



**HAL**  
open science

**Transitions de phases dans des oxydes complexes de  
structure pérovskite: cas du système  
(1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> - xCaTiO<sub>3</sub>**

Roy Roukos

► **To cite this version:**

Roy Roukos. Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système (1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> - xCaTiO<sub>3</sub>. Matériaux. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT: 2015DIJOS020 . tel-01562679

**HAL Id: tel-01562679**

**<https://theses.hal.science/tel-01562679>**

Submitted on 17 Jul 2017

**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.

UBFC



UNIVERSITÉ  
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



**ICB**

Laboratoire  
Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE/FRANCHE-COMTÉ

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

UMR 6303 UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ (UBFC)/CNRS

UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE CARNOT

## THÈSE

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE**

**Mention : Sciences des Matériaux**

**Spécialité : CHIMIE - PHYSIQUE**

*Présentée Par*

**Roy ROUKOS**

*Transitions de Phases dans des Oxydes Complexes de Structure Pérovskite*

*Cas du Système  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$*

**Soutenue le 16 juillet 2015 devant la commission d'examen :**

<b>M. Hans-Rudolf JAUSLIN</b>	Professeur de l'Université de Bourgogne, ICB	<i>Président du Jury</i>
<b>M. Sylvain MARINEL</b>	Professeur de l'Université de Caen Basse-Normandie	<i>Rapporteur</i>
<b>M. Guido BALDINOZZI</b>	Directeur de Recherche CNRS à l'École Centrale de Paris	<i>Rapporteur</i>
<b>M. Mario MAGLIONE</b>	Directeur de Recherche CNRS à ICMCB, Bordeaux	<i>Examineur</i>
<b>M. Jean-Claude NIEPCE</b>	Professeur Émérite à l'Université de Bourgogne, ICB	<i>Co-directeur</i>
<b>M. Frédéric BERNARD</b>	Professeur de l'Université de Bourgogne, ICB	<i>Directeur de Thèse</i>

## REMERCIEMENTS

*A mon père Jean, ma mère Thérèse ;  
Mon frère Charbel, sa femme Marie et son fils Charbel ;  
Ma sœur Nancy et son époux Elie ;  
A toute ma famille.*

*Pour m'avoir toujours encouragé et soutenu. Merci pour votre patience, notamment dans la dernière ligne droite, où j'étais particulièrement insupportable.*

*Durant mes années de thèse, j'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec des personnes magnifiques. Je tiens ici à les remercier car ce travail ne serait pas ce qu'il est sans leur contribution.*

*Tout d'abord, je souhaite rappeler que l'ensemble de ces travaux ont été financés par le Ministère de l'Enseignement Supérieure. Je tiens à le remercier.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'UFR Sciences et Techniques de L'Université de Bourgogne, au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303), dirigé par le Professeur Alain DEREUX. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*J'adresse mes remerciements avant tout à Monsieur Frédéric BERNARD, Professeur à l'Université de Bourgogne et directeur de l'équipe MaNaPI (Matériaux Nanostructurés : Phénomène à l'Interface), qui a bien voulu m'encadrer vers la fin de ma thèse, pour ses conseils avisés et sa grande disponibilité.*

*J'exprime également ma sincère reconnaissance à Monsieur Jean-Claude NIEPCE, Professeur Emérite de l'Université de Bourgogne, pour ses précieux conseils, ses remarques éclairées, sa rigueur scientifique et pour avoir bien voulu participer à la correction de mon travail et au jury de ma thèse. En particulier, les réunions qui ont été faites les dimanches ☺.*

*Je suis très fier du travail réalisé à vos côtés.*

*Mes plus sincères remerciements vont également aux membres de jury : Mr. Sylvain MARINEL (Rapporteur), Mr. Guido BALDINOZZI (Rapporteur), Mr. Mario MAGLIONE et Mr. Hans JAUSLIN, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.*

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Nicolas GEOFFROY et Monsieur Frédéric HERBST pour tout le temps qu'il ont passé à préparer mes échantillons pour les analyses DRX et MEB.*

*Un grand merci à quelques membres de l'équipe MaNaPI pour le soutien moral et l'aide qu'ils ont su m'apporter malgré les difficultés que j'ai rencontrées. Mon séjour parmi eux a été très agréable grâce à la bonne ambiance qui règne dans les couloirs et les pauses cafés (:P). Merci à Rémi CHASSAGNON, Mustafa ARIANE, Frédéric DEMOISSON,*

Frédéric BOUYER, Isabelle GALLET, Romain PIOLLET, Jeremy PARIS, Sébastien PARIS, Cédric MORIN, Vanessa BELLAT, Foad NAIMI, Coralie FEVRE, Ludivine MINIER (LULU) et Sophie LE GALLET. Je remercie bien Julien BOUDON qui m'a aidé beaucoup et m'a supporté à comprendre les logiciels informatiques.

Mon pote Sébastien LARUINAZ et sa femme Emilie DESCOURS, un grand merci à vous deux pour les beaux moments que nous avons passé ensemble et l'ambiance marrante. P.S : à ne pas oublier les pauses cafés à 16 h (:P).

Un grand merci à Monsieur Abbas JABER pour tout son soutien.

Je n'oublie pas particulièrement tous mes petits camarades sans qui ces années auraient été beaucoup moins fun :

Cosette ABDALLAH (2em lcoz wel mails :P), antoine RACHID (tansa), Khalil et Madeleine JRADI (w lila), Joelle MARDINI (2em jaaaj), Joanna HAROUNY (tso tsooo), Houssein NASRALLAH (abou poulet crème fraiche), Samer SALEH (bou calotte), Mouhamad BAARINCO (malek chapeau), Nathalie AZAR (Natalou ex miss liban wel siye7a kela), Ali MHANNA (dah dah), Hassib AOUDI (mimati), Mohamad ALAWIYEH (Jar rida), Hijazi frères (Bilal et Jalal), Bassem MOUAWAD (sar bada), Elie HADDAD (KIKI), Alaa HIJAZI (alalalaa2), Kays ISMAIL (coach), Fatima BARAKAT (malket lpoz), Zeinab BADERDINE (chou hay), Enzo AYACH (w kahramana), Nissrine ZAITER, Jessica et Joudy El KHOURY, Salam ALI, Mouhamad DIB (malek nazleh 3a lebnen), Ali SAID, Ihabo KABALAN (Mmmmulhouseeee), Imen KRAD (li ma bye3jeba 3ajab), Faten ALOUI, Khalida MASAAD, Salim BARAKAT (lwechhi), muhamad EL HOUSAINI, Hassan HARB, Charbel ELIA (abou zouhair), Georges ABOU ABSEH et Gaby ASAAD. Finalement, les frérots Moustafa EL KASS (felso, bidinak hay 3iche), Hassan OBEID (achoudaaa), Carmen JABER (caramelooo a7la rass), Ahmad KHALIL (li kercho ser sa3edto). Je vous aime 😊 😊 😊.

Enfin, un grand merci à ma petite copine Nicole DOUMIT car elle m'a soutenu beaucoup pendant cette période difficile 🤗.

# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION GENERALE.....9

### CHAPITRE I – Etat de l’art

#### Partie A : Généralités sur la structure pérovskite $ABO_3$ et les matériaux ferroélectriques / relaxeurs

<b>I. Notions relatives aux structures cristallines .....</b>	<b>16</b>
I.1. Description de la structure pérovskite .....	16
I.2. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite .....	17
I.2.1. Ionicité des liaisons anions-cations .....	17
I.2.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t) .....	18
I.3. Les pérovskites complexes .....	20
I.4. Propriétés des pérovskites .....	20
<b>II. Matériaux ferroélectriques de structure pérovskite (<math>ABO_3</math>) .....</b>	<b>21</b>
II.1. Historique .....	21
II.2. Relation entre propriétés ferroélectriques et symétrie cristalline .....	23
II.3. Distinction entre matériaux ferroélectriques, antiferroélectriques et paraélectriques	23
II.3.1. Cas d’un matériau ferroélectrique : .....	23
II.3.2. Cas d’un matériau antiferroélectrique : .....	24
II.3.3. Cas d’un matériau paraélectrique : .....	25
II.4. Transition de phases dans les matériaux ferroélectriques.....	25
II.4.1. Aspects structuraux et cristallographiques des transitions de phases.....	26
a. Type displacif : .....	26
b. Type ordre-désordre : .....	26
II.4.2. Aspects thermodynamiques des transitions de phases .....	27
<b>III. Les matériaux relaxeurs et leurs propriétés .....</b>	<b>29</b>
III.1. Influence de l’ordre/désordre chimique sur l’apparition du comportement relaxeur	30
III.2. Les nanorégions polaires (PNR) dans les relaxeurs.....	34
III.3. Transitions de phase induites sous champ électrique.....	36
III.4. Relaxeurs exceptionnels subissant des transitions de phase .....	37
III.5. Modèles explicatifs du comportement relaxeur .....	39

**IV. Transition Morphotropique et zone MPB (*Morphotropic Phase Boundary*).. 41****Partie B: Les pérovskites exemptes de plomb**

<b>I. La pérovskite : Titanate de sodium et de bismuth <math>\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3</math> (NBT) .....</b>	<b>45</b>
I.1. Vue d'ensemble du matériau choisi.....	45
I.2. Structure cristalline de NBT à température ambiante .....	46
I.3. La chaîne des transitions de phases trouvées dans NBT .....	49
I.3.1. Étude en fonction de la température.....	49
I.3.2. Étude en fonction de la pression .....	52
I.3.3. Effet du champ électrique sur la transition de phase.....	52
I.4. Le NBT est-il dans un état ordonné ou désordonné ?.....	53
I.5. Propriétés diélectriques et ferroélectriques de NBT .....	54
I.6. Solutions solides formées par dopage en sites A de NBT.....	57
<b>II. La pérovskite Titanate de Calcium, <math>\text{CaTiO}_3</math> (CT).....</b>	<b>60</b>

**CHAPITRE II - Transitions de phases dans les poudres** **$(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$  en fonction de  $\text{Ca}^{2+}$  lors de la synthèse**

<b>I. Choix de la méthode de synthèse : La voie solide .....</b>	<b>67</b>
<b>II. La sélection du dopant <math>\text{Ca}^{2+}</math> .....</b>	<b>68</b>
<b>III. Synthèse des poudres du système <math>(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3</math>.....</b>	<b>69</b>
III.1. Mélange des précurseurs de départ .....	70
III.2. Séchage et Broyage du mélange .....	71
III.3. Double Calcination et Broyage.....	71
<b>IV. Identification des phases formées par diffraction des rayons X.....</b>	<b>73</b>
IV.1. La diffraction des rayons X.....	73
<b>V. Étude des transitions de phases dans les poudres <math>(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}</math> en fonction du pourcentage de dopant <math>\text{Ca}^{2+}</math> .....</b>	<b>75</b>
V.1. Étude structurale .....	75
V.1.1. Contrôle de la transition de phase rhomboédrique / orthorhombique par diffraction des rayons X.....	75
V.1.2. Changement de structure cristalline en fonction de x (%CT) à l'ambiante .....	77
V.1.3. Caractérisation du domaine biphasé ( $0,09 \leq x < 0,15$ ) .....	79

V.2.	Évolution des paramètres de maille et du volume de maille avec le taux de CT .....	82
V.3.	Étude Morphologique .....	84
a.	Contrôle de la morphologie des poudres calcinées par microscope électronique à balayage (MEB).....	84
V.4.	Étude vibrationnelle.....	86
V.4.1.	Analyse des poudres par diffusion Raman.....	86
V.5.	Mécanisme proposé de transition de phase : $R3c \rightarrow Pnma$ .....	89

**CHAPITRE III - Transitions de phases dans les céramiques  
(1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> – xCaTiO<sub>3</sub>  
induites par différents facteurs extérieurs**

<b>I.</b>	<b>Fabrication des céramiques massives.....</b>	<b>92</b>
I.1.	Mise en forme des poudres .....	93
I.2.	Optimisation de la température de frittage .....	93
I.2.1.	Frittage à l'air libre en fonction de la température.....	94
<b>II.</b>	<b>Propriétés physico – chimiques des céramiques frittées .....</b>	<b>100</b>
II.1.	Analyses des céramiques frittées par DRX – Étude Structurale.....	100
II.2.	Évolution des spectres Raman des céramiques (1-x)NBT – xCT en fonction de la concentration en Ca <sup>2+</sup> .....	108
II.3.	Étude des transitions de phases dans les céramiques (1-x)NBT – xCT par Spectroscopie Raman en fonction de la température.....	112
II.4.	Analyse de la morphologie des céramiques frittées par MEB.....	116
II.5.	Transition de phase induite sous champ électrique à température ambiante.....	117
a.	Cas du système polarisé 0,95NBT – 0,05CT.....	117
b.	Effet du champ électrique sur la céramique 0,93NBT – 0,07CT .....	123

**CHAPITRE VI - De Ferroélectrique à Relaxeur :  
Propriétés diélectriques et thermiques des céramiques  
(1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> – xCaTiO<sub>3</sub>**

<b>I.</b>	<b>Généralités sur l'évolution des propriétés diélectriques du système (1-x)NBT – xCT .....</b>	<b>130</b>
<b>II.</b>	<b>Évolution des propriétés diélectriques du système (1-x)NBT – xCT pour les faibles valeurs de x – Région I (0 ≤ x ≤ 0,07) .....</b>	<b>132</b>
II.1.	Étude à basses températures .....	132



II.2.	Étude à hautes températures de la céramique $0,99\text{NBT} - 0,01\text{CT}$ .....	137
II.2.1.	Étude de la dispersion observée dans les pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) .....	139
<b>III.</b>	<b>Évolution des propriétés diélectriques du système <math>(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}</math> pour les valeurs élevées de <math>x</math> – Région II (<math>0,15 \leq x \leq 1,00</math>) .....</b>	<b>141</b>
	Étude de l'effet relaxeur .....	143
III.1.	Différence des températures maximales ( $T_{\max}$ ) .....	143
III.2.	Déviations à la loi de Curie-Weiss .....	144
III.3.	Loi de Vogel – Fulcher .....	146
<b>IV.</b>	<b>Évolution des propriétés diélectriques du système <math>(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}</math> dans la région intermédiaire – Région III (<math>0,09 \leq x \leq 0,13</math>) .....</b>	<b>148</b>
IV.1.	Présentation de l'évolution des propriétés diélectriques dans la région III .....	148
IV.2.	Hystérésis thermique dans la région III .....	151
IV.3.	Vieillessement des matériaux de la région III (MPB) .....	156
<b>V.</b>	<b>Mesures thermiques dans le système <math>(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}</math> par DSC .....</b>	<b>157</b>
<b>VI.</b>	<b>Conclusion : Diagramme de phase du système <math>(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3</math></b>	<b>159</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>162</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>169</b>
	<b>ANNEXE .....</b>	<b>181</b>

# *Introduction Générale*

Depuis des années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite  $ABO_3$  ; ceux-ci possèdent des propriétés intéressantes en raison de cette structure cristalline : propriétés ferroélectriques (mémoires non-volatiles), permittivités importantes (condensateurs), larges effets piézoélectriques (capteurs, actionneurs...), coefficient pyroélectrique important (détecteurs infrarouges). Un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A (par exemple  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , ...) et en sites B (par exemple  $Ti^{+4}$ ,  $Nb^{5+}$ , ...); ce sont la nature et les proportions de ces cations qui gouvernent les propriétés du matériau. De tels matériaux peuvent même assurer plusieurs fonctions, quelquefois simultanément ; on les qualifie alors de matériaux multifonctionnels. On cherche aujourd'hui à intégrer ces matériaux multifonctionnels dans divers domaines : microélectroniques, militaires (sonars), médical, nanotechnologies, ...

Les premières études et les premières applications faisant appel aux propriétés piézoélectriques ont été assurées avec des matériaux à base de plomb dont le plus connu est le PZT ( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ). Il est largement utilisé en raison de ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du fait de la présence au sein de la structure cristalline de l'ion  $Pb^{2+}$  qui porte un doublet électronique non lié, fortement polarisable. Ensuite, la découverte des relaxeurs, comme le PMN ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ), a permis de viser diverses applications électroniques ajustables en fonction de la fréquence. Cependant, pour des raisons environnementales, en particulier pour réduire les pollutions provenant des industries surtout microélectroniques, l'utilisation de plomb a été limitée en attendant de pouvoir l'interdire totalement. Ceci a poussé à rechercher des matériaux multifonctionnels, alternatifs, sans plomb qui posséderaient les mêmes propriétés que le PZT afin de respecter les directives européennes récentes (*directives RoHS : Restriction of Hazardous Substance*).

Les matériaux exempts de plomb peuvent être classés dans deux catégories en fonction de leur structure cristalline. La première catégorie cristallise dans une structure en feuillets, par exemple :  $Bi_4Ti_3O_{12}$  et  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ . Ce type des matériaux est peu étudié et leurs propriétés diélectriques sont relativement modestes. La deuxième catégorie cristallise avec une structure pérovskite. Parmi eux on cite : les niobates d'alcalins  $(Li/Na/K)NbO_3$  et les titanates de bismuth et d'alcalin  $(Na/K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  ... .

C'est dans ce contexte que notre travail s'est situé. Parmi toutes les familles de pérovskites complexes exempts de plomb, nous nous sommes intéressés au titanate de sodium et de bismuth  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (noté NBT). Il pourrait être un bon candidat pour remplacer les matériaux à base de plomb. Ce matériau a attiré notre attention en raison de ses

propriétés diélectriques et ferroélectriques ainsi que par la succession des transitions de phases qu'il présente. La majorité des publications de ces dernières années ont montré que les propriétés piézoélectriques de NBT étaient voisines de celles du PZT, l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  apparaissant comme iso-électronique de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

Jusqu'à présent, et en raison de quelques points de faiblesse (champ coercitif élevé, grande conductivité, ...), les matériaux utilisés sont des NBT dopés par différents autres éléments en sites A et/ou B. Ils ont été envisagés afin d'obtenir de meilleures performances, comme dans le cas du système NBT – BT où l'insertion de  $\text{Ba}^{2+}$  en sites A forme une solution solide homogène. Cette solution permet l'amélioration des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, surtout au voisinage de la zone de transformation dite morphotropique (MPB) ; dans cette étroite zone du diagramme, le matériau présente simultanément deux phases cristallines totalement imbriquées. D'où l'intérêt de cette zone. Pour cela, notre travail s'est concentré sur l'étude de NBT dopé en sites A par un autre ion bivalent, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les objectifs principaux de notre travail ont été, tout d'abord, l'élaboration, par voie solide classique, des solutions homogènes, continues,  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$  (composé noté  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ ). Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation physico-chimique de ces nouvelles céramiques ferroélectriques ou relaxeurs de structure pérovskite. Nous avons, en particulier, focalisé notre attention pour détecter, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, la zone MPB ; puis nous avons étudié les caractéristiques diélectriques des matériaux de cette zone, afin de voir si celle-ci confirme l'intérêt attendu.

Le manuscrit, outre la présente introduction et une conclusion générale, est divisé en quatre chapitres :

**Le premier chapitre** présente un état de l'art sur la structure pérovskite, les matériaux ferroélectriques et les matériaux relaxeurs ainsi que leurs propriétés. Il est suivi par une synthèse de la littérature relative aux composés NBT et CT. L'exemple d'une solution solide connue  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ , comparable à celle choisie pour notre étude, a été développé.

**Le deuxième chapitre** décrit, tout d'abord, le procédé de synthèse des poudres ; la formation des phases souhaitées (absence d'impuretés et de phases parasites) est contrôlée par diffraction des rayons X. La transition de phase en fonction de la substitution par les ions  $\text{Ca}^{2+}$

sera étudiée, à température ambiante, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence la succession des transitions en passant par la zone MPB. Ensuite, un mécanisme de transition de phase sera proposé en s'appuyant sur les propriétés structurales et vibrationnelles obtenues.

**Le troisième chapitre** est consacré, dans un premier temps, à décrire la procédure d'élaboration, par un frittage spécifique, des « pastilles » à partir des poudres issues de la synthèse décrite dans le chapitre II. Une étude de la structure et des propriétés physico-chimiques des phases cristallines dans le système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  sera ensuite menée. Nous avons souhaité déterminer l'influence de plusieurs facteurs extérieurs comme le frittage, la température, le champ électrique ainsi que la substitution par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur les transitions de phases et sur les propriétés (structurales et vibrationnelles, ...) des phases obtenues. Les résultats ont été obtenus par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman ainsi que par microscope électronique à balayage (MEB). Ce travail a été complété par une étude, à la température ambiante, de l'effet du champ électrique sur la transition de phases.

**Le quatrième chapitre** est dédié à une étude de l'évolution des propriétés macroscopiques des céramiques  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ . Son objectif est d'identifier l'influence du dopant ( $\text{Ca}^{2+}$ ) sur le changement du comportement diélectrique et thermique ainsi que les modifications apportées aux températures des transitions de phases. Les résultats ont été obtenus par caractérisation diélectrique à l'aide de ponts d'impédance ainsi que par DSC. À partir de ces résultats, une relation entre les propriétés structurales et diélectriques a pu être établie. Ensuite les différents résultats ont été regroupés dans un diagramme de phase composition/température original.

Pour terminer, une conclusion résume les caractéristiques essentielles de notre travail et propose des perspectives pour de possibles développements de ce système.

# *CHAPITRE I*

## *État de l'art*

Ce premier chapitre est un résumé bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail ; il est divisé en deux parties.

La première a pour objectif de décrire d'une manière détaillée la structure pérovskite, correspondant à des composés chimiques répondant à la formule générale  $\text{ABO}_3$ , ainsi que les caractéristiques des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques. Au cours de cette partie, nous présentons également les principales transitions de phases observées dans cette famille de matériaux. Puis, nous abordons quelques notions sur les relaxeurs et donnons les éléments de comparaison qui permettent de distinguer les « ferroélectriques normaux » et les « relaxeurs ».

La deuxième partie regroupe des informations basiques relatives aux propriétés structurales, diélectriques et ferroélectriques des matériaux céramiques étudiés au cours de ce travail : le titanate de sodium et de bismuth  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (**NBT**) et le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  (**CT**). Une attention toute particulière est portée aux rôles des substituants, en sites A et en sites B de la structure « pérovskite », sur la structure cristalline elle-même, sur les transitions de phases induites et sur les propriétés diélectriques.

**Partie A**

***Généralités sur la structure pérovskite  $ABO_3$  et les  
matériaux ferroélectriques / relaxeurs***

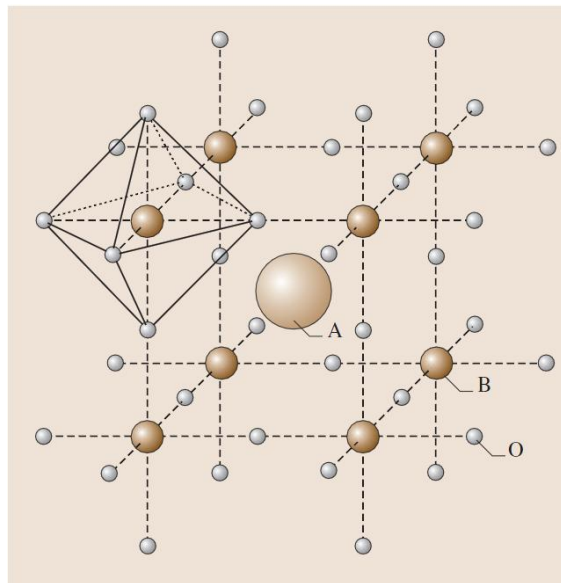


## I. Notions relatives aux structures cristallines

### I.1. Description de la structure pérovskite

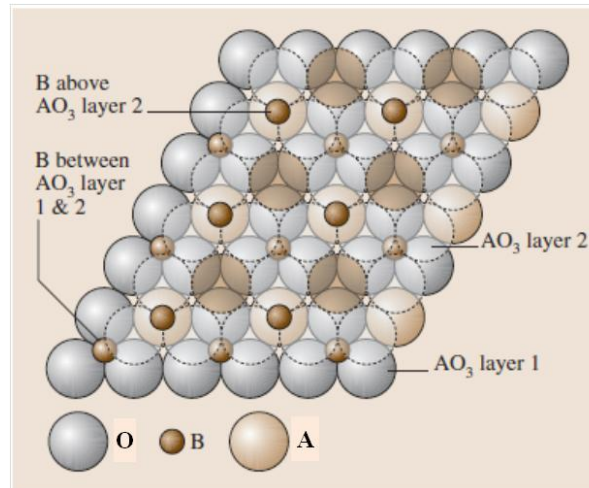
La pérovskite est un minéral naturel de formule générale  $\text{CaTiO}_3$ . Toutefois,  $\text{CaTiO}_3$  ne possède pas la structure cristalline type « pérovskite » idéale ; c'est, en particulier, le titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , qui présente cette structure type, pratiquement dans tout son domaine de stabilité.

Tous les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , peuvent être regroupés sous la formule chimique générale  $\text{ABO}_3$ . Dans cette formule, **A** et **B** sont des cations, tels que la somme de leurs valences, au sein du même matériau, soit égale à +6, tandis que les anions sont les ions ( $\text{O}^{2-}$ ). Assez souvent (A) est un alcalino-terreux alors que (B) est un élément de transition. Typiquement, le cation en sites A possède un rayon ionique situé entre 1,2 – 1,6 Å, sa valence varie de +1 à +3 (ex :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...); il est entouré par 12 anions oxygène comme plus proches voisins. Le cation en sites B a un rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å et de valence +3 à +6 (ex :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ...), avec 6 anions d'oxygène comme plus proches voisins. De son côté, l'ion oxygène possède, dans cette structure cristalline, un nombre de coordination 6 dont 4 cations du type A et 2 du type B. La structure cristalline est illustrée dans la figure I.1.A.



**Figure I.1.A :** Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite  $\text{ABO}_3$  centrée sur le cation A [1].

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace **Pm3m**. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $\text{BO}_6$ , reliés entre eux par les sommets, comme le montre la figure I.2.A.



**Figure I.2.A :** Empilement compact de deux couches  $\text{AO}_3$  de la structure pérovskite, où les cations B occupent les sites entre les couches ( $N.C = 6$ ). La seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin [1].

## I.2. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite

Dans la structure pérovskite idéale, les octaèdres  $\text{BO}_6$  forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Par exemple, dans le système que nous avons choisi, trois types des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) sont habituellement rencontrés. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt [2].

### I.2.1. Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [3] :

$$\delta = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) / 2 \quad (I.1)$$

Où :  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

### I.2.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Le facteur de **Goldschmidt** [2], permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques.

Ce facteur de tolérance ( $t$ ) est exprimé par la relation suivante :

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (I.2)$$

$R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène.

Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale  $t$  vaut 1. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. On peut ainsi distinguer plusieurs structures citées dans le tableau I.1.A.

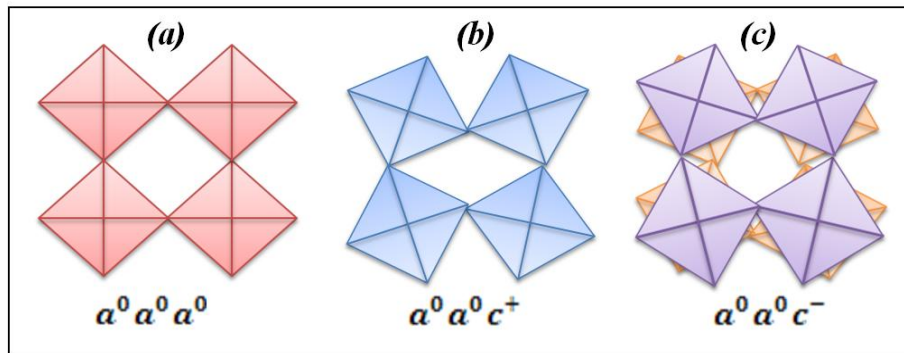
$t < 0,75$ <b>Ilménite</b>	$0,75 < t < 1,06$ <b>pérovskite</b> <b>plus ou moins déformé</b>			
	$0,75 < t < 0,95$ <b>distorsion</b> <b>Orthorhombique</b> (CaTiO <sub>3</sub> , GdFeO <sub>3</sub> )	$0,96 < t < 0,99$ <b>distorsion</b> <b>Rhomboédrique</b> (Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> )	$0,99 < t < 1,06$ <b>Cubique</b> (SrTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> ...)	$t > 1,06$ <b>Hexagonal</b> (BaTiO <sub>3</sub> , NaNbO <sub>3</sub> )

**Tableau I.1.A :** Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) [4].

Au vu des différentes valeurs de ( $t$ ) observées, il est évident que la structure de base (cubique) est tolérante et peut, par conséquent, accommoder un ou plusieurs ions différents en substitution en sites A ou en sites B.

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres BO<sub>6</sub> [5]. Cette rotation a été décrite

par Glazer qui a mis en évidence 23 modes possibles de rotation [6]. Il a attribué à ces modes des notations symboliques (a, b et c) qui caractérisent ce phénomène ; chaque symbole est associé à un axe de rotation. Pour des rotations identiques suivant les trois axes, la lettre se répète trois fois, par exemple (a a a). En outre, chacun de ces symboles est affecté par un exposant qui peut être « 0 », « + » et « - » ; ces exposants distinguent l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres par rapport à la couche suivante selon la direction considérée. Par exemple « 0 » est donné lorsqu'il n'y a pas de rotation ; « + » est utilisé lorsque les octaèdres tournent ou pivotent en phase, c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche n+1. Alors que « - » est utilisé quand ils pivotent en antiphase, c'est-à-dire en sens contraire entre les couches n et n+1 (figure I.3.A).

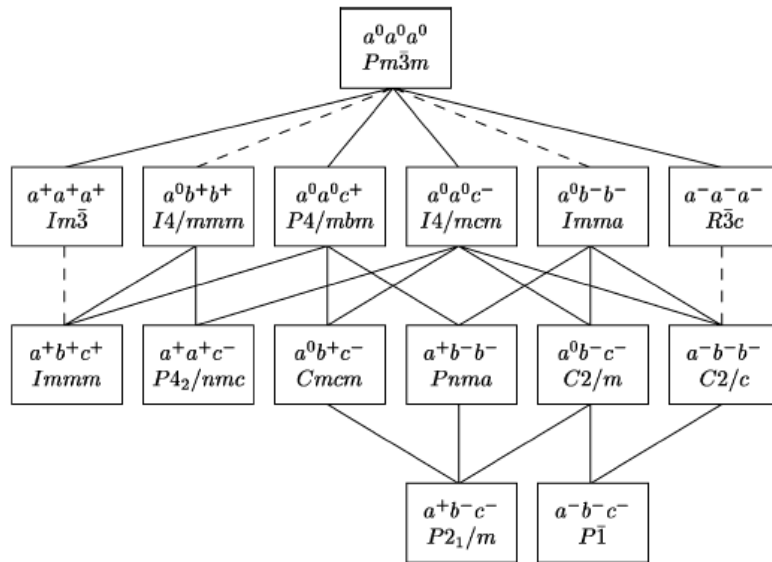


**Figure I.3.A :** Possibilités de rotations des octaèdres  $BO_6$  dans les pérovskites  $ABO_3$  :

- a) Octaèdres non pivotés.
- b) Octaèdres pivotés en phase.
- c) Octaèdres pivotés en antiphase.

(a) Par exemple, la structure cristalline de  $CaTiO_3$  est constituée d'une combinaison de rotations définies par le système  $(a^- b^+ a^-)$ , où les octaèdres pivotent en antiphase selon a et c avec la même amplitude de rotation et en phase avec un angle différent selon b.

(b) Récemment, le nombre de rotations possibles des octaèdres a été réduit à 15 par Howard et Stokes [7]. Ils ont établi des relations de groupes à sous-groupes existant entre eux et ont corrélé le groupe d'espace à son système de rotation convenable. Cette corrélation est représentée dans la figure I.4.A.



**Figure I.4.A:** Diagramme schématisant les relations groupes à sous-groupes parmi les 15 groupes d'espace qui décrivent les rotations d'octaédres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions du 1<sup>er</sup> ordre de groupes à sous-groupes [7].

### I.3. Les pérovskites complexes

Généralement, il existe deux types de pérovskites qui sont classifiées en fonction de l'occupation en sites A et B. On distingue :

- Les pérovskites simples, dans lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions comme :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ...
- Les pérovskites complexes, dans lesquelles les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ... On peut trouver également des structures dans lesquelles les deux types de sites A et B sont occupés simultanément par plusieurs cations comme  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ .

### I.4. Propriétés des pérovskites

Les matériaux pérovskites présentant la structure idéale cubique, de groupe d'espace **Pm3m**, sont non polaires ; si, de surcroît, ils ne présentent pas de défauts ponctuels chargés, ils sont des isolants électriques. Cependant dans les pérovskites déformées, des modifications importantes peuvent être observées comme des changements de paramètres de maille et (ou) des forces de liaisons interatomiques... Ces modifications peuvent favoriser le déplacement du cation  $\text{B}^{4+}$ , de petite taille, au sein de l'octaèdre ; il peut alors prendre une position décalée par rapport au centre suivant certaines directions cristallographiques privilégiées (axes de symétrie d'ordre 2, 3 ou 4) ; cela conduit à un

décentrage de l'ion B. Le matériau acquiert alors une structure non centro-symétrique. De ce fait, une polarisation électrique est ainsi créée au sein du matériau ; cela induit la présence d'un moment dipolaire permanent qui est à l'origine du phénomène de ferroélectricité dans le matériau.

En raison de la grande souplesse de modification de la structure cristalline, les pérovskites sont largement utilisées dans l'électronique moderne et, cela, depuis de nombreuses années [8]. Citons : les mémoires (RAM), les condensateurs, les transducteurs, les appareils à micro-ondes, les systèmes de conversion de l'énergie faisant notamment appel à la piézoélectricité... Les pérovskites ont donc des possibilités d'utilisation très vastes ; il est facile de faire varier plusieurs propriétés, grâce à des substitutions par d'autres éléments en sites A ou en sites B, en fonction de l'application souhaitée.

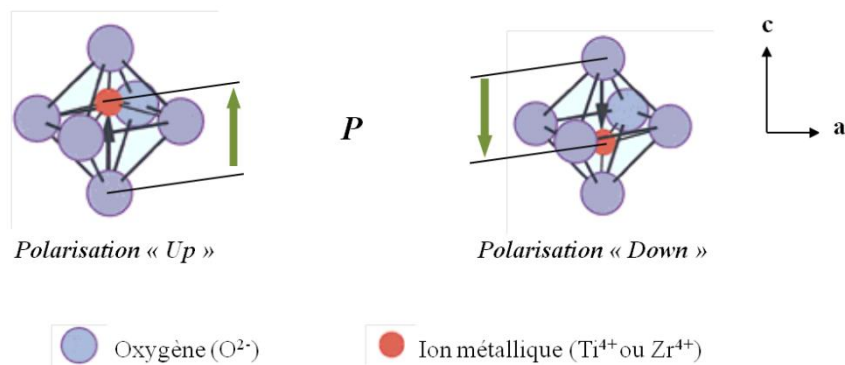
## II. Matériaux ferroélectriques de structure pérovskite ( $ABO_3$ )

### II.1. Historique

Un intérêt important pour les matériaux ferroélectriques s'est manifesté dans les années 1940 [9] avec le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ). Ce phénomène avait été abordé pour la première fois par Valasek en 1921, avec le sel de Seignette (aussi dénommé sel de Rochelle), tartrate double de sodium et de potassium de formule ( $NaKC_4H_4O_6, 4H_2O$ ) pour lequel il a décrit pour la première fois le cycle d'hystérésis caractéristique de ces matériaux [10]. Ensuite, la découverte de l'hydrogène-phosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) [11], puis le titano-zirconate de plomb en 1954, puis, plus récemment, les polymères ferroélectriques... ont contribué à allonger la liste des matériaux ferroélectriques. Toutefois, malgré l'existence de différentes familles de matériaux ferroélectriques, les pérovskites ont conservé une très grande importance, aussi bien du point de vue de la recherche que de celui du développement technologique [8].

Un matériau ferroélectrique est donc un matériau qui possède une polarisation spontanée. Pour des raisons à la fois électriques et mécaniques, cette polarisation n'est pas uniformément orientée dans la totalité d'un cristal ; elle est répartie, avec des orientations différentes, dans des domaines appelés domaines ferroélectriques. À l'intérieur de ces derniers, la polarisation est homogène et orientée dans une direction bien déterminée qui

peut être inversée par application d'un champ électrique extérieur. Comme cela a déjà été écrit plus haut, cette propriété particulière ne peut exister que dans les matériaux dont la structure cristalline ne possède pas un centre de symétrie. La figure I.5.A schématise un ion métallique ( $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ ) qui occupe le centre d'un octaèdre d'oxygène, distordu suivant la direction de l'axe c. Cette distorsion entraîne un léger déplacement de l'ion métallique par rapport au centre de l'octaèdre ; le barycentre des charges négatives des ions oxygènes n'est alors plus confondu avec celui des charges positives des ions métalliques. Cela conduit à l'apparition d'un moment dipolaire électrique dans l'octaèdre, donc dans la maille.



**Figure I.5.A :** Schéma des différents états de polarisation créés par un déplacement du cation central dans un octaèdre  $\text{BO}_6$ , d'une maille tétragonale de  $\text{ABO}_3$ .

La direction de polarisation dépend de la position du cation par rapport au centre de l'octaèdre. Par conséquent, le moment dipolaire créé par le cation est tantôt positif tantôt négatif (Up ou Down). Notons que cela peut se produire aussi le long des axes orthogonaux a ou b [8].

A cette famille de matériaux, l'appellation de « ferroélectriques classiques » a été attribuée pour les différencier d'une autre catégorie de matériaux ferroélectriques nommés « relaxeurs » qui est apparue dans les années 50. Nous précisons, plus loin, les caractéristiques essentielles des ferroélectriques relaxeurs. Les relaxeurs ont attiré beaucoup l'attention des physiciens en raison de leurs propriétés diélectriques exceptionnelles. Le premier matériau a été synthétisé par Smolenskii ; il s'agit du PMN de formule  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [12].

## II.2. Relation entre propriétés ferroélectriques et symétrie cristalline

Les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques des cristaux dépendent fortement de leur symétrie cristalline et, plus précisément, de leur groupe ponctuel de symétrie d'orientation. Il existe 32 classes cristallines présentant chacune un groupe ponctuel de symétrie d'orientation différent. La figure I.6.A résume les relations entre les propriétés polaires et les symétries des cristaux.

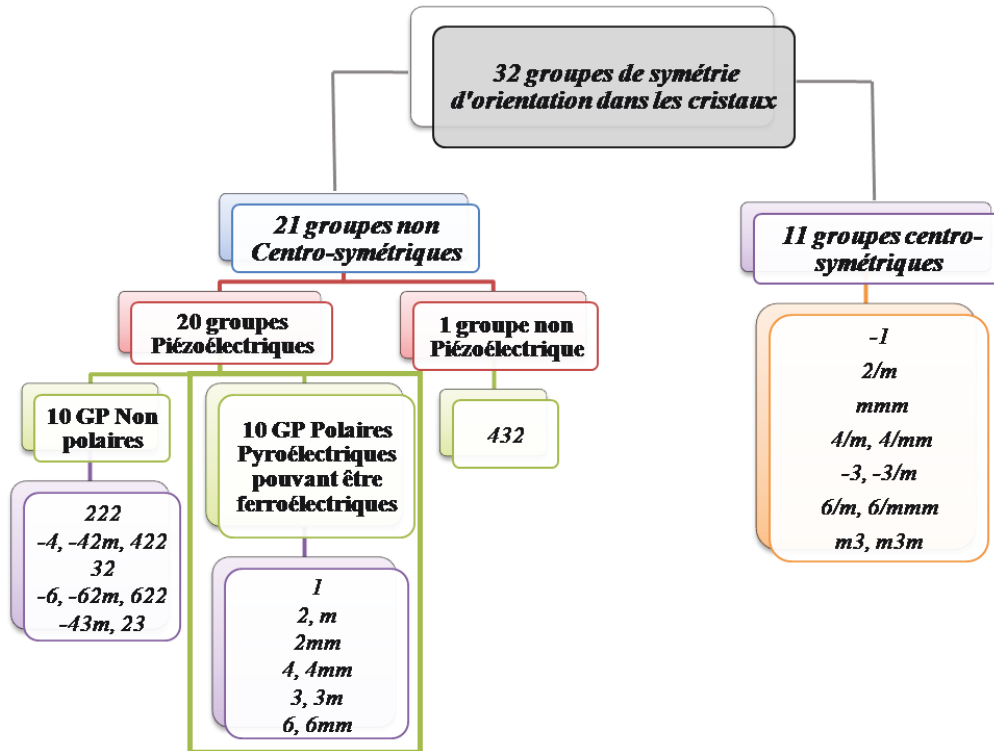


Figure I.6.A : Les 10 groupes de symétrie d'orientation autorisant la ferroélectricité parmi les 32 groupes de symétrie d'orientation dans les cristaux.

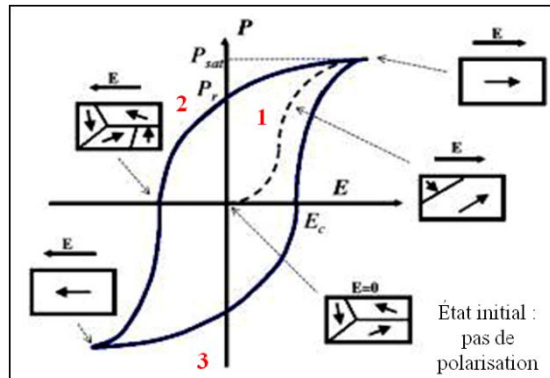
## II.3. Distinction entre matériaux ferroélectriques, antiferroélectriques et paraélectriques

### II.3.1. Cas d'un matériau ferroélectrique :

Une des caractéristiques importantes des matériaux ferroélectriques est l'existence d'un cycle d'hystérésis lors de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique externe appliqué,  $P = f(E)$ . Il décrit le changement de direction ou bien la réorientation de la polarisation spontanée avec le champ électrique. Ceci permet de mettre



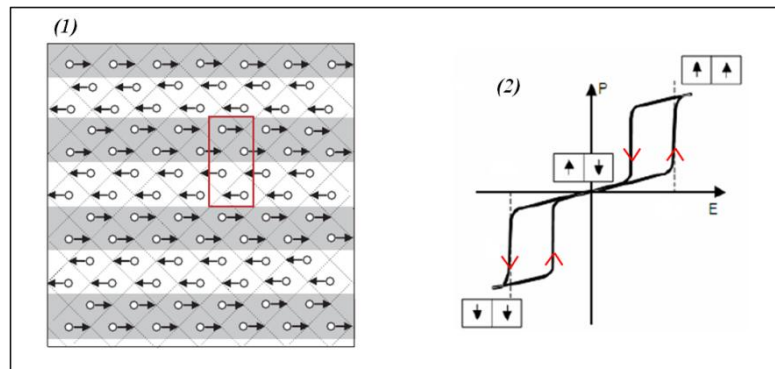
en évidence la présence de la ferroélectricité dans un tel matériau. La figure I.7.A illustre cette variation et les propriétés de ce cycle.



**Figure I.7.A :** Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  typique d'un matériau ferroélectrique.

### II.3.2. Cas d'un matériau antiferroélectrique :

Le concept des matériaux antiferroélectriques a été proposé par Kittel en 1951 [13]. Il décrit l'état dans lequel les chaînes d'ions, dans un tel matériau, ont des polarisations spontanées orientées dans des directions antiparallèles par rapport aux chaînes voisines [14].



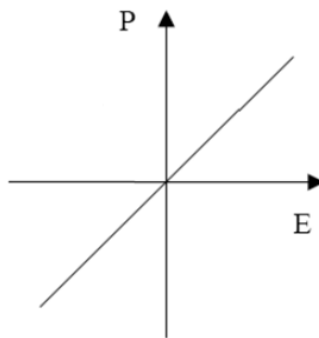
**Figure I.8.A :** (1) Modèle structural d'un antiferroélectrique à base de  $\text{PbZrO}_3$  illustrant le déplacement antiparallèle des cations  $\text{Pb}^{2+}$  [14]. La zone rouge représente la maille orthorhombique. (2) Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique et orientations des dipôles élémentaires.

En conséquence, le matériau ne présente ni une polarisation spontanée macroscopique ni un effet piézoélectrique ; toutefois, il partage avec les ferroélectriques la présence des déplacements cationiques.  $\text{PbZrO}_3$  est un exemple typique d'un premier matériau antiferroélectrique [15], dans lequel les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont déplacés d'une manière antiparallèle dans la maille (figure I.8.A.1).

La variation de la polarisation en fonction du champ électrique présente un comportement non linéaire. La courbe  $P = f(E)$ , caractéristique des matériaux antiferroélectriques, correspond à la forme spéciale d'une double boucle présentée dans la figure I.8.A.2.

### II.3.3. Cas d'un matériau paraélectrique :

Parmi les matériaux diélectriques, les matériaux paraélectriques sont capables de présenter une polarisation induite importante par l'application d'un champ électrique ; l'action du champ électrique entraîne un déplacement des charges positives selon la direction du champ et celle des charges négatives dans une direction opposée. Cela génère ainsi un dipôle électrique plus ou moins orienté parallèlement au champ ; la polarisation est proportionnelle au champ (figure I.9.A). Les charges déplacées reprennent leur position d'équilibre quand le champ électrique est supprimé et par conséquent la polarisation disparaît ; il n'y a donc pas de phénomène d'hystérèse.



*Figure I.9.A : Variation de la polarisation en fonction du champ électrique dans un matériau paraélectrique.*

## II.4. Transition de phases dans les matériaux ferroélectriques

Une transition de phase dans un matériau correspond au passage d'une structure cristalline vers une autre ; on distingue alors deux variétés polymorphiques du matériau.

Dans les cas des matériaux de structure pérovskite, des transitions peuvent se produire entre des états ferroélectriques ou non, de symétries différentes, à des températures caractéristiques. En particulier, en élevant la température, on peut passer d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique (Passage d'un état moins symétrique à un état plus symétrique). Cette transition se produit au voisinage d'une température critique, appelée température de Curie ( $T_c$ ), au cours de laquelle la polarisation spontanée décroît puis

disparaît au-delà de  $T_c$ . Lors de cette transition, au cours de laquelle le matériau passe de l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) vers un état paraélectrique ( $T > T_c$ ), la constante diélectrique passe par un maximum, en général très prononcé.

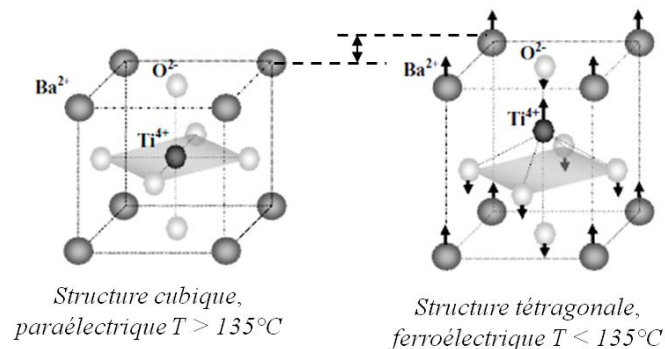
On distingue deux aspects qui permettent de décrire les transitions de phase : les aspects cristallographiques-structuraux et les aspects thermodynamiques.

#### II.4.1. Aspects structuraux et cristallographiques des transitions de phases

Ces aspects font intervenir les déplacements atomiques dans la maille. Deux types de mécanismes sont mis en évidence pour expliquer ces transitions : le type displacif et le type ordre-désordre.

##### a. Type displacif :

Dans ce cas, les atomes se déplacent par rapport à leurs positions initiales, ce qui engendre une déformation et un changement des paramètres de mailles cristallines dans des directions bien déterminées. Par conséquent la symétrie varie ainsi que le caractère polaire ou non-polaire. Ce type de transition est observé dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  [16] (figure I.10.A).

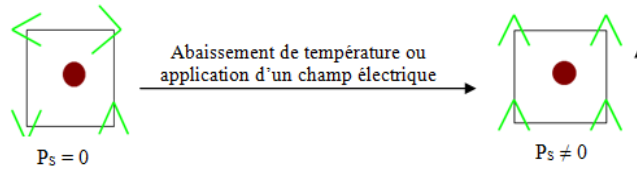


**Figure I.10.A :** Déplacement atomique dans la maille  $\text{BaTiO}_3$  au cours d'une transition displacive [18].

##### b. Type ordre-désordre :

Ce type de transition est lié à un changement d'ordre du système. Cet ordre peut exister sous différentes formes : ordre de position des cations dans un même type de sites comme dans le cas de la forme tétragonale haute température de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [17], ou bien un ordre associé aux moments dipolaires. Dans l'état paraélectrique les dipôles sont désordonnés. Par application d'un champ électrique ou abaissement de la

température, ces dipôles s'alignent dans certaines directions préférentielles et une transition de phase a lieu (figure I.11.A). Le matériau est alors ferroélectrique. Ce type de transition est observé dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [18].



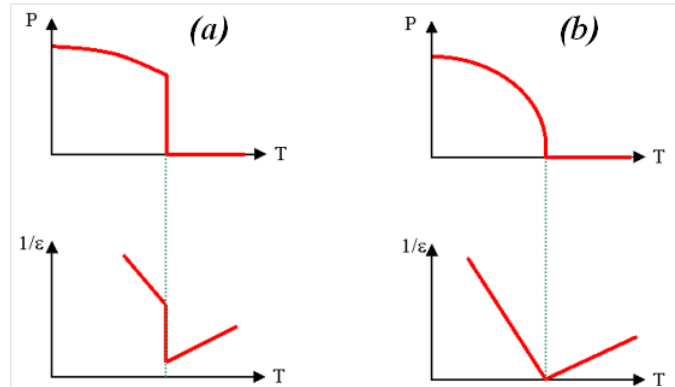
**Figure I.11.A :** Schéma d'une transition para/ferroélectrique du type ordre-désordre.

Il existe également des matériaux qui peuvent subir simultanément les deux types de transitions displacive et ordre/désordre ; c'est le cas du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  [19]. Dans le cas de NBT, la plupart des études ont cherché à attribuer les transitions à des déplacements cationiques [20] ; toutefois, le débat est toujours ouvert.

#### II.4.2. Aspects thermodynamiques des transitions de phases

Dans cette approche, c'est la fonction enthalpie libre ( $G$ ) qui est utilisée, comme pour toute transition de phase, pour décrire la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique. Deux types d'ordres se présentent :

- Pour obtenir une transition du 1<sup>er</sup> ordre, il faut que les dérivées premières de l'enthalpie libre ( $G$ ) possèdent des discontinuités à la température de transition. Alors, la polarisation spontanée  $P_s$  varie d'une manière discontinue au moment de la transition (figure I.12.A.a).
- Pour une transition du 2<sup>ème</sup> ordre, ce sont les dérivées secondes de l'enthalpie libre ( $G$ ) qui présentent des discontinuités. Alors, la polarisation spontanée  $P_s$  est continue et tend vers zéro au voisinage de la transition (figure I.12.A.b).



**Figure I.12.A :** Variation de l'inverse de la permittivité relative ( $1/\epsilon$ ) et de la polarisation spontanée ( $P_s$ ) pour un matériau ferroélectrique typique lors d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre (a) et du 2<sup>ème</sup> ordre (b).

Au-delà de la température de Curie ( $T_c$ ), le matériau ferroélectrique est dans l'état paraélectrique ; il est centro-symétrique et la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (I.3)$$

$C$  et  $T_0$  représentent respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss propre à chaque matériau.

Cette loi ne s'applique que dans le cas des matériaux ferroélectriques classiques. Toutefois, comme cela a déjà été écrit, il existe une autre famille de matériaux ferroélectriques appelés relaxeurs ; ceux-ci présentent un comportement particulier vis-à-vis de l'évolution thermique en fonction de la fréquence. Par exemple, la courbe donnant la constante diélectrique en fonction de la température possède un maximum élargi qui dépend de la fréquence... Ces matériaux ne suivent pas la loi de Curie-Weiss. Des modifications ont été apportées à cette loi pour décrire le comportement de la constante diélectrique en fonction de la température [21]. Elle est sous la forme :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (I.4)$$

Avec :  $\epsilon_r$  : la constante diélectrique à température  $T$  ;

$\epsilon_m$  et  $T_m$  : la permittivité et la température au maximum de la courbe ;

$C'$  : une constante ;

$\gamma$  : le coefficient de diffusivité caractéristique du comportement relaxeur dans le matériau.

En général, la valeur du  $\gamma$  se situe entre 1 et 2. Dans le cas où  $\gamma = 1$  le matériau suit la loi de Curie-Weiss normale, alors que pour un relaxeur :  $\gamma = 2$  [22], ce comportement fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le paragraphe suivant.

### III. Les matériaux relaxeurs et leurs propriétés

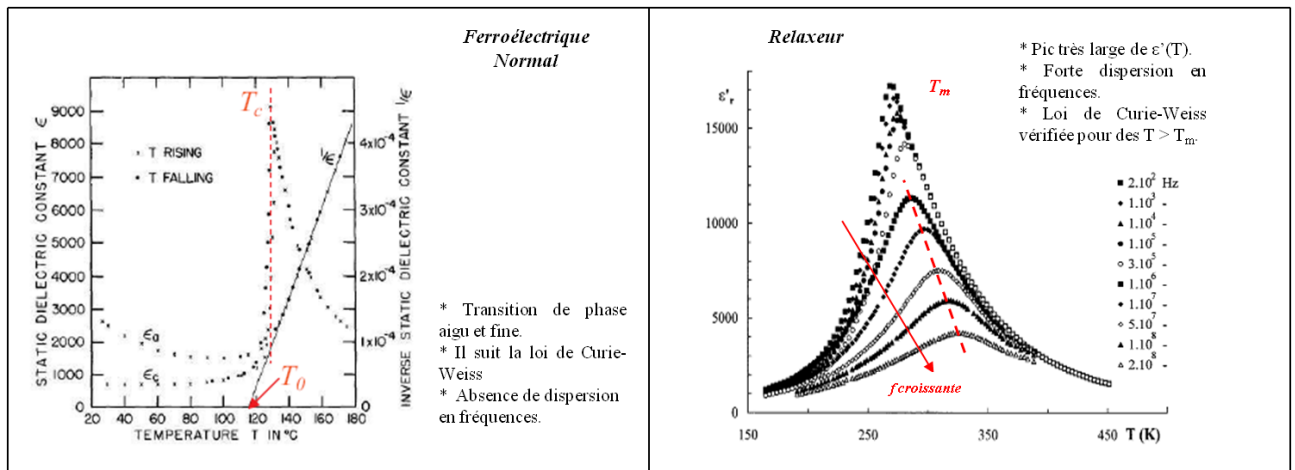
Les relaxeurs sont caractérisés par un pic très large de la constante diélectrique en fonction de la température, avec des valeurs relativement élevées ; en outre, la position du maximum ainsi que son amplitude dépendent fortement de la fréquence de mesure. Plus précisément, quand la fréquence augmente l'amplitude du pic diminue et sa position se déplace vers les hautes températures sans aucune transition de phase (figure I.13.A).

Au contraire, dans un « ferroélectrique normal », la constante diélectrique présente un pic très fin et aigu et montre une transition de phase à  $T_c$ . La position du maximum du pic diélectrique est indépendante de la fréquence de mesure (figure I.13.A).

Les deux pérovskites au plomb,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) et  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , sont les relaxeurs prototypes les plus étudiés [23]. Même s'il existe des matériaux organiques relaxeurs, seuls les matériaux inorganiques, principalement les oxydes, sont abordés dans la suite de ce mémoire.

Ce comportement ne s'observe que dans les matériaux pour lesquels un même site cristallographique est occupé au moins par deux cations : la substitution peut être homovalente comme dans  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  [24, 25] et  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  [26] ou hétérovalente comme dans le PMN et dans  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  (PST) [27]. Des cas plus complexes existent également où la substitution peut induire des lacunes responsables d'un comportement relaxeur ; citons pour exemple le PLZT ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ) [28, 29].

Il est donc facile de différencier un « ferroélectrique normal » d'un « ferroélectrique relaxeur ». Bien évidemment, en tant que ferroélectriques, ils présentent des caractéristiques similaires, en particulier, la présence d'un maximum de la constante diélectrique en fonction de la température. Cependant des différences spectaculaires existent en fonction de la fréquence de mesure.



**Figure I.13.A :** Comparaison des propriétés diélectriques d'un ferroélectrique normal ( $BaTiO_3$ ) et d'un relaxeur PMN ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ) [30].

La loi de Curie-Weiss n'est pas vérifiée pour un relaxeur, sauf pour des températures très élevées ( $T \gg T_m$  : température du maximum de la constante diélectrique).

### III.1. Influence de l'ordre/désordre chimique sur l'apparition du comportement relaxeur

Le comportement relaxeur dépend de plusieurs facteurs ; le plus important est le désordre chimique concernant le sous-réseau cationique en sites B, c'est-à-dire la répartition des différents cations sur les sites B. En effet, la coexistence de deux cations dans un même type de sites cristallins peut générer un désordre chimique, lui-même à l'origine de l'effet relaxeur. La plupart des études ont été concentrées sur les pérovskites relaxeurs à base de plomb, du type  $(PbB'_x B''_{(1-x)})O_3$  comme PMN. La répartition chimique des ions  $B'$  et  $B''$  dans ces matériaux peut être ordonnée, désordonnée ou partiellement ordonnée. Pour certains matériaux, PSN ( $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ) par exemple, le degré d'ordre est expérimentalement ajustable par traitement thermique, alors qu'il en est indépendant dans d'autres cas comme le PMN.

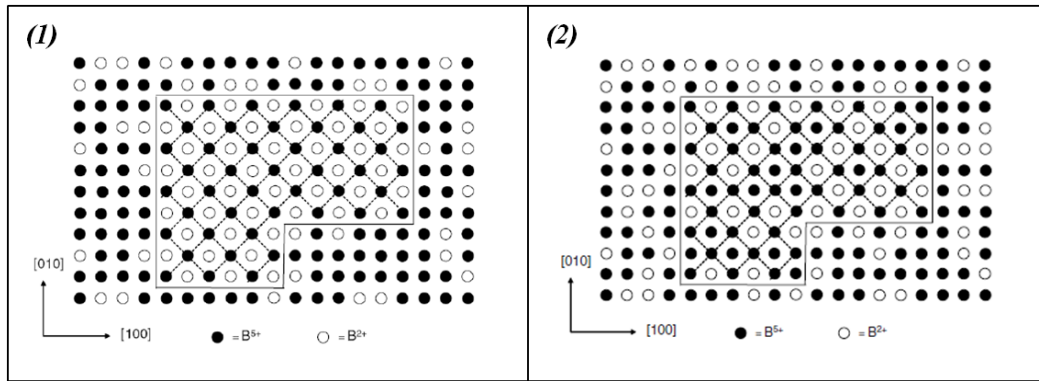
L'état stable des pérovskites complexes est la structure parfaitement ordonnée comme dans le cas de  $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$  où  $B'$  et  $B''$  occupent alors le site B de manière régulièrement alternée. En effet, les énergies électrostatique et élastique de la structure sont minimales dans l'état ordonné, en raison de la différence de charge ainsi que de la différence de taille des ions  $B'$  et  $B''$ .

En réalité, dans les matériaux complexes relaxeurs, le désordre chimique présente souvent une répartition hétérogène ; par exemple, des petites régions ordonnées sont noyées

dans une matrice désordonnée. Pour cela, un ordre chimique à longue portée n'est jamais observé et les études ont uniquement révélé un ordre à courte portée qui peut être de deux types, soit 1 : 1, soit 1 : 2.

- Dans le cas des pérovskites de type  $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2} \text{B}''_{1/2})\text{O}_3$  l'ordre cationique dans les sites B convertit la structure désordonnée, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , en une autre structure ordonnée, de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , dans laquelle une alternance entre les cations B' et B'' a été établie suivant la direction cristallographique [100], formant ainsi un ordre 1 : 1 [31].
- En revanche, dans les composés  $\text{A}(\text{B}'_{1/3} \text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ , le type d'ordre a fait l'objet d'un grand débat. Tout semble dépendre de la nature du cation en sites A. Si ce cation est autre que le plomb, par exemple  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ , l'ordre peut se présenter sous la forme d'une alternance d'un ion  $\text{B}^{2+}$  avec deux ions  $\text{B}^{5+}$  selon la direction cristallographique [100]; l'ordre est alors du type 1 : 2 [31]. Quand il s'agit d'un cation  $\text{Pb}^{2+}$ , l'arrangement des cations en sites B est de type 1 : 1 ; toutefois, un ordre à longue distance n'est jamais observé dans les relaxeurs à base de plomb. Ceci est confirmé par des observations obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) à haute résolution [32, 33] ; elles ont révélé la taille des régions ordonnées qui est d'ordre nanométrique (2 – 5 nm). Pour cela un modèle a été proposé [34] pour décrire l'ordonnement appelé « modèle de charge d'espace » (figure I.14.A.1). Ceci implique que les nanorégions ordonnées seraient chargées négativement, tandis que la matrice désordonnée serait chargée positivement. De plus, des études par EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) [35] ont montré une forte fluctuation du rapport Mg/Nb en composition entre les régions ordonnées et désordonnées dans le PMN. La fluctuation de ce rapport est plus forte dans la zone limite séparant les deux régions, ordonnée et désordonnée. Ceci joue un rôle important dans la formation des clusters polaires.





**Figure I.14.A :** Modèle illustrant l'existence des régions ordonnées dans les pérovskites  $Pb(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$  : (1) Type 1 : 1 (présenté par un trait continu) à l'intérieur d'une matrice désordonnée riche en  $B^{5+}$  ; (2) Représentation schématique du modèle « couches aléatoires » où, dans les régions ordonnées, un sous réseau est occupé par une couche d'ions  $B^{5+}$  alors que l'autre correspond à une distribution aléatoire des ions  $B^{2+}$  et  $B^{5+}$ . Notons que les ions  $Pb^{2+}$  et  $O^{2-}$  ne sont pas représentés pour des raisons de clarté.

Par ailleurs, Davies et al. [36] ont proposé un autre type d'ordre 1 : 1 où, dans le cas de PMN, alternent, le long de l'axe [100], des couches d'ions  $Nb^{5+}$  et des couches de compositions moyennes  $[Nb_{1/3} Mg_{2/3}]^{3+}$ . Ce modèle est appelé « modèle des couches aléatoires » (figure I.14.A.2).

Dans les relaxeurs à base de plomb, l'influence du degré d'ordre chimique a été mise en évidence par plusieurs études. Cet ordre peut varier par traitement thermique de part et d'autre d'une température d'ordonnement chimique. Il implique des échanges de sites, par diffusion, entre les cations  $B'$  et  $B''$ . Par exemple, le matériau  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  (figure I.15.A) (PST, température d'ordonnement chimique = 1500°C), peut être élaboré avec un ordre chimique contrôlable par recuit, trempe ..., comme le montre le tableau I.2.A extrait des travaux de Setter et al. [37].

