



**HAL**  
open science

# Nouvelles phases ferroélectriques non stoechiométriques de type perovskite ou LiTaO<sub>3</sub>

Gi-Tae Joo

► **To cite this version:**

Gi-Tae Joo. Nouvelles phases ferroélectriques non stoechiométriques de type perovskite ou LiTaO<sub>3</sub>. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1986. Français. NNT : 1986BOR10585 . tel-00203505

**HAL Id: tel-00203505**

**<https://theses.hal.science/tel-00203505>**

Submitted on 10 Jan 2008

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

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



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

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Gi-Tae JOO**

---

**NOUVELLES PHASES FERROÉLECTRIQUES NON-STOECHIOMÉTRIQUES  
DE TYPE PEROVSKITE OU  $\text{LiTaO}_3$ .**

---

*Soutenue le 1<sup>er</sup> juillet 1986, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. ETOURNEAU .....	} <i>Examineurs.</i>
J. NICOLAS .....	
M. POUCHARD .....	
J. RAVEZ .....	
J. SENEGAS .....	

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER ,

*Hommage de ma profonde et  
respectueuse reconnaissance.*

A Monsieur Jean RAVEZ,

*Témoignage de ma sincère amitié  
et de ma profonde estime.*

A mon père et ma mère,  
A mes frères et à mes belles-soeurs,  
A ma femme et à mes enfants,

*Témoignage de ma profonde affection.*

A tous ceux qui m'ont aidé,

*Témoignage de ma vive gratitude.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de Bordeaux I, sous la direction de Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé et l'intérêt qu'il a porté à notre travail.*

*Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., nous a fait l'honneur de bien vouloir participer à notre Jury de thèse. Nous le remercions bien sincèrement.*

*Monsieur J. NICOLAS, Directeur du Groupe Matériaux au L.C.R. Thomson-C.S.F., a bien voulu nous faire l'honneur de juger notre travail. Nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.*

*Monsieur le Professeur M. POUCHARD, a accepté de faire partie de notre Jury de thèse. Nous lui adressons nos plus vifs remerciements.*

*Monsieur J. RAVEZ, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a dirigé notre thèse avec beaucoup de gentillesse, de patience et de compétence. Il a su, tout au long de ce travail, nous faire profiter de sa grande expérience. Qu'il accepte notre réelle gratitude pour avoir toujours suivi nos travaux avec beaucoup d'intérêt en nous aidant de ses précieux conseils et de son amicale bienveillance.*

Monsieur J. SENEGAS, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, nous a apporté une aide efficace dans la réalisation des études par résonance magnétique nucléaire et nous a fait l'honneur de juger notre travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur J.C. GRENIER pour sa précieuse contribution à la réalisation des études sur les perovskites, Monsieur J.P. BONNET pour ses conseils et son étroite collaboration dans le domaine de la microscopie électronique à balayage, Monsieur J.P. CHAMINADE pour son aide efficace à la croissance des monocristaux ainsi que Messieurs L. FOURNES, L. RABARDEL et M. LAHAYE.

Notre gratitude s'adresse particulièrement à Madame A. SIMON pour son aide constante et son amicale collaboration.

Nos remerciements s'adressent également à S.D. JANG (Directeur du Laboratoire des Matériaux Céramiques, KAIST, Séoul, Corée) pour son aide constante.

Nous adressons nos remerciements à nos camarades du Groupe de Ferroélectricité, à tous les membres du Laboratoire, chercheurs et techniciens, pour leur esprit de coopération ou pour leur amitié, en particulier Messieurs S.V. SANTILLI et R. VON DER MÜHLL ainsi que Messieurs J.H. CHOY, M.Y. SONG, Madame E.O. KIM, Messieurs H.H. PARK et S.H. JANG.

Que ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, notamment Mesdemoiselles M. DAVID et C. HEMERY en soient remerciées.

# S O M M A I R E

-----

	page
<u>INTRODUCTION</u> .....	5
 <u>Chapitre I</u>  <b>GENERALITES</b>	
I-A) GENERALITES SUR LA FERROELECTRICITE.....	9
1) Définition d'un cristal ferroélectrique.....	9
2) Propriétés des cristaux ferroélectriques.....	9
I-B) GENERALITES SUR LA FERROELASTICITE.....	14
1) Définition d'un cristal ferroélastique.....	14
2) Propriétés des cristaux ferroélastiques.....	14
I-C) STRUCTURE DE TYPE PEROVSKITE.....	15
I-D) STRUCTURE DE TYPES CORINDON ET CORINDON ORDONNE.....	15
1) Structure corindon.....	15
2) Structure corindon ordonné.....	18
a) Structure ilménite.....	18
b) Structure type $\text{LiTaO}_3$ .....	18
I-E) NOTIONS ELEMENTAIRES SUR LES CERAMIQUES.....	22
1) Le mélange.....	22
2) Le chamottage.....	22
3) Le broyage.....	23
4) La mise en forme.....	23
5) Le frittage.....	23



Chapitre II

24

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-A) SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX.....	25
1) Produits de départ.....	25
2) Préparation des poudres (ou "chamottage").....	25
3) Préparation des céramiques.....	26
4) Cristallogénèse.....	26
II-B) MÉTHODES D'ANALYSE.....	28
1) Analyse radiocristallographique.....	28
a) Analyse sur poudre à température ambiante.....	28
b) Analyse sur poudre à différentes températures.....	28
c) Analyse sur monocristal.....	28
2) Analyse par microsonde de Castaing.....	29
3) Analyse par microscopie électronique à balayage.....	29
4) Analyse thermique différentielle et microcalorimétrie.....	30
5) Dilatométrie.....	30
II-c) DÉTERMINATION DES DENSITÉS.....	31
II-D) MESURES DIELECTRIQUES.....	31
1) Pose des électrodes sur l'échantillon.....	31
2) Étude de la constante diélectrique relative réelle en fonction de la température ou de la fréquence.....	31
3) Cellule de mesure.....	33
4) Détermination de $\epsilon'_r$ et de $\epsilon''_r$ .....	33
II-E) SPECTRE DE RÉSONANCE MOSSBAUER.....	34
II-D) SPECTRE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE.....	35

Chapitre III

37

PROPRIETES FERROELECTRIQUES DE PHASES DEFICITAIRES  
EN OXYGENE DERIVEES DE  $PbTiO_3$

III-A) TENTATIVE DE SYNTHÈSE DE PHASES PEROVSKITE FERROELECTRIQUES NON-STOECHIOMETRIQUES.....	39
III-B) PHASES FERROELECTRIQUES NON-STOECHIOMETRIQUES DU SYSTEME $PbTiO_3-1/2Pb_2Fe_2O_5-CaTiO_3-1/2Ca_2Fe_2O_5$ .....	39
1) Etude radiocristallographique.....	41
2) Etude du spectre de résonance Mössbauer.....	41
3) Etude des transitions de phases.....	47

Chapitre IV

52

LES PHASES NON-STOECHIOMETRIQUES DE TYPE  $LiTaO_3$

IV-A) SUBSTITUTION PAR UN CATION MONOVALENT : $Li^+$ .....	54
IV-B) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS DIVALENTS : $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ .....	54
IV-C) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS TRIVALENTS : $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $In^{3+}$ ..	60
IV-D) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS TETRAVALENTS : $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ .....	66
IV-E) SUBSTITUTION PAR UN CATION PENTAVALENT : $Ta^{5+}$ .....	69
IV-F) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS HEXAVALENTS : $Mo^{6+}$ , $W^{6+}$ .....	69

Chapitre V

75

CORRELATION ENTRE LA LOCALISATION CATIONIQUE  
ET LA TEMPERATURE DE CURIE  
DANS QUELQUES PHASES DE TYPE  $LiTaO_3$

V-A) ETUDE PAR RMN.....	77
V-B) CALCUL DU GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE.....	82
V-C) DISCUSSION.....	89

Chapitre VI

	91
CERAMIQUES DE HAUTE COMPACTITE ET DE COMPOSITIONS DERIVEES DE $\text{LiTaO}_3$	
VI-A) CERAMIQUES DE COMPOSITIONS COMPRISES ENTRE $\text{LiTaO}_3$ ET $\text{MTiO}_3$ (M = Mg, Zn).....	92
VI-B) CERAMIQUES DONT LA COMPOSITION APPARTIENT AU SYSTEME $\text{LiTaO}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{TiO}_2$ .....	100
VI-C) INFLUENCE DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE DE CERAMIQUES DE COMPOSITION $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$ .....	100
<u>CONCLUSION GENERALE</u> .....	109
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> .....	112

-----

I N T R O D U C T I O N

Les matériaux ferroélectriques présentent un intérêt croissant en raison de leurs applications dont certaines ont depuis longtemps atteint le stade industriel : condensateurs à forte permittivité, transducteurs électromécaniques, détecteurs de rayonnement infrarouge, modulateurs de lumière. Les domaines d'utilisation les plus récents sont ceux du traitement et du stockage optique des informations.

Les cristaux ferroélectriques sont groupés en plusieurs familles. Citons les plus importantes : perovskite,  $\text{LiNbO}_3$ , "bronzes quadratiques de tungstène", K D P , boracite, pyrochlore, T G S , etc... Deux d'entre elles ont plus particulièrement retenu notre attention :

- La famille perovskite

Une grande partie des diélectriques pour condensateurs de type II (et même de type III) possèdent des compositions dérivées de celle de  $\text{BaTiO}_3$ . Les dispositifs piézoélectriques "grand public" utilisent des céramiques de titanozirconate de plomb (PZT). Les céramiques transparentes de titanozirconate de plomb dopé au lanthane (PLZT) présentent également un grand intérêt pour les applications électrooptiques.

- La famille  $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{LiTaO}_3$

Les cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  sont particulièrement adaptés à des applications piézoélectriques spécifiques (filtres et lignes à retard par exemple). Par ailleurs un effort est réalisé en vue de remplacer les cristaux de sulfate de triglycine (T G S), chimiquement peu stables, par d'autres matériaux : les cristaux de  $\text{LiTaO}_3$  figurent parmi les candidats potentiels.

Le développement de nouvelles applications est soumis à la progression des performances, entraînant une forte demande de matériaux nouveaux. Il nous a semblé intéressant de préparer et de caractériser des phases nouvelles oxygénées dérivées de ferroélectriques perovskites ou de type  $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{LiTaO}_3$  par création d'une non-stoechiométrie anionique ou cationique. Comme nous le verrons plus loin, ces deux réseaux cristallins se prêtent particulièrement à ce genre de modification. Une recherche systématique sera effectuée à partir de nombreuses perovskites ferroélectriques. Seuls les matériaux dérivés de  $\text{LiTaO}_3$  seront par ailleurs envisagés dans ce travail ;  $\text{LiNbO}_3$  pose en effet des problèmes expérimentaux pour les mesures physiques en raison de sa température de Curie particulièrement élevée ( $t_c = 1210^\circ\text{C}$ ).

La dernière partie du travail concerne la tentative de préparation de céramiques de haute compacité et de compositions dérivées de celle de  $\text{LiTaO}_3$ . De tels matériaux peuvent se révéler très attractifs dans le but de concurrencer les cristaux de TGS pour les applications pyroélectriques ou les céramiques de PZT pour les applications piézoélectriques (la préparation de ces derniers pose en effet de graves problèmes liés à la volatilité et à la toxicité de l'oxyde de plomb).

Chapitre I  
-----

GENERALITES

## I-A) GENERALITES SUR LA FERROELECTRICITE

### 1) Définition d'un cristal ferroélectrique

Un cristal ferroélectrique possède un moment électrique dipolaire permanent. En d'autres termes, même en l'absence de champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. L'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie : cette condition, qui caractérise les matériaux dits piézoélectriques, est nécessaire mais non suffisante.

Le terme ferroélectrique est dû à l'analogie entre le comportement électrique de ces matériaux et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques.

### 2) Propriétés des cristaux ferroélectriques

Les cristaux sont répartis en 32 classes de symétrie. Douze d'entre elles sont centrosymétriques (cristaux non polaires). Les vingt restantes comportent un ou plusieurs axes polaires et possèdent des propriétés vectorielles : l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique et réciproquement (piézoélectricité). Parmi ces vingt classes de matériaux, dix ne possèdent qu'un seul axe polaire : lorsque les cristaux correspondants sont soumis à une variation de température, il apparaît des charges de signes opposés sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire (pyroélectricité). Lorsque le sens de la polarisation spontanée des cristaux pyroélectriques peut être inversé par application d'un champ électrique approprié, ce sont des ferroélectriques.



Le tableau I résume les propriétés des diverses classes de symétrie. Le tableau II donne la liste des groupes spatiaux compatibles avec des propriétés ferroélectriques.

Il existe donc effectivement une similitude entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme : les matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques possèdent les uns une aimantation spontanée, les autres une polarisation spontanée. Tous deux présentent des phénomènes d'hystérésis.

Un matériau ferroélectrique soumis à un champ électrique alternatif donne naissance à un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique. Sur la figure 1, la branche linéaire BC correspond à la saturation, tous les dipôles sont alors orientés dans le même sens. OD est la polarisation rémanente, OS la polarisation spontanée  $P_S$  et OF le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation rémanente OD.

En dessous d'une température  $t_C$ , appelée température de Curie, les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée  $P_S$  : les moments dipolaires ont tendance à s'aligner même en l'absence de champ électrique appliqué. Au-dessus de la température de Curie la polarisation spontanée disparaît : le matériau devient paraélectrique.

Cette transition à la température  $t_C$  entre les phases ferroélectrique et paraélectrique se manifeste par un maximum de la variation de la constante diélectrique réelle  $\epsilon'_r$  avec la température.

TABEAU I

Propriétés des diverses classes de symétrie.

		CLASSES DE SYMETRIE CRISTALLINE			
PROPRIETES OPTIQUES	SYSTEMES CRISTALLINS	CLASSES SYMETRIQUES CENTRO-	CLASSES NON CENTROSOMETRIQUES		
			CLASSES NON PIEZOELECTRIQUES	CLASSES PIEZOELECTRIQUES	
	Triclinique	$\bar{1}$	NON POLAIRES	POLAIRES PYROELECTRIQUES OU FERROELECTRIQUES	1
Biaxes	Monoclinique	2/m			2 m
	Orthorhombique	mmm	2 2 2		mm2
	Quadratique	4/m 4/mmm	$\bar{4}$ 42m 422		4 4mm
Uniaxes	Rhomboédrique	$\bar{3}$ 3m	32		3 3m
	Hexagonal	6/m 6/mmm	$\bar{6}$ 6m2 622		6 6mm
Isotropes	Cubique	m3 m3m	$\bar{4}3m$ 432 23		$\bar{4}3m$ 23

TABLEAU II

Groupes spatiaux compatibles avec des propriétés ferroélectriques.

