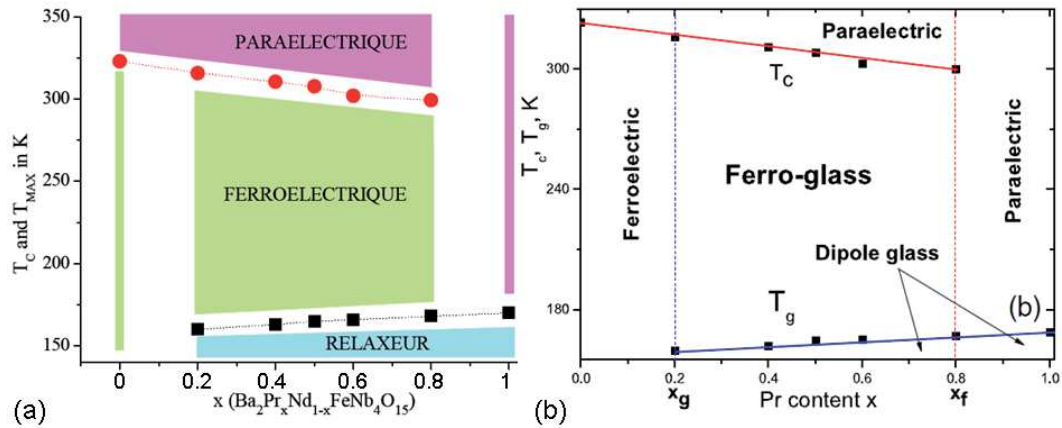


Figure II. 1 : Evolution des températures d'anomalie diélectrique à 1MHz en fonction de x , pour des céramiques de composition $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (a) sur des données extraites de résultats expérimentaux (T_m pour l'état relaxeur et T_C pour l'état ferroélectrique) [2]. (b) déduites en s'appuyant du modèle d'Ising (T_g pour l'état verre dipolaire) [3].

Cependant, une controverse émerge sur la nature exacte de l'anomalie basse température, et en 2010 Stephanovich [3] propose un verre dipolaire plutôt qu'un relaxeur à partir de calculs utilisant le modèle d'Ising et modifie de façon qualitative le diagramme de phase (Figure II. 1. b). La cristallographie des composés TTB étant complexe, il peut être intéressant de rechercher d'autres systèmes avec le même type de comportement.

L'étude préliminaire qui a été réalisée par E. Castel durant sa thèse [4] sur la substitution du niobium par le tantale sur l'ensemble de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) sera présentée. Nous précisons cette étude en travaillant sur les compositions à base de néodyme.

Après avoir présentée la synthèse des composés par voie solide, nous étudierons la structure cristalline de plusieurs compositions par diffraction des rayons et/ou neutronique.

Nous porterons notre attention sur les éventuelles modifications structurales des sites octaédriques dans lesquels sont localisés des ions ferroélectriquement actifs.

Une étude diélectrique approfondie sera menée par la suite sur les céramiques de ce système. Les mesures diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques, et les cycles ferroélectriques seront réalisés sur les céramiques. Ces analyses multiples sont dédiées à la compréhension du comportement diélectrique original pouvant être observé dans les systèmes Nb-Ta. Pour finir, nous discuterons du comportement diélectrique à basse température (relaxeur vs. verre dipolaire).

II.1 TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES REPONSES DIELECTRIQUES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES $Ba_2LnFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$

Le comportement diélectrique de céramiques de formulation $Ba_2LnFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ($Ln^{3+}=La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ et Gd^{3+} , et $x=0, 0,5, 1$ et 3) a été étudié au cours de la thèse d'E. Castel [4]. Des études initiales avaient permis de mettre en évidence une anomalie diélectrique relative à l'état ferroélectrique ($Ln^{3+}=Nd^{3+}, Sm^{3+}$ ou Eu^{3+}) ou relaxeur ($Ln=La^{3+}$ ou Pr^{3+}) en fonction de la terre rare insérée dans les niobates ($x=0$).

Les mesures diélectriques $\epsilon'=f(T)$ extraites de la thèse d'E. Castel sont rappelées ici dans le but de préciser la nature des anomalies diélectriques à basse température (Figure II. 2).

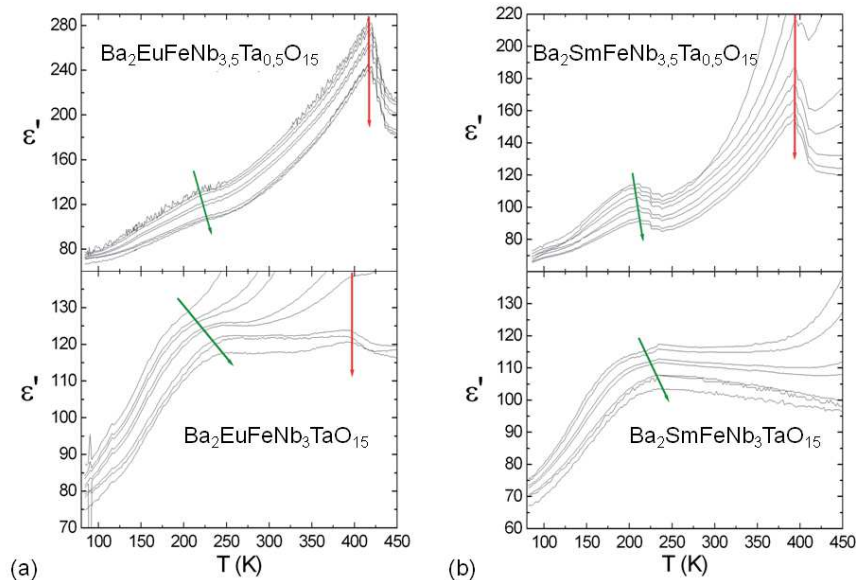


Figure II. 2. Dépendance en température de la permittivité ($f=[250Hz-0,2MHz]$) des céramiques de formulation $Ba_2LnFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ avec (a) $Ln^{3+}=Eu^{3+}$ et (b) $Ln^{3+}=Sm^{3+}$ pour les teneurs en tantale $x=0,5$ (haut) et $x=1$ (bas). Les anomalies diélectriques, ferroélectrique et relaxeur sont représentées par une flèche rouge et verte respectivement [4].

Les niobotantalates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ contenant de l'euprimum et du samarium, présentent diverses séquences d'anomalies diélectriques de 100K à 500K, en fonction de la teneur en tantale :

- ferroélectrique $\rightarrow$ paraélectrique,
- relaxeur $\rightarrow$ ferroélectrique $\rightarrow$ paraélectrique,
- relaxeur $\rightarrow$ paraélectrique.

Les valeurs de T_C et de T_m extraites des mesures diélectriques sur ces céramiques sont répertoriées dans le Tableau II. 1.

Ln^{3+}	$\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (x=0)	$\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ (x=0,5)	$\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_3\text{TaO}_{15}$ (x=1)	$\text{Ba}_2\text{LnFeTa}_4\text{O}_{15}$ (x=4)
La^{3+}	R , $T_m=70\text{K}$	?	?	?
Pr^{3+}	R , $T_m=170\text{K}$	?	?	?
Nd^{3+}	F , $T_C=323\text{K}$	?	?	?
Sm^{3+}	F , $T_C=405\text{K}$	R , $T_m=210\text{K}$ F , $T_C=382\text{K}$	R , $T_m=220\text{K}$	?
Eu^{3+}	F , $T_C=440\text{K}$	R , $T_m=225\text{K}$ F , $T_C=417\text{K}$	R , $T_m=230\text{K}$ F , $T_C=395\text{K}$	?

Tableau II. 1. Récapitulatif des températures d'anomalie diélectrique relatives aux transitions ferroélectriques (F) et relaxeurs (R), notées T_C et T_m ($f=1\text{kHz}$) respectivement, dans les composés de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. Les données sont reprises de la thèse E. Castel (en noir), actualisées (en rouge) et indéterminées (point d'interrogation).

Les niobates $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_2\text{PrFeNb}_4\text{O}_{15}$ présentent un comportement relaxeur, tandis que les mesures diélectriques sur les tantalates $\text{Ba}_2\text{LaFeTa}_4\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_2\text{PrFeTa}_4\text{O}_{15}$ indiquent l'absence d'anomalie diélectrique entre 80K et 500K. L'introduction de tantale dans un niobate étant connu pour diminuer l'amplitude des corrélations ferroélectriques, on peut envisager que les niobotantalates à base de La^{3+} et Pr^{3+} soient relaxeurs dans toute la gamme de substitution avec des T_m diminuant lorsque le taux de tantale augmente. Pour donner une confirmation de principe à cette proposition, l'étude diélectrique de $\text{Ba}_2\text{LaFeTa}_4\text{O}_{15}$ a été entreprise et sera précisée en partie II.2.1.

La substitution du niobium par le tantale dans les composés ferroélectriques, et ce pour de faibles taux de substitution, conduit au crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique. L'examen du comportement diélectrique des niobotantalates à base de Sm^{3+} et Eu^{3+} amène à s'intéresser à l'influence de la substitution du niobium par le tantale dans le composé ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ afin de compléter l'étude du système $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. En effet le niobate de néodyme est le ferroélectrique le plus étudié dans la famille de TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, et les céramiques de cette composition ne présentent que de faibles traces de phases secondaires, contrairement aux céramiques basées sur l'euprimum ou le samarium.

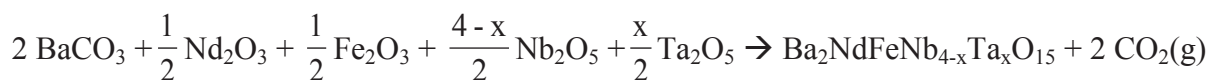
C'est pourquoi les travaux qui suivent visent à élucider le comportement diélectrique des composés appartenant à la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ et étudier leurs structures cristallines.

II.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$

II.2.1 Synthèse par voie solide et analyses chimiques

Les céramiques ont été élaborées, synthétisées par voie solide, en reprenant les conditions expérimentales (températures et durées de palier, vitesses des rampes thermiques) optimisées dans la thèse d'E. Castel [4]. Le premier traitement thermique, appelé chamottage, permet la réaction chimique et la formation des niobatantalates de TTB. Deux chamottages consécutifs sont appliqués à 1280°C avec des vitesses de rampes de 200°C.h^{-1} et une durée de palier de 12h, en appliquant lors du premier chamottage, un palier intermédiaire de décarbonatation de 5h à 900°C .

Cette étape de synthèse s'est faite à partir d'un mélange des réactifs sous forme oxyde et carbonate dans les proportions stœchiométriques selon la réaction suivante, réalisée sous flux d'air enrichi en dioxygène (O_2) :



Les réactifs ont été au préalable broyés manuellement (30 minutes), puis au moyen d'un broyeur planétaire (billes et bol en agate), dans l'éthanol, pendant 1h30 à 500 tours par minutes (avec un sens de rotation alterné tous les quarts d'heure).

Après la synthèse, les pastilles sont mises en forme par compression à froid, puis les échantillons sont frittés à 1360°C pendant 10h avec des vitesses de montée et de descente en température de 100°C.h^{-1} .

Les traitements thermiques (chamottages et frittage) sont réalisés dans le même four à moufle, étalonné au préalable (Annexe A.1) et dans une atmosphère enrichie en oxygène. Après chaque étape, les céramiques sont broyées dans un mortier en agate, et la qualité des chamottes ainsi que celle des poudres frittées est vérifiée par DRX, Figure II. 3.

La position des pics et leur intensité, visibles dans le domaine angulaire $2\theta=[22^\circ-37^\circ]$ (dans lequel sont observées les pics principaux des phases secondaires usuelles) pour les 12 compositions synthétisées, permettent de s'assurer de l'existence d'une phase unique de

structure TTB, les pics de diffraction pouvant être indexés avec la fiche ICDD 46-0232 (composé TTB de formulation $\text{Ba}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$).

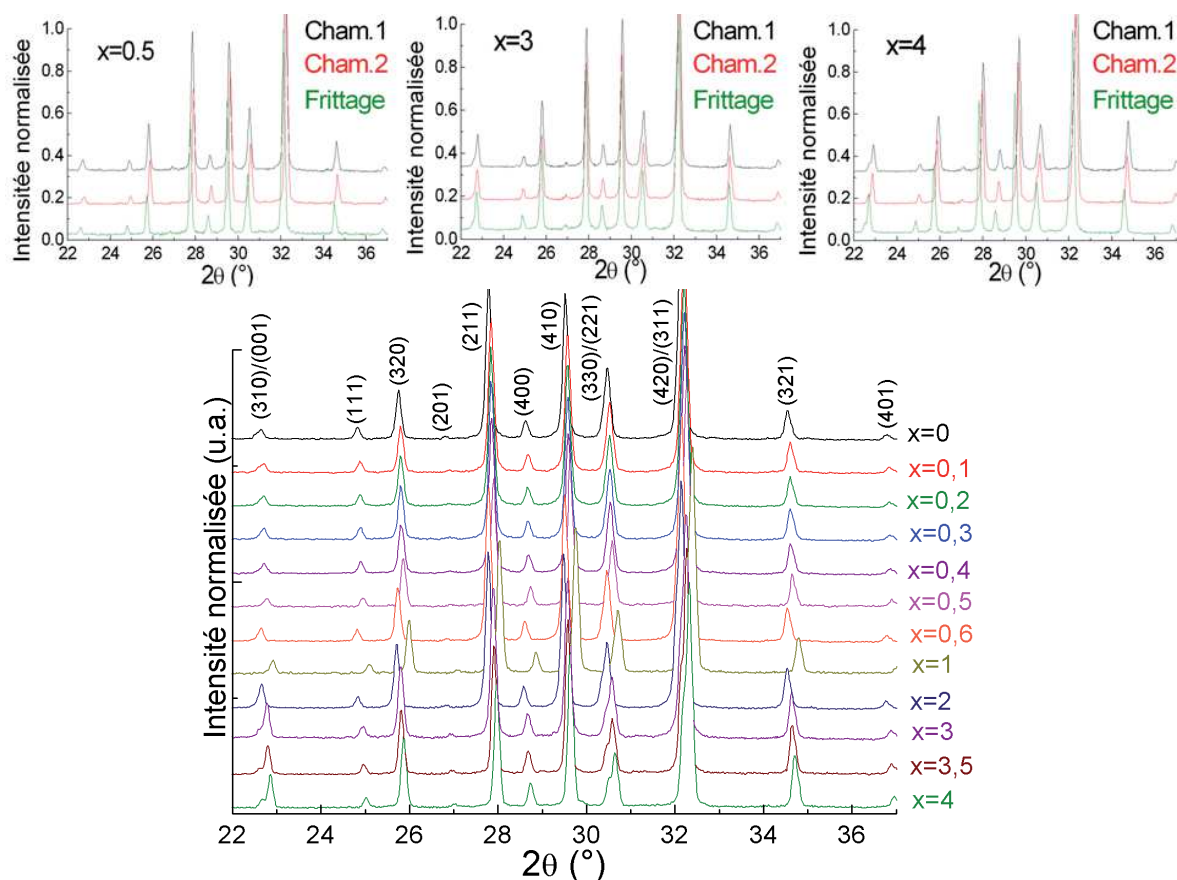


Figure II. 3. Diffractogrammes X ($\lambda_{K\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$) de céramiques de formulation $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ avec $x=0,5$, $x=3$ et $x=4$ après un premier chamottage (cham. 1), un second chamottage (cham. 2) réalisés à 1280°C pendant 12h et un frittage à 1360°C pendant 10h (en haut). Diagrammes de DRX sur poudre de 12 compositions frittées (en bas). La composition $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_3\text{TaO}_{15}$ ($x=1$) présente un décalage en zéro sur le diffractogramme (analyse DRX sur pastille et non sur poudre broyée).

Des détails plus poussés sur l'évolution structurale au sein de cette famille de matériaux seront apportés par les affinements Rietveld présentés dans la partie suivante (partie II.1.3). Pour s'assurer de l'absence d'hexaferite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, composé ferrimagnétique à température ambiante, des mesures magnétiques par SQUID ont été réalisées.

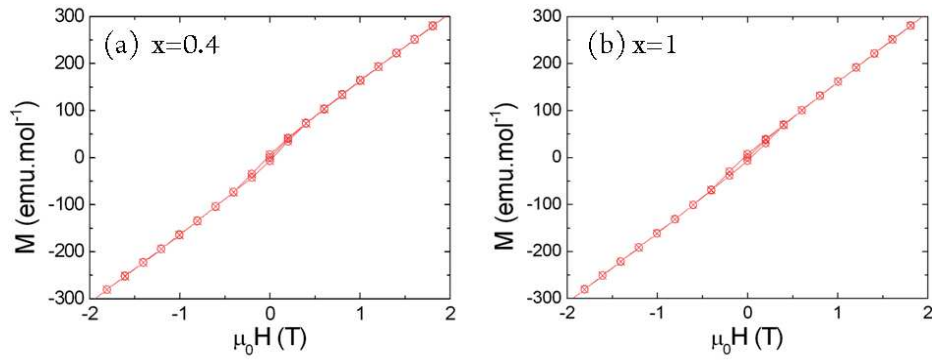


Figure II. 4. Hystérèses magnétique à température ambiante pour (a) $Ba_2NdFeNb_{3,6}Ta_{0,4}O_{15}$ ($x=0,4$) et (b) $Ba_2NdFeNb_3TaO_{15}$ ($x=1$).

Les mesures d'aimantation sous champ magnétique à température ambiante montrent que les échantillons appartenant à la solution solide sont paramagnétiques (Figure II. 4). L'absence d'hystérèse magnétique indique l'absence d'hexaferrite de baryum.

Les céramiques $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ont été analysées par microsonde de Castaing (Annexe A.2.1). L'objectif de cette analyse est de savoir si la substitution du niobium par le tantale est effective sur toute la gamme de composition dans le pseudo diagramme binaire $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ - $Ba_2NdFeTa_4O_{15}$, BNFNO-BNFTO. L'évolution des teneurs cationiques en fonction du taux de tantale dans les céramiques, visible en Figure II. 5, sont calculées en considérant une occupation totale des sites octaédriques, $(Fe+Nb+Ta)=5$.

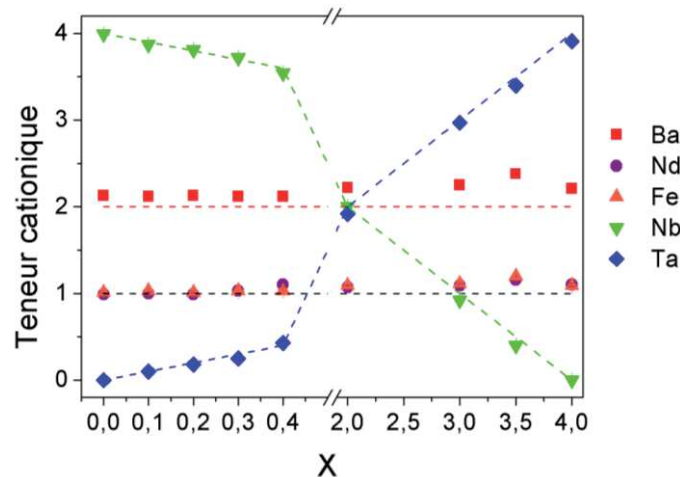


Figure II. 5. Teneurs cationiques extraites des analyses de microsonde de Castaing en fonction de la teneur théorique x en tantale, en considérant les sites octaédriques totalement occupés, soit $\%_{at.}(Fe+Nb+Ta)=5$. Les valeurs expérimentales (points) des céramiques $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ sont comparées aux valeurs théoriques (lignes pointillées).

Pour toutes les céramiques sondées, les pourcentages atomiques des ions Nd^{3+} et Fe^{3+} respectent le rapport cationique théorique $\frac{Nd}{Fe} = 1$. La teneur en baryum est systématiquement supérieure à la valeur théorique, ce qui pourrait être relié à un problème d'étalon. Les

compositions chimiques obtenues en considérant les sites octaédriques pleinement occupés par le fer, le niobium et le tantale sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues. Les microanalyses chimiques confirment donc le succès de la substitution du niobium par le tantale.

Les analyses de DRX sur poudre (présence de la phase TTB), associées aux mesures magnétique (céramiques paramagnétiques) ainsi qu'à l'analyse par Microsonde de Castaing ($X_{Ta(exp.)} \sim X_{Ta(théo.)}$) permettent de confirmer l'étendue de la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ pour les teneurs en tantale comprises entre $x=0$ et $x=4$. Une étude plus approfondie de la structure cristalline est ensuite menée sur ces composés.

II.2.2 Etude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

Evolution des paramètres de maille

Les diagrammes de DRX sur poudre à température ambiante des compositions appartenant à la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ indexés dans le groupe d'espace $P4/mbm$ sont présentés sur la Figure II. 6.

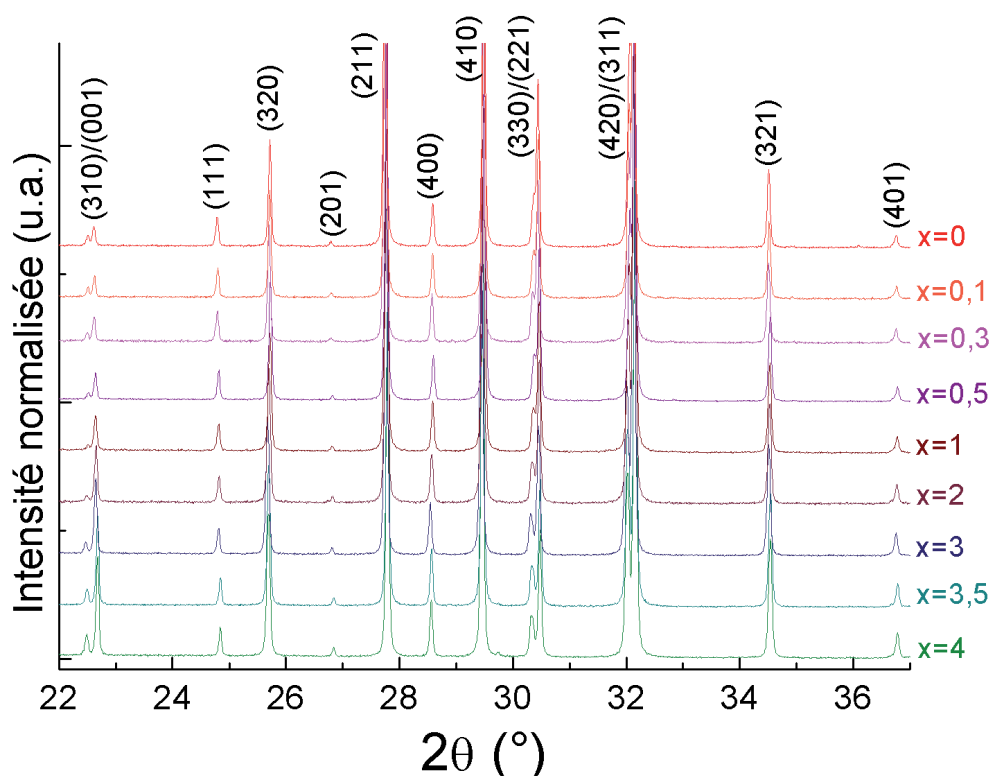


Figure II. 6. Diagrammes de DRX sur poudre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) à température ambiante des céramiques appartenant à la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ avec indexation (hkl) des pics de contribution de Bragg dans le groupe d'espace $P4/mbm$.

La substitution du niobium par le tantale conduit à des modifications dans les diagrammes de DRX sur poudre. On remarque pour certains couples de réflexions, comme par exemple entre (310) et (001) ou encore entre (330) et (221), que l'écart en angles 2θ est d'autant plus prononcé lorsque les compositions sont riches en tantale. Une représentation en 2D des diffractogrammes de rayons X permet d'exalter d'autres modifications en fonction du taux de tantale (Figure II. 7).

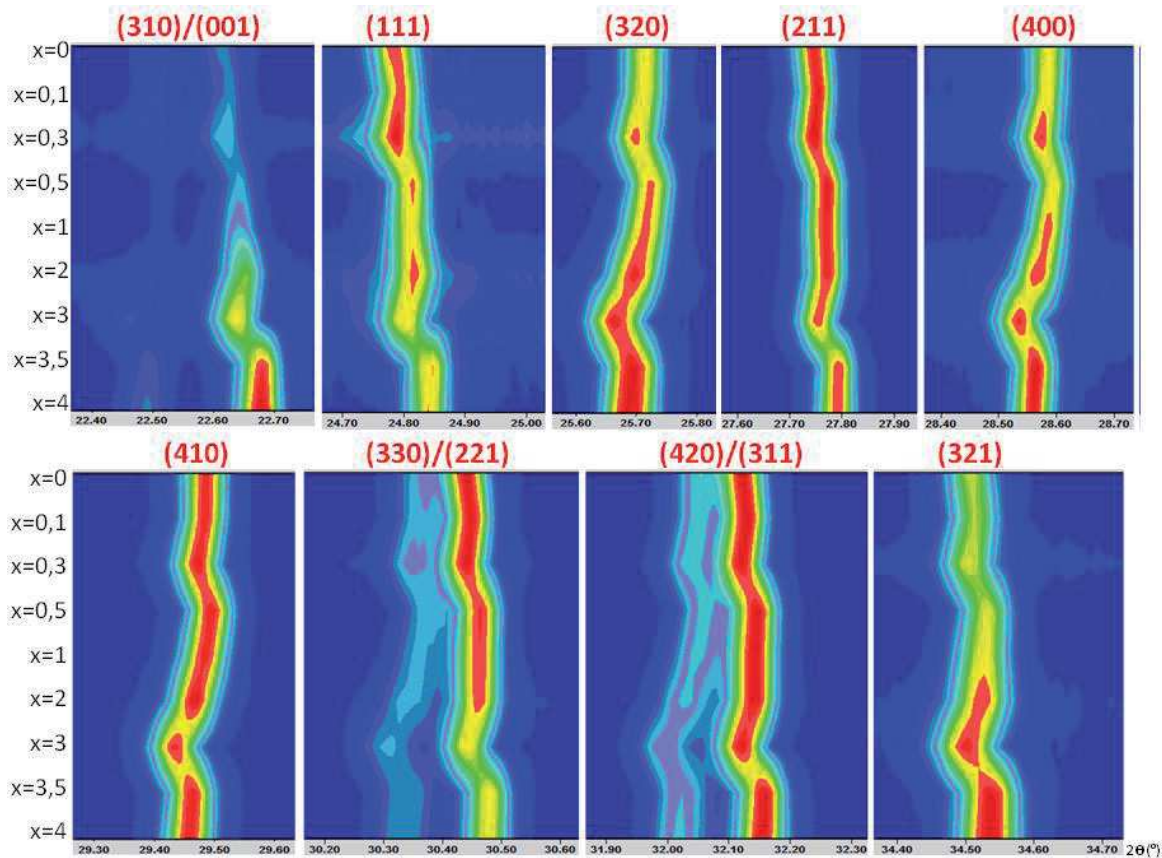


Figure II. 7. Evolution d'une sélection de raies de diffraction en fonction de la composition, à température ambiante. L'indexation est faite dans le groupe d'espace $P4/mbm$. Chaque portion est un zoom différent des diagrammes normalisés.

Dans la solution solide, l'écart de position entre les réflexions (420) et (311) augmente lors de la substitution du niobium par le tantale. Pour les teneurs en tantale $x > 0,5$, l'amplitude des réflexions (001), (320) et (321) semble augmenter graduellement, tandis que celle des réflexions (111), voire (221), semble diminuer. Ces variations en intensité des pics de diffraction (hkl) suggèrent de faibles changements structuraux, qui incitent à entreprendre l'étude de la structure cristalline. Le décalage en positions des pics (hkl) observé entre $x=2$ et $x=3$ suggère quant à lui une contraction de la maille. Les variations des paramètres de maille et du volume unitaire avec la composition x sont alors analysées suite aux affinements de profil (Figure II. 8).

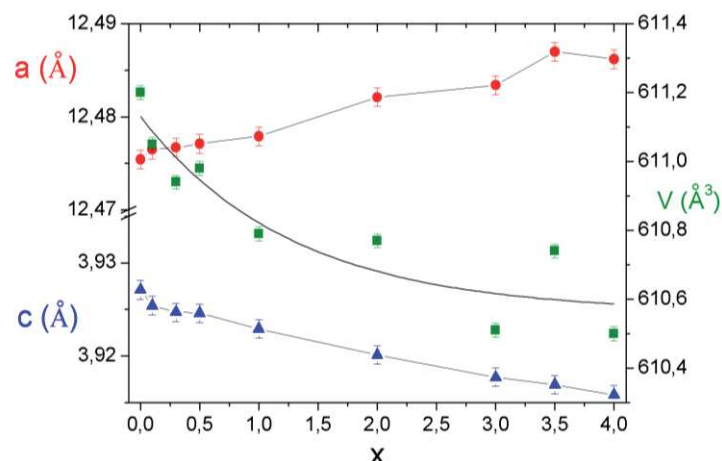


Figure II. 8. Evolution au sein de la solution solide des paramètres de maille et du volume de la maille unitaire, tracé en fonction du taux de substitution, pour des affinements menés dans le groupe d'espace $P4/mbm$. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Les paramètres de maille a augmentent et le paramètre c diminue lorsque x augmente. Cette observation est en accord avec l'évolution des paramètres de maille observée dans des céramiques niobotantalates [5]. Il faut noter qu'entre le niobate et le tantalate, le volume de maille ne varie que de $0,6\text{\AA}^3$, ce qui est assez cohérent avec la faible différence de rayons ioniques ($r_{\text{Ta}^{5+}} = r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64\text{\AA}$ en coordination 6 [6]).

Affinements Rietveld à température ambiante

Dans cette partie sont présentés les résultats des affinements de structure par la méthode de Rietveld basés sur des diagrammes de DRX enregistrés à température ambiante sur des poudres issues de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ (conditions d'enregistrement dans le Tableau A. 1 en annexe). Ces affinements sont menés dans le groupe d'espace $P4/mbm$, en considérant toutes les positions atomiques comme pleinement occupées, par une distribution statistique Fe, Nb, Ta dans le cas particulier des sites octaédriques. Les paramètres de profil, les positions atomiques, et les paramètres de déplacement atomique isotropes des atomes sont affinés. Les facteurs d'agréement sont rapportés dans le Tableau II. 2.

DRX	x=0	x=0,1	x=0,3	x=0,5	x=1	x=2	x=3	x=3,5	x=4
R_p	5,94	5,83	4,52	6,71	7,26	6,00	4,81	6,82	8,85
R_{wp}	7,71	7,52	5,79	8,63	9,34	7,73	6,23	8,79	11,7
R_{Bragg}	6,36	4,61	4,94	4,49	6,06	8,58	4,08	6,12	6,71
χ^2	2,35	1,80	1,75	1,82	1,99	2,29	2,55	2,98	2,42

Tableau II. 2. Caractéristiques de l'affinement Rietveld pour les compositions $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ à partir des données de la diffraction X ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) dans le groupe d'espace $P4/mbm$ à température ambiante.

La Figure II. 9 présente les diagrammes d'affinement Rietveld pour les compositions $x=0,5$ et $x=3,5$ (pour cette composition, les facteurs d'agrément sont les plus élevés) afin d'illustrer la qualité des affinements dans le groupe d'espace $P4/mbm$.

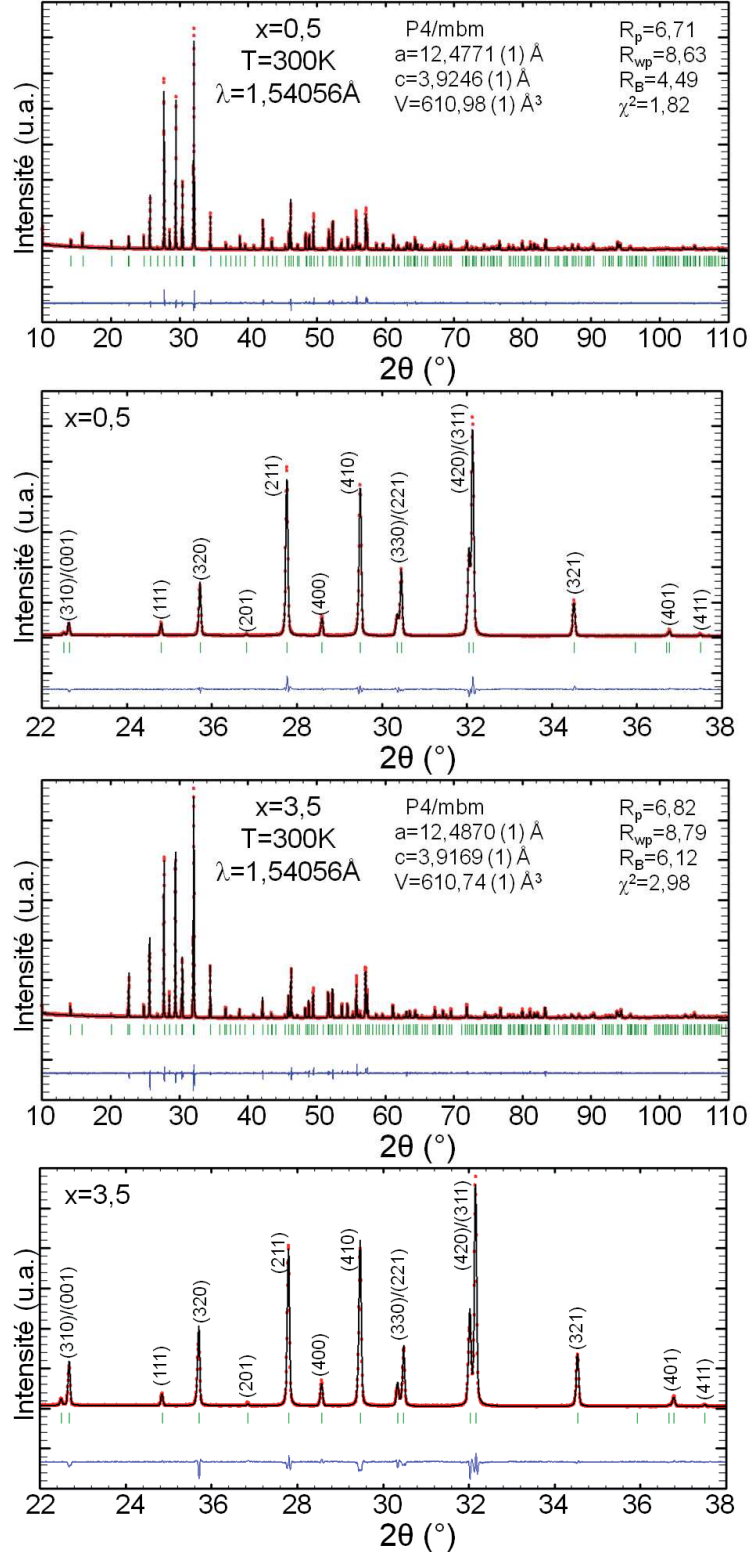


Figure II. 9. Diagrammes observés, calculés et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld (DRX, à température ambiante) pour $Ba_2NdFeNb_{3.5}Ta_{0.5}O_{15}$ ($x=0,5$) et $Ba_2NdFeNb_{0.5}Ta_{3.5}O_{15}$ ($x=3,5$) dans le groupe d'espace $P4/mbm$.

La totalité des pics de diffraction (hkl) sont indexés, leur intensité et leur forme étant reproduites de manière satisfaisante à l'aide des paramètres affinés. Les facteurs d'agréement sont dans l'ensemble encore assez élevés (Tableau II. 2), mais la qualité des affinements (Figure II. 9) est suffisante pour discuter du modèle structural proposé et s'intéresser plus en détail aux paramètres structuraux.

Durant les affinements, nous avons testé la possibilité d'une répartition des atomes Ba et Ln entre les sites A et B, ainsi que celle des atomes Fe, Nb et/ou Ta entre les deux sites octaédriques M(1) et M(2). L'affinement des taux d'occupation permet de confirmer la répartition cationique suivante : Ba en site A (pentagonal), Ln en site B (carré) et Fe, Nb et/ou Ta en site M(1) et M(2) (octaédriques), en distribution statistique.

Les positions atomiques pour les 9 compositions étudiées sont rassemblées dans les Tableaux A.3 et A.4 en annexe. A titre d'exemple, les positions atomiques pour $x=0,5$ et $x=3,5$ sont listées dans le Tableau II. 3.

Ba ₂ NdFeNb _{3,5} Ta _{0,5} O ₁₅ (x=0,5)					Ba ₂ NdFeNb _{0,5} Ta _{3,5} O ₁₅ (x=3,5)			
Atom.	Wyck.	x	y	z	Wyck.	x	y	z
Ba(1)	8j	0,3200(1)	0,8384(1)	0,5	8j	0,3192(1)	0,8399(1)	0,5
Nd(1)	2b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
M(1)	2d	0	0,5	0	2d	0	0,5	0
M(2)	8i	0,2140(1)	0,0744(1)	0	8i	0,2139(1)	0,0750(1)	0
O(1)	2c	0	0,5	0,5	2c	0	0,5	0,5
O(2)	4g	0,2187(4)	0,7187(4)	0	4g	0,2210(6)	0,7210(6)	0
O(3)	8i	0,0636(5)	0,1349(4)	0	8i	0,0621(8)	0,1400(7)	0
O(4)	8i	0,1551(4)	0,4936(3)	0	8i	0,1503(6)	0,4923(5)	0
O(5)	8j	0,1984(4)	0,0750(6)	0,5	8j	0,1980(7)	0,0737(8)	0,5

Tableau II. 3. Coordonnées atomiques de Ba₂NdFeNb_{3,5}Ta_{0,5}O₁₅ (x=0,5) et Ba₂NdFeNb_{0,5}Ta_{3,5}O₁₅ (x=3,5) obtenues par DRX en P4/mbm.

L'évolution des coordonnées des cations en fonction de x est visible sur la Figure II. 10. Sur l'ensemble de la solution solide, les positions atomiques des cations sont remarquablement stables. A contrario, aucune évolution particulière ne se dégage des positions anioniques suivant le taux de substitution (Tableaux A.3 et A.4 en l'annexe), suggérant une répartition particulière du réseau anionique qu'il est primordial d'étudier.

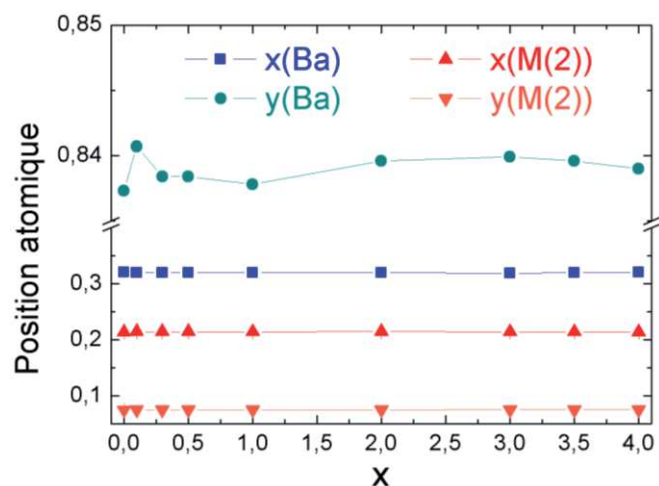


Figure II. 10. Evolution des positions atomiques des cations en fonction du taux de substitution x .

Les positions atomiques sont en accord avec la structure cristalline de type TTB (Figure II. 11).

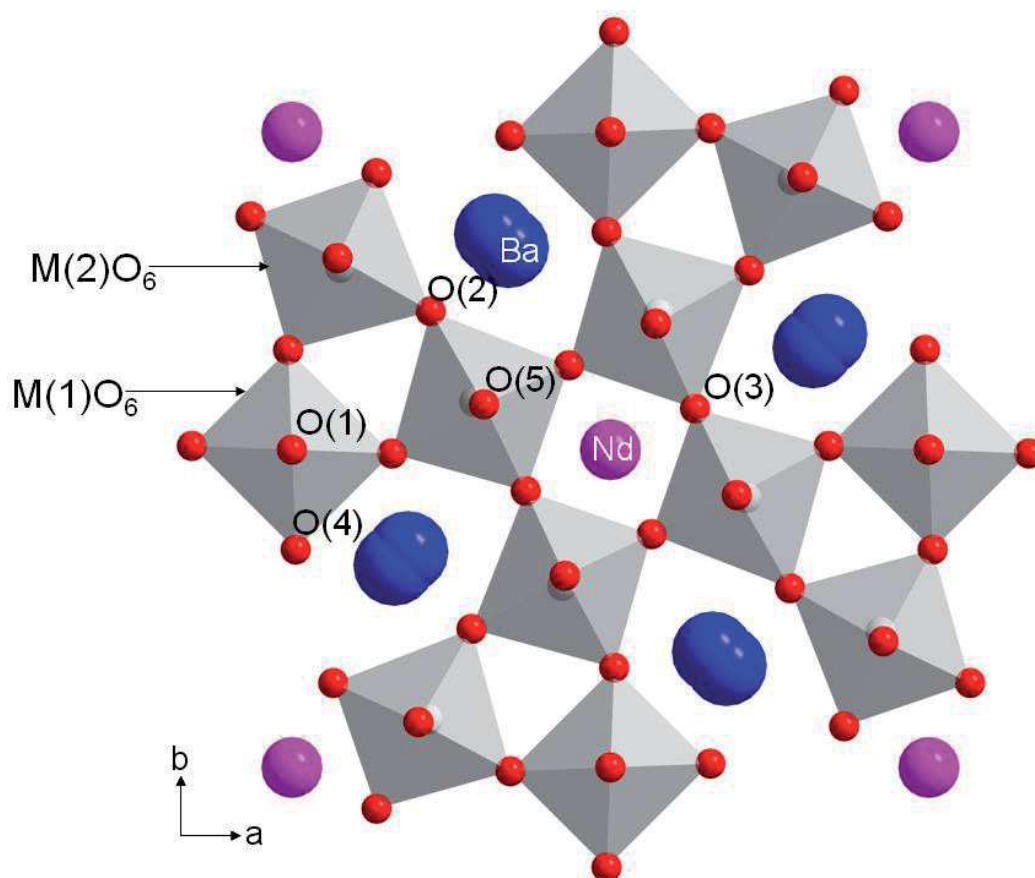


Figure II. 11. Structure cristalline TTB de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. Les atomes de Fe, Nb et/ou de Ta sont localisés dans les octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$ régulier et $\text{M}(2)\text{O}_6$ irrégulier.

On s'intéresse maintenant aux facteurs de déplacement atomique isotrope des atomes.

$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	x=0	x=0,1	x=0,3	x=0,5	x=1	x=2	x=3	x=3,5	x=4
Ba(1)	-0,002(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,002(1)	0,001(1)	0,005(1)	-0,005(1)	0,004(1)	0,004(1)
Nd(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,009(1)	0,002(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,001(1)	0,009(1)	0,007(1)
M(1)	0,019(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,002(3)	0,008(1)	0,001(1)	-0,009(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
M(2)	-0,003(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,004(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,006(1)	0,002(2)	0,001(1)
O(1)	0,023(4)	0,017(4)	0,026(4)	0,016(3)	0,021(4)	0,037(6)	0,016(5)	0,034(6)	0,036(6)
O(2)	-0,007(2)	0,003(2)	0,004(3)	-0,004(2)	-0,005(1)	0,012(4)	-0,002(3)	0,007(3)	-0,004(3)
O(3)	0,028(2)	0,045(3)	0,055(3)	0,043(2)	0,023(2)	0,043(3)	0,038(3)	0,049(3)	0,034(3)
O(4)	0,009(1)	0,008(1)	0,006(2)	0,010(1)	0,005(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,012(2)	0,011(2)
O(5)	0,042(2)	0,048(2)	0,044(2)	0,038(2)	0,029(2)	0,033(3)	0,048(3)	0,045(3)	0,035(3)

Tableau II. 4. Facteurs de déplacement isotrope pour les compositions $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$. Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Les paramètres de déplacement atomique isotropes des cations sont faibles pour les compositions niobotantalates. La position du site M(1) présente cependant une valeur élevée pour x=0 et une valeur significativement négative pour x=3. Dans le cas du niobate BNFNO (x=0), ce paramètre suggère en site octaédrique M(1) un déplacement atomique des atomes de Fe et de Nb. La composition x=3 présente une contraction de sa maille unitaire, comparée à x=2 et x=3,5, engendrant ainsi des contraintes dans les paramètres affinés.

Les paramètres de déplacement atomique isotropes des oxygènes sont élevés, en particulier ceux des oxygènes O(1), O(3) et O(5), ce qui suggère qu'ils sont affectés par une perturbation structurale, telle que les modulations fréquemment rencontrées dans les matériaux de structure TTB.

Le Tableau II. 5 rassemble les principales distances cations-anions issues des affinements pour les différentes compositions étudiées.

DRX	x=0	x=0,1	x=0,3	x=0,5	x=1	x=2	x=3	x=3,5	x=4
Nd(1)-O(3) x8	2,691(4)	2,712(4)	2,700(4)	2,704(4)	2,702(4)	2,718(6)	2,723(6)	2,737(6)	2,730(6)
Nd(1)-O(5) x4	2,596(6)	2,655(5)	2,616(5)	2,646(5)	2,624(5)	2,650(8)	2,636(8)	2,638(9)	2,636(9)
<Nd(1)-O>	2,659	2,693	2,672	2,685	2,676	2,695	2,694	2,704	2,699
M(1)-O(1) x2	1,964(1)	1,963(1)	1,962(1)	1,962(1)	1,961(1)	1,960(1)	1,959(1)	1,958(1)	1,958(1)
M(1)-O(4) x4	2,064(6)	1,950(5)	1,932(5)	1,937(5)	2,004(5)	1,893(6)	1,876(6)	1,879(6)	1,912(7)
<M(1)-O>	2,031	1,954	1,942	1,945	1,989	1,915	1,904	1,905	1,927
M(2)-O(2) x1	1,982(5)	1,994(5)	1,993(5)	1,986(5)	1,986(5)	2,003(8)	2,001(6)	1,997(8)	2,002(8)
M(2)-O(3) x1	1,993(7)	2,036(7)	2,036(7)	2,023(6)	2,001(6)	2,027(9)	2,058(9)	2,063(9)	2,034(9)
M(2)-O(3)' x1	2,008(7)	1,970(7)	1,976(7)	1,985(6)	2,006(6)	1,985(9)	1,948(8)	1,945(8)	1,967(9)
M(2)-O(4) x1	1,822(6)	1,902(5)	1,918(5)	1,919(5)	1,859(5)	1,961(7)	1,983(6)	1,985(7)	1,951(8)
M(2)-O(5) x2	1,980(1)	1,972(1)	1,975(7)	1,972(1)	1,977(1)	1,970(1)	1,970(1)	1,969(1)	1,968(1)
<M(2)-O>	1,961	1,974	1,979	1,976	1,968	1,986	1,988	1,988	1,982

Tableau II. 5. Principales distances cations-anions pour les compositions $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$.

Dans toutes les compositions, le néodyme est exclusivement localisé dans les sites de section carrée. Nous remarquons cependant que les distances Nd(1)-O varient avec le taux de substitution, sans pour autant suivre une tendance claire.

La substitution du niobium par le tantale dans les sites octaédriques provoque la diminution des distances moyennes M(1)-O accompagnée d'une augmentation des distances moyenne M(2)-O. Cette observation surprenante suggère que la répartition des cations métalliques entre les sites M(1) et M(2) est susceptible d'évoluer au sein de la solution solide, sans quoi toutes les distances de liaison devraient évoluer de concert. Le réseau octaédrique dans la structure TTB est donc sensible à la substitution Nb-Ta, ce qui pourrait contribuer à l'évolution de la réponse diélectrique au sein de la solution solide.

Une description fiable du réseau cationique est fournie par l'analyse des données de la DRX, dans le groupe d'espace P4/mbm à température ambiante, tandis que les facteurs de déplacement atomiques important de certains atomes d'oxygène suggèrent la présence d'une perturbation structurale. Nous allons désormais approfondir l'étude structurale au moyen de la thermodiffraction des rayons X.

Evolution en température

L'évolution des diagrammes de DRX des compositions riches en niobium est représentée sur la Figure II. 12 à basse température (de 300K à 10K) pour $x=0,3$, puis à haute température (Figure II. 13, de 25°C à 1000°C) pour $x=0,1$. Ces diagrammes sont comparés au tantalate $\text{Ba}_2\text{NdFeTa}_4\text{O}_{15}$ ($x=4$). Que ce soit lors de l'étude basse température ($T < 300\text{K}$) ou haute température, les données enregistrées n'ont révélé aucune transition structurale évidente.

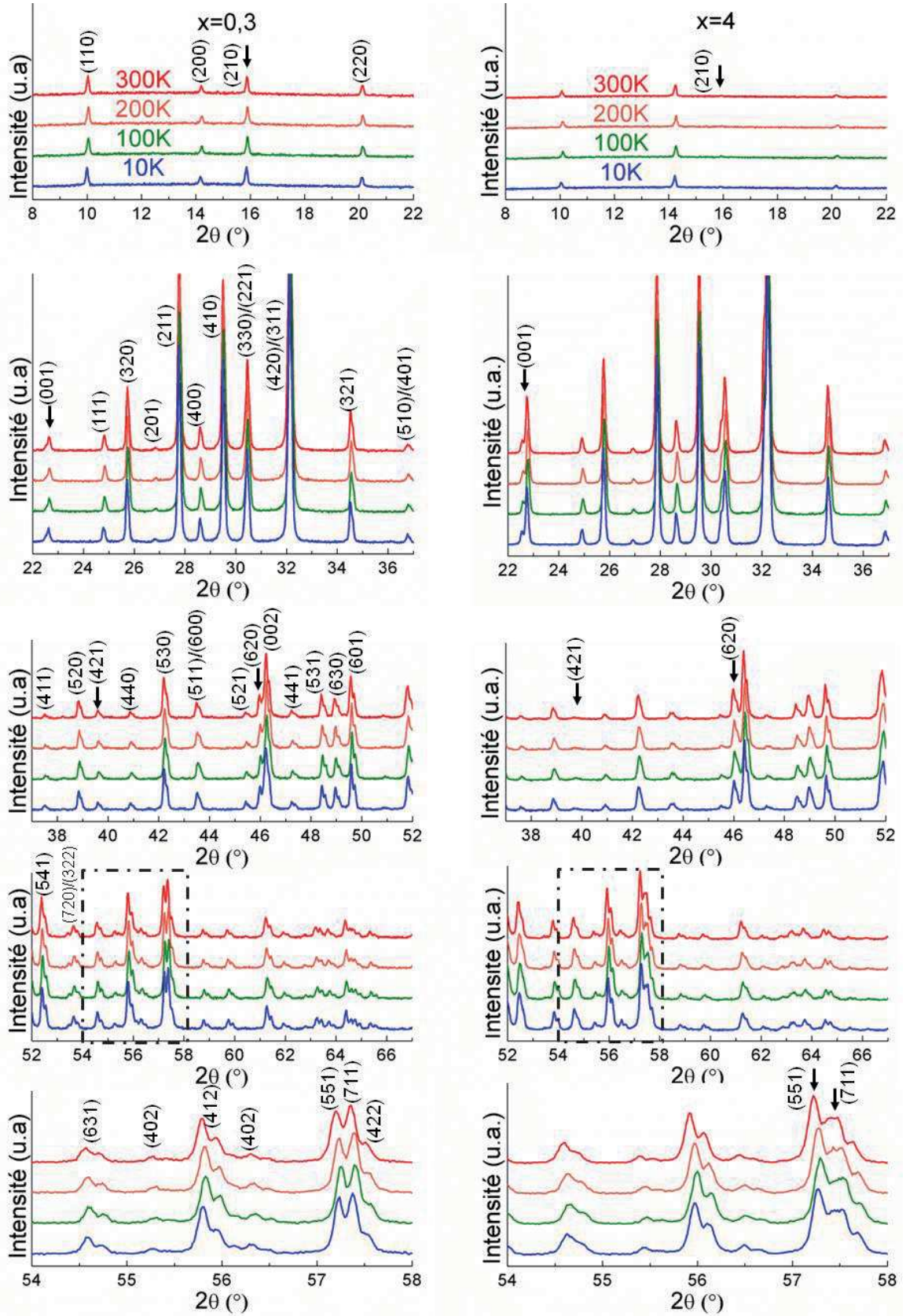


Figure II. 12. Thermodiffraction des rayons-X pour $Ba_2NdFeNb_{3.7}Ta_{0.3}O_{15}$ ($x=0,3$) et BNFTO ($x=4$) en refroidissement de 300K à 10K. Les flèches montrent les différences entre les diagrammes pour $x=0,3$ et $x=4$.

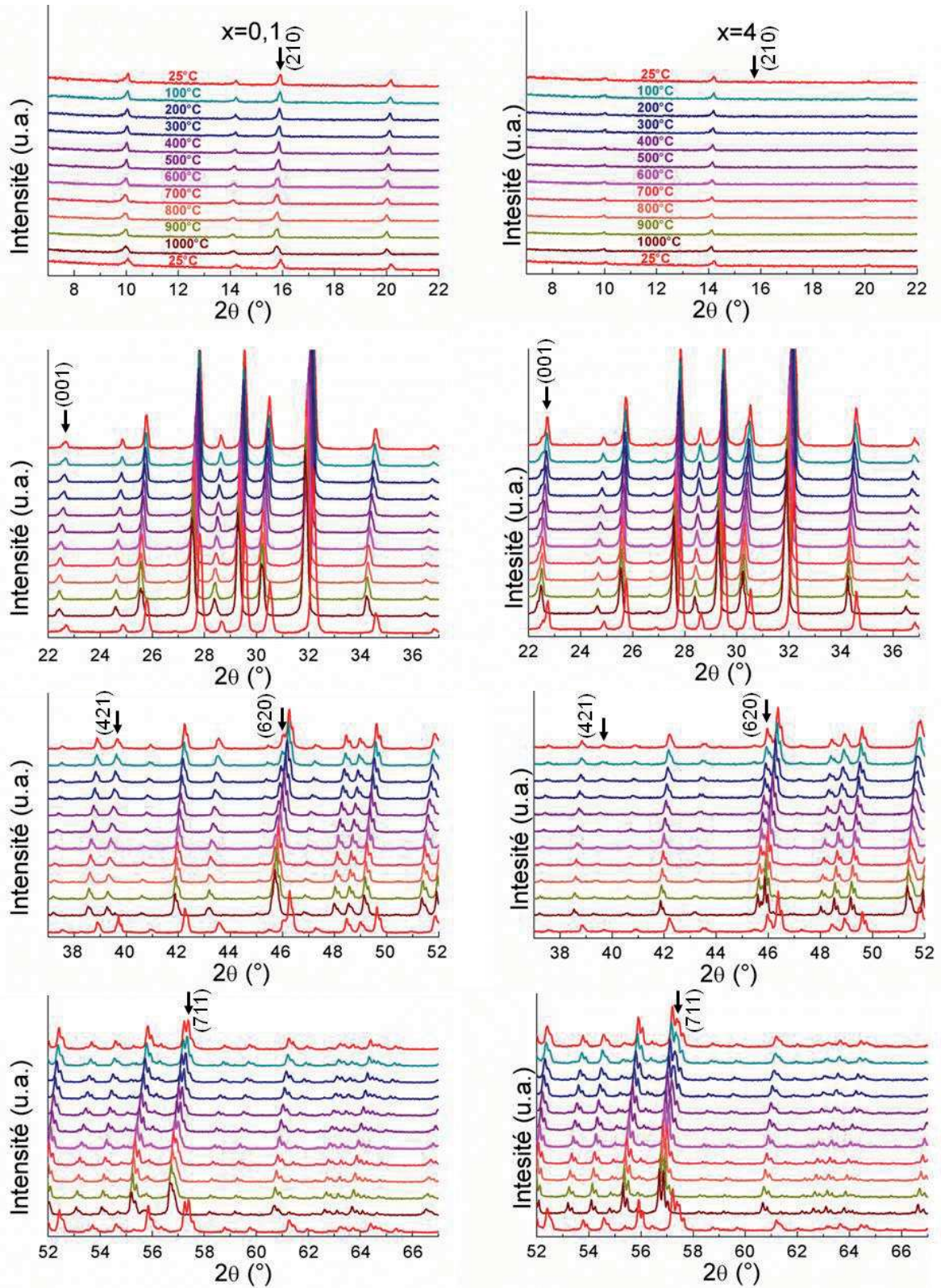


Figure II. 13. Thermodiffraction des rayons-X pour $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{15}$ ($x=0,1$) et BNFTO ($x=4$) en réchauffement de 25°C à 1000°C, puis à température ambiante (25°C). Les flèches montrent les différences entre les diagrammes pour $x=0,1$ et $x=4$.

Des différences sont observées sur quelques réflexions entre la composition $x=0,1$ et $x=4$. Le diagramme du tantalate présente des pics (210), (421), (711) atténués, et des pics (001), (551), (620) intenses. Ces observations restent vraies pour $x=0,3$ comparé à $x=4$ à haute température ($>300\text{K}$), avec des évolutions de ces pics de diffraction lors du réchauffement. C'est pourquoi nous avons vérifié l'évolution des paramètres de maille en température. Nous observons ainsi que les paramètres de maille augmentent linéairement lors du réchauffement (Figure II. 14), et ceci sans changement de symétrie, dans les limites de précision imposées par les conditions expérimentales de la DRX en température.

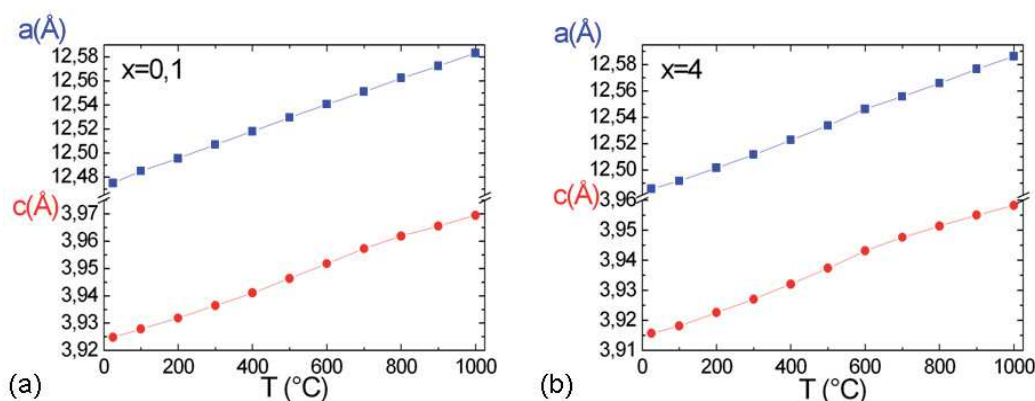


Figure II. 14. Variations des paramètres de maille pour (a) $x=0,1$ et (b) $x=4$ dans la gamme de température $[25-1000]^{\circ}\text{C}$.

Afin d'approfondir l'étude du réseau anionique, nous avons entrepris une étude par diffraction neutronique sur poudre, présentée dans la suite.

II.3 ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

L'étude structurale, qui a été menée par DRX sur les poudres de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ a permis d'établir la structure de base dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$. L'analyse des paramètres déplacements atomiques des oxygènes, et des distances M-O a permis de montrer une agitation des oxygènes. L'analyse de la structure cristalline par DN, grâce à un meilleur contraste anions/cations en diffraction neutronique (DN) par comparaison à la diffraction des rayons X (DRX), permettra d'exalter les contributions du réseau anionique qui sont cruciales concernant la cristalochimie des TTB.

Les expériences de diffraction neutronique ont été programmées en fonction des réponses diélectriques découvertes au sein de la solution solide, et qui seront présentées dans la section suivante. Pour clarifier le choix des conditions expérimentales, les séquences d'anomalies diélectriques des composés sont néanmoins données dans le Tableau II. 6.

	Etude diélectrique		Etude structurale
	Réchauffement	Refroidissement	T
x=0,3	R (165K) → F (315K) → P	P → F (230K) → R (165K)	100K (R), 300K (*), 400K (P)
x=0,5	R (190K) → F (300K) → P	P → R (190K)	300K (P)
x=1	R (150K) → P	P → R (150K)	300K (P)
x=4	R (60K) → P	P → R (60K)	300K (P)

Tableau II. 6. Températures choisies pour l'étude structurale par diffraction neutronique d'une sélection de composition. Les réponses diélectriques (R, relaxeur ; F, ferroélectrique ; P, paraélectrique) des céramiques, en réchauffement et en refroidissement sont présentées. (*) Pour x=0,3 à T=300K, l'enregistrement n'a pu être effectué en raison d'un problème technique.

Nous avons choisi d'étudier la structure cristalline des compositions x=0,5, x=1 et x=4 en phase paraélectrique à température ambiante (comme en DRX), et à basse température (T=100K) où la composition x=0,3 présente un comportement relaxeur, que l'on souhaite comparer à son état paraélectrique (T=400K). Malheureusement, cette composition n'a pas pu être mesurée à T=300K (état ferroélectrique ou paraélectrique induit par l'hystérèse thermique) en raison d'un problème technique (chute de la puissance du réacteur au LLB, Saclay).

II.3.1 Etude diélectrique et structurale préliminaire du tantalate $\text{Ba}_2\text{LaFeTa}_4\text{O}_{15}$

Dans un premier temps, nous présentons une étude structurale et diélectrique du composé $\text{Ba}_2\text{LaFeTa}_4\text{O}_{15}$ (abrégé BLFTO dans la suite du mémoire). Cette étude vise à confirmer la persistance du comportement relaxeur (Cf. II.1.1) observé dans le niobate homologue, qui est considéré comme la composition prototype des niobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (BLFNO). Par analogie, cela nous permettra également de disposer d'informations plus poussées sur une composition prototype pour les tantalates.

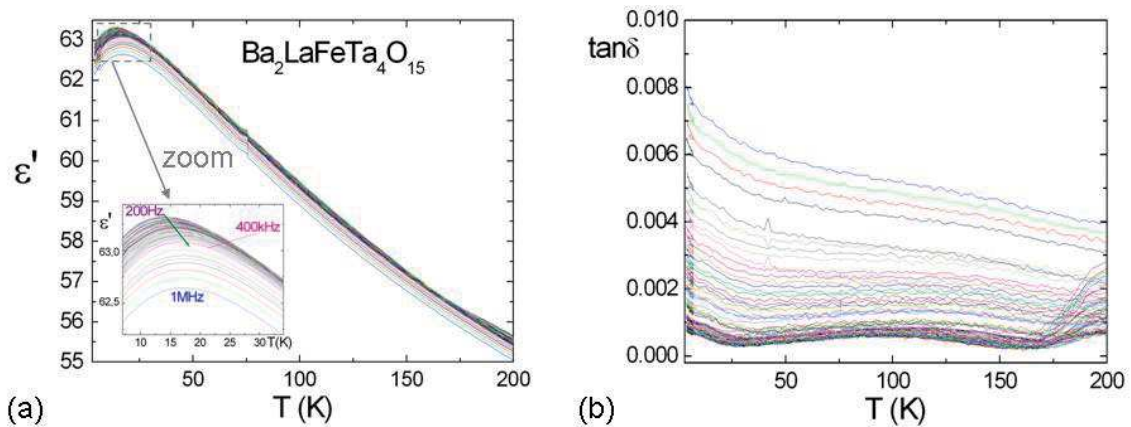


Figure II. 15. Evolution (a) de la permittivité ϵ' et (b) des pertes $\tan\delta$ de BLFTO dans la gamme en température [3K-200K], pour des fréquences comprises entre 200Hz et 1MHz. (a) Figure insérée : Le zoom sur la réponse à basse température permet de visualiser l'anomalie relaxeur (flèche verte) aux faibles fréquences, $f=[200\text{Hz}-400\text{kHz}]$.

Le composé BLFTO présente une permittivité relativement faible et une anomalie relaxeur à basse température, avec une dispersion diélectrique relativement limitée entre $T_m(200\text{Hz})=14\text{K}$ et $T_m(400\text{kHz})=18\text{K}$. On remarque de très faibles pertes diélectriques qui sont inférieures à 1% dans toute la gamme de températures. Cependant une augmentation des pertes diélectriques (et une diminution de la permittivité) est visible aux plus hautes fréquences ($f > 400\text{kHz}$), liée à la contribution des câbles de mesure, et visible en raison de la très faible valeur des pertes. Bien que l'amplitude de l'anomalie relaxeur de BLFTO soit très faible ($\epsilon'_{\text{max}} \sim 63$), elle est comparable au relaxeur BLFNO ($\epsilon'_{\text{max}} \sim 71$) [2]. La mesure diélectrique confirme par ailleurs qu'à température ambiante et jusqu'à environ 20K, BLFTO présente un comportement paraélectrique.

La structure cristalline de la phase paraélectrique de BLFTO a été affinée dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$ ($n^\circ 127$), à partir des données de la diffraction neutronique sur poudre, en utilisant la méthode de Rietveld. L'affinement des paramètres de maille, des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomique isotropes conduit à une convergence vers une solution acceptable. Les paramètres de déplacement atomiques isotropes sont plus importants pour les oxygènes comparés à ceux des cations. Une tentative est alors entreprise afin d'améliorer la description du réseau anionique : Affiner les facteurs de déplacement atomique anisotrope relatifs aux oxygènes. Cette stratégie améliore de façon significative la qualité de l'affinement structural avec des facteurs d'agrement de $R_B=4,88$ et $\chi^2=7,99$ ($R_B=8,60$ et $\chi^2=15,2$ précédemment lors de l'affinement des facteurs B_{iso}). Cette évolution de l'affinement suggère que le réseau anionique de BLFTO est affecté par une perturbation structurale, probablement une modulation telle que celles fréquemment rencontrées dans les TTB.