Material	Heat treatment	Degree of order (S)	Approximate size of ordered domains
Ceramic PST	No annealing	0.37	100 Å
	15 min at 1000 °C	0.46	200 Å
	40 min at 1000 °C	0.51	300 Å
	65 min at 1000 °C	0.59	750 Å
	2 h at 1000 °C	0.72	900 Å
	4 h at 1000 °C	0.80	> 1000 Å
	6 h at 1000 °C	0.81	> 1000 Å
	9 h at 1000 °C	0.83	> 1000 Å
	24 h at 1000 °C	0.86	> 1000 Å
	103 h at 1000 °C	0.86	> 1000 Å

**Tableau I.2.A :** Variation du degré d'ordre et de la taille des domaines ordonnés dans des céramiques PST, après différents traitements thermiques, d'après Setter et al. [37].

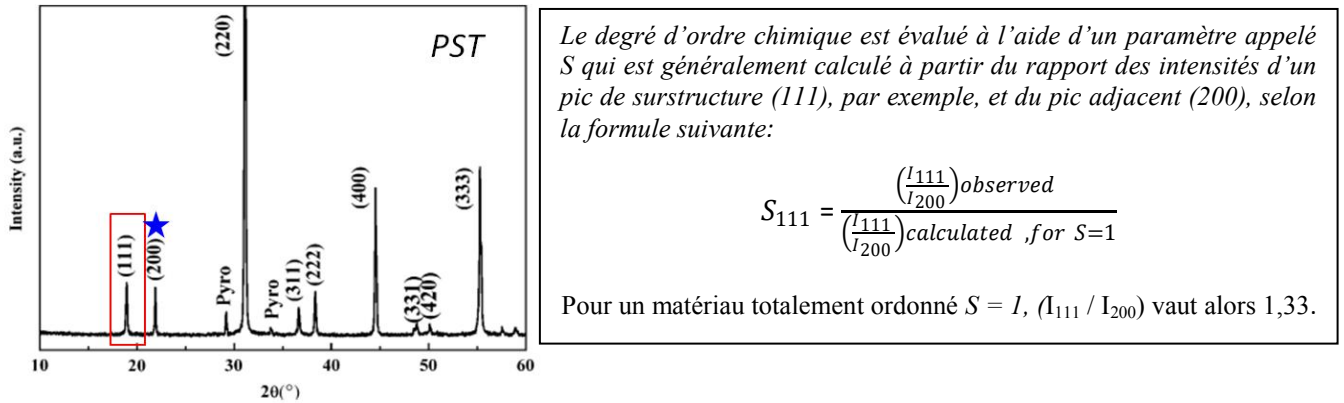


Figure I.15.A : Méthode de calcul du degré d'ordre chimique à partir des diagrammes de diffraction de rayons X [38].

La diffusion des éléments chimiques étant un processus lent, quand le traitement thermique est prolongé, le matériau devient plus ordonné. De même, l'état d'ordonnement d'un matériau dépend des conditions de croissance d'un monocristal ou des conditions de frittage d'une céramique. Au cours d'un traitement thermique prolongé, les domaines ordonnés s'élargissent continuellement, jusqu'à des dimensions macroscopiques ( $S = 0.86 \approx$  presque parfaitement ordonné).

L'établissement de cet ordre chimique a bien évidemment une grande influence sur les propriétés diélectriques et notamment ferroélectriques (figure I.16.A).

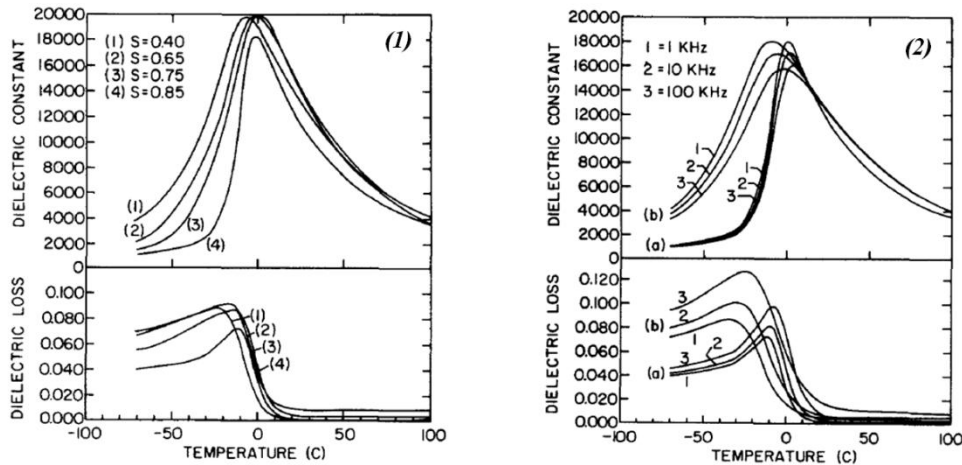
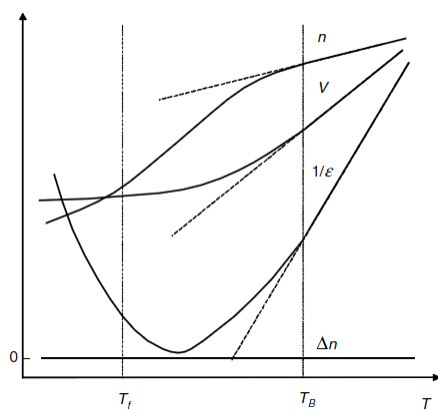


Figure I.16.A : Évolution de la constante diélectrique et des pertes dans des céramiques de PST en fonction de la température : 1) Variation à 1 kHz avec différents degrés d'ordre ; 2) Comparaison, à différentes fréquences, entre le comportement diélectrique de PST principalement ordonné ((a)  $S = 0.85$ ) et désordonné ((b)  $S = 0.40$ ), d'après les travaux de Setter et al. [37].

En effet, il est clair que le désordre chimique qui contribue aux fluctuations locales de composition, est responsable de la dispersion observée dans les propriétés diélectriques en fonction de la température. C'est-à-dire, avec l'augmentation de l'ordre, le matériau tend vers un comportement classique, avec une transition de phase ferroélectrique, un pic diélectrique aigu, un maximum de la constante diélectrique (à  $T_m$ ) indépendant de la fréquence. Par conséquent, en variant le degré d'ordre en sites B, le matériau peut passer d'un état relaxeur, avec un caractère désordonné à longue distance, vers un matériau possédant un caractère ferroélectrique, témoignant d'un état ordonné [37]. Par exemple,  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  [39] désordonné est un relaxeur ; en revanche, dans son état ordonné il est antiferroélectrique et une transition de phases est observée. Cela confirme la règle générale selon laquelle le comportement relaxeur ne peut être observé que dans les matériaux désordonnés. On constate donc que l'ordre/désordre chimique est l'un des facteurs essentiels pour l'apparition du comportement relaxeur.

### III.2. Les nanorégions polaires (PNR) dans les relaxeurs

Les premières expériences qui ont mis en évidence la présence de ces nanorégions (PNR), ont été obtenues à partir de l'étude de la variation de l'indice de réfraction «  $n$  » en fonction de la température [40, 41]. Cette variation doit être linéaire pour  $T > T_B$ , comme indiqué dans la figure I.17.A. A des températures inférieures, une déviation à la linéarité de «  $n$  » a été observée et attribuée à l'existence d'une polarisation spontanée locale dans les PNR.



$$\Delta(n^2)_{nm} = \sum g P_o \cdot P_p$$

Pour PMN, les indices de réfraction sont les suivants :

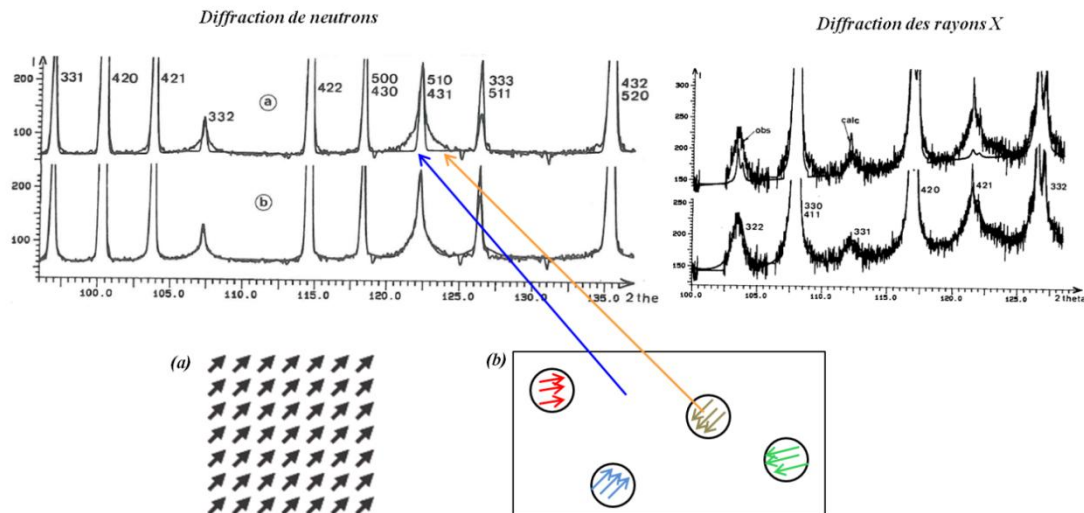
$$6328 \text{ \AA} (n - 0)$$

$$4880 \text{ \AA} (n - 0.087)$$

**Figure I.17.A :** Représentation schématique typique de la variation, en fonction de la température, de l'indice de réfraction «  $n$  », du volume de la maille «  $V$  », de l'inverse de la permittivité diélectrique «  $1/\epsilon$  » et de la biréfringence «  $\Delta n$  » dans les relaxeurs.

L'existence de PNR a été confirmée plus tard par diffraction des rayons X à haute résolution, diffraction des neutrons et par diffraction de rayonnement synchrotron sur le PMN [42-45], ainsi que par des mesures calorifiques ( $C_p$ ) entre 2 et 500 K [46].

Généralement, un grand nombre de relaxeurs ont une structure cristalline centrosymétrique, souvent même cubique, avec absence de polarisation macroscopique. Les études, par diffraction des rayons X, montrent que la structure cristalline apparaît comme indépendante de la température ; aucune distorsion du réseau n'est observée, même à  $T_m$ . Cependant, de nombreuses études [42, 47] montrent l'existence de régions polaires, de tailles réduites, dans lesquelles la polarisation n'est pas nulle. Bonneau et al. ont mis en évidence, par diffraction des rayons X à haute résolution, la présence d'un ordre local polaire à courte distance dans le PMN [43] ; N. de Mathan (figure I.18.A) [48], à très basse température vers 5 K, interprète ses diagrammes de diffraction des rayons X comme dus à des régions de symétrie rhomboédrique dans une matrice de symétrie cubique. La taille de ces régions est limitée, de l'ordre de quelques nanomètres, et la polarisation y est orientée d'une façon aléatoire (figure I.18.A) d'un domaine à l'autre. Ces PNR s'étendent sur une large gamme de température. La frontière entre l'état polaire et l'état paraélectrique (disparition des nanorégions polaires) est dite température de Burns  $T_B$ . Au voisinage de  $T_B$ , ces nanorégions sont fortement dépendantes de la température ; leur nombre augmente lorsque cette dernière diminue surtout à des températures  $T < T_B$ . Corrélativement, la taille de ces nanorégions augmente quand la température diminue même en dessous de la température critique [49]. Ces variations sont estimées par l'analyse de la diffusion élastique des neutrons [50] ou bien par une simple observation de la surface des matériaux via Piezoresponse Force Microscopy (PFM) [51]. Des études ultérieures [52-57], utilisant des techniques de mesure plus performantes, comme la diffusion diffuse des rayons X et des neutrons, ont prouvé le mécanisme de croissance des nanorégions lorsque la température diminue.



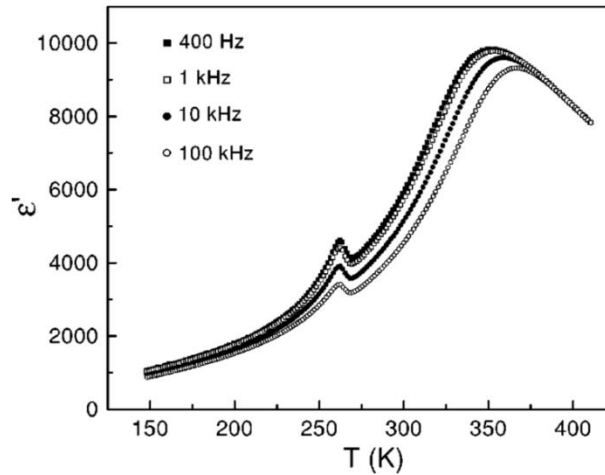
**Figure I.18.A :** Représentation schématique de l'orientation de la polarisation dans un ferroélectrique normal à l'intérieur d'un domaine (a) et dans un relaxeur (b). La polarisation dans un ferroélectrique classique s'aligne à grande distance, avec des domaines de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Alors que dans un relaxeur, les moments dipolaires ne s'alignent qu'à courte distance, dans des domaines de l'ordre de quelques nm. L'existence des nanorégions polaires a été mise en évidence par diffraction de neutrons ainsi que par DRX par l'épaulement existant sur chaque pic de diffraction, d'après de Mathan et al. [48].

### III.3. Transitions de phase induites sous champ électrique

Une des caractéristiques importantes des relaxeurs est qu'ils peuvent se transformer irréversiblement en une phase ferroélectrique lors d'une polarisation par un champ électrique intense ; par exemple, dans le cas de PMN, le minimum du champ à appliquer est de l'ordre de 1,7 kV/cm à  $T = 210 \text{ K}$  [58]. Les effets pyroélectriques et piézoélectriques sont également observés après polarisation. L'étude par diffraction des rayons X [59, 60], sur des cristaux de PMN, a montré que la phase induite sous champ possède une symétrie rhomboédrique ( $R3m$ ), c'est-à-dire équivalente à celle des PNR. Par ailleurs, une analyse par DRX montre que la structure est différente de celle d'un ferroélectrique normal ; des traces de la phase cubique ont été observées à basse température dans un cristal de PMN polarisé [59]. Des travaux menés par RMN, avec le même matériau, ont révélé que les ions  $\text{Pb}^{2+}$  se déplacent parallèlement dans la direction de polarisation [111] ferroélectrique [61].

A une température bien définie (température critique  $T_c$  ou température de dépolarisation  $T_d$ ), la phase ferroélectrique se transforme en un relaxeur (phase cubique) (à titre d'exemple  $T_d \approx 210 \text{ K}$  dans PMN). C'est une transition du premier ordre ; elle est accompagnée d'une chute de la polarisation spontanée avec une constante diélectrique élevée. Des travaux, par diffusion des neutrons sur des céramiques de PMN [53], ont prouvé

qu'un champ électrique supérieur à 6 kV/cm conduit à un déplacement relatif des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et l'induction d'une transition de phase ferroélectrique qui se produit en dessous de 250 K. Cependant, des études sur PLZT (9/65/35) montrent une transition de phase d'un relaxeur à une phase ferroélectrique de longue portée (figure I.19.A) [29].



**Figure I.19.A :** Variation de la partie réelle de la constante diélectrique de PLZT (9/65/35), mesurée dans les conditions ZFH-FC (Zero Field-Heated after Field-Cooled), sous un champ électrique dc de 8,5 kV/cm, d'après Bobnar et al. [29].

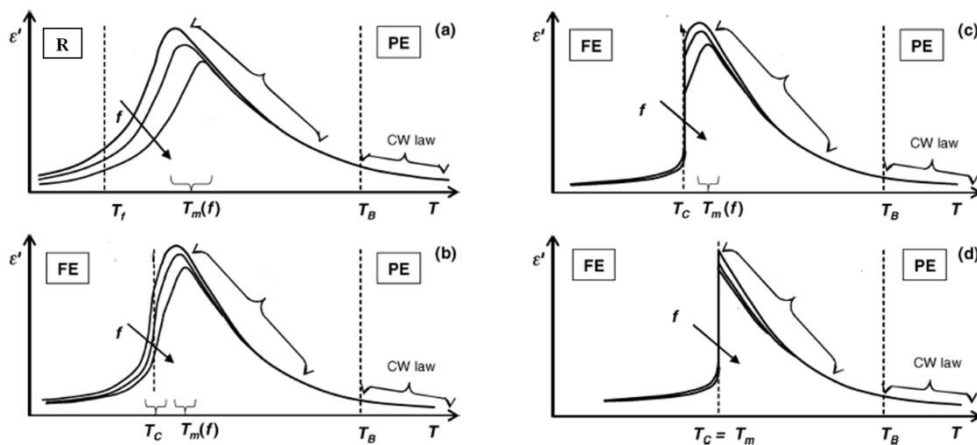
Cette figure représente l'évolution de la constante diélectrique, en fonction de la température, de PLZT soumis à un champ de 8,5 kV/cm. Le large maximum de la constante diélectrique, dépendant de la fréquence, est typique des relaxeurs. Toutefois, il existe également un petit pic à 260 K, induit sous champ. La valeur maximale de ce pic est dépendante de la fréquence alors que sa position est indépendante de cette dernière. Ce second pic n'est donc pas caractéristique d'un relaxeur mais bien d'un ferroélectrique. Ce résultat montre donc que le champ électrique induit une phase ferroélectrique dans le matériau.

### III.4. Relaxeurs exceptionnels subissant des transitions de phase

La plupart des relaxeurs ne subissent aucune transition de phase ; ils restent centrosymétriques même à très basse température. Leurs structures sont généralement cubiques quelle que soit la température. C'est le cas du PMN [42], du PLZT ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ ) pour des taux élevés de lanthane [62] et du PMT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ) [63]. Malgré l'absence de transitions de phase, certains relaxeurs ont cependant la possibilité de transiter vers une phase ferroélectrique à longue portée ; Bobnar et al. ont mis en évidence cette

transition lors d'une caractérisation diélectrique dans des céramiques relaxeurs de PLZT [29]. Certains relaxeurs subissent une transition de phase spontanée et transitent au voisinage d'une température dite « Critique » vers une phase ferroélectrique ; c'est le cas du PSN ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ) [64] et du PST ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ) [27, 64]. Cette transition a été étudiée, par diffraction des neutrons, avec du PSN en fonction de la température, par Perrin et al. [65] ; ils l'ont attribuée à des déplacements cationiques, impliquant les trois cations, pour former des régions polaires ( $R3m$ ).

La transition de phase de l'état relaxeur vers un état ferroélectrique se déroule généralement à une température critique ( $T_c$ ) qui est de plusieurs dizaines de degrés inférieure à  $T_m$ , comme représentée schématiquement sur la figure I.20.A. Habituellement, la transition est observée dans ce type de relaxeurs pour lesquels le pic de la constante diélectrique  $\epsilon'(T)$  n'est pas très diffus. Des expériences, menées par diffraction des rayons X et des neutrons, indiquent clairement l'existence d'un changement de symétrie, à  $T_c$ , de la phase haute température cubique vers une phase basse température rhomboédrique ou tétragonale dans la plupart des cas [66, 67]. Ceci correspond à la formation de domaines ferroélectriques qui sont clairement observés par microscopie optique [68, 69], microscopie électronique à balayage [70] et par microscopie à force atomique [71].



**Figure I.20.A :** Différentes possibilités d'évolution des propriétés diélectriques à différentes fréquences dans les pérovskites désordonnées : a) relaxeur canonique tel que PMN (aucune transition de phase) ; b) matériau possédant une forte dispersion avec une transition relaxeur – phase ferroélectrique à  $T_c < T_m$  ; c) matériau avec une transition de phase pointue relaxeur – ferroélectrique à  $T_c < T_m$  ; d) matériau avec une transition de phase pointue relaxeur – ferroélectrique à  $T_c = T_m$ .

Dans ce type de matériaux, il est remarquable que la transition vers la phase ferroélectrique consiste en une augmentation progressive de la taille des nanorégions

polaires qui se transforment en domaines ferroélectriques [72]. Par exemples : dans PZN augmentation de 40 à 200 nm [73, 74] ; dans PST augmentation de 25 à 75 nm [70] ; mais dans le cas de PMN-PT l'augmentation est très forte, de 40 nm à 20  $\mu\text{m}$  [75].

### III.5. Modèles explicatifs du comportement relaxeur

La majorité des études se sont concentrées sur le PMN. Pour expliquer le comportement relaxeur, plusieurs modèles structuraux et physiques ont été proposés [76].

#### 1- Modèle de Viehland

Viehland et al. [77, 78] ont expliqué les modifications apportées à loi de Curie–Weiss (paragraphe II.4.2) dans les relaxeurs par les interactions entre les régions polaires qui dépendent fortement de la température.

#### 2- Modèle de verres dipolaires

Une caractéristique remarquable observée dans le PMN [77] et dans d'autres relaxeurs est que leurs comportements sont assimilés à ceux de verres dipolaires. Donc par analogie avec ces systèmes, les chercheurs ont proposé ce modèle [79, 80] reliant la température maximale ( $T_m$ ) du pic diélectrique avec la fréquence caractéristique de mesure par la relation Vogel-Fulcher décrivant la dispersion diélectrique :

$$f = f_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{K(T_{max} - T_{VF})}} \quad (I.5)$$

Dans cette relation,  $f$  est la fréquence de mesure,  $f_0$  est une fréquence caractéristique du matériau,  $E_a$  représente l'énergie d'activation (c'est l'énergie nécessaire qui induit la migration ou la mobilité de certains ions au sein du matériau afin que les dipôles puissent relaxer) et  $T_{VF}$  la température de gel de la dynamique de relaxation (freezing temperature). Cette relation est utilisée pour décrire le comportement des verres dipolaires en magnétisme, en supposant l'existence d'interactions entre les régions polaires. A haute température ( $T > T_{VF}$ ), les zones polaires sont désordonnées et le système se trouve dans un état paraélectrique ; il n'y a donc pas d'interaction entre les dipôles. Lorsque la température diminue, ces zones croissent. Par conséquent les interactions entre ces dernières augmentent et s'établissent à courte distance, ce qui explique l'augmentation de la constante diélectrique. A une température bien définie où  $T \cong T_{VF}$ , les régions atteignent leurs tailles



maximales et cessent de croître ; cela entraîne l'apparition du phénomène de gel pour lequel ces zones ont de nombreux voisins qui se polarisent mutuellement. Leurs interactions entraînent le gel de leurs mouvements à  $T_{VF}$  ; pour cela on dit « clusters gelés ». Cela transparait par la diminution de la permittivité. Le phénomène de gel bloque donc la croissance des zones avec un ordre polaire à longue distance comme cela est observé dans les matériaux ferroélectriques classiques.

### 3- Modèle des champs électriques aléatoires

Comme nous l'avons déjà vu, le PMN possède une inhomogénéité chimique qui correspond à la présence de domaines ordonnés de tailles nanométriques où les deux ions ( $Mg^{2+}$  et  $Nb^{5+}$ ) sont repartis dans les sites B avec un ratio  $Mg/Nb = 1$ . Ces domaines sont en conséquence chargés négativement et sont entourés par une matrice désordonnée chargée positivement. Ceci va engendrer un déséquilibre de charge qui aboutit à l'apparition de champs électriques aléatoires qui sont à l'origine du comportement relaxeur.

Le modèle proposé par Westphal et al. [81, 82] applique les résultats théoriques des travaux de Imry [83]. En fait, la présence du champ électrique aléatoire va influencer et stabiliser l'état ordonné (polaire) du relaxeur c'est-à-dire à basse température ; le système se fragmente en domaines de petites tailles (analogue aux nanorégions), au lieu de former un état ordonné à longue distance (état de gel). Leur taille dépend de la répartition spatiale du champ ainsi que de l'énergie liée aux parois de domaines. Ces derniers relaxent lentement quand la température diminue ce qui entraîne un ralentissement du comportement dynamique. Ces observations ont déjà été obtenues par des mesures de biréfringence en température [81]. Grâce à ce modèle, ces mêmes auteurs ont montré, par polarisation d'un cristal de PMN en dessous de sa température de gel (200 K), les sauts de Barkhausen qui correspondent aux mouvements des parois de domaines. Pour cela, dans certains relaxeurs, une anomalie ferroélectrique est observée au cours du chauffage sous champ électrique ce qui confirmerait ce modèle.

Notons que de nombreux auteurs ont suggéré un modèle qui combine les deux aspects, verre dipolaire et champ électrique aléatoire.

Par ailleurs, d'autres modèles ont fait l'objet de nombreux débats pour tenter de clarifier le comportement relaxeur. Le plus récent est celui du Dorcet [84] qui a proposé la croissance d'une couche de phase intermédiaire orthorhombique ( $Pnma$ ) au sein de la phase

rhomboédrique ( $R3c$ ) par un phénomène de rotations d'octaèdres ; cela entraînerait un changement dans la polarisation et l'apparition du comportement relaxeur dans NBT. Des études récentes ont réussi à mettre en évidence le rôle du cation  $Ti^{4+}$  dans BTZ ( $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ) sur l'apparition du phénomène de relaxation ; ceci a été démontré par C. Laulhé [85].

En outre, signalons que plusieurs substituants en sites A tels que  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ... apparaissent comme très efficaces pour l'obtention de matériaux relaxeurs [86].

## VI. Transition morphotropique et zone MPB (*Morphotropic Phase Boundary*)

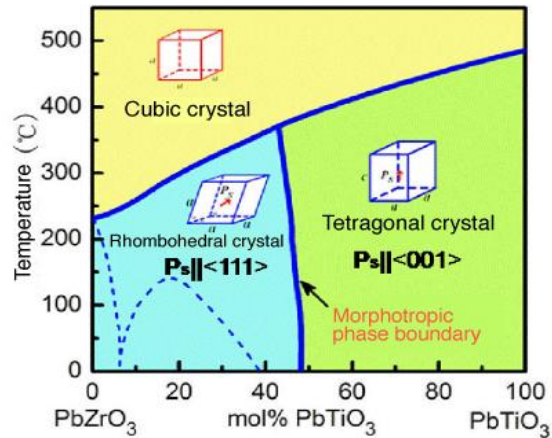
Certaines solutions solides, de type pérovskites ferroélectriques, présentent d'excellentes propriétés telles que : une réponse diélectrique élevée et une constante de couplage électromécanique colossale ..., au voisinage d'une frontière ou une limite dite phase morphotropique. Les matériaux ferroélectriques couramment utilisés pour des applications morphotropique sont habituellement des oxydes complexes tel que : le Titano-Zirconate de Plomb (PZT :  $Pb[Zr_{1-x}Ti_x]O_3$ ).

Au vu de son intérêt, il est indispensable de définir et différencier une **transition morphotropique** d'une **zone morphotropique MPB**.

- Une **transition morphotropique** est définie comme étant une transition structurale engendrée dans une solution solide, pour une composition donnée à une température donnée. Toutefois, cette définition semble contraire à la thermodynamique qui nous apprend que deux domaines monophasés sont nécessairement séparés par un domaine biphasé. Alors, la ligne de transition morphotropique pourrait en fait être un domaine biphasé étroit [87].

Un exemple typique de cette transition est le PZT [88] (figure I.21.A). C'est une pérovskite ferroélectrique qui possède une limite de transition morphotropique entre les phases ferroélectriques : tétragonale et rhomboédrique dans le diagramme de phase binaire composition-température. Cependant, l'étude de l'origine microscopique de ses propriétés est très compliquée. Cette limite de transition se produit à une concentration à proximité de  $x = 0,47$  (ligne bleue). En outre, elle est presque verticale en fonction de la température. Au-dessus de la température de transition, PZT est cubique. A plus basse température, le matériau

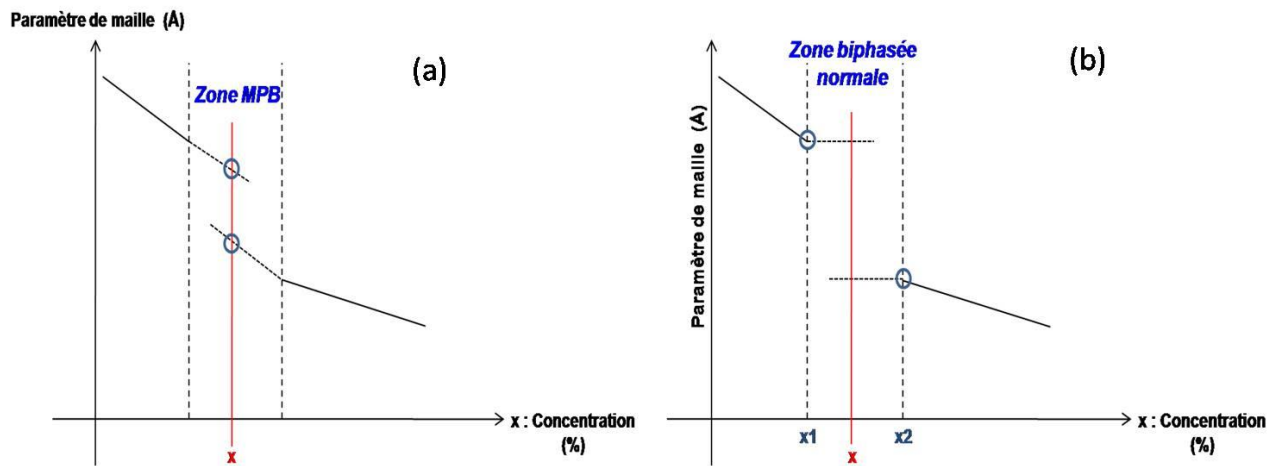
devient de symétrie tétragonale pour les compositions riches en Ti et rhomboédriques pour les compositions riches en Zr. Expérimentalement, les valeurs maximales de la permittivité diélectrique et les coefficients piézoélectriques sont obtenues à température ambiante au voisinage de cette limite. Toutefois, la valeur maximale de la polarisation rémanente est décalée vers les plus grandes valeurs lorsque la concentration en Ti augmente.



**Figure I.21.A :** Diagramme de phases Température – Composition du matériau typique PZT, où la ligne bleue représente la limite de la transition structurale Rhomboédrique, Tétragonale et Cubique, nommée transition morphotrope [88].

Les axes polaires des deux symétries rhomboédriques et tétragonales sont  $[1,1,1]$  et  $[0,0,1]$  avec des groupes d'espaces  $R3m$  et  $P4mm$  respectivement. Ces deux symétries ne sont pas reliées ; la transition est donc du premier ordre et obtenue au voisinage de la limite morphotrope.

- Par ailleurs, une zone de **transformation morphotrope (MPB : Morphotropic Phase Boundary)** est une zone biphasée constituée par un mélange de deux phases de structures cristallines différentes, de compositions variables mais toujours identiques (figure I.22.A.(a)). En d'autres termes, les deux phases de même compositions existent (NBT – CT :  $R3c + Pnma$ ) à température ambiante ; les proportions de chaque phase ainsi que les paramètres de mailles varient avec  $x$  (pourcentage de substitution). Par contre, dans un « domaine biphasé (figure I.22.A.(b)) normal », les deux phases sont de compositions différentes  $x_1$  et  $x_2$ , leurs proportions varient avec  $x$  mais ont toujours les mêmes caractéristiques que celle de  $x_1$  et  $x_2$  et finalement, les paramètres de mailles restent constants avec  $x$  (pourcentage de substitution).



**Figure I.22.A :** Diagramme représentatif comparant le comportement des paramètres de maille en fonction de la concentration (%) dans une zone de transformation morphotropique (MPB) (a) et dans une zone biphasée normale (b).

Dans la suite du mémoire, nous désignerons une telle zone par MPB (sigle de *Morphotropic Phase Boundary*).

**Partie B**

***Les pérovskites exemptes de plomb***



## I. La pérovskite : Titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

### I.1. Vue d'ensemble du matériau choisi

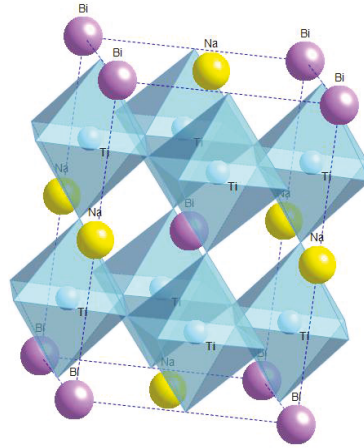
Le NBT, comme plusieurs autres matériaux sans plomb, a été découvert, dans les années 1960, par Smolenskii et al. [89] ; toutefois, il n'a pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à la récente flambée du développement des matériaux céramiques sans plomb dans les deux dernières décennies. Il appartient à la famille des pérovskites dans lesquelles les sites A sont doublement occupés par deux cations de valences différentes  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  ; alors que les anions oxygène forment des octaèdres dont le centre est occupé par les cations  $\text{Ti}^{4+}$  (sites B). Les études structurales sur ce matériau n'ont pas permis à une détermination définitive de la structure cristalline [90, 91]. Dans les années 80, une étude menée par diffraction des neutrons sur un monocristal de NBT a révélé que le groupe d'espace serait  $R3c$ .

Le comportement de ce matériau est apparu complexe, avec une succession de transitions de phases lorsque la température augmente.

Le NBT qui possède de nombreuses propriétés intéressantes est considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs :

- Le NBT peut former des solutions solides avec d'autres pérovskites. La modification de la composition chimique de ces solutions solides permet de jouer sur les propriétés physiques (diminuer la conductivité, réduire le champ coercitif, augmenter la constante piézoélectrique ... ) ; c'est par exemple le cas du système NBT-BT [92].
- Il apparaît dans les diagrammes une zone appelée MPB (zone de transformation morphotropique).
- D'après la bibliographie, des phases paraélectriques, antiferroélectriques et ferroélectriques existent à différentes températures [93].
- Le NBT est ferroélectrique à température ambiante, avec une polarisation rémanente élevée ( $P_r \sim 38 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) [94-96], une haute température de Curie ( $320^\circ\text{C}$ ) et un champ coercitif élevé de l'ordre  $7,3 \text{ kV/mm}$  [92]. Un schéma de la structure NBT est donné dans la figure I.1.B.
- Dans les systèmes ferroélectriques à base du plomb, l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  est responsable de la forte polarisation en raison des paires d'électrons libres de la couche de valence 6s. Il est à noter que  $\text{Bi}^{3+}$  a une configuration électronique similaire à

celle de  $\text{Pb}^{2+}$  (isoélectronique) dans NBT. Ceci a incité les chercheurs à étudier et à tenter d'exploiter ce système comme un remplaçant potentiel des matériaux à base du Pb.



**Figure II.1.B :** Schéma de la structure pérovskite pseudo-cubique de  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . La structure est représentée avec un ordre local en sites A (Bi/Na), même si la notion d'ordre n'est pas bien connue. Les ions oxygène ne sont pas représentés pour des raisons de clarté et leurs positions correspondent aux sommets des octaèdres d'oxygène entourant les ions  $\text{Ti}^{4+}$  [97].

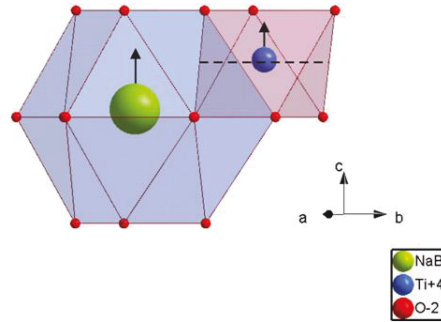
Cependant, il possède quelques inconvénients : un champ coercitif élevé (7 kV/mm) ; une conductivité élevée qui a été attribuée récemment à la forte volatilisation du bismuth lors du frittage donc à la présence de ses lacunes ; ceci conduit à une augmentation des pertes diélectriques. De plus, le NBT possède également une température de dépolarisation élevée (de 140°C à 187°C), ce qui limite encore son utilisation [98]...

## I.2. Structure cristalline de NBT à température ambiante

La structure de NBT à l'ambiante fait l'objet de nombreuses études depuis des années sans qu'une réponse définitive ait été trouvée.

Initialement, la structure cristalline de NBT a été considérée comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique  $R3m$  [99]. Des travaux plus approfondis menés par diffraction des neutrons, ont permis de montrer que NBT cristallise en une structure rhomboédrique ferroélectrique de groupe d'espace  $R3c$  [100, 101]. Cette phase est constituée d'une combinaison de rotations en antiphase des octaèdres d'oxygène adjacents du type  $(a^-a^-a^-)$  (notation selon Glazer [102]) autour des trois axes principaux de la maille rhomboédrique ; il existe également un déplacement cationique parallèle à l'axe

polaire d'ordre 3 (figure I.2.B), (direction  $[111]_p$ ). C'est la structure admise récemment [103-109].



**Figure I.2.B :** Représentation de déplacements cationiques A (Na/Bi) et B (Ti) selon l'axe  $c$  de la maille hexagonale à température ambiante.

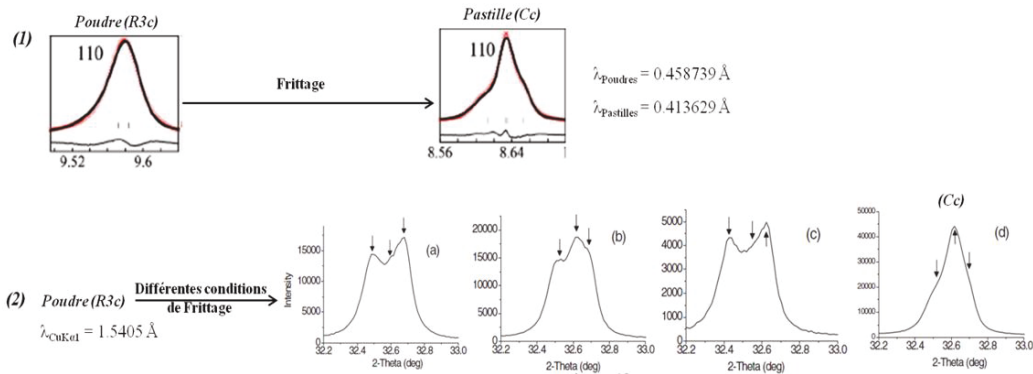
Au cours des dernières années, cette représentation a été remise en cause, par des études détaillées sur un NBT *polycristallin*, utilisant la diffraction électronique, par Dorcet et al. [110-112] et, plus récemment, par Beanland et al. [113] sur un *monocristal*. Ils ont révélé que la structure locale de ce composé est complexe. L'analyse de la phase  $R3c$ , à température ambiante, montre en plus de la rotation en opposition de phase ( $a^-a^-a^-$ ), des taches diffuses supplémentaires à des endroits correspondant aux rotations en phase de type ( $a^0a^0c^+$ ). La structure serait donc modulée et les taches obtenues ont été attribuées à des précipités de phase tétragonale ; ceux-ci se présentent sous forme de plaquettes dispersées (taille  $\sim 20$  nm) dans une matrice rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  ( $a^-a^-a^-$ ) [110, 113]. Cette phase est également observée à des températures élevées mais les intensités relatives des taches de diffraction sont inversées par rapport à celles trouvées à température ambiante [112]. En plus de par sa complexité, ce matériau possède des défauts structuraux localisés, avec des concentrations élevées, dans des régions dont les tailles sont très importantes et varient de 100 à 1000  $\mu\text{m}$ .

Depuis les années 2010, une remise en cause de la structure cristalline de NBT a été proposée, d'une part, par Gorfman et al. [114] lors d'une étude menée sur un monocristal et, d'autre part, par Aksel et al. [115, 116], via une analyse par diffraction des rayons X à haute résolution sur des échantillons polycristallins. Ces auteurs ont proposé que les octaèdres pivotent en antiphase selon l'axe «  $c$  » ( $a^-a^-c^-$ ) par rapport à la structure rhomboédrique. Gorfman et al. [114] ont imaginé différents modèles considérant le matériau comme constitué d'un mélange de deux phases ; toutefois, le meilleur affinement est obtenu avec une structure monoclinique. En d'autres termes, cela montre que la



structure de NBT, à l'ambiante, présenterait une distorsion monoclinique de groupe d'espace ( $Cc$ ).

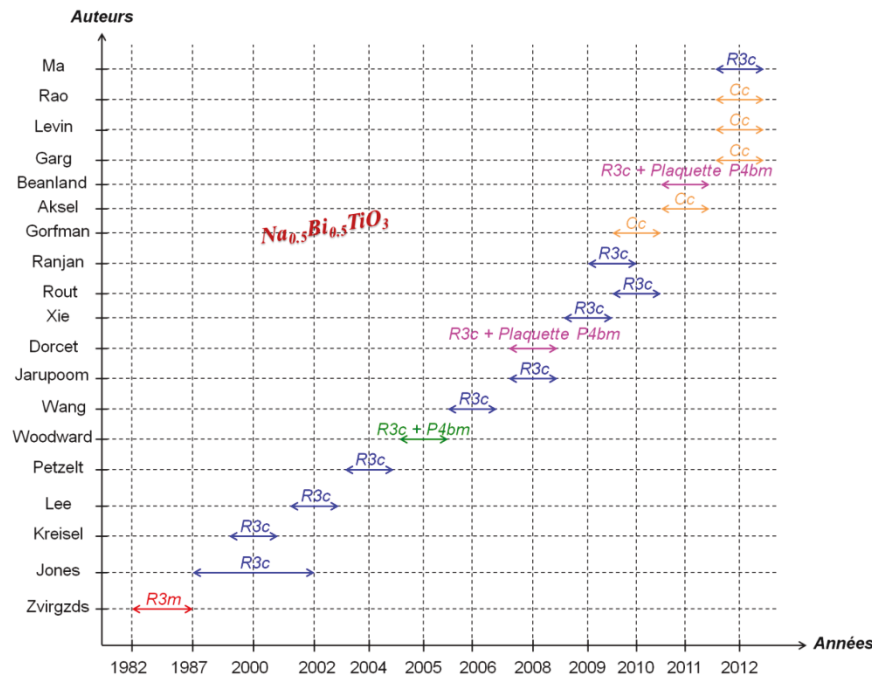
Notons que, dans les travaux de Aksel et al. [115], les poudres calcinées possèdent une structure rhomboédrique ( $R3c$ ) alors que les pastilles frittées sont de structure monoclinique ( $Cc$ ) (figure I.3.B (1)). Plus récemment, une étude menée par diffraction des neutrons [117] et par DRX en fonction des différentes températures de frittage [118], a permis de préciser que l'étape de densification agit sur les proportions des phases monocliniques ( $Cc$ ) et rhomboédriques ( $R3c$ ); les traitements thermiques sont responsables du passage graduel d'une phase à l'autre (figure I.3.B (2)). La régénération de la structure rhomboédrique  $R3c$  est assurée par application d'un champ électrique à l'ambiante sur le matériau ; cela permet donc la transition de la phase  $Cc$  à  $R3c$  [119].



**Figure I.3.B :** Le pic de diffraction des rayons X (110) de NBT montre le changement de structure entre les poudres et les pastilles frittées : (1) d'après Aksel et al. [115] poudre rhomboédrique ( $R3c$ ) et pastilles monocliniques ( $Cc$ ), (2) Différentes conditions de frittage d'après Levin et al [118] qui montrent la formation de la phase monoclinique dans les pastilles : (a) frittage à  $950^\circ\text{C}$  pendant 96h, (b)  $1000^\circ\text{C}$  (5h), (c)  $1100^\circ\text{C}$  (3h) et (d) frittage  $950^\circ\text{C}$  (96h) puis recuit à  $600^\circ\text{C}$ . Toutefois, ces pics de diffraction apparaissent comme constitués de trois pics non identifiés ; cela empêche de considérer que la distorsion est rhomboédrique (a, b et c). Par contre, dans le diffractogramme (d) le profil de réflexion est rapporté à une structure monoclinique ( $Cc$ ).

On voit donc que, malgré de nombreuses études poussées sur NBT, des aspects importants de la structure cristalline de NBT demeurent encore imprécis. Effectivement, il existe des controverses sur tous les aspects de la structure atomique locale, y compris l'ordre Bi/Na en sites A, sur la nature et la longueur de cohérence des rotations des octaèdres ainsi que sur les déplacements des cations. Ces contradictions apparentes sur la structure à température ambiante sont rapportées par différentes techniques. Il apparaît donc qu'un réexamen attentif de l'évolution structurale de NBT à l'ambiante est nécessaire.

La figure I.4.B représente un diagramme schématique de toutes les possibilités d'évolution de la structure cristalline de NBT trouvées dans la littérature au cours des années récentes.



**Figure I.4.B :** Les différentes structures cristallines proposées, dans la littérature, pour le NBT (mono et polycristallin), avec les années correspondantes. (R3c : Rhomboédrique, P4bm : Tétragonale et Cc : Monoclinique).

Il faut, cependant, dire que les deux structures, R3c et Cc, sont assez voisines ; ce sont elles qui sont toujours utilisées pour décrire la structure de NBT (monocristallin ou polycristallin) à l'ambiante.

### I.3. La chaîne des transitions de phases trouvées dans NBT

#### I.3.1. Étude en fonction de la température

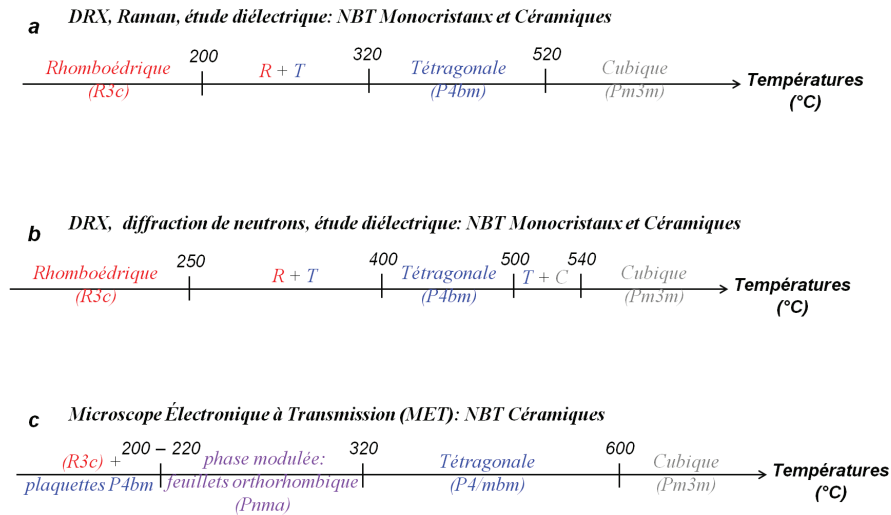
Les différents travaux concernant l'étude, in situ, en fonction de la température, de NBT, par diffraction des rayons X, des neutrons, ainsi que par spectroscopie Raman, sur monocristal ou sur poudres ou céramiques [91, 99, 101, 104, 111, 120, 121], s'accordent pour montrer qu'il existe au moins deux transitions de phases successives qui se produisent au sein du matériau. Il en résulte donc qu'au moins trois variétés polymorphiques ont été observées : une rhomboédrique (R3c), une tétragonale (P4bm) et une phase cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). La détermination des températures de transition entre chaque phase varie d'une étude à une autre ; par exemple, la transition  $R3c \rightarrow P4bm$  qui peut

s'étaler sur plusieurs dizaines de degrés fait toujours débat [17]. En revanche, la transition  $P4bm \rightarrow Pm\bar{3}m$  qui ne s'étale que sur quelques degrés a bien été mise en évidence [17, 109].

En chauffant à une température supérieure à 250°C, la phase rhomboédrique se transforme en une structure intermédiaire tétragonale [101]. Ces deux structures semblent coexister simultanément sur un large intervalle de température situé entre 250°C et 400°C [101, 109]. Par contre, des études antérieures ont mis en évidence que la transition R  $\rightarrow$  T se produit aux alentours de 300°C voire 320°C, avec l'aspect d'une transition de phase diffuse [109, 111, 112, 121]. En revanche, la transition tétragonale  $\rightarrow$  cubique s'effectue aux environs de 520°C - 540°C [101, 116]. Récemment, une étude par spectroscopie Raman montre la coexistence des deux phases tétragonale et cubique vers  $\sim$  500°C juste avant la transition complète vers la structure centro-symétrique [109].

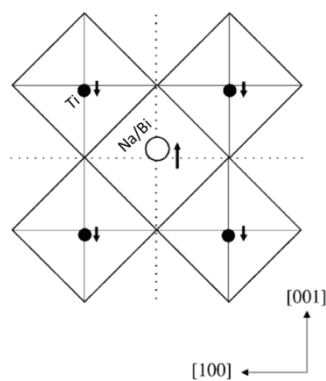
Des études plus récentes menées par Dorcet et al. [84, 111] ont signalé que le chauffage, au-dessus de 200°C, va induire la nucléation d'une structure modulée qui correspond à un enchevêtrement de blocs de pérovskite rhomboédrique entre lesquels des feuillets de structure orthorhombique, de groupe d'espace  $Pnma$  ( $a^-b^+a^-$ ), sont formés par des processus de micro-maclage (micro-twinning) de la phase rhomboédrique. Ces feuillets disparaissent à 320°C en se transformant en phase tétragonale. Ces feuillets semblent donc servir de structure intermédiaire entre la phase rhomboédrique et la phase tétragonale ; ils sont responsables du comportement antiferroélectrique ou relaxeur de NBT. Il est important de noter que la signature d'une distorsion orthorhombique n'a jamais été signalée dans les études structurales menées avec les techniques de diffraction des rayons X ou des neutrons.

La figure I.5.B représente les domaines de température dans lesquels les différentes structures cristallines de NBT ont été détectées par diverses techniques.



**Figure I.5.B :** Représentation schématique de la séquence des transitions de phases en fonction de la température selon différents travaux : (a) [91, 109, 120], (b) [98, 100, 101] et (c) [111, 112]. On note que les études ont été réalisées sur NBT à l'état de céramiques ou de monocristaux. Les résultats obtenus sont similaires quelque-soit l'état du matériau (monocristal ou céramique).

La phase tétragonale est caractérisée par une combinaison de rotations d'octaèdres en phase ( $a^0a^0c^+$ ) [102]. D'après les travaux du Jones et al. [100], l'affinement de Rietveld du diffractogramme, obtenu sur poudres par diffraction des neutrons, a permis de déterminer que la maille tétragonale est légèrement non-centrosymétrique et que les cations A subissent un déplacement antiparallèle, inégal ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$  : le déplacement de  $\text{Bi}^{3+}$  est plus important que celui de  $\text{Na}^+$ ) et de sens opposé à celui des cations B ( $\text{Ti}^{4+}$ ), tout au long de l'axe c (d'ordre 4) (figure I.6.B).



**Figure I.6.B :** Vue de la structure tétragonale de NBT selon [010], qui illustre le déplacement antiparallèle relatif aux cations, d'après Jones et al. [101].

Il en résulte que la structure cristalline appartient au groupe d'espace  $P4bm$ . Par contre, les travaux menés par Dorcet et al. [17] ont attribué à cette phase le groupe

d'espace  $P4/mbm$  ; elle est non-polaire. Ils ont expliqué cette contradiction par la présence d'une « certaine impureté ». Toutefois, Jones et al. [100] ont aussi pu attribuer le groupe d'espace  $P4bm$  à cette impureté. Cependant, rappelons que toutes les études, jusqu'à présent, n'ont utilisé que ce groupe d'espace pour identifier la phase tétragonale.

D'ailleurs, avec la nouvelle phase monoclinique ( $Cc$ ) attribuée à NBT à l'ambiante, l'étude en température par DRX haute résolution [116] montre à peu près la même succession de transitions de phases que celle citée auparavant.

### I.3.2. Étude en fonction de la pression

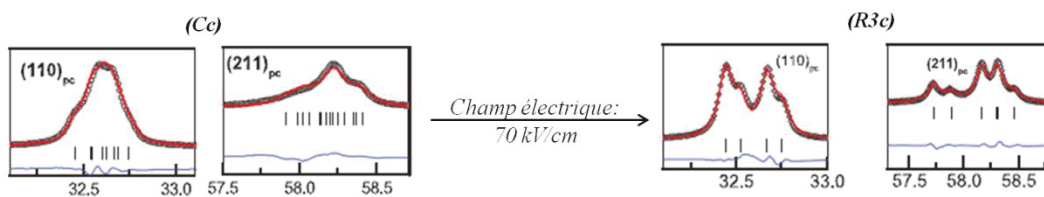
D'autres facteurs tels que la pression peuvent induire des transitions de phases dans NBT. Des études récentes par spectroscopie Raman en fonction de la pression (de 0 à 19 GPa – Kreisel et al.) [122, 123], ont montré que le relaxeur NBT subit une transition de phase progressive de la structure rhomboédrique ( $R3c$ ) vers la structure orthorhombique ( $Pnma$ ) antiferroélectrique. Ils ont expliqué cette transition par les changements des fréquences de vibration qui se produisent au niveau des sites A et B ainsi que de l'octaèdre dans sa totalité. Ils ont suggéré que les cations en sites A subissent un déplacement dans une direction parallèle  $[111]_{PC}$  vers une autre direction antiparallèle  $[100]_{PC}$  par rapport au cation B ; cela est accompagné par le retour de ce cation ( $Ti^{4+}$ ) vers le centre de l'octaèdre, puis une rotation des octaèdres  $TiO_6$  (système de tilts selon la notation de Glazer) de  $(a^-a^-a^-) \rightarrow (a^-b^+a^-)$ . Une forte pression induit donc une transition de phase d'un relaxeur ferroélectrique vers un matériau antiferroélectrique.

D'ailleurs des études plus approfondies par diffusion et diffraction des rayons X [124], ont montré que les pics de Bragg sont déformés et deviennent asymétriques. Ce phénomène est attribué à un déplacement additionnel de l'ion  $Bi^{3+}$  selon la direction  $\langle 100 \rangle_{PC}$  ; celui-ci s'additionne effectivement au déplacement déjà existant dans la structure rhomboédrique (selon l'axe polaire  $[111]_{PC}$ ). Cela engendre une nouvelle symétrie monoclinique de groupe d'espace  $Cm$ .

### I.3.3. Effet du champ électrique sur la transition de phase

Récemment, des travaux ont été réalisés sur NBT en fonction du champ électrique externe afin d'étudier son effet sur les transitions de phases à température ambiante. Liu et al. [20] ont montré que NBT évolue progressivement sous champ électrique croissant; cela se manifeste par un déplacement relatif des cations dans la structure  $R3c$  qui augmente

systématiquement avec l'intensité du champ appliqué. Ceci est accompagné par la croissance d'une phase microstructurée au sein d'une matrice rhomboédrique  $R3c$ . Ils ont suggéré plusieurs modèles pour mettre en évidence cette nouvelle phase. D'ailleurs Narayana et al. [119] ont établi par DRX que NBT est monoclinique ( $Cc$ ) à température ambiante ; une transition de phase induite sous champ électrique (70 kV/cm) stabilise la phase rhomboédrique ( $R3c$ ) (figure I.7.B) même après la suppression du champ. Ils ont essayé d'expliquer ces résultats par analogie avec les systèmes contenant des zones MPB, notamment dans les PZT et PZN-PT, par l'orientation, la rotation de la polarisation intrinsèque et la théorie adaptative des phases [125].



**Figure I.7.B :** Quelques pics de Bragg (DRX-D8  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$ ) (indexation pseudocubique) choisis pour illustrer la transition de phase d'une structure monoclinique  $Cc$  en une structure rhomboédrique  $R3c$  sous champ électrique dans une céramique NBT d'après Narayana et al. [119].

#### I.4. Le NBT est-il dans un état ordonné ou désordonné ?

Effectivement, l'existence ou non d'un ordre chimique associé à la répartition des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  en sites A demeure toujours une interrogation. Les premiers calculs théoriques [126, 127] ont suggéré qu'un ordre peut être établi dans NBT mais aucun état ordonné n'a été vérifié expérimentalement. Pourtant, quelques études ont supposé l'existence d'un ordre chimique Bi/Na. Par exemple, Dorcet et al. [111] ont proposé la présence d'un ordre local pour expliquer les intensités résiduelles  $\frac{1}{2}\{000\}$  observées à haute température, même si ce type d'ordre a été écarté par les calculs théoriques. L'absence, dans les diffractogrammes X, de pics de surstructure liés à un ordre Bi/Na indique, a priori, un état désordonné ; l'ordonnement ne pourrait qu'être limité à des domaines de dimensions nanométriques. Ainsi, le modèle de nanodomaines ordonnés dans une matrice désordonnée a été suggéré [118].

D'autres auteurs, Petzelt et al. [104], ont considéré que la symétrie macroscopique résulterait d'un ordre local Bi/Na dans les trois variétés structurales de NBT mais avec d'autres groupes d'espace : Rhomboédrique ( $R3$ ), tétragonale ( $P4_2nm$ ) et cubique

( $Fm\bar{3}m$ ). Effectivement, un désordre chimique apparent est toujours observé dans ce matériau.

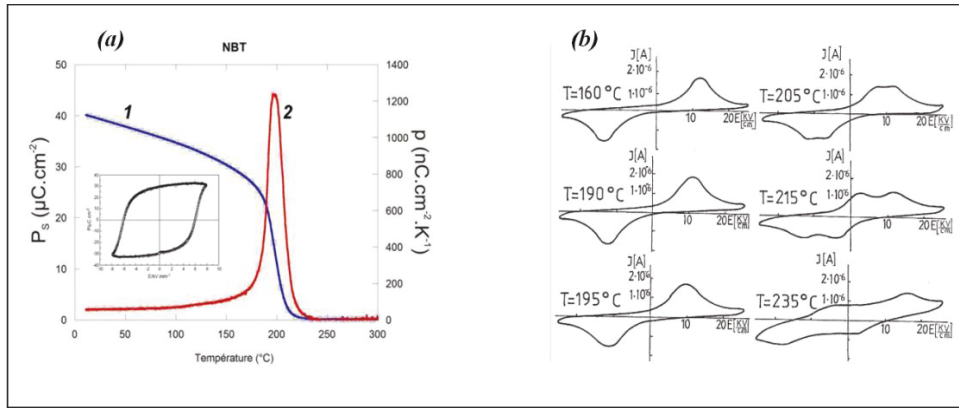
La diversité des interprétations des études structurales déjà réalisées sur NBT montre donc bien la complexité de ce matériau. Cette complexité est due au nombre de symétries qui peuvent exister à l'ambiante, à la présence ou non d'un ordre local, d'une part, et, d'autre part, à la richesse des transitions de phases engendrées sous l'influence de différents facteurs externes.

## I.5. Propriétés diélectriques et ferroélectriques de NBT

Toutes ces complexités structurales ont bien évidemment une incidence sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques de NBT.

À température ambiante, le NBT, de groupe d'espace  $R3c$ , présente pour groupe ponctuel de symétrie d'orientation  $3m$ . Par conséquent, il est un des composés pyroélectriques (polaires) (voir figure I.6.A). En outre, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. NBT est donc un matériau ferroélectrique dont les caractéristiques sont mentionnées dans le paragraphe I.1. Il possède également des propriétés piézoélectriques intéressantes ; son coefficient  $d_{33}$  varie entre 55 et 65 pC/N [94, 128].

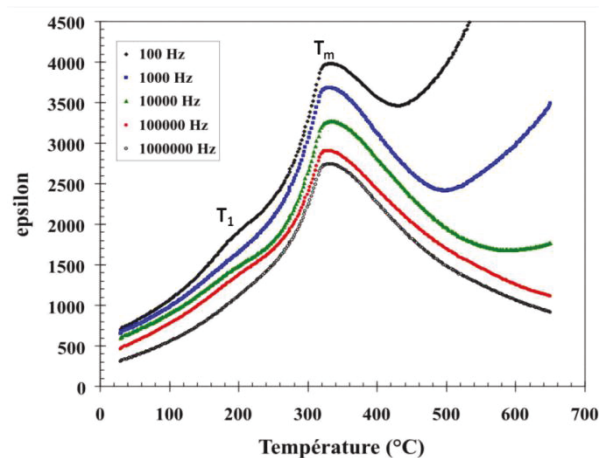
Comme cela a été déjà écrit, NBT présente des transitions de phases diverses en fonction de la température ; elles sont nécessairement accompagnées par des changements au niveau des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Les évolutions de la polarisation et du coefficient pyroélectrique en température prouvent que NBT est ferroélectrique jusqu'à 220-230°C, [17, 129] (figure I.8.B.a). Au-delà, NBT possède un comportement antiferroélectrique où une double boucle a été obtenue sur le cycle d'hystérésis J-E donc P-E [98, 130, 131] (figure I.8.B.b).



**Figure I.8.B :** (a) Variation de la polarisation spontanée (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température [17]. (b) Les changements rencontrés dans les cycles d'hystérésis courant/champ de NBT à différentes températures [133].

Cependant, des études menées par diffraction des neutrons [101] n'ont jamais permis d'obtenir un dédoublement des paramètres de maille caractérisant un matériau antiferroélectrique. D'ailleurs, une réponse piézoélectrique a été révélée à une température supérieure à 230 $^{\circ}\text{C}$  [132] ; cela prouve la présence d'une phase non-centrosymétrique. C'est pourquoi Suchanicz [133] a émis l'hypothèse que la présence d'une double boucle d'hystérésis est probablement liée à l'existence d'un système où plusieurs phases coexistent (rhomboédrique et tétragonale) comme le confirment les travaux de Jones et al. par diffraction des neutrons [101].

La figure I.9.B représente la variation de la constante diélectrique en fonction de la température, à différentes fréquences, pour une céramique NBT pure préparée par la voie solide classique.



**Figure I.9.B :** Variation de la constante diélectrique d'une céramique NBT pure préparée par la voie solide classique en fonction de la température, à différentes fréquences [22].

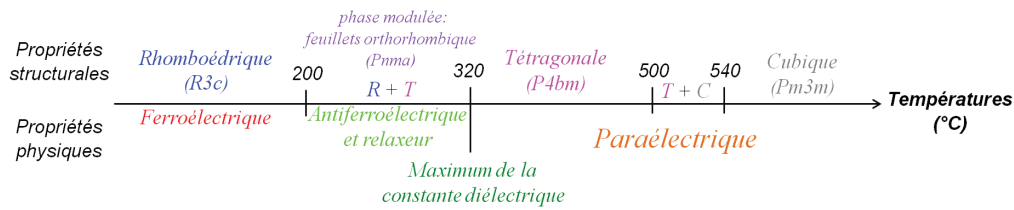


Deux anomalies sont observées : la première ( $T_1$ ) se présente sous forme d'un épaulement fortement dépendant de la fréquence et situé entre 200°C et 250°C ; elle est attribuée à un comportement «relaxeur» et à la fin de l'état ferroélectrique dans le matériau. Cette anomalie est suivie d'une seconde anomalie vers  $T_m = 320^\circ\text{C}$  qui apparaît sous forme d'un large maximum indépendant de la fréquence.

Rappelons que lorsque la température augmente, une transition de phase ferroélectrique  $\rightarrow$  antiferroélectrique survient à 200°C [121, 130, 131, 134]. La seconde transition se produit à une température supérieure, autour de 320°C, elle correspond à une transformation antiferroélectrique  $\rightarrow$  paraélectrique [109, 121, 130]. A plus haute température, la transition tétragonale  $\rightarrow$  cubique qui intervient vers 540°C, n'a pas été observée par les mesures diélectriques. Seuls Tu et al. [93] ont mis en évidence cette transition et ils observent trois anomalies successives. Par contre, certaines études prouvent que le caractère paraélectrique n'apparaît qu'à une température de 400°C, c'est-à-dire au-delà de la deuxième anomalie [22].