SYSTEMES CRISTALLINS	GROUPES PONCTUELS	GROUPES SPATIAUX
Triclinique	1	P1
Monoclinique	2	P2 P2 <sub>1</sub> C2
	m	Pm Pc Cm Cc
Orthorhombique	mm2	Pmm2 Pmc2 <sub>1</sub> Pcc2 Pma2 Pca2 <sub>1</sub> Pnc2 Pmn2 <sub>1</sub> Pba2 Pna2 <sub>1</sub> Pnn2 Cmm2 <sub>1</sub> Cmc2 <sub>1</sub> Ccc2 Amm2 <sub>1</sub> Abm2 Ama2 <sub>1</sub> Aba2 Imm2 <sub>1</sub> Iba2 <sub>1</sub> Ima2 Fmm2 Fdd2
Quadratique	4	P4 P4 <sub>1</sub> P4 <sub>2</sub> P4 <sub>3</sub> I4 I4 <sub>1</sub>
	4mm	P4mm P4bm P4 <sub>2</sub> cm P4 <sub>2</sub> nm P4cc P4nc P4 <sub>2</sub> mc P4 <sub>2</sub> bc I4mm I4cm I4 <sub>1</sub> md I4 <sub>1</sub> cd
Rhomboédrique	3	P3 P3 <sub>1</sub> P3 <sub>2</sub> R3
	3m	P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
Hexagonal	6	P6 P6 <sub>1</sub> P6 <sub>5</sub> P6 <sub>2</sub> P6 <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub>
	6m	P6mm P6cc P6 <sub>3</sub> cm P6 <sub>3</sub> mc

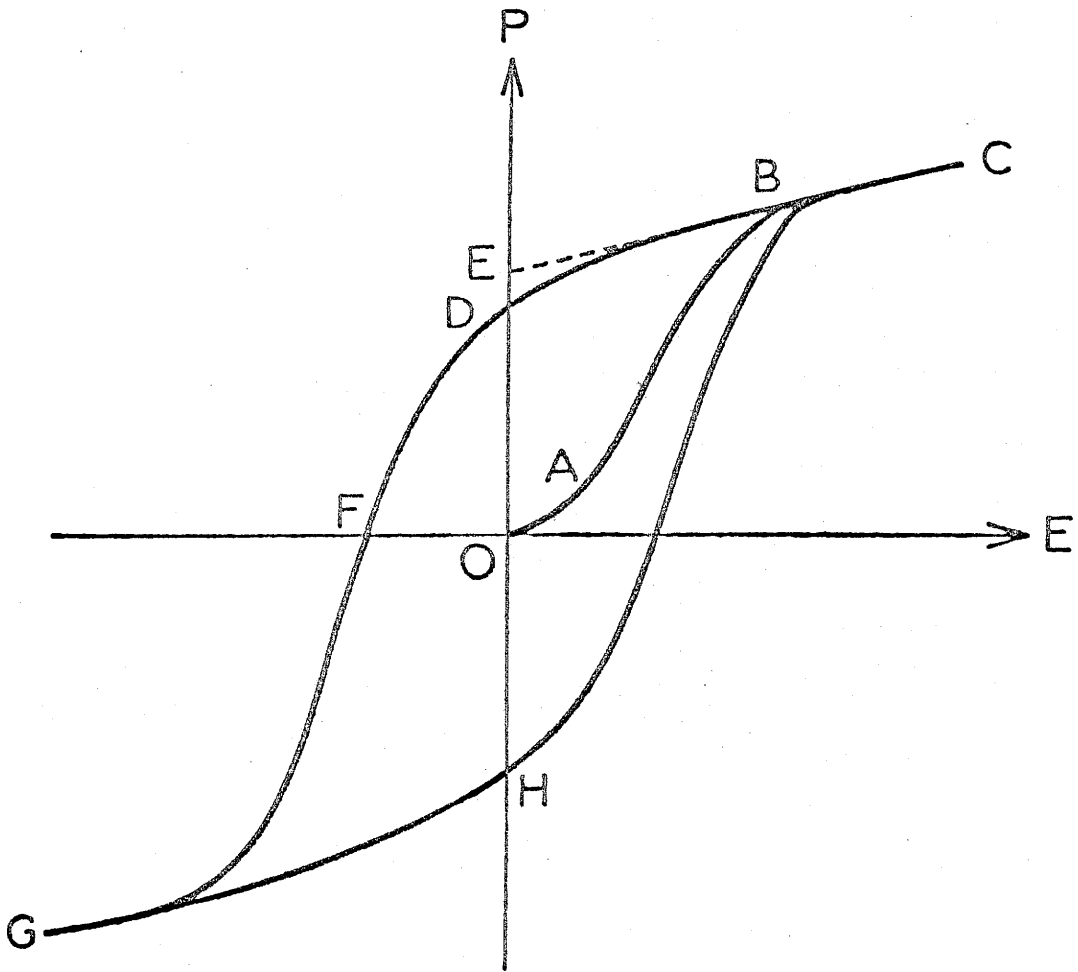


FIG. 1 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

## I-B) GENERALITES SUR LA FERROELASTICITE

### 1) Définition d'un cristal ferroélastique

Un cristal est dit ferroélastique lorsqu'il possède deux ou plusieurs états d'orientation stables en l'absence d'une force extérieure ; le passage réversible de l'un à l'autre s'effectue par application d'une contrainte mécanique. Un tel effet ne peut apparaître que lorsque des déplacements atomiques qui en résultent sont très faibles ( $\Delta x \approx 0,1 \text{ \AA}$ ). Chaque paire des états ferroélastiques est constituée de deux réseaux cristallins analogues se distinguant seulement par leur tenseur de déformation à contrainte nulle.

### 2) Propriétés des cristaux ferroélastiques

Parmi les sept systèmes cristallins, seul le système cubique ne présente pas de propriétés ferroélastiques. Un cristal cubique ne possède en effet qu'un état unique de déformation, il ne peut donc être ferroélastique.

Une première approche cristallographique de la ferroélasticité a été réalisée par K. AIZU (1). Cet auteur a défini les états ferroélastiques  $S_i$  par rapport à un état non ferroélastique appelé prototype ou paraélastique P qui comporte davantage d'éléments de symétrie et qui correspond à un état intermédiaire entre les différents états  $S_i$ . Ce sont justement les éléments de symétrie perdus lors du passage de P à  $S_i$  qui permettent d'évoluer d'un état ferroélastique à l'autre (2).

Au-delà d'une certaine température, appelée température de Curie  $t_C$ , un cristal ferroélastique devient paraélastique. La transition de phase ferroélastique-paraélastique s'accompagne de l'annulation de la déformation spontanée  $e_s$  et de la disparition du cycle d'hystérésis déformation-contrainte.

### I-C) STRUCTURE DE TYPE PEROVSKITE

Les matériaux de type perovskite constituent une vaste famille de composés de formule  $AMX_3$  dont la structure est apparentée à celle du titanate naturel  $CaTiO_3$ . Cette structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $MX_6$  liés par leurs sommets. Les cations A se placent dans les sites dodécaédriques (Fig. 2).

Dans le cas idéal la symétrie est cubique avec le groupe spatial  $Pm\bar{3}m (O_h^1)$ . Le paramètre de la maille est voisin de 4 Å pour un réseau oxygéné. Les critères géométriques d'existence de ce type de structure doivent satisfaire à la valeur du facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT  $t$  défini par la relation suivante :

$$(r_A + r_X) = t \sqrt{2} (r_M + r_X)$$

La structure idéale est conservée pour  $0,95 < t < 1$ . Pour des valeurs de  $t$  comprises entre 0,77 et 0,95, différents types de distorsions peuvent survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc...) provoquant un abaissement de la symétrie.

### I-D) STRUCTURES DE TYPES CORINDON ET CORINDON ORDONNE

#### 1) Structure corindon

La structure corindon est constituée d'un empilement hexagonal compact d'anions, avec les cations occupant les 2/3 des sites octaédriques. La formule générale est  $A_2X_3$  (exemple  $Al_2O_3$ ) (Fig. 3, a et b).

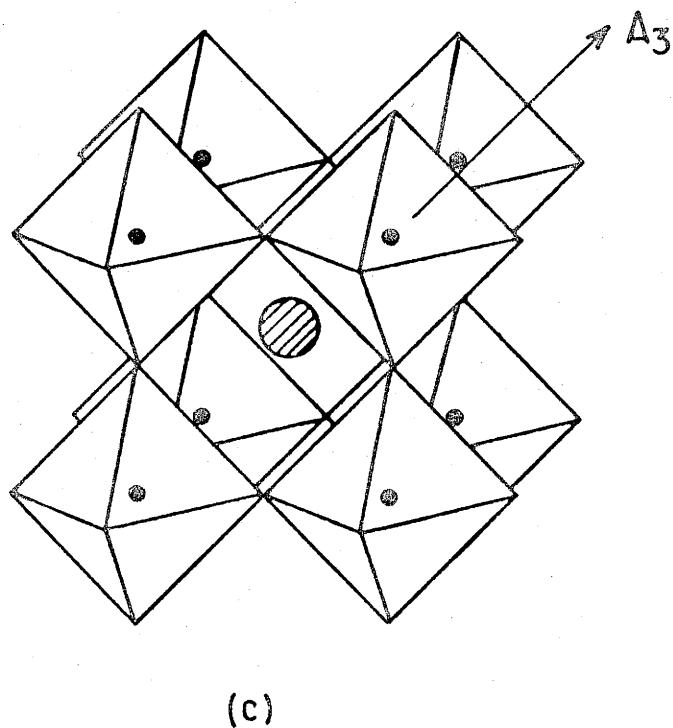
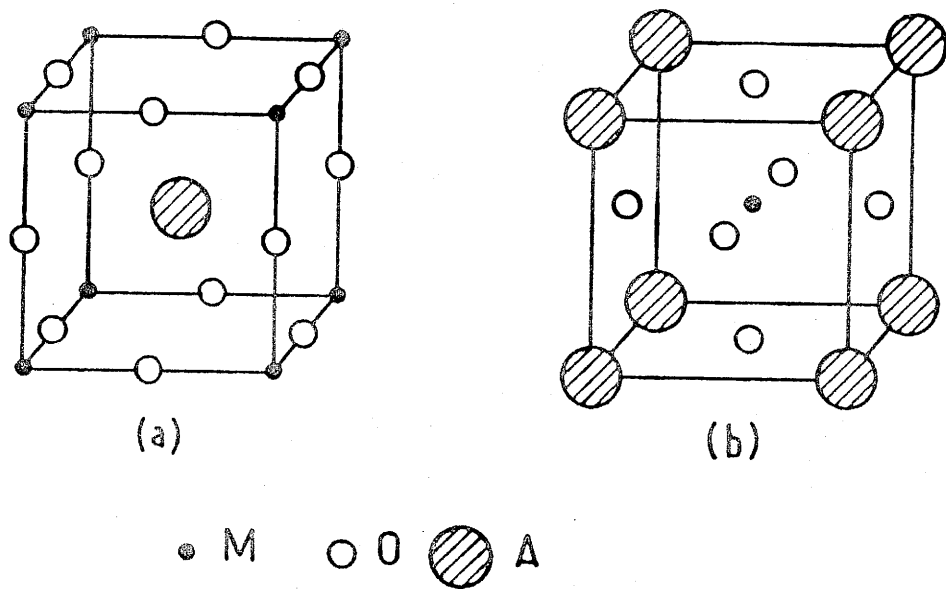
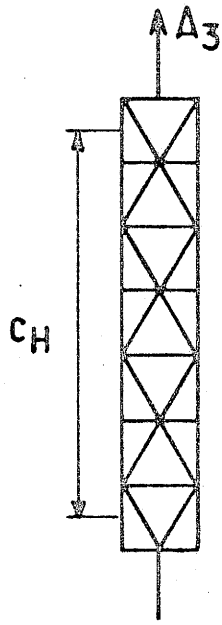
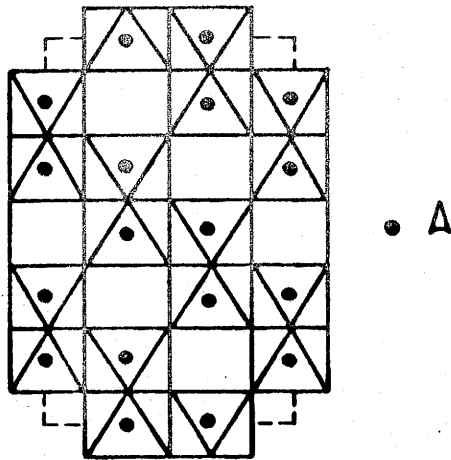


FIG. 2 : Structure de la perovskite idéale  $AMO_3$   
(a), (b) vue en perspective de la maille perovskite.  
(c) vue en perspective du réseau cristallin montrant les octaèdres.



(a)



(b)

FIG. 3 : (a) Empilement hexagonal compact.

(b) Projection schématisée de la maille de  $A_2X_3$  de type corindon.



## 2) Structure corindon ordonné

### a) Structure ilménite

L'empilement oxygéné est identique à celui de la structure corindon, mais il y a ici deux cations différents qui jouent des rôles chimiquement similaires (Fig. 4,a). La formule générale est  $AMX_3$  (exemple  $MgTiO_3$ ). La maille est rhomboédrique (groupe spatial  $R\bar{3}$ ). Les atomes de Mg et de Ti sont situés dans des plans distincts perpendiculaires à l'axe ternaire (Fig. 4,b). La séquence cationique le long de l'axe trois est la suivante : Mg, Ti,  $\square$ , Ti, Mg,  $\square$ , ...

### b) Structure type $LiTaO_3$

Le réseau oxygéné est le même que celui du corindon. L'ordre cationique est cependant différent de celui de l'ilménite. Les plans cationiques qui contiennent simultanément  $Li^+$  et  $Ta^{5+}$  sont perpendiculaires à l'axe 3. Les octaèdres  $MO_6$  de même espèce, contenant, soit  $Li^+$ , soit  $Ta^{5+}$ , ne mettent en commun que des sommets (Fig. 4,c). La séquence cations-lacunes le long de l'axe 3 est la suivante : Li, Ta,  $\square$ , Li, Ta,  $\square$ , ...

Le tantalate de lithium cristallise avec une maille de symétrie rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ ). Cette forme est stable jusqu'à  $680^\circ C$ , température de transition ferroélectrique-paraélectrique au-dessus de laquelle apparaît un centre de symétrie ( $R\bar{3}c$ ). Dans les deux états les sites octaédriques sont légèrement déformés. Dans la phase ferroélectrique le déplacement des ions  $Li^+$  et  $Ta^{5+}$  entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée  $P_s$  selon la direction  $[001]$  (Fig. 5) (3). La figure 6 montre qu'il existe également des lacunes tétraédriques entre les octaèdres du réseau cristallin.

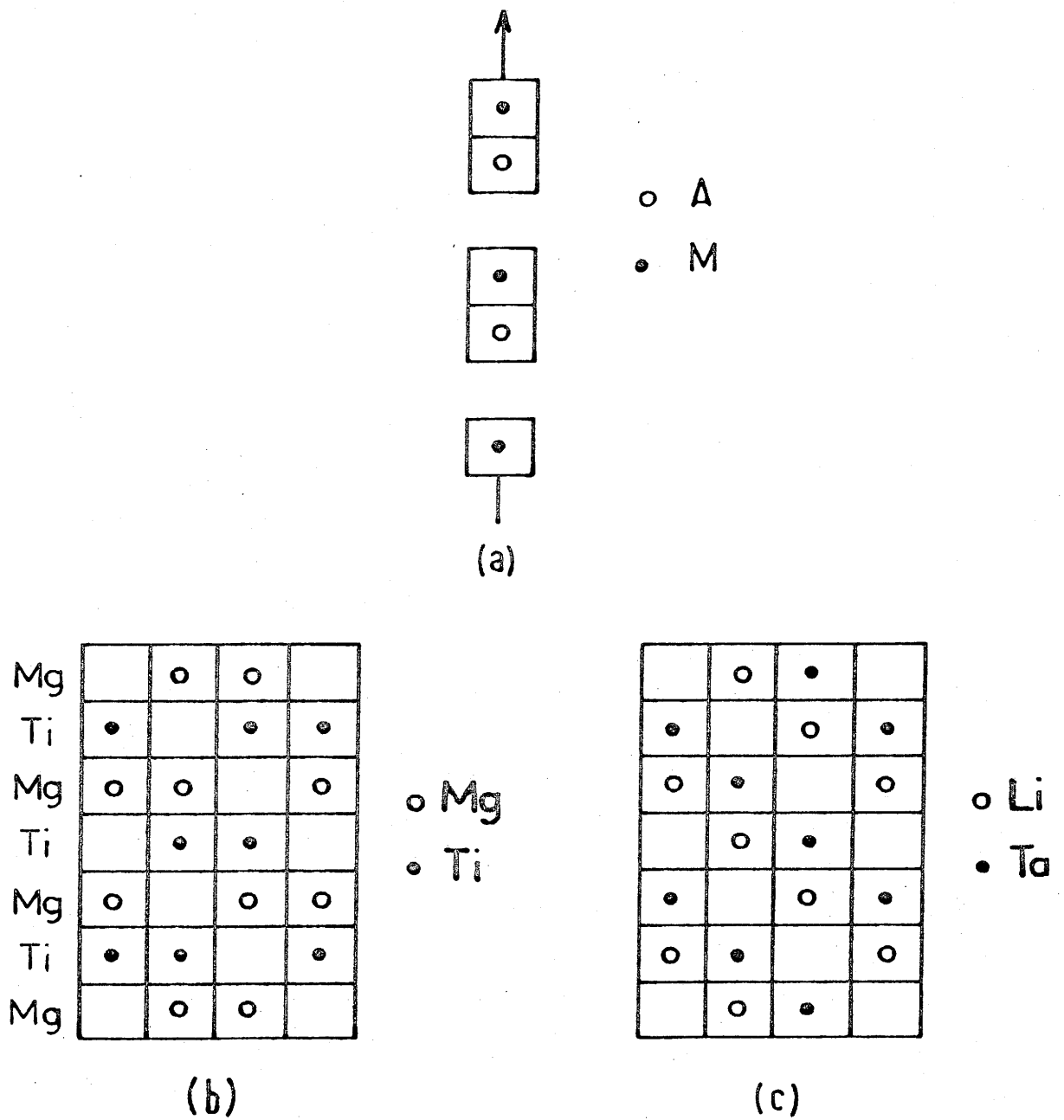


FIG. 4 : (a) Structure de type  $AMX_3$  corindon ordonné.  
 (b) Arrangement des cations dans  $MgTiO_3$ .  
 (c) Arrangement des cations dans  $LiTaO_3$ .

