

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie - Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : **Matériaux céramiques et traitements de surface**

présentée par :

Vincent DORCET

Le 15 janvier 2008

*Etude de la relation entre structure et propriétés des
pérovskites pseudo-cubiques du système*

$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - BiFeO_3$

Sous la direction de M. Gilles Troliard et M. Pascal Marchet

JURY :

Président :	M. Thierry Chartier	Directeur de Recherche CNRS – SPCTS Limoges
Rapporteurs :	M. Mario Maglione	Directeur de Recherche CNRS – ICMCB Bordeaux
	M. Jens Kreisel	Chargé de Recherche CNRS – LMGP Grenoble
Examineurs :	Mme Danièle Mercurio	Professeur émérite – SPCTS limoges
	M. Philippe Boullay	Chargé de Recherche CNRS – CRISMAT Caen
	M. Gilles Troliard	Professeur – SPCTS Limoges
	M. Pascal Marchet	Maître de Conférences – SPCTS Limoges
Invité :	M. Jean-Pierre Mercurio	Professeur honoraire – SPCTS Limoges

A ma famille

Ce travail de recherche a été réalisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au sein du laboratoire de Science de Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS UMR6638), dirigé par le Directeur de Recherche CNRS Thierry Chartier. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présider le jury de cette thèse. Je remercie également le Conseil Régional du Limousin pour son support financier.

Je tiens avant tout à remercier Monsieur Gilles Troliard, Professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Pascal Marchet, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, qui ont bien voulu m'encadrer lors de ces trois dernières années, pour leurs conseils avisés et leur grande disponibilité.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame Danièle Mercurio, Professeur Emérite de l'Université de Limoges, pour ses précieux conseils, ses remarques éclairées, sa rigueur scientifique et pour avoir bien voulu participer au jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur Jens Kreisel, Chargé de Recherche CNRS au LMGP de Grenoble, et Monsieur Mario Maglione, Directeur de Recherche CNRS à ICMCB de Bordeaux, qui ont accepté de corriger ma thèse et d'en être les rapporteurs.

Toute ma profonde reconnaissance va aussi vers Monsieur Philippe Boullay, Chargé de Recherche CNRS au laboratoire CRISMAT de Caen, sans qui ce mémoire ne serait pas ce qu'il est.

A Monsieur Octavio Peña, j'exprime ma profonde reconnaissance pour ce qu'il m'a appris sur le magnétisme.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Bernard Soulestin pour tout le temps qu'il a passé à préparer mes échantillons MET.

J'exprime également ma reconnaissance au personnel du laboratoire qui de près ou de loin à contribuer au bon déroulement de cette thèse.

Je voudrais aussi remercier Martine et Mickaël Lanique pour leur bonne humeur communicative et les folles parties de poker que Mickaël a toujours eu la courtoisie de perdre en premier.

Enfin je n'oublie pas tous mes petits camarades sans qui ces trois années auraient été beaucoup moins fun, tout d'abord ceux du bureau : David Marchat (l'ombre), Vincent Salles (le roi du jeu de mot à deux balles), Christian Sallé (monsieur cinéma), David Tingaud (le métaleu), Mathieu Gendre (jitterbug), Guillaume Di Vita (mon soufre douleur préféré) et Guillaume Lévêque (Guillaumette); et tous les autres : Mickaël Palard (Palardou), Emilie Béchade, Petra Zamazalova, Sirine Cheraidi, Nathalie Douard, Rémi Boulesteix, Jenny Tellier, Fabien Remondière, Marie Bousquet. A vous tous Merci.

Table des matières

Introduction	13
PARTIE I: ETAT DE L'ART	19
Chapitre I : Généralités sur la structure des pérovskites et sur leurs propriétés d'usage	21
I - Approche structurale	23
I - 1 : La structure pérovskite prototype.....	23
I - 2 : Critère de stabilité de la structure pérovskite	24
I - 3 : Les écarts à la structure prototype.....	25
II - Propriétés des composés ferroélectriques et affiliés	27
II - 1 : Symétrie et propriétés	28
II - 2 : Transitions de phases dans les ferroélectriques	29
II - 3 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.....	37
II - 4 : Piézoélectricité dans les céramiques ferroélectriques.....	38
II - 5 : Antiferroélectricité.....	39
III - Quelques systèmes chimiques de type pérovskites pseudo-cubiques et notions de solution solide	40
IV - Les pérovskites de type relaxeurs ferroélectriques.....	43
Chapitre II : Les composés étudiés	49
I - Le composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)	51
I - 1 : Aspects structuraux	51
I - 2 : Propriétés diélectriques et ferroélectriques	57
II - Le composé BiFeO_3 (BF).....	61
PARTIE II: ETUDE DU SYSTEME NBT-BF	67
Chapitre III : Préparation des composés du système NBT-BF	69
I - Synthèse des poudres.....	71
II - Cas particulier de BiFeO_3	71
III - Elaboration des céramiques	72
III - 1 : Mise en forme des céramiques	73
III - 2 : Frittage.....	73
III - 3 : La rectification.....	74
Chapitre IV : étude de NBT par microscopie électronique en transmission	77
I - Etude de NBT à température ambiante	79
I - 1 : Etude des domaines ferroélectriques par imagerie conventionnelle	80
I - 2 : Etude structurale par diffraction électronique.....	84
I - 3 : Etude en haute résolution	89

II - Etude de NBT en température.....	90
II - 1 : Evolution de la microstructure avec la température	90
II - 2 : Etude de NBT en fonction de la température par diffraction des électrons.....	93
Chapitre V : étude du système $\text{NBT}_{1-x}\text{-BF}_x$.....	99
I - Etude structurale.....	101
I - 1 : Etude par diffraction des rayons X.....	101
I - 2 : Etude par diffraction des électrons.....	104
II - Etude des propriétés électriques.....	106
II - 1 : Propriétés diélectriques.....	106
II - 2 : Propriétés polaires.....	129
III - Etudes des propriétés magnétiques	133
III - 1 : Etude de BiFeO_3	134
III - 2 : Etude de la solution solide.....	137
Chapitre VI : Discussion générale	143
I - NBT.....	145
I - 1 : NBT à l'ambiante	145
I - 2 : Etude de l'ordre cationique local dans la phase tétragonale de NBT.....	149
I - 3 : Réexamen des transitions de phase dans NBT.....	155
II - La solution solide	173
II - 1 : Récapitulatif des résultats : mise en évidence de deux domaines de composition	173
II - 2 : Détermination des domaines de stabilité des phases présentes dans la solution solide	174
II - 3 : Pourquoi y-a-t-il une phase tétragonale dans NBT et pour $x \leq 0,5$?.....	176
Conclusion.....	181
Références	189
Annexes.....	197

Introduction

Introduction

Introduction

Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante a été dédiée aux pérovskites pseudo-cubiques ABO_3 présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence pour ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Dans le cas des relaxeurs, c'est le composé $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) qui a suscité le plus d'intérêt en raison de ses excellentes propriétés électrostrictives. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes.

En conséquence, ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter les propriétés adéquates, figurent principalement les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$...), le titanate de baryum $BaTiO_3$, les niobates d'alcalins $(Li/Na/K)NbO_3$ et les titanates de bismuth et d'alcalin $(Na/K)_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$.

Aujourd'hui, les caractéristiques physiques et structurales de la plupart de ces composés sont assez bien comprises. Les ferroélectriques "classiques" présentent un ordre polaire à *longue distance*, dont l'apparition est associée à une transition de phase et à un maximum étroit de la constante diélectrique. Dans les relaxeurs "modèles" tels que PMN, cet ordre ne s'établit qu'à *courte distance*, et l'hypothèse généralement admise le relie à un ordre cationique local sur le site B de la pérovskite. Le maximum de la constante diélectrique est alors très élargi et n'est plus associé à une transition de phase. Par ailleurs, sa position dépend fortement de la fréquence de mesure, ce qui constitue la caractéristique principale des matériaux dits *relaxeurs*. Aussi, distingue-t-on, en première approximation, les composés ferroélectriques des composés relaxeurs.

Cependant, les études récentes mettent de plus en plus en exergue un comportement plutôt dual des propriétés : certains composés présentent à la fois des caractéristiques de relaxeur

Introduction

(comportement diélectrique dépendant de la fréquence) et un ordre ferroélectrique à longue distance. C'est en particulier le cas du titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT). Celui-ci, ainsi qu'un certain nombre de solutions solides dans lequel il est impliqué, ont constitué l'objet de nombreux travaux au sein du SPCTS, principalement orientés vers la recherche et l'optimisation des propriétés piézoélectriques. Malgré une littérature abondante à son sujet, la structure fine de ce composé, les transitions de phase et l'origine de son comportement relaxeur sont encore aujourd'hui incompris. Une étude structurale fine était donc nécessaire afin d'établir l'origine des propriétés physiques de NBT.

Le choix du système chimique devait tenir compte du fait que ce composé est l'une des rares pérovskites à présenter une substitution sur le site A. La présence d'un ordre local $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ sur ce site constituerait alors une hypothèse plausible pour expliquer le comportement de relaxeur de NBT. Aussi, dans le cadre de cette étude nous avons choisi de perturber cet ordre éventuel par des modifications chimiques. Dans cette optique, la formation d'une solution solide avec un composé ne possédant que du bismuth en site A apparaît donc comme un choix approprié qui permet de faire varier continûment le ratio $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$. Le ferrite de bismuth BiFeO_3 (BF) a donc été choisi car il possède en outre une structure similaire à celle de NBT. De surcroît, il est également multiferroïque : à la fois ferroélectrique et (anti) ferromagnétique.

La première partie de ce manuscrit présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites pseudo-cubiques et sur leurs propriétés associées. Elle comportera ensuite une synthèse de la littérature relative aux composés $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et BiFeO_3 .

La deuxième partie concerne l'aspect expérimental de cette étude. Nous développerons tout d'abord les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission sur le composé NBT. Après l'avoir analysé à l'ambiante, une étude en température a été réalisée à la fois par imagerie et diffraction des électrons pour comprendre les transitions de phase. Dans un second temps, une étude plus large de la structure et des propriétés du système NBT-BF a été entreprise afin de déterminer l'influence des substitutions sur les transitions de phase et les propriétés. Enfin, nous présenterons une discussion approfondie dans laquelle nous tenterons de corréler les caractéristiques structurales avec les propriétés physiques. En l'occurrence, nous proposerons un modèle expliquant l'origine du caractère relaxeur observé dans NBT ainsi que l'évolution structurale en fonction de la température et de la composition.

Partie I :
Etat de l'art

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LA
STRUCTURE DES
PEROVSKITES ET SUR
LEURS PROPRIETES
D'USAGE

Ce premier chapitre a pour but de présenter les généralités sur les pérovskites pseudo-cubiques. Au cours de ces généralités, nous présenterons leurs principales caractéristiques structurales. Puis, nous aborderons la notion de transition de phase ainsi que les diverses propriétés électriques de ces composés. Nous poursuivrons cette étude bibliographique par un résumé des connaissances acquises dans de nombreux systèmes chimiques dont les caractéristiques structurales sont proches du système chimique que nous avons étudié.

I - Approche structurale

I - 1 : La structure pérovskite prototype

La structure pérovskite idéale est cubique, de paramètre a_p ($\approx 4\text{\AA}$) et de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle peut être décrite comme l'empilement, le long de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube, de plans compacts AX_3 . La séquence d'empilement est de type cubique faces centrées (ABCABC...) et les cations B occupent de façon ordonnée un quart des cavités octaédriques ainsi formées.

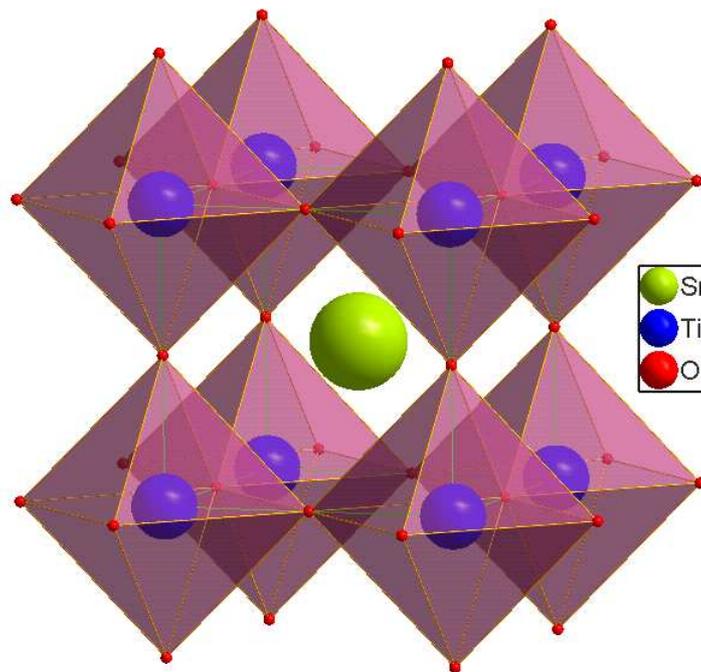


Figure I-1 : La structure pérovskite prototype de $SrTiO_3$.

Ces composés ont pour formulation générale ABX_3 , où A est un cation de grande taille (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...), B est un cation de petite taille (Ti, Zr, Fe, Sc...) et X est généralement O^{2-} ou F^- . Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 réguliers liés par leurs sommets le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 (Fig. I-1). Cette structure est celle, par exemple, du composé $SrTiO_3$ à température ambiante [1].

I - 2 : Critère de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

➤ Ionicté des liaisons

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

➤ Facteur de Goldschmidt

Pour une structure décrite sous la forme d'un empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$\frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} = 1$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène.

Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure. Goldschmidt a donc défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance "t" ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$:

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}}$$

I - 3 : Les écarts à la structure prototype

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

- Si $t > 1$, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Dans ce cas, ce dernier se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinance de B. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique. C'est le cas de BaTiO_3 et PbTiO_3 à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} sont déplacés suivant un des axes d'ordre 4 (pour ces deux exemples, les cations A sont également déplacés suivant l'axe d'ordre 4).
- Si $t < 1$, le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinance de A. En outre et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de BiFeO_3 , pour lequel les octaèdres ont pivoté autour d'un axe d'ordre 3 de la maille prototype et où les cations A (et B) sont déplacés suivant ce même axe.

Dans les deux cas ($t < 1$ et $t > 1$), la symétrie de la maille est abaissée et une déformation de celle-ci est observée.

Selon Glazer [2], il existe 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Une lettre (a, b ou c) est attribuée à chacun de ces axes, représentant une amplitude (ou angle) de rotation. Pour des rotations d'amplitudes identiques, la lettre est répétée (par exemple a a a pour des rotations identiques suivant les trois axes). De plus, chacune de ces lettres est affectée d'un exposant, décrivant l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres à la suivante selon la direction considérée. Un "0" est affecté à la lettre lorsqu'il n'y a pas de rotation, un "+" est utilisé lorsque les octaèdres 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) et un "-" lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le sens contraire de ceux de la couche n+1) (Fig. I-2).

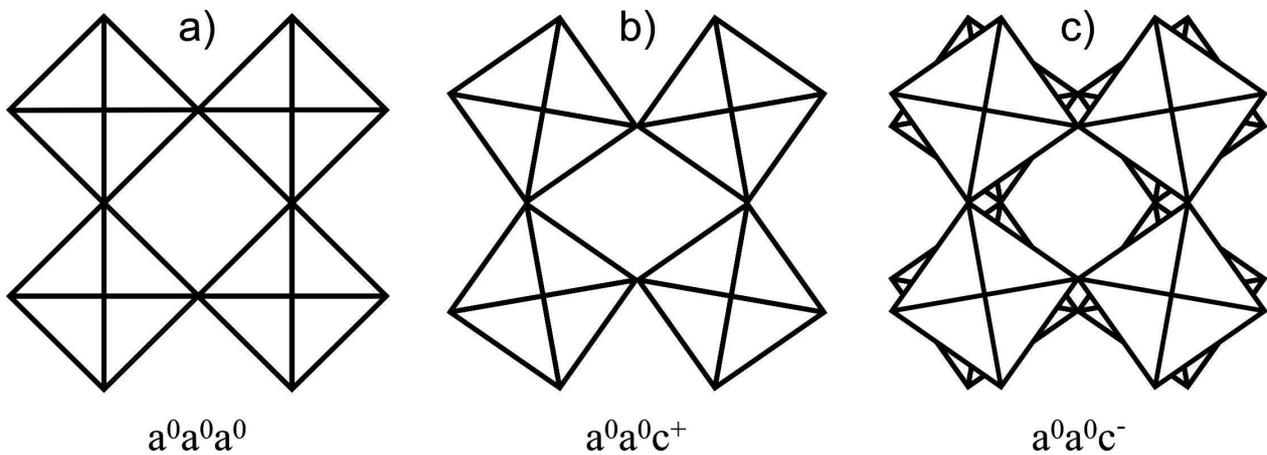


Figure I-2 : a) Octaèdres non pivotés ; b) Octaèdres pivotés en phase suivant [001] ; c) Octaèdres pivotés en antiphase suivant [001].

A titre d'exemple, une notation de type $a^0b^+c^-$ correspond à l'absence de rotation selon a, à des rotations en phase selon b et en antiphase selon c. Dans le cas de CaTiO_3 ($a^-b^+a^-$), les octaèdres ont pivoté en antiphase suivant a et c avec le même angle de rotation et en phase avec un angle différent suivant b.

Plus récemment Howard et Stokes [3] ont abaissé le nombre de systèmes possibles à 15 et ont établi les relations de groupe à sous-groupe existant entre eux. Ces relations sont reportées sur la figure I-3.

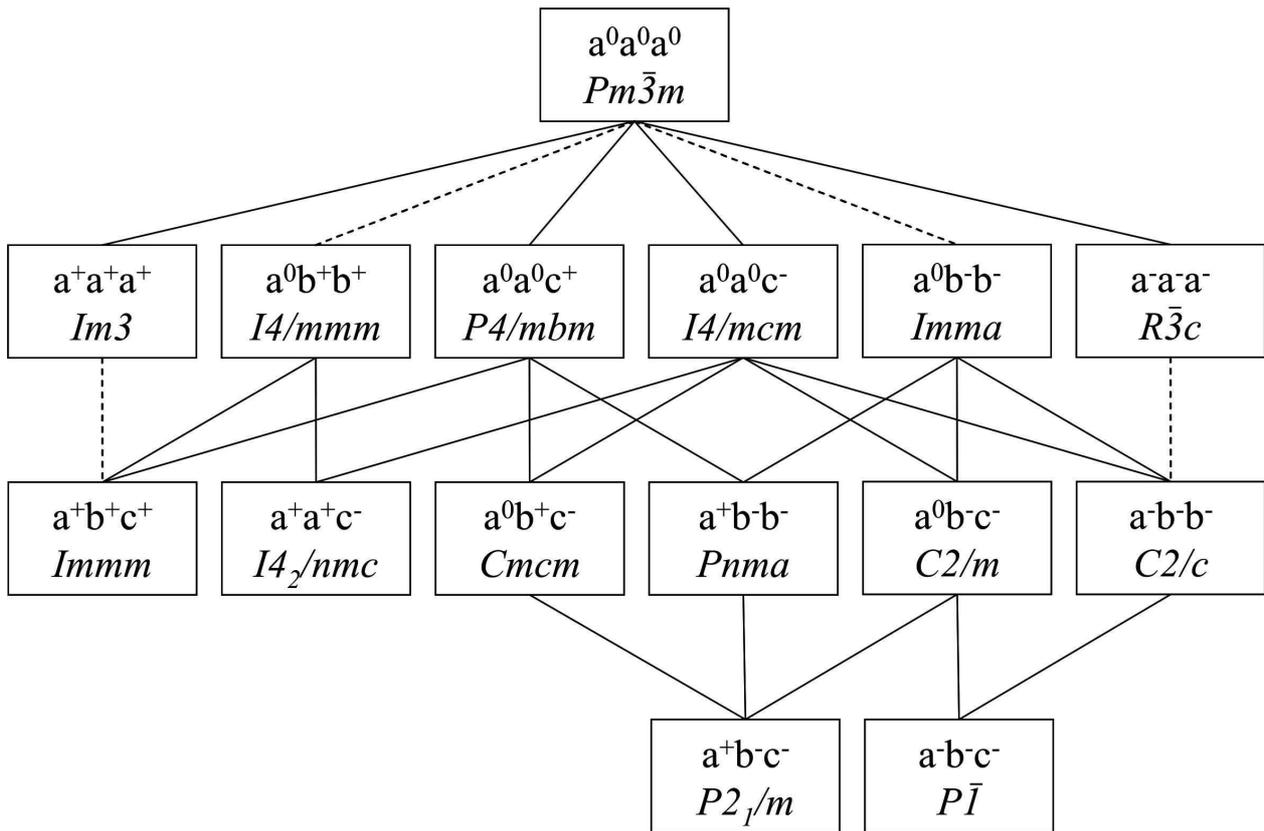


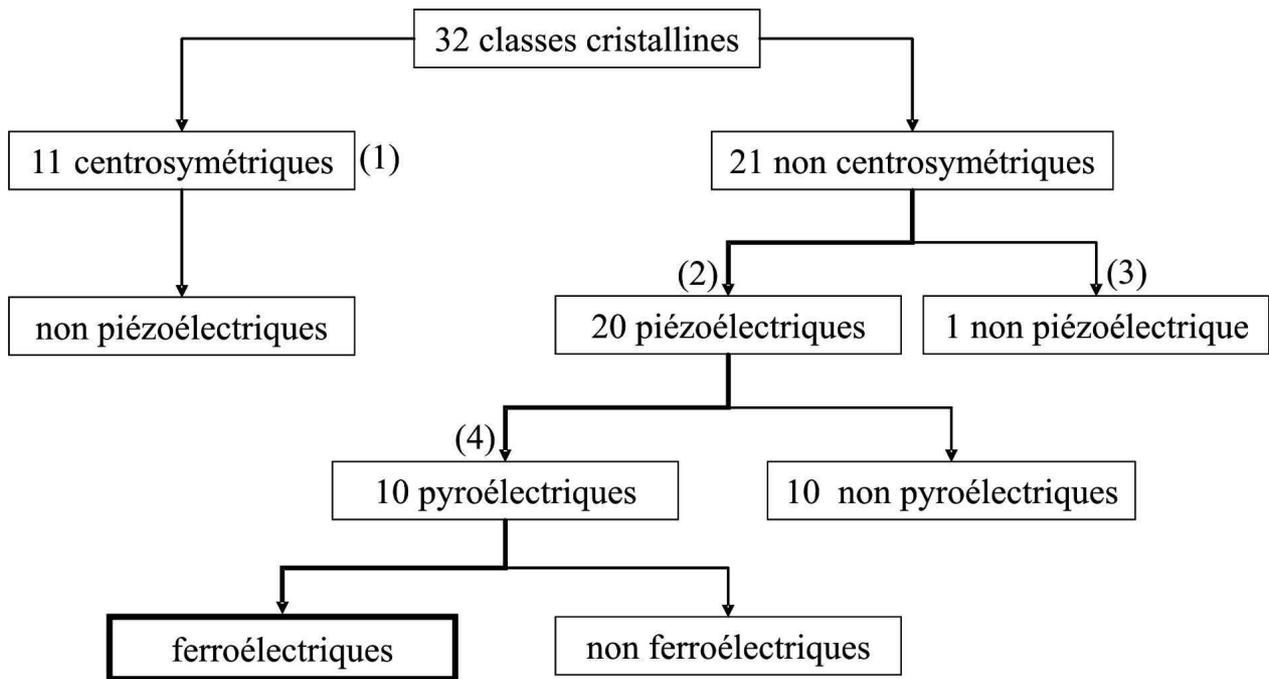
Figure I-3 : Diagramme des relations groupe à sous groupe décrivant les rotations d'octaédres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre [3].

II - Propriétés des composés ferroélectriques et affiliés

La ferroélectricité est l'aptitude de certains cristaux polaires à posséder une polarisation spontanée, inversable sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment fort. Ce phénomène a été découvert par Valasek au début des années 1920 dans le cas du tartrate de sodium et de potassium tétrahydraté, communément appelé sel de La Rochelle ($NaKC_4H_4O_6, 4H_2O$). Il faut ensuite attendre le milieu des années 1930 pour trouver de nouveaux composés ferroélectriques à base de phosphate, tels que KH_2PO_4 (KDP). Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que ce phénomène a été mis en évidence dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$), ce qui a ouvert la voie à de nombreuses recherches parmi les composés à octaédres oxygénés.

II - 1 : Symétrie et propriétés

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La figure I-4 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux.



(1) : $-1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3, -3/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m$.

(2) : $222, -4, 422, -42m, 32, -6, -6m2, 622, 23, -43m, (4)$.

(3) : 432 .

(4) : $1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$.

Figure I-4 : Classes cristallines et propriétés électriques.

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont centrosymétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre d'inversion (non-centrosymétrie) et présentent un ou plusieurs axes de symétrie particuliers. L'application d'une contrainte mécanique entraîne l'apparition de charges aux surfaces de ces cristaux (exception faite du groupe 432 pour des raisons de combinaison d'éléments de symétrie). Ce phénomène est nommé effet piézoélectrique direct. A l'inverse, l'application d'un champ électrique sur le cristal engendre une déformation de celui-ci, c'est l'effet piézoélectrique inverse.

Par ailleurs, 10 de ces 20 groupes ponctuels possèdent un axe polaire unique suivant lequel il existe une polarisation spontanée P_s (les barycentres des charges positives et négatives ne sont

pas confondus). Celle-ci peut être exprimée soit sous la forme d'un moment dipolaire par unité de volume, soit sous la forme d'une charge par unité de surface. Par ailleurs, la polarisation spontanée dépend de la température : lors d'une variation de température, une variation des charges aux surfaces du cristal est observée. Ce phénomène se nomme effet pyroélectrique. On le caractérise par le coefficient pyroélectrique $p = -dP_s/dT$.

Parmi les cristaux pyroélectriques, certains peuvent voir leur polarisation spontanée s'inverser sous l'action d'un champ électrique extérieur appliqué dans le sens opposé à la polarisation spontanée du cristal. De tels cristaux sont nommés cristaux ferroélectriques.

II - 2 : Transitions de phases dans les ferroélectriques

Les variétés polymorphiques ferroélectriques dérivent généralement d'une variété "parente" de plus haute symétrie, nommée variété prototype, stable à haute température. Cette variété est paraélectrique et de symétrie cubique dans le cas des pérovskites (cf. I-1). La plupart des composés ferroélectriques présentent donc une température de transition de phase encore nommée température de Curie (T_c). Une telle transition de phase est donc à la fois associée à un changement de symétrie cristalline et à un changement de l'état électrique (polaire-non polaire).

➤ Aspects cristallographiques de la transition de phase

Lors d'une transition de phase, le groupe d'espace change et bien souvent la symétrie est modifiée. La diminution de la température conduit généralement à un abaissement de la symétrie. Les cristaux présentent alors une microstructure en domaines, plusieurs variantes d'orientation (VO) étant possibles au cours de la transformation. A titre d'exemple, lors d'une transition cubique→tétragonale, la direction particulière "c" de la maille tétragonale apparaît suivant l'une des trois directions équivalentes a, b ou c du cube (Fig. I-5). Ainsi, dans ce cas, il existe trois VO dans le cristal. Ces différentes VO forment des domaines cristallins, nommés "domaines ferroélastiques". Ces derniers sont séparés par des parois de domaines, correspondant à des parois de macles. La mise en place de ces défauts a pour effet de **minimiser l'énergie de déformation élastique** dans le cristal. La structure en domaines permet ainsi au cristal de conserver sa symétrie macroscopique. Dans le cas où le cristal acquiert un groupe polaire (ferroélectrique), le sens de la polarisation doit être pris en compte et en conséquence, le nombre de VO est doublé (Fig. I-5). Les domaines sont

alors appelés “domaines ferroélastiques” et chaque domaine ferroélastique peut conduire à la formation de deux types de domaines ferroélectriques.

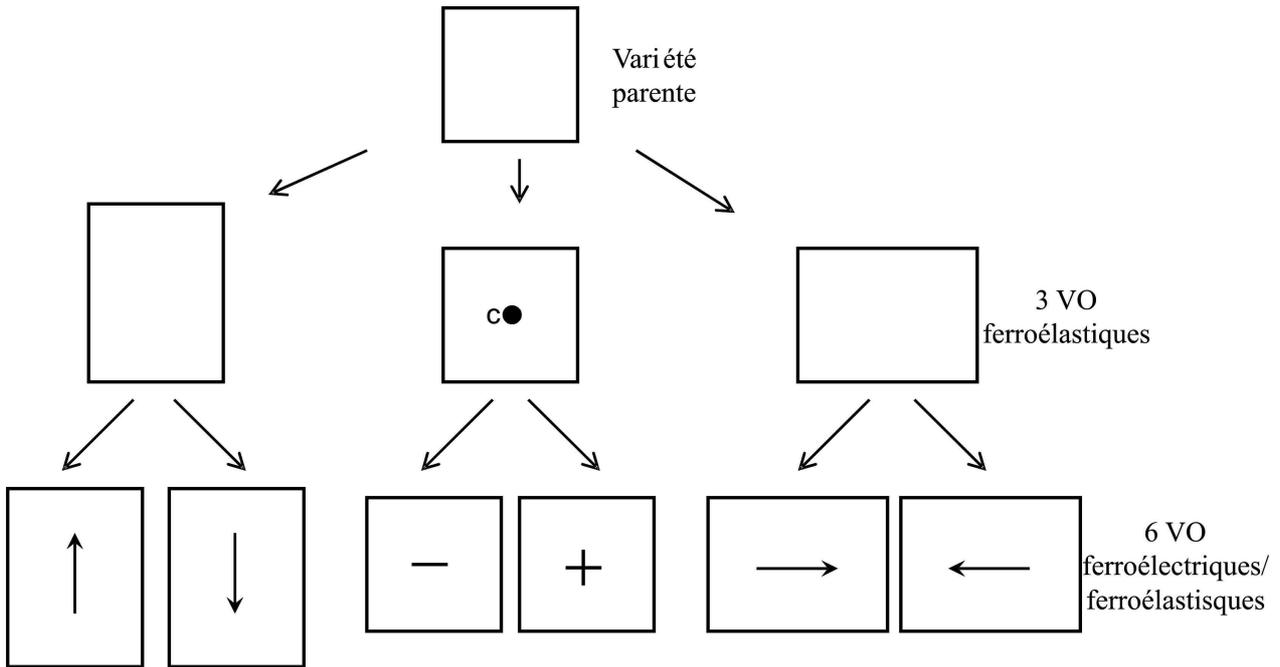


Figure I-5 : représentation schématique des variantes d'orientations (VO) lors d'une transition ferroélastique/ferroélectrique $Pm3m \rightarrow P4/mmm \rightarrow P4mm$.

En conséquence, les cristaux ferroélectriques peuvent adopter des structures en domaines très complexes et la complexité des microstructures est alors directement liée à la nature des groupes de symétrie impliqués lors de la transition. En particulier, la nature cristallographique des plans d'accolements dépend, elle aussi, des groupes de symétrie. Elle correspond dans les cas simples à des directions particulières du cristal [4].

A titre d'exemple, $BaTiO_3$ est une pérovskite de symétrie tétragonale à $25^\circ C$. Elle possède donc, a priori, 3 VO ferroélastiques (Fig. I-5). Les seules parois de macles ferroélastiques possibles sont de type $\{110\}_p$ (Fig. I-6a). Ces macles par pseudo-mérièdrie réticulaire correspondent à une roto-inversion de 180° entre les deux individus de macle. Cependant, dans les cristaux ferroélectriques la convention de notation adoptée veut que la microstructure ne soit pas seulement décrite par l'orientation cristallographique des défauts d'interface entre les domaines, comme c'est notamment le cas pour les cristaux ferroélastiques. Les domaines ferroélectriques sont alors souvent caractérisés par l'angle que font entre eux les vecteurs polaires de part et d'autre du défaut d'interface. Dans le cas de $BaTiO_3$, les directions polaires $[001]_r$ font un angle de 90° de part et d'autre du défaut de macle (Fig. I-6a). Dans ce cas, les deux individus de macle sont des domaines ferroélectriques à 90° . De plus, dans chacun de ces domaines ferroélastiques, deux types de

domaines purement ferroélectriques peuvent être engendrés. Ces derniers sont caractérisés par des vecteurs de polarisation $[001]_r$ antiparallèles (domaines à 180°) (Fig. I-6 : région encadrée).

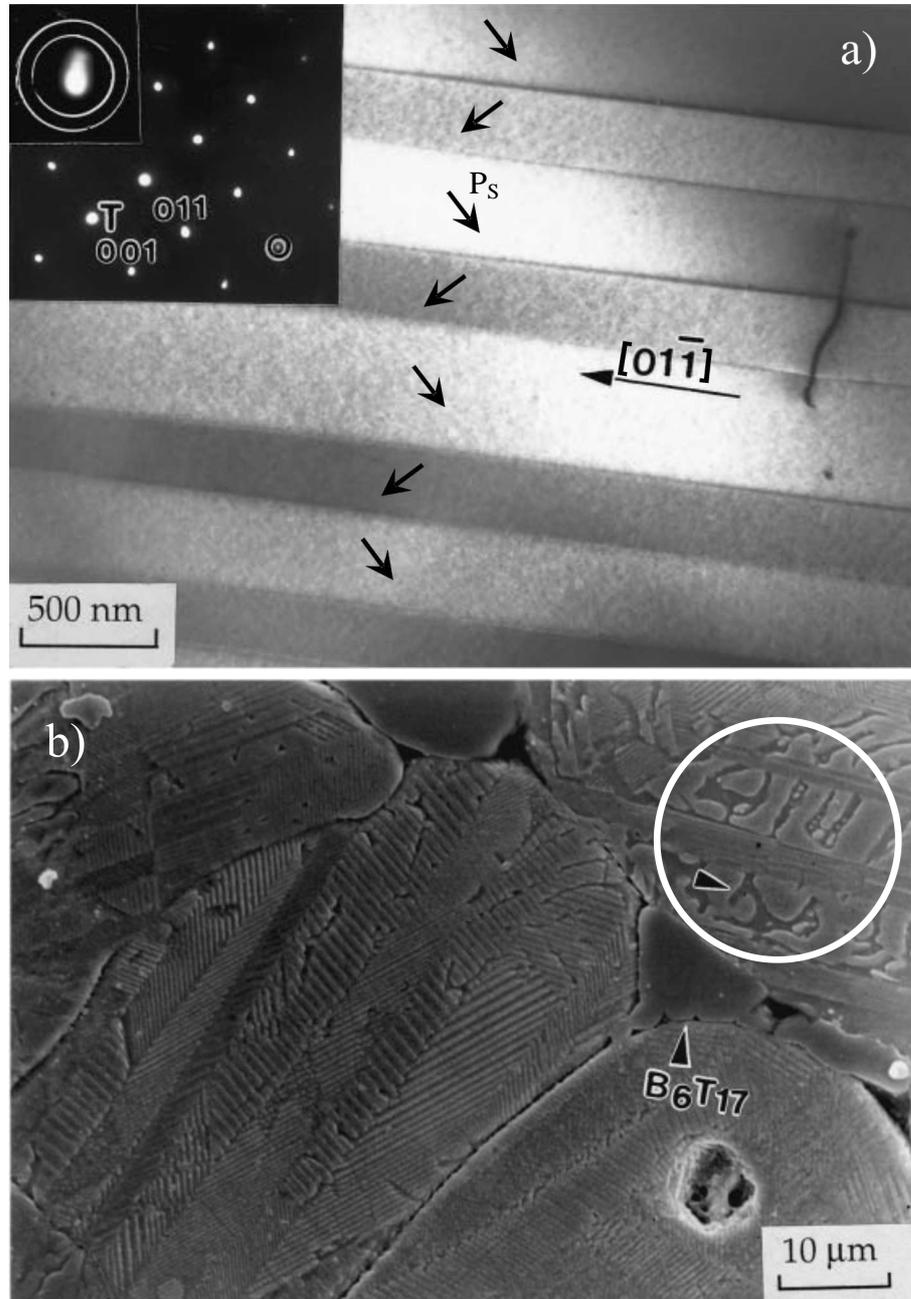


Figure I-6 : Observation des domaines ferroélectriques dans BaTiO_3 [5] :
a) Vue en MET des domaines ferroélastiques-ferroélectriques à 90°
b) vue au MEB des domaines ferroélectriques à 180° (région encadrée).

En conséquence, en plus des parois de macles $\{110\}_p$, des interfaces supplémentaires sont observées entre domaines ferroélectriques adjacents. Entre ces domaines à 180° , ces interfaces peuvent être, dans le cas le plus simple, des défauts plans de type $\{100\}_p$ (Fig. I-7).

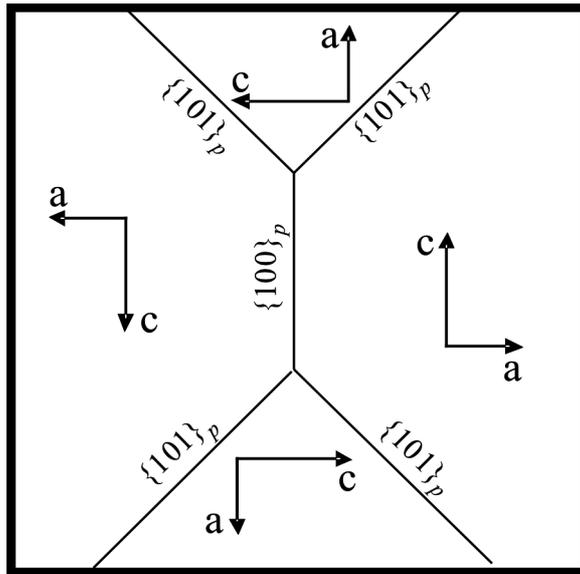


Figure I-7 : Configuration de domaines ferroélectriques/ferroélastiques séparés par des murs $\{100\}_p$ et $\{110\}_p$ dans un composé ferroélectrique de symétrie tétragonale.

Cependant, dans BaTiO_3 les parois de domaine sont en principes courbes et ne sont donc généralement pas confinées à des plans cristallins (Fig. I-6b). Il est couramment admis que ces domaines à 180° sont générés pour **minimiser l'énergie électrostatique**.

Le plus souvent, l'angle entre les directions polaires des cristaux ferroélectriques de symétrie tétragonale est de 90° ou 180° , mais comme nous le verrons dans l'exemple suivant, des domaines à 71° et 109° sont également rencontrés dans les composés rhomboédriques (angles entre les directions pseudo-équivalentes $[111]_p$).

Un autre exemple classique est celui des pérovskites de la solution solide $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (encore nommée PZT), pour lesquelles la microstructure des domaines ferroélectriques a également été étudiée finement (Fig. I-8). Cette solution solide présente une variété tétragonale (Fig. I-8a) pour une valeur de $x \geq 0.5$ et devient strictement rhomboédrique (Fig. I-8d) lorsque $x < 0.42$. Entre ces deux compositions, la symétrie est monoclinique et ce, sur un domaine de composition très étroit. Cette région de transition structurale, encore nommée zone de transformation morphotropique, dont la définition sera précisée ultérieurement (cf. III), se caractérise par une configuration en domaine très singulière (Fig. I-8b et c). Dans la phase tétragonale et comme pour BaTiO_3 , les domaines ferroélectriques/ferroélastiques de type $\{110\}_p$ apparaissent principalement. La figure I-8a, réalisée en champ sombre, permet de mettre en évidence des domaines clairs lorsque $g \cdot P_s > 0$, g étant le vecteur de Bragg sélectionné pour l'imagerie en champ sombre (voir annexe 1) et P_s le vecteur de polarisation. Selon le sens du vecteur de polarisation (Fig. I-8a : voir flèches) le produit vectoriel peut être négatif ($g \cdot P_s < 0$) et dans ce cas les domaines sont sombres.

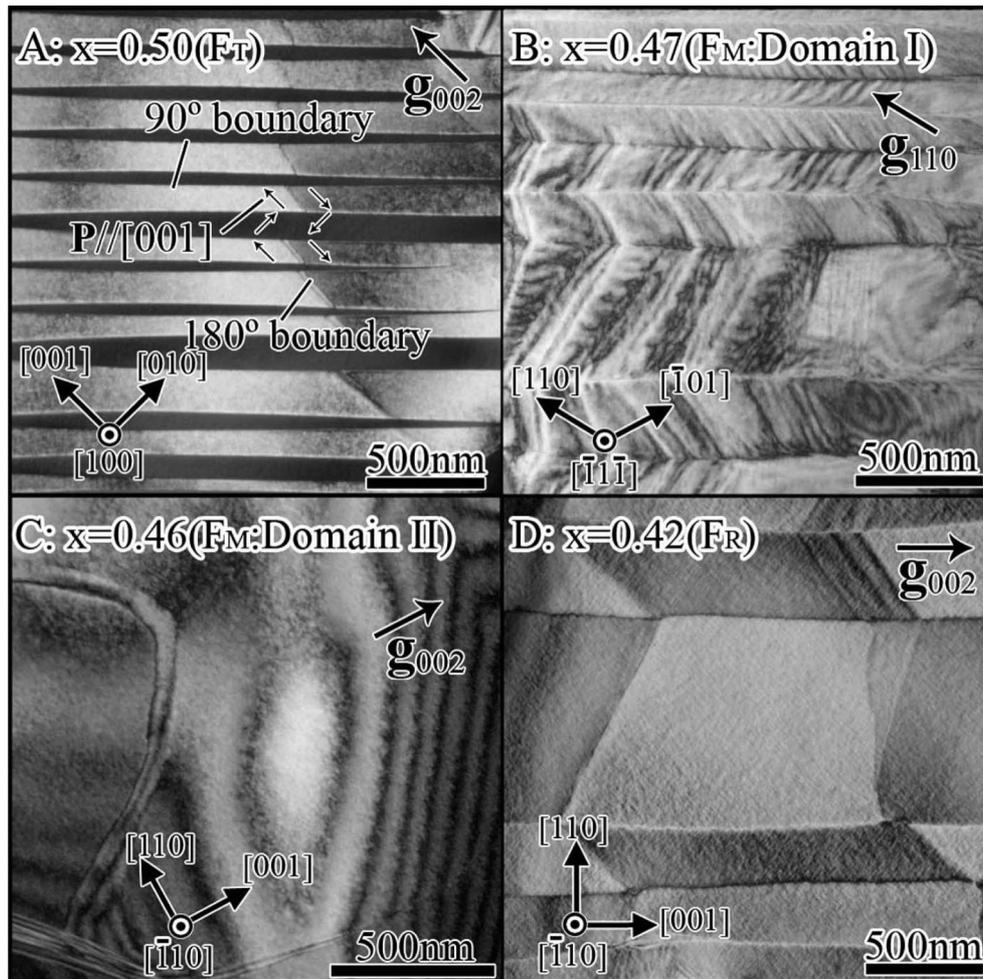


Figure I-8 : Observation en MET des domaines ferroélectriques dans $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [6]

- a) Domaines ferroélectriques observés en 2 ondes (g_{002}) dans le composé de symétrie tétragonale
- b) Domaines ferroélectriques en chevrons dans le composé de symétrie monoclinique.
- c) Domaines ferroélectriques à paroi courbe dans le composé de symétrie monoclinique.
- d) Domaines ferroélectriques dans le composé de symétrie rhomboédrique.

Au sein des domaines clairs, les parois de domaines purement ferroélectriques $\{010\}_p$ (domaines à 180°) sont également mises en évidence (Fig. I-8a). Deux types de structures en domaines sont observés selon la composition dans le domaine de la phase monoclinique (Fig. I-8b et c). La première microstructure (Fig. I-8b), en forme de chevron, est assez communément rencontrée dans les cristaux ferroélectriques. Elle est également appelée microstructure en arêtes de poisson et se caractérise à la fois par un contraste de bandes (domaines à 90°) et de striations (domaines à 180°). La seconde microstructure monoclinique se caractérise par la présence d'interfaces courbes entre les domaines ferroélectriques. Enfin, la microstructure dans la phase rhomboédrique a pu être précisée par une analyse en champ sombre (Fig. I-9). Dans cette phase, les domaines à 109° et 180° sont clairement mis en évidence (Fig. I-9e).

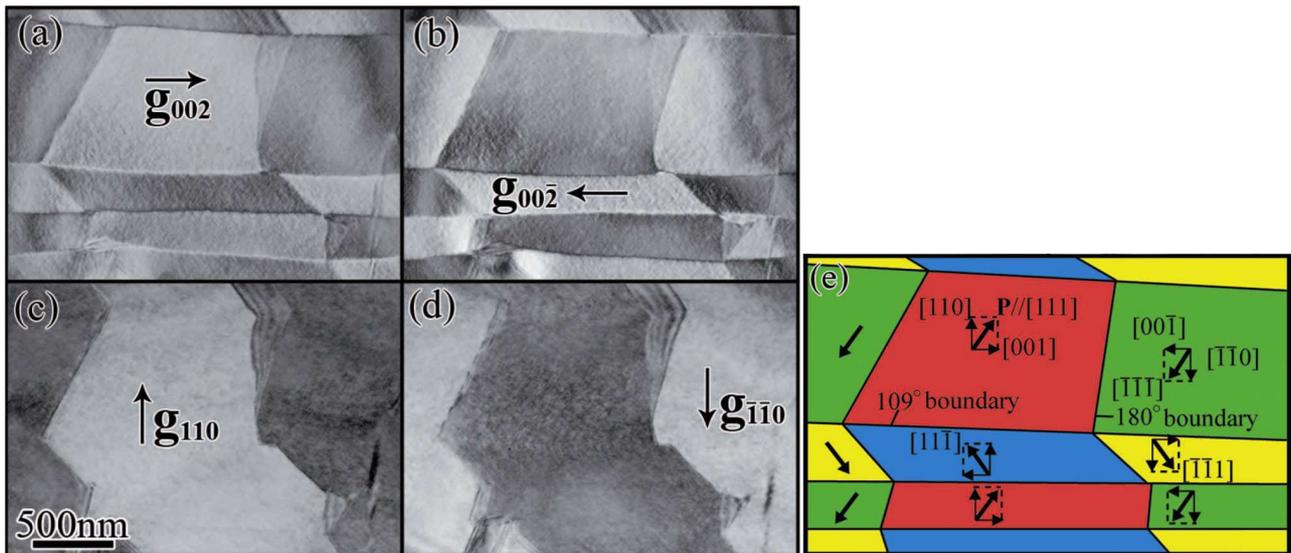


Figure I-9 : Observation en MET des domaines ferroélectriques dans $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ rhomboédrique [6].
 a), b), c), d) champs sombres réalisés respectivement avec 002, 00-2, 110, -1-10.
 e) schéma interprétatif des expériences de diffraction montrant l'orientation entre les domaines.

Deux types de mécanismes fondamentaux sont généralement invoqués lors de la transition de phase conduisant à l'établissement des domaines ferroélastiques-ferroélectriques.

❖ Transition de type displacif :

Les ions ou atomes se déplacent faiblement par rapport aux distances interatomiques. La

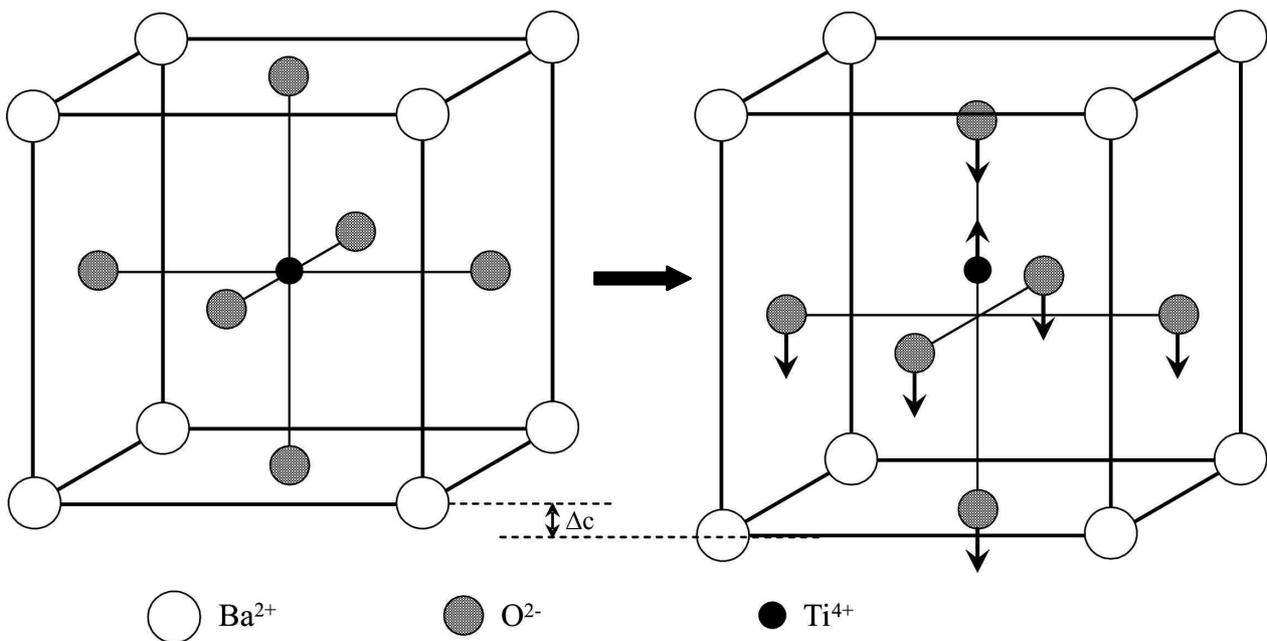


Figure I-10 : Déplacement des ions de BaTiO_3 lors de la transition de phase displacive cubique \rightarrow tétragonale.

maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. Des effets thermiques importants sont observés. Lorsque le déplacement des cations et des anions se fait dans des directions opposées, ce type de transition conduit à l'apparition de propriétés polaires souvent ferroélectriques comme dans le cas de PbTiO_3 ou BaTiO_3 (Fig. I-10).

❖ Transition de type ordre-désordre

Ce type de transition intervient lors d'un changement du degré d'ordre du système. L'ordre peut être de différentes natures : ordre entre différents cations sur un même site (ex : $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$), un ordre entre des moments magnétiques (ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme) ou un ordre entre des moments dipolaires (ferroélectricité, antiferroélectricité). Dans ce dernier cas, des moments dipolaires existent au-dessus de la température de Curie (T_c) mais ils sont désordonnés (Fig. I-11 : partie gauche). A T_c , ces moments s'ordonnent (Fig. I-11 : partie droite), ce qui conduit à un changement des propriétés. Le cristal est alors ferroélectrique (ou antiferroélectrique si l'ordre s'établit selon deux sens opposés). Un exemple de ce type de transition dans les ferroélectriques est celui de KH_2PO_4 [7].

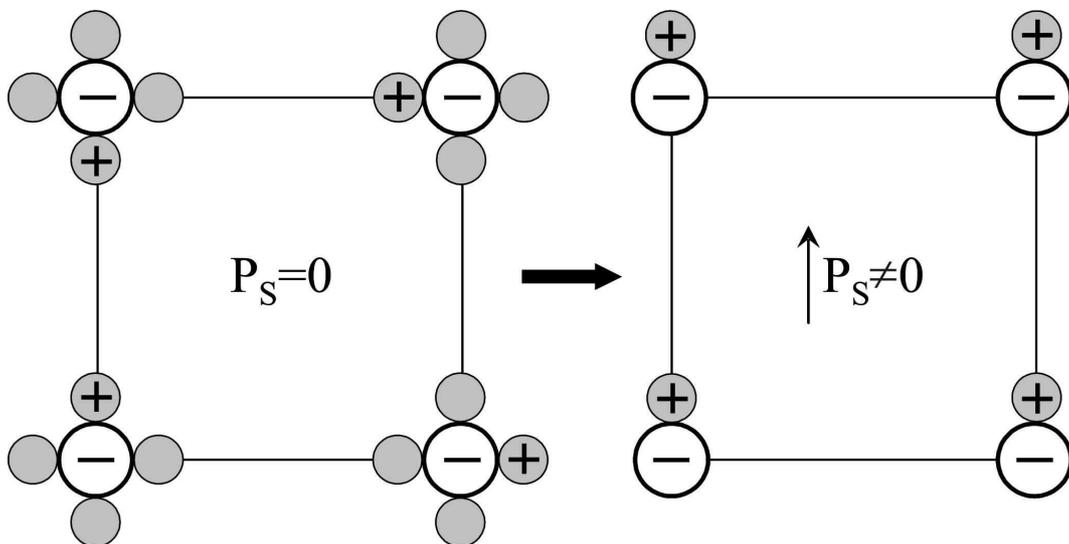


Figure I-11 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.

➤ Aspect thermodynamique de la transition de phase

D'un point de vue thermodynamique, une transition de phase peut être de 1^{er} ordre ou de 2^{ème} ordre :

- ❖ Dans une transition de 1^{er} ordre, les dérivés premières de l'énergie libre de Gibbs G présentent des discontinuités à la température de transition. Des grandeurs telles que la polarisation spontanée P_S , le volume V et l'entropie S varient alors de façon discontinue lors de la transition.
- ❖ Dans une transition de 2^{ème} ordre, ce sont les dérivés secondes de G qui sont discontinues. P_S , V et S varient de façon continue à la transition.

Un moyen de déterminer l'ordre de la transition dans les ferroélectriques consiste à tracer l'inverse de la partie réelle de la permittivité (ϵ') en fonction de la température (Fig. I-12). Quel que soit l'ordre de la transition, $1/\epsilon'$ suit la loi de Curie-Weiss dans l'état paraélectrique :

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{T - T_0}{C}$$

Où C est la constante de Curie qui est propre au matériau et T_0 est la température de Curie-Weiss.

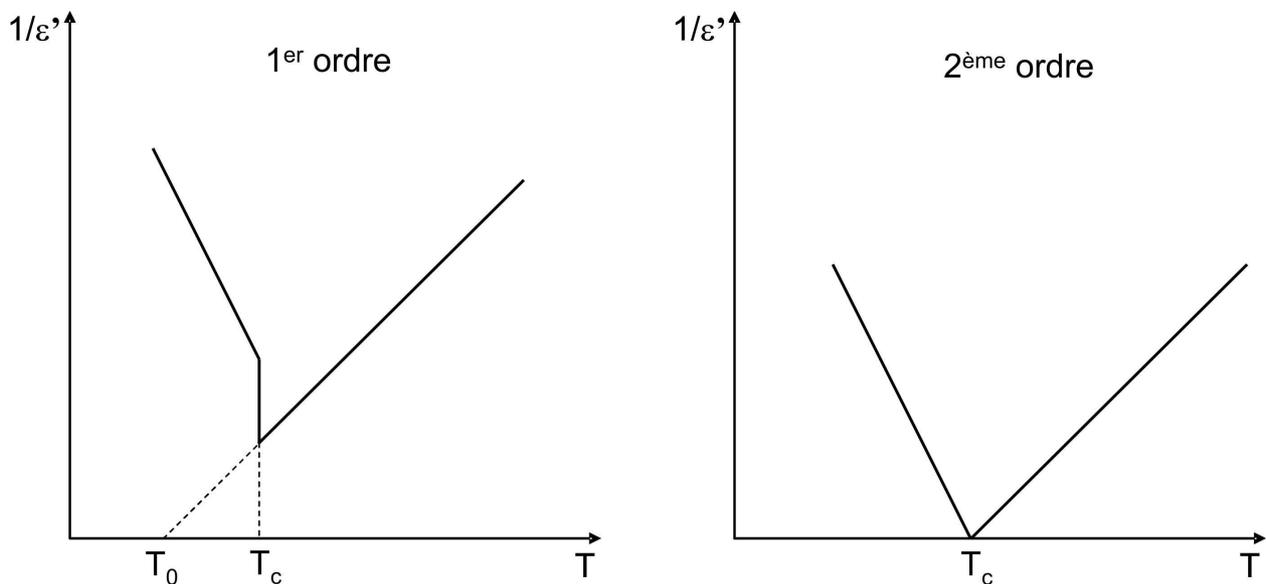


Figure I-12 : Evolution de $1/\epsilon'$ en fonction de T pour une transition de 1^{er} ordre et de 2^{ème} ordre.

Dans le cas d'une transition de 1^{er} ordre, $1/\epsilon'$ présente une discontinuité et la température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à T_c alors que pour une transition de 2^{ème} ordre $T_0 = T_c$.

De la même façon, l'évolution de la polarisation spontanée (P_S) en fonction de la température est caractéristique de l'ordre de la transition de phase, comme visualisé sur la figure I-13.

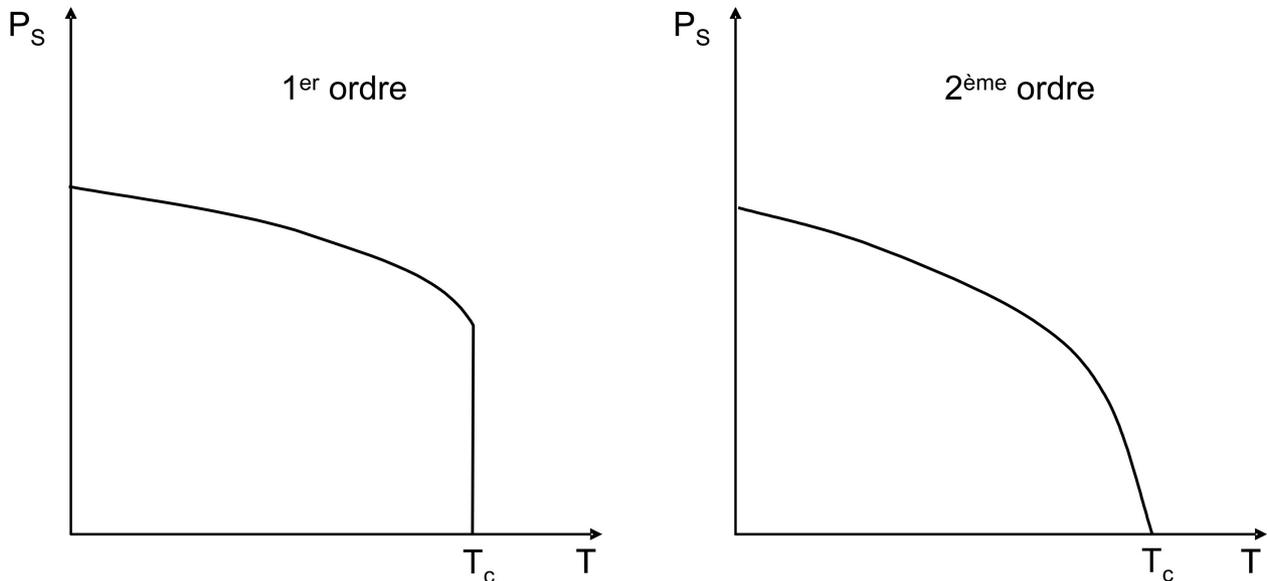


Figure I-13 : Evolution de P_S en fonction de T pour une transition de 1^{er} ordre et de 2^{ème} ordre.

II - 3 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Du fait de la structuration en domaines ferroélectriques, un monocristal ne présente pas de polarisation globale macroscopique. La particularité des composés ferroélectriques est de présenter une polarisation réorientable. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les parois de domaines se déplacent de façon à favoriser les domaines orientés dans le sens du champ, au détriment des autres. Cette action n'est pas réversible, c'est-à-dire que les parois de domaines ne reviennent pas à leur position initiale lors de la suppression du champ. Une polarisation rémanente (P_r) persiste donc. Cette polarisation peut ensuite être inversée par l'application d'un champ de sens opposé. Le champ minimum nécessaire est nommé "champ coercitif" (E_c). Ces différentes étapes peuvent être répétées, on obtient alors un cycle d'hystérésis ($P=f(E)$) (Fig. I-14), caractéristique des matériaux ferroélectriques.

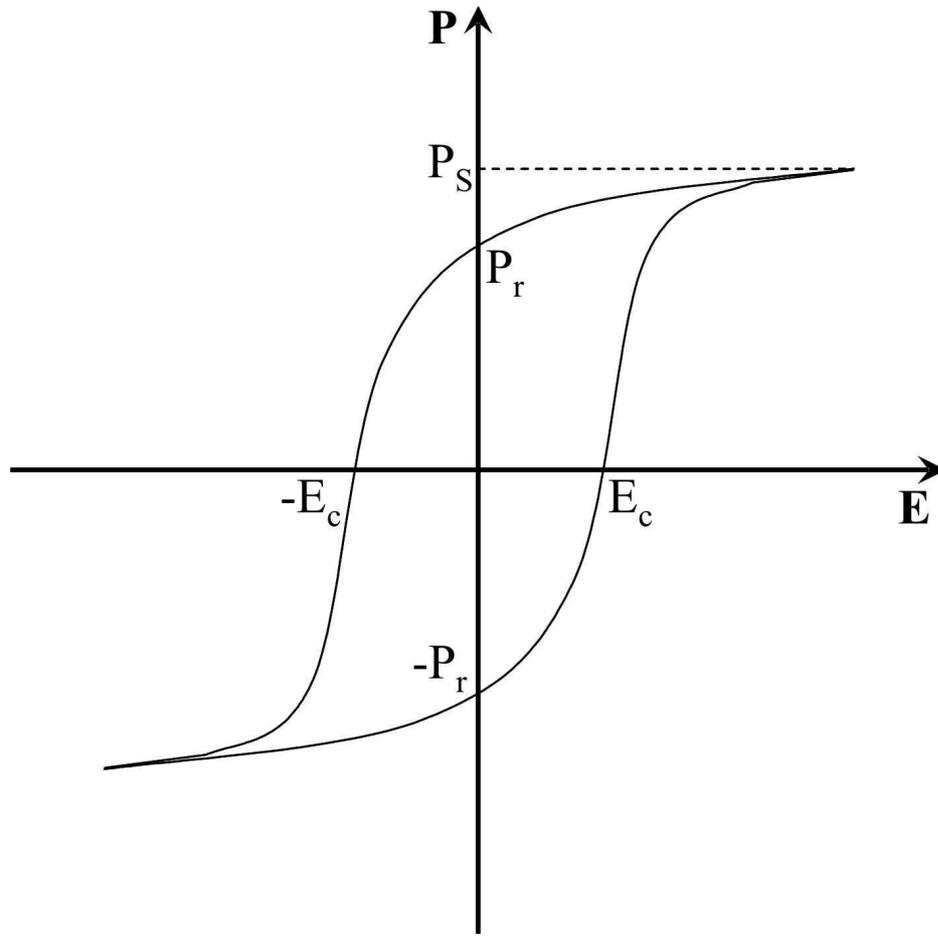


Figure I-14 : cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

II - 4 : Piézoélectricité dans les céramiques ferroélectriques

Une céramique polycristalline constituée d'un composé ferroélectrique ne possède aucune propriété polaire particulière, en raison de l'orientation aléatoire des grains qui la composent. Une étape de polarisation préalable est donc nécessaire pour obtenir un matériau anisotrope. Au sein de chaque grain, les domaines ferroélectriques se réorientent par rapport à la direction de l'application du champ électrique (l'axe de polarisation). La céramique est alors polarisée macroscopiquement. Dans ce cas, elle se comporte, en première approximation, comme un objet de symétrie particulière (∞m), soit une symétrie radiale par rapport à l'axe polaire. Elle est alors piézoélectrique, puisque ferroélectrique (cf. Fig. I-4). L'effet piézoélectrique direct peut donc être décrit sous champ électrique nul par l'équation : $D_i = d_{ij} \times \sigma_j$, où D_i est le déplacement diélectrique (homogène à une

polarisation) suivant la direction "i", σ_j est la contrainte suivant la direction "j" et où d_{ij} est nommé coefficient piézoélectrique.

Ce coefficient piézoélectrique est un tenseur de rang 2 qui, dans le cas d'une céramique polarisée et en raison de sa symétrie, ne possède que cinq coefficients non nuls dont trois indépendants et s'écrit :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

II - 5 : Antiferroélectricité

Les matériaux antiferroélectriques ont en commun avec les ferroélectriques l'existence de déplacements coordonnés des cations par rapport au centre de leurs cavités. Toutefois, contrairement aux cas des composés ferroélectriques, les déplacements cationiques ne sont pas tous dirigés dans le même sens. Par conséquent, la maille antiferroélectrique est une maille multiple de la maille prototype correspondante. Pour chaque déplacement cationique dans la maille antiferroélectrique, il existe son opposé dans cette même maille. En conséquence, la maille antiferroélectrique est non polaire. Un exemple bien connu d'antiferroélectricité concerne le composé PbZrO_3 (PZ) ($a = a_p \sqrt{2} = 5,88 \text{ \AA}$; $b = 2a_p \sqrt{2} = 11,76 \text{ \AA}$; $c = 2a_p = 8,2 \text{ \AA}$), au sein duquel les cations Pb^{2+} sont déplacés selon $[100]_{\text{PZ}}$ de façon antiparallèle (Fig. I-15).