Les relations entre la structure, les propriétés diélectriques et le comportement relaxeur ont été rapportées par plusieurs auteurs [84, 93, 111, 112]. Certaines études montrent que la transition de l'état ferroélectrique à l'état antiferroélectrique (230°C) ne coïncide pas strictement avec l'apparition de la phase tétragonale, alors que la transition R  $\rightarrow$  T marque la fin du comportement ferroélectrique de la phase NBT. En revanche, les travaux récents de Dorcet et al. [17, 84, 111] ont réussi à mettre en évidence la simultanéité de ces deux transformations. Ils ont associé le comportement antiferroélectrique qui apparaît vers 200°C, à la présence de feuillets (phase modulée) de structure orthorhombique ( $Pnma : a^-b^+a^-$ ) qui viennent s'insérer au sein de la matrice rhomboédrique ; ils disparaissent vers 320°C et, à partir de cette température, la phase tétragonale apparaît brutalement. La présence de ces feuillets est également responsable du comportement relaxeur observé dans cette plage de température qui parfois commence dès 150°C.

La figure I.10.B présente un résumé de toutes les informations trouvées récemment, traduisant la relation entre propriétés structurales et propriétés physiques (diélectriques).



**Figure I.10.B :** Schéma traduisant la relation entre les températures des transitions de phases de NBT obtenues à partir des propriétés structurales et des propriétés diélectriques.

Par ailleurs, de nombreux travaux ont amené à considérer que NBT appartient à la famille des relaxeurs. Ceci est apparemment dû à l'existence de «clusters» micropolaires superparaélectriques à  $T > 327^\circ\text{C}$  [93]. Park et Hong [135] ont montré que ce comportement est dû à la variation de la dynamique et de la taille des régions polaires. Par diffusion des neutrons, Vakhrushev et al. [136] ont rapporté que NBT possède des régions polaires. Ainsi, la corrélation entre les régions polaires augmente avec la diminution de la température. Ces dernières se comporteraient comme des centres de nucléation pour la ferroélectricité. De plus, les travaux d'East et al. [137], réalisés par spectroscopie d'impédance, ont indiqué que le comportement paraélectrique de NBT confirme que la variété tétraogonale est non-polaire.

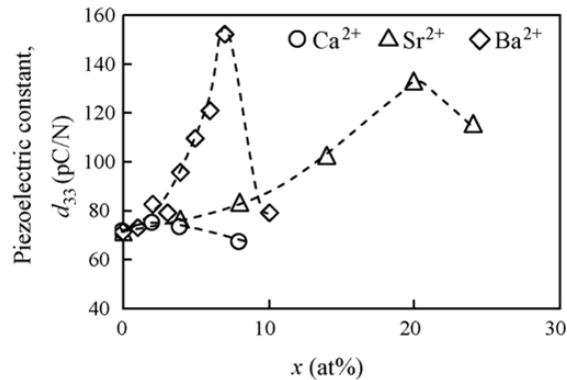
Récemment, Barick et al. [121] ont prouvé que NBT est bien un relaxeur. Ils ont attribué ce comportement à un désordre cationique en sites A ; la relaxation diélectrique serait de type « non-Debye ».

La spectroscopie Raman, est connue comme une technique appropriée pour l'étude du caractère polaire, l'ordre à courte portée [138] et les transitions de phases. Récemment, les variations de l'intensité intégrée des modes de vibration de NBT, en fonction de la température, ont été utilisées pour obtenir des informations sur la coexistence des phases [120]. Des expériences *in situ* en température [121] montrent une discontinuité du comportement des phonons à une température proche de celle de la deuxième anomalie obtenue lors de la caractérisation diélectrique ( $\sim 320^\circ\text{C}$ ) ; ils l'ont associée à une transition rhomboédrique  $\rightarrow$  tétraogonale.

## I.6. Solutions solides formées par dopage en sites A de NBT

Une des caractéristiques importante de NBT est qu'il forme des solutions solides par des substitutions en sites A et (ou) en sites B. Notons que le domaine d'existence de ces solutions solides dépend fortement du facteur de stabilité de Goldschmidt [2]. Les différents

dopants permettent d'améliorer ou de faire évoluer les propriétés piézoélectriques et diélectriques (figure I.11.B).



**Figure I.11.B :** Variation de la constante piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de  $x$ , composition des différentes solutions solides NBT- ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ). Les propriétés piézoélectriques sont améliorées avec les dopants  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  et passent par une valeur maximale (zone MPB), alors que cette constante diminue avec la substitution par  $\text{Ca}^{2+}$ , d'après Watanabe et al. [139].

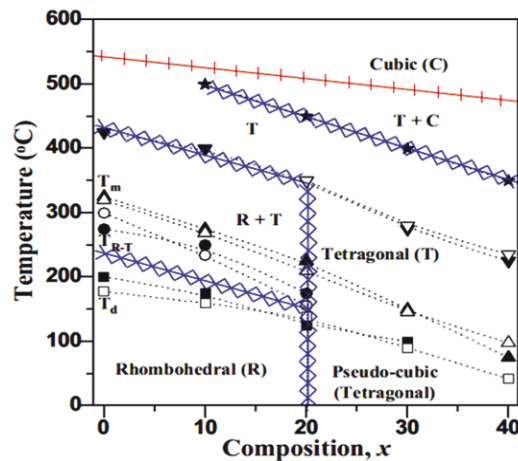
En effet, l'existence d'une zone de transformation morphotrope (MPB) est à l'origine d'excellentes propriétés piézoélectriques. En considérant un diagramme de phase, dans les cas de PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) [140] ou de NBT – BT ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ) [141] par exemple, les propriétés piézoélectriques sont exacerbées dans cette zone.

De nombreuses solutions solides par substitution dans NBT ont été très largement étudiées. Des solutions présentent une succession de transitions de phases et une zone MPB comme  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [142] et comme le système ternaire récemment étudié  $\text{NBT-BaTiO}_3 - \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [94].

A titre d'exemple, le système  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  (NBT-ST) est comparable au système choisi  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ . C'est une solution solide dont la zone biphasée (MPB – voir partie A, paragraphe IV) est située vers  $x = 0,20$  entre une structure rhomboédrique (régions riches en NBT ( $R3c$ )) et une structure cubique (régions riches en ST ( $Pm3m$ )). Différents auteurs ont étudié ce système dans le but de déterminer la plage de composition de la zone MBP et établir les propriétés physiques et structurales dans cette zone. Cependant, il existe des contradictions dans sa localisation. Malgré les diverses techniques utilisées, il est montré que le passage par cette zone (changement structural) varie selon les travaux déjà publiés. Un emplacement précis n'est donc jamais déterminé ; cela conduit par la suite à différentes plages de MPB [109, 134, 135, 143, 144]. Toutefois,

certain auteurs n'obtiennent pas la zone MBP quel que soit le pourcentage du dopage ; ils n'ont mis en évidence que le comportement relaxeur [145].

Compte tenu de ces divergences, plusieurs diagrammes de phases ont été proposés par différents auteurs ; nous avons choisi de présenter le diagramme proposé récemment (2010) par Rout et al. [109] pour le système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{ST}$  (figure I.12.B).



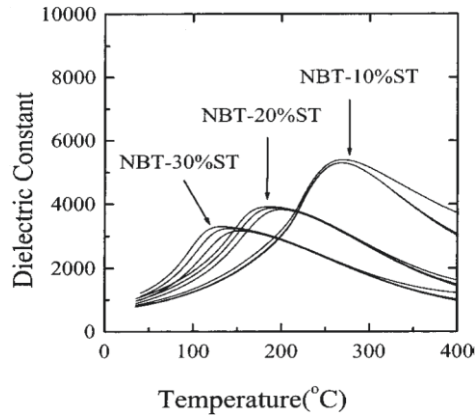
**Figure I.12.B :** Diagramme de phase Température – Composition du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{ST}$  déterminé d'après des mesures diélectriques (symboles vides) et par spectroscopie Raman (symboles pleins). Le symbole  $\square$  correspond à  $T_d$ : température de dépolarisation (transition Ferroélectrique  $\rightarrow$  Antiferroélectrique), le symbole  $\circ$  à  $T_{R-T}$ : attribuée à la transition Rhomboédrique  $\rightarrow$  Tétragonale et  $\Delta$  à  $T_m$ : indique la température de transition Antiferroélectrique  $\rightarrow$  Paraélectrique [109].

Ce diagramme a été choisi car il couvre une vaste plage de concentrations en dopant, surtout au-delà de la zone MPB ( $x = 0,20$ ). Il résume les températures des transitions identifiées par spectroscopie Raman et mesures diélectriques. Notons que les températures mesurées par les deux techniques sont bien en accord et cohérentes entre elles. On constate qu'à partir de 20% de dopage, le matériau NBT-ST passe brutalement à une phase pseudo-cubique, indiquée comme tétragonale.

Le comportement en température est complètement différent de part et d'autre de la zone MPB. Dans le domaine le plus pauvre en  $\text{Sr}^{2+}$ , NBT dopé subit une succession de transitions de phases : rhomboédrique, rhomboédrique + tétragonale, tétragonale et cubique. Par contre, dans la zone plus riche en  $\text{Sr}^{2+}$ , les transitions révélées sont différentes : tétragonale, tétragonale + cubique, ensuite cubique.

Bien évidemment le dopage ne modifie pas seulement les propriétés structurales, il modifie aussi les propriétés diélectriques et piézoélectriques. En effet, le matériau de base

NBT pur est ferroélectrique pour des faibles concentrations en  $\text{Sr}^{2+}$ . Ensuite, il subit un changement progressif et devient un relaxeur (figure I.13.B); son pic de constante diélectrique est de plus en plus atténué et dépendant de la fréquence.



**Figure I.13.B :** Évolution de la constante diélectrique de  $(1-x)\text{NBT} - x\text{ST}$  en fonction de la température, pour trois pourcentages de substitution et à trois fréquence de mesure, 1, 10 et 100 kHz, d'après Lee et al. [103].

Récemment, des études par microscopie électronique à transmission ont montré une distribution aléatoire en sites A avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Sr}^{2+}$ . De plus, elles ont révélé que les macro-domaines polaires de NBT pur sont subdivisés en domaines micropolaires. Ces résultats ont été confirmés, par Lee [103], entre 10 et 30% de substitution.

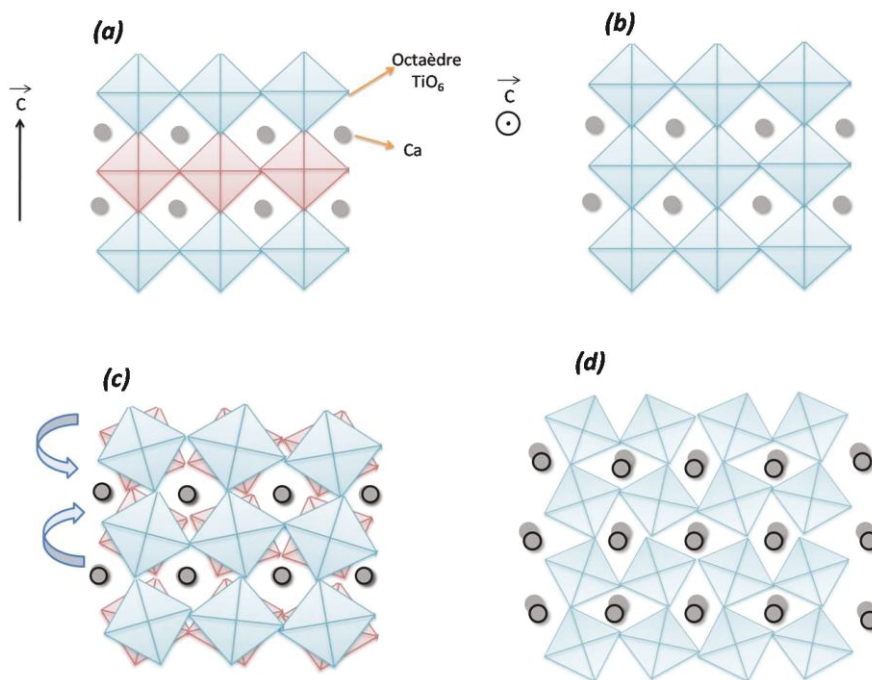
A partir de cet exemple, on constate donc que les propriétés physiques et structurales sont bien influencées par les substitutions en sites A. En particulier, toutes les transitions de phases peuvent se déplacer progressivement vers les basses températures quand la concentration en  $\text{Sr}^{2+}$  augmente.

## II. La pérovskite Titanate de Calcium, $\text{CaTiO}_3$ (CT)

Comme cela a déjà été écrit au début de ce chapitre,  $\text{CaTiO}_3$  est le minéral naturel qui a donné son nom à la famille des pérovskites. Rappelons également que  $\text{CaTiO}_3$  ne présente pas la structure pérovskite idéale ; c'est le titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , qui présente la structure pérovskite idéale cubique. La structure cristalline de  $\text{CaTiO}_3$  présente une distorsion orthorhombique, avec le groupe d'espace  $Pnma$  ( $Pbnm$  est parfois utilisé) ; sur le plan diélectrique,  $\text{CaTiO}_3$  présente un caractère paraélectrique à température ambiante.

La structure cristalline et les transitions de phase subies par  $\text{CaTiO}_3$  ont été bien étudiées. Toutefois, il y a toujours eu des contradictions dans le groupe d'espace et les phases existantes en fonction de la température [146].

La structure de base invoque principalement des rotations d'octaèdres d'oxygènes qui caractérisent ce type de matériaux. Normalement, la structure cristalline de  $\text{CaTiO}_3$  peut être illustrée comme une combinaison de deux types de rotations d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  : deux des octaèdres pivotent en opposition de phase et une en phase (figure I.14.B). Selon la notation de Glazer, il est exprimé par  $(a^-b^+a^-)$ . Ces deux types de rotation sont également utilisés pour caractériser les transitions antiferrodistorsives dans CT [146].

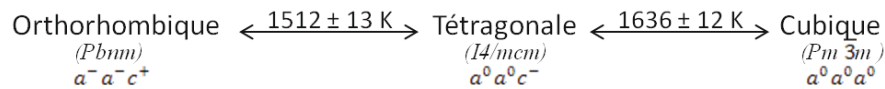


**Figure I.14.B:** Schéma présentant l'enchaînement d'octaèdres non déformés selon l'axe  $c$  : (a) axe  $c$  dans le plan et (b) axe  $c$  perpendiculaire au plan. Les schémas (c) et (d) représentent les rotations d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  responsables de la transition antiferrodistorsive dans CT : (c) Projection selon  $[100]$  où deux couches de  $\text{TiO}_6$  pivotent en antiphase ; (d) Projection selon  $[001]$  où les octaèdres  $\text{TiO}_6$  pivotent en phase.

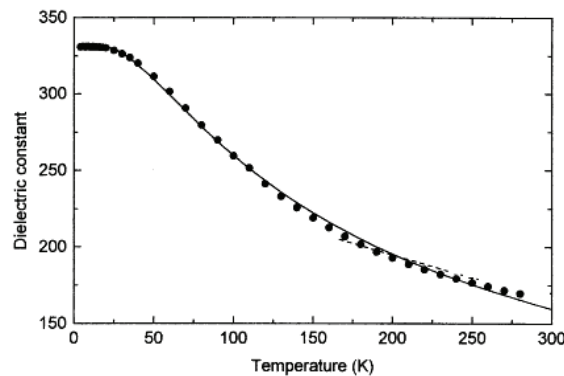
La séquence des transitions antiferrodistorsives de CT est compliquée. Lors du passage de haute à basse température, le CT passe d'une phase cubique ( $Pm\bar{3}m$ ) en une phase tétragonale ( $I4/mcm$ ) à 1600 K, puis en une structure orthorhombique ( $Pbnm$ ) vers 1500 K [147-149]. Cependant, les transitions trouvées récemment sont en fait à controverse. Ali et Yashima [146, 150] ont proposé une transition de  $I4/mcm$  à  $Pbnm$  par l'intermédiaire d'un affinement de Rietveld (calcul des déplacements des ions et angles de rotation des octaèdres)

à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons à haute température. De plus, une phase intermédiaire de structure  $Cmcm$  a été découverte par diffraction des neutrons dans les travaux de Kennedy et al. [149], entre la transition de  $I4/mcm$  à  $Pbnm$ . La température de transition (de  $Cmcm$  à  $Pbnm$ ) se situe aux alentours de 1380 K ; cela est bien en accord avec les mesures calorimétriques (Cp) de Guyot et al. [147] et les observations par spectroscopie Raman selon Gillet et al. [151].

On peut résumer ces résultats par la séquence suivante de transitions de phases observée dans CT :



Malgré la complexité, aucune des transitions de phase antiferrodistorsives mentionnées ci-dessus ne fait apparaître d'état polaire ou ferroélectrique. Cependant, CT dispose d'un mode mou ferroélectrique qui se manifeste par une forte constante diélectrique à très basse température [152] (figure I.15.B). Par analogie avec  $\text{SrTiO}_3$ , CT posséderait également un comportement ferroélectrique naissant, avec une température de transition ferroélectrique extrapolée d'environ -111 K [152, 153].



**Figure I.15.B:** Variation de la constante diélectrique d'une céramique de CT à 1 kHz qui prouverait la présence d'une phase ferroélectrique naissante à très basse température d'après Lemanov et al [152].

En outre, il a été envisagé l'apparition de la ferroélectricité dans CT, comme dans  $\text{SrTiO}_3$ , pouvant être induite lors de la génération d'une déformation. Récemment, Eklund et al. [154] ont montré qu'une contrainte de 1,5% en traction peut conduire à une transition ferroélectrique vers une structure orthorhombique.

## ***Conclusion du Chapitre I***



En conclusion de ce chapitre bibliographique, nous voudrions tout d'abord rappeler la richesse d'intérêt que présente la structure cristalline pérovskite  $ABO_3$ . En particulier, si la structure est compatible avec l'un des groupes ponctuels de symétrie d'orientation appartenant à l'ensemble des 10 groupes pyroélectriques, le matériau présente alors une polarisation électrique naturelle ; il est piézoélectrique et peut être ferroélectrique. Dans le cas de  $BaTiO_3$  à titre d'exemple, en dessous d'environ  $120^\circ C$ , la structure cristalline, en fonction de la température, est compatible avec  $4mm$ ,  $3m$  ou  $2mm$  ;  $BaTiO_3$  est piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique. Au contraire, si la structure cristalline est de symétrie cubique, de groupe ponctuel de symétrie d'orientation  $m3m$ , le matériau est non-polaire mais est alors généralement dans un état paraélectrique ; ce qui est le cas de  $BaTiO_3$  au-dessus de  $120^\circ C$ . Il en résulte des propriétés exceptionnelles et de grandes variétés d'application dans différents domaines de l'électronique moderne. En outre, ces variétés d'application sont très largement enrichies par les possibilités, quasi infinies, de substitution en sites A et en sites B.

Nous avons présenté ensuite les spécificités et les propriétés extraordinaires des matériaux relaxeurs, comparativement aux matériaux ferroélectriques classiques. Puis, nous avons expliqué les termes de transition morphotropique et de zone de transformation morphotropique (MPB), en donnant un exemple typique.

Notre étude s'est ensuite focalisée, plus particulièrement, sur la pérovskite  $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  (NBT) qui est l'un des matériaux les plus étudiés et des plus prometteurs de la famille des ferroélectriques alternatifs aux matériaux à base de plomb tels que PZT ou PLZT. Comme pour tous les matériaux de structure pérovskite, les substitutions en sites A ou B peuvent modifier très sensiblement les propriétés structurales et diélectriques de NBT.

Nous nous sommes tout particulièrement intéressés au « dopage » en sites A à l'aide du titanate de strontium « ST » qui forme une solution solide avec NBT. Deux gammes de compositions ont retenu notre attention :

- Les solutions solides de faibles teneurs en ST qui présentent des propriétés diélectriques importantes avec une succession de transitions de phase.
- Les compositions contenant un taux élevé de ST, deviennent des relaxeurs pour lesquels la constante diélectrique est dispersive et fortement dépendante de la fréquence.

Contrairement au dopage de NBT avec ST, le dopage par CT (Titanate de Calcium) a été relativement peu étudié. Le calcium appartient à la même colonne du tableau périodique

que Ba et Sr ; la substitution en sites A doit donc pouvoir être réalisée sans difficultés. Le chapitre suivant présente la méthode de synthèse que nous avons utilisée ainsi que les caractérisations des solutions solides NBT – CT, sous forme de poudres, que nous avons obtenues.

## *CHAPITRE II*

*Transitions de phases dans les poudres  
(1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> – xCaTiO<sub>3</sub> en fonction de Ca<sup>2+</sup>  
lors de la synthèse*

L'utilisation des céramiques techniques a considérablement augmenté depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle en particulier, pour satisfaire les besoins des domaines de l'électronique, de l'aéronautique, du médical, de la défense etc. [8]. Les méthodes de synthèse des poudres (sol-gel, hydrothermal, mécanosynthèse ...) influencent directement les propriétés du matériau final. Le but est de développer des matériaux :

- faciles et rapides à synthétiser ;
- dont les propriétés sont optimisées et comparables à celles des monocristaux ;
- dont les coûts des matières premières et de fabrication sont maîtrisés ;
- respectant les normes environnementales.

Il existe toujours une corrélation entre la microstructure (les défauts, les phases, taille, orientation, type, ...) et les propriétés de la céramique.

Ce chapitre concerne l'étude de la formation des solutions solides  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ . Il s'agit tout d'abord de synthétiser des poudres avec différentes concentrations de dopants ( $0 \leq x \leq 1.00$ ). Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats pour déterminer les phases et les structures cristallines propres à chaque composition. L'étude des changements de phases sera abordée en fonction de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  à température ambiante et, ce, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

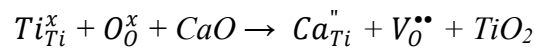
## I. Choix de la méthode de synthèse : La voie solide

Généralement, il existe trois voies de synthèse des poudres : (i) les voies chimiques ou à l'état solide ou en voie humide comme la chimie douce, les synthèses hydrothermales, sol-gel ... [155, 156] ; (ii) les voies physiques comme la pyrolyse laser, l'atomisation, ... [157] et, enfin (iii) les voies mécaniques comme l'activation mécanique ou la mécanosynthèse [158, 159]. L'objectif est de choisir une méthode simple, rapide (temps de synthèse court), économique et qui donne une excellente qualité cristalline. Ainsi, il a été décidé de privilégier la synthèse chimique des poudres par voie solide. Elle consiste en un mélange intime des précurseurs à l'état solide (i.e. oxydes, carbonates ...). Ce mélange est ensuite chauffé dans un four libre ou sous atmosphère contrôlée.

## II. La sélection du dopant $Ca^{2+}$

Les matériaux dérivés du titanate de sodium et de bismuth (NBT) sont des matériaux multifonctionnels dont les propriétés électriques sont ajustées via l'ajout de dopants. En effet, plusieurs dopants homovalents ou hétérovalents ont été utilisés pour former des solutions solides de type NBT. Par exemple, la substitution homovalente en sites A des cations  $Bi^{3+}$  et  $Na^+$  par des cations  $Ba^{2+}$  permet une amélioration de la permittivité et du coefficient piézoélectrique sur un plus grand domaine surtout dans la région MPB (*Morphotropic Phase Boundary* ou *Zone de Transformation Morphotropique*) [160]. D'ailleurs, une substitution hétérovalente en sites A ou B va créer principalement des lacunes d'oxygène. Ainsi, lorsque les ions  $Fe^{3+}$  sont ajoutés au sein de NBT, ils remplacent les cations  $Ti^{4+}$  créant ainsi une lacune d'oxygène. Ceci entraîne la formation d'un dipôle par défaut [161]. Par conséquent, la température de dépolarisation  $T_d$  augmente avec un minimum de pertes diélectriques, ce qui permet une augmentation des coefficients piézoélectriques à des températures plus élevées [162]. Dans notre étude, il s'agit d'étudier l'influence d'un dopant (i) sur les transitions de phases de NBT et, ce, en fonction de sa concentration, (ii) sur les propriétés vibrationnelles, (iii) sur les propriétés diélectriques voire (iv) sur les températures de transition d'un NBT non substitué.

Nos motivations pour utiliser le cation  $Ca^{2+}$  comme dopant en lieu et place des cations  $Bi^{3+}$  et  $Na^+$  sont d'une part, que ce dernier possède un rayon ionique (tableau II.1) voisin des deux autres ( $Na^+$ ,  $Bi^{3+}$ ) permettant une substitution en sites A et, d'autre part, que ces cations peuvent diffuser en sites B pour remplacer les cations  $Ti^{4+}$  selon la réaction suivante :



Quand les ions  $Ca^{2+}$  remplacent les ions  $Ti^{4+}$ , un défaut de type  $Ca_{Ti}''$  est produit et les charges négatives supplémentaires pourront être compensées par des lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Dans cette étude, les ions  $Na^+$  et  $Bi^{3+}$  ont été substitués progressivement, comme le montre le tableau II.1.

<b>Ions constitutifs le système (1-x)NBT – xCT</b>	<b>Rayon ionique en sites A (coordinnence 12) (Å)</b>	<b>Rayon ionique en sites B (coordinnence 6) (Å)</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	1,39	---
<b>Bi<sup>3+</sup></b>	1,32	---
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	1,34	1,00
<b>Ti<sup>4+</sup></b>	---	0,605
<b>O<sup>2-</sup></b>	---	1,40

**Tableau II.1** : Les rayons ioniques des cations et des anions en sites A et B respectivement (coordinnence 12 et 6).

De plus, l'utilisation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui n'engendrent pas de lacunes d'oxygène, a jusqu'alors été peu étudiée [163]. Le calcium appartient à la famille des métaux alcalino-terreux et se situe dans la même colonne que celui du baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ), qui est déjà utilisé depuis plusieurs années comme un dopant dans le NBT et qui a abouti à de bons résultats [160].

### III. Synthèse des poudres du système $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

Les différentes étapes du procédé d'élaboration des poudres sont représentées brièvement dans la figure II.1.



Figure II.1 : Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la méthode solide classique.

### III.1. Mélange des précurseurs de départ

Le mélange intime des précurseurs est une étape essentielle dans la fabrication des céramiques. Elle consiste à peser et mélanger dans les proportions stœchiométriques des poudres sous forme d'oxydes et de carbonates pour obtenir les composés désirés  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  ( $x$  allant de 0 à 1). Les caractéristiques des réactifs commerciaux sont rassemblées dans le tableau II.2. Notons que les poudres de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) anhydride ont été mises préalablement dans une étuve pendant 24 heures à  $110^\circ\text{C}$  pour éliminer un maximum des substances adsorbées à leur surface.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité
$Na_2CO_3$ (anhydre)	99,8	Prolabo	Indéterminée	851	2,53
$Bi_2O_3$	99,975	Alfa Aesar	Indéterminée	825	8,9
$TiO_2$	99,5	Alfa Aesar	Indéterminée	1840	4,23
$CaCO_3$	99,5	Alfa Aesar	1,00	1339	2,71

**Tableau II.2 :** Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques.

Le mélange a été fait dans des flacons dans lesquels des billes en zircone peuvent être ajoutées afin d'assurer un mélange intime des réactifs. Une quantité d'eau est ajoutée à ce mélange pour l'homogénéité du milieu réactionnel. Ces flacons sont agités dans un turbula pendant deux heures.

Les différents mélanges sont ensuite tamisés dans un cristalliseur pour éliminer les billes de zircone.

### III.2. Séchage et Broyage du mélange

Le mélange obtenu a été séché à 100°C pendant 2 heures dans une étuve pour évaporer l'eau. Les réactifs ont été broyés à sec quelques minutes dans un mortier en agate afin d'augmenter la réactivité et l'homogénéité des réactifs entre eux (figure II.2). Signalons que la technique de synthèse choisie a un effet majeur sur les propriétés finales des céramiques synthétisées. Dans notre étude, la taille des grains est de l'ordre de quelques microns ( $\mu m$ ).



**Figure II.2 :** Le mélange des précurseurs obtenu après séchage dans une étuve à 100°C.

### III.3. Double Calcination et Broyage

Le mélange des poudres a ensuite été placé dans un creuset en alumine pour subir une première calcination à  $T_1 = 750^\circ C$  pendant 4 heures dans un four électrique. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans le cycle de la figure II.3. La température de la première calcination est relativement faible en raison de la grande volatilité du sodium et du bismuth et, surtout, des faibles points de fusion du  $Na_2CO_3$  (851°C) et du  $Bi_2O_3$  (825°C) [87].



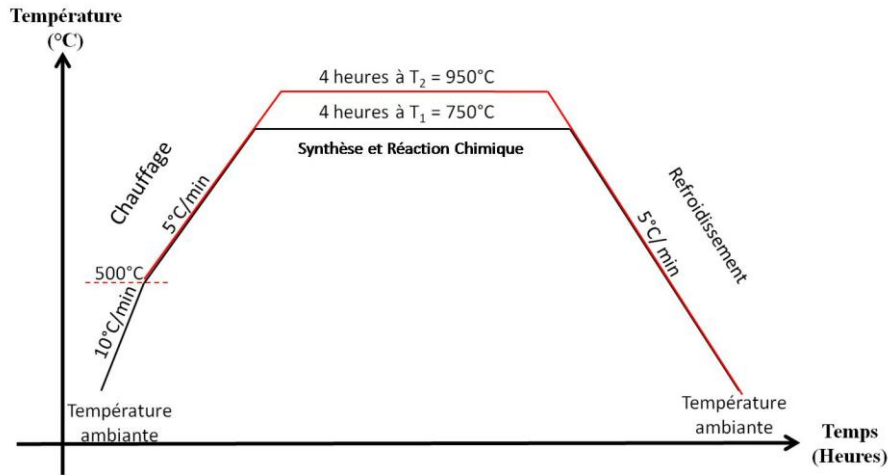
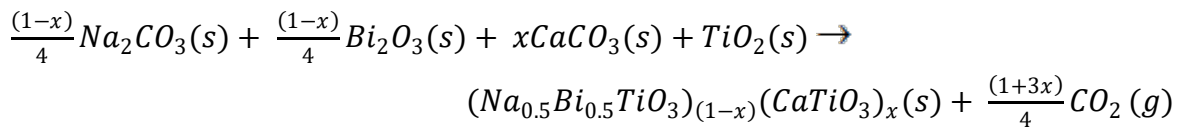


Figure II.3 : Cycle thermique de la double calcination.

A l'issue de cette première calcination, le matériau obtenu est broyé manuellement à sec pendant quelques minutes dans un mortier en agate afin d'homogénéiser les poudres, diminuer la taille des agglomérats formés au cours du traitement thermique. Ces poudres subissent un deuxième traitement thermique (2<sup>ème</sup> calcination –  $T_2 = 950^\circ\text{C}$ , figure II.3) pour finir la réaction chimique et transformer l'ensemble des réactifs en un produit bien cristallisé. Durant cette réaction, une légère perte de masse est observée due au dégagement gazeux du  $\text{CO}_2$  en vue de former la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  recherchée.

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans ce travail est la suivante :



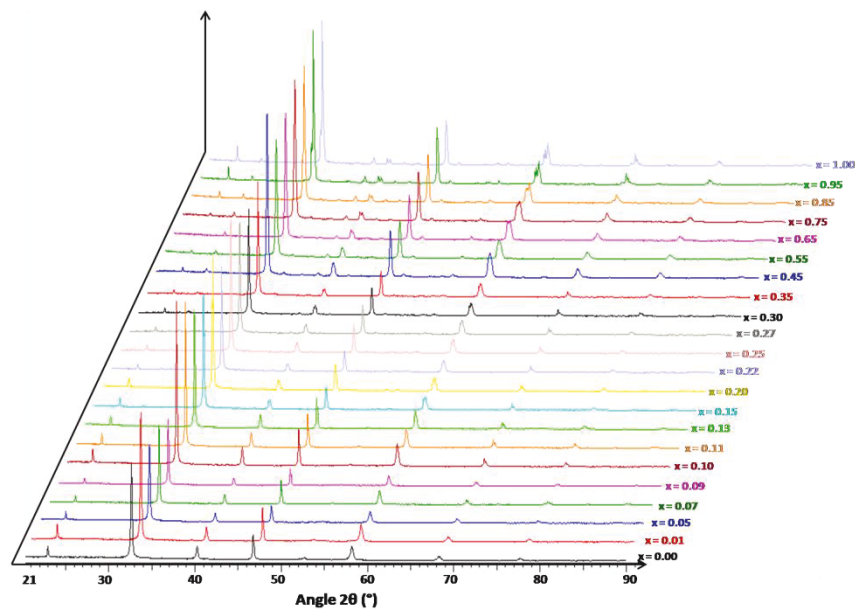
Notons que les paramètres essentiels de ces deux traitements thermiques sont les rampes choisies au cours du chauffage et du refroidissement, les durées des paliers ainsi que les températures de chaque calcination. Il s'agit maintenant de caractériser les produits formés par diffraction des rayons X.

## IV. Identification des phases formées par diffraction des rayons X

### IV.1. La diffraction des rayons X

Les analyses ont été conduites sur toutes les poudres à partir d'un diffractomètre  $\theta/2\theta$  Bruker D8 Advance. Les rayonnements X sont produits par une anticathode en cuivre ( $CuK\alpha_1 \rightarrow \lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$  et  $CuK\alpha_2$  avec  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ). Ce système est équipé d'un détecteur linéaire Vantec avec un angle d'ouverture de  $3^\circ$ . Les différentes poudres synthétisées  $(1-x)NBT - xCT$  ont été placées sur un porte échantillon tournant. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un intervalle de  $2\theta$  compris entre  $20^\circ - 90^\circ$ , avec un pas de  $0,017^\circ$  et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes poudres  $(1-x) NBT - xCT$  avec  $(0 \leq x \leq 1)$  calcinées issues de la deuxième calcination ( $950^\circ C$ ) sont rassemblés dans la figure II.4.

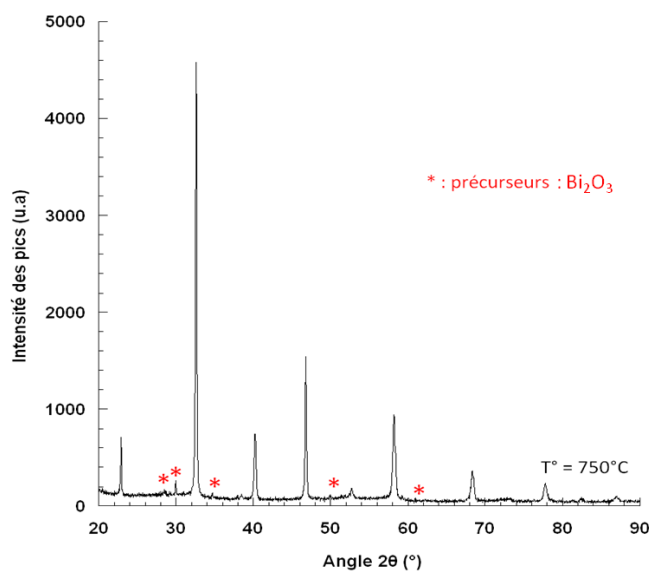


**Figure II.4 :** Diagrammes des rayons X des différentes poudres préparées avec différents pourcentages en calcium  $(1-x)NBT - xCT$  à température ambiante.

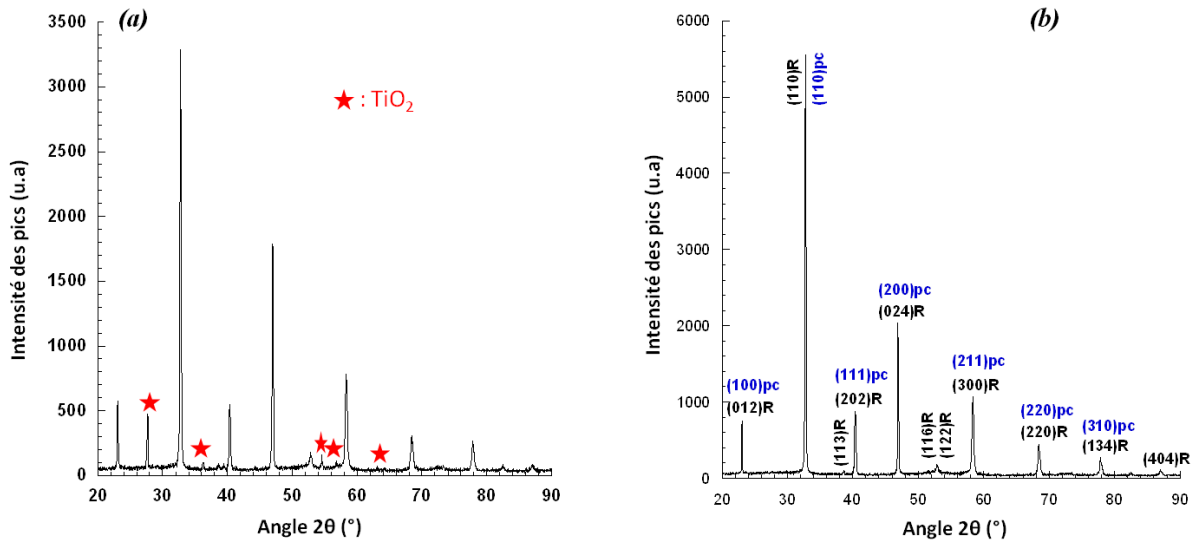
Une analyse des différents diffractogrammes montre que toutes les compositions ( $0 \leq x \leq 1$ ) des poudres synthétisées sont bien cristallisées et présentent une structure pérovskite. Aucune phase secondaire n'est observée quelles que soient les compositions montrant ainsi l'intérêt du traitement thermique pour convertir l'ensemble des réactifs en un produit à la composition chimique souhaitée. De plus, les diffractogrammes des différents matériaux en fonction de  $x$  passent bien de manière continue d'un composé NBT pur ( $x = 0.00$ ) au

composé CT pur ( $x = 1,00$ ). Un déplacement graduel de la position des pics quand  $x$  varie est également mis en évidence. Cette observation semble bien en accord avec une évolution progressive et continue du volume de la maille quand  $x$  augmente. En conclusion, l'insertion de l'ion  $Ca^{2+}$  en sites A est mise en évidence ; elle est effective dans le matériau NBT.

Toutefois, il convient de souligner que les poudres issues de la première calcination à  $750^\circ C$  (figure II.5) n'étaient pas totalement transformées ; les diagrammes de DRX révèlent la présence de précurseurs de départ. Ainsi, cette première calcination ne permet pas une conversion complète des réactifs en produit, seule une mise en solution partielle du  $Ca^{2+}$  dans la structure pérovskite est observée. Il est donc nécessaire d'appliquer une seconde calcination à  $950^\circ C$  pour former une solution solide de  $(1-x)NBT - xCT$  pure sans phase secondaire (réaction totale). Toutefois, il convient de rappeler qu'une calcination directe du mélange à  $950^\circ C$  entraîne l'évaporation de Bi et/ou Na conduisant à la formation de traces de  $TiO_2$  détectés par DRX (figure II.6.a). En effet, cette température est bien trop élevée par rapport aux températures de fusion des précurseurs ( $Na_2CO_3$  et  $Bi_2O_3$ ). En conclusion, il semble indispensable d'appliquer une double calcination pour produire un matériau de structure pérovskite sans aucune phase secondaire (figure II.6.b).



**Figure II.5 :** Diffractogramme des rayons X à température ambiante des poudres  $0,99NBT - 0,01CT$  calcinées à  $750^\circ C$ .



**Figure II.6 :** Diffractogrammes des rayons X à température ambiante de NBT pur : (a) directement calciné à 950°C prouvant la présence d'une phase secondaire caractéristique du TiO<sub>2</sub>; et (b) double calcination (750°C et 950°C) indiquant la pureté du matériau.

## V. Étude des transitions de phases dans les poudres $(1-x)NBT - xCT$ en fonction du pourcentage de dopant $Ca^{2+}$

### V.1. Étude structurale

#### V.1.1. Contrôle de la transition de phase rhomboédrique / orthorhombique par diffraction des rayons X

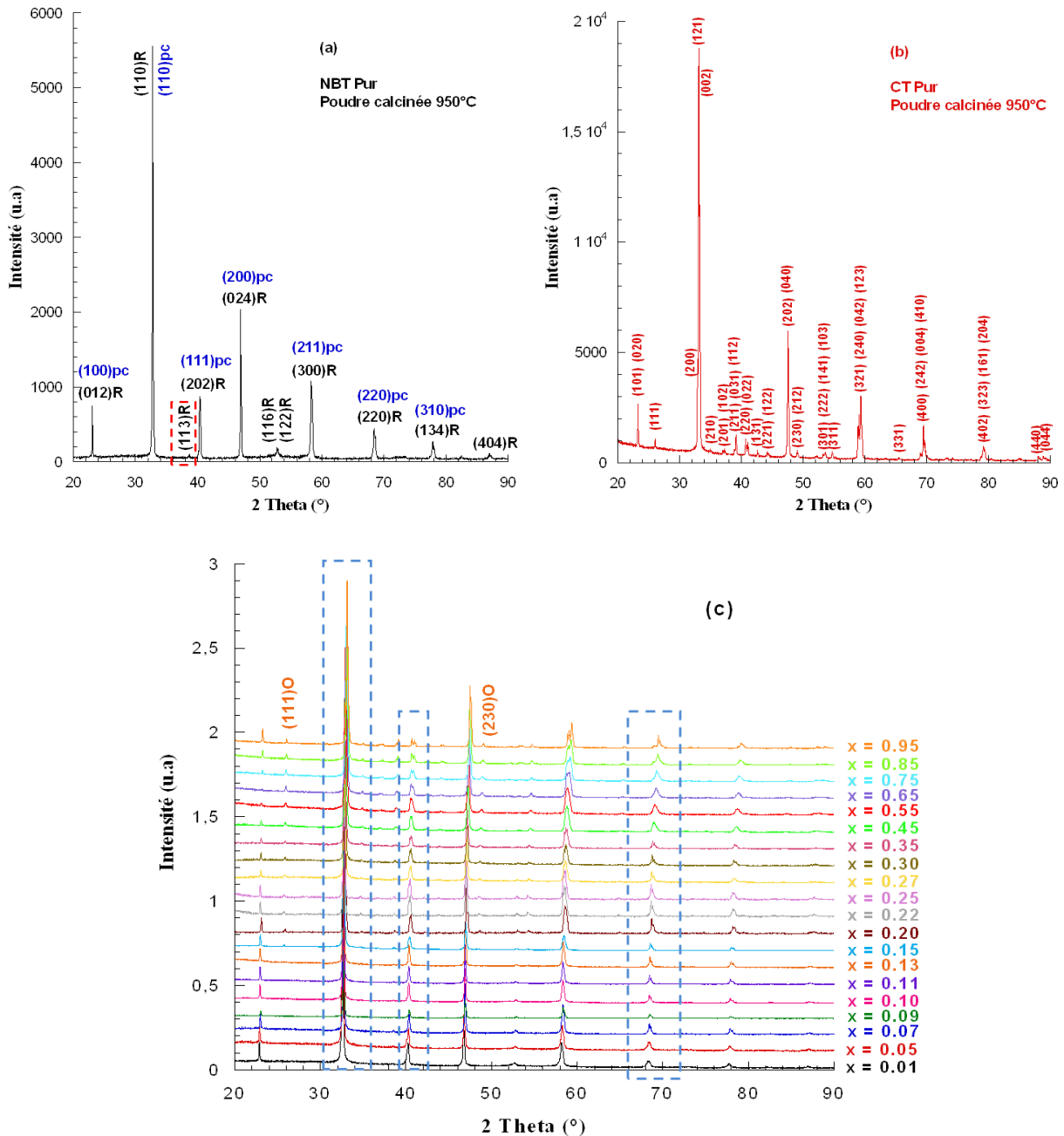
L'analyse structurale des différentes solutions solides produites a été menée par diffraction des rayons X en vue d'établir leurs domaines d'existences en fonction de la quantité de calcium introduite.

Les diagrammes de DRX des poudres calcinées obtenus pour les différentes compositions du système  $(1-x)NBT - xCT$  sont représentés dans la figure II.7.c. Après avoir réalisé une analyse de phase à partir du module EVA du logiciel TOPAS, une analyse structurale a été conduite pour identifier les zones de transformation morphotrope (MPB), les transitions de phases ainsi que l'évolution des paramètres de maille à l'aide du module TOPAS 2-1 (*Développeur : Société BRUKER, AXS, GmbH*).

Les diffractogrammes de toutes les solutions solides synthétisées sont indexés à partir des fiches ICDD des phases pures de  $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  (01-074-9525) et de  $CaTiO_3$  (00-042-0423). Les structures des deux composés extrêmes (NBT et CT) sont prises comme références. Pour les compositions contenant de faibles pourcentages en calcium

les pics sont indexés dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  ( $N^\circ 161$ ) présentée dans une maille hexagonale, alors que les échantillons contenant des pourcentages en calcium élevés sont indexés par une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  ( $N^\circ 62$ ).

Les figures II.7.a et II.7.b montrent les diffractogrammes indexés à température ambiante des poudres calcinées des composants extrêmes NBT et CT.



**Figure II.7 :** Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres synthétisées par voie solide de :  
(a) NBT Pur calciné à 950°C, b) CT Pur calciné à 950°C et c) Tous les composés des solutions solides  $(1-x)NBT - xCT$  calcinés à 950°C.

Plusieurs commentaires peuvent être émis :

- les diffractogrammes indiquent la présence d'une structure pérovskite pure et bien cristallisée en raison de la bonne définition des pics de diffraction ;
- tous les échantillons sont monophasés et aucune phase secondaire n'est détectée ;
- pour toutes les solutions solides synthétisées, les diffractogrammes obtenus sont identiques soit au NBT pur soit au CT pur en fonction de la quantité de calcium. D'ailleurs, la position des pics de diffraction est déplacée graduellement vers les grandes valeurs des angles ( $2\theta$ ) quand le pourcentage en CT augmente, indiquant une diminution du volume de la maille ;
- le système évolue avec l'augmentation du taux de  $Ca^{2+}$  d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie orthorhombique.

Plusieurs travaux antérieurs ont observé ces mêmes évolutions sur d'autres systèmes binaires plus connus comme NBT – BT [92, 164] et NBT – ST [109]. Ils ont réussi à mettre en évidence la présence d'un domaine de transition de phases intermédiaire entre les structures rhomboédrique et tétragonale (cas du NBT – BT) et une transition rhomboédrique – cubique (dans le système NBT – ST). A l'image de ces systèmes et en se basant sur d'autres travaux, notre objectif est de savoir si notre système  $(1-x)NBT - xCT$  présente une telle transition et s'il possède une zone de transformation morphotropique (MPB) qui sépare les solutions solides de symétrie rhomboédrique de celles de symétrie orthorhombique.

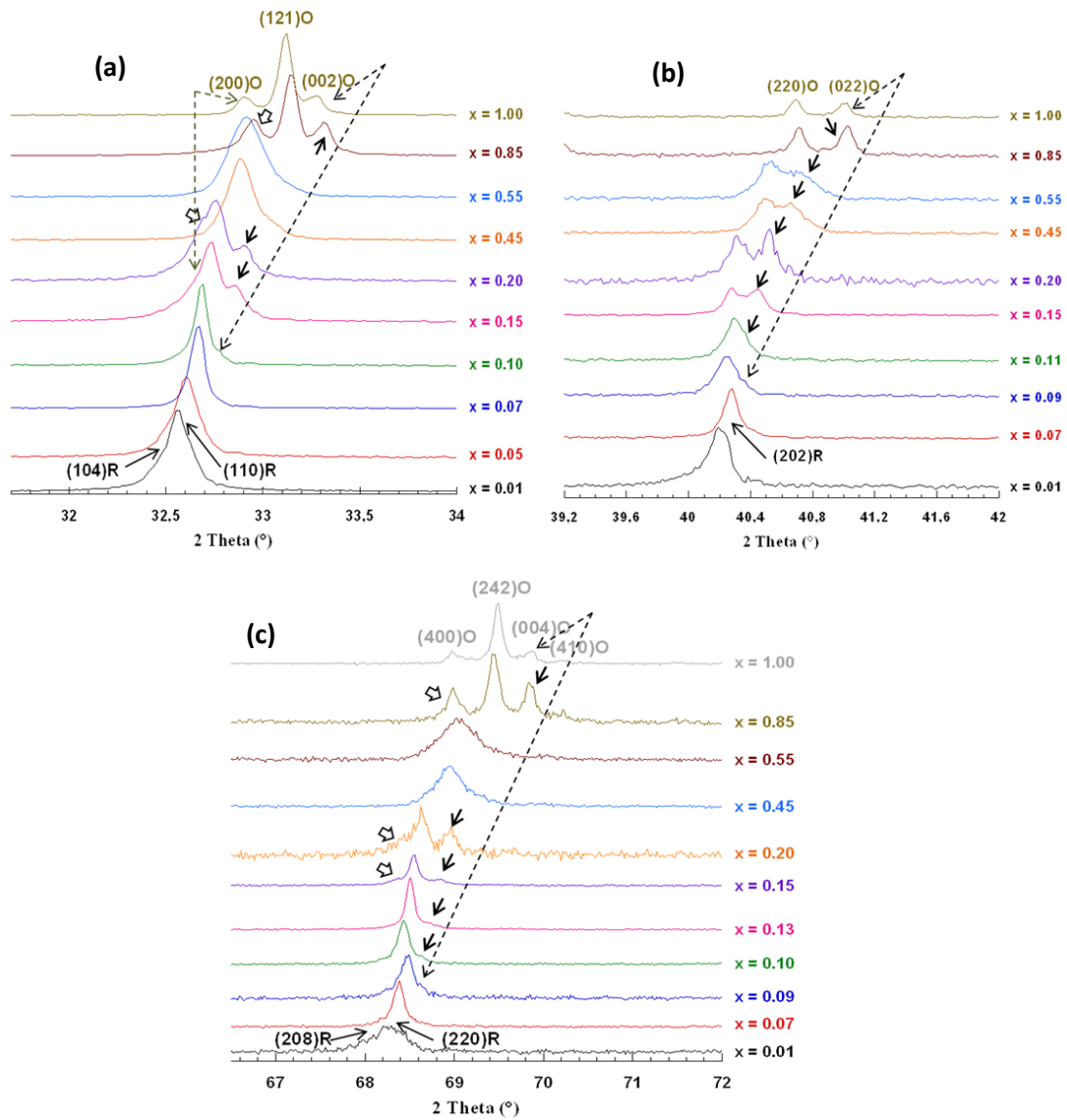
### V.1.2. Changement de structure cristalline en fonction de x (%CT) à l'ambiante

Une observation plus approfondie des diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides intermédiaires entre NBT et CT montre des éclatements importants des pics (en doublet, triplet et quadruplet) dues à la déformation de la maille rhomboédrique NBT avec l'augmentation de la teneur en calcium. Ces résultats sont mis en évidence dans les zones repérées par les 3 rectangles pointillés dans la figure II.7.c. Pour chacune de ces zones, la symétrie rhomboédrique de NBT se caractérise, d'une part, par les familles de plans suivantes : (1) le doublet  $(104)_R$   $(110)_R$  de même intensité à  $32^\circ$ , (2) le second doublet  $(202)_R$  et  $(006)_R$  localisé à  $40^\circ$  et (3) le dernier  $(208)_R$   $(220)_R$  à  $68^\circ$ . D'autre part, la symétrie orthorhombique de CT est caractérisée dans la zone (1) pour les plans  $(200)_O$   $(121)_O$   $(002)_O$  situés entre  $32-33.5^\circ$ , la zone (2) par le doublet  $(220)_O$   $(022)_O$  localisé entre

40,5-41,5° et, enfin dans la zone (3) par un quadruplet  $(400)_O$   $(242)_O$   $(004)_O$   $(410)_O$  étalé entre 69-70,5° en  $2\theta$ .

L'analyse rigoureuse de l'évolution de ces pics de diffraction en fonction du pourcentage en  $Ca^{2+}$  (figure II.8) montre que :

- 1- Pour  $x < 0,09$**  : les diagrammes de DRX obtenus sont identiques à celui de NBT pur de structure rhomboédrique ( $R3c$ ).
- 2- Pour  $0,09 \leq x < 0,15$**  : à partir de  $x = 0,09$ , des pics supplémentaires apparaissent ; ils correspondent aux pics  $(002)_O$ ,  $(022)_O$  et  $(004)_O$  de la phase orthorhombique dont l'intensité augmente avec  $x$  tandis que l'intensité des raies  $(104)_R$   $(110)_R$ ,  $(202)_R$  et  $(208)_R$   $(220)_R$  diminue progressivement jusqu'à  $x = 0,13$  CT pour disparaître totalement pour  $x = 0,15$ . On visualise également les pics  $(200)_O$   $(121)_O$   $(002)_O$ ,  $(220)_O$   $(022)_O$  et  $(400)_O$   $(242)_O$   $(004)_O$   $(410)_O$ , caractéristiques de la symétrie orthorhombique. La présence simultanée des raies larges (R + O) dans ce domaine de composition indique que les deux phases rhomboédrique et orthorhombique coexistent.
- 3- Pour  $0,15 \leq x \leq 1,00$** , les pics de diffraction des rayons X sont tous identiques à ceux de la structure orthorhombique ( $Pnma$ ) de la phase CT, à l'exception des échantillons  $x = 0,45$  et  $0,55$ . En revanche, pour ces deux compositions, les pics de diffraction se superposent et deviennent plus larges. Ceci peut-être dû soit à un effet de taille (diminution de la taille des cristallites) soit à un effet d'imperfections associées à la création de microdistorsions ou de défauts d'empilements soit les deux effets cumulés [165]. Toutefois, il convient de signaler que ces pérovskites ( $x = 0,45$  et  $0,55$ ) contiennent trois cations distribués d'une manière aléatoire en sites A (aucun ordre n'est établi), avec une légère différence des rayons ioniques ( $Bi^{3+} = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $Na^+ = 1,39 \text{ \AA}$ ,  $Ca^{2+} = 1,34 \text{ \AA}$ ). Il est donc très probable que le système possède une taille finie des cristallites diffractant qui serait responsable de cet élargissement.

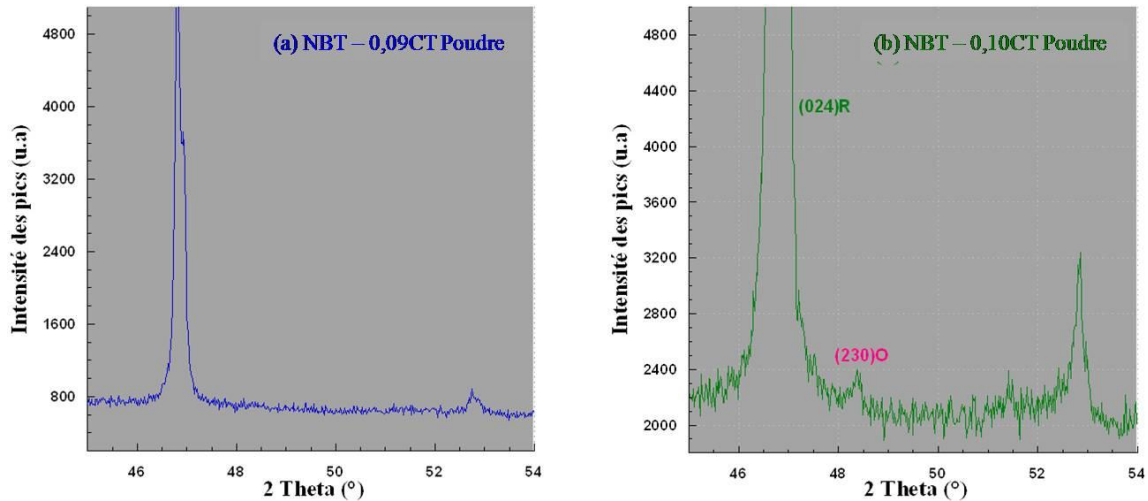


**Figure II.8 :** Évolution des pics de DRX à température ambiante des échantillons au voisinage de la zone MPB (sans la contribution de  $CuK\alpha_2$ ) à  $2\theta$  d'environ  $32,5^\circ$ (a),  $40^\circ$  (b) et  $68^\circ$ (c). Les flèches représentent l'apparition de la région morphotropique et la transition de phase structurale (R à O) dans  $(1-x)NBT - xCT$ .

### V.1.3. Caractérisation du domaine biphasé ( $0,09 \leq x < 0,15$ )

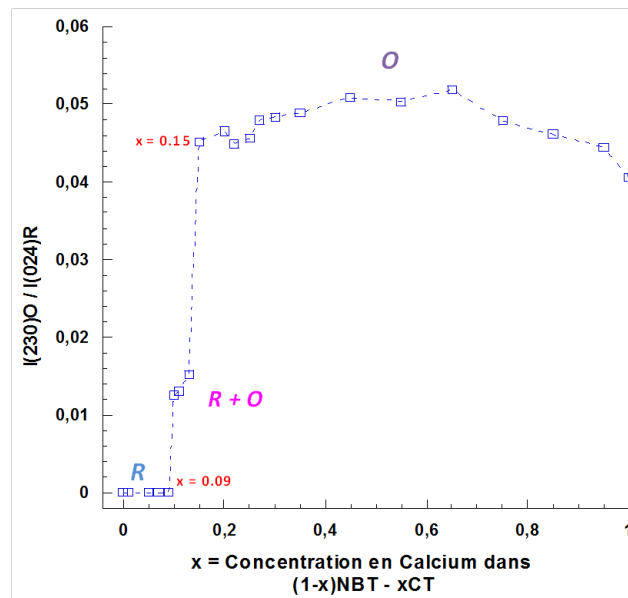
Le domaine biphasé est mis en évidence par l'apparition, pour  $x = 0,10$ , d'un pic de diffraction de faible intensité au voisinage de  $48^\circ$  ( $2\theta$ ). Initialement, en phase rhomboédrique, il existe un singulet (figure II.9.b) qui se dédouble en phase orthorhombique. Il correspond au pic  $(230)_O$  de la phase orthorhombique.





**Figure II.9 :** Apparition d'une raie de faible intensité caractéristique de la phase orthorhombique : (b)  $(230)_O$  dans  $0,90NBT - 0,10CT$ , qui est absente dans l'échantillon (a)  $0,91NBT - 0,09CT$ .

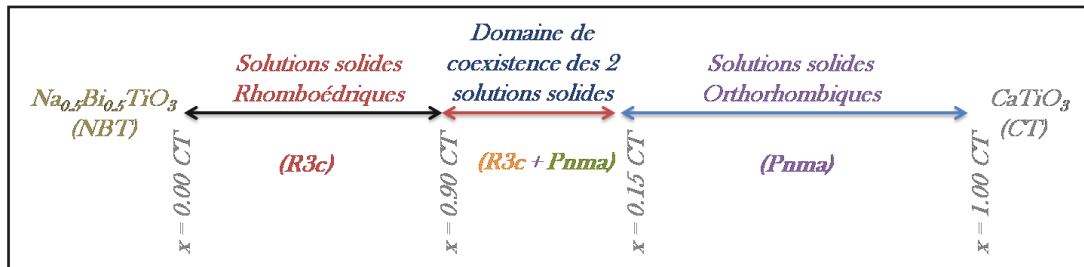
Pour tous ces échantillons préparés dans les mêmes conditions, la courbe de variation du rapport d'intensité intégrée du pic  $(230)_O/(024)_R$  (figure II.10.a) montre l'augmentation de la proportion de phase orthorhombique en fonction de  $x$ . Les intensités ont été déterminées à partir de l'aire des pics  $(230)_O$  et  $(024)_R$  en fonction de la concentration en  $Ca^{2+}$ .



**Figure II.10.a :** Variation du rapport de l'intensité intégrée des pics  $(230)_O/(024)_R$  en fonction de  $x$ , la concentration en  $Ca^{2+}$ , dans  $(1-x)NBT - xCT$ .

Cette courbe met en évidence deux discontinuités, l'une au voisinage de  $x = 0,09$ , la seconde pour  $x = 0,15$ .

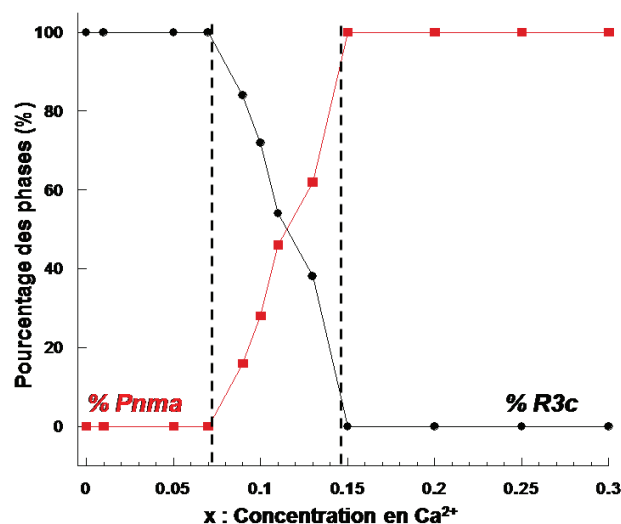
Le système étudié subit donc une transition de phase graduelle depuis la phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique en passant par un domaine biphasé. Un schéma récapitulatif de l'évolution du système est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure II.10.b).



**Figure II.10.b :** Domaines d'existence des solutions solides du système  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$  à température ambiante.

### Que se passe-t-il dans le domaine biphasé ?

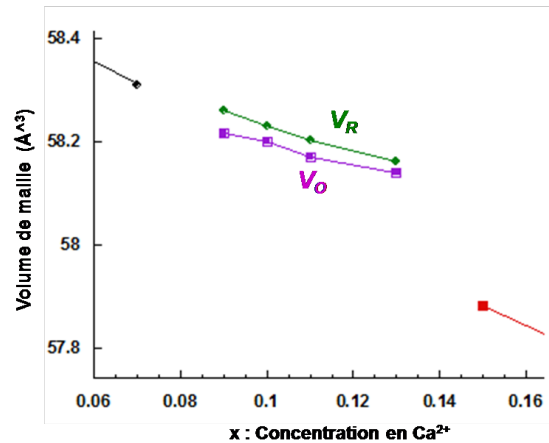
Pour mieux comprendre le comportement dans cette région et dans le but de rechercher s'il s'agit d'une zone biphasée normale ou d'une zone de transformation morphotropique (MPB), un affinement de Rietveld a été effectué pour déterminer le pourcentage des phases ainsi que le volume de la maille pour chaque composition dans cette région ( $0,09 \leq x < 0,15$ ). La figure II.11.a représente l'évolution des pourcentages des phases en fonction de la concentration en  $Ca^{2+}$ .