Sur la Figure II. 16 sont représentés les diagrammes de DN ajusté et calculé ainsi que leur différence. Les paramètres de maille obtenus pour cette phase sont : $a=b=12,5241(1)\text{\AA}$ et $c=3,9342(1)\text{\AA}$. Malgré la bonne qualité globale de l'affinement, on peut remarquer dans le diagramme différence quelques résidus qui pourraient être dus aux satellites d'une modulation aperiodique (aucun abaissement de symétrie ne permettant leur prise en compte).

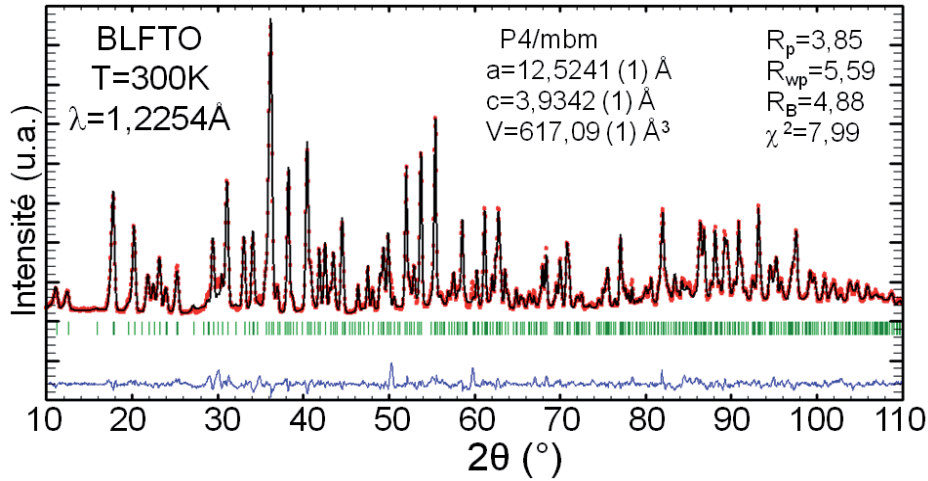


Figure II. 16. Affinement Rietveld dans le groupe d'espace $P4/mbm$ à température ambiante pour le composé BLFTO : diagramme observé (points rouges), calculé (ligne noire) et différence (ligne bleue).

Les coordonnées atomiques (incluant la distribution de Fe et Ta en site octaédrique), les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique affinés à l'aide de la diffraction neutronique sont listées dans le Tableau II. 7.

At. Wyck.	x	y	z	Occ.	B_{11} (Å ²)	B_{22} (Å ²)	B_{33} (Å ²)	B_{12} (Å ²)
Ba(1) δj	0,3174(3)	0,8397(3)	0,5	100	0,002(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,005(2)
La(1) $2b$	0	0	0,5	97(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,014(2)	0
Fe(1) $2d$	0	0,5	0	15(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,010(2)	-0,008(2)
Ta(1) $2d$	0	0,5	0	85(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,010(2)	-0,008(2)
Fe(2) $8i$	0,2136(1)	0,0753(1)	0	21(2)	0,001(1)	0,003(1)	0,002(8)	-0,005(9)
Ta(2) $8i$	0,2136(1)	0,0753(1)	0	79(2)	0,001(1)	0,003(1)	0,002(8)	-0,005(9)
O(1) $2c$	0	0,5	0,5	100	0,053(3)	0,053(3)	0,003 (3)	0,030(4)
O(2) $4g$	0,2189(2)	0,7189(2)	0	100	0,007(1)	0,007(1)	0,015(2)	-0,001(1)
O(3) $8i$	0,0646(2)	0,1345(2)	0	100	-0,002(1)	0,017(2)	0,062(2)	0,002(1)
O(4) $8i$	0,1571(2)	0,4931(2)	0	100	0,002(1)	0,012(2)	0,032(2)	-0,008(1)
O(5) δj	0,1991(2)	0,0730(4)	0,5	100	0,027(2)	0,093(3)	0,004(1)	-0,027(2)

Tableau II. 7. Positions atomiques, taux d'occupation (Occ.), et facteurs de déplacement atomique (B) de BLFTO issus de l'affinement dans le groupe d'espace $P4/mbm$ sur les enregistrements de neutrons. Les valeurs de B_{aniso} élevées et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

L'affinement des taux d'occupation confirme la localisation des atomes de baryum en site δj et de lanthane en site $2b$ dans les canaux de section pentagonale et carrée respectivement. Le contraste significatif en diffraction neutronique sur les longueurs de diffusion : $B_{cohérent}(Fe^{3+})=9,45$ fm et $B_{cohérent}(Ta^{5+})=6,91$ fm confirme ainsi (compte-tenu des erreurs associées) la distribution quasi-statistique du fer et du tantale dans les sites octaédriques, bien que le site M(1) semble légèrement enrichi en tantale.

Les sites occupés par les atomes en côte $z=0$ ou $z=0,5$, dans le groupe d'espace $P4/mbm$, imposent des facteurs de déplacement atomique B_{13} et B_{23} nuls. Les valeurs négatives des facteurs B_{12} de certains atomes peuvent être reliées au fait que la direction $[110]$ est celle où intervient généralement une modulation dans la structure TTB. Les valeurs de B_{11} ,

B_{22} , et B_{33} donnent quant à elles des indications sur les directions selon lesquelles le réseau anionique est distordu. Les facteurs de déplacements anisotropes des oxygènes suggèrent un déplacement des oxygènes apicaux O(1) et O(5) dans le plan ab et pour les oxygènes équatoriaux O(2), O(3) et O(4) le long de l'axe c .

L'affinement des données de la diffraction neutronique pour le composé BLFTO met en évidence une symétrie quadratique de la maille de base, et donne des indices de la présence d'une modulation structurale à température ambiante (et donc bien au-delà de l'anomalie relaxeur). Cela suggère que les TTb doivent être décrits dans une symétrie quadratique, les résidus identifiés dans les diagrammes différences, ainsi que les valeurs négatives ou anormalement élevées de certains paramètres de déplacement atomiques identifiées au cours des affinements, pouvant se justifier par une structure modulée, fréquente dans les structures TTb (Partie I.2.3.2).

II.3.2 Etude structurale des composés de la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$

BNFTO à température ambiante

Le tantalate de néodyme BNFTO appartient à la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ($x=4$), et s'apparente chimiquement au tantalate de lanthane BLFTO, précédemment étudié. Cela autorise la comparaison de ces deux compositions d'un point de vue structural. Dans cette optique, les données neutron enregistrées sur la poudre de BNFTO ont été affinées dans le groupes d'espace quadratique $P4/mbm$. Les facteurs d'agrément finaux s'établissent aux valeurs suivantes : $R_p=3,52$, $R_{wp}=5,15$, $R_B=6,07$, $\chi^2=15,1$ (Figure II. 17). On peut remarquer, dans le diagramme différence, des résidus localisés dans les mêmes portions du diagramme que ceux observés lors de l'affinement de BLFTO. Néanmoins ces résidus sont plus importants et expliquent les valeurs plus élevées des facteurs d'agrément pour BNFTO.

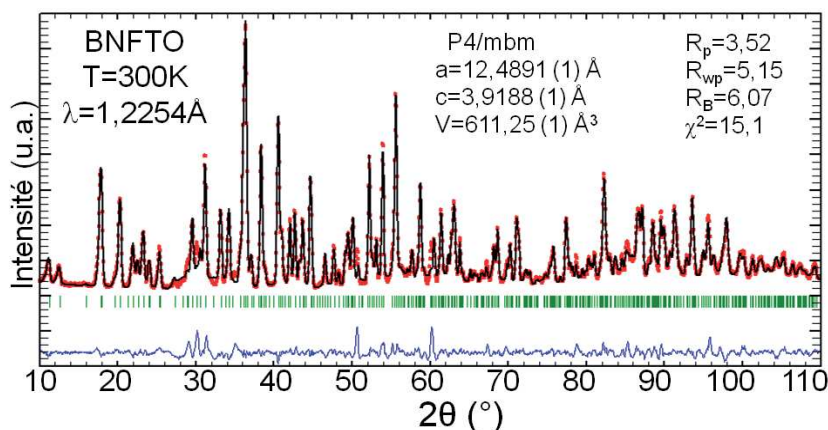


Figure II. 17. Tracé Rietveld pour BNFTO, diffraction neutronique.

Une attention particulière est portée aux facteurs de déplacement atomique anisotrope des atomes (Tableau II. 8).

Atome	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1)	-0,002(3)	0,001(3)	0,005(3)	0,001(2)
Nd(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,009(2)	0
Fe(1), Ta(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,011(3)	-0,001(2)
Fe(2), Ta(2)	0,003(1)	0,004(1)	0,001(9)	-0,001(1)
O(1)	0,054(3)	0,054(3)	0,010 (3)	0,017(5)
O(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,024(3)	-0,009(2)
O(3)	0,007(2)	0,038(3)	0,099(4)	0,008(2)
O(4)	-0,001(1)	0,004(2)	0,046(2)	-0,007(2)
O(5)	0,029(2)	0,109(4)	0,013(2)	-0,034(3)

Tableau II. 8. Facteurs de déplacement atomique anisotropes de BNFTO en P4/mbm par DN à température ambiante. Les valeurs de B_{aniso} élevées et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

La différence notable de l'affinement structural de BNFTO par rapport à celui de BLFTO (La en site carré) est la valeur élevée des déplacements atomiques B₂₂ pour l'oxygène O(3) environnant le cation Nd³⁺ (Figure II. 18). Ces oxygènes très agités participent à l'octaèdre M(2) distordu et définissent la section du canal carré. Cela signifie que l'insertion d'un cation de plus petite taille (r_{Nd}³⁺=1,109 Å comparé à r_{La}³⁺=1,16 Å [6]) provoque une distorsion et/ou des basculements des octaèdres environnants plus prononcés, qui permet la contraction du canal carré pour accommoder cet ion de plus petite taille.

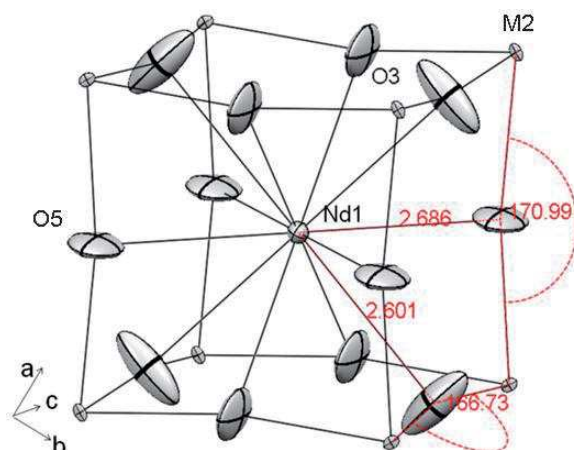


Figure II. 18. Visualisation des ellipsoïdes des oxygènes O(3) et O(5) formant la cavité de section carrée après affinement par la méthode Rietveld de BNFTO ($x=4$) à température ambiante (DN, groupe d'espace $P4/mbm$).

L'insertion du néodyme en site carré conduit à des distances Ln-O plus courtes, avec $d_{Nd(1)-O(3)}=2,686(2)\text{\AA}$ et $d_{Nd(1)-O(5)}=2,601(3)\text{\AA}$ pour le composé BNFTO, comparé aux compositions à base de lanthane, avec $d_{La(1)-O(3)}=2,713(2)\text{\AA}$ et $d_{La(1)-O(5)}=2,656(3)\text{\AA}$, en accord

avec les rayons ioniques de ces deux lanthanides. On s'intéresse par la suite aux compositions $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$, avec $x=0,5$ et $x=1$, paraélectriques à température ambiante.

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x=0,5$) et $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_3\text{TaO}_{15}$ ($x=1$) à température ambiante

L'affinement par la méthode Rietveld des compositions $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x=0,5$) et $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x=1$) dans le groupe d'espace P4/mbm conduit à des facteurs d'agrément relativement élevés ($\chi^2 \sim 27$ dans les deux cas). Les taux d'occupation n'ont pu être affinés avec précision, et les facteurs de déplacement atomique anisotrope B_{aniso} donnent quant à eux des informations importantes. Les valeurs de B_{aniso} pour les oxygènes répertoriées dans les Tableaux A.5 et A.6, suggèrent, comme dans le cas des tantales (BLFTO et BNFTO), que la structure cristalline des niobotantalates ($x=0,5$ et $x=1$) présente des octaèdres distordus.

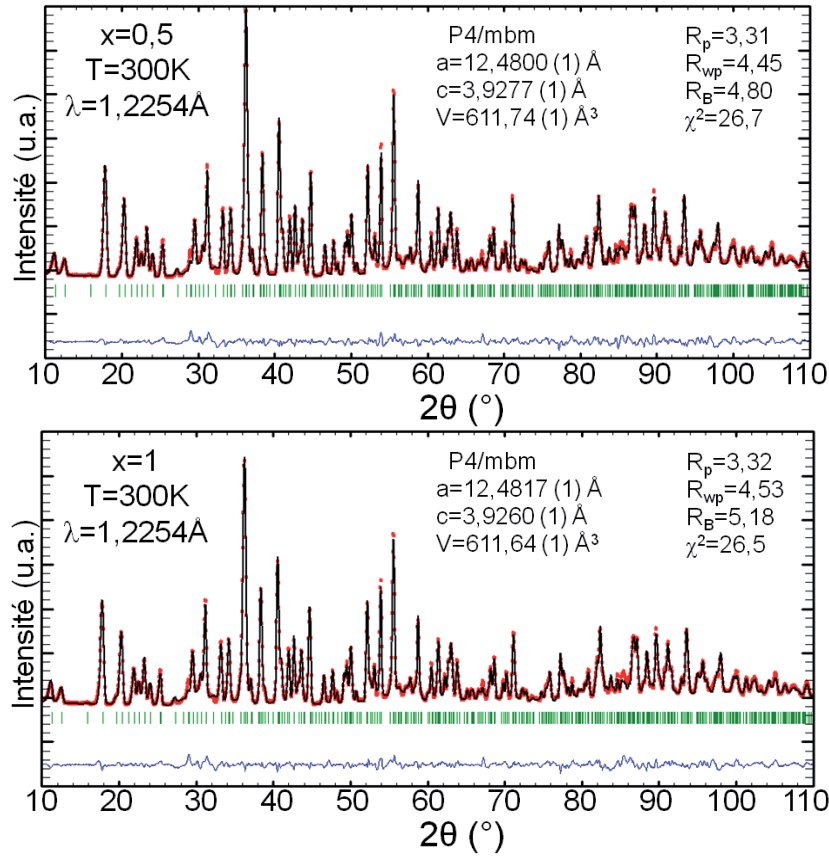


Figure II. 19. Tracés Rietveld pour $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x=0,5$) et $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_3\text{TaO}_{15}$ ($x=1$), diffraction neutronique.

Evolution en température de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{15}$ ($x=0,3$)

L'enregistrement des données poudre par DN à une température supérieure ou inférieure à la température ambiante, dans ce cas 400K ou 100K, met en évidence l'absence de changement de symétrie avec la température, confirmant ainsi l'étude préliminaire par DRX (Figure II. 12 et Figure II. 13). Les diagrammes de DN enregistrés à 100K et à 400K sont tous deux affinés dans le groupe d'espace P4/mbm comme le montre la Figure II. 20.

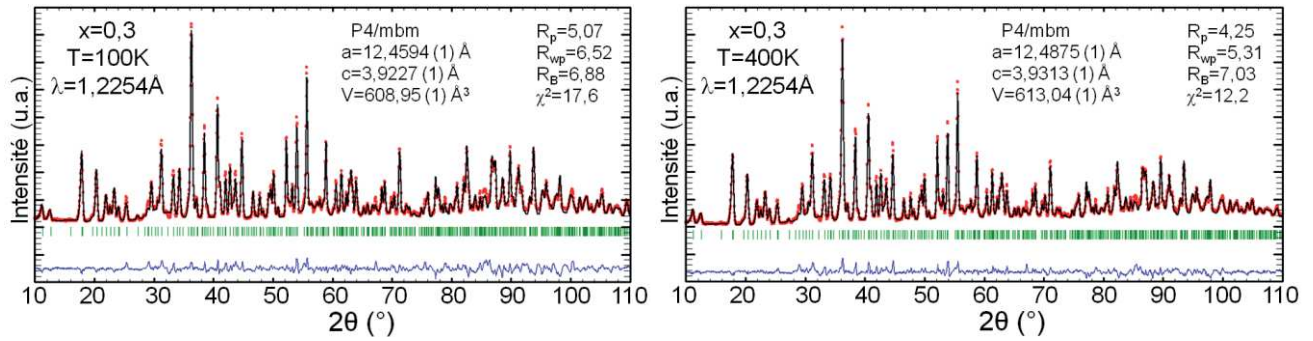


Figure II. 20. Tracés Rietveld pour $Ba_2NdFeNb_{3.7}Ta_{0.3}O_{15}$ ($x=0,3$) à $T=100K$ puis réchauffement à $T=400K$, diffraction neutronique.

L'affinement par la méthode Rietveld des compositions $x=0,3$; $x=0,5$; $x=1$; $x=4$ et de BLFTO conduisent dans l'ensemble à des facteurs d'agréement satisfaisants ($R_B \sim 5-7$) pour analyser le modèle structural obtenu.

Comparaison des distances

Le Tableau II. 9 résume les distances Ln-O, (Fe, Nb, Ta)-O observées dans les polyèdres de coordination de ces ions qui jouent un rôle central dans la compréhension cristallographique de ce système.

DN ($\lambda=1,2254\text{\AA}$)	x=0,3	x=0,3	x=0,5	x=1	x=4	BLFTO
Température (K)	100	400	300			
Ln(1)-O(3) x8	2,634(3)	2,669(3)	2,671(2)	2,671(2)	2,686(2)	2,713(2)
Ln(1)-O(5) x4	2,594(4)	2,621(4)	2,614(3)	2,612(3)	2,601(3)	2,656(3)
<Ln(1)-O>	2,621	2,653	2,652	2,651	2,658	2,694
M(1)-O(1) x2	1,961(1)	1,966(1)	1,964(1)	1,963(1)	1,959(1)	1,967(1)
M(1)-O(4) x4	1,979(2)	1,969(2)	1,972(2)	1,965(2)	1,966(2)	1,969(2)
<M(1)-O>	1,973	1,968	1,969	1,964	1,964	1,968
M(2)-O(2) x1	1,983(3)	1,989(3)	1,992(2)	1,995(2)	1,988(3)	1,987(3)
M(2)-O(3) x1	1,979(4)	1,999(4)	1,993(4)	2,012(3)	2,025(4)	2,009(3)
M(2)-O(3)' x1	2,019(5)	2,012(4)	2,011(3)	1,991(4)	1,975(3)	2,013(3)
M(2)-O(4) x1	1,889(3)	1,898(3)	1,896(2)	1,899(3)	1,909(3)	1,919(3)
M(2)-O(5) x2	1,977(5)	1,980(5)	1,979(1)	1,977(1)	1,973(3)	1,976(3)
<M(2)-O>	1,971	1,976	1,975	1,975	1,974	1,980

Tableau II. 9 : Principales distances de liaison cation-anion dans la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ($Ln=Nd$) et du composé BLFTO ($Ln=La$) suites aux affinements par DN en P4/mbm. Les résultats sont extraits des affinements tenant compte de l'anisotropie des atomes.

L'octaèdre M(1) (site 2d en symétrie mmm) n'autorise pas de distorsion autre qu'une elongation (ou contraction) des distances M(1)-O(1). L'analyse des distances $d_{M(1)-O(1)} \approx d_{M(1)-O(4)}$ montre que l'octaèdre est essentiellement régulier à température ambiante et à $T=400K$, à part pour $x=0,1$ où un petit écart peut être noté.

Dans les composés étudiés, l'octaèdre irrégulier M(2) présente des distances M(2)-O(2), M(2)-O(3) et M(2)-O(5) semblables et proches de 1,98Å, mais des distances M(2)-O(3)' (~2,01Å) et M(2)-O(4) (~1,90Å) très différentes, signature d'une distorsion très prononcée de cet octaèdre.

Les analyses structurales par DRX puis pas DN effectuées sur un grand nombre de composition appartenant à la solution $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ conduisent à des déviations des positions anioniques du réseau cristallin tel que décrit en symétrie quadratique. Le site carré semble au cœur de ces distorsions, et nos observations suggèrent que les TTB niobotantalates présentent des basculements, et/ou des rotations des octaèdres, dans l'état paraélectrique et l'état relaxeur. Ces modifications structurales semblent s'accompagner d'une distorsion significative de l'octaèdre M(2). Il donc intéressant d'étudier l'évolution du comportement diélectrique des céramiques de ce système Nb-Ta.

II.4 COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE

II.4.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe sous réchauffement

Nous allons étudier dans cette partie la nature du comportement diélectrique des échantillons $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$, c'est-à-dire déterminer si les matériaux sont des ferroélectriques ou des relaxeurs. Pour cela, nous avons entrepris des mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe en fonction de la température à différentes fréquences (Annexe A.4.1).

Dans le système étudié, le niobate de néodyme $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x=0$, abrégé BNFNO) présente une anomalie diélectrique indépendante de la fréquence, caractéristique d'une transition vers un état ferroélectrique avec une température de transition ferroélectrique $T_C=330\text{K}$. Toutefois, lors de la substitution du niobium par le tantale, une seconde anomalie diélectrique à température dépendante de la fréquence, apparaît en dessous de la température de Curie. Cette signature diélectrique caractérise un état relaxeur (Figure II. 21). Si l'on revient sur l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique de BNFNO, il existe une relaxation assez similaire à celles observées dans les céramiques substituées, et suggère ainsi que le niobate présente un crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique, avec une anomalie ferroélectrique prédominante.

Deux séquences d'anomalies diélectriques observées dans les céramiques de $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ lors du réchauffement se distinguent alors, en fonction du taux de substitution du niobium par le tantale, x :

(1) Relaxeur - ferroélectrique - paraélectrique : $0 \leq x \leq 0,5$.

(2) Relaxeur - paraélectrique : $1 \leq x \leq 4$

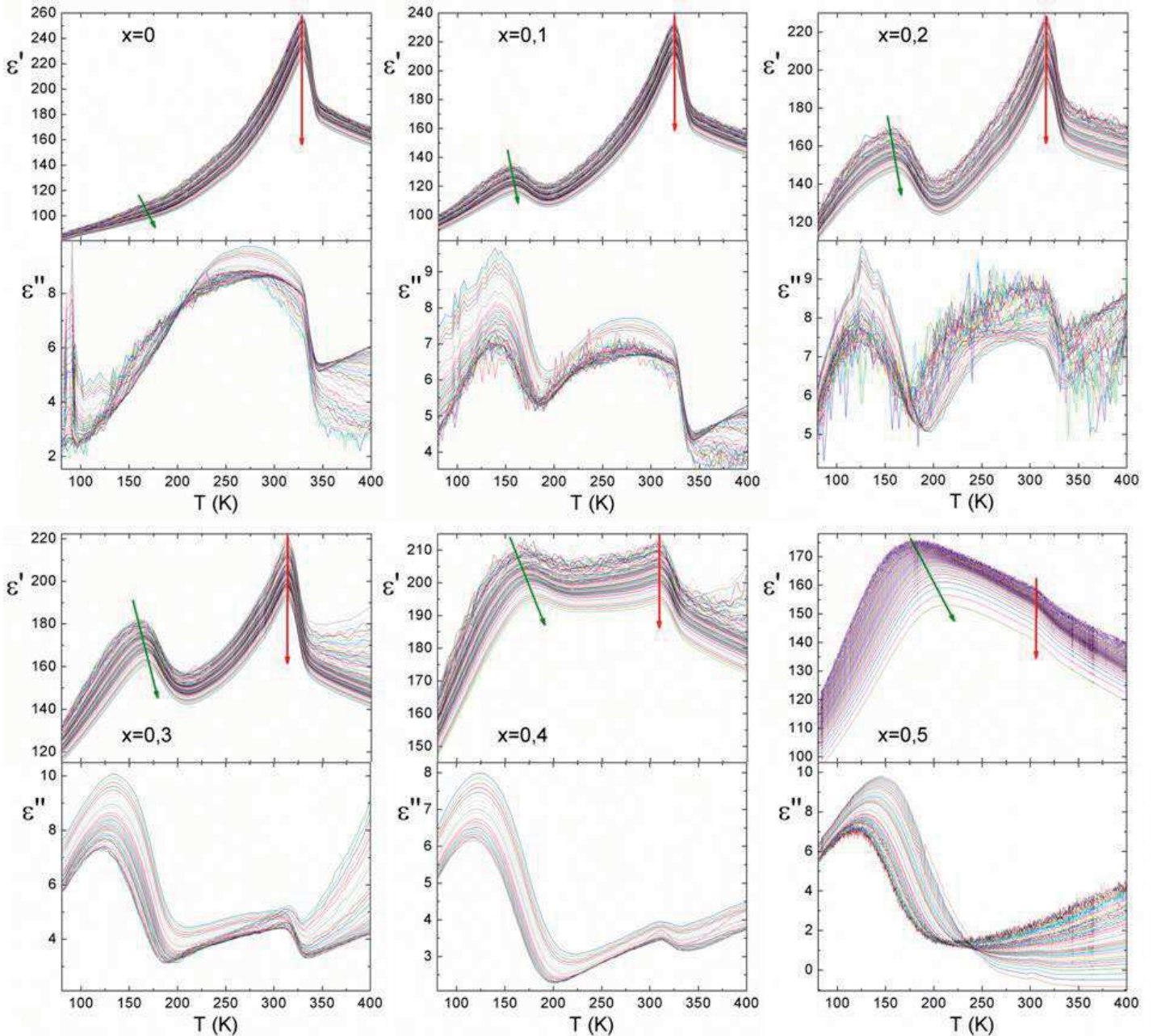


Figure II. 21. Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire des permittivités diélectriques en fonction des fréquences ($f=[500\text{Hz}-1\text{MHz}]$) sur les céramiques de $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$. Les anomalies diélectriques, ferroélectrique et relaxeur sont représentées par une flèche rouge et verte respectivement.

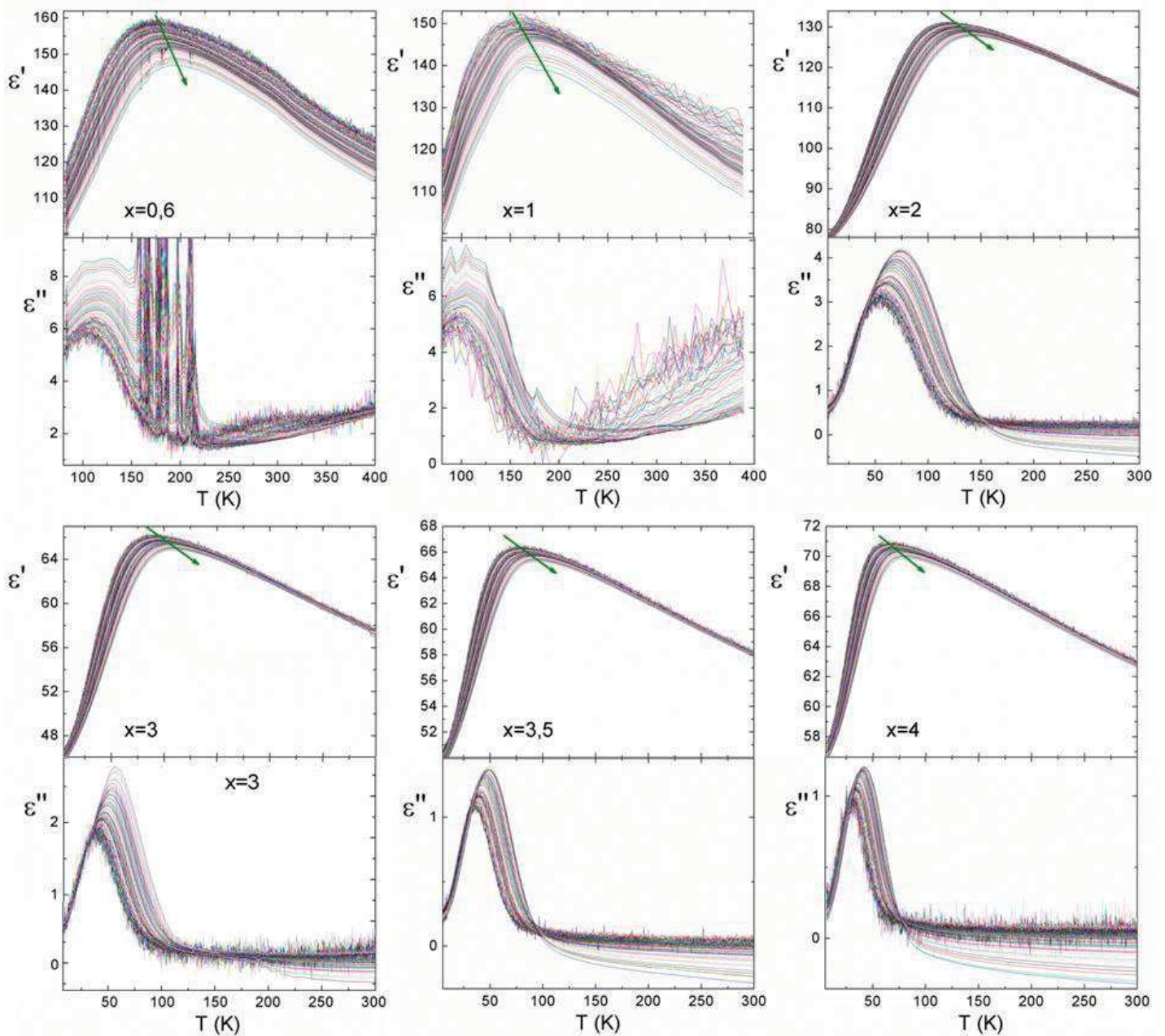


Figure II. 22. Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire des permittivités diélectriques en fonction des fréquences ($f=[500\text{Hz}-1\text{MHz}]$) sur les céramiques de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. L'anomalie relaxeur est représentée par une flèche verte.

Au delà de la teneur en tantale de $x=0,5$, composition pour laquelle le comportement relaxeur prédomine sur le comportement ferroélectrique (à $T=T_m$, la permittivité ϵ' est maximale), on observe une décroissance de la partie imaginaire de la permittivité avec la fréquence. Ce comportement (nommé par les auteurs, transition de phase diélectrique α - β) a été observé dans des céramiques relaxeurs appartenant à la solution solide CBN, avec $x=0,22$, $0,30$ et $0,38$ [8]. La transition α - β est observée à des températures supérieures à l'anomalie relaxeur (et s'en distingue donc), températures qui diminuent avec l'ajout de tantale. Ke *et al.* [8] suggèrent d'associer la transition α - β à une transition d'une phase incommensurable à une

phase commensurable. Cette hypothèse a été confirmée par TEM sur des cristaux CBN (pour $x=0,28$) [9]. Les études récentes de la structure incommensurable de cette composition, par Graetsch *et al.* [10-11] (Cf. Partie I.2.3.2), n'ont cependant pas été accompagnées de mesures diélectriques confirmant la corrélation structurepropriété associée à cette transition α - β .

Les températures de Curie T_C associée à la transition ferroélectrique, et celles de maximum de permittivité $T_m(f)$ à l'anomalie relaxeur sont extraites des mesures diélectriques afin de construire un diagramme de phases diélectrique $T=f(x)$. Celui-ci met en évidence la disparition progressive de l'état ferroélectrique avec l'augmentation du taux de tantale x (Figure II. 23).

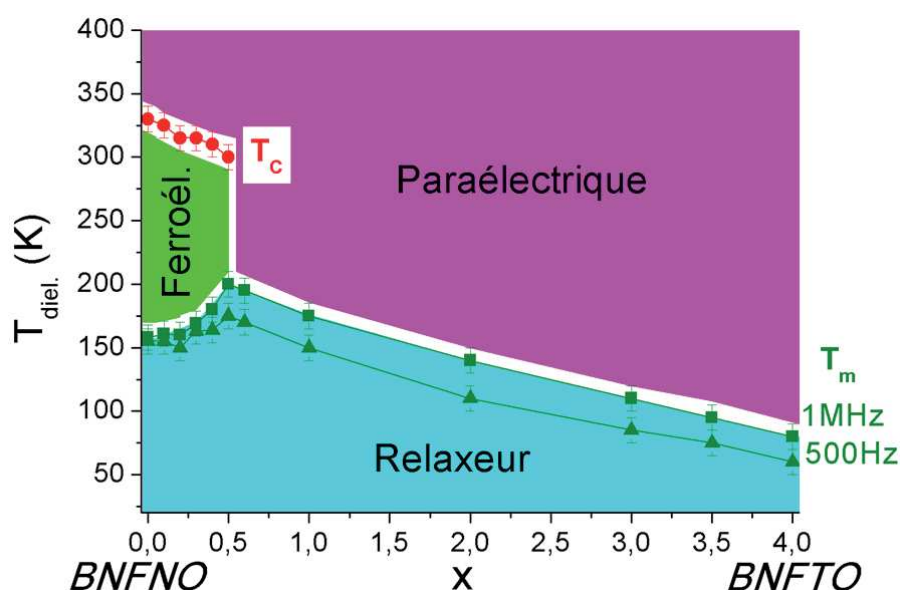


Figure II. 23. Diagramme de phase diélectrique avec variation des températures d'anomalie diélectrique, T_C , T_m (500Hz), et T_m (1MHz) en fonction de la composition x , délimitant les zones d'existence des états relaxeur, ferroélectrique et paraélectrique.

Pour les compositions allant de $x=0$ à $x=0,5$ présentant deux anomalies diélectriques, les valeurs de T_C diminuent et celles de T_m augmentent. L'étendue du domaine ferroélectrique est ainsi limitée en température ($\Delta T_{Ferro.} = T_C - T_m$ diminue) lors de la substitution du niobium par le tantale dans les composés appartenant à la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ pour $0 \leq x \leq 0,5$. Le tantale est connu pour former des octaèdres plus réguliers (ou moins distordus), ce qui est en accord avec une phase ferroélectrique s'établissant à des températures de transition plus faibles et sur une gamme de température plus restreinte.

On peut vérifier que la température du maximum de la partie réelle de la permittivité augmente lorsque la fréquence augmente, en accord avec un comportement de type relaxeur. Les valeurs de T_m à 500Hz et 1MHz diminuent avec l'ajout de tantale dans les céramiques relaxeurs avec $x > 0,5$, évolution typique retrouvée dans d'autres systèmes Nb-Ta

(Partie I.3.4.2).

L'état paraélectrique présente un large domaine d'existence en température pour les compositions riches en tantale ($x \geq 1$). Dans cette famille de TTB de formulation $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$, le fer, le niobium et le tantale occupent le même site, le site octaédrique. De ce fait, pour de forts taux de substitutions du niobium par le tantale, la paraélectricité est due à la fois à un désordre sur les sites octaédriques et à l'affaiblissement des moments dipolaires, le tantale étant un ion moins actif ferroélectriquement que le niobium.

On s'intéresse maintenant à l'évolution du maximum de la permittivité diélectrique avec la valeur de x dans $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$.

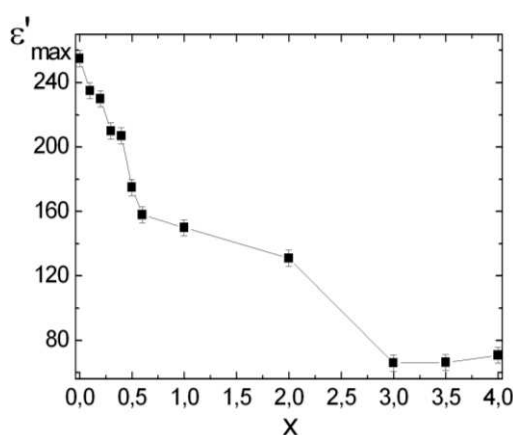


Figure II. 24. Evolution du maximum de la permittivité diélectrique à la fréquence $f=500\text{Hz}$ en fonction de x .

L'amplitude du pic de permittivité à la transition ferroélectrique est la plus importante avec $\varepsilon'_{\text{max}}(f=500\text{Hz})=255$ pour les compositions riches en niobium (l'ion le plus "ferroélectriquement actif"). L'ajout de tantale dans la solution solide provoque la chute de la permittivité maximale qui atteint $\varepsilon'_{\text{max}}(f=500\text{Hz}) \sim 70$ à l'anomalie relaxeur pour les compositions riches en tantale.

Dans cette solution solide, les cations ferroélectriquement actifs, Ta^{5+} et Nb^{5+} , ont des caractéristiques cristallographiques très semblables qui n'expliquent pas la forte diminution des permittivités diélectriques lors de la substitution Nb-Ta. L'augmentation du taux de tantale dans les niobotantalates entraîne cependant une augmentation de la covalence moyenne des liaisons chimiques métal-oxygène M-O correspondant à des liaisons plus fortes [7], ce qui peut rigidifier le réseau cristallin. Une telle rigidification pourrait affecter la formation des nano-régions polaires généralement associées aux états relaxeurs, et ainsi induire une atténuation de la permittivité pour les tantalates relaxeurs.

Les courbes de permittivité diélectrique visibles sur les Figure II. 21 et Figure II. 22

pour une large gamme de fréquences ont été reprises pour une étude comparative en fonction de la composition, pour une fréquence $f=1\text{MHz}$ en normalisant l'évolution des permittivités diélectrique par rapport à leur maximum (Figure II. 25).

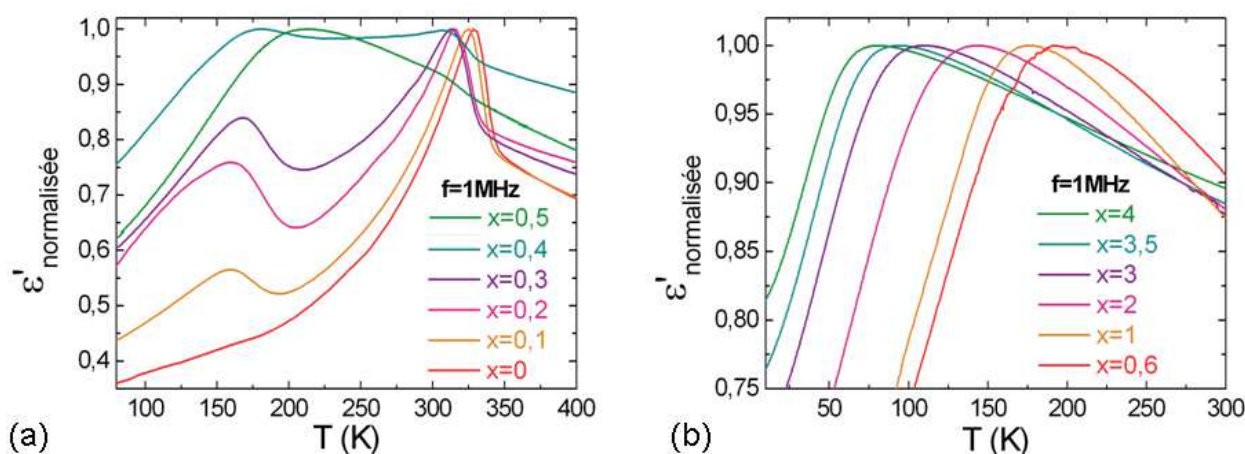


Figure II. 25. Normalisation des mesures de permittivité en fonction de la température et du taux de substitution x , pour une fréquence de 1MHz, dans les céramiques présentant (a) un crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique et (b) une anomalie relaxeur-paraélectrique.

La Figure II. 25 confirme l'exaltation du comportement relaxeur au détriment de l'état ferroélectrique pour les compositions variant de $x=0$ à $x=0,4$. Cette tendance est illustrée par le composé $x=0,4$; qui a la particularité de présenter des anomalies relaxeur et ferroélectrique d'amplitude très proches. Dans le composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x=0,5$), la signature relaxeur domine la réponse diélectrique, la transition ferroélectrique étant à peine visible. Cette dernière est difficilement détectable pour la composition $x=0,6$ sur une simple mesure de permittivité. Il sera intéressant de vérifier la réponse pyroélectrique de cette dernière composition pour déterminer la limite de la réponse ferroélectrique dans le diagramme de phase diélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$.

II.4.2 Mesures diélectriques des céramiques polarisées et mesures pyroélectriques

Afin de compléter cette étude diélectrique, les mesures pyroélectriques, piézoélectrique et de cycles d'hystérèses ferroélectriques ont été entreprises. Pour les mesures envisagées, les céramiques doivent être polarisées (principe en Partie I.1.2.1). Il est probable que cette étape préliminaire affecte la réponse diélectrique des céramiques et modifie le diagramme de phase diélectrique établit. Il faut en particulier vérifier si l'état relaxeur à basse température est maintenu ou si l'application d'un champ électrique engendre un état ferroélectrique.

Mesures sur céramiques polarisées

Pour ces mesures diélectriques, les céramiques sont polarisées de 350 K, soit dans l'état paraélectrique, jusqu'à 80K sous un champ électrique de 10 kV.cm^{-1} (Annexe A.4.2). Les réponses diélectriques des céramiques avec les teneurs en tantale $x=0,2$ et $x=0,3$ sont visibles sur la Figure II. 26.

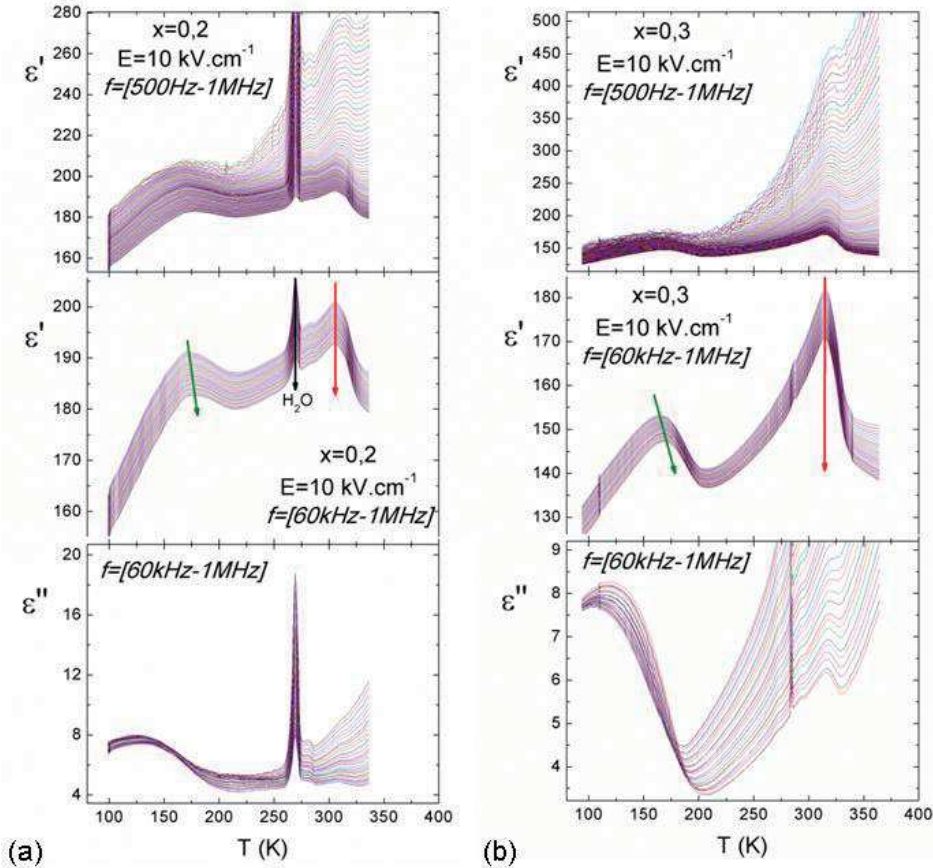


Figure II. 26. Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire des permittivités diélectriques des céramiques (a) $x=0,2$ et (b) $x=0,3$ sous réchauffement (de 100K à 350K), après polarisation sous 10 kV.cm^{-1} , pour une large gamme de fréquences $f=[500\text{Hz}-1\text{MHz}]$, et pour un domaine restreint en fréquences $f=[60\text{kHz}-1\text{MHz}]$ mettant en évidence les anomalies relaxeur (flèche verte) et ferroélectrique (flèche rouge).

Il semble ici que l'augmentation des permittivités diélectriques observée à basse fréquence et à haute température, à $f < 60\text{kHz}$ et $T > 200\text{K}$ environ, soit liée à une conductivité induite par la polarisation sous champ électrique. L'origine de cette conductivité reste à déterminer, mais on peut remarquer qu'entre 60kHz et 1MHz, le comportement relaxeur et l'anomalie ferroélectrique sont maintenue dans la céramique polarisée.

Les résultats obtenus sur les céramiques polarisées permettent de confirmer que les deux anomalies diélectriques, observées dans la plupart des céramiques de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$, résistent à l'application de champs électriques importants. Cela permet

d'envisager la mesure des cycles d'hystérèses ferroélectriques et des pyrocourants associés à ces anomalies, mesures présentées dans la suite de ce manuscrit.

Mesures pyroélectriques

Afin de lever l'ambiguïté sur la présence ou non d'un domaine relaxeur dans BNFNO ($x=0$), et ferroélectrique dans $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4,6}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{15}$ ($x=0,6$), les mesures pyroélectriques sont envisagées (Annexe A.4.3). La Figure II. 27 représente la polarisation P et le courant pyroélectrique i en fonction de la température, entre 100K et 400K, pour les céramique de composition $x=[0-1]$ préalablement polarisées (Annexe A.4.2).

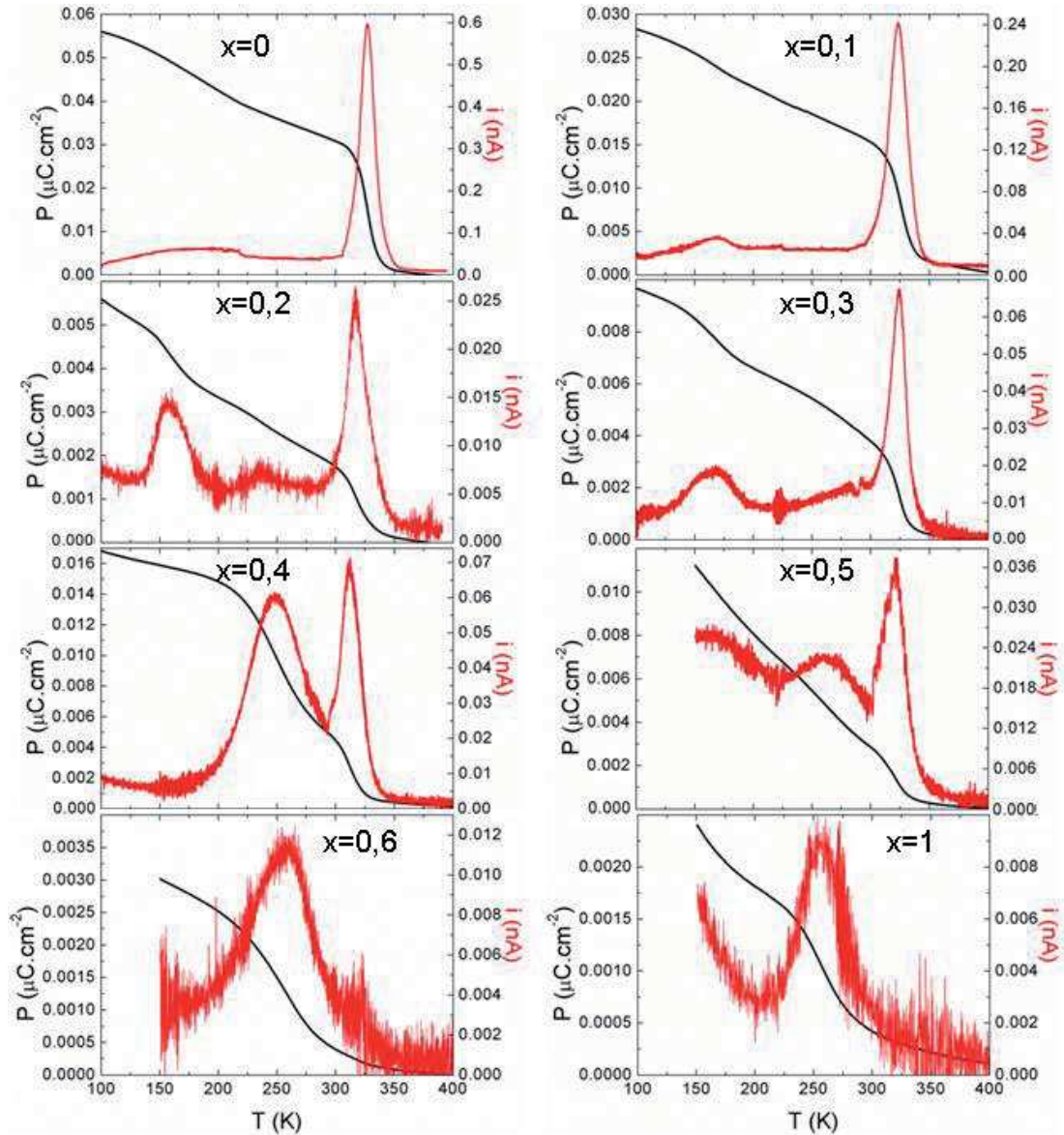


Figure II. 27. Dépendance en température du pyrocourant (courbe rouge) pour les différentes compositions notées x avec variation de la polarisation (courbe noir).

Deux maxima du pyrocourant sont observés en fonction de la température pour les faibles teneurs en tantale ($x < 0,6$), alors que les compositions avec $x=0,6$ et $x=1$ ne semblent montrer aucune transition ferroélectrique. Cette réponse est attendue dans l'échantillon relaxeur $x=1$ et l'absence de transition ferroélectrique dans l'échantillon $x=0,6$ place la limite du crossover ferroélectrique-relaxeur sur la composition $x=0,5$ dans ce système.

Le premier maximum de pyrocourant, relativement large, est mis en évidence sur le thermogramme aux environs de 150K pour trois compositions, $x=0,1$, $0,2$ et $0,3$, et apparaît proche de 250K pour $x=0,4$ et $0,5$. Ces dernières températures correspondent aux températures associées à la fin de la manifestation diélectrique de l'anomalie relaxeur. On retrouve dans la composition $x=0,4$ particulière des pyrocourants d'amplitudes similaires aux anomalies relaxeur et ferroélectrique, comme cela a été observé pour la permittivité lors des mesures diélectriques.

Le second pic, plus fin, est bien attribué à la transition ferroélectrique-paraélectrique dans la gamme de compositions $x=[0-0,5]$. La position des maximums de pyrocourant correspondent aux températures T_C relevées lors des mesures diélectriques.

A l'exception de la composition $x=0,2$, les polarisations diminuent avec la substitution du niobium par le tantale. Seules deux études dans la littérature présentent des résultats issus de mesures pyroélectriques au sein de systèmes TTB [12-13]. Alaoui *et al.* en 2002 montrent que le composé ferroélectrique $\text{Sr}_{1,97}\text{K}_{1,03}\text{Nb}_5\text{O}_{14,97}\text{F}_{0,03}$ [13], avec une permittivité pouvant atteindre jusqu'à $\epsilon'(T_C \sim 430\text{K}) \sim 3500$, présente une polarisation à saturation $12,6 \mu\text{C.cm}^{-2}$, et qu'un composé relaxeur homologue montre des valeurs de polarisation plus faibles ($4 \mu\text{C.cm}^{-2}$). Si les permittivités et les polarisations observées dans ce système sont un ordre de grandeurs plus grandes, le comportement observé dans la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ est néanmoins en accord avec les tendances observées dans ce système.

Le signe du coefficient pyroélectrique étant le même pour les maxima associés à la transition ferroélectrique et à l'anomalie relaxeur, ceux-ci traduisent tous deux un phénomène de dépolarisation. Cela signifie que l'anomalie relaxeur est bel et bien associée à l'apparition d'une polarisation, organisée à l'échelle locale d'après la réponse obtenue lors des mesures diélectriques. La largeur significativement plus importante du maximum de pyrocourant associé à l'anomalie relaxeur est par ailleurs assez cohérente avec un ordre polaire local formés de régions polaires susceptible d'avoir des caractéristiques variables, engendrant une distribution des températures d'anomalie diélectrique.

Les mesures pyroélectriques sur les céramiques avec les crossovers relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique permettent de confirmer la transition ferroélectrique

caractérisée par une anomalie fine à T_C , ainsi que la signature relaxeur, caractérisée par des pics élargis à basse température. Cette dernière information revêt une importance particulière, puisqu'il a été proposé par Stephanovitch une interprétation alternative du comportement diélectrique de la solution solide $Ba_2Nd_{1-x}Pr_xFeNb_4O_{15}$, dans laquelle un état de verre dipolaire (plutôt que relaxeur) est utilisé pour décrire le système à basse température [3]. Or il n'est pas attendu d'un verre dipolaire qu'il présente une anomalie marquée par un maximum de pyrocourant. Le résultat des mesures pyroélectriques sur des céramiques de la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ plaide donc fortement en faveur d'un état relaxeur à basse température.

II.4.3 Cycles d'hystérèses ferroélectriques

L'analyse des cycles d'hystérèses ferroélectriques permettra de vérifier la nature des anomalies diélectriques pour les compositions riches en niobium.

Les cycles d'hystérèses polarisation-champ électrique $P=f(E)$ et les cycles intensité-champ électrique $P=f(I)$ sont enregistrés à $T=200K$ et $T=290K$ sur la céramique $Ba_2NdFeNb_{3,7}Ta_{0,3}O_{15}$ (technique expérimentale décrite en Annexe A.4.4). Pour cette composition, un état ferroélectrique est attendu dans la gamme de température $T \approx [T_m(500Hz) - T_C] \approx [160-315]K$. A basse température ($T < 160K$) dans l'état relaxeur (ou verre dipolaire, resp.) on attend un état ferroélectrique induit par le champ (ou une réponse linéaire, resp.). Malheureusement aucun cycle d'hystérèse ferroélectrique n'a pu cependant être enregistré pour cette composition à basse température.

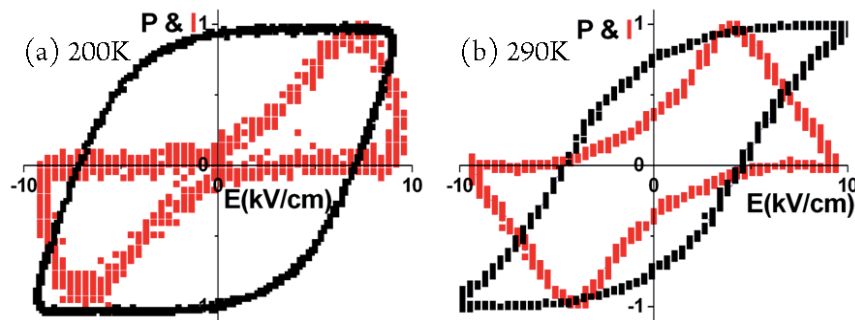


Figure II. 28. Normalisation des cycles de polarisation $P=f(E)$ et de courant $P=f(I)$ pour des températures de (a) 200K et (b) 290K de la céramique $Ba_2NdFeNb_{3,7}Ta_{0,3}O_{15}$ ($x=0,3$).

Les cycles d'hystérèses ferroélectriques présentent des champs coercitifs plus élevés à basse température, soit à 200K (Figure II. 28. a) qui diminuent progressivement lorsque la température augmente, soit à 290K (Figure II. 28. b). Ce comportement est à relier à la mobilité des murs de domaines dans le matériau, qui décroît avec la température. Les allures des cycles de courant I en fonction du champ E confirment la nature ferroélectrique de la polarisation mesurée, puisqu'une saturation est observée à 290K (I décroît lorsque E

augmente). Les cycles d'hystérèses ferroélectriques présentés dans la suite ont systématiquement fait l'objet d'une vérification par l'examen du cycle de courant $I=f(E)$.

Cependant, aucune ouverture de cycle d'hystérèse ferroélectrique, même très mince (faible polarisation rémanente) n'est observée à basse température (Figure II. 29).

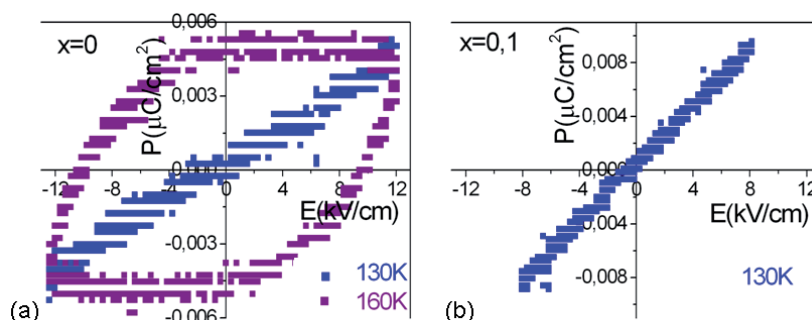


Figure II. 29. Cycles d'hystérèses ferroélectriques (a) à $T=130K$ ($T < T_m$) et à $T=160K$ ($T_m < T < T_C$) de la céramique BNFNO ($x=0$) et (b) $T=130K$ ($T < T_m$) de la céramique $Ba_2NdFeNb_{3,9}Ta_{0,1}O_{15}$ ($x=0,1$).

Cette absence de cycle d'hystérésis pour $T < 150K$, en dessous des T_m , est vérifiée pour la majorité des compositions $0 \leq x \leq 0,6$. Dans tous les cas il est attendu, dans les relaxeurs "canoniques", que l'application d'un champ électrique puisse induire un état ferroélectrique et donc un cycle ferroélectrique. L'absence de cycle à basse température dans les céramiques de la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ les singularise donc, par rapport aux comportements observés dans les relaxeurs "canoniques".

L'application d'un champ électrique externe (jusqu'à 12 kV.cm^{-1}) sur les céramiques dans leur état relaxeur ne permet pas l'obtention de cycles d'hystérésis, comme cela peut être observé dans la pérovskite relaxeur PMN ($E=20 \text{ kV.cm}^{-1}$ sur la Figure I. 27) [14] ou encore dans le TTB relaxeur $Ba_{2,5}La_{0,5}Ti_{1,5}Nb_{3,5}O_{15}$ ($E=35 \text{ kV.cm}^{-1}$ sur la Figure I. 29. b) [15]. Cela indique que l'état relaxeur dans les céramiques Nb-Ta est particulièrement résistant (dans le cas où un champ électrique plus élevé permettrait d'observer un cycle d'hystérésis), voire que l'état relaxeur est différent des modèles actuellement disponibles (dans le cas où il est impossible d'obtenir un cycle ferroélectrique). Dans tous les cas, l'absence des cycles d'hystérésis suggère aussi que l'état relaxeur implique des moments dipolaires différents de ceux liés aux cations ferroélectriquement actifs situés en site octaédrique.

Les cycles d'hystérèses ferroélectriques des céramiques de composition riche en niobium sont ensuite présentés sur les Figure II. 30 et Figure II. 31. Les cycles $P=f(E)$ ont été enregistrés à température ambiante, puis les céramiques ont ensuite été refroidies jusqu'à $80K$ et les cycles sont enregistrés lors de la montée en température à $200K$ puis à nouveau à température ambiante.

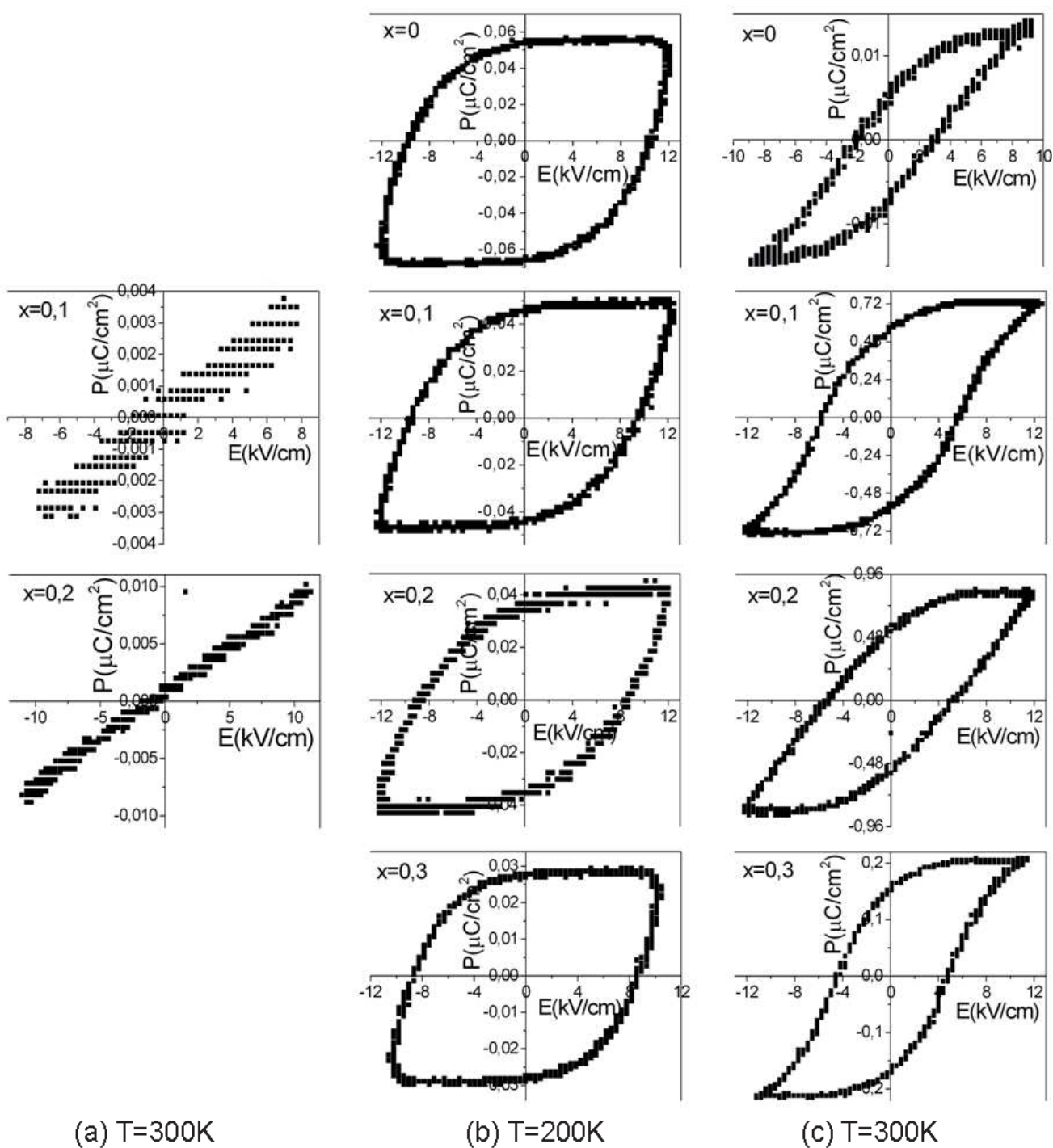


Figure II. 30. (a) Cycles d'hystérèses ferroélectriques $P=f(E)$ à température ambiante des céramiques $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$. Les céramiques sont ensuite refroidies jusqu'à 80K et les cycles $P=f(E)$ sont enregistrés lors de la montée en température à (b) $T=200K$ et (c) à température ambiante.