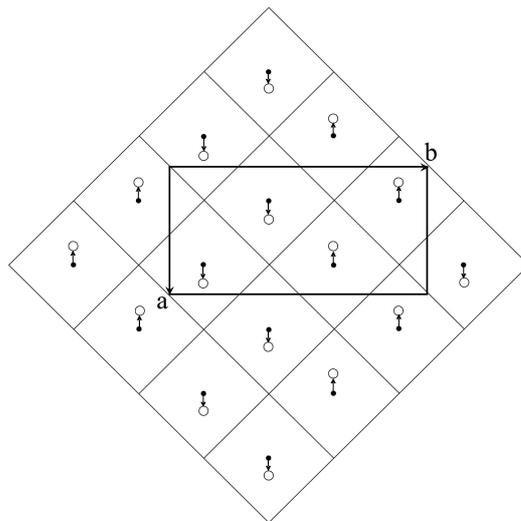


Figure I-15 : Représentation schématique de l'arrangement anti-polaire des cations Pb^{2+} dans le plan (001) de PZ [8]. Chaque carré représente une maille prototype pseudo-cubique et le rectangle représente la maille multiple antiferroélectrique.

Les composés antiferroélectriques ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. Toutefois, contrairement aux ferroélectriques, leur polarisation s'annule après la suppression du champ, comme le montre la figure I-16 qui représente la courbe $P = f(E)$. Cette courbe a la forme d'une double boucle, caractéristique des matériaux antiferroélectriques.

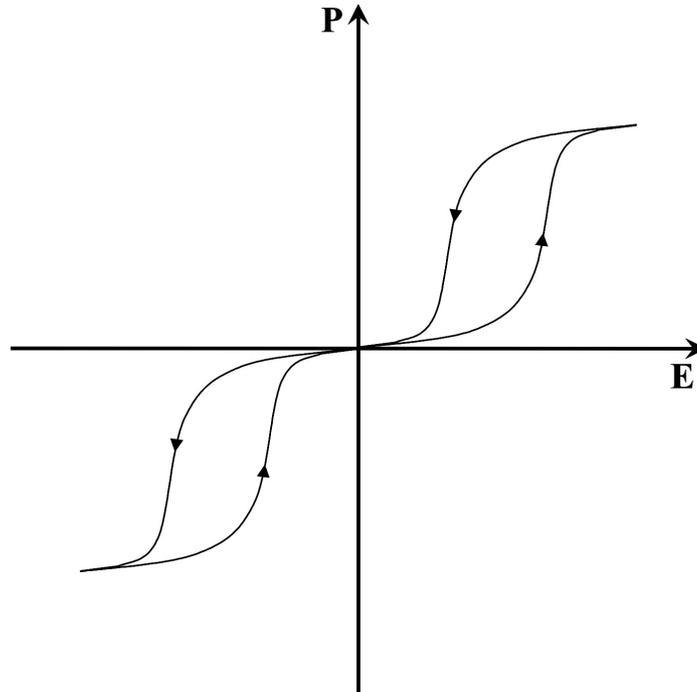


Figure I-16 : cycle d'hystérésis d'un antiferroélectrique.

III - Quelques systèmes chimiques de type pérovskites pseudo-cubiques et notions de solution solide

D'une manière générale, une pérovskite est dite "complexe" lorsqu'au moins un des deux sites A ou B est occupé par plusieurs types de cations. Cette famille englobe d'une part toutes les solutions solides entre les pérovskites simples, et d'autre part les solutions solides construites entre pérovskites complexes. Comme nous l'avons vu au paragraphe I-3, la structure pérovskite présente un domaine d'existence étendu sur une très large plage de valeurs du facteur de Goldschmidt "t". En conséquence, cette structure est capable d'accueillir des cations de tailles variables. Son caractère adaptatif la prédispose donc à la réalisation de solutions solides étendues.

En réalité, bien peu des systèmes chimiques étudiés constituent des solutions solides au sens strict. En effet, dans la plupart des cas, la symétrie cristalline des composés purs diffère, parfois fortement. Les compositions intermédiaires sont alors caractérisées par l'existence de phases dont la structure évolue entre les deux termes simples du système. La terminologie de solution solide est pourtant retenue dans la littérature pour définir, en fait, un système chimique présentant une succession de phases dont les domaines de stabilité s'inscrivent entre les deux compositions données par les termes simples. Au cours de ce travail, cette terminologie de "solution solide" sera retenue pour décrire les travaux antérieurs, conformément à la définition qu'en ont proposée leurs auteurs.

Ainsi, de nombreux systèmes chimiques présentent une succession de phases. Cette situation se rencontre en particulier dans les systèmes où le facteur de Goldschmidt passe d'une valeur inférieure à 1 vers une valeur supérieure à 1. C'est le cas des systèmes $\text{BiFeO}_3 - \text{PbTiO}_3$ [9], $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ [10], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ [11], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [12], le plus connu étant $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PZT) [8]. Au sein du système $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), la solution solide passe d'une symétrie rhomboédrique ($R3m$) à une symétrie tétragonale ($P4mm$) (Fig. I-17) au voisinage de 50% de PbTiO_3 .

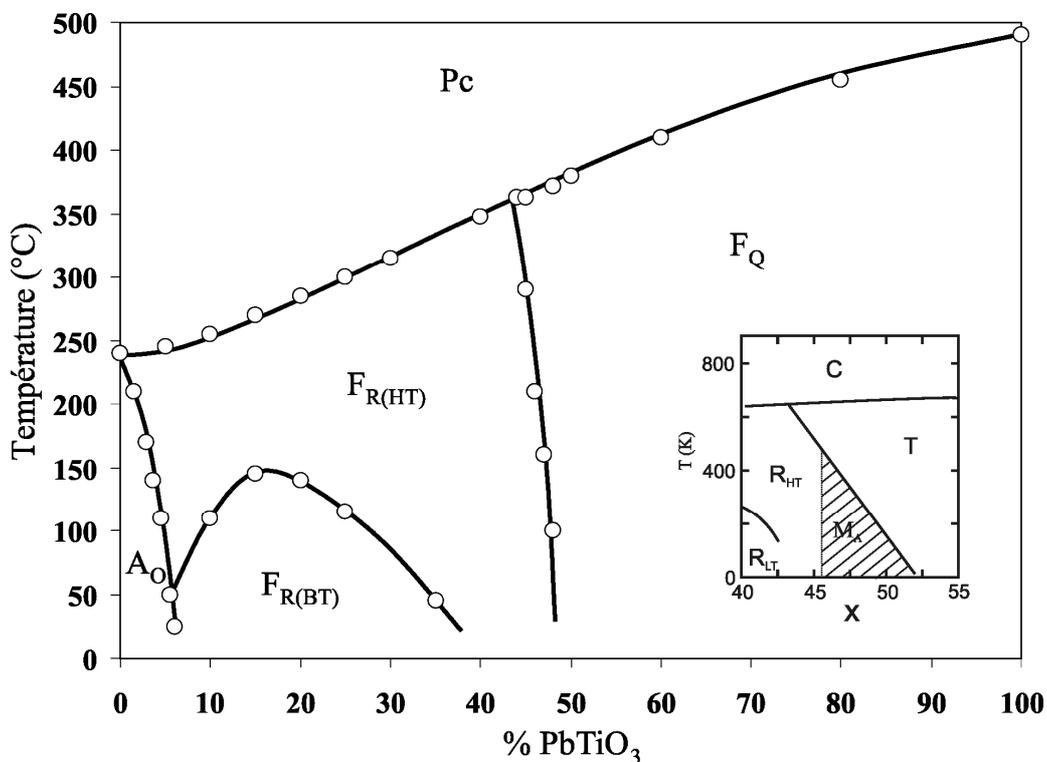


Figure I-17 : Diagramme de phase de la solution solide $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ [8]. Pc : domaine de stabilité de la phase paraélectrique cubique, A_0 : domaine de stabilité de la phase antiferroélectrique orthorhombique, $F_{R(BT)}$: domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique $R3c$, $F_{R(HT)}$: domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique $R3m$, F_Q : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique quadratique $P4mm$. Insert : zoom sur la zone de transformation morphotrope.

Cependant, les deux phases n'étant pas reliées par des relations de groupe à sous groupe, ce changement de symétrie est longtemps apparu comme surprenant. Des études récentes [6, 13-16] ont montré que la solution solide présente en fait une symétrie monoclinique sur une gamme de composition très étroite située entre ces deux phases. Cette zone de composition a été nommée zone de transformation morphotropique (*Morphotropic Phase Boundary MPB*) par Jaffe et al. [8]. Cette phase monoclinique a permis d'expliquer la manière dont la symétrie change dans la solution solide, ainsi que les très bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des céramiques dans ce domaine de composition. En effet, dans les phases rhomboédriques et tétraogonales, les vecteurs polarisations sont dirigées respectivement selon les directions $[111]_p$ et $[001]_p$ ($p =$ pseudo-cubique). Dans la variété monoclinique intermédiaire, le vecteur polarisation est localisé dans un plan (au lieu d'une direction particulière) contenant ces deux directions (Fig. I-18). La symétrie monoclinique permet ainsi la rotation de la polarisation entre ces deux directions, qui sont contenues dans le miroir "m" commun à ces trois symétries ($R3m$, Cm et $P4mm$). La phase monoclinique constitue donc un lien structural entre les symétries rhomboédriques et tétraogonales. Ainsi, sous l'application d'un champ électrique, la réorientation des domaines ferroélectriques monocliniques est plus aisée, ce qui conduit à de meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

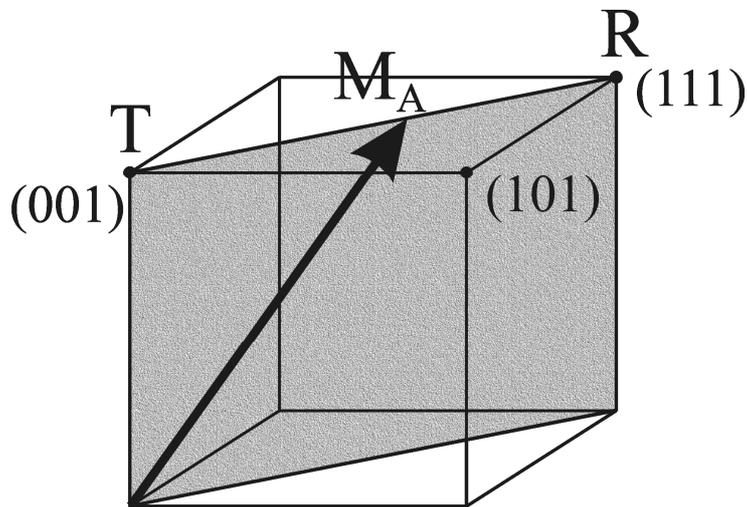


Figure I-18 : représentation du plan dans lequel il y a rotation de la polarisation dans la phase monoclinique.

A l'opposé, lorsque la valeur de t varie peu au sein du système la phase intermédiaire morphotropique n'existe pas et les propriétés ferroélectriques s'en trouvent dégradées. C'est le cas des solutions solides au sens strict, c'est-à-dire lorsque les deux composés extrêmes présentent le même groupe d'espace, comme $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ [17]. C'est également le cas des systèmes dont

l'un des membres possède la structure prototype, comme SrTiO_3 , KTaO_3 et BaZrO_3 . A titre d'exemple, nous pouvons citer les systèmes suivants : $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ [18, 19], $\text{SrTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ [20], $\text{LiTaO}_3 - \text{KTaO}_3$ [21-23], $\text{KTaO}_3 - \text{KNbO}_3$ [21-23], $\text{BaZrO}_3 - \text{BaTiO}_3$ [24-27]. Cependant, bien que ne présentant pas de zone de transformation morphotropique, ces systèmes sont particulièrement intéressants du point de vue de leurs propriétés (fortes valeurs de permittivité, électrostriction...). De telles propriétés sont également souvent reliées à un comportement dit de "relaxeur". Ce comportement se retrouve également dans d'autres solutions solides telles que les PZT dopées au lanthane (PLZT). Le comportement "relaxeur" a été très largement étudié dans $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [28] et existe également pour d'autres composés définis. Le comportement relaxeur de ces matériaux fera l'objet du paragraphe suivant.

IV - Les pérovskites de type relaxeurs ferroélectriques

Les pérovskites de type "relaxeurs ferroélectriques" ou plus simplement "relaxeurs" présentent des caractéristiques similaires aux ferroélectriques "normaux", telles que l'existence d'un maximum de permittivité en fonction de la température. Toutefois, aucune transition de phase n'est observée à ce maximum, contrairement aux ferroélectriques "normaux". La figure I-19 résume les principales caractéristiques des relaxeurs par rapport à celles des ferroélectriques dits "normaux".

- Un ferroélectrique "normal" possède une forte polarisation rémanente (P_R) caractéristique d'un ordre ferroélectrique à longue distance (Fig. I-19a). A l'inverse, la polarisation rémanente d'un relaxeur est beaucoup plus faible, même si de fortes valeurs de polarisation peuvent être atteintes sous champ électrique (Fig. I-19a).
- La polarisation s'annule à T_c dans un ferroélectrique "normal", contrairement à un relaxeur pour lequel la polarisation rémanente persiste au-delà de la température du maximum de permittivité T_m (Fig. I-19b).
- La permittivité d'un ferroélectrique "normal" présente un "pic" fin et aigu à la température de Curie (T_c), dont la position en température est indépendante de la fréquence de mesure. Au contraire, le "pic" de permittivité d'un relaxeur est très large et la position de son maximum dépend de la fréquence (Fig. I-19c).

- Au dessus de T_c , la permittivité suit une loi de Curie-Weiss pour un ferroélectrique "normal". Par contre, pour un relaxeur, un écart à la loi de Curie-Weiss est observé sur plusieurs dizaines de degrés au dessus de T_m (Fig. I-19c). Ce n'est qu'à plus haute température que la loi de Curie-Weiss est vérifiée.

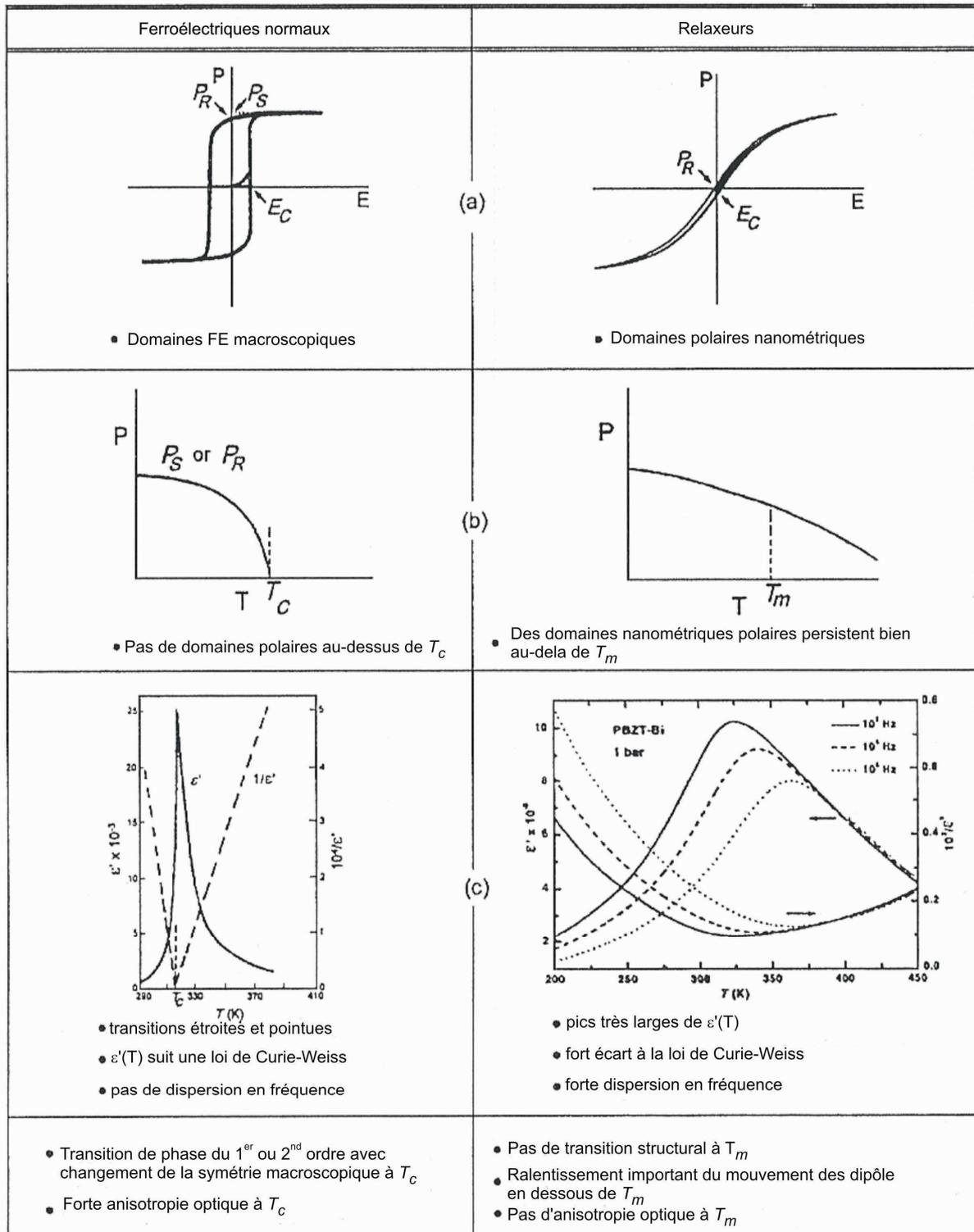


Figure I-19 : Comparaison entre un ferroélectrique "normal" et un relaxeur [22].

Chapitre I : Généralités sur la structure des pérovskites et sur leurs propriétés d'usage

Quelques modifications empiriques ont donc été apportées à cette loi pour décrire l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour $T > T_m$. On parlera de loi de Curie-Weiss modifiée [29] :

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \left(\frac{T - T_m}{C} \right)^\delta$$

où ϵ_{\max} est la valeur maximale de la permittivité, T_m est la température au maximum de permittivité, C est la constante de Curie-Weiss et δ est compris entre "1" (ferroélectrique "normal") et "2" (relaxeur "parfait").

Par ailleurs, la valeur de T_m suit généralement une loi de Vogel-Fulcher en fonction de la fréquence :

$$f = f_0 \times e^{-\frac{E_a}{k(T_m - T_f)}}$$

où E_a est une énergie d'activation, T_f est la température de gel, f_0 est la fréquence pour laquelle $T_m = T_f$, et k est la constante de Boltzmann. Cette loi est dérivée de la loi d'Arrhenius en introduisant une température limite de validité T_f en dessous de laquelle cette loi n'est plus valable.

Sur le plan structural, les pérovskites de type relaxeur présentent toutes un désordre compositionnel pour au moins un des sites A ou B, l'exemple le plus connu étant celui de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [28]. Cette notion de désordre a amené Smolenskii [30] à émettre l'hypothèse que le large pic de la courbe $\epsilon' = f(T)$ serait dû à des variations locales de composition, qui entraîneraient des variations locales de la température de Curie au sein du matériau. Toutefois, aucune transition de phase macroscopique n'a lieu à T_m (cas de PMN...) et la symétrie macroscopique reste celle de la phase prototype ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Le maximum de la permittivité ne correspond donc pas à un point de Curie comme c'est le cas dans un ferroélectrique "normal", ce qui signifie que le pic de permittivité observé pour un matériau relaxeur possède une origine autre qu'une transition de phase.

Suite à cela d'autres modèles ont été proposés pour expliquer le comportement relaxeur (ou "effet relaxeur").

- Le modèles des champs aléatoires [31, 32] :

Appliqué au cas de PMN, ce modèle fait intervenir des zones d'ordres sur le site B dans lesquelles le ratio Mg/Nb est de 1. Ces zones d'ordres sont en conséquence chargées négativement par rapport à la matrice désordonnée ce qui serait à l'origine des champs aléatoires et du comportement relaxeur. Cependant, une étude récente a montré que ces variations spatiales de composition entre les zones ordonnées et la matrice n'existent pas [33]. En conséquence, le modèle qui est le plus couramment admis est celui des nano-domaines polaires.

- Le modèle des nano-domaines polaires [22, 34] :

Il fait intervenir la présence de défauts structuraux, à l'origine de dipôles locaux, qui polarisent leur environnement proche, créant ainsi, des nano-domaines polaires dans une matrice non polaire mais très polarisable.

- A haute température ($T > T_m$), ceux-ci sont orientés de manière aléatoire dans la matrice et n'interagissent que peu les uns avec les autres, d'où l'absence d'ordre ferroélectrique à longue distance. L'énergie d'agitation thermique est suffisante pour permettre une fluctuation de l'orientation des dipôles. Cet état est nommé état superparaélectrique par analogie avec le superparamagnétisme.

- A basse température ($T < T_f < T_m$), l'énergie d'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre la fluctuation d'orientation des dipôles. Toutefois, ils n'interagissent que peu entre eux et conservent une orientation aléatoire. Aucun ordre ferroélectrique à longue distance n'est donc apparu à T_m , contrairement aux composés ferroélectriques "classiques".

Ces deux états sont assimilables à ceux observés dans le cas du magnétisme, soit respectivement le superparamagnétisme et les verres de spin. Par analogie, on parle de modèle superparaélectrique et de verres dipolaires [35]. Le large pic de permittivité à T_m marque donc la transition entre ces deux états.

Avec l'abaissement de la température, la polarisabilité de la matrice augmente et par conséquent, la taille des nano-domaines polaires augmente également. Dans le cas de PMN, la taille de ces domaines varie de 2-3 nm (au-dessus de 400K) à 10nm (à 160K) [22, 36, 37].

Comme nous venons de le signaler précédemment, les matériaux relaxeurs ont une symétrie macroscopique centrosymétrique et ne sont donc pas ferroélectriques. L'ordre ferroélectrique peut cependant être artificiellement créé par l'application d'un champ électrique. Les nano-domaines

polaires vont alors grossir et s'orienter dans le sens du champ. Ceci explique les valeurs élevées des polarisations des composés relaxeurs sous champ électrique. Après suppression du champ et pour le domaine "haute température", les domaines retrouvent une orientation quasi aléatoire avec une légère persistance de l'ordre créé par le champ, d'où l'existence d'une faible polarisation rémanente (Fig. I-19). Cependant, dans le cas d'un refroidissement sous champ électrique, l'ordre polaire à longue distance est maintenu et une transition de phase macroscopique est alors observée [22].

La persistance anormale d'une polarisation bien au delà de T_m est due à l'existence de ces domaines au-dessus de cette température. En effet, Burns et al. [38, 39] ont mis en évidence l'existence de ces nano-domaines à des températures bien supérieures à T_m grâce à des mesures de réfractométrie. La pente de la courbe représentant n (indice de réfraction) en fonction de la température présente une variation pour une température T_d , dite température de Burns, nettement supérieure à T_m tandis qu'aucune anomalie diélectrique n'est observée à cette température. Burns a attribué ce changement de pente à l'apparition, au refroidissement, d'une polarisation locale dans le cristal, liée à l'apparition de ces nano-domaines polaires. Plus récemment, ces domaines ont été mis en évidence par microscopie électronique en transmission dans des pérovskites à base de plomb ($\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$) comme PMN, pour lesquels la structure des nano-domaines est différente de celle de la matrice [22, 40-42].

Les défauts polaires à l'origine des propriétés des relaxeurs peuvent être de différentes natures. Par exemple, dans PMN, un ordre local entre le magnésium et le niobium est supposé à l'origine de dipôles qui sont orientés suivant une des huit directions équivalentes $\langle 111 \rangle$. Dans le cas de $(\text{Li}, \text{K})\text{TaO}_3$, le faible rayon du lithium lui permet de se déplacer hors du centre de la cavité cuboctaédrique, créant ainsi le dipôle [22].

**CHAPITRE II : LES
COMPOSES ETUDIÉS**

Chapitre II : Les composés étudiés

Ce chapitre présente l'état de l'art sur les composés faisant l'objet de la présente étude. Nous envisagerons tour à tour de synthétiser les connaissances acquises sur les composés $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) et BiFeO_3 (BF).

I - Le composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

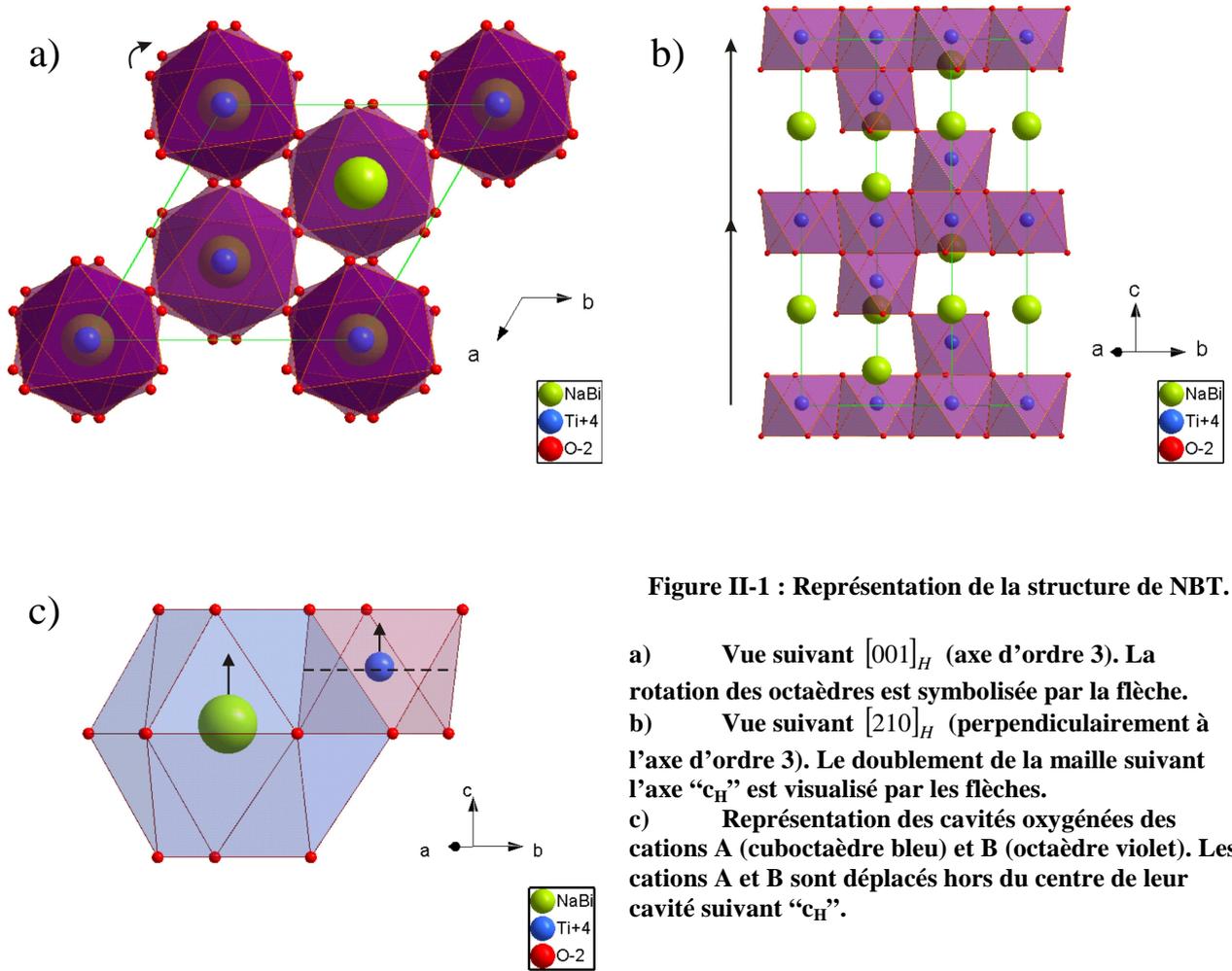
I - 1 : Aspects structuraux

I - 1 - 1 : Structure de NBT à l'ambiante

Le composé $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii [30]. Il est alors décrit comme une structure pérovskite dans laquelle, le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [43], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [44] a permis de préciser que le groupe d'espace était $R3c$. Une étude plus récente réalisée également par diffraction des neutrons confirme ce résultat [45] et les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante, ont été établis comme suit : $a_H=5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H=13,5048 \text{ \AA}$. La figure II-1 présente cette structure vue selon l'axe $[001]_H$ et selon l'axe perpendiculaire $[210]_H$.

Partant de la structure prototype cubique, le facteur de Goldsmidt "t" de NBT, calculé à partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [46], est légèrement inférieur à 1 ($t = 0,99$). En conséquence, une légère distorsion est attendue par rapport à la pérovskite prototype précédemment décrite (Chap. I : I-1). Deux différences sont en fait observées :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts $a^-a^-a^-$ dans la notation de Glazer [2]. Ces trois rotations autour des trois axes principaux de la perovskite sont équivalentes et correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe $[111]_p$ de la structure prototype (grande diagonale du cube) (Fig. II-1a). Du fait de la rotation, la maille cristalline de NBT est doublée suivant l'axe $[111]_p$ équivalent à l'axe "c" dans maille hexagonale (Fig. II-1b).



- Les cations A (Na^+ , Bi^{3+}), tout comme les cations B (Ti^{4+}), ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont tout deux déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 ($[111]_p$) dans la maille pseudo-cubique) (Fig. II-1c). Ce déplacement confère à la structure de NBT un caractère polaire et les propriétés qui en découlent (Chap. I : II-1).

Cette maille rhomboédrique $R3c$ est donc une supermaille d'un sous réseau pérovskite. Dans ce sous-réseau, elle peut être représentée comme sur la figure II-2. Les relations entre les paramètres de la maille pseudo-cubique et de la maille rhomboédrique sont donc les suivantes :

$$a_r = 2a_p \cos \frac{\alpha_p}{2} ; \alpha_r = 180 - 2 \arccos \left(\frac{1}{2} \tan \frac{\alpha_p}{2} \right),$$

Chapitre II : Les composés étudiés

où les indices p et r représentent respectivement la maille pseudo-cubique et la maille rhomboédrique. La matrice de passage de la maille pseudo-cubique vers la maille rhomboédrique

est la suivante :
$$M_{p \rightarrow r} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

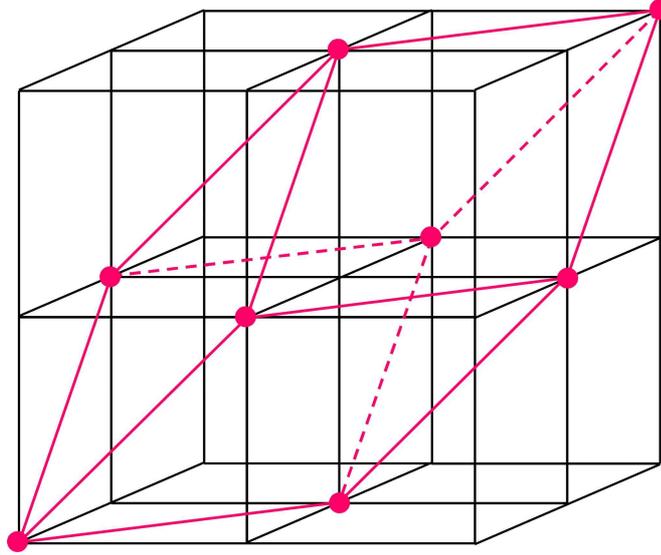


Figure II-2 : Représentation de la maille rhomboédrique de NBT (rose) dans 8 mailles pseudo-cubiques (noires).

Cependant, pour des raisons de représentation et pour certaines commodités de calculs, une maille hexagonale multiple est généralement utilisée pour décrire la maille rhomboédrique. Les relations entre la maille hexagonale et la maille pseudo cubique sont reportées sur la figure II-3 ($u_H = -a_H - b_H$). Afin de pouvoir appréhender simplement la déformation structurale de NBT par rapport à la maille prototype, il est utile de connaître le paramètre angulaire α_p de la maille pseudo-cubique rhomboédrique ($\alpha_p = 90^\circ$ pour une maille sans distorsion). Les relations entre les paramètres de la maille pseudo-cubique et ceux de la maille hexagonale sont les suivants :

$$a_h = 2a_p \sin \frac{\alpha_p}{2} ; c_h = 6a_p \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha_p}{2}}$$

Les indices p et h représentent respectivement la maille pseudo-cubique et la maille hexagonale. Les paramètres de la maille hexagonale [45] convertis dans la maille pseudo-cubique sont les suivants : $a_p = 3,887 \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,829^\circ$. La matrice de passage de la maille pseudo-cubique

à la maille hexagonale est la suivante :
$$M_{p \rightarrow h} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}$$

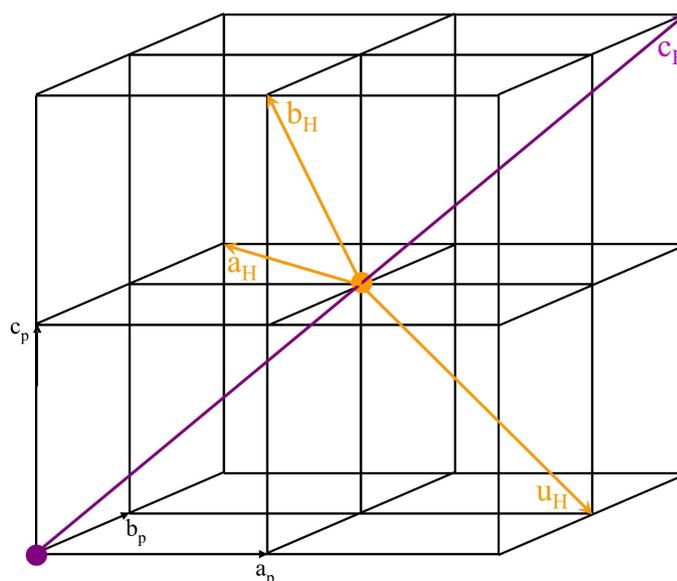


Figure II-3 : représentation des axes de la maille hexagonale de NBT.

I - 1 - 2 : Evolution de la symétrie cristalline

Les travaux portant sur l'étude en température de NBT [43-45, 47-51] s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de NBT : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C) (Fig. II-4). La transition $C \rightarrow T$ s'étale sur une quarantaine de degrés ce qui est du même ordre grandeur que pour les transitions de phase rencontrées dans les PZT et s'explique alors, de la même façon, par une distribution des énergies de liaison liée au désordre cationique présent dans ces composés. Cette transition est marquée par l'apparition de domaines ferroélastiques [52]. En revanche, la transition $T \rightarrow R$ est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'alors encore mal comprise. La figure II-4 schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.

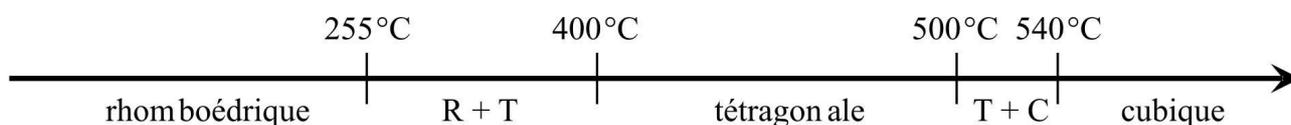


Figure II-4 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT [45].

La variété tétragonale, étant issue de la variété cubique, est ferroélastique. Elle présente donc une structuration en domaines [53]. Cette phase est caractérisé par des rotations d'octaèdres [44, 54] qui sont décrites par le système $a^0 a^0 c^+$ (notation de Glazer [2]). Il s'agit de rotations en phase suivant l'axe d'ordre 4 de la maille tétragonale (Fig. II-5a). Cette rotation implique un

Chapitre II : Les composés étudiés

doublément de la maille prototype dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Les paramètres de la maille tétragonale sont alors reliés à ceux de la maille prototype par les relations suivantes :

$$a_T = b_T = a_p \sqrt{2} \text{ et } c_T = c_p$$

Par ailleurs, Jones et al. [54] ont déterminé que la maille tétragonale de NBT était non centrosymétrique grâce à la mesure d'un signal de génération de seconde harmonique (SHG *Second Harmonic Generation*). D'après ces auteurs [54], les cations A sont déplacés, suivant l'axe d'ordre 4, dans le sens opposé de celui des cations B (Fig. II-5b). Il en ressort une maille légèrement polaire dont le groupe d'espace est P4bm, que les auteurs ont qualifiée de "ferriélectrique" par analogie avec le ferrimagnétisme. La variété tétragonale de NBT constituerait alors le seul exemple de "ferriélectricité". Toutefois, le caractère polaire correspondant n'a jamais été mis en évidence par d'autres auteurs dans la zone de stabilité thermique de la phase tétragonale.

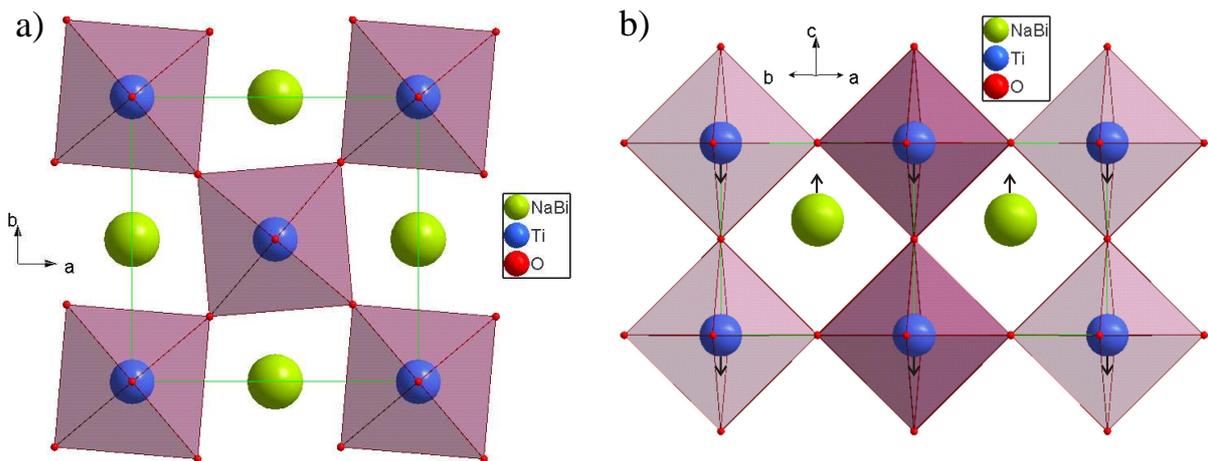


Figure II-5 : a) vue de la variété tétragonale de NBT suivant l'axe 4 ($[001]_p$). b) vue de la variété tétragonale de NBT suivant $[010]_p$.

Les différentes expériences in-situ menées en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres ont montrées la présence d'un désordre structural entre les cations Na^+ et Bi^{3+} [45, 48, 50]. En revanche, d'autres travaux menés par spectroscopie Raman et infrarouge [51], ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [44] ont montré l'existence d'un ordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} sur une large gamme de température, incluant les trois variétés polymorphiques de NBT. Sur la base des travaux de Jones et al. [45], Petzelt et al. [51] ont déterminé d'autres groupes d'espace pour les variétés ordonnées rhomboédriques, tétragonales et cubiques : R3, P4₂nm et Fm $\bar{3}$ m respectivement. Dans les mailles correspondantes, les rotations

d'octaèdres et les déplacements cationiques sont identiques à ceux observés dans les mailles désordonnées. La figure II-6 montre la maille tétragonale ordonnée. Dans ce cas, l'ordre entraîne un doublement supplémentaire de la périodicité de la maille suivant l'axe d'ordre 4 ($c_T' = 2a_p$). Si dans la maille rhomboédrique, l'ordre n'entraîne pas de doublement de périodicité de la maille, en revanche, le paramètre est doublé dans la maille cubique.

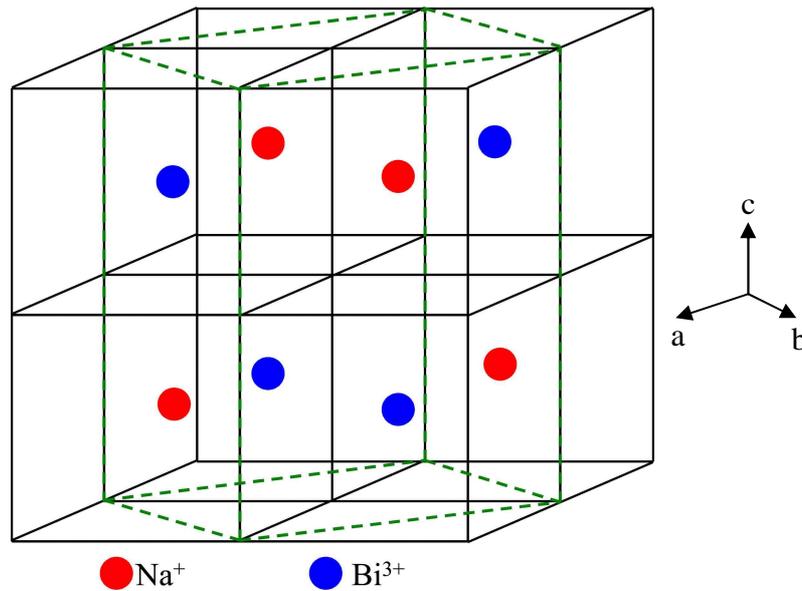


Figure II-6 : Représentation de l'ordre entre Na^+ et Bi^{3+} dans la maille tétragonale (pointillés verts) définie par Petzelt et al [51].

Enfin, signalons qu'une étude par spectrométrie Raman à très haute pression [55] a montré l'existence d'une autre variété polymorphique de NBT, dont la symétrie est orthorhombique et le groupe d'espace est Pnma . Dans cette variété, les octaèdres sont basculés suivant le système $a^-b^+a^-$, les cations B sont au centre des octaèdres et les cations A sont déplacés suivant $[100]_p$.

I - 1 - 3 : Particularités structurales de NBT

En plus de l'ordre local des cations sur le site A, certaines études ont montré des écarts à la structure moyenne idéale R3c de basse température. En effet, Shuvaeva et al. [56] ont montré par XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) que le bismuth n'était pas déplacé uniquement suivant l'axe d'ordre 3 mais qu'il existait également une composante radiale de déplacement perpendiculairement à cet axe. La direction de ce deuxième déplacement varie d'un site à l'autre et elle est probablement dynamique (dépendante du temps). Balagurov et al. [57] ont par ailleurs montré, par diffraction des neutrons, l'existence d'une modulation incommensurable suivant une

Chapitre II : Les composés étudiés

direction de type $\langle 100 \rangle_p$, entre les points M et R de la zone de Brillouin. Cette direction de la modulation n'est donc pas cohérente avec une symétrie rhomboédrique. Pour ces auteurs, la modulation est héritée de la phase tétragonale de haute température au sein de laquelle elle s'est mise en place selon la direction $[001]_T$. La modulation serait induite par l'existence d'un ordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} sur le site A, ayant pris naissance à plus haute température dans la phase tétragonale. Par ailleurs, lors d'une étude en température par diffusion des rayons X, Kreisel et al. [58] ont montré que les pics de Bragg sont déformés par des étirements asymétriques et que les diagrammes possèdent également des trainées de diffusion diffuse assez épaisses. Leur présence a été attribuée à l'existence de zones de type Guinier-Preston très fines, orientées selon la direction $\langle 100 \rangle_p$ de la maille pseudo cubique. En se basant sur des calculs de la valence de liaison, ces auteurs ont considéré l'existence d'un déplacement additionnel du bismuth suivant la direction $\langle 100 \rangle_p$. Cette composante de déplacement s'ajouterait au déplacement cationique classiquement invoqué selon l'axe polaire $[111]_p$ du rhomboèdre. Ces déplacements couplés violent la symétrie rhomboédrique et le groupe d'espace monoclinique résultant C_m a donc été proposé pour décrire la structure de ces zones de Guinier-Preston. Ces auteurs ont également effectué des simulations Monte-Carlo, qui ont montré que les zones de Guinier-Preston ne correspondent pas à une région de ségrégation de sodium ou de bismuth.

Un déplacement radial supplémentaire du bismuth a, par ailleurs, été récemment confirmé par des mesures XAFS [56].

L'ensemble des études structurales déjà effectuées sur NBT montre bien la complexité de ce composé associée d'une part à la présence probable d'un ordre local, et d'autre part aux transitions de phases opérant en température. Ces aspects particuliers de NBT sont probablement liés avec ses propriétés diélectriques et ferroélectriques particulières que nous développerons dans le paragraphe suivant.

I - 2 : Propriétés diélectriques et ferroélectriques

A température ambiante, le groupe d'espace de NBT est $R3c$. Par conséquent, son groupe ponctuel est $3m$ et il fait partie des composés pyroélectriques (polaires) (cf. Fig. I-4). Sa polarisation spontanée est de l'ordre de $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [59-61]. De plus, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. NBT est donc un matériau ferroélectrique, dont le champ coercitif mesuré sur céramique est compris entre 6 et 7,5 KV/mm [60, 61], alors qu'il est

plus faible sur monocristal (2,8 kV/mm [59]). En qualité de matériau ferroélectrique, NBT possède également des propriétés piézoélectriques. Ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de $d_{33} = 65\text{pC/N}$ [60-62], $d_{31} = 15\text{pC/N}$ [8].

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs [59, 63] ont montré, grâce à des mesures de courant pyroélectrique, que NBT est ferroélectrique jusqu'à 200-230°C (Fig. II-7). Au delà, il se comporte comme un matériau antiferroélectrique c'est-à-dire qu'une double boucle est observée sur le cycle d'hystérésis P-E [64-66] (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la figure II-8). Toutefois, les études par diffraction des rayons X [48] et des neutrons [45] n'ont jamais mis en évidence un doublement des paramètres de maille, caractéristique des matériaux antiferroélectriques (cf. II-5). De surcroît, une activité piézoélectrique a été détectée au-dessus de 230°C [67], attestant de la présence d'une phase noncentrosymétrique. C'est pourquoi Suchanicz [64] a émis l'hypothèse que ce phénomène (double boucle) serait la réponse d'un système où plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tétragonale) sous l'action d'un champ électrique fort.

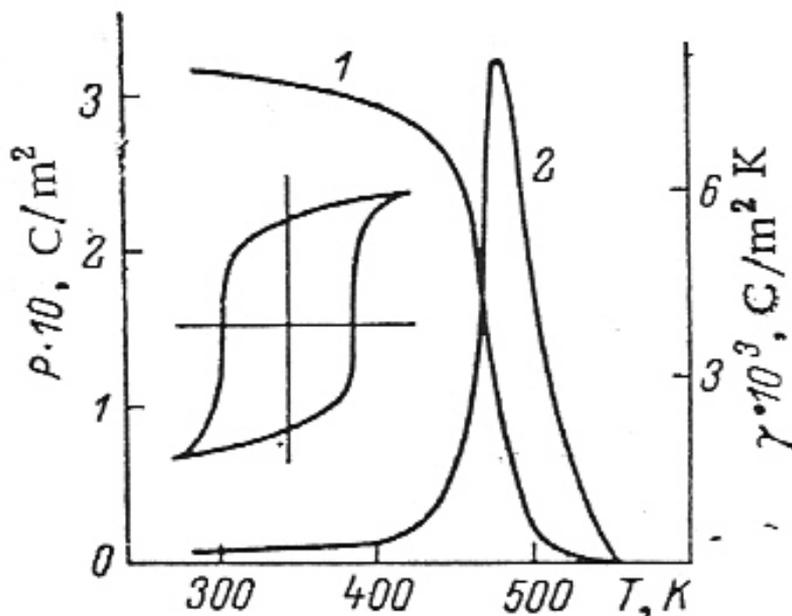


Figure II-7 : évolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température. [59]

Chapitre II : Les composés étudiés

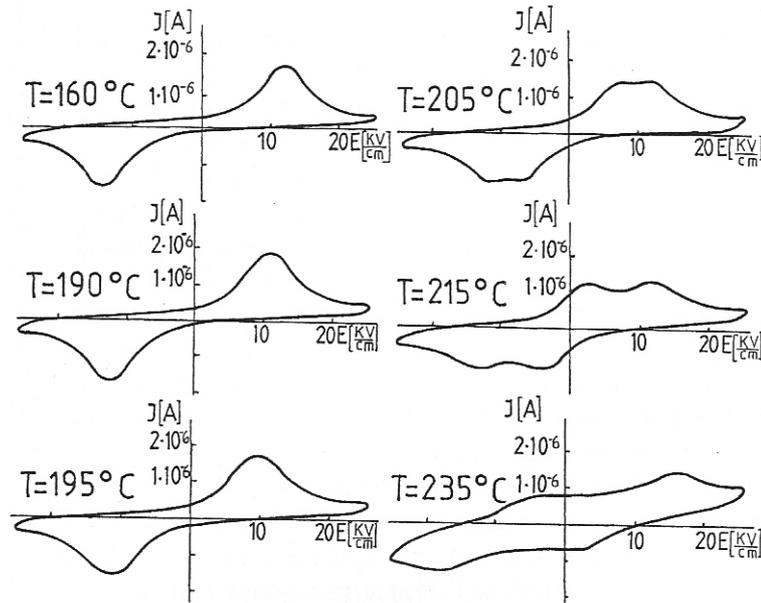


Figure II-8 : évolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures [64].

La mesure de la permittivité en fonction de la température apporte également beaucoup d'informations sur l'existence et la température des transitions de phase dans les matériaux ferroélectriques. La figure II-9 représente l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour une céramique de NBT.

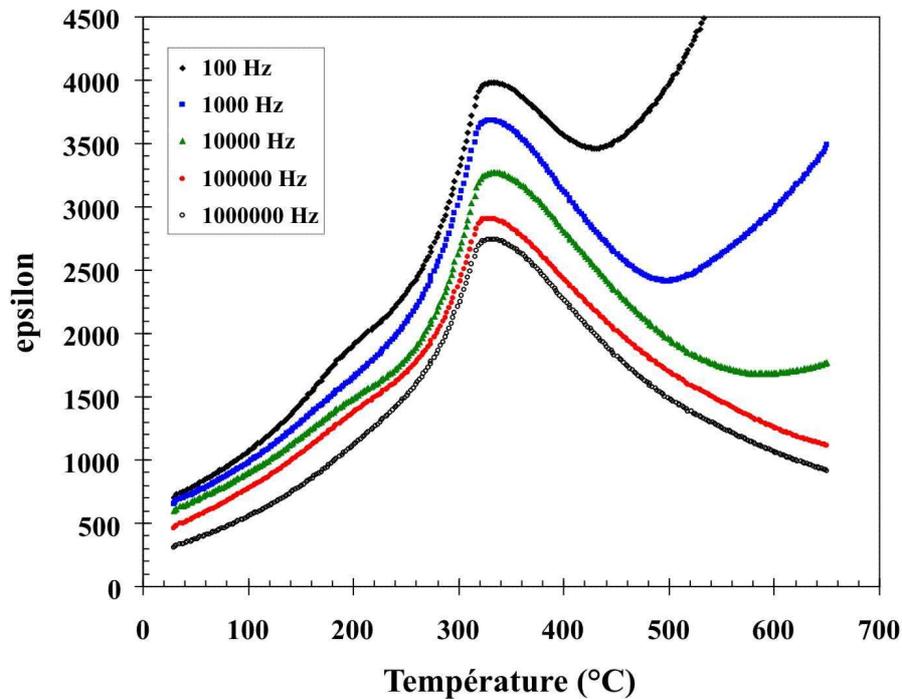


Figure II-9 : Evolution de la permittivité de NBT en fonction de la température à différentes fréquence [11].

Chapitre II : Les composés étudiés

Deux anomalies sont observées : un épaulement vers 230°C, qui correspond à la fin de l'état ferroélectrique et un large maximum vers 320°C. Au-delà de la deuxième anomalie et à partir de 400°C, la loi de Curie-Weiss est vérifiée (Fig. II-10) et NBT est donc paraélectrique [11]. En principe, le maximum de la permittivité est lié à une transition de phase, mais des auteurs ont suggéré que ce maximum pour NBT serait plutôt attribuable à un ensemble d'interaction entre une matrice non-polaire (tétraogonale) et des clusters polaires (rhomboédriques) [68, 69].

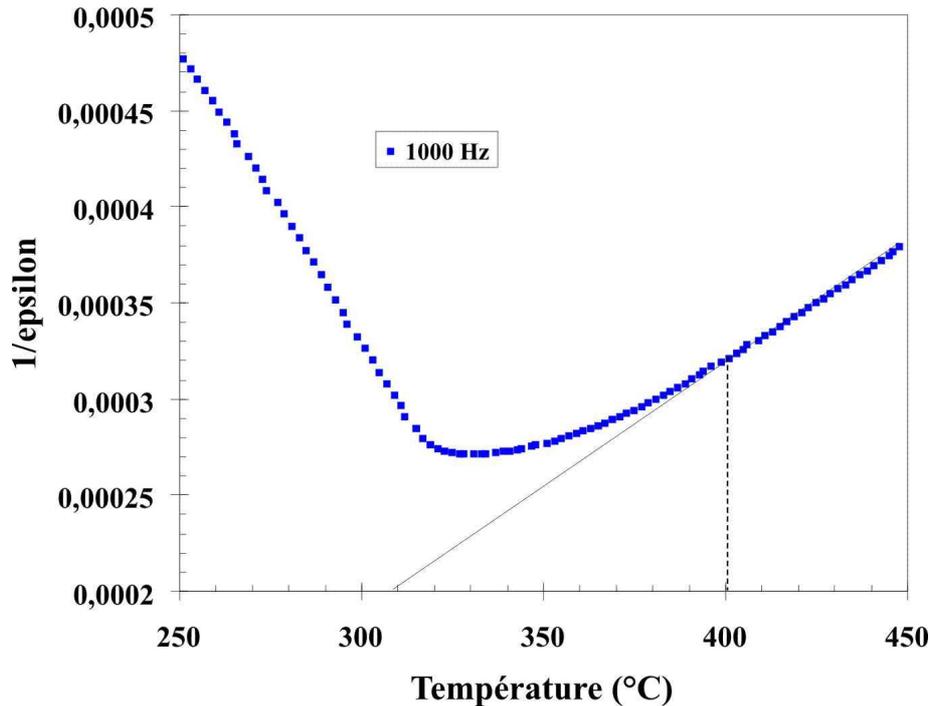


Figure II-10 : Evolution de l'inverse de la permittivité de NBT en fonction de la température [11]. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir de d'environ 400°C.

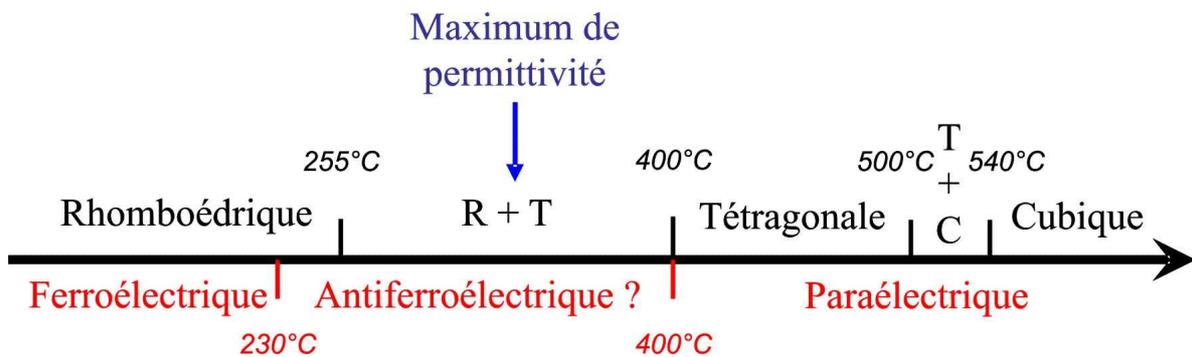


Figure II-11 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de NBT.

Même si la température de transition entre les états ferroélectriques et antiferroélectriques (230°C) ne coïncide pas strictement avec celle de l'apparition de la phase tétraogonale (255°C), le début de la transition R→T semble marquer la fin du comportement ferroélectrique de NBT. La

présence d'un mélange des variétés rhomboédriques et tétraogonales n'explique cependant pas le comportement antiferroélectrique de NBT au-delà de 230°C. En effet, la phase tétraogonale est paraélectrique, alors que la phase rhomboédrique est ferroélectrique. Le mélange des deux devrait logiquement donner une réponse ferroélectrique et non antiferroélectrique. Par ailleurs, le maximum de permittivité est observé dans ce domaine biphasé, alors qu'il n'y a pas de discontinuité structurale. **La nature de NBT entre 230 et 400°C et donc la manière dont la variété rhomboédrique transite vers la variété tétraogonale n'est donc pas totalement comprise.**

Un autre point important est à noter ; l'anomalie diélectrique observée vers 230°C, généralement associée à une transition ferroélectrique-antiferroélectrique, dépend de la fréquence de mesure (Fig. II-9). Cette observation atteste d'un caractère relaxeur. Cependant, si l'on analyse ce comportement relaxeur en comparaison avec celui de PMN, deux différences majeures sont à signaler :

- L'anomalie diélectrique n'est pas associée à une transition de phase dans PMN alors qu'elle semble l'être dans NBT.
- Dans PMN, aucun ordre ferroélectrique à longue distance n'est présent juste en dessous de la température du phénomène relaxeur, alors que cet ordre est présent dans NBT.

Cette singularité de NBT a conduit Vakhrušev et al. [47] à émettre l'hypothèse qu'à l'instar de PMN, le composé NBT pouvait posséder des clusters polaires rhomboédriques présents au sein de la phase de haute température (ici tétraogonale). Cependant, contrairement à PMN, ces clusters grossiraient beaucoup, à tel point qu'ils finiraient par interagir fortement les uns avec les autres, générant ainsi des domaines ferroélectriques en lieu et place des domaines ferroélastiques tétraogonaux.

II - Le composé BiFeO₃ (BF)

Le composé BiFeO₃ (BF) appartient également à la famille des pérovskites. A température ambiante, il présente le même groupe d'espace R3c que NBT (cf. I-1), avec une structure similaire mais une distorsion plus importante de la maille [70, 71]. En effet, ses paramètres de maille calculés dans la maille hexagonale multiple sont : $a_H = 5,57874 \text{ \AA}$; $c_H = 13,8688 \text{ \AA}$ [71], soit $a_p = 3,964 \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,432^\circ$ ($3,887 \text{ \AA}$ et $89,829^\circ$ pour NBT). De plus, l'angle de rotation des octaèdres est plus important, tout comme le déplacement des cations au sein de leurs cavités (Fig. II-12).

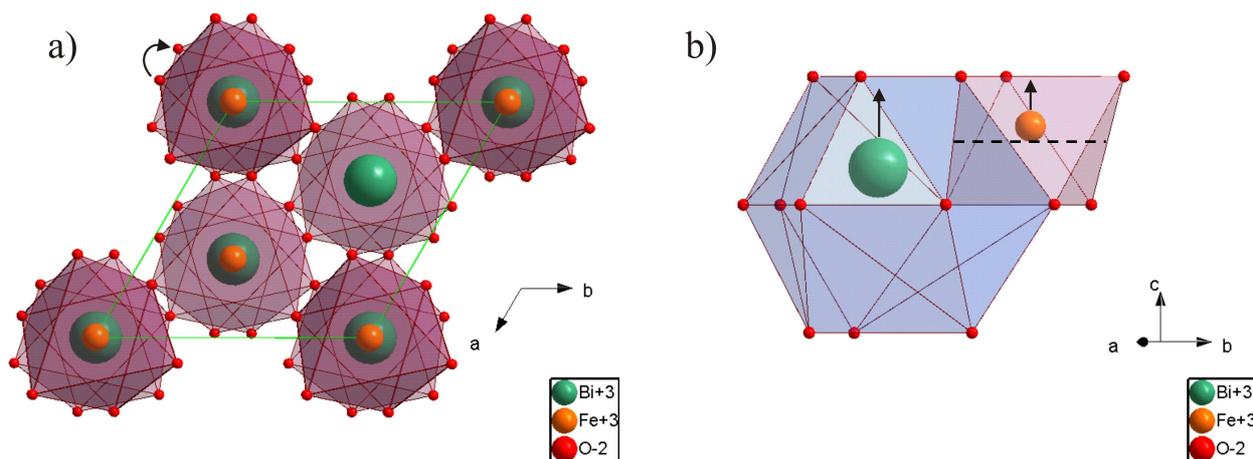


Figure II-12 : Représentation de la structure de BF [71].

- a) Vue suivant $[001]_H$ (axe d'ordre 3). La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche.
- b) Représentation des cavités oxygénées des cations A (cubo-octaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant " c_H ".

BF conserve la symétrie rhomboédrique, jusqu'à ce qu'il se décompose vers 780°C [72]. Cependant, cette décomposition est lente et on peut observer une transition de phase vers 830°C [72]. Une étude récente menée par spectrométrie Raman [73] a montré que cette transition s'effectuait de la symétrie rhomboédrique $R3c$ vers la symétrie cubique prototype à cette température. Celle-ci correspond donc à la température de Curie de ce composé. Ainsi, BF est ferroélectrique jusqu'à 830°C et paraélectrique au-delà.

En général, il est difficile d'obtenir des cycles d'hystérésis P-E de ce composé, en raison de sa grande conductivité. Celle-ci est généralement attribuée à des écarts à la stœchiométrie en oxygène, associés à des variations de la valence du fer (II ou III), générés lors des différents traitements thermiques. Toutefois, Wang et al. [72] ont obtenu, par une méthode de synthèse différente, des échantillons denses, purs et possédant une grande résistivité ($6,7 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$). Pour ceux-ci, ils ont obtenu une polarisation rémanente de $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $3,9 \text{ KV}/\text{mm}$ [74]. Cette polarisation est vraisemblablement très inférieure à la polarisation spontanée de BF. Des valeurs de polarisation bien plus importantes ont en effet été calculées à partir de données structurales, grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité ("*density functional theory DFT*") [75]. Les valeurs obtenues expérimentalement pour des couches minces [76, 77] tendraient également à confirmer que les valeurs mesurées sur céramiques sont très inférieures aux valeurs théoriques du composé BF.

En plus de ses propriétés ferroélectriques et en raison de la présence des ions Fe^{3+} en site B, BF possède des propriétés magnétiques. A température ambiante, il est antiferromagnétique de type

Chapitre II : Les composés étudiés

G [78]. “Antiferromagnétique” signifie la présence de deux sous réseaux magnétiques dans lesquels, la direction des spins est la même mais où leur sens est opposé d’un sous réseau à l’autre. Le type G signifie que les spins des cations fer III sont en sens opposés entre plus proches voisins [79]. Des études de la structure magnétique de BF, par diffraction des neutrons en haute résolution, ont montré que la direction des spins était modulée suivant la direction $[110]_H$ de la maille hexagonale et que les spins pivotaient dans des plans $(110)_H$. La périodicité de cette modulation est d’environ $620 \pm 20 \text{ \AA}$. Elle est incommensurable avec les paramètres de maille de BF (Figs. II-13 et II-14) [80, 81]. La température de Néel T_N (antiferromagnétique \leftrightarrow paramagnétique) de BF a été déterminée par plusieurs méthodes (diffraction des neutrons en température [78], analyse thermique différentielle [72], mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [82] et par mesure du coefficient de dilatation [83]). Celles-ci convergent vers une valeur de T_N de 370°C .

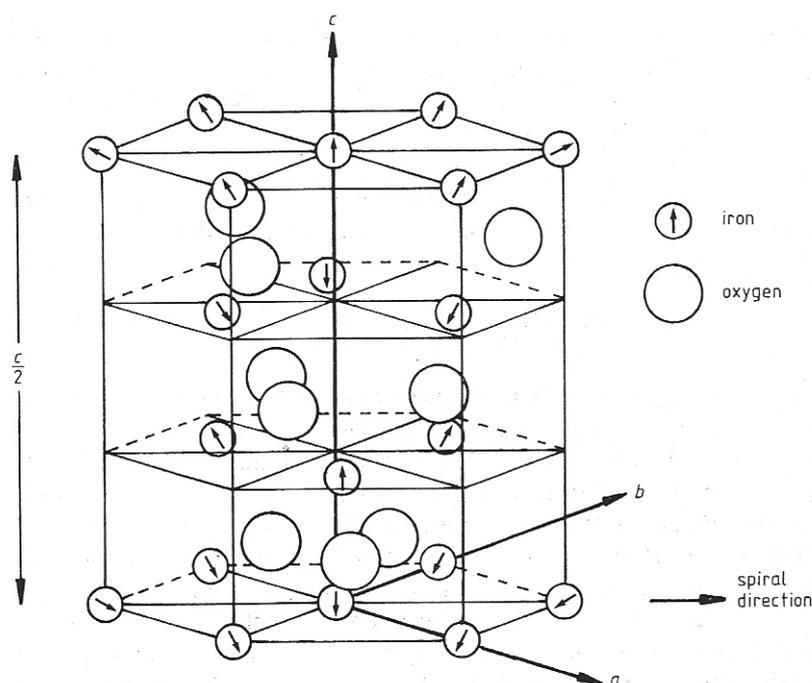


Figure II-13 : Partie de la maille de BF où seul les ions fer et oxygène sont représentés. Les flèches indiquent la direction des moments de Fe^{3+} [80].