**Figure II.11.a :** Evolution des pourcentages de phases : rhomboédrique (R3c : en noir) et orthorhombique (Pnma : en rouge) en fonction de  $x$  (%Ca) à température ambiante.

La figure II.11.a montre qu'en termes de proportions des phases, le comportement habituel d'un mélange hétérogène des deux solutions solides dans un domaine biphasé est

observé. En revanche, si on trace la variation du volume de la maille dans cette zone (figure II.11.b), on constate un comportement « inhabituel » des deux phases dans la zone biphasée.



**Figure II.11.b :** Variation du volume de la maille unitaire rhomboédrique (en vert) et orthorhombique (en violet) en fonction de  $x$  (%Ca) à température ambiante dans le domaine biphasé.

En effet, dans un domaine biphasé entre deux domaines monophasés, le volume de la maille de chacune des deux phases devrait être constant ; seules les proportions des deux phases devraient varier. Au contraire, dans le cas présent, les volumes des mailles des deux phases évoluent continûment avec  $x$  (%Ca). Dans le domaine biphasé particulier présenté par le système  $(1-x)NBT - xCT$  entre  $0,09 \leq x < 0,15$ , le solide est constitué par le mélange de deux phases telles que :

- les deux phases sont toujours de compositions égales,
- la composition des deux phases varie avec  $x$ .

En se basant sur les propriétés que nous avons précisées (chapitre I, partie A, paragraphe IV), on peut affirmer que le domaine biphasé particulier présenté par le système  $(1-x)NBT - xCT$  entre  $0,09 \leq x < 0,15$ , est bien une **zone de transformation morphotropique (MPB)**.

## V.2. Évolution des paramètres de maille et du volume de maille avec le taux de CT

Les valeurs des paramètres de maille ainsi que les volumes correspondants sont regroupés dans un tableau donné en annexe A.

- Pour la symétrie rhomboédrique, le paramètre de maille ( $a_R$ ) est calculé à partir de l'équation suivante [87] :

$$a_R = \frac{a_H}{\sqrt{2}} \quad (I)$$

Où  $a_H$ ) représente la diagonale de la face dans la maille pérovskite.

- D'autre part, en ce qui concerne la symétrie orthorhombique et, pour plus de précision, les paramètres de maille ont été transformés en une maille pseudo-cubique et les valeurs ont été estimées à partir des relations suivantes :

$$a_{pc} = \frac{ao}{\sqrt{2}}, b_{pc} = \frac{bo}{2} \text{ et } c_{pc} = \frac{co}{\sqrt{2}} \quad (II)$$

Pour NBT, les paramètres de maille de la structure hexagonale obtenus expérimentalement sont  $a_H = 5,4888 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,4879 \text{ \AA}$  (dans une maille rhomboédrique  $a_R = 3,8812 \text{ \AA}$ ). Ils sont bien en accord avec les travaux de Jones [101] qui a trouvé des valeurs de l'ordre :  $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$  (soit  $a_R = 3,8810 \text{ \AA}$ ).

La figure II.12.a représente l'évolution des paramètres de maille à température ambiante en fonction de  $x$  ( $Ca^{2+}$ ). La substitution progressive des ions ( $Na^+$ ,  $Bi^{3+}$ ) par le cation  $Ca^{2+}$  dans le site cuboctaédrique est assez remarquable. Elle conduit à une diminution linéaire du paramètre de maille ( $a_R$ ) quand la teneur en calcium  $x$  augmente. Il atteint une valeur de  $3,8755 \text{ \AA}$  pour  $x = 0,07$  avant la zone MPB. Vers  $x = 0,15$ , un léger saut du paramètre de maille ( $a$ ) correspond à une transition d'une phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique. De plus, pour une addition  $x > 0,15$  jusqu'à  $x = 1,00$ , le paramètre de maille diminue de manière quasi-linéaire.

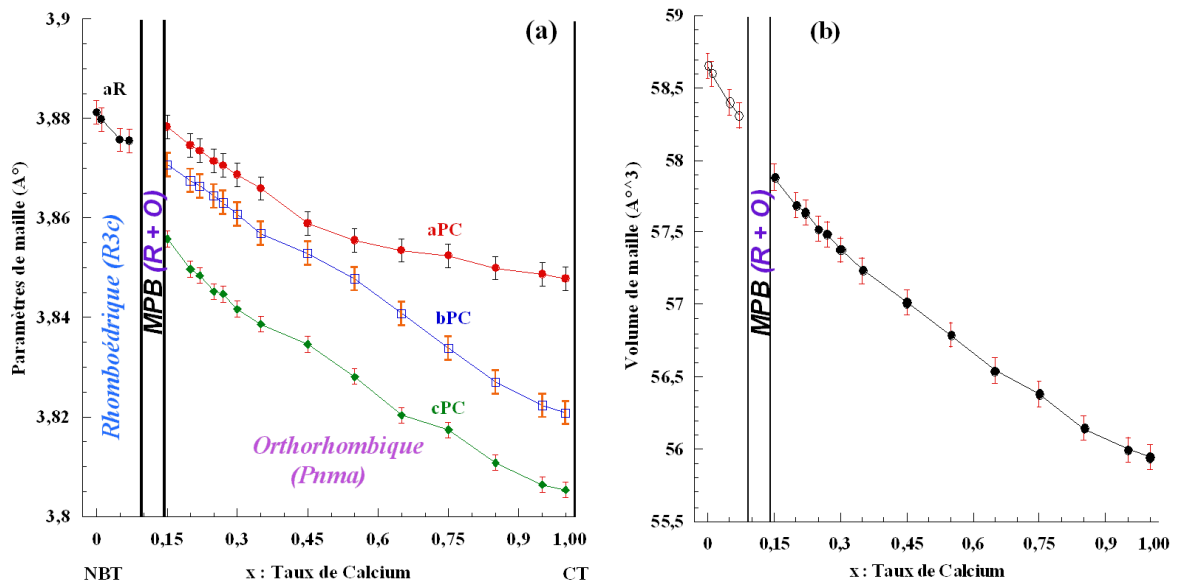


Figure II.12 : (a) Variation des paramètres de maille en fonction du taux de calcium dans le système  $(1-x)NBT - xCT$  à température ambiante. (b) Évolution du volume de la maille unitaire rhomboédrique et orthorhombique avec la composition ( $x$ ).

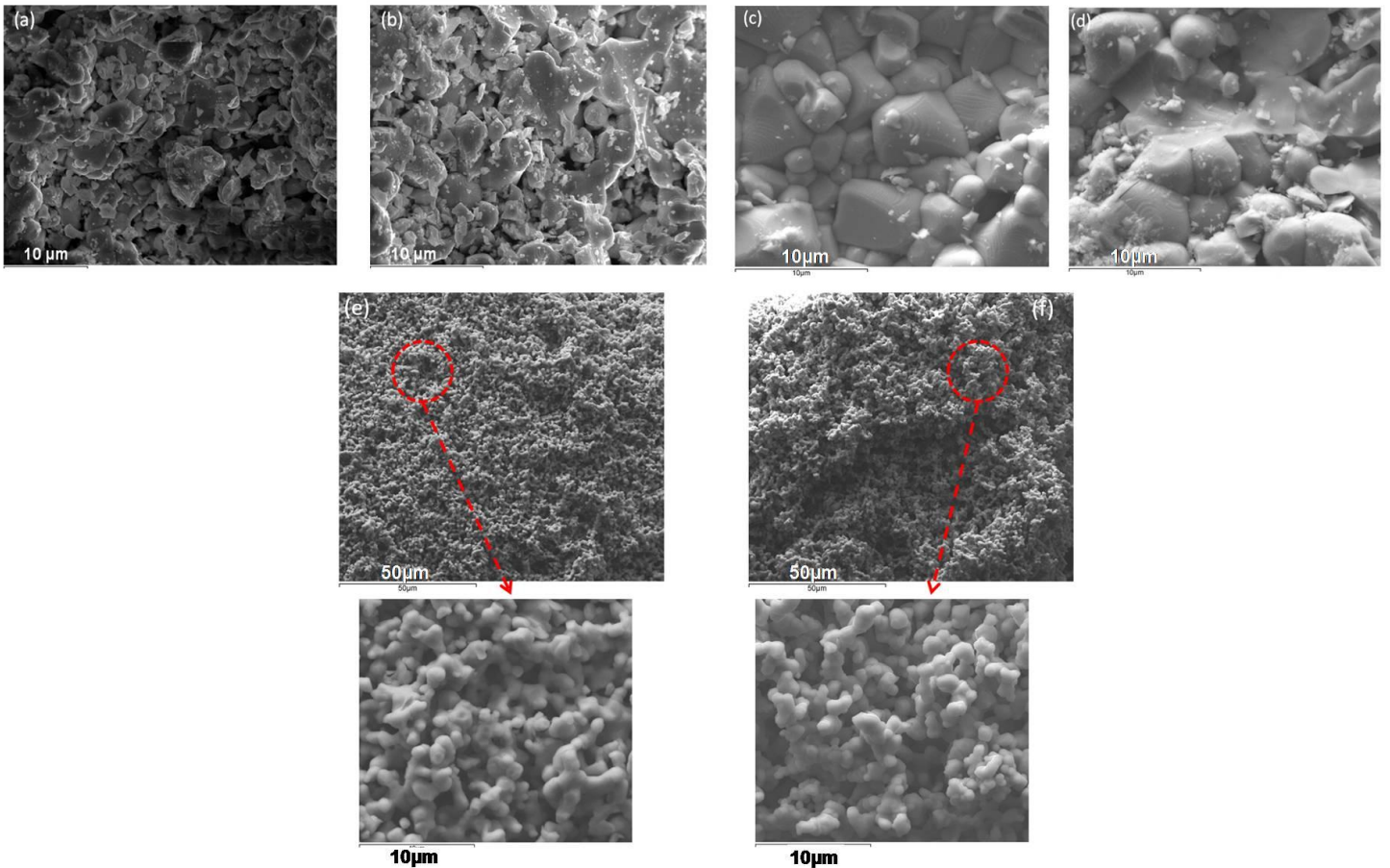
En parallèle, la variation du volume de la maille en fonction du taux de substitution en calcium, est représentée dans la figure II.12.b. A noter que les valeurs obtenues représentent le volume d'une maille par unité de formule, c'est-à-dire, qu'elles ont été divisées par 6 (pour  $x \leq 0,07$ ) et par 4 (pour  $x \geq 0,15$ ), car l'indexation et les affinements des diffractogrammes ont été réalisés par rapport à une maille de structure hexagonale de groupement formulaire  $Z = 6$  et par rapport à une structure orthorhombique de  $Z = 4$  respectivement. L'augmentation en teneur du calcium entraîne une diminution progressive et linéaire du volume de la maille. Toutefois, une légère discontinuité est observée à la frontière entre les structures rhomboédrique et l'orthorhombique liée à la transition morphotropique à l'ambiante.

### V.3. Étude Morphologique

#### a. Contrôle de la morphologie des poudres calcinées par microscope électronique à balayage (MEB)

Des observations ont été effectuées sur des poudres calcinées par MEB dans le but de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en calcium et pour vérifier l'homogénéité chimique. L'appareil utilisé durant cette étude est le MEB JEOL 7600F équipé d'un détecteur des rayons X : EDS (Spectroscopie par sélection des énergies) et SDD (Silicon Drift Detector) – Oxford Instrument X-Max 80 mm<sup>2</sup> pour la microanalyse chimique.

La figure II.13 présente les micrographies MEB des poudres préparées pour différents taux de substitution :  $x = 0,01 ; 0,05 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,55$  et  $0,75$ .



**Figure II.13 :** Morphologie et microstructure des poudres calcinées (750 – 950°C) observées au MEB pour  $x = 0,01$  (a),  $x = 0,05$  (b),  $x = 0,15$  (c),  $x = 0,20$  (d),  $x = 0,55$  (e) et  $x = 0,75$  (f).

L'analyse de ces clichés montre une évolution remarquable de la taille des grains mais aussi de leurs morphologies avec le taux de calcium. La microstructure induite lors de la synthèse des poudres est constituée de grains de forme plus ou moins sphérique avec des tailles relativement homogènes de l'ordre du micron.

Pour  $x = 0,01$  et  $0,05$  (Figures II.13.a, b), une hétérogénéité importante en taille a été constatée avec la présence de gros grains au côté de plus petits (taille : 4 µm). D'autre part, on remarque que les poudres de composition  $x = 0,15$  (taille : 3 µm) et  $0,20$  (taille : 2 µm) (Figures II.13.c, d) ont l'aspect de céramiques massives bien densifiées. En effet, l'addition de CT provoque un changement significatif de la taille des grains ; il empêche le grossissement de ces derniers au cours de la calcination. En revanche, pour  $x = 0,55$  (Figure II.13.e) et  $0,75$  (Figure II.13.f), de larges agglomérats constitués de petits grains (taille < 1 µm) ont été obtenus.

Cette étude structurale est ensuite complétée par une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman pour mieux détecter les propriétés vibrationnelles en sites A et les transitions de phases produites dans le système  $(1-x)NBT - xCT$  à température ambiante.

## V.4. Étude vibrationnelle

### V.4.1. Analyse des poudres par diffusion Raman

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées par l'intermédiaire d'un appareil de type Jobin-Yvon micro-spectromètre (T64000), équipé d'un faisceau laser d'argon monochromatique émettant dans le vert à  $\lambda = 514,5$  nm et possédant une puissance de 20 mW, d'un détecteur refroidi à l'azote liquide et d'un triple monochromateur qui permet une très bonne résolution spatiale surtout lors d'analyses effectuées à basses fréquences ( $4,00 - 700$   $cm^{-1}$ ).

L'étude par Raman a été menée, en complément des rayons X, pour identifier les changements structuraux, qui se produisent lorsque la quantité de  $Ca^{2+}$  augmente à température ambiante.

Les spectres Raman des deux solutions solides extrêmes NBT et CT pures pris comme références sont représentés dans les figures II.14.a et b.

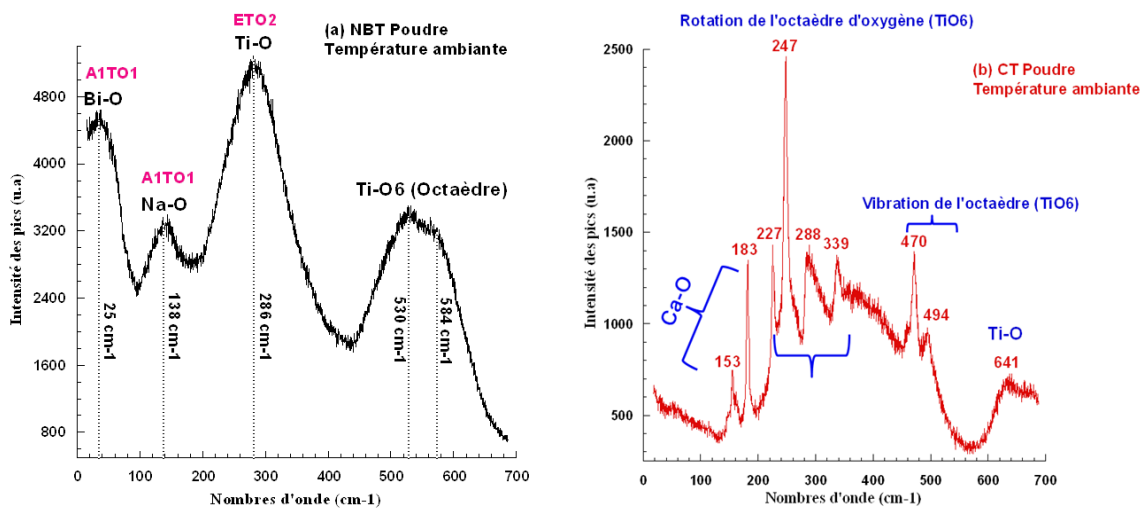


Figure II.14 : Spectre Raman à température ambiante des poudres de : a) NBT Pur et b) CT Pur.

Le spectre Raman de NBT obtenu est bien en accord avec les travaux déjà publiés [109, 120, 121, 166]. On constate que les bandes sont larges en raison d'un possible

désordre cationique en sites A. Il y a également un chevauchement des modes. D'après la littérature, la phase NBT présente 5 bandes caractéristiques qui sont situées à 25, 138, 286, 530 et 584  $cm^{-1}$ . En raison de la masse molaire élevée de l'atome de bismuth ( $m_{Bi} = 208,98 \text{ g.mol}^{-1}$ ), la bande située à basse fréquence (25  $cm^{-1}$ ) est associée à la vibration de Bi-O (symétrie  $A_1$ ). La bande vers 138  $cm^{-1}$  est affectée par la symétrie  $A_1$  qui est associée à la vibration de la liaison Na-O [122], tandis que la bande large centrée vers 286  $cm^{-1}$  est attribuée aux vibrations Ti-O. Les modes qui apparaissent sous forme de chevauchement de deux bandes à haute fréquence sont essentiellement dus à la vibration de l'octaèdre  $TiO_6$ .

D'autre part, le spectre correspondant à la phase CT pure est en accord avec les travaux reportés par Hirata et al. [167] et Zheng et al.[168]. La bande observée à 641  $cm^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Ti-O. Celles à 470 et 494  $cm^{-1}$  sont assignées à la vibration de l'octaèdre  $TiO_6$ , tandis que les bandes situées entre 227-340  $cm^{-1}$  sont attribuées aux modes de rotation de l'octaèdre d'oxygène et les deux modes à 153 et 183  $cm^{-1}$  sont principalement dus au mouvement des ions du site A (Ca-O).

Bien que les deux matériaux soient différents, des modes de vibration apparaissent dans les mêmes domaines de fréquence (même type de vibration), comme à basse fréquence (25-138  $cm^{-1}$  NBT et 153-183  $cm^{-1}$  CT), où la vibration des atomes en sites A est détectée aussi bien dans NBT que dans CT, seules les largeurs diffèrent. Il en est de même à haute fréquence (530-584  $cm^{-1}$  NBT et 470-494  $cm^{-1}$  CT) pour la vibration en sites B (Ti-O et  $TiO_6$ ).

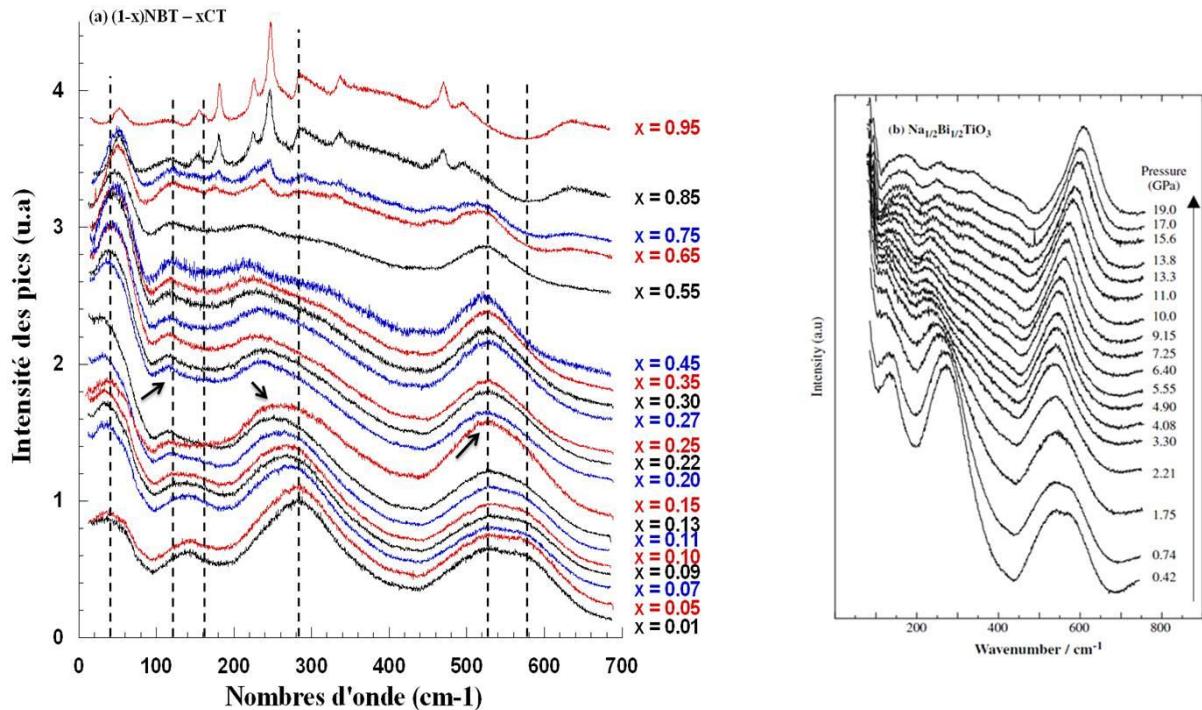
Comme les spectres Raman de NBT et CT purs sont sensiblement différents, il est donc possible de suivre leur évolution en fonction de la composition en  $Ca^{2+}$  pour les solutions solides intermédiaires  $(1-x)NBT - xCT$ . Pour cela, les changements de ces spectres à l'ambiante sont représentés dans la figure II.15.

L'analyse qualitative de la figure II.15, révèle des modifications importantes dans la forme des spectres Raman lorsque  $x$  augmente ( $Ca^{2+}$ ). En effet, des déplacements et des élargissements des bandes ont été observés traduisant des modifications chimiques en sites A liées à la substitution des cations  $Na^+$  et  $Bi^{3+}$  par  $Ca^{2+}$ .

Une comparaison entre les spectres obtenus dans cette étude et les spectres observés en fonction de la pression (figure II.15.b) révèle une similitude entre les deux études et les mêmes déplacements des bandes ont été détectés. Ceci prouve que la pression et le dopage



ont un effet similaire ; ils conduisent à une évolution cristalline et vibrationnelle. Cette observation s'applique jusqu'à  $x = 0,55$ . À partir de  $x = 0,65$ , les spectres subissent des variations notables. On observe des pics fins qui sont attribués aux modes de vibration de CT pur. Ceci confirme que l'environnement chimique en sites A a bien été modifié entre  $x = 0,55$  et  $x = 0,65$ . Ceci est relié à la probabilité de présence de « Ca » en sites A qui augmente en fonction de  $x$  par rapport aux cations  $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ . Ce qui entraîne une amplification du signal et à une amélioration de la définition des pics caractéristiques de CT. Ces modes n'apparaissent pas pour  $x \leq 0,55$  à cause de leur faible polarisabilité (mode CT) [167]. De ce fait, on choisit l'échantillon  $x = 0,65$  comme seuil. Il n'est pas vraiment observé en DRX.



**Figure II.15 :** Évolution des spectres Raman en fonction de la composition en  $x$  ( $\% \text{Ca}^{2+}$ ) des poudres  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  à température ambiante : a) toutes les solutions solides synthétisées et b) Étude par spectroscopie Raman de la transition de phase dans NBT pur en fonction de la pression d'après Kreisel et al. [123], afin d'illustrer la similitude des phases existantes entre les deux études (concentration et pression).

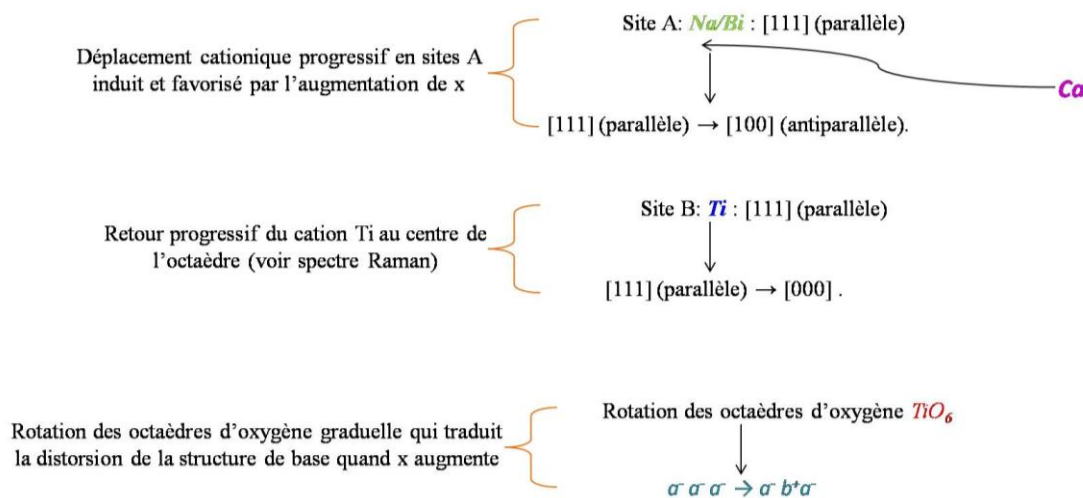
De plus, des changements ont également été mis en évidence dans la région des hautes fréquences ( $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) où un chevauchement de deux pics est observé. Ces derniers deviennent de plus en plus symétriques pour converger vers un seul mode de vibration. En comparant nos résultats (figure II.15.a) avec ceux de Kreisel (figure II.15.b) [123], on constate que lors du passage de NBT à CT, le rayon ionique en sites A ( $R_{\text{Na}^+} =$

1,39 Å,  $R_{Bi^{3+}} = 1,32$  Å et  $R_{Ca^{2+}} = 1,34$  Å) [96] est réduit ; cela est dû à la faible substitution observée dans l'étude de NBT en fonction de la pression. En effet, la pression engendre une contraction de la maille cristalline de NBT et, par conséquent, les fréquences de vibration ( $cm^{-1}$ ) se déplacent vers les petites valeurs. Le même phénomène est obtenu avec le dopage par  $Ca^{2+}$ . Ce qui confirme une transition de la phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique.

### V.5. Mécanisme proposé de transition de phase : $R3c \rightarrow Pnma$

Normalement les deux groupes d'espace  $R3c$  ( $a^-a^-a^-$ ) et  $Pnma$  ( $a^-b^+a^-$ ) ne sont pas reliés par des relations de groupe à sous-groupe d'après Glazer [6]. La question qui se pose alors : « comment pouvons-nous décrire le mécanisme de transition de phase à l'ambiante ? ». Pour cela, nous nous sommes appuyés sur deux phénomènes qui se produisent au cours de la substitution afin de proposer un mécanisme incluant les déplacements cationiques en sites A/B et la rotation des octaèdres (figure II.16).

- Les changements observés dans les bandes A et B en Raman (déplacement vers les basses fréquences) mettent en évidence la transition structurale associée à un changement de symétrie en sites A attribué à un déplacement cationique ;
- Parallèlement les bandes hautes fréquences (C et D) mettent en évidence le retour de l'ion  $Ti^{4+}$  et la rotation des octaèdres qui sont favorisés par l'augmentation de x. Cela se traduit par la fusion des bandes en un seul mode entraînant la déformation vers la structure orthorhombique.



**Figure II.16 :** Mécanisme proposé de la transition de phase  $R3c \rightarrow Pnma$  en fonction du taux de calcium substitué à température ambiante.

**En conclusion**, la synthèse des solutions solides de  $(1-x)NBT - xCT$  ( $x$  allant de 0 à 1), via une voie solide impliquant une double calcination à 750 puis à 950°C, a permis d'obtenir des poudres de très bonne qualité. Ceci a été confirmé par des analyses de diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. D'après la littérature, plusieurs études sur la même famille de pérovskites n'avaient pas permis la synthèse de matériaux purs dépourvus de phases parasites [96, 169]. En outre, la substitution cationique en sites A par l'ion bivalent  $Ca^{2+}$  a été obtenue avec succès ; elle a conduit à la formation des solutions solides de structure pérovskite et, ce, quelle que soit la concentration choisie. Une séquence de transitions de phase a été établie à température ambiante en fonction de  $x$ . Le système transite d'une structure rhomboédrique ( $R3c$ ) vers une structure orthorhombique ( $Pnma$ ) en passant par une zone biphasée particulière. En effet, cette zone dans laquelle le solide obtenu contient simultanément deux solutions solides, l'une de symétrie rhomboédrique ( $R3c$ ) et l'autre de symétrie orthorhombique ( $Pnma$ ), chacune de composition variable avec  $x$ , est une zone de transformation morphotropique (MPB). L'analyse approfondie menée par DRX et par Raman a permis de déterminer un mécanisme de transition de phase  $R3c \rightarrow Pnma$  dans les poudres  $(1-x)NBT - xCT$ .

## *CHAPITRE III*

*Transitions de phases dans les céramiques  
(1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> – xCaTiO<sub>3</sub>  
induites par différents facteurs extérieurs*

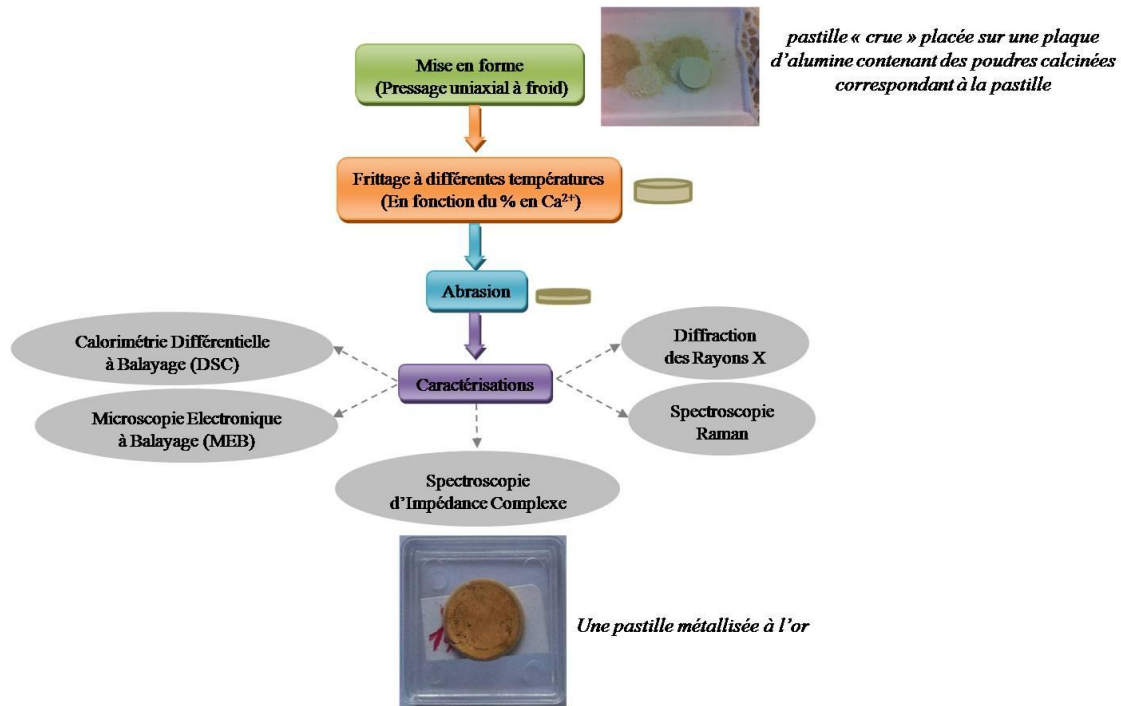
Après la synthèse des poudres du système  $(1-x)NBT - xCT$  par voie solide et la mise en évidence des transitions de phases en fonction du taux de dopage  $Ca^{2+}$  à température ambiante, l'étape de la mise en forme des poudres en pastilles intervient à ce stade.

L'opération de frittage est une étape importante et obligatoire pour la mise en œuvre d'une céramique massive qui fera l'objet de notre étude. Ce chapitre décrit dans un premier temps les différentes étapes pour produire une céramique dense à composition chimique et microstructure contrôlées.

Ce chapitre concerne également la caractérisation physico-chimique des céramiques  $(1-x)NBT - xCT$  préparées à partir des poudres élaborées et caractérisées lors du chapitre précédent. En particulier, une étude structurale est menée par diffraction des rayons X à température ambiante pour mettre en évidence les éventuels changements structuraux associés à l'étape de frittage. Elle est complétée par une étude utilisant la spectroscopie Raman. L'évolution de la morphologie est contrôlée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les transitions de phases en fonction de la température sont aussi étudiées pour chaque composition par spectroscopie Raman. Le but de cette partie est d'identifier l'influence du dopant ( $Ca^{2+}$ ) sur les températures de transition des composés synthétisés. Enfin, une étude de la transition de phase induite en fonction du champ électrique est réalisée à température ambiante.

## **I. Fabrication des céramiques massives**

Ce procédé est l'étape finale de synthèse qui consiste à obtenir des céramiques sous forme de pastilles qui seront étudiées par différentes techniques d'analyse. Cette fabrication comprend plusieurs étapes qui sont représentées dans la figure III.1.



**Figure III.1** : Schéma synoptique décrivant les principales étapes de la fabrication des céramiques massives.

### I.1. Mise en forme des poudres

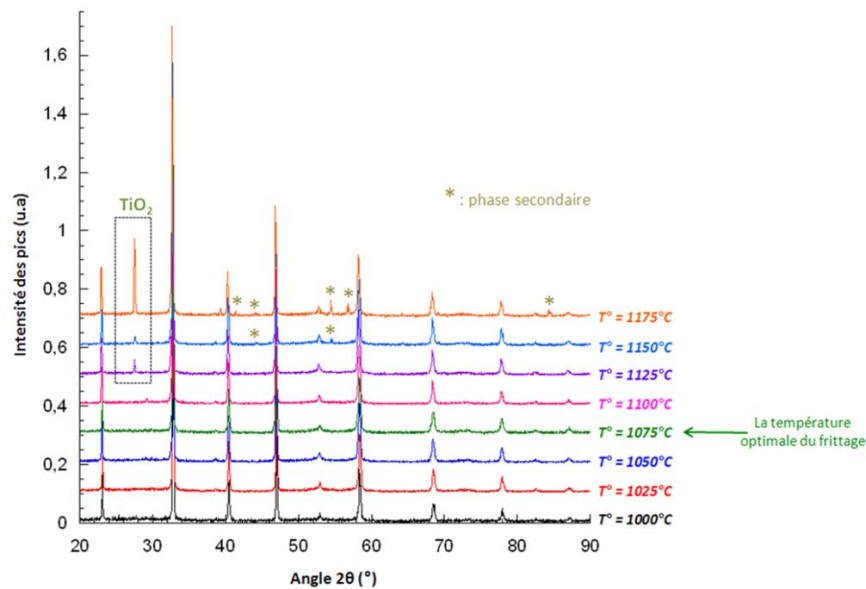
La mise en forme des poudres est assurée par pressage uniaxial à froid des poudres calcinées, mélangées dans un mortier en présence de quelques gouttes d'un liant organique, l'alginate de sodium de formule chimique  $NaC_6H_7O_6$ . Ce liant a pour rôle de faciliter la mise en forme et la tenue mécanique des pastilles. Ainsi, le mélange est mis sous forme de pastilles par l'intermédiaire d'un pressage uniaxial dans une matrice cylindrique de 13 mm de diamètre et sous une pression d'environ 400 bar pendant 5 minutes. Une fois retirées du moule, les pastilles « crues » ainsi pressées sont mises sur une plaque d'alumine couverte par des poudres calcinées de la même composition chimique que les pastilles préparées (figure III.1).

### I.2. Optimisation de la température de frittage

Le frittage est l'étape finale du procédé de fabrication des céramiques ; elle consiste à résorber la porosité, le matériau tend vers un état dense tout en conservant la stœchiométrie et la pureté initiales. La majorité des études utilisent une température de frittage entre  $1100^{\circ}C$  et  $1200^{\circ}C$  pour NBT [94, 109, 160] et  $1400^{\circ}C$  [146] ou  $1350^{\circ}C$  [22, 170] pour CT.

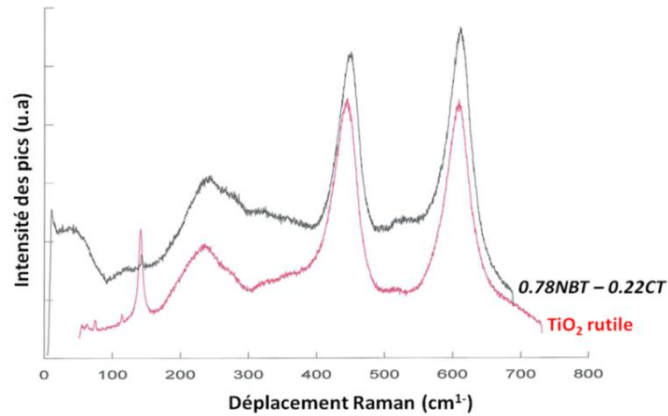
### I.2.1. Frittage à l'air libre en fonction de la température

Il est à noter que la recherche des conditions du frittage des céramiques (quel que soit le pourcentage massique en  $\text{Ca}^{2+}$ ) a été conduite à différentes températures (figure III.2) pour lesquelles des matériaux non densifiés ont été obtenus. La présence de phases secondaires formées au cours du frittage est signalée. Ainsi, une température de frittage à  $1075^\circ\text{C}$  a donc été retenue car elle correspond au meilleur compromis pour avoir une densité relative suffisante (proche de 96%) tout en évitant de créer des phases secondaires, comme  $\text{TiO}_2$ , dues probablement à la vaporisation du Bi et Na durant le frittage à haute température.



**Figure III.2 :** Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la pastille frittée NBT pur ( $x = 0$ ) en fonction de la température de frittage.

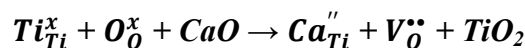
Il convient de rappeler que plusieurs essais ont été menés sans succès comme le montre la figure III.3 qui représente un exemple d'une céramique ( $x = 0,22$ ) frittées à  $1100^\circ\text{C}$  analysée par spectroscopie Raman.



**Figure III.3 :** Spectre Raman du 0,78NBT – 0,22CT frittée à 1100°C par comparaison avec celui du  $\text{TiO}_2$  rutile.

Ces deux spectres montrent clairement un bon accord entre le spectre de  $\text{TiO}_2$  et celui du composé à  $x = 0,22$  (figure III.3) préparé à 1100°C qui semble contenir du  $\text{TiO}_2$  puisque les deux bandes situées autour de 400-700  $\text{cm}^{-1}$  se superposent. La formation de  $\text{TiO}_2$  au cours du frittage de la poudre de composition  $x = 0,22$  peut être associée aux facteurs suivants :

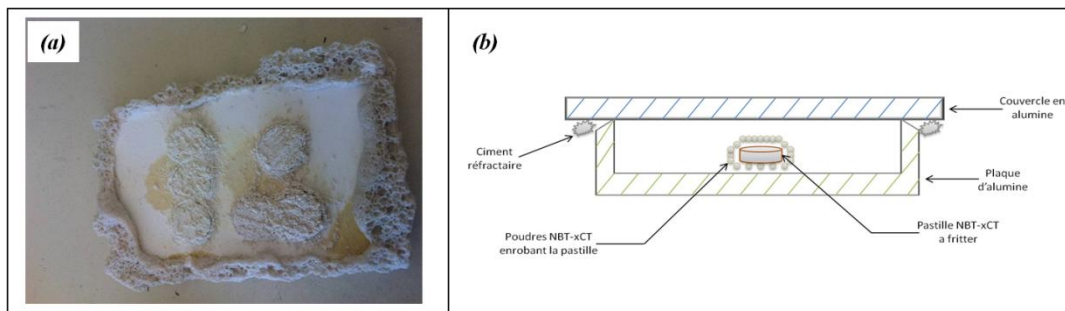
- En raison de la forte volatilité du bismuth et du sodium à haute température (800°C et 850°C respectivement), une ségrégation des ions  $\text{Ti}^{4+}$  est observée.
- D'après Hennings et al. [171], il est probable que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  puissent se substituer aux cations ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en sites B de NBT. Lorsque, cette dernière a lieu, un défaut  $\text{Ca}''_{\text{Ti}}$  est généré conduisant à la formation d'une lacune d'oxygène ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) selon la réaction suivante :



Ainsi, en se basant sur cette réaction, lorsque les cations  $\text{Ti}^{4+}$  sont remplacés par des cations  $\text{Ca}^{2+}$ , une quantité importante de  $\text{TiO}_2$  est produite. Toutefois, dans notre cas, il est souvent difficile d'écarter le cation  $\text{Ti}^{4+}$  du centre de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  surtout que le rayon du cation  $\text{Ca}^{2+}$  (coordination 6,  $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$ ) est beaucoup grand que celui du  $\text{Ti}^{4+}$  (coordination 6,  $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$ ). De plus, les analyses DRX confirment la présence des cations  $\text{Ca}^{2+}$  en sites A en raison de la diminution monotone du paramètre de maille lorsque la quantité de calcium augmente. En conclusion, seules les évaporations du bismuth et du sodium au cours du frittage sont responsables de la présence de la phase  $\text{TiO}_2$ .



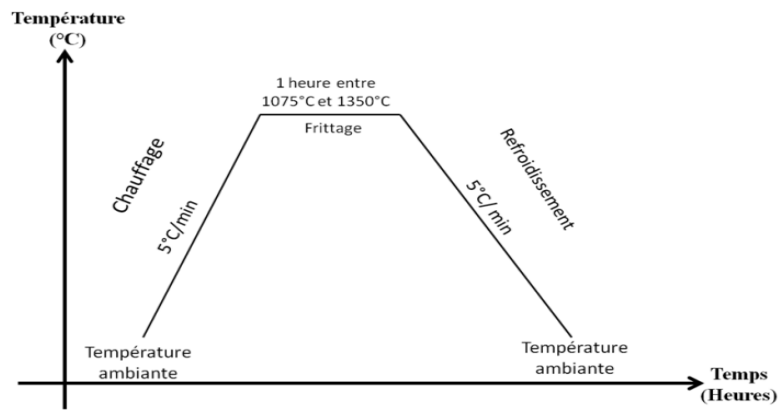
Dans le but de limiter le départ d'espèces gazeuses au cours du frittage conduisant à la formation de défauts ou de lacunes préjudiciables pour les propriétés diélectriques, les pastilles pressées sont ainsi recouvertes de poudres déjà calcinées de même composition chimique (figure III.4.a). Une seconde plaque d'alumine, utilisée comme couvercle, est ensuite scellée avec du ciment réfractaire sur le porte-échantillon. Les pastilles sont ainsi frittées dans un milieu confiné, fermé hermétiquement afin de saturer et enrichir le milieu en vapeur de Na et Bi (figure III.4.b).



**Figure III.4 :** (a) Pastilles «crués» enterrées par les poudres de mêmes compositions pour créer un milieu confiné ; (b) Représentation schématique du dispositif utilisé dans ce travail.

Il convient de signaler qu'au cours du frittage d'une pastille de NBT à haute température (1150°C) dans le milieu confiné, une réaction entre le matériau NBT et la plaque d'alumine (NBT- $Al_2O_3$ ) peut avoir lieu. Elle se manifeste par une fusion de la pastille et une réaction avec l'alumine du support.

L'étude paramétrique menée pour déterminer les conditions de frittage « optimales » pour chaque composition met en évidence une modification de la température de frittage en fonction de la quantité de calcium substituée (tableau III.1). Elle varie de 1075°C à 1350°C avec des rampes de 5°C/min pour le chauffage et le refroidissement. La durée du palier de frittage pour toutes les compositions a été fixée à 1 heure en raison de la grande volatilité du sodium et du bismuth à haute température. Le cycle thermique est représenté dans la figure III.5.



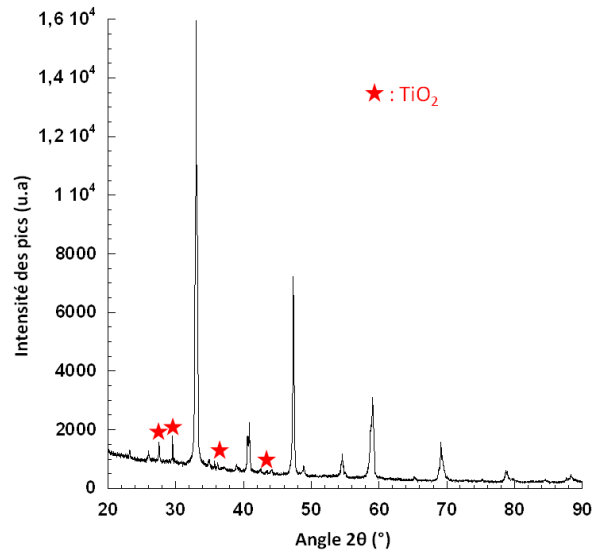
**Figure III.5 :** Profil thermique de frittage des différentes compositions de la solution solide  $(1-x)NBT - xCT$ .

Les différentes températures de frittage utilisées pour toutes les céramiques du système  $(1-x)NBT - xCT$  permettent d'obtenir des pastilles relativement denses (tableau III.1). Après frittage, le diamètre initial de la pastille a diminué de 13 mm pour l'échantillon cru. Il est compris entre 9 et 10 mm pour la pastille frittée. La densité des composants est déterminée par la poussée d'Archimède à température ambiante et à pression atmosphérique. Elle est de l'ordre 96% pour la céramique pure NBT, malgré la difficulté rencontrée au cours du frittage de cet échantillon. La densification est d'autant plus importante que le taux en calcium est élevé. En effet, grâce à l'absence des éléments volatils, le CT, étant un matériau réfractaire, facilite la densification à une température plus élevée. L'augmentation de la densification avec  $x$  est probablement liée à la taille du cation  $Ca^{2+}$  plus petite que celles des cations  $Bi^{3+}$  et  $Na^+$ . Ceci contribue à une grande réactivité entre les grains de la poudre CT, elle-même, qui se traduit par une augmentation sensible de la densification des pastilles  $0,65NBT - 0,35CT$  qui passe de 92% à 1150°C à 98% pour  $T = 1200^\circ C$ . Par ailleurs, une taille réduite et un contact entre les grains du même type sont recommandés pour avoir une grande réactivité et une densification élevée du matériau. Or, la taille moyenne des grains diminue avec la substitution et se déplace vers une taille moyenne plus petite de l'ordre du micromètre ( $4 \mu m$  ( $x = 0,01$ ) à une taille  $< 1 \mu m$  ( $x = 0,75$ )). De ce fait, la réactivité entre les grains de CT est plus importante que celle de NBT, ce qui explique l'augmentation observée.

$x$ : Concentration de substitution en $Ca^{2+}$ dans $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$	Température de frittage (°C)	Taux de densification (%)
0,00	1075	96
0,01	1075	96
0,05	1075	97
0,07	1075	96
0,09	1075	96
0,10	1075	97
0,11	1075	96
0,13	1075	95
0,15	1075	95
0,20	1075	94
0,22	1075	94
0,25	1075	93
0,27	1075	92
0,30	1075	92
0,35	1200	98
0,45	1200	98
0,55	1200	98
0,65	1200	97
0,75	1200	97
0,85	1250	97
0,95	1250	96
1,00	1350	99

**Tableau III.1** : Les différentes températures de frittage choisies ainsi que le taux de densification de toutes les compositions de la solution solide  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$ .

Le tableau III.1 montre un saut de température de frittage (zone colorée orange) de 1075°C jusqu'à 1200°C pour les échantillons  $x = 0,30$  et  $x = 0,35$  respectivement. En effet, pour  $x = 0,30$ , un frittage à 1200°C engendre l'apparition d'une phase secondaire qui correspond à la phase  $TiO_2$  (figure III.6). Pour s'assurer de la pureté de la céramique, une température de frittage plus basse, à 1075°C avec une densification acceptable (92%), a été retenue.



**Figure III.6 :** Diffractogramme des rayons X à température ambiante d'une céramique NBT – 0,30CT frittée à 1200°C, montre la présence d'une phase secondaire  $\text{TiO}_2$ .

En revanche, pour  $x = 0,35$ , le taux de densification est liée à l'augmentation brutale de la température de frittage (augmentation de 6%), puisqu'il s'agit d'avoir des échantillons denses. Notons que l'analyse par DRX des pastilles frittées à 1150°C et 1200°C ne révèle pas l'apparition de phase secondaire. La température de frittage retenue est alors de 1200°C pour les échantillons présentant un taux de densification élevé.

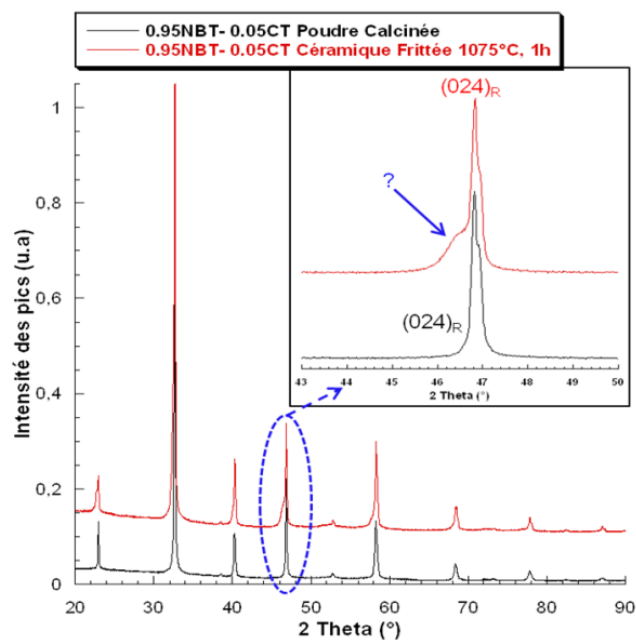
Fort de cette étude paramétrique, il est alors possible de conduire une caractérisation physico-chimique des différentes pièces frittées.

## II. Propriétés physico – chimiques des céramiques frittées

### II.1. Analyses des céramiques frittées par DRX – Étude Structurale

Dans le but d'évaluer la qualité des céramiques produites c'est-à-dire de vérifier la présence ou non d'une phase secondaire au cours du frittage, les pastilles obtenues ont été analysées par diffraction des rayons X à température ambiante. Une analyse approfondie des diffractogrammes de chaque composition montre que les céramiques dont le taux de substitution est compris entre 0,07 et 1,00 ne contiennent pas de phases secondaires. Les diagrammes de DRX sont ainsi identiques à ceux obtenus sur les poudres. En revanche, les diffractogrammes des céramiques contenant de faibles pourcentages en  $Ca^{2+}$  ( $x = 0 ; 0,01$  et  $0,05$ ) ne sont plus superposables à ceux enregistrés sur les poudres calcinées comme le montre la figure III.7 dans le cas de la céramique  $0,95NBT - 0,05CT$ .

La figure III.7 compare les diffractogrammes X de la céramique  $x = 0,05$  frittée et de la poudre correspondante à température ambiante. Les diffractogrammes des céramiques à  $x = 0$  et  $x=0,01$  sont reportés dans l'annexe B.



**Figure III.7 :** Diffractogrammes des rayons X d'une céramique frittée et de la poudre correspondante du système  $(1-x)NBT - xCT / x = 0,05$ . La figure inset représente une comparaison des profils de raie  $(024)_R$  entre les poudres et les céramiques montrant un éclatement des raies.

En effet, cette figure qui compare le diagramme de DRX d'une poudre calcinée avec celui d'une poudre frittée, met bien en évidence un dédoublement des raies dans la

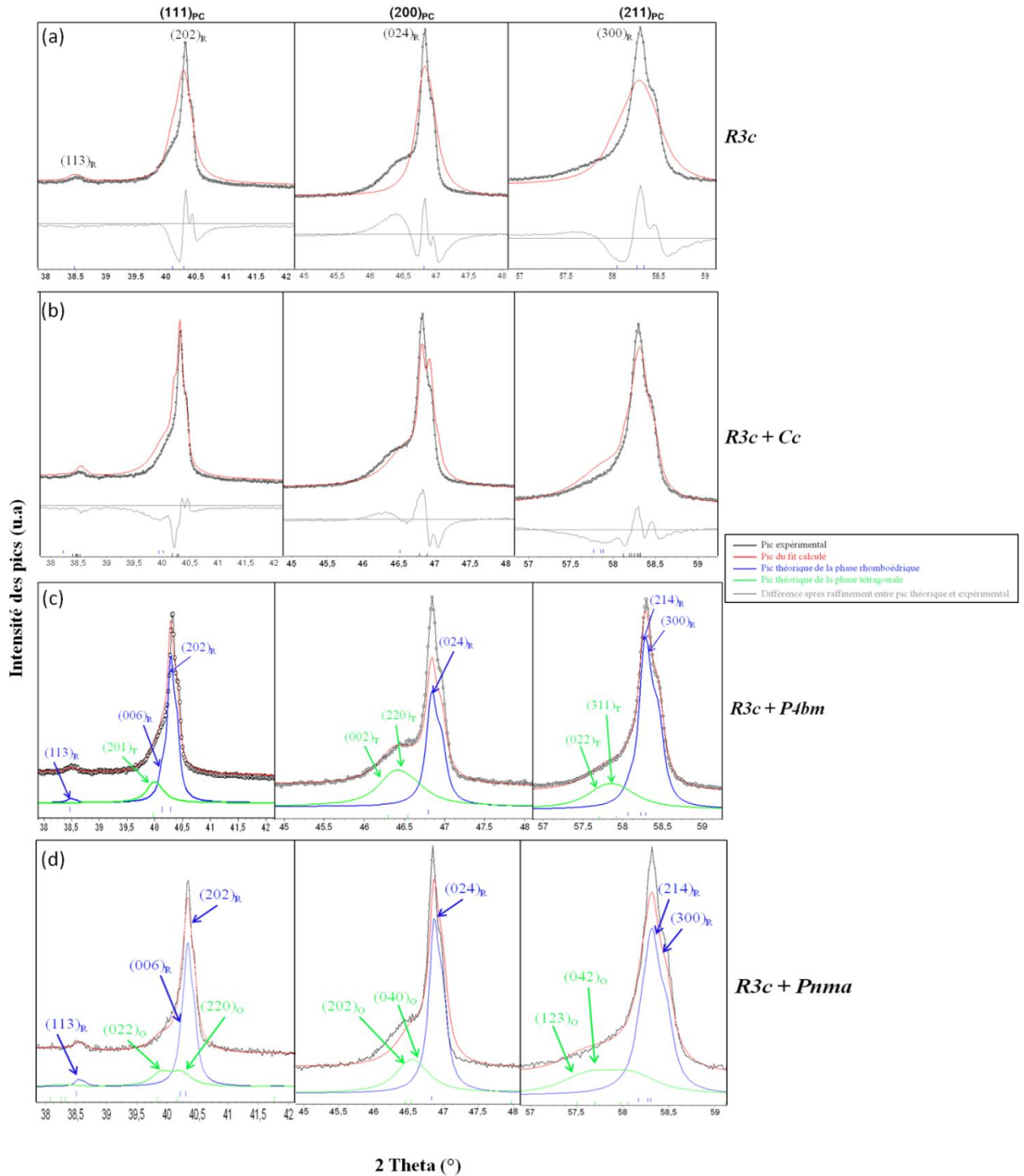
céramique bien que les raies caractéristiques de la structure pérovskite et celles de la phase rhomboédrique ( $R3c$ ) soient toujours présentes.

D'ailleurs cet épaulement qui est observé sur toutes les raies de diffraction X, rend ces dernières asymétriques par rapport à celles des poudres calcinées. Notons que d'après les travaux de Xie et al. [108], ces épaulements sont souvent attribués à la symétrie rhomboédrique. Cependant, ce n'est pas le cas dans notre système car un affinement réalisé avec une phase unique  $R3c$  ne permet pas d'ajuster de manière satisfaisante le diagramme expérimental confirmant la présence d'une phase secondaire au sein de la phase rhomboédrique.

Compte tenu des travaux récents conduits pour déterminer la structure cristalline de ce type de matériaux à l'ambiante, une série d'affinements du diffractogramme obtenu pour la céramique avec un taux de substitution  $x = 0,05$  a été réalisée en testant les différentes structures cristallines de NBT possibles comme les structures tétragonale  $P4bm$  [100], monoclinique  $Cc$  [114, 115], orthorhombique  $Pnma$  [84] et cubique  $Pm3m$ . Les résultats de ces affinements via une méthode de Rietveld associés aux différents modèles testés sont rassemblés dans l'annexe C. La stratégie adoptée a été d'évaluer un modèle à une phase (le groupe d'espace  $R3c$  seul) avant de considérer différents modèles à 2 phases ( $R3c + Cc$ ), ( $R3c + P4bm$ ) et ( $R3c + Pnma$ ). Parmi la diversité des modèles existants, seuls quatre sont présentés puisque les autres ne permettent pas de décrire la structure obtenue.

On note que l'affinement de Rietveld est effectué en mode structure. Il prend en considération les quantités de calcium en sites A, les intensités des pics, les positions des atomes et leurs natures en utilisant des fiches CIF (*Crystallographic Information File, type de ressource : ICDD : International Center for Diffraction Data, basé au Etats Unis*).

La figure III.8 montre les résultats de l'affinement dont trois raies ont été sélectionnées.



**Figure III.8 :** Comparaison des résultats de l’affinement Rietveld de  $0,95\text{NBT} - 0,05\text{CT}$  à température ambiante dans une zone limitée de  $2\theta$  pour faciliter la lecture via l’utilisation des différents modèles structuraux :  $R3c$ ,  $R3c + Cc$ ,  $R3c + P4bm$  et  $R3c + Pnma$ . Les petites barres verticales correspondent aux positions des pics  $R3c$ ,  $Cc$ ,  $P4bm$  et  $Pnma$  respectivement.

Les différents paramètres permettant d’évaluer la qualité des affinements ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF) sont reportés dans le tableau III.2, dans lequel, il est possible d’apprécier que les

solutions présentant les meilleurs affinements sont celles contenant deux phases ( $R3c + P4bm$ ) et ( $R3c + Pnma$ ). En revanche, la figure III.8 confirme que l'affinement réalisé à partir d'une phase unique ne permet pas de prendre en compte l'épaulement signalé précédemment (par exemple,  $(200)_{PC}$ ).

<b>0,95NBT – 0,05CT</b>							
<i>Les phases proposées</i>	<i>Paramètres d'affinements</i>						
	<b>Rp</b>	<b>Rwp</b>	<b>GOF</b>	<b>Paramètres de maille (Å)</b>		<b>Pourcentages de phase (%)</b>	
<b>R3c</b>	13,39	19,24	10,24	3,8713		100	
<b>R3c + Cc</b>	10,79	15,21	8,10	$a_r = 3,8735$	$a_M = 9,5043$ $b_M = 5,4805$ $c_M = 5,4938$ $\beta = 125,4452$	R3c : 61	Cc : 39
<b>R3c + P4bm</b>	8,03	10,41	2,93	$a_r = 3,8725$	$a_t = 3,8945$ $c_t = 3,9169$	R3c : 75	P4bm : 25
<b>R3c + Pnma</b>	10,50	14,07	3,96	$a_r = 3,8729$	$a_M = 9,5043$ $b_M = 5,4805$ $c_M = 5,4938$	R3c : 66	Pnma : 34

**Tableau III.2** : Paramètres structuraux et facteurs de confiance obtenus après affinement du diffractogramme de la phase  $x=0,05$ . Exemple de la céramique  $0,95NBT - 0,05CT$  lors de l'utilisation de différents modèles ( $R3c$ ,  $R3c + Cc$ ,  $R3c + P4bm$  et  $R3c + Pnma$ ).

En fait, la coexistence d'une matrice rhomboédrique avec des plaquettes tétraogonales ou orthorhombiques a déjà été mise en évidence par différents auteurs comme Thomas et al. [172] qui l'ont observé lors d'expériences de diffusion diffuse ou Dorcet [84, 110] via des observations par MET. Bien qu'une phase monoclinique ( $Cc$ ) ait été observée par Gorfman [114] et Aksel [115] dans une céramique NBT à l'ambiante (Poudres  $R3c \rightarrow$  Céramiques  $Cc$ ), leurs modèles ne permettent pas de décrire la structure obtenue ( $x = 0,05$ , figure III.8) puisque le pic  $(200)_{PC}$  n'est pas parfaitement symétrique comme dans le cas d'une phase  $Cc$  unique [115].

Le meilleur ajustement est bien obtenu pour un modèle à deux phases ( $R3c + P4bm$ ) puisque la différence entre les pics théoriques et expérimentaux est relativement faible. En conclusion, c'est donc ce modèle que nous retiendrons pour la suite de ce travail. En effet, une croissance des domaines de symétrie tétraogonale ( $P4bm$ ) au sein de la structure initiale ( $R3c$ ) est observée. La détermination du pourcentage de chaque phase déduite des affinements de Rietveld confirme que la phase majeure est rhomboédrique (75%) alors que

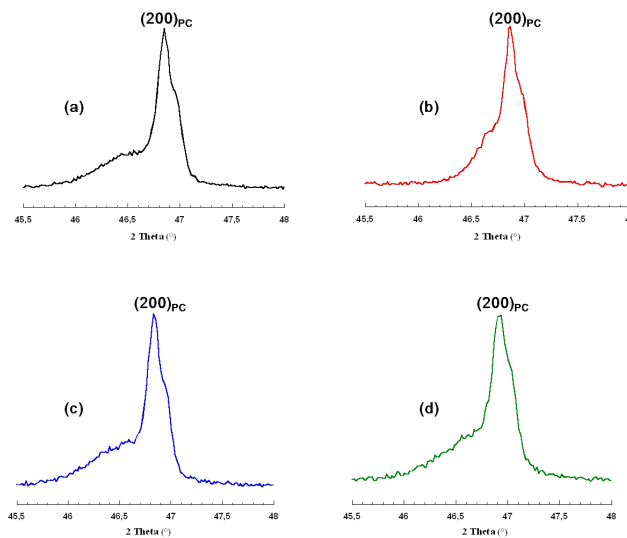


la phase mineure est tétragonale (25%). Les paramètres de maille des deux structures sont respectivement égaux à :  $a_r = 3,8725 \text{ \AA}$  et  $a_t = 3,8945 \text{ \AA}$ ,  $c_t = 3,9169 \text{ \AA}$ .

De plus, il convient de souligner la possible existence de défauts structuraux qui peuvent séparer les domaines ferroélectriques comme par exemple des défauts plans  $\{110\}_p$  dans le cas d'un NBT pur [113]. Ce sont souvent des macles ou des parois de domaines de l'ordre du micromètre [113] répartis de manière hétérogène. Ces derniers séparent les domaines ferroélectriques du NBT [17]. De plus, ce matériau montre une structure « modulée » [110] induisant un éclatement des taches de diffraction. L'analyse par diffraction électronique au MET montre la formation de plaquettes  $(001)_T$  de structure tétragonale au sein d'une matrice rhomboédrique. Ceci semble être dû à la coexistence des deux structures rhomboédrique et tétragonale ( $P4mm$ ) comme le montrent les diffractogrammes de la figure III.7.

Ainsi, la présence de cette phase tétragonale de groupe d'espace  $P4bm$  semble la plus probable. Ce groupe d'espace proposé par Jones et al. [101] correspond également à celui de la phase NBT pure à haute température dont les paramètres de maille sont reliés à une maille pseudo-cubique par les formules suivantes :  $a_T = a_p \cdot \sqrt{2}$  et  $c_T = c_p$ . Ce résultat également suggéré par Woodward et al. [173] et, plus récemment, par Beanland et al. [113], semble lié à la rotation des octaèdres d'oxygène dans la direction « c » de la maille tétragonale, c'est-à-dire, une rotation du type  $(a^0 a^0 c^+)$  d'après Glazer [174]. Même s'il est difficile de mettre en évidence un tel mécanisme à partir de nos mesures, la présence de plaquettes à l'échelle nanométrique reportée dans la littérature [110, 113] peut être corrélée avec la grande quantité de phase tétragonale formée.