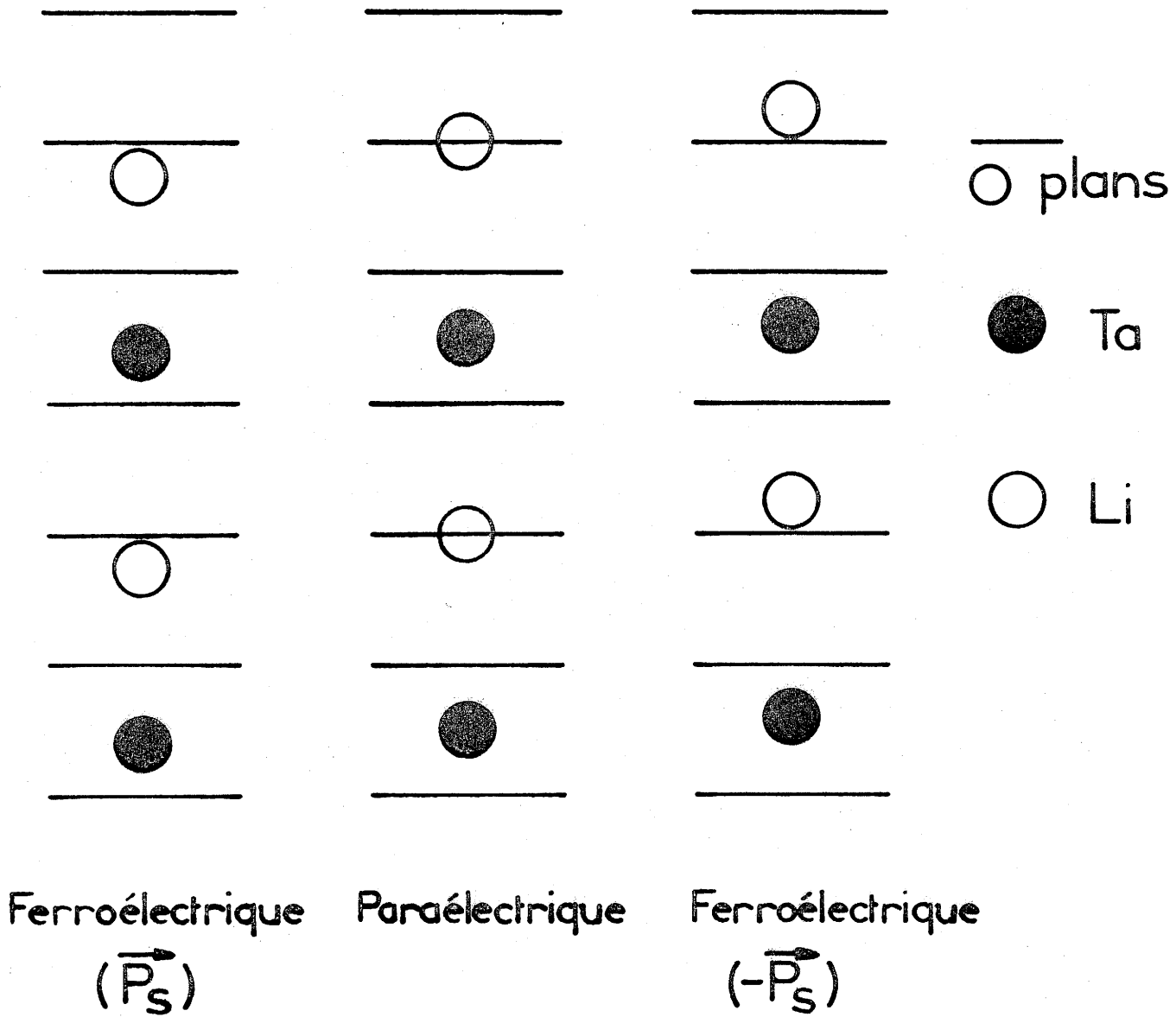


FIG. 5 : Déplacement des cations le long de l'axe d'ordre 3 lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique ( $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ ).

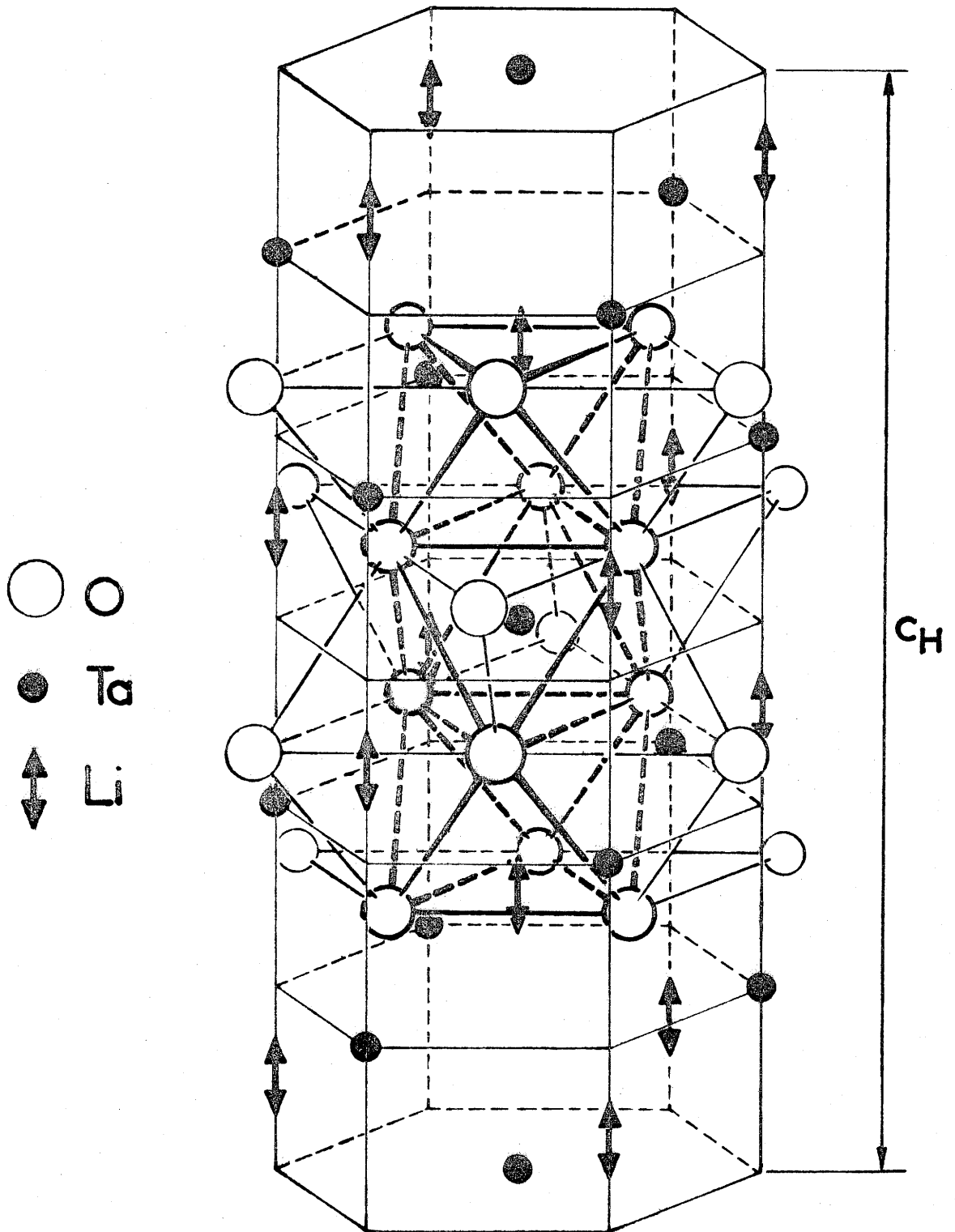


FIG. 6 : Vue schématique de la structure de  $\text{LiTaO}_3$ .

## I-E) NOTIONS ELEMENTAIRES SUR LES CERAMIQUES

Les "céramiques", au sens large du terme, sont des matériaux solides, à structure essentiellement polycristalline, composés de grains agglomérés les uns aux autres. Les matériaux ferroélectriques sont très souvent étudiés sous forme de céramiques de haute densité parfois translucides ou transparentes. Le processus d'obtention des pièces frittées à partir de la poudre est globalement le suivant :

Pesée → Mélange → Chamottage → Broyage → Mise en forme → Frittage

Les différentes étapes de la technologie céramique sont décrites ci-après de manière succincte :

### 1) Le mélange

Après pesées, les divers constituants de départ sont mélangés intimement en milieu soit sec, soit humide.

### 2) Le chamottage

Le but de cette opération est multiple. Il permet de décomposer les hydroxydes, carbonates, etc.... Sans ce chamottage les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient ainsi influencer défavorablement la microstructure de la céramique (fêlures, bulles, etc...). Par ailleurs, pendant le chamottage, la réaction entre les constituants se produit partiellement ou entièrement.

### 3) Le broyage

Cette étape effectuée en milieu sec ou humide conduit à l'obtention de grains fins et permet d'optimiser la surface spécifique du matériau.

### 4) La mise en forme

La forme de la céramique dépend de l'usage désiré. La mise en forme est réalisée par pressage à froid.

### 5) Le frittage

Le frittage est un processus d'élaboration des céramiques particulièrement complexe, il n'est donc pas étonnant qu'il ait reçu de nombreuses définitions. Il s'agit d'une transformation qui conduit à une réduction de la surface spécifique par formation de joints de grains au cours d'un traitement thermique effectué à une température inférieure à la température de fusion de l'échantillon. En fait le frittage met en jeu un transfert de matière. Il a trois effets :

- une consolidation du matériau,
- une densification par diminution de la porosité,
- une croissance des grains.

Chapitre II

-----

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II-A) SYNTHESE DES MATERIAUX

1) Produits de départ

Les produits de départ sont des produits MERCK (pureté supérieure à 99,9 %) ou PROLABO (pureté supérieure à 99%) (Tableau III). Les oxydes et carbonates sont portés pendant 15 heures à 150°C afin d'éliminer toute trace d'eau puis conservés en dessiccateur.

TABLEAU III

Produits de départ.

Produits "MERCK"	Produits "PROLABO"
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{MgCO}_3$
$\text{CaCO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
$\text{MoO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{SnO}_2$	$\text{ZnO}$
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\text{WO}_3$	$\text{BaCO}_3$
	$\text{PbO}$

2) Préparation des poudres (ou "chamottage")

Les réactions à l'état solide sont effectuées, après broyage des produits de départ en présence d'acétone, à l'air, en nacelle, soit d'alumine, soit de platine, à des températures comprises entre 700 et 1200°C.



Les compositions à base de PbO contiennent un excès de 1 % en poids de cet oxyde en raison de sa volatilité à haute température. De plus les échantillons sont placés dans un creuset de platine entouré de  $\text{PbTiO}_3$  (source de PbO), l'ensemble étant dans un creuset d'alumine muni d'un couvercle. Une perte de masse d'environ 1 % est détectée par pesées avant et après réaction.

### 3) Préparation des céramiques

Après chamottage, le composé est broyé en présence d'acétone au microbroyeur "FRITSCH" pendant 1 heure, puis pressé sous  $1,5 \text{ T.cm}^{-2}$  pendant 1 minute sous forme de disques de 8 ou 13 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. La pastille est soumise à une élévation de température de  $300 \text{ deg.h}^{-1}$  jusqu'au palier de frittage (15 mn à 15 heures selon les cas). Le refroidissement est effectué à une vitesse voisine de  $100 \text{ deg.h}^{-1}$ .

### 4) Cristallogénèse

Les monocristaux sont préparés par la méthode de flux. Le mélange (40~50 g) des produits de départ de composition  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_{\frac{3x}{2}}\text{O}_3$  ( $x = 0,16$  ou  $0,31$ ) et des solvants  $\text{LiBO}_2$  et  $\text{LiF}$  est porté à l'air à  $1200^\circ\text{C}$  en creuset de platine muni d'un couvercle. Le cycle de traitement thermique est donné à la figure 7.

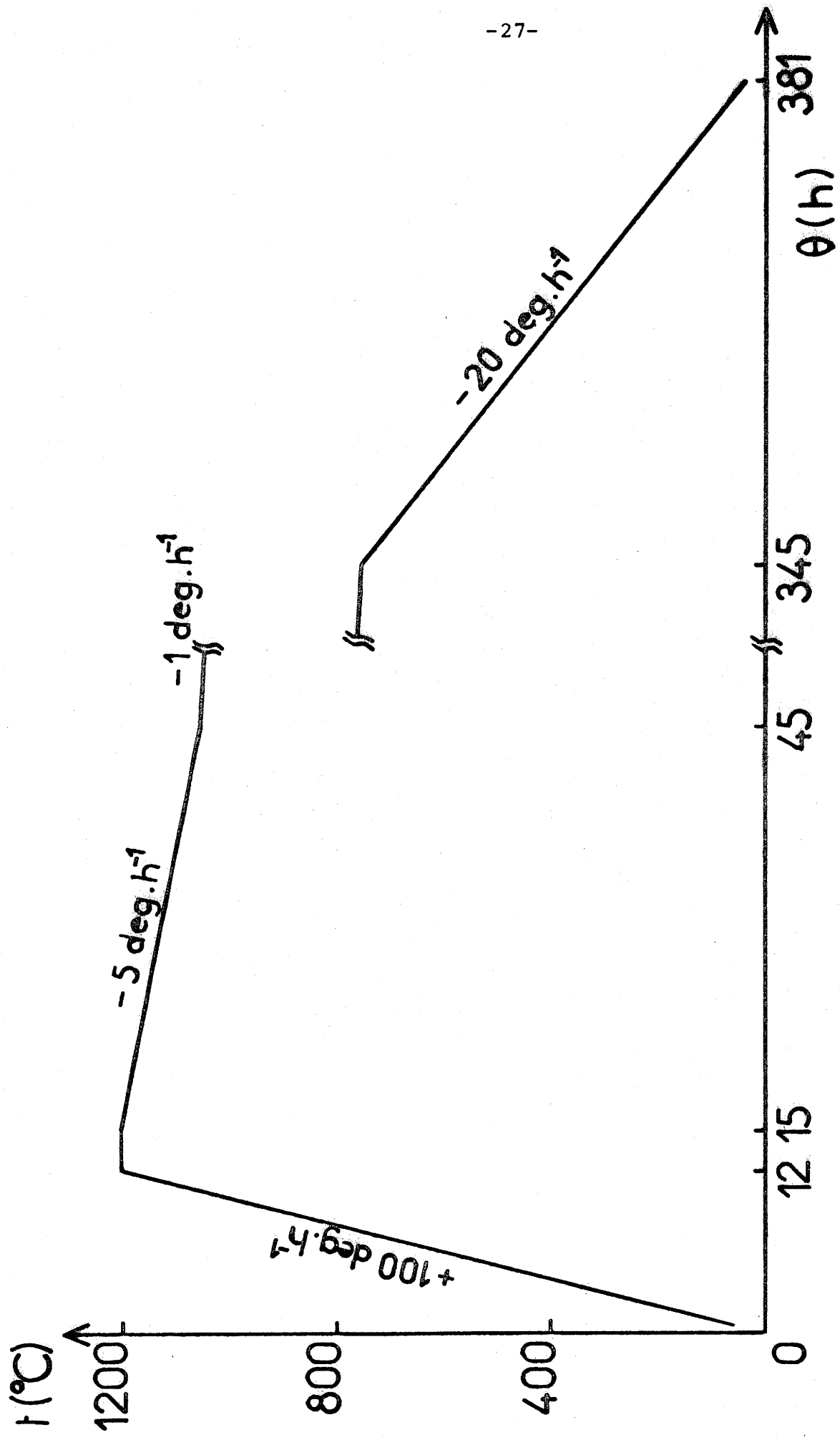


FIG. 7 : Cycle du traitement thermique pour cristal en développement.

## II-B) METHODES D'ANALYSE

### 1) Analyse radiocristallographique

#### a) Analyse sur poudre à température ambiante

L'analyse radiocristallographique sur poudre par diffractomètre à compteur est une méthode commode pour différencier les diverses phases d'un mélange et pour limiter leur domaine d'existence.

Les spectres de poudre sont réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre. Les diffractogrammes sont étalonnés à l'aide de silicium de haute pureté. Des spectres de Guinier-Hägg ont été également utilisés pour mettre en évidence les raies de faible intensité.

#### b) Analyse sur poudre à différentes températures

L'évolution thermique des spectres à poudre est suivie au moyen d'une chambre Guinier-Simon. Cet appareil permet l'enregistrement photographique en continu du spectre de diffraction X d'un échantillon en fonction de la température.