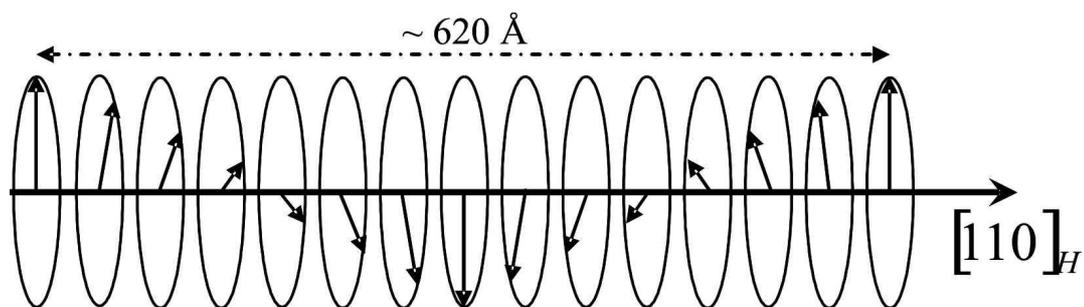


Figure II-14 : représentation de la modulation cycloïdale des moments magnétiques suivant $[110]_H$.

Chapitre II : Les composés étudiés

Un léger ferromagnétisme est également fréquemment rencontré dans BF [84]. Celui-ci aurait pour origine un effet de “canting” (Fig. II-15) sur la spirale précédemment citée et pourrait également être lié à la non-stœchiométrie en oxygène (existence du couple fer II/fer III). En effet, Wang et al. [72] n’ont pas observé ce ferromagnétisme dans des échantillons stœchiométriques.

La combinaison de propriétés polaires et magnétiques dans ce composé fait de celui-ci un composé dit multiferroïque. Les propriétés magnétiques du système NBT-BF seront donc étudiées.

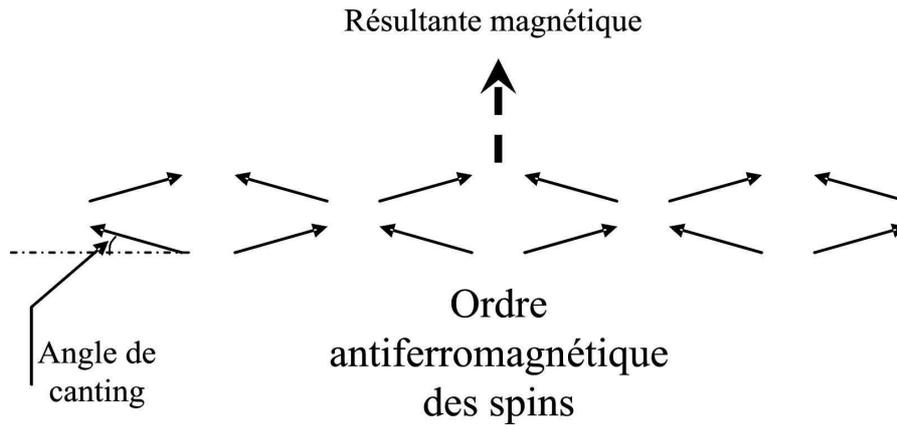


Figure II-15 : représentation schématique d’un ferromagnétique canté.

Partie II : Etude du
ystème NBT-BF

CHAPITRE III :
PREPARATION DES
COMPOSES DU SYSTEME
NBT-BF

Chapitre III : Préparation des composés du système NBT-BF

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes étapes qui ont permis d'obtenir les échantillons utilisés dans les études présentées dans les chapitres V et VI.

I - Synthèse des poudres

Dans le cadre des études menées sur les pérovskites sans plomb au laboratoire ces dernières années, le composé NBT a souvent été retenu dans les nombreux systèmes chimiques étudiés. Il a donc fait l'objet de plusieurs études [11, 85, 86] et différentes méthodes de synthèse ont été employées (voie solide, voie sol-gel...). Dans la présente étude, nous avons opté pour la voie de synthèse la plus simple, celle qui permet également d'obtenir de grandes quantités de matière : la méthode par voie solide.

Le protocole de synthèse des poudres a été le suivant :

- Les poudres d'oxydes de bismuth (Bi_2O_3), de titane (TiO_2), de fer (Fe_2O_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ont été préalablement séchées à 200°C pendant 12 heures afin d'éliminer tous les éléments adsorbés à leurs surfaces.
- Ces poudres ont ensuite été pesées selon la stoechiométrie désirée afin d'obtenir les compositions $\text{NBT}_{1-x}\text{-BF}_x$ ($x = 0$ à $x = 1$ avec un pas de 0,1).
- Les réactifs ont été mélangés et broyés par broyage planétaire pendant une heure pour diminuer la taille des particules, augmenter la réactivité et l'homogénéité des mélanges.
- Les mélanges ainsi obtenus ont été calcinés pendant 4 heures à des températures variant de 775 à 900°C suivant la composition.
- Cette étape de calcination a été renouvelée après un broyage intermédiaire afin de finaliser la synthèse.

Un broyage final a été ensuite systématiquement effectué afin d'obtenir des poudres fines.

II - Cas particulier de BiFeO_3

Le cycle d'élaboration présenté initialement (c.f. I) a tout d'abord été appliqué au composé BiFeO_3 . A l'issue de la première étape de calcination, deux phases indésirables sont apparues :

Chapitre III : Préparation des composés du système NBT-BF

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. L'analyse de la littérature [87] montre cependant que ces deux phases apparaissent de façon récurrente lors de la synthèse. Par ailleurs, il est également connu qu'il se décompose à plus haute température ($T = 780^\circ\text{C}$) en ces deux composés [72, 88]. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ne constituent donc pas des composés intermédiaires susceptibles de se former lors de la synthèse de BiFeO_3 . Ceci a été vérifié expérimentalement, leurs proportions ayant augmenté au cours de la seconde étape de calcination. La méthode proposée par Achenbach et al. [87] a donc été adoptée afin d'obtenir le composé BiFeO_3 pur. Ces auteurs préconisent de réaliser cette synthèse en faisant appel à un large excès de Bi_2O_3 . Dans notre cas, un excès de Bi_2O_3 d'environ 20% en masse ajouté au mélange initial a permis de s'affranchir de la présence du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Sous ces conditions, les essais de synthèse permettent d'obtenir une poudre au sein de laquelle seule la phase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ était présente comme impureté après calcination. En fait, le composé $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ correspond à la variété polymorphique cubique de Bi_2O_3 . Elle est dans ce cas dopée avec du fer et présente des propriétés chimiques similaires à celles du composé pur. Ainsi, tout comme Bi_2O_3 le composé $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ a pu être aisément éliminé lors d'un lavage ultérieur de la poudre à l'acide nitrique concentré.

III - Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques s'est effectuée en trois étapes : la mise en forme, le frittage puis la rectification. La première étape consiste comme son nom l'indique à donner une forme à la céramique. La seconde a pour but la consolidation et la densification de la céramique via des mécanismes de diffusion de la matière à haute température. La rectification consiste à finaliser la géométrie de la céramique.

Des échantillons denses ont pu être obtenus pour toutes les compositions synthétisées, excepté pour BF pur. Comme nous venons de le voir (cf. III-2), ce dernier commence à se décomposer à relativement basse température et les essais de frittage réalisés à des températures légèrement inférieures à la température de décomposition n'ont donné que des pastilles peu densifiées, tandis que les essais à plus haute température ont conduit à la décomposition partielle du composé.

III - 1 : Mise en forme des céramiques

Les poudres ont préalablement été mélangées à un liant polymérique afin d'améliorer l'étape de compaction et la tenue mécanique de la pastille crue.

Après séchage, les poudres liées ont été broyées manuellement en mortier d'agate, puis tamisées ($\Phi = 250\mu\text{m}$) pour éliminer les gros agglomérats.

Les poudres ont ensuite été compactées par pressage uniaxial dans une matrice cylindrique ($\Phi = 10\text{mm}$) sous une pression d'environ 100 MPa.

Les pastilles ainsi préparées ont un diamètre de 10mm et une épaisseur comprise entre 1,5 et 2mm.

III - 2 : Frittage

Le cycle thermique utilisé (Fig. III-1) présente un premier palier de 1 heure à 600°C. Ce premier traitement vise à éliminer le liant. Le second palier d'une heure à T_F correspond au frittage. Les températures de frittage de chaque composé (T_F) ont été déterminées par des essais successifs.

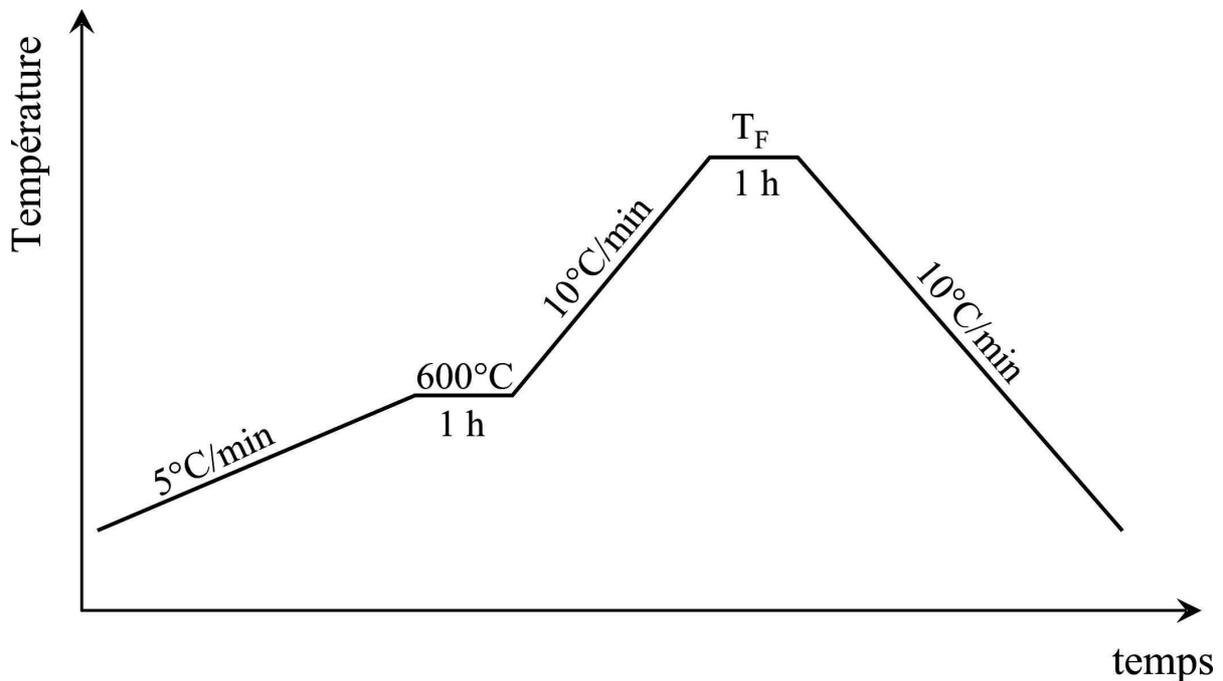


Figure III-1 : Cycle de frittage des composés de la solution solide $\text{NBT}_{1-x}\text{-BF}_x$. Le 1^{er} palier est un palier de déliantage, le 2^{ème} est le palier de frittage.

Ces différentes températures, ainsi que la densité des poudres et les taux de densification des pastilles (après rectification : cf. III-3), sont reportés dans le tableau III-1. Après frittage l'épaisseur

Chapitre III : Préparation des composés du système NBT-BF

des pastilles était comprise entre 1,3 et 1,5 mm, le taux de densification moyen des pastilles étant d'environ 96%. Les pastilles les mieux densifiées sont celles contenant un fort taux de BF ($x \geq 0,6$).

x	T _F (°C)	densité	taux de densification
0	1120	5,96	95,7
0,1	1100	6,24	94,5
0,2	1080	6,46	95,2
0,3	1050	6,68	95,8
0,4	1030	7,01	95,4
0,5	1010	7,19	95,7
0,6	980	7,41	97,0
0,7	950	7,65	97,6
0,8	940	7,74	98,7
0,9	930	7,95	97,0

Tableau III-1 : Températures de frittage, densités des poudres et taux de densification des céramiques de la solution solide NBT_{1-x}BF_x.

La volatilité du bismuth est bien connue et la présence de cet élément dans nos composés nous a contraint à nous questionner sur d'éventuelles pertes de masse qu'auraient pu subir les échantillons soumis à un tel cycle thermique. Afin de vérifier cela, une quantité de poudre, dont la masse a été déterminée avec grande précision, a été déposée sur une feuille de platine, puis soumise au cycle thermique de frittage sous air (Fig. III-1). Aucune perte de masse significative n'a alors été observée. Le bismuth peut donc être considéré comme stable dans nos composés au regard des températures de synthèse relativement modestes utilisées lors des cycles de frittage. En conséquence, aucun ajout de bismuth n'a donc été nécessaire lors du frittage et ce quel que soit le composé synthétisé.

III - 3 : La rectification

Les pastilles, après frittage, n'ont pas toutes la même épaisseur. Elles présentent, par ailleurs, de légères déformations. Aussi, dans le but d'améliorer le parallélisme entre les faces des pastilles, un amincissement mécanique a été effectué.

Les deux faces de la pastille sont rectifiées. Après l'étape de rectification, les pastilles présentent une épaisseur d'environ 1mm.

CHAPITRE IV : ETUDE DE
NBT PAR MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE EN
TRANSMISSION

I - Etude de NBT à température ambiante

Au cours de la première partie de ce manuscrit, nous avons présenté de manière détaillée l'ensemble des résultats structuraux et microstructuraux, recueillis dans la littérature, concernant la phase NBT. S'il semble acquis que la structure rhomboédrique ne décrit pas formellement la réalité structurale de la phase de basse température de NBT à l'échelle locale, en revanche l'origine des écarts à la structure idéale a donné lieu à plusieurs interprétations. Les perturbations observées seraient :

- soit liées de la présence d'une modulation incommensurable monodimensionnelle de la structure rhomboédrique pouvant résulter d'une mise en ordre locale Na/Bi,
- soit dues à l'existence de zones de type Guinier Preston (GP) de symétrie supposée monoclinique au sein de la matrice rhomboédrique. Ces zones se présentent sous forme de plaquettes orientées perpendiculairement à chacune des trois directions principales de la maille pseudo-cubique de la pérovskite et auraient la même composition que la matrice.

La compréhension fine de la nanostructure et de la structure locale de NBT présente un intérêt tout particulier, notamment pour tenter d'apporter des informations pertinentes sur l'origine de son comportement relaxeur à température ambiante. La première partie de ce chapitre sera donc dédiée à une étude approfondie de ce composé à l'ambiante. Eut égard à la forte interaction électron-matière, la microscopie électronique en transmission (annexe 1) est un outil particulièrement bien adapté pour ce genre d'étude. En effet, elle permet de révéler des informations de très faible intensité liées à l'existence de nanostructures spécifiques. La seconde partie portera sur l'étude de NBT en température. En effet, la synthèse bibliographique a fait apparaître:

- que les transitions de phase sont mal comprises, notamment la première transition entre la phase rhomboédrique et la phase tétragonale,
- que la notion d'ordre local semble devoir être précisée et confirmée par diffraction.

Hormis l'étude préliminaire de Soukhojak et al. [89], aucune investigation approfondie par microscopie électronique haute résolution n'a été réalisée jusqu'alors sur NBT. Cette étude est donc originale.

I - 1 : Etude des domaines ferroélectriques par imagerie conventionnelle

Comme tout composé ferroélectrique, NBT présente une microstructure en domaines à l'échelle mésoscopique. Ces domaines, visibles sur la figure IV-1, sont séparés par des défauts plans de types $\{110\}_p$ et $\{100\}_p$. Sur cette image, obtenue selon un axe de zone $[\bar{1}10]_p$:

- de nombreux défauts sont alors parallèles au faisceau d'électrons. C'est notamment le cas des défauts plans $(110)_p$ et $(001)_p$ qui sont alors nettement visibles sur les figures IV-1a et b. Les parois $(110)_p$ sont plus longues que les parois $(001)_p$, ces dernières étant bien souvent épinglées par les défauts $(110)_p$.
- En plus des défauts précédents, des parois de défauts obliques (inclinés par rapport au faisceau d'électron) sont observées. Elles sont de type $(10\bar{1})_p$ et $(011)_p$. Ces défauts obliques forment une microstructure en chevrons (Fig. IV-1e) similaire à celles rencontrées dans les PZT rhomboédriques [90, 91]. Dans la partie gauche du cristal (Fig. IV-1a), un grand nombre de murs obliques $(100)_p$ et $(010)_p$ sont également visibles (voir région encerclée : Fig. IV-1a). La taille de ceux-ci est en général limitée par les murs $(001)_p$ "redressés" comme cela est visible sur la figure IV-1d.

L'éclatement des taches de diffraction, visible sur le cliché de diffraction du cristal (Fig. IV-1c) atteste que les domaines ferroélectriques sont reliés par des lois de macle opérant par pseudo-mériédrie réticulaire. La transition ferroélectrique est donc associée à une transition ferroélastique.

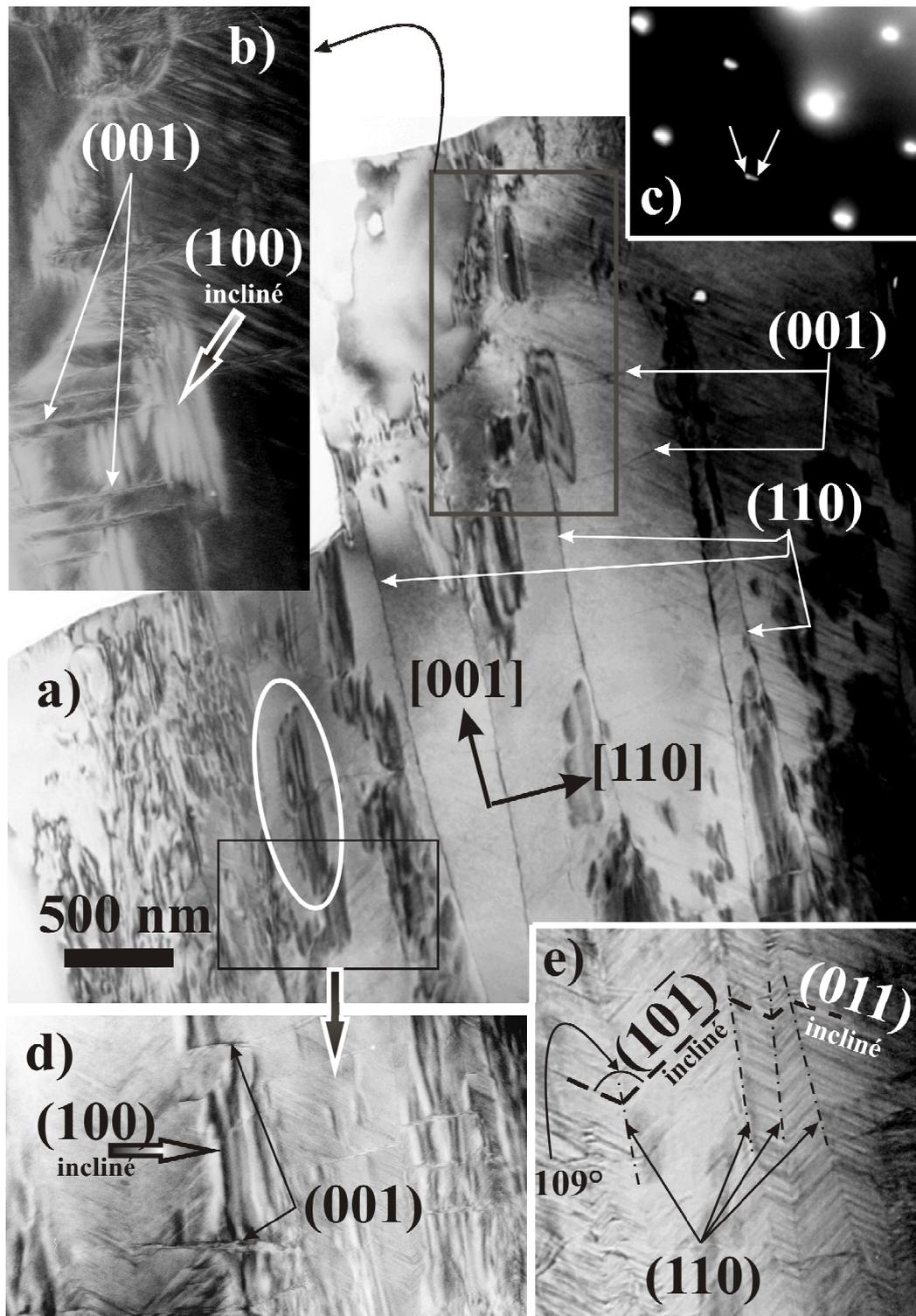


Figure IV-1 : a) Vue d'ensemble d'un cristal de NBT suivant l'axe de zone $[\bar{1}10]_p$. b) Grossissement de la zone encadrée en gris mettant en avant de petits domaines ferroélectriques séparés par des parois (001). c) Cliché de diffraction montrant l'éclatement des taches de diffraction. d) Mur (100) incliné et limités par des parois (001). e) microstructure en chevron de parois de type {110}.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

La figure IV-2 montre un autre cristal de NBT observé suivant l'axe de zone $[001]_p$. Dans ce cristal les murs $\{110\}_p$ sont peu présents et l'on observe principalement des domaines en forme d'aiguilles séparés par des parois de type $\{010\}_p$ (Fig. IV-2a : région encerclée). La largeur de ces domaines est relativement faible puisque les plus larges ont une épaisseur d'environ 20 nm. Dans la partie gauche du cristal (Fig. IV-2b et insert Fig. IV-2a), une structure modulée est également observable. Cette dernière se développe selon deux directions perpendiculaires: $[100]_p$ et $[010]_p$. Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'une texture tweed (texture croisée), les deux directions de modulation affectant deux régions distinctes du cristal. Dans ce cas, la modulation est plutôt monodimensionnelle et de type $\langle 100 \rangle_p$, sa direction changeant, à l'échelle nanométrique, en fonction de l'orientation des domaines ferroélastiques.

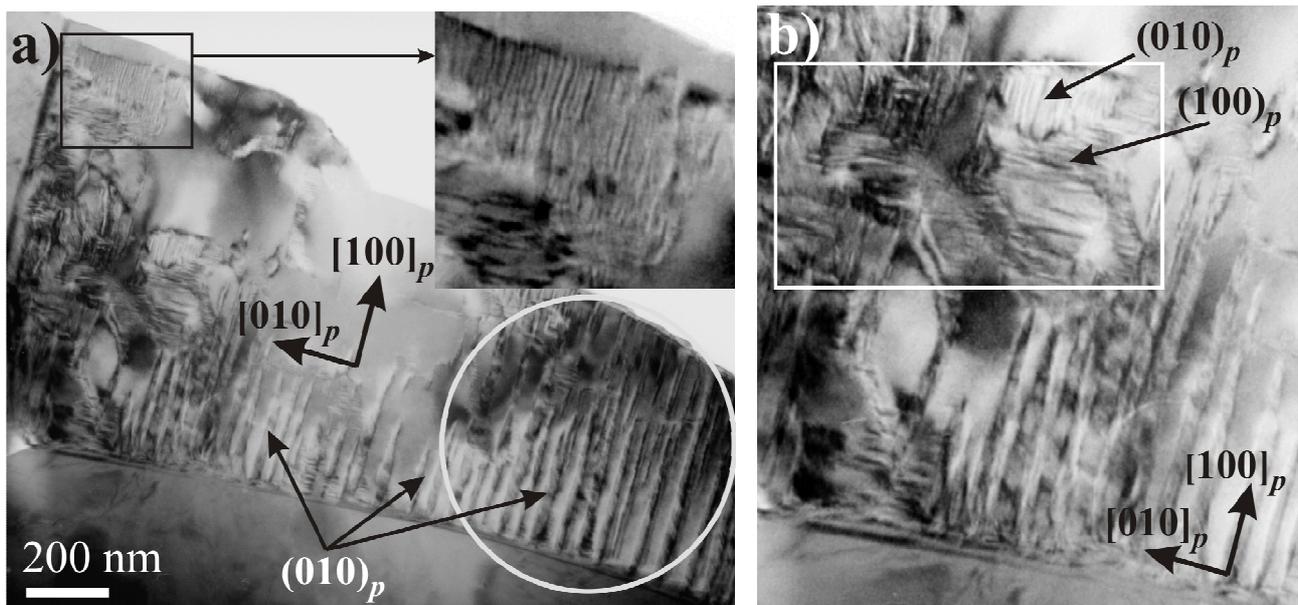


Figure IV-2 : a) cristal de NBT vu suivant l'axe de zone $[001]_p$. b) agrandissement de la partie gauche.

Parfois une modulation suivant une seule direction peut être observée sur une zone plus étendue (Fig. IV-3). Ce type de microstructure pourrait tout à fait correspondre à la structure modulée incommensurable décrite par Balagurov et al. [57].

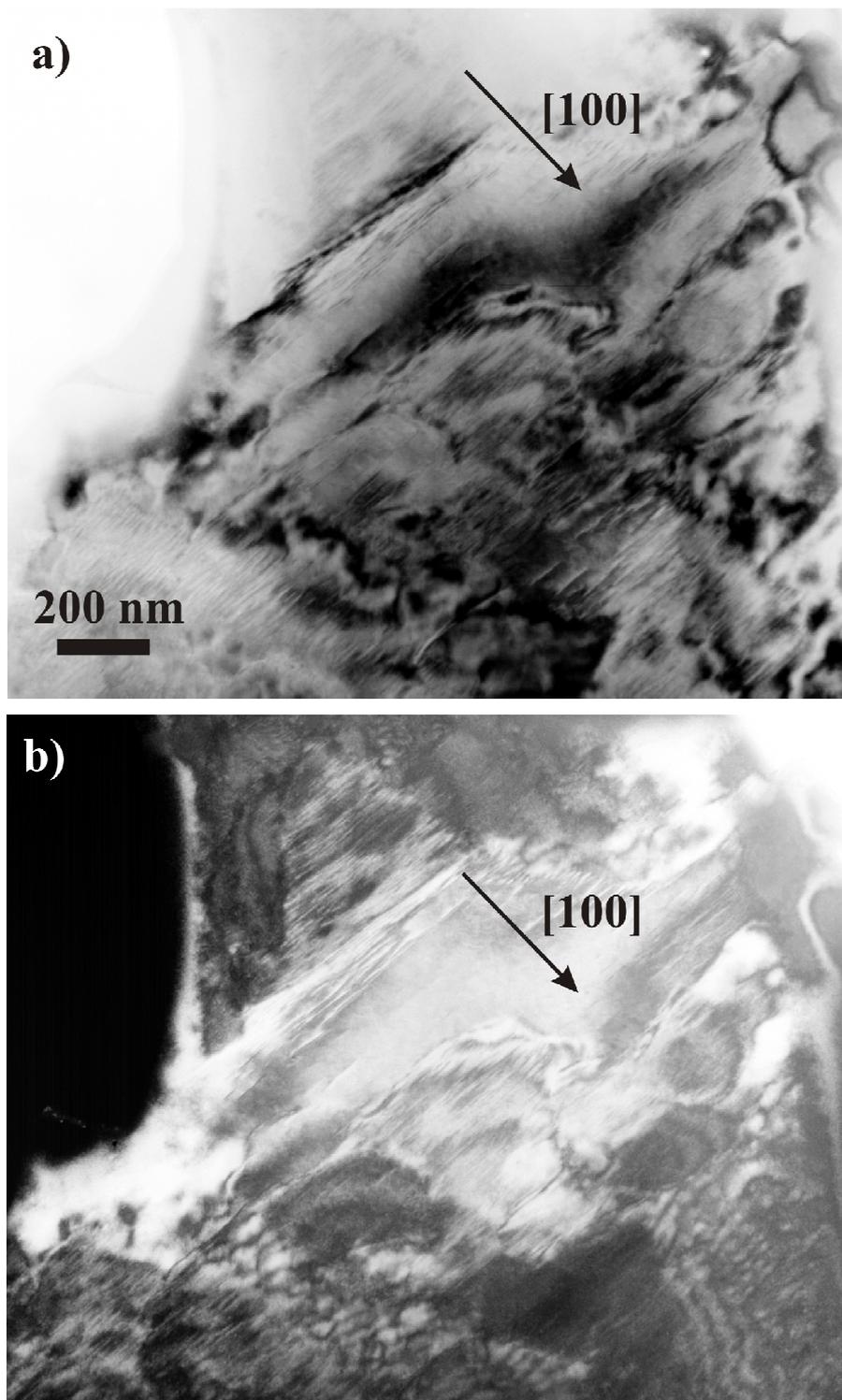


Figure IV-3 : a) champ clair d'un cristal de NBT vue suivant l'axe de zone $[001]_p$. b) champ sombre correspondant.

I - 2 : Etude structurale par diffraction électronique

Une étude du réseau réciproque de NBT a été menée par diffraction des électrons. Sur les films, les informations intéressantes ne sont observables que pour des temps d'exposition longs pouvant atteindre parfois plusieurs minutes. La figure IV-4 présente différents clichés de diffraction en sélection d'aire, obtenus après une rotation autour d'une des rangées $\langle 100 \rangle_p^*$ du réseau réciproque de la maille pseudo-cubique couvrant un domaine angulaire de 45° .

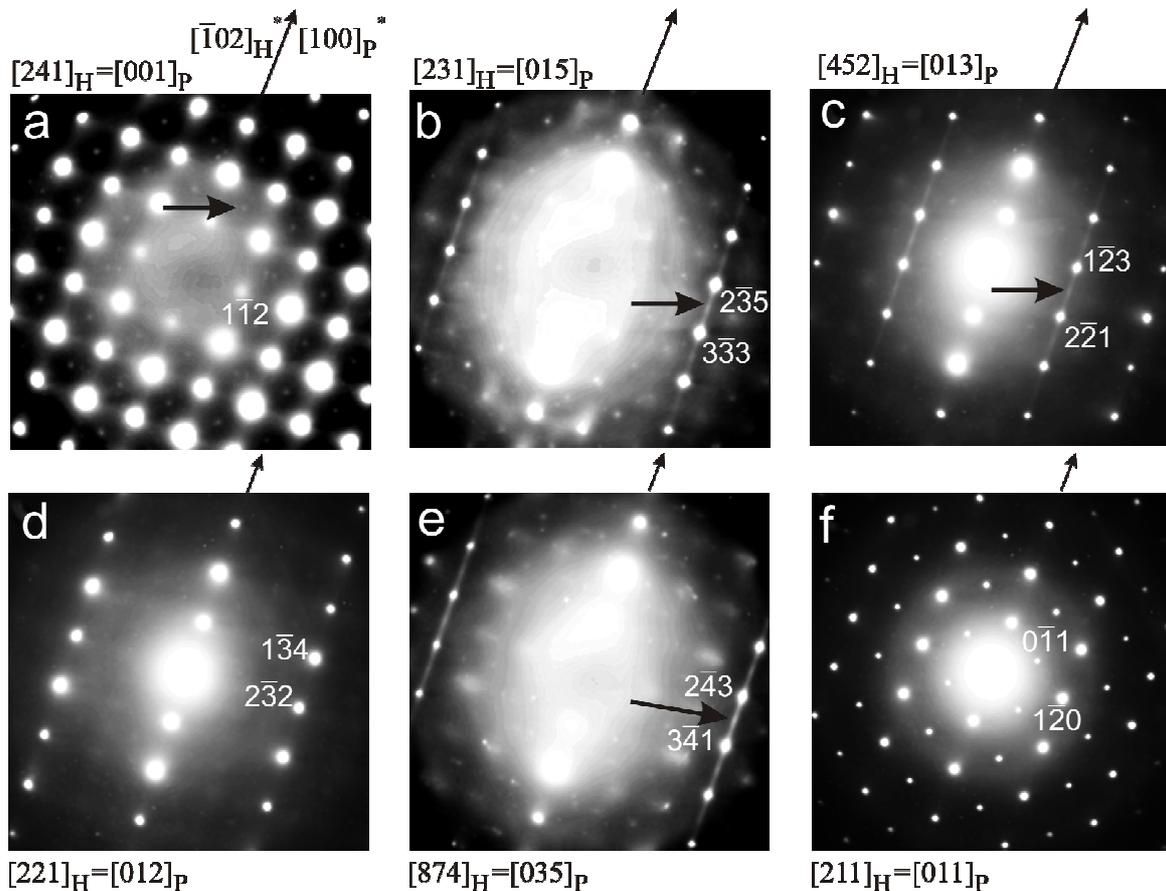


Figure IV-4 : clichés de diffraction en axe de zone de NBT. Ces clichés représentent une rotation de 45° autour de la direction $[100]_p^*$. Les flèches marquent la position de taches très faibles non indexables dans la maille hexagonale de NBT.

Sur les clichés, les taches fortes peuvent être séparées en deux catégories :

- les taches caractéristiques du sous réseau pérovskite
- les taches caractéristiques de la surstructure rhomboédrique.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

Sur la figure IV-4 ces deux types de réflexions sont indexés avec la maille triple hexagonale (cf. Chap. II : I-1-1) et le groupe spatial R3c définis par Jones et al. [45]. Les réflexions caractéristiques du sous réseau pérovskite ont des indices "l" pairs tandis que celles qui correspondent de la surstructure rhomboédrique ont des indices "l" impairs. Toutes les réflexions fortes observées s'indexent aisément selon ce modèle.

Cependant, cette indexation dans la maille hexagonale multiple est lourde à manipuler et de surcroît très limitée pour comparer différents systèmes entre eux. En effet, seule la maille pseudo-cubique est commune à tous les systèmes cristallins et c'est pourquoi Woodward et al. [92] ont proposé une nomenclature dans laquelle ces taches de surstructure sont indexées dans cette maille pérovskite commune. Dans la suite du document nous adopterons cette convention et dans notre cas, les taches de surstructure rhomboédriques sont de type $\frac{1}{2}(i,i,i)$ la lettre i signifiant un indice de Miller impair.

Outre ces taches de forte intensité, le temps d'exposition adopté permet de révéler, sur les diagrammes indexés avec le groupe R3c, deux anomalies de très faible intensité:

- l'existence de taches de surstructure de type $\frac{1}{2}(i,i,p)$, la lettre p correspondant à un indice de Miller pair. Elles sont indiquées par des flèches sur les figures IV-4a, b, c, e et peuvent être indexées dans une maille tétragonale dont les paramètres sont reliés à ceux de la maille pseudo-cubique par les formules suivantes : $a_T = a_p \sqrt{2}$ et $c_T = c_p$. Des domaines d'une phase tétragonale sont donc observés au sein de la matrice rhomboédrique.
- la présence de lignes diffuses continues parallèles à $[100]_p^*$. Celles-ci ne sont présentes que sur les rangées réciproques portant les taches de type $\frac{1}{2}(i,i,p)$ liées de la phase tétragonale (Fig. IV-4b, c, e). L'existence de ces lignes est donc probablement liée à l'existence des domaines tétragonaux.

Sur le cliché d'axe de zone $[011]_p$ (Fig. IV-4f), l'extinction systématique observée sur les réflexions de type $\frac{1}{2}(i,i,p)$ permet d'attribuer le groupe d'espace P4bm à cette phase tétragonale (groupe d'espace de NBT à haute température[45]). Toutefois, le groupe d'espace P4₂nm proposé par Petzelt et al. [51] pour une phase ordonnée avec ($a_T = a_p \sqrt{2}$ et $c_T = 2c_p$), ne peut être écarté dans la mesure où les taches de surstructure liées au doublement du paramètre c se superposent avec celles de la surstructure rhomboédrique (réflexions $\frac{1}{2}(i,i,i)$). Notons que d'après les travaux de

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

Woodward et al. [92], les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ ont pour origine structurale la rotation en phase des octaèdres suivant la direction “ c_T ” de la maille tétragonale (système $a^0a^0c^+$ dans la notation de Glazer [2]). Ce système de rotation est compatible à la fois avec les groupes P4bm et P4₂nm.

Les taches faibles, caractéristiques de la phase tétragonale, présentent toujours une forme allongée suivant $[100]_p^*$ parallèlement aux lignes diffuses précédemment décrites. Les domaines qui génèrent ces réflexions sont donc très minces suivant la direction $[100]_p$. Il s’agit en fait de plaquettes $(100)_p$ dont l’épaisseur, grossièrement estimée par la mesure de l’élongation des taches diffractées, correspond à quelques mailles pseudo-cubiques.

La figure IV-5 présente un cliché dont l’axe de zone est $[111]_p$. Trois familles de réflexions faibles sont observables. Elles diffèrent par leur direction d’élongation (insert Fig. IV-5).

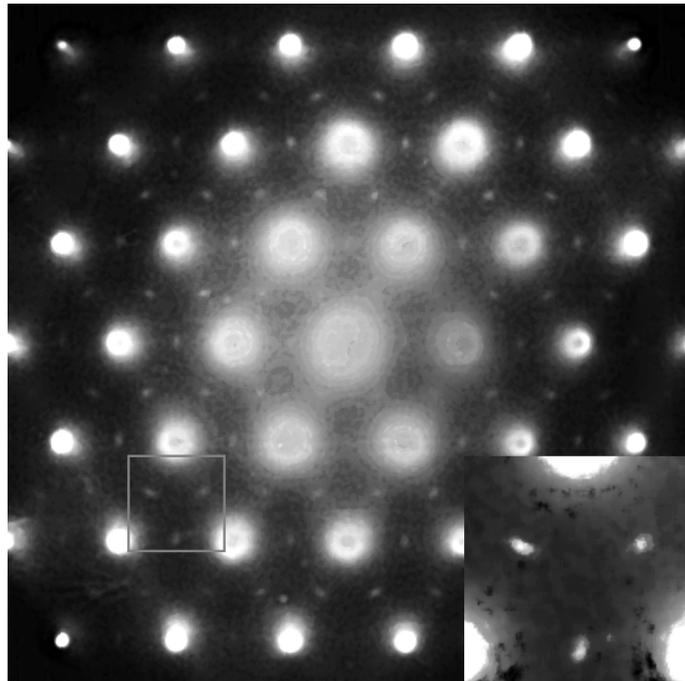


Figure IV-5 : cliché d’axe de zone $[111]_p$ ($[001]_H$).

La figure IV-6 montre qu’une combinaison basée sur trois mailles tétragonales, orientées suivant les trois directions principales de la maille pseudo-cubique, permet de générer l’ensemble des réflexions du cliché de diffraction en axe de zone $[111]_p$.

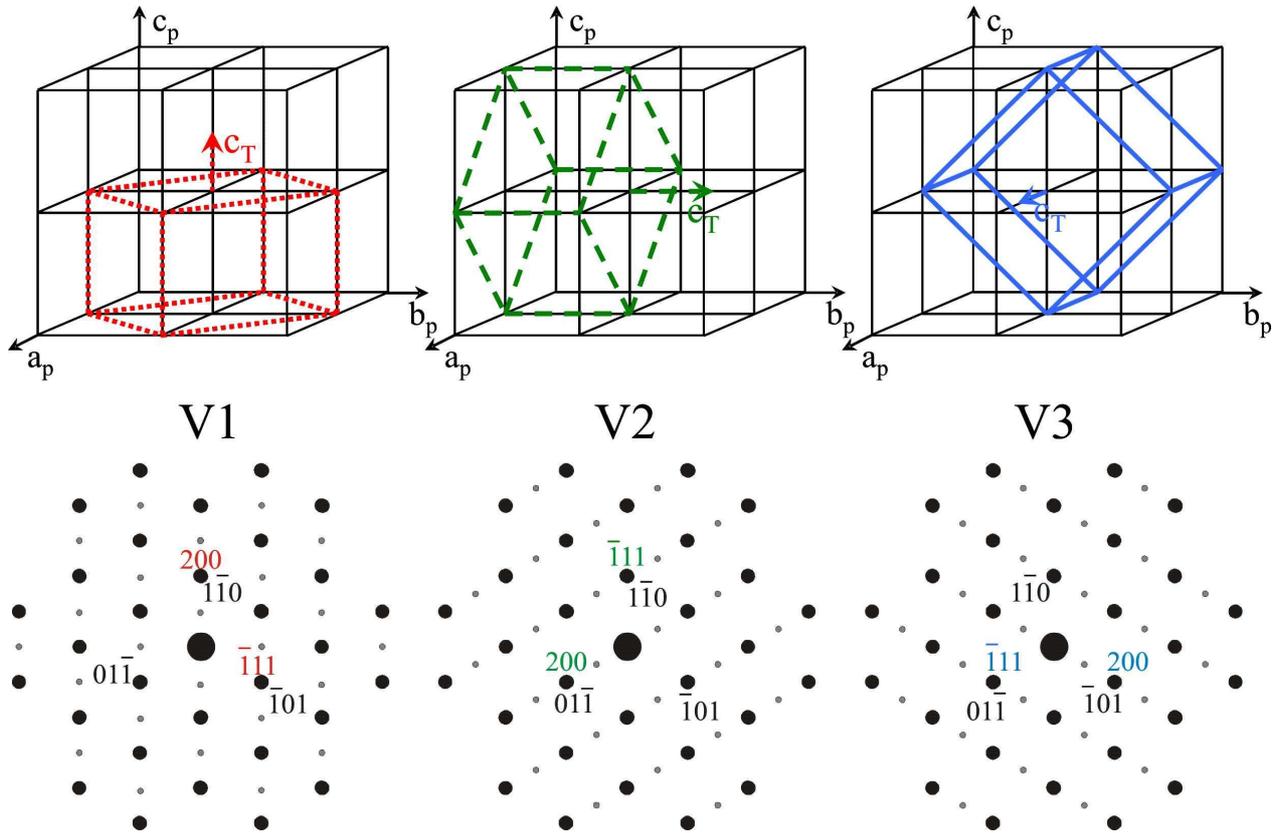


Figure IV-6 : représentation des trois orientations de la phase tétragonale V1, V2 et V3 avec leur cliché en axe de zone $[111]_p$.

Afin de confirmer l'existence de ces 3 variantes tétragonales, une expérience supplémentaire de diffraction a été menée. La figure IV-7 montre les clichés obtenus à partir du diagramme de diffraction d'axe de zone $[001]_p$ dans lequel les taches de faible intensité $\frac{1}{2}(i,i,p)$ sont ponctuelles. Après rotations adéquates autour des deux directions principales $[100]_p^*$ et $[010]_p^*$ deux diagrammes de diffraction équivalents sont obtenus pour les axes de zone $[013]_p$ et $[103]_p$. Sur les clichés, les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ sont étirées suivant les directions orthogonales $[100]_p^*$ pour l'axe de zone $[013]_p$ et $[010]_p^*$ pour l'axe de zone $[103]_p$.

Le changement de forme des réflexions $\frac{1}{2}(i,i,p)$ d'un diagramme à l'autre sur la figure IV-7 signifie que :

- la variante V1 avec $[001]_T // [001]_p$ est visible sur le cliché d'axe de zone $[001]_p$; les taches sont ponctuelles puisque la plaquette tétragonale est perpendiculaire au plan réciproque observé.

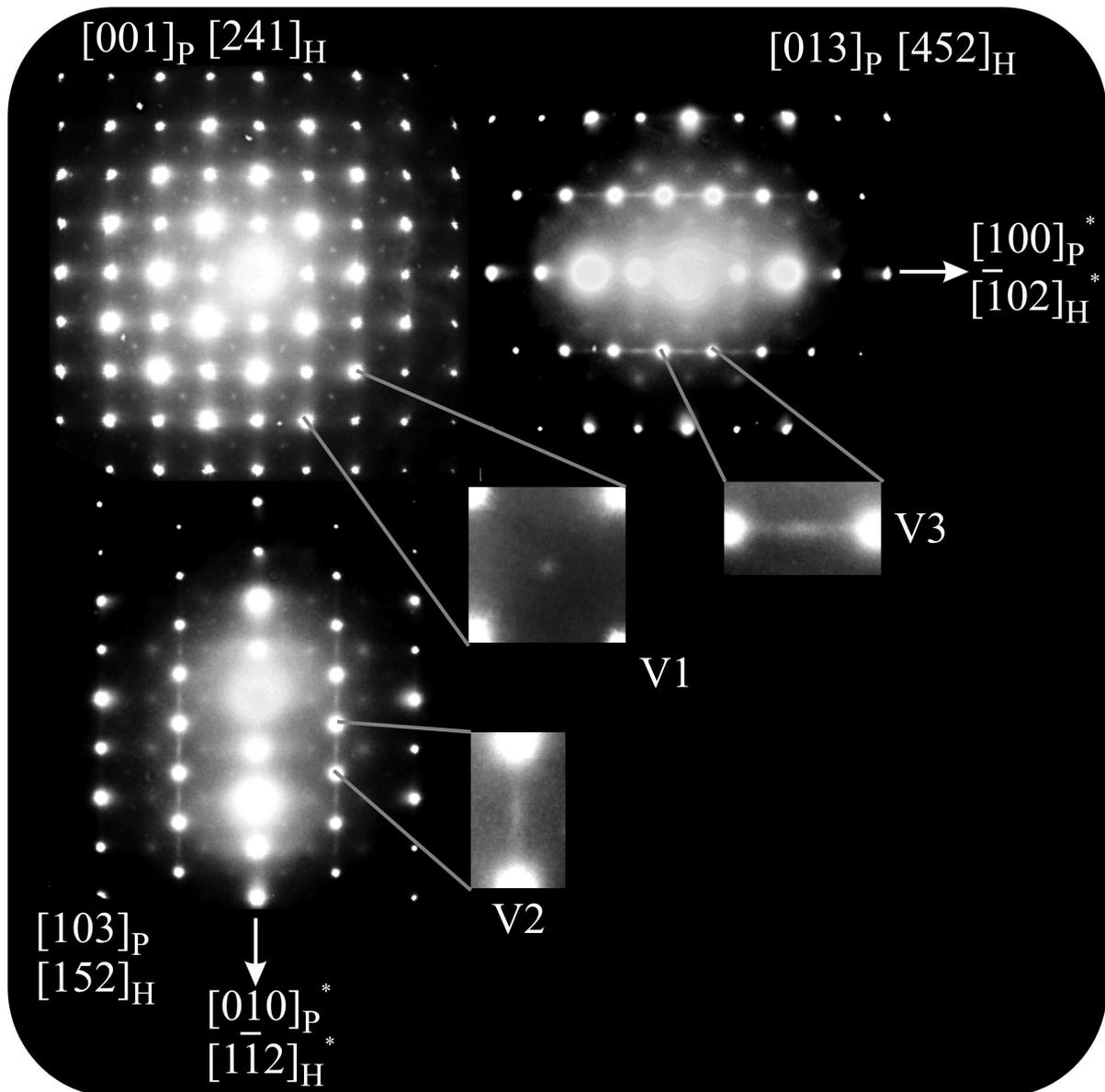


Figure IV-7 : cliché de diffraction en axe de zone $[001]_p$ accompagné des clichés obtenus après rotation équivalente autour de $[100]_p^*$ et $[010]_p^*$. Les inserts montrent des agrandissements des taches supplémentaires correspondant aux différentes variantes d'orientations V1, V2 et V3.

- la variante V2 avec $[001]_T // [010]_p$ est caractérisée par l'étirement des taches $\frac{1}{2}(i, i, p)$ selon $[010]_p^*$ sur le diagramme d'axe de zone $[103]_p$
- la variante V3 avec $[001]_T // [100]_p^*$ est caractérisée par l'étirement des taches $\frac{1}{2}(i, i, p)$ selon $[100]_p^*$ sur le diagramme d'axe de zone $[013]_p$.

* remarque : Sur les clichés de diffraction de la figure IV-4b, c, e, seule la variante V3 est visible c'est-à-dire des plaquettes $(001)_T$ avec $[100]_p // [001]_T$ (élongation parallèle à $[100]_p^*$).

La très faible intensité des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ ne nous a pas permis d'illustrer la présence de ces 3 variantes tétraogonales par champs sombres.

I - 3 : Etude en haute résolution

La visualisation des domaines de symétrie tétraogonale au sein de la matrice globalement rhomboédrique a donc été abordée par le biais de l'imagerie haute résolution. Ces images ont été particulièrement difficiles à obtenir car les échantillons de NBT se déstabilisent facilement sous le faisceau d'électrons. Cette difficulté, qui n'est pas rédhibitoire pour la diffraction en aire sélectionnée, le devient en mode haute résolution.

L'axe de zone $[111]_p$ apparait le plus approprié car il permet de visualiser simultanément les trois variantes d'orientation des plaquettes tétraogonales et la présence des domaines tétraogonaux doit alors se traduire, dans l'image de haute résolution, par un doublement de la périodicité selon les directions de type $\langle 110 \rangle_p$. A titre d'exemple, la figure IV-8 montre des séries de franges à 5,5 Å qui attestent de la présence de tels domaines.

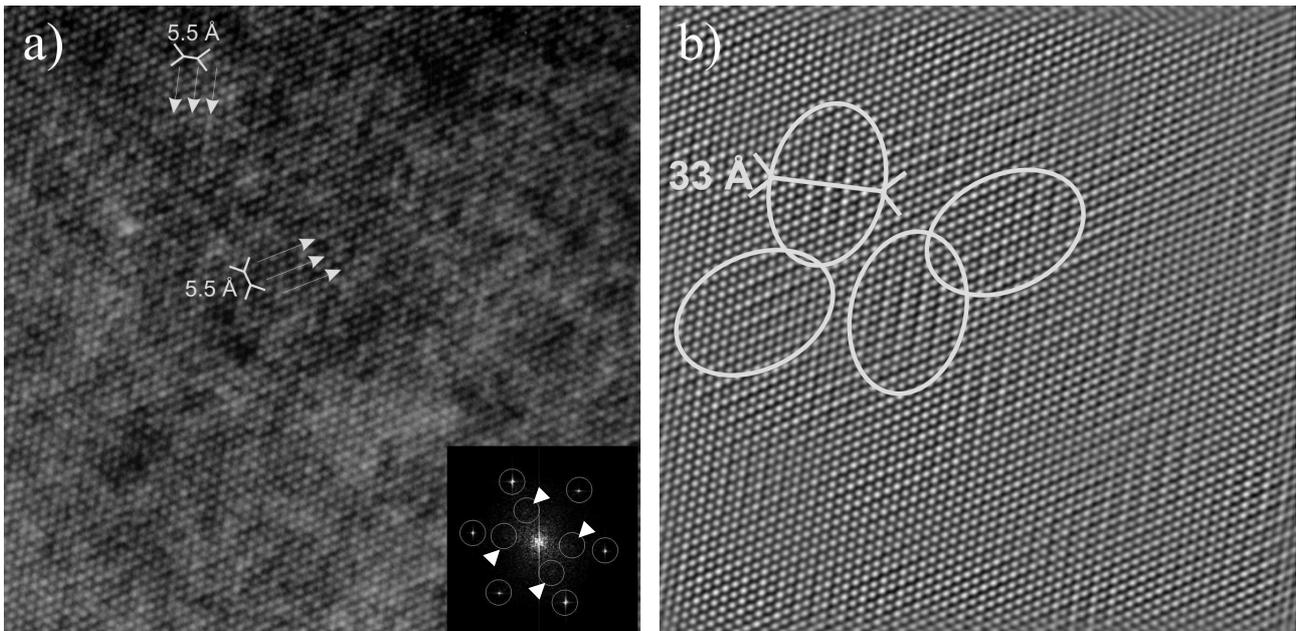


Figure IV-8 : a) image haute résolution de NBT vue sous l'axe de zone $[111]_p$. Insert : cliché de diffraction simulé. b) image filtrée.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

L'analyse des images de haute résolution montre que les plaquettes cristallines tétraogonales sont distribuées de façon très hétérogène au sein des cristaux de NBT et ne sont observables qu'aux endroits où le cristal présente une structure modulée ; une seule direction de plaquettes est alors observée, ce qui corrobore le caractère monodimensionnel de la modulation. Nous en avons déduit que chaque domaine ferroélastique rhomboédrique ne possède qu'une variante d'orientation de plaquettes. En conséquence, la région du cristal visualisée sur la figure IV-8, qui présente deux orientations simultanées de plaquettes, correspond à une zone d'interface entre deux domaines ferroélastiques rhomboédriques, c'est-à-dire une interface entre deux domaines dont les directions de modulation sont orthogonales. Sur le cliché d'axe de zone $[111]_p$, les deux variantes correspondantes sont projetées en faisant entre elles un angle de 60° .

Les très faibles taches de Bragg de type $\frac{1}{2}(i,i,p)$ marquées par des flèches blanches dans la transformée de Fourier (Fig. IV-8) correspondent chacune à une variante d'orientation de plaquettes tétraogonales. Une image filtrée (Fig. IV-8b) construite à partir de la sélection des différentes réflexions de Bragg entourées sur l'insert (Fig. IV-8a) révèle clairement les domaines tétraogonaux qui sont inclinés par rapport au faisceau d'électrons. Les domaines observés ont plutôt une forme de disque ou de lentille.

Dans ce chapitre consacré à NBT, tous les résultats présentés ont été vérifiés sur d'autres échantillons élaborés par différentes méthodes de synthèse incluant les procédés sol-gel. Même si ces résultats ne sont pas présentés ici, nous pouvons affirmer que les caractéristiques structurales décrites ci-dessus sont communément observées quel que soit le mode d'élaboration de NBT.

II - Etude de NBT en température

L'ensemble des expériences relatives aux résultats présentés dans cette sous-partie ont été réalisés au laboratoire CRISMAT de Caen avec la collaboration de M. Philippe Boullay.

II - 1 : Evolution de la microstructure avec la température

La figure IV-9 représente l'évolution de la microstructure de NBT lors d'une expérience de montée en température.

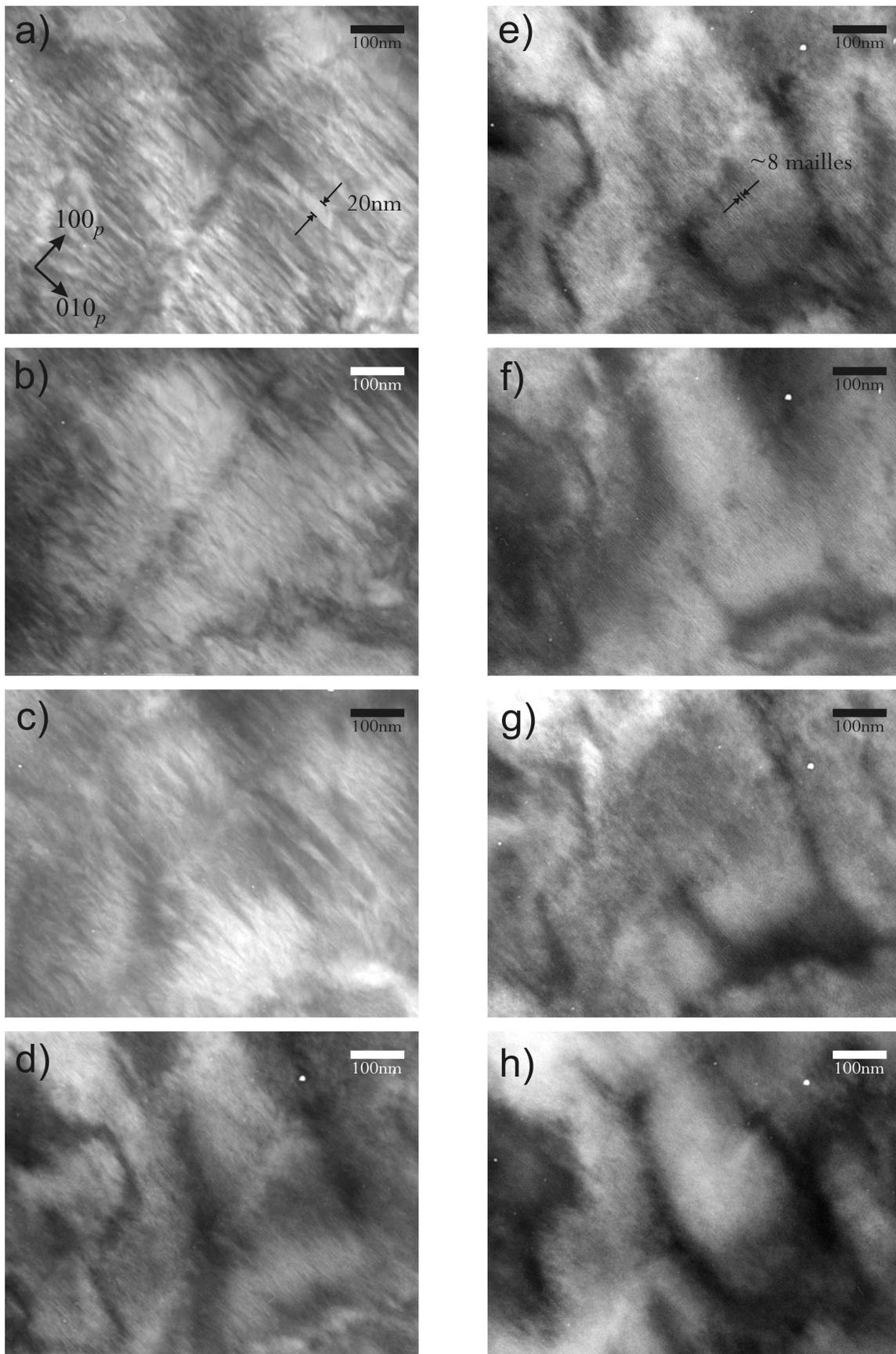


Figure IV-9 : évolution de la microstructure de NBT vue suivant l'axe de zone $[001]_p$ en fonction de la température. a) 20°C, b) 150°C, c) 200°C, d) 230°C, e) 241°C, f) 264°C, g) 274°C et h) 300°C.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

A l'ambiante, la microstructure correspond à celle précédemment décrite. Elle est constituée de domaines ferroélastiques étroits d'environ 20 nm d'épaisseur (Fig. IV-9a), séparés par des murs de type $\{100\}_p$. Ces domaines observés jusqu'à 200°C disparaissent à 230°C. Ils laissent alors place à une fine striation présentant la même orientation cristallographique $[100]_p$. Cette striation s'affine ensuite progressivement avec l'élévation de la température pour devenir régulière vers 241°C. Les transformées de Fourier (Fig. IV-10) calculées à partir de l'image obtenue à cette température montrent que la modulation tend à être périodique. Elle donne en effet lieu à une trainée diffuse montrant nettement un renforcement d'intensité au voisinage d'un vecteur de diffusion q compris entre $0,018 < q < 0,022 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui signifie que la modulation présente un caractère périodique aux environs de 50 Å.

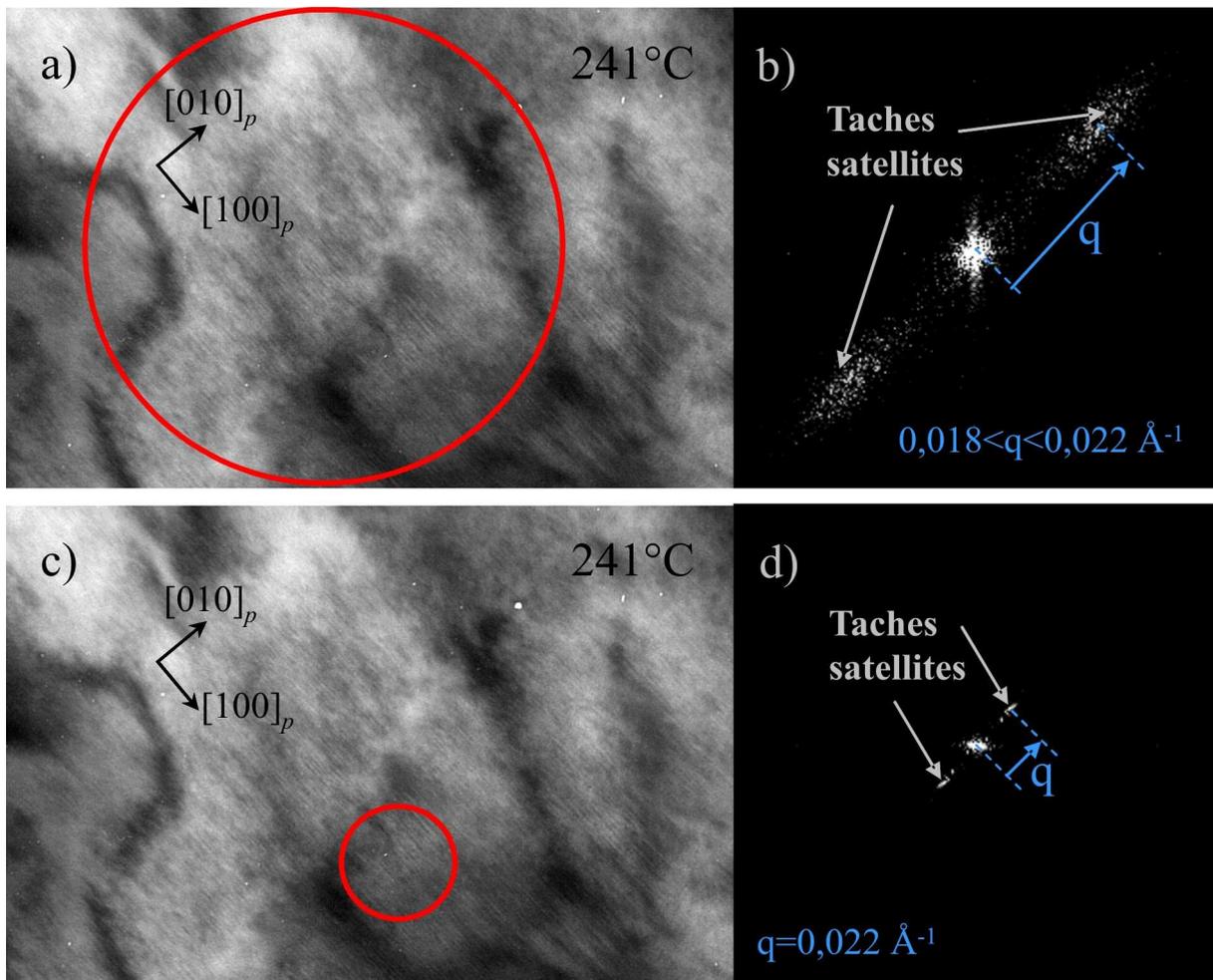


Figure IV-10 : Mise en évidence du caractère périodique de la modulation observée entre 230°C et 300°C.

- Image montrant la région cerclée sur laquelle porte le calcul de la transformée de Fourier de b).
- Transformée de Fourier 1024x1024 obtenue sur la région cerclée en a)
- Image montrant la région cerclée sur laquelle porte le calcul de la transformée de Fourier de d).
- Transformée de Fourier 256x256 obtenue sur la région cerclée en c)

Notons que le vecteur de modulation du phénomène observé est en parfait accord avec celui de la modulation monodimensionnelle qui avait été précédemment observé par Balagurov et al. [57] lors d'expériences de diffusion des neutrons. Cette modulation apparaît de façon concomitante avec la disparition des parois des domaines ferroélastiques. Elle est en conséquence la signature d'une transition de phase se produisant à cette température. Ce phénomène est observé sur une large gamme de températures et ne semble avoir complètement disparu qu'à partir de 300°C (Fig. IV-9h).

Afin de mieux comprendre l'origine de la modulation observée, des expériences de diffraction des électrons en température ont été effectuées sur plusieurs axes de zones.

II - 2 : Etude de NBT en fonction de la température par diffraction des électrons

Nous avons choisi de suivre l'évolution de la symétrie cristalline en température à partir du diagramme de diffraction dont l'axe de zone est $[013]_p$. En effet, comme le montre la figure IV-11, cette orientation permet d'observer distinctement les taches du sous réseau pérovskite pseudo-cubique, les taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,i)$ ainsi que les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$, caractéristiques des trois variétés polymorphiques désordonnées connues de NBT (R : R3c, T : P4bm et C : $Pm\bar{3}m$). Cet axe de zone permet également de suivre l'évolution de l'intensité des lignes diffuses parallèles à $[100]_p^*$.

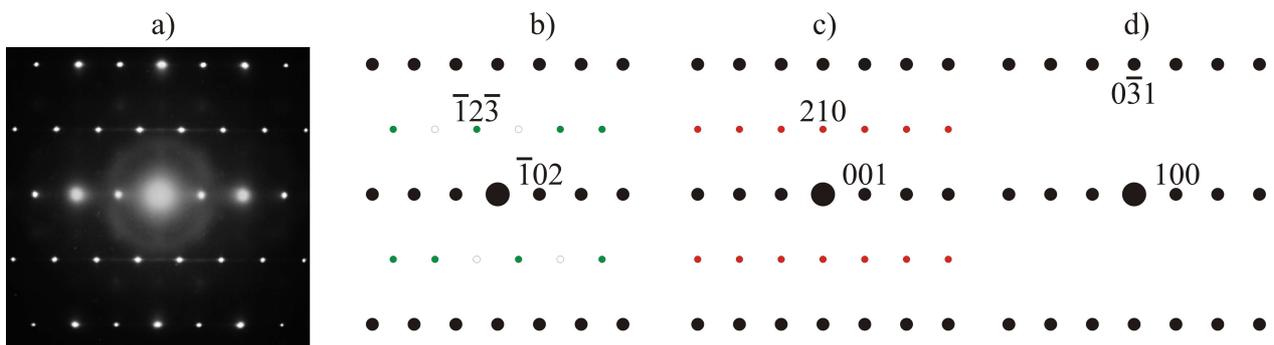


Figure IV-11 : Axe de zone $[013]_p$.