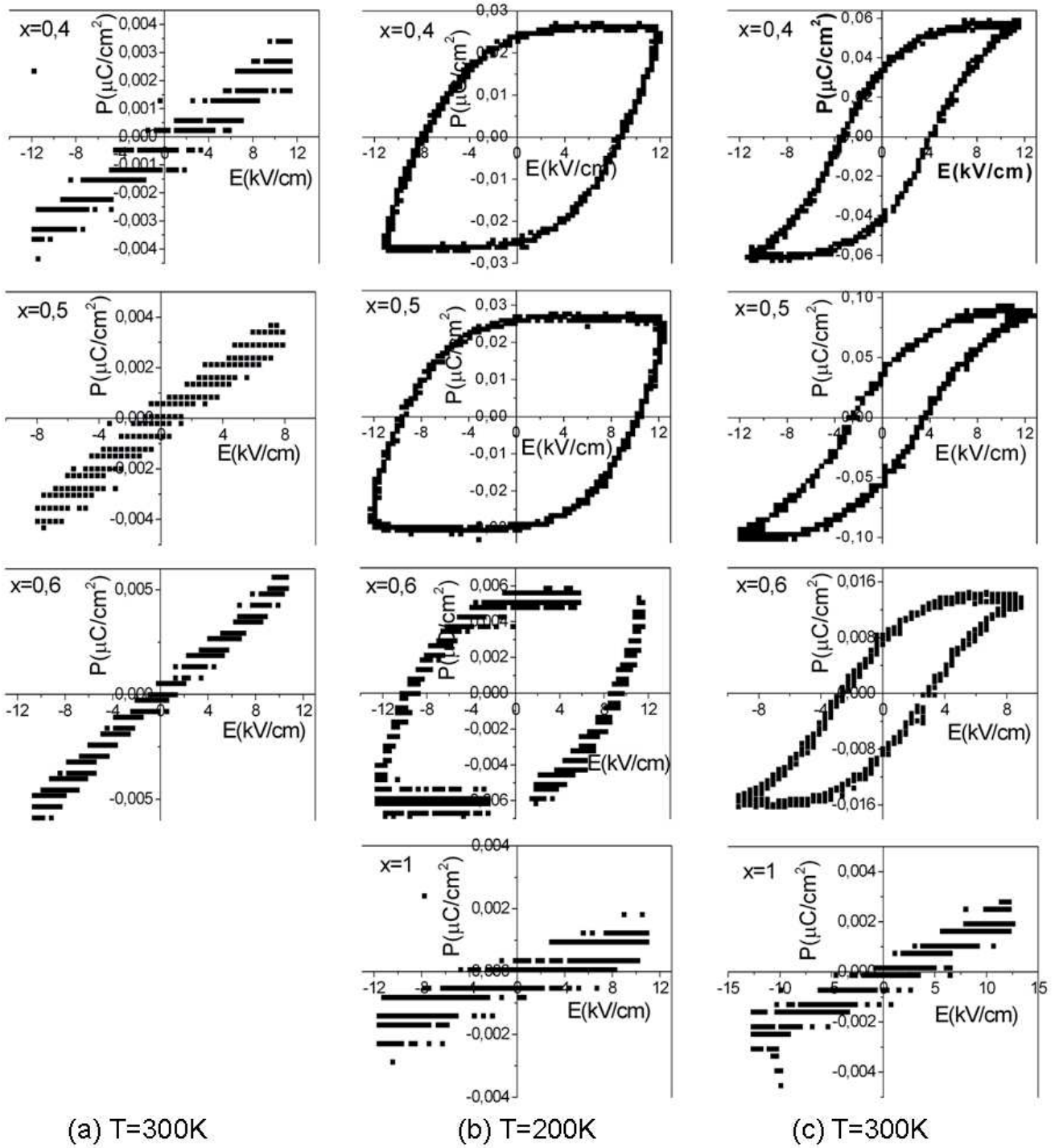


Figure II. 31. (a) Cycles d'hystérèses ferroélectriques $P=f(E)$ à température ambiante des céramiques $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. Les céramiques sont ensuite refroidies jusqu'à 80K et les cycles $P=f(E)$ sont enregistrés lors de la montée en température à (b) $T=200\text{K}$ et (c) à température ambiante.

Les premières mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques sur ce système Nb-Ta révèlent l'absence d'ouverture de cycle $P=f(E)$ visible sur la Figure II. 31. a lorsque les céramiques sont mesurées directement à température ambiante, c'est-à-dire sans refroidissement préalable. A température ambiante, les courbes $P=f(E)$ pour un champ électrique de 12 kV.cm^{-1} sont des droites caractéristiques de l'état paraélectrique. Cette signature diélectrique détectée pour la majorité des céramiques présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique est incohérente avec le diagramme de phase présenté en Figure II. 23. Après refroidissement des céramiques de composition riche en niobium, les mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques confirment l'état ferroélectrique, à $T=200\text{K}$ (Figure II. 31. b), qui est maintenu à $T=300\text{K}$ (Figure II. 31. c), en accord cette fois-ci avec le diagramme de phase diélectrique. La signature diélectrique différente, paraélectrique ou ferroélectrique, pour une composition donnée à température ambiante, suggère une réponse diélectrique différente au réchauffement comparée à celle du refroidissement (résultats présentés la partie II.4.5).

L'existence d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique dans la phase polaire confirme le caractère ferroélectrique dans la gamme de température $T=[160\text{K}-T_C]$ pour les compositions avec $x=[0-0,5]$ et l'absence de cycle pour le composé relaxeur $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_3\text{TaO}_{15}$ ($x=1$). L'observation d'un cycle ferroélectrique à température ambiante pour $x=0,6$, est contradictoire avec l'absence de signal pyroélectrique à la transition ferroélectrique (Figure II. 27). Cette observation suggère que l'état ferroélectrique observé lors de la mesure des cycles ferroélectriques peut être induit par l'application d'un champ électrique.

Dans cette étude, la majorité des cycles d'hystérèses ferroélectriques ont été enregistrés à $T=200\text{K}$ et $T=300\text{K}$. Les céramiques supportent des champs électriques relativement élevés ($5 < E < 20 \text{ kV.cm}^{-1}$) sans claquage, i.e. présentent une bonne qualité diélectrique. L'influence de la tension appliquée sur la réponse ferroélectrique de plusieurs céramiques est préalablement vérifiée à température ambiante (Figure II. 32). Alors que le champ coercitif est inchangé, le cycle d'hystérésis ne peut être parfaitement saturé (P est alors dépendante du champ électrique appliqué).

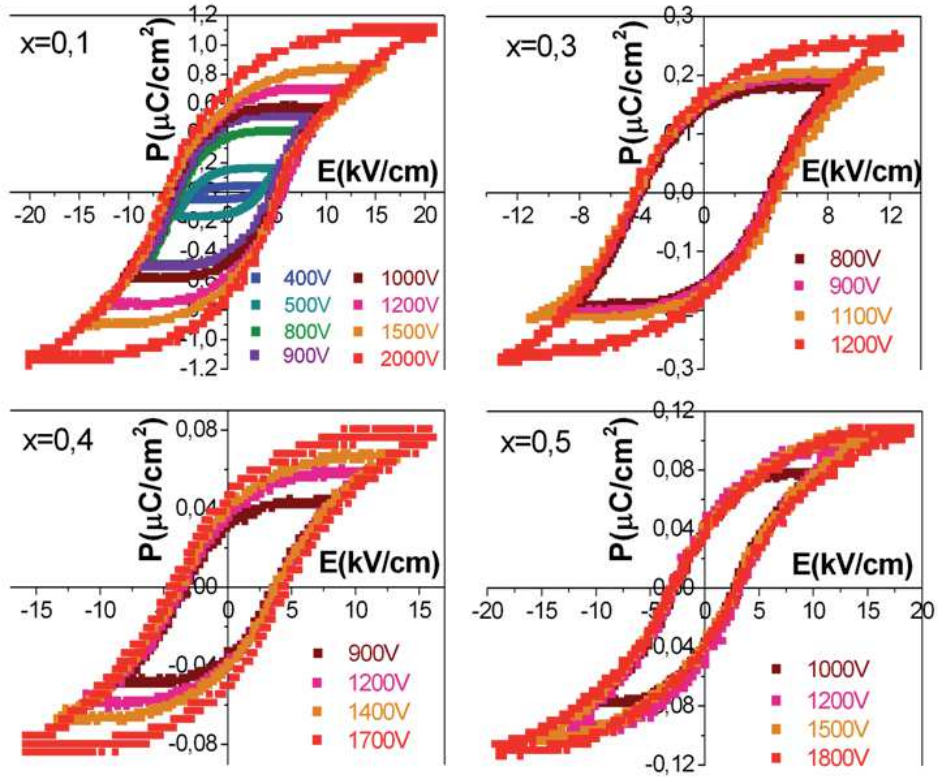


Figure II. 32. Evolution du cycle d'hystérèse ferroélectrique à température ambiante en fonction de la tension appliquée pour $x=0,1$; $0,3$; $0,4$ et $0,5$.

La polarisation à saturation, mais aussi la polarisation rémanente, dépendent dans ce système de la tension appliquée, sauf pour $x=0,5$, c'est pourquoi l'analyse quantitative est rapportée pour un champ électrique appliquée de 12 kV.cm^{-1} . Ces conditions des mesures ont été atteintes pour toutes les compositions à l'exception de la céramique $x=0$ à température ambiante, pour laquelle le cycle $P=f(E)$ n'a pu être enregistré que jusqu'à un champ appliqué de 9 kV.cm^{-1} .

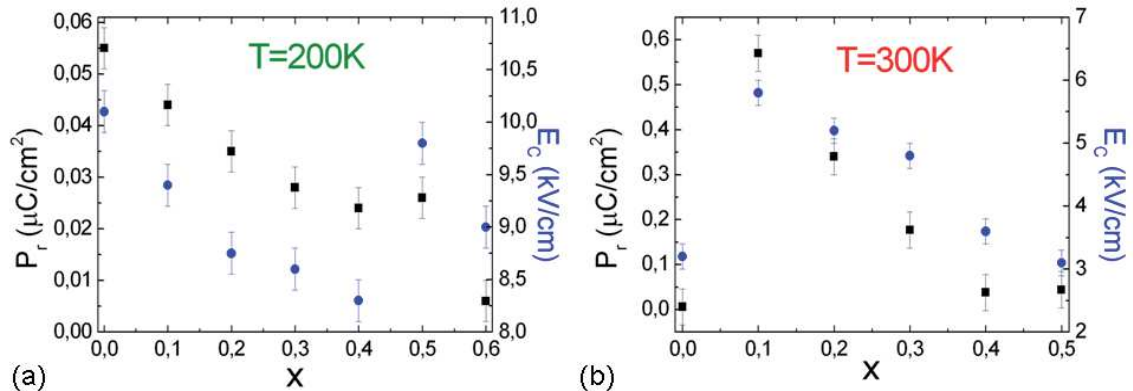


Figure II. 33. Evolution des polarisations rémanentes P_r et des champs coercitifs E_c à (a) $T=200\text{K}$ pour $x=[0-0,6]$ et (b) $T=300\text{K}$ pour $x=[0-0,5]$ sous champ électrique de 12 kV.cm^{-1} , à l'exception de BNFNO ($x=0$) avec un champ appliqué de 9 kV.cm^{-1} à $T=300\text{K}$.

Une diminution de P_r et E_C , quasi-monotone, est remarquée à 200K, à l'exception de la composition $x=0,5$. Pour cette composition, les valeurs de P_r et de E_C légèrement supérieures sont extraites à partir d'un cycle d'hystérèse ferroélectrique enregistré au maximum de l'anomalie relaxeur, $T_m(1\text{MHz})=200\text{K}$.

A 300K, on observe à nouveau une décroissance quasi-monotone de P_r et E_C , à l'exception de la composition $x=0$ qui se singularise par des valeurs particulièrement basses pour ces deux paramètres ferroélectriques. Un des éléments les plus remarquables est l'évolution de la polarisation rémanente de 200 à 300K, puisque les polarisations rémanentes mesurées à 200K sont approximativement 10 fois plus faibles que celles mesurées à 300K. Cela indique une forte limitation de la mobilité des murs de domaines avec l'abaissement de température. On peut supposer que les moments dipolaires locaux à l'origine de l'état relaxeur agissent comme des défauts qui bloquent le mouvement des murs de domaine. Le passage de l'état ferroélectrique vers l'état relaxeur engendre ainsi l'augmentation du champ coercitif et la disparition de la polarisation rémanente. Ces paramètres sont donc dépendants de la densité de perturbations de la polarisation, et la polarisation rémanente devient finalement nulle dans l'état relaxeur où cette densité est maximale.

On peut par ailleurs remarquer que la polarisation rémanente et le champ coercitif semblent varier de concert au sein de la solution solide, bien que la première dépende pour partie d'une source microscopique (distorsions polaires), tandis que le second dépend avant tout des caractéristiques des murs de domaines. Néanmoins la mesure des cycles ferroélectriques à basse température n'a pas permis d'observer une réponse ferroélectrique induite par le champ dans l'état relaxeur. Plus surprenant, les réponses enregistrées à basse température sont linéaires avec le champ, tandis que même en l'absence d'hystérèse, une non-linéarité est fréquemment observée dans les relaxeurs lors de telles mesures. Ainsi il apparaît opportun de pousser plus en avant la caractérisation diélectrique de ce système, en étudiant la réponse piézoélectrique de ces matériaux.

II.4.4 Mesures piezoélectriques

Dans les céramiques du système Nb-Ta, le crossover relaxeur - ferroélectrique - paraélectrique existe pour les compositions $0 \leq x \leq 0,5$, réponses diélectriques validées par les mesures diélectriques et pyroélectriques. Cependant, les cycles d'hystérèses ferroélectriques montrent un comportement paraélectrique, et non relaxeur, pour $T < 150\text{K}$ (Figure II. 29).

C'est pourquoi nous vérifions la réponse piézoélectrique des céramiques riches en niobium : un matériau ferroélectrique ou relaxeur résonne.

Les conditions expérimentales des céramiques analysées en mesure piézoélectrique sont listées dans le Tableau II. 10 et la technique utilisée est présentée brièvement en Annexe A.4.5. Les céramiques avec $0 \leq x \leq 0,3$ ont été polarisées sous un champ électrique de 10 kV.cm^{-1} , jusqu'à 80 K, puis mesurées en réchauffement. Deux essais supplémentaires sont réalisés sur la céramique de BNFNO ($x=0$) polarisée jusqu'à des températures différentes (300K et 240K) avant de vérifier s'il existe ou non une résonance piézoélectrique en réchauffement. Ces expériences sont basées sur l'étude des cycles ferroélectriques (Figure II. 30 et Figure II. 31) : le comportement est paraélectrique à 300K dans un cas, et le comportement est ferroélectrique à 300K, après refroidissement de la céramique dans un bain d'azote liquide dans un autre cas.

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	$x=0$			$x=0,1$	$x=0,2$	$x=0,3$
Gamme de fréquence sondée (Hz)	$100 - 4.10^6$					
Gamme de température (K)	300-380	240-380	80-380	80-380	80-380	80-380
Signal piézoélectrique	non	oui	oui	oui	non	non
Résultats présentés sur la figure	Ø	II. 35	II. 36	II. 36	Ø	Ø

Tableau II. 10. Conditions expérimentales pour les mesures diélectriques des céramiques $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ riches en niobium.

La réponse piézoélectrique de la céramique BNFNO ($x=0$) de 300K à 380K (préalablement polarisée sous un champ de 10 kV.cm^{-1} de 380K à 300K) ne présente aucune résonance et confirme que l'absence d'ouverture de cycle $P=f(E)$ correspond à un état paraélectrique à température ambiante. La céramique est à nouveau polarisée de 350K jusqu'à 240K, et une résonance piézoélectrique est détectée. Les spectres d'admittance complexe (inverse de l'impédance) sont rapportés à basses fréquences pour la céramique $x=0$ (BNFNO) à plusieurs températures. Les spectres de conductance G et de susceptance B présentent une résonance comprise entre 520kHz et 545kHz qui disparaît pour des températures $T > T_C$. Cette dernière observation confirme la nature piézoélectrique de cette résonance, ainsi qu'une nouvelle confirmation de la nature ferroélectrique de la transition à T_C .

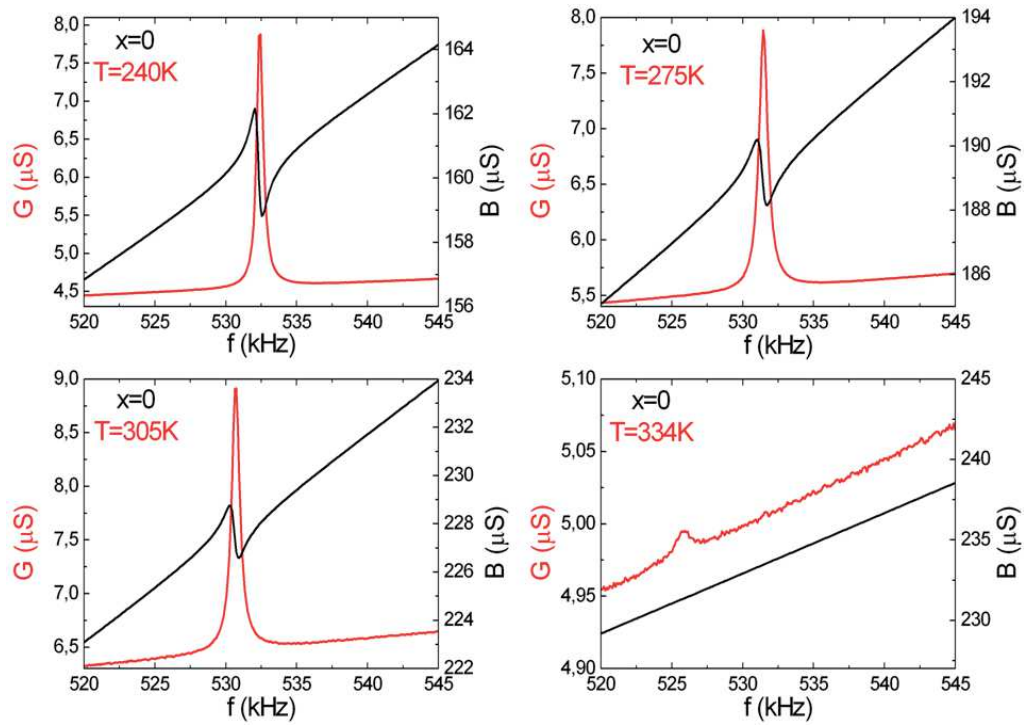


Figure II. 34. Spectres d'admittance complexe en température de la céramique BNFNO.

A haute fréquence, $f > 1\text{MHz}$, où est attendu le mode de résonance en épaisseur, aucun pic n'est observé. Il faut cependant noter que les modes de résonance en surface observés sur les céramiques $x=0$ et $x=0,1$ présentent de faibles valeurs de conductance, $G(x=0) < 8\mu\text{S}$ et $G(x=0,1) < 5\mu\text{S}$, respectivement. De plus l'amplitude de la conductance à la résonance diminue avec la substitution du niobium par le tantale. Ainsi les céramiques $x=0,2$ et $x=0,3$ polarisées dans les mêmes conditions ne présentent pas de pic de résonance dans toute la gamme de fréquence explorée.

Les spectres de conductance sont présentés pour les céramiques BNFNO ($x=0$) et $x=0,1$ qui présentent des résonances piézoélectriques jusqu'à la température de Curie $T_C=330\text{K}$ et $T_C=325\text{K}$ respectivement (Figure II. 35).

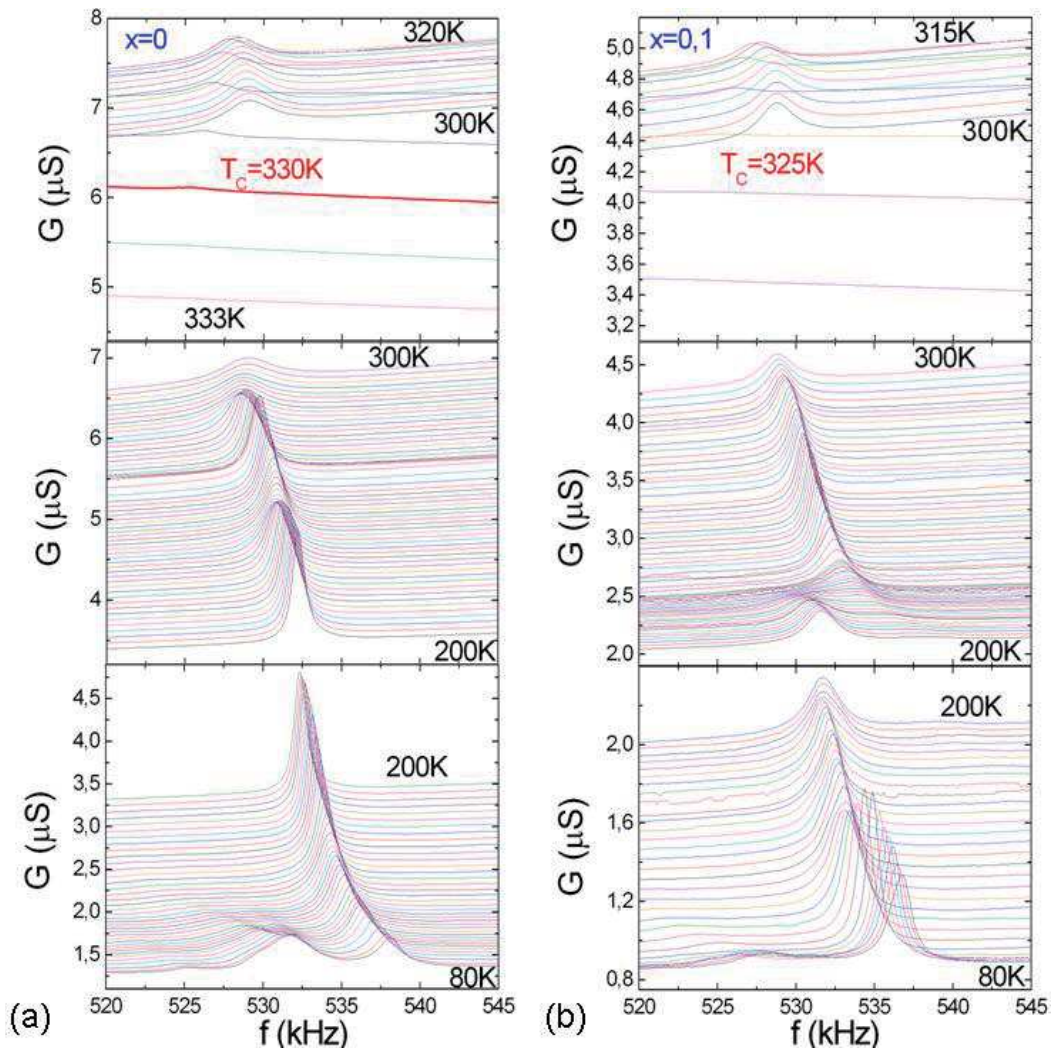


Figure II. 35. Spectres de conductance G en température des céramiques (a) BNFNO ($x=0$) et (b) $Ba_2NdFeNb_{3,9}Ta_{0,1}O_{15}$ ($x=0,1$).

La partie réelle du spectre d'admittance pour $x=0$ montre l'apparition d'une ou deux résonance(s) qui coexistent éventuellement avec la résonance piézoélectrique associée à l'état ferroélectrique. Ces résonances multiples apparaissent à basse température, et s'atténuent rapidement lors du réchauffement, de sorte que seule la résonance ferroélectrique est détectée dans l'intervalle $100K-T_c$. Cette séparation des raies de résonance piézoélectrique observée à basse température est inattendue, car c'est la réponse de la céramique dans son intégralité qui donne lieu à une résonance. Considérer ces résonances comme une réponse piézoélectrique intrinsèque à la céramique implique d'envisager des défauts dans la céramique ou l'existence de plusieurs sous-réseaux polaires au sein de la structure cristalline, avec des orientations différentes des dipôles électriques. La multiplicité des raies pourrait également provenir de la perturbation des ondes acoustiques liées à des défauts, peut-être les mêmes qui détruisent la polarisation rémanente et augmentent le champ coercitif. Par contre l'abaissement en

température provoque l'écroulement et l'élargissement de la résonance principale qui sont la signature d'un effet de désordre (abaissment du facteur de qualité de la résonance).

La résonance piézoélectrique associée à la transition ferroélectrique disparaît à basse température à $T=220\text{K}$ pour $x=0,1$, tandis qu'il existe une réponse piezoélectrique spécifique dans l'état relaxeur, ce qui permet de le différencier de l'état ferroélectrique.

Les mesures piézoélectriques réalisées sur le composé BNFNO ($x=0$) ferroélectrique ainsi que sur $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{15}$ ($x=0,1$) ont permis de mettre en évidence pour la première fois une résonance à basse température. Ce raisonnement ne coïncide pas avec l'absence de cycle d'hystérésis ferroélectrique relevé à basse température. L'existence d'une résonance piézoélectrique suggère un état ferroélectrique, qui doit présenter des directions de polarisation différentes, annulant l'ordre à longue portée (discussion en partie II.4).

De plus, les systèmes TTB sont connus pour présenter une hystérèse thermique à la transition ferroélectrique [16-17]. Nous chercherons à vérifier par la suite ce comportement original dans les compositions riches en niobium, déjà observée dans le composé BNFNO [4], mais aussi en vérifiant l'absence d'hystérèse thermique dans les relaxeurs du système Nb-Ta.

II.4.5 Mise en évidence d'une hystérèse thermique de la transition ferroélectrique

Les céramiques riches en tantale ($x=2, 3, 3,5$ et 4), qui présentent un comportement relaxeur mesuré jusqu'aux très basses températures (Annexe A.4.1), ont subi la même séquence d'enregistrement visible sur la Figure II. 36. a dans la gamme de température $[10-300]\text{K}$ en modifiant les rampes thermiques en montée et en descente (1K.min^{-1} et 10K.min^{-1}) et en introduisant des paliers thermiques intermédiaires d'une durée de 30 min. à 45 min. (60K et 200K).

L'objectif dans ces mesures diélectriques est d'examiner si la réponse relaxeur est dépendante de la rampe thermique et de l'histoire thermique de la céramique afin de distinguer le comportement relaxeur de celui de verre dipolaire. Le verre dipolaire est connu quant à lui pour avoir une réponse diélectrique qui évolue avec le temps, autrement dit un temps d'attente de plusieurs minutes permettrait la réorientation des dipôles. La réponse diélectrique d'un verre dipolaire est affectée après un cycle de réchauffement comparé à un cycle de refroidissement.

La dépendance en température de la capacité en fonction de la rampe thermique et du palier thermique pour une fréquence de $f=1\text{MHz}$ est rapportée sur la Figure II. 36 pour le composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ ($x=2$).

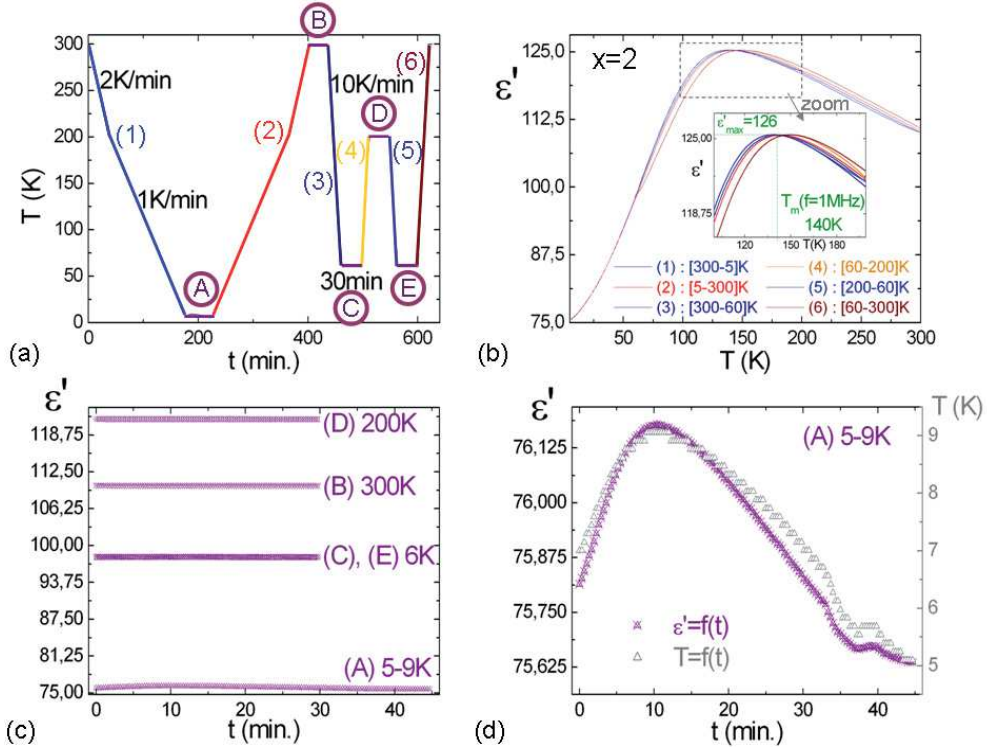


Figure II. 36. (a) Séquence en température appliquée sur les céramiques de composition $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ avec $x=2, 3, 3,5$ et 4 lors des mesures diélectriques au PPMS. Réponse diélectrique pour $Ba_2NdFeNb_2Ta_2O_{15}$ ($x=2$), (b) en refroidissement et en réchauffement, (c) aux températures choisies, à la fréquence $f=1\text{MHz}$. (d) Dépendance en température de la permittivité diélectrique au palier (A). Les résultats des compositions $x=[3-4]$ étant similaire.

La réponse diélectrique des tantalates relaxeurs montre que la température du maximum de permittivité (et donc l'anomalie relaxeur) reste inchangée, quelles que soient les conditions de mesure et l'histoire de l'échantillon. Les modifications de T_m sont considérées non significatives, en raison de la thermalisation difficile de l'échantillon pour de fortes rampes thermiques. Les courbes au réchauffement ne sont en effet décalées que d'un à deux Kelvin par rapport à celles obtenues au refroidissement. La thermalisation de l'échantillon influence également la dispersion en fréquence associée à la signature relaxeur, qui est légèrement plus importante pour une rampe plus élevée, 10 K.min^{-1} comparé à 2 K.min^{-1} . Finalement, compte-tenu des limites associées à la thermalisation de l'échantillon, la réponse diélectrique des céramiques est considérée inchangée avec la variation des paramètres expérimentaux (réchauffement, refroidissement, changement de rampe thermique), ceci appuyant l'hypothèse d'un état relaxeur au détriment d'un état verre dipolaire, qui par définition doit avoir une réponse diélectrique dépendante de l'histoire thermique du matériau.

Des mesures diélectriques au refroidissement ont également été réalisées sur les céramiques présentant un état ferroélectrique (Figure II. 37).

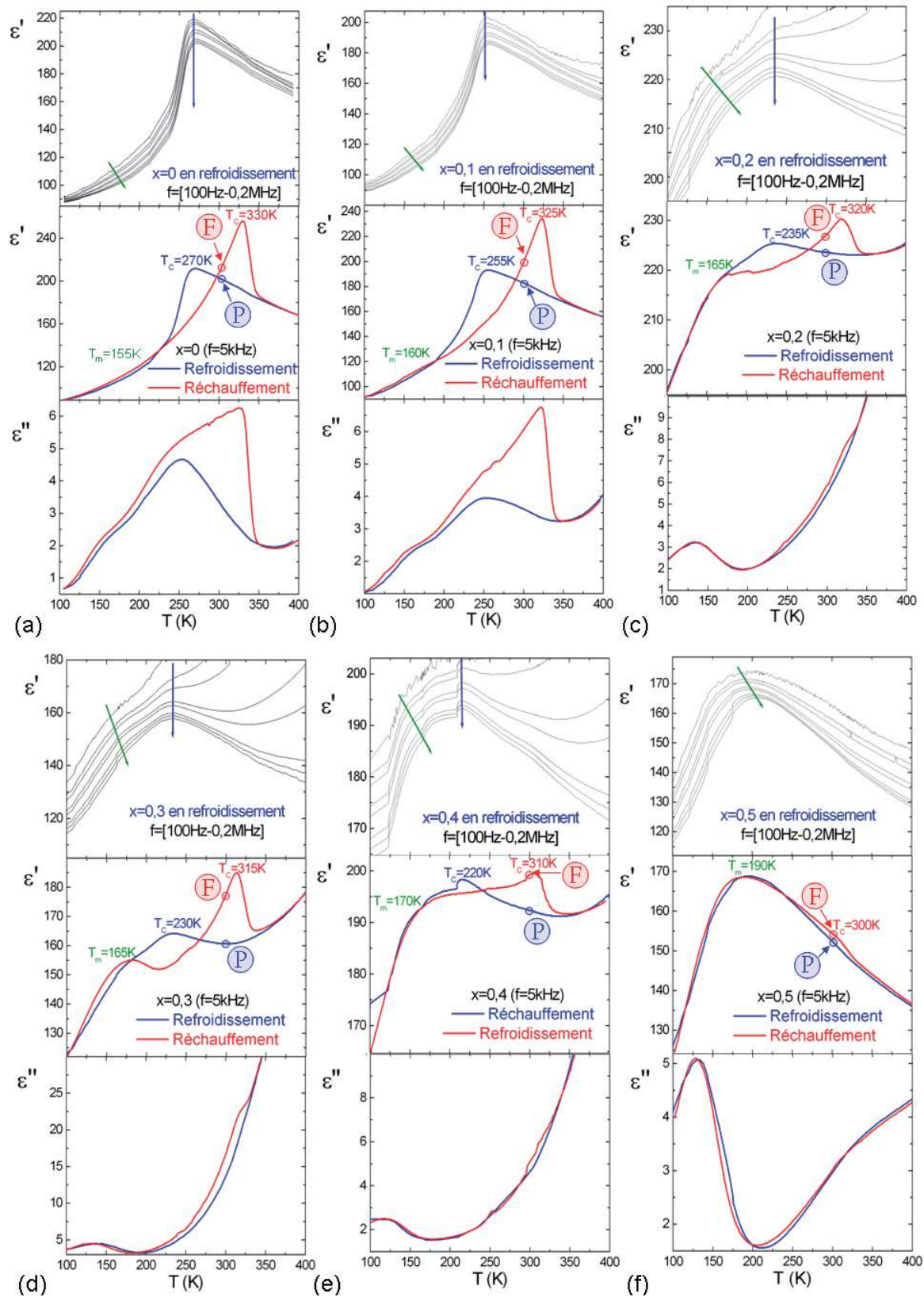


Figure II. 37. Partie réelle de la permittivité diélectrique sous refroidissement sur la gamme de fréquences $f=[100\text{Hz}-0,2\text{MHz}]$, à une fréquence donnée $f=5\text{kHz}$, et partie imaginaire de la permittivité diélectrique ($f=5\text{kHz}$) pour les céramiques avec (a) $x=0$, (b) $x=0,1$, (c) $x=0,2$, (d) $x=0,3$, (e) $x=0,4$ et (f) $x=0,5$.

L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité, pour une gamme de fréquence comprise entre 100Hz et 0,2MHz, montre que les anomalies relaxeur sont retrouvées en refroidissement, avec des températures de transition T_m similaires à celles relevées en réchauffement. Lors du refroidissement des céramiques riches en niobium pour $x \leq 0,4$, une transition ferroélectrique est visible.

Les courbes de $\epsilon' = f(T)$ et $\epsilon'' = f(T)$ au refroidissement à une fréquence donnée ne coïncident pas avec celles obtenues au réchauffement. Les mesures mettent en évidence une hystérèse thermique de la transition ferroélectrique présente pour la série en composition $x = [0-0,4]$, à l'exception de la composition $x = 0,5$ pour son anomalie diélectrique difficilement détectable sur la mesure de permittivité. La transition paraélectrique-ferroélectrique de BNFNO et de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{15}$ ($x = 0,3$) en refroidissement s'établit à $T_C = 270\text{K}$ et $T_C = 230\text{K}$ respectivement, avec un maximum de permittivité de plus faible amplitude, comparé à celui observé en réchauffement. L'hystérèse thermique (usuellement caractéristique d'une transition du premier ordre) pourrait alors être liée à une cinétique de transition très lente, qui retarde la transition au réchauffement.

Les températures d'anomalie diélectrique enregistrées lors du refroidissement sont introduites sur le diagramme de phase diélectrique sur la Figure II. 38. Les températures de Curie ferroélectrique enregistrées au réchauffement et au refroidissement sont nommées de la façon suivante. Au réchauffement, les mesures diélectriques (Figure II. 21), pyroélectriques (Figure II. 27), voire piézoélectriques (Figure II. 35) confirment le caractère ferroélectrique des céramiques de composition riche en niobium en dessous de la température de Curie ferroélectrique. Cette température au réchauffement est appelée température de Curie ferroélectrique métastable $T_{C(m)}$, au sens où les cycles d'hystérèses ferroélectriques à température ambiante (soit en dessous de $T_{C(m)}$) montrent un état paraélectrique (Figure II. 30. a et Figure II. 31. a) ou un état ferroélectrique (Figure II. 30. c et Figure II. 31. c). Cela signifie que l'état ferroélectrique, entre $T_{C(m)}$ et la température de Curie ferroélectrique déterminée au refroidissement, est métastable. La température de transition déterminée au refroidissement est alors dénommée la température de Curie ferroélectrique intrinsèque $T_{C(i)}$. Les mesures diélectriques suggèrent en effet que la véritable transition ferroélectrique a lieu au refroidissement à $T_{C(i)}$.

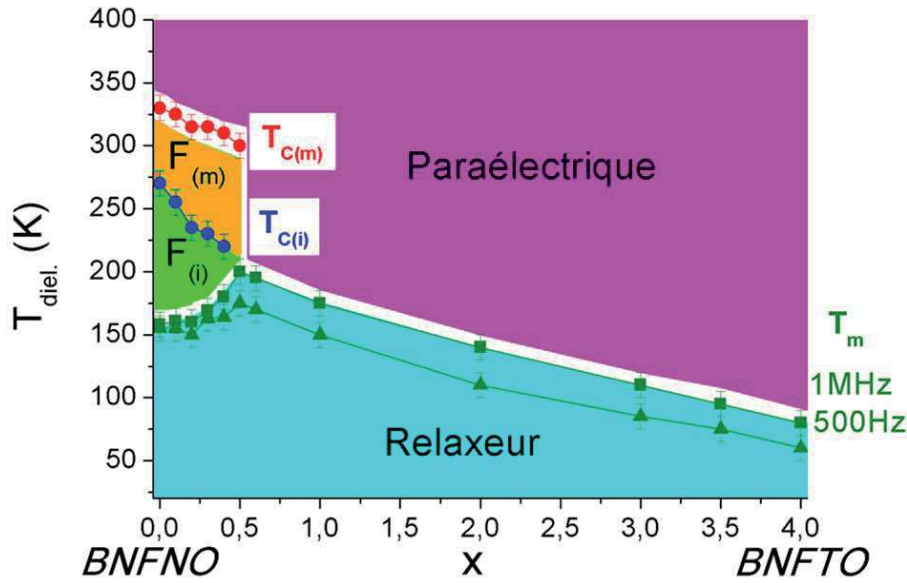


Figure II. 38. Diagramme de phase diélectrique avec variation des températures d'anomalie diélectrique, $T_{C(m)}$ et $T_{C(i)}$ (températures de Curie ferroélectrique métastable (m) et intrinsèque (i)), T_m (500Hz), et T_m (1MHz) en fonction de la composition x lors du refroidissement, délimitant les zones d'existence des états relaxeur, ferroélectrique et paraélectrique.

L'évolution des températures de transition ferroélectriques, $T_{C(i)}$ en refroidissement, diminuent avec l'ajout de tantale, et leur évolution coïncide avec la diminution des T_m (1MHz) de l'état relaxeur. Cette observation confirme un lien entre l'état ferroélectrique puis relaxeur lors du refroidissement des céramiques.

II.5 DISCUSSIONS SUR LES ETUDES STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES

Les mesures diélectriques au refroidissement et au réchauffement ont été réalisées dans la gamme de température [80-400]K pour les compositions riches en niobium et [5-300]K pour les compositions riches en tantale. Dans cette gamme de températures, une forte hystérèse thermique de la transition ferroélectrique a été détectée (lorsqu'elle existe), tandis que l'anomalie relaxeur n'est pas affectée par le sens de la rampe thermique. Ces observations suggèrent que les états ferroélectriques et relaxeurs dans les céramiques de la solution solide $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ont des origines différentes et, dans une certaine mesure, indépendantes (ces états s'établissent au final dans le même réseau cristallin). Ces conclusions sont comparables à celles issues d'une étude récente de la solution solide $Ba_2Nd_{1-x}Pr_xFeNb_4O_{15}$ [18].

Les hystérèses thermiques observées dans les composés riches en niobium montrent que lorsque le régime paraélectrique est atteint (au dessus de $T_C=330K$ pour BNFNO), ce

dernier est maintenu au refroidissement à température ambiante ($T \approx 295\text{K}$). Le régime paraélectrique est également restauré, après un temps indéterminé, lorsque l'échantillon est maintenu à température ambiante après un refroidissement. Ces observations suggèrent que l'état ferroélectrique observé lors d'un réchauffement entre " $T_C(\text{refroidissement})$ " et " $T_C(\text{réchauffement})$ " est métastable. C'est pourquoi les premières mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques et piézoélectriques sur ce système Nb-Ta ont révélé l'absence d'ouverture de cycle $P=f(E)$ et de résonance piézoélectrique à température ambiante. Bien que l'origine des cycles d'hystérèse thermique reste inexpliquée, ce comportement diélectrique original semble être une particularité liée à la structure cristalline TTB [19]. On peut noter qu'une hystérèse thermique de la transition ferroélectrique existe dans les systèmes de type K_2ZnCl_4 [20], et est associée à l'existence d'une phase incommensurable.

Toutefois, si l'effet relaxeur traduit clairement un certain désordre dipolaire, il se produit aux basses températures et surtout après la transition ferroélectrique qui correspond à l'établissement d'un ordre dipolaire à longue distance. Il serait donc plus cohérent d'observer ce phénomène pour des températures supérieures à la température de Curie ferroélectrique, une telle situation correspondant à une mise en ordre progressive des dipôles. Il est donc intéressant de corréler le crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique observé en mesure diélectrique dans le système Nb-Ta à ses réponses piézoélectriques, pyroélectriques, et aux cycles ferroélectriques (lorsqu'ils existent).

L'anomalie relaxeur est associée à une réponse pyroélectrique et piézoélectrique, tandis que l'évolution linéaire de la polarisation avec le champ électrique à basse température ne signifie pas pour autant que l'état est paraélectrique. On s'attend dans un relaxeur à un cycle ferroélectrique sous de forts champs électriques. Il n'est pas exclu que le champ électrique maximal appliqué ($E_{\text{max}} \approx 12\text{kV.cm}^{-1}$) soit insuffisant pour provoquer une ouverture de cycle ferroélectrique.

La mesure des cycles ferroélectriques à basse température et sous des champs électriques plus importants pourrait éventuellement conduire à l'observation d'un cycle antiferroélectrique, puisque des moments dipolaires adoptant un tel arrangement semblent exister dans ces matériaux sur une large gamme de températures. La dispersion en fréquence observée lors des mesures diélectriques est cependant inattendue pour une transition vers un état antiferroélectrique, qui se caractérise par un ordre polaire à longue portée et doit induire un maximum de permittivité indépendant de la fréquence. En conséquence, et au vu des observations expérimentales présentées dans ce chapitre, l'état relaxeur reste l'hypothèse la

plus cohérente concernant la nature de l'état diélectrique à basse température dans les TTB de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$.

L'affinement des diagrammes de diffraction de neutrons a permis de conclure que la structure de base doit être décrite en $P4/\text{mbm}$ dans la phase paraélectrique à température ambiante. Le composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{15}$ présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique, peut être affinée dans le même groupe d'espace, aussi bien dans l'état relaxeur ($T=100\text{K}$) que dans l'état paraélectrique ($T=400\text{K}$). Ceci est en faveur de l'existence de modulations incommensurables dans ces phases, qui existent sur une large gamme de température. L'affinement des données par DRX et/ou par DN nous ont permis d'observer des basculements, voire des distorsions des octaèdres environnants les sites de section carrée, dans lesquels sont localisés les ions Nd^{3+} de petite taille ($r_{\text{Nd}^{3+}}=1,109 \text{ \AA}$). Ces distorsions pourraient dans la structure TTB être à l'origine de la ferroélectricité pour les fortes teneurs en ions ferroélectriquement actif (Nb^{5+}) dans les sites octaédriques. Cependant, aucun lien n'a encore été établi entre la structure cristalline et la réponse diélectrique dans ce système.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Une étude approfondie de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ a mis en évidence un crossover entre un état relaxeur et un état ferroélectrique, pour $x < 0,6$. La combinaison de mesures diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques, et des cycles ferroélectriques soutiennent la nature relaxeur de la phase basse température, aucun élément expérimental ne soutenant l'hypothèse d'un verre dipolaire. L'état relaxeur proviendrait d'une contribution supplémentaire qui perturberait l'ordre ferroélectrique à longue distance : suppression de la polarisation macroscopique, augmentation du champ rémanent, perturbation de la réponse piézoélectrique. L'origine de cette organisation différente des moments dipolaires entre l'état relaxeur et l'état ferroélectrique, ne proviendrait pas seulement des ions ferroélectriquement actifs Nb, Ta. Le comportement relaxeur est en effet toujours présent à basse température, ce qui conduit à l'existence du crossover relaxeur-ferroélectrique, et la substitution du niobium par le tantale revient à lui laisser toute la place en supprimant l'ordre ferroélectrique des sites octaédriques.

L'étude diélectrique au refroidissement et au réchauffement montre un résultat surprenant à la transition ferroélectrique : une hystérèse thermique qui pourrait être liée à la structure modulée. La transition ferroélectrique-paraélectrique s'établit à des températures de

Curie ferroélectrique au réchauffement systématiquement supérieures comparées à celles au refroidissement (pouvant atteindre jusqu'à 90K d'écart pour $x=0,4$). Au réchauffement, la transition ferroélectrique-paraélectrique a pu être confirmée par les mesures pyroélectriques, ferroélectriques, et piézoélectriques : la température de Curie ferroélectrique au réchauffement, température à laquelle apparaît un maximum de permittivité, correspond à la disparition d'une polarisation spontanée associée à un état ferroélectrique. L'ensemble des caractérisations diélectriques effectuées dans le système Nb-Ta converge vers un résultat intéressant : la véritable transition ferroélectrique a lieu au refroidissement, l'état ferroélectrique entre cette température et la température de Curie déterminée au réchauffement est métastable.

Les analyses structurales effectuées sur la série de compositions appartenant à la solution $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ permettent de confirmer les déplacements des oxygènes de leurs positions d'équilibre observées dans la littérature (Chapitre I). Les études DRX combinées à celles de DN montrent que cette observation est valable sur une large gamme en température de 100K à 400K pour le composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{15}$, ce qui correspond à l'état relaxeur à basse température et paraélectrique à haute température. Il est alors intéressant d'approfondir cette étude structurale en température par des études de microscopie électronique en transmission (MET) et/ou de synchrotron afin d'évaluer une éventuelle structure modulée.

Le crossover relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique est aussi observé dans des solutions solides, elles aussi basées sur le niobate ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, qui reposent sur des mécanismes de substitution différents (substitution et co-substitution dans les sites carrés et sites pentagonaux). Les raisons de ce comportement diélectrique remarquable dans la matrice TTB sont indéterminées, et ouvrent des perspectives de recherche intéressantes à la compréhension des composés ferroélectriques de structure TTB. Pour approfondir cette étude, la croissance cristalline des niobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, ferroélectrique avec $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ et relaxeur avec $\text{Ln}=\text{La}$ et Pr a été entreprise et sera présentée dans le chapitre III.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1709-1716.
- [2] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009), 452201, 1-5.
- [3] V. A. Stephanovich, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22 (2010), 235902, 1-5.
- [4] E. Castel, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$* , Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [5] J.P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 10 (1972), 3751-3752.
- [6] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, 32 (1976), 751-767.
- [7] C. Elissalde, A. Villesuzanne, V. Hornebecq, J. Ravez, *Ferroelectrics*, 229 (1999), 1-10.
- [8] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 024101.
- [9] C. J. Lu, Y. J. Qi, J. Q. Li, H. J. Zhang, J. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006), 191901.
- [10] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, 68 (2012), 101-106.
- [11] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *J. Solid State Chem.*, 196 (2012), 255-266.
- [12] H. Amorin J. Portelles, F. Guerrero, J. Pérez, J.M. Siqueiros, *Solid State Commun.*, 113 (2000), 581-585.
- [13] H. El Alaoui-Belghiti, R. Von der Mühl, A. Simon, M. Elaatmani, J. Ravez, *Materials Letters*, 55 (2002), 138-144.
- [14] D. Viehland, M. Wuttig, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 120 (1991), 71-77.
- [15] K. Li, X. L. Zhu, X. Q. Liu, X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012), 012902.
- [16] X. L. Zhu, X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 032901.
- [17] X. L. Zhu, X. M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012), 044104.
- [18] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr.*, 59 (2012), 1879-1882.
- [19] M. Prades, H. Beltrán, N. Masó, E. Corconcillo, A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008), 104118.
- [20] G. Niquet, M. Maglione, A. Gueldry, V. Sigoillot, *J. Phys. I France*, 4 (1994), 1173-1180.

Chapitre III. Croissance cristalline par la méthode du flux et caractérisation de monocristaux de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ de structure TTB

Les comportements originaux observés sur des céramiques TTB, multiferroïque composite "in-situ" [1], crossover relaxeur ferroélectrique [2], incite à approfondir la compréhension cristalochimique du système, ce qui passe par la croissance de monocristaux. Cette démarche a été engagée durant la thèse d'E. Castel [3] à partir de céramiques $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, relaxeur ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) ou ferroélectrique ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [4]. La taille suffisante des cristaux permet alors de confirmer le comportement relaxeur et paramagnétique intrinsèques sur les composés à base de lanthane et de praséodyme. Lors de cette étude, les mesures diélectriques des cristaux de taille millimétrique basée sur d'autres lanthanides n'ont pu être menées à terme. Nous présentons par conséquent les essais de croissance cristalline par la méthode du flux visant à élargir la taille des cristaux, en utilisant le borate de lithium LiBO_2 en tant que solvant avec le pourcentage solvant-soluté déterminé lors des études précédentes [5]. La composition chimique des cristaux obtenus sera déterminée par microsonde de Castaing combinée avec l'analyse XPS, pour contrôler les degrés d'oxydation des éléments en présence. La suite sera consacrée à l'étude structurale avancée menée par Diffraction des Rayons X sur monocristal. L'objectif premier sera de vérifier l'existence de la modulation dans la structure TTB, comme le suggèrent les études structurales par diffraction des rayons X et neutronique sur poudre. Pour compléter l'étude, les propriétés diélectriques et magnétiques des monocristaux obtenus seront analysées puis comparées aux céramiques (relaxeurs et/ou ferroélectrique). En conclusion, une corrélation entre la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés diélectriques fera l'objet d'une discussion.

III.1 CROISSANCE CRISTALLINE EN SOLUTION

Les différentes techniques de cristallogenèse applicables aux matériaux oxydes depuis une phase liquide peuvent être regroupées en deux catégories.

Tout d'abord, on distingue la croissance de matériaux à fusion congruente caractérisés par leurs températures de fusion. Elle s'effectue directement par translation d'une interface solide-liquide dans un gradient thermique depuis la phase liquide. Les méthodes Czochralski,

Bridgman-Stockbarger ou encore Kyropoulos, pour ne citer qu'elles, sont parmi les plus connues et les plus utilisées en laboratoire et en industrie.

Ensuite, vient le cas des matériaux à fusion non-congruente ou présentant des points de fusion très élevés. La croissance de ces matériaux est complexe voire impossible à mettre en œuvre d'un point de vue thermodynamique ou technologique par les techniques usuelles de tirage depuis le bain fondu mentionnées ci-dessus. Elles sont alors effectuées à haute température depuis une solution sursaturée. Celle-ci est constituée du matériau à faire croître qui est dissous sous forme d'un soluté dans un solvant inorganique convenablement choisi (règles générales sur le choix d'un solvant, appelé aussi flux, en Annexe A.5). L'usage d'un solvant permet la cristallisation de ce type de matériaux dans une gamme de températures aisément atteignables avec des technologies conventionnelles où la phase solide recherchée est thermodynamiquement stable.

Comme l'ont montré Castel *et al.* [5], les composés $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ont une fusion incongruente et présentent des températures de décomposition élevées. Afin d'obtenir ce type de matériaux sous forme monocristalline et dans leur structure TTB, la technique de la croissance en flux est donc envisagée.

III.1.1 Principe de la croissance en solution

Trois chemins thermodynamiques sont possibles afin de procéder à la cristallisation d'un soluté dans un solvant (Figure III. 1). Considérons une solution initialement au point X.

- Chemin n°1 : *refroidissement lent en température* ($X \rightarrow Y \rightarrow S$). Lors de l'abaissement lent et contrôlé de la température, il y a nucléation en Y avec apparition des premiers nucléi stables de A et la solution s'est enrichie en solvant S. L'évolution de la fraction molaire du soluté en fonction de la diminution de la température revient à effectuer la cristallisation suivant le chemin thermodynamique décrivant la courbe liquidus.

- Chemin n°2 : *évaporation du solvant* ($X \rightarrow Z$). Cette technique ne peut être utilisée qu'avec des solvants volatils. La solution s'enrichit en composé défini A, déplaçant ainsi l'équilibre thermodynamique de la solution dans la région métastable d'Ostwald Miers. Il y a nucléation en Z et croissance à température constante.

- Chemin n°3 : *gradient de température* ($X \rightarrow Y$). En règle générale, l'existence d'un gradient de température et donc de concentration d'un soluté en solution induit la convection et la diffusion du soluté d'une zone chaude à une zone plus froide. Si la concentration initialement sous-saturée ou saturée dans la zone chaude devient sursaturée dans la zone froide, l'apparition d'un nucleus et sa croissance sont favorisées. En faisant alors circuler,

continument et de façon contrôlée, une solution, depuis un réservoir où elle est sous-saturée jusqu'à un autre réservoir plus froid où elle devient sursaturée, il est alors possible d'obtenir des cristaux.

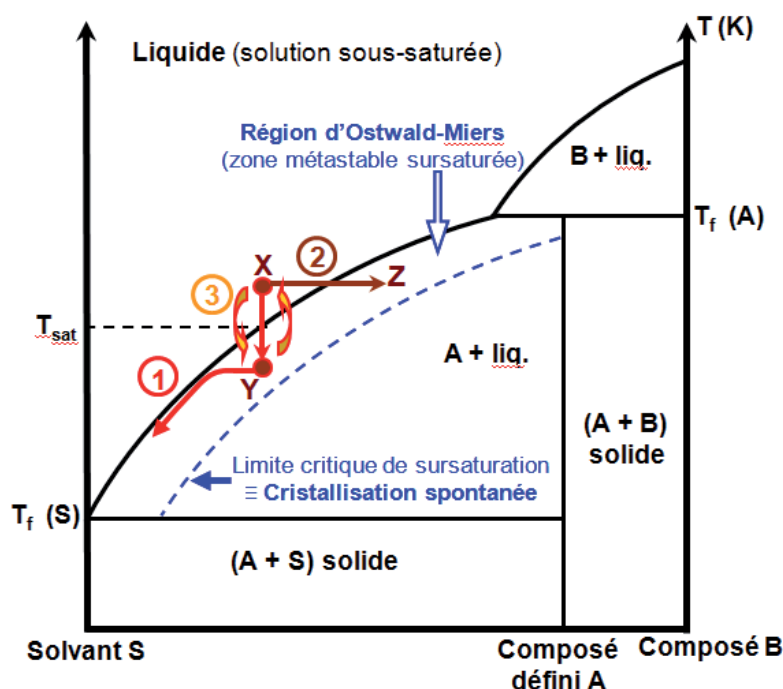


Figure III. 1. Principes de la croissance en solution à haute température : le diagramme de phase schématisé (S, B) est représenté où S est le solvant et A le composé défini à faire croître (soluté). Les différents chemins thermodynamiques possibles pour la cristallisation y sont schématiquement représentés.

III.1.2 Les différentes techniques de croissance en flux d'oxydes

Il existe plusieurs techniques de croissance en flux :

(1) La **LPE** (Liquid Phase Epitaxy) consiste à réaliser l'épitaxie du soluté sur un substrat monocristallin avec une orientation cristallographique choisie dans le but d'obtenir un film mince monocristallin.

(2) La **SSSG** (Submerged Seeded Solution Growth) consiste à plonger entièrement un germe monocristallin, orienté ou non, dans la solution mise à la température de saturation. Le germe est mis en rotation, puis par abaissement lent et continu de la température, la croissance s'opère par épitaxie du soluté sur le germe. Cette technique exige un parfait contrôle de la température et la connaissance précise de la température de saturation de la solution afin d'éviter la croissance de cristaux parasites. Le contrôle voire le pilotage de la croissance est réalisé par pesée continue du cristal.

(3) La **TSSG** (Top Seeded Solution Growth) présente de nombreuses caractéristiques communes avec la SSSG. Dans ce type de croissance, le germe monocristallin est orienté et mis en contact avec la surface du liquide. Le tirage du germe depuis la solution peut être

envisagé afin de faire croître le cristal suivant une direction cristallographique intéressante pour les applications désirées.

(4) La **HTSG** (High Temperature Solution Growth), qui ne nécessite pas de germe, permet la croissance de monocristaux suivant les 3 types de chemins thermodynamiques décrits dans la partie III.1.1.

III.1.3 Bibliographie sur la croissance en flux des niobates de lanthanides

Les niobates de structure TTB dopés avec des ions activateurs tels que les lanthanides (Ln^{3+}) sont de bons candidats pour leurs propriétés en optique non linéaire. C'est en adaptant, par exemple, la croissance cristalline de SBN dopé par des lanthanides (SBN : Ln) [6-9] en utilisant le tétraborate de strontium et de baryum comme solvant [10] que leurs propriétés optiques ont pu être étudiées.

Les études portant sur la croissance cristalline en flux des niobates de lanthanides de structure TTB sont assez peu nombreuses. Les conditions expérimentales tirées de la littérature permettant l'obtention de monocristaux de ces composés sont rapportées dans le tableau suivant.

Formulation des cristaux	Flux	Température / Durée	Dimensions des cristaux (mm^3)	Réf.
SBN : Ln <i>Ln=Pr, Nd, Eu, Er, Tm, Yb</i>	$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{B}_4\text{O}_7$	1350°C/24h	3×1×0,5	[6-10]
BNN : Ln <i>Ln=Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm</i>	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1250°C/12h	3×2×2	[11-14]
$\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$	Ø	1500°C/6h	0,15×0,15×0,4	[15]
$\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ Nd: $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$	$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	1250°C/12h	2×1×1	[16]
$\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ <i>Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu</i>	LiBO_2	[1300-1320]°C/12h	5×5×3	[5]

Tableau III. 1. Paramètres des croissances cristallines en flux de niobates contenant des lanthanides avec la structure TTB.

Les cristaux $\text{K}_2\text{LnNb}_5\text{O}_{15}$ (où Ln=La et Nd) récemment obtenus ont permis notamment l'étude structurale par Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal [15-16].

Nous constatons, comme indiqué dans le Tableau III. 1, que les cristaux obtenus par la méthode du flux sont de taille millimétrique dans les meilleurs cas. Il est donc primordial de mettre au point un procédé de cristallogenèse visant à obtenir des cristaux TTB de plus grande taille en vue de caractériser leurs propriétés intrinsèques.

Choix de la technique de croissance de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$

Les essais de croissance de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (BLnFNO) rapportés dans les travaux antérieurs d'E. Castel [3] ont permis de valider le procédé de croissance par la méthode du flux en utilisant le métaborate de lithium LiBO_2 en tant que solvant. Des cristaux BLnFNO de taille millimétrique ont été obtenus à partir d'un mélange BLnFNO- LiBO_2 dans les proportions molaires 30%-70% respectivement. Les croissances ont été entreprises depuis une gamme de températures de $T=[1300-1320]^\circ\text{C}$ puis les cristaux ont été obtenus par refroidissement lent de la solution. Ces températures de cristallisation sont inférieures aux températures de transition solide-liquide de BLnFNO ($T_{\text{sol-liq}}=[1420-1497]^\circ\text{C}$) et à priori aux températures de décomposition des BLnFNO dans une phase de type bronze hexagonal de tungstène, HTB ($T_{\text{TB} \rightarrow \text{HTB}} \sim 1360^\circ\text{C}$ pour BNdFNO par exemple). Cependant, ces diverses tentatives de croissance ont mis en évidence une forte évaporation du solvant (croissance par le chemin 2 présenté dans le paragraphe III.1.1) qu'il est nécessaire d'éviter afin de procéder à une croissance stable des cristaux de BLnFNO, que l'on veut de taille centimétrique.

Ainsi, parmi les différentes techniques de croissance depuis une solution décrites en partie III.1.1, la plupart n'ont pas pu être retenues. Tout d'abord, la LPE n'est pas envisagée car elle ne permet pas d'obtenir des cristaux de grandes dimensions pour les analyses physiques envisagées. De plus, compte tenu de l'absence de germes de taille suffisante, la SSSG et la TSSG ont également été écartées.

La HTSG par évaporation du solvant s'applique en général à des solutions dont on peut contrôler aisément l'évaporation. Concernant la HTSG s'effectuant depuis deux zones séparées par un gradient de température, cette manière de procéder, qui est facilement applicable à la croissance dans des solvants aqueux, est techniquement quasi impossible à mettre en œuvre pour des croissances à hautes températures, donc nous n'avons pas opté pour ce principe de cristallisation.

Nous avons donc opté pour la croissance de BLnFNO par HTSG par refroidissement lent depuis une solution à base de LiBO_2 et en travaillant dans une enceinte scellée, sous une atmosphère statique et donc contrôlée, dont la saturation limite la volatilisation du flux.

III.1.4 Croissance en flux des monocristaux de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$

Les poudres de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ sont obtenues après deux chamottages successifs décrits dans l'Annexe A.1. Un mélange d'une masse totale de 20g de poudres $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ et LiBO_2 , dans les proportions molaires 30% et 70% respectivement, est homogénéisé durant

1h à l'aide d'un broyeur planétaire. Le mélange final est ensuite compacté (en partie) sous forme de pastilles de 1,3 cm de diamètre et 1 cm de hauteur afin de procéder au remplissage du creuset en un seul chargement. Le creuset est placé dans une enceinte platine (Pt) qui est ensuite scellée et mise sous un vide primaire de 4.10^{-3} mbar (Figure III. 2).

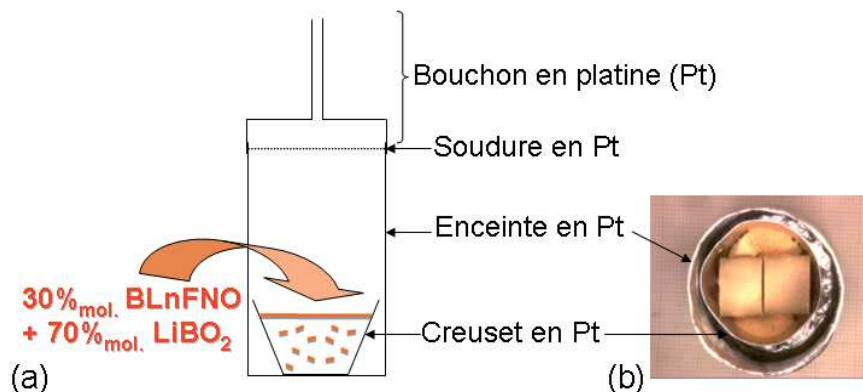


Figure III. 2. (a) Représentation schématique de l'enceinte en platine scellée contenant un creuset platine avec le mélange de poudre $Ba_2LnFeNb_4O_{15}/LiBO_2$. (b) Vue du dessus du creuset utilisé pour la croissance en solution à haute température de BLaFNO placé dans l'enceinte platine.

Les essais de croissance cristalline de BLaFNO dans l'enceinte en platine scellée, au cours desquels le protocole de croissance a été optimisé, sont présentés dans ce qui suit.

(1) Croissance de BLaFNO, essai n°1.

Le profil thermique longitudinal du four tubulaire vertical est tout d'abord mesuré à l'aide d'un thermocouple de type S (Pt/Pt-10%Rh). Un gradient thermique longitudinal de $3^{\circ}C.cm^{-1}$ est établi le long de l'enceinte platine de façon à initier le processus de croissance cristalline à partir d'un point froid situé au fond du creuset dans le but d'évacuer la chaleur latente de cristallisation par le fond du creuset. Cette configuration permet aussi de s'affranchir des éventuelles fluctuations thermiques en surface de la solution, dues à la volatilisation du flux qui est estimée entre 10^{-3} et 10^2 atm [17-19].

Le mélange 30%_{mol.}BLaFNO-70%_{mol.}LiBO₂ est ensuite portée à 1273°C pendant 24h avec une montée en température de $200^{\circ}C.h^{-1}$. La solution est ensuite refroidie lentement jusqu'à 850°C avec une rampe de $1^{\circ}C.h^{-1}$ et enfin jusqu'à la température ambiante à raison de $30^{\circ}C.h^{-1}$.

Nous n'avons noté aucune perte de masse de l'assemblage après la croissance, confirmant alors que l'utilisation d'une enceinte en platine scellé sous atmosphère contrôlée a joué son rôle sur la saturation de l'atmosphère de croissance en vapeur de LiBO₂.

Les cristaux obtenus sont séparés du flux solidifié par dissolution de celui-ci à chaud à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique diluée, puis par extraction mécanique. Les cristaux

sont broyés puis analysés par DRX sur poudre (Figure III. 3). Les diffractogrammes révèlent la signature d'une phase majoritaire $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ de structure TTB ainsi que la présence de deux phases secondaires : la fergusonite LaNbO_4 (fiche ICDD 22-1125) et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fiche ICDD 39-1346) ou la ferrite de lithium LiFe_5O_8 (fiche ICDD 74-1726), indiscernables par DRX sur poudre. Les cristaux ferrimagnétiques sont séparés de ceux de BLaFNO via l'utilisation d'un barreau aimanté.