#### c) Analyse sur monocristal

Les études sur monocristal sont effectuées à l'aide de plusieurs techniques, conduisant à l'obtention de diagrammes de Laüe, de Bragg et de Weissenberg. Elles permettent la détermination du groupe d'espace et des paramètres de la maille élémentaire.

## 2) Analyse par microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est un outil d'analyse ponctuelle aussi bien qualitative que quantitative (à l'échelle du micron). Elle utilise l'émission des spectres X des atomes de l'échantillon après excitation par un faisceau d'électrons de haute énergie focalisé en une tache de 0,5  $\mu$  de diamètre.

L'analyse du titane et du tantale est réalisée à l'aide d'une sonde de type CAMEBAX dans les conditions suivantes :

Elément analysé	Témoin	Raie X analysée	Cristal analyseur	Tension d'accélération
Ti	Ti	K $\alpha$	PET	20 kV
Ta	Ta	L $\alpha$	LiF	30 kV

## 3) Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons secondaires émis lors du bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons accélérés. Ces électrons secondaires proviennent des chocs inélastiques entre les électrons incidents du faisceau et les électrons liés appartenant aux atomes de la cible.

L'examen micrographique des céramiques a été réalisé sur une surface brute de rupture à l'aide d'un microscope à balayage ETEC type AUTOSCAN sous tension d'accélération de 20 kV. La surface des échantillons isolants était préalablement métallisée au moyen d'une mince couche ( $e \approx 200 \text{ \AA}$ ) conductrice (Au-Pd). Celle-ci facilite l'évacuation, d'une part, de la chaleur due à l'échauffement sous l'action du faisceau

électronique, d'autre part, des électrons absorbés dans l'échantillon.

#### 4) Analyse thermique différentielle (A.T.D.) et microcalorimétrie

L'analyse thermique différentielle et la microcalorimétrie différentielle permettent de détecter des phénomènes thermiques (transitions de phases, points de fusion par exemple) et d'en préciser les températures correspondantes. La microcalorimétrie permet en outre de déterminer l'enthalpie et l'entropie des phénomènes thermiques.

Les cellules d'analyse thermique différentielle utilisées sont réalisées au Laboratoire. Les travaux sont effectués dans des tubes de platine, soit ouverts, soit scellés : les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $5 \text{ deg.mn}^{-1}$ .

#### 5) Dilatométrie

La dilatométrie permet de mesurer les variations de longueur d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une variation de température. Cette mesure permet d'accéder notamment au coefficient d'expansion thermique et au coefficient de retrait de l'échantillon. L'appareil utilisé est un dilatomètre différentiel de marque NETZSCH.

L'échantillon de départ est une poudre compactée par pastillage à froid sous forme d'un disque de 6 mm de diamètre et de 1 à 5 mm d'épaisseur. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $10 \text{ deg.mn}^{-1}$ .

## II-C) DETERMINATION DES DENSITES

La détermination des densités est réalisée par la méthode de la poussée hydrostatique mise au point au Laboratoire. Le liquide utilisé est soit l'eau, soit le bromobenzène, soit l'orthophtalate de diéthyle (4).

## II-D) MESURES DIELECTRIQUES

### 1) Pose des électrodes sur l'échantillon

Les mesures de la constante diélectrique relative réelle  $\epsilon'_r$  sont effectuées aussi bien sur des céramiques que sur monocristal. Les faces circulaires de l'échantillon sont polies puis recouvertes d'électrodes conductrices (Au ou Ag) obtenues soit par pulvérisation cathodique, soit par dépôt d'une fine couche par l'intermédiaire d'une laque.

### 2) Etude de la constante diélectrique relative réelle en fonction de la température ou de la fréquence

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont de Schering utilisant une méthode de zéro (pont automatique de capacité, WAYNE KERR B 906) à des fréquences comprises entre 100 Hz et 10 kHz (Fig. 8).

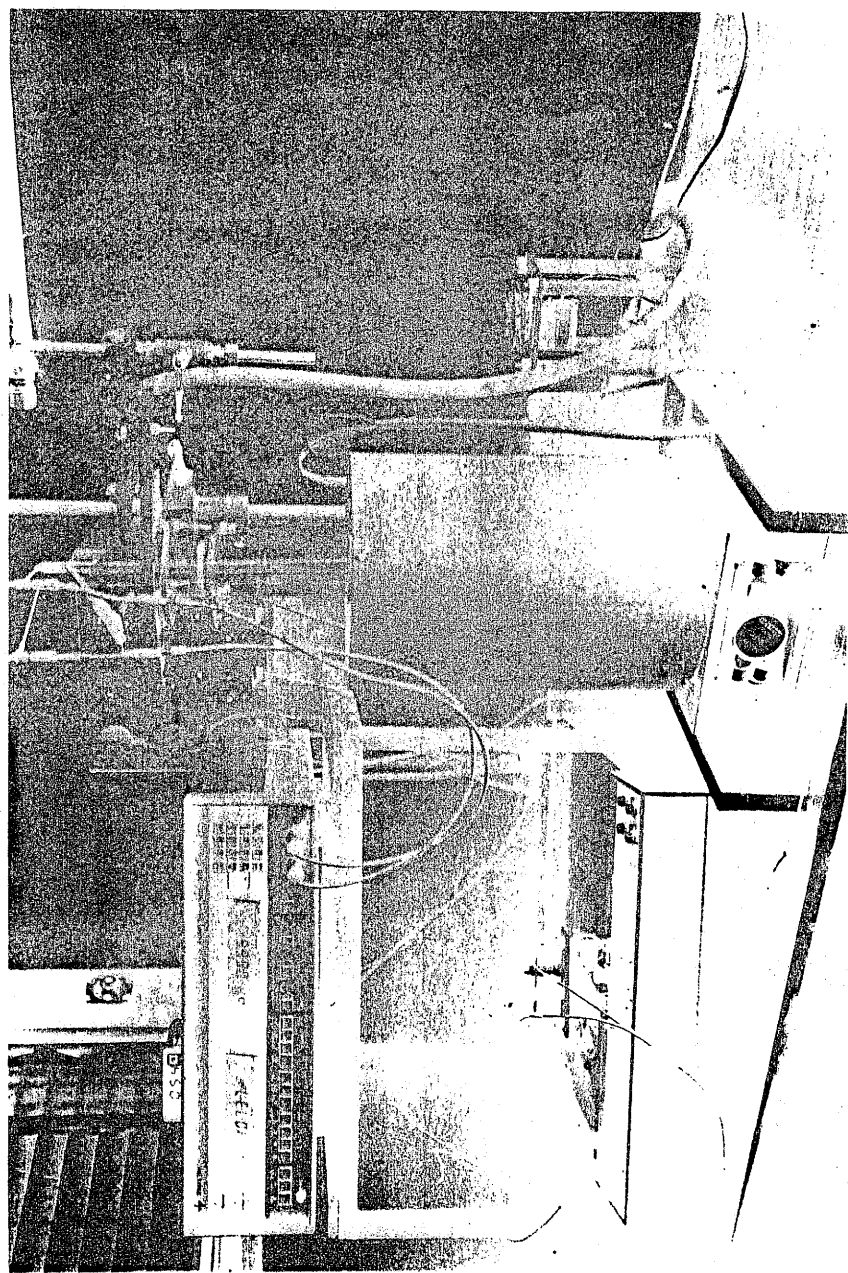


FIG. 8 : Appareillage de mesures diélectriques.

### 3) Cellule de mesure

Pour assurer parfaitement le contact électrique l'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques, créant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'une cloche en silice qui permet de réaliser les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

Les évolutions thermiques de la capacité, du facteur de dissipation et de la conductance du matériau sont mesurées de 20 à 900°C et à des fréquences de 100 Hz à 10 kHz. Dans tous les cas, pour un même échantillon, des mesures à température croissante sont suivies de mesures à température décroissante, ce qui permet d'apprécier la reproductibilité des courbes à ±10 deg. près et de détecter d'éventuelles hystérèses thermiques.

### 4) Détermination de $\epsilon'_r$ et de $\epsilon''_r$

Les mesures de capacité et du facteur de dissipation permettent la détermination des valeurs de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$ .

La capacité du condensateur avec diélectrique a pour valeur :  $C_x = \epsilon'_r C_o + C_p$

avec  $C_o$  = capacité de la cellule

$C_p$  = capacité des armatures sans échantillon + capacités parasites dues à l'effet de bord

$\epsilon'_r$  = constante diélectrique relative réelle

$C_o = \epsilon_o \frac{S}{e}$  (S et e sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon).



Les valeurs des constantes diélectriques relatives réelle et imaginaire sont données par les expressions suivantes :

$$\epsilon_r' = \frac{C_x - C_p}{C_0}$$

$$\epsilon_r'' = \frac{D_x C_x - D_p C_p}{C_0}$$

$C_x$ ,  $D_x$ ,  $C_p$  et  $D_p$  sont les valeurs de la capacité et du facteur de dissipation avec ou sans diélectrique. Le facteur de dissipation ou  $\text{tg } \delta$  est le rapport entre  $\epsilon_r''/\epsilon_r'$ .

## II-E) SPECTRE DE RESONANCE MÖSSBAUER

Le spectre Mössbauer a été obtenu à l'aide d'un spectromètre ELSCINT à transmission avec accélération constante utilisant une source  $^{57}\text{Co}$  (matrice Rh) travaillant à température ambiante.

L'échantillon étudié, de composition  $\text{PbTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ , a été préparé à partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  en tenant compte de la forte absorption due au plomb (5). Il contenait 0,2 mg de  $^{57}\text{Fe}$  par  $\text{cm}^2$ . Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant des profils de raies lorentziens. Les déplacements isomères sont donnés par rapport au fer métallique à température ambiante.

II-F) SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

---

La RMN de  ${}^7\text{Li}$  a été étudiée à 14 MHz sur des échantillons polycristallins pour des températures comprises entre -60 et +180°C. Le spectromètre à onde continue était couplé à un aimant assurant une homogénéité  $\Delta H/H$  de  $10^{-5}$  dans le volume étudié. Les deux champs de modulation successivement utilisés (0,72 et 2,4 G) ont permis d'évaluer l'influence de la technique de détection sur la forme et la largeur des raies de résonance.

Pour le lithium, qui possède un spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$  et un moment quadropolaire, le spectre de résonance quadropolaire peut se répartir sur trois raies correspondant aux transitions  $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  et  $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$ . Le rapport signal/bruit diminue en conséquence et impose de ce fait l'utilisation d'un fort champ de modulation. Des corrections s'avèrent nécessaires ainsi pour une détermination expérimentale correcte du second moment.

L'expression corrigée du second moment  $M_{2\text{corr.}}$  s'écrit (6) :

$$M_{2\text{corr.}} = M_2 - \frac{H_m^2}{4}$$

où  $M$  est la valeur déduite du spectre expérimental (en  $G^2$ ) et où  $H_m$  est la valeur du champ de modulation utilisé (en G).

Le système de détection synchrone de l'appareillage conduit en fait à l'obtention du signal dérivé et l'expression du second moment devient :

$$M_2 = \frac{\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} h^3 f'(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} h f'(h) dh}$$

où  $h$  représente l'écart algébrique en Gauss compté à partir du champ de résonance  $H_0$ .  $f'(h)$  est le signal détecté.

Le second moment expérimental s'obtient par le relevé point par point de la forme de raie et par le traitement par un programme de calcul mis au point au Laboratoire par SENEGAS et SAUX.

Chapitre III

-----

PROPRIETES FERROELECTRIQUES DE PHASES DEFICITAIRES

EN OXYGENE DERIVEES DE  $\text{PbTiO}_3$

Au cours des vingt dernières années, un grand nombre de travaux ont été effectués sur des perovskites  $AMO_{3-y}$  déficitaires en oxygène (7 à 9). En particulier des études HRTEM ont montré que la grande variété d'ordre lacunaire, lorsque  $y$  croît de 0 à 0,5, est reliée à la nature des cations  $M^{n+}$  (10 à 15). L'influence des lacunes anioniques sur le réseau cristallin a été également précisée sur le plan de recherches physico-chimiques telles que les propriétés de transport, la catalyse ou l'électrocatalyse (16 à 20).

Les propriétés diélectriques et ferroélectriques de perovskites stoechiométriques ont été largement étudiées (21). Par exemple  $BaTiO_3$  constitue la composition de base d'un grand nombre de matériaux diélectriques pour condensateurs;  $PbTiO_3$  et ses dérivés (PZT, PLZT) présentent un grand intérêt pour des applications piézoélectriques ou pyroélectriques (22).

Très peu de perovskites ferroélectriques non-stoechiométriques ont été antérieurement signalées. Citons cependant :

- l'extension du domaine de température de la phase ferroélectrique de  $PbZrO_3$  par augmentation de concentration en lacunes d'oxygène (23),
- l'introduction simultanée d'ions  $K^+$  et de lacunes d'oxygène dans  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  a permis de supprimer la phase pyrochlore parasite qui se forme systématiquement lors de la préparation du composé stoechiométrique (24).

Dans les deux cas, la gamme de non-stoechiométrie est très étroite.

III-A) TENTATIVE DE SYNTHÈSE DE PHASES PEROVSKITES

FERROELECTRIQUES NON-STOECHIOMETRIQUES

Un grand nombre d'essais ont été réalisés à partir des perovskites stoechiométriques ferroélectriques suivantes :  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  (Tableau IV). Les seuls résultats positifs concernent des compositions obtenues à partir de  $\text{PbTiO}_3$ . Une étude détaillée a alors été entreprise sur les phases non-stoechiométriques ferroélectriques existant au sein du système  $\text{PbTiO}_3$ - $1/2\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{CaTiO}_3$ - $1/2\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

III-B) PHASES FERROELECTRIQUES NON-STOECHIOMETRIQUES DU

SYSTEME  $\text{PbTiO}_3$ - $1/2\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{CaTiO}_3$ - $1/2\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Les deux droites de compositions  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbFeO}_{2,5}$  et  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{CaFeO}_{2,5}$  ont été étudiées dans un premier temps. Les lacunes anioniques sont obtenues par remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  soit dans  $\text{PbTiO}_3$ , soit dans la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  où  $\text{Pb}^{2+}$  est remplacé par  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\text{CaFeO}_{2,5}$  (ou  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) possède la structure brownmillérite qui peut être considérée comme une perovskite lacunaire en oxygène  $\text{CaFeO}_{2,5} \square_{0,5}$  ( $y = 0,5$ ). Des solutions solides entre la brownmillérite et diverses perovskites ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  par exemple) avaient été étudiées antérieurement ; un modèle de non-stoechiométrie avait été proposé (25).  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a fait l'objet de très peu de publications. Il présente cependant une certaine analogie structurale avec la brownmillérite (26, 27).

TABLEAU IV

Tentatives de synthèses de phases perovskites ferroélectriques non-stoechiométriques

OXYDES STOECHIOMETRIQUES DE DEPART	COMPOSITIONS PREPAREES	COMPOSITIONS DE LA PHASE PURE
KNbO <sub>3</sub>	$K(Nb_{1-x}Al_x)O_{3-x}$ (0 < x ≤ 0,3)	x = 0
	$K(Nb_{1-2x}Ti_{2x})O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,15)	x = 0
	$K(Nb_{1-x}Fe_x)O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,15)	x = 0
	$K(Nb_{1-2x/3}Zn_{2x/3})O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0
	$K(Nb_{1-2x}Sn_{2x})O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,05)	x = 0
BaTiO <sub>3</sub>	$Ba(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-x/2}$ (0 ≤ x ≤ 1)	x = 0
	$Ba(Ti_{1-x}In_x)O_{3-x/2}$ (0 ≤ x ≤ 0,2)	x = 0
	$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-x}Nb_x)O_{3+x/2}$ (0 ≤ x ≤ 0,2)	x = 0
PbTiO <sub>3</sub>	$Pb(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-x/2}$ (0 ≤ x ≤ 0,2)	x = 0
	$Pb(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0
	$Pb(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-x/2}$ (0 ≤ x ≤ 1)	0 ≤ x ≤ 0,25
	$(Pb_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-x/2}$ (0 ≤ x ≤ 1)	0 ≤ x ≤ 0,15
	$Pb(Ti_{1-x}Zn_x)O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0
	$Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,2)	0 ≤ x ≤ 0,10
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Pb(Fe_{1/2+x}Nb_{1/2-x})O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0
	$Pb_{1-x}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	$Pb(Fe_{2/3+x}W_{1/3-x})O_{3-3x/2}$ (0 ≤ x ≤ 0,07)	x = 0
	$Pb_{1-x}(Fe_{2/3-2x/3}W_{1/3+2x/3})O_3$ (0 ≤ x ≤ 0,1)	x = 0

### 1) Etude radiocristallographique

Une étude par diffraction X a permis de mettre en évidence un domaine d'existence d'une phase quadratique perovskite provenant d'une légère distorsion de la maille cubique prototype (Fig. 9). Les deux solutions solides appartenant aux deux droites de compositions préalablement envisagées comportent les formules  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) et  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ).