- a) Diagramme expérimental à température ambiante.
- b) Simulation du diagramme de diffraction de la phase rhomboédrique. Le sous réseau cubique est représenté par les taches noires, la surstructure rhomboédrique par les points verts, les ronds ouverts correspondent aux extinctions liées au groupe d'espace R3c.
- c) Simulation du diagramme de diffraction de la phase tétragonale. Le sous réseau cubique est représenté par les taches noires et la surstructure tétragonale par les points rouges.
- d) Simulation du diagramme de diffraction de la phase cubique.

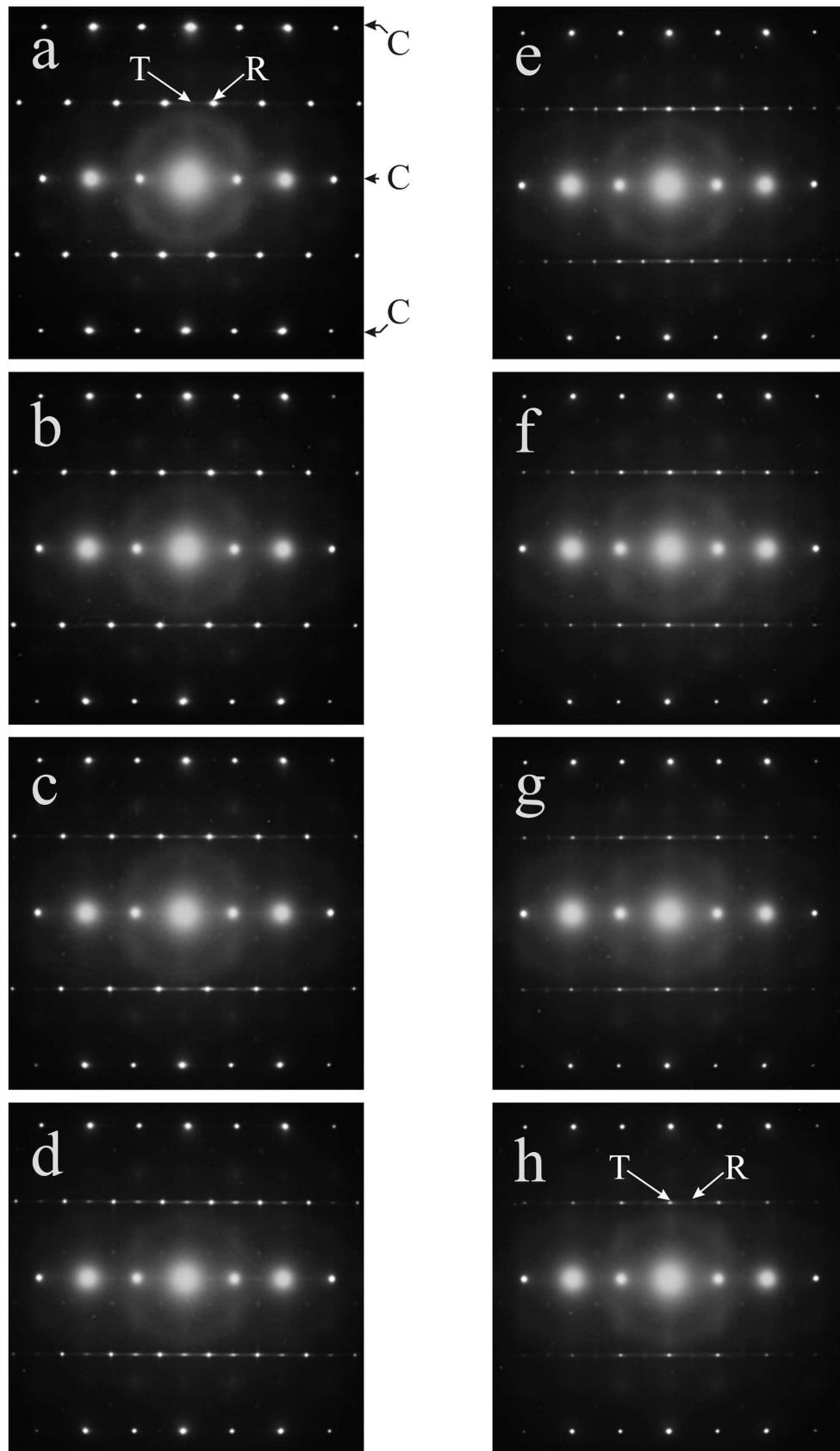


Figure IV-12 : évolution de la présence des taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ notés R et des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ notés T ainsi que des lignes de diffusion pour l'axe de zone $[013]_p$ en fonction de la température. Les taches C sont les taches communes aux deux symétries rhomboédrique et tétragonale. a) 23°C, b) 200°C, c) 264°C, d) 322°C, e) 403°C, f) 486, g) 544°C et h) 620°C.

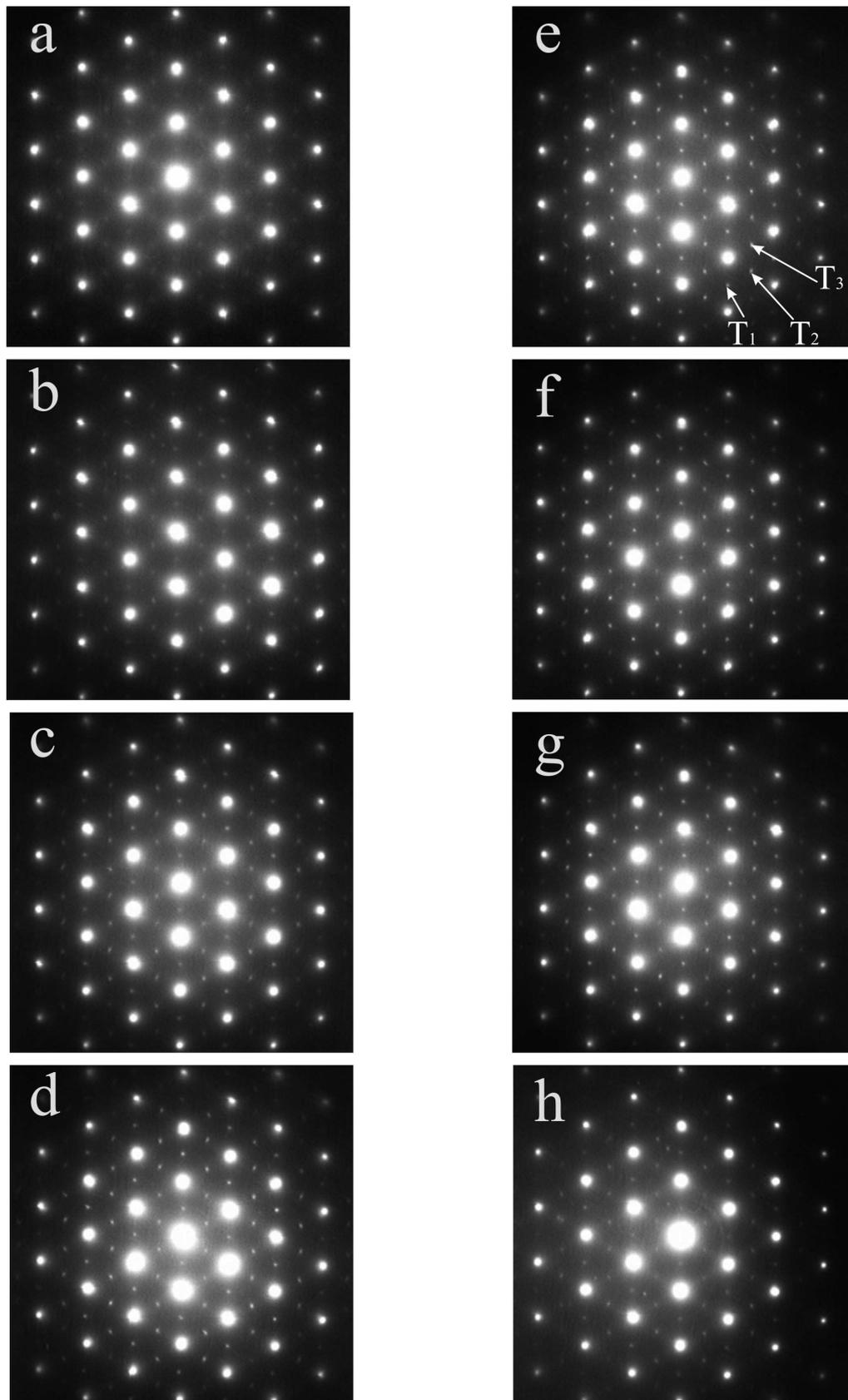


Figure IV-13 : évolution de la présence des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ pour les trois variantes d'orientation de la phase tétragonale vue pour l'axe de zone $[111]_p$ en fonction de la température. a) 23°C, b) 201°C, c) 265°C, d) 320°C, e) 402°C, f) 485°C, g) 542°C et h) 620°C.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

La figure IV-12 montre les résultats expérimentaux obtenus en fonction de la température selon cet axe de zone.

- Jusqu'à 486°C, l'intensité des taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ (R) diminue continûment avec l'élévation de la température tandis que celle des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) augmente.
- Au delà de 486°C, l'intensité de ces deux familles de taches de surstructure - $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) et $\frac{1}{2}(i,i,i)$ (R) - diminue en parallèle jusqu'à 620°C.
- Les deux types de taches de surstructures $\frac{1}{2}(i,i,i)$ (R) et $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) demeurent présents dans les diagrammes de diffraction jusqu'à 620°C, température limite de notre investigation et pour laquelle la variété cubique de NBT devrait être stable [45].
- L'élongation des taches de diffraction $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) perdure jusqu'à 400°C et ne disparaît qu'au-delà de cette température. Cela suggère que les plaquettes tétraogonales ne grossissent pas lorsque la température croît, du moins pas avant cette température.
- Enfin, il faut souligner que les trainées de diffusion diffuse observées à l'ambiante sont également présentes tout au long de l'expérience, avec un maxima d'intensité vers 403-486°C.

L'évolution en température a ensuite été suivie selon l'axe de zone $[111]_p$ (Fig. IV-13).

Cette orientation permet d'observer simultanément les trois variantes d'orientation des domaines tétraogonaux. On constate que, quelle que soit la température, les trois variantes sont toujours présentes. Bien que leur intensité augmente régulièrement avec la température croissante, les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) restent étirées jusqu'à 320°C pour devenir ponctuelles à 400°C seulement. Cette observation est en parfait accord avec celle faite sur les diagrammes d'axe de zone $[013]_p$. **Elle confirme que la transition de phase observée aux alentours de 230°C ne correspond pas à un début de croissance des plaquettes tétraogonales.**

Sur les diagrammes de diffraction d'axe de zone $[001]_p$, des taches de surstructure supplémentaires de type $\frac{1}{2}(i,p,p)$, jamais observées jusqu'alors, apparaissent après 200°C (Fig. IV-14). Leur intensité se renforce alors progressivement avec l'augmentation de température puis elles disparaissent vers 320°C. Lors du refroidissement, ces taches réapparaissent dans la même fourchette de température. Le phénomène est donc réversible.

Chapitre IV : Etude de NBT par microscopie électronique en transmission

Enfin, la présence de ces taches $\frac{1}{2}(i,p,p)$ est associée à la présence de nouvelles lignes diffuses parallèle à $[100]_p$.

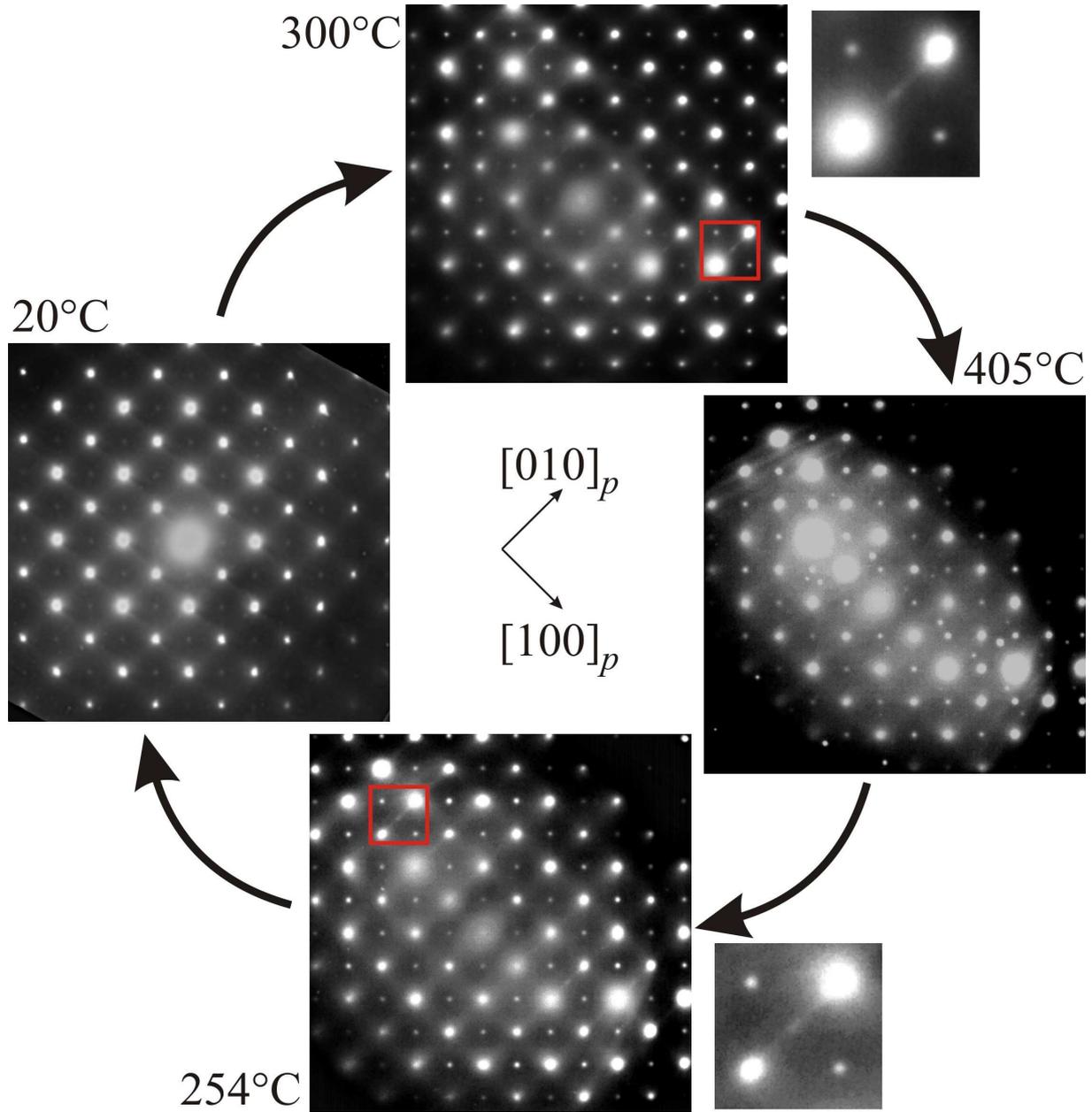


Figure IV-14 : Clichés en axe de zone $[001]_p$ à différentes températures en montée et descente en température.

En résumé, les observations en température portant à la fois sur l'évolution de la microstructure (Fig. IV-9) et sur la diffraction des électrons (Fig. IV-14) nous conduisent à envisager la présence d'une phase intermédiaire entre la variété rhomboédrique et la variété tétragonale dans la fourchette de température comprise entre 200°C et 320°C. La nature de cette phase sera abordée dans le cadre de la discussion.

CHAPITRE V :
ETUDE DU SYSTEME
 $NBT_{1-x}-BF_x$

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

Ce chapitre a pour but d'étudier les propriétés macroscopiques des pérovskites pseudo-cubiques du système NBT-BF. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats structuraux obtenus sur ce système à la fois par diffraction des rayons X et des électrons. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux propriétés macroscopiques. NBT et BF sont deux composés ferroélectriques, une étude approfondie des propriétés diélectriques et polaires a donc été entreprise. Par ailleurs, $BiFeO_3$ possède également des propriétés antiferromagnétiques. Nous avons donc également étudié les propriétés magnétiques au sein de ce système.

I - Etude structurale

I - 1 : Etude par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre $\theta/2\theta$ (Siemens D5000) à anticathode de cuivre (doublet $K\alpha$ du cuivre : $\lambda_{K\alpha1}=1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha2}=1,5433 \text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur arrière. Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de $0,04^\circ$ en 2θ et un temps d'acquisition de 25s par pas. Les diagrammes obtenus pour les différentes compositions du système $NBT_{1-x}BF_x$ sont représentés sur la figure V-1. Les résultats suivants sont alors observés.

- Tous les diagrammes de diffraction sont indexés par la maille rhomboédrique $R3c$ commune à NBT et à BF. Pour chaque composition, toutes les raies de diffraction sont indexées et en conséquence les échantillons sont monophasés.
- On note que chacune des raies de diffraction se déplace continument en 2θ vers les faibles angles quand la teneur en BF augmente (à titre d'exemple voir la raie $(202)_H$ sur l'insert Fig. V-1). Cela atteste d'une solution solide parfaitement continue entre ces deux composés.
- Les éclatements de pics, liés à la déformation rhomboédrique de la maille, sont ténus pour les compositions proches de NBT. Ils sont par contre très nettement observables pour BF. Ce résultat est plus particulièrement mis en évidence si l'on considère la raie $(111)_p$ de la maille prototype cubique qui se scinde en deux raies dans la maille rhomboédriques : $(006)_H$ et $(202)_H$ (Fig. V-1 : voir insert). On notera bien que l'éclatement de cette raie $(111)_p$ s'accroît régulièrement lorsque la teneur en BF

augmente. Cela signifie que l'angle α_p de la maille rhomboédrique (cf. Chap. II : I-1) s'écarte progressivement de 90° et qu'en conséquence la déformation rhomboédrique de la maille augmente de NBT vers BF.

- Enfin, le doublement caractéristique de la maille (cf. Chap. II : I-1) suivant la direction $[111]_p$, lié à la rotation en antiphase des octaèdres ($a^-a^-a^-$), se manifeste par la présence d'une raie de surstructure vers 38° . Cette dernière est observée pour chacune des compositions synthétisées. En conséquence, le groupe d'espace des deux composés purs NBT et BF (R3c) s'applique donc à chacun des termes de la solution solide. Cela confirme définitivement le caractère continu de la solution solide observée entre ces deux phases.

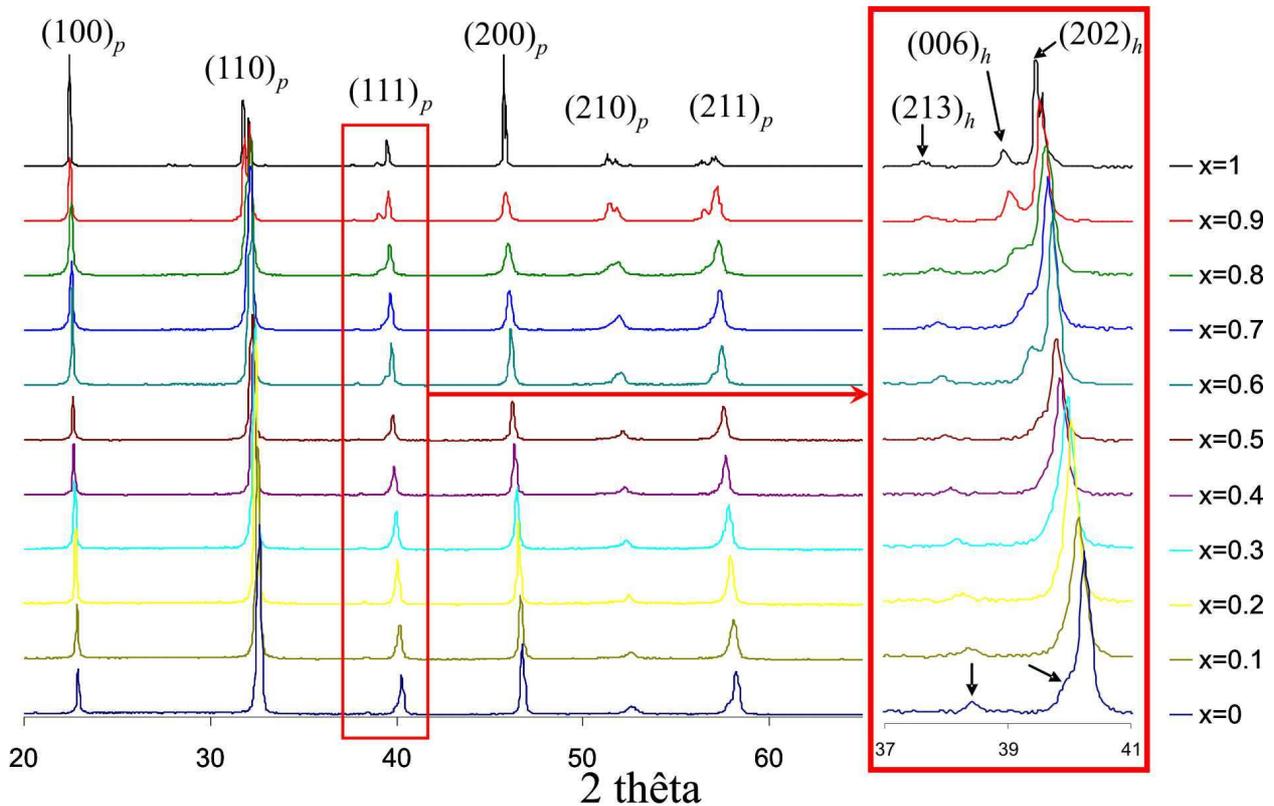


Figure V-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composés de la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$.

Les paramètres de maille des différents termes de la solution solide ont donc été calculés à partir de ce groupe d'espace, en utilisant une méthode de simulation globale des diagrammes : le "pattern matching" (logiciel JANA2000).

Les paramètres hexagonaux obtenus pour NBT sont $a_H = 5,4828 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5301 \text{ \AA}$, ce qui correspond à $a_p = 3,887(1) \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,72(1)^\circ$. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues par Jones et al. [45] : $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$, soit $a_p = 3,8869(2) \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,83(1)^\circ$.

Dans le cas des cristaux synthétisés par Jones et al. [45], la distorsion rhomboédrique est donc significativement plus faible que pour nos échantillons ($\alpha_p = 89,83^\circ$ contre $\alpha_p = 89,72^\circ$ soit plus de $0,1^\circ$ d'écart). Cette différence peut trouver une explication dans les travaux de Spreitzer et al. [93]. Ces derniers ont montré que la structure du composé NBT supportait jusqu'à 6% de lacunes de sodium sur le site A et que la présence de ces lacunes diminuait la distorsion de la maille (α_p augmente). Il est donc probable que l'écart observé provienne d'un taux de lacunes différent au sein des échantillons, cette différence étant à attribuer aux conditions de synthèse.

La figure V-2 représente l'évolution des paramètres de la maille pseudo-cubique en fonction de la composition. Le paramètre a_p augmente linéairement de NBT à BF. Ceci s'explique simplement par le fait que le rayon ionique de l'ion fer III (en configuration haut spin) est plus élevé que celui de l'ion titane ($r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$), alors que ceux des cations Na^+ et Bi^{3+} sont quasi-égaux ($r_{Na^+} = 1,39 \text{ \AA}$, $r_{Bi^{3+}} = 1,38 \text{ \AA}$).

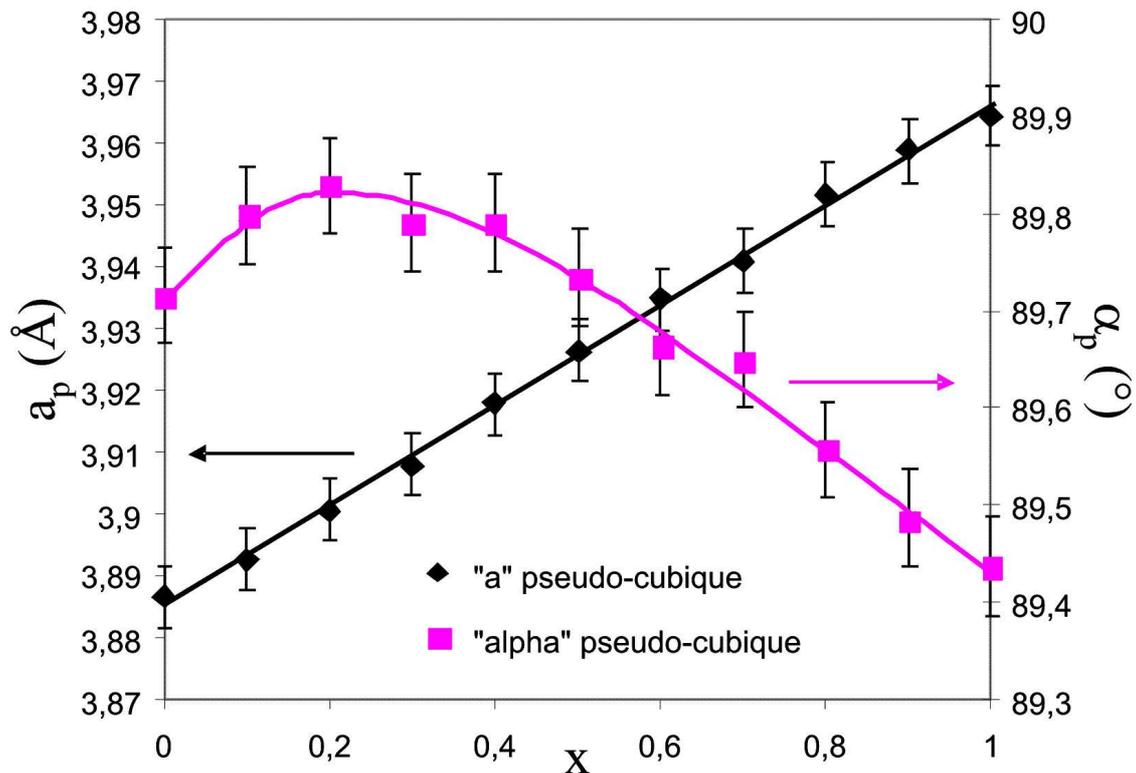


Figure V-2 : évolution des paramètres de la maille pseudo-cubique dans la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$.

En revanche, α_p évolue de manière plus atypique. En effet, il commence par augmenter jusqu'à ~20% de BF, puis il se stabilise autour de $89,8^\circ$. Ensuite, α_p diminue linéairement à partir de ~40% de BF. Cette dernière partie de la courbe peut aisément être expliquée par l'évolution des rayons ioniques moyens des cations sur les sites A et B, qui se traduit par une légère diminution du facteur de Goldschmidt lorsque le taux de BF augmente (" t " = 0,99 \rightarrow " t " = 0,97). Cette diminution

traduit un écart progressif croissant à la symétrie cubique et va donc de pair avec une augmentation de la rotation des octaèdres. Il est donc logique que l'angle α_p qui mesure cette déformation s'éloigne progressivement de la valeur théorique de 90° et diminue régulièrement lorsque le pourcentage en BF augmente.

Toutefois, pour $0 < x < 0,5$, l'évolution de α_p ne correspond pas à ce qui pourrait être déduit de l'évolution de "t". La distorsion rhomboédrique est en effet plus importante pour NBT pur que pour la composition $NBT_{0,8}BF_{0,2}$, alors que "t" est plus faible pour cette dernière composition.

L'évolution particulière de l'angle α_p au sein de la solution solide sera abordée lors de la discussion générale faisant l'objet du dernier chapitre.

I - 2 : Etude par diffraction des électrons

Nous avons entrepris une étude par diffraction des électrons des différents termes de la solution solide pour déterminer si la présence de ces plaquettes $\{100\}_p$, observées dans NBT, perdure tout au long de la solution solide ou si leur présence est limitée aux compositions riches en NBT.

Les résultats sont synthétisés sur la figure V-3 qui représente les diagrammes de diffraction des électrons obtenus sur les échantillons des différentes compositions de la solution solide. Les taches $1/2(i,i,i)$ caractéristiques de la symétrie rhomboédrique sont observées quelle que soit la composition. Ces résultats confirment que la symétrie moyenne de la solution solide, déterminée par diffraction des rayons X (cf. I-1), est rhomboédrique (R3c) quelle que soit la composition. A l'opposé, les taches supplémentaires $1/2(i,i,p)$ liées à la présence des plaquettes tétraogonales ainsi que les lignes diffuses qui les caractérisent ne sont présentes que pour les compositions $x < 0,6$. Lorsqu'elles sont visibles, les taches $1/2(i,i,p)$ sont étirées, de façon analogue à celles rencontrées dans NBT. La présence de ces taches dans la solution solide NBT-BF est donc clairement imputable à l'existence des plaquettes tétraogonales. Au-delà de $x = 0,5$, les taches $1/2(i,i,p)$ et les lignes diffuses ne sont plus visibles, il n'y a donc plus de plaquettes tétraogonales.

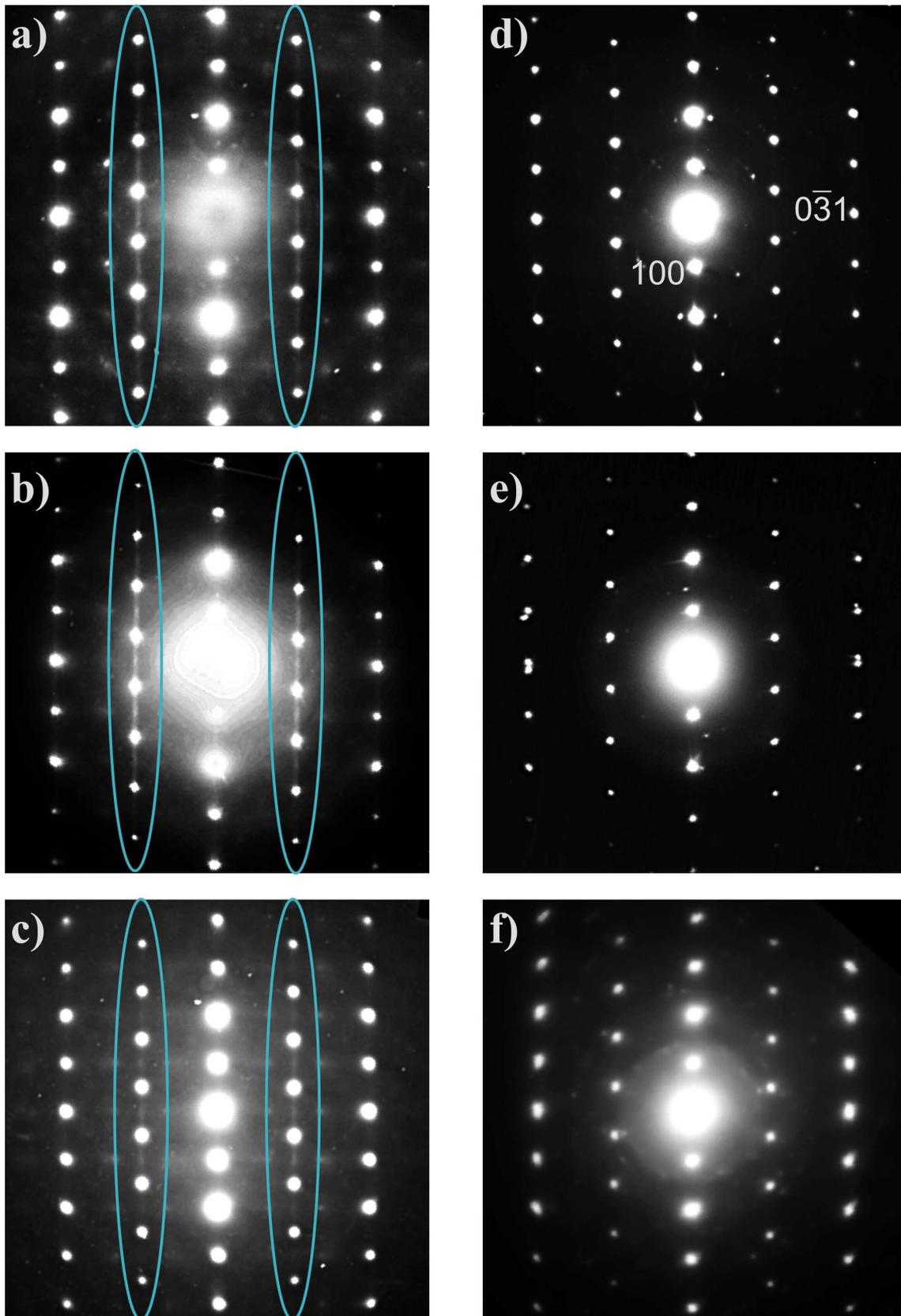


Figure V-3 : clichés en axe de zone $[013]_p$ des composés de la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$: a) $x=0,2$; b) $x=0,3$; c) $x=0,5$; d) $x=0,6$; e) $x=0,7$; f) $x=1$. (indexations dans la maille cubique).

II - Etude des propriétés électriques

Au cours de ce chapitre, nous étudierons tout d'abord l'évolution des propriétés diélectriques et de conduction au sein des différents termes de la solution solide. Nous tenterons d'établir d'une part leur évolution en fonction de la composition et d'autre part les différentes causes responsables des propriétés de relaxeur mises en évidence dans la solution solide. Nous examinerons également l'évolution du caractère polaire. Enfin, nous nous attacherons à étudier les propriétés magnétiques au voisinage des compositions riches en BF.

II - 1 : Propriétés diélectriques

II - 1 - 1 : Constantes diélectriques

La permittivité a été déterminée en fonction de la température à plusieurs fréquences (de 100 à 631000 Hz) pour les différentes compositions de la solution solide (Figs. V-4, V-5 et V-6).

Plusieurs anomalies sont observables :

- (1) à haute température, une augmentation assez brutale de la permittivité vers des valeurs très élevées est observée (voir région encadrée en rouge sur la figure V-4 : $x = 0$),
- (2) pour certaines compositions riches en fer ($x \geq 0,7$), une chute brutale de la permittivité suit immédiatement cette augmentation (1) (voir région encadrée en rouge sur la figure V-6 : $x = 0,7$),
- (3) un épaulement vers 200°C pour les compositions proches de NBT (voir région encadrée en bleu sur la figure V-4 : $x = 0$),
- (4) un large maximum de la permittivité vers $T_m \approx 320^\circ\text{C}$ représentant l'anomalie majeure. Cette dernière est particulièrement observable pour les compositions riches en NBT (voir région encadrée en vert sur la figure V-4 : $x = 0$).

Les deux premières anomalies ont lieu à haute température et sont associées à l'apparition d'une conductivité non négligeable. Une étude concernant la conduction dans ces matériaux sera présentée dans le paragraphe II-1-2. La température à laquelle ces phénomènes apparaissent diminue avec le taux de BF. Dans le cas des échantillons les plus riches en BF, (lorsque la chute de permittivité est observée), la poursuite de la mesure au delà d'une certaine température conduit à

des valeurs négatives de la permittivité. Cet effet traduit le fait que le modèle RC parallèle (voir annexe 2) utilisé par l'impédancemètre n'est alors plus adapté pour décrire les matériaux.

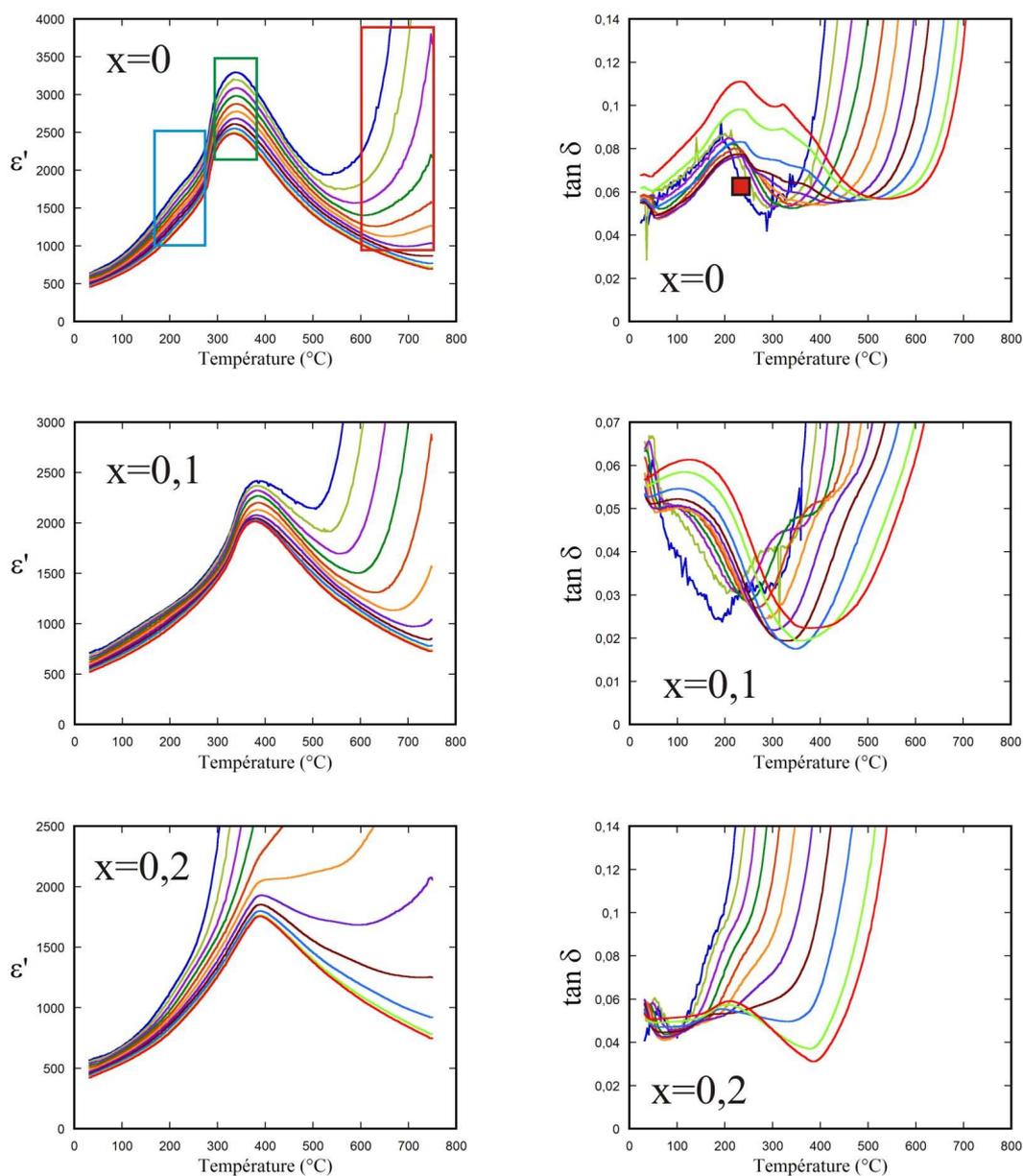


Figure V-4 : Evolution de la permittivité et pertes diélectriques en fonction de la température pour NBT et les composés $NBT_{0,9}BF_{0,1}$ et $NBT_{0,8}BF_{0,2}$.

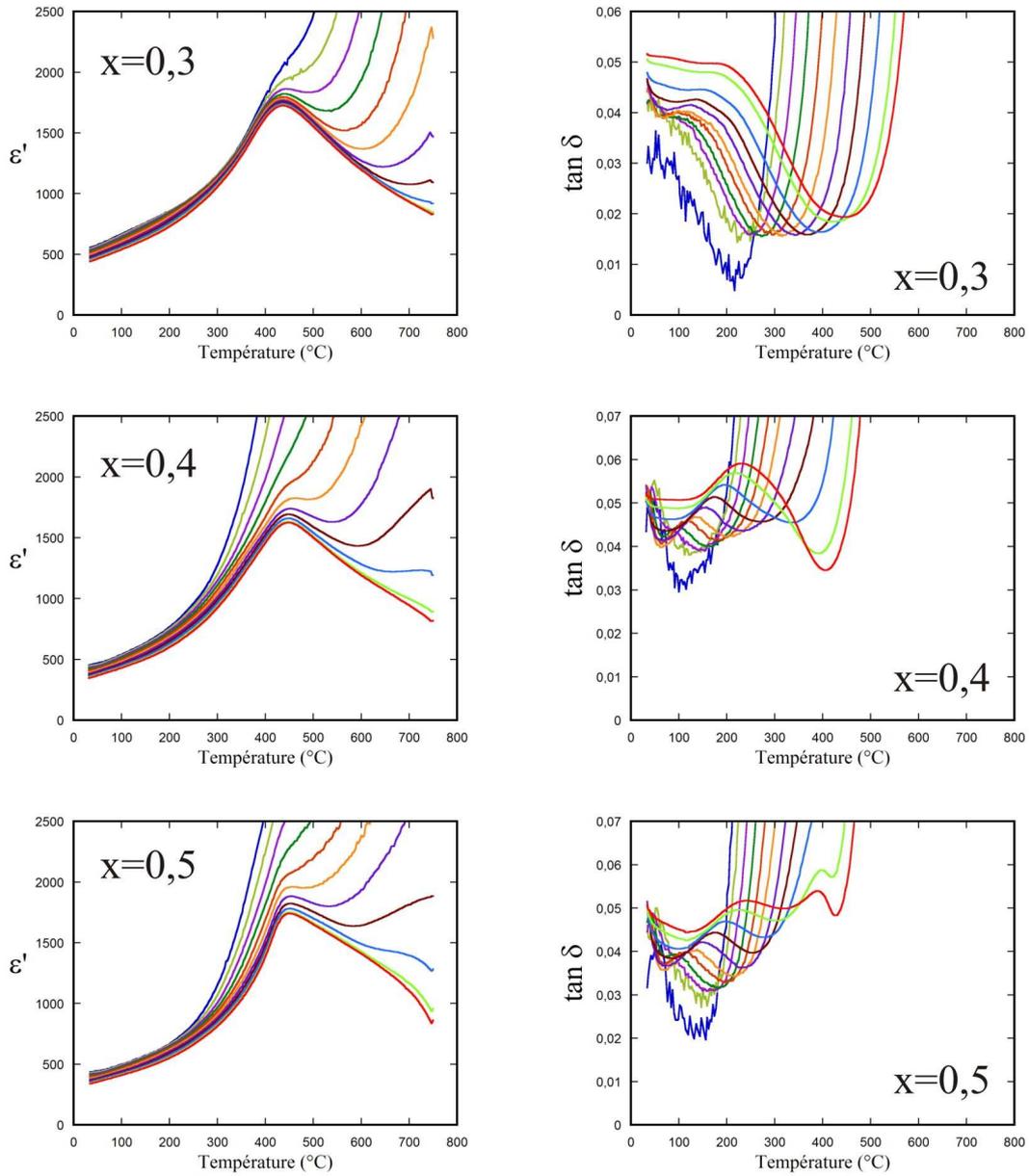


Figure V-5 : Evolution de la permittivité et pertes diélectriques en fonction de la température pour les composés $NBT_{0,7}BF_{0,3}$, $NBT_{0,6}BF_{0,4}$ et $NBT_{0,5}BF_{0,5}$.

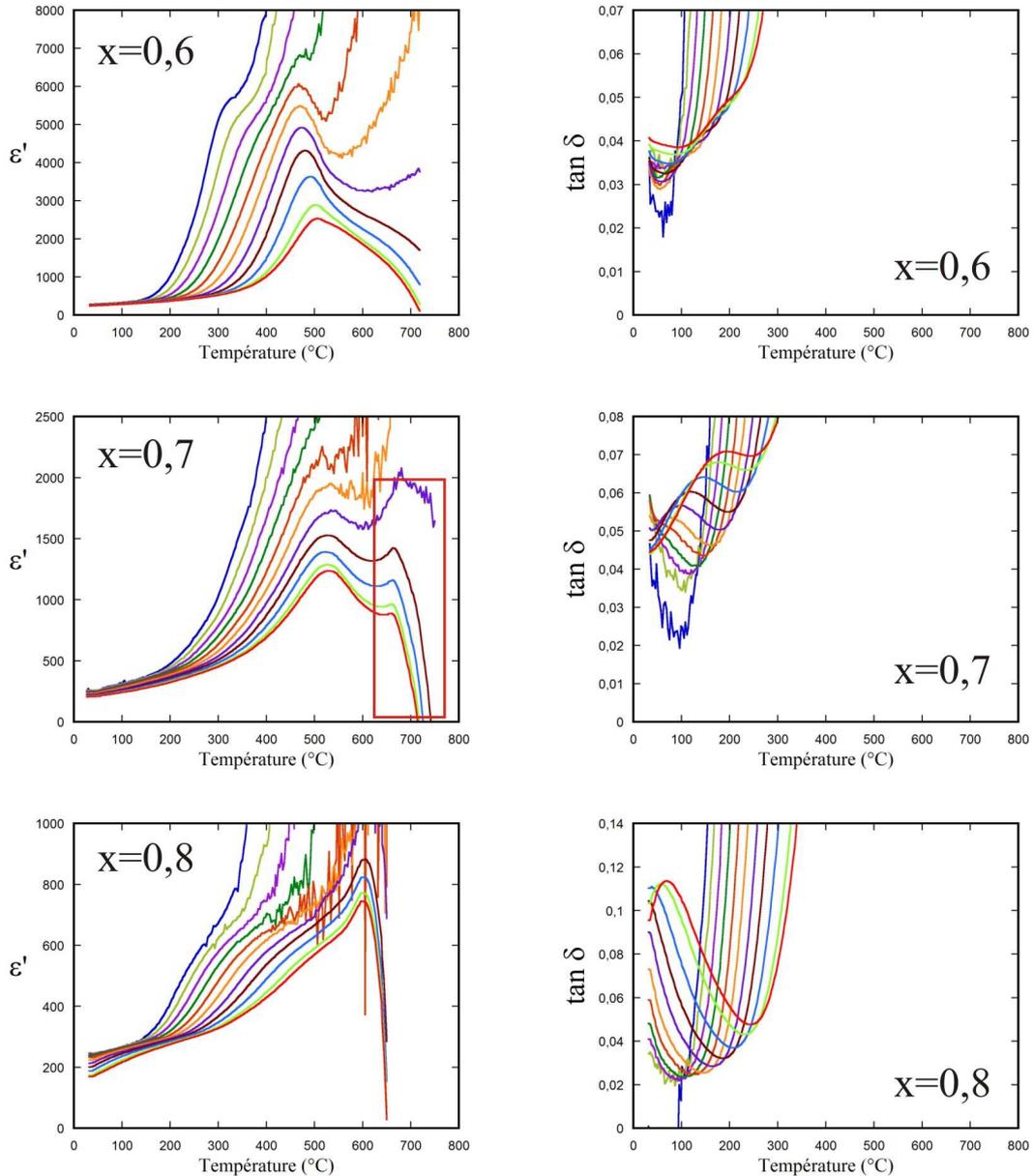


Figure V-6 : Evolution de la permittivité et pertes diélectriques en fonction de la température pour les composés $NBT_{0,4}BF_{0,6}$, $NBT_{0,3}BF_{0,7}$ et $NBT_{0,2}BF_{0,8}$.

L'épaule (3) est associé à un comportement relaxeur puisque sa température (T_h) dépend de la fréquence appliquée. Celui-ci est nettement visible dans NBT vers $T_h = 230^\circ\text{C}$, puis semble s'atténuer progressivement dans la solution solide. Il est alors plus approprié de l'observer sur les courbes de pertes diélectriques ($\tan\delta = f(T)$). L'épaule correspond alors à une diminution rapide de $\tan\delta$, associée à un point d'inflexion (carré rouge sur la courbe de NBT). A partir de $x = 0,4$, la chute de $\tan\delta$ est beaucoup moins nette et un maximum de $\tan\delta$ est alors observable. De plus, la dispersion en fréquence de T_h augmente avec x croissant (Fig. V-7). Celle-ci a probablement pour origine l'augmentation du désordre chimique induit par les substitutions sur les sites A et B. Cependant, NBT étant un relaxeur ferroélectrique et BF ne l'étant pas, il devrait y

avoir au sein de la solution solide une transition d'un état vers l'autre. Ainsi, ce désordre n'existant pas dans BF, les composés de la solution solide proche de BF devraient alors moins "relaxer" voire ne pas "relaxer" du tout. Or, un phénomène de relaxation est visible tout au long de la solution solide de $x = 0$ à $x = 0,9$. Nous en avons donc conclu que différents phénomènes de relaxation, dont les origines diffèrent, s'expriment dans la solution solide.

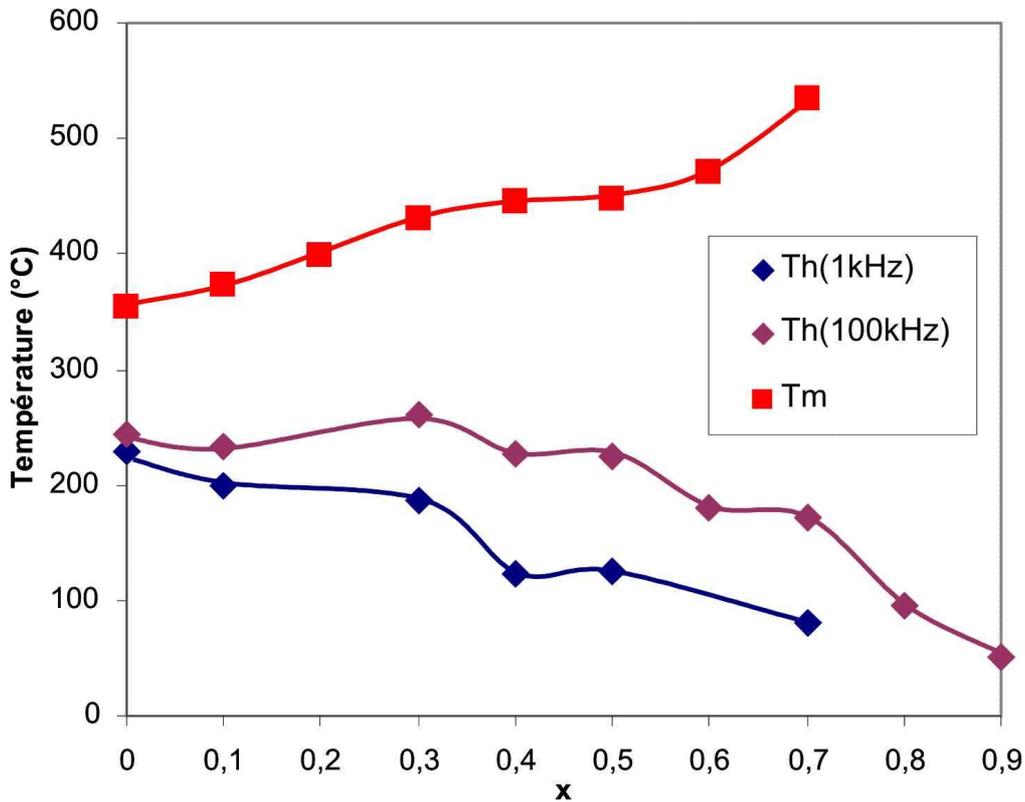


Figure V-7 : Evolution des températures du maximum de la permittivité (T_m) et de l'épaulement (Th) à basse et haute fréquence en fonction de la composition.

L'existence probable de plusieurs phénomènes de relaxation superposés rend difficile leur observation séparée. Dans le but d'interpréter indépendamment chacun d'eux, une étude de ces phénomènes sera proposée dans le paragraphe II-1-3.

Le maximum de permittivité (4) est observable de $x = 0$ à $x = 0,7$. Ce maximum est arrondi et s'étale sur plusieurs dizaines de degrés. Par ailleurs, dans le cas particulier de NBT, la loi de Curie, attestant du caractère paraélectrique, n'est vérifiée qu'au-delà de 400°C (Fig. V-8) c'est à dire bien au-delà de la température du maximum de permittivité (T_m). Cette anomalie est donc associée à une transition de phase diffuse dont l'origine sera abordée dans la discussion.

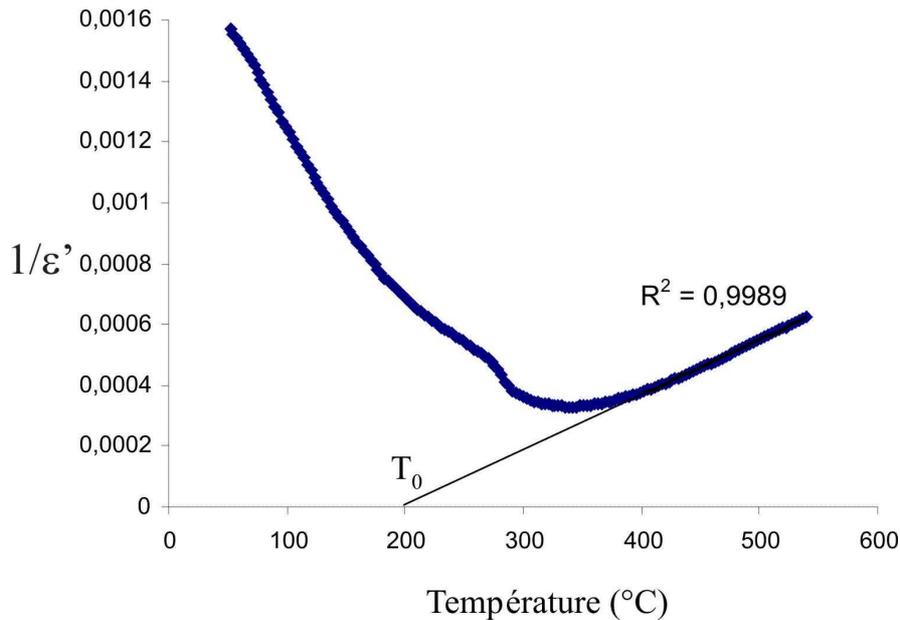


Figure V-8 : Evolution de l'inverse de la permittivité (1kHz) en fonction de la température pour NBT.

II - 1 - 2 : Etude de la conductivité

De manière générale et comme nous l'avons déjà mentionné, la substitution de NBT par BF induit l'apparition de phénomènes de conduction. Dans les oxydes de type diélectriques, ces phénomènes se manifestent en général à des températures "moyennes", typiquement au delà de 500-600°C. Les mécanismes de conduction correspondant sont alors thermiquement activés et obéissent à une loi de type Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}$$

E_a étant l'énergie d'activation du phénomène correspondant et σ_0 la conductivité à température infinie. Le tracé du logarithme de σ en fonction de l'inverse de la température permet donc de déterminer E_a . Les conductivités en courant alternatif (AC) ont donc été calculées à partir des données de permittivité, à l'aide de la relation tirée du modèle RC parallèle (annexe 2) :

$$\sigma_{AC} = \varepsilon' \varepsilon_0 \omega \tan \delta$$

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à différentes fréquences pour la composition $x = 0,5$ est représenté sur la figure V-9. Les diagrammes obtenus pour les autres compositions présentent les mêmes caractéristiques et ne seront donc pas présentés ici. Deux domaines distincts sont observés :

- A basse température, la conductivité évolue peu avec la température et beaucoup avec la fréquence. Ce comportement correspond bien à celui d'un diélectrique.

➤ A haute température, la conductivité est la même quelle que soit la fréquence. Elle correspond alors à la conductivité en courant continu (DC). Elle varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius et correspond donc à un phénomène thermiquement activé. Les valeurs de conductivité atteintes à haute température sont alors assez élevées et du même ordre de grandeur que celles des semi-conducteurs à température ambiante.

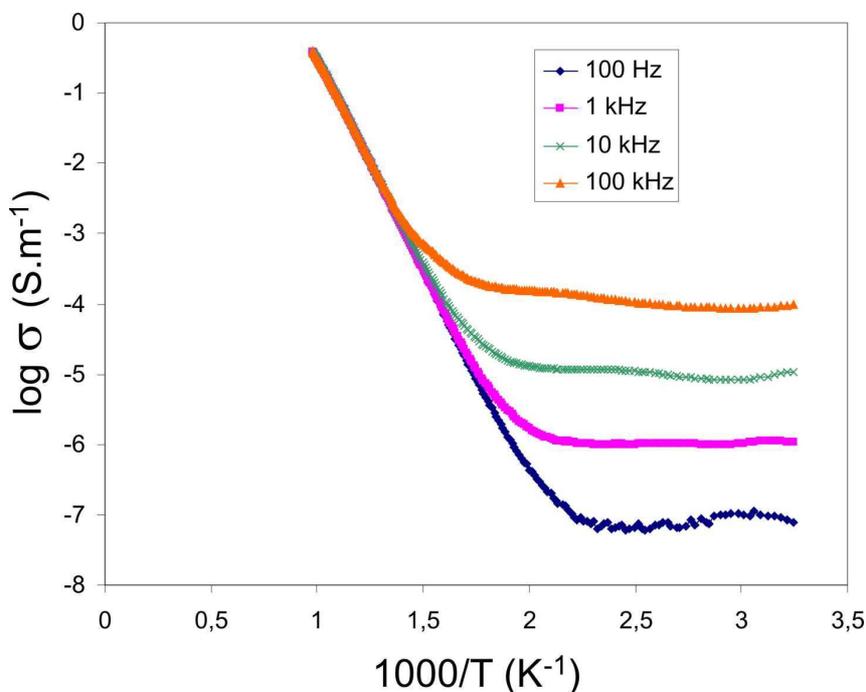


Figure V-9 : évolution du logarithme décimal de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à différentes fréquences pour la composition $NBT_{0,5}BF_{0,5}$.

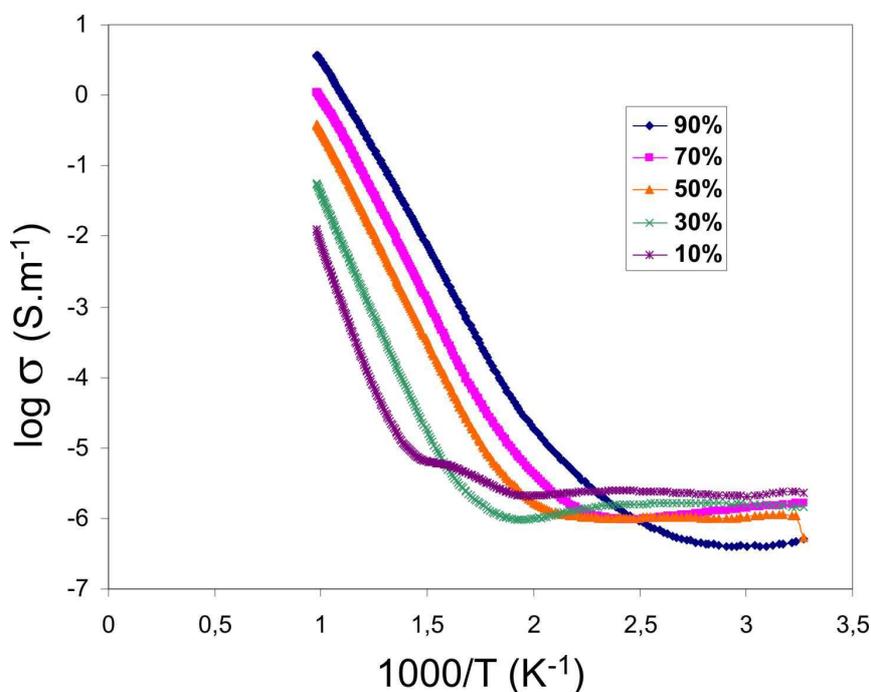


Figure V-10 : évolution du logarithme décimal de la conductivité à 1 kHz en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions.

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

L'évolution de la conductivité à 1kHz pour les autres compositions est représentée sur la figure V-10 avec le même formalisme que sur la figure V-9 précédente. La température de changement de comportement diminue avec le pourcentage de BF ce qui confirme les observations faites sur les courbes de permittivité.

Par ailleurs, l'évolution pour la partie haute température correspond toujours à un phénomène thermiquement activé. La figure V-11 représente l'évolution de l'énergie d'activation (E_a) de la conductivité (DC) en fonction de la composition. La courbe obtenue peut être séparée en deux domaines.

- Un domaine pauvre en fer ($x < 0,4$). Dans ce domaine, E_a diminue fortement et de manière continue de 1,88eV ($x = 0$) à 1,19eV ($x = 0,4$).
- Un domaine riche en fer ($x > 0,4$) où E_a reste approximativement constante autour de 1,15eV.

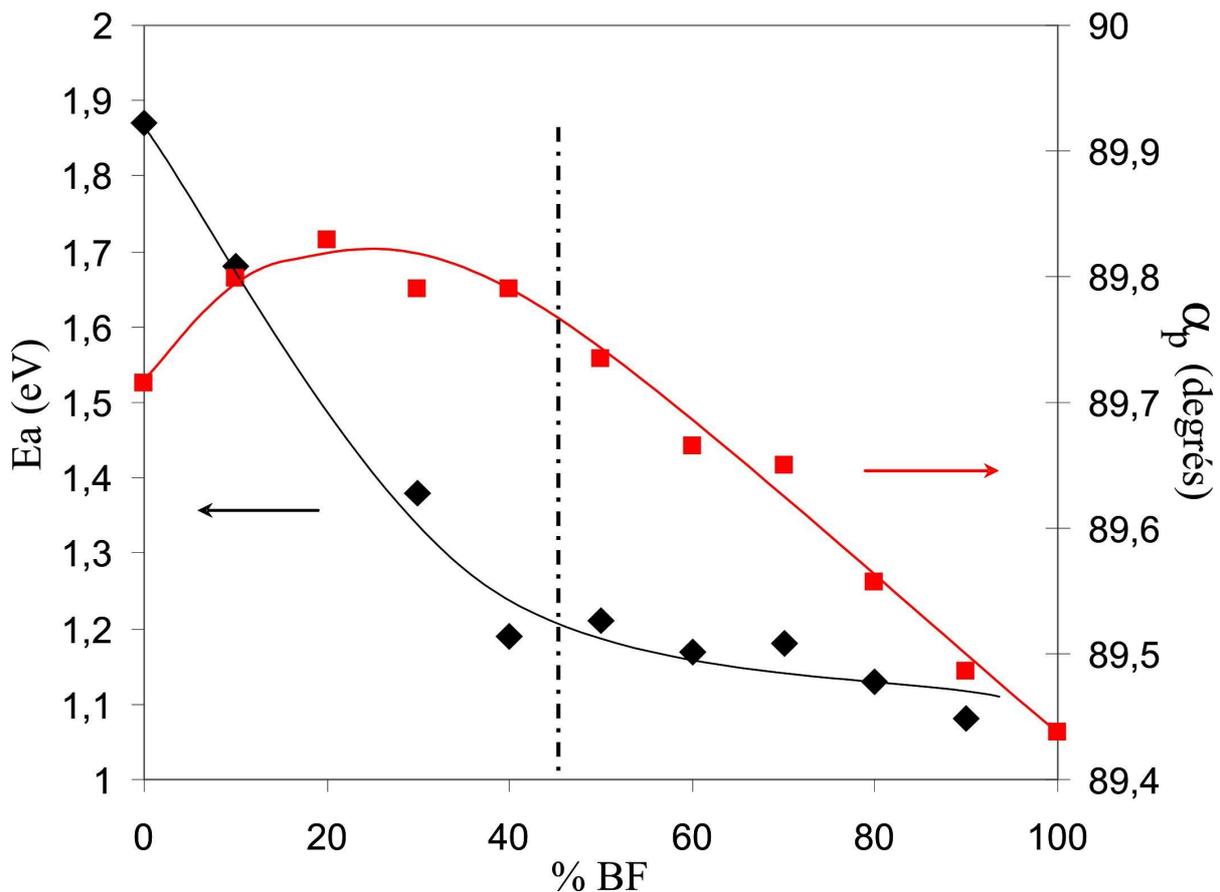


Figure V-11 : comparaison entre l'évolution de l'énergie d'activation de la conduction à haute température et l'évolution du paramètre " α_p " en fonction du taux de BF dans la solution solide.

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

Dans de nombreuses pérovskites, un mécanisme de conduction par saut de lacunes d'oxygènes est associé à une énergie d'activation proche de 1-1,1eV [94-96]. Dans notre cas, pour $x > 0,4$, l'énergie d'activation de la conduction est du même ordre de grandeur. Par conséquent, il apparait hautement probable que le mécanisme de conduction soit le même : un mécanisme de conduction par saut de lacunes d'oxygène. Dans notre cas, ces lacunes se forment soit à la faveur d'une valence mixte du fer (Fe^{2+}/Fe^{3+}) pour les compositions intermédiaires, soit à cause d'une sous stœchiométrie en site A, le sodium et surtout le bismuth étant particulièrement volatils.

Pour $x < 0,4$, les énergies d'activation sont plus élevées et fortement dépendantes de la composition. Le fait que l'énergie d'activation (E_a) évolue continûment de $x = 0$ à $x = 0,4$ laisse supposer que le mécanisme reste le même que pour les compositions riches en BF (saut de lacunes d'oxygène) et que la variation de E_a ait une autre origine. Deux explications possibles ont retenu notre attention :

- ❖ Partant de l'hypothèse que les lacunes ont principalement pour origine un équilibre Fe^{3+}/Fe^{2+} , leur concentration doit augmenter avec le taux de substitution x . Or, plusieurs auteurs ont montré que, dans les pérovskites, les lacunes d'oxygène ont tendance à s'ordonner en formant des clusters, puis des chaînes, puis des plans lorsque leur concentration augmente [94, 97]. Cet ordre influence la mobilité des lacunes, et E_a diminue lorsque leur concentration augmente.
- ❖ Une origine structurale peut également être invoquée pour expliquer l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de x . En effet, si l'évolution de E_a est comparée à l'évolution du paramètre de distorsion de la maille " α_p " (Fig. V-11), on constate qu'il existe probablement une corrélation entre l'énergie d'activation et l'évolution de la structure. En effet :
 - E_a diminue pour la zone de composition où " α_p " reste quasi constant ($x \leq 0,5$),
 - E_a reste quasi constante dans la zone où " α_p " diminue linéairement ($x > 0,5$).