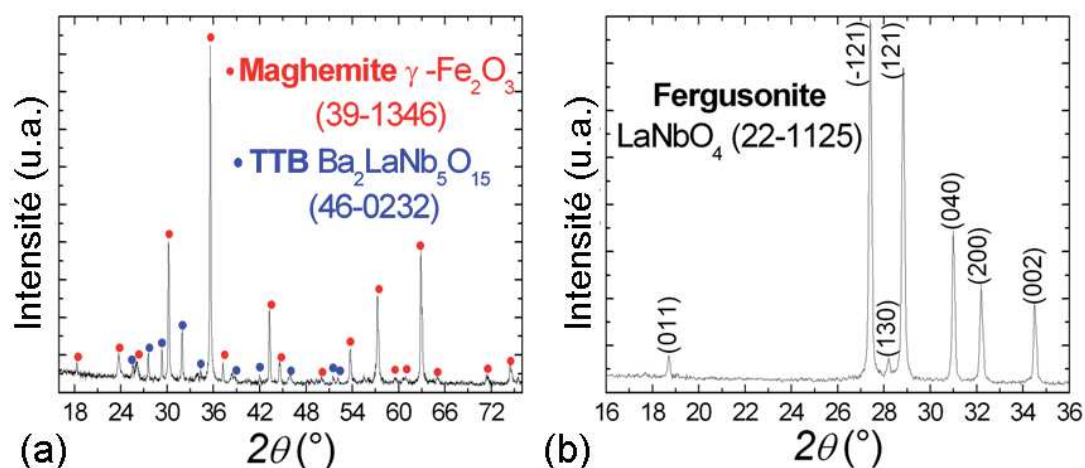


Figure III. 3. DRX sur poudre des phases secondaires révélant la présence de (a) maghémite (composé ferrimagnétique) et de (b) fergusonite (cristaux blanc, cf. figure III.4 (b)).

Les cristaux obtenus de BLaFNO et de LaNbO_4 sont visibles sur la Figure III. 4.

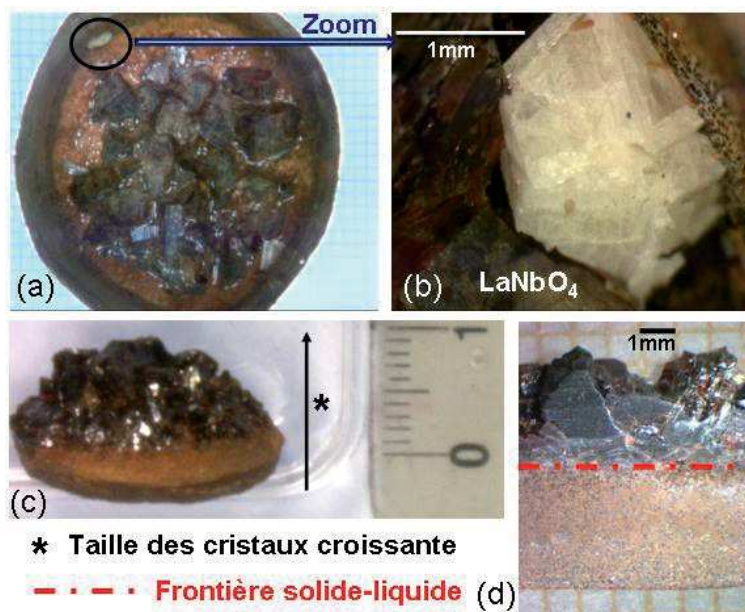


Figure III. 4. (a) Cristaux de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ localisés en surface de la solution solidifiée. (b) Cristaux millimétriques de LaNbO_4 formés par décomposition partielle de $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$. (c) Vue de la partie inférieure extraite de la solution solidifiée. (d) Emplacement de la frontière solide-liquide et correspondant à la température du solidus $T \approx 1275^\circ\text{C}$ du diagramme de phase 30% $_{\text{mol}}$.BLaFNO-70% $_{\text{mol}}$. LiBO_2 .

La partie inférieure de la charge visible sur la Figure III. 4. c puis découpée longitudinalement (Figure III. 4. d) montre une frontière entre une zone où le mélange BLaFNO-LiBO₂ n'a pas fondu et une zone où les cristaux de BLaFNO sont nettement visibles. Au dessus de cette frontière, la solution a été liquide en début de croissance et a permis l'obtention des cristaux. Connaissant le profil thermique dans l'enceinte platine, il est alors possible d'estimer la température du solidus du mélange 30%_{mol.}BLaFNO-70%_{mol.}LiBO₂. Celle-ci est estimée aux alentours de 1275°C.

Les nombreux cristaux de BLaFNO obtenus présentent une forte dispersion en taille du millimètre à quelques millimètres qui va en s'accroissant de cette frontière solide-liquide jusqu'à la surface de la solution solidifiée. L'important phénomène de polynucléation et la taille de cristaux sont à mettre en lien avec les paramètres de croissance que nous avons initialement choisis :

- Une partie du soluté est restée piégée dans la zone non fondue du fait d'une température de début de croissance trop faible au point froid (T=1273°C). Cela a donc limité la taille des cristaux au regard de la quantité de soluté disponible dans la partie liquide.
- Dès le début de croissance, la température de la solution liquide n'était pas assez élevée et donc probablement située en dessous de sa limite de sursaturation critique (Cf. partie III.1.1). Cela a alors initié le phénomène de polynucléation et la croissance d'une multitude de cristaux.
- Une vitesse de refroidissement (1°C.h⁻¹) et donc de cristallisation trop rapide vis-à-vis du gradient thermique mesuré (3°C.cm⁻¹) a empêché l'obtention de cristaux de plus grande taille.

Dans le deuxième essai qui suit, nous présentons les modifications apportées aux paramètres de croissance visant à augmenter la taille des cristaux et réduire leur nombre.

(2) Croissance de BLaFNO, essai n°2.

Dans le but d'obtenir une solution complètement fondue et si possible saturée à haute température, le mélange 30%_{mol.}BLaFNO-70%_{mol.}LiBO₂ est porté à la température de 1293°C en début de croissance. De plus, afin de procéder à une croissance plus stable et de diminuer le nombre de cristaux en fin de croissance, le gradient thermique est fixé à 0,5°C.cm⁻¹ le long de l'enceinte platine, et les rampes de température sont diminuées. Dans le cas où la solution demeurerait toujours sursaturée dès le début de croissance, induisant de nouveau un fort taux de polynucléation, nous nous sommes inspirés du procédé thermique décrit par Elwell *et al.* [20] afin de limiter la croissance de petits cristaux en les redissolvant au profit des plus gros.

La Figure III. 5. b résume le protocole thermique appliqué lors de la croissance cristalline. Les étapes numérotées sur la courbe $T=f(t)$ correspondent à la :

- (1) Solubilisation du soluté à haute température (1293°C),
- (2) Nucléation et croissance cristalline par refroidissement lent ($0,4^{\circ}\text{C.h}^{-1}$) jusqu'à 1261°C ,
- (3) Dissolution des cristaux de plus petite taille avec une remontée rapide en température jusqu'à 1278°C qui est supérieure à la température du solidus du mélange considéré ($T_{\text{solidus}} \sim 1275^{\circ}\text{C}$).
- (4) Croissance des cristaux restants avec refroidissement lent ($0,2^{\circ}\text{C.h}^{-1}$) jusqu'à 1223°C .

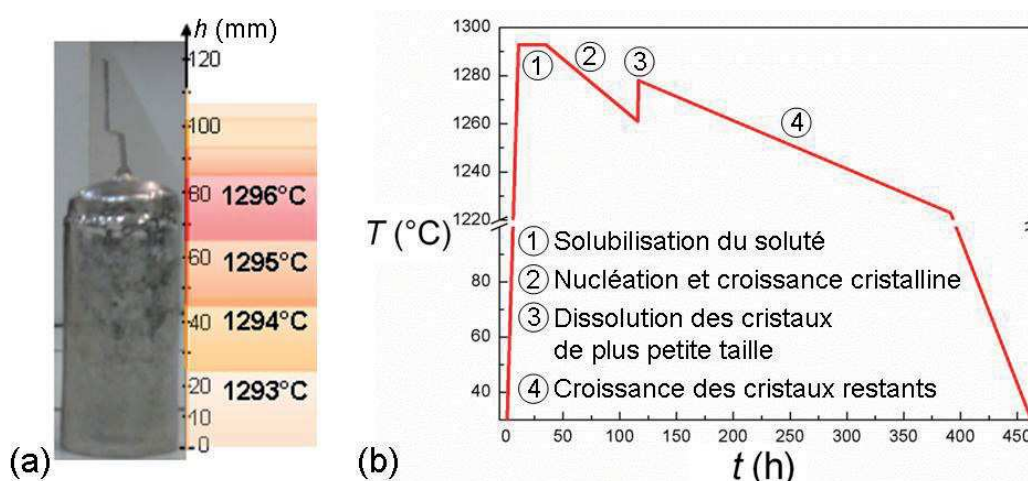


Figure III. 5. (a) Gradient thermique de $0,5^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$ mesuré le long de l'enceinte platine scellée. (b) Procédé thermique appliqué pour la croissance de BLaFNO.

Lors de cet essai, les cristaux sont localisés dans l'ensemble du volume de la charge, suggérant que celle-ci a complètement fondu dès 1293°C (Etape n°1 sur la Figure III. 5. b). Le nombre de cristaux est réduit, par comparaison avec le premier essai de croissance, en accord avec l'étape de redissolution des petits cristaux lors du procédé thermique (Etape n°3 sur la Figure III. 5. b).

Des petits cristaux de fergusonite et de maghémite ou ferrite de lithium sont aussi détectés, dans des proportions et avec des tailles équivalentes à celles observées lors du premier essai. Une variation de la taille des cristaux TTB est à nouveau observée avec la hauteur du creuset pour arriver jusqu'à une taille centimétrique pour l'un des plus gros (Figure III. 6. c). Ce dernier est extrait puis orienté par la méthode de Laue, avec une précision de $0,1^{\circ}$, puis découpé, au moyen d'une scie à fil diamantée avec une précision finale inférieure au degré. Un monocristal de BLaFNO de dimensions $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$, dont les faces sont perpendiculaires aux directions cristallographiques $[001]$, $[010]$ et $[001]$, est alors obtenu (Figure III. 6. d).

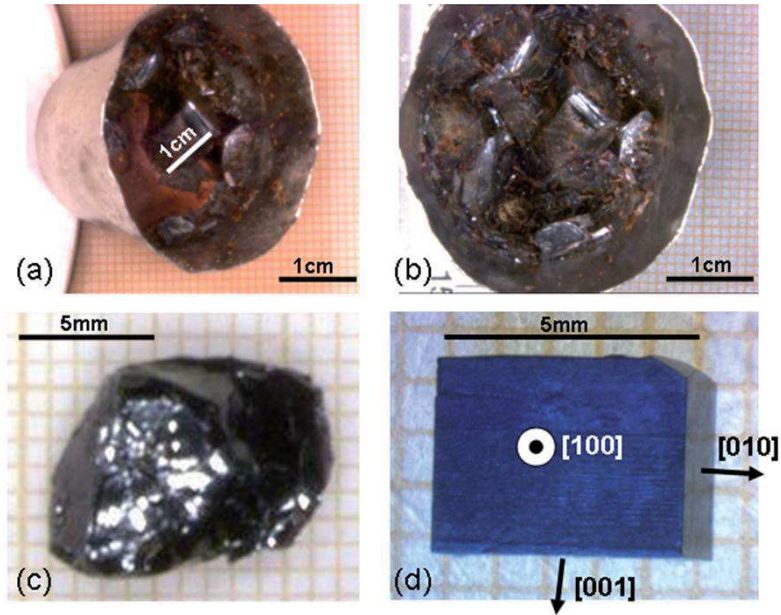


Figure III. 6. (a) Cristaux de BLaFNO partiellement emprisonnés dans le flux solidifié et (b) après dissolution du flux dans HCl. (c) Monocristal de taille centimétrique brut de croissance puis (d) mise en forme après orientation par la méthode de Laue et découpe.

Les paramètres de croissance utilisés pour le deuxième essai de croissance ont permis l'obtention de cristaux de grandes tailles [21]. Ceux-ci sont alors appliqués à la croissance des compositions BLnFNO (avec Ln=Pr, Nd, Sm et Eu) et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

(3) Croissance de BLnFNO (avec Ln=Pr, Nd, Sm, Eu).

Des cristaux visibles à l'œil nu sont obtenus en surface des solutions solidifiées en fin de croissance et sont visibles dans la Figure III. 7.



Figure III. 7. Cristaux de BLnFNO (avec Ln=Pr, Nd, Sm et Eu) localisés à la surface des solutions solidifiées en fin de croissance.

Après dissolution (à chaud) du flux contenu dans les charges solidifiées avec de l'acide chlorhydrique dilué et rinçage dans un bain d'éthanol soumis à des ultrasons, des cristaux de BLnFNO (avec Ln=Pr, Nd, Sm et Eu) sont extraits. Les analyses par DRX sur des cristaux broyés confirment leur structure de type TTB. Des cristaux de maghémite ou ferrite de lithium et de fergusonite LnNbO_4 (Figure III. 8. a) sont également présents à la fin de chaque croissance. La croissance de BEuFNO conduit à la formation de petits cristaux additionnels de composition $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$ de structure bronze hexagonal de tungstène (HTB).

Les parties inférieures du contenu des creusets après les croissances montrent que le mélange 30%_{mol}.BLnFNO-70%_{mol}.LiBO₂ n'a jamais entièrement fondu (Figure III. 8. b). Nous retrouvons une frontière solide-liquide, comme dans le cas de la première croissance de BLaFNO. Cela signifie que les températures du solidus dans les diagrammes de phase 30%_{mol}.BLnFNO-70%_{mol}.LiBO₂ (Ln=Pr, Nd, Sm et Eu) sont comprises entre 1293°C et 1294°C, d'après le gradient thermique appliqué lors de la croissance (0,5 °C.cm⁻¹).

Il est à noter que des cristaux de très petites tailles sont visibles dans la partie inférieure de la charge solidifiée, contrairement au cas de la première croissance de BLaFNO. Plusieurs mécanismes de croissance peuvent être supposés en l'absence de fusion du mélange soluté-solvant dans cette partie. Nous pouvons supposer tout d'abord que les cristaux se sont formés lors d'un processus de croissance en phase solide compte tenu de la durée des expériences. La durée du traitement thermique est en effet suffisamment longue (environ 1 mois) pour favoriser localement la diffusion des espèces en phase solide puis la formation de petits cristaux. Nous pouvons aussi avancer une seconde hypothèse : la croissance de ces cristaux peut être engendrée suite à la migration, par capillarité ou simplement par la gravité, de la solution liquide depuis la partie supérieure vers la partie inférieure non fondue et supposée poreuse. Cette hypothèse semble être confirmée par la forte porosité observée pour la partie solide du mélange BEuFNO-LiBO₂.

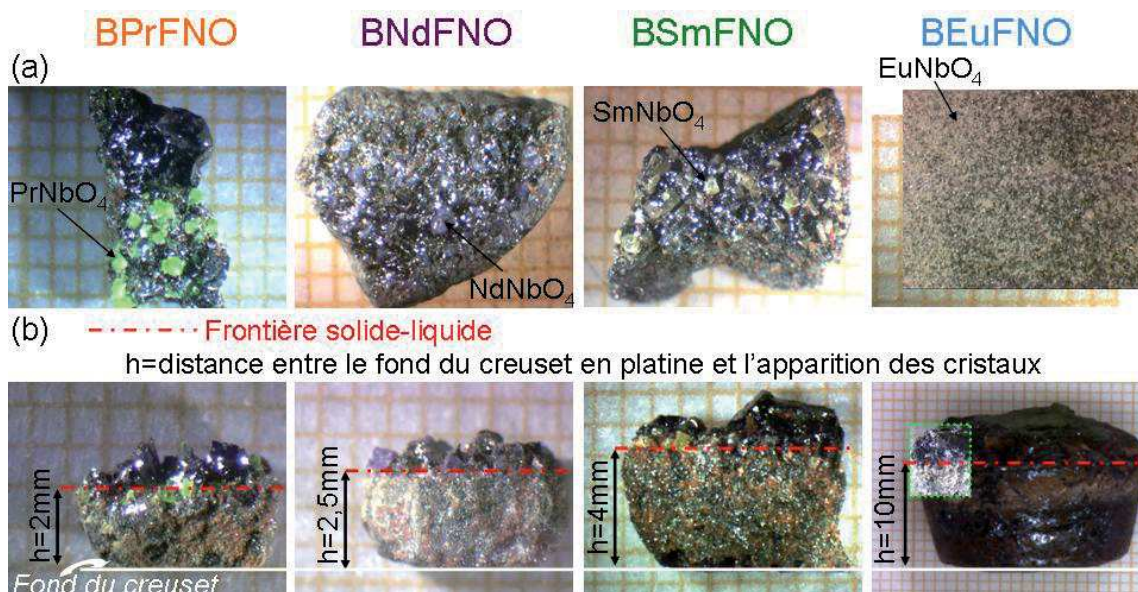


Figure III. 8. (a) Cristaux de fergusonites LnNbO_4 avec $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm et Eu correspondant à des cristaux de couleurs verts, violets, jaunes et blancs respectivement. (b) Vue des parties inférieures extraites des solutions solidifiées après croissance cristalline des cristaux de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm et Eu). La hauteur h est la distance entre le fond du creuset en platine et l'apparition des cristaux.

Nous observons une variation de la hauteur (notée h dans la Figure III. 8. b) désignant la distance entre le fond du creuset platine et l'apparition des cristaux. La hauteur est estimée à $h=2\text{mm}$ pour la croissance de BPrFNO et augmente jusqu'à $h=10\text{mm}$ dans le cas de la croissance de BEuFNO . Le volume utile de solution liquide s'étant réduit depuis la croissance avec $\text{Ln}=\text{Pr}$ jusqu'à celle avec $\text{Ln}=\text{Eu}$, les cristaux alors formés vont d'une taille sub-centimétrique pour BPrFNO à une taille millimétrique pour BEuFNO (Figure III. 9. a).

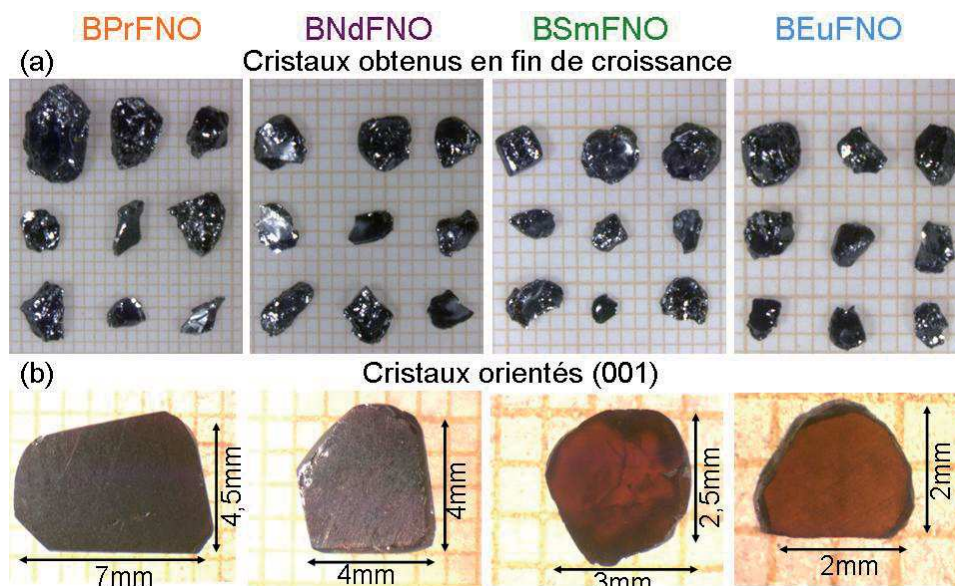


Figure III. 9. (a) Cristaux BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm , et Eu) obtenus en fin de croissance. (b) Cristaux orientés (001) en forme de plaquette utilisés pour les mesures diélectriques.

Par polissage, les cristaux de BLnFNO (Ln=Pr, Nd, Sm et Eu) sont préparés sous forme de plaquettes dont les plus grandes faces sont orientées perpendiculairement à [001]. Cela permet d'effectuer par la suite des mesures diélectriques que nous présentons en partie III.4.2. Leur taille varie ainsi typiquement de $\sim 4,5 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$ pour BPrFNO à $\sim 2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ pour BEuFNO (Figure III. 9. b).

III.1.5 Conclusions sur la croissance cristalline de BLnFNO

La croissance en flux LiBO_2 (70%_{mol.}) du soluté BLnFNO (30%_{mol.}) dans une enceinte platine scellée placée sous vide primaire a empêché la perte du solvant LiBO_2 par volatilisation. Cette configuration expérimentale sous atmosphère contrôlée a permis l'obtention des cristaux de BLnFNO (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu) de taille millimétrique jusqu'à centimétrique dans le cas de BLaFNO.

Les croissances de BLnFNO ont montré des hautes températures du solidus dans le diagramme 30%_{mol.}BLnFNO-70%_{mol.} LiBO_2 avec $T_{\text{solidus}}(\text{Ln}=\text{La}) \sim 1275^\circ\text{C}$ et $T_{\text{solidus}}(\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm, Eu}) = [1293-1294]^\circ\text{C}$. Le protocole thermique optimisé lors du deuxième essai de croissance de BLaFNO, avec une montée en température jusqu'à 1293°C a été appliqué à la croissance de BLnFNO avec Ln=Pr, Nd, Sm, Eu. Nous aurions a priori pu augmenter cette température de solubilisation en vue de supprimer la présence d'une portion non fondue de la charge à l'issue de la croissance. Ceci aurait permis d'engager tout le soluté dans la croissance de cristaux de plus grande taille. Cependant, l'augmentation des températures caractéristiques du procédé aurait également pu conduire à favoriser la formation de phases HTB au détriment des cristaux BLnFNO, comme cela a été observé dans le cas de la composition BEuFNO. Par ailleurs notre choix nous permet de comparer les résultats de ces croissances qui ne diffèrent que par la composition cible.

Bien que la gamme de température explorable pour la croissance cristalline soit limitée ($T_{\text{solidus}} < T_{\text{croissance}} < T_{\text{décomposition}}$), la taille des cristaux obtenus est suffisante pour l'analyse de leur comportement diélectrique intrinsèque (partie III.4.2).

Les composés BLnFNO se décomposent partiellement, au cours de la croissance en cristaux de taille micrométrique de LnNbO_4 , de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou de LiFe_5O_8 et dans le cas de la croissance de BEuFNO, de $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$. La présence de ces phases secondaires en fin de croissance confirme que les composés BLnFNO ont une fusion incongruente. Les compositions des cristaux de BLnFNO formés sont donc différentes du soluté initial $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, mais néanmoins thermodynamiquement stables, sans quoi aucun

monocristal n'aurait pu être obtenu. Ces compositions seront déterminées dans ce qui suit lors de l'analyse de leur composition chimique.

III.2 ANALYSES CHIMIQUES DES MONOCRISTAUX B_{Ln}FNO

III.2.1 Caractérisations par microsonde de Castaing

Les teneurs cationiques déterminées par microsonde de Castaing (Annexe A.2.1) sont listées pour les cristaux analysés en considérant une occupation pleine des sites octaédriques (*i.e.* la somme des teneurs en fer et en niobium est égale à 5, comme dans la composition nominale Ba₂LnFeNb₄O₁₅).

Cristaux	Ba (<i>th.</i> : 2)	Ln (<i>th.</i> : 1)	Fe (<i>th.</i> : 1)	Nb (<i>th.</i> : 4)	O _{calc.}
BLaFNO	2,03(2)	0,88(2)	0,77(2)	4,23(2)	15,08(2)
BPrFNO	2,01(2)	0,88(2)	0,62(2)	4,38(2)	15,21(2)
BNdFNO	2,06(2)	0,72(2)	0,61(2)	4,39(2)	15,03(2)
BSmFNO	2,08(2)	0,53(2)	0,53(2)	4,47(2)	14,85(2)
BEuFNO	2,13(2)	0,47(2)	0,35(2)	4,65(2)	14,99(2)

Tableau III. 2. Teneurs cationiques dans les cristaux B_{Ln}FNO déterminées par microsonde, en considérant une occupation totale des sites octaédriques (Fe+Nb=5). Les teneurs en oxygène sont calculées pour une formulation électriquement neutre. Les valeurs théoriques sont indiquées dans le titre de colonne.

La formation des impuretés précédemment identifiées par DRX, correspondant aux compositions LnNbO₄ et γ -Fe₂O₃ ou LiFe₅O₈, affecte la formulation des cristaux TTB. On peut ainsi observer dans la première colonne du tableau que la teneur en baryum pour chaque composition est proche de sa valeur théorique (2) dans la formule nominale, à partir de laquelle la cristallisation a été entreprise. Un excès en baryum est cependant relevé notamment dans les cristaux de BEuFNO et suggère une accommodation des cations Ba²⁺ en site carré, qui devra être vérifiée lors des affinements en DRX sur monocristal (partie III.3.2). Les teneurs en lanthanides suggèrent quant à elles des lacunes cationiques, puisqu'elles sont significativement inférieures aux valeurs attendues. Les rapports cationiques en fer/niobium varient de $\sim 1/5,5$ pour Ba_{2,03(2)}La_{0,88(2)}Fe_{0,77(2)}Nb_{4,23(2)}O_{15,08(2)} différent de $1/13,3$ pour Ba_{2,13(2)}Eu_{0,47(2)}Fe_{0,35(2)}Nb_{4,65(2)}O_{14,99(2)}. L'analyse des compositions chimiques a permis de remarquer un réajustement du rapport fer/niobium, qui semble cohérent avec le mécanisme de compensation du déficit en terre rare observé dans les céramiques, qui peut se résumer comme suit :

$\text{Ba}_{2-x/8}\text{Ln}_{1-x}\square_x\text{Fe}_{1-3x/2}\text{Nb}_{4+3x/2}\text{O}_{15-x/8} + x \text{LnNbO}_4 + 3x/24 \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, avec le symbole $\square$ pour les lacunes et x le taux de lacunes [1, 22].

Cette formule conduit, pour $x = 0,1$; $0,3$ et $0,5$, à des compositions $\text{Ba}_{1,99}\text{Ln}_{0,90}\square_{0,10}\text{Fe}_{0,85}\text{Nb}_{4,15}\text{O}_{14,99}$; $\text{Ba}_{1,96}\text{Ln}_{0,70}\square_{0,30}\text{Fe}_{0,55}\text{Nb}_{4,45}\text{O}_{14,96}$; $\text{Ba}_{1,94}\text{Ln}_{0,50}\square_{0,50}\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75}\text{O}_{14,94}$ respectivement, qui sont relativement proches des compositions mesurées par microsonde pour $\text{Ln} = (\text{La ou Pr})$; Nd ; (Sm ou Eu) respectivement.

Pour simplifier l'écriture des formulations dans la suite du manuscrit, la composition abrégée BLnFNO est retenue, néanmoins celle-ci correspond aux compositions chimiques des cristaux formés qui s'écartent de leur composition nominale.

III.2.2 Résultats XPS

L'XPS (Annexe A.2.2) est alors utilisée dans cette étude afin de déterminer l'état d'oxydation des cations (Ba, Ln, Nb, Fe) et la nature des liaisons (Ba-O, Ln-O et (Fe,Nb)-O). Cette technique nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de surface et en profondeur (vitesse estimée de l'ordre de $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$) induites par un décapage avec des ions Ar^+ , avec des temps de décapage de 0, 120, 360 et 720 sec. Au cours de nos expériences, le carbone de contamination est éliminé de la surface par les irradiations ioniques (Fig. III. 10. a). Par conséquent, un changement de référence est réalisé en utilisant le pic $\text{Ba}3d$ à 780,9 eV comme nouvelle référence pour la calibration des pics, considérant que cet élément reste dans un état chimique stable dans les cristaux analysés. Le suivi des spectres avec le décapage est présenté, pour un cristal de BLaFNO dans la Figure III. 10.

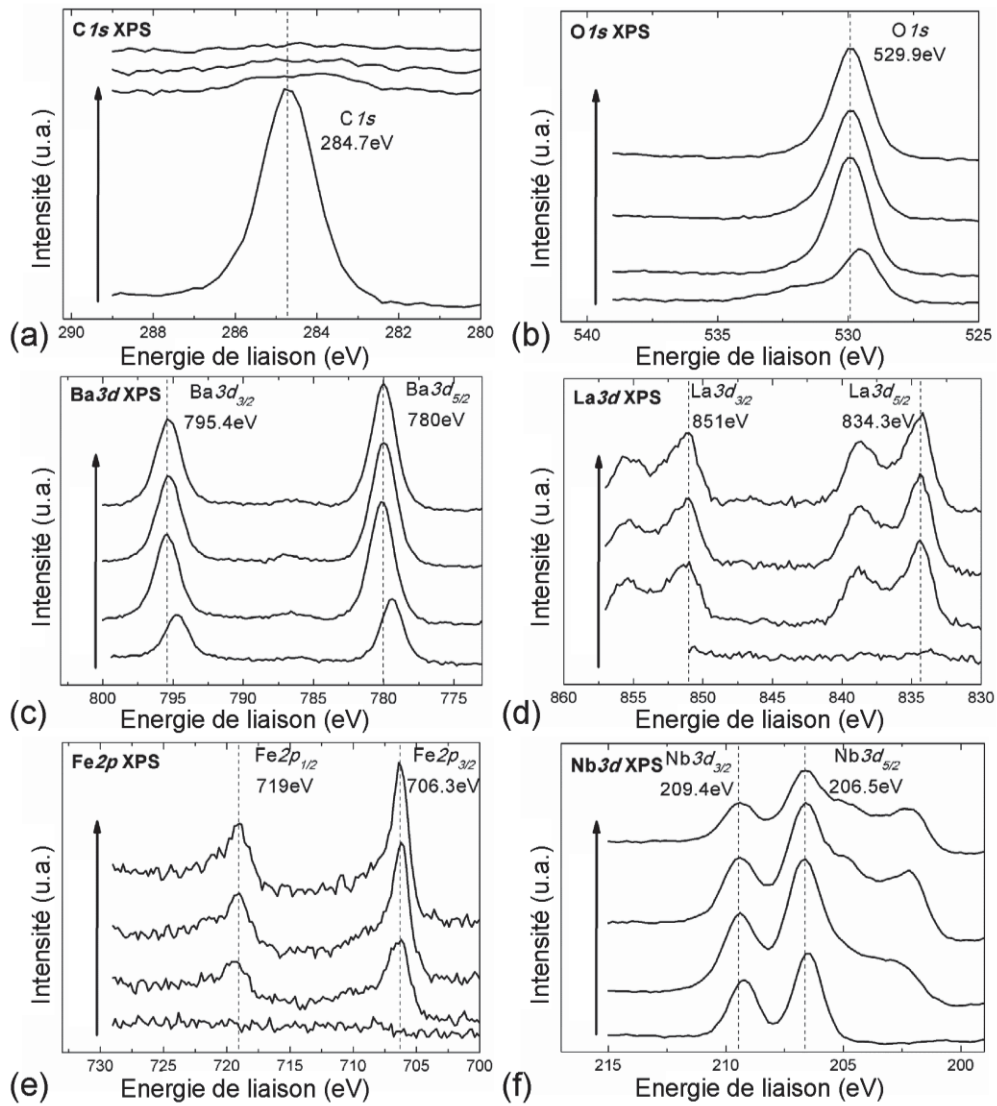


Figure III. 10. Les spectres de (a) $C1s$, (b) $O1s$, (c) $Ba3d_{3/2}$ et $Ba3d_{5/2}$, (d) $La3d_{3/2}$ et $La3d_{5/2}$, (e) $Fe2p_{1/2}$ et $Fe2p_{3/2}$, (f) $Nb3d_{3/2}$ et $Nb3d_{5/2}$ du cristal de BLaFNO. Les séquences de décapage du bas vers le haut montrent les évolutions des spectres XPS après différents temps de décapage à l'argon à 0, 120, 360 et 720 sec.

Dans les cristaux de BLaFNO, le baryum est à un état d'oxydation +II d'après l'étude du doublet $Ba3d_{3/2}$ et $Ba3d_{5/2}$ en XPS. Le spectre $Nb3d$ (Fig. III. 10. f) avant décapage confirme le degré d'oxydation +V du niobium. Les pics associés aux éléments La et Fe apparaissent après décapage à l'argon, en lien avec la disparition du pic du carbone, estimé avec un pourcentage atomique de 64% en surface, ce qui rend plus délicate la détection des éléments les moins abondants. Le spectre du lanthane se présente sous la forme d'un doublet de doublets (deux composantes pour chaque pic de photoémission $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$). Cette structure s'explique par une relaxation impliquant les orbitales $4f$ de l'ion lanthane et qui se produit après photoémission d'un électron $3d$. Les niveaux de cœur $3d$ du lanthane présentent des spectres de structure très différente selon le degré d'oxydation de l'ion lanthane [23]. Lors de

l'étude XPS du composé BLaFNO seule la structure caractéristique de l'ion La^{3+} a été observée. L'analyse des pics de photoémission $\text{Fe}2p$, détectés après décapage, et $\text{Nb}3d$, indique une réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} et en fer métallique, consécutive à une réduction du Nb^{5+} en Nb^{4+} et Nb^{3+} . Cette observation suggère que le degré d'oxydation du fer avant le décapage est +III, ce qui est compatible avec les études par spectroscopie. La réduction des ions niobiums est en accord avec les analyses XPS sur des cristaux de KLN, qui ont reliés cette réduction au décapage par des ions argon. Dans cette étude le spectre $\text{O}1s$ est affecté (il est stable dans notre étude, cf. Fig. III. 10. b), et les auteurs suggèrent que la création des ions Nb^{4+} et Nb^{3+} est associée à une perte en oxygène [24].

Les spectres XPS dans les cristaux de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr , Sm , Nd et Eu) sont ensuite comparés dans la Figure III. 11 pour un temps de décapage à l'Ar fixé, de 120 sec.

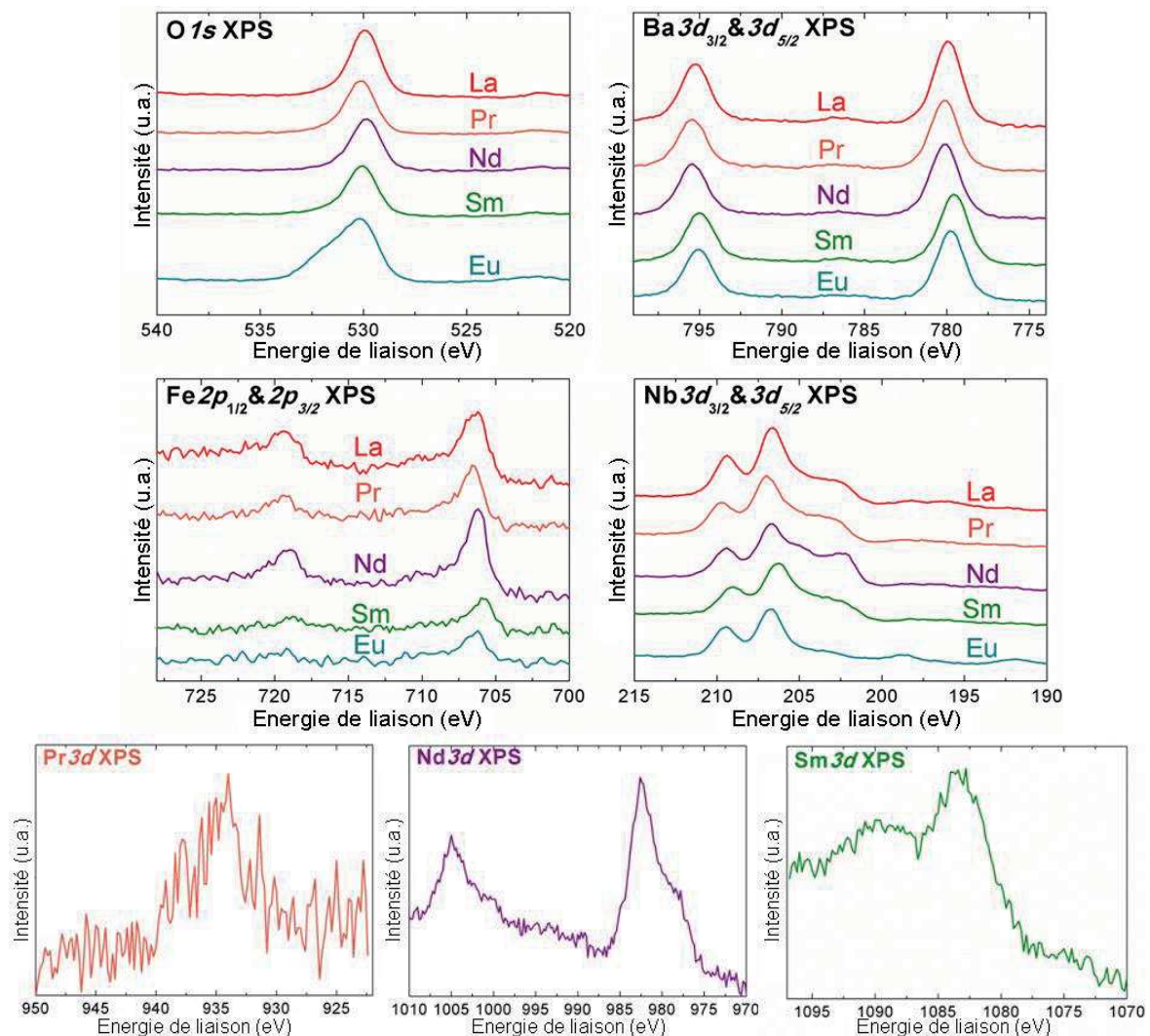


Figure III. 11. Les spectres de $\text{O}1s$, $\text{Ba}3d$, $\text{Fe}2p$, $\text{Nb}3d$ et $\text{Ln}3d$ dans les cristaux de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Pr}3d_{5/2}$, $\text{Nd}3d_{3/2-3d_{5/2}}$, $\text{Sm}3d_{5/2}$, à l'exception de $\text{Eu}3d$ non détectable dans la gamme en énergie de liaison explorée, jusqu'à 1150eV) après un décapage à l'Ar de 120 sec. Le pic $\text{O}1s$ est élargi par l'exaltation de l'une des composantes (nature indéterminée) dans le cas de BEuFNO.

L'allure des spectres XPS des niveaux $3d$ des ions lanthanides ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd et Sm) est en accord avec des cations sous la forme Ln^{3+} , à l'exception de $\text{Eu}3d$ qui est connu pour être présent aux hautes énergies. Le niveau $\text{Eu}4d$ (non représenté mais détecté entre 120 et 140eV) confirme le degré d'oxydation +III de l'euporium, malgré avec un signal relativement faible qui n'apparaît que pour les temps de décapage les plus long ($t > 360\text{sec.}$).

Les spectres $\text{Ba}3d$ sont similaires d'une terre rare à l'autre, alors que les spectres $\text{Fe}2p$ et $\text{Nb}3d$ se différencient. La position du pic du niveau $1s$ de l'oxygène semble constante en énergie de liaison d'un niobate à l'autre, mais est élargie par l'exaltation de l'une des composantes dans le cas de BEuFNO . Les résultats des affinements sur les pics $3d$ du baryum, $3d$ des lanthanides, $2p$ du fer, et $3d$ du niobium sont listés dans le Tableau III. 3. Des spectres références des différents états du fer (0, +II et +III) et du niobium (+III, +IV et +V) sont utilisés pour effectuer un ajustement du spectre analysé et déterminer les aires correspondant à chaque état.

	Ba3 <i>d</i>	Ln3 <i>d</i>	Fe2 <i>p</i>			Nb3 <i>d</i>		
BLaFNO								
Cation	Ba ²⁺	Ln ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ⁰	Nb ⁵⁺	Nb ⁴⁺	Nb ³⁺
E _i (eV)	781,0(1)	835,3(1)	711,5(1)	709,6(1)	707,4(1)	207,6(1)	205,2(1)	203,5(1)
FWHM (eV)	2,1(1)	1,9(1)	1,8(1)	2,2(1)	2,0(1)	1,9(1)	2,0(1)	1,9(1)
Aire (%)			9,2(1)	15,5(1)	75,3(1)	59,6(1)	19,7(1)	20,7(1)
BPrFNO								
E _i (eV)	780,8(1)	934,8(1)	711,6(1)	709,1(1)	707,1(1)	207,5(1)	205,1(1)	203,5(1)
FWHM (eV)	2,1(1)	3,5(1)	1,7(1)	2,0(1)	1,7(1)	1,9(1)	1,9(1)	1,9(1)
Aire (%)			7,9(1)	14,0(1)	78,1(1)	52,6(1)	23,4(1)	24,0(1)
BNdFNO								
E _i (eV)	781,1(1)	983,4(1)	711,4(1)	709,1(1)	707,2(1)	207,8(1)	204,9(1)	203,3(1)
FWHM (eV)	2,2(1)	3,5(1)	1,5(1)	2,3(1)	1,5(1)	2,0(1)	2,0(1)	1,7(1)
Aire (%)			7,6(1)	17,3(1)	75,1(1)	46,8(1)	24,7(1)	28,5(1)
BSmFNO								
E _i (eV)	781,0(1)	1084,9(1)	711,3(1)	709,2(1)	707,2(1)	207,7(1)	205,2(1)	203,6(1)
FWHM (eV)	2,2(1)	5,4(1)	1,5(1)	2,1(1)	1,3(1)	2,0(1)	2,1(1)	1,9(1)
Aire (%)			8,4(1)	12,2(1)	79,4(1)	56,4(1)	24,0(1)	19,6(1)
BEuFNO								
E _i (eV)	780,8(1)		711,4(1)	709,7(1)	707,4(1)	207,7(1)	205,6(1)	204,0(1)
FWHM (eV)	2,1(1)		1,8(1)	2,0(1)	2,0(1)	1,8(1)	2,0(1)	1,9(1)
Aire (%)			14,7(1)	17,6(1)	67,7(1)	74,9(1)	14,2(1)	10,9(1)

Tableau III. 3. Résultats des affinements Gaussian-Lorentzien des spectres $\text{Ba}3d$, $\text{Ln}3d$, $\text{Fe}2p$ et $\text{Nb}3d$ après un temps de décapage à l'Ar de 120 sec. dans les cristaux de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm , et Eu).

La forme et la position en énergie suite aux affinements des spectres de $\text{Ln}3d$ viennent confirmer que les cations lanthanides sont trivalents [25-26].

Les analyses XPS montrent une variation de la largeur à mi-hauteur des pics $Ba3d$ (avec une énergie de liaison proche de 781 eV), $Fe2p$ et $Nb3d$ dans les cristaux $BLaFNO$. Plusieurs paramètres peuvent provoquer cet élargissement [27]. Il peut s'agir d'effets de charge différentiels, de changements de structure du matériau, ou encore d'évolutions des environnements locaux des éléments sondés. L'effet de charge, autrement dit une répartition non homogène des charges dans le matériau, a été récemment remis en question par Nesbitt *et al.* (2004) [28]. Ils interprètent donc l'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics par la nature des liaisons dans lesquelles les atomes sont impliqués. Pour compléter cette étude, une analyse des liaisons (Fe,Nb)-O sera ensuite entreprise.

Les résultats obtenus pour le fer, dont les différents états sont situés aux énergies de liaison suivantes : 711,5 eV pour Fe^{3+} , 709,4 eV pour Fe^{2+} et à 707,3 eV pour Fe^0 , sont tout à fait comparables à ceux publiés par Graat et Somers (1996) [29]. De la même manière, la forme et le maximum du pic $Nb3d$ sont sensibles à l'état d'oxydation du niobium. Les ajustements de profil permettent de quantifier les différents états d'oxydation du fer et du niobium présents dans les cristaux réduits. Les pourcentages des différents états d'oxydation, déterminés à partir des aires sous les pics caractéristiques du fer et du niobium, en fonction du rayon ionique des lanthanides en coordinence 8 [30] (Tableau III. 4) sont rapportés sur la Figure III. 12.

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu
$r_{Ln^{3+}} (\text{\AA})$	1,160	1,126	1,109	1,079	1,066

Tableau III. 4. Rayons ioniques en coordinence 8 des ions lanthanides (III). [30]

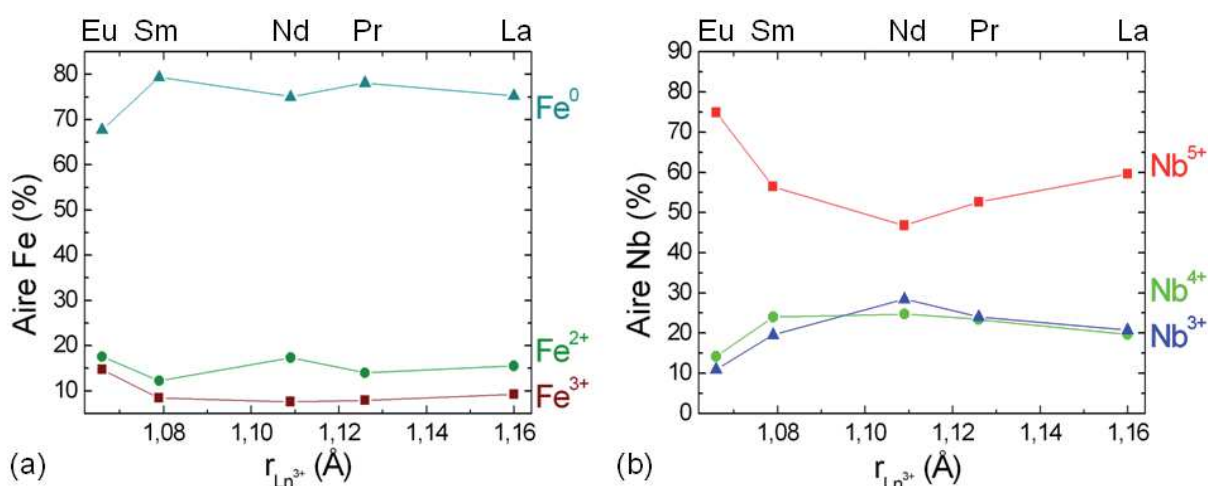


Figure III. 12. Aires (a) du fer et (b) du niobium après un temps de décapage à l'Ar de 120 sec, en fonction du rayon de Ln^{3+} .

La réduction du niobium lors du décapage à l'Ar sur la surface des cristaux de BLnFNO implique la réduction du fer en fer métallique. Une telle situation est inattendue dans les matériaux diélectriques, mais apparaît cohérente avec les observations dans les couches minces de Fe/NbO suggérant la prédisposition du fer à adopter un état réduit en présence de niobium [31].

L'amplitude des signaux relatifs à Nb^{5+} varie dans les cristaux de BLnFNO avec un minimum relevé pour le BNdFNO. Deux régions se distinguent alors dans les cristaux BLnFNO : dans le cas de BLaFNO et de BPrFNO, les ions Nb^{5+} sont réduits par le décapage à l'argon puis réduisent à leur tour le fer, mais l'ampleur limitée du phénomène de la teneur relativement importante en fer permet à tout le système de s'équilibrer sans former beaucoup d'ions Nb^{4+} et Nb^{3+} . Dans le cas de BSmFNO et BEuFNO, la réduction du Fe^{3+} est limitée par les faibles teneurs en fer, ce qui favorise la réduction des ions Nb^{5+} en ions Nb^{3+} et Nb^{4+} , présents dans des proportions plus importantes dans ces cristaux.

Le pic de l'oxygène est simulé (Tableau III. 5) en utilisant trois types de liaisons cations-oxygènes. Les liaisons correspondent à (Fe,Nb)-O, Ln-O et Ba-O, en allant des plus hautes vers les plus faibles énergies de liaison, $\sim 533\text{eV}$, $\sim 531,5\text{eV}$ et $\sim 530,7\text{eV}$ respectivement.

	(Fe,Nb)-O	Ln-O	Ba-O
BLaFNO			
E_l (eV)	533,0(1)	531,7(1)	530,9(1)
FWHM (eV)	1,7(1)	1,7(1)	1,7(1)
Aire (%)	5,8(1)	10,3(1)	83,9(1)
BPrFNO			
E_l (eV)	532,8(1)	531,5(1)	530,7(1)
FWHM (eV)	1,9(1)	1,9(1)	1,7(1)
Aire (%)	5,9(1)	12,8(1)	81,3(1)
BNdFNO			
E_l (eV)	532,9(1)	531,6(1)	530,8(1)
FWHM (eV)	2,0(1)	1,5(1)	1,6(1)
Aire (%)	7,0(1)	17,4(1)	75,6(1)
BSmFNO			
E_l (eV)	533,5(1)	532,4(1)	531,4(1)
FWHM (eV)	2,0(1)	1,5(1)	1,6(1)
Aire (%)	8,8(1)	13,8(1)	77,5(1)
BEuFNO			
E_l (eV)	533,6(1)	532,8(1)	531,0(1)
FWHM (eV)	2,0(1)	2,0(1)	1,8(1)
Aire (%)	13,7(1)	28,3(1)	58,0(1)

Tableau III. 5. Résultats des affinements Gaussian-Lorentzien du spectre O1s après un temps de décapage à l'Ar de 120 sec. dans les cristaux de BLnFNO (Ln=Pr, Nd, Sm, et Eu).

Sur le signal I_s de l'oxygène, les positions et largeurs associés aux liaisons (Fe,Nb)-O sont stables, et celles correspondant aux liaisons Ba-O évoluent peu. Les liaisons Ln-O sont quant à elles difficiles à commenter, car leur évolution ne semble pas directement corrélable à la nature, la taille ou la teneur en terre rare. Contrairement aux autres compositions, les spectres OIs de BLaFNO présentent une exaltation de la contribution Eu-O, conduisant à l'élargissement du pic O1s. Les raisons de cette exaltation sont inconnues dans l'immédiat.

III.3 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III.3.1 Mise en évidence d'une structure modulée

L'enregistrement des données de diffraction sur les monocristaux de BLaFNO à température ambiante s'est fait à l'aide d'un diffractomètre à 4-cercle Nonius Kappa CCD (Annexe A.3.3). Une recherche automatique est effectuée pour déterminer la maille de base à partir d'une vingtaine d'image de diffraction. Les images générées sont ensuite utilisées pour reconstruire partiellement les strates $(0kl)$ ou $(h0l)$ visibles sur la Figure III. 13. a. De faibles tâches apparaissent et correspondent à des tâches satellites, dont l'intensité est significativement plus faible que celle des tâches principales. Les tâches satellites sont également observées sur l'image reconstituée du plan $(hk0)$ rapportée sur la Figure III. 13. b.

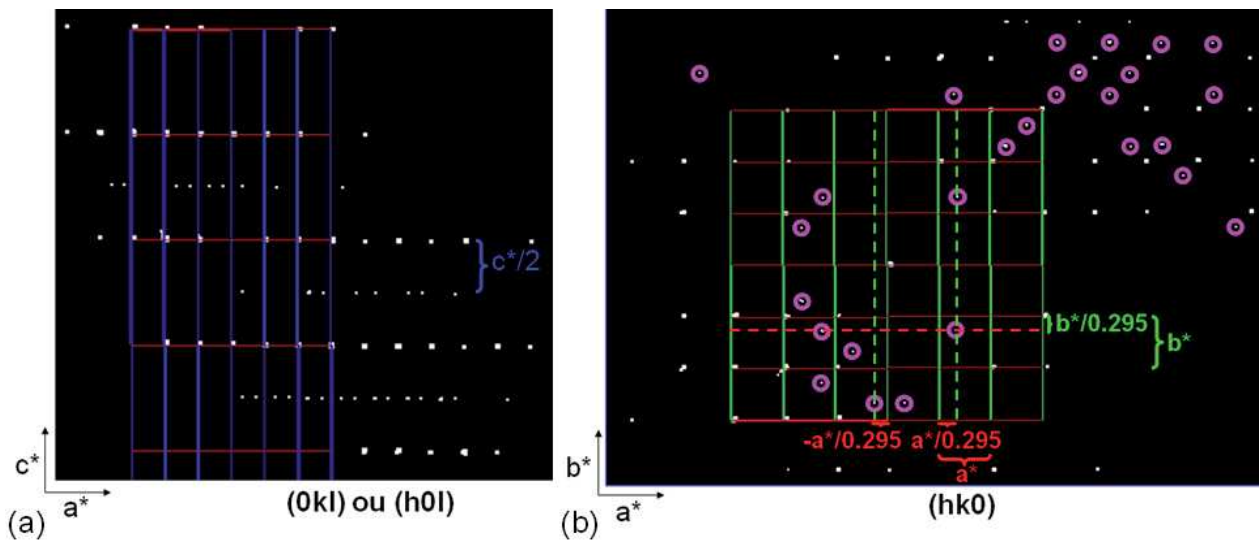


Figure III. 13. (a) Reconstitution partielle des strates $(0kl)$ ou $(h0l)$ de BLaFNO à température ambiante, mettant en évidence des réflexions satellites, cercles roses sur (b), dans la strate $(hk0)$.

L'examen des satellites montre que les cristaux de BLaFNO présentent une structure modulée incommensurable, bidimensionnelle, caractérisée par 2 vecteurs de modulation $q_1=\alpha, \alpha, \frac{1}{2}$ et $q_2=\alpha, -\alpha, \frac{1}{2}$. Les monocristaux de BLaFNO (Ln=Pr, Nd, Sm, et Eu) sont iso-

structuraux de leur homologue au lanthane et cristallisent également dans une structure TTB modulée. Les données de la DRX pour tous ces monocristaux sont compatibles avec le groupe d'espace centrosymétrique $P4/mbm$. Le paramètre de la modulation bidimensionnelle présente des valeurs homogènes, dans $\alpha=[0,28-0,29]$, dans tous les cristaux de $BLnFNO$. Il est important de noter que les valeurs α sont estimées et non affinées dans la structure modulée incommensurable. La résolution structurale par DRX sur les monocristaux de $BLnFNO$ est ensuite entreprise dans la structure de base tridimensionnelle. L'affinement de la structure modulée pentadimensionnelle, *i.e.* (3+2D) dans le formalisme du superespace, ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

III.3.2 Etude structurale des monocristaux par DRX

Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement

Le Tableau III. 6 regroupe les conditions de collecte des données et les détails des affinements structuraux, les paramètres de maille ainsi que les valeurs des facteurs d'agréement (R , wR et S). L'affinement de la structure est réalisé en utilisant le programme SHELXL-97 [32] dans le groupe d'espace $P4/mbm$ (127), centrosymétrique. Deux autres groupes d'espace de symétrie quadratique sont envisageables, $\bar{P}4b2$ (117), non-centrosymétrique, qui ne permet pas de décrire correctement la structure TTB ou $P4bm$ (100), non-centrosymétrique, pour lequel aucun élément ne justifie une description non-centrosymétrique lors de l'affinement.

	BLaFNO	BPrFNO	BNdFNO	BSmFNO	BEuFNO
Données cristallographiques					
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1081,01	1083,02	1086,35	1092,47	1094,07
Température (K)	T=293 (2)				
Longueur d'onde	$\lambda=0,71073 \text{ \AA}$, Mo K α				
Système, groupe d'espace, Z	Quadratique, P4/mbm, Z=2				
a (Å)	12,5202(2)	12,4899(2)	12,4408(2)	12,4911(2)	12,4707(2)
b (Å)	3,9264(1)	3,9266(1)	3,9144(1)	3,9391(1)	3,9345(1)
V (Å ³)	617,05(2)	612,54(2)	605,85(2)	614,61(2)	611,89(2)
Densité calculée (g.cm ⁻³)	5,818	5,872	5,955	5,903	5,938
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	14,455	15,051	15,482	15,814	16,211
F (000)	958	962	964	968	970
Données collectées					
Diffractomètre	Nonius KappaCCD				
Stratégie de scan	ω/φ				
Domaine angulaire 2 θ (°)	[3,25-33,74]	[3,26-33,89]	[3,28-34,02]	[3,26-33,68]	[3,27-33,77]
Indices de limite	-18<h<19 -19<k<19 -6<l<6	-19<h<19 -19<k<19 -6<l<6			
Réflexions mesurées	5866	31879	41456	8314	8621
Réflexions avec $F_0 > 4\sigma(F_0)$	715	736	736	722	727
R _{int}	0,035	0,049	0,053	0,055	0,074
Affinement					
Programme d'affinement	SHELXL97				
R	0,0272	0,0274	0,0416	0,0328	0,0357
wR	0,0534	0,0586	0,1021	0,0849	0,0933
S	1,176	1,159	1,323	1,273	1,163
Total des réflexions	715	736	736	722	727
Paramètres affinés	49				
Coefficient d'extinction	0,0138(6)	0,0142(6)	0,108(6)	0,0080(8)	0,0242(17)
$\rho_{\min}/\rho_{\max}$ (e.Å ⁻³)	-1,119/1,155	-1,668/1,737	-2,374/2,192	-1,441/1,626	-2,161/1,657

Tableau III. 6. Conditions d'enregistrement lors des affinements par DRX sur les monocristaux de BLaFNO à température ambiante.

Bien que les facteurs d'agréement, ainsi que le coefficient d'extinction, de BNdFNO soient légèrement élevés, les affinements conduisent à des résultats satisfaisants pour tous les cristaux BLaFNO. On peut remarquer cependant l'augmentation continue de R_{int}, indiquant sans doute que la modulation affecte de plus en plus la structure avec l'évolution de la composition. Cela signifie qu'à l'issue de l'affinement, la structure de base est connue avec assez de fiabilité pour discuter plus en détail ses caractéristiques en fonction des compositions BLaFNO étudiées.

Compositions chimiques

Lors des affinements par DRX sur monocristal, nous avons testé les taux d'occupations cationiques (teneurs cationiques, présence de lacunes ou non) et la répartition des atomes (occupation mixte ou non) au sein des différents sites cristallographiques (sites

pentagonaux, carrés, triangulaires, octaédriques). L'objectif principal étant de vérifier les compositions chimiques des cristaux obtenus (par comparaison avec les résultats obtenus par microsonde de Castaing) et d'améliorer le modèle structural. Pour toutes les compositions, les cations Ba^{2+} occupent les sites pentagonaux (avec un taux d'occupation de 100%), les ions Ln^{3+} occupent partiellement les sites carrés (pas de baryum, ni dans les cristaux de BEuFNO, contrairement à l'hypothèse suggérée par les résultats obtenus par la microsonde), les sites triangulaires sont inoccupés, et les sites octaédriques M sont pleinement occupés par les cations Fe^{3+} et Nb^{5+} (répartis de façon statistique).

Les formulations chimiques, obtenues lors des affinements par DRX sur les monocristaux de BLnFNO (Tableau III. 7), sont proches de $Ba_2Ln_{1-x}\square_xFe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15}$, en s'appuyant sur les degrés d'oxydation des éléments déterminés par XPS et en considérant une teneur en oxygène calculée pour une formulation neutre.

	Ba(1)	Ln(1)	Fe(1) / Fe(2)	Nb(1) / Nb(2)
BLaFNO	100	96(1)	22(1) / 18(1)	78(1) / 82(1)
	$Ba_2La_{0,96(1)}\square_{0,04(1)}Fe_{0,94(1)}Nb_{4,06(1)}O_{15}$			
BPrFNO	100	84(1)	15(1) / 15(1)	85(1) / 85(1)
	$Ba_2Pr_{0,84(1)}\square_{0,16(1)}Fe_{0,75(1)}Nb_{4,25(1)}O_{15}$			
BNdFNO	100	76(1)	12(1) / 13(1)	88(1) / 87(1)
	$Ba_2Nd_{0,76(1)}\square_{0,24(1)}Fe_{0,64(1)}Nb_{4,36(1)}O_{15}$			
BSmFNO	100	60(1)	9(1) / 8(1)	91(1) / 92(1)
	$Ba_2Sm_{0,60(1)}\square_{0,40(1)}Fe_{0,41(1)}Nb_{4,59(1)}O_{15}$			
BEuFNO	100	60(1)	7(1) / 8(1)	93(1) / 92(1)
	$Ba_2Eu_{0,60(1)}\square_{0,40(1)}Fe_{0,39(1)}Nb_{4,61(1)}O_{15}$			

Tableau III. 7. Taux d'occupation des différents sites cationiques (%) et formulations chimiques déduites des affinements par DRX sur les monocristaux BLnFNO.

Les canaux de section carrée ont la particularité d'être occupés par les ions des terres rares et par des lacunes, dans un rapport qui varie d'une composition à l'autre. Les résultats obtenus lors des affinements par DRX sur des cristaux de taille micrométrique sont en accord avec ceux issus de l'analyse par microsonde de Castaing sur les cristaux de taille centimétrique (Figure III. 14).

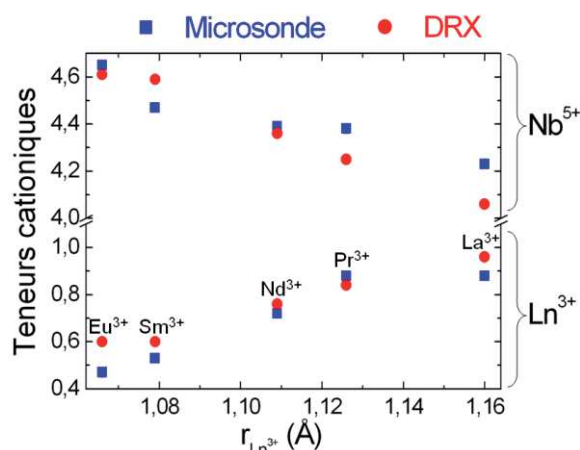


Figure III. 14. Evolution des teneurs en niobium et en lanthanides extraites des analyses microsonde (en bleu) et des affinements par DRX sur monocristaux (en rouge), en considérant les sites octaédriques totalement occupés, soit $\%_{at}(Fe+Nb)=5$.

Les teneurs en lanthanides diminuent significativement alors que celles en niobium augmentent dans la série des cristaux de BLaFNO vers BEuFNO. Ces observations confirment le lien existant entre la quantité de terre rare accommodée au sein de la matrice TTB et le rapport fer/niobium au sein du réseau octaédrique. Les compositions chimiques des cristaux de BLnFNO étant établies, nous allons maintenant analyser leurs structures cristallines.

Positions atomiques

Dans le Tableau III. 8 sont listées les coordonnées atomiques affinées dans le groupe d'espace P4/mbm à température ambiante, pour les cinq compositions BLnFNO.

		Ba(1) $8j$ (x, y, $\frac{1}{2}$)	M(2) $8i$ (x, y, 0)	O(2) $4g$ (x, $\bar{x} + \frac{1}{2}$, 0)	O(3) $8i$ (x, y, 0)	O(4) $8i$ (x, y, 0)	O(5) $8j$ (x, y, $\frac{1}{2}$)
BLaFNO	x	0,3392(1)	0,0748(1)	0,2185(3)	0,1335(4)	0,3430(3)	0,0763(6)
	y	0,1797(1)	0,2151(1)		0,0655(3)	0,0070(3)	0,1983(5)
BPrFNO	x	0,3290(1)	0,0742(1)	0,2176(4)	0,1328(6)	0,3425(4)	0,0745(10)
	y	0,1710(1)	0,2134(1)		0,0656(5)	0,0069(4)	0,1967(7)
BNdFNO	x	0,3372(2)	0,0738(1)	0,2174(4)	0,1336(9)	0,3423(5)	0,0736(13)
	y	0,1790(3)	0,2127(1)		0,0656(7)	0,0070(5)	0,1976(10)
BSmFNO	x	0,3368(2)	0,0736(1)	0,2168(4)	0,1373(7)	0,3422(4)	0,0749(10)
	y	0,1795(2)	0,2119(1)		0,0680(6)	0,0074(4)	0,2005(9)
BEuFNO	x	0,3366(3)	0,0734(1)	0,2170(4)	0,1364(8)	0,3422(4)	0,0743(12)
	y	0,1792(3)	0,2116(1)		0,0673(6)	0,0070(5)	0,1986(9)

Tableau III. 8. Coordonnées atomiques pour les cristaux de BLnFNO à température ambiante dans le groupe d'espace P4/mbm. Les coordonnées de plusieurs atomes en position spéciale ne sont pas listées : Ln 2b (0 0 $\frac{1}{2}$), M(1) 2d ($\frac{1}{2}$ 0 0) et O(1) at 2c ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$).

Dans la matrice TTB, les atomes se répartissent en couches situées à $z=0$ (Nb, Fe, O(2), O(3), O(4)) ou $z=1/2$, (Ln, Ba, O(1) et O(5)), ce qui permet de comparer leur position

dans les cristaux de BLnFNO (Figure III. 15). Les positions x et y affinales dans les cristaux de BLnFNO (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu) sont comparées à celles affinées pour la composition $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96(1)}\square_{0,04(1)}\text{Fe}_{0,94(1)}\text{Nb}_{4,06(1)}\text{O}_{15}$ choisie comme référence. Globalement les variations sont faibles et systématiquement inférieures à 0,5%.