Dans cette partie consacrée à l'étude de NBT contenant des faibles pourcentages en  $Ca^{2+}$  ( $x = 0 ; 0,01$  et  $0,05$ ), des essais complémentaires pour lesquels les conditions opératoires sont modifiées (changement de la stœchiométrie, des rampes, de la durée du palier de frittage, du confinement des échantillons, ...) ont mis en évidence le caractère reproductible de la formation de cette phase tétragonale. Ainsi, quelles que soient les conditions de frittage des pastilles et la mise en œuvre de traitements post-fritrages (2 h à  $600^\circ\text{C}$ ), la présence de cette phase tétragonale est confirmée (Figure III.9).



**Figure III.9 :** Diffractogrammes X des céramiques  $0,95NBT - 0,05CT$  frittées sous différentes conditions : (a) Frittage (1h) à  $1075^{\circ}C$ , (b) Frittage (1h) à  $1075^{\circ}C$  suivi d'un traitement thermique à  $600^{\circ}C$  (1h), (c) Frittage (2h) à  $1075^{\circ}C$ , (d) Frittage (1h) à  $1075^{\circ}C$  suivi d'un broyage manuel de la pastille, puis un traitement thermique des poudres broyées à  $600^{\circ}C$  (1h).

Toutefois, une controverse existe dans la description de la symétrie moyenne de ce matériau. Ainsi, plusieurs travaux mettent en évidence différents résultats décrivant le changement de la structure de base considérée rhomboédrique vers une autre non-rhomboédrique. Certains ont indiqué que ce changement conduit à une symétrie monoclinique ( $Cm$  [124],  $Cc$  [114]), par contre d'autres la trouvent tétragonale ou bien un mélange des deux (R+T).

Il convient, à cet instant, de rechercher les conditions de formation de cette phase tétragonale à température ambiante :

- Le premier aspect est probablement lié à la cinétique de transformation : normalement, la transition de phase tétragonale ( $a^0a^0c^+$ ) vers la phase rhomboédrique ( $a^-a^-a^-$ ) est complète à  $320^{\circ}C$  [17, 120]. Les coefficients de diffusion impliqués dans cette transition sont faibles ( $2,64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [175] et peuvent jouer un rôle clé sur le blocage et la présence de la phase tétragonale à température ambiante. Cela pourrait résulter d'un processus de transformation incomplet. Ceci a été proposé par Dorcet et al. [110] pour justifier la formation de plaquettes tétragonales. Cependant, aucun mécanisme ni approche cinétique n'ont été établis jusqu'à présent pour vérifier cet aspect. D'autres travaux ont attribué cette observation aux conditions opératoires du frittage [116] ou bien à un phénomène structural lié à la rotation des octaèdres d'oxygène [166] ;

- la coexistence des deux phases pourrait être reliée à des fluctuations de composition chimique associées à la ségrégation des ions  $Na^+$  et  $Bi^{3+}$ . Toutefois, ce phénomène semble limité en raison de la différence de valence des deux cations en sites A ;
- la non-stœchiométrie due à la possible évaporation du sodium et du bismuth lors du frittage entraînant la formation de lacunes cationiques et, par conséquent, l'apparition d'un mélange de deux phases ;
- la dernière raison pourrait s'appuyer sur l'existence d'un ordre local en sites A au sein de cette nouvelle phase en raison de la différence de valences entre les cations. Un tel ordre a été mis en évidence par Dorcet et al. [17] dans des plaquettes tétraogonales par la présence, au MET, de taches de diffraction correspondant à la surstructure. Cet ordre pourrait stabiliser localement les domaines  $P4bm$  alors que la matrice rhomboédrique resterait désordonnée.

En fait, il est très probable que ces effets puissent se combiner pour expliquer la présence de la phase tétraogonale dans la matrice rhomboédrique, rendant encore plus difficile l'identification des mécanismes conduisant à la formation de cette phase tétraogonale.

Afin de déterminer la cause principale de cette formation, il est indispensable de vérifier expérimentalement les différentes conditions abordées ci-dessus.

#### **A- Étude de l'ordre à température ambiante :**

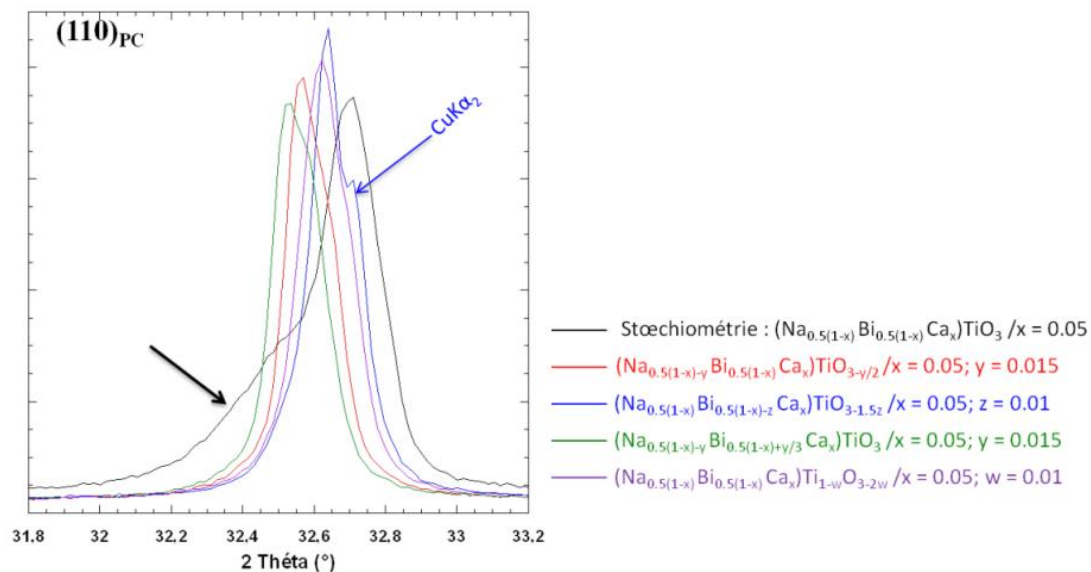
La mise en évidence de cet ordre local Na/Bi en sites A dans ces matériaux est toujours d'actualité comme le montrent certains auteurs [17, 104]. Cependant, aucun ordre significatif n'est établi même à courte distance [118]. Ainsi, il a été décidé de conduire des analyses de diffraction X aux petits angles pour aller plus loin dans la mise en évidence de cet ordre à courte distance :

- Aucune surstructure n'a été observée et, ce, quels que soient les échantillons. Ainsi, les atomes sont plutôt repartis aléatoirement en sites A à l'ambiante.
- Concernant les déplacements cationiques et les rotations des octaèdres d'oxygène, il conviendrait de mettre en œuvre des techniques complémentaires à la DRX comme : la diffraction de neutrons, ... . Dans ces travaux [173], ce changement structural a pour

origine la rotation « en phase » des octaèdres suivant la direction «  $c_T$  » de la maille tétragonale ( $a^0a^0c^+$ ).

### **B- Influence de la non-stœchiométrie en sites A et B :**

Cette étude a été réalisée sur l'échantillon  $x = 0,05$  pour lequel des céramiques contenant soit un déficit soit un excès en Na, Bi ou Ti ont été préparées. Cela conduit à la création de lacunes d'oxygène dans la céramique finale pour compenser les charges manquantes et ainsi respecter l'électronéutralité du matériau (figure III.10).



**Figure III.10 :** Pics de DRX  $(110)_{PC}$  à température ambiante des céramiques  $x = 0,05$  stœchiométriques et non-stœchiométriques.

A température ambiante, la présence de l'épaule de forte intensité est la signature de la présence de la phase tétragonale (signalée sur la figure III.10 par la flèche noire). Ainsi l'échantillon stœchiométrique fait bien apparaître ces domaines tétragonaux au sein de la matrice rhomboédrique. En revanche, cet épaule est absent lorsque les céramiques sont « non-stœchiométriques » et, ce, même pour de très faibles ajouts (voir légende de la figure III.10 où  $y = 0,015$  ;  $z = 0,01$  et  $w = 0,01$ ). Cela nous permet de conclure que la stœchiométrie joue un rôle essentiel dans la stabilité de la phase tétragonale à basse température. En fait, lorsque la stœchiométrie est respectée, les trois cations placés en sites A induisent une distorsion de la maille rhomboédrique qui conduit à la symétrie tétragonale. Ainsi, nos observations mettent bien en avant le rôle de la stœchiométrie, de l'histoire thermique, voire mécanique, sur la déformation de la maille lorsque le taux de substitution

est inférieur à 0,05. Cette distorsion de la maille rhomboédrique peut être reliée à la présence de contraintes résiduelles comme l'ont montré certains auteurs lorsque les poudres de structure rhomboédrique deviennent de manière graduelle monoclinique au cours du frittage [115, 118]. Cette sensibilité aux contraintes résiduelles dans la piézoélectricité est souvent associée à des compositions situées au voisinage d'une zone MPB où la coexistence de phases peut être modifiée par application d'un champ électrique externe. Ainsi, Ge et al. [176] ont étudié l'influence du champ électrique sur la stabilité des phases du système NBT – 5,6%BT. Ils ont constaté qu'un champ électrique croissant favorise la formation de la phase tétragonale au détriment de la phase rhomboédrique.

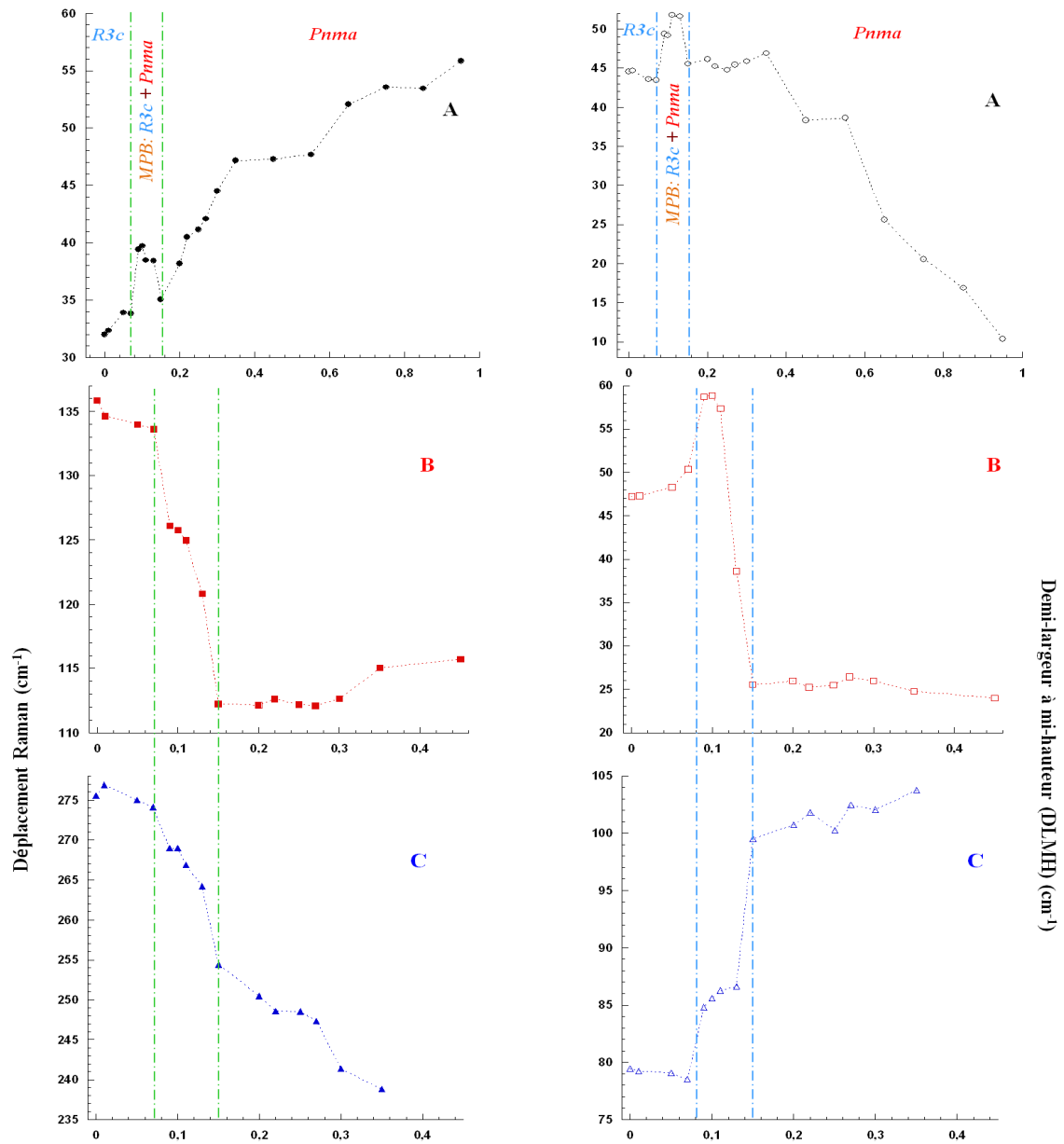
## II.2. Évolution des spectres Raman des céramiques $(1-x)NBT - xCT$ en fonction de la concentration en $Ca^{2+}$

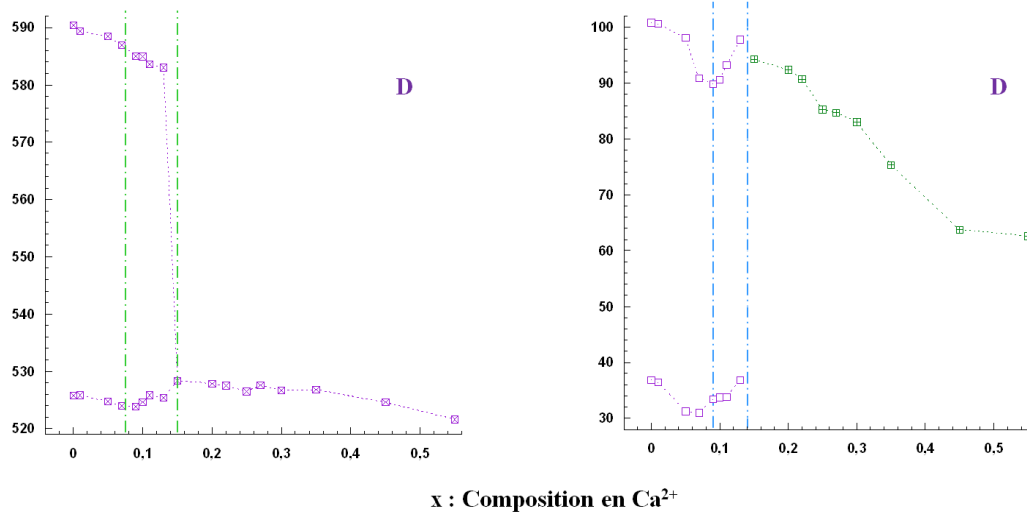
Les céramiques frittées ont été également étudiées par spectroscopie Raman à température ambiante (voir annexe D). Les spectres obtenus montrent bien qu'il n'y a pas de différence entre les poudres et les pastilles ; aucune bande supplémentaire n'est observée comme cela a été montré par DRX. Afin de mieux illustrer les changements induits par l'augmentation de la concentration en  $Ca^{2+}$ , les spectres de toutes les compositions ont été ajustés par des Gaussiennes (G) et des Lorentziennes (L) en utilisant le logiciel Fityk (*GNU/Linux, GNU General Public License*). Les déplacements Raman et leurs DLMH sont représentés graphiquement en fonction de x sur la figure III.11. Le chevauchement des pics situés entre  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  a été pris en compte via 2 fonctions (1L et 1G) alors que des études récentes utilisent trois fonctions [120, 177]. Normalement, il faut réduire le nombre des fonctions utilisées pour mieux illustrer les transitions et les changements qui se produisent au sein du matériau.

Notons que l'ajustement des spectres Raman (B, C et D – notation des bandes vibrationnelles, voir annexe D) devient difficile lorsque x est supérieur à 0,55 car il y a apparition de pics fins caractéristiques de la présence de  $CaTiO_3$ .

La variation des déplacements Raman et des DLMH (Demi Largeur à Mi-Hauteur) révèlent deux anomalies successives à  $x = 0,09$  et à  $x = 0,15$ . Ces valeurs correspondent aux changements structuraux entre la phase ferroélectrique et la phase relaxeur. Il s'agit, plus précisément, de la zone MPB.

Une analyse détaillée de la figure III.11 permet de déduire les phénomènes obtenus dans les différentes bandes vibrationnelles en fonction de la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  :





**Figure III.11 :** Variation du déplacement Raman (position de la fréquence) et DLMH des bandes individuelles en fonction de la composition en  $x$  pour  $(1-x)NBT - xCT$ . Les lignes en pointillés sont des repères permettant de mieux visualiser la discontinuité et les changements de pente associés aux transitions de phases.

- La bande à  $31 \text{ cm}^{-1}$  (Région A, Bi-O) montre que le déplacement et la DLMH correspondante augmentent brutalement vers  $x = 0,09$  et passent par un palier jusqu'à  $x = 0,13$ . Puis de  $x = 0,15$  à  $x = 1,00$  le déplacement Raman augmente fortement (la DLMH diminue) en raison de la substitution d'un ion de masse élevée ( $Bi^{3+}$ ) par un ion de faible masse ( $Ca^{2+}$ ). Les valeurs ( $x = 0,09$  et  $0,15$ ) correspondent à la composition limite entre la phase rhomboédrique et la phase orthorhombique déterminée par DRX. Cette variation ne peut pas être interprétée comme un comportement du mode mou (Soft-mode). Ce mode est caractérisé par une diminution brutale de la fréquence qui tend vers zéro, indiquant la disparition d'une bande ou un changement de la position d'un atome. Il est très sensible à la frontière de la transition de phase. A noter qu'aucun travail antérieur n'a discuté de l'évolution de ce pic. L'analyse de la bande (Bi-O) peut être déduite des spectres obtenus à différentes températures. On lui attribue un mode mou de symétrie E couplé au mode  $F_{2g}$  de fréquence voisine. L'augmentation du pourcentage en  $Ca^{2+}$  est équivalente à une diminution en température. Ceci conduit à l'abaissement de l'intensité du pic central, ainsi qu'au dédoublement des deux modes de vibration  $F_{2g}$  [104]. Pour la phase orthorhombique, on constate la disparition d'un mode ; la bande devient de plus en plus fine, symétrique et se déplace vers les hautes fréquences. Ce changement peut être associé au dopage qui modifie la direction de déplacement cationique. Seule, une diminution de l'intensité du pic central est observée [178] bien que le comportement

détaillé de ces deux modes ne puisse pas être déduit. Les changements associés à ce mode sont en accord avec nos observations en DRX.

- Par ailleurs, le mode en région B (Na–O, bande à  $135\text{ cm}^{-1}$ ) diminue en intensité et se déplace vers les basses fréquences. Il présente clairement deux anomalies pour  $x = 0,09$  et  $x = 0,15$  (figure III.11). C'est un mode mou jusqu'à  $x = 0,15$  et devient presque indépendant de la concentration en  $Ca^{2+}$  à partir de  $x = 0,30$ . La DLMH montre également les mêmes changements avec  $x$ . Ces modifications montrent clairement les transitions qui ont lieu dans la zone MPB où la fréquence et la DLMH pour  $x = 0,13$  diminuent par rapport aux autres compositions ( $x = 0,09$  ;  $0,10$  et  $0,11$  – fréquences et DLMH constantes). Cela indique que la fraction de phase orthorhombique augmente et que le matériau passe graduellement de la phase rhomboédrique à la phase orthorhombique. Cependant, pour  $0,09 \leq x \leq 0,13$ , la largeur de la bande augmente et devient symétrique. Puis à partir de  $x \geq 0,15$ , la bande Na-O subit un changement brutal, elle devient plus étroite et symétrique ; cela se manifeste clairement en DRX par un dédoublement des pics et l'apparition d'un pic supplémentaire  $(022)_O$  à  $2\theta = 40^\circ$  caractéristique de la phase orthorhombique. D'ailleurs pour  $x \geq 0,65$ , l'apparition des nouveaux pics dans cette zone de fréquence est observée.
- La vibration de la région C ( $275\text{ cm}^{-1}$ , Ti–O) : les changements produits dans cette région sont reliés au déplacement cationique ( $Ti^{4+}$ ) induisant des modifications spectrales associées à une transition structurale. Ce pic se déplace linéairement pour les faibles taux de  $Ca^{2+}$  et devient asymétrique. Puis une première anomalie est observée pour  $x = 0,09$  où la bande se déplace rapidement vers les basses fréquences ( $267\text{ cm}^{-1}$ ). Ce déplacement est accompagné par une augmentation significative de la largeur ( $84\text{ cm}^{-1}$ ). Une seconde anomalie, plus prononcée, a lieu pour la composition  $x = 0,15$ . En fait, la diminution rapide de la fréquence ( $254\text{ cm}^{-1}$ ) et l'augmentation brutale de DLMH (devient indépendante de  $x$  pour  $x \geq 0,15$ ) indiquent un changement structural de la phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique à partir de  $x = 0,15$ . En fait cette première discontinuité correspond à la région biphasée rhomboédrique – orthorhombique (zone MPB). D'ailleurs, l'intensité de cette bande diminue quand  $x$  augmente et disparaît finalement pour  $x = 0,55$ . Cette modification est due à un changement polaire en site B associé au retour du cation vers le centre de



l'octaèdre, ce qui permet de suggérer une modification de l'angle de rotation de l'octaèdre ( $a^-a^-a^- \rightarrow a^-b^+a^-$ ). Pour  $x \geq 0,65$ , les modes caractéristiques de  $CaTiO_3$  sont observés.

- La région entre 400 et 600  $cm^{-1}$  (région D) est constituée par un chevauchement de deux bandes (G et L). Elle est reliée à la distorsion des octaèdres  $TiO_6$ . Cette région est très sensible au changement structural (mode dur en Raman) et est directement associée au domaine de la transition de phase ferroélectrique. Avec l'augmentation de  $x$ , la bande (L) se rapproche progressivement de la bande (G) induisant un déplacement Raman (figure III.11.D). Ces deux bandes fusionnent pour conduire à un seul mode de vibration à partir de  $x = 0,15$  ; ce changement correspond en fait à la transition de la phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique (compte tenu de la zone MPB). Cette fusion est similaire à celle obtenue lors de la transition de phase (rhomboédrique vers orthorhombique) induite sous pression [123]. De plus, l'intensité des pics Raman devient plus faible quand  $x$  augmente. La fusion des deux bandes (réduction des modes doublés G et L) se produit au voisinage de la transition rhomboédrique – orthorhombique. Ceci engendre un retour du cation B vers la position centrale de l'octaèdre dans sa haute symétrie (en accord avec l'explication abordée dans la région C). Ces changements associés avec ceux obtenus en DRX mettent en évidence la séquence des transitions de phase qui se produisent en fonction de  $x$ .

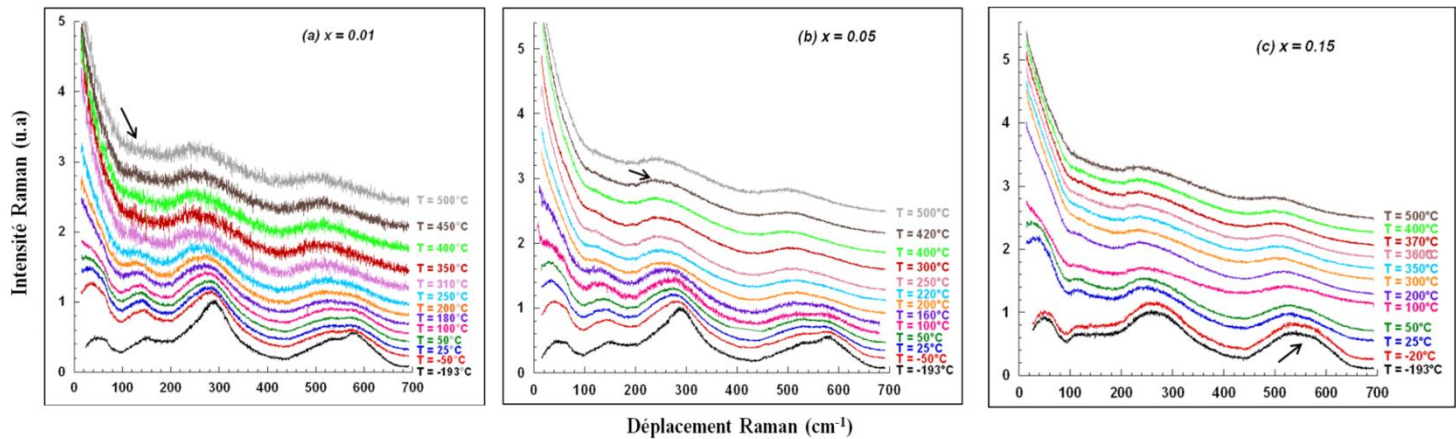
Compte tenu de la symétrie des phases NBT et CT, un changement progressif de la structure rhomboédrique ( $R3c$ ) vers une structure orthorhombique ( $Pnma$ ) est attendu lorsque le taux de substitution en  $Ca^{2+}$  augmente. En effet, la présence de deux anomalies dans les spectres Raman ( $x = 0,09 ; 0,15$ ) indique que la transition passe par une zone intermédiaire dans laquelle il y a coexistence des deux phases (zone MPB :  $R3c+Pnma$ ). Ces observations Raman confirment alors les analyses DRX.

### II.3. Étude des transitions de phases dans les céramiques $(1-x)NBT - xCT$ par Spectroscopie Raman en fonction de la température

Dans le but de comparer l'influence de la quantité de  $Ca^{2+}$  substituée sur les températures de transition, des mesures Raman ont été réalisées, pour plusieurs

compositions ( $x = 0,01 ; 0,05 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,22 ; 0,25 ; 0,27 ; 0,30$  et  $0,35$ ) en fonction de la température de  $-193^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ .

L'évolution globale des spectres Raman en fonction de la température est représentée figure III.12.

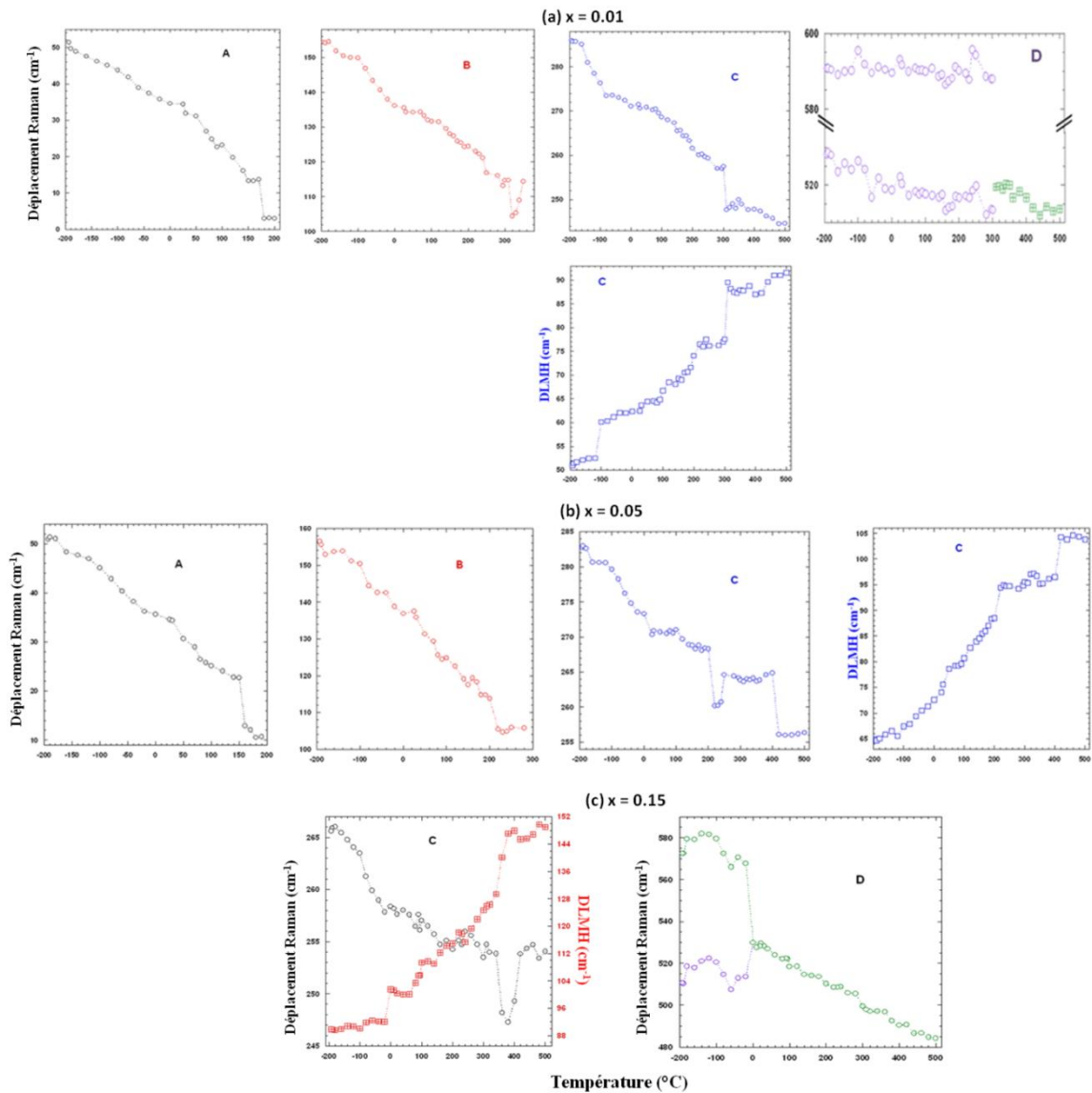


**Figure III.12 :** Spectres Raman des céramiques  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  avec (a)  $x = 0,01$  ; (b)  $x = 0,05$  et (c)  $x = 0,15$  en fonction de la température entre  $-193^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ .

Les spectres Raman de tous les échantillons sont caractérisés par des pics larges qui s'affinent et leurs intensités augmentent quand la température diminue ( $-193^\circ\text{C}$ ), cela se traduit par une augmentation de la fréquence de vibration et une diminution de la DLMH. De plus, ces pics deviennent de plus en plus symétriques et aucun dédoublement ou changement n'est observé. Ceci montre qu'il n'y a aucune transition de phase et les structures sont stables quelle que soit la température de refroidissement, à l'exception de l'échantillon  $x = 0,15$ .

En revanche, lors du chauffage jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , les intensités des pics diminuent et les spectres sont similaires pour les différentes compositions à haute température. Les modes de vibration subissent des déplacements en fréquence et deviennent plus larges. Un changement remarquable est observé dans la région D avec le chevauchement puis la fusion de deux pics en une seule bande large à des températures élevées. De plus, pour identifier les transitions de phases dans les pérovskites ferroélectriques, il s'agit de suivre les variations du nombre d'onde et de la DLMH. Ainsi, une dessommation des pics Raman par des Lorentziennes et des Gaussiennes a été effectuée sur chaque échantillon en fonction de la température (figure III.13).

Plusieurs changements en fonction de la température ont été mis en évidence : (1) pour  $x = 0,01$  et  $x = 0,05$ , les pics de la région D fusionnent en un seul pic et (2) pour  $x = 0,15$ , la bande D se dédouble devenant semblable à celle de NBT pur. La fusion des pics à  $\sim 310^\circ\text{C}$  est similaire à celle rapportée par Kreisel et al. [122], bien que dans notre cas, c'est la bande haute fréquence qui se déplace vers la bande à basse fréquence. Cependant, les études récentes menées par diffraction des neutrons [100] et spectroscopie Raman [120] montrent que la structure moyenne de NBT est tétragonale entre  $300^\circ\text{C}$  et  $540^\circ\text{C}$ .



**Figure III.13 :** Évolution de la position des pics et la DLMH des modes de vibration (A, B, C et D) en fonction de la température pour les céramiques : (a)  $x = 0,01$  ; (b)  $x = 0,05$  et (c)  $x = 0,15$ .

La figure III.13.a ( $x = 0,01$ ) montre que les modes dans les régions A ( $\sim 31\text{ cm}^{-1}$ ), B ( $\sim 135\text{ cm}^{-1}$ ) et C ( $\sim 275\text{ cm}^{-1}$ ) sont décalés linéairement vers les basses valeurs de nombre

d'ondes et montrent un mode presque mou jusqu'à 300°C (bande C) avec une anomalie à 180°C et 310°C. Après un chauffage supplémentaire, le mode dans la région A disparaît vers 200°C alors que le mode de la région B augmente linéairement. En fait, la température modifie la direction de déplacement cationique en site A (parallèle à anti-parallèle) [122], puis ce mode disparaît à son tour vers  $T = 360^\circ\text{C}$ . En revanche, le mode C subit un déplacement linéaire vers les faibles valeurs de nombre d'onde et devient presque indépendant de la température au-dessus de 310°C. Ce pic, comme celui de la région D, est impliqué directement dans la transition ferroélectrique du fait qu'il est relié à l'octaèdre  $TiO_6$  [179]. De ce fait, le phonon détecté possède un comportement particulier dans cette région. En effet, les modes dans la région D sont soumis à des changements très similaires à ceux des modes dans les régions A, B et C avec des anomalies à 180°C et 310°C ( $x = 0,01$ ), 170°C, 220°C et 420°C ( $x = 0,05$ ), -20°C et 360°C ( $x = 0,15$ ).

En comparant ces changements avec nos données diélectriques qui feront l'objet du chapitre IV (figures IV.2,4,6 et 9), ceux obtenus par DSC (figure IV.14) et les séquences des transitions de phases détaillées précédemment pour le NBT [84, 100, 101, 109, 121], il semble que les températures associées aux discontinuités observées par Raman correspondent aux températures des transitions de phases. Les anomalies à 180°C ( $x = 0,01$ ) et 170°C ( $x = 0,05$ ) correspondent à la température de dépolarisation ( $T_d$ ) associée à la transition ferroélectrique – antiferroélectrique ; tandis que les anomalies à 310°C ( $x = 0,01$ ) et 220°C ( $x = 0,05$ ) correspondent à la transition rhomboédrique – tétragonale (en accord avec  $T_{max}$  issue de la mesure diélectrique) [180]. Le système est alors affecté par (i) le déplacement des cations  $Ti^{4+}$  ( $R3c : [111]_P \rightarrow P4bm : [001]_P / p$  : maille pseudo-cubique) et (ii) par la rotation des octaèdres ( $R3c : \bar{a}\bar{a}\bar{a} \rightarrow P4bm : a^0a^0c^+$ ). Comme certains modes qui dépendent de la température, existent même à  $T > 420^\circ\text{C}$  (c'est-à-dire mode toujours actif en Raman), une apparition locale de la phase cubique ( $Pm3m$ ) est attendue à la température déjà citée. Par conséquent, l'anomalie observée pour  $x = 0,05$  est peut être liée à la coexistence de deux phases : tétragonale et cubique.

Un comportement inattendu a été observé pour  $x = 0,15$ . En effet, on observe un éclatement de la bande D qui correspond à un chevauchement de deux modes à  $T \sim -20^\circ\text{C}$  et une anomalie à 360°C (figure III.13.c). Ces anomalies apparaissent également dans la région C où l'évolution de la fréquence et de la DLMH présentent des discontinuités. Cette bande devient symétrique et intense à faible température (figure III.12.c). La comparaison des spectres basse température ( $x = 0,15$ ) avec celui de NBT à l'ambiante, montre qu'ils

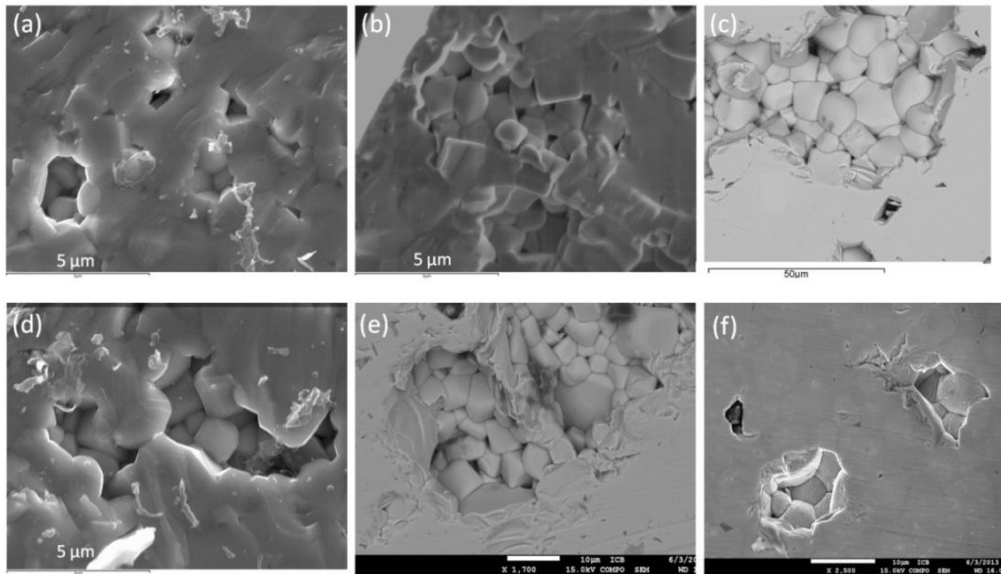
sont identiques. Un dédoublement du mode de vibration de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  se produit en régénérant les deux modes LO (Longitudinal Optical) et TO (Transverse Optical) respectivement, caractéristiques du NBT pur. Ceci est attribué à la transition de la phase orthorhombique vers la phase rhomboédrique ( $R3c$  : *apparition des régions locales*). Ces régions locales ( $R3c$ ) vont s'accroître lors du refroidissement ; cela se traduit par l'augmentation des intensités des pics Raman à basse température (figure III.12). D'autre part, l'anomalie à  $360^\circ\text{C}$  est probablement liée à la coexistence des phases orthorhombique et cubique (O + C).

Une phase rhomboédrique est alors présente à basse température. Ceci conduit à un changement du caractère polaire du matériau étudié. L'étude DRX montre une structure orthorhombique de cet échantillon à température ambiante. Alors qu'un comportement de relaxeur est mis en évidence lors d'une étude diélectrique ( $T_{\max} < T_{\text{ambiante}}$ ). Cependant, à une échelle locale, les relaxeurs sont caractérisés par une microstructure particulière avec des régions polaires de tailles réduites ( $\mu\text{m}$  ou  $\text{nm}$ ) de symétrie  $R3c$  comme dans le cas de PMN [31, 48, 181]. Une telle distorsion se produit à de faibles échelles c'est-à-dire à courtes distances atomiques, en dessous de la limite de détection par DRX. La transition n'est alors que locale dans une matrice orthorhombique.

Ainsi, avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ , le comportement des phonons change progressivement (figure III.13). Cette étude montre que les températures de transition de phases diminuent progressivement avec l'augmentation du taux de substitution en calcium. Les séquences des transitions de phase explicitées plus haut ont été mises en évidence pour toutes les compositions étudiées.

#### **II.4. Analyse de la morphologie des céramiques frittées par MEB**

Une analyse de la surface et du cœur des céramiques a ensuite été réalisée au MEB. Les micrographies obtenues par MEB montrent qu'il n'y a pas de différence notable au niveau de la forme ou de la taille des grains entre les différentes compositions. Elles présentent une morphologie d'un matériau densifié, avec des porosités et ou des arrachements lors du polissage, comme le montre la figure III.14. Par conséquent, l'addition de  $\text{Ca}^{2+}$  n'a pas un effet significatif sur le grossissement des grains tout au moins, pour des grains de taille micrométrique.



**Figure III.14:** Microstructures observées par MEB des céramiques frittées 1 h du système  $(1-x)NBT - xCT$  pour : (a)  $x = 0,00$  ; (b)  $x = 0,01$  ; (c)  $x = 0,05$  ; (d)  $x = 0,07$  ; (e)  $x = 0,10$  et (f)  $x = 0,75$ .

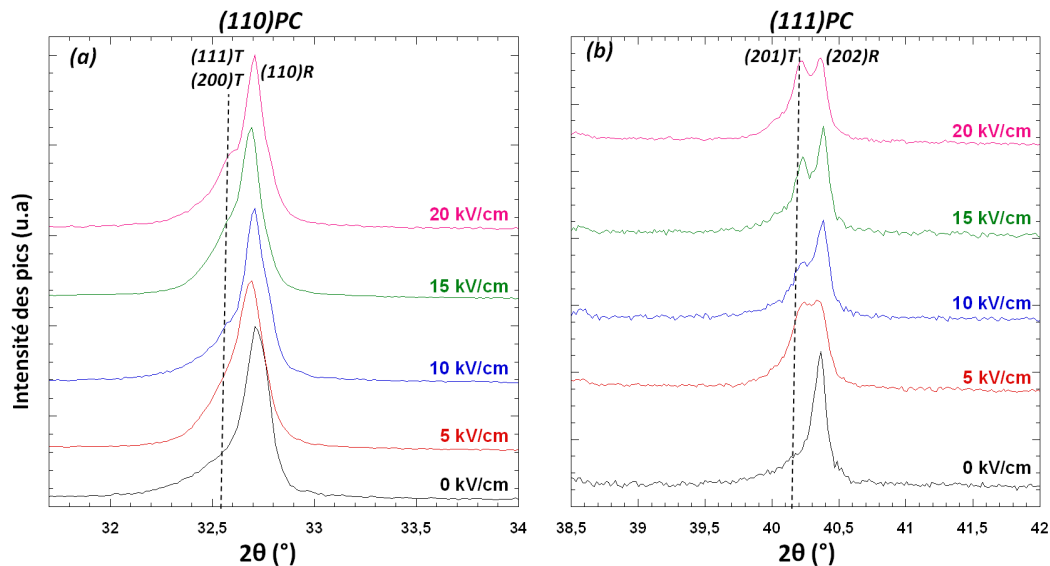
## II.5. Transition de phase induite sous champ électrique à température ambiante

Il convient de rappeler que le NBT peut subir des changements structuraux lors de l'application d'un champ électrique externe. Cette transition est induite et stable même à température ambiante [119]. Dans notre cas, cette étude a été réalisée sur des céramiques de  $0,95NBT - 0,05CT$  contenant : 75% de la phase rhomboédrique ( $R3c$  avec  $a_r = 3,8725$ ) et 25% de la phase secondaire tétragonale ( $P4bm$  non polarisé avec  $a_t = 3,8945$  Å et  $c_t = 3,9169$  Å). Il s'agit de savoir si ce rapport est modifié en fonction du champ électrique appliqué. Une étude similaire a ensuite été conduite en utilisant la même procédure expérimentale sur l'échantillon  $0,93NBT - 0,07CT$ . Précisons que les enregistrements DRX ont été réalisés sans champ mais après une polarisation pendant 30 minutes à l'ambiante. La technique de polarisation mise en œuvre est décrite dans l'annexe F.

### II.5.1. Cas du système polarisé $0,95NBT - 0,05CT$

Dans ce système  $0,95NBT - 0,05CT$ , il a été décidé de suivre les changements structuraux par diffraction des rayons X lorsqu'un champ électrique croissant est appliqué (0 – 20 kV/cm). Ainsi, cette étude permettra de déterminer le rôle du champ électrique sur la structuration en domaines des phases.

L'application du champ électrique montre que l'intensité des pics caractéristiques de DRX de la phase tétragonale augmente progressivement lorsque le champ électrique est augmenté comme le montrent les figures III.15.a et b respectivement pour les pics  $(110)_{\text{PC}}$  et  $(111)_{\text{PC}}$ . (tel que PC : pseudo-cubique).



**Figure III.15 :** Évolution des pics DRX  $(110)_{\text{PC}}$  (a) et  $(111)_{\text{PC}}$  (b) pour le système  $0,95\text{NBT} - 0,05\text{CT}$  soumis à un champ électrique croissant à l'ambiante.

L'analyse de la figure III.15 montre que l'application d'un champ électrique croissant (0 – 20 kV/cm) provoque une augmentation notable de l'intensité des pics  $(111)_{\text{T}}$   $(200)_{\text{T}}$  et  $(201)_{\text{T}}$  de la phase tétragonale et un dédoublement de ces derniers.

En revanche, parallèlement, l'intensité des pics  $(110)_{\text{R}}$  et  $(202)_{\text{R}}$  de la structure rhomboédrique diminue graduellement. En d'autres termes, l'intensité des raies (T) augmente au détriment de celles de la phase (R). Ces résultats montrent clairement que le champ électrique favorise la formation de la phase tétragonale. Ainsi, il semble que le champ électrique induise un mouvement des parois de domaines selon l'axe « c ». Ce changement a déjà été observé par Valot et al. dans le cas du titanate de baryum [182]. Ils ont attribué cette observation au mouvement des murs de domaines ferroélectriques dans la direction dans laquelle le vecteur polarisation est le plus proche du champ électrique. Il convient de souligner que cette phase est conservée même après l'arrêt du champ (analyse DRX réalisée un jour plus tard après polarisation).

Un tel changement a déjà été observé dans d'autres matériaux comme l'ajout de Mn dopé dans  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - 5,2\%\text{BaTiO}_3$  [183] et  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - 5,6\%\text{BaTiO}_3$  [176].

Cependant, pour des taux de substitution proches de la zone MPB, ce qui n'est pas le cas de notre étude.

Comme une forte augmentation du rapport des intensités des raies  $(201)_T / (202)_R$  en fonction du champ électrique appliqué est observée, il s'agit maintenant de déterminer le pourcentage de chaque phase par affinement de Rietveld. Les évolutions sont données dans le tableau III.3.

<b>Intensité du champ électrique (kV/cm)</b>	<b>Pourcentage de la phase Rhomboédrique (%)</b>	<b>Pourcentage de la phase tétraogonale (%)</b>
<b>0,00</b>	75	25
<b>5,00</b>	68	32
<b>10,00</b>	62	38
<b>15,00</b>	57	43
<b>20,00</b>	51	49

**Tableau III.3:** Évolution de la phase tétraogonale aux dépends de la phase rhomboédrique par application d'un champ électrique croissant de 0 à 20 kV/cm à température ambiante. Rappelons que les mesures ont été réalisées sans champ électrique (polarisation pendant 30 minutes) à température ambiante.

L'analyse du tableau III.3 met en évidence que le pourcentage de la phase tétraogonale augmente progressivement, tandis que celle de la phase rhomboédrique diminue en fonction du champ. En revanche, à 20 kV/cm, la proportion des deux phases est identique.

On peut conclure qu'un fort déplacement et une formation des états en domaines tétraogonaux sont mis en évidence aux dépends de la matrice rhomboédrique.

Comme la polarisation est maintenue avec le temps, il est indispensable de déterminer la température à partir de laquelle ce matériau perd sa polarisation (température de dépolariation).

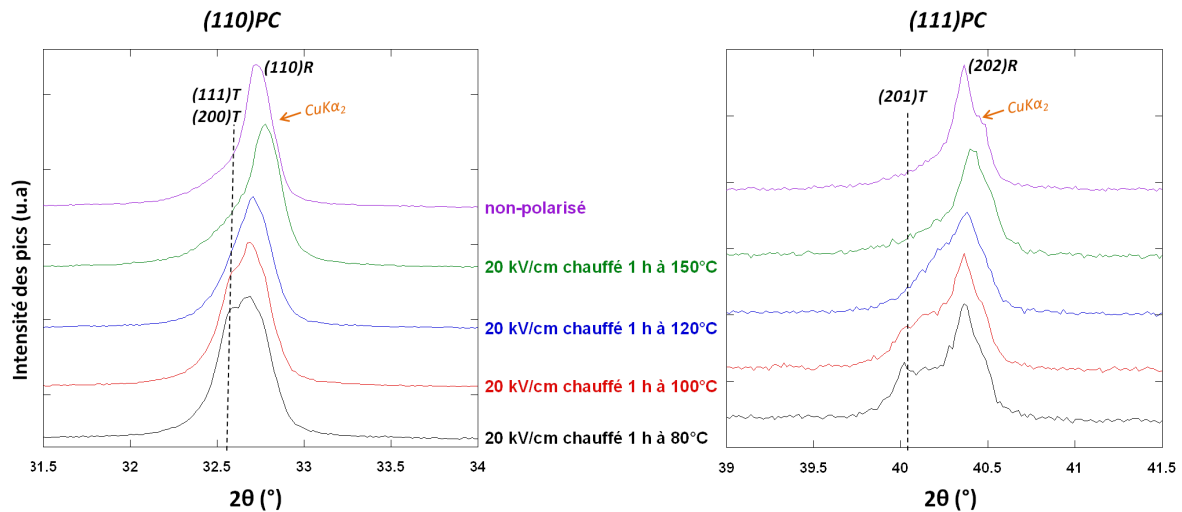
Après l'application du champ  $E = 20$  kV/cm, l'échantillon a été chauffé à 400°C pendant 1 heure et ensuite refroidi jusqu'à l'ambiante. L'analyse DRX de cet échantillon montre que le matériau retrouve sa structure initiale avant d'être polarisée. Il y a donc eu une redistribution des parois de domaines.

Ainsi, il a été décidé de déterminer la température à laquelle le matériau perd sa polarisation pour retourner à son état initial. Pour cela, le matériau est polarisé par un champ de 20 kV/cm ; il subit ensuite un traitement thermique (après chaque polarisation)



pendant 1 heure à différentes température : 80, 100, 120 et 150°C. Le contrôle de la « dépolarisation » est réalisé par DRX.

La figure III.16 présente l'évolution des diffractogrammes X de la céramique étudiée et polarisée à 20 kV/cm en fonction de la température.

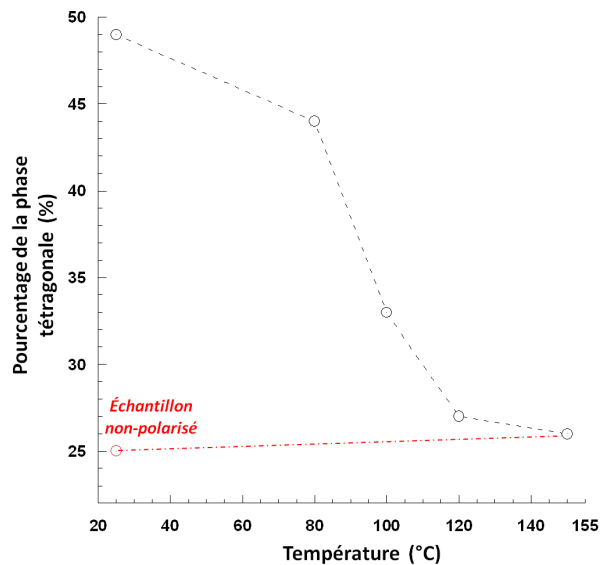


**Figure III.16 :** Évolution du diffractogramme X de la céramique 0,95NBT – 0,05CT polarisée (20 kV/cm) en fonction de la température.

La diffraction des rayons X montre que l'intensité des pics caractéristiques de la phase tétragonale diminue quand la température du traitement thermique augmente. En revanche, l'intensité des pics de DRX de la phase rhomboédrique augmente. Plus précisément, on constate qu'à partir de  $T = 80^\circ\text{C}$ , les pics de DRX évoluent graduellement. En effet, à cette température, les intensités des raies de DRX  $(111)_T$   $(200)_T$  et  $(201)_T$  de la phase tétragonale sont très proches de celles des pics de DRX  $(110)_R$  et  $(202)_R$  de la phase rhomboédrique (figure III.16) lorsque l'échantillon est polarisé. Toutefois, l'intensité caractéristique de la phase tétragonale décroît progressivement quand la température dépasse  $100^\circ\text{C}$ . A partir de  $T = 120^\circ\text{C}$ , le diffractogramme obtenu a le même aspect que celui de l'échantillon non-polarisé. Il retrouve donc son état initial. Pour s'assurer du choix de cette température de dépolarisation, un autre traitement thermique est effectué à  $T = 150^\circ\text{C}$ . Les résultats DRX montrent également que le matériau est déjà dépolarisé. Ainsi, la température de dépolarisation ( $T_d'$ ) de ce système est voisine de  $120^\circ\text{C}$ .

Ainsi, il est possible de représenter l'évolution de la phase tétragonale en fonction de la température en vue de déterminer la température de dépolarisation (figure III.17). Le

pourcentage de la phase tétragonale est déterminé à partir des affinements de Rietveld de chaque diffractogramme.



**Figure III.17:** Évolution du pourcentage de la phase tétragonale de l'échantillon 0,95NBT – 0,05CT soumis à un champ électrique de 20 kV/cm en fonction de la température.

L'analyse de la figure III.17 montre une diminution graduelle de la phase tétragonale quand la température augmente. Cela est accompagné par une restitution de la phase rhomboédrique. Le chauffage permet au matériau de retrouver son état initial. La température de dépolarisation est identifiée au moment où le pourcentage des deux phases est équivalent à celui de l'échantillon non polarisé.

Ce matériau, de composition 0,95NBT – 0,05CT, a un comportement original par rapport aux autres systèmes soumis à un même champ électrique. De plus, ces évolutions sont très proches de celles observées dans des matériaux ferroélectriques au voisinage de la zone MPB [176, 183, 184] même si dans notre système, il s'agit d'une transition d'une phase ferroélectrique (rhomboédrique) vers une phase antiferroélectrique (tétragonale).

Ainsi, à cet instant, il convient de se poser la question de savoir si l'application d'un champ électrique peut favoriser une phase antiferroélectrique au dépend d'une phase ferroélectrique?

Récemment, il a été démontré que l'induction de la phase antiferroélectrique par rapport à la phase ferroélectrique sous champ externe est assurée par la contraction du volume de la maille résultant de l'effet piézoélectrique inverse [185]. Cependant,

l'expansion du volume résultante  $\Delta V/V$  entre les deux phases est à peu près égale à 2%. Cette variation volumique est exceptionnelle par rapport aux travaux récents (0,6% maximum) [185]. L'amplitude de ce changement est plutôt rare pour une transition ferroélectrique. Cette variation joue un rôle essentiel dans l'évolution de la phase tétragonale au dépend de la phase rhomboédrique. Ainsi, en comparant ce résultat avec ceux du tableau III.3, il apparaît que la moitié environ des grains a subi la transition ferroélectrique (R) – antiferroélectrique (T). Il est alors indispensable de mesurer les contraintes mécaniques en fonction du champ électrique pour mettre en évidence cette variation.

Il est suggéré que les facteurs essentiels à cette transition de phase (ferroélectrique à antiferroélectrique) sont liés à la composition chimique et à la procédure de polarisation de la céramique sous un champ électrique intense. En effet, la composition chimique doit être dans la gamme où la barrière d'énergie (puits de potentiel) entre les phases antiferroélectrique et ferroélectrique est faible; de telle sorte que les conditions à l'ambiante de l'une soient conservées sans application de champ électrique ou de contraintes mécaniques [186].

De plus, lorsque la céramique est polarisée, les dipôles électriques de la phase ferroélectrique sont alignés le long de la direction du champ. Par conséquent, cette phase est alors piézoélectrique [187]. D'autre part, une variation du volume de l'ordre de 2% est observée. Il est important de noter que dans le cas d'un matériau ferroélectrique de type  $Pb_{0,99}(Zr_{0,95}Ti_{0,05})_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ , une pression de 250 MPa peut déclencher la transition ferroélectrique – antiferroélectrique avec une variation de volume de 0,8% à température ambiante [188, 189].

Dans ce travail, la céramique étudiée est constituée de deux phases à l'ambiante formant ainsi une barrière antiferroélectrique/ferroélectrique. Le changement de volume est une condition indispensable pour déclencher la transition observée. En outre, cette variation volumique est complexe pour ce type de pérovskites en raison de l'anisotropie piézoélectrique. La transition induite n'est pas totale, montrant ainsi la coexistence des deux phases après polarisation.

Comme indiqué précédemment, la phase tétragonale est rétablie par l'application d'un traitement thermique (figure III.17). Il semble que les grains possédant une réponse piézoélectrique élevée aient été déplacés pour induire une phase antiferroélectrique. Cela

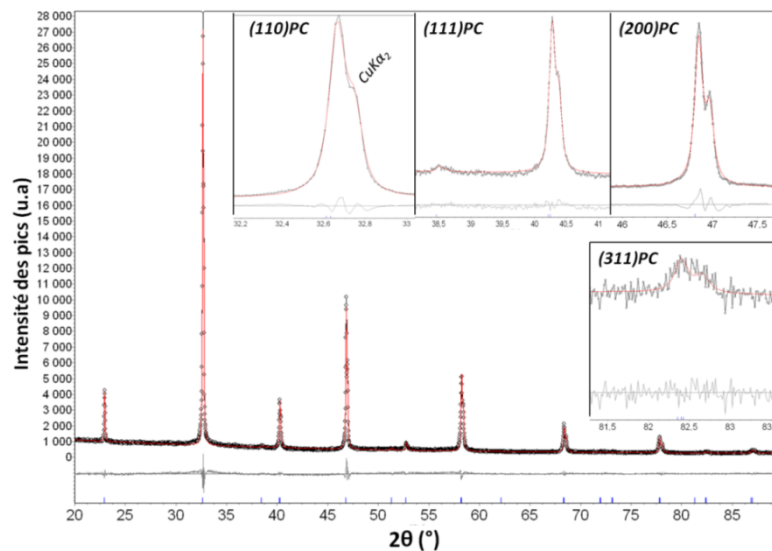
est confirmé par la coexistence des deux phases même après polarisation par un champ de 20 kV/cm (figure III.15).

Ainsi l'augmentation de la phase antiferroélectrique par rapport à la phase ferroélectrique est un phénomène original dans ce type de matériaux. Il mérite donc de s'attarder un peu sur cette observation, en menant une étude plus approfondie.

### II.5.2. Effet du champ électrique sur la céramique 0,93NBT – 0,07CT

Pour confirmer ou infirmer les évolutions observées sur la céramique 0,95NBT – 0,05CT, il a été décidé de conduire la même étude en déterminant l'influence du champ électrique sur les transitions de phases de la céramique 0,93NBT – 0,07CT.

La figure III.18 montre l'ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X obtenu pour l'échantillon  $x = 0,07$  non polarisé. Le modèle structural utilisé est la phase rhomboédrique  $R3c$ . Les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et le GOF sont respectivement 3,85 ; 7,52 et 1,95, indiquant un bon accord entre les diagrammes X calculés et expérimentaux. Ceci est confirmé par le zoom de la figure III.18 réalisé sur quatre pics pseudo-cubiques  $(110)_{PC}$ ,  $(111)_{PC}$ ,  $(200)_{PC}$  et  $(311)_{PC}$ . Ainsi, le modèle  $R3c$  est bien en accord avec la phase obtenue.



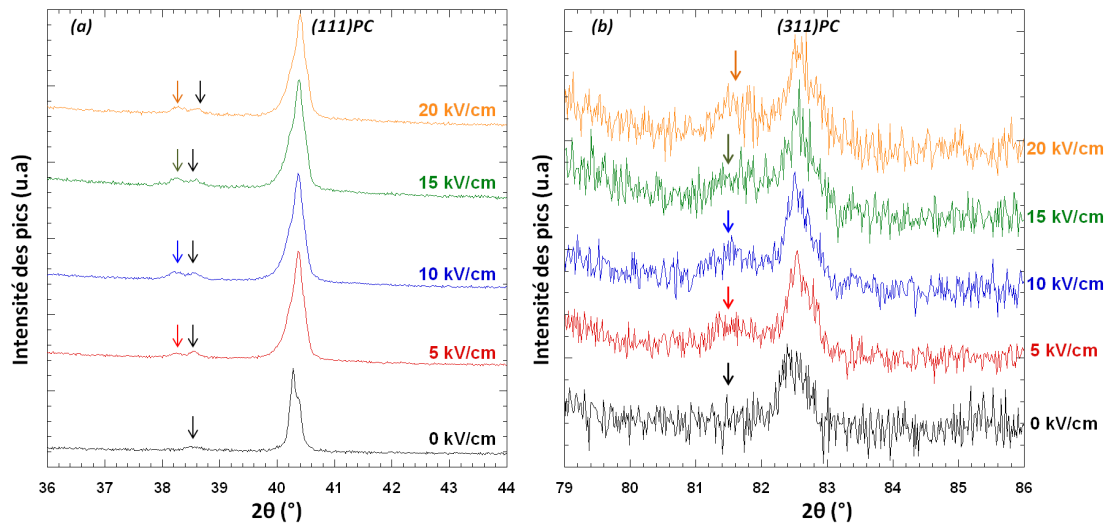
**Figure III.18 :** Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X de la céramique 0,93NBT – 0,07CT non-polarisée à température ambiante (modèle structural  $R3c$ ). Les cercles noirs correspondent au diagramme expérimental, la ligne rouge correspond au fit théorique, tandis que les barres verticales représentent les positions des pics de Bragg. La différence entre les deux est représentée par les traits gris. Pour plus de commodité, les pics sont indexés par rapport à une maille pseudo-cubique. La contribution de  $\text{CuK}\alpha_2$  n'est pas éliminée (apparence double des pics).

Les paramètres ajustés pour décrire la structure rhomboédrique ( $R3c$ ) sont regroupés dans le tableau III.4.

Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Paramètres du fit $R_p = 3.85$ $R_{WP} = 7.52$ $GOF = 1.59$	Position des atomes				
				x	y	z	Occ.
a = 5.48167 (14) c = 13.44450 (64)	350.12		Na(1)	0.00	0.00	0.2627	0.465
			Bi(1)	0.00	0.00	0.2627	0.465
			Ca(1)	0.00	0.00	0.2627	0.07
			Ti(1)	0.00	0.00	0.00630	1.00
			O(4)	0.1260	0.3360	0.08330	1.00

**Tableau III.4 :** Les paramètres affinés associés à la structure  $R3c$  de la céramique frittée  $0,93NBT - 0,07CT$  non-polarisée.