Avec l'évolution du volume de la maille et de sa distorsion, les distances cations – oxygènes vont évoluer, engendrant ainsi des variations de la force des liaisons cations – oxygènes. Ainsi, lorsque le volume de la maille augmente, la distance moyenne cations – oxygènes augmente et la force des liaisons diminue. Les oxygènes étant alors moins liés aux cations, l'énergie d'activation nécessaire pour rompre la liaison diminuera corrélativement.

II - 1 - 3 : Etude de la relaxation

II - 1 - 3 - 1 - Etude dans la solution solide

Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe vraisemblablement plusieurs effets de relaxation dans la gamme de composition étudiée. Le nombre et la nature des phénomènes impliqués seraient alors liés à la composition. Nous avons donc cherché à étudier les paramètres de cette relaxation et à les comparer à ceux de la littérature, afin d'identifier les mécanismes mis en jeu au sein de la solution solide NBT-BF. Comme nous l'avons déjà mentionné, le phénomène relaxeur (dans notre cas, l'épaulement à T_h) est thermiquement activé et la fréquence (ou le temps) de relaxation obéissent généralement à une loi de Vogel-Fulcher (Chap. I : IV). Cependant, dans notre cas, une loi d'Arrhenius ($f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$) décrit correctement l'évolution de T_h avec la fréquence alors que la loi de Vogel-Fulcher ne le permet pas. Ceci est en principe contradictoire avec "l'effet relaxeur" (cf. Chap.I : IV) et on notera la difficulté à comparer le NBT pur avec les relaxeurs classiques.

Les valeurs des énergies d'activation et des fréquences f_0 de chacun des phénomènes ont donc été déterminées, en utilisant comme point fréquence/température le point d'inflexion des courbes $\tan\delta = f(T)$ (Figs. V-4 à V-6). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau V-1.

x	0	0,1	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
Ea (eV)	3,9	1,38	1,37	0,73	0,72	0,67	0,36	0,35
Log(f_0)	45	18	17,7	12,5	12,4	12,8	10,3	10,5

Tableau V-1 : énergie d'activation et logarithme de la fréquence propre, calculés à partir des points d'inflexion des courbes $\tan\delta = f(T)$.

L'évolution des énergies d'activation est similaire à celle observée pour la conduction : les valeurs sont assez élevées côté NBT, décroissent rapidement avec le taux de substitution et atteignent un palier pour les forts taux de BF. De même, les valeurs de f_0 sont très élevées pour la première zone (10^{45} Hz pour NBT) et atteignent un domaine plus "classique" (10^{10} à 10^{12} Hz) coté $BiFeO_3$.

L'allure des courbes $\tan\delta = f(T)$ ainsi que les valeurs obtenues par calcul nous confortent dans l'idée que différents mécanismes de relaxation opèrent. Afin d'essayer de les mettre en évidence, nous avons changé de formalisme pour les représentations. Les valeurs de la partie imaginaire de la constante diélectrique, $\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta$, ont été étudiées à température constante en fonction de la fréquence. L'intérêt d'une telle représentation est qu'elle met en évidence les phénomènes de relaxation sous la forme de maxima locaux. En effet chaque mécanisme de relaxation sera caractérisé par un maximum pour une fréquence spécifique à une température donnée.

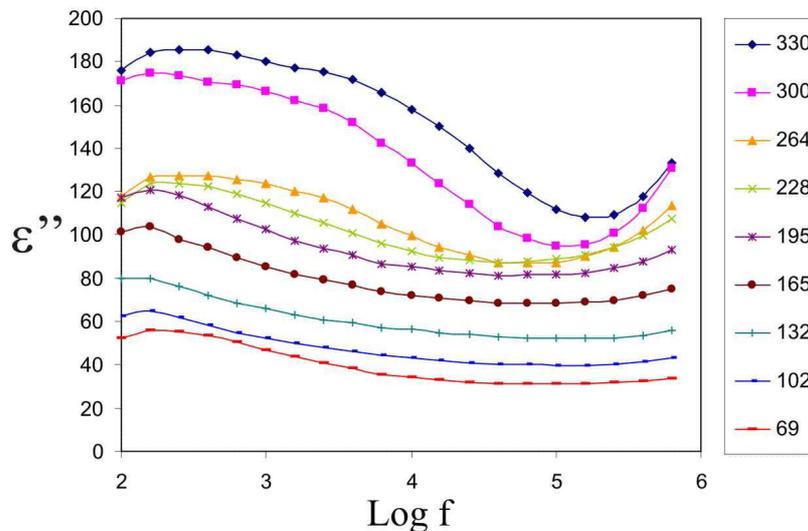


Figure V-12 : Evolution de ε'' de NBT en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

Une telle représentation est tout d'abord proposée pour le composé NBT pur (Fig. V-12). Un maximum très diffus est observé à basse fréquence, visible surtout pour les températures supérieures à 195°C. Compte tenu de son étalement en fréquence, ce maximum représente probablement la somme des contributions des divers défauts présent dans la céramique. Au-dessus de 195°C, la valeur de ε'' commence à augmenter entre 100000 Hz et 631000 Hz (pour Log f compris entre 5 et 5,8). Cette augmentation correspond probablement à la naissance d'un autre maximum. Dans ce cas, il existe un autre phénomène de relaxation, de fréquence supérieure aux fréquences de mesure utilisées ici. La valeur de f_0 calculée précédemment pour ce composé (Tab. VI-1) est très importante et la température d'apparition de ce dernier phénomène ($\approx 200 - 230^\circ\text{C}$) correspond à celle pour laquelle la relaxation est observée sur les courbes $\varepsilon' = f(T)$. Cette augmentation de ε'' est donc associée au comportement relaxeur de NBT.

Dans le cas des compositions de la solution solide, deux cas peuvent être distingués.

- Pour $x = 0,3$ (Fig. V-13), une augmentation de ε'' est observée à haute fréquence pour $T > 195^\circ\text{C}$, avec une amorce de "pic" similaire à celle observée précédemment pour NBT. **Pour cette gamme de composition (entre $x = 0$ et $x = 0,3$), la relaxation est donc encore entièrement expliquée par le mécanisme qui prévaut dans NBT** (celui-ci sera explicité dans la discussion).
- En revanche, pour les compositions plus riches en BF ($x > 0,3$), (Figs. V-14 à V-17), un maximum est observé. Il est peu intense et assez diffus pour $x = 0,5$ et devient plus net quand x augmente. Ce maximum s'observe plus particulièrement à basse température pour la gamme de fréquence étudiée. Pour une température donnée (par exemple $\sim 70^\circ\text{C}$) les fréquences de relaxation se déplacent progressivement vers la droite lorsque la teneur en BF augmente. Cette observation est en contradiction avec le fait que le maximum hypothétique pour NBT soit à des fréquences supérieures à celles mesurables par l'appareil. Nous en concluons que le mécanisme de relaxation est différent pour les composés riches en NBT (de $x = 0$ à $x = 0,3$) et pour les compositions pour lesquelles $x > 0,3$.

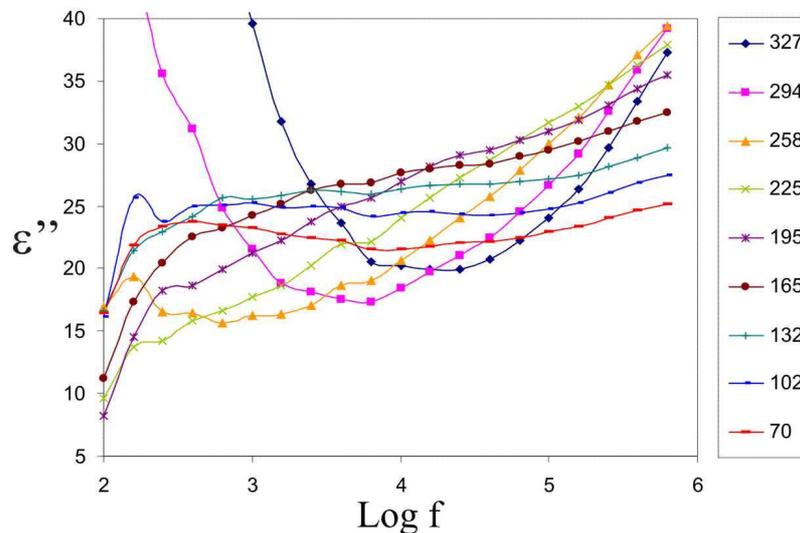


Figure V-13 : Evolution de ε'' de $NBT_{0,7}BF_{0,3}$ en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

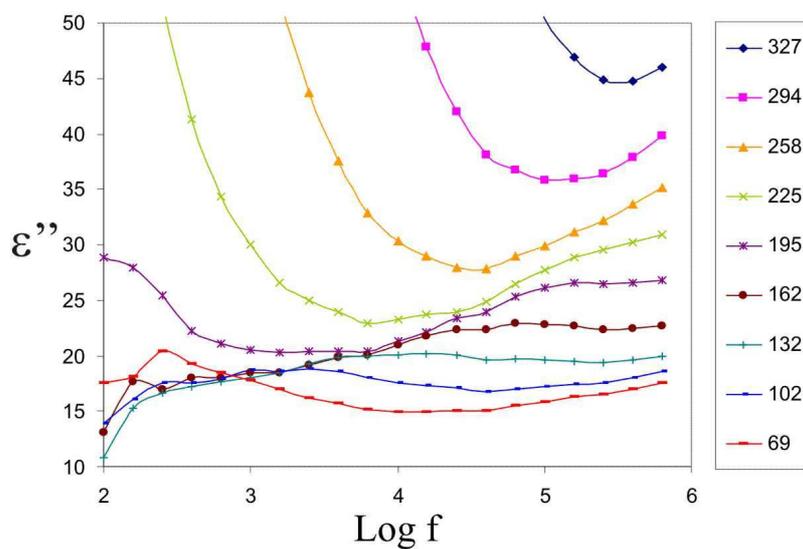


Figure V-14 : Evolution de ϵ'' de $NBT_{0,5}BF_{0,5}$ en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

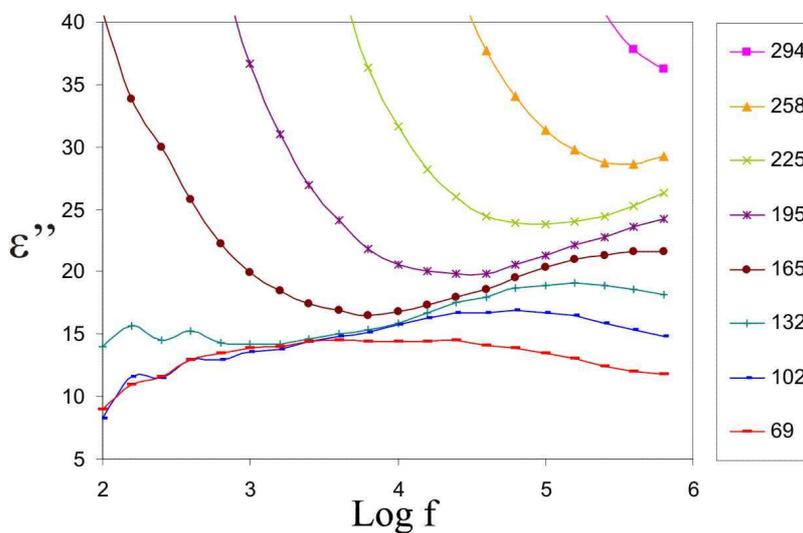


Figure V-15 : Evolution de ϵ'' de $NBT_{0,3}BF_{0,7}$ en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

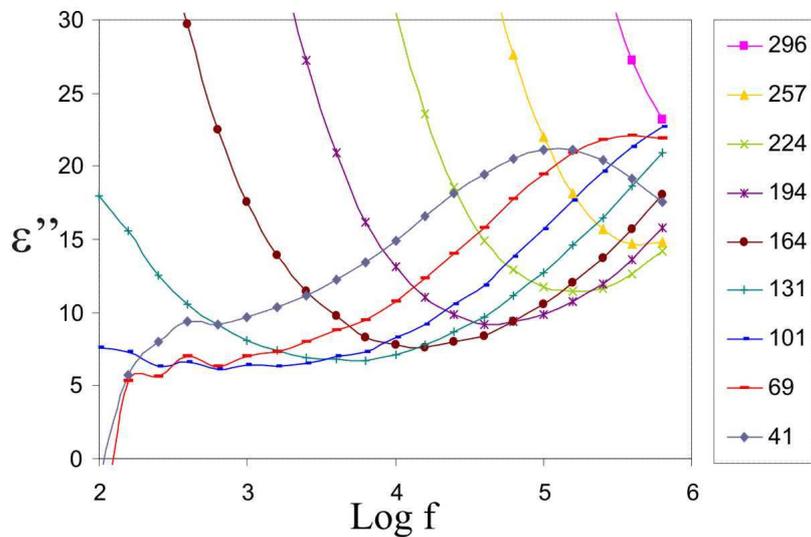


Figure V-16 : Evolution de ϵ'' de $NBT_{0.2}BF_{0.8}$ en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

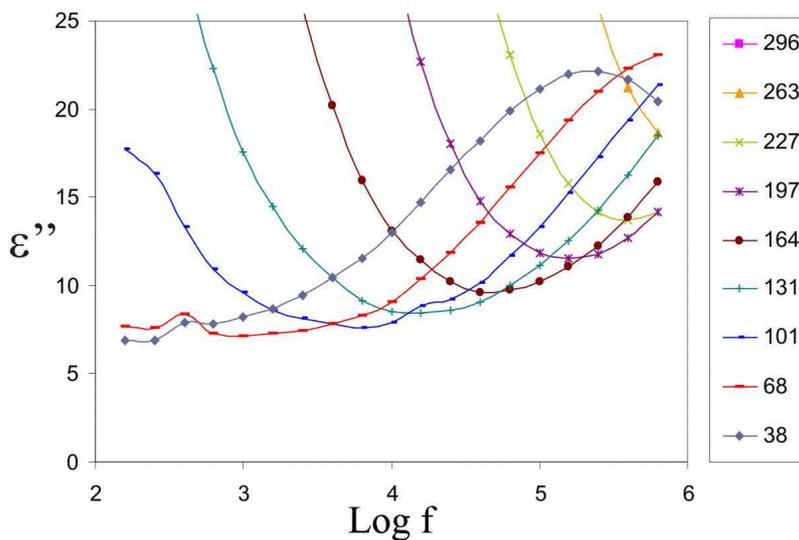


Figure V-17 : Evolution de ϵ'' de $NBT_{0.1}BF_{0.9}$ en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

Le tableau V-2 reporte l'énergie d'activation E_a et la fréquence propre f_0 du phénomène de relaxation observé pour $x > 0,3$. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant une loi d'Arrhenius à partir des maxima de ϵ'' mesurés sur les courbes présentées sur les figures V-14 à V-17.

x	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
E_a	0,8	0,76	0,4	0,41	0,43
$\log f_0$	14	13,7	10,1	11,6	12,4

Tableau V-2 : énergie d'activation et logarithme de la fréquence propre calculées à partir des maximums des courbes $\epsilon''=f(\log f)$.

Le tableau V-2 fait apparaître deux domaines de composition, avec des valeurs calculées assez similaires à celles déjà obtenues (Tab. V-1). Pour $x = 0,4-0,5$, E_a est de l'ordre de 0,8 eV alors que pour $x=0,7-0,9$, E_a est de l'ordre de 0,4 eV. Les $\log f_0$ sont également différents pour chaque domaine. Cette observation laisse supposer que le phénomène de relaxation intervenant à $x \geq 0,7$ est différent de celui existant à $x=0,4-0,5$.

Nous avons déjà montré dans le paragraphe II-1-2 qu'il existait des lacunes d'oxygène responsables de la conduction à haute température dans les composés de la solution solide et plus particulièrement dans ceux riches en BF. A plus basse température, ce type de défauts chargés expliquerait très bien les phénomènes de relaxation observés. Les valeurs de E_a et f_0 que nous venons de calculer nous confortent dans notre interprétation car ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans d'autres composés oxydes où les phénomènes de relaxation ont été attribués à des sauts de lacunes d'oxygènes [98, 99]. **En clair, pour les échantillons dont la composition est $x \geq 0,7$, la relaxation serait ici encore entièrement expliquée par un seul mécanisme : le saut de lacunes d'oxygène.**

A titre d'hypothèse, nous pouvons suggérer que pour les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $x = 0,7$ les deux mécanismes invoqués ci-dessus interviennent de façon concomitante. Afin de mieux mettre en évidence la contribution des lacunes d'oxygène sur le caractère relaxeur des différentes compositions de la solution solide, nous avons cherché à en augmenter la quantité. Ceci devrait nous permettre de valider plus clairement le second mécanisme que nous venons d'invoquer. Les deux paragraphes suivants sont dédiés à cette étude.

II - 1 - 3 - 2 - Etude de l'influence de recuits sur la relaxation pour $x=0,3$

Le sodium et le bismuth étant relativement volatils, nous avons cherché à favoriser la formation de lacunes d'oxygène par des recuits à haute température. Cette expérience a été menée sur une composition particulière du système étudié. Le choix de cette composition découle de l'analyse des courbes $\epsilon' = f(T)$. Nous avons retenu la composition $x = 0,3$ pour deux raisons :

- d'une part, l'épaulement de la courbe de permittivité caractéristique de la signature d'un comportement relaxeur de type NBT est encore visible,
- d'autre part, la concentration en lacunes sera favorisée par une concentration en fer assez importante.

La température de traitement thermique a été fixée à 1000°C soit 50°C en dessous de la température de frittage, et nous avons choisi trois temps de recuit: 10 heures, 3 jours et 15 jours.

Les courbes de ϵ' et $\tan\delta$ en fonction de la température, pour ces échantillons, sont reportées sur la figure V-18. Quel que soit le temps de recuit, la température du maximum de permittivité n'est pas modifiée. Par contre, la dispersion de ϵ' en fonction de la fréquence augmente avec le temps de recuit. En effet, l'allure des courbes de permittivité n'est pas modifiée après un recuit de 10 heures mais l'est très fortement après un recuit de 15 jours. Cette augmentation de la dispersion rend l'épaulement ($200-230^\circ\text{C}$) complètement invisible sur les courbes $\epsilon' = f(T)$ mais cette anomalie diélectrique est toujours observable sur les courbes $\tan\delta = f(T)$. Les recuits n'entraînent donc pas la disparition de cette anomalie. En revanche, l'allure de celle-ci évolue fortement avec le temps de traitement thermique. Cette anomalie diélectrique, qui est entourée en rouge sur la courbe $\tan\delta = f(T)$, est référencée par le numéro 1 sur la figure V-18. On observe ainsi que l'anomalie n°1 passe de la forme d'une chute de $\tan\delta$ (10h) à la forme d'un maximum local (3j). Puis, elle devient peu visible (15j) car une autre anomalie (entourée en bleu et référencée par le numéro 2) vient se superposer à la première. Cette deuxième anomalie apparaît de manière très faible après le recuit de 3 jours puis de manière très évidente après le recuit de 15 jours.

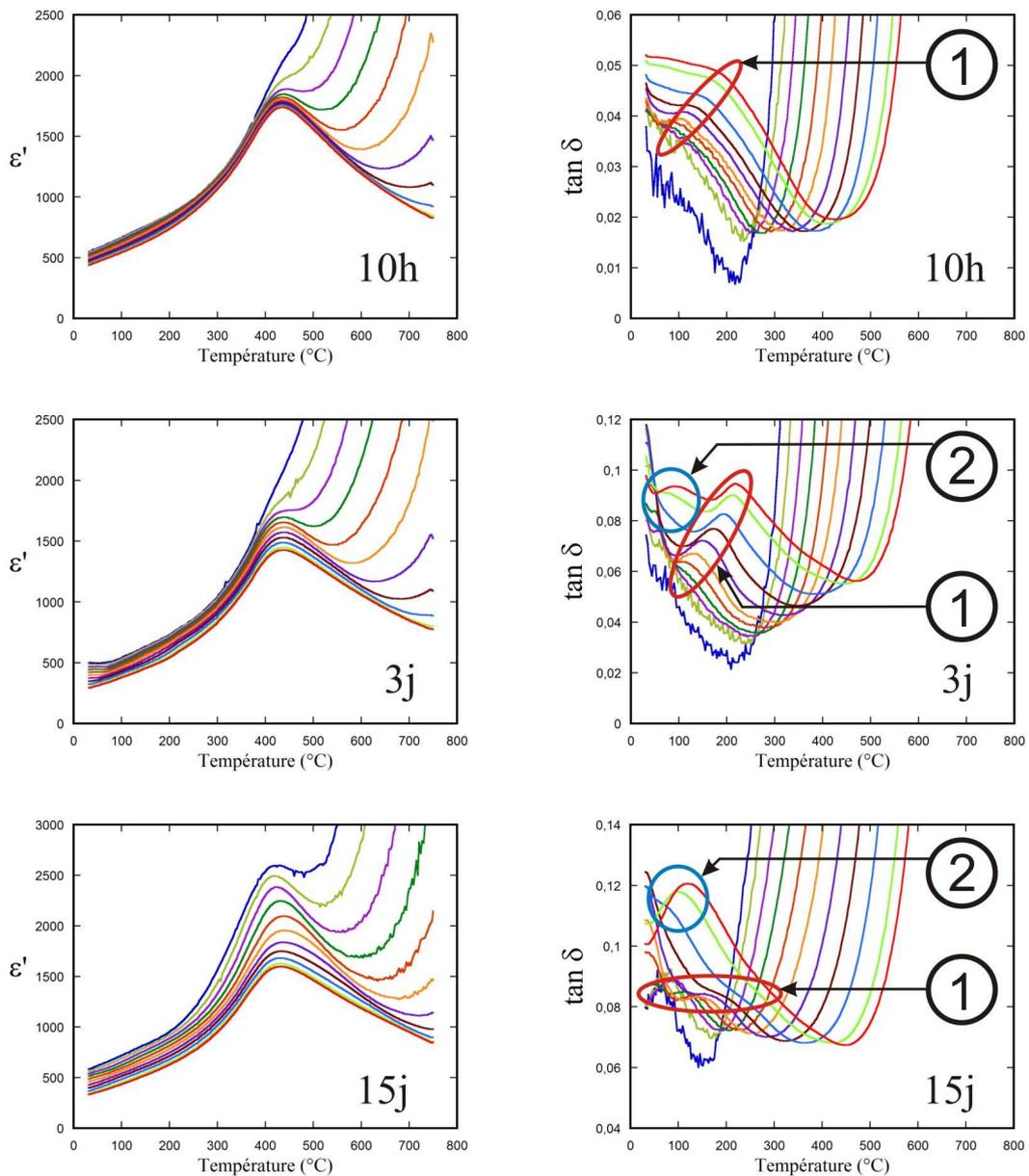


Figure V-18 : Evolutions de ϵ' et $\tan\delta$ en fonction de la température pour les échantillons de $NBT_{0,7}BF_{0,3}$ recuits 10 heures, 3 jours et 15 jours.

Les températures auxquelles surviennent ces deux anomalies sont visiblement dépendantes de la fréquence de mesure. Elles sont donc toutes deux associées à des phénomènes de relaxation. Ceux-ci (relaxation 1 et relaxation 2) obéissent à une loi d'Arrhenius dont les paramètres E_a et $\log f_0$ sont reportés dans le tableau V-3.

	Relaxation 1		Relaxation 2	
	Ea (eV)	log f_0	Ea (eV)	log f_0
recuit 10h	1,41	18,2		
recuit 3j	1,5	21,5		
	(0,64)	(12)		
recuit 15j	0,74	11,9	0,33	10,6

Tableau V-3 : Ea et log f_0 du composé $NBT_{0,7}BF_{0,3}$ en fonction du temps de recuit pour les deux relaxations observées sur la Figure V-18. Pour la relaxation 1, les valeurs ont été calculées à partir du point d'inflexion des courbes $\tan\delta = f(T)$ (un calcul fait à partir du maximum de $\tan\delta$ est aussi reporté entre parenthèse pour 3 jours de recuit). Pour la relaxation 2, le calcul n'a pu être effectué qu'après un recuit de 15 jours sur la position des maximums.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- 1- Pour l'échantillon recuit 10 heures, les valeurs obtenues pour la relaxation n°1 ($E_a = 1,41\text{eV}$) sont tout à fait comparables à celles obtenues sur les échantillons non recuits (Tab. V-1) et l'on retrouve le mécanisme de relaxation qui prévaut dans NBT. Ce court recuit n'a donc pas eu d'influence.
- 2- Pour l'échantillon recuit 15 jours, les valeurs obtenues pour la relaxation n°2 ($E_a = 0,33\text{eV}$) sont tout à fait comparables à celles obtenues sur les échantillons non recuits (Tab. V-I) pour lesquels le comportement relaxeur avait été intégralement attribué à la présence des lacunes d'oxygène. Nous en déduisons donc que la formation de lacunes est effective au cours du recuit. Il est à noter que la relaxation n°1 est encore observée. Pour cet échantillon, le caractère relaxeur doit donc inclure les deux mécanismes de relaxations invoqués précédemment. Cela se traduit par une perturbation de la relaxation n°1 dont l'énergie d'activation prend une valeur intermédiaire ($E_a = 0,74\text{eV}$).
- 3- L'échantillon recuit 3 jours représente un cas de figure intermédiaire.

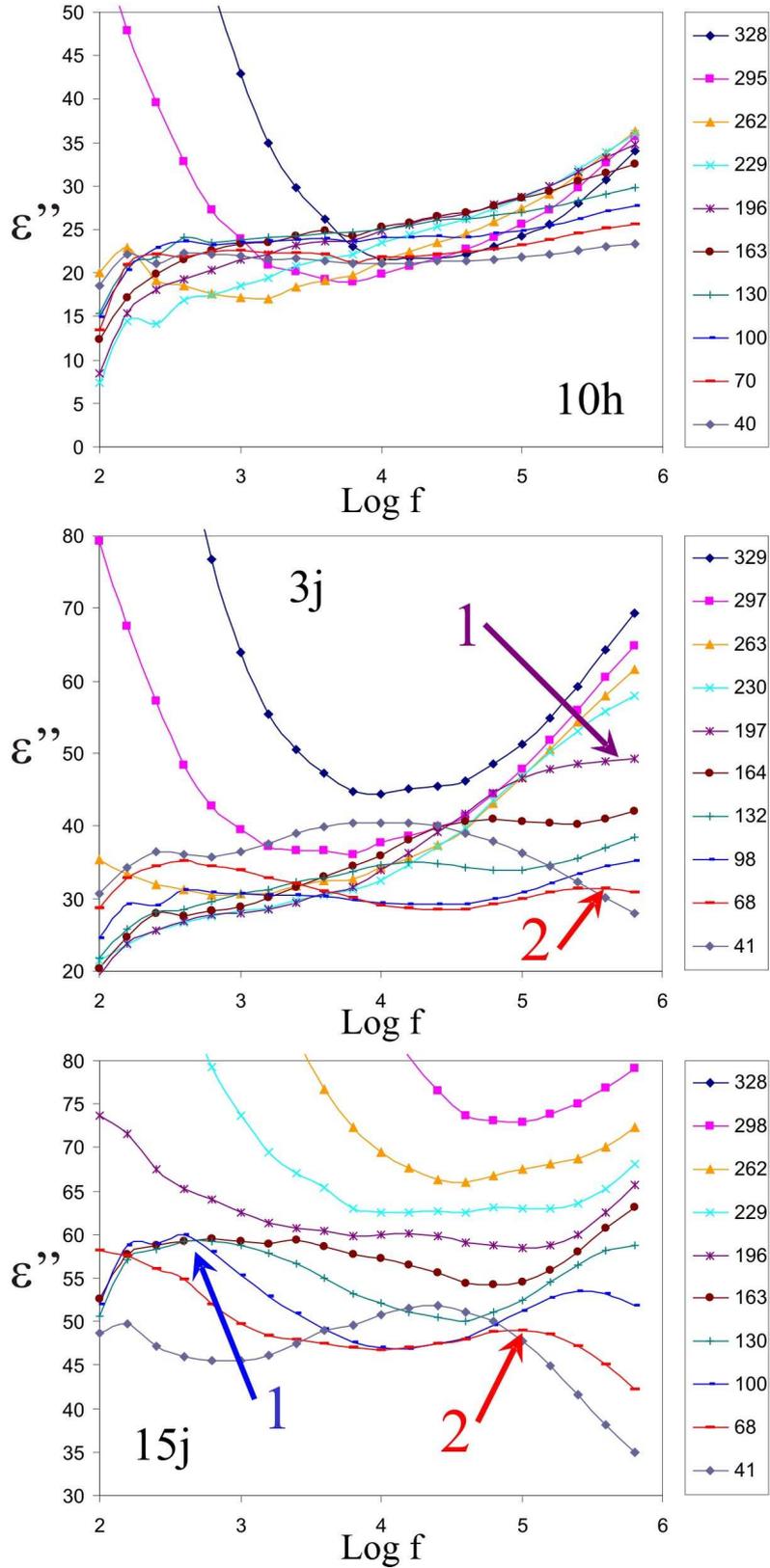


Figure V-19 : Evolution de ϵ'' en fonction de $\log f$ à différentes températures pour chaque recuits.

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

Afin de confirmer définitivement ces résultats, nous avons, comme dans le paragraphe précédent, représenté l'évolution de ϵ'' en fonction de $\log f$ pour chaque temps de recuit. Les courbes, ainsi obtenues, sont présentées sur la figure V-19.

La courbe obtenue après 10 heures de recuit est en tout point comparable à celle obtenue avant recuit (cf. Fig. V-13). Aucun maximum n'apparaît dans la gamme de fréquence étudiée. Toutefois, comme pour NBT pur, l'amorce d'un "pic" est visible à haute fréquence à partir de 200°C. En revanche, les courbes obtenues pour les échantillons ayant subi des recuits de 3 et 15 jours font apparaître deux maxima locaux associés à deux relaxations (1 et 2 sur la figure V-19). Leurs positions varient avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Les E_a et $\log f_0$ de chacune des relaxations ont donc été calculées et sont reportés dans le tableau V-4 pour chaque temps de recuit.

	recuit 3 jours		recuit 15 jours	
	E_a (eV)	$\log f_0$	E_a (eV)	$\log f_0$
relax 1	0,7	12,9	0,79	12,6
relax 2	0,36	10,8	0,34	10,1

Tableau V-4 : comparaison entre les phénomènes de relaxations observés après 3 jours de recuit et 15 jours de recuit.

Les valeurs calculées ici sont très semblables à celles calculées à partir des courbes $\tan\delta = f(T)$ (Tab. V-3).

Cette étude par recuits a donc démontré que, partant d'une céramique dont le caractère relaxeur était exclusivement réglé par le mécanisme opérant dans NBT pur, **l'introduction de lacunes d'oxygène a perturbé notablement ce mécanisme et a induit la présence d'un second mécanisme de relaxation par saut de lacunes d'oxygène.**

II - 1 - 3 - 3 - Etude de l'influence de la stœchiométrie en sodium sur la relaxation de NBT

D'après Spreitzer al. [93], la structure de NBT peut supporter un déficit en sodium de 6% sans changement de symétrie : la maille reste rhomboédrique mais la distorsion diminue (α_p augmente). En introduisant volontairement une sous stœchiométrie en sodium dans le mélange initial, il doit être possible d'augmenter la quantité de lacunes d'oxygène dans le composé final. En effet, pour deux Na^+ manquants, une lacune d'oxygène peut être créée pour compenser les charges positives manquantes.

Nous avons donc pesé les réactifs de départ de façon à obtenir un déficit de 4% en Na^+ , soit une composition théorique $Na_{0,48}Bi_{0,5}TiO_{2,99}$. Les conditions opératoires utilisées ensuite sont les mêmes que pour les échantillons stœchiométriques (Chap. III).

La figure V-20 présente les permittivités et les pertes diélectriques comparées des échantillons stœchiométriques et sous stœchiométriques.

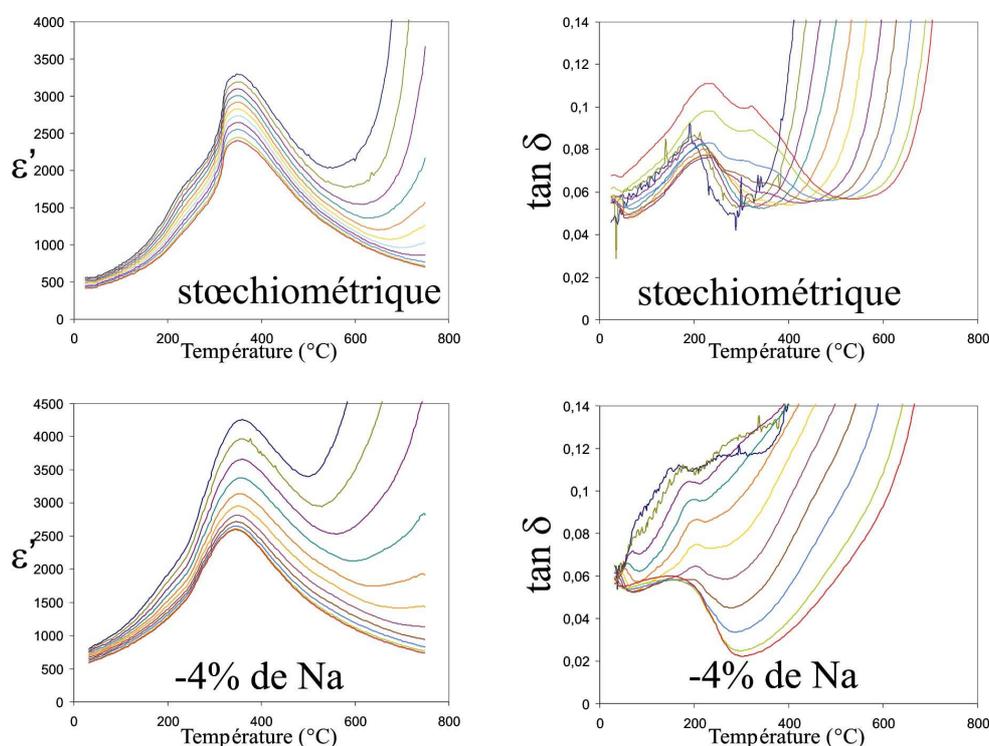


Figure V-20 : Comparaison de la permittivité et des pertes diélectriques d'échantillons de NBT stœchiométrique et sous stœchiométrique en sodium.

Chapitre V : Etude du système $NBT_{1-x}BF_x$

La sous stœchiométrie n'induit pas de modification des températures des différentes anomalies. Elle entraîne cependant deux modifications :

- l'épaulement à 230°C est plus faiblement visible que dans l'échantillon stœchiométrique,
- la dispersion de la valeur de ϵ'' est plus importante pour les différentes fréquences considérées.

Le deuxième mode de représentation visant à individualiser les maxima correspondant aux différents mécanismes de relaxation (courbes $\epsilon'' = \log(f)$) laisse apparaître un large maximum à basse fréquence (Fig. V-21).

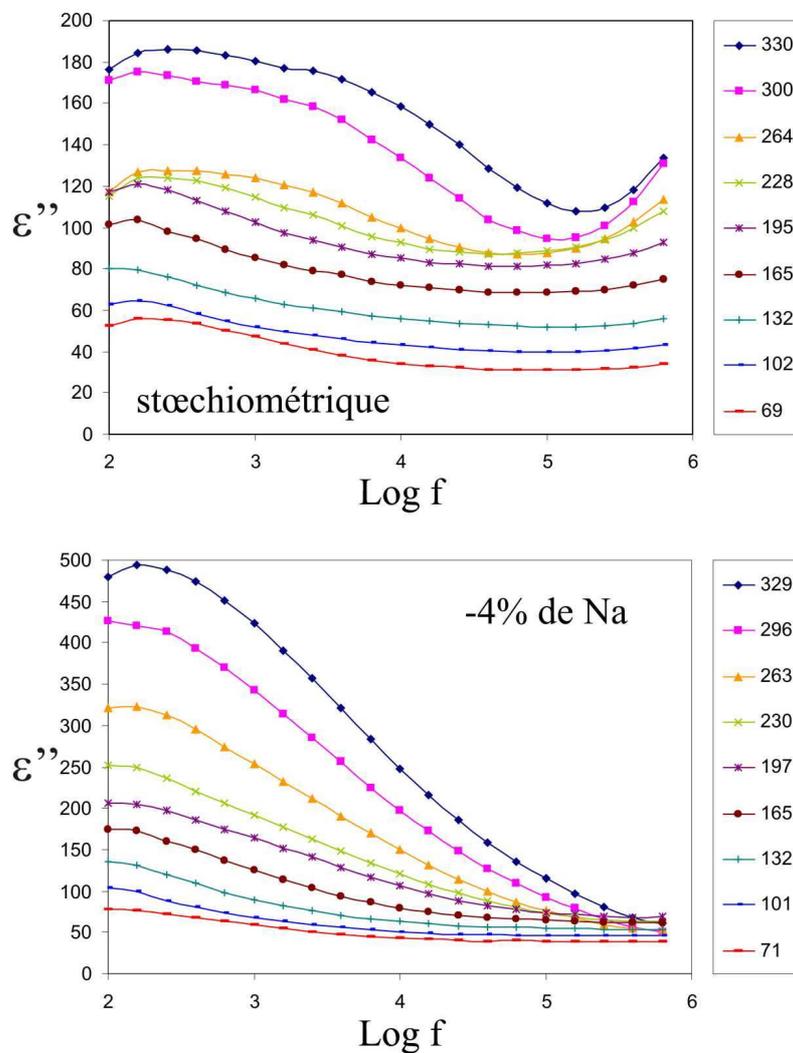


Figure V-21 : Evolution de ϵ'' en fonction de $\log f$ à différentes températures pour des échantillons de NBT stœchiométrique et non stœchiométrique.

Au vu des résultats, le déficit en sodium a clairement eu des effets sur les propriétés diélectriques de NBT. Cependant, contrairement aux recuits prolongés, il n'a engendré aucun phénomène de relaxation à haute fréquence lié aux lacunes d'oxygène. Le deuxième effet relaxeur n'étant pas observé, aucune lacune d'oxygène ne semble avoir été formée corrélativement au déficit de sodium. La sous stœchiométrie en sodium n'est donc pas compensée par la création de lacunes d'oxygène, mais par exemple par une légère sur stœchiométrie en bismuth (Bi^{3+} à la place de Na^+) accompagnée d'une très faible quantité de phase secondaire riche en titane.

II - 1 - 3 - 4 - Résumé

Les expériences, menées ici, nous ont permis de mettre en évidence au moins deux phénomènes de relaxation dans la solution solide :

- le premier correspond à un mécanisme similaire à celui présent dans NBT,
- le second est attribuable à une relaxation liée à des sauts de lacunes d'oxygène.

En conclusion, la solution solide NBT-BF pourrait être scindée en trois zones de composition (Fig. V-22) :

- Une première zone où la relaxation "type NBT" est nettement présente : $x \leq 0,3$.
- Une où seule la relaxation due aux lacunes d'oxygène est présente : $x \geq 0,7$.
- Et une, intermédiaire, où les deux relaxations se superposent.

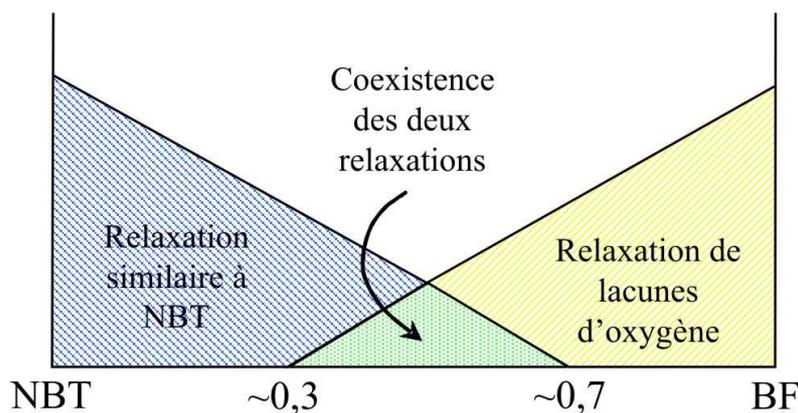


Figure V-22 : Schéma représentant les domaines d'existence des deux types de relaxation rencontrés dans la solution solide NBT-BF.

II - 2 : Propriétés polaires

L'étude du comportement diélectrique que nous venons de présenter met principalement en exergue deux anomalies majeures. Par des mesures de piézoélectricité et de pyroélectricité, nous avons voulu savoir si ces anomalies étaient liées ou non à la perte du caractère polaire et si oui, laquelle de ces anomalies était associée à une telle transformation. En effet, dans le cas de NBT, la température à laquelle se manifeste la relaxation (épaulement de la courbe de ϵ') coïncide avec la température de dépoliarisation. Cette coïncidence devrait donc perdurer dans la solution solide jusqu'à la disparition du phénomène relaxeur de NBT.

II - 2 - 1 : Polarisation des céramiques

Des pastilles des différentes compositions ont été polarisées à température ambiante sous l'action de champs électriques compris entre 4 et 9 kV/mm. Les champs électriques requis pour la polarisation des céramiques augmentent avec le taux de BF. Cette augmentation va de pair avec l'augmentation de la conductivité. Ainsi, une seule pastille de composition $x = 0,6$ a pu être polarisée sous un champ élevé de 9kV/mm. Au-delà de cette composition, la polarisation des échantillons s'est avérée impossible.

Dans le cas de BF, il a été démontré que les cycles d'hystérésis étaient particulièrement difficiles à obtenir, en raison des fortes valeurs de conductivité, liées à la non-stoechiométrie en oxygène associée à la valence multiple du fer [74]. Les difficultés que nous avons rencontrées lors de la polarisation des échantillons sont donc vraisemblablement liées à la présence de lacunes d'oxygène. Au delà d'une certaine composition, la présence de lacunes en grande quantité entraine l'existence de chemins de conduction dans la céramique, incompatibles avec l'opération de polarisation (court-circuit entre les électrodes).

Par ailleurs, il a également été montré que la polarisation des céramiques dépendait de la capacité des murs de domaines à se mouvoir lors de l'application du champ électrique [100]. Or, la mobilité des murs est directement corrélée à la présence de défauts chargés, tels que des lacunes d'oxygène qui épinglent les parois de domaines. Dans la solution solide, le nombre de lacunes d'oxygène augmentant avec x , les murs des domaines ferroélectriques seront donc d'autant moins mobiles, ce qui explique la raison pour laquelle il a été nécessaire d'augmenter le champ appliqué.

II - 2 - 2 : Piézoélectricité

La méthode de mesure est décrite dans l'annexe 3. Les valeurs de d_{33} obtenues sur les céramiques de compositions $0 \leq x \leq 0,6$ sont reportées sur la figure V-23. Pour $x \leq 0,2$, des valeurs reproductibles de d_{33} ont été obtenues : ces valeurs augmentent légèrement avec x . Pour les autres compositions, les valeurs de d_{33} dépendent fortement de l'étape de polarisation et en conséquence les valeurs mesurées ne sont pas reproductibles. C'est la raison pour laquelle leur évolution est portée en pointillé. En effet, les échantillons de ces compositions ont été polarisés à une tension proche de leur tension de claquage qui, pour une même composition, variait selon l'échantillon. Il est raisonnable de penser que la polarisation à saturation de ces échantillons n'a jamais été atteinte. Par conséquent, les résultats obtenus pour $x \geq 0,3$ ne sont que qualitatifs et non comparables à ceux obtenus pour $x \leq 0,2$.

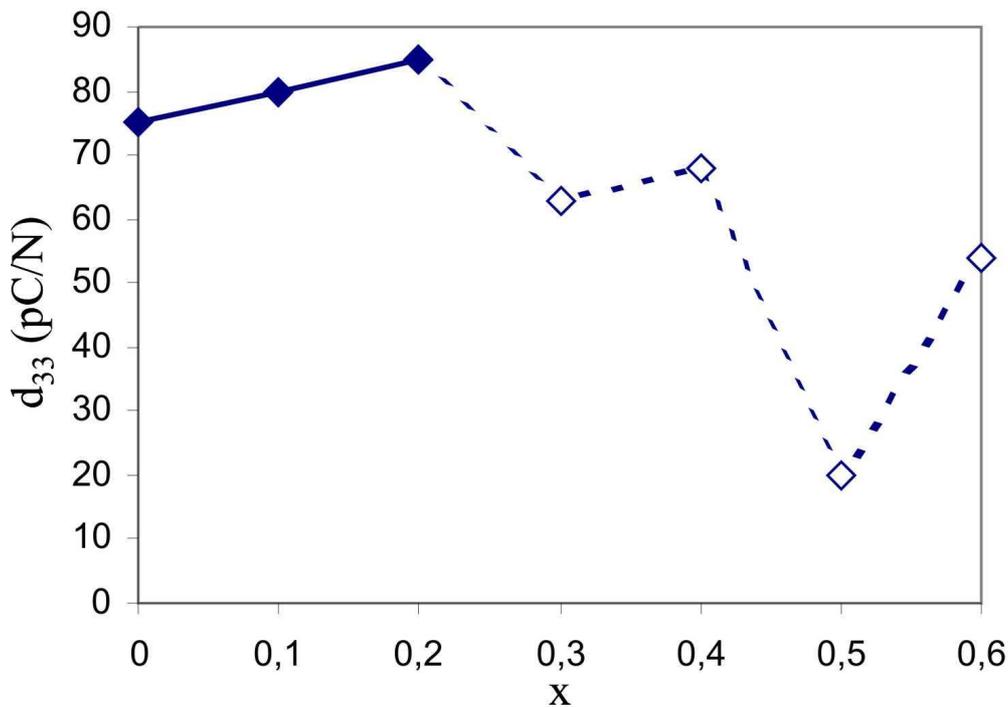


Figure V-23 : Evolution du d_{33} des composés de la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$.

Ces résultats traduisent donc **la présence de la ferroélectricité** pour toutes les compositions que nous avons réussi à polariser, soit **jusqu'à au moins 60% de BF**.

II - 2 - 3 : Pyroélectricité

Les mesures du coefficient pyroélectrique ont été réalisées au laboratoire ICMCB (Université de Bordeaux) en collaboration avec M. Régnault Von Der Mühl (voir annexe 4).

Le coefficient pyroélectrique a pu être mesuré sur tous les échantillons de la solution solide qui ont pu être polarisés au préalable. Ces mesures vont permettre de déterminer deux valeurs :

- la valeur de la polarisation spontanée,
- la température de dépolarisation des composés.

La première dépend fortement de l'étape de polarisation des pastilles car la valeur obtenue dépend du nombre de domaines effectivement orientés suivant la direction de polarisation. La seconde au contraire pourra être déterminée quelle que soit la qualité de la polarisation car il s'agira de déterminer la température à partir de laquelle le matériau cesse d'être polaire. Il suffit pour cela qu'une polarisation macroscopique existe. Cette température de dépolarisation nous intéresse donc tout particulièrement. En effet, dans NBT, elle correspond à la température de l'épaule diffus ($T_h = 230^\circ\text{C}$) de la courbe de permittivité. En suivant l'évolution de cette température dans la solution solide, il sera possible de déterminer si cette transition existe et donc si les compositions correspondantes ont un comportement similaire à celui de NBT.

La figure V-24 représente l'évolution du coefficient pyroélectrique (courbe rouge) et de la polarisation spontanée (courbe bleue) pour différentes compositions. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit (Fig. I-13) la polarisation s'annule brutalement (Fig. I-13a) dans le cas d'une transition de premier ordre, ou de façon progressive (Fig. I-13b) pour une transition de deuxième ordre.

Pour NBT, aucun de ces deux modèles ne correspond parfaitement aux courbes observées. En effet, la première partie de la courbe pourrait coïncider avec l'un ou l'autre de ces modèles. Toutefois, la courbe de polarisation présente, en fin de transition, une disparition asymptotique de la polarisation, c'est à dire une terminaison en forme de "queue" **et non une disparition franche et ponctuelle**. Au-delà de 230°C , aucun signal n'est observé et la céramique n'est alors plus polaire. La disparition de la polarisation à 230°C est en parfait accord avec la disparition des domaines ferroélectriques observée par MET (cf. Chap. IV : II-1). Par ailleurs, cette transition polaire-non polaire correspond également à l'épaule de la courbe $\epsilon' = f(T)$.

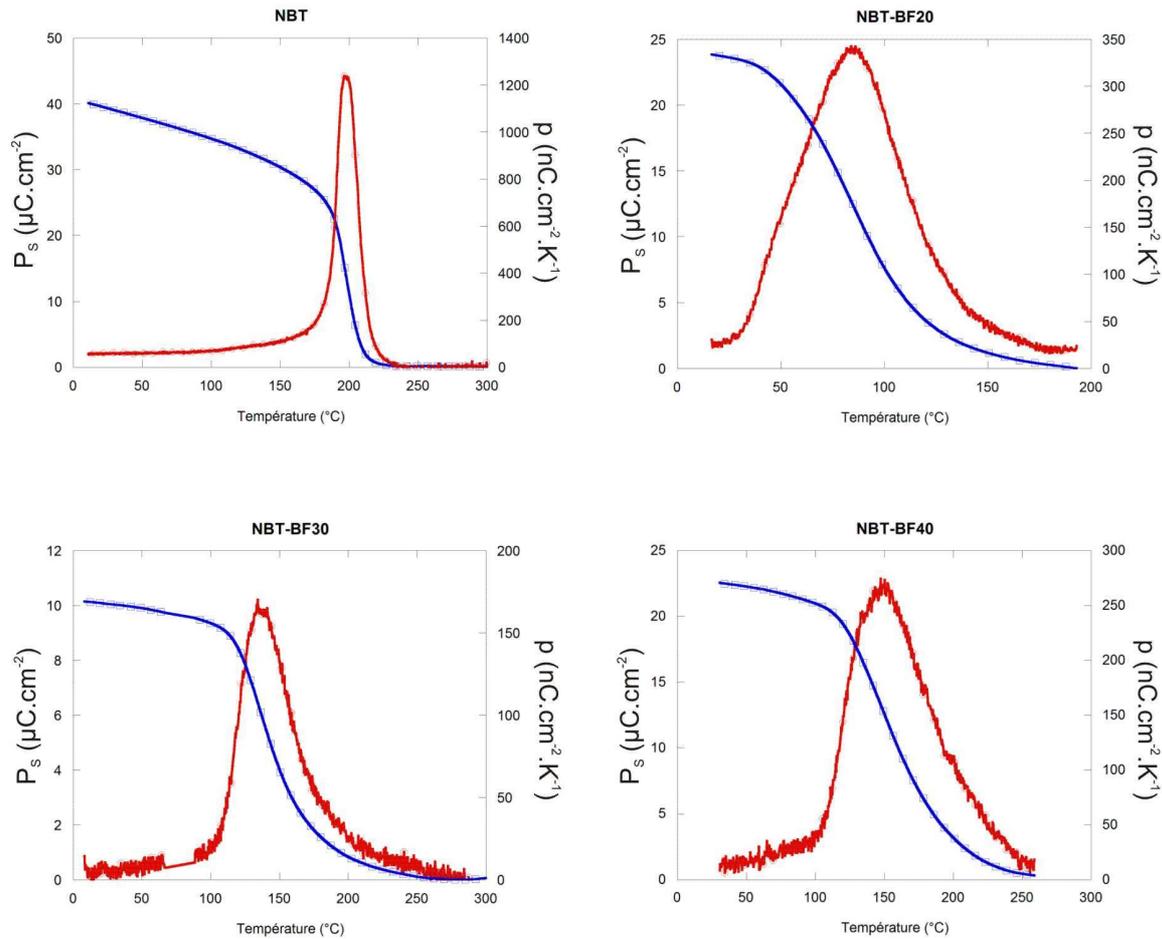


Figure V-24 : Evolution de la polarisation spontanée et du coefficient pyroélectrique en fonction de la température pour les compositions NBT , $NBT_{0,8}BF_{0,2}$, $NBT_{0,7}BF_{0,3}$, $NBT_{0,6}BF_{0,4}$.

Dans la solution solide, la largeur du pic du coefficient pyroélectrique (courbes rouges) est accrue lorsque la teneur en BF augmente. La “diffusivité” de la transition polaire – non polaire augmente donc, ce qui est également visible sur les courbes de polarisation (courbes bleues). Par ailleurs, la température du maximum du coefficient pyroélectrique diminue de $x = 0$ à $x = 0,4$. Ces deux résultats majeurs concordent parfaitement avec ceux obtenus par spectroscopie d’impédance (cf. Fig. IV-7) : d’une part l’intervalle de température sur lequel la relaxation est observée augmente avec la teneur en BF, d’autre part la température de la première anomalie diélectrique décroît lorsque la teneur en BF augmente.

Pour les compositions $x = 0,5$ et $x = 0,6$, nous n’avons pas pu effectuer de mesures pyroélectriques en raison d’une conduction trop importante des échantillons. Toutefois, nous avons cherché à déterminer approximativement la température de dépolariation. En effet, la présence d’une polarisation macroscopique est liée à un comportement ferroélectrique et donc de manière concomitante à la piézoélectricité. En conséquence, la présence d’une résonance-antirésonance de

l'impédance complexe, caractéristique de la piézoélectricité, indique également que la céramique est polaire (cf. annexes 3). La présence ou l'absence de la résonance permet donc de déterminer qualitativement si le matériau est polaire ou non en fonction de la température.

Il s'est avéré que l'échantillon de composition $x = 0,5$ s'est complètement dépolarisé vers 280°C . Par contre, celui de composition $x = 0,6$ a conservé sa polarisation jusqu'à 450°C et ne s'est totalement dépolarisé qu'à une température supérieure à la température du maximum de permittivité ($\sim 500^\circ\text{C}$). Pour la composition $x = 0,5$, le comportement est donc similaire à celui des compositions $x \leq 0,4$ alors que pour $x = 0,6$, le comportement est différent. Ce dernier présente une température de dépolarisation égale à la température du maximum de permittivité. Dans ce cas, son comportement est celui d'un ferroélectrique "normal" où le maximum de la permittivité correspond à une transition ferroélectrique - paraélectrique.

En conclusion, la solution solide peut donc être séparée en deux parties :

→ $x \leq 0,5$: comportement relaxeur similaire à celui de NBT : dépolarisation à la température de l'épaulement des courbes $\epsilon' = f(T)$,

→ $x \geq 0,6$: comportement ferroélectrique "normal" : la dépolarisation a lieu à la température du maximum des courbes $\epsilon' = f(T)$.

Ainsi, ces mesures pyroélectriques permettent de valider une fois de plus les bornes de la solution solide délimitant les différents mécanismes de relaxation invoqués par impédancemétrie (Fig. V-22).

III - Etudes des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'Université de Rennes 1 (Unité Sciences Chimiques de Rennes, équipe Chimie du Solide et Matériaux) avec la collaboration de M. Octavio Peña (voir annexe 4).

NBT est paramagnétique alors que BF est antiferromagnétique à température ambiante. Les composés riches en BF de la solution solide doivent donc logiquement posséder des propriétés magnétiques. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats concernant BF. Dans une seconde partie, nous exposerons les propriétés de différentes compositions de la solution solide proches de BF.

III - 1 : Etude de $BiFeO_3$

La figure V-25 représente l'évolution de l'aimantation en fonction de la température dans 3 échantillons de $BiFeO_3$ issus de la même pastille. Sur ces courbes, deux anomalies sont observées, l'une vers $350^\circ C$ et l'autre vers $500^\circ C$. De la température ambiante à $350^\circ C$, l'aimantation augmente linéairement, attestant du comportement antiferromagnétique de BF. Au delà de cette température, l'aimantation n'évolue pas jusqu'à la deuxième anomalie. Ce comportement correspond à celui attendu pour un matériau antiferromagnétique devenant paramagnétique au delà de sa température de Néel. Ainsi, la première anomalie marque une transition antiferromagnétique – paramagnétique. Sa température est très proche de la température de Néel (T_N) observée lors de précédentes études [72, 78, 82, 83]. Il n'est donc pas normal de rencontrer une seconde anomalie à plus haute température puisque BF est alors paramagnétique.

Afin de vérifier que BF est bien antiferromagnétique en dessous de $350^\circ C$ (T_N) et paramagnétique au-delà, nous avons enregistré le cycle d'aimantation de BF à $77^\circ C$ ($< T_N$) et $377^\circ C$ ($> T_N$). Les deux cycles obtenus sont présentés sur la figure V-26.

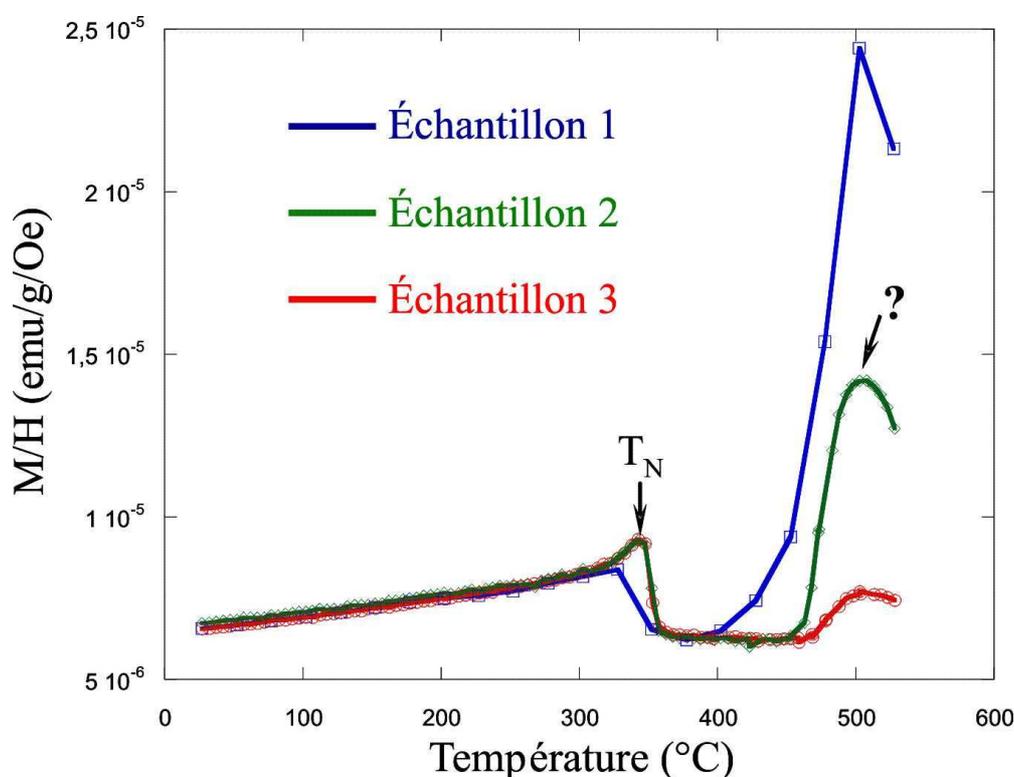


Figure V-25 : Evolution de l'aimantation normalisée au champ magnétique et à la masse de 3 échantillons de BF issus de la même pastille.

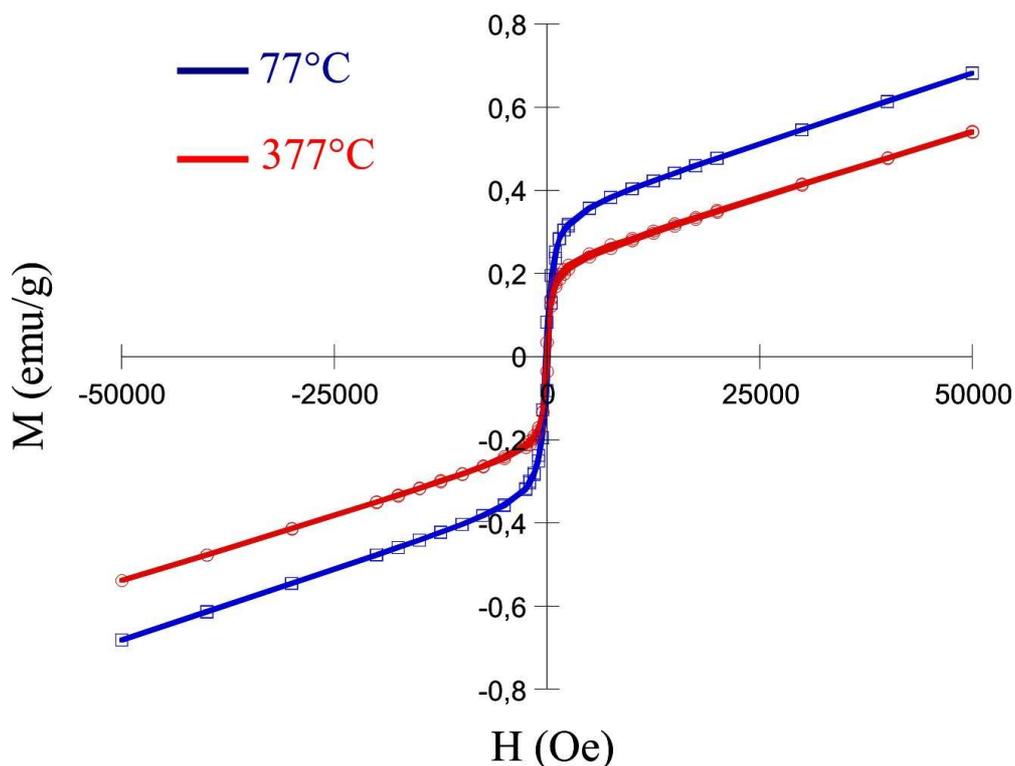


Figure V-26 : cycles d'aimantation de BF à 77°C et 377°C

Contrairement à ce qui était attendu, les deux cycles attestent d'un comportement ferromagnétique (ou ferrimagnétique) du matériau aux deux températures. Le léger ferromagnétisme de BF a déjà été rapporté dans la littérature [84, 101]. Selon ces auteurs, cette propriété serait due à un effet de "canting" (cf. Fig. II-15). Si cela avait été le cas, le ferromagnétisme aurait dû disparaître au-delà de la température de Néel. L'échantillon étant encore ferromagnétique à 377°C (Fig. V-26), l'origine de cette propriété n'est donc pas liée à un effet de "canting". Par ailleurs, l'intensité de la deuxième anomalie dépend de l'échantillon étudié contrairement à celle qui a lieu à T_N (Fig. V-25). Par conséquent, cette deuxième anomalie est vraisemblablement due à la présence d'une phase secondaire, ferri ou ferromagnétique, présente en quantité différente dans chaque échantillon et en quantité suffisamment faible pour ne pas être détectée par diffraction des RX.

Les deux impuretés fréquemment rencontrées dans BF sont $Bi_{25}FeO_{40}$ et $Bi_2Fe_4O_9$.

- La première d'entre elles correspond en fait à une variété polymorphique de Bi_2O_3 stabilisée à température ambiante par la présence d'impuretés comme le fer ou le scandium. Aucune information sur ses propriétés magnétiques n'existe à notre connaissance, mais compte-tenu de sa faible teneur en fer, nous avons considéré que cette phase ne possédait pas de propriétés magnétiques particulières.

- La seconde est antiferromagnétique jusqu'à $-10^{\circ}C$ et paramagnétique au-delà [102, 103].

Par conséquent, aucune de ces deux phases ne peut être responsable de l'anomalie observée au-dessus de $500^{\circ}C$. L'impureté présente dans BF est donc autre.

Lors des recuits très longs des pastilles (15 jours) de composition $x = 0,3$, nous avons remarqué qu'une phase secondaire apparaissait. Les analyses chimiques effectuées à la microsonde de Castaing indiquent la présence d'une phase très riche en fer présentant un aspect métallique (Fig. V-27). Même si les cristaux de cette phase secondaire sont trop petits pour pouvoir être analysés sans pollution, la teneur en fer ($\sim 90\%$) laisse clairement supposer qu'il puisse s'agir d'un oxyde de fer. Cette phase se formerait donc, au court du recuit, à la faveur d'un départ du bismuth hors de la structure. BF est moins stable que $NBT_{0,7}BF_{0,3}$ (rappelons que BF commence à se décomposer à partir de $780^{\circ}C$) et a été calciné à une température proche ($775^{\circ}C$) de sa température de décomposition. Il n'est donc pas impossible que la même phase, très riche en fer, ait pu se former dans la pastille de BF. Parmi les oxydes de fer, les composés Fe_3O_4 (ferrimagnétique) et $\gamma-Fe_2O_3$ (ferromagnétique) sont ceux qui, en raison de leurs températures de Curie élevées (577 et $547^{\circ}C$ respectivement [104]), peuvent être à l'origine de l'anomalie magnétique observée à haute température et expliquer le comportement ferro ou ferrimagnétique de nos échantillons de BF.