Les figures 10 et 11 montrent la variation en composition des paramètres cristallins  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume  $V$  de la maille élémentaire. La diminution de  $c/a$  implique un aplatissement de l'octaèdre le long de la direction  $[001]$ . La décroissance de  $V$  avec  $x$  résulte de la formation de sites tétraédriques moins volumineux qui apparaissent généralement dans les perovskites déficitaires en oxygène contenant du fer (voir ci-dessous la discussion sur les résultats de la spectroscopie Mössbauer) (7).

### 2) Etude du spectre de résonance Mössbauer

Les données expérimentales obtenues par résonance Mössbauer pour la composition limite  $\text{PbTi}_{0,750}\text{Fe}_{0,250}\text{O}_{2,875}$  ( $x = 0,25$ ) sont reportées au tableau V. Comme l'a montré une étude magnétique (la température de Néel de cette phase est inférieure à  $-196^\circ\text{C}$ ), le spectre obtenu à température ambiante est caractéristique d'un comportement paramagnétique et présente deux doublets (Fig. 12). Les valeurs des déplacements isomériques  $\delta$  correspondent à des sites de symétrie  $O_h$  et  $T_d$ , bien que ces valeurs soient légèrement plus élevées que celles des composés homologues du calcium (28). Ce résultat est en bon accord avec la plus faible covalence des liaisons (Fe-O) dans le composé du plomb ; il peut être aussi relié à des distances (Fe-O) plus longues et à la plus forte électronégativité du plomb par rapport au calcium. Les valeurs relativement fortes de l'éclatement quadrupolaire  $\Delta$  montrent que les deux sites sont distordus.



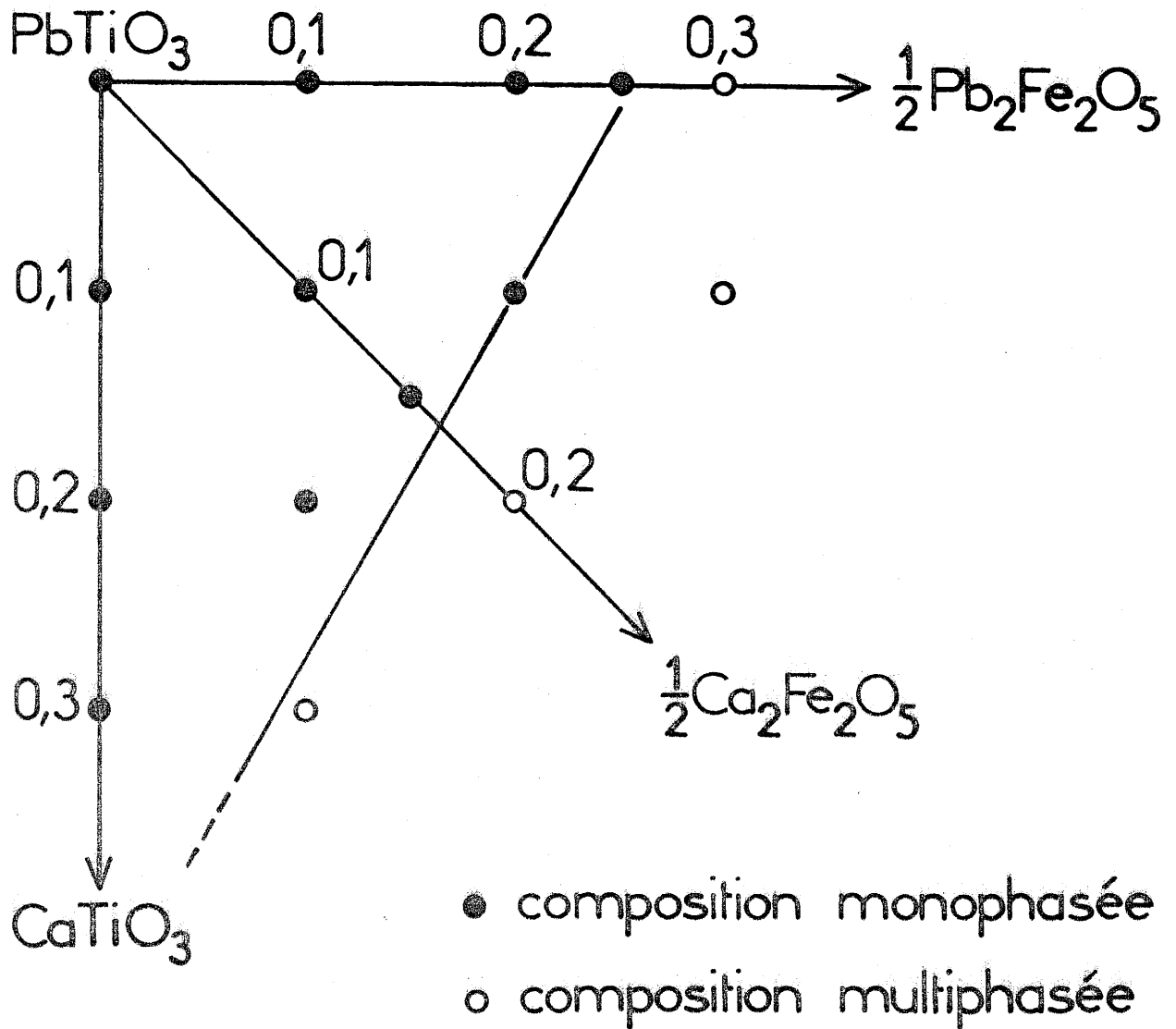


FIG. 9 : Domaine des solutions solides de type  $\text{PbTiO}_3$  non-stoechiométriques dans le système  $\text{PbTiO}_3$ - $1/2\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{CaTiO}_3$ - $1/2\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

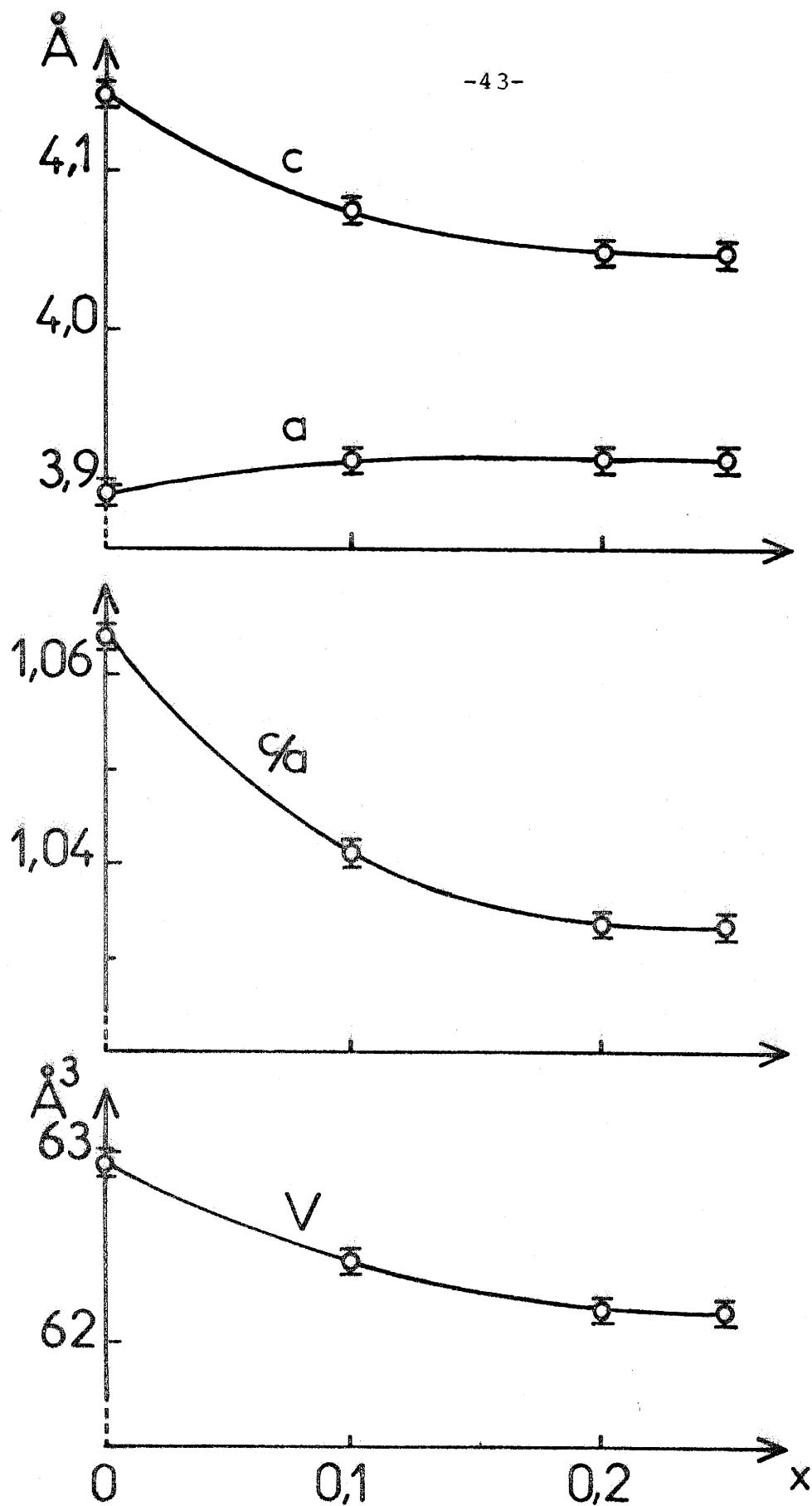


FIG. 10 : Variation en composition des paramètres cristallins a et c, du rapport c/a et du volume V de la maille élémentaire pour les solutions solides de type  $PbTiO_3$  dans le système  $Pb(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-x/2}$ .

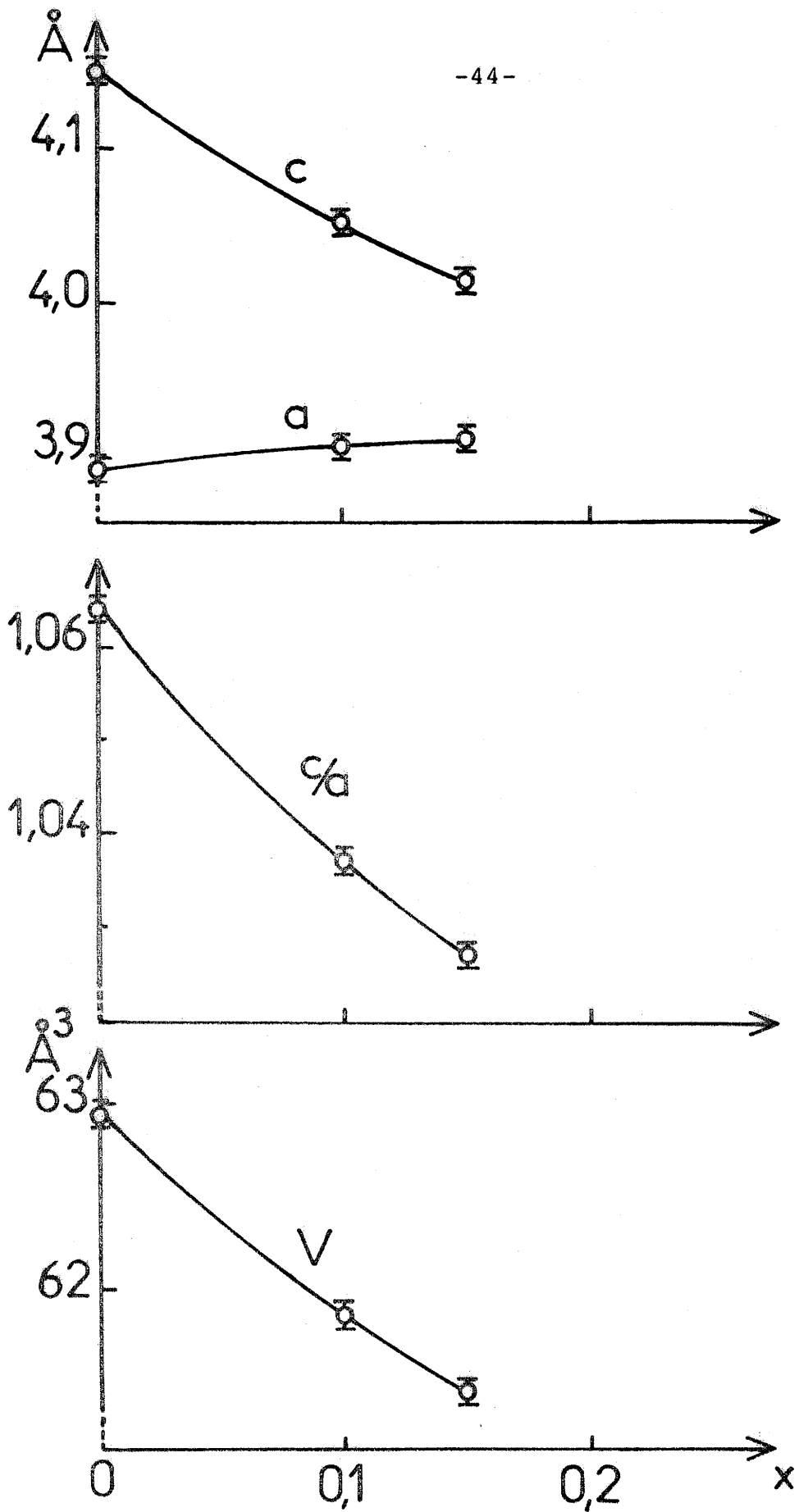


FIG. 11 : Variation en composition des paramètres cristallins a et c, du rapport c/a et du volume V de la maille élémentaire pour les solutions solides de type  $\text{PbTiO}_3$  dans le système  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$ .

TABLEAU V

Paramètres Mössbauer de  $\text{PbTi}_{0,75} \text{Fe}_{0,25} \text{O}_{2,875}$  à 20°C.

	$\delta$ ( $\pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$ )	$\Delta$ ( $\pm 0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ )	DISTRIBUTION CATIONIQUE (%)
$O_h$	0,44	0,48	60
$T_d$	0,27	0,53	40

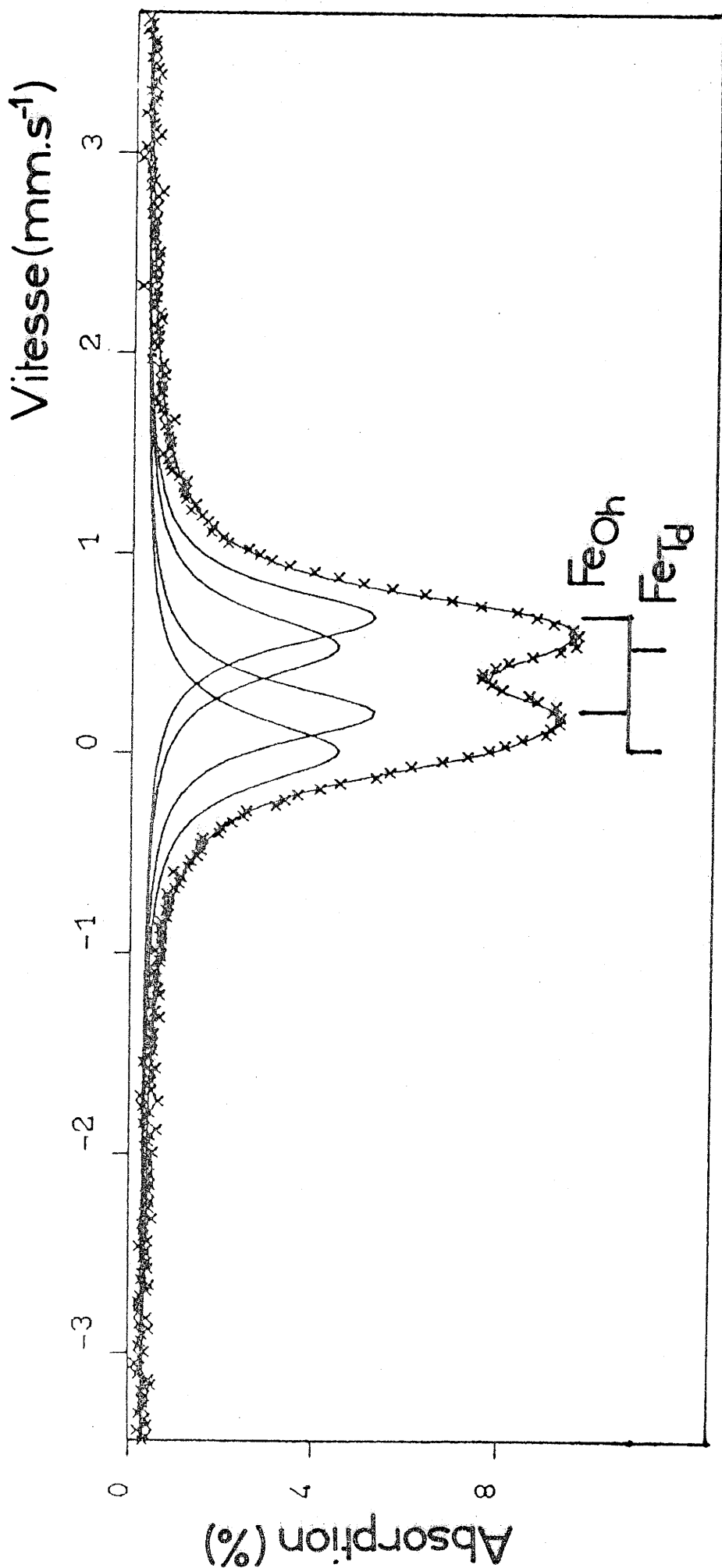


FIG. 12 : Spectre de résonance Mössbauer de  $\text{PbTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{2,875}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Le calcul des surfaces des raies du spectre montre que 60 % des atomes de fer occupent les sites  $O_h$  et 40 % les sites  $T_d$ . La distribution cationique peut ainsi s'écrire :  $Pb(Ti_{0,75}Fe_{0,15})O_h(Fe_{0,10})T_dO_{2,875}$  impliquant que seul le fer est localisé en site tétraédrique.