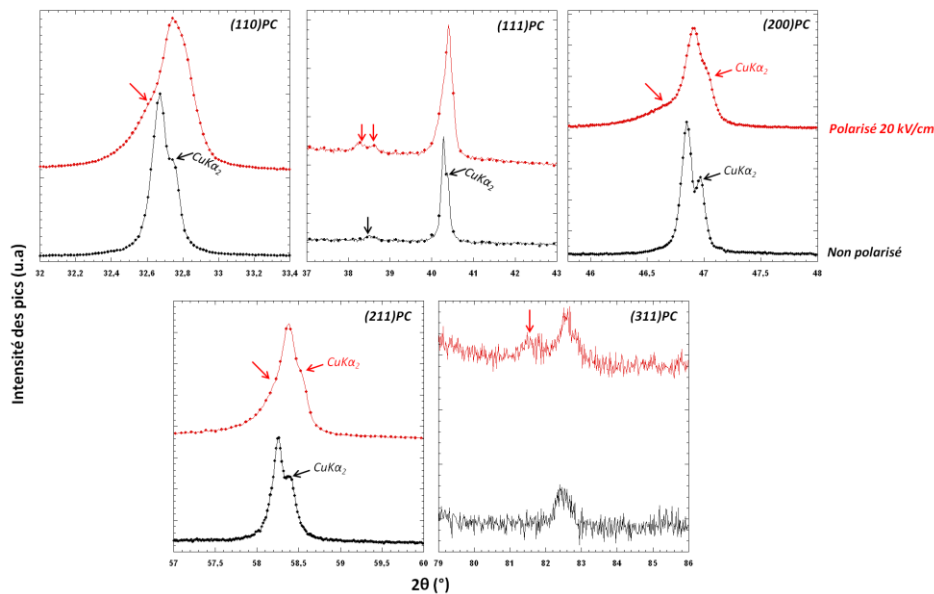
Lors de l'application du champ électrique sur l'échantillon  $0,93NBT - 0,07CT$ , deux pics supplémentaires à  $2\theta = 38^\circ$  et  $81^\circ$  sont observés. De plus, l'intensité de ces deux pics de DRX augmente lorsque le champ électrique est augmenté de 5 à 20 kV/cm (figure III.19). De même, tous les pics du diffractogramme deviennent asymétriques, larges et possèdent un épaulement.



**Figure III.19 :** Évolution du diffractogramme X des pics  $(111)_{PC}$  et  $(311)_{PC}$  avec la polarisation de la céramique  $0,93NBT - 0,07CT$ . Le dédoublement des raies est indiqué par des flèches (dédoublement du pic (a)  $(113)_R$  et (b)  $(315)_R$ ).

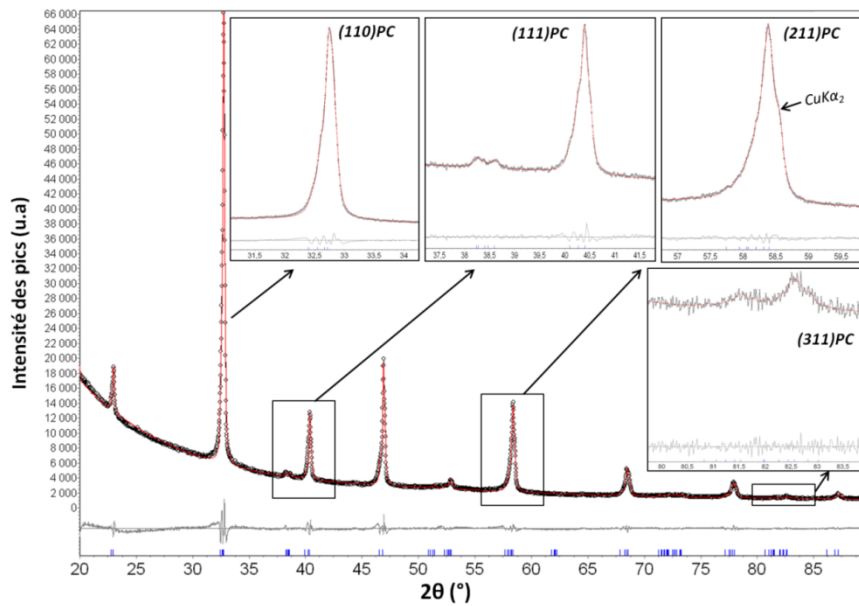
La figure III.20 présente une comparaison des raies de DRX de l'échantillon avant et après polarisation à 20 kV/cm. Parmi les différents pics de DRX présentés, le

changement le plus remarquable est observé sur les raies  $(111)_{PC}$  et  $(311)_{PC}$  qui se dédoublent en deux pics bien définis avec des intensités à peu près égales.



**Figure III.20:** Régions sélectionnées contenant les pics pseudo-cubiques à température ambiante de l'échantillon  $0,93NBT - 0,07CT$  non-polarisé (noir) et polarisé par un champ de  $20\text{ kV/cm}$  (rouge).

Le changement observé après polarisation a été parfaitement ajusté par un modèle  $Cc$  de structure monoclinique comme le montre la figure III.21. Cet affinement par la méthode de Rietveld confirme l'existence d'une transition d'une phase rhomboédrique ( $R3c$ ) vers une phase monoclinique ( $Cc$ ) lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les paramètres associés à cet affinement structural ( $Cc$ ) sont donnés dans le tableau III.5. L'asymétrie mise en évidence sur plusieurs pics indique que la phase formée est  $Cc$ ; ceci a déjà été observé par Aksel et al. [115]. De plus, il est important de noter que le diffractogramme X de la phase lorsque le champ est coupé est identique à celui obtenu sous champ indiquant la stabilité de la phase monoclinique. En revanche, un chauffage de cet échantillon à  $150^\circ\text{C}$  permet de retrouver la phase rhomboédrique ( $R3c$ ) stable à température ambiante.



**Figure III.21:** Affinement de Rietveld de la céramique 0,93NBT – 0,07CT polarisée à 20 kV/cm à la température ambiante. Ce diffractogramme est affiné par le modèle structural monoclinique Cc. Les figures inset montrent la bonne qualité du fit et l'adéquation du modèle proposé. La position des pics est affichée avec les petites barres verticales.

Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Paramètres du fit	Position des atomes				
			x	y	z	Occ.	
a = 9.57062 (67)	234.171 (28)	$R_p = 1.49$ $R_{wp} = 3.93$ $GOF = 2.65$	Na(1)	0.00	0.25	0.00	0.462
b = 5.47380 (27)			Bi(1)	0.00	0.25	0.00	0.463
c = 5.49007 (28)			Ca(1)	0.00	0.25	0.00	0.07
$\beta$ (°) = 125.4926 (50)			Ti(1)	0.27030	0.24740	0.74270	1.004
			O(1)	0.00800	0.19400	0.49300	1.00
			O(2)	0.17700	0.48100	-0.13700	1.00
			O(3)	0.24100	-0.00300	-0.04400	1.00

**Tableau III.5 :** Les paramètres structuraux monocliniques (Cc) de l'échantillon 0,93NBT – 0,07CT polarisé avec un champ de 20 kV/cm à température ambiante.

D'ailleurs, l'apparition d'une phase monoclinique lors d'une transition de phase induite sous champ électrique est bien connue dans les solutions solides ferroélectriques présentant une zone MPB comme par exemple PZN-PT [125], PMN-PT [190]. Par analogie avec ces systèmes, cet échantillon semble posséder une instabilité ferroélectrique intrinsèque à l'ambiante. Ce phénomène peut être interprété par la théorie de la rotation de polarisation intrinsèque [191]. Conformément à cette théorie, une telle instabilité est associée à la formation d'une phase monoclinique qui joue le rôle d'un pont entre les deux phases rhomboédrique et tétragonale dans les PZT. Elle fournit des voies continues de

faible énergie de sorte que la rotation du vecteur polarisation soit établie par l'application du champ électrique externe.

En considérant la théorie des groupes [119, 125], la structure monoclinique ( $Cc$ ) observée dans cet échantillon, peut être considérée comme une superposition de deux distorsions structurales indépendantes : (i) la distorsion ferroélectrique avec un vecteur de polarisation contenu dans le plan pseudo-cubique  $(1\bar{1}0)_{PC}$  et (ii) la distorsion générée par des rotations d'octaèdres selon un type quelconque comme :  $(a^-a^-c^0)$ ,  $(a^-a^-c^-)$  et  $(a^-b^-c^-)$  [192]. Si la rotation des octaèdres est ignorée, la phase ferroélectrique résultante de l'échantillon 0,93NBT – 0,07CT sera similaire à la structure monoclinique ( $Cm$ ). Cela a déjà été signalé dans la composition située dans la zone MPB d'un PZT, d'où les phases  $M_A$  et  $M_B$  (il existe trois phases monocliniques ferroélectriques, nommées  $M_A$ ,  $M_B$  et  $M_C$ ). La différence entre ces phases se trouve dans les valeurs des paramètres de maille, et par conséquent, dans leurs directions de polarisation correspondant à la maille pseudo-cubique). Par conséquent, les trois directions  $[001]_{PC}$ ,  $[111]_{PC}$  et  $[011]_{PC}$  sont contenues dans le plan  $(1\bar{1}0)_{PC}$ . Si le vecteur polarisation subit une rotation dans ce plan tout au long des directions citées, ceci conduit à la formation d'une phase résultante du groupe d'espace tétragonal ( $P4mm$ ), rhomboédrique ( $R3m$ ) ou orthorhombique ( $Amm2$ ).

Ainsi, nos résultats suggèrent que le vecteur polarisation de la phase monoclinique ( $Cc$ ) sous 20 kV/cm se trouve dans le plan pseudo-cubique  $(1\bar{1}0)_{PC}$ . La transformation rhomboédrique – monoclinique obtenue implique que le vecteur polarisation subisse une rotation vers la direction  $[111]_{PC}$  dans le plan  $(1\bar{1}0)_{PC}$ , induisant la transition de phase. Ce type de rotation de polarisation à basse énergie peut, en principe, être généré par des modifications chimiques voire par d'autres phases monocliniques ( $M_C$ ) ou même tricliniques qui peuvent être stabilisées [191]. Cette discussion est renforcée par l'expérience menée en DSC (voir chapitre IV) qui montre une transition de phase à 199°C (obtention d'une phase tétragonale) comme dans le cas d'un PZT où la phase monoclinique joue le rôle d'une frontière entre les phases rhomboédrique et tétragonale [190]. L'existence de la phase monoclinique peut améliorer la ferroélectricité et la piézoélectricité [193].

Ainsi, la transition de la phase rhomboédrique vers la phase monoclinique est probablement liée à la présence d'instabilités structurales au voisinage de la zone MPB, surtout que cet échantillon est situé au voisinage de cette zone ( $0,09 \leq x < 0,15$ ). Cette



nouvelle structure (*Cc*) doit avoir des effets sur les domaines, les propriétés et les équilibres de phases dans les solutions solides à base de NBT.

Le mécanisme peut être établi par une étude détaillée de la symétrie dans les nano-domaines. Compte tenu de la similitude des caractéristiques observées pour les systèmes tels que PMN-PT et PZN-PT (zone MPB), il a été proposé que le système 0,93NBT – 0,07CT possède une instabilité ferroélectrique au voisinage de la température ambiante.

**En conclusion**, les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre montrent clairement l'influence du dopant sur les propriétés structurales et vibrationnelles des céramiques du système  $(1-x)NBT - xCT$ . Des transitions de phases induites sous différents facteurs extérieurs comme : le frittage, la température et le champ électrique ont été mises en évidence. Le frittage des poudres ( $x \leq 0,05$ ) entraîne l'apparition d'une phase tétragonale (*P4bm*) au sein de la structure de base (*R3c*). Par conséquent, le matériau se comporte comme un composite où les domaines de phase tétragonale se répartissent d'une manière hétérogène au sein de la matrice rhomboédrique (*R3c*). L'étude en fonction de la température (-200 à 500°C) des différents composés montre la succession des transitions de phases de NBT :  $R \rightarrow T \rightarrow C$ . L'addition de  $Ca^{2+}$  en sites A entraîne une diminution des températures de la séquence déjà citée. Ainsi, le calcium a pour effet de diminuer les températures de transitions de phases en stabilisant la phase haute température à plus basse température. Finalement, l'application d'un champ électrique croissant (0 à 20 kV/cm) favorise la phase tétragonale (*P4bm*) par rapport à la phase rhomboédrique (*R3c*) pour  $x=0,05$ . De plus, elle induit une transition de phase (*R3c*) vers une phase monoclinique (*Cc*) pour  $x = 0,07$ .

# *CHAPITRE IV*

*De Ferroélectrique à Relaxeur :  
Propriétés diélectriques et thermiques des céramiques  
 $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$*

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés macroscopiques du système choisi. NBT et CT sont, respectivement, deux composés ferroélectrique et paraélectrique ; l'évolution des propriétés diélectriques a été étudiée sur toutes les céramiques massives réalisées. L'objectif est d'identifier l'influence du dopage par Ca<sup>2+</sup> sur le changement des comportements diélectrique et thermique ainsi que les modifications apportées sur les températures des transitions de phases, la permittivité et les pertes diélectriques. Ensuite une relation sera établie entre les propriétés diélectriques, et, la composition des céramiques et, notamment, leur structure cristalline pour expliquer l'origine des phénomènes observés, en particulier dans la zone MPB.

Finalelement, en guise de conclusion à notre étude, un diagramme de phase propre à ce système est proposé en rassemblant tous les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation.

## **I. Généralités sur l'évolution des propriétés diélectriques du système (1-x)NBT – xCT**

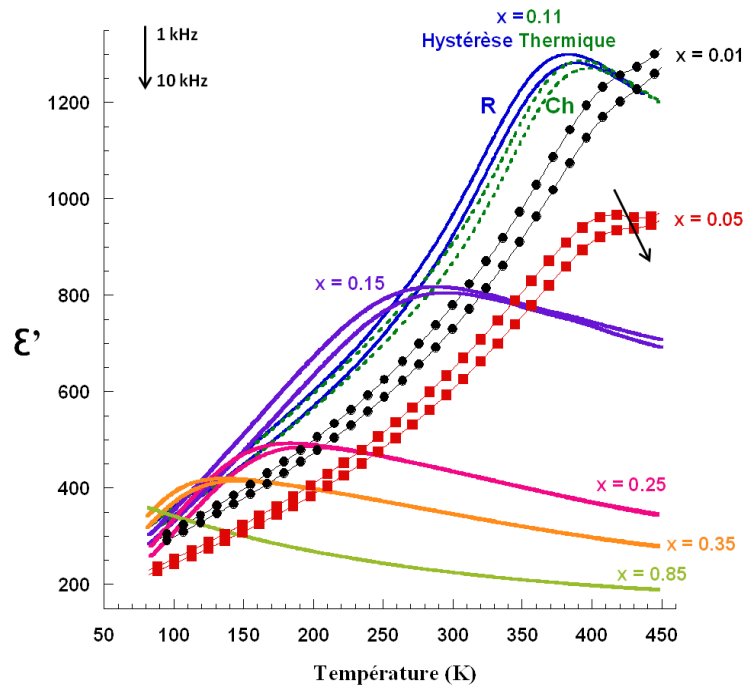
Dans ce qui suit, nous étudions l'évolution des propriétés diélectriques des différentes compositions du système (1-x)NBT – xCT en fonction de x et, cela, en fonction de la température et de la fréquence.

Des pastilles frittées de 13 mm de diamètre avec différentes épaisseurs sont métallisées par l'or, pour l'étude diélectrique à basse température et, par le platine, pour l'étude à haute température. Les mesures de la permittivité ont été réalisées avec un pont d'impédance LF Impedance Analyzer 5Hz – 13MHz (mesure haute température) entre 290 et 900 K ; et avec un pont LCR Meter 4284A (20Hz – 1MHz : mesure basse température) entre 77 et 450 K.

Comme le montrent les résultats rassemblés dans figure IV.1, le comportement diélectrique de NBT est très sensible au pourcentage de substitution par le calcium.

En effet, lorsque le taux de calcium augmente, l'anomalie diélectrique devient de plus en plus diffuse et fortement dispersive en fréquence. A partir de x = 0,15, on trouve un comportement très différent de celui des compositions contenant des faibles teneurs en calcium : le pic de la constante diélectrique est large et présente une évolution typique d'un

matériau relaxeur. La température associée à chaque maximum diminue d'une manière continue avec cette substitution.



**Figure IV.1 :** Évolution de la permittivité diélectrique pour des céramiques de NBT contenant différentes concentrations en CT, à 1 et 10 kHz, lors du chauffage en fonction de la température. Les deux symboles « R » et « Ch », pour  $x = 0,11$ , représentent le refroidissement et le chauffage respectivement.

En raison de l'évolution diélectrique qui est fortement dépendante de la concentration en CT, il est possible de subdiviser le domaine d'étude en 3 régions :

- Région I – Pauvre en CT ( $0 \leq x \leq 0,07$ ) ;
- Région II – Riche en CT ( $0,15 \leq x \leq 1,00$ ) ;
- Région III – MPB : Concentration en CT intermédiaire ( $0,09 \leq x \leq 0,13$ ).

Par la suite, nous étudierons séparément les comportements diélectriques du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  dans chacune de ces trois régions.

- Les mesures réalisées par spectroscopie d'impédance complexe ont permis de détecter les séquences de transitions de phases. Le passage d'un comportement ferroélectrique à un comportement relaxeur est observé : la transition ferroélectrique s'atténue progressivement avec l'insertion de calcium. La température de dépolarisation ( $T_d$ ) diminue de quelques degrés par rapport à NBT pur, mais reste pratiquement invariable avec les faibles taux de substitution en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la Région I ;

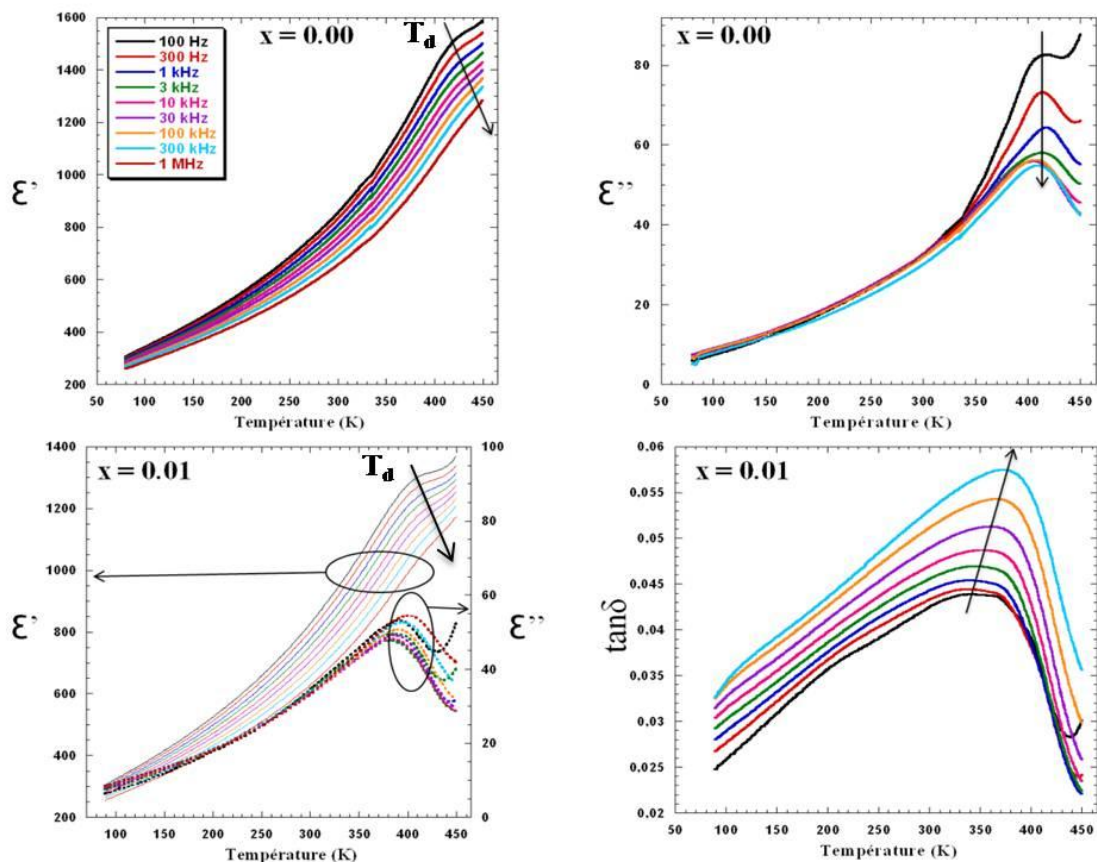
- Nous nous intéressons également à la zone MPB où l'existence des deux phases est mise en évidence par l'intermédiaire des propriétés diélectriques ;
- Enfin, puisque les phénomènes et les transitions de phases dans ce système se déroulent à basse température, nous examinons leurs évolutions diélectriques uniquement dans le domaine des basses températures. Seule la céramique avec  $x = 0,01$  a été étudiée à plus haute température.

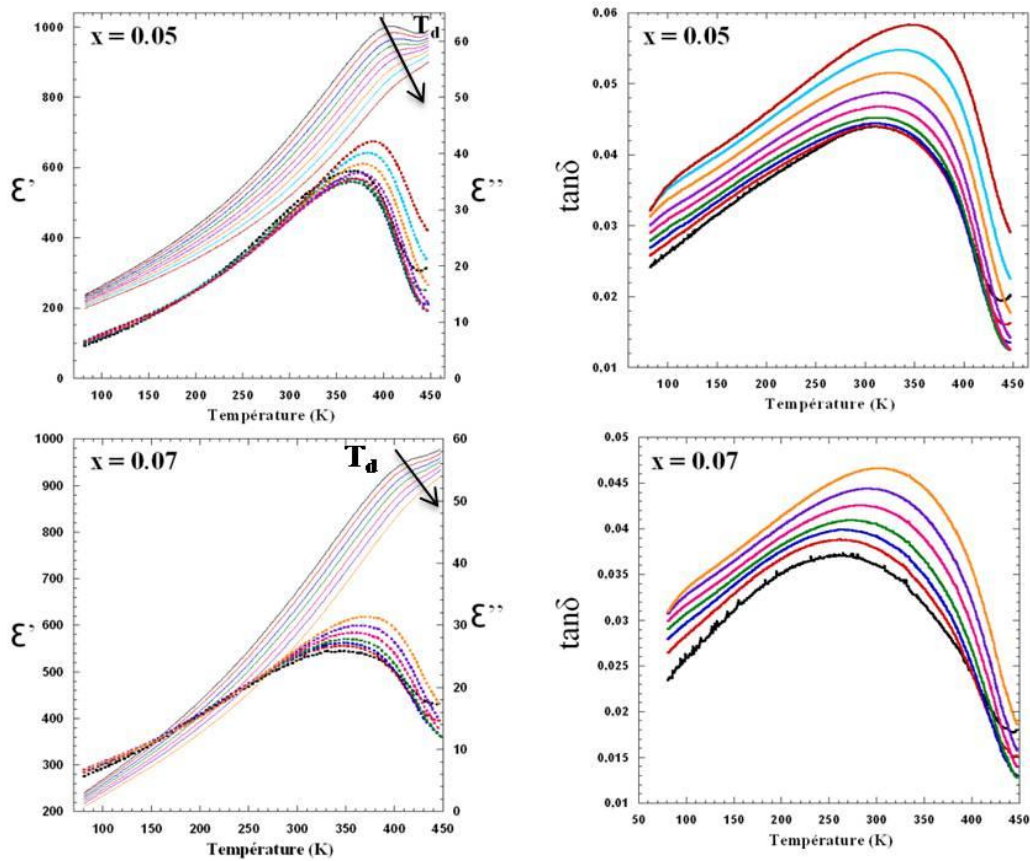
## II. Évolution des propriétés diélectriques du système $(1-x)NBT - xCT$ pour les faibles valeurs de $x - Région I (0 \leq x \leq 0,07)$

### II.1. Étude à basses températures

La figure IV.2 présente l'évolution de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et de la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ), en fonction de la température, à différentes fréquences, pour les céramiques de la région I.

Notons que toutes les courbes ont été enregistrées au cours du chauffage, avec une rampe de 0,5 K/min.





**Figure IV.2 :** Évolution de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et de la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité ainsi que des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) en fonction de la température et de la fréquence pour les céramiques de la région I (où  $x = 0,00 ; 0,01 ; 0,05$  et  $0,07$ ). Les valeurs des fréquences de mesures sont données en encart dans la partie supérieure de la figure pour  $x = 0,01$ .

Dans cette région, les évolutions des composantes de la permittivité ainsi que des pertes (figure IV.2) se ressemblent quelque soit le pourcentage du dopage. Elles sont très similaires à celle du composé de base NBT dans cette plage de température. Par analogie avec ce dernier, la même anomalie diélectrique a été observée pour toutes les compositions pour  $x \leq 0,07$ . Elle apparait à environ 440 K ; elle est dénommée température de dépolarisation  $T_d$ , dénomination qui est traditionnellement attribuée à une transition entre la phase ferroélectrique et la phase antiferroélectrique [86]. Notons qu'il y a plusieurs explications contradictoires sur  $T_d$ . Toutefois, la plupart des études la considèrent comme un état intermédiaire lié à la transition de phase ferroélectrique – antiferroélectrique [194]. Cela est accompagné par un changement structural qui se traduit par l'instabilité de la phase rhomboédrique ( $R3c$ ) qui transite graduellement en phase tétragonale ( $P4bm$ ), comme cela a été montré dans le chapitre précédent.

Lorsque la température augmente la structure rhomboédrique (*R3c*) devient instable et commence à transiter graduellement vers la phase tétragonale (*P4bm*) répartie aléatoirement au sein de la matrice *R3c* ; c'est le mélange de ces deux phases qui génère le comportement relaxeur. En effet, on observe que les courbes  $\epsilon'(T)$  présentent une dispersion en fréquence sous forme d'un épaulement, auquel il correspond un maximum sur la courbe de  $\tan\delta$  ( $\tan\delta_m$  à 400 K). Les résultats sont en accord avec ceux décrits précédemment et les températures correspondantes sont à peu près les mêmes que celles trouvées dans NBT [109, 195].

Dans ce cas, la température  $T_d$  demeure presque invariable ; elle est pratiquement indépendante du taux de substitution, contrairement aux études qui ont déjà été publiées [96, 163]. Précisons que nous n'avons pas pu étudier, par caractérisation diélectrique, toutes les céramiques à hautes températures (> 450 K). Toutefois, nous avons remarqué qu'elles présentent un comportement similaire à celui relatif à la céramique  $x = 0,01$  (figure IV.4). Nous avons observé que seule la température  $T_m$  (liée à la transition antiferroélectrique – paraélectrique) se déplace vers les plus basses températures quand  $x$  (i.e. la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ ) augmente. Ceci est conforté par spectroscopie Raman (paragraphe II.3. du chapitre III) et mesure DSC (paragraphe V du chapitre IV) où des anomalies ont été observées, respectivement, à  $T = 493$  K (220°C) et  $T = 505$  K (232°C) pour  $x = 0,05$ . Toutefois, une autre anomalie est obtenue à  $T = 473$  K (200°C) (DSC) pour  $x = 0,07$ . Comme  $T_d$  est constante dans cette région alors que seule  $T_m$  est affectée par la substitution, ces températures doivent être attribuées à  $T_m$ .

En d'autre terme, l'apparition de la symétrie tétragonale est déplacée vers les plus basses températures quand le taux de dopage,  $x$ , augmente.  $T_m$  se déplace donc vers  $T_d$  de telle sorte que la différence entre ces deux températures décroît. En outre, la dispersion en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité augmente avec la substitution (voir région II). Cette analyse nous permet de supposer qu'un faible taux en  $\text{Ca}^{2+}$  favorise la transition rhomboédrique (*R3c*) – tétragonale (*P4bm*).

En effet, toutes les céramiques de la région I présentent un épaulement (> 400 K) associé à un comportement relaxeur du fait que sa température dépend de la fréquence appliquée (dispersion). Afin de mieux caractériser cette dispersion et de déterminer son maximum, une nouvelle grandeur sans dimension, appelée *amplitude de dispersion*, est définie. Elle est déterminée à partir de la courbe de la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ).

Plusieurs températures ont été choisies sur toute la plage des fréquences de mesures. Pour chacune de ses valeurs de température, les valeurs correspondantes de la permittivité ( $\epsilon'$ ) ont été déterminées. Un exemple explicatif pour la céramique  $x = 0,01$  est donné dans le tableau IV.1.

Fréquences (kHz)	Températures (K) / ( $\epsilon'$ )													
	100	150	200	290	320	350	380	390	400	410	420	430	440	450
0,1	324	415	525	789	910	1045	1196	1240	1276	1303	1315	1321	1338	1360
0,3	320	405	513	770	883	1015	1158	1203	1245	1270	1286	1296	1311	1330
1,00	312	398	498	743	856	981	1126	1168	1206	1236	1258	1270	1286	1303
3,00	305	389	486	721	828	951	1091	1133	1178	1206	1231	1248	1266	1283
10	300	378	472	697	803	921	1056	1100	1141	1176	1203	1221	1245	1261
30	293	370	459	675	773	888	1023	1066	1111	1146	1175	1200	1223	1245
100	285	360	446	652	746	856	986	1028	1073	1113	1143	1171	1198	1218
300	279	350	432	629	718	823	950	996	1038	1075	1110	1143	1171	1195
1000	270	337	416	602	685	786	907	948	988	1030	1068	1103	1138	1164

**Tableau IV.1:** Les valeurs des températures fixées, les fréquences de mesures ainsi que les permittivités correspondantes déduites de la courbe  $\epsilon'$  (partie réelle) pour la céramiques 0,99NBT – 0,01CT.

Ensuite, ces valeurs sont normalisées par rapport à  $\epsilon'(100 \text{ Hz})$  selon la formule suivante :

$$\epsilon'_{N(x,f)} = \frac{\epsilon'_{(x,f)}}{\epsilon'_{(x,100 \text{ Hz})}} \quad (IV.1)$$

Avec :

- $\epsilon'_{N(x, f)}$ , partie réelle normalisée de la permittivité, à la fréquence f et pour un taux de dopage x ;
- $\epsilon'_{(x, f)}$ , partie réelle mesurée de la permittivité, à la fréquence f et, pour un taux de dopage x ;
- $\epsilon'_{(x, 100 \text{ Hz})}$ , partie réelle mesurée de la permittivité, à la fréquence 100 Hz et pour un taux de dopage x.

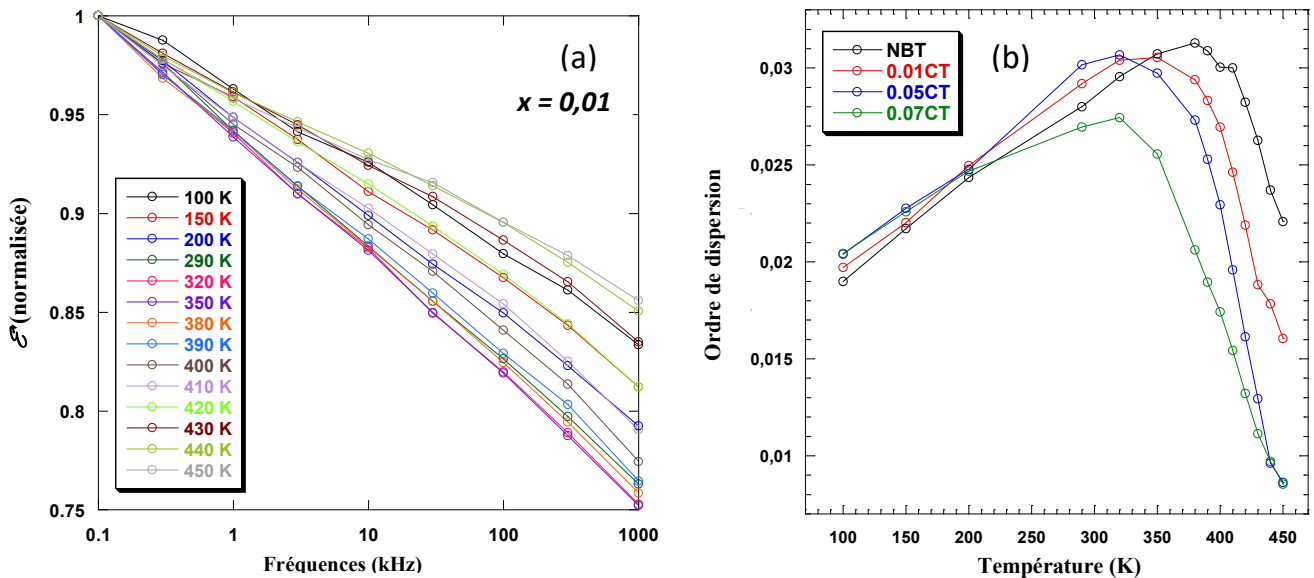


Les valeurs normalisées sont tracées en fonction de la fréquence de mesure (figure IV.3.a). Les courbes obtenues sont linéaires ; elles sont affinées par une fonction puissance de la forme :

$$\text{Powerfit (a0, b0)} = a.x^b \quad (IV.2)$$

Les valeurs absolues de la puissance (b) déterminent l'amplitude de dispersion pour chaque température ; celui-ci est ensuite tracé en fonction de la température choisie. Ceci permet d'identifier et de quantifier le caractère dispersif dans le matériau. Cette même procédure est appliquée pour les autres céramiques ( $x = 0,00 ; 0,05$  et  $0,07$ ).

La figure IV.3.b représente l'amplitude de dispersion relative aux différentes compositions de la région I en fonction de la température. Ces courbes montrent, tout d'abord, une dispersion faible aux plus basses températures ; la dispersion devient plus importante aux alentours de  $T_d$ . Elle atteint un maximum vers 400 K pour NBT, puis elle diminue brutalement pour disparaître vers les hautes températures, afin de rejoindre la deuxième anomalie ( $T_m$ ) indépendante de la fréquence (figure IV.4). Le même comportement est observé pour les échantillons ( $x = 0,01 ; 0,05$  et  $0,07$ ). Le même caractère dispersif est donc bien mis en évidence dans cette région.



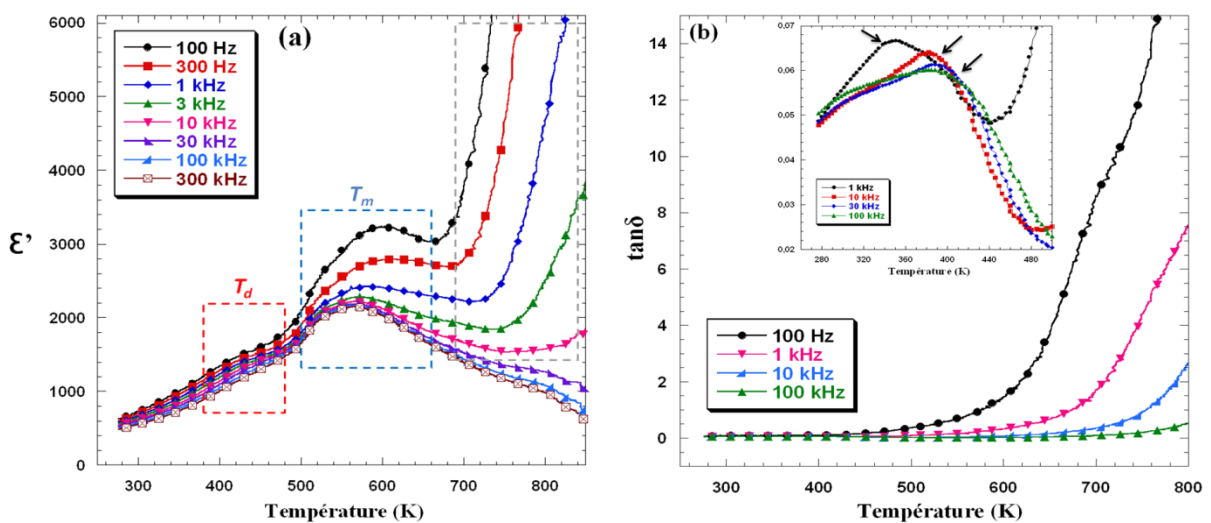
**Figure IV.3 :** (a) Évolution de la permittivité normalisée (partie réelle) pour  $x = 0,01$ , en fonction de la fréquence à différentes températures ; (b) Évolution de l'amplitude de dispersion diélectrique en fonction de la température pour les céramiques de la région I ( $x = 0 ; 0,01 ; 0,05$  et  $0,07$ ).

On peut donc conclure que les compositions contenant des faibles pourcentages en  $Ca^{2+}$  possèdent des propriétés diélectriques assez similaires à celles de NBT. Un même

comportement dispersif est obtenu pour les quatre échantillons mettant en évidence le caractère relaxeur à haute température. Toutes les compositions de cette région sont donc ferroélectriques à température ambiante et développent un caractère relaxeur avec l'augmentation de la température.

## II.2. Étude à hautes températures de la céramique 0,99NBT – 0,01CT

Les variations, en fonction de la température, de la permittivité et des pertes de la céramique avec  $x = 0,01$ , à différentes fréquences, sont présentées sur les figures IV.4.a et b respectivement.



**Figure IV.4 :** Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) pour 0,99NBT – 0,01CT, en fonction de la température, à différentes fréquences. Insert : agrandissement des pertes pour montrer le pic large qui se déplace en fonction de la fréquence.

Globalement, la permittivité augmente avec l'augmentation de la température ; elle passe par une valeur maximale ( $\epsilon_{\max}$ ) pour  $T = T_m$  et diminue ensuite (figure IV.4.a).

Plusieurs anomalies sont observées :

- un épaulement assez bien défini à  $T_d = 440$  K. Apparemment, à cette température  $T_d$ ,  $\epsilon$  présente une dispersion importante en fréquence (voir région encadrée en rouge ( $T_d$ ) sur la figure IV.4.a). Comme nous l'avons déjà énoncé, l'anomalie observée à  $T_d$  (environ 440 K) est attribuée à la transition de phase ferroélectrique – antiferroélectrique ;
- un pic large où  $\epsilon$  passe par un maximum vers  $T_m = 590$  K. Cette deuxième anomalie apparaît sous forme d'un maximum large (région encadrée en bleu)

qui est particulièrement détectable pour toutes les compositions riches en NBT.  $T_m$  correspond à la transition d'un état antiferroélectrique vers l'état paraélectrique ;

- A haute température, une augmentation brutale de la permittivité vers les valeurs élevées a été détectée (région encadrée en gris). En outre, au-dessus de la température  $T_m$ , la permittivité à basse fréquence augmente brutalement avec l'augmentation de la température ; cela pourrait être dû à la polarisation des charges d'espace et/ou, à la présence de la conductivité ionique dans l'échantillon. L'étude de la dispersion en fréquence sera abordée par la suite.

Ces résultats sont bien en accord avec ceux déjà trouvés précédemment et les températures de transitions obtenues pour cet échantillon sont très voisines à celles observées dans NBT pur [93, 109, 121, 141]. Ceci nous permet de conclure que le comportement diélectrique de la céramique avec un dopage jusqu'à 1% en masse de Ca<sup>2+</sup>, est très similaires à celui du NBT pur. Cet échantillon est bien ferroélectrique à température ambiante puis adopte progressivement un comportement relaxeur quand la température augmente.

La figure IV.4.b représente les variations des pertes  $\tan\delta$  avec la température à différentes fréquences. On constate que les pertes sont relativement faibles jusqu'à environ 500 K, puis elles augmentent fortement avec la température. Par agrandissement de la courbe sur quelques domaines de température (figure IV.4.b insert), on observe un pic large à  $T = 350$  K qui se déplace du côté des températures plus élevées, avec l'augmentation de la fréquence. Ce pic est situé entre 350 K et 410 K (1 – 100 kHz). Normalement, pour NBT pur, ce phénomène est obtenu vers 470-500 K [109]. Ceci est observé à des températures plus basses dans l'échantillon  $x = 0,01$ . Cette dispersion en fréquence peut être associée à un comportement relaxeur qui est nettement observé sur les courbes de pertes diélectriques. Le pic obtenu correspond à une diminution rapide des pertes (marqué par des flèches).

Par ailleurs, le maximum de la permittivité situé aux alentours de 590 K est large ; il couvre un domaine important de température. Cette anomalie est associée normalement à la transition vers l'état paraélectrique ; d'où le nom transition de phase diffuse.

### II.2.1. Étude de la dispersion observée dans les pertes diélectriques (tanδ)

L'épaulement révélé sur les courbes de constante diélectrique  $\varepsilon = f(T)$  (carré rouge figure IV.4.a) montre un comportement relaxeur qui est également observable sur les courbes de pertes diélectriques,  $\tan\delta = f(T)$ . Toutefois, Il est plus approprié de le montrer sur les courbes de pertes diélectriques (étude de la conductivité en fonction de la température).

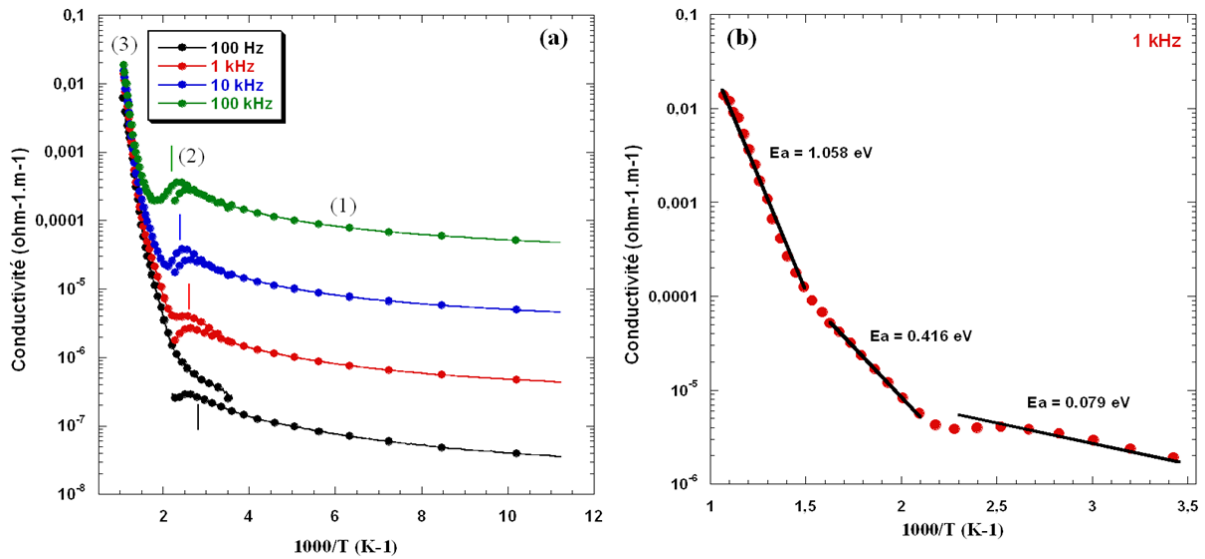
Le dopage de NBT par CT réduit le phénomène de conduction. Dans ce type de matériaux, ce phénomène se manifeste en général à des températures supérieures à 773-873 K. Le mécanisme de conduction correspondant est activé thermiquement et obéit à une loi d'Arrhenius :

$$\zeta = \zeta_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (IV.3)$$

$E_a$  est l'énergie d'activation du phénomène de conduction ;  $\zeta_0$  : la conductivité à l'infini. La valeur de  $E_a$  est calculée à partir de la courbe donnant  $\log(\zeta)$  en fonction de l'inverse de la température (figure IV.5.a), à différentes fréquences pour l'échantillon  $x = 0,01$ .

Trois domaines sont distingués :

- (1) A basse température, la conductivité varie très peu avec la température mais dépend fortement de la fréquence. C'est le comportement habituel d'un diélectrique ;
- (2) Domaine entre 300 – 500 K (marqué par des traits) : la conductivité montre une dispersion en fonction de la fréquence qui se déplace vers les hautes températures indiquant un remarquable comportement relaxeur ;
- (3) Domaine haute température : la conductivité est la même quelle que soit la fréquence appliquée. Elle est thermiquement activée et suit une loi de type Arrhenius.



**Figure IV.5 :** (a) Variation du log de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour 0,99NBT – 0,01CT, à différentes fréquences. (b) Représentation de type Arrhenius de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à 1 kHz pour la même composition.

L'énergie d'activation est calculée à 1 kHz. La figure IV.5.b représente la loi d'Arrhenius pour la conductivité de l'échantillon  $x = 0,01$ , à différentes températures. On constate qu'il existe bien trois valeurs de pentes différentes ; chacune correspond à une énergie d'activation particulière :

- De la température ambiante à 454 K :  $E_a = 0,079$  eV ;
- De 470 K à 625 K :  $E_a = 0,416$  eV ;
- De 650 K à 937 K :  $E_a = 1,058$  eV.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de NBT pur [121] ; ce qui nous permet de conclure que les mécanismes de conduction doivent être les mêmes. Toutefois, dans notre étude, les énergies d'activation obtenues, associées à la conduction sont relativement faibles. Elles sont principalement dues à des différences dans la configuration des domaines ferroélectriques et dans les mécanismes de conduction [196]. La plus faible valeur de  $E_a$  (0,079 eV) est due au mécanisme de transport de charge associé à la transition  $Ti^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ti^{3+}$  (oxydation ou réduction) par saut de charge du type n/p. La valeur intermédiaire (0,416 eV) est attribuée aux petits polarons créés par l'électron et/ou l'interaction trou-phonon ; ceci est renforcé par la déformation qui se produit en raison de la transition structurale de la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale. La valeur élevée (1,058 eV) est due aux lacunes d'oxygène ; ceci a déjà été observé dans de nombreuses pérovskites [121, 196]. En outre, la mise en

mouvement des lacunes d'oxygène qui se produit avec l'augmentation de la température contribue aussi à cette valeur de l'énergie d'activation ; elle-même renforcée par la tendance à l'épinglage des parois qui survient en raison de l'excès de lacunes d'oxygène à des températures élevées. D'ailleurs, la forte conductivité obtenue est due à la fois aux lacunes de Bi (grande volatilité) et aux lacunes d'oxygène créées au cours du frittage.

### III. Évolution des propriétés diélectriques du système $(1-x)NBT - xCT$ pour les valeurs élevées de $x - Région II (0,15 \leq x \leq 1,00)$

Les céramiques de cette région montrent un comportement diélectrique très différent de celui obtenu dans la région I. En effet, une substitution importante modifie de manière significative les caractéristiques diélectriques du matériau. Les évolutions thermiques de la permittivité ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) et de  $\tan\delta$  sont présentées sur la figure IV.6.

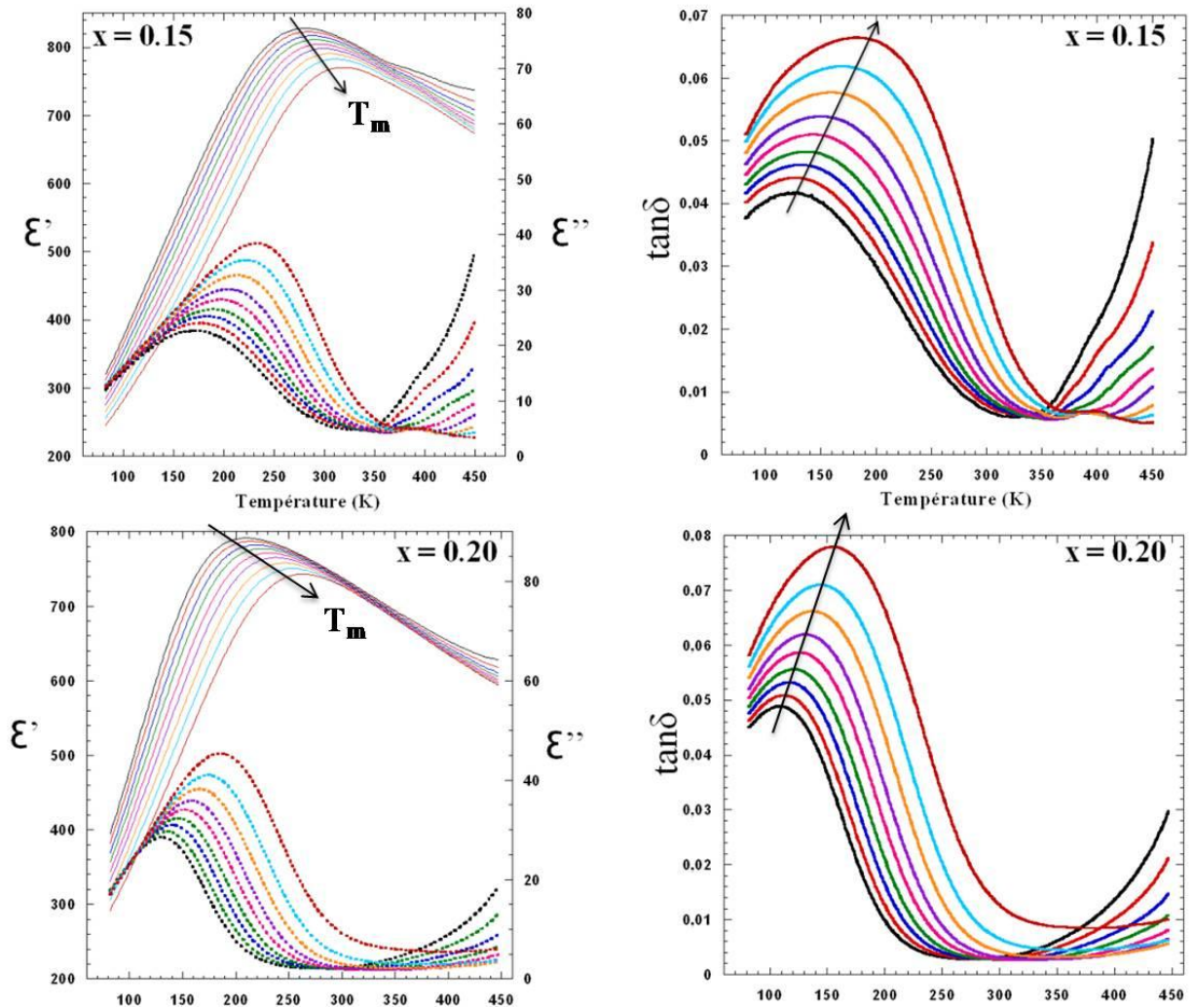


Figure IV.6 : Mesures diélectriques ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et  $\tan\delta$ ), pour différents taux de substitution dans la région II ( $0,15 \leq x \leq 1,00$ ) en fonction de la température et à différentes fréquences (100 Hz – 1 MHz).

Pour des raisons de similitude des comportements diélectriques entre les différentes céramiques de cette région, nous ne présentons que les figures diélectriques réalisées pour  $x = 0,15$  et  $0,20$  alors que les autres résultats ont été rapportés en annexe G.

Dans la région II, les deux températures  $T_d$  et  $T_m$  sont désormais confondues. En effet, il n'apparaît qu'un seul maximum à  $T = T_m$  : la température  $T_m$  diminue quand le taux de substitution augmente. En effet, pour les céramiques de la région II, la partie réelle de la permittivité présente un pic large dont le maximum ( $T_m$ ) dépend fortement de la fréquence. Ceci indique que cette région a un comportement typique d'un relaxeur qui ne suit pas la loi de Curie-Weiss. A basse température, dans la région I, les céramiques réalisées présentent un comportement d'un ferroélectrique « normal » alors que dans la région II, également aux basses températures, le comportement est typique d'un relaxeur.

Une caractéristique remarquable, pour cette série d'échantillons, est la forte diminution de la température maximale ( $T_m$ ) quand le taux de dopage,  $x$  (i.e. la quantité de  $Ca^{2+}$ ), augmente. Dans le même temps, un abaissement significatif de  $\epsilon_m$  est observé alors que les pertes demeurent pratiquement du même ordre quel que soit  $x$  (tableau IV.2).

$x$	0,15	0,20	0,22	0,25	0,27	0,30	0,35	0,45	0,55
$\epsilon_m$	804	771	609	485	476	465	414	416	532
$T_m$	295	231	169	195	185	220	146	105	73
$\tan\delta_m$	0,0509	0,0586	0,0571	0,0591	0,0570	0,0587	0,0527	---	---

**Tableau IV.2 :** Variation du maximum de la constante diélectrique ( $\epsilon_m$ ), de la température maximale ( $T_m$ ) et des pertes diélectriques ( $\tan\delta_m$ ), dans le système  $(1-x)NBT - xCT$  en fonction de  $x$  dans la région II et à 10 kHz.

On constate que pour  $x = 0,15$ , la température  $T_m$  est située au voisinage de l'ambiante (295 K). A des taux de substitution inférieurs à 0,15,  $T_m > T_{amb}$  mais, inversement, pour  $x > 0,15$ ,  $T_m < T_{amb}$ . Cela avait déjà été observé expérimentalement par DRX où la structure est orthorhombique. D'où cette question : est-ce que le pic diélectrique obtenu à l'ambiante pour  $x = 0,15$  est associé à une transition de phase ? Des analyses par Raman ont montré des anomalies pour lesquelles la température  $\sim 253$  K ( $\sim -20^\circ C$ ) correspond bien avec celle obtenue lors des caractérisations diélectriques. Il est donc raisonnable de proposer l'attribution de ce large pic, de maximum à  $T = T_m$ , à une transition de phase diffuse qui s'étale sur une large gamme de température.

## Étude de l'effet relaxeur

A partir des résultats montrés dans les figures IV.1 (1 kHz – 10 kHz), IV.2 et IV.6, on observe que l'augmentation du taux de substitution favorise la relaxation diélectrique qui peut atteindre un maximum pour des hautes valeurs de  $x$ .

### III.1. Différence des températures maximales ( $T_{max}$ )

Une façon globale pour exprimer la dispersion en fréquence de  $T_m$ , peut être obtenue via l'utilisation d'une relation empirique simple, c'est-à-dire via le calcul d'un  $\Delta T$ . On considère  $\Delta T$  défini comme étant la différence entre la température  $T_m$  pour la plus haute fréquence et celle correspondant à la plus basse fréquence, donnée par :

$$\Delta T_{(partie\ réelle)} = T_{max\ (1\ MHz)} - T_{max\ (100\ Hz)} \quad (VI.4)$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.3.

$x$	$\Delta T \pm 0,5\ (K)$
0,15	37
0,20	53
0,22	49
0,25	53
0,27	49
0,30	52
0,35	44
0,45	45

**Tableau IV.3 :** Évolution de la dispersion en fréquence par l'intermédiaire de  $\Delta T$  en fonction de  $x$ , avec  $x$  représentant la teneur en  $Ca^{2+}$  et tel que  $0,15 \leq x \leq 0,55$ .

L'analyse du tableau IV.3 montre que la dispersion augmente par rapport à  $x = 0,15$ . En d'autre terme,  $\Delta T$  augmente pour des compositions  $x$  comprises entre 0,15 et 0,20, puis reste constant pour des taux de substitution supérieure à  $x = 0,20$ . En effet, le minimum de dispersion est obtenu pour  $x = 0,15$  (37 K) avec un écart important par rapport aux autres matériaux. Ce qui explique que la dispersion est favorisée par la substitution. Ceci prouve également que toutes les compositions de cette région II possèdent le même comportement diélectrique.



### III.2. Déviation à la loi de Curie-Weiss

Afin de préciser le comportement du matériau et de mettre en évidence le caractère diffus de la transition, une modification de la loi de Curie-Weiss a été proposée [197] pour décrire la transition diffuse et la relaxation par la relation suivante:

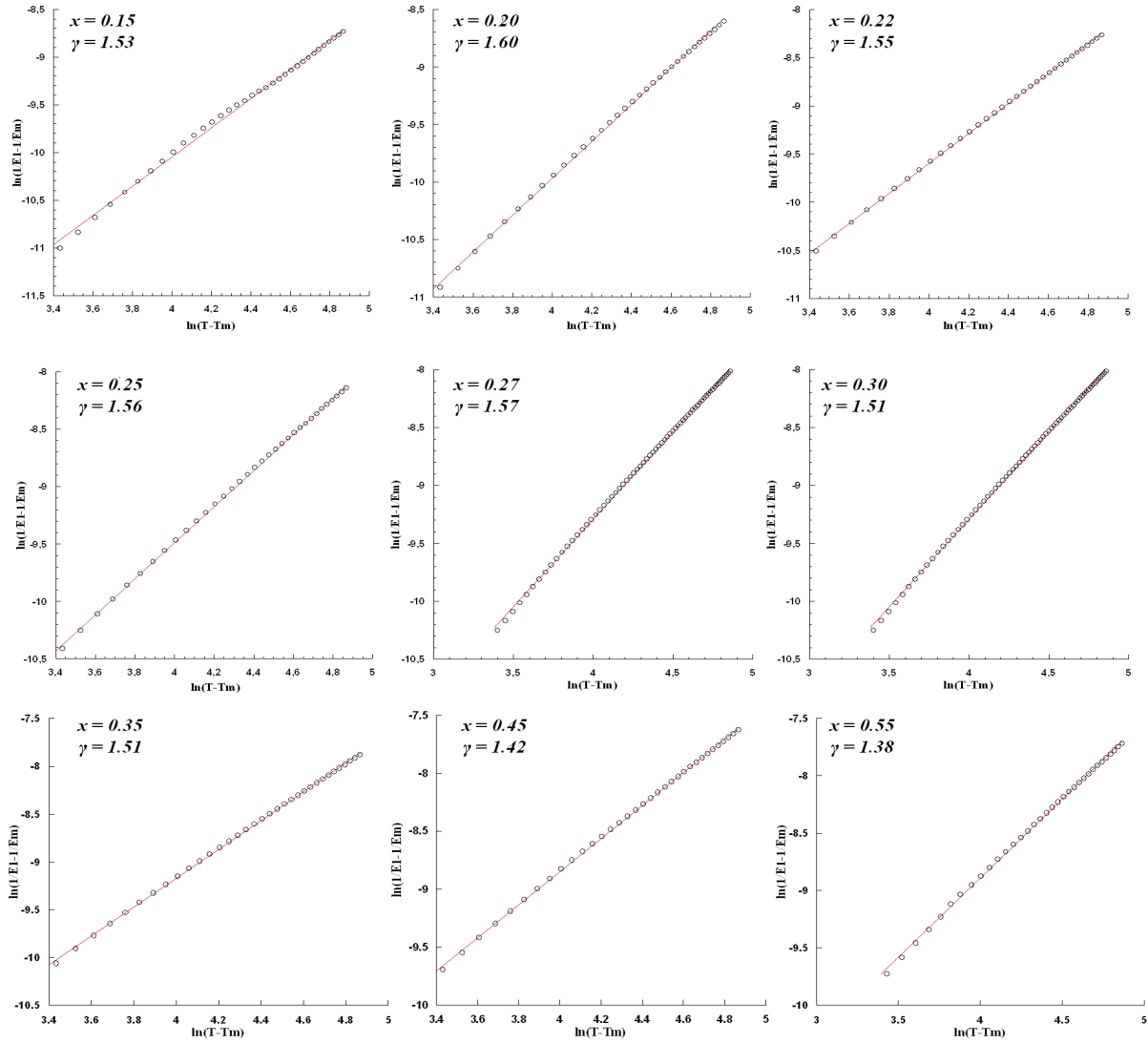
$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C'} \quad (IV.5)$$

$\varepsilon_m$  : Constante diélectrique à la température maximale  $T_m$  ;

$C'$  : Constante de Curie-Weiss ;

$\gamma$  : Constante, comprise entre 1 (ferroélectrique normal) et 2 (relaxeur) dont la valeur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition dans le matériau.

Les courbes  $\ln(\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon_m})$  en fonction de  $\ln(T - T_m)$  pour tous les échantillons, à 10 kHz, (Intervalle : 100 K) sont présentées sur la figure IV.7.



**Figure IV.7 :** Courbes  $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$  en fonction de  $\ln(T - T_m)$  pour les échantillons contenant  $x \geq 0,15$  à 10 kHz. Les symboles o correspondent aux données expérimentales, tandis que les lignes rouges représentent le fit correspondant à la loi de Curie-Weiss modifiée (équation IV.5).

Une relation linéaire est observée pour cette série d'échantillons. La valeur de  $\gamma$  est déterminée par un affinement de l'équation (IV.5) sur les courbes tracées. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV.4.

$x$	0,15	0,20	0,22	0,25	0,27	0,30	0,35	0,45	0,55
$\Gamma$	1,53	1,60	1,55	1,56	1,57	1,51	1,51	1,42	1,38

**Tableau IV.4 :** Variation de la constante  $\gamma$  (caractère diffus) dans le système  $(1-x)NBT - xCT$  à 10 kHz en fonction de  $x$ .

On constate que cette loi est satisfaite pour tous les échantillons de cette région. Les valeurs de  $\gamma$  obtenues sont significativement éloignées de 1, de l'ordre de 1,5. Ceci

confirme clairement que ces céramiques sont des relaxeurs. Ce caractère est le même quelle que soit la quantité du dopant ajouté. Dans le système  $(1-x)NBT - xCT$ , les ions  $Na^+$ ,  $Bi^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  sont distribués de façon aléatoire dans les sites A avec une coordination 12, de sorte que le comportement relaxeur observé soit attribué au désordre cationique en sites A [86, 142]. Les analyses de DRX ou de diffraction des neutrons confirment cette information. Elle a été mise en évidence par DRX sur la céramique  $x = 0,25$ , où aucun pic de surstructure n'est observé.

### III.3. Loi de Vogel – Fulcher

Dans notre cas, une loi d'Arrhenius ne décrit pas correctement l'évolution de  $T_m$  avec la fréquence ; les courbes d'ajustement et les valeurs obtenues ne correspondent pas aux points expérimentaux. Pour cela, un recours à une relation empirique de Vogel – Fulcher peut être utilisée pour décrire la nature de la relaxation diélectrique [198]. Elle relie la dispersion en fréquence et la température  $T_m$  du maximum de la permittivité diélectrique. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$f = f_0 \cdot e^{\left[ \frac{-E_a}{K_B(T_m - T_{vf})} \right]} \quad (IV.6)$$

Où  $f$ : Fréquence de mesure ;

$f_0$ : Fréquence de Debye caractéristique ;

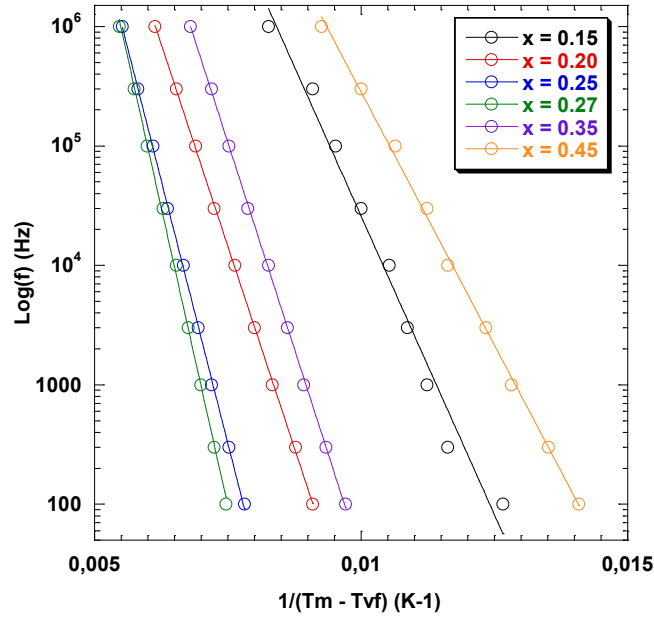
$E_a$ : Énergie d'activation pour relaxer les dipôles ;

$K_B$ : Constante de Boltzmann ;

$T_m$ : Température du maximum  $\epsilon_m$  de  $\epsilon(T)$  ;

$T_{vf}$ : Température de gel (freezing temperature) reliée à la dynamique de relaxation.