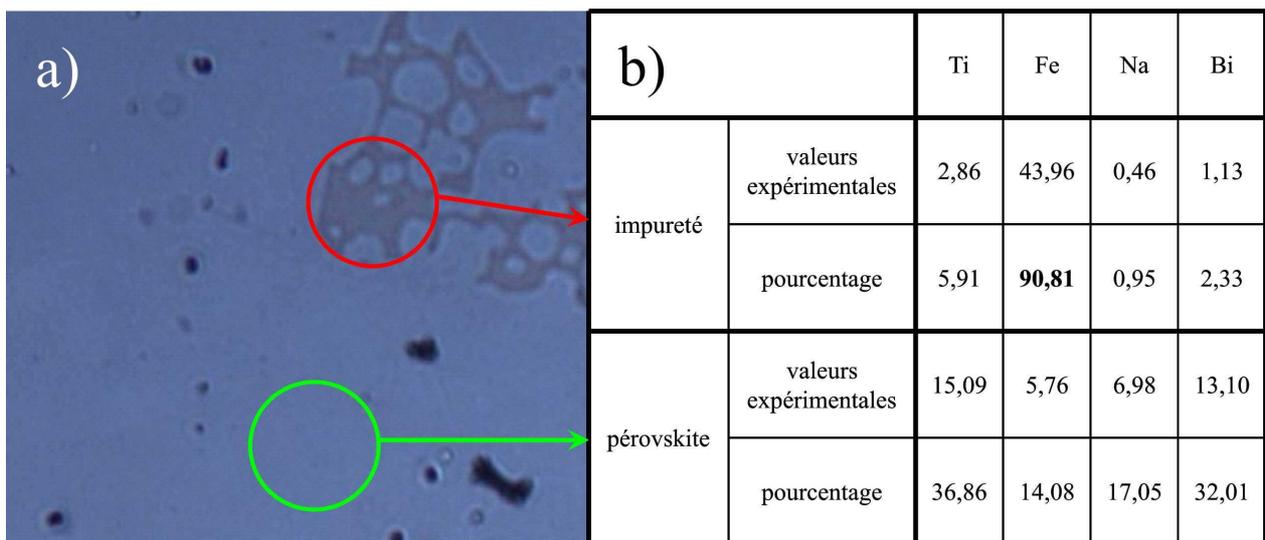
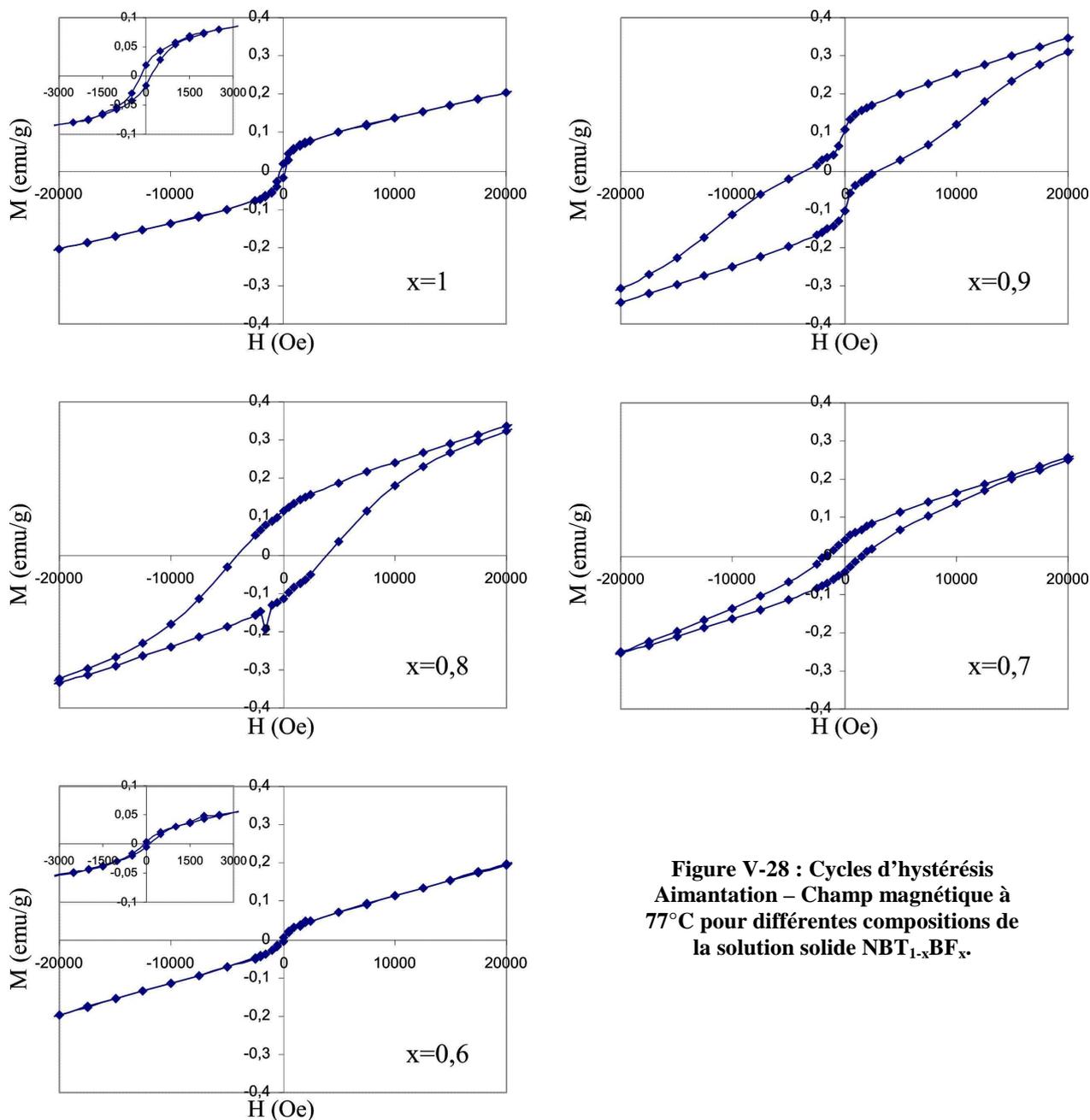


Figure V-27 : a) Image par microsonde de Castaing de $NBT_{0,7}BF_{0,3}$ recuit 15 jours faisant apparaître une impureté (cercle rouge). b) Analyse chimique correspondant à la zone entouré en rouge à la zone entouré en vert respectivement.

III - 2 : Etude de la solution solide

Les cycles d'aimantation à $77^\circ C$ des composés riches en BF ($0,6 \leq x \leq 1$) de la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$ sont reportés sur la figure V-28.



**Figure V-28 : Cycles d'hystérésis
Aimantation – Champ magnétique à
 $77^\circ C$ pour différentes compositions de
la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$.**

La substitution du fer par le titane a pour effet un élargissement des cycles d'hystérésis. Pour $x = 0,9$, le cycle est déformé, ce qui peut s'expliquer par l'existence de deux réseaux magnétiques provenant de deux composés différents. L'allure du cycle à proximité du champ nul fait penser à

celle du cycle de $BiFeO_3$ qui a pour origine une impureté (cf. III-1). Celle-ci peut être également présente pour $x = 0,9$. Afin de le vérifier, nous avons effectué un cycle d'aimantation à $377^\circ C$ (Fig. V-29). Il en ressort qu'à cette température, le cycle est similaire à celui de BF. La même impureté riche en fer est donc présente. L'autre contribution à l'aimantation à basse température (le second réseau magnétique) correspond donc à la contribution du composé pérovskite.

Pour $x = 0,8$, l'allure du cycle est plus classique, le cycle n'est pas déformé. En conséquence. L'impureté n'existe donc plus et le composé se comporte intrinsèquement comme un ferro ou ferrimagnétique. Au delà de cette composition, les cycles s'aplatissent jusqu'à devenir quasi invisibles pour $x = 0,6$.

En conclusion, une substitution modérée de BF par NBT ($x = 0,7-0,9$), a eu pour conséquence de conférer aux matériaux des propriétés ferro ou ferrimagnétique et une substitution plus importante conduit à la disparition de l'ordre magnétique.

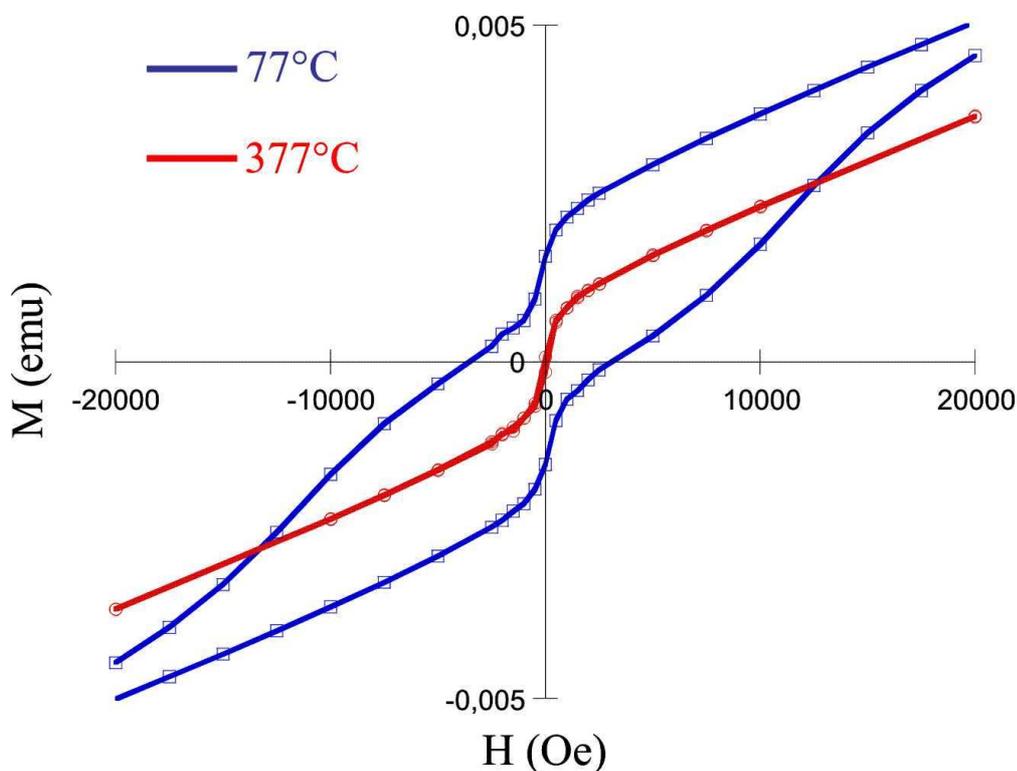


Figure V-29 : Cycles d'aimantation du composé $NBT_{0,1}BF_{0,9}$ à $77^\circ C$ et $377^\circ C$.

L'ion Fe^{3+} étant le seul à posséder un moment magnétique dans la solution solide, il est alors évident que les modifications des propriétés magnétiques sont dues à la substitution du fer par le titane sur le sous réseau B de la pérovskite. Par ailleurs, de telles modifications chimiques en site B conduisent généralement à l'apparition d'un comportement ferromagnétique (BF – PT [105], $Bi(Fe,Nb)O_3$ [106], BF-BT [107, 108]).

En fonction de la température (Fig. V-30), les différents composés se comportent différemment. BF possède, comme nous l'avons vu précédemment, un comportement antiferromagnétique (l'aimantation augmente linéairement avec la température) jusqu'à 350°C (flèche rouge), température à laquelle le matériau devient paramagnétique. Les autres compositions présentent visiblement plusieurs transitions magnétiques (flèches rouges et noires) dont une vers 330-350°C commune à tous (flèches rouges) qui correspond à l'apparition de l'état paramagnétique lorsque la température augmente. Globalement, les transitions marquées par des flèches noires semblent se déplacer vers les basses températures lorsque la quantité de fer en site B du réseau pérovskite diminue.

Pour $x = 0,9$, le comportement est antiferromagnétique jusqu'à 200°C puis le composé adopte un comportement ferro ou ferrimagnétique jusqu'à 350°C avec une transition vers 300°C. Pour $x = 0,8$ et $x = 0,7$, seul un comportement ferro ou ferrimagnétique est observé avec plusieurs transitions. Pour $x = 0,6$, la courbe est peu exploitable, un début de ferro ou ferrimagnétisme est tout de même observable à proximité de la température ambiante.

En résumé, la substitution de BF par NBT (substitution du fer III par le titane) conduit à une modification des propriétés magnétiques : le comportement antiferromagnétique de BF disparaît au profit d'un comportement ferro ou ferrimagnétique intrinsèque ($x = 0,8$ et $0,7$), puis cette propriété diminue peu à peu ($x = 0,6$). Hormis pour BF, le comportement en température est complexe et plusieurs transitions magnétiques sont observées, dont les températures décroissent avec la substitution du fer par le titane.

Une étude des propriétés magnétiques à plus basse température complétée par une étude de la structure magnétique permettrait de comprendre la signification de ces transitions. Cette étude a toutefois permis de montrer que le composé $NBT_{0,2}BF_{0,8}$ présente la plus forte aimantation rémanente et s'avère donc être, en vue d'applications, le plus intéressant du système chimique étudié.

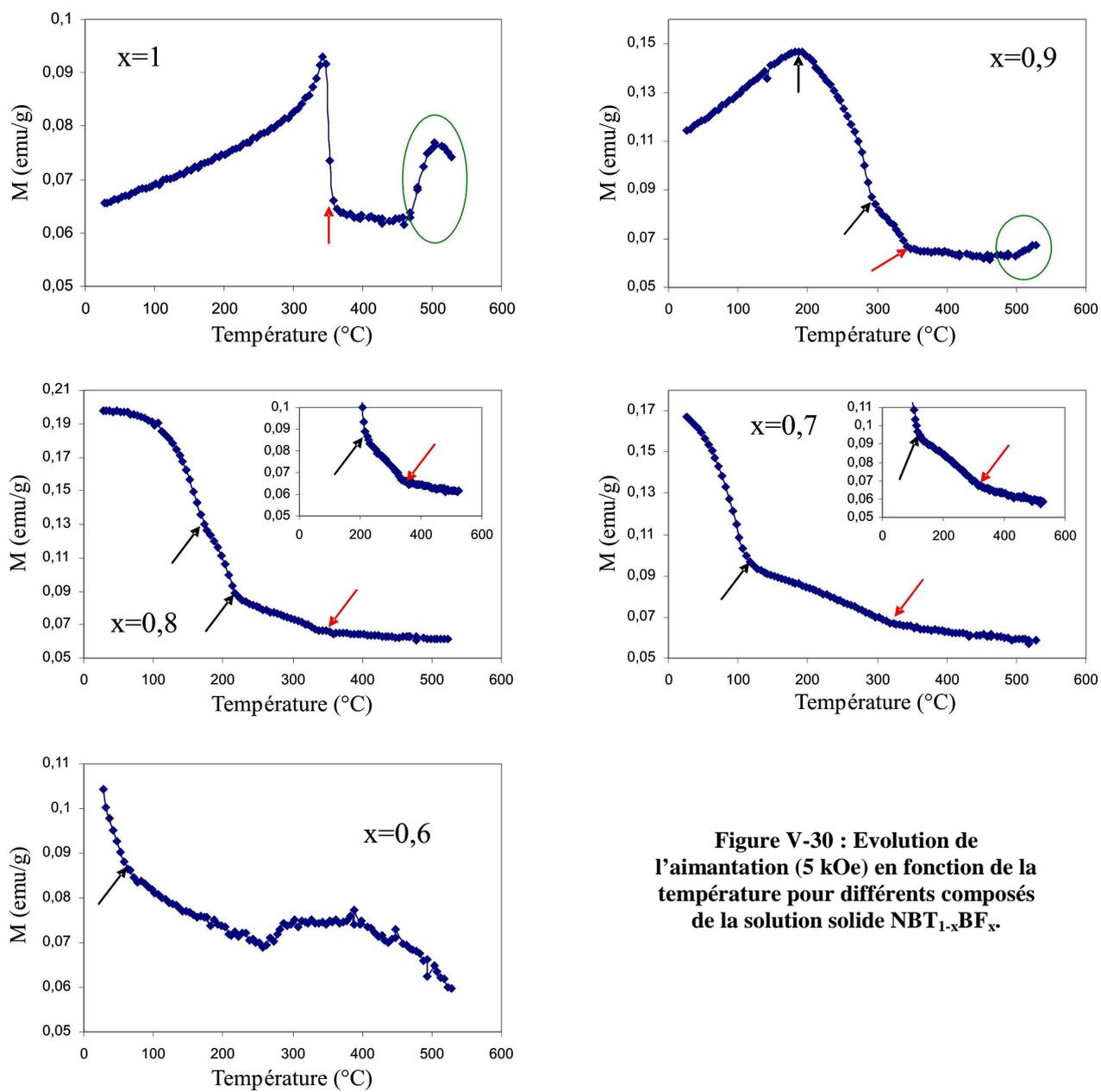


Figure V-30 : Evolution de l'aimantation (5 kOe) en fonction de la température pour différents composés de la solution solide $NBT_{1-x}BF_x$.

CHAPITRE VI :
DISCUSSION GENERALE

Chapitre VI : Discussion générale

Ce dernier chapitre présentera dans un premier temps la discussion des résultats obtenus sur NBT par MET en lien avec ses propriétés. Puis dans un second temps, nous discuterons de l'évolution des propriétés et de la structure au sein de la solution solide.

I - NBT

L'étude réalisée par MET sur le composé NBT a permis de mettre en évidence des résultats portant à la fois sur la mésostructure et sur la nanostructure de NBT. Nous pouvons classer les informations obtenues selon trois rubriques qui seront successivement abordées au cours de notre discussion. La première partie portera sur la nature de la mésostructure et de la nanostructure fine du composé NBT à température ambiante. Au cours de cette partie de la discussion, nous analyserons l'origine de l'écart à la symétrie rhomboédrique observé dans NBT. Dans la seconde partie nous tenterons d'analyser, en fonction de la température, la possibilité d'établissement d'un ordre local, ou étendu, pouvant survenir sur le site A de la pérovskite. Enfin, notre réflexion portera sur l'évolution de la symétrie cristalline de NBT en fonction de la température. Au cours de cette partie de la discussion nous expliciterons les relations entre structure et propriétés en focalisant notre propos sur l'origine du caractère relaxeur de NBT.

I - 1 : NBT à l'ambiante

L'histoire thermique des échantillons de NBT permet d'expliquer aisément leur microstructure. En effet, ils sont frittés à 1120°C dans le domaine de stabilité de la variété cubique de NBT (cf Chapitre III) et lors de leur refroidissement, les échantillons ont subi au moins deux transformations de phase successives (C→T→R) qui sont à l'origine de leur microstructure complexe en domaines.

Dans le passé, la microscopie électronique en transmission a été souvent utilisée pour caractériser ce type de microstructure qui est typique des composés ferroélectriques. Cependant lorsque l'on considère les pérovskites pseudo-cubiques, la quasi-totalité des études déjà publiées concerne des composés dont la structure est tétragonale. En fait, très peu de travaux portent sur la caractérisation des microstructures en domaines au sein de composés de symétrie rhomboédrique et lorsque c'est le cas, les études concernent quasi uniquement les PZT rhomboédriques [6, 90, 91]. Les résultats que nous venons de présenter au cours de ce chapitre montrent que la morphologie des

Chapitre VI : Discussion générale

domaines ferroélectriques ainsi que la nature des parois de domaines ressemblent beaucoup à celles observées dans ce type de composés. A titre d'exemple, la microstructure en chevrons observée dans NBT (Fig. V-1) a initialement été analysée dans la variété tétragonale de BaTiO₃ [109] avant d'être décrite dans les PZT rhomboédriques [91].

La présente étude a également montré que la matrice globalement rhomboédrique (R3c) de NBT contenait des zones de symétrie tétragonale, de taille nanométrique, se présentant sous forme de plaquettes $(001)_T$. Ces plaquettes sont orientées perpendiculairement aux trois directions cristallographiques principales du sous-réseau pérovskite (variantes V1, V2 et V3). Elles ne sont observées que très localement, dans les parties cristallines où la microstructure est modulée (Fig. IV-8). Nous pouvons donc raisonnablement penser que ces plaquettes sont à l'origine de cette modulation $\{100\}_p$ (Fig. IV-3). Lorsque qu'elle existe, la modulation est monodimensionnelle et aperiodique et correspondrait donc à une intercroissance fine entre la matrice rhomboédrique et l'une des trois variantes d'orientation tétragonale possibles. Chaque domaine ferroélectrique posséderait ainsi sa propre direction de modulation, c'est-à-dire sa propre orientation $\{100\}_p$ des plaquettes tétragonales. Dans cette hypothèse, la modulation de contraste monodimensionnelle observée (Fig. IV-3) correspondrait à une modulation de déformation élastique liée à la distribution des contraintes aux interfaces entre plaquettes et matrice. La déformation serait induite par le changement de condition de basculement des octaèdres entre les structures rhomboédrique ($a^-a^-a^-$) et tétragonale ($a^0a^0c^+$). Les lignes diffuses observées parallèlement à $\langle 100 \rangle_p$ (Figs. IV-4 et IV-7) seraient donc, au moins en partie, liées à une distribution aperiodique des plaquettes tétragonales au sein de la matrice R3c.

La présence de ces plaquettes tétragonales au sein de la matrice de la variété basse température de NBT peut parfaitement expliquer les écarts à la symétrie rhomboédrique signalés par différents auteurs [56-58]. Les taches de diffraction associées à ces plaquettes s'indexent avec le groupe d'espace P4bm proposé par Jones et al. [45] pour la variété tétragonale. Ces plaquettes, perpendiculaires aux plans de base $\{100\}_p$ de la maille pseudo-cubique, correspondent vraisemblablement à des vestiges de la phase tétragonale de haute température qui se seraient formés à haute température dans le domaine de stabilité de la phase cubique. Ces résultats s'accordent assez bien avec le modèle de zones de Guinier-Preston décrit par Kreisel et al. [58]. Pour ces auteurs, les zones de Guinier-Preston sont des défauts plans qui donnent lieu à des rangées de diffusion diffuse dans l'espace réciproque et pourrait donc être des analogues nano-structuraux

Chapitre VI : Discussion générale

aux plaquettes mises en évidence lors de notre étude. En effet, l'épaisseur des plaquettes déterminée par MET est de quelques mailles pseudo-cubiques (~3 ou 4 mailles), tout comme celle établie par XRDS [58]. Le déplacement additionnel du bismuth suivant $\langle 100 \rangle_p$ [56, 58] qui s'ajouterait à celui suivant $[111]_p$ est invoqué pour justifier la symétrie résultante monoclinique (groupe spatial Cm) de ces zones de GP. A la lumière de nos résultats ce déplacement cationique $\langle 100 \rangle_p$ peut trouver une autre explication. Il ne serait que la conséquence de la présence des plaquettes tétraogonales dans la matrice rhomboédrique. Le déplacement couplé des cations ne serait alors qu'apparent (effet de moyenne), les cations étant déplacés suivant l'axe polaire $[111]_p$ au sein de la matrice et selon les directions $\langle 100 \rangle_p$ au sein des plaquettes.

La présence systématique d'une phase tétraogonale, à priori métastable, au sein de la phase rhomboédrique apparaît surprenante. Les résultats que nous avons présentés au cours de ce chapitre nous ont tout d'abord fortement interpellés. Nous avons ainsi suspecté que la présence des taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,p)$ observées pour la première fois à l'ambiante dans NBT auraient pu résulter d'un problème de synthèse. La surstructure observée aurait pu être liée à la mise en ordre de lacunes cationiques, s'organisant consécutivement au départ de bismuth ou de l'alcalin lors des traitements thermiques. La reproductibilité des résultats obtenus lors des nombreux essais de synthèse entrepris nous a cependant convaincus que la phase synthétisée avait bien la composition requise. Enfin, signalons que d'autres méthodes de synthèse ont été utilisées. Ainsi, les cristaux obtenus par synthèse sol-gel montrent la même nanostructure. **En conséquence, la phase tétraogonale est obligatoirement présente**, et ce, quelles que soient les conditions et les modes de synthèse de NBT.

La très basse température impliquée durant la transition de phase T→R (~320°C) et les faibles valeurs des coefficients de diffusion associées sont supposés jouer un rôle clé sur la présence de ces vestiges de phase tétraogonale. Ceux-ci pourraient très bien résulter d'un processus de transformation incomplet.

Outre ces aspects liés à la cinétique de la transformation, il y a au moins trois raisons structurales pouvant expliquer la persistance de la phase tétraogonale dans la phase rhomboédrique de basse température :

- Comme le suggère leur épaisseur réduite, les plaquettes tétraogonales auraient pu être considérées comme une région interfaciale $\{100\}_p$ entre deux domaines rhomboédriques ferroélectriques/ferroélastiques. Elles pourraient alors jouer le rôle

d'une structure intermédiaire permettant d'accommoder la déformation élastique entre deux domaines adjacents présentant une interface $\{100\}_p$. Un modèle structural d'interface est proposé sur la figure VI-1. Ce dernier a été établi sur la base d'une macle par pseudo-mériédrie réticulaire. Sur cette figure, l'interface qui correspond à la position des oxygènes apicaux, est représentée par des lignes épaisses et continues d'une part et par des lignes épaisses en pointillées d'autre part pour les domaines situés respectivement au dessous et au dessus de l'interface (Fig. VI-1b). Ce modèle montre clairement la parfaite continuité du réseau à travers l'interface oxygénée. Dans ces conditions, la présence d'une phase tétragonale à l'interface représenterait plutôt une perturbation qu'une stabilisation de celle-ci.

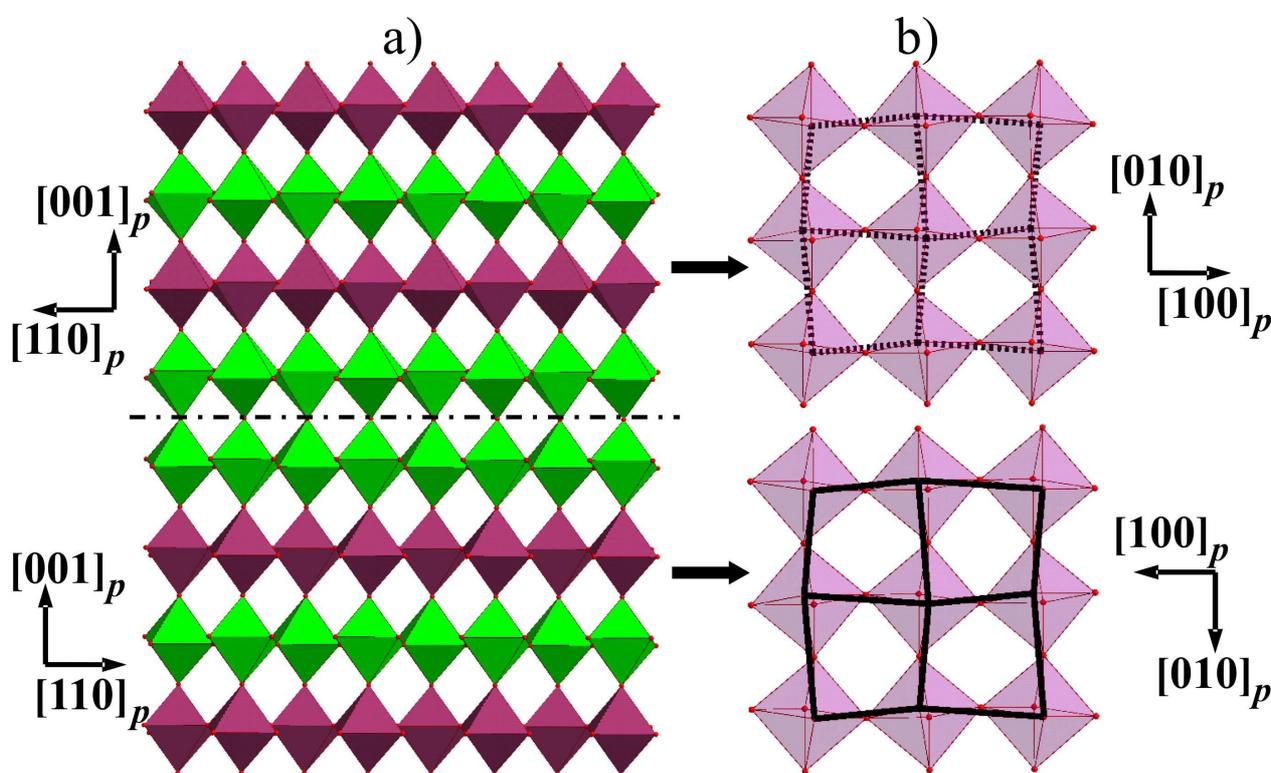


Figure VI-1 : Représentation d'une interface $(001)_p$ entre deux domaines ferroélectriques/ferroélastiques.

- a) Projection de la structure selon la direction $[1\bar{1}0]_p$. La ligne en pointillés indique la position du plan d'accrolement entre les deux cristaux maclés. L'alternance des octaèdres verts et violets indique l'alternance du sens de rotation des octaèdres (sens direct – sens indirect) d'une couche à l'autre selon la direction $[001]_p$.
- b) Projection de la structure selon la direction $[001]_p$. Les lignes en gras (pointillées en haut, pleines en bas) relient les oxygènes de l'interface pour chaque domaine.

Chapitre VI : Discussion générale

- La coexistence des phases tétraogonales et rhomboédriques pourrait trouver son origine dans des fluctuations de composition reposant sur une ségrégation entre le sodium et le bismuth. Cependant, un tel phénomène est sûrement limité en raison des valences très différentes des deux cations impliqués (+1 pour le sodium et +3 pour le bismuth).
- La dernière possibilité repose sur l'existence d'un ordre à l'échelle locale sur le site A au sein des plaquettes tétraogonales, dans la mesure où un tel ordre a été mis en avant par spectrométrie infrarouge et Raman [51] dans la variété tétraogonale haute température. Lors du refroidissement, un tel ordre pourrait stabiliser localement la variété tétraogonale ordonnée (plaquettes) alors que la phase tétraogonale globalement désordonnée (matrice) se transformerait en la phase rhomboédrique, l'ordre local ne pouvant se résoudre dans la structure rhomboédrique.

Il s'agit maintenant de déterminer si un ordre local existe dans NBT à haute température.

I - 2 : Etude de l'ordre cationique local dans la phase tétraogonale de NBT

Comme nous l'avons rappelé au cours de la partie introductive de ce chapitre, la question d'un ordre local affectant le site A de la pérovskite reste posée.

Lors d'études structurales en température soit par diffraction des RX, soit par diffraction des neutrons, différents auteurs [45, 48, 50] avaient expliqué la coexistence des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ et $\frac{1}{2}(i,i,i)$, ainsi que l'évolution de leurs intensités respectives, par l'étalement de la transformation $R \rightarrow T$ sur un intervalle de température très grand (coexistence des deux phases). Cette transformation sur plus de 140°C invoqué par Jones et al. [45] apparaît tout à fait surprenante au regard des mécanismes généralement mis en jeu lors de transition de phase. De plus le caractère fortement diffus de cette transformation n'était pas expliqué. L'étude en température que nous avons réalisée par MET montre que :

- les domaines ferroélectriques/ferroélastiques disparaissent dès 200°C (Fig. IV-9) ; cela signifie clairement qu'à cette température la phase rhomboédrique commence à se transformer.

Chapitre VI : Discussion générale

- lors de la montée en température les taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (T) et $\frac{1}{2}(i,i,i)$ (R) coexistent depuis l'ambiante jusqu'à plus de 620°C, température maximale à laquelle les expériences de diffraction ont été réalisées.

Dans l'hypothèse où nous considérons que la transformation de phase commence à 200°C avec la disparition des domaines ferroélectriques, la transformation s'étalerait alors sur plus de 400°C, ce qui est impossible. **Il nous a donc fallu reconsidérer l'origine de l'ensemble des taches de surstructure observées.**

A température ambiante, les taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$, de forte intensité, sont caractéristiques de la phase rhomboédrique et ont pour origine les rotations en antiphase ($a^-a^-a^-$) des octaèdres. La présence des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$, de faible intensité, est la signature de la présence de la phase tétragonale au sein de laquelle les rotations d'octaèdres sont en phase ($a^0a^0c^+$). Comme le montre la figure VI-2, la persistance des taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ au-delà de 400°C ne peut pas se justifier par le groupe d'espace P4bm de la variété tétragonale de NBT. De plus, si l'on considère que la phase rhomboédrique n'est plus stable à cette température, l'origine de ces taches reste à déterminer.

Plusieurs possibilités sont alors envisageables pour expliquer la présence de ces taches, qui par ailleurs ont déjà été observées par Woodward [92] :

- Au sein de la phase tétragonale, le système de rotation des octaèdres ne serait pas $a^0a^0c^+$. Une rotation supplémentaire en antiphase serait nécessaire pour générer ces taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ [92].
- Un doublement du paramètre c de la maille tétragonale, lié à l'existence d'un ordre, pourrait expliquer la persistance des taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ à haute température [51].

La première hypothèse est cependant à rejeter car une rotation supplémentaire en antiphase, combinée avec la rotation en phase du système de basculement $a^0a^0c^+$, induirait également la présence concomitante de taches de type $\frac{1}{2}(i,p,p)$. Ceci est en contradiction avec nos observations qui démontrent que si ces taches $\frac{1}{2}(i,p,p)$ apparaissent vers 200°C, elles disparaissent à 320°C et ne sont en aucun cas observables au delà de 400°C. **Seule la présence d'un ordre dans le composé est alors à même de justifier la présence de ces taches de surstructure.** D'un point de vue structural, deux types d'ordre sont alors envisageables : un ordre entre des déplacements cationiques ou tout simplement un ordre cationique portant sur le site A. La première possibilité d'ordre, également nommé ordre "antiferroélectrique", n'est pas envisageable puisque NBT est paraélectrique au-dessus de 400°C [11] et qu'en conséquence, il ne possède pas de propriétés antiferroélectriques.

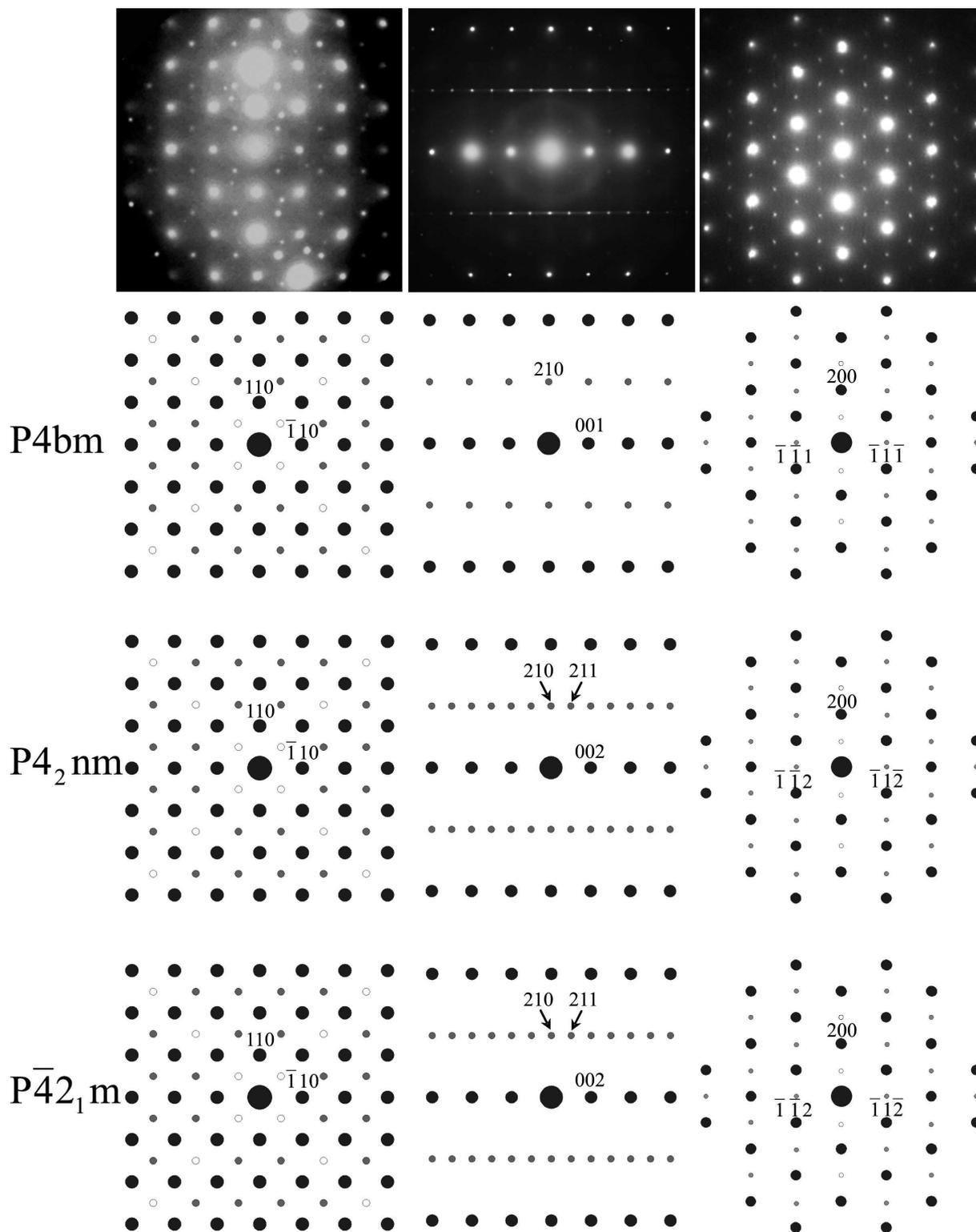


Figure VI-2 : Comparaison des clichés expérimentaux obtenus dans le domaine de stabilité de la phase tétragonale de NBT avec les clichés simulés avec les groupes spatiaux $P4bm$, $P4_2nm$ et $P\bar{4}2_1m$ selon les axes de zones $[001]_p$, $[013]_p$ et $[111]_p$.

Nous en concluons donc qu'au-delà de 400°C les taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,i)$ sont caractéristiques d'un ordre entre sodium et bismuth. L'ordre correspondrait ici à un équilibre électrostatique, car les deux cations présentent des charges très différentes (+1 pour Na, +3 pour Bi). Pour qu'il génère des taches de type $\frac{1}{2}(i,i,i)$, cet ordre doit s'établir suivant la direction $[111]_p$. Les plans $(111)_p$ sont alors successivement occupés par Na^+ puis par Bi^{3+} , ce qui équivaut à alterner ces deux cations suivant les trois directions principales de la maille pseudo-cubique. Cet ordre Na/Bi a été proposé par Petzelt et al. [51] et conduit au groupe d'espace $P4_2nm$ avec le paramètre "c" doublé par rapport au groupe d'espace $P4bm$.

La figure VI-2 permet de comparer les clichés de diffraction expérimentaux, obtenus au-dessus de 400°C (domaine de stabilité de la phase tétragonale), avec les simulations correspondantes établies pour le groupe d'espace $P4_2nm$. Cette figure montre clairement que la structure ordonnée $P4_2nm$ génère bien les clichés de diffraction observés expérimentalement. Toutefois, le groupe d'espace $P4_2nm$, tout comme le groupe $P4bm$, appartient au groupe ponctuel **polaire** (pyroélectrique) $4mm$ (cf. Fig. I-4). Or, comme nous venons de le rappeler, NBT est paraélectrique au-dessus de 400°C (Fig. II-10 [11]), ce qui impose que le groupe d'espace de la phase tétragonale soit **non polaire** (pas de déplacement des cations hors du centre de leur cavité). En conséquence, les deux groupes d'espace polaires $P4_2nm$ et $P4bm$ ne peuvent être plus longtemps retenus pour décrire la phase tétragonale de haute température. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux de la littérature, notamment de Jones et al. [54]. En effet, ces auteurs attribuent le groupe spatial $P4bm$ à la structure de NBT tétragonale en le justifiant par :

- l'existence d'un léger déplacement des cations hors du centre des cavités cuboctaédriques, le long de l'axe polaire Oz, corroboré par l'existence d'un signal de génération de seconde harmonique (SHG),
- l'étude structurale menée par Zvirgzds et al. [43] qui avait conduit à attribuer le groupe polaire $P4mm$ à la variété tétragonale de NBT.

Les arguments fournis par ces auteurs pour expliquer la non-centrosymétrie d'une phase par ailleurs paraélectrique sont peu clairs. Nous pensons qu'il s'agit là, tout simplement, d'un artéfact lié à la pureté des échantillons. En effet, nous avons constaté que l'allure des courbes de permittivité en fonction de la température différait selon les conditions de synthèse. Les premières synthèses réalisées laissaient apparaître une troisième anomalie diélectrique au dessus de 320°C liée à un comportement superparaélectrique du composé [110]. L'amélioration des conditions de synthèse nous a permis d'évincer ce problème et d'obtenir des échantillons de bonne qualité dont le comportement est paraélectrique au delà de cette température. Cette troisième anomalie diélectrique

Chapitre VI : Discussion générale

a justement été observée par Zvirgzds et al. [43] sur les échantillons qui ont servi à leur étude structurale et conduit au groupe spatial $P4mm$. La présence d'impuretés ou de défauts au sein des échantillons est donc vraisemblablement la raison pour laquelle Zvirgzds et al. [43] et également Jones et al. [54] n'ont pas pu affiner leurs diagrammes avec un groupe non polaire.

NBT				
groupe d'espace : $P\bar{4}2_1m$				
paramètres de maille		a	b	c
		$a_p \sqrt{2}$	$a_p \sqrt{2}$	$2a_p$
Wyckoff		x	y	z
Na	2c	0,5	0	0,25
Bi	2c	0	0,5	0,25
Ti 1	2a	0	0	0
Ti 2	2b	0	0	0,5
O 1	4d	0	0	0,25
O 2	4e	0,25+d	0,25-d	0
O 3	4e	0,25+d	0,25-d	0,5

Tableau VI-1 : positions relatives des ions dans la phase tétragonale ordonnée $P\bar{4}2_1m$ de NBT. “d” dépend de l’amplitude de la rotation des octaèdres.

La détermination du groupe d'espace de la variété tétragonale doit intégrer d'une part le caractère **non polaire** de cette phase lié au comportement paraélectrique et d'autre part ses propriétés **non-centrosymétriques** démontrées par génération de seconde harmonique [45]. Trois groupes ponctuels tétragonaux satisfont ces deux critères : $\bar{4}$, 422 et $\bar{4}2m$ (cf. Fig. I-4).

En annulant les déplacements cationiques présents dans la maille définie par Petzelt et al. [51], le groupe d'espace $P\bar{4}2_1m$, appartenant au groupe ponctuel $\bar{4}2m$, est obtenu. Les caractéristiques de la maille correspondante sont décrites dans le tableau VI-1. La structure est dessinée sur la figure VI-3. Celle-ci permet de bien visualiser l'ordre entre les cations sur le site A. Par ailleurs, la figure VI-2 montre que cette structure décrit parfaitement les clichés de diffraction obtenus expérimentalement. Cependant, la très faible intensité des taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,i)$ au dessus de 400°C (Fig. IV-12f-h) ainsi que leur caractère diffus suggère que **cet ordre ne soit que**

local. La matrice désordonnée aurait alors pour groupe d'espace $P4/mbm$, en accord avec le comportement paraélectrique de NBT au-dessus de 400°C .

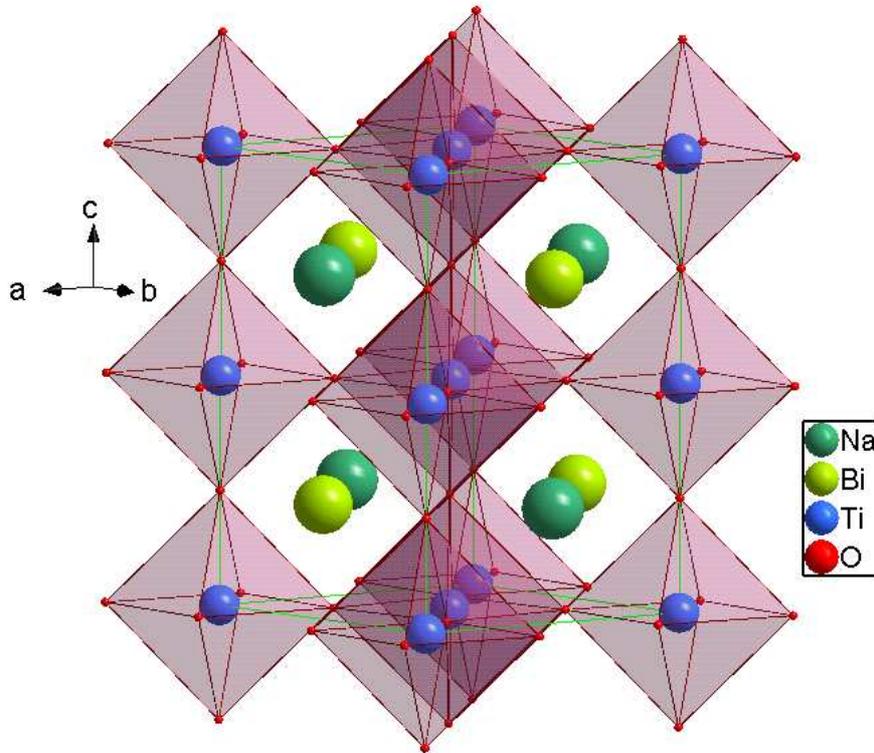


Figure VI-3 : Structure de la variété tétragonale ordonnée $P\bar{4}2_1m$ de NBT ($d=0,02$ cf. tableau VI-1).

A priori cet ordre local n'a aucune raison de disparaître lors de l'abaissement de la température. Il doit donc perdurer à température ambiante. Deux cas de figures sont alors envisageables.

- La première solution consiste à imaginer la présence de domaines ordonnés de symétrie rhomboédrique au sein d'une matrice désordonnée $R3c$. Dans ce cas le groupe d'espace ordonné dans la maille rhomboédrique serait $R3$ sans modification des paramètres de maille ; seules les taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,i,i)$ seraient présentes dans les diagrammes de diffraction
- La seconde solution consiste à envisager que les régions localement ordonnées à haute température au sein de la phase tétragonale aient été préservées lors du refroidissement. Dans ce cas, les plaquettes tétragonales observées à l'ambiante pourraient très bien correspondre aux régions préalablement ordonnées au sein de la phase tétragonale de haute température.

Chapitre VI : Discussion générale

Cette seconde solution apparaît élégante pour expliquer la persistance d'une phase tétragonale ordonnée au sein d'une matrice R3c désordonnée. En effet, les régions ordonnées étant thermodynamiquement plus stables que les régions désordonnées, elles se trouveraient préservées lors de la transition de phase $T \rightarrow R$, ce qui explique le caractère ubiquiste des plaquettes tétraogonales dans NBT.

Dans la première partie de cette discussion, nous avons attribué l'origine des lignes de diffusion diffuse observées dans nos clichés de diffraction des électrons (Figs. IV-4 et IV-7) à la distribution aléatoire des plaquettes tétraogonales au sein de la structure modulée. Nos expériences de diffraction en température montrent que ces lignes diffuses sont également présentes au dessus de 400°C (Fig. IV-12e-h) alors que les plaquettes tétraogonales n'existent plus (les taches ne sont plus étirées : cf. Figs. IV-12e-h et IV-13e-h). De toute évidence, les plaquettes tétraogonales ne sont donc pas l'origine unique des lignes diffuses. A ces températures les lignes diffuses, qui passent à la fois par les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ (qui caractérisent la phase tétraogonale) et par les taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ (liées à l'établissement d'un ordre cationique local) sont en relation avec l'existence de cet ordre local. Plus précisément, elles témoignent du fait que l'ordre sur le site A n'est pas parfaitement bien établi.

Signalons pour finir que les taches $\frac{1}{2}(i,i,i)$ sont encore observées à 620°C (Figs. IV-12h et IV-13h). L'ordre persiste donc au moins jusqu'à cette température et probablement jusqu'au domaine de stabilité de la phase cubique où le groupe d'espace correspondant à la phase ordonnée serait $Fm\bar{3}m$.

Les différentes transitions de phase et leurs particularités vont être analysées dans la prochaine et dernière partie de la discussion sur NBT.

I - 3 : Réexamen des transitions de phase dans NBT

I - 3 - 1 : Première transition vers 200-230°C

Tous les travaux antérieurs portant sur l'étude des transitions de phase de NBT s'accordent sur le fait qu'aucune modification structurale n'est enregistrée en dessous de 255°C [45, 48, 50]. Les diagrammes de diffraction des électrons réalisés en fonction de la température font cependant apparaître un autre type de taches de surstructure : $\frac{1}{2}(i,p,p)$, dès 200°C. Leur intensité se renforce progressivement au dessus de 230°C avant de s'annuler au-delà de 320°C (Fig. IV-14). Par ailleurs,

Chapitre VI : Discussion générale

à partir de 200°C la microstructure change et la disparition des domaines ferroélectriques devient effective à 230°C. Cette disparition est associée à l'apparition concomitante d'une phase modulée (Figs. IV-9 et IV-10). Les taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,p,p)$ sont étirées suivant une direction parallèle à celle de la modulation $\langle 100 \rangle_p$.

Ce type de texture modulée représente la signature caractéristique d'une transition du premier ordre pour laquelle une transformation reconstructive est nécessaire [111, 112]. Elle peut être globalement décrite comme une phase incommensurable qui présente alors un sous réseau à 3 dimensions lié aux périodicités de la maille pérovskite, auquel s'ajoute dans notre cas une modulation monodimensionnelle selon $\langle 100 \rangle_p$ de période "p" qui règle la distribution plus ou moins périodique de défauts plans (taches $\frac{1}{2}(i,p,p)$ étirées et ligne de diffusion diffuses passant par ces taches). La périodicité calculée pour la modulation ($p = 1/q \approx 50 \text{ \AA}$) est du même ordre de grandeur que celle mise en évidence par Balagurov et al. [57] aux mêmes températures.

Dans la mesure où les expériences de diffraction des neutrons [45] et des rayons X [48] n'ont pas permis de déceler cette transformation microstructurale à 200°C, le réseau tridimensionnel de base de cette phase modulée doit correspondre à celui de la phase rhomboédrique R3c de basse température. La modulation pourrait alors s'interpréter comme une distribution plus ou moins périodiques de "feuillet" d'une autre structure, caractérisée par son propre système de basculement d'octaèdres qui se développerait en intercroissance avec la phase rhomboédrique. La symétrie cristalline de la phase qui nucléée au sein de la phase rhomboédrique est directement liée au système de basculement des octaèdres. La détermination de ce système de basculement doit vérifier les deux critères suivants.

- D'après les travaux de Woodward et al. [92], la présence de taches de surstructure $\frac{1}{2}(i,p,p)$ au sein du diagramme de diffraction de la maille pseudo cubique de la perovskite (Fig. IV-14), ne peut résulter que d'une rotation des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite à la fois en phase et en antiphase. Seuls quatre systèmes de rotation correspondent à ce critère : $a^+a^+c^-$ ($I4_2/nmc$), $a^0b^+c^-$ ($Cmcm$), $a^-b^+a^-$ ($Pnma$) et $a^+b^-c^-$ ($P2_1/m$).
- Par ailleurs, sachant que la structure moyenne de NBT reste globalement désordonnée d'une part, et par souci de simplification d'autre part, nous pouvons faire l'hypothèse que la phase qui nucléée au sein de la phase rhomboédrique sera elle aussi désordonnée. Dans ce cas, les seules possibilités de systèmes de rotation

Chapitre VI : Discussion générale

permettant de conserver un site A unique (désordre Na/Bi), sont les suivantes : $a^0a^0a^0$, $a^0a^0c^+$, $a^0a^0c^-$, $a^0b^-b^-$, $a^-a^-a^-$, et $a^-b^+a^-$ [113].

Dans ces conditions, seul le système de rotation $a^-b^+a^-$, qui correspond au groupe d'espace Pnma, satisfait ces deux critères. Ainsi, la phase modulée observée au dessus de 230°C serait constituée par l'intercroissance quasi-périodique selon $\langle 100 \rangle_p$ d'une phase majoritairement rhomboédrique et de feuilletts orthorhombiques. Compte tenu du système de rotation $a^-b^+a^-$ lié au groupe spatial Pnma, les relations liant la maille orthorhombique et le sous réseau pseudo cubique de la maille rhomboédrique sont les suivantes [1] : $a_o \approx a_p \sqrt{2}$, $b_o \approx 2a_p$ et $c_o \approx a_p \sqrt{2}$. Le groupe d'espace Pnma de cette phase orthorhombique n'est certainement pas fortuit. En effet :

- il est parmi ceux les plus couramment rencontrés dans les pérovskites [1],
- il correspond au groupe d'espace de la variété haute pression de NBT [55],
- enfin, il est un sous-groupe de P4/mbm (cf. Fig. I-3).

Ce dernier point est très important car il signifie que cette symétrie orthorhombique pourrait être la signature de l'existence d'une **phase intermédiaire orthorhombique** (groupe d'espace Pnma) lors de la transformation de phase entre les variétés rhomboédriques et tétraogales.

Quand on analyse la structure en domaines de la phase rhomboédrique, l'apparition de feuilletts présentant le système de rotation $a^-b^+a^-$ n'est pas fortuite puisqu'ils constituent intrinsèquement les parois $\{100\}_p$ des domaines ferroélastiques. Comme le montre la figure VI-4 qui décrit ce type de parois de macle, suivant la direction $[010]_p$, les octaèdres situés de part et d'autre de la paroi sont en phase (même couleur). **L'association de ces deux couches d'octaèdre répond au système de rotation $a^-a^+a^-$, ce dernier n'étant qu'un cas particulier du système de rotation général $a^-b^+a^-$ caractéristique de Pnma.** Ces défauts de macle constitueraient alors, à partir de 200°C, des sites préférentiels de nucléation de la phase orthorhombique. Entre 230 et 320°C, la germination de ces défauts, par une simple inversion locale du sens de rotation d'une couche d'octaèdres, donnerait naissance à la phase modulée observée à ces températures. La minimisation de la déformation élastique d'interface conduirait alors à l'établissement de la périodicité de la structure modulée.

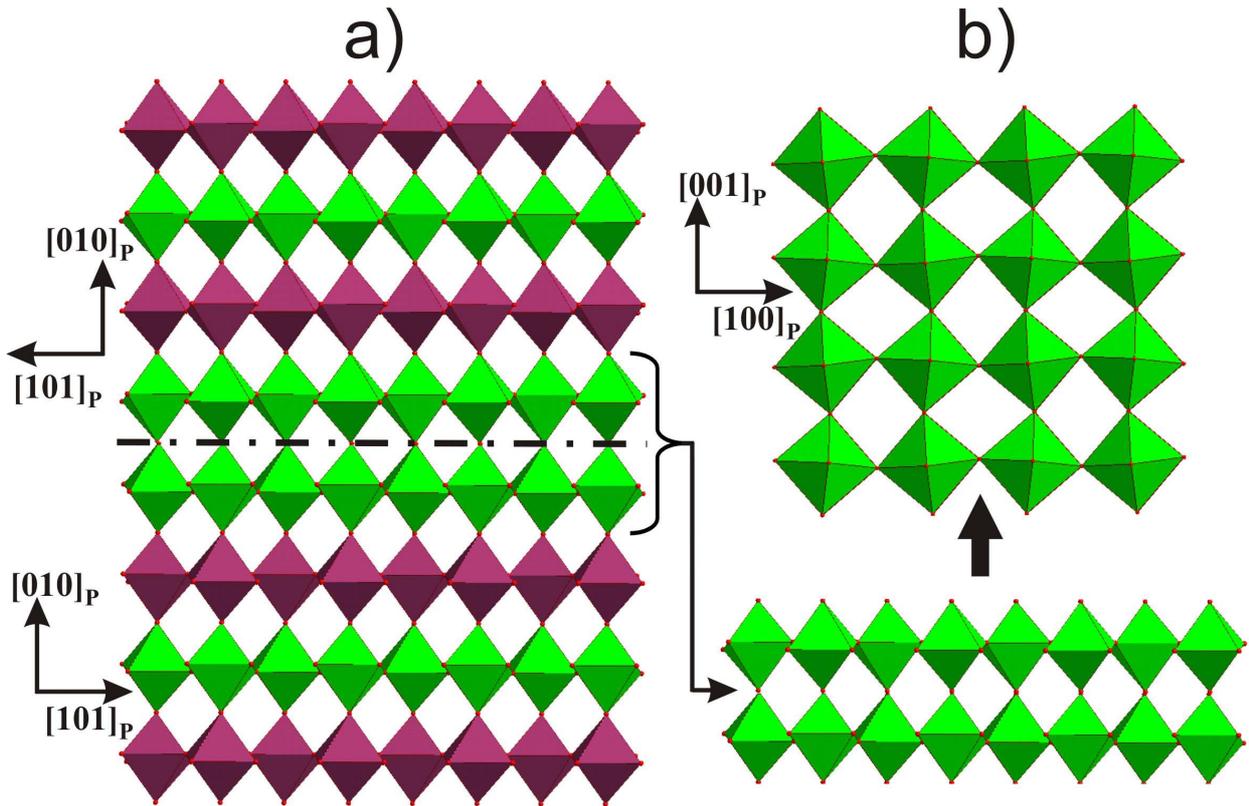


Figure VI-4 : Modélisation d'une interface $(010)_p$ entre deux domaines R3c. Les premières couches d'octaèdres de part et d'autre de l'interface forment un empilement d'octaèdres \bar{a}^+a^- correspondant à une structure Pnma.

Dans ces conditions particulières où la maille orthorhombique et la maille rhomboédrique présentent des rotations d'octaèdre de même amplitude suivant les trois directions principales de la maille pseudo-cubique, respectivement \bar{a}^+a^- et \bar{a}^-a^+ , les relations entre les paramètres de la maille pseudo-cubique de symétrie rhomboédrique et de la maille orthorhombique Pnma peuvent être calculées. Ces calculs sont présentés dans l'annexe 6 et conduisent aux relations suivantes :

$$a_o = 2a_p \sin \frac{\alpha_p}{2},$$

$$b_o = 2a_p \sqrt{1 - \left(\frac{\cos \alpha_p}{\cos \frac{\alpha_p}{2}} \right)^2},$$

$$c_o = 2a_p \cos \frac{\alpha_p}{2}.$$

Chapitre VI : Discussion générale

A partir des relations ainsi établies et des paramètres de maille donnés par Jones et al. [45], les distances inter-réticulaires de la maille orthorhombique (Pnma) et de la maille rhomboédrique (R3c) ont été calculées. Le tableau VI-2 et la figure VI-5 permettent de comparer les valeurs des principales distances inter-réticulaires et les diagrammes de diffraction théoriques des deux phases. **Leurs très grandes similitudes expliqueraient pourquoi la phase orthorhombique n'a pas pu être détectée auparavant par les analyses structurales fines menées par diffraction des neutrons et des rayons X.** En effet l'abaissement de symétrie entre les groupes R3c et Pnma ne s'accompagne ni d'un dédoublement net des réflexions ni de l'apparition de réflexions supplémentaires d'intensité relativement forte.

cubique	R3c (hexagonale)		Pnma (orthorhombique)	
<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	distance	<i>hkl</i>	distance
<i>100</i>	<i>012</i>	3,887	<i>110</i>	3,887
			<i>002</i>	3,887
<i>110</i>	<i>104</i>	2,752	<i>200</i>	2,752
	<i>110</i>	2,744	<i>112</i>	2,748
			<i>020</i>	2,744
<i>111</i>	<i>006</i>	2,251	<i>202</i>	2,246
	<i>202</i>	2,242	<i>022</i>	2,242
<i>200</i>	<i>024</i>	1,943	<i>220</i>	1,943
			<i>004</i>	1,943
<i>210</i>	<i>116</i>	1,740	<i>310</i>	1,740
			<i>222</i>	1,738
			<i>114</i>	1,738
	<i>122</i>	1,736	<i>130</i>	1,736

Tableau VI-2 : Comparaison entre les distances inter-réticulaires des mailles rhomboédrique (hexagonale) et orthorhombique. Les différences sont notées en rouge. Les chiffres en gras montrent que les réflexions ($h00$)_p de la phase Pnma ne sont pas dédoublés.

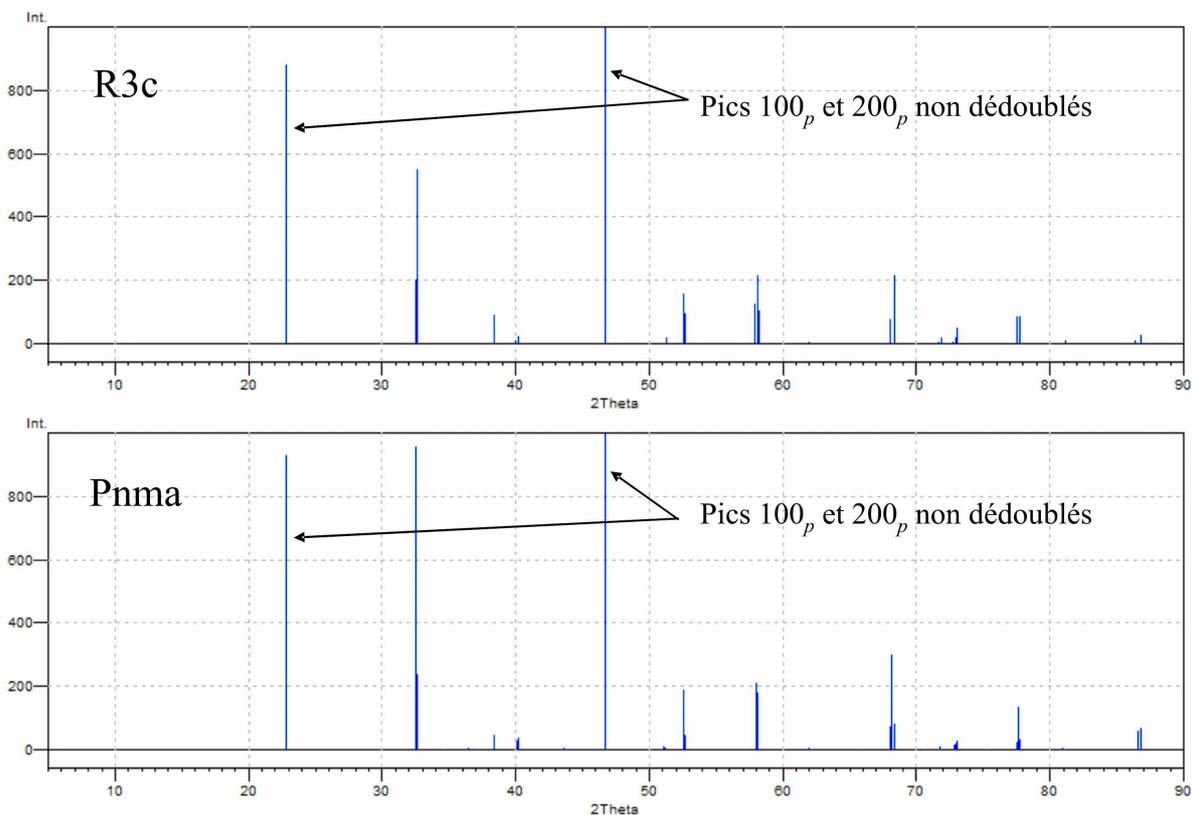


Figure VI-5 : Simulations à l'aide du logiciel diamond 3 de diagrammes de RX pour la symétrie R3c et la symétrie Pnma de NBT.

Des structures incommensurables sont couramment mises en évidence lors de transitions de phase et sont alors associées à un état structural intermédiaire [111]. Cependant, certaines études réalisées par diffraction des électrons montrent le caractère extrêmement périodique et ordonné de ce type de phases intermédiaires, les taches de diffraction associées à cette modulation étant parfaitement ponctuelles [46, 94, 114-117]. Dans NBT, la périodicité de la phase modulée qui est observée entre 230°C et 320°C et dont la modulation est parallèle à la direction $[010]_o$, n'apparaît pas aussi bien réglée (Fig. IV-10). En effet les taches de Bragg associées à cette modulation sont relativement diffuses et étirées ($0,018 \text{ \AA} < q < 0,022 \text{ \AA}$). Par ailleurs, l'existence d'un nouveau type de traînées diffuses, qui s'établit parallèlement à la direction de modulation $[010]_o$ et qui passe par les taches de diffraction $\frac{1}{2}(i,p,p)$ témoigne d'un certain désordre dans l'intercroissance des deux phases.

A 300°C, le contraste observé dans les images s'uniformise et la phase modulée disparaît (Fig. IV-9h). Toutefois les réflexions $\frac{1}{2}(i,p,p)$ persistent (Fig. IV-14). **Cela signifie simplement que la phase modulée s'est alors complètement transformée en une phase de groupe Pnma qui est alors la phase précurseur à la formation de la phase tétragonale.**

► Origine de la phase modulée : modèle structural

L'origine de la phase modulée n'est pas chimique puisque la composition des feuillets orthorhombiques est a priori la même que celle de la matrice. En revanche elle pourrait être liée à l'existence de contraintes naturelles dans NBT entre 200°C et 300°C. A notre sens, ces contraintes résulteraient de la concomitance des **deux paramètres d'ordre incompatibles** donnant naissance aux phases extrêmes de la phase incommensurable (rhomboédrique et orthorhombique):

- un **ordre ferroélastique** suivant un axe 4 pour la phase tétragonale (et la phase orthorhombique),
- un **ordre ferroélectrique/ferroélastique** suivant l'axe 3 pour la phase rhomboédrique.