L'ordre des lacunes est très voisin de celui trouvé dans les phases  $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2}$  et  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2}$  qui avaient fait l'objet d'études antérieures (28, 29). Le pourcentage de sites  $T_d$  par mole (10 % dans ce cas) est ici légèrement supérieur à celui de ces phases (voir Fig. 6 dans (30)). Cet effet provient vraisemblablement du traitement thermique des échantillons étudiés ici : effectué à plus basse température, il provoque un ordre des lacunes plus important le long des rangées. Les lacunes d'oxygène provoquent de toute façon un ordre à courte distance donnant naissance à des sites tétraédriques occupés par les atomes de fer comme dans les systèmes homologues du calcium et du lanthane (28, 29).

### 3) Etude des transitions de phases

L'étude des transitions de phases a été effectuée par diffraction X et par mesures diélectriques :

- la variation thermique des paramètres de la maille élémentaire montre que la distorsion quadratique décroît avec la température pour donner naissance à la phase cubique. Un exemple de la transition quadratique-cubique est donné à la figure 13 pour la composition  $Pb(Ti_{0,80}Fe_{0,20})O_{2,90}$ . Cette transition, avec changement de système cristallin, est de type ferroélastique-prototype (2).

- une anomalie diélectrique a été observée pour chaque composition. La température à laquelle le maximum de  $\epsilon'_r$  est associé à un minimum de  $\text{tg } \delta$ , correspond à la température de Curie ferroélectrique  $t_C$ . La figure 14 montre, à titre d'exemple, la variation thermique de  $\epsilon'_r$  pour une céra-

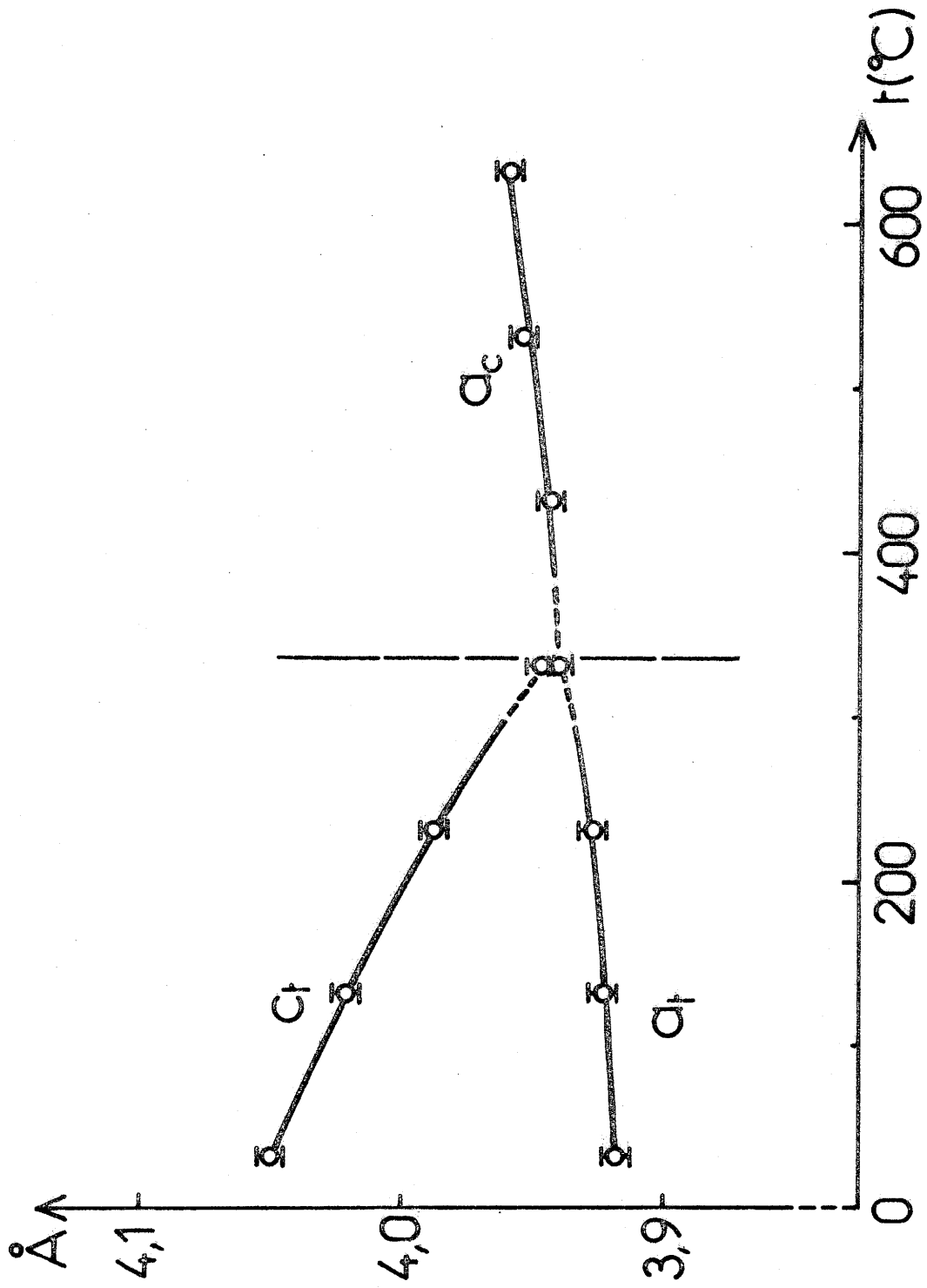


FIG. 13 : Variation thermique des paramètres de la maille élémentaire de  $Pb(Ti_{0,80}Fe_{0,20})O_{2,90}$ .

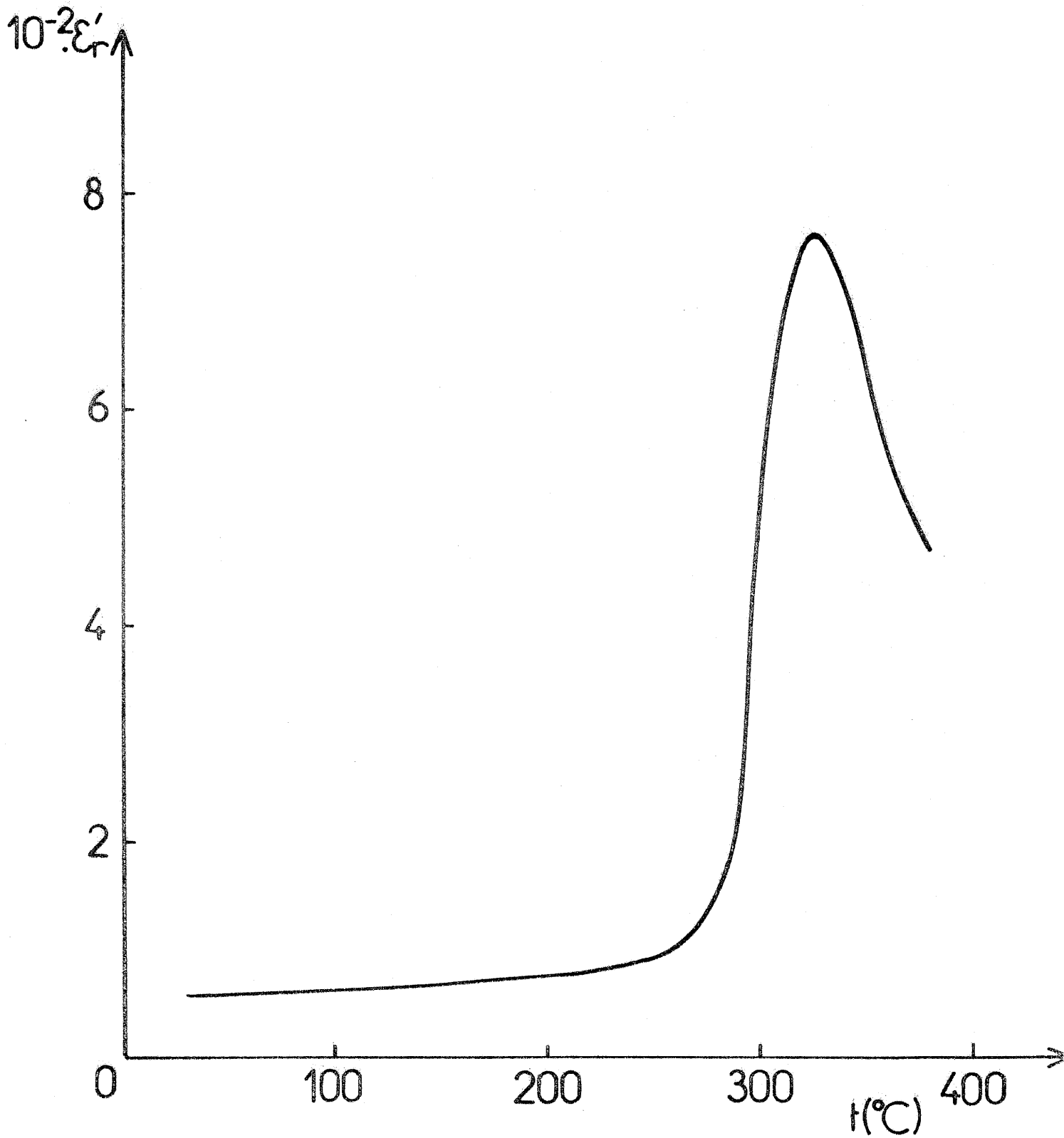


FIG. 14 : Variation thermique de  $\epsilon'_r$  pour une céramique de composition  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,80}\text{Fe}_{0,20})\text{O}_{2,90}$ .



mique de composition  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,80}\text{Fe}_{0,20})\text{O}_{2,90}$ . La coïncidence entre les températures de Curie ferroélastique et ferroélectrique implique un couplage entre ces propriétés.

La température de Curie décroît lorsque la composition s'écarte de  $\text{PbTiO}_3$ . La plus faible valeur de  $t_C$  ( $t_C = 325^\circ\text{C}$ ) est obtenue pour la composition limite  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})\text{O}_{2,875}$  du système  $\text{PbTiO}_3$ - $1/2\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . La figure 15 montre la variation de  $t_C$  avec la composition. Les résultats relatifs à  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  sont reportés sur cette même figure ; ils sont en bon accord avec ceux des auteurs antérieurs (31, 32). Les variations sont voisines pour les trois solutions solides envisagées.

Plusieurs explications peuvent être apportées à la décroissance de  $t_C$  avec  $x$  :

- pour  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , elles résultent simultanément de la diminution de taille du gros cation divalent et de l'absence de doublet non engagé dans  $\text{Ca}^{2+}$ ,
- pour  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x}\square_{x/2}$ , la formation de tétraèdres ( $\text{FeO}_4$ ) annule partiellement l'influence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le comportement ferroélectrique, ces cations ne pouvant plus se déplacer dans les sites  $T_d$  relativement petits. De plus le nombre de cations  $\text{Ti}^{4+}$  décroît avec  $x$ . Ces deux effets sont responsables de la diminution de  $t_C$ ,
- pour  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}\square_{x/2}$ , il n'est pas évident que les effets dûs aux deux types de substitution précédents s'ajoutent. La plupart des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dont la taille est inférieure à celle de  $\text{Pb}^{2+}$  sont vraisemblablement localisés à proximité des tétraèdres, dans des sites de coordinence 10 (7, 33). La ferroélectricité provenant essentiellement du déplacement de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  dans les octaèdres ( $\text{MO}_6$ ), l'influence relative due à la substitution du calcium au plomb est ainsi affaiblie.

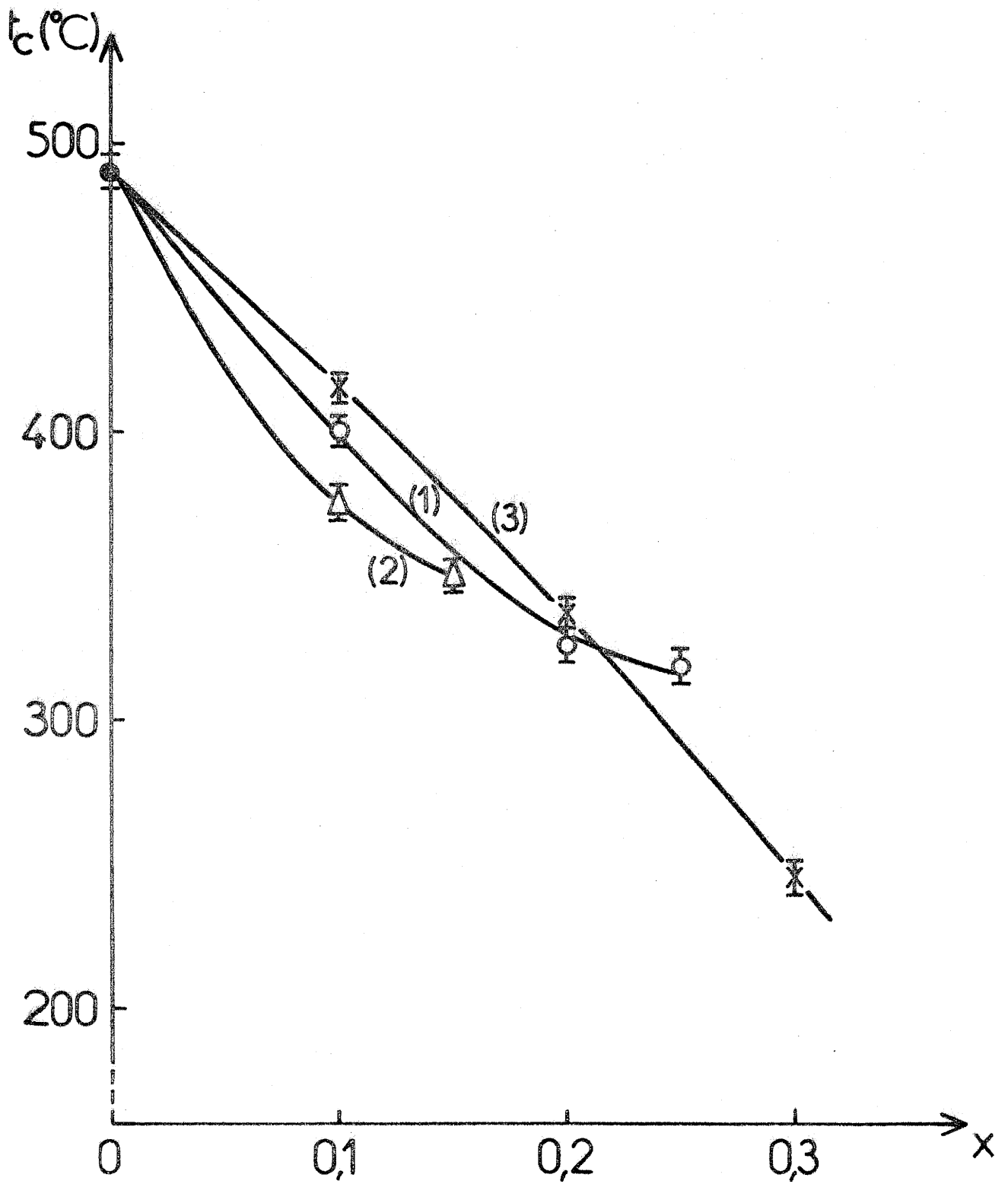


FIG. 15 : Variation de la température de Curie  $t_c$  avec la composition pour les solutions solides

- (1)  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$
- (2)  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$
- (3)  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  (32).