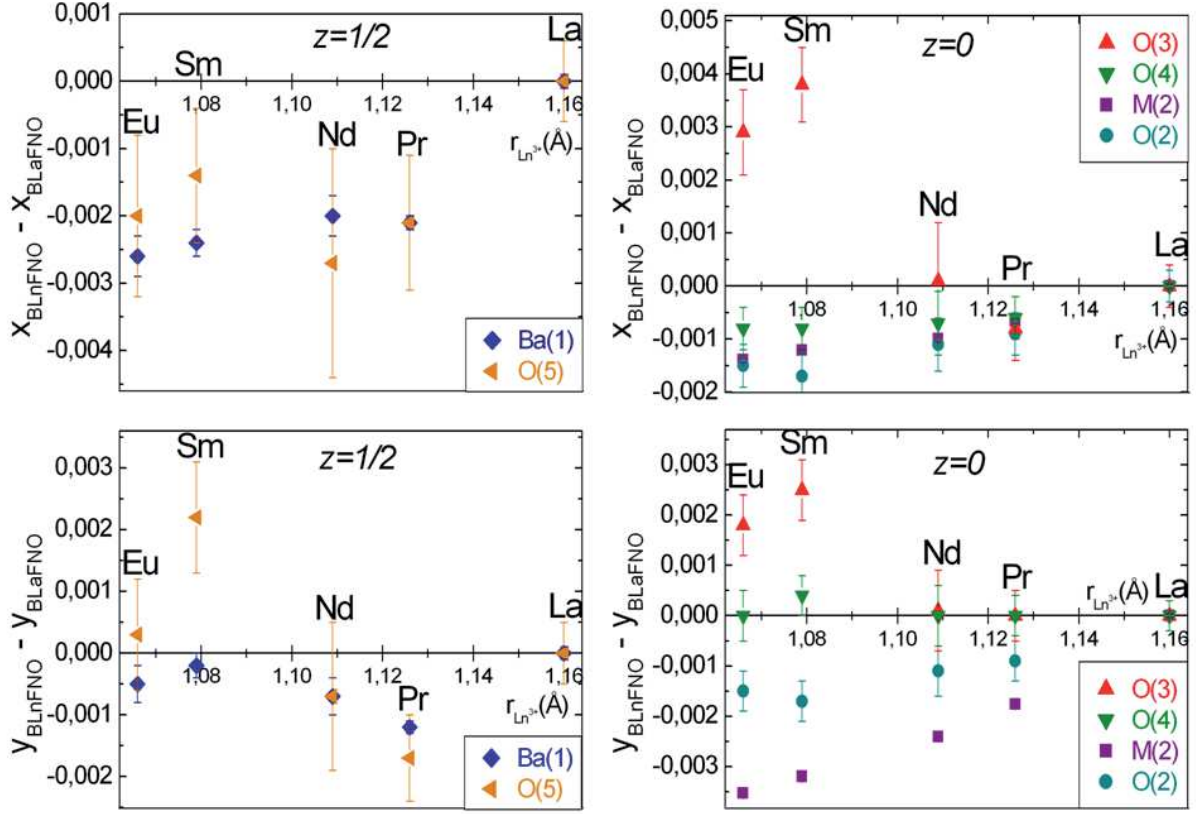


Figure III. 15. Evolutions des positions atomiques affinales dans les monocristaux de BLnFNO. Les valeurs rapportées pour Ln=Eu, Sm, Nd, Pr sont soustraites aux positions atomiques dans BLaFNO utilisé en tant que référence [21].

En cote $z=1/2$ l'incertitude conséquente sur les coordonnées de l'atome O(5) incite à ne pas commenter leur évolution, qui reste sensible. On peut par contre remarquer que x_{Ba} semble varier de manière quasi-monotone avec le rayon des ions Ln^{3+} , ce qui n'est pas le cas de y_{Ba} .

En cote $z=0$, on peut remarquer des variations significatives de $x_{\text{O}(3)}$ et $y_{\text{O}(3)}$ pour BSmFNO et BEuFNO, tandis que $x_{\text{O}(3)}$ semble rester relativement stable pour Ln=La, Pr, Nd. Les coordonnées x et y pour les autres atomes localisés en cote 0 semblent évoluer de manière plus monotone avec le rayon de la terre rare, à l'exception de $y_{\text{O}(4)}$ qui ne varie quasiment pas dans la série. On peut remarquer que l'atome O(4) appartient aux octaèdres réguliers $\text{M}(1)\text{O}(4)_4\text{O}(1)_2$, pour lequel les positions de Wyckoff $2d$ ($0\ 0\ \frac{1}{2}$) de M(1) et $2c$ ($\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$) de O(1) limitent les déplacements atomiques.

La variation de la taille du cation Ln^{3+} inséré dans la matrice TTB influence donc les positions des atomes environnants et plus particulièrement les atomes O(3) en cote $z=0$ et O(5) en cote $z=1/2$, dont on peut supposer qu'ils sont les plus affectés par la modulation existant dans ces cristaux.

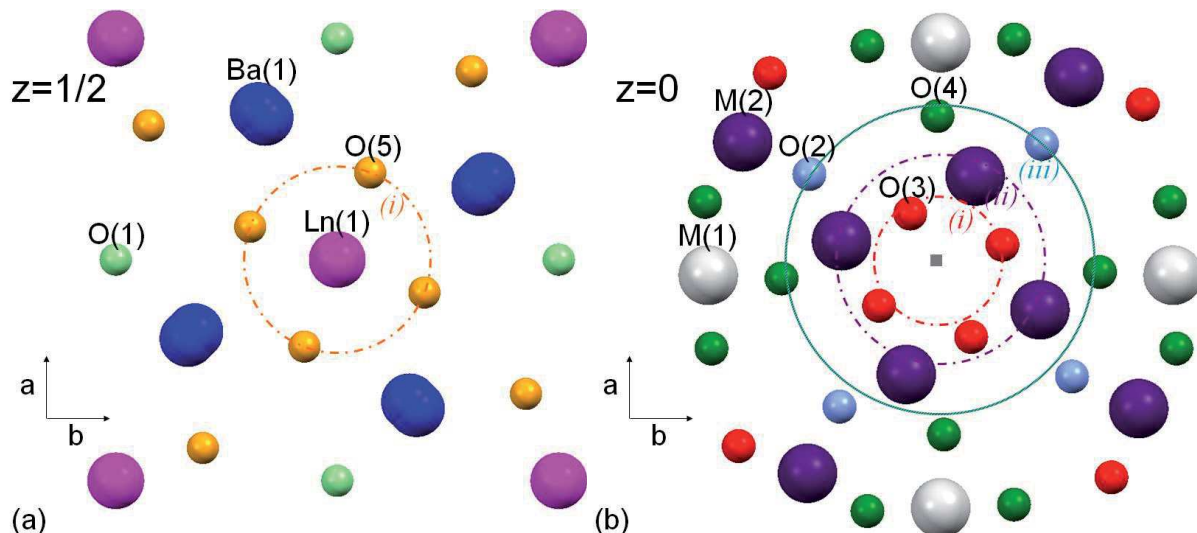


Figure III. 16. Section dans le plan ab de la structure cristalline en cote (a) $z=1/2$ et (b) $z=0$. L'insertion de lanthanides en site carré (position $0\ 0\ 1/2$) influence la position des atomes (i) O(3) et O(5), puis (ii) M(2), puis (iii) O(2) et O(4).

Il est de plus intéressant de remarquer que les déplacements des atomes situés en cote $z=0$, selon la coordonnée y , sont plus importants à proximité des sites carrés. Ces observations sont assez cohérentes avec le fait que les positions des oxygènes O(3) et O(5) forment les canaux de sections carrées. On peut de plus supposer que le taux de lacunes, $\sim 40\%$ dans le cas des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} , est un paramètre important concernant la position de l'atome O(3), qui se distingue dans le cas de ces deux terres rares.

On s'intéresse dans la suite aux paramètres de déplacements des atomes constituant les structures cristallines analysées.

Paramètres de déplacements anisotropes

La maille élémentaire de la structure TTB, basée sur l'exemple du cristal de BPrFNO, est représentée sur la Figure III. 17 en projection suivant les directions $[001]$ et $[110]$, avec la visualisation des polyèdres de coordination et des ellipsoïdes décrivant le déplacement atomique anisotrope de tous les atomes.

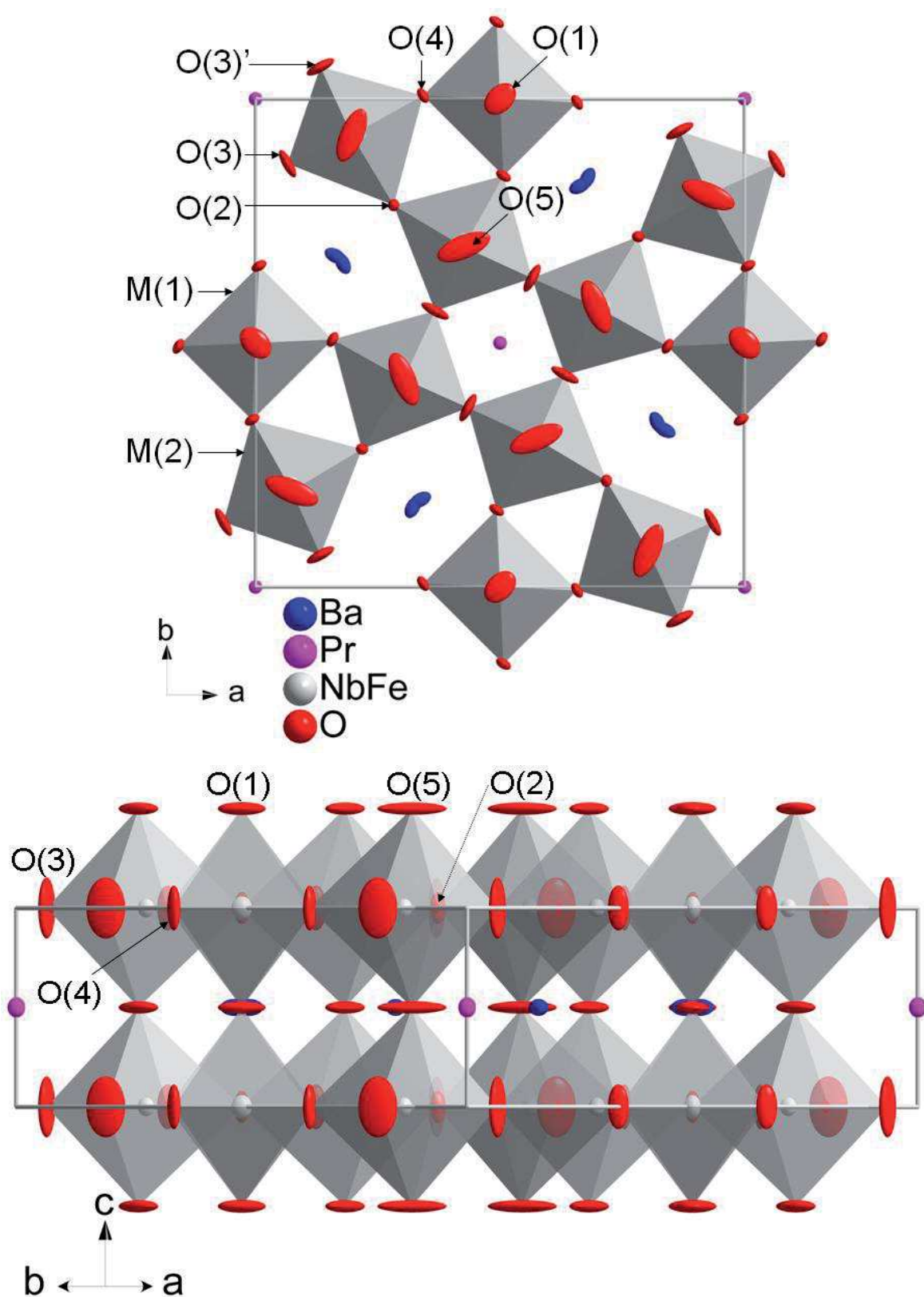


Figure III. 17. Représentation des polyèdres de coordination (exemple donné avec $Ln=Pr$) à température ambiante. Projection suivant les directions $[001]$ et $[110]$. Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont représentées avec une probabilité de 65% de densité électronique.

Pour tous les cristaux de BLnFNO, l'observation des ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope montre :

(1) Une forme relativement isotrope pour les lanthanides, ainsi que pour le fer et le niobium localisés en site M(2).

(2) Les paramètres de déplacements anisotropes $U_{33} \sim 0,02 \text{ \AA}^2$ (Tableau III. 9) se traduisent par des ellipsoïdes légèrement étirées pour les atomes dans les sites M(1), indiquant l'existence d'un possible déplacement de ces atomes selon la direction [001].

(3) La position splittée des atomes de baryum révèle l'existence d'une direction préférentielle de leur déplacement dans le plan ab . En effet les paramètres $U_{11}(\text{Ba}) \sim 0,02 \text{ \AA}^2$ et à $U_{22}(\text{Ba}) \sim 0,01 \text{ \AA}^2$ sont particulièrement importants (Tableau III. 9). Les ellipsoïdes visualisables sur la Figure III. 17 suggèrent un déplacement atomique principalement orienté selon une direction proche de [210].

(4) Les ellipsoïdes sont fortement anisotropes pour les oxygènes O(2), O(3) et O(4) et sont étirées le long de l'axe c . Il semble d'ailleurs envisageable de dédoubler ces positions, ce qui n'a cependant pas été fait sur la seule base des données de la DRX. Les oxygènes O(1) et O(5) présentent un étirement de leurs ellipsoïdes dans le plan ab . Les paramètres de déplacements atomiques du réseau anionique sont par ailleurs significativement plus importants que ceux du réseau cationique. Cela suggère que la modulation affecte principalement le réseau anionique.

BLaFNO	U_{11} ($\text{\AA}^2$)	U_{22} ($\text{\AA}^2$)	U_{33} ($\text{\AA}^2$)	U_{12} ($\text{\AA}^2$)
Ba(1)	0,022(1)	0,015(1)	0,009(1)	0,006(1)
La(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,008(1)	0
Fe(1), Nb(1)	0,013(1)	0,013(1)	0,017(1)	0,005(1)
Fe(2), Nb(2)	0,008(1)	0,008(1)	0,009(1)	0,001(1)
O(1)	0,044(4)	0,044(4)	0,006(1)	0,021(5)
O(2)	0,008(1)	0,008(1)	0,024(3)	-0,005(2)
O(3)	0,022(2)	0,011(2)	0,059(4)	0,009(2)
O(4)	0,009(2)	0,015(2)	0,045(3)	-0,007(2)
O(5)	0,079(5)	0,036(3)	0,005(2)	-0,028(3)
BPrFNO	U_{11} ($\text{\AA}^2$)	U_{22} ($\text{\AA}^2$)	U_{33} ($\text{\AA}^2$)	U_{12} ($\text{\AA}^2$)
Ba(1)	0,022(1)	0,013(1)	0,009(2)	0,007(1)
Pr(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,012(1)	0
Fe(1), Nb(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,017(1)	0,002(1)
Fe(2), Nb(2)	0,008(1)	0,008(1)	0,010(1)	-0,001(1)
O(1)	0,050(4)	0,050(4)	0,005(3)	0,017(6)
O(2)	0,007(1)	0,007(1)	0,031(3)	0,001(2)
O(3)	0,038(3)	0,015(2)	0,111(7)	-0,018(2)
O(4)	0,011(2)	0,007(2)	0,060(3)	-0,004(1)
O(5)	0,139(9)	0,047(4)	0,005(2)	0,047(5)
BNdFNO	U_{11} ($\text{\AA}^2$)	U_{22} ($\text{\AA}^2$)	U_{33} ($\text{\AA}^2$)	U_{12} ($\text{\AA}^2$)
Ba(1)	0,018(1)	0,011(1)	0,008(1)	0,005(1)
Nd(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,014(1)	0
Fe(1), Nb(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,017(1)	0,002(1)
Fe(2), Nb(2)	0,008(1)	0,008(1)	0,011(3)	0,001(1)
O(1)	0,048(6)	0,048(6)	0,004(4)	0,015(8)
O(2)	0,008(2)	0,008(2)	0,025(4)	0,001(2)
O(3)	0,047(5)	0,015(3)	0,121(10)	0,023(3)
O(4)	0,007(2)	0,011(2)	0,059(5)	-0,005(2)
O(5)	0,158(16)	0,048(5)	0,005(2)	-0,051(8)
BSmFNO	U_{11} ($\text{\AA}^2$)	U_{22} ($\text{\AA}^2$)	U_{33} ($\text{\AA}^2$)	U_{12} ($\text{\AA}^2$)
Ba(1)	0,018(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,006(1)
Sm(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,016(1)	0
Fe(1), Nb(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,023(1)	0,002(1)
Fe(2), Nb(2)	0,008(1)	0,007(1)	0,016(1)	0,001(1)
O(1)	0,052(6)	0,052(6)	0,011(5)	0,015(8)
O(2)	0,008(2)	0,008(2)	0,031(4)	0,000(2)
O(3)	0,032(4)	0,012(3)	0,125(10)	0,015(3)
O(4)	0,008(2)	0,009(2)	0,067(5)	-0,001(2)
O(5)	0,115(10)	0,054(6)	0,010(3)	-0,040(6)
BEuFNO	U_{11} ($\text{\AA}^2$)	U_{22} ($\text{\AA}^2$)	U_{33} ($\text{\AA}^2$)	U_{12} ($\text{\AA}^2$)
Ba(1)	0,019(1)	0,012(1)	0,007(1)	0,005(1)
Eu(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,018(1)	0
Fe(1), Nb(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,020(1)	0,002(4)
Fe(2), Nb(2)	0,009(1)	0,008(1)	0,014(1)	0,001(2)
O(1)	0,064(8)	0,064(8)	0,006(5)	0,024(10)
O(2)	0,009(2)	0,009(2)	0,026(4)	0,002(2)
O(3)	0,038(4)	0,012(3)	0,129(10)	0,019(3)
O(4)	0,008(2)	0,013(2)	0,065(5)	-0,003(2)
O(5)	0,154(14)	0,059(6)	0,004(2)	-0,054(7)

Tableau III. 9. Paramètres de déplacements anisotropes pour BLnFNO. Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Pour aller plus loin, il est intéressant de comparer les paramètres de déplacements atomiques des oxygènes dans les cristaux de BLnFNO, qui sont rassemblés dans la Figure III. 18.

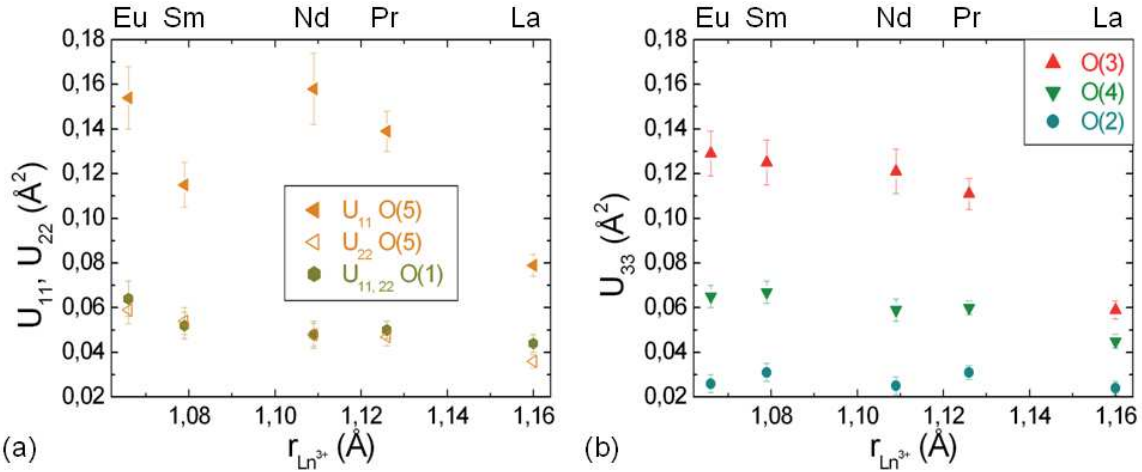


Figure III. 18. Paramètres de déplacements atomiques (a) U_{11} et U_{22} des oxygènes O(1) et O(5) et (b) U_{33} des oxygènes O(2), O(3) et O(4) dans les monocristaux BLnFNO.

En côté $z=1/2$, les paramètres U_{11} de O(5) et $U_{11,22}$ de O(1) diminuent légèrement avec le rayon des lanthanides (Figure III. 18. a). De plus fortes contributions sont relevées sur les paramètres U_{11} de O(5) et indiquent une forte anisotropie dans les déplacements atomiques de ces oxygènes, proches des sites carrés.

En côté $z=0$, les oxygènes de la charpente TTB, en partant du site carré et en s'éloignant de ce dernier, sont répartis de la façon suivante : O(3), O(2) puis O(4). Les forts paramètres de déplacements atomiques U_{33} des oxygènes O(3) dont les valeurs sont comprises entre $0,06(1) \text{ Å}^2$ (pour $\text{Ln}=\text{La}$) et $0,13(1) \text{ Å}^2$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$) sont en accord avec leur proximité avec les canaux de section carrée qui accommodent les lanthanides. Les paramètres U_{33} de O(4) sont systématiquement supérieurs à ceux de O(2), bien que ces atomes se trouvent à des distances comparables du site carré. Les différences observées pourraient se justifier en considérant l'implication des oxygènes O(2) et O(4) dans des polyèdres différents du réseau octaédrique. En effet les oxygènes O(2) définissent un sommet commun partagé par deux octaèdres M(2) (site $8i$ de symétrie m), tandis que les oxygènes O(4) forment le plan équatorial de l'octaèdre M(1) (site $2d$ de symétrie mmm). On peut donc envisager, dans le cas des atomes O(4), que la haute symétrie de l'octaèdre auquel ils appartiennent représente une contrainte forte sur leur position, et impose que tout écart à la symétrie pour ces atomes soit pris en compte par les paramètres de déplacements atomiques.

Au final l'examen des paramètres atomiques à l'issue de l'affinement donne des indications assez claires concernant les modulations structurales dans les cristaux BLnFNO.

La forte implication du réseau anionique est mise en évidence, et les atomes les plus affectés, O(5), O(3) voire O(4), sont identifiés. Pour aller plus avant dans l'examen et la compréhension de la structure de base de ces TTB, il convient désormais de s'intéresser aux distances et aux angles de liaison dans les sites octaédriques et les sites carrés.

Distances de liaison et angles

Les distances de liaison sont listées dans le tableau suivant.

	Ba(1)-O(1) ×1	Ba(1)-O(2) ×2	Ba(1)-O(3) ×4	Ba(1)-O(4) ×2	Ba(1)-O(4)' ×2
BLaFNO	3,019(1)	2,790(4)	3,282(4)	2,769(3)	2,924(3)
BPrFNO	3,018(1)	2,787(4)	3,301(7)	2,778(4)	2,907(4)
BNdFNO	3,010(1)	2,777(5)	3,275(10)	2,767(5)	2,900(5)
BSmFNO	3,030(1)	2,793(5)	3,245(8)	2,785(4)	2,916(5)
BEuFNO	3,024(1)	2,787(5)	3,255(9)	2,783(5)	2,913(5)
	Ba(1)-O(5) ×4	Ln(1)-O(3) ×4	Ln(1)-O(5) ×8	M(1)-O(1) ×2	M(1)-O(4) ×4
BLaFNO	3,091(7)	2,709(3)	2,660(5)	1,968(2)	1,968(4)
BPrFNO	3,117(11)	2,697(5)	2,625(7)	1,963(2)	1,971(4)
BNdFNO	3,108(18)	2,694(8)	2,623(11)	1,957(3)	1,963(6)
BSmFNO	3,103(13)	2,746(6)	2,674(9)	1,970(3)	1,973(5)
BEuFNO	3,105(16)	2,733(7)	2,644(10)	1,967(3)	1,969(6)
	M(2)-O(2) ×1	M(2)-O(3) ×1	M(2)-O(3)' ×1	M(2)-O(4) ×1	M(2)-O(5) ×2
BLaFNO	1,982(2)	2,012(4)	2,032(4)	1,901(4)	1,980(1)
BPrFNO	1,988(2)	1,986(5)	2,014(5)	1,904(4)	1,975(1)
BNdFNO	1,986(2)	1,976(7)	1,994(7)	1,901(5)	1,966(1)
BSmFNO	1,998(2)	1,966(6)	1,999(6)	1,916(5)	1,975(1)
BEuFNO	1,999(2)	1,963(6)	1,990(6)	1,913(6)	1,974(1)

Tableau III. 10. Distances cations-anions (Å) dans BLnFNO.

Les évolutions des paramètres de maille a et c , et des longueurs de liaison M-O, sont reportées en fonction du rayon ionique de la terre rare $r(\text{Ln}^{3+})$ sur la Figure III. 19. Pour appuyer cette discussion, les représentations des sites octaédriques M(1) et M(2) permettent de visualiser la direction des liaisons M-O le long de l'axe c (Figure III. 19. a) ou selon le plan ab (Figure III. 19. b).

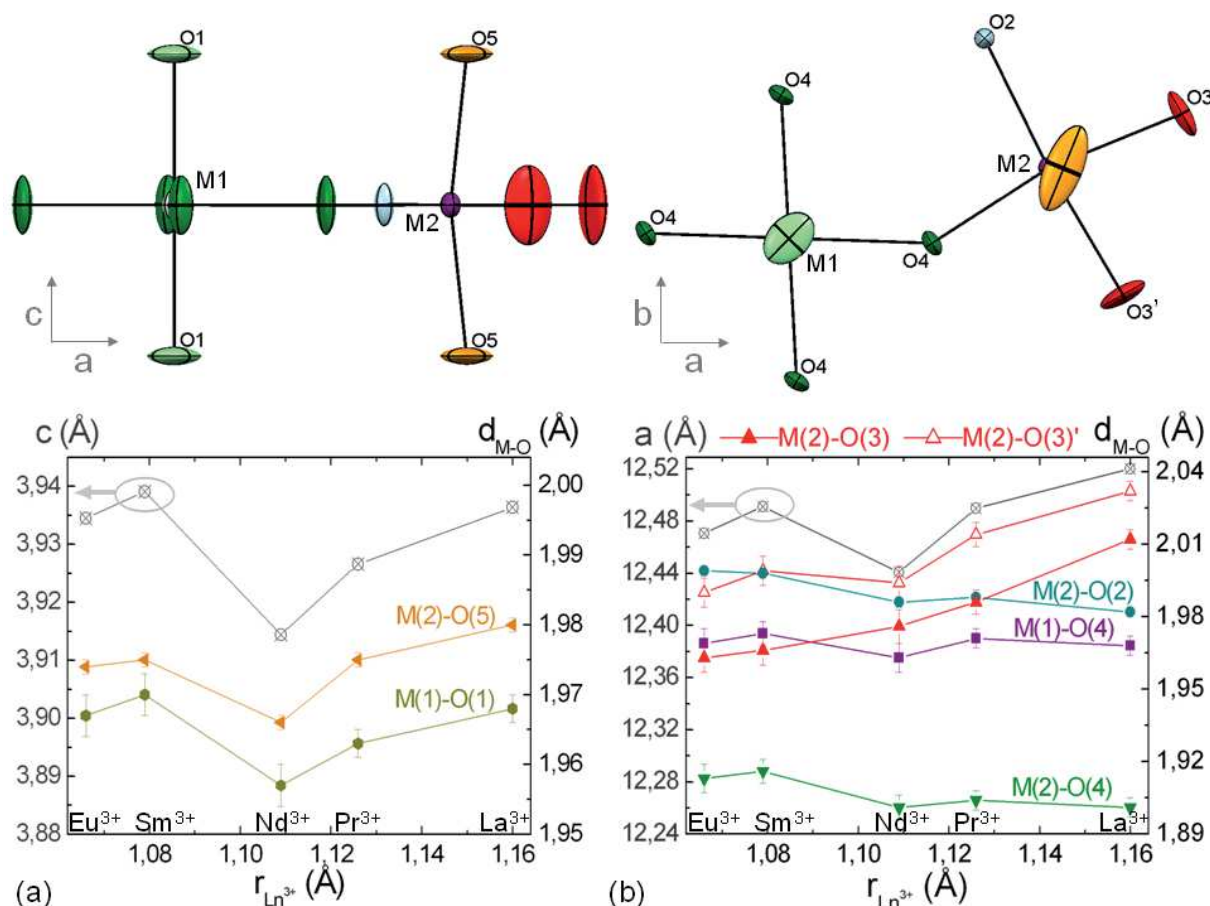


Figure III. 19. Représentations des sites octaédriques selon (a) le plan *ac* et (b) le plan *ab*. (a), (b) Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont représentées avec une probabilité de 50% de densité électronique. (a) Evolution du paramètre de maille *c* avec les longueurs de liaison M(1)-O(1) et M(2)-O(5) et (b) du paramètre de maille *a* avec M(1)-O(4), M(2)-O(3) et M(2)-O(3)'.

Les distances M(2)-O(5) et M(1)-O(1) varient peu ($\Delta d_{M-O} < 0.01$ Å) et suivent l'évolution du paramètre *c*, avec des minima correspondant à la composition BNdFNO (Figure III. 19. a). Le changement de pente de ces courbes après Ln=Nd est peut-être relié aux fortes teneurs en lacunes (~40%) au sein des canaux carrés accommodant le samarium ou l'euprimum. La corrélation entre les distances M-O orientées le long de l'axe *c*, et la variation du paramètre de maille *c* suggère que la charpente TTB subit peu de contraintes selon cette direction.

Dans le plan *ab*, les liaisons M(1)-O(4) et M(2)-O(4) suivent également l'évolution du paramètre *a* en fonction de la taille (voire de la teneur) en lanthanides (Figure III. 19. b).

Conformément à la symétrie *mmm* de l'octaèdre [M(1)O₆], les distances M(1)-O(4) et M(1)-O(1) sont égales.

Au sein de l'octaèdre M(2)O₆, il est à noter que les distances M(2)-O(4) sont les plus courtes. Les paramètres de déplacements atomiques *U*₃₃ (Tableau III. 9) de l'atome O(4) sont

plus élevés que la moyenne, et cet atome situé en côte $z=0$ peut se déplacer selon la direction $[001]$ dans la structure modulée, ce qui peut allonger les distances de liaison. Dans la structure de base, ces distances $M(2)-O(4)$ appartiennent à l'environnement octaédrique $M(2)O_6$ le moins symétrique (symétrie m) ce qui permet certaines distorsions. L'effet stérique lié à l'insertion de lanthanides de taille plus en plus petites (de $Ln=La$ à Eu), engendre de telles distorsions et affecte les distances de liaison dans ce polyèdre. On peut remarquer en particulier la diminution des distances $M(2)-O(3)$ et $M(2)-O(3)'$, qui est significative ($\Delta d_{M-O} > 0.03 \text{ \AA}$). Les oxygènes $O(3)$ étant impliqués dans le site carré accommodant les terres rares, cette diminution pourrait traduire des rotations (nécessairement) corrélées des octaèdres définissant ce site, qui se contracteraient alors afin d'accommoder les terres rares. Les liaisons $M(2)-O(2)$ présentent par ailleurs des variations inattendues puisqu'elles s'allongent de manière quasi-monotone de $BLaFNO$ vers $BEuFNO$. Là encore cet allongement pourrait être compatible avec une rotation des octaèdres définissant le site carré. De plus l'observation de paramètres de déplacements atomiques plus faibles pour l'atome $M(2)$ suggère qu'il est un point de relâchement des contraintes dans la charpente TTB.

L'analyse des distances de liaison dans les cristaux de $BLnFNO$ a permis de montrer des distorsions importantes dans le plan ab au sein des octaèdres $M(2)O_6$, qui sont essentiellement compatibles avec les effets de l'accommodation des terres rares dans les canaux de section carrée. Pour compléter cette étude, et en confirmer les conclusions, il est nécessaire d'étudier l'évolution des angles de liaison, au sein des octaèdres $M(2)O_6$ et entre ceux-ci. Ces informations sont rassemblées dans le Tableau III. 11 et dans la Figure III. 20.

	O(5)-M(2)-O(5)	M(2)-O(3)-M(2)	M(2)-O(4)-M(1)	M(2)-O(2)-M(2)
BLaFNO	167,7(4)	171,2(3)	144,9(2)	139,6(3)
BPrFNO	167,8(4)	171,6(4)	145,3(2)	141,4(3)
BNdFNO	169,0(7)	172,5(7)	145,5(3)	142,0(4)
BSmFNO	171,7(6)	176,1(5)	145,4(3)	142,9(4)
BEuFNO	170,6(7)	175,5(6)	145,8(3)	142,9(4)
	O(3)-M(2)-O(2)	O(4)-M(2)-O(2)	O(3)-M(2)-O(3)'	O(4)-M(2)-O(3)'
BLaFNO	93,4(2)	97,8(2)	81,2(3)	87,6(2)
BPrFNO	94,1(3)	96,5(2)	81,6(4)	87,8(3)
BNdFNO	93,9(4)	96,0(3)	82,5(7)	87,6(4)
BSmFNO	92,6(3)	95,4(3)	86,1(5)	85,9(3)
BEuFNO	92,9(3)	95,1(3)	85,5(6)	86,5(3)

Tableau III. 11. Principaux angles $M-O-M$ et $O-M-O$ ($^\circ$) dans $BLnFNO$.

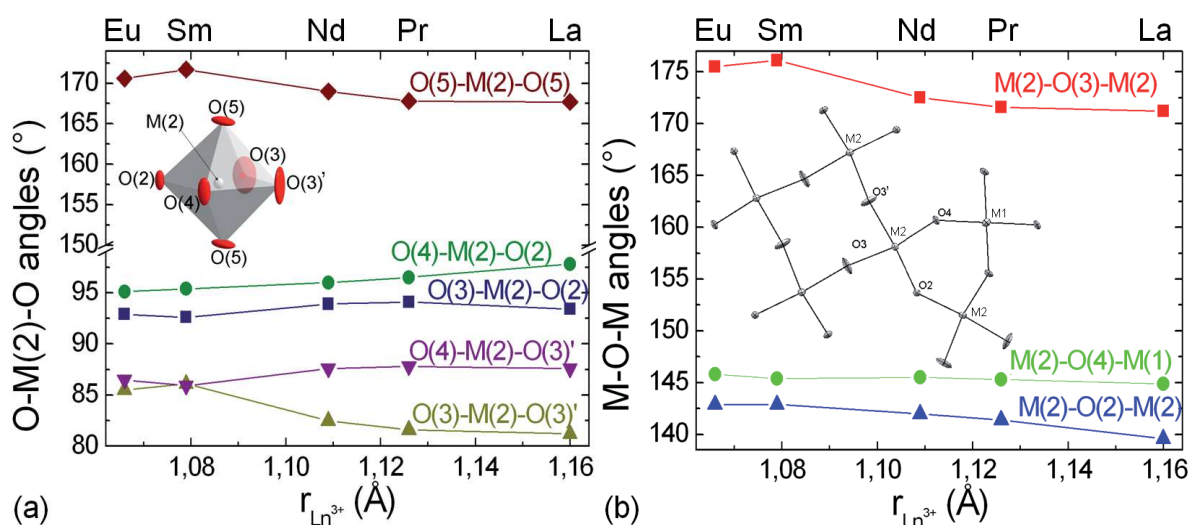


Figure III. 20. Variations (a) des angles O-M(2)-O dans les octaèdres M(2)O₆ avec une représentation de l'octaèdre irrégulier et (b) les angles M-O-M, avec une projection dans le plan ab de la structure. Les angles de liaison sont comparés avec les rayons des lanthanides dans les structures cristallines de BLnFNO.

Dans le plan équatorial de l'octaèdre [M(2)O₆], les angles O-M-O se distribuent en deux groupes d'angles supérieurs (O(3)-M(2)-O(2) et O(4)-M(2)-O(2)) et inférieurs (O(3)-M(2)-O(3)' et O(4)-M(2)-O(3)') à la valeur idéale de 90°. Ces angles O-M-O compris entre ~81° et ~98° (Figure III. 20. a) confirment la distorsion des octaèdres. La fermeture (<90°) de l'angle O(3)-M(2)-O(3)' suggère une distorsion de l'octaèdre associée à une contraction du site carré qu'il définit. Celle de l'angle O(4)-M(2)-O(3)' pourrait être liée aux contraintes appliquées par la rotation des octaèdres [M(2)O₆] au sommet commun M(2)-O(4)-M(1). Et ces mêmes contraintes de rotation pourraient expliquer l'ouverture des angles O(3)-M(2)-O(2) et O(4)-M(2)-O(2), en raison des connexions par sommets communs M(2)-O(4)-M(1) et M(2)-O(2)-M(1). On peut remarquer que l'évolution des angles O(5)-M(2)-O(5) et O(3)-M(2)-O(3)' dans les cristaux de BLnFNO semble principalement corrélée à la teneur en lacunes dans les canaux de sections carrés (Figure III. 21. a). Dans le cadre des hypothèses présentées ci-dessus, cette évolution serait compatible avec un relâchement des contraintes imposées par le site carré pour l'accommodation des terres rares, grâce à la présence de lacunes susceptibles de limiter les dites contraintes de proche en proche. On peut remarquer que la variation des angles M(2)-O(3)-M(2) avec l'ajout de lanthanides suit la même tendance. La stabilité de l'angle M(2)-O(4)-M(1) est probablement liée à la symétrie de l'octaèdre [M(1)O₆], qui limite les déformations dans le plan (a,b). Une telle stabilité n'interdit pas un déplacement de l'atome O(4) selon comme cela a été proposé par ailleurs. L'évolution de l'angle M(2)-O(2)-M(2) est à corrélérer à celles des angles

O(3)-M(2)-O(2) et O(4)-M(2)-O(2) qui se ferment tous les deux, forçant l'angle M(2)-O(2)-M(2) à s'ouvrir.

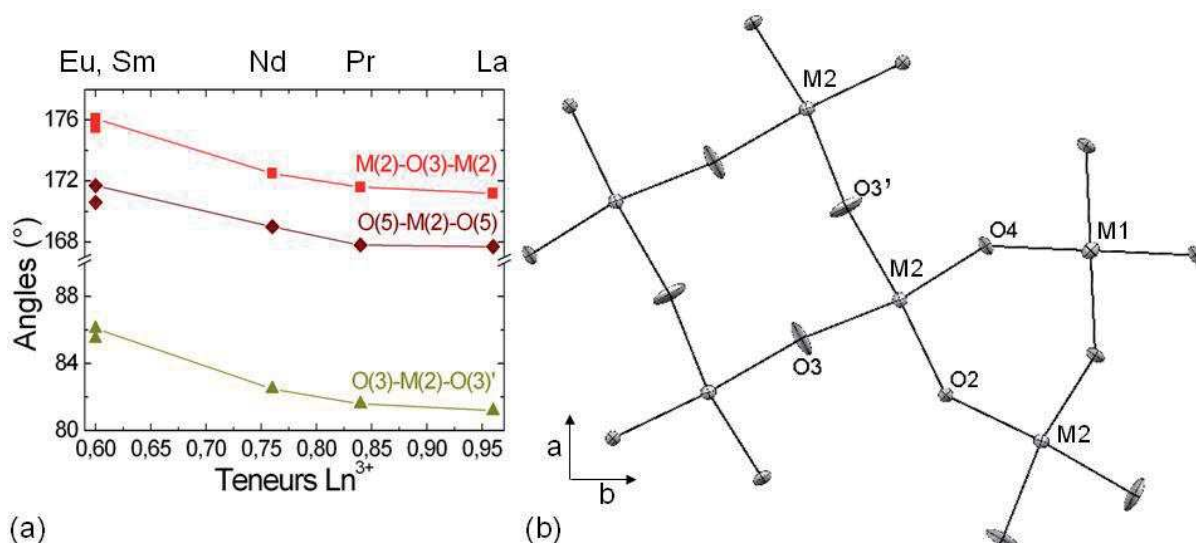


Figure III. 21. (a) Variations des angles M(2)-O(3)-M(2), O(5)-M(2)-O(5), et O(3)-M(2)-O(3)' en fonction de la teneur en ions Ln³⁺ dans les sites carrés. (b) Projection dans le plan ab de la structure de BLnFNO.

Néanmoins la principale conclusion de cet examen est que les paramètres structuraux reliés aux sites carrés ($U_{33}(O3)$, $d_{M(2)-O(3)}$, angles M(2)-O(3)-M(2), etc.) sont en accord avec des distorsions importantes de l'environnement carré engendrées par l'accommodation de la terre rare (Figure III. 21. b).

Les paramètres structuraux issus de l'affinement de la structure de base sont globalement cohérents et soutiennent la validité du modèle structural retenu pour décrire la charpente TTb dans cette série de cristaux. Cependant une ultime analyse peut permettre de renforcer cette conclusion : l'examen de la valence électrostatique.

Calculs de valence électrostatique

Une analyse des environnements par la méthode de la valence électrostatique (Brese et O'Keeffe, 1991 [33]) est réalisée afin de vérifier la description de la structure cristalline TTb. Pour le calcul de la valence électrostatique v_{ij} d'une liaison donnée, l'équation suivante est utilisée :

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b] \quad (3. 1)$$

avec la constante $b=0,37 \text{ \AA}$, les distances d_{ij} entre deux atomes i et j , et les paramètres de valence R_{ij} pour les oxydes listés dans le Tableau III. 12.

Ba ^{II}	La ^{III}	Pr ^{III}	Nd ^{III}	Sm ^{III}	Eu ^{III}	Fe ^{III}	Nb ^{IV}
2,29	2,172	2,135	2,117	2,088	2,076	1,759	1,911

Tableau III. 12. Paramètres de valence de liaison dans les oxydes [33].

Dans notre cas, l'équation (3. 1) est modifiée afin de tenir compte de la distribution statistique des atomes de Fe et de Nb au sein des sites octaédriques, voire afin de prendre en compte la teneur en lanthanides en site carré. Les modifications sur les calculs des valences cation-oxygène sur chacun de ces sites sont :

(1) *Sur les sites octaédriques* : la moyenne pondérée des R_{ij} du Nb et du Fe par les taux d'occupation est effectuée sur les sites 1 et 2 à l'aide de la relation suivante :

$$R_{ij}(\text{« NbFe »}) = R_{ij}(\text{Fe}) \times \text{Occ.}(\text{Fe}) + R_{ij}(\text{Nb}) \times \text{Occ.}(\text{Nb}) \quad (3. 2)$$

La valence associée à chaque liaison (Fe,Nb)-O est calculée avec ce nouveau paramètre $R_{ij}(\text{« NbFe »})$.

(2) *Sur les sites des lanthanides* : la somme des valences calculée est divisée par le taux d'occupation. Ce calcul permet de corriger la valence électrostatique calculée en présence d'un faible taux de lacunes. Comme cela sera montré, cette correction n'est plus valide pour de forts taux de lacunes, en raison de l'importante modification des environnements.

(3) *Pour la valence des oxygènes* : les valeurs calculées pour (Fe,Nb)-O et Ln-O sont reprises après les différentes corrections.

La position de Wyckoff $8j$ dédoublée des ions Ba^{2+} dans les sites pentagonaux (Figure III. 22. a) provoque un dédoublement de l'ensemble des liaisons Ba-O (Figure III. 22. b). Cependant les distances de liaisons induites par ce dédoublement sont identiques pour les liaisons Ba-O(1) et Ba-O(2).

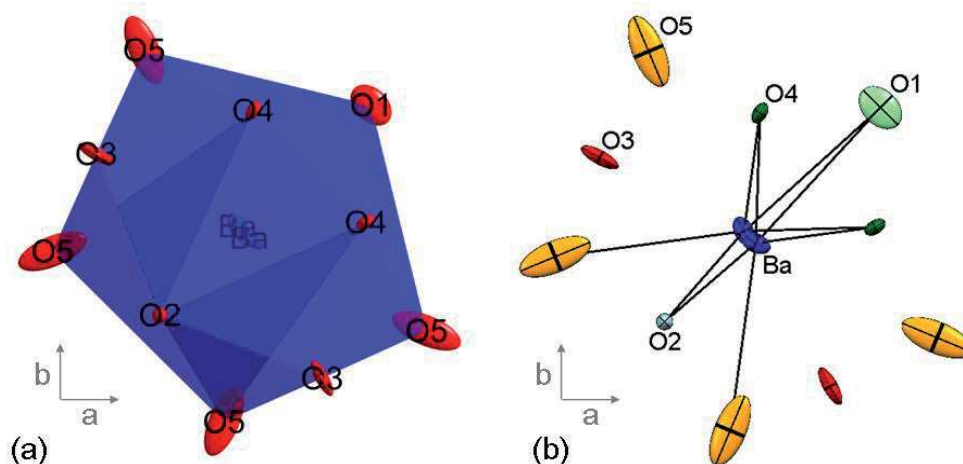


Figure III. 22. (a) Polyèdre de coordination de l'atome de baryum et (b) Visualisation des liaisons Ba-O impliquées dans le calcul de valence électrostatique du Ba en site pentagonal. (a), (b) Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont représentées avec une probabilité de 50% de densité électronique.

Chaque oxygène O(4) forme une distance courte et une autre légèrement plus longue avec les atomes de Ba. La participation à la sphère de coordination des distances les plus

longues ($d_{\text{Ba-O}(3)} > 3,25\text{\AA}$ dans le Tableau III. 10) entre le baryum et les oxygènes O(3) sera ensuite discutée lors de l'analyse des résultats.

Le Tableau III. 13 regroupe les valences des cations et des oxygènes prises sur l'exemple du cristal BPrFNO.

	O(1) [4]	O(2) [4]	O(3) [4]	O(4) [4]	O(5) [4]	$v_{\text{exp.}}$	$v_{\text{th.}}$
Ba(1) [15]	$1 \times 0,14$	$2 \times 0,261$	$(4 \times 0,065)$	$2 \times 0,267$	$4 \times 0,107$	(2,262)	<i>2</i>
Ba(1) [11]				$2 \times 0,189$		2,025	
Pr(1) [12]			$4 \times 0,241$		$8 \times 0,292$	3,094	<i>3</i>
M(1) [6]	$2 \times 0,817$			$4 \times 0,799$		4,832	<i>4,70</i>
M(2) [6]		$1 \times 0,754$	$1 \times 0,758$ $1 \times 0,703$	$1 \times 0,946$	$2 \times 0,781$	4,724	<i>4,64</i>
Coordinance anionique	2 Ba(1) 2 M(1)	2 Ba(1) 2 M(2)	2 Ba(1) 2 Ln(1) 2 M(2)	2 Ba(1) 1 M(1) 1 M(2)	1 Ba(1) 1 Ln(1) 2 M(2)		
$v_{\text{exp.}}$	1,914	2,030	(2,073) 1,943	2,201	1,962		
$v_{\text{th.}}$	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>		

Tableau III. 13. Analyse de la structure cristalline de BPrFNO par la méthode de la valence électrostatique (les valeurs expérimentales et théoriques sont en gras et en italique, respectivement).

La valence obtenue expérimentalement pour l'ion Pr^{3+} est en accord avec celle attendue théoriquement. C'est également le cas des valences des atomes de Fe et de Nb, légèrement supérieures mais cohérentes avec celles attendues, et ceci quelque soit le site octaédrique considéré. Dans le cas des ions Ba^{2+} , si l'on respecte la coordinnence 15, la valence est significativement supérieure (2,262) à celle attendue, mais la suppression des distances de liaisons Ba-O les plus longues rend la valence proche de 2 (2,025). Les positions splittées des atomes de baryum améliorent la description de la structure TTB mais les écarts de valence montrent cependant que cette solution ne correspond pas à l'arrangement réel des ions Ba^{2+} au sein des canaux pentagonaux. Il est probable que la prise en compte de la modulation structurale permette de résoudre ces problèmes.

Les écarts à la valence théorique observés pour certains des oxygènes peuvent être corrélés à leurs environnements (Figure III. 23). En effet, seuls les oxygènes O(2), O(3) et O(5) sont proches de la valence attendue $v_{\text{oxygène}} = -2$. Le fait que les oxygènes O(3) et O(5) soient engagés dans des liaisons longues avec les ions Ba^{2+} , mais que leur valence soit correcte sans prendre en compte ces distances, indique qu'elles ne font probablement pas partie de la sphère de coordination du baryum. Les plus grands écarts à la valence sont relevés pour les oxygènes O(1) et O(4) qui définissent l'octaèdre $[\text{M}(1)\text{O}_6]$ et qui sont entourés de deux (O(1)) ou un (O(4)) atome(s) en site M(1) respectivement (Figure III. 23. a et d).

On peut remarquer que tous les oxygènes présentent une coordinence 4 et que leurs paramètres de déplacements atomiques sont maximaux dans des directions approximativement colinéaires aux liaisons O-Ba ou O-Pr. Ces différentes observations confirment que l'accommodation de la terre rare en site carré joue un rôle central dans les distorsions de la charpente TTB, et suggèrent que l'accommodation du baryum dans les canaux pentagonaux joue également un rôle important dans l'émergence des structures modulées.

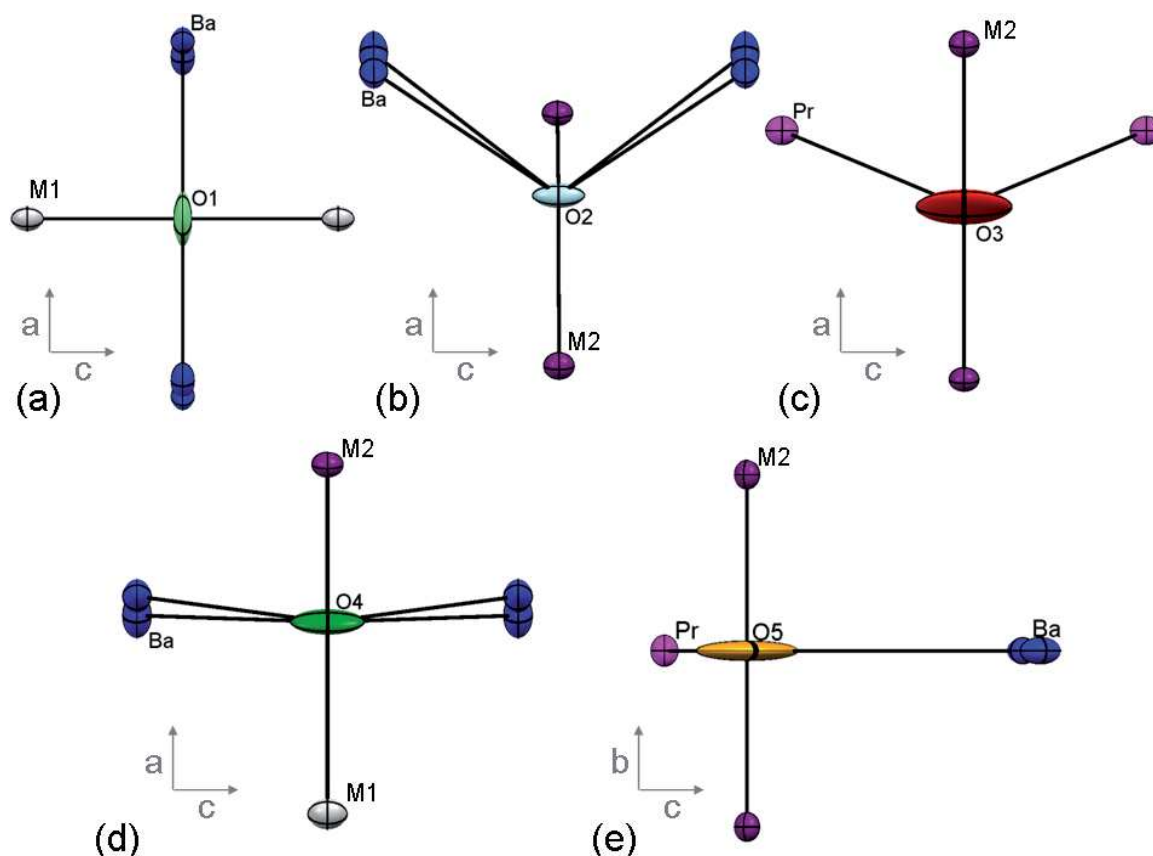


Figure III. 23. Environnement des oxygènes (a) O(1), (b) O(2), (c) O(3), (d) O(4) et (f) O(5) en coordinence 4 représenté dans le plan *ab* ou le plan *ac* dans le cristal de BPrFNO.

Pour vérifier, en particulier, l'influence du site M(1) sur les valences des oxygènes O(1) et O(4), l'analyse de la structure cristalline sur tous les cristaux étudiés est entreprise par la méthode de la valence électrostatique (Tableau III. 14 et Figure III. 24).

	Env.	BLaFNO	BPrFNO	BNdFNO	BSmFNO	BEuFNO
v(Ba1)	Ba(1)-O(1) $\times$ 1 Ba(1)-O(2) $\times$ 2 (Ba(1)-O(3) $\times$ 4) Ba(1)-O(4) $\times$ 2 Ba(1)-O(4)' $\times$ 2 Ba(1)-O(5) $\times$ 4	2,299 [15] 2,025 [11]	2,262 [15] 2,002 [11]	2,332 [15] 2,053 [11]	2,289 [15] 1,987 [11]	2,295 [15] 2,001 [11]
v(Ln1)	Ln(1)-O(3) $\times$ 4 Ln(1)-O(5) $\times$ 8	3,066	3,094	3,601	3,620	3,694
v(M1)	M(1)-O(1) $\times$ 2	4,699	4,832	4,969	4,903	4,993
$v_{th.}(M1)$	M(1)-O(4) $\times$ 4	4,56	4,70	4,74	4,82	4,86
v(M2)	M(2)-O(2) $\times$ 1	4,639	4,724	4,955	4,944	4,98
$v_{th.}(M2)$	M(2)-O(3) $\times$ 1 M(2)-O(3)' $\times$ 1 M(2)-O(4) $\times$ 1 M(2)-O(5) $\times$ 2	4,64	4,64	4,76	4,84	4,84
v(O1)	O(1)-M(1) $\times$ 2 O(1)-Ba(1) $\times$ 2	1,845	1,914	1,960	1,914	1,945
v(O2)	O(2)-M(2) $\times$ 2 O(2)-Ba(1) $\times$ 2	2,051	2,030	2,090	2,043	2,048
v(O3)	O(3)-M(2) $\times$ 1 O(3)'-M(2) $\times$ 1 O(3)-Ba(1) $\times$ 2	2,002 [6] 1,865 [4]	2,073 [6] 1,943 [4]	2,259 [6] 2,120 [4]	2,311 [6] 2,160 [4]	2,334 [6] 2,187 [4]
v(O4)	O(4)-M(1) $\times$ 1 O(4)-M(2) $\times$ 1 O(4)-Ba(1) $\times$ 1 O(4)'-Ba(1) $\times$ 1	2,192	2,201	2,269	2,216	2,243
v(O5)	O(5)-M(2) $\times$ 2 O(5)-Ln(1) $\times$ 1 O(5)-Ba(1) $\times$ 1	1,935	1,962	2,090	2,081	2,102

Tableau III. 14. Analyse de la structure cristalline de BLnFNO par la méthode de la valence électrostatique. Les valeurs significativement inférieures ou supérieures à la valence attendue sont en gras.

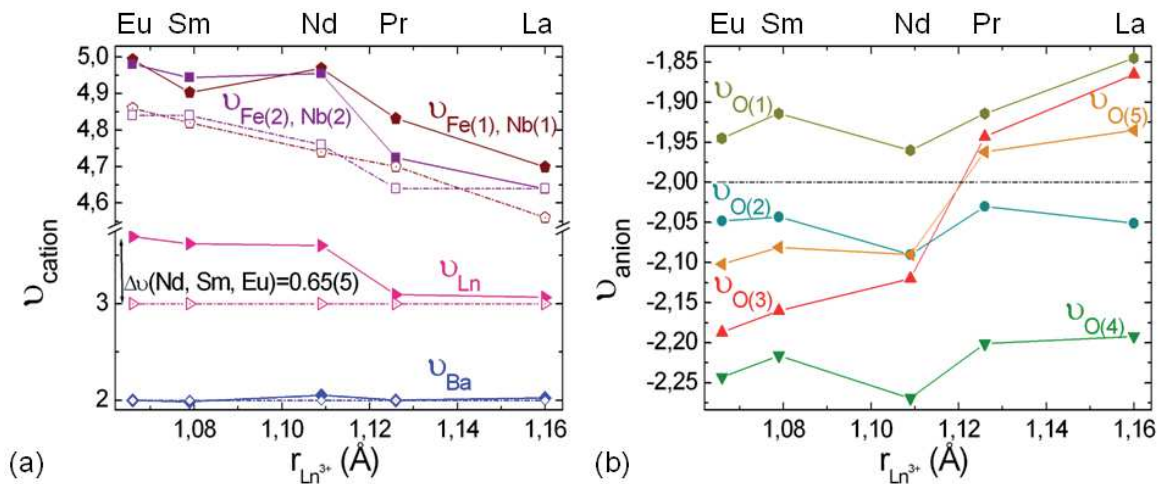


Figure III. 24. Evolution des valences v (a) des cations et (b) des oxygènes suite aux analyses des structures cristallines de BLnFNO par la méthode de la valence électrostatique (les valeurs théoriques sont rapportées en pointillés).

Dans le cas des cristaux de BLnFNO et BPrFNO pour lesquels le taux de lacunes est faible, les valeurs expérimentales des valences pour le lanthane et le praséodyme (Figure III. 24. a) sont proches de celles attendues. Par contre, pour les autres cristaux de BLnFNO ($Ln=Nd, Sm$ et Eu), les distorsions structurales dues à la présence de lacunes faussent les calculs de valence. En effet, le calcul des valences électrostatiques ne tient pas compte de la dilatation des sites carrés en présence d'une lacune, en raison de la répulsion électrostatique entre les oxygènes qui définissent le site. La valence calculée est alors particulièrement faible, mais la correction appliquée (division de la valence par le taux d'occupation) est trop grossière pour conduire à des résultats satisfaisants et/ou significatifs après correction.

Les valences des sites octaédriques, occupés par une distribution quasi-statistique de fer et de niobium, sont assez cohérentes, l'écart entre valeurs calculées et attendues étant probablement dû aux corrections dédiées à la prise en compte de la distribution statistique par le calcul de $v(Nb/Fe)$. Dans la famille de cristaux de BLnFNO, les valences des oxygènes O(2) sont stables et proches de celles attendues (Figure III. 24. b), tandis que les valences des oxygènes O(5) évoluent dans la série mais restent dans une gamme de valeurs acceptable.

Pour l'oxygène O(3), une importante évolution de la valence est observée, au point que celle-ci passe d'une valeur trop faible ($Ln=La$) à une valeur trop élevée ($Ln=Eu$), ce qui une fois encore place le site de section carrée au cœur des mécanismes de distorsion de la charpente octaédrique. La présence d'un ou deux atome(s) de lanthanides dans les polyèdres de coordination de O(5) ou O(3) respectivement (Fig. III. 24. c et e) est clairement liée à l'évolution des valences de ces atomes. Les valences de O(5) et de O(3) diminuent avec la

taille des lanthanides, de manière similaire mais non monotone. Les variations sont plus accentuées dans le cas de O(3) en raison de sa plus grande proximité avec les atomes de lanthanides au sein de la structure TTB.

Les valences des oxygènes O(1) et O(4) évoluent de manière similaire et restent surtout les plus éloignées des valeurs théoriques dans toute la série des cristaux BLnFNO. Ce constat suggère que la description actuelle de ce site octaédrique est probablement trop contrainte par sa symétrie (*mmm*). On peut imaginer que l'analyse de la structure modulée de ces cristaux révélera des distorsions significatives de ce site octaédrique.

III.4 PROPRIETES MAGNETIQUES ET DIELECTRIQUES DES MONOCRISTAUX DE TTB NIOBATE

III.4.1 Mesures magnétiques : Etude du comportement paramagnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID sur les cristaux broyés. La conversion des données extraites des mesures SQUID en l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1}=f(T)$ ainsi que le passage vers les courbes $M=f(\mu_0 H)$ tiennent compte des densité ρ , dont les valeurs sont reprises des analyses par DRX sur monocristal (Tableau III. 6). L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température et les courbes d'aimantation à $T=4K$ et $T=300K$ sont représentées sur la Figure III. 25.

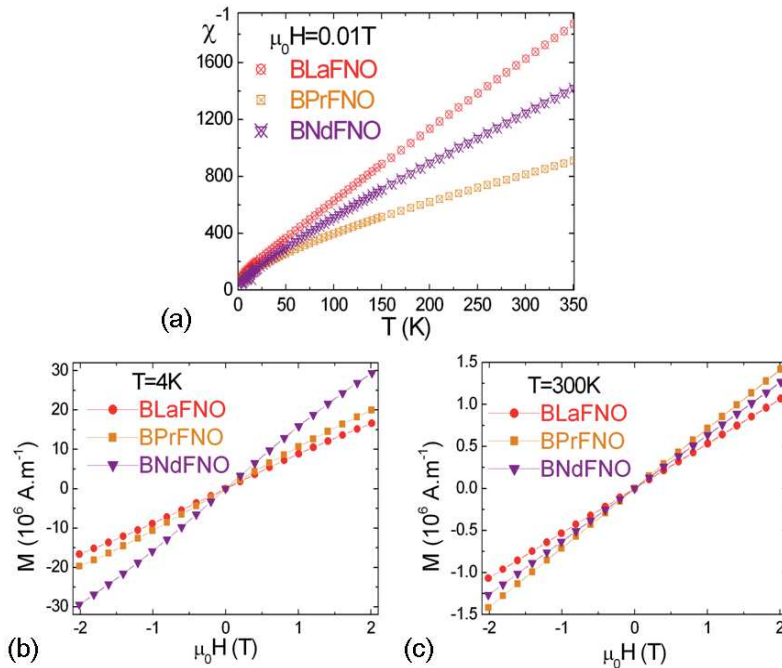


Figure III. 25. (a) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique sous 0,01 T en fonction de la température. Cycles d'hystérèses ferromagnétiques sur les cristaux de BLnFNO ($Ln=La, Pr$ et Nd) à (b) $T=4K$ et (c) $T=300K$.

Les courbes de l'inverse de la susceptibilité montrent que les cristaux de BLnFNO (Ln=La, Pr et Nd) semblent suivre à haute température la loi de Curie-Weiss. De tels comportements paramagnétiques ont été mis en évidence sur des cristaux de BLnFNO issus de la croissance cristalline par la méthode des flux en creuset ouvert [5]. Cependant, le comportement paramagnétique sur la composition à base de lanthane n'avait pu être étudié, et a fait l'objet, au cours de ce travail, d'une analyse approfondie de son comportement présentée dans la suite.

La courbe de susceptibilité magnétique du cristal BLaFNO présente un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss dans la gamme de température $T=[14-300]\text{K}$. La température paramagnétique de Curie, $\theta_p=-17,4\text{K}$ obtenue par extrapolation, suggère des interactions antiferromagnétiques entre les ions paramagnétiques. Les ions paramagnétiques porteurs de moment magnétique dans les cristaux de BLaFNO sont les ions de transition Fe^{3+} ($[\text{Ar}]3d^5$). Le moment magnétique effectif dans ce composé correspond à $4,91\mu_B/\text{ion Fe}^{3+}$ (calcul tenant compte du taux d'occupation de 94% en ions Fe^{3+}), ce qui est inférieur au moment effectif magnétique des ions libres $2[S(S+1)]^{1/2}\mu_B \approx 5,92\mu_B$. La température de déviation à la loi de Curie-Weiss est $T_d=14\text{K}$ (Figure III. 26. a) et correspond probablement à l'établissement de corrélations antiferromagnétiques (AFM) à courte portée. La courbe d'aimantation $M(\mu_0H)$ à 300K est parfaitement linéaire, tandis la même courbe à 4K présente une forme en S (Figure III. 26. b) qui indique que le système n'est plus parfaitement paramagnétique.

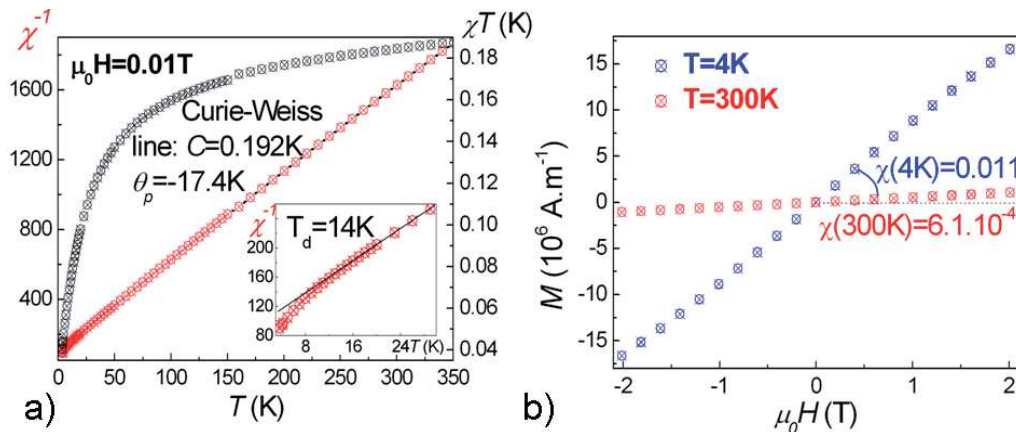


Figure III. 26. (a) Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de 2K à température ambiante (la figure insérée est comprise entre 3 et 30K) sous 0,01T mettant en évidence un comportement paramagnétique dans les cristaux de BLaFNO, et courbe $\chi T=f(T)$ exempte de minimum. (b) Courbes d'aimantation à 4K et 300K.