Ces deux types de contraintes conduiraient à l'apparition, en cohérence, des deux systèmes de rotation des octaèdres ($\bar{a}^+ \bar{a}^-$ et $\bar{a}^- \bar{a}^+$) dans la direction de modulation $[010]_o$. Le modèle que nous allons développer ci-dessous permet d'expliquer la nucléation et le déplacement des feuillets Pnma dans la matrice R3c.

Dans ce modèle, nous avons considéré que la contrainte est une contrainte de torsion, autour de la direction de modulation. Cette contrainte entraîne la rotation des octaèdres (Fig. VI-6). La figure VI-6 représente deux parties cristallines éloignées au sein d'un cristal, symbolisées chacune par un octaèdre. Partant d'un cristal non contraint et donc non déformé (Fig. VI-6a), l'application d'une contrainte conduit à deux parties cristallines basculées d'un angle de 180° (équivalent à une demi-période). Entre ces deux parties cristallines, deux cas théoriques de relaxation de contrainte pourraient être imaginés.

- Dans la figure VI-6b, la contrainte est accommodée par un basculement progressif des octaèdres entre ces deux domaines, chacun d'eux ne subissant qu'une rotation très faible.
- Il est également possible que la contrainte soit accommodée brutalement (Fig. VI-6c), par une rotation directe de 180° entre deux octaèdres. Dans ce cas les parties cristallines situées de part et d'autre de cette zone d'accommodation ne sont alors pas déformées et conservent la symétrie R3c.

Ce dernier cas de figure correspond en fait à une structure en domaine après une opération de pseudo-mérièdrie comme nous l'avons représenté sur la figure VI-1. En fait, les deux octaèdres accolés sur cette figure sont disposés exactement de la même façon que les octaèdres que nous avons représentés de part et d'autre d'une interface $(001)_p$ entre deux domaines R3c adjacent

(Fig. VI-1). Ils forment alors une interface non contrainte et un feuillet Pnma (Fig. VI-6c). Ainsi, la nucléation des feuillets Pnma dans la phase incommensurable est la conséquence d'une contrainte de torsion. La coexistence de ces deux symétries (Pnma et R3c) permettrait de conjuguer les deux paramètres d'ordre antagonistes apparaissant au sein d'une même phase.

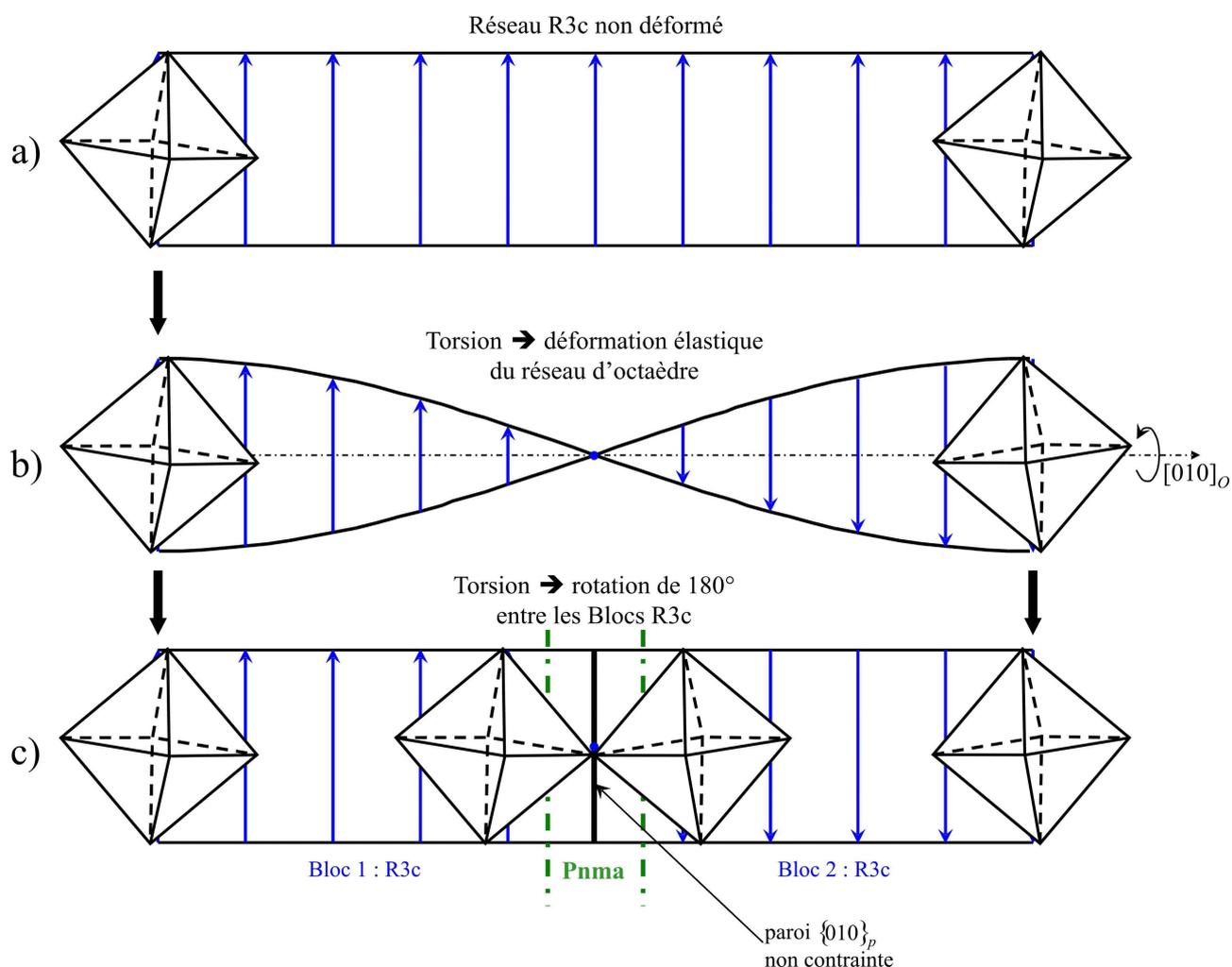


Figure VI-6 : Représentation schématique d'une rangée d'octaèdre suivant b_0 a) dans un domaine R3c non déformé, b) après avoir tordu le réseau à 180° : déformation élastique, c) après avoir tordu le réseau à 180° : amortissement de la contrainte par une interface Pnma. Les flèches bleues représentent une orientation particulière pour chaque octaèdre.

Lorsque la température augmente, le paramètre d'ordre selon l'axe d'ordre 4 joue un rôle de plus en plus prépondérant. Cela se traduit par une contrainte accrue au sein du cristal. La relaxation de contrainte se fait alors en augmentant le nombre d'interfaces Pnma (Fig. VI-7b) jusqu'à ce que les feuillets Pnma se rejoignent et occupent la totalité du cristal (Fig. VI-7c). Cette transformation est réversible.

En résumé, les feuillets orthorhombiques Pnma présentant initialement un système de rotation $a^-a^+a^-$ apparaissent dès 200°C et persistent jusqu'à environ 300°C, température à laquelle la structure modulée disparaît. La phase orthorhombique libérée de sa contrainte de relation structurale avec la phase rhomboédrique évolue alors vers un système de basculement plus général $a^-b^+a^-$.

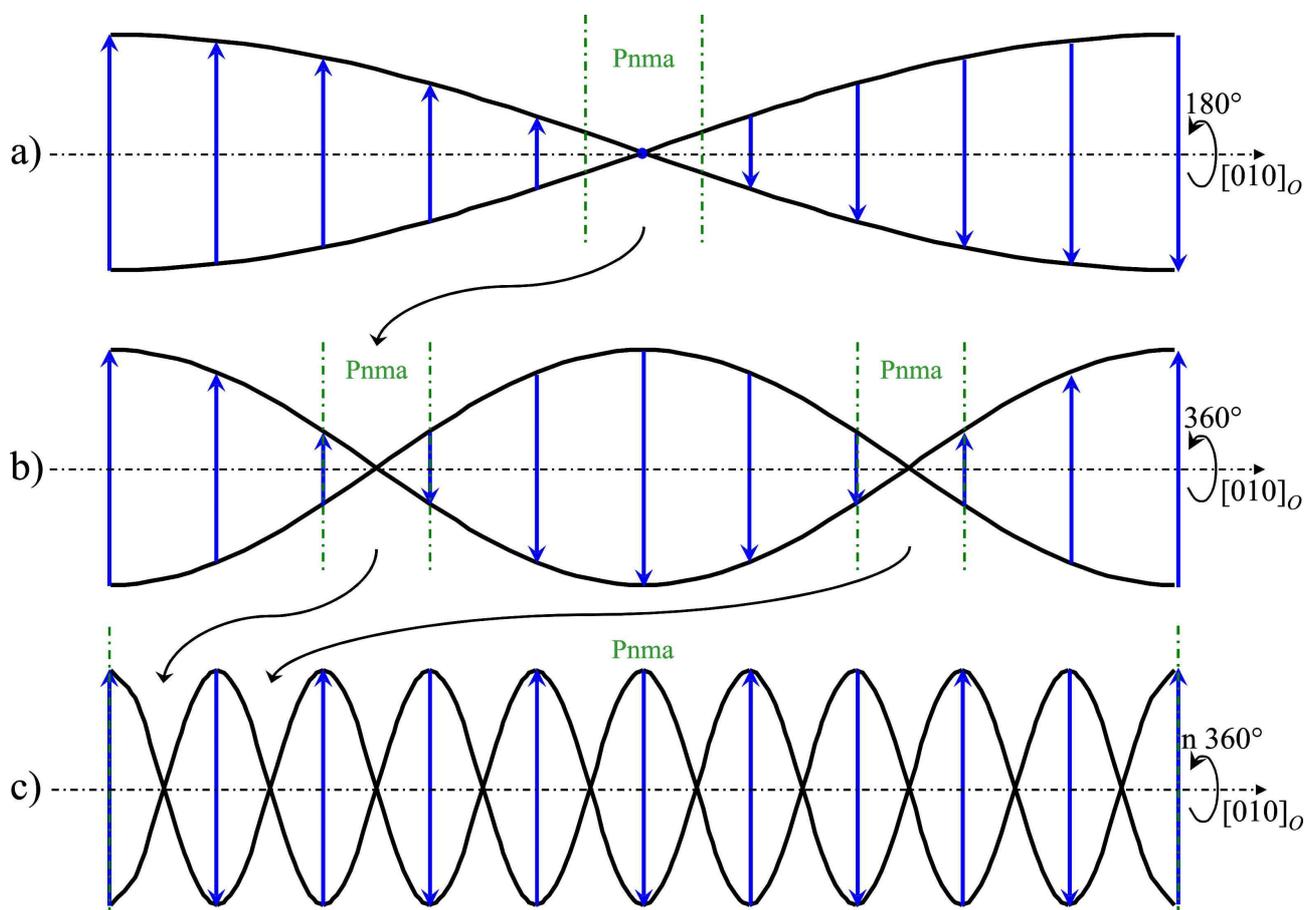


Figure VI-7 : Représentation de la modulation de rotation d'octaèdres lorsque la contrainte augmente. a) torsion d'un angle de 180°, b) torsion d'un angle de 360°, c) torsion suffisante pour que le cristal ne soit plus constitué que de feuillets Pnma et que donc sa symétrie soit Pnma.

➤ Apport du modèle structural sur la compréhension des propriétés électriques

Comme nous avons déjà eu l'opportunité de le signaler, NBT présente des propriétés antiferroélectriques au dessus de 200°C, température à laquelle la transition de phase, décrite ci-dessus, commence. La structure modulée serait donc responsable de cette propriété.

Si la phase modulée est antiferroélectrique, les cations sont obligatoirement déplacés hors du centre de leur cavité et la direction de déplacement des cations est susceptible de suivre la modulation. Dans ce cas, la direction des moments dipolaires tournerait autour de b_O (Fig. VI-8).

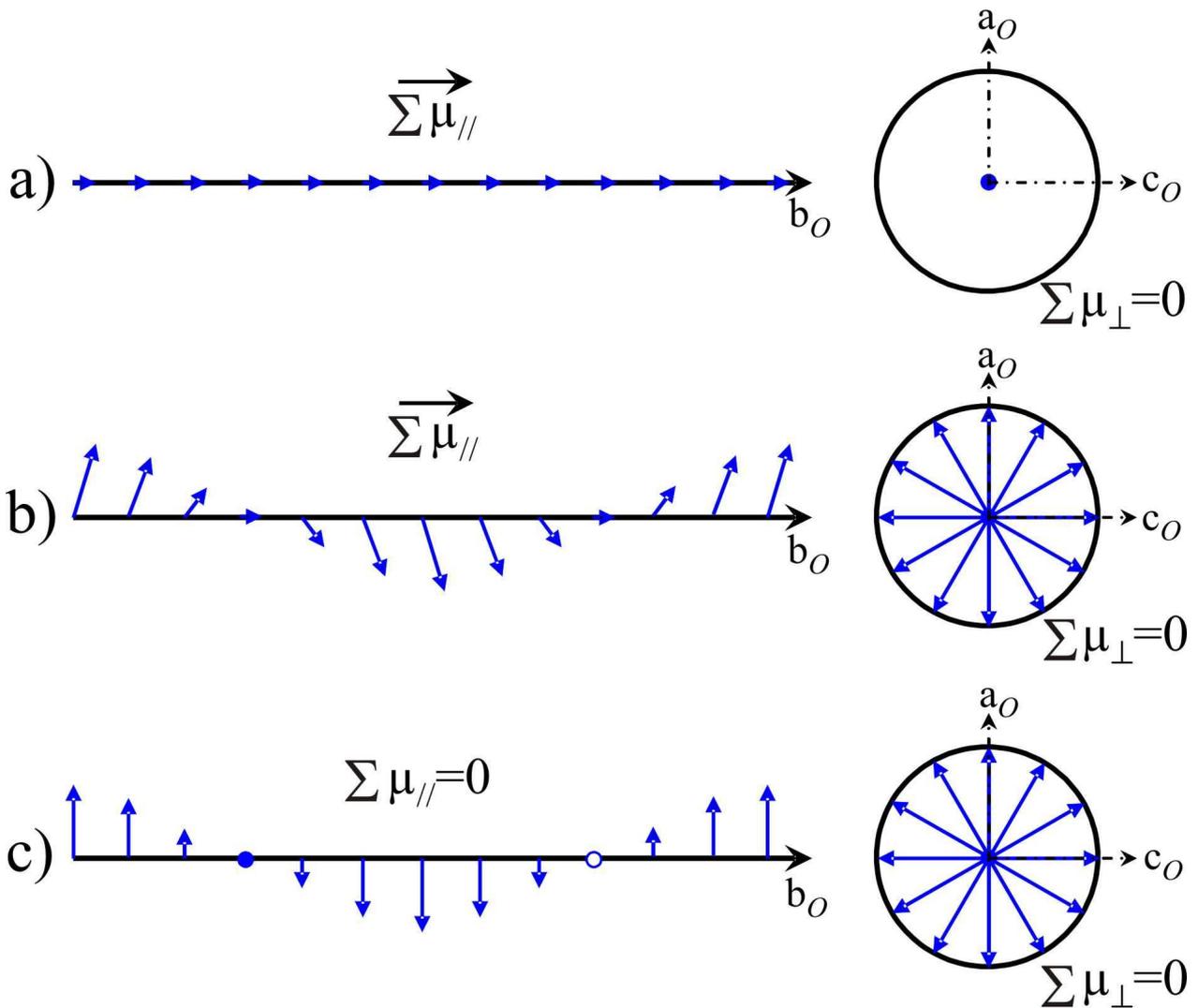


Figure VI-8 : Trois représentations possibles de la distribution des moments dipolaires (flèches bleues) dans la phase modulée sur une période. a) les moments sont dirigés parallèlement à b_0 , b) les moments sont dirigés de façon quelconque, c) les moments sont dirigés perpendiculairement à b_0 . $\mu_{//}$ et μ_{\perp} sont respectivement les composantes du moment dipolaire résultant suivant une direction parallèle et perpendiculaire à b_0 .

Trois possibilités peuvent alors être envisagées.

- Les moments dipolaires sont dirigés suivant b_0 . Dans ce cas, la modulation n'a aucun effet sur la direction des moments (Fig. VI-8a) et le comportement est **polaire ferroélectrique**.
- Les moments dipolaires sont dirigés aléatoirement par rapport à b_0 . Il y a donc une composante des moments suivant les trois directions a_0 , b_0 et c_0 . Dans ce cas, les composantes suivant a_0 et c_0 s'annulent en raison de la modulation (la somme des moments est nulle dans le plan perpendiculaire à b_0 : Fig. VI-8b partie de droite). En revanche, la composante suivant b_0 n'est pas modulée comme pour le cas

précédent (Fig. VI-8a). Ceci conduit donc à un comportement **ferroélectrique ou ferroélectrique “canté”**.

- Les moments dipolaires sont dirigés perpendiculairement à b_0 . Dans ce cas, la somme des moments sur une période de modulation est nulle (Fig. VI-8c). Le comportement est donc **antiferroélectrique**.

Des trois possibilités envisagées ci-dessus, seule la troisième explique le caractère antiferroélectrique de la phase modulée. **La direction des moments dipolaires dans cette phase est donc orthogonale à b_0** .

D’après le modèle décrit sur la figure VI-8c, le moment polaire tourne de façon continue suivant b_0 . Cependant, il est peu probable que les cations, dont les positions sont symbolisées par le bout des flèches bleues, puissent avoir un degré de liberté suffisant au sein de leurs cavités pour décrire un tel continuum de déplacement. La position des cations doit donc suivre la rotation des octaèdres. Nous avons montré que les octaèdres forment des blocs $a^-a^-a^-$ séparés par des feuillets Pnma ($a^-a^+a^-$). Si la position des cations dans leur cavité, reste identique au sein de chaque bloc R3c cette alternance de systèmes de rotation impose une inversion (rotation de 180°) d’un bloc au suivant le long de b_0 comme cela est représenté sur la figure VI-9.

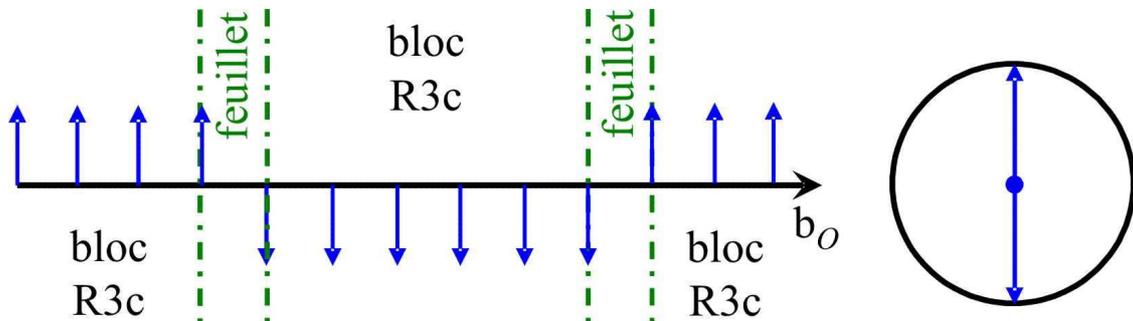


Figure VI-9 : Représentation schématique des moments dipolaires dans la phase modulée de NBT.

Cette figure représente la façon dont sont distribués les moments dipolaires au sein des blocs R3c de la phase modulée et nous venons de voir que ce schéma était le seul possible pour expliquer les propriétés antiferroélectriques observées dans cette gamme de température. Nous constatons cependant que si les moments dipolaires sont perpendiculaires à b_0 dans les blocs R3c de la phase modulée, ils ne l'étaient pas initialement dans la phase rhomboédrique de basse température, étant orientés selon $[111]_p$. Les moments dipolaires se sont donc réorientés lors du passage de la phase rhomboédrique à la phase modulée et il nous reste maintenant à expliquer comment.

Chapitre VI : Discussion générale

L'intervalle de température, dans lequel la phase R3c évolue vers la phase modulée antiferroélectrique, est compris entre 200 et 230°C. Dans cet intervalle de température les propriétés électriques - qui vont servir à étayer notre modèle- sont les suivantes :

- dépolarisation progressive de la céramique avec une “queue de polarisation” (cf. Fig. V-24),
- apparition d'une double boucle sur les cycles d'hystérésis P-E (cf. Fig. II-8).

Ainsi, NBT présente à la fois un comportement antiferroélectrique d'après son cycle d'hystérésis et une polarisation spontanée (comportement ferroélectrique) d'après les mesures pyroélectriques. Cette dualité est surprenante car un composé antiferroélectrique est en général par nature non-polaire.

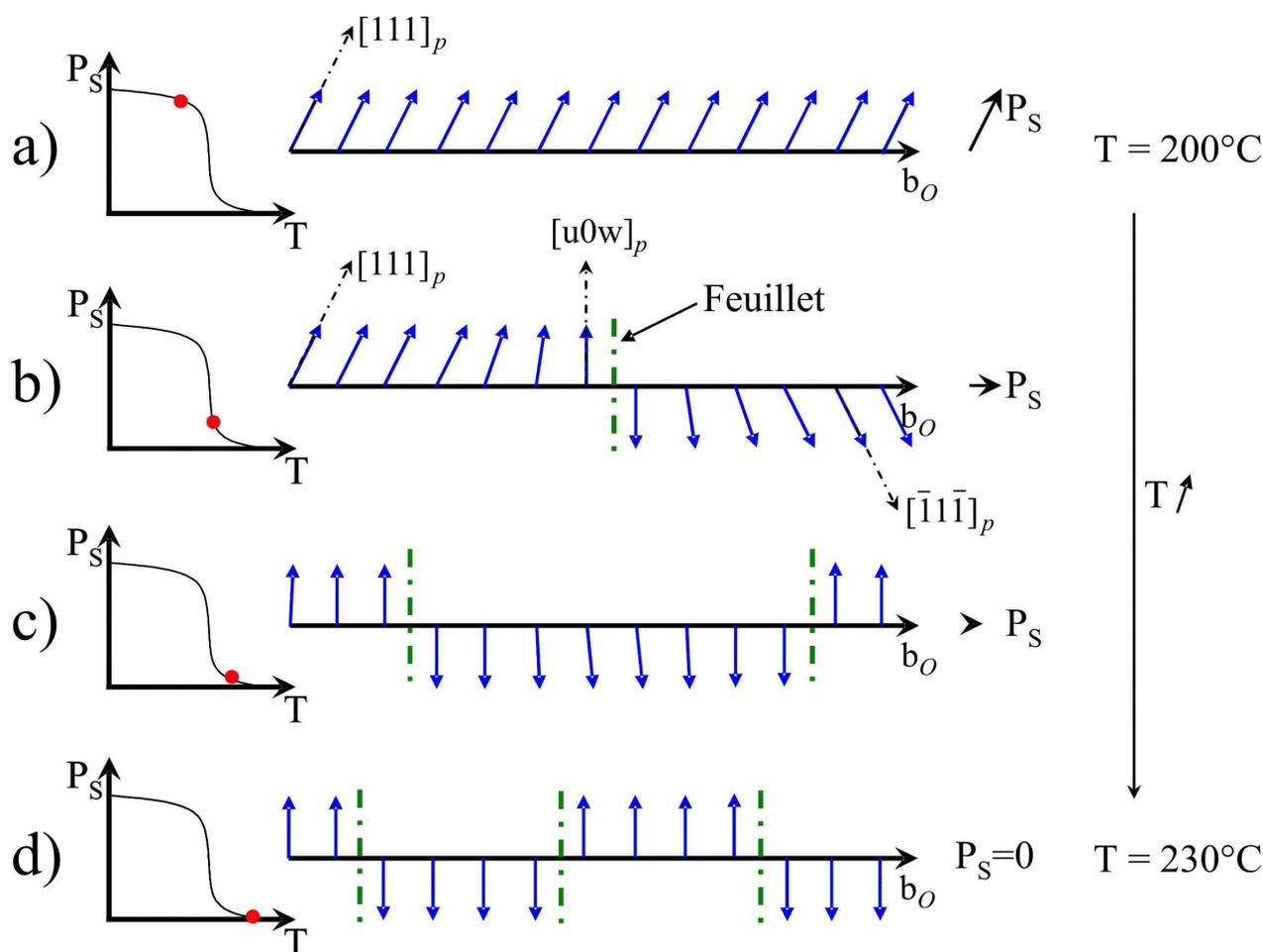


Figure VI-10 : Dépolarisation progressive de la céramique lorsque la température augmente : évolution de l'orientation des moments dipolaires lors de la formation de la phase modulée
a) cas de la phase rhomboédrique pour laquelle P_S est dirigée selon $[111]_p$,
b) et c) début de la modulation, P_S décroît et est dirigée selon b_o ,
d) cas de la phase modulée, $P_S = 0$.

Chapitre VI : Discussion générale

C'est l'apparition des feuillets Pnma qui est à l'origine de la réorientation des moments dipolaires dans les blocs R3c. Au sein des feuillets, la rotation des octaèdres ($a^-a^+a^-$), conduisant au groupe d'espace Pnma, impose que les cations A ne soient déplacés que perpendiculairement à b_O [118, 119], c'est-à-dire selon une direction $[u0w]_p$. Les moments dipolaires des blocs R3c, initialement orientés selon $[111]_p$, seront influencés par les moments dipolaires des feuillets. Sous leur influence ils seront donc légèrement réorientés, du moins au voisinage de l'interface bloc-feuillet (Fig. VI-10b). Lorsque la densité en feuillets augmente, leur influence sur la position des cations dans les blocs R3c est de plus en plus présente (Fig. VI-10c). Lorsque la phase orthorhombique prédomine, la totalité des cations dans les blocs R3c est déplacée selon une direction perpendiculaire à b_O (Fig. VI-10d).

Partant de ce modèle, il nous est possible d'expliquer la raison pour laquelle **des propriétés duales, à priori antagonistes**, sont rencontrées dans la gamme de température de 200 et 230°C. La figure VI-10b montre deux blocs R3c tournés de 180° de part et d'autre du feuillet. Ces blocs R3c sont suffisamment épais pour conserver en leur centre un déplacement cationique suivant une direction de type $\langle 111 \rangle_p$, respectivement selon $[111]_p$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_p$.

- Présence d'une queue de polarisation qui atteste d'une diminution progressive du caractère polaire. La figure VI-10b montre que la résultante de leurs moments dipolaires selon b_O n'est pas nulle et la phase modulée est alors **encore polaire**.
- La présence d'une double boucle sur les cycles d'hystérésis P-E qui atteste du comportement antiferroélectrique. Les moments selon $[111]_p$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_p$ s'additionnent suivant b_O mais s'annulent sur une période selon a_O et c_O : $[111]_p + [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_p = [020]_p$. Ce caractère explique la raison pour laquelle NBT possède également un **comportement antiferroélectrique**. Signalons que la présence des feuillets Pnma n'affecte pas ce comportement car à l'aplomb des feuillets Pnma, les moments dipolaires sont également antiparallèles.

Aussi, la phase modulée sera ferroélectrique selon b_O et antiferroélectrique selon une direction perpendiculaire à b_O . Lorsque la densité de feuillets augmente les blocs R3c présentent une faible épaisseur. En conséquence la direction de polarisation $[111]_p$ disparaît progressivement au profit de la direction de la polarisation $[u0w]_p$ qui est alors imposée par la symétrie orthorhombique. La phase perd alors progressivement son caractère polaire (queue de polarisation) et ne conserve que son caractère antiferroélectrique [64].

Chapitre VI : Discussion générale

Nous venons de voir que la perte progressive du caractère polaire s'explique dans NBT par la multiplication des feuillettes Pnma au sein de la phase modulée, expliquant ainsi la queue de dépolarisation. Dans les matériaux relaxeurs comme le PMN [22, 34], l'évolution de la polarisation est également de ce type (Fig. VI-11). Cependant, dans ces matériaux, la "queue" de dépolarisation n'a pas la même origine. Elle est attribuée à la persistance de régions polaires nanométriques existant au-dessus de la température du maximum de la permittivité.

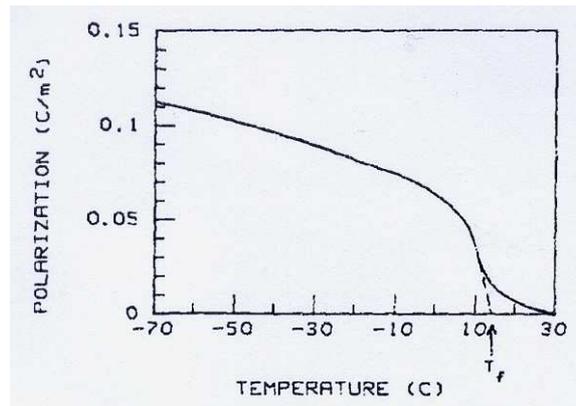


Figure VI-11 : polarisation de PMN en fonction de la température [35].

Si NBT et PMN sont tous deux relaxeurs, nous voyons déjà que l'origine structurale de ce phénomène n'est pas la même :

- établissement d'une structure modulée dans le cas de NBT,
- existence de domaines polaires nanométriques pour PMN.

En fait, le caractère relaxeur suppose dans tous les cas que la direction et/ou l'amplitude des **moments dipolaires fluctuent avec le temps**. Dans PMN, ces moments ne sont présents que dans les régions polaires nanométriques, la matrice étant non polaire. Au sein de ces domaines nanométriques, dont la symétrie locale est rhomboédrique, les cations **sautent** entre différentes positions équivalentes selon les axes d'ordre 3 du cube. La fluctuation d'orientation des moments dipolaires voit donc son origine dans ces sauts de cations. Nous suggérons que dans NBT l'origine structurale de la fluctuation des moments dipolaires soit différente. Sur la figure VI-10, nous avons émis l'hypothèse qu'une réorientation géométrique statique des moments puisse avoir lieu au sein des quelques mailles de la phase rhomboédrique jouxtant les feuillettes orthorhombiques.

Cependant si l'on considère qu'une telle orientation des moments n'est pas stable, il est possible qu'un caractère dynamique de leur orientation s'établisse. Aussi, au voisinage des feuillets la position des cations dans leur cavité va alors osciller entre deux positions possibles :

- une suivant une direction $[111]_p$ caractéristique de la symétrie rhomboédrique,
- l'autre selon une direction $[u0w]_p$ caractéristique de la symétrie orthorhombique.

Ce phénomène de “flip-flop” des cations conduit à faire fluctuer l'orientation des moments.

Ces “sauts” de cations seraient donc à l'origine du comportement relaxeur de NBT.

Le comportement relaxeur de NBT disparaît vers 230°C. A cette température, la concentration en feuillets est telle que tous les moments sont orientés dans la même direction (Fig. VI-10d) et il n'y a plus de fluctuation d'orientation possible.

Un comportement relaxeur de ce type a déjà été observé dans d'autres phases perovskites montrant une transition de phase du premier ordre via la formation d'une phase modulée intermédiaire. C'est notamment le cas des systèmes suivants : $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [120] et $\text{Pb}_{(0,98)}\text{Nb}_{0,02}((\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y)_{0,98}\text{O}_3$ [46, 114, 115], qui présentent la même succession d'anomalies diélectriques que NBT. NBT n'est donc pas un cas isolé et il est fréquent de trouver un comportement relaxeur associé à une transition de phase de ce type.

I - 3 - 2 : Deuxième transition : vers la symétrie tétragonale

A 400°C, les taches de diffraction $1/2(i,p,p)$ qui caractérisent la phase orthorhombique ont disparu et seules les taches liées à la phase tétragonale sont observées. **La phase tétragonale apparaît par transformation de la phase orthorhombique et non pas par nucléation à partir des plaquettes tétragonales présentes dans la phase R3c à température ambiante.** En effet, l'élongation des taches $1/2(i,i,p)$ liée à la présence de ces plaquettes n'évolue pas jusqu'à 400°C (Fig. IV-12 et IV-13), signifiant que cette morphologie de plaquettes persiste jusqu'à la température à laquelle la phase tétragonale est stable. **La transition vers la phase tétragonale s'opère donc directement à partir de la phase orthorhombique.** Compte tenu de la relation de groupe à sous groupe entre ces deux phases (Pnma et P4/mbm), il est possible que cette transition, progressive et diffuse (entre 300 et 400°C), soit de second ordre.

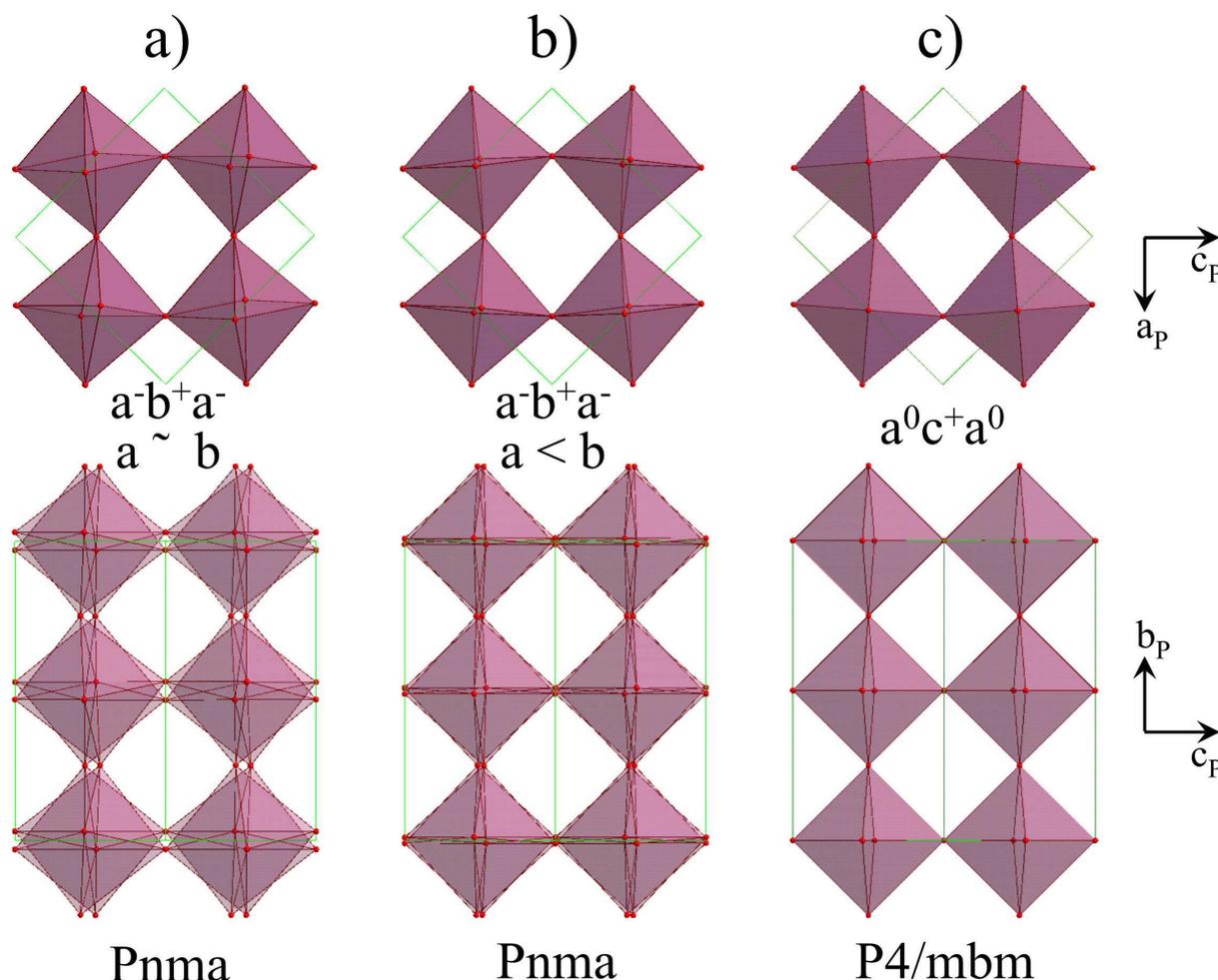


Figure VI-12 : Représentation de l'évolution de l'amplitude de la rotation des octaèdres lors de la transition progressive Pnma→P4/mbm.

Dans le paragraphe qui suit, nous développerons un modèle susceptible d'expliquer le caractère progressif et continu de cette transition de second ordre. Les caractéristiques structurales de la variété tétragonale ont été décrites dans le paragraphe I-2. Les phases orthorhombiques et tétragonales sont caractérisées par des systèmes de rotation différents : $a^-b^+a^-$ (Pnma) et $a^0a^0c^+$ (P4/mbm). La rotation en phase, commune aux deux variétés, se fait selon Oy (b^+) pour Pnma et Oz (c^+) pour P4/mbm. Cette rotation étant commune, nous la porterons sur la même direction Oy pour les deux symétries, le système de rotation de la phase tétragonale devient alors $a^0c^+a^0$ (les axes Oy et Oz sont permutés dans la phase tétragonale). Dans ce nouveau repère, la transformation O→T est décrite par une évolution progressive depuis la phase orthorhombique ($a^-b^+a^-$) vers la phase tétragonale ($a^0c^+a^0$). Une transition continue entre ces deux phases imposerait un amortissement progressif de l'amplitude des rotations en antiphase selon Ox et Oz, jusqu'à ce que ces rotations deviennent nulles dans la phase tétragonale. Une telle évolution est illustrée par la figure VI-12.

Chapitre VI : Discussion générale

Partant de la phase $a\bar{b}^+a^-$ (avec $a \approx b$). (Fig. VI-12a) stable à 300°C, la transformation vers la phase tétragonale débute un peu avant 320°C, température à laquelle le maximum de permittivité est observé. Les amplitudes des rotations, importantes selon Ox et Oz dans la phase $a\bar{b}^+a^-$, diminuent alors selon ces deux directions. Pour un état intermédiaire donné (Fig. VI-12b), l'amplitude de rotation devient alors plus faible selon Ox et Oz que selon Oy mais le système de basculement $a\bar{b}^+a^-$ est conservé avec $a < b$. La température augmentant encore, ces deux rotations en antiphase s'annulent alors progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle dans la phase tétragonale (Fig. VI-12c). Sur les projections xOz, on constate que la rotation en phase commune selon Oy demeure constante tout au long de la transformation.

Cette transition a lieu à proximité de la température du maximum de la permittivité (T_m) qui est un maximum large et arrondi ce qui confirme le caractère très progressif de la transition et indique la possibilité que ces deux phases (orthorhombique et tétragonale) puissent coexister autour de 320°C. Le maximum de permittivité indique également qu'il y a un **changement des propriétés de NBT**. Cette anomalie correspond à une transition $O \rightarrow T$ et corrélativement à une transition antiferroélectrique-paraélectrique. En effet, Pnma étant un groupe d'espace centrosymétrique (non-polaire) et la phase tétragonale étant paraélectrique, la phase orthorhombique **Pnma est nécessairement antiferroélectrique**.

I - 3 - 3 : La transition vers la phase cubique

D'après la littérature [12, 44, 45, 48], cette transition qui présente un effet thermique serait de premier ordre [12] et aurait lieu vers 500-540°C. Or, les taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ caractéristiques de la phase tétragonale, sont observées bien au-dessus de cette température (Figs. IV-12g-h et IV-13g-h). En s'appuyant sur les figures IV-12 et IV-13, nous pouvons observer que l'intensité des taches $\frac{1}{2}(i,i,p)$ diminue lorsque la température augmente. Cette évolution est vraisemblablement corrélée avec la diminution de l'amplitude de rotation des octaèdres qui doit survenir lorsque la température augmente. Ces remarques suggèrent que des vestiges de phase tétragonale perdurent dans la phase cubique bien au delà de la température de cette transition.

I - 3 - 4 : Résumé

Entre la température ambiante et 620°C, nous avons observé deux transitions distinctes. La première a lieu vers 200-230°C et se caractérise principalement par la disparition des domaines ferroélectriques/ferroélastiques. Cette transition correspond au début de la transformation reconstructive de la phase rhomboédrique R3c (basse température) en une phase orthorhombique Pnma via une phase modulée au sein de laquelle coexistent ces deux symétries (transformation de premier ordre). La seconde transition débute peu après 300°C et conduit à une transformation progressive et diffuse de la phase orthorhombique Pnma en une phase tétragonale P4/mbm localement ordonnée. Cette seconde transition est vraisemblablement de second ordre car les phases orthorhombique et tétragonale sont liées par des relations de groupe à sous groupe. Au-delà de 400°C, seule la phase tétragonale est stable et sa présence est visible jusqu'à au moins 620°C.

La figure VI-13 résume les différentes transformations de NBT.

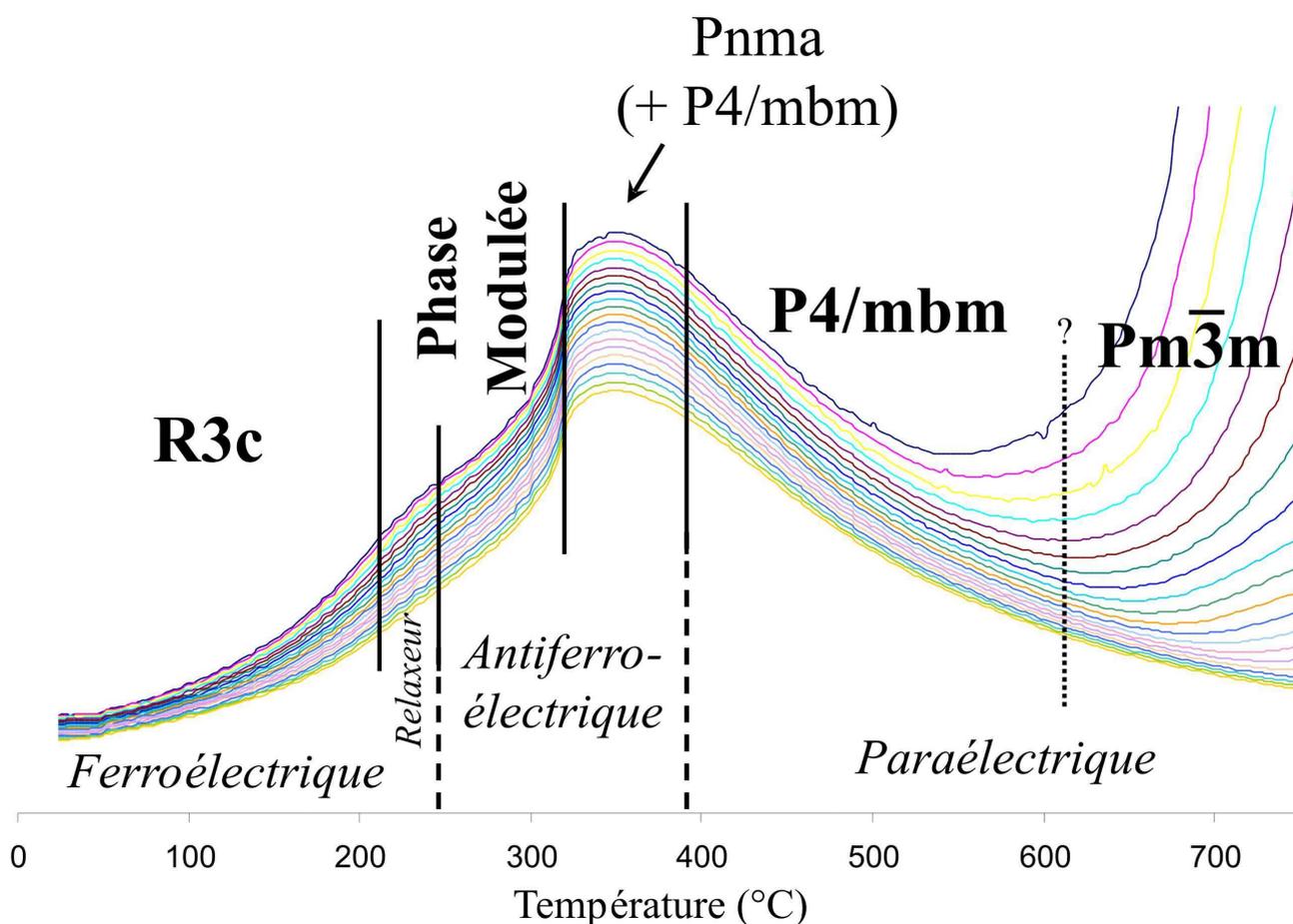


Figure VI-13 : les différentes transformations de phase de NBT en fonction de la température.

II - La solution solide

II - 1 : Récapitulatif des résultats : mise en évidence de deux domaines de composition

Les résultats présentés dans les chapitres IV et V laissent apparaître au sein de la solution solide NBT-BF deux domaines de composition qui diffèrent du point de vue de leurs propriétés physiques et structurales.

❖ Les compositions riches en NBT ($x \leq 0,5$) :

- Le paramètre d'angle α_p évolue très peu et reste proche de 90° .
- Les observations réalisées par MET montrent que, comme pour NBT, toutes ces compositions de la solution solide présentent des plaquettes tétraogonales à température ambiante.
- Un épaulement de la courbe $\epsilon' = f(T)$, dont la température dépend de la fréquence de mesure, est observé vers $T_h = 200^\circ\text{C}$. Cette anomalie diélectrique est associée à la dépolarisation des composés.
- Un maximum très large de la courbe $\epsilon' = f(T)$ est visible vers $T_m = 320^\circ\text{C}$. Celui-ci n'est pas associé à la dépolarisation des composés.
- Tous ces composés sont des relaxeurs comme NBT.

❖ Les compositions riches en BF ($x \geq 0,6$) :

- Le paramètre d'angle α_p diminue linéairement.
- Les observations réalisées par MET n'ont pas révélées la présence de plaquettes tétraogonales, à température ambiante, dans les cristaux de la phase rhomboédrique.
- Il n'y a plus d'épaulement vers $T_h = 200^\circ\text{C}$ sur la courbe $\epsilon' = f(T)$.
- Un maximum de la courbe $\epsilon' = f(T)$ est difficilement visible en raison de la forte conductivité de ces compositions liée à la présence de lacunes d'oxygène résultant de la valence mixte du fer. Ce maximum est par contre, ici, associé à la dépolarisation des composés.

- Les composés ne sont pas des relaxeurs comme NBT. La relaxation est ici liée à la présence des lacunes d'oxygène et ils se comportent alors plutôt comme BF.

Nous chercherons donc, dans un premier temps, à déterminer les domaines de stabilité des phases présentes dans la solution solide aux différentes températures. Puis, la dernière partie de cette discussion visera à expliquer pourquoi les deux composés NBT et BF présentent des comportements aussi différents en température alors qu'ils possèdent la même structure à basse température.

II - 2 : Détermination des domaines de stabilité des phases présentes dans la solution solide

La figure VI-14 reporte les domaines de stabilité des différentes phases.

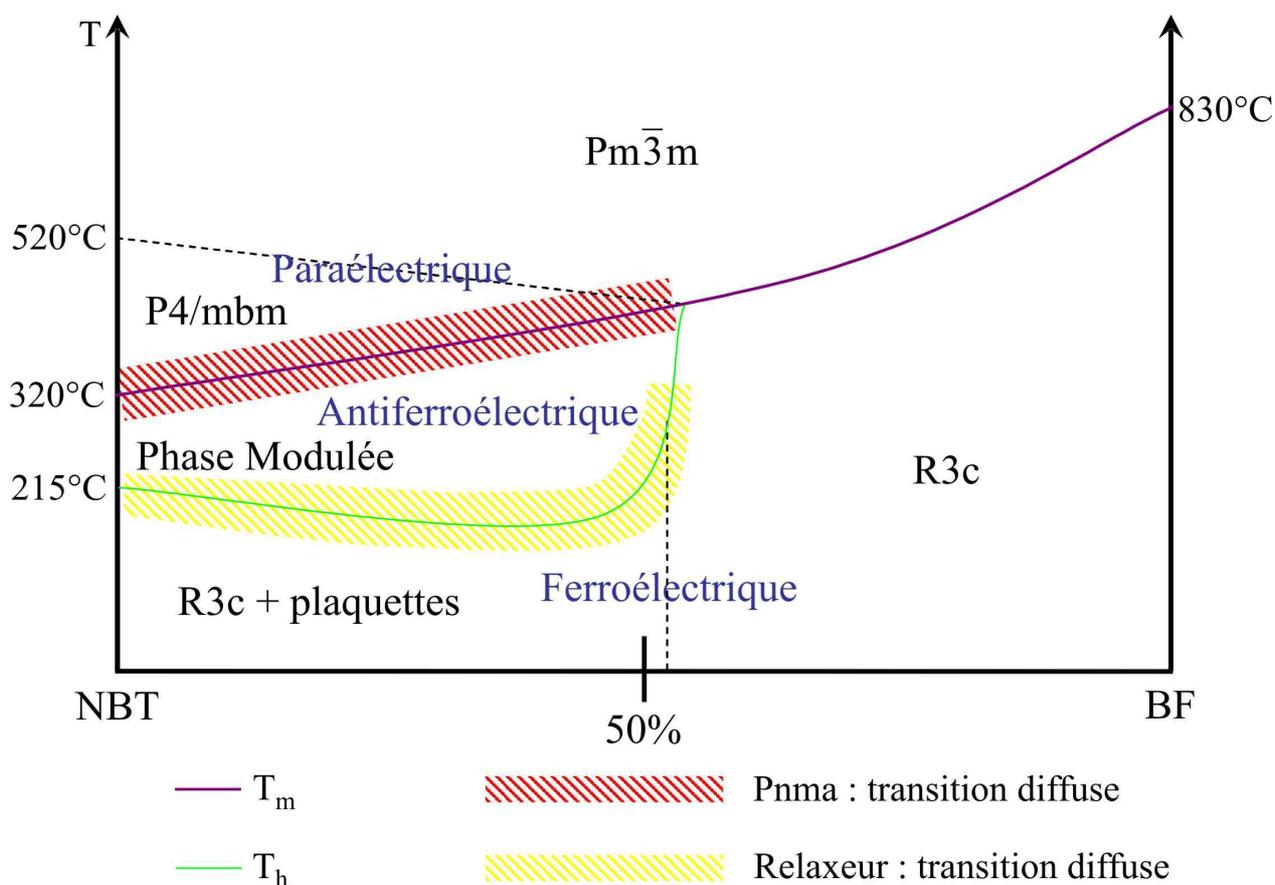


Figure VI-14 : Diagramme de phase schématisé du système NBT-BF.

Chapitre VI : Discussion générale

La diffraction des rayons X a montré que la variété présente à température ambiante est rhomboédrique (R3c) pour toutes les compositions (solution solide continue). De la même façon, à haute température ces deux phases sont cubiques et la solution solide est également continue. En revanche, pour les gammes de températures intermédiaires, le système chimique se scinde en deux domaines ($x \leq 0,5$ et $x \geq 0,6$: Fig. VI-14) et la solution solide n'est alors plus continue. Ce diagramme suggère que les caractéristiques de ces deux domaines soient imposées par les termes extrêmes du système.

Pour $x \leq 0,5$:

Tout comme pour NBT, ces compositions présentent deux transitions de phase successives qui donnent lieu à deux anomalies diélectriques.

La première (T_h), qui est associée à la dépolarisation des céramiques, marque la fin du comportement ferroélectrique. Elle correspond donc à la fin de la stabilité de la phase rhomboédrique (R3c). Cette première anomalie rend également compte du comportement relaxeur de tous ces composés.

Entre les deux anomalies, c'est-à-dire entre T_h et T_m , le comportement n'est ni ferroélectrique ni paraélectrique, il est **tout d'abord relaxeur**, comme en atteste la présence d'une "queue de dépolarisation" sur les courbes $P_S = f(T)$ (Fig. V-24) **puis antiferroélectrique** lorsque P_S devient nul (Fig. VI-10). Ces deux propriétés de relaxeur et d'antiferroélectrique ne sont cependant pas clairement dissociées et il faudrait plutôt parler d'une évolution progressive entre ces deux états. Une telle évolution des propriétés électriques a été expliquée structurellement dans NBT, par l'évolution de la phase modulée qui, lorsque la température augmente, favorise l'incorporation progressive des feuilletts Pnma au sein de blocs R3c (I-3-1). Cette phase modulée joue le rôle d'une phase intermédiaire lors de la transformation de la phase rhomboédrique vers la phase orthorhombique (Pnma).

La seconde anomalie (T_m) est associée à l'apparition de l'état paraélectrique, la phase tétragonale (P4/mbm) est alors stable au dessus de cette température. Nous avons par ailleurs montré que T_m augmente lorsque x augmente (Fig. V-7), c'est-à-dire lorsque la teneur en bismuth augmente sur le site A. Le bismuth possède une paire électronique non liée qui le prédispose à être fortement déplacé hors du centre de sa cavité cuboctaédrique. Ainsi, en augmentant la teneur en Bi^{3+} dans le site A, la phase modulée ou orthorhombique qui tolère le déplacement cationique du bismuth (phase polaire, voire antiferroélectrique) sera favorisée, au détriment de la symétrie

tétragonale $P4/mbm$ qui n'autorise pas de déplacement cationique. En conséquence l'état paraélectrique (T_m) ne serait atteint qu'à plus haute température.

Dans cette partie du diagramme, la mise en évidence de plaquettes tétraogonales par MET à basse température, pour $x \leq 0,5$, confirme l'existence de la phase tétraogonale à haute température.

La température de transition entre la phase tétraogonale et la phase cubique n'a pas pu être déterminée. En effet ces deux structures étant toutes deux paraélectriques, cette transition n'est associée à aucune anomalie diélectrique.

Pour $x \geq 0,6$:

Une seule anomalie diélectrique est observable (T_m). Elle est associée, tout comme dans BF, à une transition structurale de la variété rhomboédrique ($R3c$) ferroélectrique de basse température vers une variété cubique ($Pm\bar{3}m$) paraélectrique à T_m . Dans ce domaine de composition, T_m augmente également lorsque la teneur en bismuth augmente. La raison à cela est identique à celle développée précédemment dans l'autre domaine de composition.

La limite entre ces deux domaines est marquée par l'existence ou non d'une phase tétraogonale à haute température.

II - 3 : Pourquoi y-a-t-il une phase tétraogonale dans NBT et pour $x \leq 0,5$?

La différence de comportement, aussi bien en terme de structure qu'en terme de propriétés, entre les deux domaines de composition (Fig. VI-14) pourrait bien voir son origine dans la nature du cation A. En effet, nous avons déjà noté l'influence de ces cations sur les propriétés. Ce sont en effet eux qui confèrent principalement les propriétés polaires des échantillons étudiés.

Au niveau cristallographique, les distances entre le sodium et l'oxygène (Na-O) et entre le bismuth et l'oxygène (Bi-O) ont été analysées dans différentes structures cristallines de composés pérovskites dont les sites A sont occupés **exclusivement** soit par le sodium soit par le bismuth.

Chapitre VI : Discussion générale

Aussi, le tableau VI-3 reporte t'il ces données structurales pour NaNbO_3 (NN), NaTaO_3 (NT) et BiFeO_3 qui présentent, en outre, la particularité d'avoir des facteurs de Goldschmidt quasi égaux. De plus, les rayons cationiques du sodium et du bismuth en coordinence [12] sont très proches ($\sim 1,39 \text{ \AA}$). Ces trois composés (NaNbO_3 , NaTaO_3 et BiFeO_3) sont donc caractérisés par des similitudes cristallographiques fortes qui se traduisent par l'existence d'une variété rhomboédrique stable, à basse température pour NN (-80°C) et NT et à température ambiante pour BF.

	BiFeO_3	NBT	NaNbO_3	NaTaO_3
R3c (a-a-a)	2,271 (3)	2,616 (3)		
	2,510 (3)	2,520 (3)		
	3,231 (3)	2,980 (3)		
	3,449 (3)	2,911 (3)		
Cmcm (a ⁰ b-c ⁺)			2,633 (4)	2,640 (4)
			2,688 (2)	2,706 (2)
			2,800 (2)	2,761 (2)
			2,884 (2)	2,859 (2)
			3,040 (2)	3,061 (2)
P4/mbm (a ⁰ a ⁰ c ⁺)		*2,648 (4)	2,666 (4)	2,663 (4)
		*2,759 (4)	2,788 (4)	2,782 (4)
		*2,878 (4)	2,910 (4)	2,900 (4)

Tableau VI-3 : Comparaison des distances A-O (en Å) dans les composés BiFeO_3 , NBT, NaNbO_3 et NaTaO_3 [45, 71, 121]. Les valeurs en gras sont : les distances inférieures à la distance la plus courte + 0,2 Å. Les valeurs entre parenthèses indiquent le nombre de liaisons pour la distance considérée. (* calculée en plaçant les cations A au centre de leur cavité [45]).

Cependant **leur comportement en température est très différent selon la nature du cation A**. Lorsque le site A est occupé par du sodium (NN et NT) le diagramme de phase est complexe et présente de nombreuses transitions de phase [121, 122]. En revanche pour BF, dans lequel le cation A est du bismuth, une seule transition est observée.

Sur le tableau VI-3, nous pouvons constater que dans les composés NaNbO_3 et NaTaO_3 les distances A-O les plus courtes (Na-O) avoisinent 2,6 Å, tandis que dans BiFeO_3 les distances A-O correspondantes (Bi-O) n'excèdent pas 2,3 Å. Dans BF rhomboédrique l'environnement du bismuth

Chapitre VI : Discussion générale

est fortement dissymétrique avec une coordinence [6] ([3]+[3] pour laquelle 3 distances Bi-O sont très courtes) en raison de la forte activité stéréochimique de la paire libre $6s^2$ du bismuth. Le sodium adopte une coordinence beaucoup plus régulière et plus élevée. Elle est, dans les composés NN et NT, égale à [10] et [12] pour les groupes Cmc \bar{m} et P4/mbm respectivement (la coordinence croît lorsque la symétrie croît sous l'effet de l'augmentation de la température).

Dans NBT, l'occupation statistique Na/Bi des cavités cuboctaédriques se traduit :

- **dans la variété rhomboédrique**, par une régularisation du polyèdre de coordination du cation A avec 6 distances A-O pratiquement équivalentes et une coordinence plus élevée [6]+[6]. La paire libre $6s^2$ du bismuth, dirigée selon $[111]_p$ dans la direction opposée aux 3 distances les plus courtes dans BF, a perdu de son activité dans NBT. Il en résulte, d'une part une régularisation de la cavité cuboctaédrique (diminution de l'angle du système de rotation $a\bar{a}a\bar{a}$) et d'autre part le déplacement du cation A vers le centre de la cavité cuboctaédrique. L'environnement du cation A est alors intermédiaire entre celui du bismuth qui cherche à adopter une coordinence faible avec 3 distances très courtes (le site A est encore déplacé le long de la direction $[111]_p$) et un environnement beaucoup plus symétrique associé au cation Na^+ qui lui est sphérique.
- **dans la variété tétragonale**, par une légère diminution des distances A-O, par rapport aux phases isotopes NN et NT correspondantes, la coordinence restant globalement [12]. La symétrie P4/mbm impose de plus que le cation A reste situé au centre de sa cavité cuboctaédrique et sa coordinence reste élevée.

Au sein de la solution solide NBT-BF, lorsque x croît, la teneur en bismuth dans le site A augmente. L'activité stéréochimique de la paire libre $6s^2$ du bismuth est de plus en plus importante. A basse température la structure rhomboédrique évolue entre les deux extrêmes (NBT et BF) au sein de la solution solide rhomboédrique. La structure R3c devient d'autant plus stable que l'anisotropie de l'environnement du bismuth se fait sentir. Cela se traduit par une augmentation importante de sa température de transformation (voir diagramme de phase).

Lorsque la température croît deux cas de figure peuvent être envisagés.

- Si la teneur en Bi n'est pas trop élevée par rapport à celle du sodium, la présence de sodium atténue considérablement l'activité de la paire $6s^2$ du bismuth. La phase

Chapitre VI : Discussion générale

rhomboédrique peut donner naissance à des phases plus symétriques. C'est le cas des composés NT et NN. Dans le cas de la solution solide NBT-BF la présence du bismuth limite néanmoins le nombre de transitions observées avant celle, qui donne naissance à la phase cubique. La phase tétragonale haute température dans laquelle l'environnement du cation A est obligatoirement symétrique (groupe centrosymétrique) peut exister.

- Lorsque x croît l'influence du bismuth qui cherche à adopter un environnement très dissymétrique et une coordinence faible ([3]+[3] éventuellement [4]+[2] comme c'est souvent le cas notamment dans les phases d'Aurivillius [123]) devient prépondérante. Or l'examen du tableau VI-3 montre que la symétrie tétragonale (groupe spatial $P4/mbm$, **pour laquelle les distances A-O des cavités cuboctaédriques sont équivalentes quatre par quatre, est incompatible avec de telles coordinences.** Lorsque le taux de substitution devient trop important, le caractère anisotrope de l'environnement du bismuth ne peut se résoudre avec ce groupe d'espace **et la variété tétragonale n'existe plus.** Cette composition limite se situe donc, d'après l'ensemble de nos résultats entre $x = 0,5$ et $x = 0,6$.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

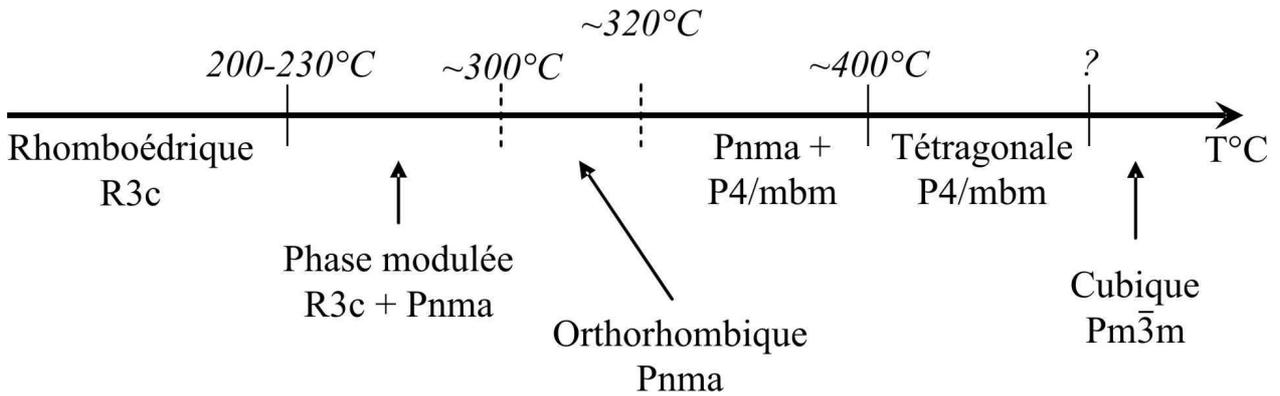
L'étude du système NBT-BF visait à mieux comprendre les relations particulières existant entre la structure et les propriétés de ces composés ferroélectriques à structure pérovskite pseudo-cubique. Plus précisément, c'est la relation entre les diverses transitions de phase de NBT et les propriétés électriques associées qui n'étaient pas clairement établie. En particulier, l'origine de la première anomalie diélectrique ($T = 200-230^\circ\text{C}$) et en conséquence le caractère relaxeur de NBT restaient inexplicables. De même, l'anomalie majeure ($T = 320^\circ\text{C}$) était jusque-là attribuée à la coexistence de deux phases (T et R) sur un grand domaine de températures. Partant de cette constatation, une grande partie de ce travail a été consacrée à l'étude de NBT pur.

Ce travail s'est tout d'abord orienté sur la compréhension de la mésostructure de NBT à température ambiante. Ce composé étant à la fois ferroélastique et ferroélectrique, il présente une structure en domaines. Deux types de domaines sont mis en évidence. Ils sont limités par des parois de macles de type $\{110\}_p$ et $\{100\}_p$ liées à des lois de macle par pseudo-mérièdrie réticulaire. En outre, une structure modulée monodimensionnelle $\langle 100 \rangle_p$ est observée à l'ambiante.

A l'ambiante, l'étude par diffraction des électrons de NBT, dont la structure rhomboédrique (R3c) est caractérisée par un système de basculement d'octaèdre $a\bar{a}a\bar{a}$, révèle la présence de réflexions de superstructure de type $1/2(i,i,p)$. Ces taches de diffraction, incompatibles avec la symétrie rhomboédrique, sont clairement attribuées à un système de rotation $a^0a^0c^+$ des octaèdres. Cette étude révèle que la présence de ces taches est liée à l'existence de plaquettes tétraogonales $(001)_T$ qui se développent dans les trois plans de base de la structure cubique prototype. Ces plaquettes sont distribuées de façon hétérogène dans la matrice R3c. Elles sont responsables de l'existence de la phase modulée monodimensionnelle $\langle 100 \rangle_p$ qui se développe localement au sein des cristaux. Cette phase modulée est alors due à une modulation de contraintes à l'interface entre plaquette et matrice. Ces plaquettes cristallines tétraogonales expliquent donc l'écart à la symétrie cristalline R3c généralement invoqué dans NBT.

L'étude in-situ en température par diffraction des électrons et imagerie conventionnelle à permis de déterminer la succession des transitions de phase. La séquence des transitions observées est représentée sur la figure ci-après.