Chapitre IV

-----

LES PHASES NON-STOECHIOMETRIQUES DE TYPE  $\text{LiTaO}_3$

Le but de ce travail concerne la préparation et la caractérisation de phases non-stoechiométriques obtenues à partir de  $\text{LiTaO}_3$  par remplacement partiel de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Ta}^{5+}$  par des cations mono-, di-, tri-, tétra-, penta- ou hexavalents. Les températures de synthèse à l'état solide dépendent des éléments substitués :  $1000^\circ\text{C}$  pour le molybdène,  $1100^\circ\text{C}$  pour le tungstène et  $1200^\circ\text{C}$  pour les autres éléments. Ces températures relativement basses sont dues à la volatilité des oxydes de molybdène ou de tungstène. Le tableau VI résume l'ensemble des résultats obtenus : les systèmes étudiés, la formule des diverses solutions solides, le nombre de cations, l'écart à la stoechiométrie par motif  $\text{ABO}_3$ , la limite supérieure de la composition de chaque solution solide, l'écart maximal à la stoechiométrie et la température de Curie de cette composition limite. Le type de non-stoechiométrie, excès ou déficit cationique, et la formule réelle de chaque solution solide ainsi que sa limite ont été précisés par des études radiocristallographiques et par des mesures de densité (41).

Le composé  $\text{LiTaO}_3$  stoechiométrique présente une température de Curie  $t_C = 680^\circ\text{C}$ . Les mesures diélectriques réalisées sur des céramiques de compacités voisines de 0,85 ont permis de mettre en évidence pour chaque composition non-stoechiométrique un maximum de la permittivité associé à un minimum des pertes diélectriques ; la température correspond à la température de Curie ferroélectrique. Cette température de Curie a été également détectée sous la forme d'anomalies observées par micro-ATD ou microcalorimétrie.

IV-A) SUBSTITUTION PAR UN CATION MONOVALENT :  $\text{Li}^+$

Le tantalate  $\text{LiTaO}_3$  correspond à une composition particulière d'une phase non-stoechiométrique possédant un domaine d'existence étroit au sein du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ . La quantité maximale de lithium substituée au tantale est très faible et la température de Curie pratiquement inchangée (Tableau VI) (34).

IV-B) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS DIVALENTS :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

Les résultats obtenus au sein des systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$  sont résumés aux tableaux VI et VII.

Six solutions solides ont été mises en évidence. Le tableau VII donne la valeur des paramètres et du rapport  $c/a$  pour les compositions limites. La non-stoechiométrie apparaît soit par excès, soit par déficit cationique.

La figure 16 donne à titre d'exemple les variations thermiques de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  à 1 kHz pour la composition  $\text{Li}_{0,900}\text{Zn}_{0,133}\text{Ta}_{0,967}\text{O}_3$ . La figure 17 montre que la température de Curie croît dans le cas du magnésium ; elle décroît au contraire pour le zinc. Bien que possédant des tailles voisines, les cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  [ $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,720 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,745 \text{ \AA}$  en coordinence 6 (33)] donnent ainsi des différences notables. La cause de ces variations (localisation en site respectivement octaédrique ou tétraédrique) fera l'objet du chapitre V.

TABLEAU VI

Formules, écarts à la stoechiométrie  $\gamma$  et température de Curie  $t_C$  pour les compositions limites.

SYSTEMES	FORMULES	Nbre DE CATIONS PAR MOTIF	$\gamma$ : ECARTS A LA STOECHIOMETRIE PAR MOTIF	LIMITES SUPERIEURES DE X	LIMITES SUPERIEURES DE Y	$t_C$ POUR LA COMPOSITION LIMITE (°C)	Ref.
LiTaO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	$Li_{1+x}Ta_{1-\frac{x}{5}}O_3$	$2 + \frac{4x}{5}$	$+\frac{4x}{5}$	0,013	0,011	690	34
	$Li_{1-x}Mg_{3x}Ta_{1-x}O_3$	$2 + x$	$+x$	0,1	0,1	700	
	$Li_{1-x}Mg_{4x}Ta_{1-\frac{x}{3}}O_3$	2	0	0,2	0	730	
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO	$Li_{1-x}Mg_{\frac{x}{2}}TaO_3$	$2 - \frac{x}{2}$	$-\frac{x}{2}$	0,3	- 0,15	710	35
	$Li_{1-x}Zn_{3x}Ta_{1-x}O_3$	$2 + x$	$+x$	0,05	0,05	610	
	$Li_{1-x}Zn_{4x}Ta_{1-\frac{x}{3}}O_3$	2	0	0,4	0	520	
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO	$Li_{1-x}Zn_{\frac{x}{2}}TaO_3$	$2 - \frac{x}{2}$	$-\frac{x}{2}$	0,5	- 0,25	460	35
	$Li_{1-x}Al_{\frac{x}{3}}TaO_3$	$2 - \frac{2x}{3}$	$-\frac{2x}{3}$	0,2	- 0,133	635	36
	$Li_{1-x}Cr_{\frac{x}{3}}TaO_3$	$2 - \frac{2x}{3}$	$-\frac{2x}{3}$	0,2	- 0,133	630	36
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Li_{1+x}Fe_{3x}Ta_{1-2x}O_3$	$2 + 2x$	$+2x$	0,025	0,05	668	
	$Li_{1-x}Fe_{2x}Ta_{1-x}O_3$	2	0	0,05	0	657	36
	$Li_{1-x}Fe_{\frac{x}{3}}TaO_3$	$2 - \frac{2x}{3}$	$-\frac{2x}{3}$	0,2	- 0,133	560	
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Li_{1-x}In_{\frac{x}{3}}TaO_3$	$2 - \frac{2x}{3}$	$-\frac{2x}{3}$	0,2	- 0,133	545	36

TABLEAU VI (Suite)

Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	Li <sub>1+x</sub> Ti <sub>x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + x	+ x	0,14	0,14	0,14	205
	Li <sub>1+x</sub> Ti <sub>6x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> O <sub>3</sub>	2 + 2x	+ 2x	0,028	0,056		362
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>4x</sub> Ta <sub>1-3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,09	0		340
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>3x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{x}{2}$	- $\frac{x}{2}$	0,09	- 0,045		340
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>2x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{2x}{3}$	- $\frac{2x}{3}$	0,11	- 0,073		500
	Li <sub>1+x</sub> Zr <sub>x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + x	+ x	0,12	0,12		345
	Li <sub>1+x</sub> Zr <sub>6x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> O <sub>3</sub>	2 + 2x	+ 2x	0,02	0,04		375
	Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>4x</sub> Ta <sub>1-3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,02	0		590
	Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>3x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{x}{2}$	- $\frac{x}{2}$	0,06	- 0,03		580
	Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>2x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{2x}{3}$	- $\frac{2x}{3}$	0,09	- 0,06		545
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{4x}{5}$	- $\frac{4x}{5}$	0,127	- 0,101		510
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{5x}{7}$	+ $\frac{5x}{7}$	0,097	0,069		700
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> Mo <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,01	0		695
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	2 - x	- x	0,058	- 0,058		635
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{5x}{7}$	+ $\frac{5x}{7}$	0,097	0,069		535
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-2x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{x}{2}$	+ $\frac{x}{2}$	0,031	0,016		560
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> W <sub>4x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,014	0		530
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-7x</sub> W <sub>6x</sub> O <sub>3</sub>	2 - 2x	- 2x	0,016	- 0,032		545
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	2 - x	- x	0,246	- 0,246		615
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>6x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{10x}{11}$	- $\frac{10x}{11}$	0,379	- 0,345		595
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub>	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{7x}{8}$	- $\frac{7x}{8}$	0,139	- 0,122		585
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + x	+ x	0,14	0,14		205
	Li <sub>1+x</sub> Ti <sub>6x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> O <sub>3</sub>	2 + 2x	+ 2x	0,028	0,056		362
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>4x</sub> Ta <sub>1-3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,09	0		340
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>3x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{x}{2}$	- $\frac{x}{2}$	0,09	- 0,045		340
	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>2x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{2x}{3}$	- $\frac{2x}{3}$	0,11	- 0,073		500
	Li <sub>1+x</sub> Zr <sub>x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + x	+ x	0,12	0,12		345
	Li <sub>1+x</sub> Zr <sub>6x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> O <sub>3</sub>	2 + 2x	+ 2x	0,02	0,04		375
	Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>4x</sub> Ta <sub>1-3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,02	0		590
	Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>3x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{x}{2}$	- $\frac{x}{2}$	0,06	- 0,03		580
Li <sub>1-x</sub> Zr <sub>2x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{2x}{3}$	- $\frac{2x}{3}$	0,09	- 0,06		545	
LiTaO <sub>3</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{4x}{5}$	- $\frac{4x}{5}$	0,127	- 0,101		510
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{5x}{7}$	+ $\frac{5x}{7}$	0,097	0,069		700
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub>	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> Mo <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,01	0		695
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	2 - x	- x	0,058	- 0,058		635
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{5x}{7}$	+ $\frac{5x}{7}$	0,097	0,069		535
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-2x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 + $\frac{x}{2}$	+ $\frac{x}{2}$	0,031	0,016		560
Li <sub>2</sub> O-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub>	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-5x</sub> W <sub>4x</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0,014	0		530
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-7x</sub> W <sub>6x</sub> O <sub>3</sub>	2 - 2x	- 2x	0,016	- 0,032		545
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	2 - x	- x	0,246	- 0,246		615
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>6x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{10x}{11}$	- $\frac{10x}{11}$	0,379	- 0,345		595
	Li <sub>1-x</sub> Ta <sub>1-x</sub> W <sub>3x</sub> O <sub>3</sub>	2 - $\frac{7x}{8}$	- $\frac{7x}{8}$	0,139	- 0,122		585
	Li <sub>1+x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	2 + x	+ x	0,14	0,14		205

TABLEAU VII

Paramètres cristallins des phases des compositions limites pour les solutions solides de type  $\text{LiTaO}_3$  dans des systèmes  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  et  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ .

SYSTEMES	FORMULES	COMPOSITIONS LIMITES	PARAMETRES CRISTALLINS		
			a (Å)	c (Å)	c/a
$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MgO}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{3x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$	$\text{Li}_0,90\text{Mg}_0,30\text{Ta}_0,90\text{O}_3$	5,155	13,814	2,680
	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{4x/3}\text{Ta}_{1-x/3}\text{O}_3$	$\text{Li}_0,80\text{Mg}_0,27\text{Ta}_0,93\text{O}_3$	5,155	13,804	2,678
	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{TaO}_3$	$\text{Li}_0,70\text{Mg}_0,15\text{TaO}_3$	5,159	13,798	2,674
$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$	$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{3x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$	$\text{Li}_0,95\text{Zn}_0,15\text{Ta}_0,95\text{O}_3$	5,158	13,779	2,671
	$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{4x/3}\text{Ta}_{1-x/3}\text{O}_3$	$\text{Li}_0,60\text{Zn}_0,53\text{Ta}_0,87\text{O}_3$	5,170	13,823	2,674
	$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{TaO}_3$	$\text{Li}_0,50\text{Zn}_0,25\text{TaO}_3$	5,174	13,791	2,665



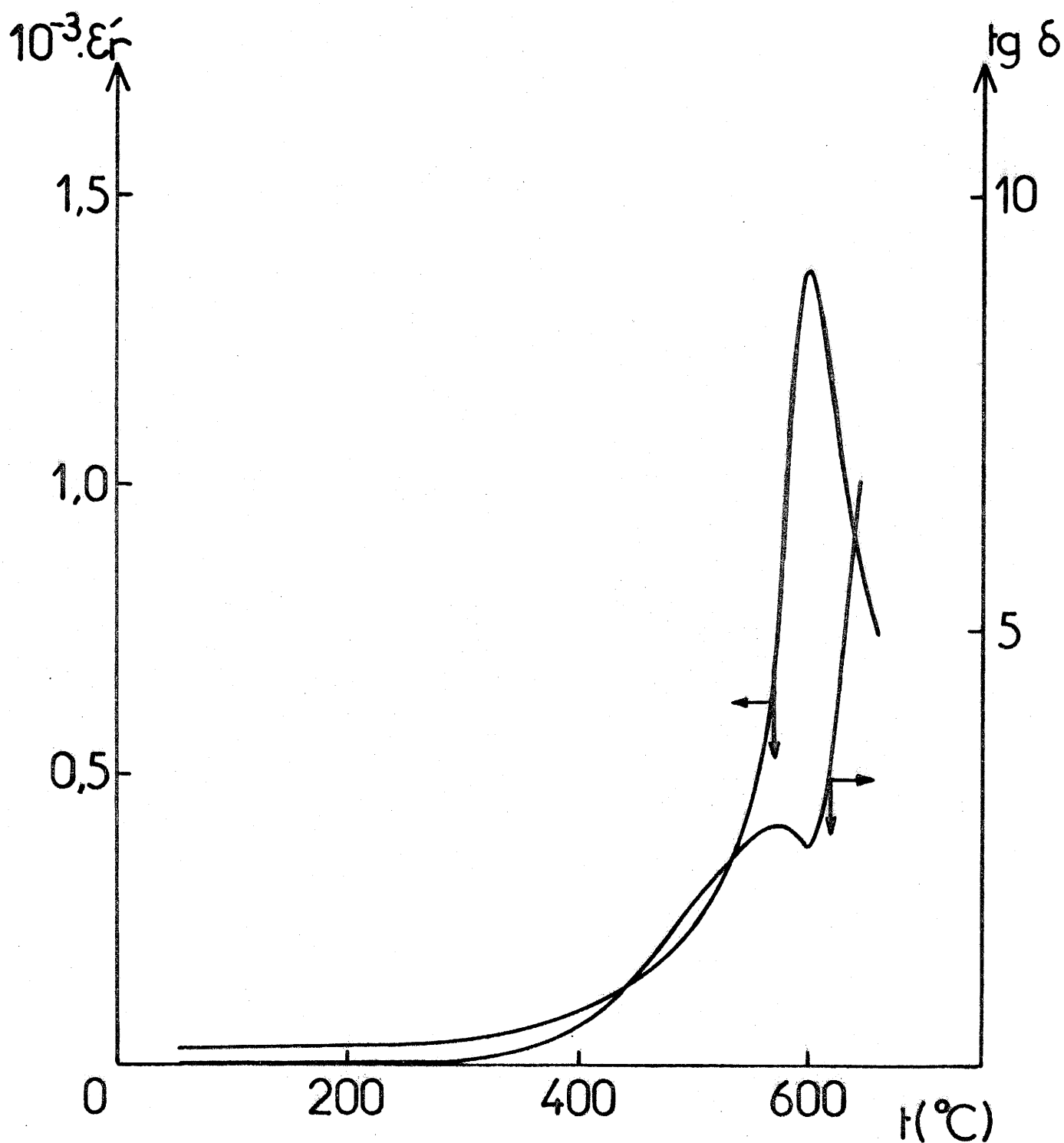


FIG. 16 : Variation thermique de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{Li}_{0,900}\text{Zn}_{0,133}\text{Ta}_{0,967}\text{O}_3$  (à 1 kHz).