L'absence d'ordre magnétique à longue distance jusqu'à 4K suggère que les interactions AFM sont légèrement frustrées. Compte tenu de la distribution statistique des ions Fe^{3+} , et du comportement de type Curie-Weiss, les distances moyennes entre les ions

Fe^{3+} peuvent être estimées à $[3/(4\pi n\text{Fe})]^{1/3} \approx 4,5 \text{ \AA}$, ce qui montre qu'un couplage de type superéchange (SE) peut exister dans la structure cristalline.

Le signe et l'amplitude des corrélations AFM peuvent être confirmés par les lois de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA) [34]. Par exemple, ces lois prédisent que :

- (1) Les corrélations avec des angles Fe-O-Fe à 180° sont principalement de nature AFM.
- (2) Les angles Fe-O-Fe égaux à 90° apportent des échanges AFM modérés.
- (3) Les couplages Fe-O-O-Fe à 180° résultent en un faible échange AFM.

Les lois de GKA prédisent également pour les valeurs d'angle Fe-O-Fe comprises entre 125 et 150° que le couplage AFM peut se produire.

Dans BLnFNO les angles Fe(1)-O(1)-Fe(1) (180°), Fe(2)-O(5)-Fe(2) (168°), et Fe(2)-O(3)-Fe(2) (171°) conduisent à un couplage AFM, en accord avec la valeur négative de θ_p . Le fait que la courbe χT (Figure III. 26. a) diminue continument jusqu'à $4,2\text{K}$ sans présenter de minimum suggère que les interactions de superéchanges, avec les angles Fe(1)-O(4)-Fe(2) (145°) et Fe(2)-O(2)-Fe(2) (140°), pouvant être ferromagnétique (FM) sont négligeables.

De manière similaire, les mesures magnétiques sont effectuées sur les cristaux broyés de BSmFNO et BEuFNO (Figure III. 27).

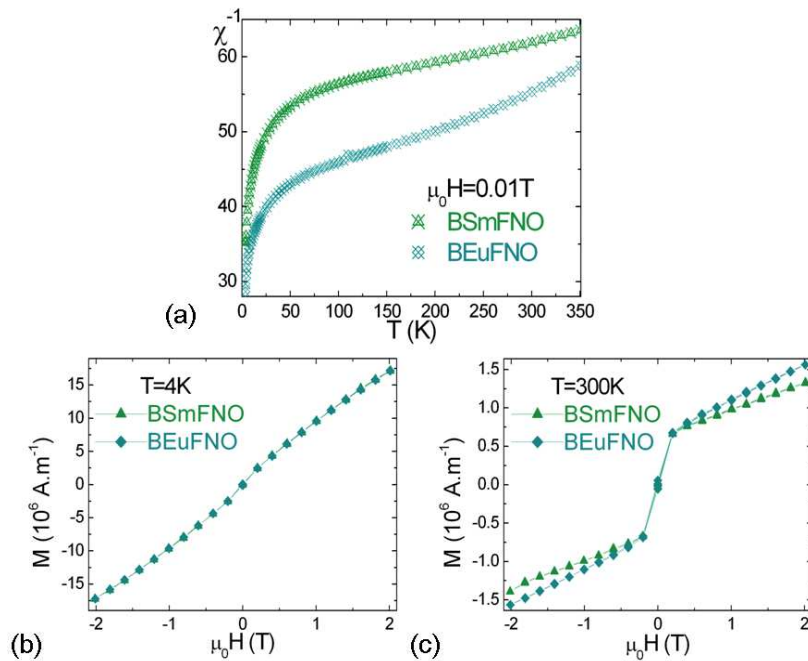


Figure III. 27. (a) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Cycles d'hystérèses ferromagnétiques sur les cristaux de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Sm}$ et Eu) à (b) $T=4\text{K}$ et (c) $T=300\text{K}$.

Les cycles d'hystérésis ferromagnétiques sur les cristaux BSmFNO et BEuFNO sont non linéaires à 4K et à 300K , contrairement aux comportements paramagnétiques observés

sur ces compositions dans l'étude de Castel *et al.* [5]. Cette différence de comportement plaide pour l'existence d'impuretés magnétiques, de la maghémite ou de la ferrite de lithium confirmées par leur comportement surperparamagnétique [35-36].

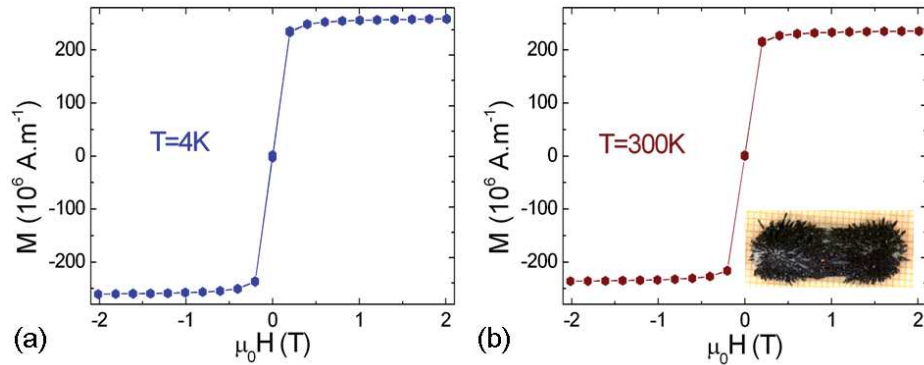


Figure III. 28. Cycles d'hystérèses ferromagnétiques à (a) $T=4K$ et (b) $T=300K$ sur la poudre de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou LiFe_5O_8 . La poudre ferrimagnétique formée en tant que phase secondaire durant la croissance est visible sur le barreau magnétique à température ambiante.

Le tableau suivant résume les paramètres extraits de la loi de Curie-Weiss sur les cristaux de BLnFNO lorsqu'il était possible de les extraire ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). La croissance cristalline des composés BLnFNO en creuset ouvert [5] ou en creuset scellé [21] conduit à l'obtention de cristaux paramagnétiques avec des températures de Curie antiferromagnétiques et des constantes de Curie proches.

	T_d (K)	θ_p (K)	C (K)
BLaFNO	14 <i>?</i>	-17,4 <i>?</i>	0,19 <i>?</i>
BPrFNO	105 <i>173</i>	-101,7 <i>-106,1</i>	0,48 <i>0,45</i>
BNdFNO	80 <i>142</i>	-41,4 <i>-40,3</i>	0,27 <i>0,29</i>
BSmFNO	? <i>143</i>	? <i>-37,5</i>	? <i>0,21</i>
BEuFNO	? <i>112</i>	? <i>-60,3</i>	? <i>0,25</i>

Tableau III. 15. Paramètres extraits de la loi de Curie-Weiss sur les cristaux de BLnFNO obtenus lors de la croissance par la méthode de flux, en creuset scellé (en gras) et en creuset ouvert (en italique) [5]. Les valeurs indéterminées correspondent aux points d'interrogations.

Les moments effectifs n'ont pas été extraits pour Ln différent de La, car ces terres rares sont paramagnétiques et il serait difficile de discriminer clairement les contributions du fer et des lanthanides paramagnétiques dans ces autres cristaux. De plus, le magnétisme des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} est influencé par le faible écart existant entre leur état fondamental et leur premier état excité, ce qui complique d'autant plus la modélisation des mesures.

On s'intéresse par la suite aux comportements diélectriques dans les cristaux de BLnFNO.

III.4.2 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe

III.4.2.1 Comportements relaxeurs des cristaux

Les faces (001) d'un cristal de BLaFNO orienté ont été recouvertes d'électrodes d'or pour les mesures diélectriques. La partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique enregistrées à basse température au PPMS (Annexe A.4.1) sur un cristal de BLaFNO, avant et après recuit à 900°C, sont présentées sur la Figure III. 29. a et b respectivement.

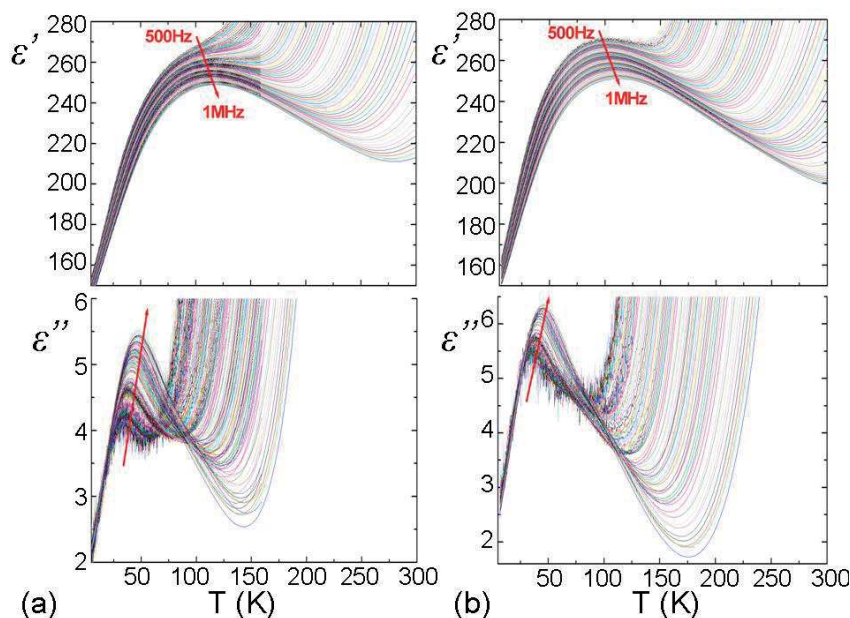


Figure III. 29. Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique sur les cristaux de BLaFNO (a) avant et (b) après recuit sous O_2 à 900°C.

Les réponses diélectriques sur les courbes de $\epsilon' = f(T)$ et $\epsilon'' = f(T)$ sur la gamme de fréquences $f = [500\text{Hz}-1\text{MHz}]$ mettent en évidence un comportement relaxeur dans le cristal de BLaFNO. Les cristaux de $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96(1)}\square_{0,04(1)}\text{Fe}_{0,94(1)}\text{Nb}_{4,06(1)}\text{O}_{15}$ obtenus par la méthode des flux révèlent un comportement diélectrique similaire à celui des céramiques de $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ [3, 4]. Ce résultat confirme que le comportement relaxeur est une réponse diélectrique intrinsèque à la matrice TTB dans les compositions à base de lanthane. Néanmoins une augmentation rapide des pertes diélectriques lors du réchauffement est observée, un effet qui n'est pas présent dans les céramiques. Cette augmentation des pertes affecte la partie réelle de la permittivité ϵ' à haute température, de manière plus accentuée

pour les faibles fréquences, et suggère la signature d'une conduction électronique. L'analyse de la composition chimique des cristaux (microsonde de Castaing et DRX sur monocristal) a mis en évidence des lacunes dans les sites carrés (occupation partielle des ions Ln^{3+}). De tels défauts pourraient favoriser la stabilisation de formulation sous-stœchiométrique en oxygène. Les lacunes d'oxygènes peuvent être créées ou supprimées lors du recuit sous atmosphère réductrice (N_2) ou oxydante (O_2 , air) respectivement. L'effet des conditions de recuit sur les propriétés diélectriques dans les oxydes a été largement étudié [37-41]. Dans notre cas, il est intéressant de rappeler que la croissance est réalisée dans un creuset en platine scellé placé sous vide, ce qui constitue une atmosphère légèrement réductrice. Les conditions de croissance peuvent ainsi favoriser la formation de lacunes d'oxygène dans les cristaux, dont la concentration peut être réduite lors de recuits sous atmosphère oxydante. La température de transition ($T_m=112\text{K}$ à 1MHz) et la température de déviation du comportement de Curie-Weiss ($T_d=190\text{K}$ à 1MHz) sont légèrement différentes après recuit, comparées aux mêmes températures sur les cristaux non recuits ($T_m=118\text{K}$ et $T_d=170\text{K}$ à 1MHz). Cette divergence dans les valeurs de T_m et de T_d sur les cristaux avant et après recuit peut être reliée à la sensibilité de la structure TTB aux lacunes d'oxygène. Malgré ces variations de T_m et de T_d , le comportement relaxeur est maintenu après un recuit des cristaux, ce qui confirme sa nature intrinsèque.

Les mesures diélectriques sur les cristaux recuits de BLnFNO ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm et Eu) orientés selon la direction $[001]$ sont réalisées de 80K à 400K (Figure III. 30). Les courbes de ϵ' et de ϵ'' sont représentées pour les fréquences les plus élevées ($f > 10\text{kHz}$) afin de limiter les perturbations liées au phénomène de conduction observé à haute température, en particulier dans les cristaux de BPrFNO et de BNdFNO . Ces mesures montrent que tous les cristaux BLnFNO présentent un comportement relaxeur.

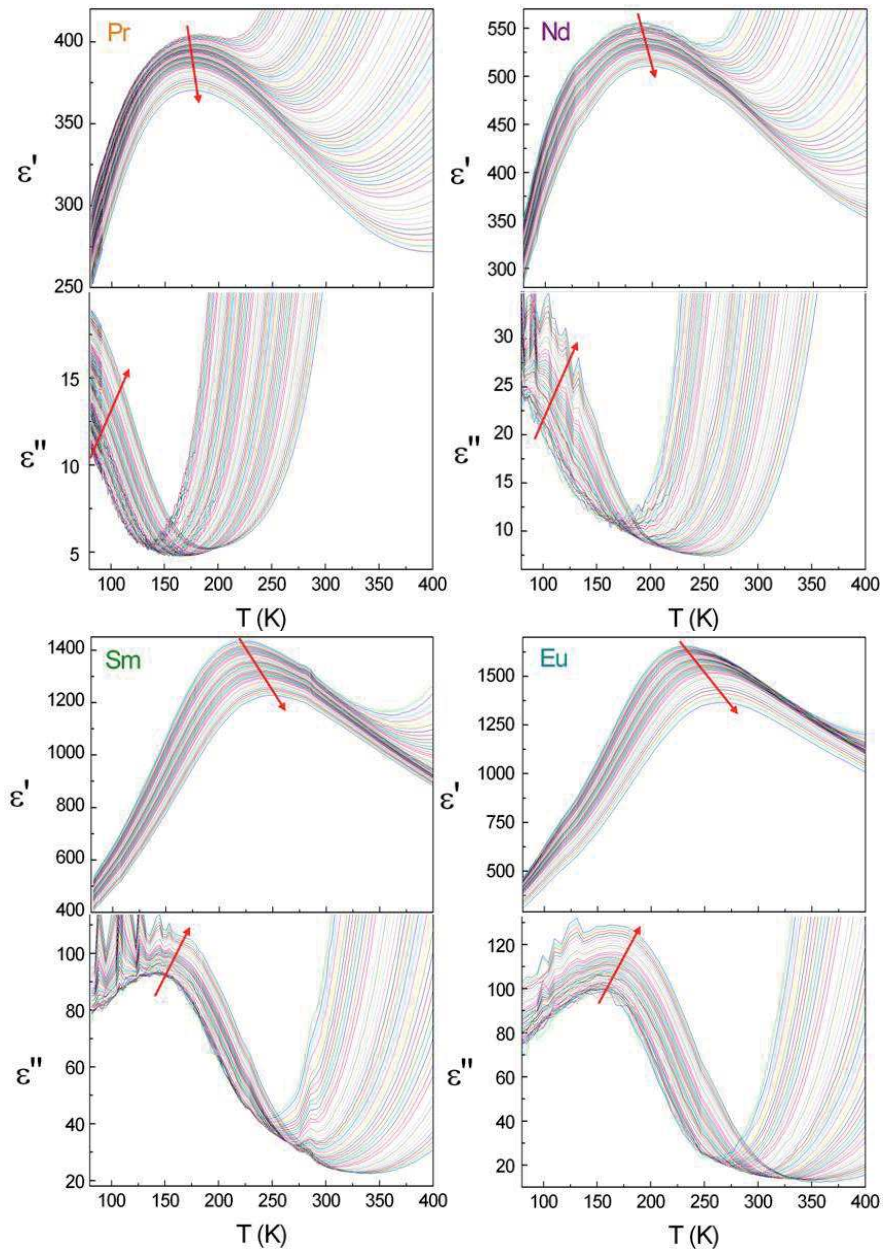


Figure III. 30. Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique sur les cristaux recuits de BLnFNO ($Ln=Pr, Nd, Sm, Eu$) pour des fréquences comprises entre 10kHz et 1MHz.

L'évolution de la permittivité diélectrique normalisée est rapportée sur la Figure III. 31 pour une fréquence choisie de 1MHz.

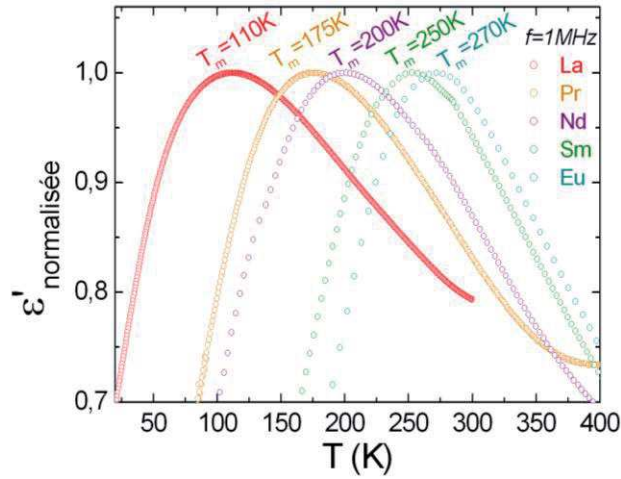


Figure III. 31. Dépendance en température de la permittivité diélectrique normalisée pour une fréquence de 1MHz pour les cristaux de BLnFNO.

Ainsi, on peut observer une variation quasi linéaire de la température du maximum $T_m(f=1\text{MHz})$, de 110K pour le cristal de BLaFNO à 270K pour BEuFNO. L'augmentation des T_m pourrait être reliée à l'augmentation de la teneur en ions ferroélectriques (Nb^{5+}) dans les cristaux. On observe également une augmentation de maximum de permittivité diélectrique (Figure III. 32. a) dans les cristaux pour des compositions variant de $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96(1)}\square_{0,04(1)}\text{Fe}_{0,94(1)}\text{Nb}_{4,06(1)}\text{O}_{15}$ vers $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0,60(1)}\square_{0,40(1)}\text{Fe}_{0,39(1)}\text{Nb}_{4,61(1)}\text{O}_{15}$.

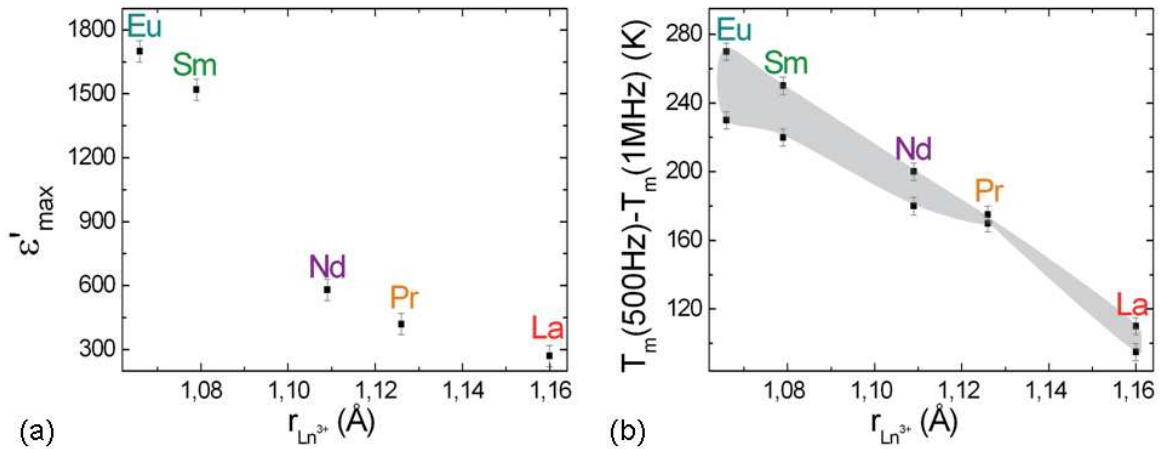


Figure III. 32. (a) Evolution du maximum de la permittivité diélectrique (estimé à basse fréquence, 10kHz) et (b) Dispersion diélectrique $\Delta T_m = T_m(500\text{Hz}) - T_m(1\text{MHz})$ des cristaux de BLnFNO.

Sur la Figure III. 32. b est rapportée l'amplitude de la dispersion en fréquence à la transition relaxeur dans les cristaux de BLnFNO, décrite par le paramètre $\Delta T_m = T_m(500\text{Hz}) - T_m(1\text{MHz})$. Ce paramètre diminue avec l'augmentation des rayons ioniques des lanthanides. L'allure particulière détectée sur le cristal de BPrFNO avec une faible dispersion en fréquence est probablement reliée au phénomène de conduction qui s'établit à partir de 225K.

Ces résultats montrent un comportement relaxeur s'établissant à des températures de plus en plus hautes, qui s'accompagne d'une augmentation du maximum de la partie réelle de la permittivité à T_m (ϵ' pouvant atteindre jusqu'à 1700), et d'un élargissement de la dispersion diélectrique à la transition relaxeur avec la réduction des rayons des lanthanides insérés en site carré.

III.4.2.2 Comparaisons des monocristaux avec les céramiques diélectriques

Le changement de composition lors du passage des céramiques vers les cristaux conduit manifestement à un changement dans les propriétés diélectriques de ces composés. Les céramiques de BLnFNO avec Ln=La et Pr sont relaxeurs alors que celles avec Ln=Nd, Sm, et Eu sont ferroélectriques. Les cristaux étudiés dans ce travail présentent à contrario des teneurs en lanthanides différentes de celles des céramiques, avec en particulier de fortes teneurs en lacunes pour Ln=Nd, Sm et Eu. Le taux d'occupation des sites carrés est donc un paramètre extrêmement influant sur la nature des réponses diélectriques dans les structures TTB (Tableau III. 16).

Céramiques $Ba_{2-x/8}Ln_{1-x}\square_xFe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15-x/8}$		Cristaux $Ba_2Ln_{1-x}\square_xFe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15}$	
Ln / x	Ferroélectrique ou Relaxeur	Ln / x	Relaxeur
La / 0	R, $T_m = 80K$, $\epsilon'_{max}=70$	La / 0,04	R, $T_m = 110K$, $\epsilon'_{max}=270$
Pr / 0,05	R, $T_m = 170K$, $\epsilon'_{max}=185$	Pr / 0,16	R, $T_m = 175K$, $\epsilon'_{max}=420$
Nd / 0	F, $T_C = 330K$, $\epsilon'_{max}=255$	Nd / 0,24	R, $T_m = 200K$, $\epsilon'_{max}=580$
Sm / 0,15	F, $T_C = 405K$, $\epsilon'_{max}=265$	Sm / 0,40	R, $T_m = 250K$, $\epsilon'_{max}=1520$
Eu / 0,21	F, $T_C = 440K$, $\epsilon'_{max}=730$	Eu / 0,40	R, $T_m = 270K$, $\epsilon'_{max}=1700$

Tableau III. 16. Températures de transition diélectrique T_C et $T_m(1MHz)$ et maximum de permittivité diélectrique pour les céramiques de composition $Ba_{2-x/8}Ln_{1-x}\square_xFe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15-x/8}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu) et les cristaux relaxeurs de formulation $Ba_2Ln_{1-x}\square_xFe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15}$.

Tous les cristaux présentent de fortes permittivité diélectrique (jusqu'à $\epsilon'=1700$) comparé à leur homologue céramique, et cette différence est typiquement liée aux effets chimiques (variation de composition) et microstructuraux (polycristaux vs. monocristaux). L'étude diélectrique sur les céramiques avait permis de montrer une dépendance des températures de transition diélectrique avec le rayon des lanthanides [4]. L'insertion des ions Ln^{3+} dans la matrice TTB implique des distorsions du réseau anionique. Cependant ses capacités de distorsion sont limitées et influencent la réponse diélectrique, les plus petites terres rares (Nd, Sm, Eu) semblant favoriser un comportement ferroélectrique (distorsions importantes), les plus grandes (La, Pr) un comportement relaxeur. Il devient intéressant de

comparer maintenant les résultats obtenus sur les céramiques avec ceux obtenus sur les cristaux.

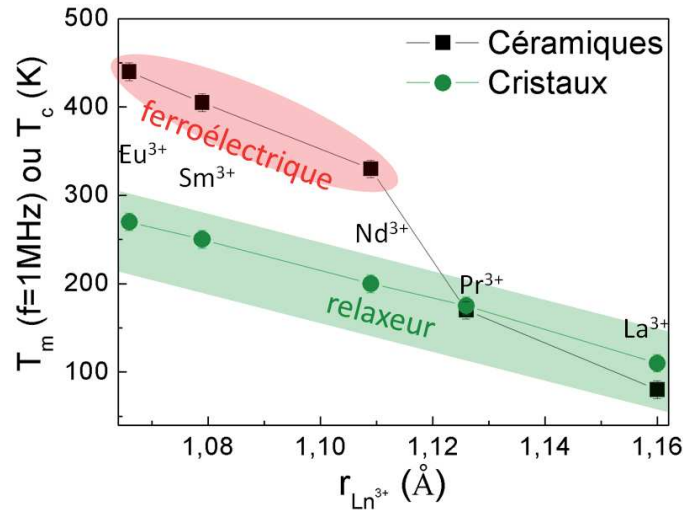
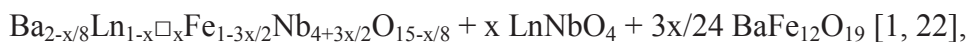


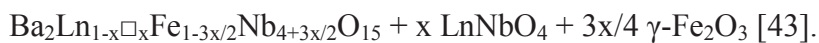
Figure III. 33. Evolution des températures de transition diélectrique T_C et $T_m(1MHz)$ en fonction du rayons des ions Ln^{3+} pour les céramiques et les cristaux relaxeurs.

Les températures de transition diélectrique dans les cristaux TTB varient linéairement avec le rayon des ions Ln^{3+} , mais aussi de la teneur en cations Nb^{5+} , comme l'illustre la formulation proposée dans le Tableau III. 16. Le comportement relaxeur des cristaux est maintenu pour toute la série, malgré la variation des taux d'occupation en ions Nb^{5+} . Cependant, la forte teneur en ion ferroélectriquement actif dans les sites octaédriques n'est pas nécessairement la force motrice du comportement relaxeur [42]. Dans les céramiques, l'évolution des températures de transition diélectrique n'est pas linéaire avec celle du rayon $r_{Ln^{3+}}$, l'écart avec le comportement des cristaux étant probablement lié aux différences de composition. Les taux importants de lacunes sur le site carré dans les cristaux pourraient relaxer les contraintes induites par les plus petites terres rares et supprimer le comportement ferroélectrique.

Les cristaux sont obtenus à partir d'une solution et leurs compositions chimiques sont celles des phases thermodynamiquement stables. Les compositions des céramiques avec de fortes teneurs en ions Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) sont limitées par le mécanisme de compensation du déficit en Ln^{3+} et de la formation de phase secondaire. Le mécanisme de compensation pour les céramiques est le suivant :



alors que le mécanisme de compensation dans les monocristaux pourrait être :



La différence entre le mécanisme de compensation du déficit en Ln^{3+} entre les céramiques et les cristaux est à relier à l'évolution des ions Ba^{2+} , formant la phase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dans les céramiques (responsable de leur propriété composite multiferroïque), alors que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est formé durant la croissance des monocristaux.

III.5 CONCLUSIONS DE L'ETUDE STRUCTURALE ET DIELECTRIQUE

L'examen de la plupart des paramètres structuraux issus des affinements par DRX sur monocristal pour la série des cristaux BLnFNO ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) a permis d'identifier différentes signatures de la structure modulée. Il est remarquable que la plupart de ces signatures se rattachent, de manière plus ou moins directe, aux distorsions des canaux de section carrée induites par l'accommodation des ions Ln^{3+} , voire à leur teneur en lacunes cationiques. Les différentes observations forment un ensemble cohérent qui suggère que les distorsions affectant les sites carrés se propagent dans l'ensemble de la charpente TTB, en raison du caractère tridimensionnel de l'enchaînement polyédrique. C'est ce même caractère tridimensionnel qui est probablement à l'origine de l'apparition de structures modulées : les contraintes liées à l'accommodation des terres rares ne peuvent être relâchées à l'échelle locale, et en se propageant dans l'ensemble du réseau cristallin, elles peuvent engendrer une frustration structurale, partiellement levée par la modulation.

Il reste important de rappeler que les discussions ci-dessus se basent sur la structure de base de la charpente TTB, sans que la modulation bidimensionnelle qui l'affecte ne soit prise en compte dans le modèle structural. Les paramètres de déplacements anisotropes des oxygènes O(3) par exemple, suggèrent un déplacement de ces atomes dans la structure modulée, qui peut tout aussi bien exalter ou compenser les distorsions détectées par l'examen des distances et angles de liaison dans la structure de base.

A ce stade de l'étude, il est difficile d'établir un lien entre le comportement relaxeur et la structure TTB modulée, qui est présente à température ambiante dans l'état paraélectrique. Les structures modulées évoluent avec la température, et peuvent influencer de façon indirecte la réponse diélectrique dans les cristaux BLnFNO . Il est cependant remarquable que la modulation observée dans ces cristaux soit caractérisée par le même paramètre de modulation α proche de 0,29. De manière générale, la structure cristalline des TTB est extrêmement sensible à la teneur en lanthanides insérés dans les sites carrés et à leur rayon, qui induisent des distorsions de la charpente octaédrique. Ces modifications des octaèdres, dans lesquels

sont localisés les ions ferroélectriquement actifs, pourraient être reliées aux comportements relaxeurs dans les cristaux.

L'étude structurale par DRX a été menée sur les monocristaux de BLnFNO à température ambiante dans leur phase paraélectrique. La structure cristalline présente cependant des octaèdres $M(2)O_6$ distordus, avec des distances de liaison $M(2)-O$ significativement différentes dans le plan ab . Cela signifie que les octaèdres distordus sont porteurs d'un moment dipolaire dans le plan ab , contrairement aux octaèdres réguliers $M(1)O_6$. Les octaèdres $M(2)O_6$ sont répartis autour du site de section carrée. Les moments dipolaires dans le plan ab se trouvent dans le plan de la modulation. Dans la structure de base, ces dipôles se compensent mutuellement en raison de la symétrie d'ordre 4 qui les relie : ils présentent une organisation antiferroélectrique (AFE) influencée par l'insertion de lanthanides de différente taille en site carré, comme proposé sur la Figure III. 34.

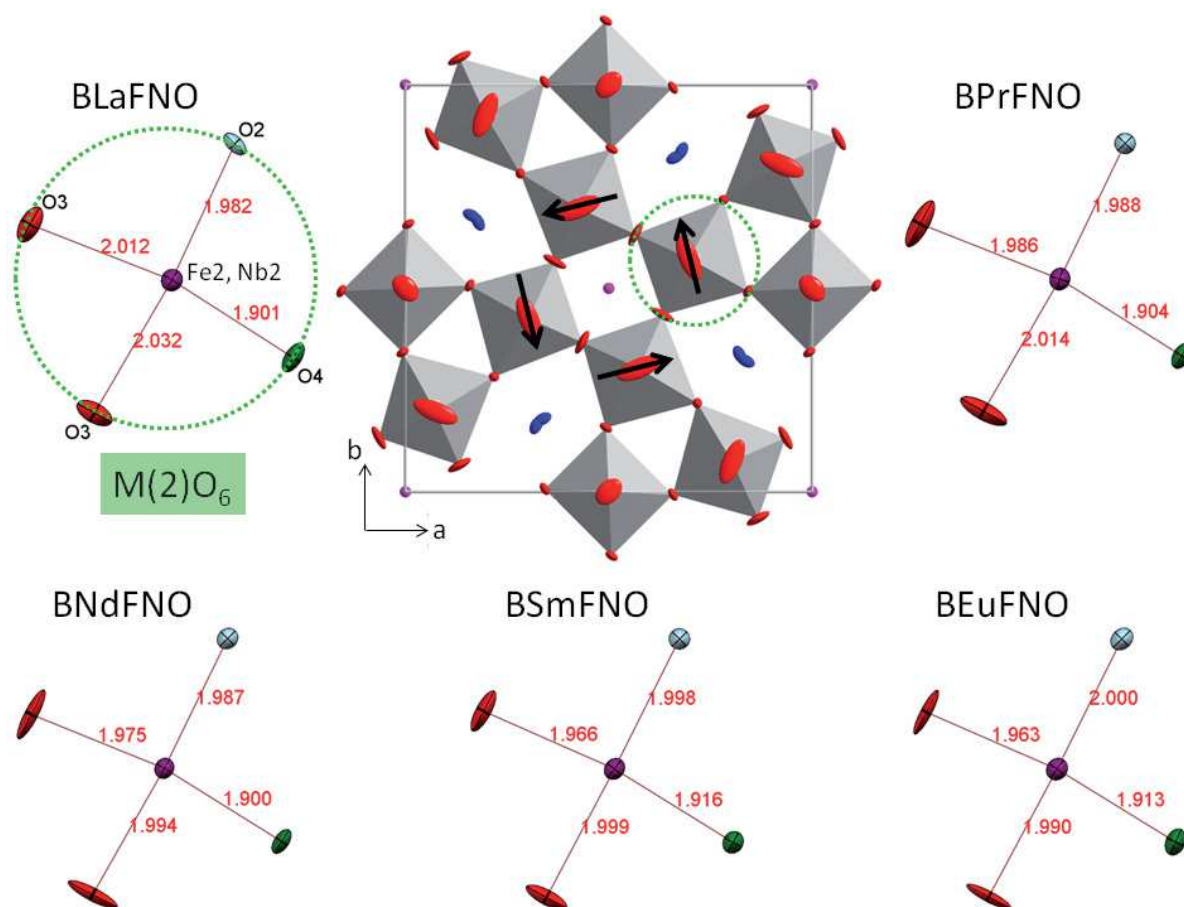


Figure III. 34. Structure cristalline de BLnFNO dans la phase paraélectrique (DRX sur monocristal à température ambiante, $P4/mbm$). Les distorsions des octaèdres $M(2)O_6$ sont visibles avec différentes liaisons $M(2)-O$ dans le plan ab conduisant à une organisation antiferroélectrique des dipôles.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Nous avons réussi à faire croître des monocristaux de BLnFNO de structure TTB de taille sub-centimétrique jusqu'à centimétrique, en utilisant la croissance cristalline par la méthode du flux sous atmosphère contrôlée. Ce succès a pu être assuré par un protocole de croissance optimisé (lors de la croissance cristalline des cristaux à base de lanthane) utilisant une enceinte en platine scellée. Ce protocole a été utilisé sans modification lors de la croissance des cristaux BLnFNO avec Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, afin de pouvoir comparer les résultats des différentes croissances. Les essais de croissance nous ont permis de localiser le solidus (1275°C pour Ln=La et 1293°C - 1294°C pour Ln=Pr, Nd, Sm, Eu) dans la région de $30\%_{\text{mol.}}\text{BLnFNO}$ - $70\%_{\text{mol.}}\text{LiBO}_2$. Bien que la solubilisation du soluté BLaFNO soit complète à haute température (1293°C), celle de BLnFNO (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu) est partielle. Il serait envisageable pour favoriser une solubilisation totale d'augmenter la durée du palier d'homogénéisation. D'autre part, deux phases secondaires, la fergusonite LnNbO_4 et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sont cependant détectées quelle que soit la nature des lanthanides. Afin de limiter la formation de phases secondaires, des perspectives à la croissance cristalline de BLnFNO peuvent être envisagées : modifier la quantité et/ou la nature du solvant, ou utiliser une autre méthode de croissance (croissance par fusion de zone).

Les compositions chimiques des cristaux obtenus s'écartent significativement de leur composition nominale $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, la croissance cristalline favorisant l'obtention des compositions les plus stables thermodynamiquement. Cela conduit à un fort taux de lacunes dans les canaux carrés, pouvant atteindre jusqu'à 40% pour Ln=Sm, Eu. Les analyses par microsonde de Castaing ont permis d'établir la composition chimique des cristaux qui est essentiellement compatible avec la formulation suivante : $\text{Ba}_2\text{Ln}_{1-x}\square_x\text{Fe}_{1-3x/2}\text{Nb}_{4+3x/2}\text{O}_{15}$ avec x compris entre 0,04 (Ln=La) et 0,40 (Ln=Eu). Cette formulation est cohérente avec la composition de tous les cristaux BLnFNO (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu) et tient compte de la formation de phases secondaires. Les analyses XPS ont indiqués que les degrés d'oxydation de Ba et Ln sont conformes aux valeurs attendues, alors qu'une réduction du fer et du niobium lors du décapage par les ions Ar suggère un mécanisme responsable du phénomène de conduction observé dans tous les cristaux.

Les études structurales par DRX sur monocristal, réalisées à température ambiante, mettent en évidence pour tous les cristaux une structure modulée incommensurable bidimensionnelle (3+2D), caractérisée par les vecteurs de modulation $(\alpha, \pm\alpha, \frac{1}{2})$, et le paramètre $\alpha=0,29$. La structure de base a été affinée dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$, et les

résultats obtenus confirment le taux de lacunes en site carré, et le rôle central joué par ces sites avec le rayon et la teneur en lanthanides. De manière générale, les paramètres structuraux de la structure de base sont assez cohérents avec l'existence d'une modulation affectant principalement le réseau anionique.

La résolution de la structure TTB des cristaux BLnFNO à température ambiante, dans la phase paraélectrique a révélé une distorsion des octaèdres MO_6 ($M=Fe, Nb$) formant les sites carrés. Les octaèdres distordus présentent alors des moments dipolaires dans le plan ab avec une orientation antiferroélectrique, répondant bien à une structure modulée en phase paraélectrique. La résolution de la structure modulée étant tout naturellement une perspective incontournable à cette étude. Une autre analyse qui pourrait être envisagée est l'examen de la distorsion des polyèdres, permettant de calculer le degré de distorsion d'un polyèdre [44]. Les monocristaux de BLnFNO ouvrent aussi des perspectives sur l'étude de la dynamique de la structure TTB. Des analyses par diffusion inélastique des neutrons, par spectroscopie Raman ou encore Infrarouge permettraient de comprendre les déplacements atomiques et les rotations et/ou distorsions des octaèdres concernés.

Les mesures diélectriques réalisées sur les cristaux recouverts d'électrode d'or perpendiculairement à la direction [001] révèlent un comportement relaxeur dans les cristaux BLnFNO, qui s'avèrent être un bon candidat pour l'étude des forces motrices concernant le comportement relaxeur dans les TTB. Afin d'accéder aux caractères anisotropes de leurs propriétés physiques, la réponse diélectrique des cristaux pourra être mesurée par la suite sur des cristaux équipés d'électrodes orientées perpendiculairement aux directions [100], [010], mais aussi [110], direction selon laquelle s'établit la modulation. Finalement, la comparaison des températures de transition diélectrique dans les cristaux BLnFNO à leur homologue céramique ont montré une réponse diélectrique gouvernée par le rayon de la terre rare insérée dans le site carré.

Les caractérisations diélectriques et structurales présentées dans ce chapitre suggèrent que les cristaux peuvent apporter une compréhension aux TTB, en particulier sur le paramètre contrôlant la composition chimique, la ferroélectricité, pour aboutir au final aux propriétés composites multiferroïques.

En conclusion, les cristaux de BLnFNO offre une base solide dans l'investigation du mécanisme sous-jacent du comportement relaxeur dans les TTB $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, *J. magn. magn. mater.*, 321 (2009), 1773-1777.
- [2] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009), 452201.
- [3] E. Castel, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$* , Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [4] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1118-1123.
- [5] E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velázquez, S. Pechev, D. Denux, J. P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse, *J. Cryst. Growth*, 340, (2012), 156-165.
- [6] M. Bettinelli, A. Speghini, A. Rodenas, P. Molina, M. de la O Ramírez, B. Capote, D. Jaque, L. E. Bausá, J. García Solé, *J. Lumin.*, 122-123 (2007), 307-310.
- [7] D. Kasprowicz, T. Runka, A. Speghini, D. Falcomer, J. García Solé, M. Bettinelli, *J. Lumin.*, 128 (2008), 985-987.
- [8] M. Daldosso, A. Speghini, P. Ghigna, M. de la O. Ramírez, D. Jaque, L. E. Bausá, J. García Solé, M. Bettinelli, *J. Alloy. Compd*, 451 (2008), 12-17.
- [9] H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba, M. Bettinelli, A. Speghini, M. Barboza Flores, T. Calderón, D. Jaque, J. García Solé, *J. Lumin.*, 128 (2008), 735-737.
- [10] P.W. Whipp, *J. Solid State Chem.*, 4 (1972), 281-285.
- [11] E. Cavalli, G. Calestani, E. Bovero, A. Belletti, A. Migliori, *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004), 729-739.
- [12] S. Bigotta, G. Gorini, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, E. Bovero, *Opt. Mater.*, 28 (2006), 395-400.
- [13] S. Bigotta, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, E. Bovero, *Opt. Mater.*, 30 (2007), 129-131.
- [14] E. Cavalli, A. Belletti, R. Mahiou, P. Boutinaud, *J. Lumin.*, 130 (2010), 733-736.
- [15] W. Zhang, N. Kumada, T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007), 844-850.
- [16] E. Cavalli, G. Calestani, A. Belletti, E. Bovero, *J. Alloy. Compd*, 451 (2008), 143-145.
- [17] L. W. Zhang, M. Kobayashi, K. Goto, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986), 741-746.
- [18] D. L. Hildenbrand, L. P. Thoard, N. D. Potter, *An experimental program for obtaining the thermodynamic properties of propellant combustion products*, Third quarterly technical summary report, Defense Technical Information Center, AD273792, (1962), 13-14.
- [19] C. Julien, G. A. Nazri, *Solid state batteries: Materials sign and optimization*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [20] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, (1975).

- [21] M. Albino, P. Veber, E. Castel, M. Velázquez, K. Schenk, G. Chapuis, M. Lahaye, S. Pechev, M. Maglione, M. Josse, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 15 (2013), 2817-2825.
- [22] M. Josse, *Des fluorures aux ferroïques : l'empire de la cristallographie*, Habilitation à Diriger les Recherches, Université Bordeaux 1, (2013).
- [23] Y. A. Teterin, A. Y. Teterin, *Russ. Chem. Rev.*, 71 (2002), 347-381.
- [24] B. E. Jun, C. S. Kim, H. K. Kim, J. N. Kim, Y. H. Hwang, *J. Korean Phys. Soc.*, 46 (2005), 100-103.
- [25] C. Suzuki, T. Mukoyama, J. Kawai, H. Adachi, *Phys. Rev. B*, 57 (1998), 9507-9514.
- [26] C. Suzuki, J. Kawai, M. Takahashi, A. M. Vlaicu, H. Adachi, T. Mukoyama, *Chem. Phys.*, 253 (2000), 27-40.
- [27] A. Torrisi, A. Licciardello, V. Ancarani, C. Massimiliano, O. Puglisi, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 116 (1996), 342-346.
- [28] H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, R. Davidsob, N. S. McIntyre, A. R. Pratt, *Am. Mineral.*, 89 (2004), 878-882.
- [29] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, *Appl. Surf. Sci.*, 100-101 (1996), 36-40.
- [30] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25 (1969), 925-946.
- [31] P. C. Wong, K. C. Wong, Y. S. Li, K. A. R. Mitchell, *Surf. Rev. Lett.*, 02 (1995), 495-500.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 64 (2008), 112-122.
- [33] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B*, 47 (1991), 192-197.
- [34] J. B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience-Wiley, New York, (1963), 165-185.
- [35] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, Y.-R. Jeng, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011), 18142-18148.
- [36] S. E. Shirsath, R. H. Kadam, A. S. Gaikwad, A. Ghasemi, A. Morisako, *J. magn. magn. mater.*, 323 (2011), 3104-3108.
- [37] O. Bidault, P. Goux, M. Kichikech, M. Belkaoumi, M. Maglione, *Phys. Rev. B*, 49 (1994), 7868-7873.
- [38] A. Chen, Y. Zhi, L. E. Cross, *Phys. Rev. B*, 62 (2000), 228-236.
- [39] N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, D. P. Cann, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38 (2005), 2942-2946.
- [40] P. Goel, K. L. Yadav, *Mater. Lett.*, 60 (2006), 3183-3187.
- [41] J. Bubesh Babu, G. Madeswaran, X. L. Chen, R. Dhanasekaran, *Mater. Sci. Eng. B*, 156 (2009), 36-41.
- [42] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1709-1716.
- [43] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, M. Josse, submitted paper to *Cryst. Growth Des.*
- [44] D. Brown, *Acta Cryst. B*, 62 (2006), 692-694.

Chapitre IV. Croissance cristalline et substitution du manganèse dans le multiferroïque MnWO_4

Les tungstates de manganèse présentés dans ce chapitre sont dérivés du composé multiferroïque MnWO_4 . Dans ce matériau, un état ferroélectrique est induit par la structure magnétique hélicoïdale qui n'existe que dans un domaine restreint de température. La stabilité de cet état multiferroïque peut être mise à l'épreuve de diverses substitutions. Ainsi des résultats antérieurs concernant des céramiques de tungstates de manganèse $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ feront l'objet d'une présentation dans une première partie : il s'agit de matériaux multiferroïques dans lesquels ont été détectées des transitions diélectriques inédites à basse température. L'arrangement complexe des moments magnétiques dans les tungstates de manganèse, qui est associé à plusieurs transitions de phase magnétiques, nécessite par ailleurs l'obtention de monocristaux pour la compréhension de leurs propriétés magnétiques. Après avoir détaillé l'état de l'art sur la croissance cristalline des tungstates, nous présenterons la croissance de MnWO_4 et de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ par fusion de zone verticale associée au four à image. Les conditions de préparation des barreaux d'alimentation ainsi que les conditions expérimentales de croissance seront rapportées dans une deuxième partie. Les cristaux orientés seront ensuite analysés.

Les composés dérivés que nous allons présenter dans la dernière partie de ce chapitre sont des échantillons polycristallins de formulation $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$ avec $\text{M}=\text{Ca}$ et Cd , et $x=0,15$. Nous nous concentrerons sur la qualité des poudres synthétisées ainsi que sur l'étude des propriétés magnétiques de ces nouvelles compositions.

IV.1 ETAT DE L'ART

IV.1.1 Structure cristalline et magnétique du composé multiferroïque MnWO_4

Le tungstate de manganèse MnWO_4 , connu sous le nom minéralogique hübnerite, présente une structure de type wolframite de formule générale MWO_4 où M est un métal de transition (dans ce cas, Mn^{2+}). MnWO_4 cristallise à température ambiante dans le groupe d'espace $P2/c$ (monoclinique). La structure cristalline de MnWO_4 (Figure IV. 1) est constituée de chaînes en zig-zag, parallèles à l'axe c . Chaque chaîne est construite à partir d'octaèdres $[\text{MO}_6]$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ou W^{6+}) partageant leur arête. Les chaînes sont reliées entre elles par les sommets, avec deux types de chaînes : une contenant seulement les atomes de manganèse et les autres avec les atomes de tungstène.

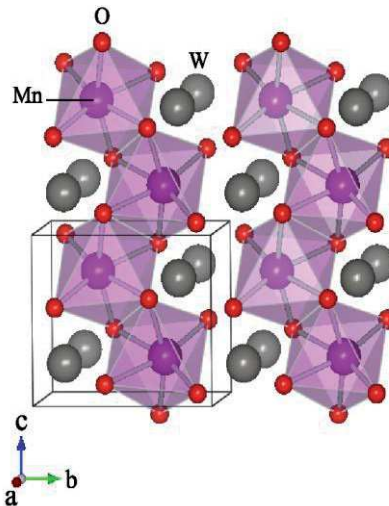


Figure IV. 1. Structure cristalline de MnWO_4 selon le plan bc [1].

Dans le composé MnWO_4 , les ions magnétiques sont les atomes de manganèse Mn^{2+} ayant pour configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ et stables en configuration haut spin avec $S=5/2$.

Le composé MnWO_4 est un composé multiferroïque présentant simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre antiferromagnétique à longue portée. Bien que la structure cristalline [2] et la structure magnétique [3] soient établies depuis longtemps, la multiferroïcité de ce composé n'a été découverte qu'en 2006, lors d'une étude sur monocristal, par Heyer *et al* [4].

A basse température le composé présente trois ordres antiferromagnétiques différents (Figure IV. 2), deux étant incommensurables (ICM) et un autre commensurable (CM).

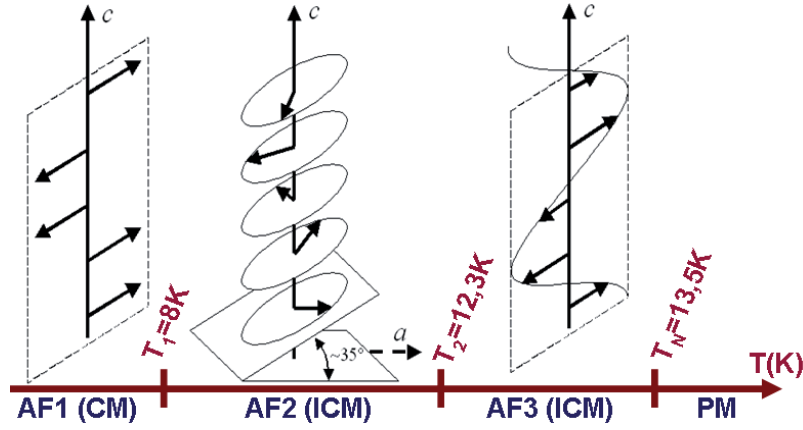


Figure IV. 2. Représentation dans le plan ac des structures antiferromagnétiques (AF) de MnWO_4 , dans les structures de type AF1, AF2 ou AF3, commensurable (CM) ou incommensurable (ICM). Les flèches noires représentent l'arrangement des moments magnétiques des atomes de manganèse Mn^{2+} . Les températures de transition magnétique (T_1 , T_2 et la température de Néel T_N) sont précisées.

À température ambiante, MnWO_4 est paramagnétique (PM) et paraélectrique. Au refroidissement, MnWO_4 subit trois transitions de phases vers un état antiferromagnétique (AF). Les phases magnétiques, sont nommées AF1, AF2 et AF3 pour des températures de transition $T_1=8\text{K}$, $T_2=12,3\text{K}$ et la température de Néel $T_N=13,5\text{K}$, respectivement :

- (1) La structure magnétique de la phase AF1, de groupe magnétique $\text{Ac}2/a$ [3, 5] présente un arrangement commensurable avec un ordre colinéaire des moments magnétiques dans le plan ac formant un angle de 37° par rapport à l'axe a [6, 7]. L'arrangement des moments magnétiques est fréquemment décrit par l'expression "up-up-down-down" pour cette phase magnétique, cet arrangement traduisant la frustration existant dans le réseau magnétique.
- (2) Entre 8K et 12,3K, MnWO_4 se trouve dans la phase AF2 de structure magnétique incommensurable [6] avec un arrangement des moments magnétiques en spirale qui permet l'émergence d'une polarisation macroscopique spontanée dirigée suivant l'axe b [1].
- (3) Entre 12,3 K et $T_N=13,5$ K, le composé MnWO_4 dans la phase AF3 adopte une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement, qui respecte la symétrie d'inversion et n'engendre aucune polarisation spontanée [6].

Il est important de préciser que la polarisation ferroélectrique observée dans la phase AF2 est d'origine purement électronique. En conséquence les phases « haute température » (*i.e.* AF3 et paramagnétique) ne sont pas « paraélectriques », puisqu'elles ne possèdent aucun moment dipolaire. La succession d'ordres magnétiques complexes dans le composé MnWO_4 est due à une frustration induite par les interactions magnétiques

entre seconds voisins (next-nearest-neighbors, NNN), qui sont antiferromagnétiques et d'amplitude voisine des interactions entre premiers voisins, elles-aussi antiferromagnétiques [8].

IV.1.2 Céramiques de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$

Des cations diamagnétiques de configuration électronique d^0 , tels que les ions Mg^{2+} ou Zn^{2+} , peuvent être substitués à l'ion Mn^{2+} dans la structure de MnWO_4 . L'intérêt principal réside dans l'étude de l'influence des substitutions sur les transitions de phases, en particulier sur la phase AF2. Ainsi l'évolution des propriétés magnétiques et diélectriques dans des céramiques de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$ avec $\text{M}=\text{Mg}$ ou Zn et $x=[0-0,3]$ a récemment été étudiée [9].

La dépendance en température de la dérivée de la susceptibilité magnétique pour les céramiques $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ est représentée entre 4 et 16K sur la Figure IV. 3. a. Les transitions de phases magnétiques dans la solution solide ont ainsi été établies, et leurs températures de transition comparées à celle du composé multiferroïque MnWO_4 . Les températures de transitions T_2 et T_N sont abaissées par la dissolution d'ions diamagnétiques dans la structure, alors que la température T_1 associée à la transition $\text{AF1} \rightarrow \text{AF2}$ est supprimée dans les céramiques $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$. L'aimantation est réduite dans cette solution solide par l'ajout d'ions diamagnétiques (de $x=0$ vers $x=0,3$) du fait de la dilution des interactions magnétiques en lien avec la réduction de paires magnétiques $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HS}, S=5/2)\text{-Mn}^{\text{II}}(\text{HS}, S=5/2)$ au sein de la structure magnétique et l'augmentation de la distance moyenne entre ions Mn^{2+} .

Les résultats issus des mesures diélectriques réalisées dans la gamme de température allant de 4 à 16K et en champ magnétique nul sont rapportés sur la Figure IV. 3. b. Les températures de transition T_2 associée à l'anomalie ferroélectrique, correspondent à celles relevées dans les mesures magnétiques, et confirment ainsi le comportement multiferroïque des céramiques de composition $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

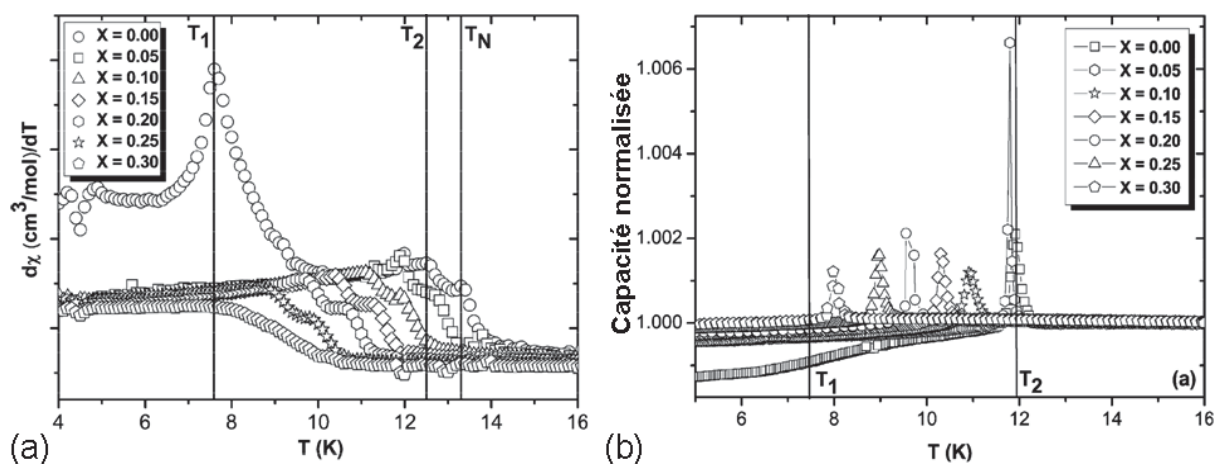


Figure IV. 3. (a) Dérivée de la susceptibilité magnétique dans les céramiques de la solution solide $Mn_{1-x}Mg_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,30$). (b) Dépendance en température de la capacité normalisée (les valeurs sont arbitrairement normalisées aux valeurs mesurées à 16K) mesurée à $f=788\text{Hz}$ lors du réchauffement, sans champ magnétique (0T) [9]. Les lignes verticales représentent les températures de transition de phases magnétiques dans le composé pur $MnWO_4$.

Dans toutes les céramiques substituées, l'anomalie ferroélectrique-paraélectrique associée à la transition $AF2 \rightarrow AF3$ est élargie par l'application d'un champ magnétique de 9T [10], en accord avec la réponse diélectrique d'un cristal $MnWO_4$ sous l'effet du champ magnétique orienté suivant les différents axes cristallins, rapportée par Arkenbout *et al.* [11]. Cet élargissement est lié à un abaissement de la température de transition lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe Oy (de 12,5K à 11,5K selon Arkenbout *et al.* [11]). Dans un échantillon polycristallin, cette condition est remplie pour une partie seulement des cristallites, résultant dans l'élargissement du pic de permittivité détecté à la transition ferroélectrique.

Une transition inédite dans les céramiques multiferroïques $Mn_{1-x}Mg_xWO_4$ ($x \geq 0,05$ sans champ magnétique et $0,05 \leq x \leq 0,15$ sous champ magnétique de 9T) est identifiée dans les mesures diélectriques (Figure IV. 4). Cette anomalie diélectrique apparaît à basse température, à la température de transition notée T_1' , et a aussi été confirmée par des mesures de pyrocourant sur la composition $Mn_{0,85}Mg_{0,15}WO_4$ [10]. Cependant, cette transition diélectrique ne présente aucune correspondance avec les mesures d'aimantation ou encore avec l'étude de la structure magnétique par diffraction neutronique (DN) [9].

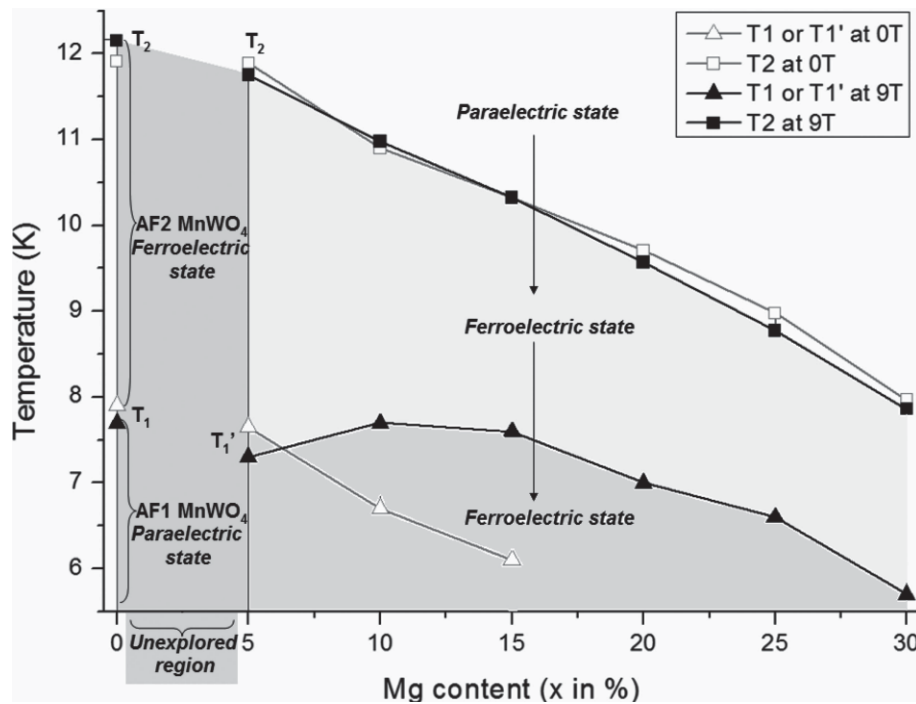


Figure IV. 4. Evolution des températures de transitions T_1' et T_2 en fonction de x dans les céramiques de $Mn_{1-x}Mg_xWO_4$, et la température de transition T_1 est rapportée pour $MnWO_4$, sous champ magnétique de 0T et de 9T [10].

L'origine de la transition diélectrique à basse température reste encore inexpliquée. Des modifications du diagramme de phases magnétiques caractérisées par DN pourraient être révélées sur des monocristaux, et permettraient ainsi d'élucider cette transition. Ainsi une recherche bibliographique ciblée sur les conditions expérimentales permettant l'obtention de monocristaux de $MnWO_4$ et de composés appartenant à la solution solide $Mn_{1-x}M_xWO_4$ ($M=Fe$ et Co) est présentée dans ce qui suit.

IV.1.3 Bibliographie sur la croissance cristalline des tungstates de manganèse

En 1963, Van Uitert [12] mentionne la croissance cristalline des tungstates de manganèse MWO_4 ($M=Mn, Mg, Fe, Co, Ni$) par la méthode Czochralski et précise la couleur rouge caractéristique des cristaux de $MnWO_4$. Dans les années 1970 [13], des cristaux de dimension $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ sont obtenus par la méthode des flux, utilisant Na_2WO_4 comme solvant. En 2006, Arkenbout *et al.* [11] reprennent cette technique de croissance et obtiennent des cristaux de taille $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ (Figure IV. 5. a) à partir d'un mélange de $MnCO_3$, WO_3 et Na_2WO_4 placé dans un creuset en platine et mis en solution à 1250°C , puis refroidi lentement avec une rampe de 1°C.h^{-1} jusqu'à 600°C . Cette même année [4] et après modification de cette technique de croissance et mise en solution de $MnWO_4$ dans un flux $Na_2WO_4-WO_3$ [14], des cristaux de taille $15 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ ont été obtenus. De tels cristaux ont permis de bien établir

le comportement multiferroïque du tungstate de manganèse en s'appuyant sur le diagramme de phases magnétiques établi par Ehrenberg par DN sur monocristaux [15-16].



Figure IV. 5. (a) Cristaux de MnWO_4 obtenus par la méthode des flux, utilisant Na_2WO_4 en tant que solvant. (b) Massif cristallisé par fusion de zone verticale dans un four à image, puis (c) clivé perpendiculairement à l'axe b [11].

La croissance cristalline des tungstates de métaux de transition divalents MWO_4 par la méthode des flux s'avère prometteuse dans le cas de CoWO_4 et de NiWO_4 . Cependant, dans le cas de MnWO_4 , les cristaux élaborés par cette méthode sont marrons et/ou noirs, en fonction de l'épaisseur, couleur provoquée par les différents états d'oxydation du manganèse dans MnWO_4 et d'autres impuretés telles que Mn_2O_3 . Ainsi en utilisant des températures de croissance plus hautes et en renonçant à l'utilisation d'un flux, ce problème pourrait être éliminé. En appliquant la méthode de croissance à partir d'une solution « top-seeded solution growth technique » (TSSG), le tirage d'un germe monocristallin orienté a été envisagé, avec un refroidissement lent (-2K en 24h), et des cristaux rouges transparents de bonne qualité et de dimensions $5 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$ ont ainsi pu être obtenus [17-18].

Parallèlement à la croissance en flux, Arkenbout *et al.* [11] ont mis en œuvre la fusion de zone verticale dans un four à image (floating-zone method), avec des vitesses de translation de $5\text{-}7 \text{ mm.h}^{-1}$ sous atmosphère N_2 . Le cristal obtenu, de 6 mm de diamètre et 2 cm de longueur (Figure IV. 5. b), est clivé perpendiculairement à l'axe b (Figure IV. 5. c) et les cristaux orientés ont été utilisés pour les mesures diélectrique, de polarisation et d'aimantation.

Un monocristal d'une épaisseur de $0,37 \text{ mm}$ élaboré par cette même méthode et orienté selon l'axe b a été découpé [1], pour étudier l'effet du champ magnétique et de la température sur l'hystérèse ferroélectrique [19]. En 2008, des études de diffraction de neutrons polarisés sur un cristal de MnWO_4 (cylindre de diamètre de 3 mm et hauteur $2,5 \text{ mm}$) [20] ont permis de corréler la polarisation ferroélectrique aux moments magnétiques, qui s'ordonnent en formant des « spirales de spins ». Par la suite, Taniguchi [21] a apporté quelques précisions sur les paramètres de croissance : la croissance par fusion de zone est efficace sous un flux d'air et en utilisant une vitesse de translation du barreau d'alimentation

de 3 mm.h⁻¹. Dans ces conditions des cristaux de forme cylindrique de 5 mm de diamètre et d'une longueur de 4 cm ont été obtenus.

Des monocristaux appartenant à la solution solide $Mn_{1-x}M_xWO_4$ avec $M=Fe$ et $x(Fe)=0,03$ et $0,12$, ont été élaborés par la méthode des flux [22-23] de dimensions $1 \times 4 \times 7$ mm³ et $4 \times 5 \times 15$ mm³ respectivement, ou encore avec $M=Co$ et $x(Co)=0,15$ de volume $5 \times 15 \times 2$ mm³, découpés, orientés puis caractérisés.

En 2008 et 2009, des cristaux de $Mn_{1-x}Fe_xWO_4$ avec $0 < x < 1$ (Figure IV. 6) ont été formés par fusion de zone verticale dans un four à image [24-27]. Les substitutions par des ions magnétiques tels que le Fe^{3+} stabilisent la phase AF1 à basse température, jusqu'à 12K avec $Mn_{0,965}Fe_{0,035}WO_4$, en comparaison avec $MnWO_4$ pur.



Figure IV. 6. Cristaux de $Mn_{1-x}Fe_xWO_4$ ($x=0,035$ et $x=0,05$) obtenus par croissance en four à image [26].