Conclusion



- 1- La phase R3c se déstabilise vers 200°C comme en atteste la disparition des domaines ferroélectriques et la chute de la polarisation spontanée.
- 2- Une **phase modulée** se développe alors entre 200 et 300°C. Elle correspond à l'intercroissance de feuillets pérovskite orthorhombiques qui se développent au sein de la structure R3c. Cette phase orthorhombique présente une structure Pnma. Elle est caractérisée par un système de basculement d'octaèdres $a^-a^+a^-$. Ces feuillets correspondent en fait à l'interface de domaines R3c maclés. Lorsque la température augmente, le micro-maclage de R3c s'accroît, multipliant ainsi le nombre de feuillets. La multiplication des feuillets conduit corrélativement à la réorientation des moments dipolaires au sein de la structure modulée. Les moments sont alors, d'une part, tous perpendiculaires à la direction de modulation et, d'autre part, tournés de 180° d'un domaine de macle à l'autre. La structure modulée explique donc le caractère **antiferroélectrique** mis en évidence dans NBT à ces températures.
- 3- L'établissement de cette phase modulée expliquerait également **les propriétés de relaxeur** de NBT. Au voisinage de l'interface entre les blocs R3c et les feuillets Pnma, les cations A vont osciller entre deux positions. Ces dernières correspondent aux positions possibles d'une part dans la structure rhomboédrique selon $[111]_p$ et d'autre part dans la structure orthorhombique selon $[u0w]_p$. Ces sauts de cations conduisent à faire fluctuer l'orientation des moments dipolaires expliquant ainsi le caractère relaxeur de NBT.
- 4- Un peu avant 300°C la structure est alors totalement orthorhombique Pnma et présente un système de basculement d'octaèdres $a^-b^+a^-$. La phase modulée n'est en fait qu'une phase intermédiaire apparaissant lors d'une transition de premier ordre reconstructive entre la phase rhomboédrique et la phase orthorhombique. Cette phase orthorhombique Pnma est antiferroélectrique et non polaire.

Conclusion

- 5- La transition de la phase orthorhombique (Pnma) vers la phase tétragonale (P4/mbm) est observée vers 320°C. Nous suggérons qu'elle corresponde à une transition de second ordre eut égard à son caractère diffus (anomalie diélectrique principale très large) et à la relation de groupe à sous groupe existant entre Pnma et P4/mbm. Les rotations d'octaèdre en antiphase dans la phase Pnma ($a^-b^+a^-$) s'annulent progressivement jusqu'à devenir nulles ($a^0b^+a^0 \leftrightarrow a^0a^0c^+$). La phase tétragonale paraélectrique est alors établie. Nous montrons également que les plaquettes tétragonales, présentes à température ambiante, ne constituent pas de sites de nucléation pour la phase tétragonale de haute température.
- 6- La transition vers la phase cubique n'a pas été mise en évidence par diffraction des électrons. A 620°C la phase tétragonale semble toujours présente. Cela peut éventuellement s'expliquer par la présence de vestiges de la phase tétragonale de basse température au sein de la matrice cubique.

Cette étude montre que la phase tétragonale présente un groupe d'espace P4/mbm correspondant à une structure globalement désordonnée. Cependant les expériences de diffraction des électrons montrent qu'à haute température un ordre local des cations sur le site A existe. Les régions ordonnées présentent alors un groupe d'espace $\overline{P4}2_1m$. Lorsque la température décroît, cet ordre local perdure. Il est probablement à l'origine de la persistance des plaquettes tétragonales à température ambiante, ces dernières correspondant alors à des régions tétragonales ordonnées préservées au sein de la structure R3c.

Le système $NBT_{1-x}BF_x$ forme une solution solide continue à température ambiante. A plus haute température, cette solution solide se scinde en deux domaines distincts ($x \leq 0,5$ et $x \geq 0,6$) qui diffèrent aussi bien du point de vue de leurs propriétés physiques que de leurs propriétés structurales. Pour chacun de ces domaines les caractéristiques sont celle des termes extrêmes de la solution solide.

- 1- Les transitions de phase que nous venons de décrire dans NBT sont observées pour $x \leq 0,5$. Le comportement relaxeur, lié à l'existence de la phase modulée, perdure jusqu'à cette limite.
- 2- Les plaquettes tétragonales observées dans NBT à l'ambiante sont également présentes jusqu' cette composition.

Conclusion

- 3- Dans le deuxième domaine de composition une seule transition de phase existe. Un phénomène de relaxation est également mis en évidence. Il est lié à la présence de lacunes d'oxygène se formant à la faveur d'une valence mixte du fer. Ce phénomène s'amplifie lorsque x augmente, c'est-à-dire lorsque la concentration en lacunes augmente.
- 4- Dans ce domaine, des propriétés ferro-ferrimagnétiques ont été mises en évidence dans les composés de la solution solide qui présentent par ailleurs de nombreuses transitions magnétiques.

L'analyse cristallographique de diverses pérovskites pseudo cubiques présentant en site A, soit du sodium, soit du bismuth, permet de comprendre l'origine de la séparation en deux domaines. La forte différence des coordinances du sodium et le bismuth est à l'origine de ce comportement dual du système. Ainsi, la phase tétragonale, stable du côté de NBT, ne peut être stable du côté de BF car la paire électronique libre du bismuth ne lui permet pas d'adopter la coordinance exigée dans la structure tétragonale.

A l'avenir, les modèles structuraux que nous avons proposés devront être confirmés par des analyses fines de la structure de NBT sur monocristaux. Par ailleurs, ces modèles constituent une base de réflexion pour modéliser ces transitions de phase sur la base de calculs d'énergie par des méthodes *ab-initio* afin de préciser les chemins réactionnels proposés.

Par ailleurs, les transitions de phase proposées et les mécanismes mis en jeu pour expliquer les propriétés de ces ferroélectriques relaxeurs diffèrent de ceux généralement invoqués pour les relaxeurs tels que PMN. Toutefois, NBT n'est pas le seul composé pérovskite à posséder de telles transitions de phase et il est possible que les résultats obtenus sur NBT puissent se généraliser à de nombreux systèmes de pérovskite.

Enfin, l'apparition de propriétés magnétiques dans la solution solide au voisinage de BF ouvre la perspective d'une étude plus approfondie du couplage entre ferroélectricité et magnétisme.

Références

1. Mitchell, R.H., *Perovskites : modern and ancient*. 2002: Almaz Press.
2. Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica, 1972. **B28**: p. 3384-3392.
3. Howard, C.J. and H.T. Stokes, *Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites*. Acta Crystallographica, 1998. **B54**: p. 782-789.
4. Sapriel, J., *Domains-wall orientations in ferroelastics*. Physical Review B, 1975. **12**(11): p. 5128-5140.
5. Chou, J.-F., M.-H. Lin, and H.-Y. Lu, *Ferroelectric domains in pressureless-sintered barium titanate*. Acta Materialia, 2000. **48**: p. 3569-3579.
6. Asada, T. and Y. Koyama, *Ferroelectric domain structures around the morphotropic phase boundary of the piezoelectric material $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* . Physical Review B, 2007. **75**: p. 214111.
7. Lines, M.E. and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. 2001: Oxford University Press.
8. Jaffe, B., W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. 1971: London and New York: Academic Press.
9. Smith, R.T., et al., *Dielectric properties of solid solutions of $BiFeO_3$ with $Pb(Ti,Zr)O_3$ at high temperature and high frequency*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**(1): p. 70-74.
10. Kumar, M.M., A. Srinivas, and S.V. Suryanarayana, *Dielectric and impedance studies on $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ solid solutions*. Physical Status Solidi a, 1998. **165**: p. 317-326.
11. Gomah-Pettry, J.-R., *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb : $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $MTiO_3$ ($M = Ba, Sr, Ca$)*. Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges : Université de Limoges, 2002, 130 p. Thèse n°65-2002.
12. Isupov, V.A., *Ferroelectric $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ and $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskites and their solid solutions*. Ferroelectrics, 2005. **315**: p. 123-147.
13. Noheda, B., et al., *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* . Physical Review B, 2000. **63**: p. 014103.
14. Noheda, B., et al., *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(14): p. 2059-2061.
15. Noheda, B., *Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**: p. 27-34.
16. Noheda, B. and D.E. Cox, *Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions*. Phase Transitions, 2006. **79**(1-2): p. 5-20.
17. Calos, N., et al., *Structural and raman analyses of the $(A_{1-x}Pb_x)TiO_3$ perovskite*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(19): p. 4930-4935.
18. Su, B., et al., *Dielectric and microwave properties of barium strontium titanate (BST) thick films on alumina substrates*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**: p. 2699-2703.
19. Zhou, L., P.M. Vilarinho, and J.L. Baptista, *Relaxor behavior of $(Sr_{0.8}Ba_{0.2})TiO_3$ ceramic solid solution doped with bismuth*. Journal of Electroceramics, 2000. **5**(3): p. 191-199.
20. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *$Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness*. Physical Review Letters, 1984. **52**(25): p. 2289-2292.

21. Vugmeister, B.E. and M.D. Glinchuk, *Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems*. Review of Modern Physics, 1990. **62**(4): p. 993-1026.
22. Samara, G.A., *Ferroelectricity Revisited - Advances in Materials and Physics*. Solid State Physics, 2001. **56**: p. 239-458.
23. Kleemann, W. and A. Klössner, *Glassy and domain states in random dipolar systems*. Ferroelectrics, 1993. **150**: p. 35-45.
24. Ravez, J. and A. Simon, *Lead-free ferroelectric relaxor derived from BaTiO₃*. The European Physical Journal of Applied Physics, 2000. **11**: p. 9-13.
25. Ravez, J. and A. Simon, *Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxor ferroelectrics*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **162**: p. 260-265.
26. Nagasawa, M., et al., *Absence of heat capacity anomaly in the Pb-free relaxor BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O₃*. Physical Review B, 2006. **74**: p. 132101.
27. Tang, X.G., K.-H. Chew, and H.L.W. Chan, *Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics*. Acta Materialia, 2004. **52**: p. 5177-5183.
28. Cross, L.E., *Relaxor ferroelectrics: an overview*. Ferroelectrics, 1994. **151**: p. 305-320.
29. Mitoseriu, L., et al., *Analysis of the composition-induced transition from relaxor to ferroelectric state in PbFe_{2/3}W_{1/3}O₃-PbTiO₃ solid solutions*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(3): p. 1918-1925.
30. Smolenskii, G.A., et al., *New ferroelectrics of complex composition*. Soviet Physics - Solid State, 1961. **2**(11): p. 2651-2654.
31. 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}O₃*. Physical Review Letters, 1992. **68**(6): p. 847-850.
32. Kleemann, W., *Random-field induced antiferromagnetic, ferroelectric and domain states*. International Journal of Modern Physics B, 1993. **7**(13): p. 2469-2507.
33. Egami, T., et al., *Nature of the atomic ordering and mechanism of relaxor ferroelectric phenomena in PMN*. Ferroelectrics, 1998. **206-207**(1-4/1-2): p. 231-244.
34. Cross, L.E., *Relaxor Ferroelectrics*. Ferroelectrics, 1987. **76**: p. 241-267.
35. Viehland, D., S.J. Jang, and L.E. Cross, *Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(6): p. 2916-2921.
36. Mathan, N.d., et al., *A structural model for relaxor PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ at 5K*. Journal of Physics : Condensed Matter, 1991. **3**: p. 8159-8171.
37. Husson, E., M. Chubb, and A. Morel, *Superstructure in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ceramics revealed by high resolution electron microscopy*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 357-361.
38. Burns, G. and F.H. Dacol, *Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior*. Physical Review B, 1983. **28**(5): p. 2527-2530.
39. Burns, G. and F.H. Dacol, *Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃*. Solid State Communications, 1983. **48**(10): p. 853-856.
40. Baba-Kishi, K.Z., C.W. Tai, and X. Meng, *Nanoscale global mixed ordering of B-site cations in Pb₂M'M''O₆ complex perovskite relaxors*. Philosophical Magazine, 2006. **86**(32): p. 5031-5051.
41. Yoshida, M., et al., *TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃*. Ferroelectrics, 1998. **217**: p. 327-333.
42. Pan, X., et al., *Quantitative comparison of transmission electron microscopy techniques for the study of localized ordering on a nanoscale*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(3): p. 597-605.

43. 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**: p. 75-77.
44. Vakhrushev, S.B., et al., *Phase transition in sodium-bismuth titanate*. *JETP Letters*, 1982. **35**: p. 134.
45. Jones, G.O. and P.A. Thomas, *Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . *Acta Crystallographica*, 2002. **B58**: p. 168-178.
46. Tan, X., H. He, and J.-K. Shang, *In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics*. *Journal of Materials Research*, 2005. **20**(7): p. 1641-1653.
47. Vakhrushev, S.B., et al., *Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate*. *Ferroelectrics*, 1985. **63**: p. 153-160.
48. Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, *X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . *Ferroelectrics*, 1995. **165**: p. 249-253.
49. Suchanicz, J., *Investigations of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$* . *Ferroelectrics*, 1995. **172**: p. 455-458.
50. Kusz, J., et al., *High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . *Phase Transitions*, 1999. **70**: p. 223-229.
51. Petzelt, J., et al., *Infrared, Raman and high frequency dielectric spectroscopy and phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2004. **16**: p. 2719-2731.
52. Geday, M., et al., *Birefringence imaging of phase transitions: application to $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . *Journal of Applied Crystallography*, 2000. **33**: p. 909-914.
53. Kruzina, T.V., V.M. Duda, and J. Suchanicz, *Peculiarities of optical behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals* *Materials Science and Engineering*, 2001. **B87**: p. 48-52.
54. 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*, 2000. **B56**: p. 426-430.
55. 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**: p. 174106.
56. Shuvaeva, V.A., et al., *Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . *Physical Review B*, 2005. **71**: p. 174114.
57. Balagurov, A.M., et al., *The rhombohedral phase with incommensurable modulation in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . *Phase Transitions*, 2006. **79**(1-2): p. 163-173.
58. 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**: p. 014113.
59. Emel'yanov, S.M., et al., *Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*. *Soviet Physical Solid State*, 1984. **26**(6): p. 1151-1152.
60. Li, Y., et al., *Piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramics*. *Materials Letters*, 2005. **59**: p. 1361-1364.
61. Xu, Q., et al., *Synthesis and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. **90**: p. 111-115.
62. 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**: p. 2850-2854.
63. Suchanicz, J. and W.S. Ptak, *On the phase transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . *Ferroelectrics Letters*, 1990. **12**: p. 71-78.
64. 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**: p. 561-568.
65. Sakata, K. and Y. Masuda, *Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics*. *Ferroelectrics*, 1974. **7**: p. 347-349.

66. 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.
67. 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**: p. 5399-5406.
68. Suchanicz, J., *Elastic constants of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal*. Journal of Materials Science, 2002. **37**: p. 489-491.
69. Suchanicz, J., et al., *Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal*. Phase Transitions, 1996. **57**: p. 173-182.
70. Moreau, J.-M., et al., *Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. **32**: p. 1315-1320.
71. Kubel, F. and H. Schmid, *Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3* . Acta Crystallographica, 1990. **B46**: p. 698-702.
72. Wang, Y.P., et al., *Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO_3* . Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**: p. 2019-2023.
73. Haumont, R., et al., *Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO_3* . Physical Review B, 2006. **73**: p. 132101.
74. Wang, Y.P., et al., *Room-temperature saturated ferroelectric polarisation in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(10): p. 1731-1733.
75. Neaton, J.B., et al., *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3* . Physical Review B, 2005. **71**: p. 014113.
76. Li, J., et al., *Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(25): p. 5261-5263.
77. Wang, J., et al., *Epitaxial BiFeO_3 thin films on Si*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(13): p. 2574-2576.
78. Kiselev, S.V., R.P. Ozerov, and G.S. Zhdanov, *Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO_3 by neutron diffraction*. Soviet Physics - Doklady, 1963. **7**(8): p. 742-744.
79. Wollan, E.O. and W.C. Koehler, *Neutron diffraction study of the Magnetic Properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* . Physical Review, 1955. **100**(2): p. 545-563.
80. Sosnowska, I., T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*. Journal of Physics C : Solid State Physics, 1982. **15**: p. 4835-4846.
81. Ruetter, B., et al., *Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance : Cycloidal to homogeneous spin order*. Physical Review B, 2004. **69**: p. 064114.
82. Polomska, M., W. Kaczmarek, and Z. Pajak, *Electric and magnetic properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ solid solutions*. Physica status solidi (a), 1974. **23**: p. 567-574.
83. Bucci, J.D., B.K. Robertson, and W.J. James, *The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3* . Journal of Applied Crystallography, 1972. **5**: p. 187-191.
84. Prellier, W., M.P. Singh, and P. Murugavel, *The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2005. **17**: p. R803-R832.
85. Saïd, S. and J.-P. Mercurio, *Relaxor behavior of low lead and lead free ferroelectric ceramics of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 1333-1336.
86. Remondière, F. *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure pérovskite*. Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges : Université de Limoges, 2006, 278 p. Thèse n°58-2006.

87. Achenbach, G.D., W.J. James, and R. Gerson, *Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃*. Journal of the American Ceramics Society, 1967. **50**(8): p. 437.
88. Koizumi, H., N. Niizeki, and T. Ikeda, *An X-ray study on Bi₂O₃-Fe₂O₃ system*. Japanese Journal of Applied Physics, 1964. **3**: p. 495-496.
89. Soukhovjak, A.N., et al., *Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**: p. 301-304.
90. Randall, C.A., D.J. Barber, and R.W. Whatmore, *Ferroelectric domain configurations in a modified-PZT ceramic*. Journal of Materials Science, 1987. **22**: p. 925-931.
91. Ricote, J., R.W. Whatmore, and D.J. Barber, *Studies of the ferroelectric domain configuration and polarisation of rhombohedral PZT ceramics*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2000. **12**: p. 323-337.
92. Woodward, D.I. and I.M. Reaney, *Electron diffraction of tilted perovskites*. Acta Crystallographica, 2005. **B61**: p. 387-399.
93. Spreitzer, M., M. Valant, and D. Suvorov, *Sodium deficiency in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**: p. 185-192.
94. Levin, I., et al., *Complex polymorphic behavior and dielectric properties of perovskite-related Sr(Sr_{1/3}Nb_{2/3})O₃*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **166**: p. 24-41.
95. Kharton, V.V., et al., *Mixed conductivity and stability of A-site-deficient Sr(Fe,Ti)O_{3-δ} perovskites*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002. **7**: p. 30-36.
96. Warren, W.L., et al., *Oxygen vacancy motion in perovskite oxides*. Journal of the American Ceramics Society, 1996. **79**(2): p. 536-538.
97. Becerro, A.I., et al., *Oxygen vacancy ordering in CaTiO₃ - CaFeO_{2.5} perovskites: from isolated defects to infinite sheets*. Phase Transitions, 1999. **69**: p. 133-146.
98. Li, W., et al., *Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(20): p. 4717-4719.
99. Li, W., et al., *Correlation among oxygen vacancies and its effect on fatigue in neodymium-modified bismuth titanate ceramics*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2004. **16**: p. 9201-9208.
100. Scott, J.F., *Ferroelectric Memories*. Advanced microelectronics, ed. K. Itoh and T. Sakurai. 2000: Springer.
101. Smolenskii, G.A. and I.E. Chupis, *Ferromagnets*. Soviet Physics - Usp., 1982. **25**(7): p. 475-493.
102. Shamir, N. and E. Gurewitz, *The magnetic structure of Bi₂Fe₄O₉ - Analysis of neutron diffraction measurements*. Acta Crystallographica, 1978. **A34**: p. 662-666.
103. Park, T.-J., et al., *Synthesis and characterisation of submicron single-crystalline Bi₂Fe₄O₉ cubes*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**: p. 2099-2105.
104. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. 2003, Weinheim Wiley-VCH.
105. Wang, N., et al., *Multiferroic properties of modified BiFeO₃-PbTiO₃-based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization*. Physical Review B, 2005. **72**: p. 104434.
106. Jun, Y.-K., et al., *Effect of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics*. Solid State Communications, 2005. **135**: p. 133-137.
107. Wang, D.H., et al., *Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature*. Applied Physics Letters, 2006. **88**: p. 212907.
108. Kumar, M.M., A. Srinivas, and S.V. Suryanarayana, *Structure property relations in BiFeO₃/BaTiO₃ solid solutions*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(2): p. 855-862.
109. Arlt, G., *Twinning in ferroelectrics and ferroelastic ceramics: stress relief*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(6): p. 2655-2666.

110. Tu, C.-S., I.G. Siny, and V.H. Schmidt, *Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Physical Review B, 1994. **49**(17): p. 11550-11559.
111. Salje, E.K.H., *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. 1993: Cambridge University Press.
112. Blinc, R. and A.P. Levanyuk, *Incommensurate phases in dielectrics*. Modern problems in condensed matter sciences, ed. V.M. Agranovich and A.A. Maradudin. Vol. 14.1. 1986: North-Holland Physics Publishing.
113. Woodward, P.M., *Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing force*. Acta Crystallographica, 1997. **B53**: p. 44-66.
114. Xu, Z., D. Viehland, and D.A. Payne, *An incommensurate-commensurate phase transformation in antiferroelectric tin-modified lead zirconate titanate*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(2): p. 453-460.
115. Xu, Z., et al., *Hot-stage transmission electron microscopy studies of phase transformations in tin-modified lead zirconate titanate*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(5): p. 3406-3413.
116. Asaka, T., et al., *Charge/orbital ordering structure and microstructure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.5$) studied by low-temperature TEM*. Physica C, 2001. **357-360**: p. 313-317.
117. Randall, C.A., et al., *Incommensurate structures in highly ordered complex perovskites $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$* . Physical Review B, 1989. **40**(1): p. 413-416.
118. 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**: p. 2867-2872.
119. Kay, H.F. and P.C. Bailey, *Structure and properties of CaTiO_3* . Acta Crystallographica, 1957. **10**: p. 219.
120. Youn, S.C. and W.K. Choo, *Characteristic dielectric behavior and crystal structure of $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ at $0.00 \leq x \leq 0.10$* . Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**: p. 1497-1500.
121. Darlington, C.N.W. and K.S. Knight, *High-temperature phases of NaNbO_3 et NaTaO_3* . Acta Crystallographica, 1999. **B55**: p. 24-30.
122. Darlington, C.N.W. and K.S. Knight, *On the lattice parameters of sodium niobate at room temperature and above*. Physica B, 1999. **266**: p. 368-372.
123. Tellier, J., *Sur les phases d'Aurivilius : études structurales et transitions de phase*. Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges: Université de Limoges, 2006, 261 p. Thèse n°18-2006.

Annexes

Annexe 1 : microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique est l'une des rares techniques susceptible de fournir des informations locales sur la nanostructure des matériaux. A titre d'exemple, signalons que dans le passé, elle a été utilisée pour imager les nano-domaines présents au sein des matériaux ferroélectriques relaxeurs de type pérovskite à base de plomb. Elle permet en outre l'observation des défauts cristallins et a ainsi donné la possibilité de comprendre la nature des domaines ferroélectriques dans de nombreux composés. Enfin, la possibilité d'obtenir des informations structurales locales à partir de la diffraction des électrons constitue un moyen puissant pour caractériser finement la symétrie cristalline et éventuellement son évolution avec la température.

L'étude par MET a été menée avec un microscope JEOL 2010 dont les caractéristiques sont reportées sur le tableau i.

Caractéristiques	Valeurs
Tension d'accélération	200 KV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm
Défocalisation de Scherzer (Δf)	-61,33 nm
Résolution de Scherzer	0,23 nm
Etalement de la mise au point	10 nm
Angle de demi-convergence	1 mrad

Tableau i : Caractéristiques du MET JEOL 2010.

I- Préparation des échantillons

Les échantillons pour la microscopie électronique en transmission sont préparés à partir de céramiques frittés. Ces dernières sont tout d'abord découpées en échantillons de 2mm×2mm×500µm, puis poli mécaniquement jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 250µm. Une

“cuvette” est ensuite creusée au centre de l’échantillon. Enfin, le centre de la cuvette est amincie par amincissement ionique (Ar^+) jusqu’à la formation d’un trou.

II- Formation de l’image et de la diffraction

Le faisceau d’électrons est mis en forme par des lentilles “condenseurs” afin d’obtenir un faisceau parallèle sur l’objet. Au niveau de l’objet, le faisceau incident se scinde en une multitude de faisceaux transmis et diffractés (Fig. i). Ces faisceaux traversent la lentille objectif qui les focalise dans le plan focal image. Les points de convergence des faisceaux forment alors le diagramme de diffraction. Selon la convergence de la lentille intermédiaire (dite également lentille de diffraction), la lentille projecteur fera apparaître sur l’écran soit l’image agrandie de l’objet (Fig. i-b), soit le diagramme de diffraction (Fig. i-a).

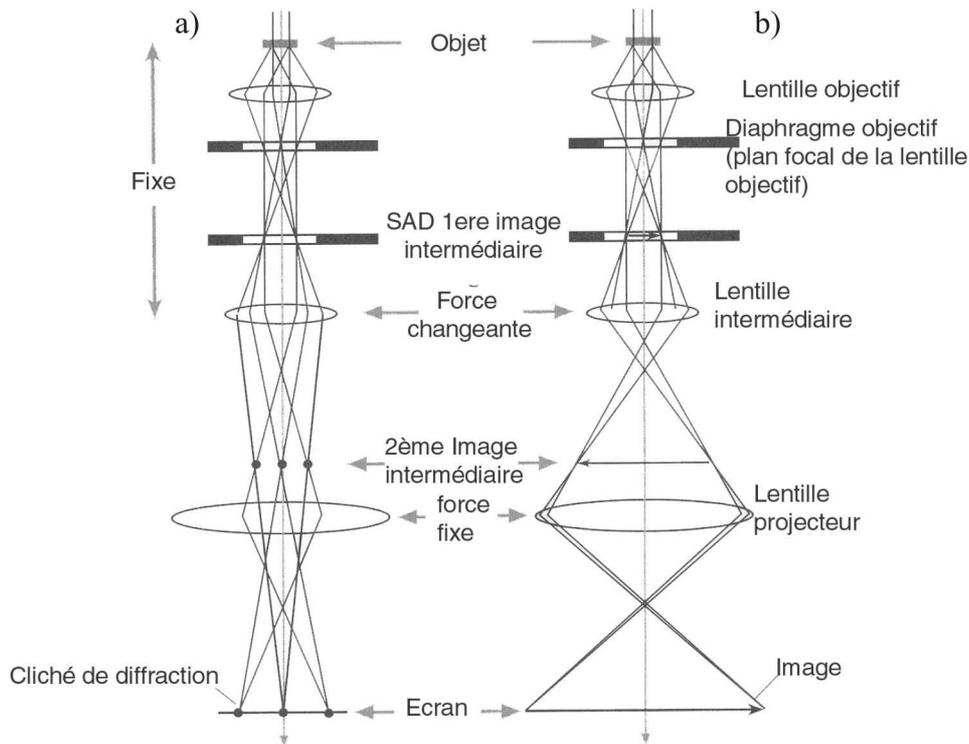


Figure i : Schéma du trajet des électrons dans le microscope. Comparaison entre a) le mode diffraction et b) le mode image.

Deux diaphragmes jouent un rôle cardinal sur la formation des images et de la diffraction (Fig. i) :

- Un diaphragme de sélection d’aire, placé au niveau de la première image intermédiaire permet de sélectionner une partie de l’image afin de définir la région diffractante et ainsi d’obtenir

le diagramme de diffraction de la région choisie. On parle alors de diffraction en aire sélectionnée (*SAED Selected Area Electron Diffraction*).

- Un diaphragme de contraste se trouve au niveau du plan focal de l'objectif (au niveau de la première image de diffraction). Il permet de sélectionner un des faisceaux (transmis ou diffracté) qui contribuera in-fine à la formation de l'image. La distribution d'intensité dans l'image sera influencée par cette sélection, on parle alors de contraste de diffraction.

Lorsque le faisceau transmis est sélectionné, les cristaux apparaissent sombres sur fond clair. On parlera d'image en champ clair (Bright Field : BF).

Lorsqu'un faisceau diffracté est sélectionné, les cristaux apparaissent clairs sur fond sombre. On parlera d'image en champ sombre (Dark Field : DF).

III- La diffraction électronique

Du fait de la forte interaction électrons-matière, la diffraction électronique permet d'acquérir des informations structurales fines sur les composés étudiés. Les diagrammes de diffraction des électrons sont en effet sensibles à toute modification structurale ténue affectant le sous-réseau oxygéné de la pérovskite. Ainsi, la symétrie des pérovskites pseudo-cubiques étant liée aux rotations des octaèdres oxygénés, la diffraction électronique s'est avérée, dans un premier temps, très appropriée pour parfaire notre connaissance sur les structures moyennes connues. Dans un second temps, les études de diffraction électronique menées en température sur ce type de composés ont également permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des transitions de phase.

III-1- Construction d'Ewald

La construction d'Ewald permet de représenter simplement le phénomène de diffraction (Fig. ii). Cette construction fait appel aux éléments suivants :

- une sphère de rayon $1/\lambda$ caractéristique de la longueur d'onde du faisceau incident,
- un faisceau incident dirigé selon le rayon AO,
- l'échantillon placé en O au centre de la sphère,
- le réseau réciproque, composé de nœuds réciproques, dont l'origine O' est située à l'extrémité du diamètre AO'.

Le phénomène de diffraction a lieu si la sphère d'Ewald coupe un nœud du réseau réciproque, car dans ce cas, la loi de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$ est vérifiée.

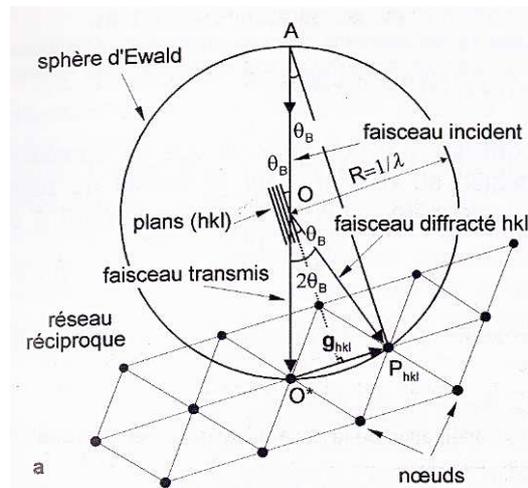


Figure ii : représentation de la sphère d'Ewald.

III-2- Particularités de la diffraction des électrons et axe de zone

Pour un cristal parfait de dimension infinie, les nœuds du réseau réciproque sont ponctuels. Or, en diffraction électronique, le cristal doit être très fin afin d'être transparent aux électrons. Ceci entraîne une déformation du nœud, perpendiculairement à la surface de l'échantillon mince. Ce phénomène, mieux connu sous le nom de "relâchement des conditions de Laue", est lié au fait qu'un très petit nombre de mailles participent à l'épaisseur de l'échantillon selon cette direction. Le nœud se présente alors sous la forme d'un bâtonnet, ce qui signifie qu'une intensité diffractée persiste en dehors des conditions exactes de Bragg sur toute la longueur du bâtonnet. L'écart aux conditions exactes de diffraction est caractérisé par le vecteur "s" (Fig. iii). Par ailleurs, la longueur d'onde des électrons est très petite et par conséquent le rayon de la sphère d'Ewald est très grand.

Ces deux particularités font que la sphère d'Ewald peut couper un grand nombre de bâtonnets, notamment lorsque le faisceau d'électrons est parallèle à une rangée dense du réseau direct : l'axe de zone (Fig. iv-a). En effet, dans ce cas, de nombreux faisceaux diffractés peuvent alors être observés en même temps formant ainsi le diagramme de diffraction. Ce dernier correspond en fait à une strate bidimensionnelle de nœuds du réseau réciproque (Fig. iv-a). Cet "axe de zone" correspond à la direction commune des nombreux plans $(h_n k_n l_n)$ en zone. Ces différents plans se trouvent alors tous en position de diffraction car l'angle de Bragg est toujours très petit, c'est-à-dire inférieur au degré (Fig. v). On notera que cette direction est perpendiculaire au plan du

réseau réciproque formé par les nœuds observés sur l'écran. L'axe de zone peut donc être défini par le produit vectoriel de deux vecteurs quelconques du réseau réciproque.

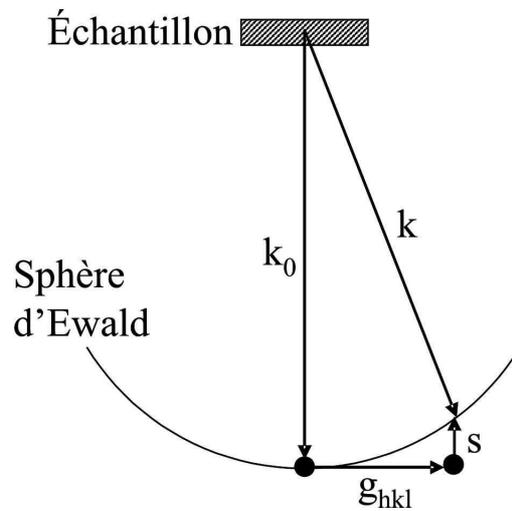


Figure iii : écart aux conditions de Bragg "s".

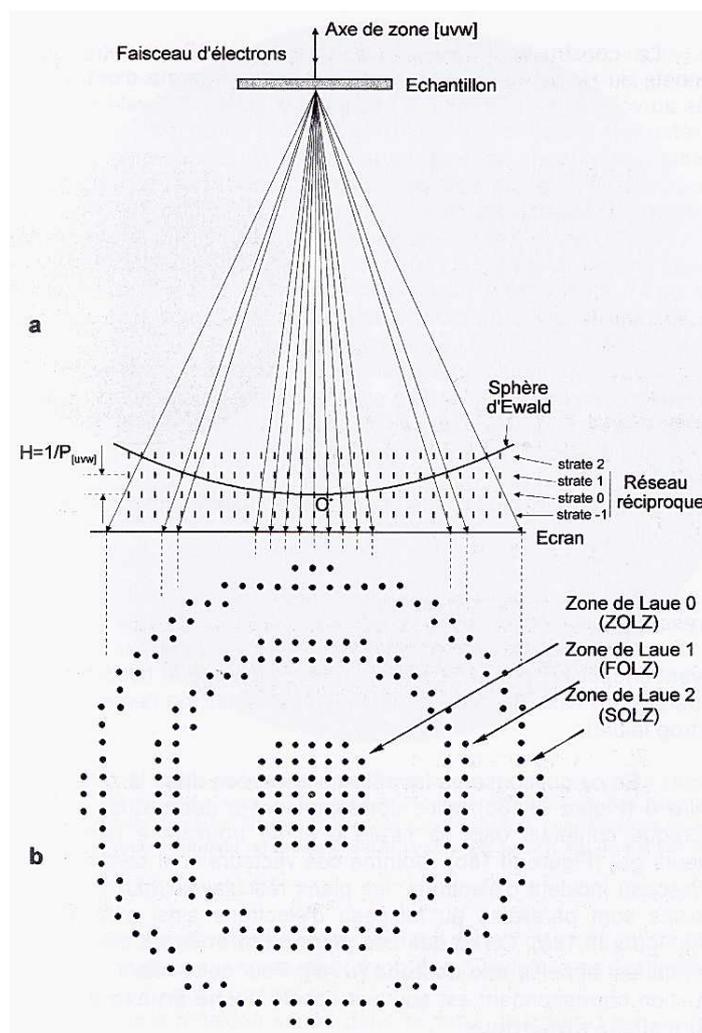


Figure iv : a) Construction d'Ewald dans le cas d'un cliché en axe de zone. b) cliché de diffraction correspondant.

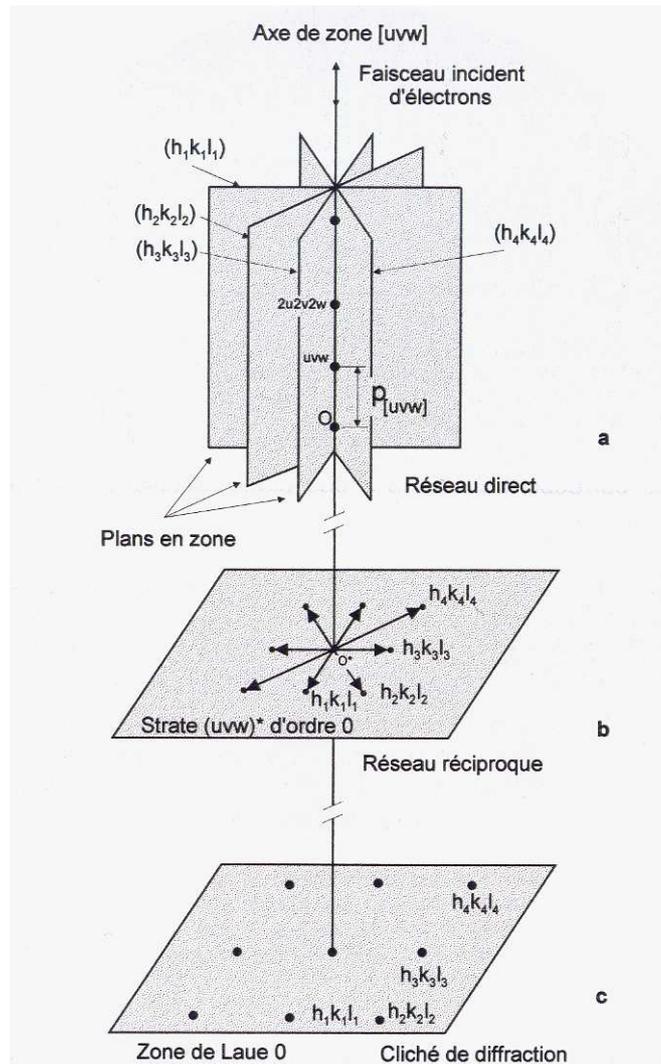


Figure v : a) plans en zone du réseau direct. b) Réseau réciproque. c) Agrandissement du cliché de diffraction.

III-3- Diffraction multiple

La forte interaction entre les électrons et la matière fait qu'un faisceau diffracté dans les couches supérieures de l'échantillon peut subir un nouvel événement de diffraction lors de sa progression dans le cristal. Un rayonnement initialement diffracté par une famille de plans peut alors retourner dans le faisceau transmis ou être diffracté par une autre famille de plans. C'est la raison pour laquelle en MET, la détermination des intensités diffractées suppose de faire appel à la théorie dite dynamique. Par ailleurs, les différents événements de diffractions se produisant lors du parcours des électrons au sein de l'échantillon engendrent également certains artefacts. Ainsi, il est fréquent d'observer une intensité sur des nœuds censés être éteints au regard du facteur de structure des nœuds considérés. A titre d'exemple, la figure vi montre ce type d'interaction. Considérons qu'une réflexion $h_1k_2l_3$ ne soit pas permise par le groupe d'espace du cristal analysé. Si les plans

h_1k_20 et $00l_3$ sont simultanément en condition de Bragg, alors le faisceau direct pourra être diffracté dans un premier temps par les plans h_1k_20 . Le faisceau ainsi diffracté subira une seconde interaction avec les plans $00l_3$, ce qui créera une intensité sur le nœud $h_1k_2l_3$.

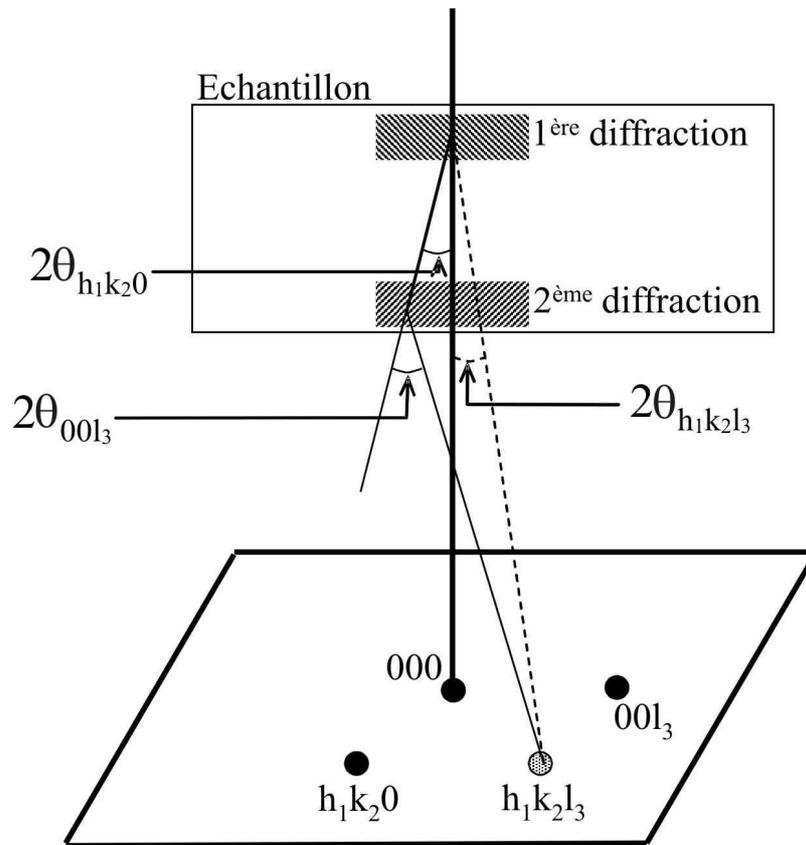


Figure vi : Schéma de représentation de la diffraction multiple.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, il faut faire pivoter le cristal de façon à tourner autour de la rangée suspectée de posséder des extinctions ($[h_1k_2l_3]^*$ sur la figure vi) jusqu'à être en condition n-ondes c'est-à-dire : ne faire apparaître que la rangée souhaitée. Ainsi, une réflexion interdite ne pourra pas être reformée par diffraction multiple (les plans h_1k_20 et $00l_3$ n'étant plus en condition de Bragg).

III- 4- Analyse des diagrammes de diffraction

La figure vii est une représentation schématique de la construction d'Ewald présenté ci-dessus. Elle est associée avec la projection du diagramme de diffraction. La relation géométrique tirée de cette représentation est la suivante :

$$D_{hkl} = 2.L. \tan 2\theta$$

La longueur d'onde des électrons étant très petites, les angles de Bragg le sont aussi. L'approximation aux petits angles permet encore d'écrire cette équation selon :

$$D_{hkl} = 4.L.\theta$$

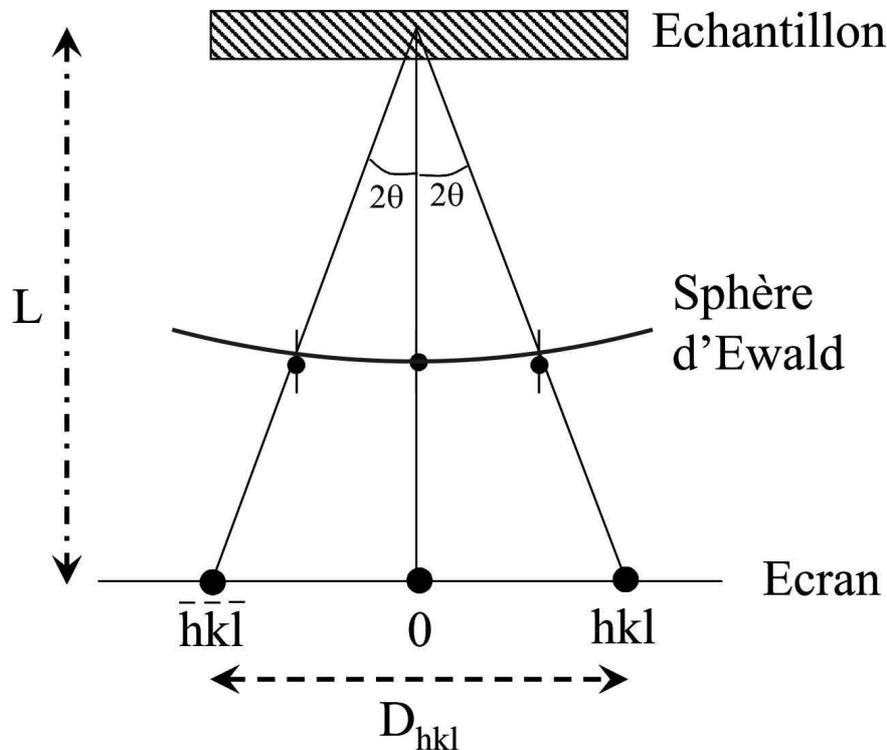


Figure vii : Représentation schématique de la formation du diagramme de diffraction.

Pour les mêmes raisons, la loi de Bragg peut s'écrire :

$$\lambda = 2.d_{hkl}.\theta$$

Il découle des deux relations précédentes, l'équation suivante :

$$2.L.\lambda = D_{hkl}.d_{hkl}$$

$2L\lambda$ est la constante du microscope. Elle dépend à la fois de la longueur λ du faisceau électronique et de la longueur de chambre L du microscope. Pour une tension d'accélération de 200kV et une longueur de chambre L égale à 100cm, cette constante vaut approximativement 50Åmm. Les valeurs des d_{hkl} peuvent donc être aisément calculées, et le diagramme de diffraction indexé. Chaque diagramme sera identifié par son axe de zone.

Annexe 2 : mesure de la constante diélectrique

Avant toute mesure, les faces des céramiques ont été recouvertes d'une encre de platine (CDS Electronique 6402-1001) qui est séchée à température ambiante. Cette encre est ensuite cuite sous air à 800°C pendant 30 minutes, afin d'obtenir des électrodes conductrices et mécaniquement résistantes.

L'impédancemétrie a été utilisée pour la détermination de la constante diélectrique (ou permittivité) des céramiques. Cette technique consiste à appliquer une tension alternative de faible amplitude aux bornes du matériau afin de mesurer l'intensité induite et le déphasage courant / tension. L'impédance relie tension et courant alternatifs : $U = Z.I$, où U est la tension, Z l'impédance et I l'intensité. L'impédance est représentée sous la forme d'un complexe : $Z^* = Z' - jZ''$. La partie réelle de l'impédance traduit l'existence de pertes diélectriques dues à la conductivité du matériau, qui est certes très faible mais non nulle. Le modèle de circuit équivalent utilisé pour décrire le matériau comprend donc une capacité qui représente la partie imaginaire de l'impédance (partie réelle de la permittivité) et une résistance en parallèle qui représente sa partie réelle (Fig. i). Dans le cadre de ce modèle théorique, l'admittance du circuit ($Y^* = 1/Z^*$) équivaut à :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R_p} + jC_p \omega$$

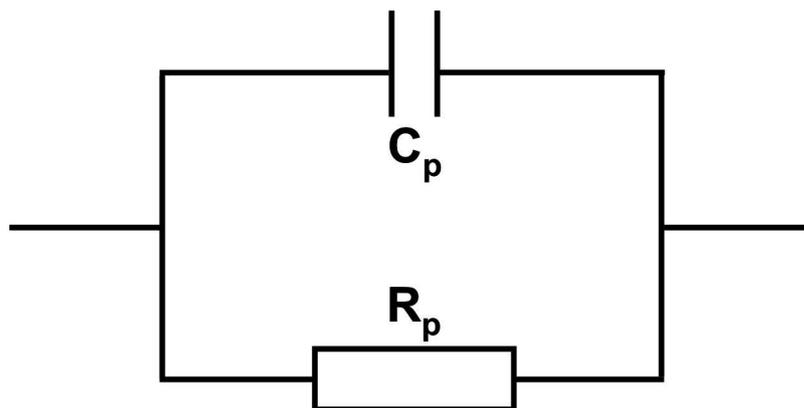


Figure i : circuit équivalent d'un diélectrique.

Dans la réalité, le matériau diélectrique et les électrodes constituent un condensateur plan. De la même façon, l'admittance complexe d'un tel condensateur s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{Z^*} = jC\omega = j\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{S}{e} \omega$$

Où C est la capacité,

ε_r est la permittivité relative,

ε_0 est la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m),

S est la surface des électrodes,

e est l'épaisseur séparant les deux électrodes,

ω est la pulsation ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence).

En raison de l'existence de pertes diélectriques, ε_r est également un complexe ($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$).

On a donc :

$$\frac{1}{R_p} + jC_p\omega = j(\varepsilon' - j\varepsilon'')\varepsilon_0 \frac{S}{e} \omega = j(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_0\omega \text{ avec } C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

où ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité. Au final, les relations suivantes sont obtenues :

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0} \text{ et } \varepsilon'' = \frac{1}{R_p C_0 \omega}$$

Pour caractériser les pertes diélectriques, on utilisera le facteur de dissipation diélectrique D ou $\tan(\delta)$:

$$D = \tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

Où δ est l'angle de perte diélectrique.

En utilisant ce modèle, il est possible de déterminer la valeur de la conductivité σ à une fréquence donnée avec la formule suivante :

$$\sigma = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega$$

Dans cette étude la capacité (et donc la permittivité pour un échantillon de géométrie connue) sera automatiquement calculée par un impédancemètre HP4194A, en fonction de la fréquence et de la température.

Annexe 3 : mesure des coefficients piézoélectriques

Les céramiques obtenues à l'issue du frittage sont isotropes en raison de la répartition aléatoire des grains qui les composent. Elles ne présentent donc pas, en l'état, de propriétés piézoélectriques. Une étape préalable de polarisation des céramiques est donc nécessaire à l'obtention de l'état non isotrope ferroélectrique de celles-ci nécessaire pour la mesure des coefficients piézoélectriques.

I- Polarisation des pastilles

La polarisation est effectuée par l'application d'une tension élevée (4-9kV), l'échantillon étant placé au sein d'un bain constitué d'huile-silicone afin d'éviter les phénomènes d'amorçage entre les électrodes. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure i.

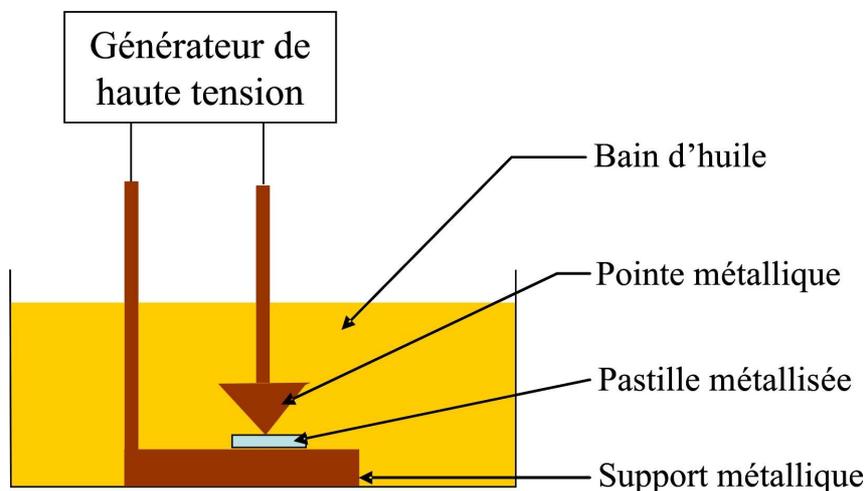


Figure i : Schéma du montage de polarisation des céramiques.

II- Mesure du coefficient d_{33}

La mesure de ce coefficient s'effectue sur des céramiques en forme de disque mince en utilisant la méthode du piézomètre de Berlincourt (piezotest d_{33} meter). Une force F de 0,25N est

appliquée périodiquement à la céramique selon une fréquence de 110 Hz et la charge électrique résultante Q est mesurée par l'appareil. La valeur de d_{33} est obtenue avec la relation suivante :

$$d_{33} = \frac{P_3}{\sigma_3} = \frac{\frac{P_3}{S}}{\frac{\sigma_3}{S}} = \frac{Q}{F}$$

Où P_3 et σ_3 sont respectivement la valeur de polarisation et la valeur de la contrainte mécanique suivant l'axe polaire (3) normal au plan des électrodes. Et, S est la surface sur laquelle la contrainte s'exerce.

III- Mesure des coefficients de couplage électromécanique

Le coefficient de couplage électromécanique "k" rend compte de l'énergie restituée par le matériau piézoélectrique par rapport à l'énergie introduite. On peut le définir simplement par l'équation suivante :

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformé}}{\text{énergie fournie}}$$

Dans la pratique, ce coefficient est calculé à partir des valeurs des fréquences de résonance (f_R) et d'antirésonance (f_A) du mode de vibration observé. Pour un disque mince, il existe deux modes de résonance fondamentaux : le mode épaisseur et le mode radial.

Les fréquences correspondantes peuvent être déterminées avec l'impédancemètre, au moyen des courbes représentant le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence. La figure ii montre l'allure de ces courbes au voisinage de la résonance. A la résonance, un minimum de l'impédance est observé, alors qu'à l'antirésonance, l'impédance atteint un maximum. Entre ces deux fréquences, l'angle de phase passe par maximum.

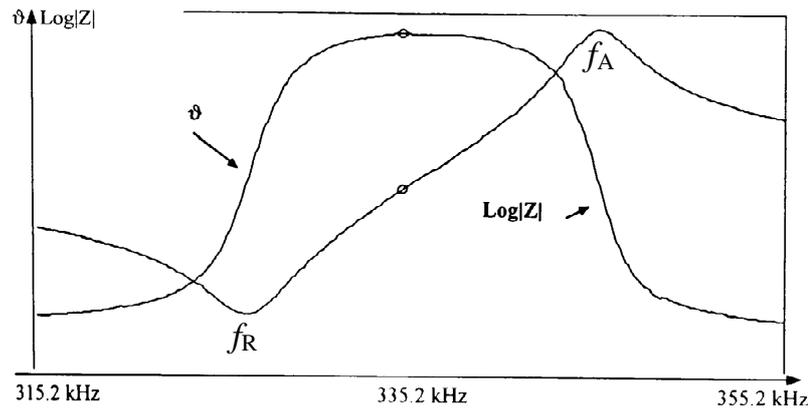


Figure ii : Courbes de la norme et la phase de l'impédance au voisinage de la résonance.

Les coefficients de couplage sont calculés à l'aide des deux formules approchées :

$$k_t^2 = \frac{\pi f_R}{2 f_A} \tan\left(\frac{\pi f_A - f_R}{2 f_A}\right) \text{ pour le mode épaisseur}$$

$$\text{et } k_p^2 = 2,51 \frac{f_A - f_R}{f_R} - \left(\frac{f_A - f_R}{f_R}\right)^2 \text{ pour le mode radial.}$$

La qualité du couplage électromécanique, et donc les valeurs numériques de k_p et k_t , dépendent étroitement de la qualité des céramiques d'une part et de l'état de polarisation d'autre part.

Annexe 4 : Mesures pyroélectriques

Nous avons utilisé la pyroélectricité pour mesurer la polarisation des composés étudiés. Un matériau pyroélectrique présente une polarisation spontanée P_S qui varie avec la température. Le coefficient pyroélectrique “ p ” est par définition égal à la variation de polarisation spontanée en fonction de température : $p = - \partial P_S / \partial T$. La polarisation du matériau correspond à une charge électrique par unité de surface ($P_S = Q/S$). La variation de charge, induite par une variation de température, sera recueillie au moyen d'électrodes de surface S , déposées sur des faces perpendiculaire à la direction de polarisation. La mesure s'effectue, en fait, au moyen d'un électromètre qui permet de recueillir un courant appelé courant pyroélectrique :

$$i = \frac{\partial Q}{\partial t} = S \frac{\partial P_S}{\partial t} = S \frac{\partial P_S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Lors d'une augmentation de température, la polarisation diminue et le courant est donc négatif. Le coefficient pyroélectrique (toujours compté positivement) est alors égal à :

$$p = \frac{|i|}{aS} \text{ avec } a = \frac{\partial T}{\partial t}$$

Où a est la pente de la variation de température.

En pratique, on cherchera à avoir une pente “ a ” constante. Dans notre cas, elle sera environ égale à 2,2K/min.

Il suffit ensuite d'intégrer la valeur de “ p ” pour connaître la valeur de la polarisation spontanée du matériau à une température donnée.

$$P_S = \int_{\infty}^T p \, dT$$

Annexe 5 : mesures magnétiques

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). Un SQUID est un système de mesure très sensible aux variations de champ magnétique, constitué d'un tore supraconducteur comprenant deux jonctions Josephson en série. Celles-ci correspondent à l'insertion dans le supraconducteur d'une coupure constituée d'une couche isolante très mince (de l'ordre du nanomètre). Le courant passant dans un tel dispositif est très sensible aux variations de champ magnétique. La figure i montre le schéma d'un magnétomètre à SQUID, similaire à celui que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures. Lorsque l'échantillon magnétique se déplace (verticalement) dans le dispositif, il induit au niveau des bobines de mesure une variation de flux magnétique, donc un courant, qui est détecté par le SQUID.

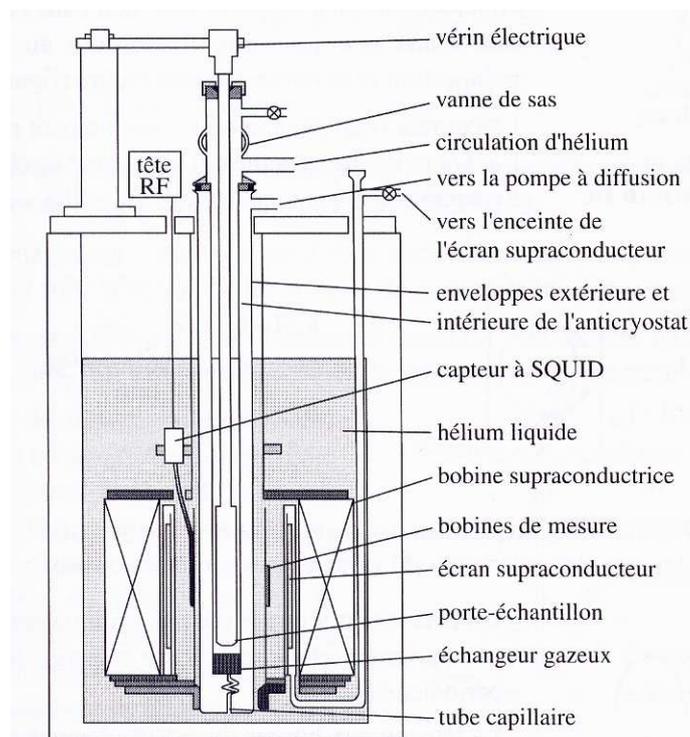


Figure i : Schéma du magnétomètre à SQUID.

Annexe 6 : Détermination des paramètres de la maille Pnma.

Les figures ci-dessous sont des projections de la maille pseudo-cubique suivant plusieurs directions. Ces représentations géométriques serviront à déterminer le paramètre b_0 de la maille Pnma : OO' (Fig. ii)

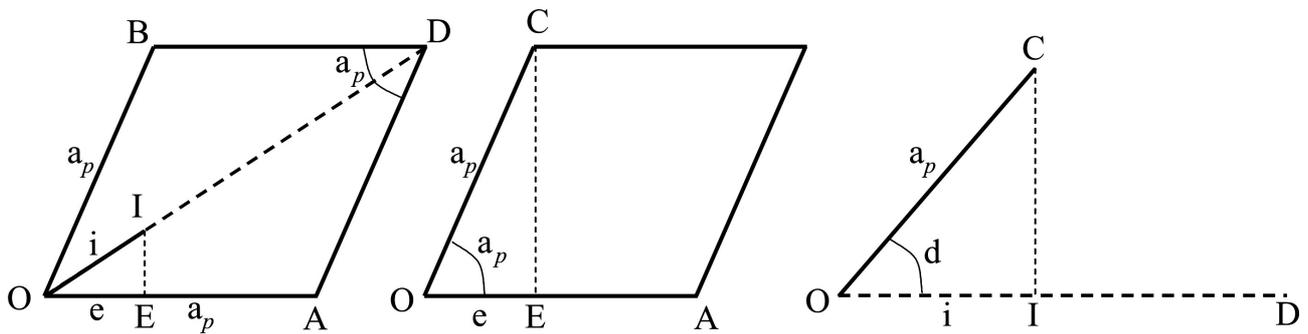


Figure i : projection de la maille pseudo-cubique rhomboédrique dans les plans (001), (010) et (-110) ($OA=a_p$; $OB=b_p$; $OC=c_p$).

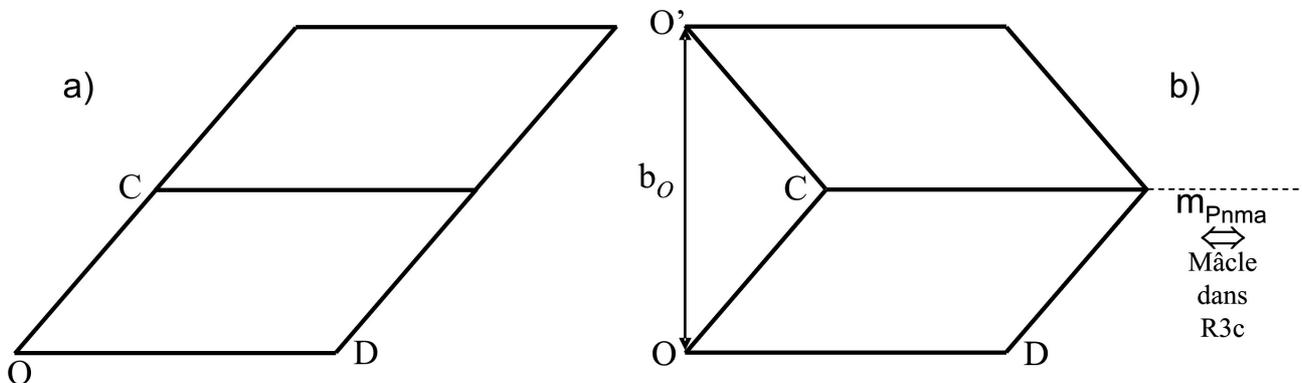


Figure ii : a) représentation de deux mailles pseudo-cubiques rhomboédriques dans un domaine rhomboédrique ; b) représentation de deux mailles pseudo-cubiques rhomboédriques à l'interface entre deux domaines rhomboédriques (maille orthorhombique Pnma).

Dans le triangle OCE, on a :

$$\cos \alpha_p = \frac{e}{a_p} \Rightarrow e = a_p \cos \alpha_p$$

Dans le triangle OEI, on a :

$$\cos \frac{\alpha_p}{2} = \frac{e}{i} \Rightarrow i = \frac{e}{\cos \frac{\alpha_p}{2}} = a_p \frac{\cos \alpha_p}{\cos \frac{\alpha_p}{2}}$$

On a donc, dans le triangle OCI ($IC = b_0/2$), la relation suivante :

$$\left(\frac{b_0}{2}\right)^2 + i^2 = a_p^2 \Rightarrow \left(\frac{b_0}{2}\right)^2 = a_p^2 \left(1 - \left(\frac{\cos \alpha_p}{\cos \frac{\alpha_p}{2}}\right)^2\right)$$

Et par conséquent :

$$b_0 = a_p \sqrt{1 - \left(\frac{\cos \alpha_p}{\cos \frac{\alpha_p}{2}}\right)^2}$$

a_0 et c_0 sont en fait les diagonales du losange OADB :

$$a_0 = 2a_p \sin \frac{\alpha_p}{2}$$

$$c_0 = 2a_p \cos \frac{\alpha_p}{2}$$

Résumé

Les composés de type pérovskite de la solution solide $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) – $x\text{BiFeO}_3$ (BF) ont été étudiés par microscopie électronique en transmission et spectroscopie d'impédance, afin de tenter de comprendre l'origine de leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques. La solution solide comporte clairement deux domaines. Côté NBT ($x < 0,5$), la première transition de phase, entre la variété rhomboédrique ferroélectrique de basse température et une phase orthorhombique originale, mise en évidence pour la première fois, s'effectue via une phase modulée qui explique le comportement antiferroélectrique et le caractère relaxeur de NBT. La deuxième transition diffuse entre la phase orthorhombique et la phase tétragonale signe le passage vers un état paraélectrique. Au-delà de $x = 0,5$, les composés sont des ferroélectriques "normaux". Les phénomènes de relaxation de ces composés sont ici expliqués par la présence de lacunes d'oxygène dont l'origine est liée à la valence mixte du fer.

Mots clefs : perovskites, diélectriques, ferroélectriques, relaxeur, transition de phase, microscopie électronique en transmission, spectroscopie d'impédance.

Abstract

The perovskite type compounds of the solid solution $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) – $x\text{BiFeO}_3$ (BF) were studied by transmission electron microscopy and impedance spectroscopy in order to decipher the origin of their dielectric and ferroelectric properties. The solid solution presents two distinct domains. Close to NBT ($x < 0.5$), a first phase transition from the rhombohedral ferroelectric low temperature phase to an original orthorhombic one revealed for the first time, is achieved through a modulated phase that accounts for the antiferroelectric and the relaxor behaviours of NBT. The orthorhombic phase then evolves to a tetragonal one by a diffuse phase transition leading to a paraelectric state. Above $x = 0.5$, the compounds behave as "normal" ferroelectrics. The relaxor behaviour is here due to the occurrence of oxygen vacancies arising as a consequence of the mix valence of iron atoms.

Keywords: perovskite, dielectric, ferroelectric, relaxors, phase transition, transmission electron microscopy, impedance spectroscopy.