La figure IV.8 montre l'affinement par la relation de Vogel – Fulcher en établissant la relation entre  $\ln(\text{fréquence})$  : comprise entre 100 Hz et 1 MHz et  $1/(T_m - T_{vf})$ . Notons que les points correspondent aux températures maximales ( $T_m$ ) et aux fréquences correspondantes. Les résultats obtenus montrent un excellent ajustement des données expérimentales avec le modèle proposé ; cela confirme que cette relation peut être utilisée pour étudier le comportement relaxeur dans les échantillons dopés par des quantités élevées de  $Ca^{2+}$ .



**Figure IV.8 :** Courbes  $\ln(f)$  en fonction de l'inverse  $1/(T_m - T_{vf})$  pour les céramiques de la région II. Les o correspondent aux points expérimentaux. Les lignes colorées représentent l'affinement qui vérifie la relation de Vogel – Fulcher.

L'évolution de l'énergie d'activation et de la température de gel ( $T_{vf}$ ) en fonction du pourcentage en  $Ca^{2+}$  sont reportées dans le tableau IV.5.

$x$	0,15	0,20	0,22	0,25	0,27	0,35	0,45
$E_a$ (eV)	0,20	0,24	0,27	0,35	0,28	0,26	0,25
$T_{vf} (\pm 5)$ (K)	200	100	50	45	40	25	20

**Tableau IV.5 :** Évolution de l'énergie d'activation  $E_a$  et de la température  $T_{vf}$  de la relation de Vogel – Fulcher calculée à partir des maximums des courbes  $\varepsilon'$ , en fonction de  $x$ , taux de substitution en  $Ca^{2+}$ .

On constate que l'énergie d'activation augmente faiblement avec la teneur en calcium ; en revanche, parallèlement, la température de gel diminue fortement. Elle atteint un palier où  $E_a$  possède à peu près la même valeur pour les compositions riches en calcium. La valeur  $E_a$  particulièrement élevée, obtenue pour  $x = 0,25$ , est probablement due à un défaut de stœchiométrie ; les variations également observées de  $T_m$  et  $\tan\delta$  sont reliées au même effet.

Ces résultats permettent d'adopter le modèle de Vogel – Fulcher pour expliquer le comportement relaxeur obtenu pour les taux élevés de substitution.

Les résultats montrés dans les régions I et II prouvent que dans la solution solide  $(1-x)NBT - xCT$ , le caractère ferroélectrique diminue progressivement lors de la substitution

par le cation Ca<sup>2+</sup>. Le caractère relaxeur devient de plus en plus remarquable : passage progressif de la région I à la région II. L'analyse de la relaxation a été validée par la relation de Vogel – Fulcher, les valeurs de l'énergie d'activation donnent une idée de l'origine de cet effet. Les variations de la dispersion, de l'énergie d'activation  $E_a$  et de la température de gel  $T_{vf}$  sont directement liées à la haute concentration en calcium. En effet, les cations Na<sup>+</sup>/Bi<sup>3+</sup>/Ca<sup>2+</sup> occupent les sites A de la structure pérovskite ; les valences et les rayons ioniques sont relativement différents. Ceci provoque une répartition aléatoire de ces cations en sites A, et par conséquent, un désordre cationique. Par ailleurs, il est connu que le CT est non-ferroélectrique (phase paraélectrique orthorhombique trouvée par analyse DRX (voir chapitre III)) à l'ambiante, car l'ion Ti<sup>4+</sup> est localisé en position centrale d'équilibre dans la maille CT. La variation de l' $E_a$  et de  $T_{vf}$  indique que la substitution par CT diminue progressivement le caractère ferroélectrique. De ce fait, les macro-domaines ferroélectriques de NBT se divisent en micro- et en nano-domaines polaires avec l'augmentation de  $x$ , qui se traduit par l'apparition du comportement relaxeur. Ceci a été validé avec les mesures Raman en température (voir paragraphe II.iii du chapitre III) sur la céramique  $x = 0,15$  où un dédoublement du mode de vibration de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> et une régénération des modes LO et TO caractéristiques de NBT pur ont été observés. La transition est donc attribuée à l'apparition des nanorégions polaires de symétrie ( $R3c$ ) dans une matrice non-polaire orthorhombique ( $Pnma$ ) qui est, à son tour, responsable du comportement relaxeur.

#### **IV. Évolution des propriétés diélectriques du système (1-x)NBT – xCT dans la région intermédiaire – Région III ( $0,09 \leq x \leq 0,13$ )**

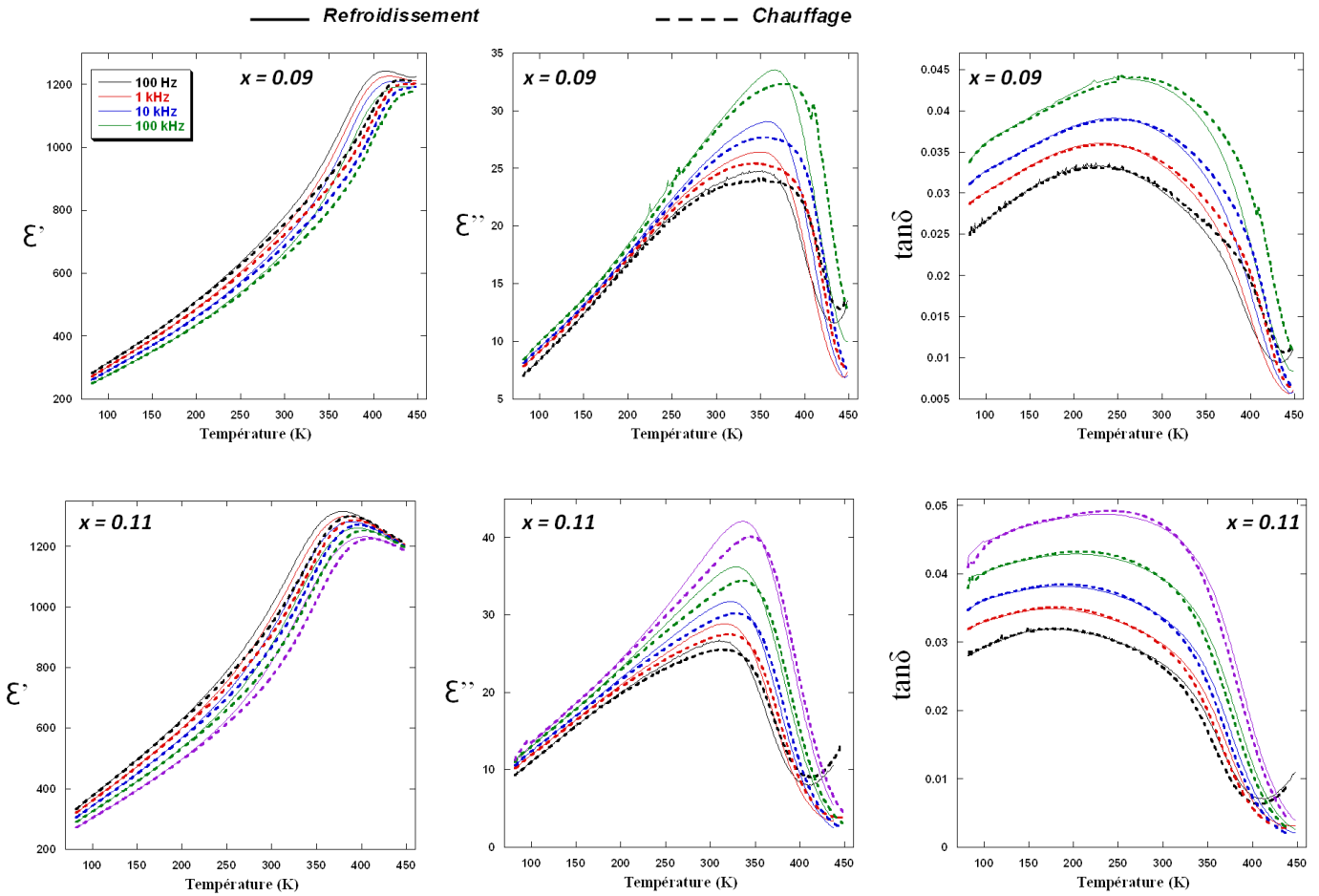
Rappelons que c'est la région où le système forme une zone MPB à 300 K ; celui-ci est constitué d'un mélange de deux phases rhomboédrique ( $R3c$ ) et orthorhombique ( $Pnma$ ). Cette région est la plus importante dans un tel système ; car dans ce domaine de compositions, le matériau possède des propriétés diélectriques et piézoélectriques très intéressantes [87, 107].

##### **IV.1. Présentation de l'évolution des propriétés diélectriques dans la région III**

Contrairement aux autres systèmes rencontrés dans la littérature, notre système (1-x)NBT- xCT présente, dans cette zone, un comportement diélectrique « original », observé pour la première fois, il se manifeste sous forme d'une hystérésis thermique.

La figure IV.9 présente les évolutions thermiques de la permittivité ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) et des pertes diélectriques. La permittivité montre un pic large qui se déplace vers les basses températures avec l'augmentation de x (chauffage (100 Hz) : 430 K (x = 0,09)  $\rightarrow$  413 K (x = 0,10)  $\rightarrow$  390 K (x = 0,11)  $\rightarrow$  335 K (x = 0,13)). Cette première anomalie diélectrique au-dessus de l'ambiante apparait sous forme d'un épaulement et dépend de la fréquence appliquée. Par comparaison avec les compositions  $x \leq 0,07$ , le comportement observé rappelle l'anomalie qui se produit dans la région I et en dessous de laquelle l'état ferroélectrique est connu pour stabiliser la structure rhomboédrique ( $R3c$ ). Cette similitude nous amène à suggérer la présence d'une structure rhomboédrique à l'ambiante dans la région III.

En effet, l'analyse par DRX (chapitre II) montre que ce système n'est pas monophasé ; en plus de la phase  $R3c$ , un pic supplémentaire (230)<sub>O</sub> (figure II.9) prouve simultanément la présence de la phase orthorhombique ( $Pnma$ ). Cette dernière étant non-polaire (centrosymétrique) ; elle ne montre aucune anomalie diélectrique dans la plage de température étudiée. Les anomalies obtenues dans cette région sont donc attribuées à la phase rhomboédrique ( $R3c$ ). Ceux-ci sont bien en accord avec les travaux récents de Garg et al. [117] où la transition  $R3c + Pnma \rightarrow Pnma + P4/mbm$  a été mise en évidence. La présence de cette dernière est validée par les mesures DSC réalisées sur la céramique x = 0,09.



**Figure IV.9 :** Évolution de la permittivité ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) pour les compositions ( $x = 0,09$  et  $0,11$ ) de la région III (MPB) du système  $(1-x)NBT - xCT$  en fonction de la température au cours du chauffage (ligne pointillée) et du refroidissement (ligne continue) pour illustrer l'hystérésis thermique. Les résultats pour  $x = 0,10$  et  $0,13$  sont rapportés en annexe H).

Par ailleurs, cet épaulement sur les courbes  $\epsilon'(T)$  dépend de la fréquence ; la dispersion est encore plus notable sur les courbes de la partie imaginaire  $\epsilon''(T)$  et des pertes diélectriques  $\tan\delta(T)$ . Le caractère relaxeur du matériau est donc bien confirmé. Cette dépendance avec la fréquence augmente fortement avec le taux de substitution ; le caractère dispersif devient de plus en plus marqué. La loi de Vogel – Fulcher décrit correctement cette évolution avec la fréquence. Les valeurs des énergies d'activation ainsi que les températures de gel ( $T_{vf}$ ) sont regroupées dans le tableau IV.6.

$X$	0,09	0,10	0,11	0,13
$E_a$ (eV)	---	0,034	0,092	0,16
$T_{vf} (\pm 1)$ (K)	---	394	350	270

**Tableau IV.6 :** Variation de l'énergie d'activation  $E_a$  et de la température  $T_{vf}$  de la relation de Vogel – Fulcher calculées à partir des maximums des courbes  $\epsilon'(T)$  pour les céramiques de la région III (MPB).

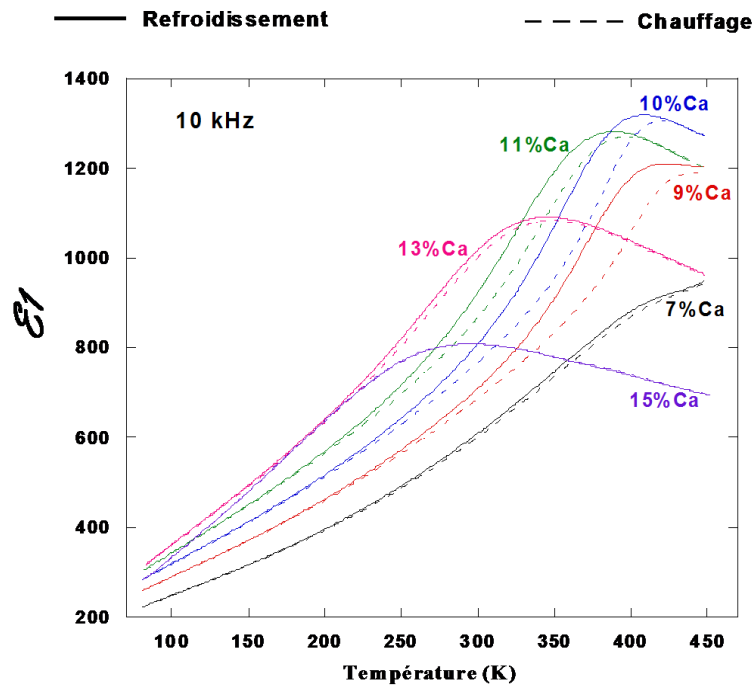
L'énergie d'activation  $E_a$  augmente d'une manière continue jusqu'à la région II. Parallèlement, la température de gel ( $T_{vf}$ ) diminue. Les valeurs de  $E_a$  sont faibles pour les deux composés  $x = 0,10$  et  $0,11$  ; ensuite  $E_a$  augmente brutalement pour  $x = 0,13$  et est du même ordre que celle obtenue pour  $x = 0,15$ . L'évolution de ces deux paramètres ( $E_a$  et  $T_{vf}$ ) avec le taux de substitution semble indiquer que l'introduction de  $Ca^{2+}$  dans les sites A estompe progressivement le caractère ferroélectrique normal et favorise la dispersion en fréquence. D'où le passage d'un ferroélectrique à un relaxeur.

La présence de la phase orthorhombique joue le rôle d'un intermédiaire entre la phase ferroélectrique et le comportement relaxeur. En effet, pour  $x = 0,09$  la phase rhomboédrique est dominante ; une légère transition est révélée par DSC à  $T = 145^\circ C$  (418 K) associée à la transition rhomboédrique – tétragonale. À partir de  $x = 0,10$ , la polarisation est faible, puis disparaît pour  $x = 0,11$  et aucune transition par DSC n'est observée. Ceci nous permet de conclure sur le caractère relaxeur affirmé dans cette zone. La présence de la fraction de phase *Pnma* favorise donc le phénomène de relaxation.

#### IV.2. Hystérésis thermique dans la région III

Dans un domaine de température bien déterminé, la permittivité montre un comportement différent entre le chauffage et le refroidissement ; elle présente deux valeurs différentes à la même température, lors du chauffage et lors du refroidissement. Cette anomalie se traduit sous la forme d'un cycle large, nommé « *hystérésis thermique* », qui s'étale sur une vaste gamme de température, selon la composition en  $x$  : entre 260 – 450 K ( $x = 0,09$ ), 230 – 430 K ( $x = 0,10$ ), 210 – 410 K ( $x = 0,11$ ) et 180 – 360 K ( $x = 0,13$ ) à 10 kHz. La figure IV.10 montre l'hystérésis thermique, à une fréquence fixe de 10 kHz, entre le chauffage et le refroidissement.



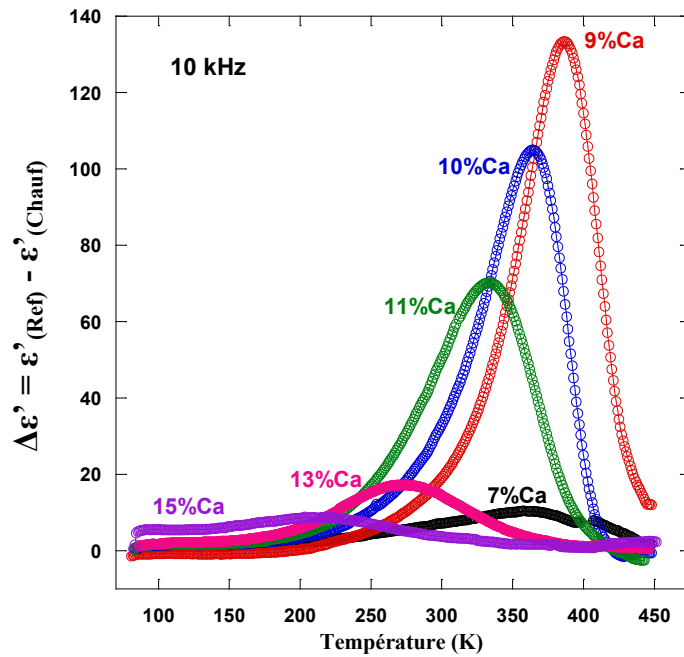


**Figure IV.10:** Comparaison de l'évolution de l'hystérésis thermique (partie réelle de la permittivité) en fonction de la température pour les composés de la région III (MPB) à 10 kHz, avec une rampe de  $+0,5 \text{ K/min}$  (chauffage) et  $-1 \text{ K/min}$  (refroidissement).

Une caractéristique remarquable est que ce cycle évolue d'une manière non monotone. C'est-à-dire qu'il n'existe jamais pour  $x \leq 0,07$  (région I). Il apparaît puis augmente progressivement avec l'augmentation de  $x$  jusqu'à une valeur maximale puis décroît jusqu'à disparaître à partir de  $x = 0,15$  (région II).

Afin d'expliquer l'évolution du phénomène observé, une fréquence de 10 kHz a été appliquée, en vue de suivre la variation de la constante diélectrique  $\epsilon'(T)$  à 1 K/min (chauffage et refroidissement). Par une différence entre les valeurs de  $\epsilon'$ , à la même température, lors du refroidissement et lors du chauffage, on détermine l'écart existant entre les deux branches du cycle ; cela renseigne, d'une part, sur l'importance du phénomène d'hystérésis et, d'autre part, sur la température maximale de l'hystérésis.

La figure IV.11 représente la différence  $\Delta\epsilon'(T)$  entre les valeurs de la permittivité déterminées lors du chauffage et celles obtenues lors du refroidissement, en fonction de la température, à 10 kHz pour les céramiques  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  avec  $x = 0,07 ; 0,09 ; 0,10 ; 0,11 ; 0,13$  et  $0,15$ . En outre, une grandeur intéressante est introduite, nommée *largeur à mi-hauteur*, déterminée à partir des courbes de  $\Delta\epsilon'(T)$  (figure IV.11). Elle donne une idée du degré d'existence de l'hystérésis.



**Figure IV.11 :** Évolution de l'hystérésis thermique en fonction du taux de substitution  $x$  en  $Ca^{2+}$ , pour les composés  $(1-x)NBT - x(0,07 ; 0,09 ; 0,10 ; 0,11 ; 0,13 \text{ et } 0,15)CT$  à 10 kHz.

L'analyse de la figure IV.11 confirme l'évolution particulière du cycle d'hystérésis thermique dans la région III. Le cycle existe à peine pour  $x = 0,07$  ; il prend ensuite très rapidement de l'importance pour atteindre un maximum pour  $x = 0,09$  puis décroît continuellement avec l'augmentation de la teneur en  $Ca^{2+}$ . Il atteint une valeur minimale pour  $x = 0,13$  et disparaît pour  $x = 0,15$ . Il existe donc une forte relation entre l'évolution du cycle d'hystérésis présenté par le matériau et sa composition  $x$  (%Ca) dans la région III.

L'évolution de la largeur du cycle en fonction de la température, pour une composition donnée, est caractérisée par un pic passant par un maximum dont la température correspondante est notée  $T_{mHT}$ . Elle représente la température à laquelle le système possède un maximum d'amplitude d'hystérésis thermique. Les valeurs de  $T_{mHT}$  avec la largeur à mi-hauteur des pics de  $\Delta\varepsilon'(T)$  sont rangées dans le tableau IV.7.

Céramiques de la région III / $0,09 \leq x \leq 0,13$	$T_{mHT}$ (K)	Largeur à mi-hauteur (K) (+/-1 K)
<b>0,09</b>	390	60
<b>0,10</b>	363	71
<b>0,11</b>	332	91
<b>0,13</b>	271	104

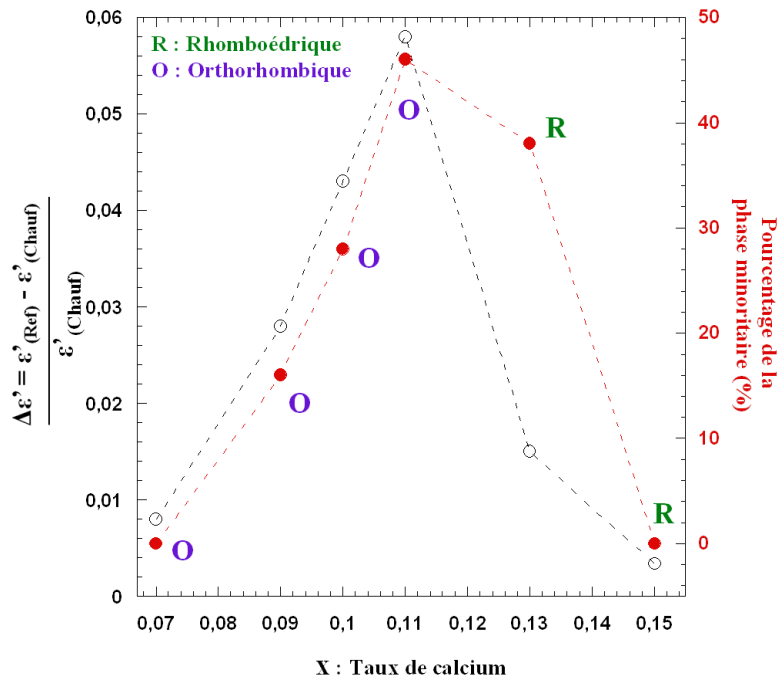
**Tableau IV.7 :** Variation de la température du maximum d'importance du cycle d'hystérésis ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics  $\Delta\varepsilon'(T)$  des céramiques de la région III à 10 kHz.

On constate que la température  $T_{mHT}$  diminue très fortement avec l'augmentation de  $x$  ; et, ce, même pour un faible taux de substitution ( $x(1\%)$  passant de 0,09 à 0,10),  $\Delta T_{mHT} = 27$  K. Dans le même temps, la largeur à mi-hauteur des pics  $\Delta\varepsilon'(T)$  augmente parallèlement avec  $x$ .

Dans de nombreuses céramiques (pérovskites, ...), l'origine d'un tel phénomène a été expliquée par la mise en évidence d'une structure modulée [199, 200]. Dans notre cas, nous rappelons que cette région est constituée d'un mélange de deux phases, l'une rhomboédrique (R) et l'**autre orthorhombique (O)**. Le comportement de NBT est compliqué, en particulier dans la zone MPB et dans la gamme de températures comprises entre 200°C – 320°C. Il semble que les phases rhomboédrique **et tétragonale** puissent coexister dans la région d'hystérésis thermique dans NBT et être responsables de l'apparition de ce phénomène [91]. Le pic diélectrique résultant est une réponse à des interactions électriques et mécaniques entre les régions polaires et non polaires [201]. Cependant, ceci demeure une hypothèse et aucune procédure expérimentale ne l'a vérifiée.

De ce fait, nous envisageons, au moins dans un premier temps, deux explications possibles à nos observations :

- On peut formuler l'hypothèse que ce serait le modèle des micro-domaines des relaxeurs qui serait à l'origine du phénomène d'hystérésis thermique [202]. Dans ce cas, la région II ( $x \geq 0,15$ ) devrait être affectée par ce phénomène vu que toutes les céramiques semblent se comporter comme des relaxeurs ; on pourrait en dire de même pour la région I ( $x \leq 0,07$ ) où l'addition de  $Ca^{2+}$  entraîne l'apparition de micro-domaines polaires [163]. Cependant, dans les deux cas aucun cycle d'hystérèse n'est engendré.
- Une origine structurale peut être également invoquée pour expliquer l'existence et l'évolution de l'hystérésis thermique en fonction de  $x$ . En effet, si on compare l'évolution de l'amplitude ou de l'intensité (normalisée) du cycle à la variation du pourcentage de la phase minoritaire existante dans la zone MPB (figure IV.12), on constate qu'il existe une très bonne corrélation entre l'amplitude de l'hystérésis et l'évolution de la proportion des deux phases dans le matériau.



**Figure IV.12 :** Comparaison entre les évolutions, en fonction de la composition du taux de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $x$ ), d'une part, de l'amplitude de l'hystérésis thermique, à 300 K et à 10 kHz, et, d'autre part, de la variation du pourcentage de la phase minoritaire existante dans les céramiques de la région III (MPB : système biphasé  $R3c + Pnma$ ). Les valeurs de  $\Delta \epsilon'$  sont normalisées par rapport à  $\epsilon'$ .

D'après la figure IV.12, on constate que :

- L'amplitude du cycle  $\Delta \epsilon'/\epsilon'$  augmente avec le taux de  $\text{Ca}^{2+}$  où la phase orthorhombique est minoritaire ( $x \leq 0,11$ ).
- Au contraire, pour les valeurs de  $x$  croissantes ( $x \geq 0,13$ ), l'amplitude de ce cycle  $\Delta \epsilon'/\epsilon'$  diminue où la phase minoritaire devient rhomboédrique (O : majoritaire). Ensuite cet écart disparaît quand le système retrouve son état monophasé.

Une telle corrélation entre la coexistence des phases et la présence d'un cycle d'hystérèse diélectrique dans **NBT pur** a déjà été mentionnée dans la littérature [89, 200] ; les auteurs ont proposé cette hypothèse pour expliquer leurs résultats expérimentaux mais n'avaient pas eu la possibilité d'en apporter la preuve expérimentale. Nos résultats apportent cette confirmation et la corrélation entre les pourcentages de phase et la largeur du cycle est bien vérifiée.

Les interactions, mécanique et électrique, entre les différentes phases existantes dépendent des proportions relatives des deux phases ; cela conduit à un changement de la réponse diélectrique sous forme d'un cycle d'hystérèse. Dans notre système, la coexistence

des deux phases (R+O) induit des interactions entre les domaines polaires rhomboédriques et la matrice non-polaire orthorhombique. Ceci se traduit par l'apparition d'un tel cycle. Aux deux extrémités de la Région III (MPB), le système est monophasé ; pour  $x = 0,15$ , il s'agit effectivement d'un matériau monophasé (O : *Pnma*) non-polaire, avec absence de cycle d'hystérésis. A l'autre extrémité de la région, pour  $x = 0,07$ , le système est également monophasé, de structure cristalline R : *R3c*, polaire mais sans cycle d'hystérésis. L'interaction entre les domaines polaires et non-polaires est d'autant plus forte que les proportions des deux phases sont équivalentes ; le maximum est obtenu pour  $x = 0,09$ . Il semble donc bien que la cause principale de ce phénomène soit la coexistence des deux phases.

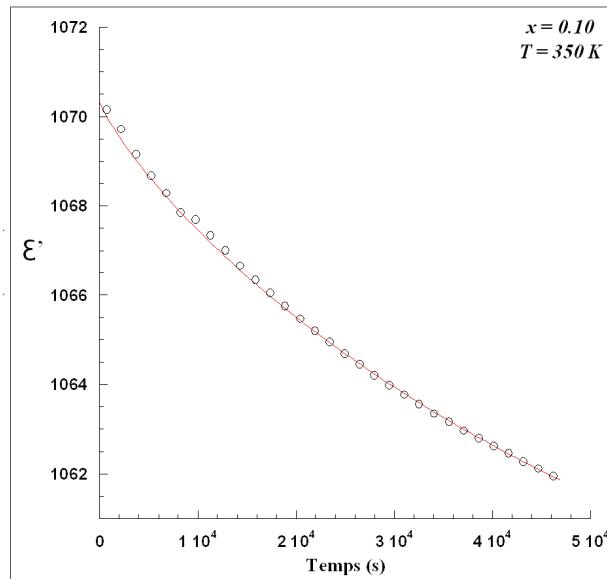
Par conséquent, il apparaît que l'origine probable de l'hystérèse thermique soit liée à la microstructure cristalline et, plus précisément, au pourcentage de chacune des phases existant dans la région III.

### IV.3. Vieillessement des matériaux de la région III (MPB)

Afin de tenter de mieux comprendre le comportement du matériau dans la région III, il a été décidé d'étudier à température constante, l'évolution de la permittivité diélectrique au cours du temps, pour l'échantillon  $x = 0,10$ . La figure IV.13 montre l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction du temps à 10 kHz, en condition isotherme à  $T = 350$  K.

On constate que le système évolue d'une manière notable en fonction du temps ; cela se traduit par une diminution continue de la permittivité. La décroissance de cette dernière suit une loi exponentielle, équivalente à celle de la décharge d'un condensateur, exprimée par :

$$y = A + B.exp\left(-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^\gamma\right) \quad (IV.7)$$



**Figure IV.13 :** Évolution de la permittivité ( $\epsilon'$ ) à 10 kHz, en fonction du temps, à une température fixe (isotherme à 350 K) et ciblée au sein de l'hystérésis thermique pour la composition  $x = 0,10$ . La ligne rouge représente l'affinement obtenu à partir de l'équation IV.7.

Le « vieillissement » du matériau est probablement dû à l'évolution du rapport des phases entre la structure rhomboédrique et la structure orthorhombique ; rappelons qu'il s'agit d'un matériau biphasé. Toutefois, dans l'état actuel de nos résultats expérimentaux et de nos connaissances, il serait prématuré de vouloir donner une interprétation « exacte » de la transition structurale et des phénomènes qui s'opèrent au cours du vieillissement. Une étude à l'aide de techniques de hautes résolutions comme la diffraction de neutrons ou la DRX haute résolution utilisant le rayonnement synchrotron, ou la HRTEM nous aurait permis de vérifier notre hypothèse.

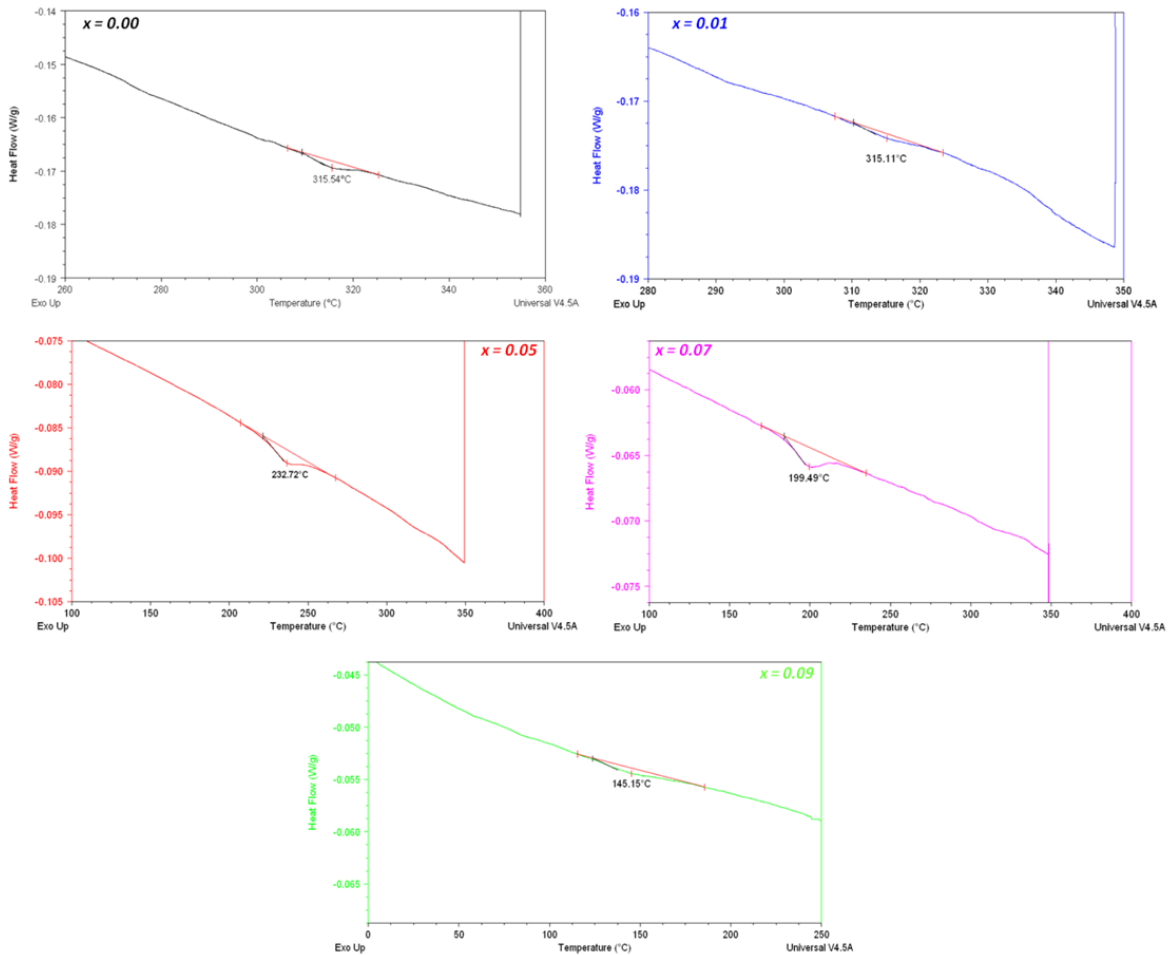
En conclusion, des caractéristiques intéressantes sont souvent observées dans des systèmes formant des solutions solides avec une zone MPB comme par exemple NBT – ST [109], NBT – BT [195], ... . Les résultats originaux que nous avons obtenus avec les anomalies observées dans notre système (1-x)NBT – xCT confirment l'importance de cette zone MPB.

## V. Mesures thermiques dans le système (1-x)NBT – xCT par DSC

Les transitions de phases dans les céramiques (1-x)NBT – xCT ont été étudiées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry: DSC Q1000 TA instruments – voir annexe E). Des échantillons de  $\sim 15$  mg issus des céramiques ont été

utilisés alors qu'une capsule vide en aluminium sert de référence. Les rampes utilisées pour le chauffage et le refroidissement sont de 10 °C/min.

Les résultats de ces analyses par DSC pour les échantillons avec  $x \leq 0,09$  sont présentés dans la figure IV.14.

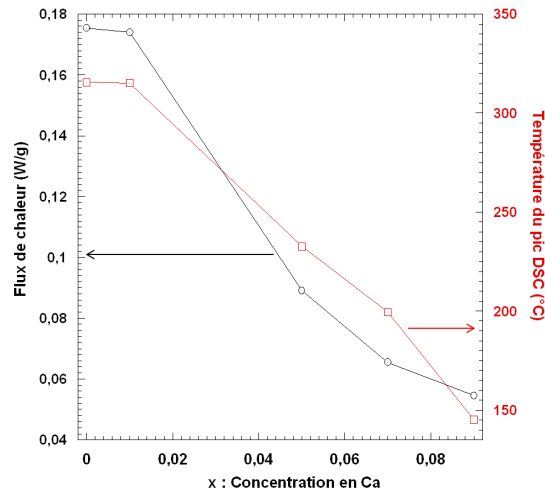


**Figure IV.14:** Mesure DSC des céramiques  $(1-x)NBT - xCT$ , pour les compositions qui présentent des transitions de phases en fonction de la température lors du chauffage (+10 °C/min) ; ce sont les compositions avec  $x \leq 0,09$ .

Le NBT pur présente, à 315°C (588 K), lors du chauffage, un pic endothermique qui correspond à la transition de phase de la structure rhomboédrique (R) vers la structure tétragonale (T) ; ceci est cohérent avec les résultats diélectriques et Raman. Cette même transition se déplace vers les basses températures quand la proportion en calcium augmente.

Par ailleurs, le flux de chaleur impliqué dans ces transitions diminue de manière significative en fonction de x (figure IV.15). Ceci confirme, d'une part, que les ions  $Ca^{2+}$  se sont bien introduits dans la structure cristalline de NBT et, d'autre part, que la substitution

par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en sites A facilite la transition de phase de la structure rhomboédrique (R) vers la structure tétragonale (T) ; celle-ci est de moins en moins énergivore et intervient à une température de plus en plus basse.



**Figure IV.15:** Variation du flux de chaleur des pics thermiques et de la température correspondante associée à la transition de phase R → T en fonction de x.

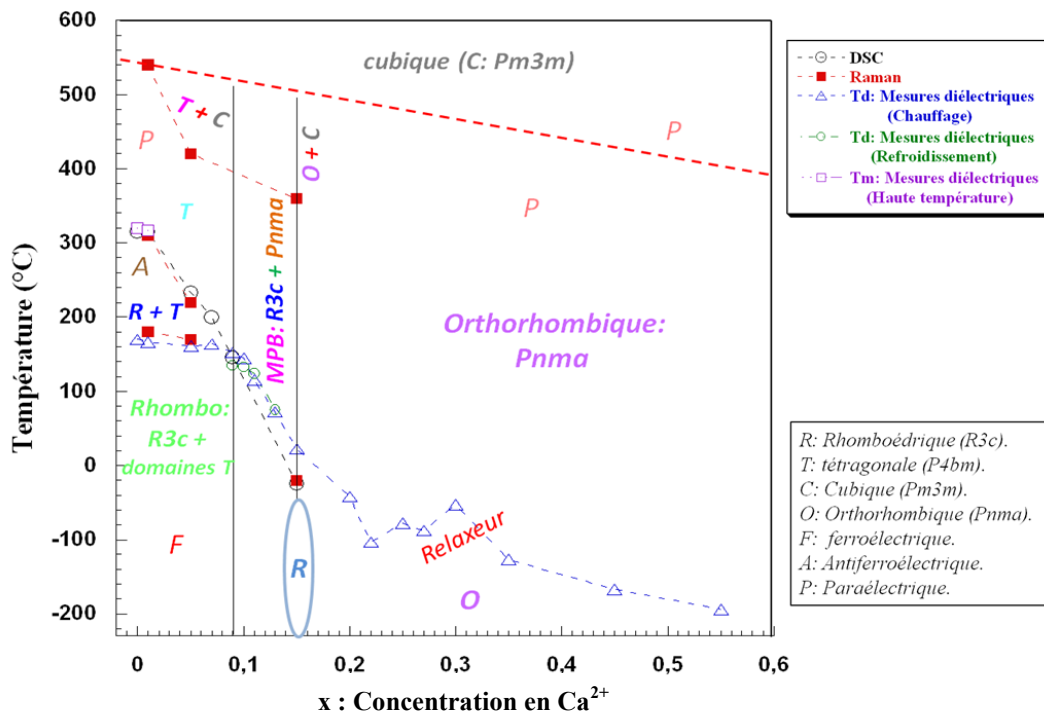
L'absence d'anomalie thermique pour  $x \geq 0,15$  est probablement due à un trop faible changement structural qui ne peut pas être détecté par DSC. Notons, en outre, que la structure cristalline ne change pas au voisinage du pic diélectrique (région II) ; cela explique l'absence de pic thermique autour de  $T_{\text{max}}$  et confirme que la dispersion diélectrique résulte du comportement relaxeur, comme dans le cas de PMN [31].

Il est également constaté que la température des pics DSC diminue régulièrement de  $315^\circ\text{C}$  ( $588\text{ K}$ ) pour NBT pur à  $145^\circ\text{C}$  ( $418\text{ K}$ ) pour  $x = 0,09$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la variation de la température des pics diélectriques ( $T_{\text{max}}$ ) (figure IV.4).

## VI. Conclusion : Diagramme de phase du système $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

Dans ce paragraphe, en guise de conclusion de ce chapitre, nous nous proposons de rassembler les différents changements obtenus, par les diverses techniques utilisées dans ce travail, au sein d'un même diagramme de phase en température et en composition (figure IV.16). Le diagramme reprend également les séquences de transitions de phases structurales et diélectriques rapportées pour NBT.





**Figure IV.16 :** Diagramme de phases en température et en composition du système  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$ , déterminé à partir des mesures DSC, Raman et diélectrique. Les différents symboles décrivant ce diagramme sont présentés dans des encarts, à droite de la figure.

Il est à remarquer que les températures des anomalies détectées par Raman, DSC et mesures diélectriques correspondent bien avec les températures de transitions déterminées par DRX. Les faibles différences entre ces températures de transition sont certainement dues au fait que les dispositifs expérimentaux sont différents d'une technique d'investigation à l'autre et, en outre, que les rampes utilisées sont différentes : 0,5K/min pour les mesures diélectriques, 2°C/min pour le Raman et 10°C/min pour la DSC.

Bien que les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ne permettent pas d'obtenir une limite exacte de la transition tétragonale – cubique, une limite approchée (trait pointillé rouge) a été intégrée entre les domaines d'existence de ces deux phases pour compléter le diagramme en se basant sur des travaux précédents relatifs à NBT [100, 101] et en considérant que la température associée à cette transition diminue avec x. Les différentes anomalies obtenues à haute température prouvent la coexistence des deux phases. Un comportement similaire a également été constaté dans les systèmes à base de ST [109] et KNN [203] par exemple.

Le diagramme proposé par cette étude est original ; il n'existe pas d'études récentes qui ont rapporté des résultats similaires pour cette famille de matériaux. Ce diagramme de

phases devra bien évidemment être complété mais, d'ores et déjà, il peut servir comme référence pour la conception et le développement de nouvelles céramiques à base de  $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - CaTiO_3$ .

## *Conclusion Générale*

Ce travail constituait, un peu, un défi pour l'étude des matériaux ferroélectriques de structure pérovskite complexe. En effet, face aux normes européennes (*RoHS*), de plus en plus contraignantes, visant à interdire l'utilisation du plomb, en électronique en particulier, les industries électroniques se sont orientées vers la recherche d'un matériau multifonctionnel, alternatif au PZT et autres PMN, et respectueux de l'environnement. Les composés dérivant de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , dénommé par la suite NBT, ont beaucoup attiré l'attention durant ces dernières décennies ; effectivement, leurs propriétés structurales (séquences de transitions de phases), ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques d'une manière générale sont très intéressantes. En outre, sa facilité de dopages en sites A et/ou B par divers cations de valences différentes enrichit énormément son potentiel d'applications.

Pour notre travail de thèse, nous avons décidé d'étudier une famille de composés, dérivant de NBT, et relativement peu étudiée : les compositions que nous avons écrites symboliquement  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ , avec  $\text{CT} = \text{CaTiO}_3$ . Tous ces composés sont en fait le résultat d'une substitution partielle, en sites A, des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  dans NBT par des cations  $\text{Ca}^{2+}$ .

Il nous fallait tout d'abord maîtriser l'élaboration des différentes compositions. La première phase de la partie expérimentale de ce travail a donc été consacrée à la mise au point d'un protocole de synthèse spécifique par voie solide basé sur le traitement thermique d'un mélange, dans des proportions stœchiométriques, d'oxydes et de carbonates. Par cette voie, plusieurs compositions d'équilibre à l'état solide dans le système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ , avec  $0 \leq x \leq 1,00$ , ont été synthétisées sous forme de poudres. Une double calcination a été réalisée ( $750^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ ) de manière à éviter une volatilisation excessive de ces éléments et conserver la stœchiométrie des composés synthétisés. Les poudres ont ensuite été pressées uniaxialement pour obtenir des disques (des pastilles). Les céramiques correspondantes ont été obtenues par un frittage spécifique à haute température dans un milieu confiné pour éviter l'évaporation de Na et de Bi. Il est à noter que la température de frittage a été optimisée, pour chaque composition, en fonction du taux de substitution  $x$ , entre  $1075^\circ\text{C}$  pour les faibles valeurs de  $x$  et  $1350^\circ\text{C}$  pour  $x = 1,00$ .

La deuxième phase de ce travail a été dédiée à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de compositions d'équilibre dans le système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ . En particulier, nous nous sommes attachés à caractériser les transitions de phases induites par différents facteurs

extérieurs, afin de montrer l'influence du dopage par  $\text{Ca}^{2+}$  sur les propriétés structurales, vibrationnelles, diélectriques et thermiques.

L'étude cristallographique des poudres calcinées par diffraction des rayons X montre, d'une part, la formation de solutions solides continues, monophasées, pour les plus faibles valeurs de  $x$  ainsi que pour les plus fortes valeurs de  $x$ . Ces deux zones monophasées sont séparées par une zone intermédiaire biphasée ; nous avons montré que cette zone est une zone morphotropique ou zone MPB. Dans cette zone, telle que  $0,09 \leq x < 0,15$ , coexistent effectivement deux phases, l'une rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  et l'autre orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$ . Par spectroscopie Raman, nous avons cherché à approfondir la caractérisation des compositions dans la zone morphotropique. Les spectres réalisés montrent l'existence de bandes larges dues au caractère désordonné de la répartition des cations ( $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ ) dans ces phases. La séquence des transitions obtenues entre les groupes d'espace des phases observées est la suivante :  $R3c \rightarrow R3c + Pnma \rightarrow Pnma$ . Par la suite, un mécanisme de transition de phases propre à cette séquence a été proposé.

En outre, nos résultats révèlent bien l'incorporation de  $\text{Ca}^{2+}$  en sites A. En effet, aussi bien par DRX que par spectroscopie Raman, les phases caractérisées sont toujours des solutions solides dérivées de NBT avec des paramètres cristallins ou des bandes de vibration qui varient continument avec  $x$ , taux de dopage en  $\text{Ca}^{2+}$ .

L'évolution des caractéristiques cristallines, vibrationnelles, thermiques et des propriétés diélectriques des céramiques, en fonction de la concentration  $x$  en  $\text{Ca}^{2+}$ , permet de subdiviser l'ensemble du domaine de compositions étudié en trois régions :

- **Région I** : région des céramiques NBT faiblement dopées ( $0 \leq x \leq 0,07$ ) :

L'analyse structurale, à température ambiante, révèle, en plus de la structure de base rhomboédrique  $R3c$ , la présence d'un épaulement qui affecte les pics du diffractogramme X. Cette réflexion, incompatible avec la symétrie rhomboédrique, est attribuée à l'existence de domaines de symétrie tétragonale, de groupe d'espace  $P4bm$ . Le matériau se comporte alors comme un composite formé d'une matrice de symétrie  $R3c$  à l'intérieur de laquelle se répartissent des domaines de symétrie  $P4bm$ . Par ailleurs, les études en fonction de la température, par spectroscopie Raman et DSC, ont permis de déterminer la succession des transitions de phases de chaque céramique de la

région I. Elles révèlent les transitions : *Rhomboédrique* → *Tétragonale* → *Cubique* ainsi que la coexistence de deux phases sur une large gamme de température. Les transitions de phases se déplacent vers les plus basses températures avec l'augmentation du taux de calcium. Ceci entraîne donc une tendance vers une stabilisation de la phase haute température à plus basse température.

En outre, les études des transitions de phases ont été complétées par caractérisation diélectrique. L'étude diélectrique a montré que toutes les compositions de cette région I possèdent un comportement analogue à celui de NBT pur. La température de dépolarisation, correspondant à la transition ferroélectrique → antiferroélectrique (détectée par spectroscopie Raman et par mesures diélectriques), demeure relativement invariable avec la concentration en calcium ( $T_d \sim 400$  K). Cette observation est nouvelle par rapport aux autres systèmes décrits dans la littérature. Par contre, le dopage par  $\text{Ca}^{2+}$  abaisse la température de la deuxième anomalie  $T_m$  associée à la transition de la phase antiferroélectrique vers la phase paraélectrique.

Deux échantillons de cette même région ont été étudiés sous champ électrique (0 – 20 kV/cm) à température ambiante. Des transitions de phases inattendues ont été détectées. Pour  $x = 0,05$ , le champ électrique favorise la phase tétragonale (*P4bm*) par rapport à la phase rhomboédrique (*R3c*). Par conséquent, une transition ferroélectrique → antiferroélectrique est considérée originale dans ce type de matériau. Pour  $x = 0,07$ , le matériau subit une transition de phase graduelle de la phase rhomboédrique (*R3c*) vers une nouvelle phase monoclinique (*Cc*).

Dans cette région I, les solides apparaissent comme des ferroélectriques normaux à l'ambiante. Toutefois, ils révèlent un caractère relaxeur avec l'augmentation de la température. Ceci a été mis en évidence grâce à l'introduction du concept d'ordre de dispersion qui s'est révélé un outil précieux pour tenter de « quantifier » le caractère relaxeur.

- **Région II** : région des céramiques NBT fortement dopées ( $0,15 \leq x \leq 1,00$ ) :

A température ambiante, toutes les solutions solides sont monophasées. Elles possèdent une symétrie orthorhombique de groupe d'espace *Pnma*. Comme les céramiques de cette région sont paraélectriques, aucune polarisation n'est observée.

L'étude en fonction de la température, incluant le chauffage et le refroidissement, révèle une transition de phase diffuse inattendue dans ce type de céramiques où la phase rhomboédrique est régénérée à basses températures ( $< -20^{\circ}\text{C}$  pour  $x = 0,15$ ); les températures obtenues par caractérisation diélectrique correspondent bien à celles obtenues par spectroscopie Raman. Cette transition est attribuée à la formation de nanorégions polaires  $R3c$  dont la quantité (quantité qui se manifeste par l'intensité de la bande Raman caractéristique) diminue avec l'augmentation de la température. La séquence des transitions de phases déterminée est la suivante : *Rhomboédrique* ( $-20^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  *Orthorhombique* ( $30^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  ( $360^{\circ}\text{C}$ ) *Orthorhombique* + *Cubique*. D'ailleurs, l'étude sous champ électrique à l'ambiante ne révèle aucun changement structural.

Associé à ces observations structurales, un phénomène de relaxation est mis en évidence par caractérisation diélectrique dans toutes les céramiques ; il s'amplifie lorsque  $x$  augmente et est bien décrit par la loi de Vogel – Fulcher. Ce phénomène est lié à la présence des micro-régions ou nano-régions polaires rhomboédrique  $R3c$  qui se forment au sein de la matrice non-polaire (orthorhombique  $Pnma$ ). La température de l'anomalie  $T_m$  diminue et l'état paraélectrique est stable même en dessous de l'ambiante. La spécificité de cette région, avec ce type de dopant, est la formation d'un relaxeur à température ambiante. L'apparition du caractère paraélectrique est obtenue à température plus élevée.

- **Région III** : zone avec une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  intermédiaire ( $0,09 \leq x \leq 0,13$ ) :

Cette région est caractérisée par la coexistence, à l'ambiante, de deux phases, l'une de symétrie  $R3c$  et l'autre de symétrie  $Pnma$ . Nous avons pu montrer que cette zone biphasée est une zone MPB.

Une transition de phase *Rhomboédrique*  $\rightarrow$  *Tétraгонаle* a été observée avec l'augmentation de la température. Le passage d'un comportement ferroélectrique à un comportement relaxeur est mis en évidence par la loi de Vogel – Fulcher ; celui-ci est induit par la présence d'une fraction plus ou moins importante de phase orthorhombique.

Dans cette zone, notre étude a permis de révéler l'apparition d'une hystérésis thermique dont l'amplitude évolue d'une manière non-monotone avec la quantité de

$\text{Ca}^{2+}$  ajoutée. Ce phénomène trouve son origine dans une relation entre la microstructure cristalline et les propriétés diélectriques. En effet, c'est l'interaction entre la phase orthorhombique ( $Pnma$ ) et la phase rhomboédrique ( $R3c$ ) qui est responsable de l'apparition du phénomène ; la plus forte amplitude de ce phénomène d'hystérèse intervient lorsque les deux phases sont en proportions quasi-égales.

Dans cette région, une autre caractéristique importante que nous avons pu mettre en évidence, est le « vieillissement » avec le temps ; ce « vieillissement », révélé par une diminution continue de la permittivité, correspond probablement à la transformation progressive de la phase rhomboédrique en phase orthorhombique.

L'ensemble de notre étude confirme, s'il en était besoin, que la substitution cationique en sites A dans la pérovskite NBT modifie profondément les propriétés diélectriques du matériau. En faisant varier la concentration de dopage, nous avons mis en évidence le passage progressif de l'état de ferroélectrique normal à celui de relaxeur. La température de l'anomalie diélectrique est voisine de la température ambiante, voire plus basse.

Les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans ce travail sont bien corrélés entre eux. Cela nous a permis de proposer un diagramme de phases propre au système étudié :  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ . Ce diagramme illustre les séquences des transitions de phases produites dans chacun des domaines de composition. Ce diagramme original, pourra être utilisé comme référence pour l'étude et la conception de nouvelles céramiques exemptes de plomb. Toutefois, il convient de préciser que ce diagramme n'est pas, au moins pas dans son intégralité, un diagramme d'équilibre, au sens de la thermodynamique. Le phénomène de « vieillissement » que nous avons révélé et que nous soulignons ci-dessous, en témoigne.

Comme perspectives, il serait intéressant de mener des études plus poussées sur les modèles structuraux à deux phases proposés pour les céramiques avec  $x \leq 0,05$  ; elles devraient être investiguées par MET haute résolution et DRX en rayonnement synchrotron.

En second lieu, il serait indispensable d'étudier toutes les compositions par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en fonction de la température, surtout dans la zone MPB (avec des mesures à basse température).



Enfin, l'étude, par ces techniques, du phénomène de « vieillissement » en fonction du temps que nous avons mis en évidence, devrait permettre de décrire avec plus de pertinence l'évolution du matériau et, peut-être, les états d'équilibre dans le système  $(1-x)\text{NBT} - x \text{CT}$ .

*Références Bibliographiques*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kasap, S., P. Capper, and R. Whatmore, *Ferroelectric Materials*, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* 2007, Springer US. p. 597-623.
2. V. M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze de Element VII, VIII*, . 1927/1928.
3. Pauling, *The nature of chemical bonds*. Cornell University Press, New-York, 1967: p. 267.
4. Philipp, J.B., et al., *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $A_2CrWO_6$  ( $A=Sr, Ba, \text{ and } Ca$ )*. Physical Review B, 2003. **68**(14): p. 144431.
5. J.B. Goodenough, J.L., *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds*, . Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, Springer-Verlag,, Berlin, 1970.
6. Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
7. Howard, C.J. and H.T. Stokes, *Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 1998. **54**(6): p. 782-789.
8. Haertling, G.H., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 797-818.
9. Subbarao, E.C., *Ferroelectrics*, 1973. **5**: p. 267.
10. Valasek, J., *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*. Physical Review, 1921. **17**(4): p. 475-481.
11. G. Bush, P.S., *Naturwiss*, 1935. **23**: p. 735.
12. G. A. Smolenskii, A.I.A., *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 1958. **3**: p. 1380.
13. Kittel, C., *Theory of Antiferroelectric Crystals*. Physical Review, 1951. **82**(5): p. 729-732.
14. Tan, X., et al., *The Antiferroelectric  $\leftrightarrow$  Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(12): p. 4091-4107.
15. Sawaguchi, E., H. Maniwa, and S. Hoshino, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate*. Physical Review, 1951. **83**(5): p. 1078-1078.
16. HUBER, C., *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*, 2003, Thèse, Université de Bordeaux. p. 164.
17. Dorcet, V., *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BiFeO_3$* , 2008, thèses, Université de Limoges p. 218.
18. M. E. Lines, A.M.G., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* 2001: Oxford University Press.
19. Ichikawa, M., T.r. Gustafsson, and I. Olovsson, *Is  $NaNO_2$  a pure order-disorder type ferroelectric?* Solid State Communications, 2002. **123**(3-4): p. 135-139.
20. Liu, Y., et al., *Response of intergrown microstructure to an electric field and its consequences in the lead-free piezoelectric bismuth sodium titanate*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **187**(0): p. 309-315.
21. Uchino, K. and S. Nomura, *Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals*. Ferroelectrics, 1982. **44**(1): p. 55-61.

22. Gomah-Pettry, J.-R., *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de Plomb:  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-MTiO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )*, in *Matériaux Céramiques et Traitement de Surface 2002*, Thèse, Université de Limoges: Limoges. p. 122.
23. Ye, Z.G., *Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties and Phase Transitions*. Key Eng. Mat, 1998. **81**(155-156).
24. Sciau, P., G. Calvarin, and J. Ravez, *X-ray diffraction study of  $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  compositions: influence of electric field*. Solid State Communications, 1999. **113**(2): p. 77-82.
25. Annie, S., R. Jean, and M. Mario, *The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(6): p. 963.
26. Yasuda, N., et al., *Effect of hydrostatic pressure in barium titanate stannate solid solution  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$* . Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(15): p. 1315-1318.
27. Chu, F., N. Setter, and A.K. Tagantsev, *The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$* . Journal of Applied Physics, 1993. **74**(8): p. 5129-5134.
28. Dai, X., Z. Xu, and D. Viehland, *The spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate*. Philosophical Magazine Part B, 1994. **70**(1): p. 33-48.
29. Bobnar, V., et al., *Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate*. Physical Review B, 1999. **60**(9): p. 6420-6427.
30. Ravez, J., *Ferroelectricity in solid state chemistry*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIc - Chemistry, 2000. **3**(4): p. 267-283.
31. Bokov, A.A. and Z.G. Ye, *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(1): p. 31-52.
32. Boulesteix, C., et al., *Numerical Determination of the Local Ordering of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) from High Resolution Electron Microscopy Images*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **108**(1): p. 141-147.
33. Yoshida, M., et al., *Tem observation of polar domains in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* . Ferroelectrics, 1998. **217**(1): p. 327-333.
34. Chen, J., H.M. Chan, and M.P. Harmer, *Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(4): p. 593-598.
35. Jin, H.Z., et al., *Ordered domains and polar clusters in lead magnesium niobate  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* . Journal of Applied Physics, 2001. **89**(9): p. 5048-5052.
36. Davies, P.K. and M.A. Akbas, *Chemical order in PMN-related relaxors: structure, stability, modification, and impact on properties*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**(2): p. 159-166.
37. Setter, N. and L.E. Cross, *The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(8): p. 4356-4360.
38. Liu, W., et al., *Pyroelectric Properties of Highly Ordered  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$  Ceramics by a Two-Step Sintering Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(12): p. 4030-4032.
39. Yasuda, N., et al., *Antiferroelectricity in Lead Indium Niobate*. Journal of the Korean Physical Society, 1998. **32**: p. S996-S999.

40. Burns, G. and F.H. Dacol, *Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior*. Physical Review B, 1983. **28**(5): p. 2527-2530.
41. Burns, G. and F.H. Dacol, *Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  and  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* . Solid State Communications, 1983. **48**(10): p. 853-856.
42. Bonneau, P., et al., *X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  ceramics*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **91**(2): p. 350-361.
43. Bonneau, P., et al., *Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 and 1023 K*. Materials Research Bulletin, 1989. **24**(2): p. 201-206.
44. Uesu, Y., et al., *Neutron scattering and nonlinear-optical studies on the phase transition of ferroelectric relaxor  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* . Journal of the Korean Physical Society, 1996. **29**: p. S703-S705.
45. Vakhrushev, S., et al., *Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(10): p. 1517-1523.
46. Moriya, Y., et al., *Specific-Heat Anomaly Caused by Ferroelectric Nanoregions in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  and  $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  Relaxors*. Physical Review Letters, 2003. **90**(20): p. 205901.
47. George, A.S., *The relaxational properties of compositionally disordered  $ABO_3$  perovskites*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(9): p. R367.
48. Mathan, N.d., et al., *A structural model for the relaxor  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  at 5 K*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1991. **3**(42): p. 8159.
49. Jeong, I.K., et al., *Direct Observation of the Formation of Polar Nanoregions in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Using Neutron Pair Distribution Function Analysis*. Physical Review Letters, 2005. **94**(14): p. 147602.
50. Xu, G., et al., *Neutron elastic diffuse scattering study of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* . Physical Review B, 2004. **69**(6): p. 064112.
51. Shvartsman, V.V., et al., *Polar nanodomains and local ferroelectric phenomena in relaxor lead lanthanum zirconate titanate ceramics*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(20): p. 202907-3.
52. You, H. and Q.M. Zhang, *Diffuse X-Ray Scattering Study of Lead Magnesium Niobate Single Crystals*. Physical Review Letters, 1997. **79**(20): p. 3950-3953.
53. Vakhrushev, S.B., et al., *Effect of electric field on neutron scattering in lead magnoniobate*. Physics of the Solid State, 1998. **40**(10): p. 1728-1733.
54. La-Orauttapong, D., et al., *Diffuse neutron scattering study of a disordered complex perovskite  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  crystal*. Physical Review B, 2001. **64**(21): p. 212101.
55. Dkhil, B., et al., *Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  and  $PbMg_{0.3}Nb_{0.6}Ti_{0.1}O_3$* . Physical Review B, 2001. **65**(2): p. 024104.
56. Hirota, K., et al., *Neutron diffuse scattering from polar nanoregions in the relaxor  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* . Physical Review B, 2002. **65**(10): p. 104105.
57. Welberry, T.R., et al., *Single-crystal neutron diffuse scattering and Monte Carlo study of the relaxor ferroelectric  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PZN)*. Journal of Applied Crystallography, 2005. **38**(4): p. 639-647.
58. Ye, Z.-G. and H. Schmid, *Optical, dielectric and polarization studies of the electric field-induced phase transition in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [PMN]*. Ferroelectrics, 1993. **145**(1): p. 83-108.