Des études ont depuis été consacrées aux monocristaux substitués par le cobalt. Non seulement ce type de substitution supprime l'ordre magnétique commensurable à basse température, mais de plus il influe sur les propriétés multiferroïques [28-31].

La méthode par fusion de zone au four à image est alors retenue pour la croissance cristalline des tungstates étudiés.

IV.2 CROISSANCE PAR FUSION DE ZONE VERTICALE DANS UN FOUR A IMAGE

IV.2.1 Préparation des barreaux d'alimentation

Synthèse des poudres

La synthèse de $MnWO_4$ s'effectue par préparation d'une charge de 80g par réaction à l'état solide à partir des oxydes de tungstène WO_3 et du carbonate de manganèse $MnCO_3$

mélangés en proportions stœchiométriques. Dans le cas des poudres de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$, la substitution est assurée par l'introduction d'oxyde de magnésium MgO .

Les poudres mélangées sont ensuite placées dans un creuset en Pt et subissent un traitement thermique à 850°C pendant 15 h pour assurer la réaction à l'état solide, suivi d'un second palier à 870°C pendant 15 h, avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 200°C.h^{-1} , précédé d'un broyage et d'un mélange pour assurer l'homogénéisation du système et limiter la formation de phases secondaires. A la suite de ces étapes de chamottage, les tentatives de mise en forme de barreau se sont avérées infructueuses (détaillées dans la suite du manuscrit), probablement en raison de la taille et de l'état de surface des grains. C'est pourquoi nous avons reproduit ces étapes à des températures plus élevées : 1000°C durant 10h. Après ce traitement thermique des images sur la surface d'une pastille témoin, ainsi qu'une fracture, ont été prises par microscopie électronique à balayage (MEB), Figure IV. 7. Les clichés MEB montrent des tailles de grains inférieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ avec une bonne densification du matériau qui semble homogène (à l'échelle de la micrographie).

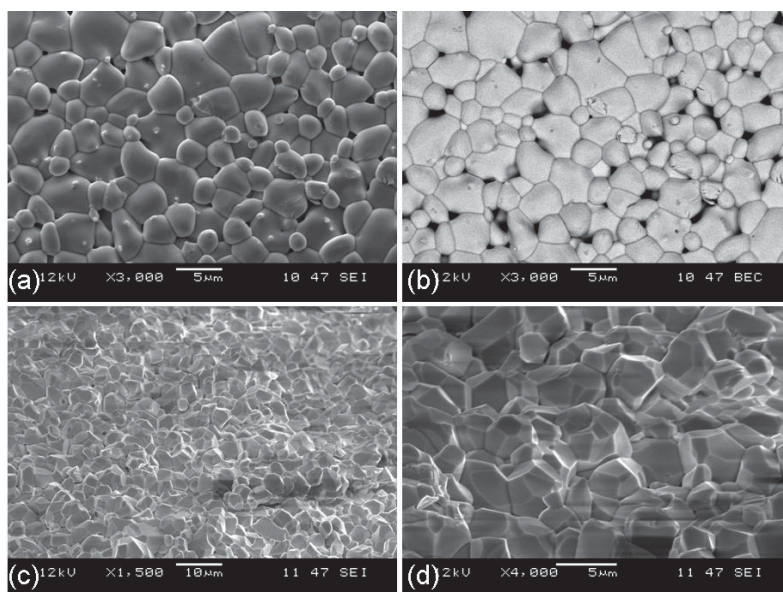


Figure IV. 7. Images MEB d'une pastille de MnWO_4 traitée à 1000°C (a) en topographie et (b) en contraste chimique à la surface et en topographie sur une fracture (c) avec un grossissement $\times 1500$ et (d) $\times 4000$.

Après l'étape de chamottage, aucun barreau n'a pu être préparé et ce quelle que soit la pression appliquée, c'est pourquoi un dernier traitement thermique a été appliqué avec un palier maintenu à 1050°C pendant 25 h avec des rampes thermiques de 200°C.h^{-1} . La préparation des barreaux a alors été entreprise après cette étape.

L'indexation du diagramme de diffraction des rayons X des poudres de MnWO_4 et de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ (Figure IV. 8) indique que la phase majoritaire est isostructurale au tungstate de manganèse (fiche ICDD 13-0434) avec la présence d'une phase secondaire WO_3 .

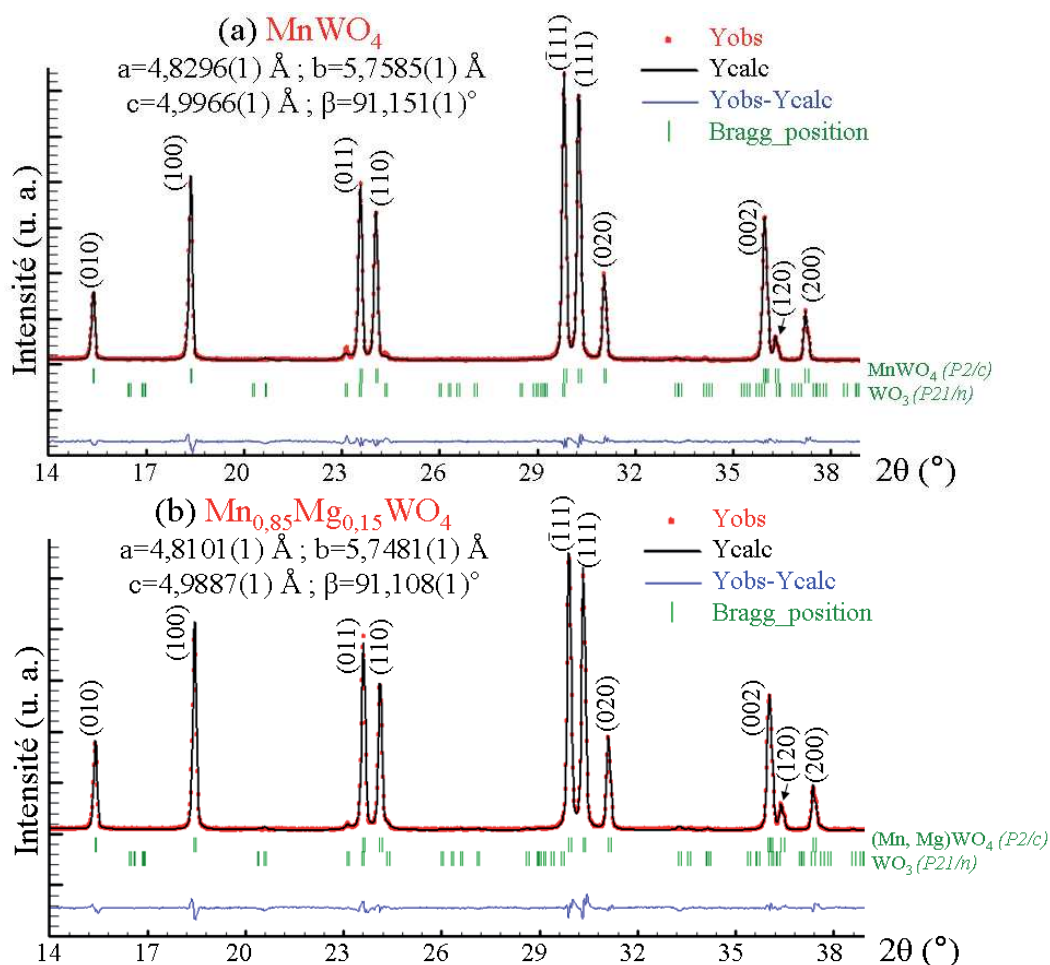


Figure IV. 8. Portion du diagramme de DRX sur poudre de (a) MnWO_4 et de (b) $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ avec affinement de profil tenant compte du tungstate, avec indexation des plans (hkl), et de la phase secondaire WO_3 .

Bien que les poudres MnWO_4 soient biphasées, l'affinement de profil conduit à des paramètres de maille typiques du tungstate de manganèse. Les paramètres de maille issus de l'affinement de profil de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{WO}_4$ sont en accord avec ceux de la même composition monophasée rapportés par Meddar *et al.* [9]

Préparation des barreaux d'alimentation

En préalable à toute croissance au four à image, les poudres de tungstates doivent être préparées sous forme de barreaux à l'aide d'une presse isostatique à froid sous haute pression. Les poudres sont tout d'abord placées dans un doigt de gant en latex (Figure IV. 9. a) mis dans un cylindre métallique relié à une pompe sous vide primaire (Figure IV. 9. b). Le doigt de gant contenant les poudres est ensuite fermé hermétiquement à l'aide d'un bouchon en

silicone à jupe rabattable et d'un morceau de coton. Un vide primaire est ensuite réalisé dans le doigt de gant en latex afin d'éviter que le doigt n'explose sous pression. Le doigt de gant est placé dans un cylindre métallique de diamètre légèrement supérieur pour le maintenir rectiligne et percé de trous (Figure IV. 9. c) pour assurer une bonne répartition du fluide de compression (ici, l'eau courante). L'ensemble est ensuite placé dans un autoclave (Figure IV. 9. d) rempli d'eau qui sera comprimée à une pression pouvant atteindre 2000 bars en quelques minutes.

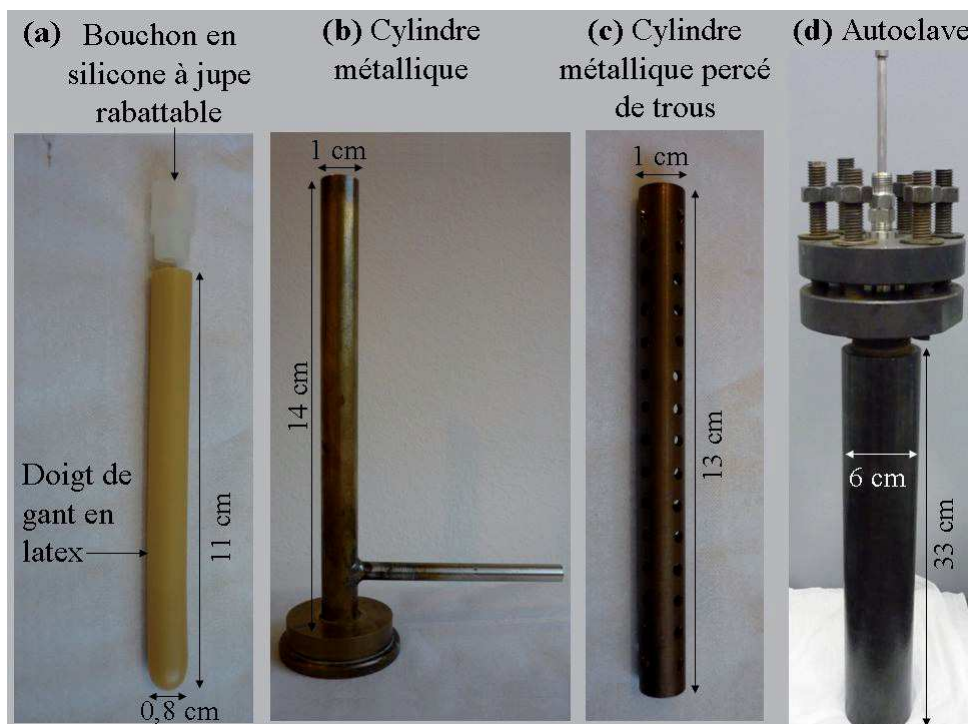


Figure IV. 9. Photos du matériel utilisé pour la préparation des barreaux d'alimentation. (a) Doigt de gant en latex et bouchon en silicone à jupe rabattable. (b) Cylindre métallique pouvant être relié à une pompe en vide primaire aidant au remplissage du doigt de gant. (c) Cylindre métallique percé de trous placé dans (d) l'autoclave.

Plusieurs dizaines de tentatives ont été réalisées pour les essais de mise en forme à des pressions comprises entre 50 bars et 2000 bars. A la sortie de l'autoclave, les poudres retrouvées intactes, dans le premier cas, ou bien sous la forme de barreau clivé, suggèrent que les pressions appliquées étaient trop faibles ou trop fortes dans le second cas. Pour retirer la poudre compactée sous forme de barreau cylindrique, on injecte de l'air dans le doigt à l'aide d'une seringue qui casse le vide et permet le décollement lent du caoutchouc au contact du barreau polycristallin. La sortie du barreau du doigt de gant s'effectue avec beaucoup de minutie en tirant sur le coton à l'aide d'une pince métallique. Des précautions sont ensuite prises lors du transport du barreau jusqu'au four utilisé pour l'étape de frittage.

Au cours de notre étude, nous avons montré qu'une quantité de liant Optapix (un liant industriel testé à 0,5 ; 1 et 2 gouttes/gramme de poudre tungstate) s'avère indispensable pour obtenir un barreau cylindrique. Avant le mélange avec le liant, les poudres de tungstate sont broyées manuellement pendant plusieurs minutes dans un mortier en agate.

La pression appliquée dans la gamme restreinte de [500-600] bars, la quantité de liant ajoutée (0,5 gouttes de liant Optapix pour 1g de poudre de tungstate) ou encore les traitements thermiques décrits auparavant, ont été optimisés afin d'assurer une bonne tenue mécanique des barreaux avant leur frittage.

Pour éviter toute déformation du barreau pendant le traitement thermique de frittage, des demi-tubes en Pt d'une longueur de 10 cm et de rayon proche de celui du barreau ont été utilisés comme nacelles. Le traitement thermique consiste en une rampe thermique de $0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'au palier d'élimination du liant à 600°C durant 2 h, suivi d'un palier de densification à 1075°C durant 75 h, et d'un refroidissement lent à $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des barreaux cylindriques et rectilignes sont ainsi obtenus.

IV.2.2 Principe de la croissance par fusion de zone verticale au four à image

Tout d'abord, le barreau d'alimentation et le germe sont fixés à l'aide de fil en kanthal A1 (fil résistif utilisé dans les bobinages de fours conventionnels) dans l'enceinte du four à image (Figure IV. 10. a) de manière à assurer l'alignement vertical des deux barreaux (Figure IV. 10. b). Lors de la croissance, un tube de quartz de 8 mm d'épaisseur est utilisé pour créer une enceinte dans laquelle il est possible de contrôler l'atmosphère.

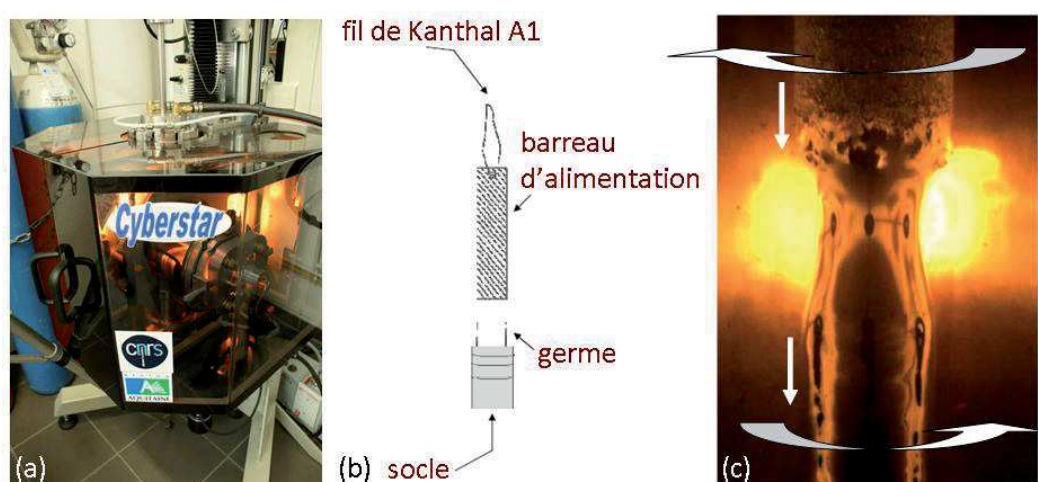


Figure IV. 10. (a) Photo du four à image du laboratoire. (b) Représentation schématique de l'alignement des barreaux. (c) Photo prise en cours de la croissance cristalline après contact des deux barreaux par le pont liquide chauffé latéralement et déclenchement des translations (t_{barreau} et t_{germe}) vers le bas et des rotations (r_{barreau} et r_{germe}) en sens opposés.

La croissance cristalline des tungstates peut ensuite être entreprise : l'atmosphère, la température, les vitesses de rotation et de translation de chacun des barreaux doivent être adaptées à la situation de manière à maintenir une zone mécaniquement stable. L'ajustement de ces paramètres, spécifiques à chaque composition, reste encore à optimiser.

La croissance cristalline débute par la fusion locale du bas du barreau polycristallin au foyer lointain des deux lampes halogènes, qui émettent un rayonnement de corps noir concentré au moyen de deux miroirs à revêtement d'or. La zone fondue est mise en contact avec le germe, tout en maintenant la contre-rotation des deux barreaux (Figure IV. 10. c). Cette zone fondue est maintenue par les forces de tension superficielle. Le barreau d'alimentation et le germe polycristallin, puis monocristallin, sont déplacés verticalement de haut en bas tout en maintenant constant le volume de zone fondue (Figure IV. 10. c). Le diamètre du cristal en train de croître peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse de translation $v_{\text{alim.}}$, impactant directement sur le diamètre de la zone fondue :

$$v_{\text{alim.}} = \frac{S v_{\text{croiss.}}}{\pi r_{\text{alim.}}^2} \quad (4. 1)$$

avec S : section du massif cristallisant et en supposant que $\rho_{\text{alim.}} = \rho_{\text{cristal.}}$

L'avantage majeur de ce procédé se trouve dans l'absence de contact du liquide et du cristal avec un creuset, susceptible de les contaminer.

IV.2.3 Atmosphère de croissance : nature du mélange gazeux et pressions partielles

Dans notre cas, pour les réactions sous atmosphère contrôlée durant la croissance cristalline au four à image, il est possible d'estimer grossièrement les conditions de stabilité des différents états d'oxydation du Mn et du W en traçant un diagramme d'Ellingham modifié (Figure IV. 11). Ce diagramme est obtenu à partir des tables de Knacke *et al.* [32] pour toutes les réactions ramenées à une mole d'O₂ dans le système ternaire Mn-W-O. La dépendance en température des pressions partielles d'oxygène et la gamme de p_{O_2} disponible au laboratoire dans une atmosphère oxydante : sous O₂ (alphagaz 2), jusqu'à 9 bars ou réductrice : CO₂ (4N5) et Ar (alphagaz 2) sont également rapportées.

Au point de fusion du composé MnWO₄, selon la pression partielle d'oxygène, le manganèse et le tungstène seront stables sous la forme :

(1) Mn^{2/3+} et W⁶⁺ pour des p_{O_2} supérieures à 10⁻¹ atm.

(2) $\text{Mn}^{2/3+}$ et $\text{W}^{5/6+}$ pour des p_{O_2} comprises entre 10^{-1} et 10^{-3} atm,

(3) Mn^{2+} et $\text{W}^{5/6+}$ pour des $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-5}$ atm.

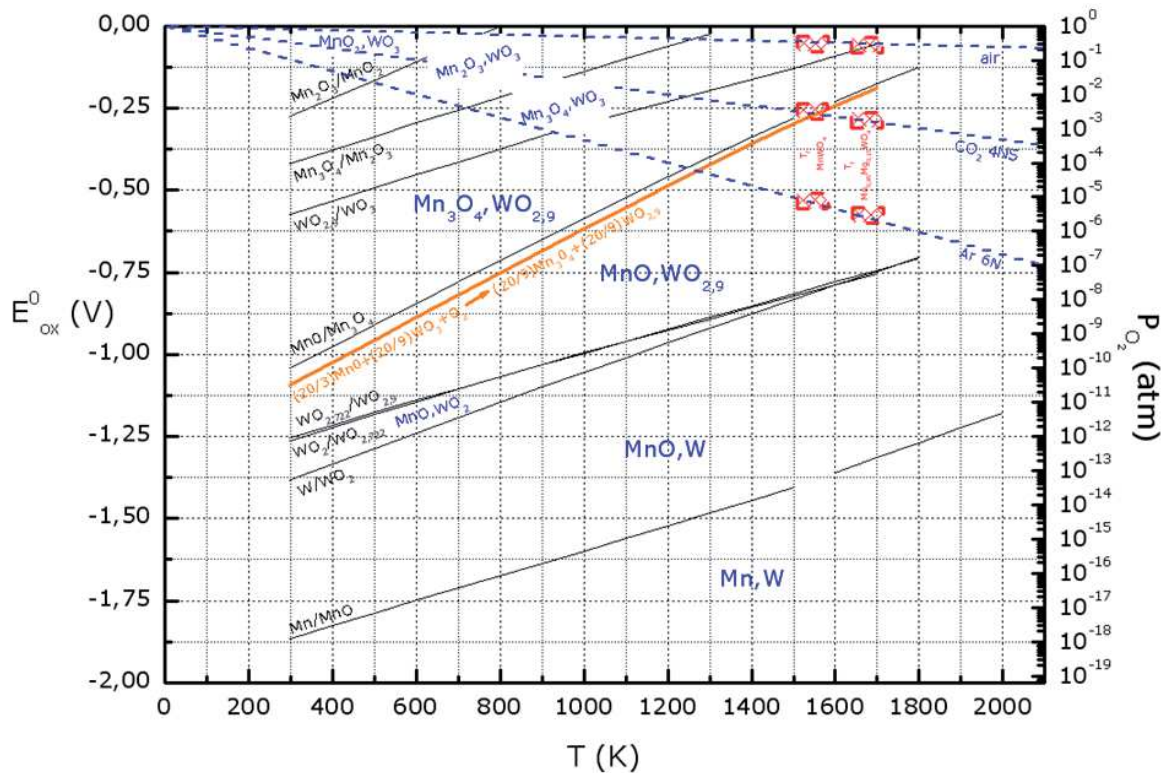


Figure IV. 11. Diagramme d'Ellingham modifié des couples rédox caractéristiques du manganèse et du tungstène. Les domaines de coexistence des différents oxydes simples sont précisés. Les pressions partielles d'oxygène en fonction du gaz utilisé sont représentées par des lignes pointillées bleues. A partir des températures de fusion de MnWO_4 ($T_f=1300^\circ\text{C}$) et $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ ($T_f=1400^\circ\text{C}$), indiquées en rouge, il est possible de repérer, approximativement, les différents degrés d'oxydation dans le système ternaire Mn-W-O en fonction de l'atmosphère choisie.

Ici, l'enjeu est de trouver le compromis permettant d'éviter l'oxydation du Mn^{2+} tout en ne réduisant pas le W^{6+} . Le diagramme d'Ellingham modifié permet d'estimer approximativement sous quelle atmosphère le manganèse et le tungstène adoptent simultanément l'état d'oxydation 2+ et 6+ dans MnWO_4 à l'état fondu. Pour cela, l'atmosphère sous laquelle l'oxyde MnWO_4 est stable est déterminée par le point d'intersection de la droite correspondant à la réaction des oxydes MnO et WO_3 (courbe orange sur la Figure IV. 11) et de la droite correspondant à la pression partielle en oxygène. A partir des températures de fusion approximatives des tungstates, $T_f(\text{MnWO}_4)=1300^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4)=1400^\circ\text{C}$, le diagramme d'Ellingham suggère que les croissances cristallines de MnWO_4 et de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ doivent se faire sous CO_2 et sous air, respectivement.

IV.2.4 Essais de croissance cristalline

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour les croissances de tungstates MnWO_4 et $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ en four à image sous atmosphère contrôlée. Lors des essais de croissance, il se produit un phénomène d'évaporation, visible par le dépôt d'une substance blanchâtre sur le tube en quartz. La poudre condensée sur le tube lors de la cristallogénèse a été analysée par DRX et correspond à l'impureté WO_3 (Figure IV. 12), détectée auparavant sur les céramiques.

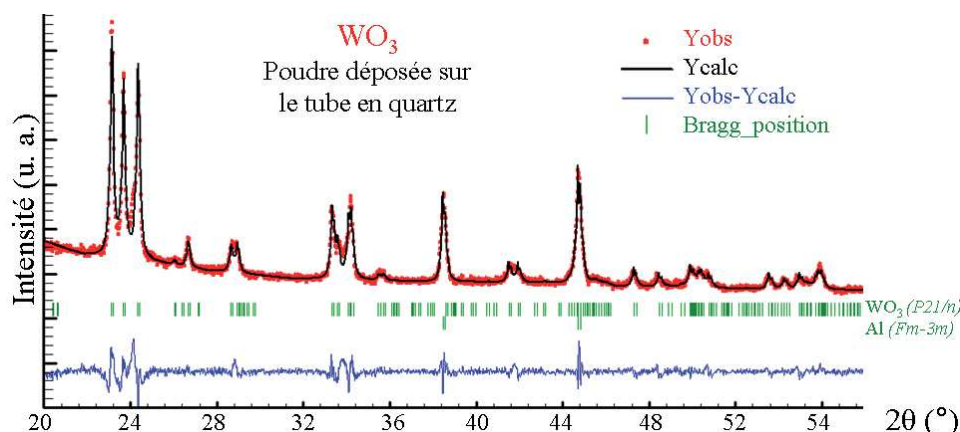


Figure IV. 12. Portion du diagramme de DRX avec affinement de profil sur la poudre WO_3 déposée sur le tube en quartz durant la croissance de MnWO_4 ou de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$. Les pics indexés par l'aluminium Al correspondent au porte-échantillon.

(1) MnWO_4 , essai 1.

Le barreau de MnWO_4 issu de cette croissance, est visible sur la Figure IV. 13.

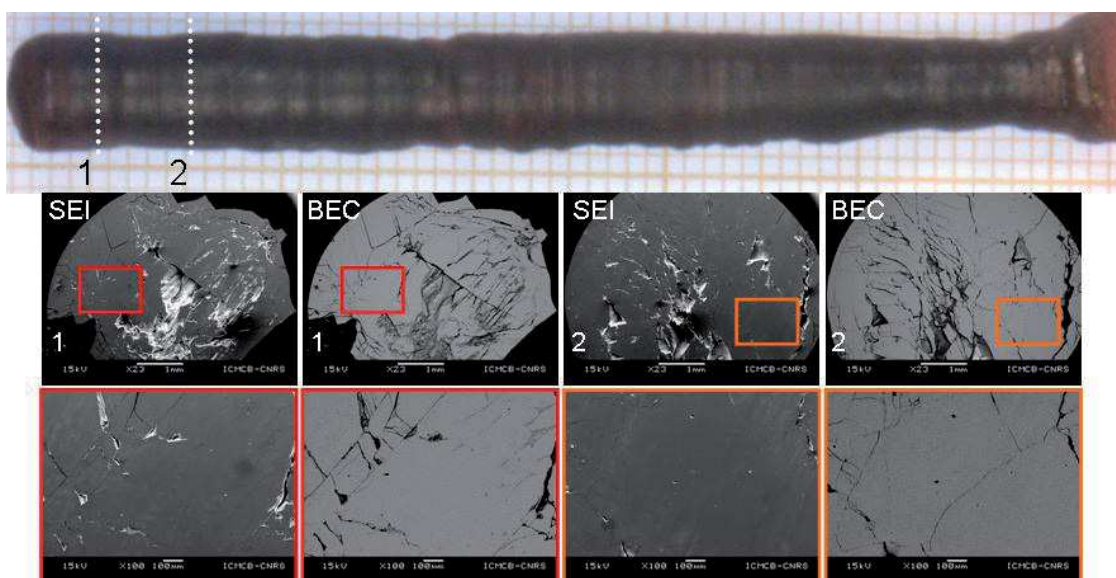


Figure IV. 13. Sections transverses du barreau cristallisé de MnWO_4 après croissance au four à image observées au MEB, notées 1 et 2, en modes électrons secondaires (SEI) puis électrons rétrodiffusés (BEC).

L'analyse des images MEB réalisées sur deux sections transverses, réalisées à l'aide d'une scie à fil, met en évidence des fissures. Ces fissures sont liées aux conditions expérimentales de croissance conduisant à de fortes contraintes thermomécaniques, le gradient thermique axial très élevé, estimé grâce à un pyromètre optique, à environ $125^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$ en est probablement la cause. Les vitesses de translation (ici, 7 mm.h^{-1}) du barreau d'alimentation et du germe sont trop rapides et créent des contraintes qui apparaissent dans le massif cristallisé au cours du refroidissement. La volatilisation d'un excédent d'oxyde de tungstène WO_3 présent dans le barreau n'étant pas excessive, les vitesses de translation ont été légèrement diminuées ($5\text{-}7 \text{ mm.h}^{-1}$) lors de la deuxième expérience. Dans cet essai, les vitesses de rotation ont été fixées à 20 rpm pour le germe polycristallin et à 7 rpm pour le barreau d'alimentation puis inversées pour le deuxième essai ($v_{\text{germe}}=2,5\text{-}5 \text{ rpm}$ et $v_{\text{barreau}}=15\text{-}20 \text{ rpm}$).

(2) MnWO_4 , essai 2.

L'expérience de croissance, n°2, a permis d'obtenir un barreau cristallisé qui s'est fissuré après application d'une légère pression mécanique. Sur la Figure IV. 14, un plan de clivage du cristal MnWO_4 est mis en évidence.

La Figure IV. 14 montre le cliché de diffraction des rayons X par la méthode Laue de la face de l'échantillon clivé, avec une simulation du cliché dans le groupe d'espace $P2/c$ avec les paramètres de maille $a=4,82 \text{ \AA}$, $b=5,75 \text{ \AA}$, $c=4,99 \text{ \AA}$ et un angle $\beta=91,07^{\circ}$, qui recouvre les tâches expérimentales. On vérifie de cette manière que la face mesurée correspond au plan (010) [1, 4, 11]. Durant cet essai de croissance la zone fondue est restée mécaniquement instable, avec un diamètre qui ne cessait de diminuer, et plusieurs coulures de zones sur le côté du massif en cours de solidification. Cette observation peut se corréliser avec la formation du plan de clivage, empêchant ainsi de maintenir un angle de mouillage stable de la zone fondue durant la croissance.

Les observations en MEB sur le cristal dont la plus grande face a été clivée (010) révèlent malgré tout une grande homogénéité chimique de la surface analysée.

Lors du 3^{ème} essai de croissance de MnWO_4 , l'écart entre les vitesses de rotation du germe ($v_{\text{germe}}=5\text{-}10 \text{ rpm}$) et du barreau d'alimentation ($v_{\text{barreau}}=10 \text{ rpm}$) a été réduit, afin d'éviter la formation de fissures et de limiter le clivage.

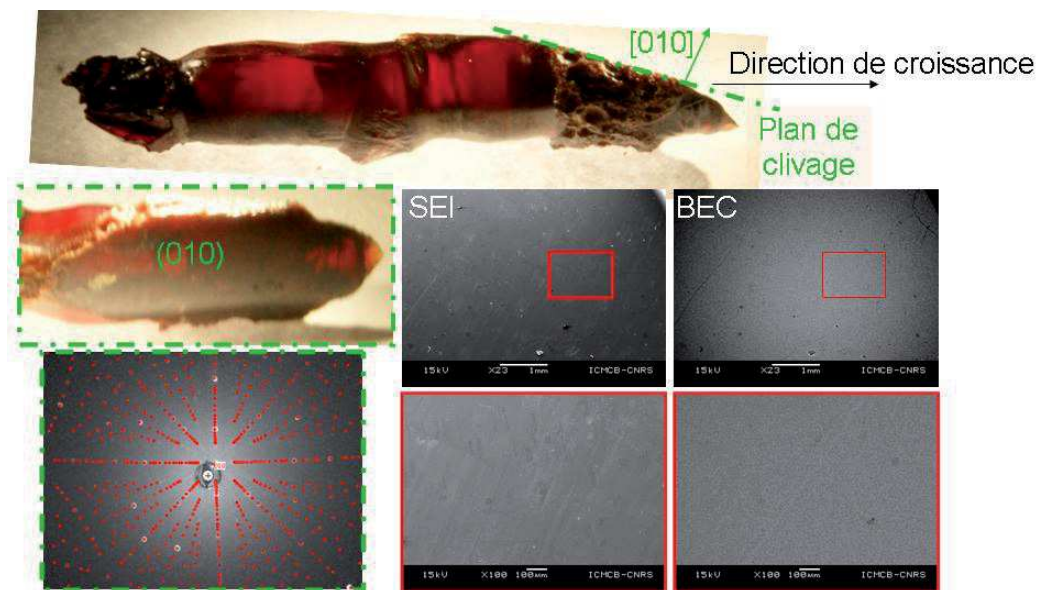


Figure IV. 14. Vue du cristal de MnWO_4 clivé obtenu après le 2^{ème} essai de croissance. A gauche, cliché de Laue obtenu sur la face clivée (010), avec en blanc les tâches de diffraction expérimentale et en rouge les tâches calculées. Images MEB de la face clivée.

(3) MnWO_4 , essai 3.

Malgré quelques pertes de stabilité mécanique de la zone fondue pendant la croissance cristalline au four à image, entraînant des gouttes trempées observées sur le barreau cristallisé (Figure IV. 15), la couleur rouge caractéristique de MnWO_4 a été à nouveau observée.

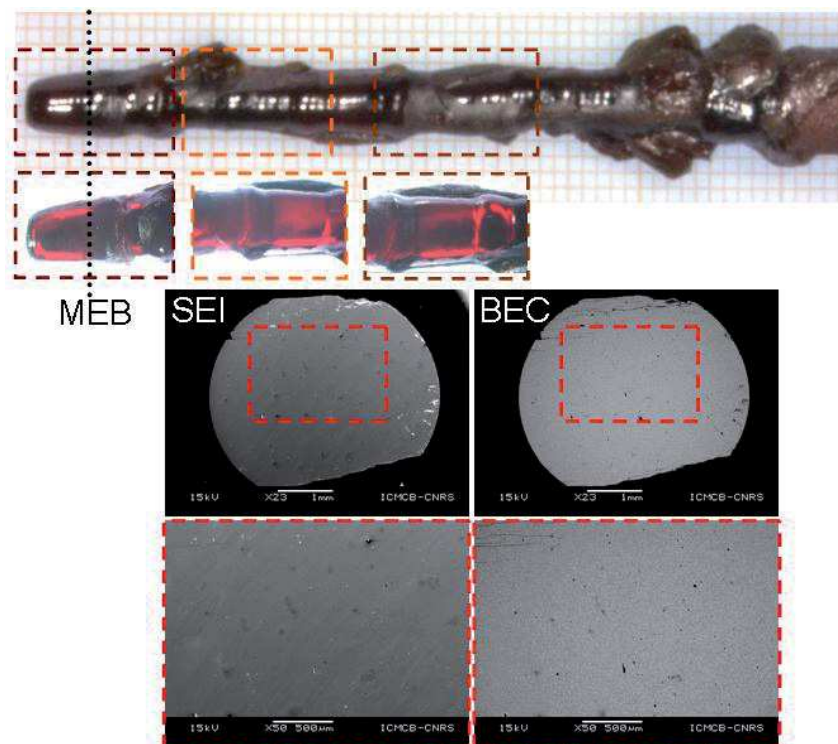


Figure IV. 15. Photo du cristal de MnWO_4 brut de croissance, avec mise en évidence de sa couleur rouge caractéristique. Images MEB en topographie et en contraste chimique d'une coupe transversale polie.

L'analyse de la surface en MEB, suite à la découpe transversale dans le massif cristallisé en fin de croissance, atteste de l'homogénéité de composition chimique de MnWO_4 . Les vitesses de translation et de rotations ayant permis l'obtention de cristaux de MnWO_4 ont été maintenues pour la croissance de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$.

(4) $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$

La Figure IV. 16 montre une photographie du barreau de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ cristallisé. Des gouttes trempées sont à nouveau retrouvées sur le barreau et ont été analysées par DRX. L'affinement de profil conduit aux mêmes valeurs de paramètres de maille que sur les poudres frittées avant croissance. Nous pouvons en déduire à posteriori que la composition de la zone fondue est inchangée et vérifier ainsi le caractère congruent de la composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ à la fusion.

Une partie du début de croissance du massif est ensuite sélectionnée pour être orientée par la méthode de Laue, puis découpée selon les plans (010) pour des mesures magnétiques et diélectriques (présentées dans la partie IV. 3. 1).

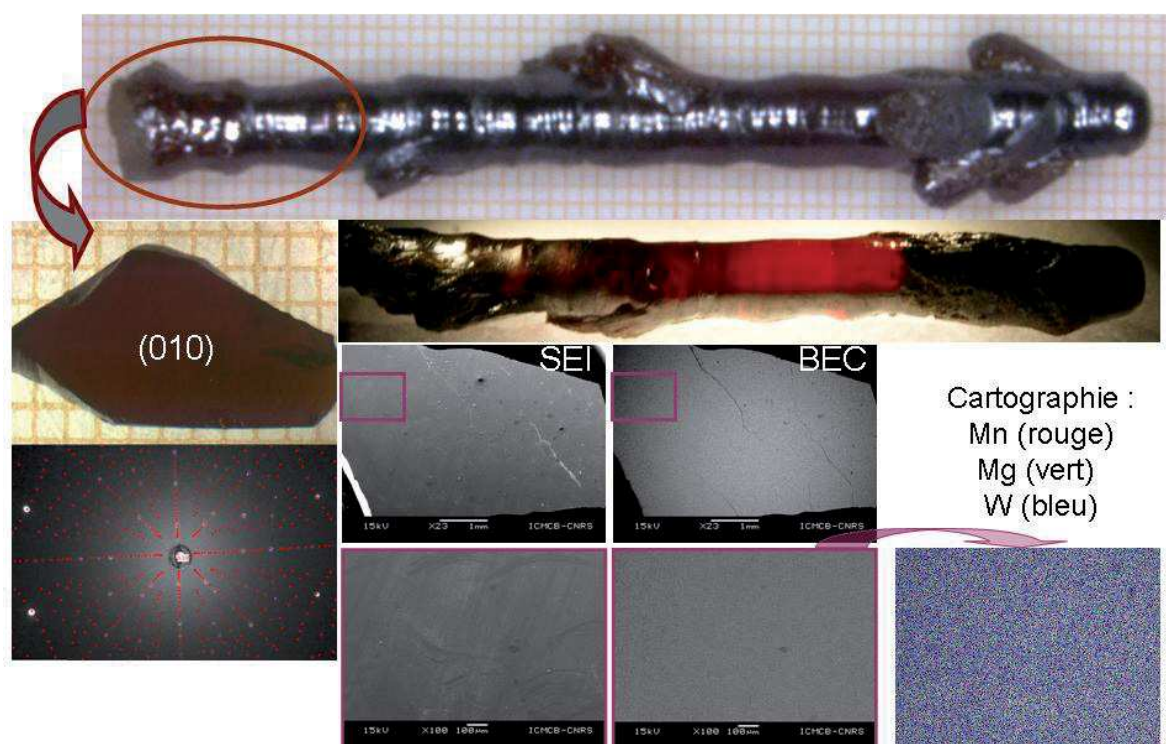


Figure IV. 16. Photos du barreau cristallisé de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ posé sur papier millimétré puis éclairé par une lampe dans le visible. Découpe d'un cristal dans le massif dont les plus grands volumes utiles sont orientées (010) par la méthode Laue. Les images MEB correspondent à la surface du plan (010). Cartographie réalisée par analyse EDS montrant l'homogénéité de composition chimique sur une surface de $\sim 1 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm}$.

La composition chimique du cristal a été évaluée par MEB (en grossissement x100) couplée à un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'analyse chimique effectuée a confirmé l'homogénéité de composition de l'ensemble mesuré. La composition calculée $\text{Mn}_{0,8(1)}\text{Mg}_{0,2(1)}\text{WO}_4$ est compatible avec la formulation $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$.

IV.3 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES TUNGSTATES

IV.3.1 Caractérisation des monocristaux MnWO_4 et $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$

Dans cette partie, nous présentons le résultat des mesures magnétiques sur la poudre de MnWO_4 et sur le cristal de MnWO_4 (Figure IV. 17. a). L'objectif premier étant de vérifier si la phase secondaire WO_3 observée en DRX sur poudre provient d'un écart à la stoechiométrie par rapport à la formulation nominale. Un tel écart peut affecter la réponse magnétique de MnWO_4 . Dans le matériau multiferroïque MnWO_4 , les températures de transition magnétique sont sensibles à la composition, et les valeurs relevées dans la poudre synthétisée coïncident avec celles répertoriés dans la littérature [11]. Cette observation nous indique que le barreau polycristallin utilisé durant la croissance, présente une phase majoritaire de formulation MnWO_4 . De manière similaire, nous vérifierons les températures de transition dans le cristal obtenu après croissance en four à image.

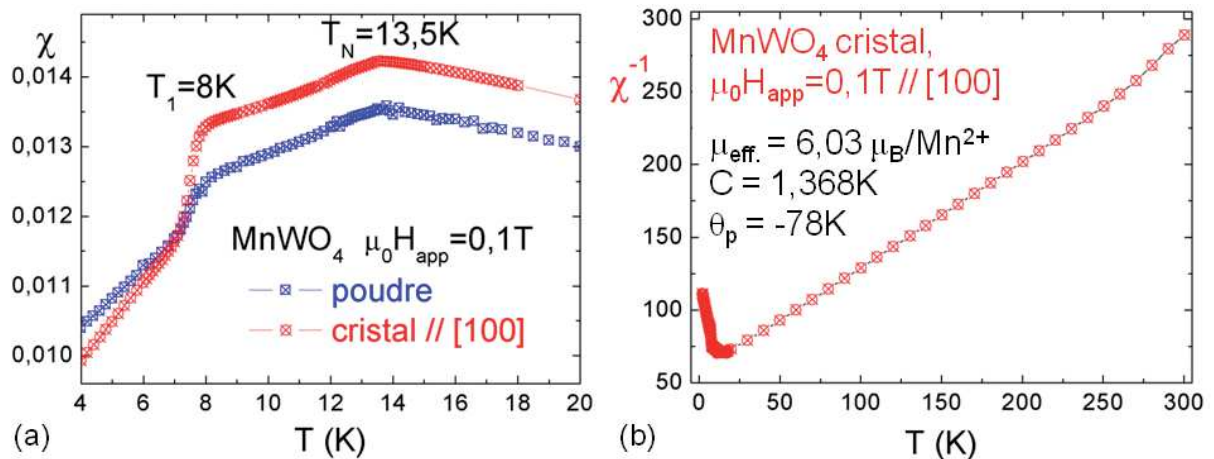


Figure IV. 17. Mesure magnétique sur (a) un échantillon polycristallin fritté et un cristal de MnWO_4 selon la direction $[100]$. (b) Inverse de la susceptibilité avec le moment effectif $\mu_{\text{eff.}}$, la constante de Curie C , et la température de Curie paramagnétique θ_p extraits des affinements de Curie-Weiss.

La dépendance en température de l'aimantation enregistrée sur un cristal de MnWO_4 issu de l'essai 3, le long de la direction $[100]$ sous un champ magnétique de 0,1T, coïncide avec celle, réalisée dans les mêmes conditions par Arkenbout *et al.* [11].

La température de Curie antiferromagnétique est évaluée autour de $\theta = -78\text{K}$, ce qui amène à un paramètre de frustration $\left| \frac{\theta_p}{T_N} \right|$ d'environ 5,8, signifiant une frustration magnétique, proche des paramètres de Curie-Weiss sur des données monocristal issus de la littérature (θ_p est compris entre -71K et -78K, avec $T_N = 13,5\text{K}$ [1, 9, 11, 33]).

L'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss dans la gamme de température $14\text{K} < T < 260\text{K}$ avec un moment effectif $\mu_{\text{eff.}} = 6,03 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ en accord avec celui attendu $\mu_{\text{théo.}} = 5,92 \mu_B$. A haute température une légère déviation du comportement de Curie-Weiss est observée à $T \sim 260\text{K}$. A ce jour, nous ignorons si cette déviation est due à la présence d'une impureté magnétique, à un artefact expérimental, ou à une autre origine. Les mesures magnétiques montrent néanmoins que la séquence de transition de phase typique de l'oxyde multiferroïque MnWO_4 est retrouvée dans le barreau d'alimentation et dans le massif à l'issue de la croissance. De plus les températures de transition coïncident avec celles répertoriées dans la littérature. On peut en conclure que l'impureté d'oxyde de tungstène détectée dans le barreau est sans conséquence, et que l'usage de la croissance par fusion de zone dans un four à image nous permettra d'obtenir des cristaux $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ représentatifs des céramiques précédemment étudiées.

La Figure IV. 18 montre les résultats des mesures magnétiques d'un échantillon fritté de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$, avant croissance, et d'un cristal orienté $[010]$ de cette même composition.

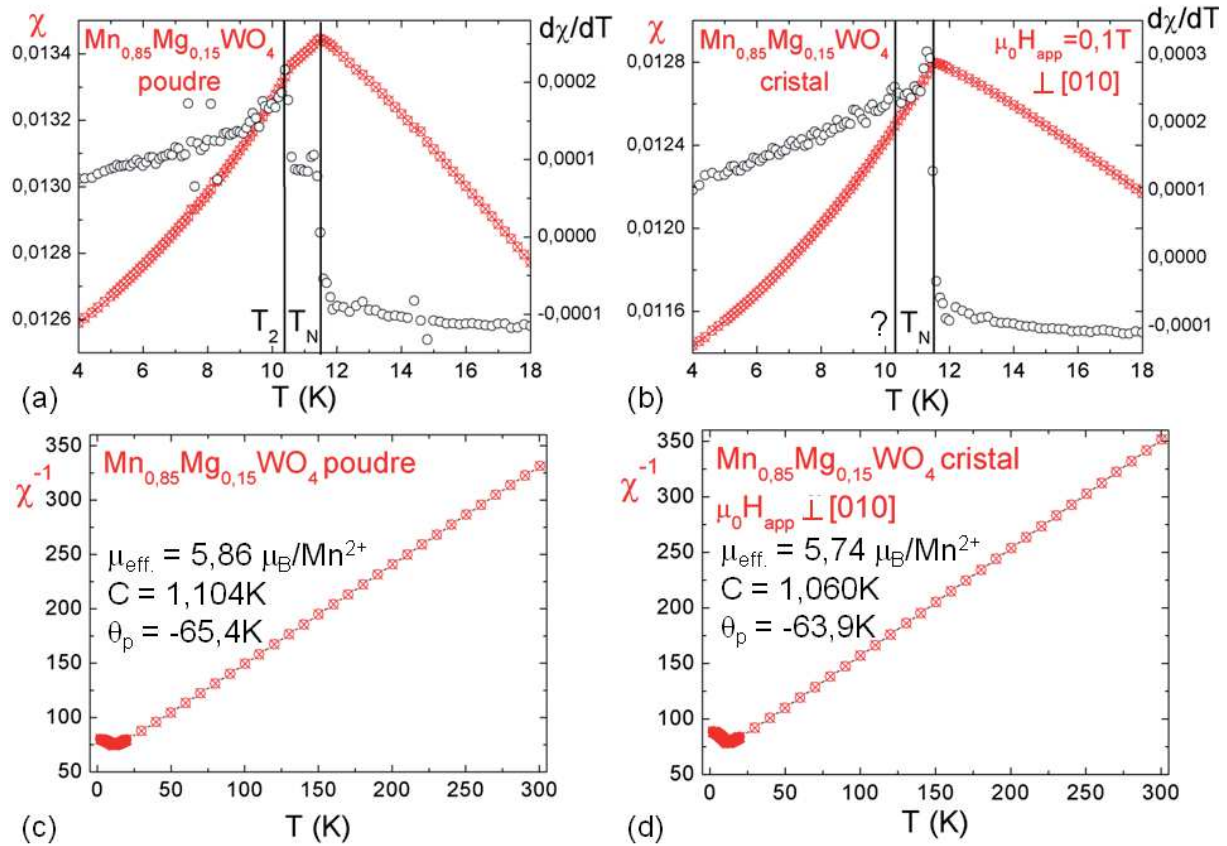


Figure IV. 18. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (a), (c) d'un échantillon polycristallin fritté et (b), (d) d'un cristal de $\text{Mn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{WO}_4$ orienté [010], sous un champ magnétique appliqué de 0,1 T. (a), (b) Les dérivées de la susceptibilité par rapport à la température permettent d'indiquer les températures de transition, T_2 et T_N (lignes verticales). (b) Le signal T_2 très faible (point d'interrogation) devra être confirmé par les mesures diélectriques. (c), (d) Les affinements Curie-Weiss permet d'extraire les valeurs de μ_{eff} , C et θ_p .

Les moments effectifs et les températures antiferromagnétiques de Curie issus des données poudre ($\mu_{\text{eff}}=5,86 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ et $\theta_p \approx -65\text{K}$) et cristal ($\mu_{\text{eff}}=5,74 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ et $\theta_p \approx -64\text{K}$) de $\text{Mn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{WO}_4$ sont proches de $\theta_p \approx -61\text{K}$ pour la même composition répertoriée dans la littérature [9]. Cependant les mesures SQUID montrent que les transitions antiferromagnétique-paramagnétique se produisent à des températures, $T_N=11,5\text{K}$, avec des températures antiferromagnétique de Curie évaluées autour de $\theta_p \approx -65\text{K}$ aussi bien sur l'échantillon polycristallin fritté (Figure IV. 18. a) que sur le cristal issu du four à image (Figure IV. 18. b), en accord avec l'étude de Meddar *et al.* [9] Le point important à souligner ici est que cette identité des températures de transition entre le barreau polycristallin et le massif cristallisé montre qu'ils possèdent la même composition chimique, et que cette composition chimique correspond à celle des céramiques précédemment étudiées. Néanmoins la transition de phase magnétique établie à $T_2=10,4\text{K}$ sur l'échantillon polycristallin est difficilement détectable sur le cristal et devra être confirmé par des mesures diélectriques.

Les anomalies ferroélectriques relevées sur le composé $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ sous forme de céramique densifiée et de cristal présentent une température de transition ferroélectrique-paraélectrique à $T_2=10,4\text{K}$ (Figure IV. 19) qui coïncide avec la valeur de $T_{\text{AF2-AF3}}$ extraite des mesures magnétiques. Le comportement multiferroïque est observé sur le cristal de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ orienté $[010]$ et confirme ainsi le caractère intrinsèque de l'état multiferroïque dans les tungstates de manganèse substitués par le magnésium.

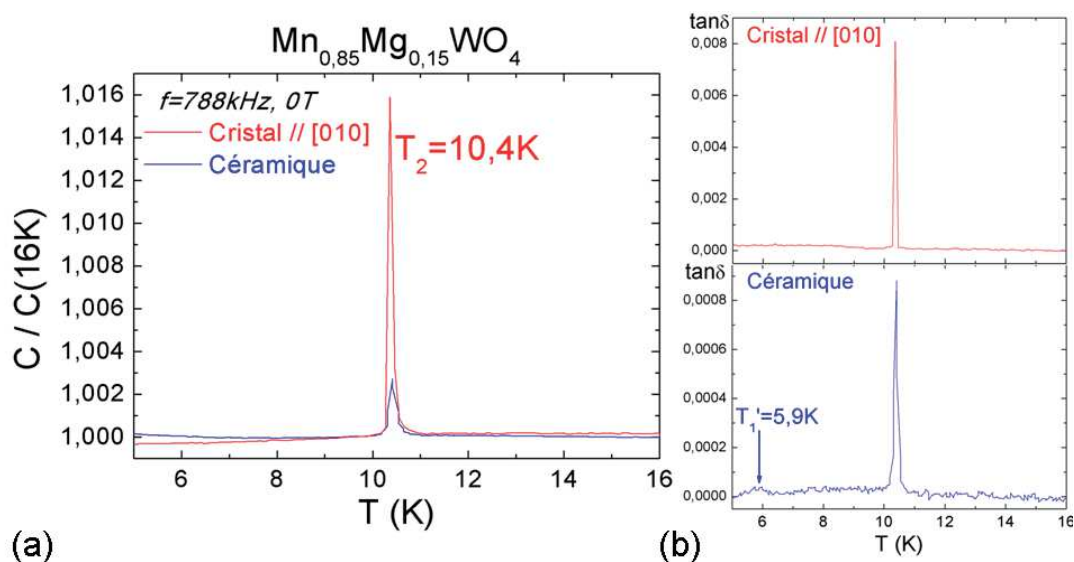


Figure IV. 19. (a) Dépendance en température de la capacité normalisée (par rapport à la capacité à 16K) sur une céramique (courbe bleue), et un cristal (courbe rouge) le long de la direction $[010]$, tous deux de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$. (b) Pertes diélectriques dans les mêmes échantillons. Durant la mesure diélectrique, le champ magnétique est nul.

La dépendance en température des pertes diélectriques dans la céramique révèle la présence d'une anomalie diélectrique à basse température, à $T_1'=5,9\text{K}$ (Figure IV. 19. b), en accord avec la valeur rapportée dans le diagramme de phase diélectrique des céramiques substituées $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ (Cf. Figure IV. 4). Cette anomalie diélectrique est absente dans le monocristal $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ orienté $[010]$. Cette absence pourrait s'expliquer par une réponse diélectrique anisotrope associée à cette anomalie. Un effet d'ordre/désordre, pourrait également être à l'origine de cette signature diélectrique, les vitesses de refroidissement de la céramique et du cristal étant différentes et conduisant à des états d'ordre (ou de désordre) différents. En perspective à cette étude, les mesures diélectriques des monocristaux orientés $[100]$ et $[001]$ ainsi que des mêmes cristaux recuits pourraient être envisagées, à condition d'obtenir des cristaux de diamètre suffisant pour permettre de telles découpes.

Des mesures par diffraction neutronique permettraient de suivre l'évolution de la structure magnétique en température ($T < 20\text{K}$) et sous application d'un champ magnétique ($0 < H < 7,5\text{T}$). Ces analyses sont prévues au LLB (Laboratoire Léon Brillouin) de Saclay, sur

l'instrument 6T2, du cristal de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ (massif cristallisé pris en photo sur la Figure IV. 16). En préambule à cette étude, une vérification de la qualité du barreau, par mesure d'une "rocking-curve" autour d'un pic de diffraction judicieusement choisi, sera réalisée en vue d'établir l'extension en volume du monocristal qui sera sélectionné. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, cette mesure n'a pu être réalisée en raison de l'importante surcharge expérimentale concernant cet instrument.

IV.3.2 Etude des poudres frittées de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{M}_{0,15}\text{WO}_4$ avec $\text{M}=\text{Ca}, \text{Cd}$

L'étude diélectrique sur les céramiques de $\text{Mn}_{1-x}\text{MWO}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}$ et Zn) réalisée sous champ magnétique [10] a, par ailleurs, permis de confirmer une différence de comportement entre les échantillons contenant du magnésium et ceux contenant du zinc à basse température. Ces différences de comportement sont difficilement explicables en termes cristallochimiques, les rayons des ions Mg^{2+} et Zn^{2+} étant très proches. Nous pouvons alors envisager que ce sont les configurations électroniques externes de ces ions ($\text{Mg}^{2+} : 3s^0 3d^0$; $\text{Zn}^{2+} : 4s^0 3d^{10}$) qui influent sur les interactions de super-superéchange à l'origine de la frustration au sein des chaînes d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$.

Nous nous sommes alors intéressés à une nouvelle substitution, dans des échantillons frittés, par deux autres ions diamagnétiques : Ca^{2+} et Cd^{2+} . La synthèse des poudres de $\text{Mn}_{0,85}\text{M}_{0,15}\text{WO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}$ et Cd) s'effectue par réaction à l'état solide à partir des oxydes de tungstène WO_3 , et des carbonates de manganèse MnCO_3 , de calcium CaCO_3 , et de cadmium CdCO_3 .

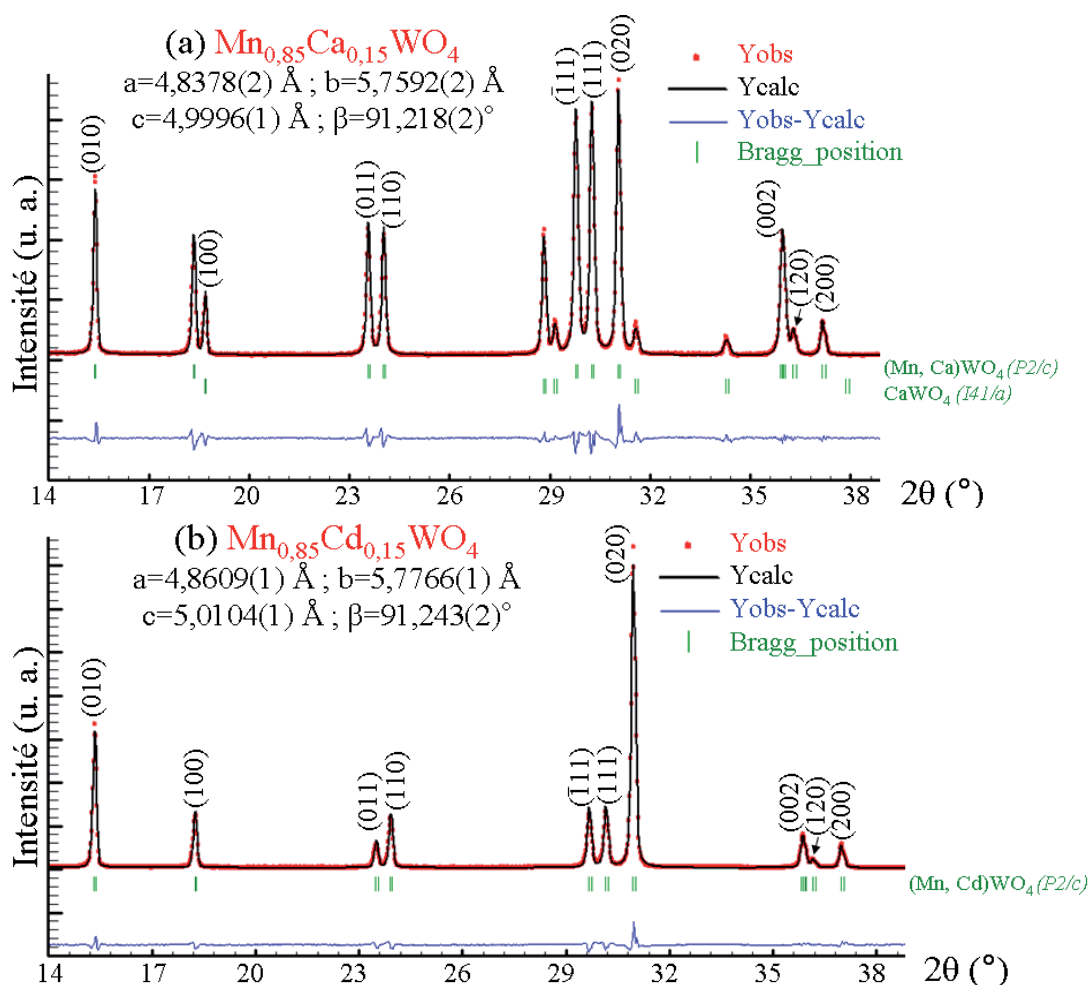


Figure IV. 20. Portion du diagramme de DRX avec affinement de profil des poudres de (a) $\text{Mn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{WO}_4$ biphasée, montrant la présence de CaWO_4 comme phase secondaire et (b) $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ monophasée.

L'ajout de calcium en substitution du manganèse dans $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ pour un taux de substitution de $x=0,15$ entraîne la formation d'échantillons biphasés. La poudre analysée par DRX (Figure IV. 20. a) présente en effet une phase isostructurale au tungstate de manganèse MnWO_4 , et le composé CaWO_4 . Cette observation nous indique que la solution solide de $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ monophasée n'existe probablement que pour une gamme de compositions limitée et en tout état de cause pour $x < 0,15$. L'affinement de profil conduit à des paramètres de maille légèrement supérieurs dans le composé substitué par le calcium, par comparaison avec MnWO_4 .

En comparaison, les poudres de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ sont monophasées (Figure IV. 20. b). Les valeurs de paramètres de maille dans $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ (a=4,86 Å ; b=5,78 Å et c=5,01 Å) sont supérieures aux mêmes paramètres relevés dans MnWO_4 (a=4,83 Å ; b=5,76 Å et c=5,00 Å sur la Figure IV. 8. a). Ces écarts significatifs sont en accord avec la substitution du manganèse avec $r_{\text{Mn}}^{2+}=0,83$ Å par le cadmium avec $r_{\text{Cd}}^{2+}=0,95$ Å [34].

Les mesures magnétiques sur les poudres $\text{Mn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{WO}_4$ et $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ sont représentées sur la Figure IV. 21.

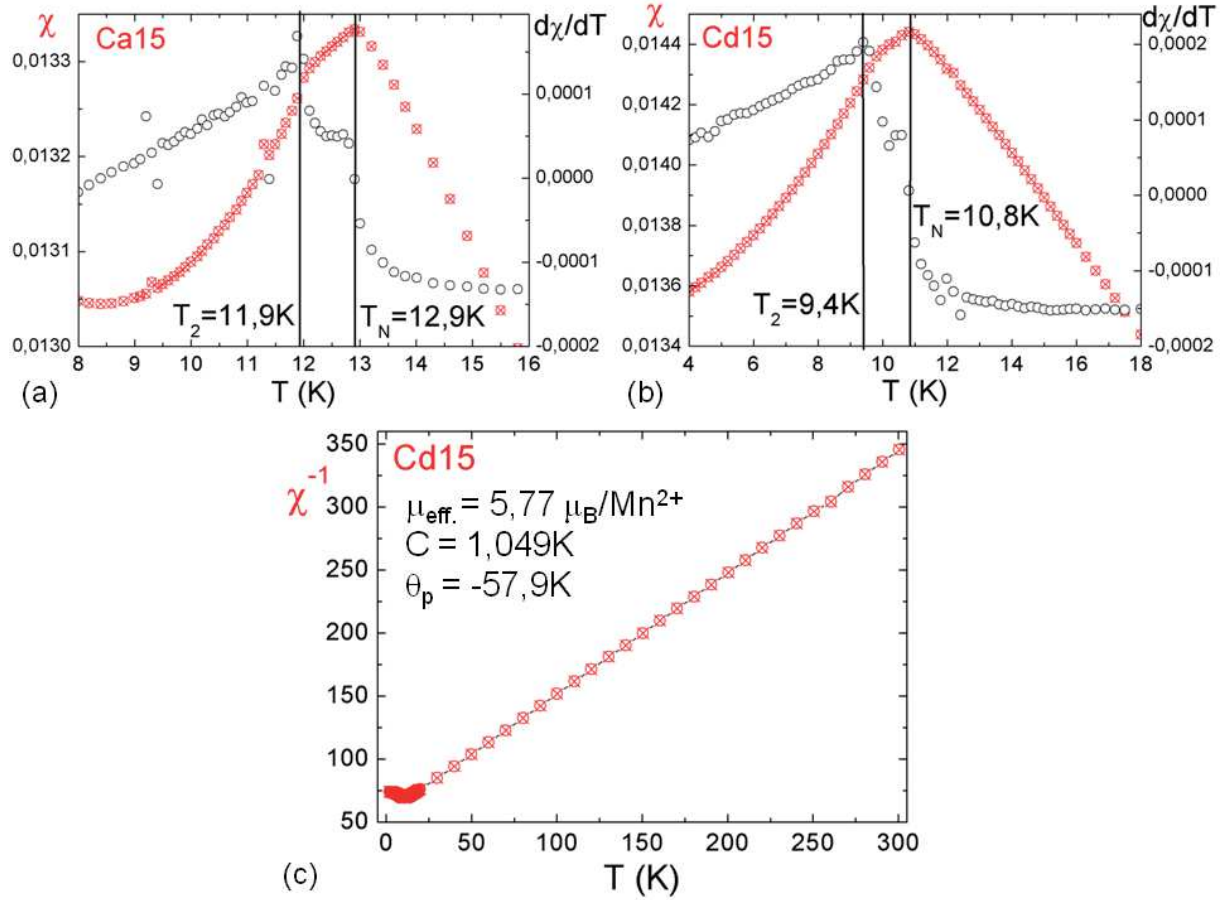


Figure IV. 21. Susceptibilité magnétique des poudres de (a) $\text{Mn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{WO}_4$ (Ca15) et (b) $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ (Cd15) mesurées sous un champ magnétique de 0,1T. (c) Inverse de la susceptibilité magnétique de la poudre monophasée.

Dans les poudres substituées par le calcium (Figure IV. 21. a), les températures de transition $T_2=11,9\text{K}$ et $T_N=12,9\text{K}$ sont proches de celle du composé MnWO_4 ($T_2=12,3\text{K}$ et $T_N=13,5\text{K}$). Ce comportement magnétique est en accord avec la détection de la phase secondaire CaWO_4 par DRX sur les poudres de composition nominale $\text{Mn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{WO}_4$. Il serait intéressant de vérifier dans $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ la teneur en scheelite de poudres de composition moins riche en calcium, avec $x=0,05$ par exemple.

Après avoir obtenu des échantillons pulvérulents monophasés de composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$, nous avons pu observer par mesures SQUID le comportement typique des systèmes dérivés de MnWO_4 avec des transitions de phase T_2 et T_N à 9,4K et 10,8K, respectivement (Figure IV. 21. b). L'abaissement significatif des températures T_N dans $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$ ($T_N=10,8\text{K}$) comparé à $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ ($T_N=11,5$) ou à MnWO_4 ($T_N=13,5$) suggère l'affaiblissement des interactions magnétiques, en accord avec l'ajout d'ions diamagnétiques de grande taille ($r_{\text{Cd}^{2+}} > r_{\text{Mn}^{2+}}$). La valeur négative de la température de

Curie estimée à -58K confirme le comportement antiferromagnétique de la céramique $\text{Mn}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{WO}_4$.

Cette étude préliminaire pourrait être reprise dans de futurs travaux en particulier pour établir le comportement multiferroïque sur les céramiques de formulation $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$ avec $\text{M}=\text{Ca}$ (et $x \leq 0,15$ dans ce cas) et Cd. La transition « T_1' » n'étant observée que par mesures diélectriques dans les échantillons substitués, l'étude diélectrique sur ces nouvelles compositions sous forme de céramiques frittées devient alors une perspective intéressante.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

De manière générale, un des paramètres d'évaluation de la croissance est la composition du cristal qui doit être la plus proche possible de celle du barreau d'alimentation. Les massifs cristallisés de MnWO_4 et de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ obtenus par fusion de zone au four à image possèdent la même composition chimique que celle des barreaux polycristallins, résultats confirmés par les analyses DRX, MEB, la magnétométrie SQUID et les mesures diélectriques.

Les conditions de croissance optimisées, avec les vitesses de rotation et de translation appropriées du barreau d'alimentation et du germe polycristallin, sous atmosphère CO_2 dans MnWO_4 et sous air dans $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$, conduisent à la formation de cristaux de haute qualité. Le succès de ces croissances réside dans les efforts investis lors de l'étape de préparation des barreaux par pressage isostatique à froid. De très nombreuses tentatives ont été nécessaires à l'obtention de barreaux de bonne tenue mécanique. Leur frittage a aussi dû être optimisé pour obtenir des barreaux des compositions désirées et de densité suffisamment importante pour assurer leur tenue mécanique durant la croissance. Ces travaux préliminaires sont incontournables à la croissance cristalline au four à image.

Les mesures magnétiques combinées à des mesures diélectriques sur un monocristal $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ dont les faces principales sont orientées perpendiculairement à [010] ont confirmé son comportement multiferroïque. La température de transition ferroélectrique-paramagnétique, $T_2=10,4\text{K}$, et la température de transition antiferromagnétique-paramagnétique, $T_N=11,5\text{K}$, sont identiques aux températures de transitions mesurées dans des céramiques témoins correspondant au barreau d'alimentation, et cohérentes avec la littérature. L'anomalie diélectrique supplémentaire détectée dans les céramiques $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ à $T_1'=5,9\text{K}$ n'est pas détectée dans le monocristal de même composition,

dans les conditions de mesures utilisées (électrodes orientées perpendiculairement à $[010]$). Des mesures diélectriques sur des cristaux équipés d'électrodes orientées perpendiculairement aux directions $[100]$ et $[001]$ (sous réserve que leur taille permette de telles découpes), voire sur des cristaux recuits, permettraient peut-être de détecter cette anomalie à basse température et d'évaluer l'implication d'effets d'ordre/désordre et/ou de propriétés diélectriques anisotropes en lien avec cette anomalie. Une telle étude pourrait également être réalisée sur des monocristaux issus de la solution solide $\text{Mn}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$, au sein de laquelle des anomalies diélectriques similaires ont été détectées. L'amplitude plus importante de ces anomalies et l'augmentation des températures de transition induite par la substitution Mo/W [35] pourrait faciliter l'identification des mécanismes en jeu.

Des études par diffraction neutronique sur monocristal de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ sont également prévues pour étudier la structure nucléaire et magnétique en température et sous champ magnétique. L'objectif principal est de préciser la nature de l'anomalie diélectrique à basse température présente dans les composés dérivés du multiferroïque MnWO_4 , ce qui est rendu possible par l'obtention des monocristaux. La stratégie de cette étude sur monocristal sera construite à partir des résultats obtenus par DN sur poudre (Instrument G4-1 du LLB de Saclay) concernant la composition $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ [9]. Le satellite magnétique $(111)^-$ caractéristique de l'état AF2, ainsi que les réflexions affectées par la transition à T_1' pourront faire l'objet d'un suivi en température (Figure IV. 22).

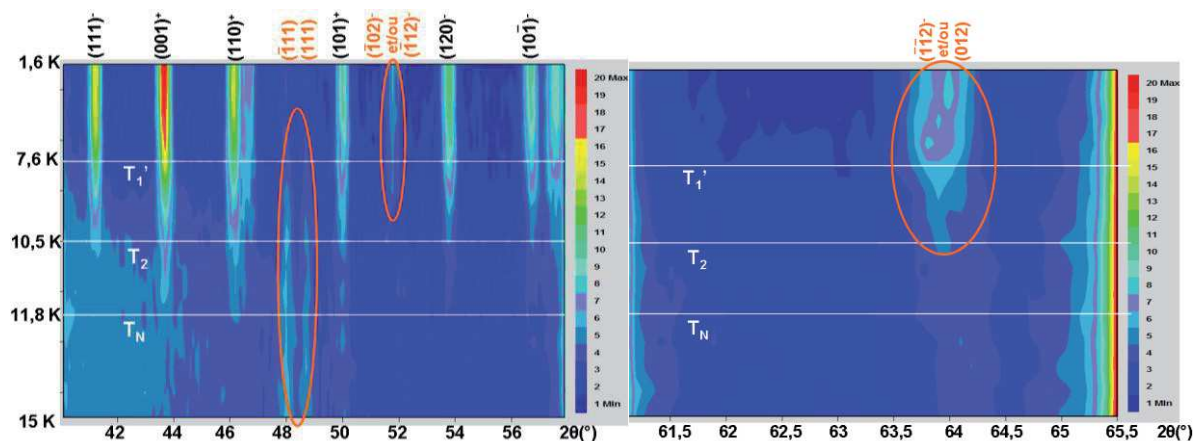


Figure IV. 22. Evolution en température avec les intensité intégrées (à droite) des contributions magnétiques et nucléaires indexées par DN sur poudre de $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$. Les cercles indiquent les réflexions nucléaires et/ou magnétiques modifiées à T_1' [36].

Des modifications sensibles à T_1' sont observées sur des contributions magnétiques et/ou nucléaires. Les données poudre ne permettent cependant pas d'élucider la nature nucléaire ou magnétique de la transition, et encore moins sa force motrice. Le suivi, par DN sur monocristal, de plusieurs réflexions affectées par la transition à T_1' (telles que $(\bar{1}11)$,

(111), ($\bar{1}02$), ($\bar{1}12$), ($\bar{1}\bar{1}2$), pourrait apporter des éléments de réponse. La stabilité de l'état ferroélectrique magnétiquement induit dans la céramique $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$ suggère une force motrice d'origine cristalline et non magnétique. Ceci est confirmé par le fait que les réflexions ($\bar{1}11$) et (111), purement nucléaires, sont affectées par la transition intervenant à T_1 '. Le couplage entre les ordres antiferromagnétique et ferroélectrique observé dans MnWO_4 serait alors gouverné par des interactions spin-réseau. L'existence d'un tel couplage a été prouvée expérimentalement lors de mesures dilatométriques sur un monocristal de MnWO_4 [37]. Chaudhury *et al.* révèlent des anomalies dans l'évolution thermique des paramètres de maille à la température T_1 , qui présentent une forte anisotropie, le paramètre a étant le plus affecté. Cette étude dilatométrique révèle ainsi un couplage magnétoélastique dans MnWO_4 qui pourrait intervenir dans le système substitué, ce que les monocristaux obtenus au cours de ce travail pourraient permettre de confirmer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, *Phys. Rev. Let.*, 97 (2006), 097203.
- [2] A. W. Sleight, *Acta Cryst. B*, 28 (1972), 2899.
- [3] H. Dachs, H. Weitzel, E. Stoll, *Solid State Commun.*, 4 (1966), 473.
- [4] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohatý, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, D. Khomskii, *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 (2006), 471-475.
- [5] C. P. Landee, E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976), 663.
- [6] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet, H. Fuess, *Phys. Rev. B*, 48 (1993), 6087.
- [7] F. Ye, R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. A. Mook, Y. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, 83 (2011), 140401.
- [8] C. Tian, C. Lee, H. Xiang, Y. Zhang, C. Payen, S. Jobic, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B*, 80 (2009), 104426.
- [9] L. Meddar, M. Josse, P. Deniard, C. La, G. André, F. Damay, V. Petricek, S. Jobic, M.-H. Whangbo, M. Maglione, C. Payen, *Chem. Mater.*, 21 (2009), 5203-5214.
- [10] M. Josse, L. Meddar, P. Deniard, S. Jobic, C. Payen, R. Decourt, M. Maglione, *Ferroelectrics*, 428 (2012), 94-100.
- [11] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, T. Kimura, *Phys. Rev. B*, 74 (2006), 184431.
- [12] L. G. Van Uitert, J.J. Rubin, W.A. Bonner, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46 (1963), 512.
- [13] B. M. Wanklyn, *J. Mater. Sci.*, 7 (1972), 813-821.
- [14] D. Schultze, K.-Th. Wilke, Ch. Waligora, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967), 184-91.

- [15] H. Ehrenberg, H. Weitzel, C. Heid, H. Fuess, G. Wltschek, T. Kroener, J. van Tol, M. Bonnet, *J. Phys. Condens. Matter*, 9 (1997), 3189-3203.
- [16] H. Ehrenberg, H. Weitzel, R. Theissmann, H. Fuess, L.M. Rodriguez-Martinez, S. Welzel, *Physica B*, 276-278 (2000), 644-645.
- [17] P. Becker, *Laser Phys. Letter*, 4 (2007), 884.
- [18] L. Dura, H. Gibhardt, J. Leist, P. Becker, L. Bohaty, G. Eckold, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24 (2012), 335901.
- [19] B. Kundys, C. Simon, C. Martin, *Phys. Rev. B*, 77 (2008), 172402.
- [20] H. Sagayama, K. Taniguchi, N. Abe, T. Arima, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, *Phys. Rev. B*, 77 (2008), 220407.
- [21] K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, *Phys. Rev. B*, 77 (2008), 064408.
- [22] N. Stüßer, Y. Ding, M. Hofmann, M. Reehuis, B. Ouladdiaf, G. Ehlers, D. Günther, M. Meißner, M. Steiner, *J. Phys. Condens. Matter*, 13 (2001), 2753-2766.
- [23] M. Maczka, M. Ptak, K. Hermanowicz, A. Majchrowski, A. Pikul, J. Hanuza, *Phys. Rev. B*, 83 (2011), 174439.
- [24] R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, 77 (2008), 104406.
- [25] F. Ye, Y. Ren, J. A. Fernandez-Baca, H. A. Mook, J. W. Lynn, R. P. Chaudhury, Y.-Q. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, 78 (2008), 193101.
- [26] R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *New Journal of Physics*, 11 (2009), 033036.
- [27] R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, F. Ye, J. Fernandez-Baca, H. Mook, J. Lynn, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), 07D913.
- [28] Y. S. Song, L. Q. Yan, B. Lee, S. H. Chun, K. H. Kim, S. B. Kim, A. Nogami, T. Katsufuji, J. Schefer, J.-H. Chung, *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 214418.
- [29] K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, C. W. Chu, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012), 07D903.
- [30] K.-C. Liang, Y.-Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, H. A. Mook, C. W. Chu, *New J. of Phys.*, 14 (2012), 073028.
- [31] F. Ye, S. Chi, J. A. Fernandez-Baca, H. Cao, K.-C. Liang, Y. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, 86 (2012), 094429.
- [32] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann (Eds.), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1-2 (1991).
- [33] H. Dachs, *Solid State Commun.*, 7 (1969), 1015-1017.
- [34] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25 (1969), 925-946.
- [35] L. Meddar, M. Josse, M. Maglione, A. Guet, C. La, P. Deniart, R. Decourt, C. Lee, C. Tian, S. Jobic, M.-H. Whangbo, C. Payen, *Chem. Mater.*, 24 (2012), 353-360.
- [36] L. Meddar, C. Payen, M. Josse, communication privée.
- [37] R.P. Chaudhury, F. Yena, C.R. dela Cruz, B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu, *Physica B*, 403 (2008), 1428-1430.

Conclusion générale

La charpente TTB est une candidate légitime pour la conception et le développement de matériaux fonctionnels, grâce à sa flexibilité cristallochimique, largement démontrée dans la littérature et mise à profit dans les travaux présentés dans ce mémoire. Les matériaux de structure TTB présentent aussi une grande versatilité fonctionnelle, puisqu'on peut en obtenir, des propriétés telle que la ferroélectricité, bien entendu, mais aussi la piézoélectricité [1], l'optique non-linéaire [2], la luminescence [3], la conduction mixte [4], la photocatalyse [5], le magnétisme [6], etc.

Comme cela a été rappelé dans le premier chapitre de ce mémoire, la cristallochimie de la charpente TTB n'est cependant qu'imparfaitement comprise, en raison de l'existence de modulations structurales aperiodiques qui compliquent grandement l'analyse de la structure cristalline et l'établissement de relations composition-structure-propriétés. Il est probable, néanmoins, que la complexité structurale des TTB soit responsable, directement ou indirectement, de la richesse de leurs propriétés physiques et des comportements originaux qu'ils peuvent présenter. Parmi ces comportements originaux, on trouve bien entendu les "composites cristallochimiques" multiferroïques [7-8], mais aussi des crossovers d'un état relaxeur vers un état ferroélectrique, tel que celui rencontré dans la solution solide $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [9-10].

C'est sur ce dernier type de comportement que s'est focalisé le second chapitre de ce mémoire, qui concerne l'étude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$. Après avoir établi que cette solution solide s'étend sur tout le domaine de composition, une étude structurale par DRX et DN sur poudre a montré que la structure cristalline doit être décrite dans le système quadratique. La diffraction neutronique a en particulier montré que l'utilisation d'un modèle orthorhombique "pseudo-quadratique" (groupe d'espace Pba2 [7]), s'il conduit à de bons résultats en DRX, n'est pas applicable aux données de la diffraction neutronique sur poudre. La description de la structure en symétrie quadratique conduit de plus à des environnements plus homogènes (en termes de distances et d'angles de liaisons) au sein d'une série d'échantillons. Cela permet d'analyser cristallochimiquement la structure de base et son évolution, ce qui n'était pas possible à partir d'un modèle pseudo-quadratique (les environnements et leurs évolutions étaient suffisamment incohérents d'un échantillon à l'autre pour empêcher ce type d'analyse). Les mesures diélectriques ont révélé l'existence d'un crossover relaxeur-ferroélectrique dans la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$, avec un

domaine d'existence plus restreint que celui observé dans le système $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Des caractérisations diélectriques avancées (pyrocourants, cycles ferroélectriques, résonances piezoélectriques...) ont produit de nombreux éléments expérimentaux soutenant la nature relaxeur de l'état diélectrique observé à basse température, et aucun élément soutenant un état de verre dipolaire proposé dans une récente controverse [11].

Pour aller plus loin dans la compréhension des transitions diélectriques observées dans ses systèmes, et de leur cristallographie, la croissance cristalline s'est avérée incontournable. L'utilisation de la méthode de croissance reprise des travaux d'E. Castel [12] durant sa thèse s'est avéré être un succès. C'est dans le chapitre III que sont décrits les conditions de croissance optimisées ayant permis l'obtention de cristaux des TTB de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu ; notés BLnFNO) de taille sub-centimétrique jusqu'à centimétrique, taille indispensable à l'étude diélectrique [13]. La croissance cristalline par la méthode du flux en creuset platine scellé sous atmosphère contrôlée s'est avéré un choix judicieux. Les cristaux de BLnFNO présentent une structure TTB et une déviation par rapport à la composition nominale. Néanmoins ils correspondent à des formulations thermodynamiquement stables et proches de la formulation $\text{Ba}_2\text{Ln}_{1-x}\text{Fe}_{1-3x/2}\text{Nb}_{4+3x/2}\text{O}_{15}$, elle-même semblable à celle des céramiques homologues stabilisant une phase ferrimagnétique. Les monocristaux BLnFNO (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu) ont révélé un comportement relaxeur, comparable aux céramiques relaxeurs (La et Pr). Cela fait de cette série de cristaux une base solide pour l'étude du comportement relaxeur dans les TTB. Le changement de comportement diélectrique (la ferroélectricité est observée dans les céramiques Nd, Sm, Eu) est probablement lié à un fort taux de lacunes en sites carrés dans les cristaux. Ces observations promettent également une meilleure compréhension de la cristallographie des composés niobates : la formulation des céramiques ("composites cristallographiques" multiferroïques) présente un mécanisme de compensation du déficit en Ln^{3+} différent de celui des cristaux (relaxeurs paramagnétiques).

L'étude structurale par DRX sur monocristal a révélé pour la première fois, dans l'ensemble de ces compositions, l'existence d'une structure modulée incommensurable. L'affinement de la structure de base a prouvé des distorsions octaédriques gouvernées par la taille des lanthanides et leur teneur. L'analyse approfondie de la structure TTB, décrite dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$, suggère l'existence de moments dipolaires associés au site octaédrique M(2) (position de Wyckoff $8i$, $P4/\text{mbm}$), orientés dans le plan (a,b). Ces moments dipolaires sont équivalents par une symétrie d'ordre 4 et en conséquence, organisés antiferroélectriquement à température ambiante. Etudier l'influence de la modulation

structurale sur les dipôles détectés dans la structure de base sera probablement crucial. L'affinement de la structure dans le formalisme du superspace est désormais possible, grâce aux monocristaux disponibles, dans le but ultime d'établir une relation entre la structure cristalline et les propriétés macroscopiques de ces TTB.

C'est dans cette même perspective que s'est orienté le dernier chapitre axé sur l'obtention de monocristaux dérivé du multiferroïque MnWO_4 . Les céramiques multiferroïques $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ présentent des anomalies diélectriques inattendues à basse température [14]. Afin d'élucider la réponse diélectrique de ces composés substitués, l'élaboration de monocristaux et leur caractérisation ont été envisagées par la croissance cristalline par fusion de zone. Les nombreux essais se sont portés sur la préparation des barreaux en presse isostatique, qui constitue une étape incontournable à la croissance cristalline au four à image. Les efforts investis dans les conditions expérimentales a conduit à l'obtention de monocristaux de composition recherchée, $\text{Mn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{WO}_4$. Bien que l'anomalie diélectrique supplémentaire détectée dans les céramiques soit absente dans le monocristal, absence a priori due aux conditions de caractérisations, les résultats préliminaires obtenus ont l'avantage d'exister et d'offrir une stratégie pour une étude par diffraction neutronique sur monocristal.

En conclusion, les travaux menés dans cette thèse ont permis une progression significative dans la compréhension de la cristallographie et des propriétés diélectriques des TTB. Une contribution particulière concerne l'état relaxeur dans les TTB. Des observations expérimentales soutiennent la nature relaxeur de l'état basse température dans les solutions solide présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique. Des monocristaux relaxeurs de structure TTB ont également été obtenus. Dans toutes les études structurales, des moments dipolaires orientés dans le plan (a,b) et organisés antiferroélectriquement ont été identifiés. Les monocristaux ont par ailleurs systématiquement montré une structure modulée à température ambiante. Ces résultats ouvrent d'importantes perspectives pour la compréhension cristallographique de la charpente TTB et l'établissement de relations entre composition, structure et propriétés. L'étude de céramiques issues de nouvelles solutions solides susceptible de présenter des crossover ferroélectrique-relaxeur, et leur caractérisation diélectrique avancée, pourrait permettre d'établir la nature de la force motrice à l'origine de ce comportement particulier. La caractérisation structurale (analyse de la structure modulée) et physique (mesures diélectriques avancées) plus poussée des monocristaux obtenus au cours de ce travail pourrait permettre d'élucider les mécanismes microscopiques à l'origine du comportement relaxeur.

Références bibliographiques de la conclusion générale

- [1] P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009), 5049-5062.
- [2] J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 11 (1967), 269-271.
- [3] M. Bettinelli, A. Speghini, A. Ródenas, P. Molina, M. de la O Ramírez, B. Capote, D. Jaque, L. E. Bausá, J. G. Solé, *J. Lumin.*, 307 (2007), 122-123.
- [4] A. Kaiser, J. L. Bradley, P. R. Slater, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, 135 (2000), 519-524.
- [5] A. Kudo, H. Okutomi, H. Kato, *Chem. Lett.*, 29 (2000), 1212-1213.
- [6] S. Giri, K. Ghoshray, *Phys. Rev. B*, 57 (1998), 5918-5922.
- [7] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, 11 (2009), 1118-1123.
- [8] E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, *J. magn. magn. mater.*, 321 (2009), 1773-1777.
- [9] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009), 452201.
- [10] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr.*, 59 (2012), 1879-1882.
- [11] V. A. Stephanovich, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22 (2010), 235902, 1-5.
- [12] E. Castel, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$* , Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [13] M. Albino, P. Veber, E. Castel, M. Velázquez, K. Schenk, G. Chapuis, M. Lahaye, S. Pechev, M. Maglione, M. Josse, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 15 (2013), 2817-2825.
- [14] L. Meddar, M. Josse, P. Deniard, C. La, G. André, F. Damay, V. Petricek, S. Jobic, M.-H. Whangbo, M. Maglione, C. Payen, *Chem. Mater.*, 21 (2009), 5203-5214.

Annexes. Techniques expérimentales

A.1 SYNTHÈSE DES MATERIAUX

La synthèse, ainsi que le frittage des pastilles et des barreaux des composés Nb-Ta et des tungstates ont été effectuée dans un four à moufle étalonné. Les températures programmées sur la consigne du régulateur Eurotherm sont comparées aux températures mesurées à l'aide d'un thermocouple sur la Figure A. 1 .

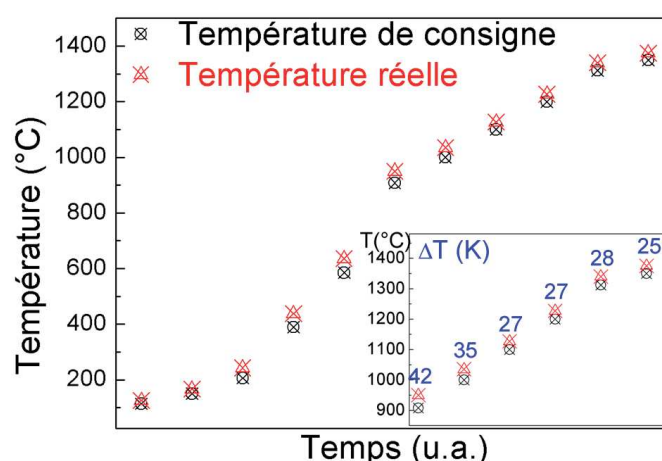


Figure A. 1. Courbe d'étalonnage du four à moufle utilisé pour le chamottage et le frittage des céramiques. Insert : écart entre la température de consigne et la température réelle.

Aux hautes températures ($>800^{\circ}\text{C}$), nous relevons un écart compris entre 25 et 40°C entre la consigne et la température réelle dans le four, avec dans toute la gamme de température sondée, des températures de consigne inférieures à la réalité. Durant cette thèse, nous avons choisi d'ajouter 20°C aux températures de consigne lors des traitements thermiques.

Pour l'étude diélectrique et structurale des niobotantalates (chapitre II), des charges de 2 g ou de 10 g sont préparées, la quantité maximale étant nécessaire pour l'étude par DN. Pour la synthèse et le frittage, à des températures de 1280°C et de 1340°C respectivement, les pastilles ($\varnothing \sim 1,3\text{cm}$ et de hauteur 1cm à la synthèse, et $\varnothing \sim 8\text{mm}$ et d'épaisseur inférieure à 1mm pour le frittage) sont posées sur des plaques de platine placées dans une nacelle en alumine frittée. Entre cette étape et le frittage, les pastilles sont broyées manuellement dans un mortier en agate ou à l'aide d'une boule vibrante (environ 30 minutes). Pour la préparation des 80g de charges des tungstates (chapitre IV), des pastilles de diamètre 56 mm sont préparées pour la synthèse (aux températures de 850°C et 870°C) puis les poudres sont placées dans un creuset en platine (aux températures de 1000°C et 1050°C).

A.2 ANALYSE CHIMIQUE

A.2.1 Microsonde de Castaing

Coll. Michel Lahaye du CeCaMA

L'analyse chimique a été effectuée par microsonde de Castaing à l'aide de l'instrument CAMECA SX100 sur la surface des céramiques $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ et des cristaux $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu) polis et placés dans une résine d'enrobage. Avant l'analyse de la composition chimique, les céramiques frittées ($1300^\circ\text{C}/6\text{h}$) de LnNbO_4 ont été préparées (*Dominique Michau, Ingénieur de Recherche dans l'équipe*), puis utilisées en tant qu'étalons pour l'estimation des teneurs en lanthanides. Les calculs de concentration des autres cations (baryum, fer et niobium) sont réalisés à partir des étalons de référence de composition connue (BaF_2 , Fe et Nb métalliques).

La microsonde permet de quantifier les éléments chimiques dans un très petit volume, de l'ordre de quelques μm^3 . L'analyse de la composition chimique a été effectuée sur la surface des pastilles ou des cristaux recouvertes d'un dépôt d'or.

A.2.2 XPS

Coll. Christine Labrugère du CeCaMA

Les analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL. Au cours de l'analyse XPS, des photons (source RX Mg $K\alpha$ non-monochromatisée, avec $h\nu=1253,6$ eV, activée à 10 kV et 10 mA) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. La pression dans la chambre pendant les mesures était de l'ordre de 10^{-7} Pa. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie de liaison E_l (binding energy BE). Les spectres généraux (0-1150 eV), saisis avec une énergie de passage de 150 eV, obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques de la surface de l'échantillon sur un diamètre d'environ 150 μm dans notre étude.

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, un effet de charge qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie de liaison plus proche de la réalité. Un élément régulièrement utilisé pour ces corrections, le carbone de contamination (pic $C1s$ à une énergie de liaison de 284,7 eV) est choisi comme référence pour calibrer l'énergie des pics dans notre étude. Les cristaux ont été préalablement plongés dans un bain d'éthanol placé dans une cuve à ultrasons afin d'enlever la couche de pollution superficielle contenant essentiellement du carbone.

Les spectres dits haute résolution pour chaque élément sont alors saisis avec une énergie de passage de 40 eV exploités en utilisant le logiciel de modélisation AVANTAGE de ThermoFisher Scientific. Ce logiciel permet un traitement des spectres par décomposition des pics à l'aide de composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes.

A.3 ETUDE STRUCTURALE

A.3.1 Etude structurale sur les données poudre

*Coll. Eric Lebraud, service de diffraction des rayons X de l'ICMCB
Coll. Florence Porcher, LLB, Saclay (Instrument 3T2)*

Conditions d'enregistrements

Le spectrogoniomètre Philips de l'ICMCB à anticathode de Cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,5418\text{\AA}$ a été principalement utilisé pour vérifier la pureté et la cristallinité des phases synthétisées et mises en forme par frittage.

L'étude structurale par DRX sur poudre a été entreprise à l'aide du diffractomètre Rietveld en géométrie Bragg-Brentano en mode θ - 2θ .

L'étude structurale par DN sur poudre a été réalisée sur le diffractomètre haute résolution à deux axes, 3T2 du réacteur à haut flux (Orphée) du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay.

	Domaine angulaire, Pas (°)	Température
DRX Rietveld, température ambiante, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$		
x=0	[7,016-129,992], 0,008	Température ambiante
x=0,1	[8,008-130], 0,008	
x=0,3	[8,008-130], 0,008	
x=0,5	[7,008-139,992], 0,008	
x=1	[8,008-139,992], 0,008	
x=2	[8,016-129,992], 0,008	
x=3	[5,008-129,992], 0,008	
x=3,5	[8,016-129,992], 0,008	
x=4	[8,008-139,992], 0,008	
DRX de routine, basse température, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$		
x=0	[8,024-99,977], 0,017	300K, 200K, 10K, 300K
x=0,3	[8,024-99,977], 0,017	300K, 200K, 100K, 10K
x=4	[8,024-99,977], 0,017	300K, 200K, 100K, 10K
DRX de routine, haute température, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$		
x=0,1	[5,02-99,98], 0,02	25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 25°C
x=4	[5,02-99,98], 0,02	
Diffraction neutronique, $\lambda = 1,2254 \text{ \AA}$		
BLFTO	[4,41-115,96], 0,05	Température ambiante
x=4	[4,61-121,11], 0,05	
x=0,5	[4,61-121,11], 0,05	
x=1	[4,61-121,11], 0,05	
x=0,3	[4,58-120,53], 0,05	100K
x=0,3	[4,58-121,03], 0,05	400K

Tableau A. 1. Conditions d'enregistrement des diagrammes DRX sur poudres.

x=0 (BT)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _{Bragg}
300K	12,471(1)	3,926(1)	610,7(2)	1,65	0,86
200K	12,464(1)	3,926(1)	609,9(2)	1,77	0,94
10K	12,453(1)	3,924(1)	608,6(2)	1,78	0,89
300K	12,471(1)	3,928(1)	610,9(2)	1,81	0,90
x=0,1 (HT)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _{Bragg}
25°C	12,475(1)	3,925(1)	610,8(2)	1,50	1,19
100°C	12,485(1)	3,928(1)	612,3(2)	1,44	1,24
200°C	12,496(1)	3,932(1)	613,9(2)	1,44	1,20
300°C	12,507(1)	3,937(1)	615,8(2)	1,45	1,34
400°C	12,518(1)	3,941(1)	617,6(2)	1,36	1,38
500°C	12,530(1)	3,946(1)	619,5(2)	1,33	1,19
600°C	12,541(1)	3,952(1)	621,5(2)	1,77	1,38
700°C	12,551(1)	3,957(1)	623,4(2)	1,62	1,23
800°C	12,562(1)	3,962(1)	625,2(2)	1,64	1,11
900°C	12,572(1)	3,966(1)	626,8(2)	1,97	1,28
1000°C	12,583(1)	3,970(1)	628,5(2)	1,90	1,37
25°C r	12,478(1)	3,925(1)	611,1(2)	1,68	1,15
x=0,3 (BT)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _{Bragg}
300K	12,474(1)	3,924(1)	610,6(2)	1,74	0,99
200K	12,470(1)	3,923(1)	610,0(2)	1,77	0,89
100K	12,461(1)	3,922(1)	608,9(2)	1,79	0,96
10K	12,456(1)	3,921(1)	608,3(2)	1,91	1,01
x=4 (BT)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _{Bragg}
10 K	12,472(1)	3,910(1)	608,2(2)	2,49	0,64
100 K	12,476(1)	3,912(1)	608,9(2)	2,59	0,74
200K	12,483(1)	3,914(1)	609,9(2)	2,27	0,62
300K	12,489(1)	3,917(1)	610,9(2)	2,42	0,61
x=4 (HT)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _{Bragg}
25°C	12,486(1)	3,916(1)	610,4(2)	1,43	1,07
100°C	12,492(1)	3,918(1)	611,4(2)	1,59	1,17
200°C	12,502(1)	3,923(1)	613,1(2)	1,57	1,10
300°C	12,512(1)	3,927(1)	614,8(2)	1,98	1,26
400°C	12,523(1)	3,932(1)	616,6(2)	1,74	1,21
500°C	12,534(1)	3,937(1)	618,5(2)	1,77	1,31
600°C	12,546(1)	3,943(1)	620,7(2)	1,73	1,72
700°C	12,556(1)	3,948(1)	622,4(2)	1,98	1,27
800°C	12,566(1)	3,951(1)	623,9(2)	1,95	1,34
900°C	12,577(1)	3,955(1)	625,6(2)	1,76	1,25
1000°C	12,586(1)	3,959(1)	627,1(2)	1,77	1,35
25°C	12,486(1)	3,916(1)	610,4(2)	1,76	1,06

Tableau A. 2. Paramètres de maille de $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ suite à l'affinement de profil par DRX en température (P4/mbm).

Ba ₂ NdFeNb ₄ O ₁₅ (x=0)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3202(1)	0,8373(1)	0,5	100	-0,002(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	98(2)	0,003(1)
Fe(1) / Nb(1) 2d	0	0,5	0	15(2) / 85(2)	0,019(1)
Fe(2) / Nb(2) 8i	0,2135(1)	0,0743(1)	0	20(2) / 80(2)	-0,003(1)
O(1) 2c	0	0	0,5	100	0,023(4)
O(2) 4g	0,2173(4)	0,7173(4)	0	100	-0,007(2)
O(3) 8i	0,0648(6)	0,1325(5)	0	100	0,028(2)
O(4) 8i	0,1653(5)	0,4928(4)	0	100	0,009(1)
O(5) 8j	0,1932(5)	0,0772(6)	0,5	100	0,042(2)
Ba ₂ NdFeNb _{3,9} Ta _{0,1} O ₁₅ (x=0,1)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3197(1)	0,8407(1)	0,5	100	0,002(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,005(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 78(2) / 2(2)	0,003(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2140(1)	0,0744(1)	0	20 / 78(2) / 2(2)	-0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,017(4)
O(2) 4g	0,2198(4)	0,7198(4)	0	100	0,003(2)
O(3) 8i	0,0629(6)	0,1363(5)	0	100	0,045(3)
O(4) 8i	0,1562(4)	0,4944(4)	0	100	0,008(1)
O(5) 8j	0,1992(5)	0,0751(6)	0,5	100	0,048(2)
Ba ₂ NdFeNb _{3,7} Ta _{0,3} O ₁₅ (x=0,3)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3200(1)	0,8384(1)	0,5	100	0,004(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	98(2)	0,009(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 74(2) / 6(2)	0,005(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2140(1)	0,0744(1)	0	20 / 76(2) / 4(2)	0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,026(4)
O(2) 4g	0,2196(4)	0,7196(4)	0	100	0,004(3)
O(3) 8i	0,0628(6)	0,1347(5)	0	100	0,055(3)
O(4) 8i	0,1547(4)	0,4937(4)	0	100	0,006(2)
O(5) 8j	0,1968(5)	0,0723(6)	0,5	100	0,044(2)
Ba ₂ NdFeNb _{3,5} Ta _{0,5} O ₁₅ (x=0,5)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3200(1)	0,8384(1)	0,5	100	-0,002(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	99(2)	0,002(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 68(2) / 12(2)	0,002(3)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2140(1)	0,0744(1)	0	20 / 70(2) / 10(2)	-0,004(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,016(3)
O(2) 4g	0,2187(4)	0,7187(4)	0	100	-0,004(2)
O(3) 8i	0,0636(5)	0,1349(4)	0	100	0,043(2)
O(4) 8i	0,1551(4)	0,4936(3)	0	100	0,010(1)
O(5) 8j	0,1984(4)	0,0750(6)	0,5	100	0,038(2)
Ba ₂ NdFeNb ₃ TaO ₁₅ (x=1)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3198(1)	0,8378(1)	0,5	100	0,001(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	98(2)	0,004(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 56(2) / 24(2)	0,008(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2138(1)	0,0744(1)	0	20 / 61(2) / 19(2)	-0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,021(4)
O(2) 4g	0,2189(4)	0,7189(4)	0	100	-0,005(1)
O(3) 8i	0,0648(5)	0,1339(4)	0	100	0,023(2)
O(4) 8i	0,1605(4)	0,4943(4)	0	100	0,005(2)
O(5) 8j	0,1949(4)	0,0806(5)	0,5	100	0,029(2)

Tableau A. 3. Positions atomiques, taux d'occupation, et facteurs de déplacement isotrope de la structure Ba₂NdFeNb_{4-x}Ta_xO₁₅ (DRX à température ambiante, P4/mbm). Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Ba ₂ NdFeNb ₂ Ta ₂ O ₁₅ (x=2)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3193(1)	0,8396(1)	0,5	100	0,005(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,009(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 41(2) / 39(1)	0,001(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2143(1)	0,0745(1)	0	20 / 42(2) / 38(2)	0,002(1)
O(1) 2c	0	0	0,5	100	0,037(6)
O(2) 4g	0,2216(6)	0,7216(6)	0	100	0,012(4)
O(3) 8i	0,0640(8)	0,1366(6)	0	100	0,043(3)
O(4) 8i	0,1514(6)	0,4928(5)	0	100	0,006(2)
O(5) 8j	0,1987(6)	0,0754(8)	0,5	100	0,033(3)
Ba ₂ NdFeNbTa ₃ O ₁₅ (x=3)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3191(1)	0,8399(1)	0,5	100	-0,005(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,001(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 16(2) / 64(2)	-0,009(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2138(1)	0,0749(1)	0	20 / 21(2) / 59(2)	-0,006(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,016(5)
O(2) 4g	0,2217(5)	0,7217(5)	0	100	-0,002(3)
O(3) 8i	0,0617(7)	0,1384(6)	0	100	0,038(3)
O(4) 8i	0,1500(5)	0,4929(4)	0	100	0,001(2)
O(5) 8j	0,1974(6)	0,0748(7)	0,5	100	0,048(3)
Ba ₂ NdFeNb _{0,5} Ta _{3,5} O ₁₅ (x=3,5)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3194(1)	0,8396(1)	0,5	100	0,004(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,009(1)
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 7(2) / 73(2)	-0,003(1)
Fe(2) / Nb(2) / Ta(2) 8i	0,2139(1)	0,0749(1)	0	20 / 11(2) / 69(2)	0,002(2)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,034(6)
O(2) 4g	0,2210(6)	0,7210(6)	0	100	0,007(3)
O(3) 8i	0,0621(8)	0,1400(7)	0	100	0,049(3)
O(4) 8i	0,1503(6)	0,4923(5)	0	100	0,012(2)
O(5) 8j	0,1980(7)	0,0737(8)	0,5	100	0,045(3)
Ba ₂ NdFeTa ₄ O ₁₅ (x=4)					
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B _{iso} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3203(1)	0,8390(1)	0,5	100	0,004(1)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,007(1)
Fe(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	15(2) / 85(2)	-0,004(1)
Fe(2) / Ta(2) 8i	0,2136(1)	0,0749(1)	0	18(2) / 82(2)	0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,036(6)
O(2) 4g	0,2212(5)	0,7212(5)	0	100	-0,004(3)
O(3) 8i	0,0635(8)	0,1382(7)	0	100	0,034(3)
O(4) 8i	0,1527(7)	0,4939(6)	0	100	0,011(2)
O(5) 8j	0,1982(7)	0,0742(9)	0,5	100	0,035(3)

Tableau A. 4. Positions atomiques, taux d'occupation, et facteurs de déplacement isotrope de la structure Ba₂NdFeNb_{4-x}Ta_xO₁₅ (DRX à température ambiante, P4/mbm). Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Ba ₂ LaFeTa ₄ O ₁₅ (BLFTO), T=300K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3174(3)	0,8397(3)	0,5	100	0,002(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,005(2)
La(1) 2b	0	0	0,5	97(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,014(2)	0
Fe(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	15(2) / 85(2)	0,004(1)	0,004(1)	0,010(2)	-0,008(2)
Fe(2) / Ta(2) 8i	0,2136(1)	0,0753(1)	0	21(2) / 79(2)	0,001(1)	0,003(1)	0,002(8)	-0,005(9)
O(1) 2c	0	0	0,5	100	0,053(3)	0,053(3)	0,003 (3)	0,030(4)
O(2) 4g	0,2189(2)	0,7189(2)	0	100	0,007(1)	0,007(1)	0,015(2)	-0,001(1)
O(3) 8i	0,0646(2)	0,1345(2)	0	100	-0,002(1)	0,017(2)	0,062(2)	0,002(1)
O(4) 8i	0,1571(2)	0,4931(2)	0	100	0,002(1)	0,012(2)	0,032(2)	-0,008(1)
O(5) 8j	0,1991(2)	0,0730(4)	0,5	100	0,027(2)	0,093(3)	0,004(1)	-0,027(2)
Ba ₂ NdFeTa ₄ O ₁₅ (BNFTO), T=300K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3183(3)	0,8408(3)	0,5	100	-0,002(3)	0,001(3)	0,005(3)	0,001(2)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	99(2)	0,007(1)	0,007(1)	0,009(2)	0
Fe(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	14(2) / 86(2)	0,007(1)	0,007(1)	0,011(3)	-0,001(2)
Fe(2) / Ta(2) 8i	0,2131(1)	0,0746(1)	0	20(2) / 80(2)	0,003(1)	0,004(1)	0,001(9)	-0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,054(3)	0,054(3)	0,010 (3)	0,017(5)
O(2) 4g	0,2182(2)	0,7182(2)	0	100	0,010(2)	0,010(2)	0,024(3)	-0,009(2)
O(3) 8i	0,0620(2)	0,1334(3)	0	100	0,007(2)	0,038(3)	0,099(4)	0,008(2)
O(4) 8i	0,1573(2)	0,4937(1)	0	100	-0,001(1)	0,004(2)	0,046(2)	-0,007(2)
O(5) 8j	0,1950(2)	0,0735(4)	0,5	100	0,029(2)	0,109(4)	0,013(2)	-0,034(3)
Ba ₂ NdFeNb _{3,5} Ta _{0,5} O ₁₅ (x=0,5), T=300K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3195(3)	0,8387(3)	0,5	100	-0,002(2)	0,011(1)	-0,002(2)	0,001(2)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,007(1)	0,007(1)	0,004(1)	0
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 70 / 10	0,007(1)	0,007(1)	0,015(2)	0,000(2)
Fe(2) / Nb(1) / Ta(2) 8i	0,2135(1)	0,0738(1)	0	20 / 70 / 10	0,007(1)	0,000(1)	0,003(1)	-0,004(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,046(2)	0,046(2)	0,005(3)	0,029(3)
O(2) 4g	0,2180(2)	0,7180(2)	0	100	0,005(1)	0,005(1)	0,021(2)	-0,002(1)
O(3) 8i	0,0628(2)	0,1308(3)	0	100	0,003(1)	0,052(2)	0,094(3)	0,012(1)
O(4) 8i	0,1578(2)	0,4930(1)	0	100	0,004(1)	0,007(1)	0,043(2)	-0,008(1)
O(5) 8j	0,1946(2)	0,0776(4)	0,5	100	0,036(2)	0,117(3)	0,005(1)	-0,048(2)

Tableau A. 5. Positions atomiques, taux d'occupation, et facteurs de déplacement isotrope de la structure Ba₂NdFeNb_{4-x}Ta_xO₁₅ (DN, P4/mbm). Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Ba ₂ NdFeNb ₃ TaO ₁₅ (x=1), T=300K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3202(3)	0,8386(3)	0,5	100	0,004(2)	0,007(3)	0,001(2)	-0,001(2)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,008(1)	0,008(1)	0,004(1)	0
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 60 / 20	0,006(1)	0,006(1)	0,013(2)	0,002(2)
Fe(2) / Nb(1) / Ta(2) 8i	0,2135(1)	0,0736(1)	0	20 / 60 / 20	0,007(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,004(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,054(3)	0,054(3)	0,008(3)	0,032(4)
O(2) 4g	0,2181(2)	0,7180(2)	0	100	0,006(1)	0,006(1)	0,020(2)	-0,004(1)
O(3) 8i	0,0627(2)	0,1308(3)	0	100	0,006(2)	0,045(2)	0,096(3)	0,014(1)
O(4) 8i	0,1573(2)	0,4933(2)	0	100	0,002(1)	0,009(1)	0,043(2)	-0,009(1)
O(5) 8j	0,1950(2)	0,0763(4)	0,5	100	0,034(2)	0,127(3)	0,002(1)	-0,043(2)
Ba ₂ NdFeNb _{3,7} Ta _{0,3} O ₁₅ (x=0,3), T=100K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3326(1)	0,8258(1)	0,5	100	0,002(8)	0,015(9)	-0,011(2)	-0,008(2)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,002(1)	0,002(1)	-0,007(2)	0
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 74 / 6	0,001(1)	0,001(1)	0,007(2)	0,002(2)
Fe(2) / Nb(1) / Ta(2) 8i	0,2128(2)	0,0740(2)	0	20 / 74 / 6	-0,005(1)	-0,008(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,041(3)	0,041(3)	0,002(4)	0,013(5)
O(2) 4g	0,2173(2)	0,7173(2)	0	100	-0,010(1)	-0,010(1)	0,015(3)	0,001(1)
O(3) 8i	0,0619(4)	0,1273(4)	0	100	0,005(2)	0,056(4)	0,090(5)	0,024(2)
O(4) 8i	0,1587(2)	0,4931(3)	0	100	-0,009(1)	0,010(2)	0,029(2)	-0,018(1)
O(5) 8j	0,1936(3)	0,0773(6)	0,5	100	0,026(3)	0,131(5)	-0,008(2)	-0,051(3)
Ba ₂ NdFeNb _{3,7} Ta _{0,3} O ₁₅ (x=0,3), T=400K								
Atoms. Wyck.	x	y	z	Occ.	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3213(1)	0,8369(1)	0,5	100	0,011(4)	0,007(4)	-0,003(2)	-0,006(2)
Nd(1) 2b	0	0	0,5	100	0,008(1)	0,008(1)	-0,002(2)	0
Fe(1) / Nb(1) / Ta(1) 2d	0	0,5	0	20 / 74 / 6	0,003(1)	0,003(1)	0,011(2)	-0,001(2)
Fe(2) / Nb(1) / Ta(2) 8i	0,2136(1)	0,0741(1)	0	20 / 74 / 6	-0,001(1)	-0,002(1)	0,005(1)	-0,001(1)
O(1) 2c	0	0,5	0,5	100	0,043(3)	0,043(3)	0,003(3)	0,019(4)
O(2) 4g	0,2178(2)	0,7178(2)	0	100	-0,001(1)	-0,001(1)	0,019(3)	0,006(2)
O(3) 8i	0,0635(3)	0,1300(3)	0	100	0,003(2)	0,040(3)	0,076(3)	0,017(2)
O(4) 8i	0,1575(2)	0,4933(2)	0	100	-0,003(1)	0,009(2)	0,030(2)	-0,011(1)
O(5) 8j	0,1950(3)	0,0776(4)	0,5	100	0,024(2)	0,101(3)	-0,006(1)	-0,037(2)

Tableau A. 6. Positions atomiques, taux d'occupation, et facteurs de déplacement isotrope de la structure Ba₂NdFeNb_{4-x}Ta_xO₁₅ (DN, P4/mbm). Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

A.3.2 Paramètres affinés par les méthodes Le Bail et Rietveld (FULLPROF)

Les paramètres affinés par la méthode Le Bail et Rietveld, à l'aide du logiciel FULLPROF, pour les affinements structuraux sont présentés [1].

Le premier paramètre affiné par la méthode Le Bail est le *zéro* du cercle goniométrique.

Le *bruit de fond* est sélectionné manuellement sur plusieurs dizaines de points afin de s'assurer que les points sélectionnés correspondent à des valeurs $y(2\theta)$ relevées entre 2 raies sans affecter les « pieds de pics » des raies voisines.

La variation de la *largeur* à mi-hauteur H_k (ou FWHM – Full Width at Half Maximum) est calculée à l'aide de la fonction semi-empirique de Cagliotti *et al.* [2] :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan^2(\theta) + W \quad (\text{A. 1})$$

avec U, V, W des paramètres de profil affinables.

La fonction *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt* [3] est une fonction Pseudo-Voigt plus élaborée qui permet via une évaluation des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne, un accès plus pertinent à des caractérisations de grandeurs physiques telles les tailles de cristallites ou les microcontraintes.

Sur les diffractogrammes, on peut observer qu'aux petits angles (faibles valeurs de θ), les pics de diffraction sont asymétriques, asymétrie liée à des causes expérimentales. Ainsi, l'expression analytique d'un diffractogramme théorique devra donc faire intervenir un paramètre de correction empirique d'*asymétrie*. L'asymétrie des raies pour les faibles valeurs de $2\theta < 30^\circ$ en se limitant au terme correctif du 1^{er} ordre avec les coefficients A_1 et A_2 de la fonction d'asymétrie.

On procède à un affinement de Le Bail, en vérifiant le groupe d'espace utilisé, puis en optimisant les variables de positions des raies (paramètres de maille) et de profils de raies (largeur avec les coefficients U, V, W de la loi de Caglioti, forme avec les facteurs X et Y dans ce cas, et l'asymétrie avec les coefficients A_1 et A_2), suivi d'un affinement de Rietveld en ajoutant les paramètres atomiques approchés (coordonnées, taux d'occupation de sites et facteurs de déplacement atomique de Debye B_{at}).

Il est à noter que le *facteur d'échelle* (scale) fixé lors de l'affinement Le Bail à une valeur constante arbitraire ($S_0=1.00000$) est maintenant affiné lors de l'affinement Rietveld.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'agrément, qui déterminent la qualité du traitement :

$$\text{- le résidu de profil pondéré : } R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}} \quad (\text{A. 2})$$

$$\text{- le résidu de profil non pondéré : } R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (\text{A. 3})$$

$$\text{- le résidu de Bragg : } R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|}{\sum_i |I_{obs_i}|} \quad (\text{A. 4})$$

où I_{obs_i} est l'intensité intégrée observée de la $i^{ème}$ réflexion.

- Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ où R_{exp} est le résidu lié aux fonctions statistiques en l'absence d'erreurs systématiques.

Pour les affinements de structure par diffraction neutronique, il est indispensable de sélectionner suffisamment de points (dans cette étude, au minimum 40 points) afin de décrire avec précision le bruit de fond. Les grandeurs U, V, W, quant à elles, ne sont pas affinées puisque ce sont des paramètres parfaitement définis pour le diffractomètre utilisé. Par mesure de précaution, les positions atomiques sont affinées lentement en rentrant la valeur 0,1 au code « Rat ».

A.3.3 DRX sur monocristal

Coll. Stanislav Pechev, service de diffraction des rayons X de l'ICMCB

La technique de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal est utilisée pour déterminer la structure cristalline des cristaux préparés.

Les cristaux de BLnFNO ont été étudiés (intensités et profils de chaque réflexion) à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4-cercle Nonius Kappa CCD comportant une source de rayons X et un monochromateur à lame de graphite permettant de sélectionner la longueur d'onde ($\lambda=0,71073\text{\AA}$) de la radiation $K\alpha$ du molybdène. Le terme 4-cercle est attribué aux 3 axes de rotation (φ , κ , ω) du cristal et au quatrième axe 2θ pour positionner le détecteur des rayons X (Figure A. 2). Dans notre étude, ce détecteur bidimensionnel est placé à une distance de 30mm du cristal.

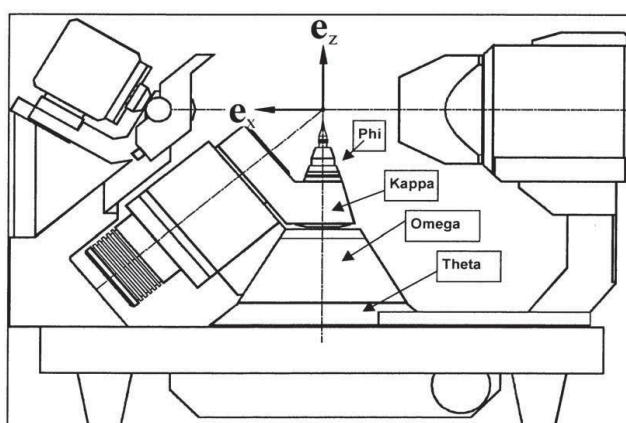


Figure A. 2. Représentation schématique du diffractomètre automatique à 4-cercles en géométrie Kappa.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre. La caméra montée directement sur l'appareil est dirigée vers le cristal (Figure A. 3) qui est visualisé sur un écran facilitant le centrage du cristal.

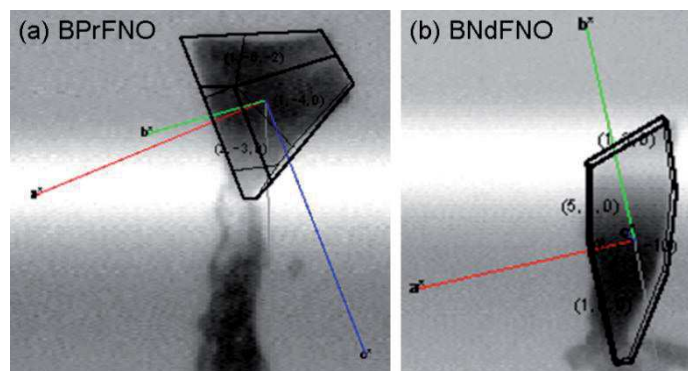


Figure A. 3. Photo des cristaux (a) BPrFNO et (b) de BNdFNO collé sur une tige (en laiton ou en cactus).

Après enregistrement des réflexions par le détecteur, la réduction des données est réalisée en utilisant la chaîne de programme Denzo [4] ou EvalCCD [5], et les intensités collectées sont corrigées (les rayons diffractés dépendant du chemin parcouru dans le cristal) par une correction d'absorption de type multiscan à l'aide du programme Scalepack [4] ou SADABS [6] respectivement.

A.4 ETUDE DIELECTRIQUE

A.4.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe

Les faces parallèles de l'échantillon (céramique ou cristal) sont préalablement polies puis recouvertes d'électrodes conductrices d'or par pulvérisation cathodique afin de former un condensateur plan, utilisable pour les mesures diélectriques.

L'étude diélectrique se fait en plaçant l'échantillon dans une cellule de mesure, un tube en quartz, une enceinte métallique en inox, ou au PPMS (*Coll. R. Decourt, service mesures électriques*) :

(1) *Cellule en quartz* : L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique, proche d'un thermocouple type K. Une résistance chauffante entoure la cellule en quartz et l'ensemble est plongé dans un bain d'azote liquide à l'aide d'un dewar. Les vitesses de chauffe (dans notre étude, 2 K.min^{-1}) sont programmées grâce à un régulateur Eurotherm. Les vitesses de refroidissement ne pouvant être programmées, le refroidissement a été assuré par montée progressive du dewar contenant l'azote.

(2) *Cellule en inox ou au PPMS* : Une face de l'échantillon est collée sur un support métallique à l'aide de laque d'argent et sur l'autre face sont collés des fils d'argent de diamètre 0,05mm pour assurer le contact électrique avec la sonde de mesure. Les rampes thermiques lors des mesures diélectriques dans la cellule en inox ($0,5 \text{ K.min}^{-1}$) ou au PPMS

(rampes thermiques comprises entre 1 K.min^{-1} et 10 K.min^{-1}) sont programmées avec un Eurotherm ou un programme Labview, respectivement, et les températures sont enregistrées sur un Keithley 2100.

Les cellules thermostatées, en quartz et en inox, sont couplées à une pompe à vide primaire. Avant les mesures diélectriques, l'humidité dans les échantillons a été éliminée par chauffage sous vide jusqu'à 400K durant 30 minutes. L'enceinte de mesure est ensuite remplie d'hélium qui est un bon fluide caloporteur.

Les mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées dans la gamme de température comprise entre 80K (azote liquide) et 400K dans les cellules en quartz et/ou en inox, et entre 4K (hélium gazeux) et 300K au PPMS.

La régulation thermique est assurée par un four placé à l'extérieur de la cellule en quartz, et à l'intérieur de la cellule en inox. Le gradient thermique entre l'échantillon et le capteur de température de régulation est important dans la cellule en quartz. Dans la cellule en inox, le contact thermique est métallique avec des capteurs de température, et deux sondes platine Pt100 (une de régulation du four et une pour la mesure de température de l'échantillon). Ces différences se retrouvent alors dans l'évolution de la température en fonction du temps suivant la cellule de mesure utilisée (Figure A. 4).

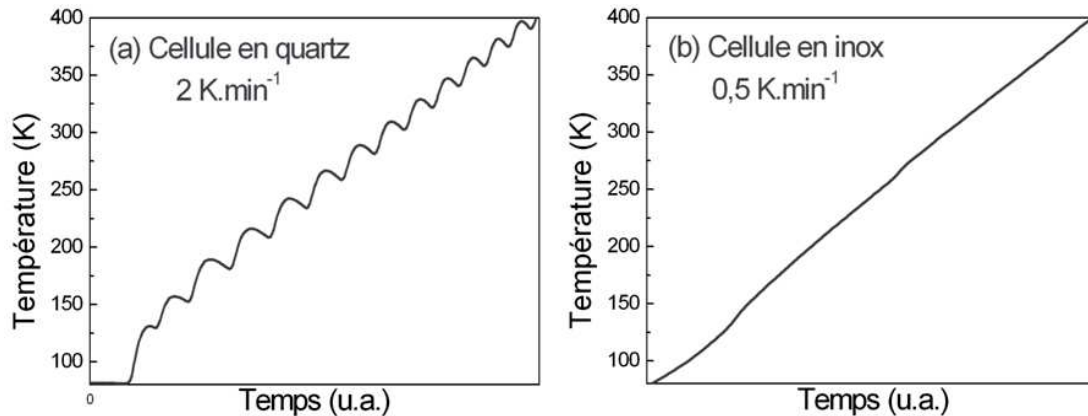


Figure A. 4. Courbe de température en fonction du temps lors des mesures diélectriques en (a) cellule quartz à 2 K.min^{-1} et (b) en cellule en inox à $0,5 \text{ K.min}^{-1}$.

Les conditions expérimentales utilisées pour les mesures diélectriques sont listées dans le Tableau A. 7.

Cellule de mesure	Quartz	Inox	PPMS
Céramiques $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ / x	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 0,5$	$2 \leq x \leq 4$
Cristaux $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ / Ln		Pr, Nd, Sm, Eu	La
$Mn_{0,85}Mg_{0,15}WO_4$			poudre et cristal
Gamme de température (K)	80 – 400	80 – 400	4 – 300
Rampes thermiques ($K.min^{-1}$) (+) en réchauffement (-) en refroidissement	(+) 2 (-) indéterminée	(+) 0,5	(+) [1-10] (-) [1-10]
Impédancemètre	Wayne-Kerr 4300	Wayne-Kerr 6500B ou HP4194A	HP4194A
Gamme de fréquence (Hz)	$100 - 2.10^5$	$100 - 10^6$	$100 - 10^6$
Nombre de fréquences	8 fréquences	100 fréquences	100 fréquences
Paramètres mesurés	ϵ' et ϵ''	C et $\tan\delta$	C et $\tan\delta$

Tableau A. 7. Conditions expérimentales pour les mesures diélectriques des céramiques $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$, des cristaux $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$, et des échantillons polycristallins et monocristallins $Mn_{0,85}Mg_{0,15}WO_4$.

Les mesures en cellule quartz sont réalisées à l'aide d'un pont automatique Wayne-Kerr 4300 qui enregistre la partie réelle et imaginaire de la permittivité (ϵ' et ϵ'') entre 100Hz et 0,2MHz, avec 8 fréquences.

Les mesures en cellule inox et au PPMS sont réalisées sur une plage de 100 fréquences réparties selon une progression logarithmique entre 100Hz et 1MHz. Chaque point correspond à un ensemble de trois mesures formé des valeurs de fréquences f , capacité C , et pertes $\tan\delta$. Une relation (équation (1. 14) dans le chapitre 1) prenant en considération la capacité et la géométrie de la céramique (épaisseur et diamètre) permet d'accéder de manière directe à la permittivité ϵ' .

A.4.2 Polarisation des céramiques

L'opération de polarisation consiste à chauffer le composé diélectrique au voisinage de la température de Curie puis à appliquer un champ électrique, maintenu lors du refroidissement. Les dipôles conservent ainsi leur orientation, parallèle au champ électrique, même lorsque celui-ci est supprimé. Les échantillons sont polarisés sous un champ électrique de $7,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ entre 350K et 200K, puis sous 10 kV.cm^{-1} jusqu'à 100K. L'échantillon est ensuite court-circuité pour éliminer les charges surfaciques.

A.4.3 Mesures pyroélectriques en cellule en inox

Lors de la mesure, le courant pyroélectrique i (en nano-ampères, nA) est mesuré à l'aide d'un électromètre (Keitley2000) lors de la variation en température. Le courant pyroélectrique des céramiques $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ est ensuite mesuré en réchauffement avec une rampe de $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

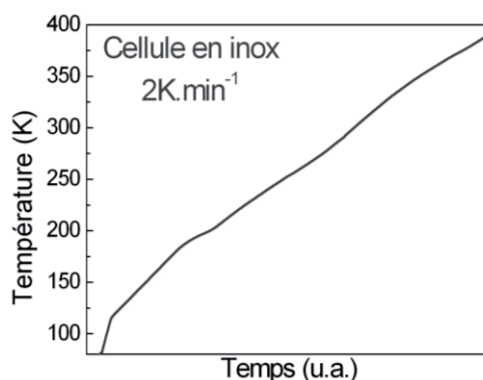


Figure A. 5. Courbe de température en fonction du temps lors des mesures diélectriques en cellule inox à $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le courant pyroélectrique détectée reste très faible pour les compositions $x=0,5$; $0,6$ et 1 ($i < 0,04\text{ nA}$) ce qui perturbe la réponse pyroélectrique notamment au déclenchement de l'Eurotherm. C'est pourquoi la dépendance en température du pyrocourant est présentée à partir de 150 K pour les compositions avec $0,5 \leq x \leq 1$. Les différentes tentatives permettent cependant d'isoler les signaux pyroélectriques intrinsèques à la céramique.

A.4.4 Mesures des cycles d'hystérèses ferroélectriques

Les échantillons munis d'électrodes sont placés dans une cellule en quartz, dédiée exclusivement à l'enregistrement des cycles d'hystérésis ferroélectriques. Il est important de préciser que les échantillons utilisés sont les céramiques avec des contacts électriques qui ont déjà subi des mesures diélectriques. Les fils d'argent sont avant tout décollés, puis les céramiques sont polies, et ensuite nettoyées aux ultrasons dans un bain d'éthanol et/ou d'acétone, et séchées plusieurs heures à température ambiante. Après les mesures de cycles, cette étape de polissage et de nettoyage a été répétée lorsque les électrodes d'or étaient en partie arrachées, à cause du frottement des pastilles lors de l'installation entre les électrodes en nickel.

Les cycles polarisation-champ électrique sont obtenus sous des hautes tensions pouvant atteindre jusqu'à 2000 V au maximum. Après réglage de la haute tension (dans la

majorité des cas à 1200V), la visualisation des cycles de polarisation $P=f(E)$ et de courant $I=f(E)$ se fait à l'aide d'un oscilloscope cycle HP54602B. Les cycles $I=f(E)$ permettent de régler le réseau de compensation en utilisant la méthode de Sawyer et Tower [7].

A.4.5 Mesures piézoélectriques

Pour les mesures piézoélectriques, l'échantillon est maintenu par des fils d'argent assurant le contact électrique : il peut se mouvoir librement et donc résonner. Ces fils sont fixés avec une laque d'argent. Nous avons utilisé un impédancemètre HP4194A permettant de mesurer les paramètres électriques à la fréquence de résonance. Les mesures piézoélectriques sont enregistrées avec des rampes de $2K.min^{-1}$.

A.5 REGLES GENERALES SUR LE CHOIX D'UN SOLVANT

La température de saturation est imposée par la nature du solvant utilisé et la fraction molaire de soluté contenu dans la solution. Le choix d'un bon solvant est donc primordial pour les croissances en flux. Celui-ci doit avoir les propriétés suivantes quant à la solubilisation du soluté [8] :

- Le soluté doit être la seule phase solide stable susceptible de cristalliser.
- Le solvant ne doit pas contaminer le soluté ni réagir avec lui durant la croissance.
- La solubilité du soluté doit être importante pour avoir un bon rendement massique de cristallisation.
- La viscosité du solvant ne doit pas être trop élevée afin de favoriser une bonne diffusion des espèces dans la solution.
- Le changement de solubilité avec la température doit être appréciable afin de permettre le contrôle de la croissance. Cette notion est reliée à la pente du liquidus en fonction de la température. En effet, si la pente est trop faible, la moindre fluctuation de température favorisera un fort taux de polynucléation. A l'inverse, une pente importante de la solubilité avec la température n'est pas adéquate non plus car il faut une grande amplitude de température pour obtenir la nucléation puis la croissance de cristaux de taille appréciable dans un laps de temps raisonnable.
- La température de saturation doit être adaptée de façon à éviter une volatilisation trop importante de la solution et permettre l'utilisation de technologies standards, donc non onéreuses.
- Le solvant doit être si possible non toxique pour l'utilisateur et son environnement.

Ces critères ont une incidence particulière sur les caractéristiques générales de la croissance en flux en comparaison avec les méthodes de tirage depuis le bain fondu :

- faibles vitesses de croissance des cristaux (de l'ordre de la dizaine à la centaine de micromètre par jour),
- durée de croissance très longue (plusieurs semaines),
- dimensions des cristaux parfois limitées (de l'ordre de quelques centimètres),
- qualité : cristaux pouvant présenter des inclusions de flux.

En règle général, pour la croissance en flux d'oxydes, le solvant peut être soit un oxyde (oxyde de plomb, de baryum, de bore, etc.), soit un halogénure (fluorure de plomb, de calcium, halogénures d'alcalins, etc.), soit un excès d'un des constituants composant le soluté, appelé autoflux [8].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES

- [1] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMCB-CNRS, (2012).
- [2] G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, 3 (1958), 222-228.
- [3] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987), 79-83.
- [4] Z. Otwinowski, Z. W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr, R. M. Sweet, 307-326. New York: Academic Press (1997).
- [5] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Cryst.*, 36 (2003), 220-229.
- [6] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2001).
- [7] C. B. Sawyer, C. H. Tower, *Phys. Rev.*, 35 (1930), 269.
- [8] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, (1975).