59. Vakhrushev, S.B., J.M. Kiat, and B. Dkhil, *X-ray study of the kinetics of field induced transition from the glass-like to the ferroelectric phase in lead magnoniobate*. Solid State Communications, 1997. **103**(8): p. 477-482.
60. Calvarin, G., E. Husson, and Z.G. Ye, *X-ray study of the electric field-induced phase transition in single crystal  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$* . Ferroelectrics, 1995. **165**(1): p. 349-358.
61. Blinc, R., V. Laguta, and B.t. Zalar, *Field Cooled and Zero Field Cooled  $^{207}Pb$  NMR and the Local Structure of Relaxor  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$* . Physical Review Letters, 2003. **91**(24): p. 247601.
62. Kutnjak, Z., et al., *Slow dynamics and ergodicity breaking in a lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor system*. Physical Review B, 1999. **59**(1): p. 294-301.
63. Lu, Z.G., C. Flicoteaux, and G. Calvarin, *Dielectric and crystallographic study of the lead magnotantalate relaxor*. Materials Research Bulletin, 1996. **31**(5): p. 445-452.
64. Stenger, C.G.F. and A.J. Burggraaf, *Order-disorder reactions in the ferroelectric perovskites  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  and  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ . I. Kinetics of the ordering process*. physica status solidi (a), 1980. **61**(1): p. 275-285.
65. Perrin, C., et al., *Neutron diffraction study of the relaxor-ferroelectric phase transition in disordered  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(33): p. 7523.
66. Chu, F., I.M. Reaney, and N. Setter, *Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$* . Journal of Applied Physics, 1995. **77**(4): p. 1671-1676.
67. Ye, Z.G., et al., *Development of ferroelectric order in relaxor  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  ( $0 < x < 0.15$ )*. Physical Review B, 2003. **67**(10): p. 104104.
68. Tu, C.-S., et al., *Dielectric, hypersonic, and domain anomalies of  $(PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{1-x}(PbTiO_3)_x$  single crystals*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(12): p. 7908-7916.
69. Bokov, A.A. and Z.-G. Ye, *Domain structure in the monoclinic Pm phase of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  single crystals*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6347-6359.
70. Chu, F., I.M. Reaney, and N. Setter, *Role of Defects in the Ferroelectric Relaxor Lead Scandium Tantalate*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(7): p. 1947-1952.
71. Abplanalp, M., et al., *Scanning force microscopy of domain structures in  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-8\%PbTiO_3$  and  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-29\%PbTiO_3$* . Journal of Applied Physics, 2002. **91**(6): p. 3797-3805.
72. Kamba, S., et al., *Infrared and Raman spectroscopy of  $[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.92}[PbTiO_3]_{0.08}$  and  $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.71}[PbTiO_3]_{0.29}$  single crystals*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(2): p. 933-939.
73. Bing, Y.-H., et al., *Structural phase transition and dielectric relaxation in  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  single crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(15): p. 2493.
74. Lebon, A., et al., *The cubic-to-rhombohedral phase transition of  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ : a high-resolution x-ray diffraction study on single crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(29): p. 7035.
75. Bai, F., J. Li, and D. Viehland, *Domain hierarchy in annealed (001)-oriented  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-x\%PbTiO_3$  single crystals*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(12): p. 2313-2315.
76. Smolenskii, G.A. and V. Alsapov, *New ferroelectrics of complex composition*. Soviet Physics - Solid State, 1961. **2**(11): p. 2651-2654.

77. Viehland, D., et al., *Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(6): p. 2916-2921.
78. Viehland, D., et al., *Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics*. Physical Review B, 1992. **46**(13): p. 8003-8006.
79. Fulcher, G.S., *ANALYSIS OF RECENT MEASUREMENTS OF THE VISCOSITY OF GLASSES*. Journal of the American Ceramic Society, 1925. **8**(6): p. 339-355.
80. Cross, L.E., *Relaxor ferroelectrics*. Ferroelectrics, 1987. **76**(1): p. 241-267.
81. Westphal, V., W. Kleemann, and M.D. Glinchuk, *Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$* . Physical Review Letters, 1992. **68**(6): p. 847-850.
82. KLEEMANN, W., *RANDOM-FIELD INDUCED ANTIFERROMAGNETIC, FERROELECTRIC AND STRUCTURAL DOMAIN STATES*. International Journal of Modern Physics B, 1993. **07**(13): p. 2469-2507.
83. Imry, Y. and S.-k. Ma, *Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry*. Physical Review Letters, 1975. **35**(21): p. 1399-1401.
84. Dorcet, V., G. Trolliard, and P. Boullay, *The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behavior of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(11): p. 1758-1761.
85. Laulhé, C., *Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur :  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$* , 2007, thèses, Institut National Polytechnique De Grenoble p. 201.
86. Ting, W., D. Huiling, and S. Xiang, *Dielectric and ferroelectric properties of  $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xSrTiO_3$  lead-free piezoceramics system*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **152**(1): p. 012065.
87. Otonicar, M., et al., *Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  system*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(4): p. 971-979.
88. Cao, W. and L.E. Cross, *Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution*. Physical Review B, 1993. **47**(9): p. 4825-4830.
89. Smolenskii, G.A., et al., *New ferroelectrics of complex composition* Soviet Physics - Solid State, 1961. **2**(11): p. 2651-2654.
90. Isupov, V.A. and T.V. Kruzina, *Some physical-properties of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  ferroelectric*. Izv. Akad. Nauk Sssr Fiz., 1983. **47**: p. 616-618.
91. Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, *X-ray diffraction study of the phase transitions in  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* . Ferroelectrics, 1995. **165**(1): p. 249-253.
92. Xu, C., D. Lin, and K.W. Kwok, *Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$  lead-free piezoelectric ceramics*. Solid State Sciences, 2008. **10**(7): p. 934-940.
93. Tu, C.S., I.G. Siny, and V.H. Schmidt, *Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$* . Physical Review B, 1994. **49**(17): p. 11550-11559.
94. Li, Y., et al., *Piezoelectric and ferroelectric properties of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3$  piezoelectric ceramics*. Materials Letters, 2005. **59**(11): p. 1361-1364.
95. Xu, Q., et al., *Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$  ceramics*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 111-115.
96. Yuan, Y., et al., *High-temperature stable dielectrics in Mn-modified  $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xCaTiO_3$  ceramics*. Journal of Electroceramics, 2010. **25**(2-4): p. 212-217.

97. Aksel, E. and J.L. Jones, *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators*. Sensors, 2010. **10**(3): p. 1935-1954.
98. Hiruma, Y., H. Nagata, and T. Takenaka, *Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(8): p. 084112-8.
99. Zvirgzds, J.A., et al., *X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Ferroelectrics, 1982. **40**(1): p. 75-77.
100. Jones, G.O. and P.A. Thomas, *The tetragonal phase of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  - a new variant of the perovskite structure*. Acta Crystallographica Section B, 2000. **56**(3): p. 426-430.
101. Jones, G.O. and P.A. Thomas, *Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(2): p. 168-178.
102. Glazer, A., *Simple ways of determining perovskite structures*. Acta Crystallographica Section A, 1975. **31**(6): p. 756-762.
103. Lee, J.-K., et al., *Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ ) $\text{TiO}_3$  ceramics (A=Pb and Sr)*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(7): p. 4538-4542.
104. Petzelt, J., et al., *Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(15): p. 2719.
105. Wang, J., Z. Zhou, and J. Xue, *Phase transition, ferroelectric behaviors and domain structures of ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ ) $_{1-x}\text{TiPb}_x\text{O}_3$  thin films*. Acta Materialia, 2006. **54**(6): p. 1691-1698.
106. Kreisel, J., et al., *An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the ( $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$ ) $_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (0le xle1) solid solution*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(14): p. 3267.
107. Jarupoom, P., et al., *Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary*. Current Applied Physics, 2008. **8**(3â€“4): p. 253-257.
108. Xie, H., et al., *Morphotropic phase boundary, segregation effect and crystal growth in the NBT-KBT system*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(14): p. 3626-3630.
109. Rout, D., et al., *Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the ( $100 - x$ ) $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$  system*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(8): p. 084102-7.
110. Dorcet, V. and G. Trolliard, *A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Acta Materialia, 2008. **56**(8): p. 1753-1761.
111. Dorcet, V., G. Trolliard, and P. Boullay, *Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(15): p. 5061-5073.
112. Trolliard, G. and V. Dorcet, *Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part II: Second Order Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(15): p. 5074-5082.
113. Beanland, R. and P.A. Thomas, *Imaging planar tetragonal sheets in rhombohedral  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  using transmission electron microscopy*. Scripta Materialia, 2011. **65**(5): p. 440-443.
114. Gorfman, S. and P.A. Thomas, *Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Journal of Applied Crystallography, 2010. **43**(6): p. 1409-1414.



115. Aksel, E., et al., *Monoclinic crystal structure of polycrystalline  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Applied Physics Letters, 2011. **98**(15): p. 152901-3.
116. Aksel, E., et al., *Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution x-ray diffraction*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(22): p. 222901-3.
117. Garg, R., A. Senyshyn, and R. Ranjan, *Complex structural phase transitions in slightly Ca modified  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(45): p. 455902.
118. Levin, I. and I.M. Reaney, *Nano- and Mesoscale Structure of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ : A TEM Perspective*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(16): p. 3445-3452.
119. Rao, B.N. and R. Ranjan, *Electric-field-driven monoclinic-to-rhombohedral transformation in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Physical Review B, 2012. **86**(13): p. 134103.
120. Luo, L., et al., *Raman spectroscopic study of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -x% $\text{BaTiO}_3$  single crystals as a function of temperature and composition*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(11): p. 113507-6.
121. Barick, B.K., et al., *Impedance and Raman spectroscopic studies of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$* . Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(35): p. 355402.
122. Kreisel, J., et al., *High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite*. Physical Review B, 2001. **63**(17): p. 174106.
123. Kreisel, J. and P. Bouvier, *High-pressure Raman spectroscopy of nano-structured  $\text{ABO}_3$  perovskites: a case study of relaxor ferroelectrics*. Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(7-8): p. 524-531.
124. Kreisel, J., et al., *High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Physical Review B, 2003. **68**(1): p. 014113.
125. Noheda, B., et al., *Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric 92% $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -8% $\text{PbTiO}_3$* . Physical Review Letters, 2001. **86**(17): p. 3891-3894.
126. Groting, M., S. Hayn, and K. Albe, *Chemical order and local structure of the lead-free relaxor ferroelectric*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(8): p. 2041-2046.
127. Burton, B.P. and E. Cockayne, *Prediction of the  $[\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}]\text{TiO}_3$  ground state*. AIP Conference Proceedings, 2001. **582**(1): p. 82-90.
128. Lee, J.-K., J.Y. Yi, and K.S. Hong, *Structural and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ -x $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  solid solution*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(8): p. 2850-2854.
129. Emel'yonav, S.M.e.a., *Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*. Soviet Physical Solid State, 1984. **26**(6): p. 1151-1152.
130. Sakata, K. and Y. Masuda, *Ferroelectric and antiferroelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  solid solution ceramics*. Ferroelectrics, 1974. **7**(1): p. 347-349.
131. Suchanicz, J., et al., *Axial Pressure Influence on Dielectric and Ferroelectric Properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramic*. physica status solidi (b), 2001. **225**(2): p. 459-466.
132. Roleder, K., et al., *The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(21): p. 5399.
133. Suchanicz, J., *Behaviour of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics in the a.c. electric field*. Ferroelectrics, 1998. **209**(1): p. 561-568.
134. Gomah-Pettry, J.-R., et al., *Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1165-1169.

135. Park, S.-E. and K.S. Hong, *Variations of Structure and Dielectric Properties on Substituting A-site Cations for  $Sr^{2+}$  in  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$* . Journal of Materials Research, 1997. **12**(08): p. 2152-2157.
136. Vakhrushev, S.B., et al., *Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate*. Ferroelectrics, 1985. **63**(1): p. 153-160.
137. East, J. and D.C. Sinclair, *Characterization of  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  using electric modulus spectroscopy*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(6): p. 422-425.
138. Karan, N.K., et al., *Raman spectral studies of  $Zr^{4+}$ -rich  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0.5 \leq x \leq 1.00$ ) phase diagram*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(4): p. 370-375.
139. Watanabe, Y., et al., *Phase transition temperatures and electrical properties of divalent ions ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$ ) substituted  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  ceramics*. Ceramics International, 2008. **34**(4): p. 761-764.
140. Frantti, J., et al., *Phase transitions of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics*. Physical Review B, 2002. **66**(6): p. 064108.
141. Ma, C. and X. Tan, *Phase diagram of unpoled lead-free  $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - xBaTiO_3$  ceramics*. Solid State Communications, 2010. **150**(33-34): p. 1497-1500.
142. Li, Y., et al., *Dielectric and ferroelectric properties of lead-free  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  ferroelectric ceramics*. Ceramics International, 2005. **31**(1): p. 139-142.
143. Gomah-Pettry, J.R., et al., *Ferroelectric relaxor behaviour of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - SrTiO_3$  ceramics*. physica status solidi (b), 2004. **241**(8): p. 1949-1956.
144. Hiruma, Y., et al., *Large electrostrain near the phase transition temperature of  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - SrTiO_3$  ferroelectric ceramics*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(26): p. 262904-3.
145. Krauss, W., et al., *Piezoelectric properties and phase transition temperatures of the solid solution of  $(1 - x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - xSrTiO_3$* . Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(8): p. 1827-1832.
146. Yashima, M. and R. Ali, *Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite  $CaTiO_3$* . Solid State Ionics, 2009. **180**(2-3): p. 120-126.
147. Guyot, F., et al., *High-temperature heat capacity and phase transitions of  $CaTiO_3$  perovskite*. Physics and Chemistry of Minerals, 1993. **20**(3): p. 141-146.
148. Redfern, S.A., *High-temperature structural phase transitions in perovskite*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996. **8**(43): p. 8267.
149. Kennedy, B.J., C.J. Howard, and B.C. Chakoumakos, *Phase transitions in perovskite at elevated temperatures-a powder neutron diffraction study*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**(6): p. 1479.
150. Ali, R. and M. Yashima, *Space group and crystal structure of the Perovskite  $CaTiO_3$  from 296 to 1720 K*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(9): p. 2867-2872.
151. Gillet, P., et al., *Phase changes and thermodynamic properties of  $CaTiO_3$ . Spectroscopic data, vibrational modelling and some insights on the properties of  $MgSiO_3$  perovskite*. Physics and Chemistry of Minerals, 1993. **20**(3): p. 159-170.
152. Lemanov, V.V., et al., *Perovskite  $CaTiO_3$  as an incipient ferroelectric*. Solid State Communications, 1999. **110**(11): p. 611-614.
153. Zelezny, V., et al., *Temperature dependence of infrared-active phonons in  $CaTiO_3$ : A combined spectroscopic and first-principles study*. Physical Review B, 2002. **66**(22): p. 224303.
154. Eklund, C.J., C.J. Fennie, and K.M. Rabe, *Strain-induced ferroelectricity in orthorhombic  $CaTiO_3$  from first principles*. Physical Review B, 2009. **79**(22): p. 220101.

155. Cao, G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications* 2004: Imperial College Press.
156. Fu, Y.-P., Y.-H. Su, and C.-H. Lin, *Comparison of microwave-induced combustion and solid-state reaction for synthesis of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  powders and their electrochemical properties*. *Solid State Ionics*, 2004. **166**(1-2): p. 137-146.
157. Sengupta, S. and S.M. Green, *Pulsed laser ablation of ferroelectric composites for phased array antenna applications*. *Applied Surface Science*, 1998. **127–129**(0): p. 486-490.
158. Kong, L.B., et al., *Reaction sintering of partially reacted system for PZT ceramics via a high-energy ball milling*. *Scripta Materialia*, 2001. **44**(2): p. 345-350.
159. Lee, S.E., et al., *Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT*. *Acta Materialia*, 1999. **47**(9): p. 2633-2639.
160. Jo, W., et al., *Evolving morphotropic phase boundary in lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  piezoceramics*. *Journal of Applied Physics*, 2011. **109**(1): p. 014110-7.
161. Aksel, E., et al., *Defect structure and materials "hardening" in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$  ferroelectrics*. *Applied Physics Letters*, 2010. **97**(1): p. -.
162. Davies, M., E. Aksel, and J.L. Jones, *Enhanced High-Temperature Piezoelectric Coefficients and Thermal Stability of Fe- and Mn-Substituted  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. **94**(5): p. 1314-1316.
163. Yuan, Y., et al., *Effects of Ca and Mn Additions on the Microstructure and Dielectric Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  Ceramics*. *Journal of Electronic Materials*, 2011. **40**(11): p. 2234-2239.
164. Sung, Y.S., et al., *Roles of lattice distortion in  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  -  $x\text{BaTiO}_3$  ceramics*. *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(20): p. 202901-202901-3.
165. Datta, K., K. Roleder, and P.A. Thomas, *Enhanced tetragonality in lead-free piezoelectric  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $x\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  solid solutions where  $x = 0.05$ - $0.40$* . *Journal of Applied Physics*, 2009. **106**(12): p. 123512-5.
166. Said Senda, et al., *Raman spectroscopy study of the  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system*. *Materials Letters*, 2004. **58**(9): p. 1405-1409.
167. Hirata, T., K. Ishioka, and M. Kitajima, *Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Mg}; 0 \leq x \leq 1$ )*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996. **124**(2): p. 353-359.
168. Zheng, H., et al., *Raman spectroscopy of B-site order-disorder in  $\text{CaTiO}_3$ -based microwave ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. **23**(14): p. 2653-2659.
169. Bahuguna Saradhi, B.V., et al., *Impedance spectroscopic studies in ferroelectric  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$* . *Materials Science and Engineering: B*, 2003. **98**(1): p. 10-16.
170. Ranson, P., et al., *The various phases of the system  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ —A Raman scattering study*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005. **36**(9): p. 898-911.
171. Hennings, D.F.K. and H. Schreinemacher, *Ca-acceptors in dielectric ceramics sintered in reductive atmospheres*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995. **15**(8): p. 795-800.
172. Thomas, P.A., et al., *Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  and Ba-doped  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . *Solid State Sciences*, 2010. **12**(3): p. 311-317.
173. Woodward, D.I. and I.M. Reaney, *Electron diffraction of tilted perovskites*. *Acta Crystallographica Section B*, 2005. **61**(4): p. 387-399.
174. Glazer, A., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. *Acta Crystallographica Section B*, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.

175. Li, M., et al., *A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Nat Mater, 2014. **13**(1): p. 31-35.
176. Ge, W., et al., *Influence of dc-bias on phase stability in Mn-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -5.6 at. % $\text{BaTiO}_3$  single crystals*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(16): p. 162903-3.
177. Suchanicz, J., I. Jankowska-Sumara, and T. Kruzina, *Raman and infrared spectroscopy of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  ceramics*. Journal of Electroceramics, 2011. **27**(2): p. 45-50.
178. Siny, I.G., et al., *A central peak in light scattering from the relaxor-type ferroelectric  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Physica B: Condensed Matter, 2001. **293**(3-4): p. 382-389.
179. Migoni, R., H. Bilz, and D. Bäuerle, *Origin of Raman Scattering and Ferroelectricity in Oxidic Perovskites*. Physical Review Letters, 1976. **37**(17): p. 1155-1158.
180. Hiruma, Y., H. Nagata, and T. Takenaka, *Detection of morphotropic phase boundary of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$  solid-solution ceramics*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(5): p. 052903-3.
181. Wakimoto, S., et al., *Ferroelectric ordering in the relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  as evidenced by low-temperature phonon anomalies*. Physical Review B, 2002. **65**(17): p. 172105.
182. Valot, C., *Diffraction des Rayons X et Microstructure en Domaines Ferroélectriques : Cas de  $\text{BaTiO}_3$* , 1996, thèses, Université de Bourgogne. p. 230.
183. Ge, W., et al., *Electric field dependent phase stability and structurally bridging orthorhombic phase in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $x\%\text{BaTiO}_3$  crystals near the MPB*. Solid State Communications, 2011. **151**(1): p. 71-74.
184. Daniels, J.E., et al., *Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93% $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -7%  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramic*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(3): p. 032904-3.
185. Tan, X., et al., *Can an Electric Field Induce an Antiferroelectric Phase Out of a Ferroelectric Phase?* Physical Review Letters, 2010. **105**(25): p. 255702.
186. Tan, X., et al., *Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in mechanically confined  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$* . Physical Review B, 2010. **81**(1): p. 014103.
187. Park, S.-E., et al., *Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(4): p. 1798-1803.
188. Zeuch, D.H., S.T. Montgomery, and D.J. Holcomb, *Uniaxial compression experiments on lead zirconate titanate 95/5-2Nb ceramic: Evidence for an orientation-dependent, "maximum compressive stress" criterion for onset of the ferroelectric to antiferroelectric polymorphic transformation*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(03): p. 689-703.
189. Avdeev, M., et al., *Pressure-induced ferroelectric to antiferroelectric phase transition in  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$* . Physical Review B, 2006. **73**(6): p. 064105.
190. Bai, F., et al., *X-ray and neutron diffraction investigations of the structural phase transformation sequence under electric field in 0.7 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ -0.3 $\text{PbTiO}_3$  crystal*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(3): p. 1620-1627.
191. Vanderbilt, D. and M.H. Cohen, *Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory*. Physical Review B, 2001. **63**(9): p. 094108.
192. Hatch, D.M., et al., *Antiferrodistortive phase transition in  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ : Space group of the lowest temperature monoclinic phase*. Physical Review B, 2002. **65**(21): p. 212101.

193. Guo, R., et al., *Origin of the High Piezoelectric Response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* . Physical Review Letters, 2000. **84**(23): p. 5423-5426.
194. Wang, X., H.L.-W. Chan, and C.-I. Choy, *Piezoelectric and dielectric properties of CeO<sub>2</sub>-added  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$  lead-free ceramics*. Solid State Communications, 2003. **125**(7-8): p. 395-399.
195. Chu, B.-J., et al., *Electrical properties of  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $BaTiO_3$  ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(13): p. 2115-2121.
196. Raymond, O., et al., *Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(8): p. -.
197. Tang, X.G., K.H. Chew, and H.L.W. Chan, *Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$  relaxor ferroelectric ceramics*. Acta Materialia, 2004. **52**(17): p. 5177-5183.
198. Tagantsev, A.K., *Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics*. Physical Review Letters, 1994. **72**(7): p. 1100-1103.
199. Kiat, J.M., G. Calvarin, and J. Schneck, *Coexistence of the 1q and 2q incommensurate phases and memory effect in barium sodium niobate*. Physical Review B, 1994. **49**(2): p. 776-785.
200. Zhao, M.-L., et al., *Grain-Size Effect on the Dielectric Properties of  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$* . Chinese Physics Letters, 2003. **20**(2): p. 290.
201. Siny, I.G., C.S. Tu, and V.H. Schmidt, *Critical acoustic behavior of the relaxor ferroelectric  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$  in the intertransition region*. Physical Review B, 1995. **51**(9): p. 5659-5665.
202. Fousek, J. and L.E. Cross, *Domain-related problems of ferroelectric ceramics*. Ceramics International, 2004. **30**(7): p. 1169-1173.
203. Klein, N., et al., *A study of the phase diagram of  $(K,Na,Li)NbO_3$  determined by dielectric and piezoelectric measurements, and Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(1): p. 014112-8.

*Annexe*

## Annexe A: Valeurs des paramètres de maille et les volumes correspondants obtenus par DRX

Les poudres synthétisées ont été analysées par diffraction des rayons X à température ambiante. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés par le logiciel Topas 2-1 afin de déterminer les paramètres de maille et les volumes correspondants de chaque solution solide.

Les tableaux ci-dessous représentent les valeurs des paramètres de mailles, les volumes et les distorsions orthorhombiques correspondantes obtenus après fit.

Composition en fraction x / (1-x)NBT – xCT	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$a_R$ (Å)
0,00	5,48883	13,48790	351,912	3,8811
0,01	5,48684	13,48532	351,590	3,8797
0,05	5,48108	13,46805	350,403	3,8757
0,07	5,48085	13,44829	349,859	3,8755

Composition en fraction x / (1-x)NBT – xCT	$a_o$ (Å)	$b_o$ (Å)	$c_o$ (Å)	$V_O$ (Å <sup>3</sup> )	$c_o/a_o$
0,15	5,48469	7,74137	5,45287	231,524	0,99420
0,20	5,47958	7,73510	5,44424	230,755	0,99355
0,22	5,47796	7,73284	5,44249	230,545	0,99352
0,25	5,47502	7,72873	5,43792	230,1051	0,99322
0,27	5,47385	7,72621	5,43727	229,954	0,99332
0,30	5,47115	7,72152	5,43303	229,522	0,99303
0,35	5,46721	7,71386	5,42874	228,948	0,99296
0,45	5,457270	7,70573	5,42300	228,049	0,99372
0,55	5,452480	7,69557	5,41373	227,160	0,99289
0,65	5,449610	7,681630	5,402900	226,1760	0,99143
0,75	5,448050	7,667680	5,398630	225,5221	0,99093
0,85	5,444566	7,653970	5,389250	224,5840	0,98984
0,95	5,442922	7,644680	5,383056	223,9858	0,98900
1,00	5,441618	7,641541	5,381588	223,7790	0,98897

*Tableau I : Paramètres de maille (obtenue d'après les fiches ICDD sous forme hexagonale et orthorhombique) des solutions solides poudres (1-x)NBT – xCT analysées par rayons X à température ambiante.*

La conversion de la maille hexagonale en une maille rhomboédrique et la maille orthorhombique en une maille pseudo-cubique nous donne les valeurs suivantes :

Composition en fraction $x / (1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$	$a_R (\text{Å})$	$a_{pc} (\text{Å}^o)$	$b_{pc} (\text{Å}^o)$	$c_{pc} (\text{Å}^o)$
0,00	3,8811	---	---	---
0,01	3,8797	---	---	---
0,05	3,8757	---	---	---
0,07	3,8755	---	---	---
0,15	---	3,8783	3,8707	3,8558
0,20	---	3,8746	3,8675	3,8497
0,22	---	3,8735	3,8664	3,8484
0,25	---	3,8714	3,8644	3,8452
0,27	---	3,8706	3,8631	3,8447
0,30	---	3,8687	3,8608	3,8417
0,35	---	3,8659	3,8569	3,8387
0,45	---	3,8589	3,8529	3,8346
0,55	---	3,8555	3,8478	3,8281
0,65	---	3,8535	3,8408	3,8204
0,75	---	3,8524	3,8338	3,8174
0,85	---	3,8499	3,8270	3,8108
0,95	---	3,8487	3,8223	3,8064
1,00	---	3,8478	3,8208	3,8054

**Tableau II :** Valeurs des paramètres de maille convertit en maille rhomboédrique et pseudo-cubique.

Les volumes de la maille de toutes les solutions solides correspondantes sont représentés dans le tableau ci-dessous :

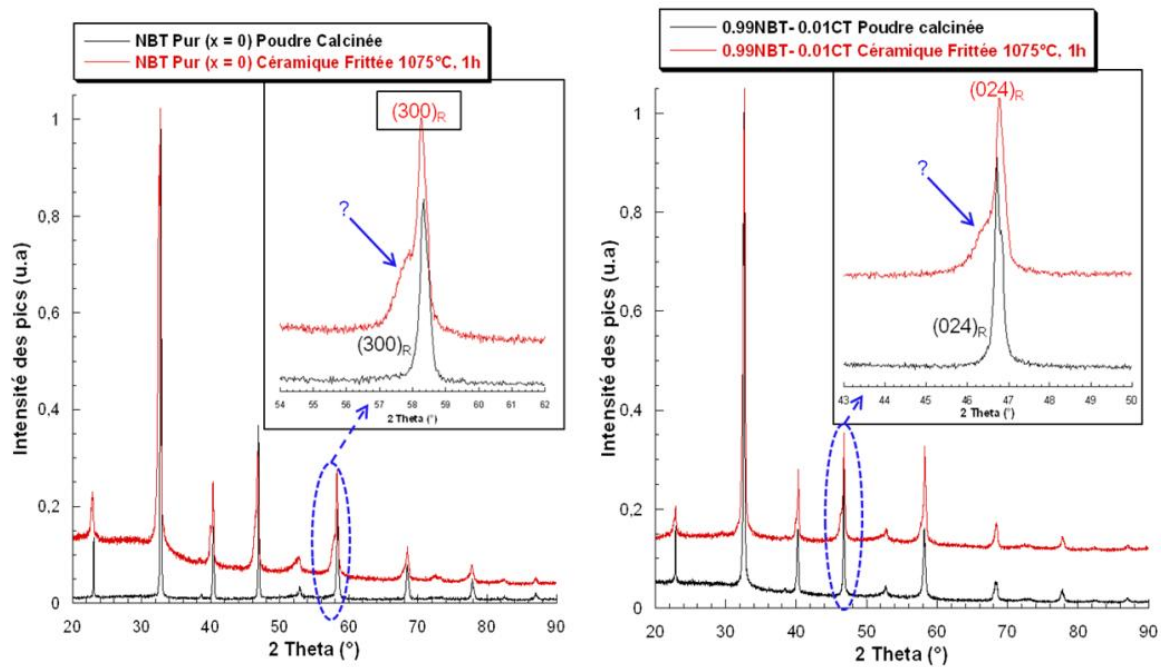
Compositions : $x$ en $\text{Ca}^{2+}$	Volume ( $\text{Å}^3$ )
0,00	58,652
0,01	58,598
0,05	58,401
0,07	58,310
0,15	57,881
0,20	57,689
0,22	57,636
0,25	57,526
0,27	57,488
0,30	57,381
0,35	57,237
0,45	57,012
0,55	56,790
0,65	56,544
0,75	56,381
0,85	56,146
0,95	55,996

**Tableau III :** Volume de la maille de toutes les solutions solides du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ . Notons que le volume hexagonal est divisé par 6 ( $V_H/6$ ) et le volume orthorhombique est divisé par 4 ( $V_O/4$ ).



## Annexe B: Diffraction des rayons X des céramiques $x = 0$ et $0,01$

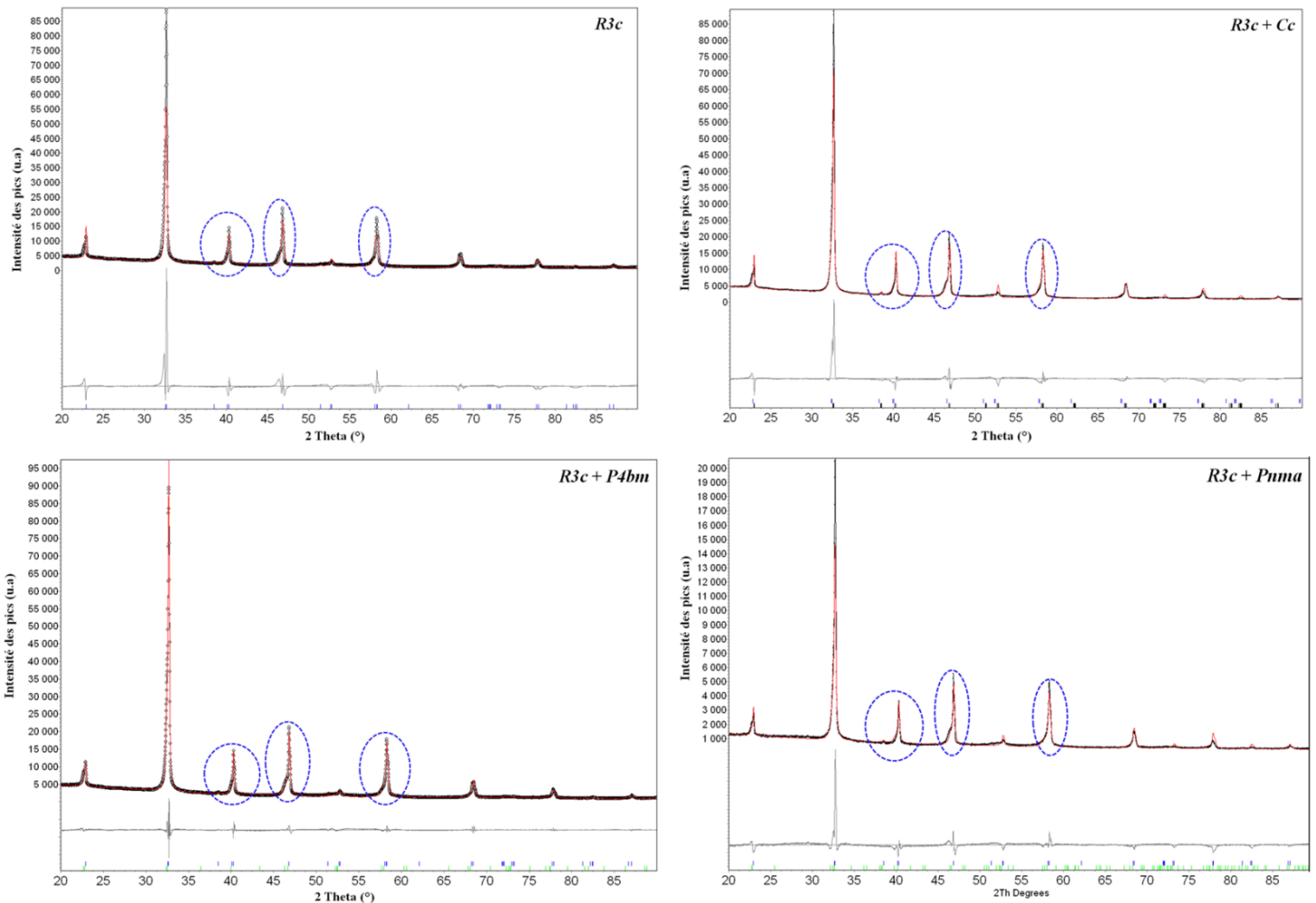
Les diffractogrammes X des céramiques de NBT pur ( $x = 0$ ) et  $x = 0,01$  à température ambiante révèlent une grande différence avec celles des poudres correspondantes. Des éclatements des raies ont été détectés dans les céramiques et ressemblent à celle de la céramique  $x = 0.05$ . Pour une meilleure résolution de la phase secondaire, les diffractogrammes ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 3 heures.



**Figure 1 :** Évolution des diffractogrammes X des céramiques frittées par rapport à leurs poudres correspondantes du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT} / x = 0$  et  $0,01$ . La figure inset représente une comparaison des profils des raies  $(300)_R$  et  $(024)_R$  entre les poudres et les céramiques qui montrent un éclatement des raies.

## Annexe C: Affinement de Rietveld de diffraction X de la céramique $x = 0,05$ avec différents modèles structuraux

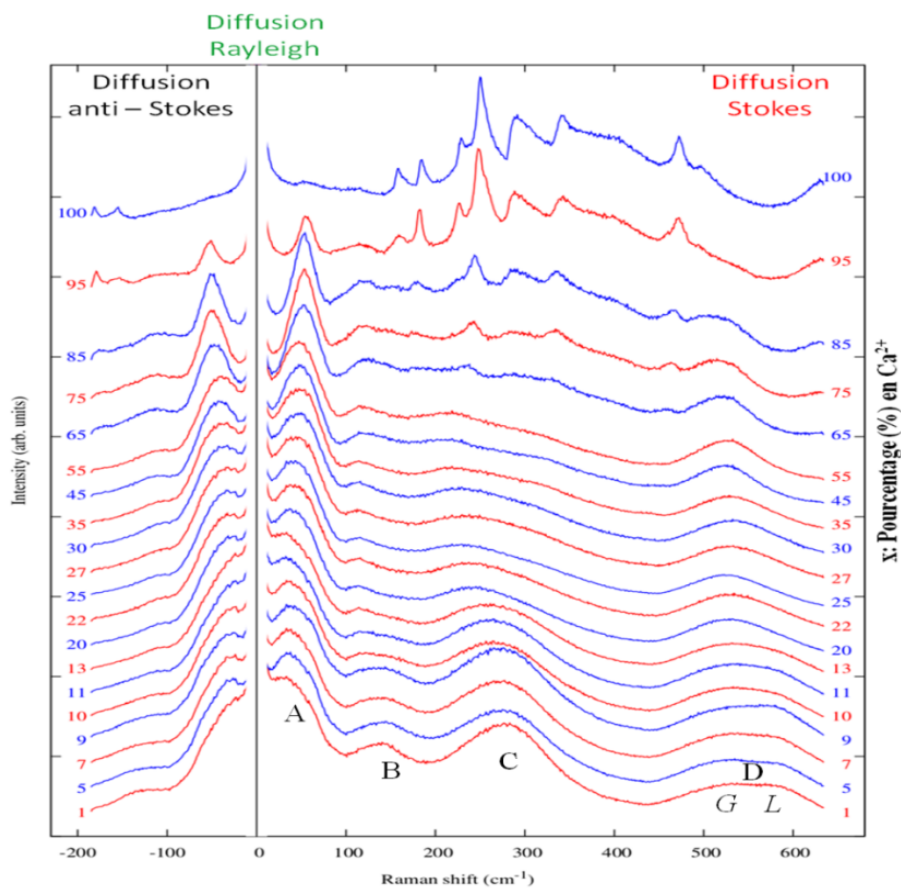
La figure II représente les résultats des affinements par la méthode de Rietveld ainsi que l'adéquation du modèle proposé afin de mettre en évidence la structure de la nouvelle phase formée dans le matériau de base. Malgré les différentes phases proposées et des affinements, on présente quatre modèles seulement. Notons que ce fit est effectué en mode structure.



**Figure II:** Affinement de Rietveld avec tous les modèles structuraux proposés (*R3c*, *R3c + Cc*, *R3c + P4bm* et *R3c + Pnma*) de diffraction des rayons X du  $0,95\text{NBT} - 0,05\text{CT}$  céramique frittée.

## Annexe D: Évolution des spectres Raman des céramiques (1-x)NBT – xCT en fonction du taux de dopage Ca<sup>2+</sup> à température ambiante

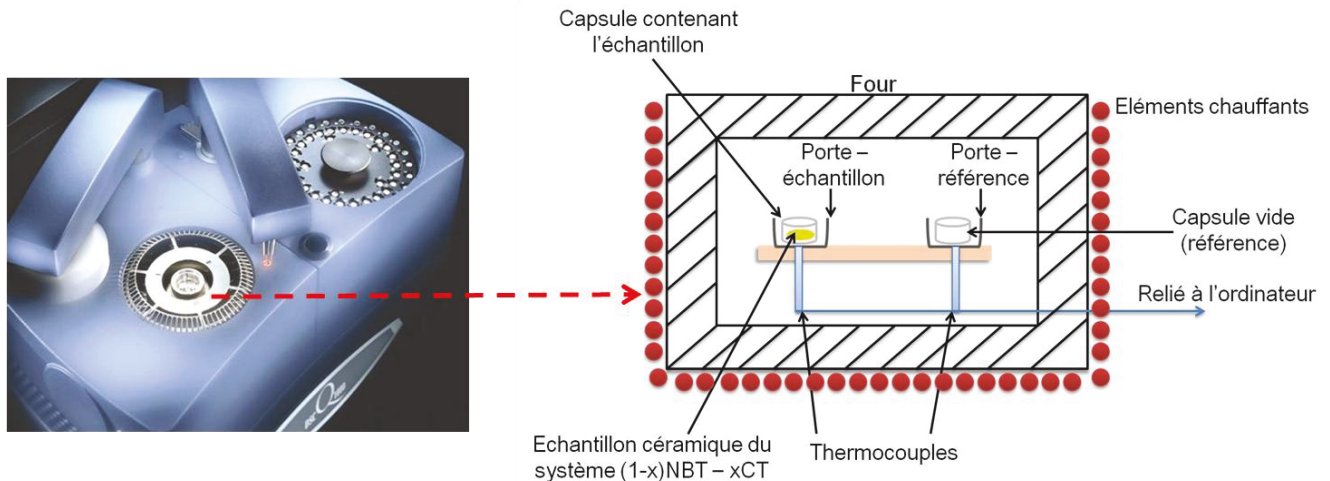
Comme dans le cas des poudres, les céramiques massives du système (1-x)NBT – xCT ont été analysées par spectroscopie Raman à température ambiante (figure III), afin d'identifier l'influence de Ca<sup>2+</sup> sur les propriétés vibrationnelles en site-A. L'évolution des spectres a été étudiée par un fit pour chaque bande de vibration afin de suivre les changements produits en fonction du dopage. Ce fit est réalisé sur les pastilles frittées car l'objectif final et l'utilisation des matériaux se concentrent sur les céramiques.



**Figure III :** Variation des spectres Raman à température ambiante pour les céramiques (1-x)NBT – xCT.

## Annexe E: Principe de mesure thermique DSC

Les transitions de phase dans les céramiques synthétisées ont été aussi détectées par une analyse thermique (DSC). La technique utilisée dans cette étude est du type **DSC Q100 TA instruments**, qui est représentée par le schéma de la figure IV.



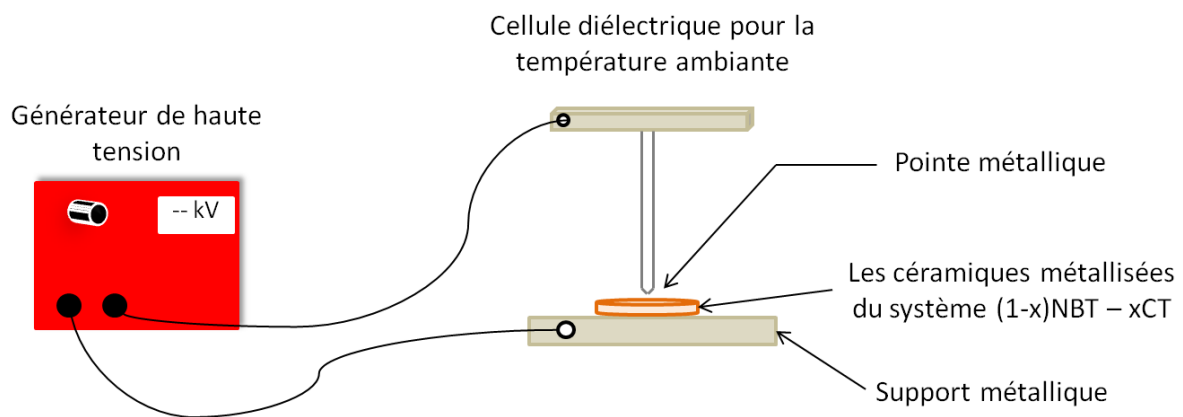
*Figure IV : Prince de mesure par DSC.*

L'échantillon et la référence ont été placés sur un support spécifique (surface conductrice de chaleur), séparés par une plaque d'alumine. Le flux de chaleur est assuré par les éléments chauffant du four. Il est conduit à partir de la surface conductrice à travers un thermocouple placé entre la porte-échantillon et la référence. Par conséquent, les températures de ces deux derniers sont contrôlées. Un dissipateur de chaleur est conçu spécialement pour maintenir avec précision une température uniforme à la surface conductrice de chaleur. Le flux de chaleur passant à travers du thermocouple est proportionnel à la différence de température entre les deux extrémités de surfaces conductrices (porte-échantillon et référence). La différence mesurée entre le support d'échantillon et la référence est détectée par DSC. Elle sort comme un signal ou courbe DSC qui traduit la différence entre la température de l'échantillon à celle de référence. Ceci indique une transition de phase qui aura lieu dans l'échantillon étudié.

## Annexe F: Technique de polarisation des céramiques $x = 0,05$ et $x = 0,07$

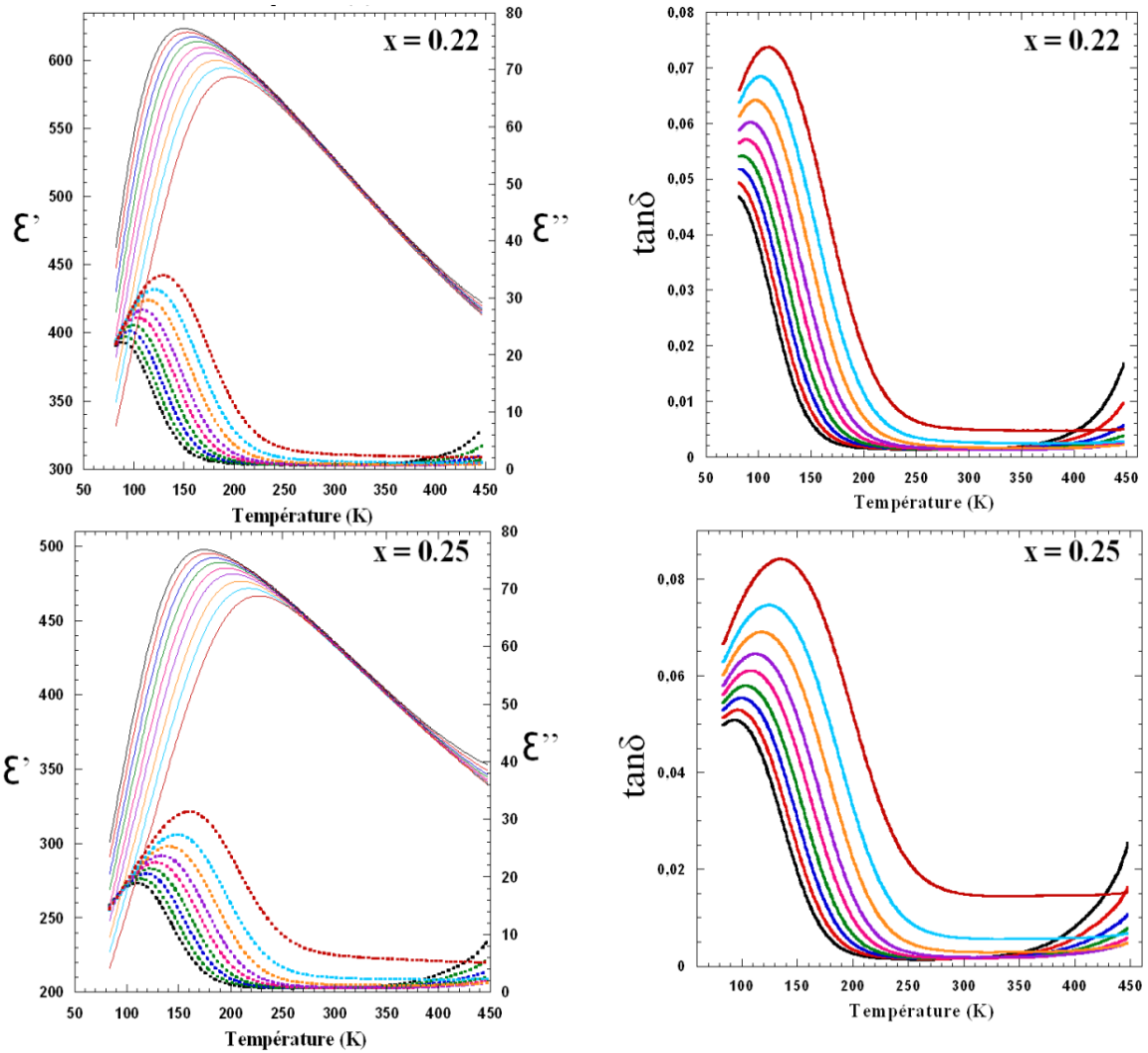
Toutes les céramiques ont été polies mécaniquement afin d'obtenir deux faces parallèles. Ensuite elles subissent un recuit à 600°C pendant 1 heure, afin d'éliminer les contraintes mécaniques résiduelles à la fin du polissage. Les propriétés physiques et structurales des pastilles polies ne diffèrent pas de celles de départ, ceci a été révélé par DRX.

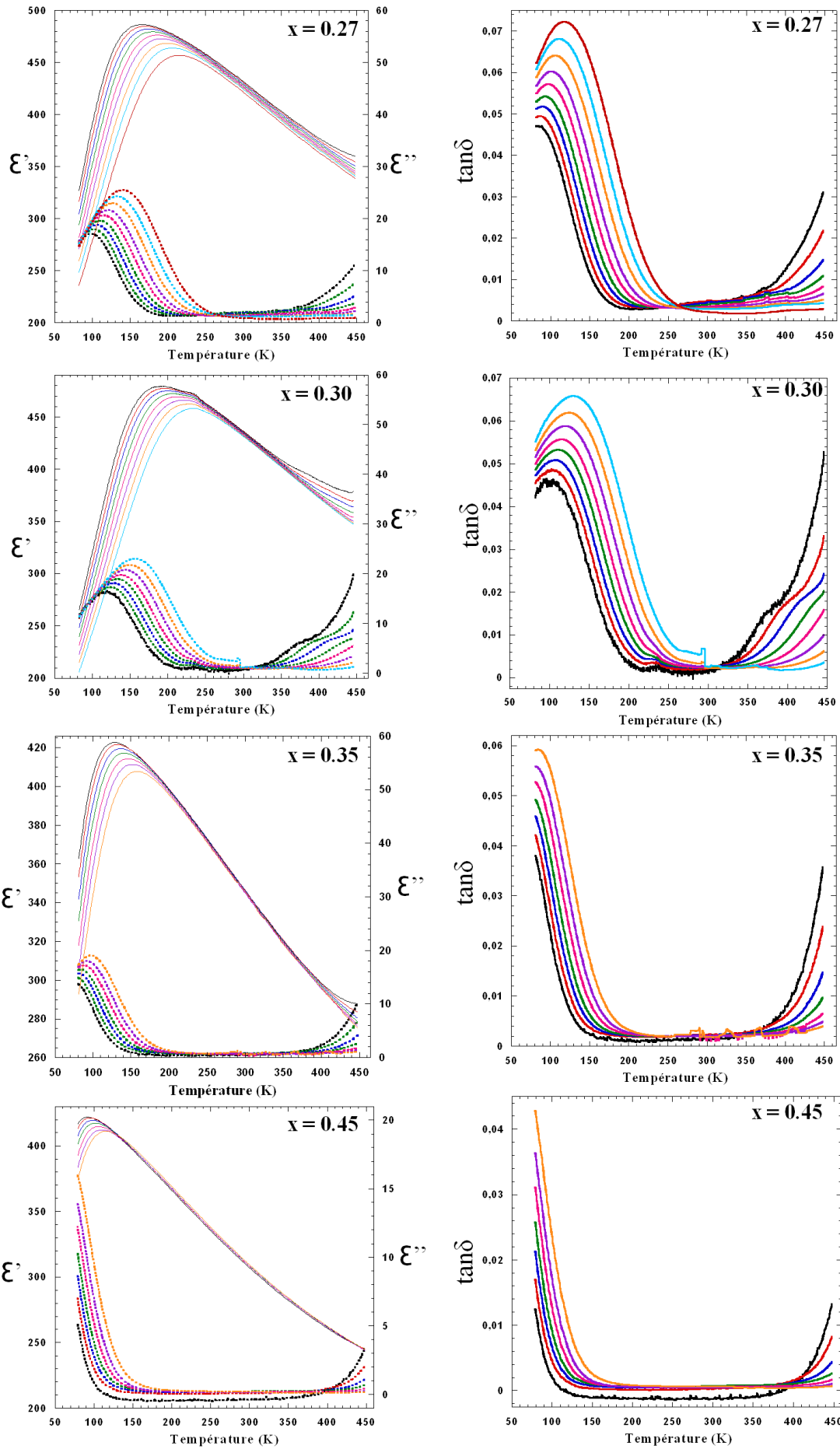
Par suite, la polarisation a été faite à température ambiante sous un champ (dc) croissant de 5, 10, 15 et 20 kV/cm pendant 30 minutes, puis un court-circuit de 10 minutes a été établi. Le dispositif expérimental est donné dans la figure V. **Toutes les mesures DRX ont été faites sans champ (après polarisation)**. Notons qu'après chaque polarisation l'échantillon subit un traitement thermique pendant une demi-heure à 150°C pour dépolier le matériau.

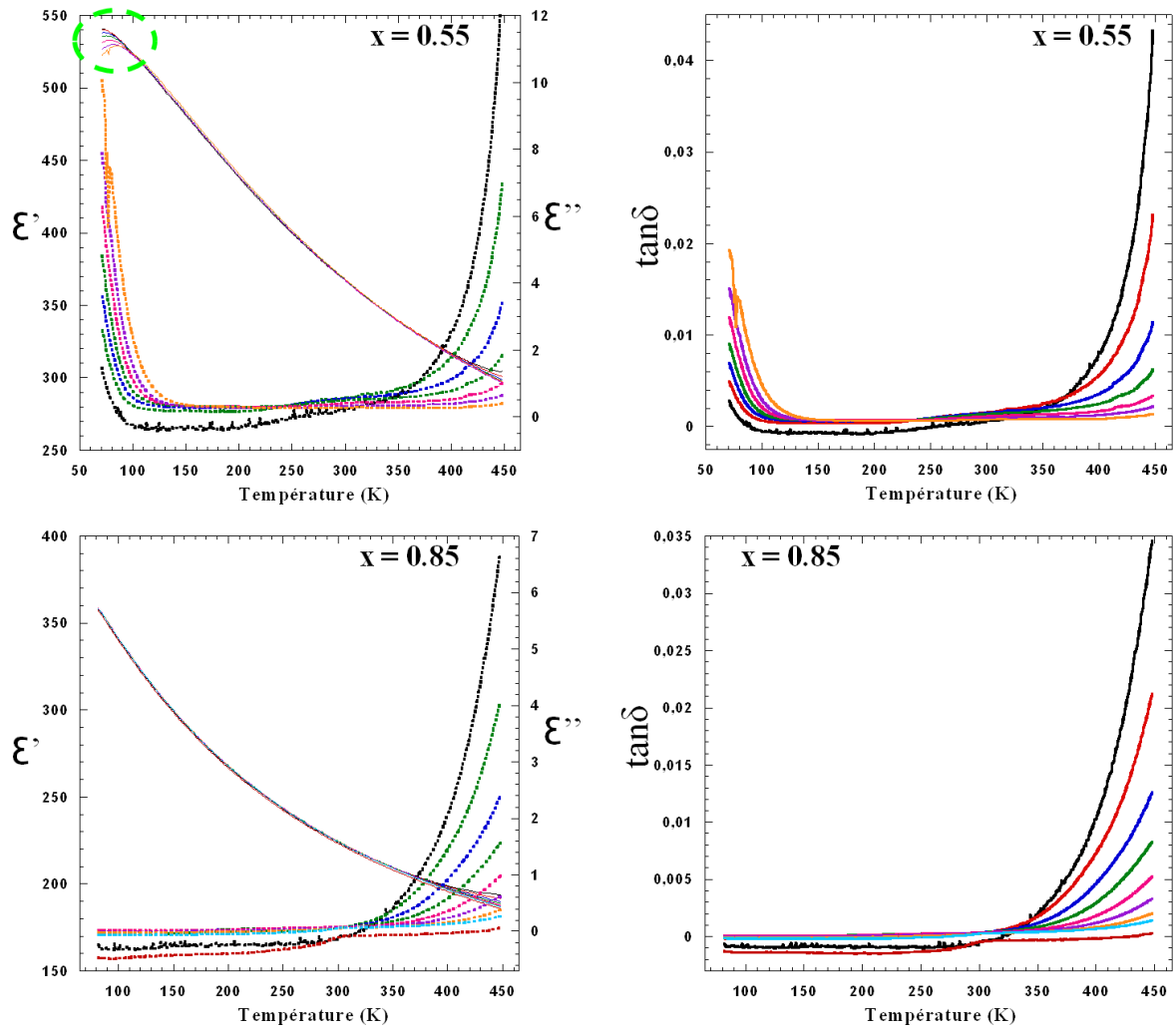


**Figure V :** Schéma du dispositif de polarisation des céramiques polies à température ambiante.

**Annexe G: Résultats des mesures diélectriques pour les céramiques (1-x)NBT – xCT de la région II ( $0,15 \leq x \leq 0,85$ )**

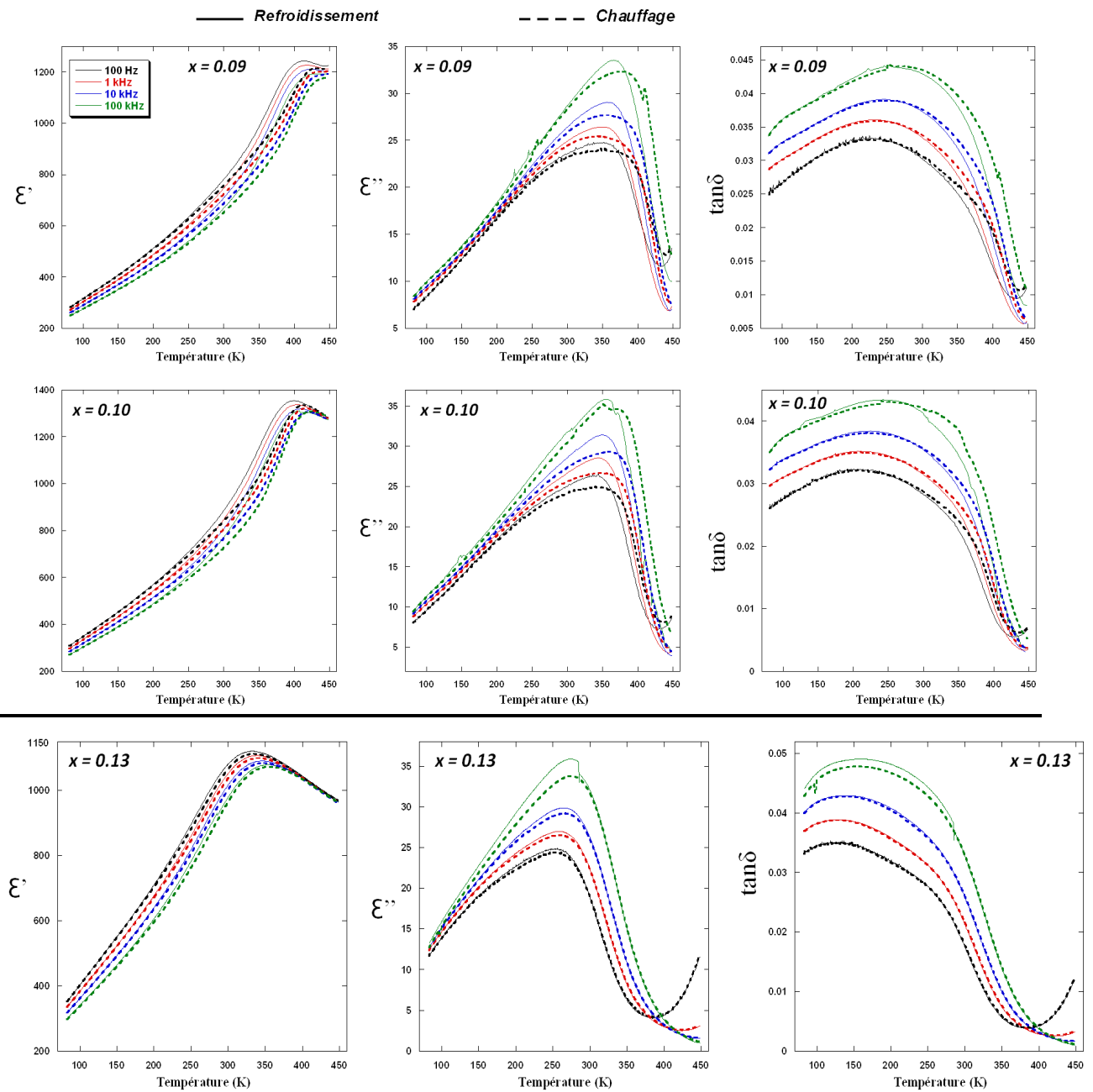








## Annexe G: Résultats des mesures diélectriques pour les céramiques (1-x)NBT – xCT de la région III ( $0,09 \leq x \leq 0,13$ )



## Résumé :

Les solutions solides  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) –  $x\text{CaTiO}_3$  (CT) ont été étudiées par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage, spectroscopie d'impédance et DSC. Ce sont des matériaux présentant la structure cristalline pérovskite. L'étude révèle la complexité mais aussi la richesse des phénomènes physiques dans cette famille de composés : les séquences des transitions de phases, l'influence du dopant  $\text{Ca}^{2+}$  sur les propriétés physico-chimiques du matériau, la relation étroite entre propriétés diélectriques et caractéristiques structurales. Des solutions solides  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$ , avec  $0 \leq x \leq 1,00$ , ont été synthétisées par voie solide classique puis frittées selon une procédure spécifique dans un milieu confiné pour éviter toute perte de sodium et de bismuth. Les caractéristiques cristallines des solides obtenus imposent clairement de distinguer trois domaines suivant les valeurs de  $x$ . En effet, pour les valeurs croissantes de  $x$  et à la température ambiante, on observe un premier domaine (Région I, pour  $x \leq 0,07$ ) dans lequel le solide obtenu est une solution solide de structure cristalline, de groupe d'espace **R3c**, identique à celle de NBT pur. Pour les valeurs les plus élevées de  $x$  (Région II, pour  $x \geq 0,15$ ), le solide obtenu est une solution solide de structure cristalline, de groupe d'espace **Pnma**, identique à celle de CT pur. Enfin, entre ces deux domaines (Région III,  $0,09 \leq x \leq 0,13$ ), les solides obtenus sont biphasés, **R3c + Pnma**, en se limitant aux appellations des groupes d'espace des phases formées.

Dans la région I, lors du chauffage, la séquence des transitions de phases **R3c** → **P4bm** → **Pm3m** est mise en évidence; les températures des transitions se déplacent vers les plus basses températures quand la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  augmente. Les solides sont ferroélectriques à l'ambiante puis développent un caractère relaxeur, par coexistence de deux phases, avec l'augmentation de la température. Dans la région II, les solides révèlent un comportement relaxeur dès l'ambiante. Une transition de phase diffuse au sein de la phase orthorhombique Pnma est toutefois mise en évidence ; le solide passe d'un état relaxeur à un état paraélectrique tout en conservant, a priori, la même structure cristalline. Le phénomène de relaxation dans ces composés est expliqué par la formation de micros ou nanorégions polaires. La région III, quant à elle, est caractérisée par l'apparition d'une hystérésis thermique mise en évidence pour la première fois ; elle est expliquée par la relation entre la microstructure cristalline et les propriétés diélectriques. Enfin, l'ensemble de nos résultats a été regroupé dans un diagramme de phase original en composition et en température.

**Mots clefs :** *solution solide  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) –  $x\text{CaTiO}_3$ , pérovskite, transitions de phases, dopant  $\text{Ca}^{2+}$ , diélectriques, ferroélectriques, relaxeurs, hystérésis thermique.*

## Abstract:

The solid solutions  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) –  $x\text{CaTiO}_3$  (CT) were studied by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy and DSC. These materials have a perovskite crystalline structure. This study reveals not only the complexity but also the richness of physical phenomena in these compounds: phases transitions sequences, the  $\text{Ca}^{2+}$  effect on the physical-chemistry properties and the relation between dielectric properties and crystalline structure. Thereby,  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$  solid solutions ( $0 \leq x \leq 1.00$ ) were synthesized by chemical solid route, then they were sintered by a particular procedure in order to avoid sodium and bismuth volatilization. The solid crystalline characteristics obtained prove clearly the necessity to distinguish three fields as a function of  $x$  values. First of all, for increasing  $x$  at room temperature, there is a first region so called region I ( $x \leq 0.07$ ), wherein the crystalline structure of solid solutions obtained has a space group **R3c** identical to that of pure NBT. For the highest values of  $x$ , (Region II,  $x \geq 0.15$ ), the solid obtained has a space group **Pnma**, identical to that of pure CT. Finally, between these two regions, ( $0.09 \leq x \leq 0.13$ ), the solid solutions obtained are biphasic, **R3c + Pnma**, limited to appellations of the space groups formed phases.

In region I, upon heating, phase transition sequence **R3c** → **R3c + Pnma** → **Pnma** was determined; the corresponding transition temperatures move to low values with increasing  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. These solids are ferroelectric at room temperature and then develop a relaxor character, by coexistence of two phases, with increasing temperature. In region II, these solids reveal a relaxor behavior at room temperature. However, a diffuse phase transition within the orthorhombic phase Pnma has been identified; the solid changes from relaxor to paraelectric while maintaining the same crystal structure. This phenomenon was explained by the formation of micro or nano-polar regions. Region III, demonstrated for the first time, is characterized by thermal hysteresis, and explained by the relation between crystalline microstructure and dielectric properties. Finally, all our results were assembled in an original phase diagram as a function of concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  dopant and temperature.

**Keywords:**  *$(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) –  $x\text{CaTiO}_3$  (CT) solid solution, perovskite, phases transition,  $\text{Ca}^{2+}$  doping, dielectric, ferroelectric, relaxor, thermal hysteresis.*