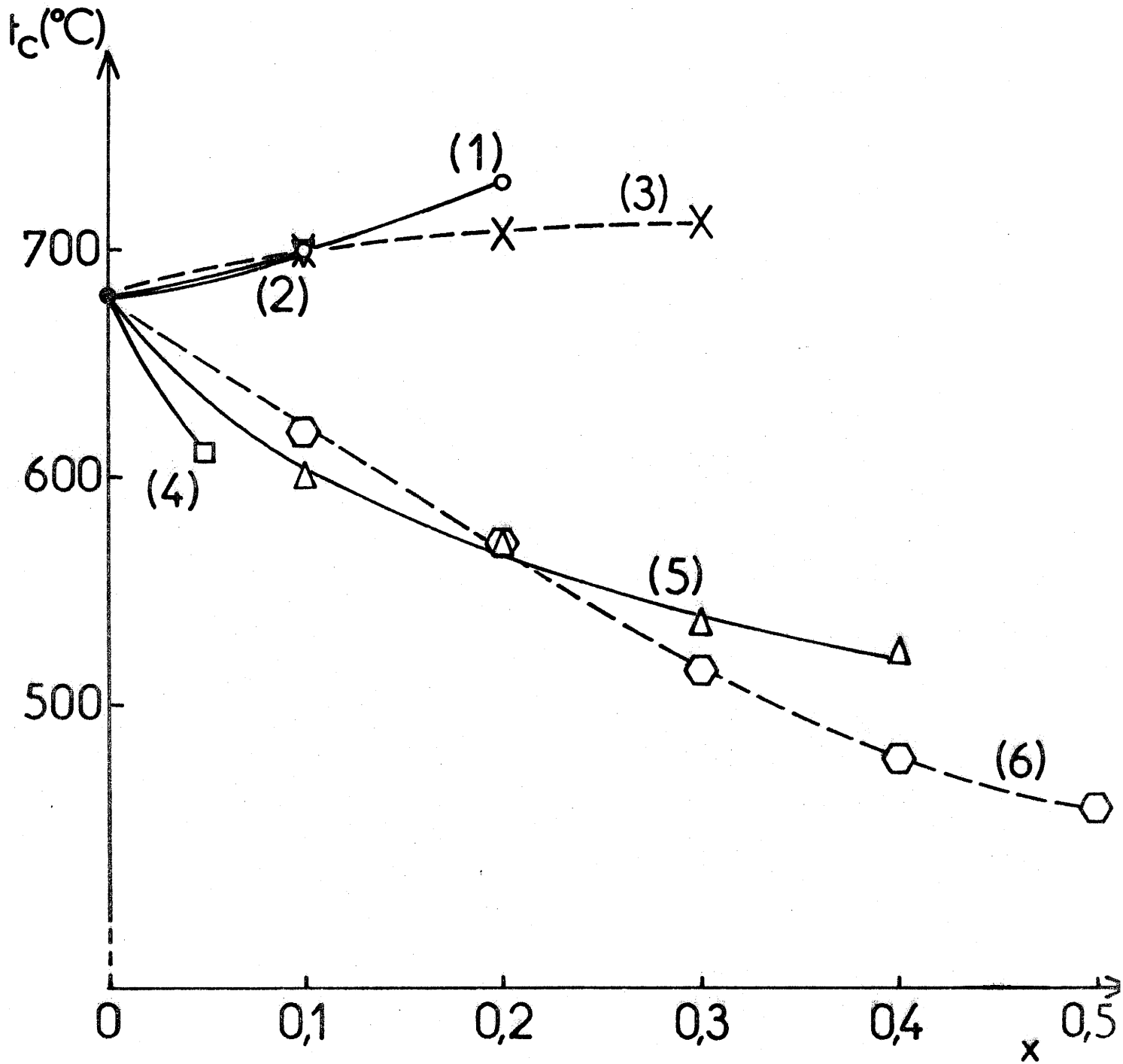
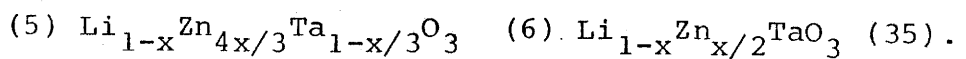
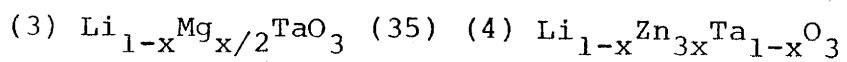
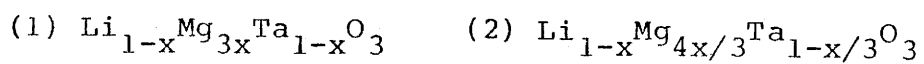
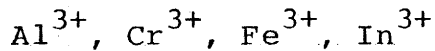


FIG. 17 : Variation de  $t_c$  avec la composition pour les solutions solides :



IV-C) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS TRIVALENTS :



Les résultats obtenus au sein des systèmes  $Li_2O-Ta_2O_5-M_2O_3$  ( $M = Al, Cr, Fe, In$ ) sont résumés au tableau VI.

Quatre solutions solides de composition

$(Li_{1-x}M_{x/3})TaO_3$  ( $x \leq 0,20$ ) ont été mises en évidence. Les figures 18, 19 et 20 montrent les variations en composition des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale, du volume de cette maille et du rapport  $c/a$ . La valeur de  $a$  diminue dans le cas du fer et de l'indium,  $c$  augmente avec  $x$  pour chaque solution solide. Le volume élémentaire décroît avec  $x$  dans le cas de l'aluminium, croît très légèrement pour le chrome et le fer, il augmente en revanche très fortement pour l'indium. Ces variations sont reliées à la croissance de la taille du cation de  $Al^{3+}$  à  $In^{3+}$  ( $r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$  ;  $r_{Cr^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$  ;  $r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$  ;  $r_{In^{3+}} = 0,79 \text{ \AA}$  en coordinence 6) (33).

La composition limite de chaque solution solide ( $x = 0,20$ ) correspond à un écart à la stoechiométrie de 0,133 par motif  $LiTaO_3$  conduisant ainsi à un nombre de lacunes octaédriques de 1,333 au lieu de 1 pour  $LiTaO_3$ .

La figure 21 donne à titre d'exemple les variations thermiques de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour la composition  $(Li_{0,800}In_{0,067})TaO_3$ . La température de Curie diminue avec  $x$  (Fig. 22). La plus grande décroissance est observée dans le cas de  $In^{3+}$  qui est le plus gros cation  $M^{3+}$ .

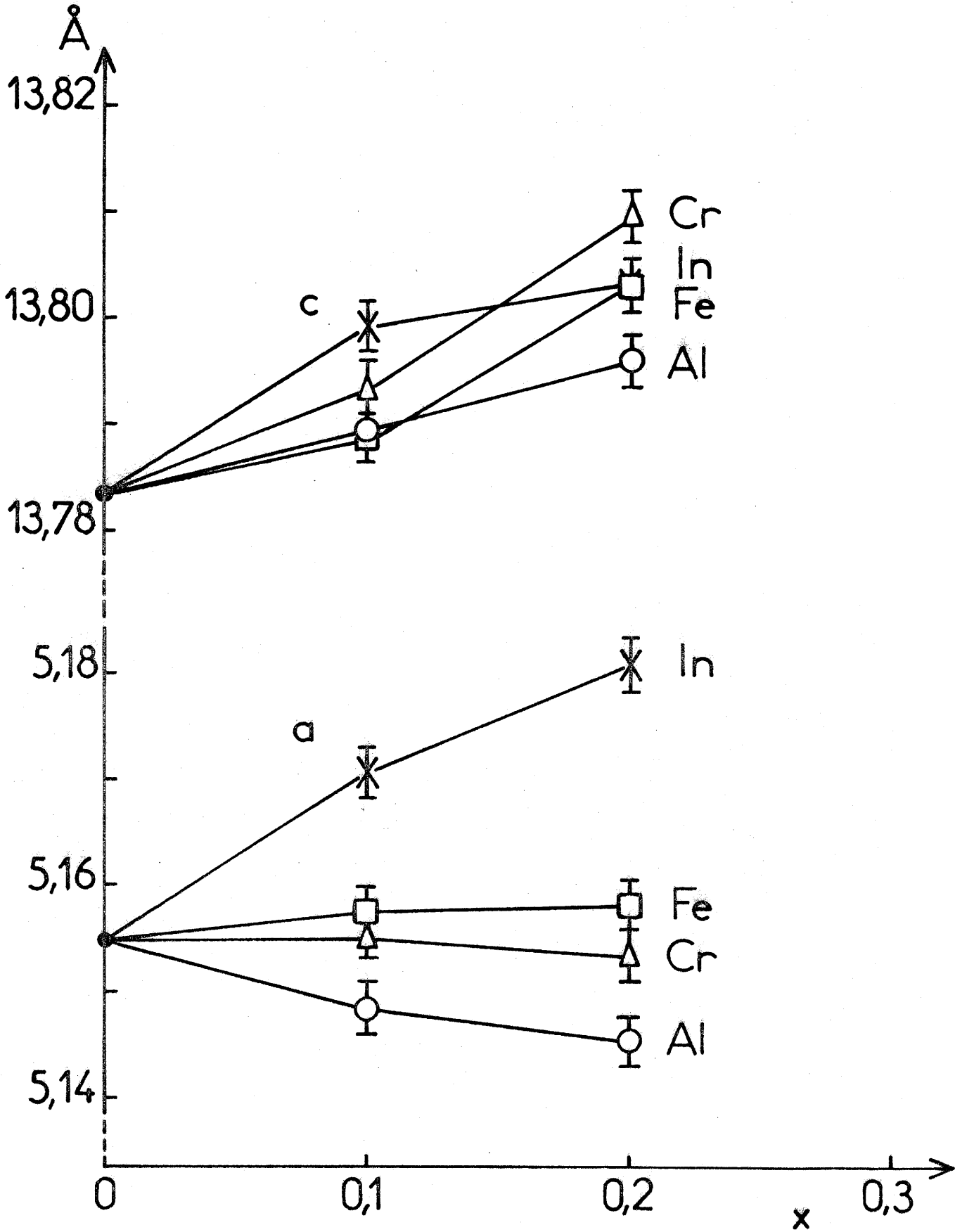


FIG. 18 : Variation des paramètres avec la composition pour les solutions solides  $(Li_{1-x}M_{x/3})TaO_3$  ( $M = Al, Cr, Fe, In$ ).

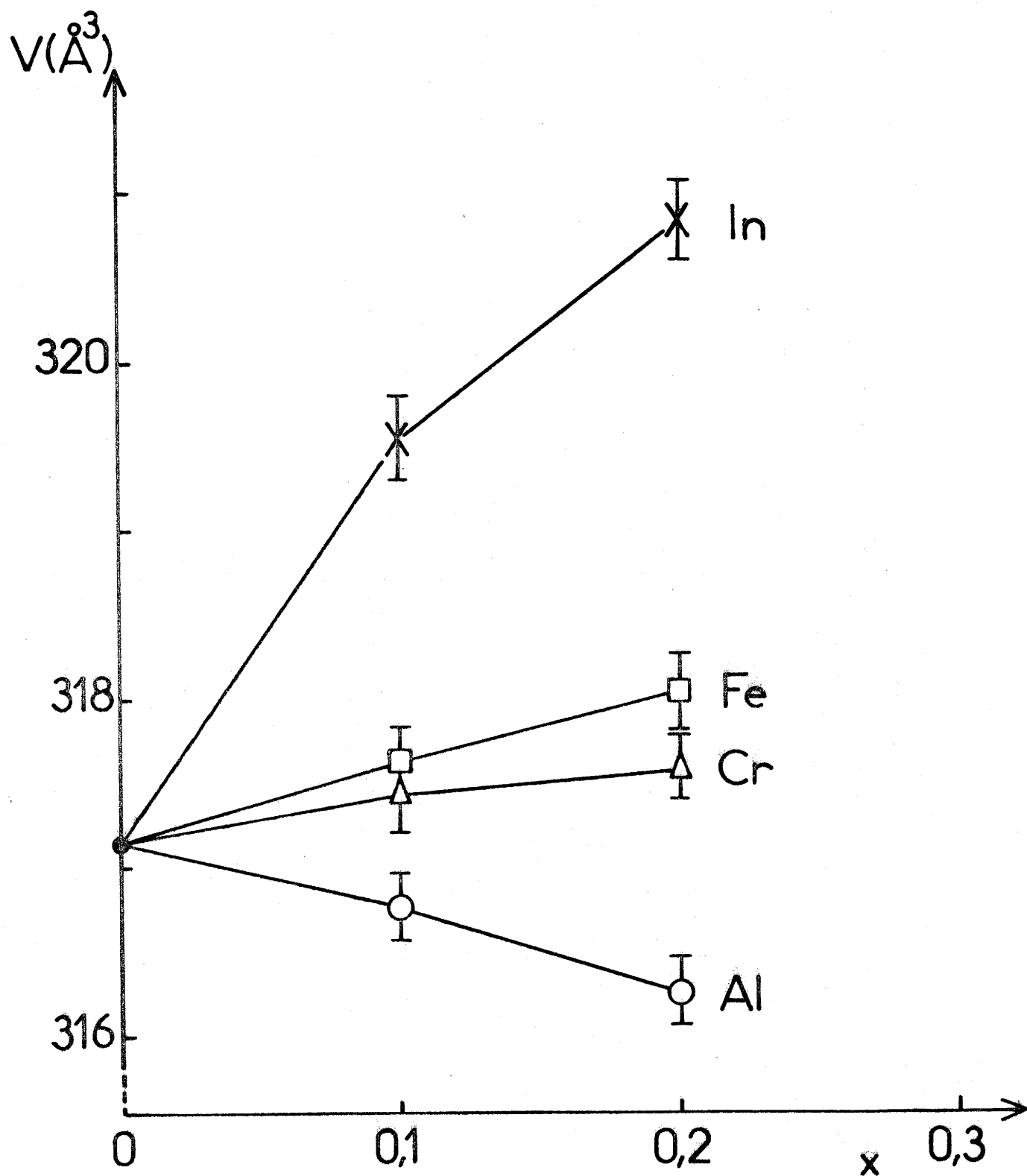


FIG. 19 : Variation du volume de la maille élémentaire avec la composition pour les solutions solides  $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_{x/3})\text{TaO}_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$ ).

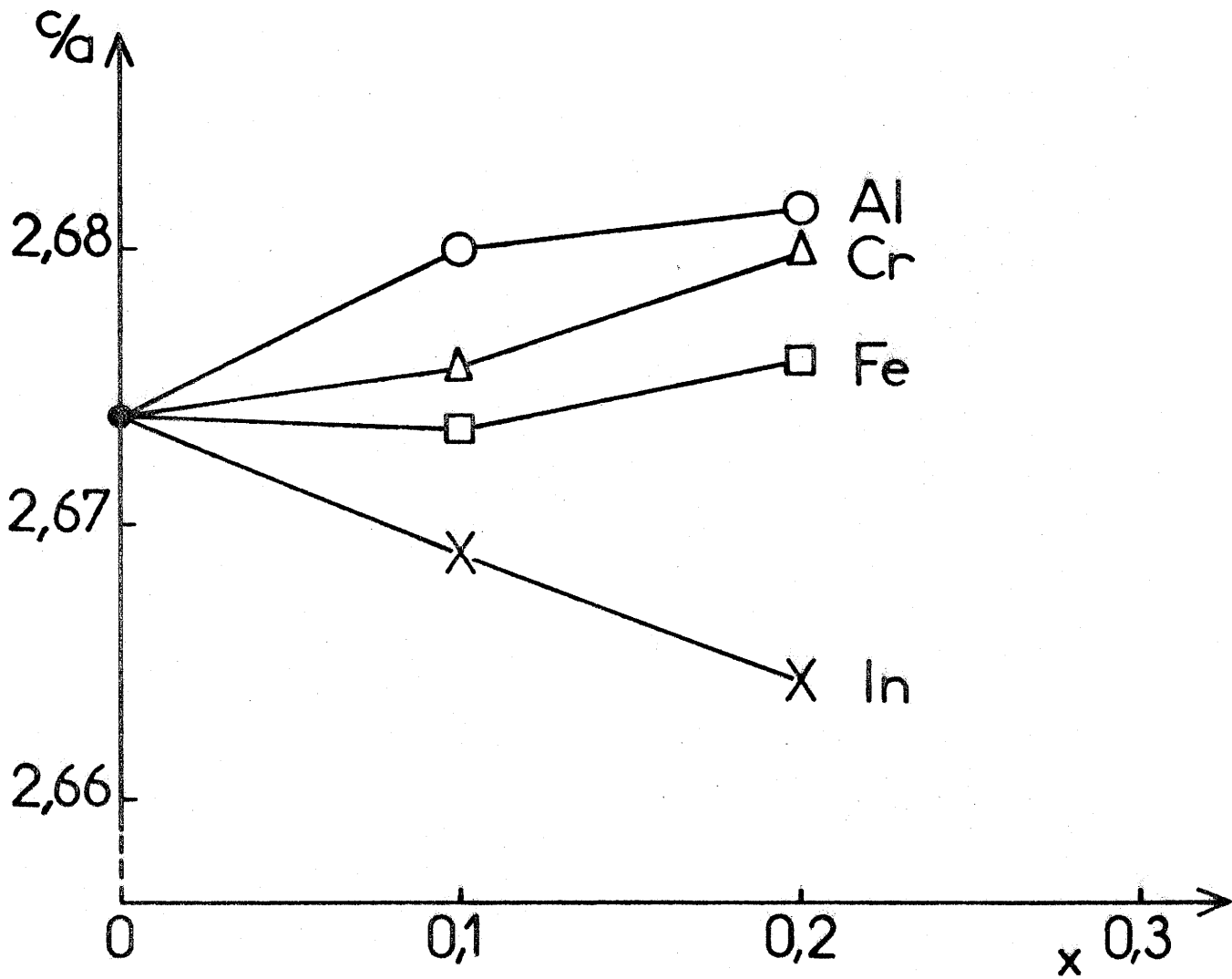


FIG. 20 : Variation du rapport  $c/a$  avec la composition pour les solutions solides  $(Li_{1-x}M_{x/3})TaO_3$  ( $M = Al, Cr, Fe, In$ ).

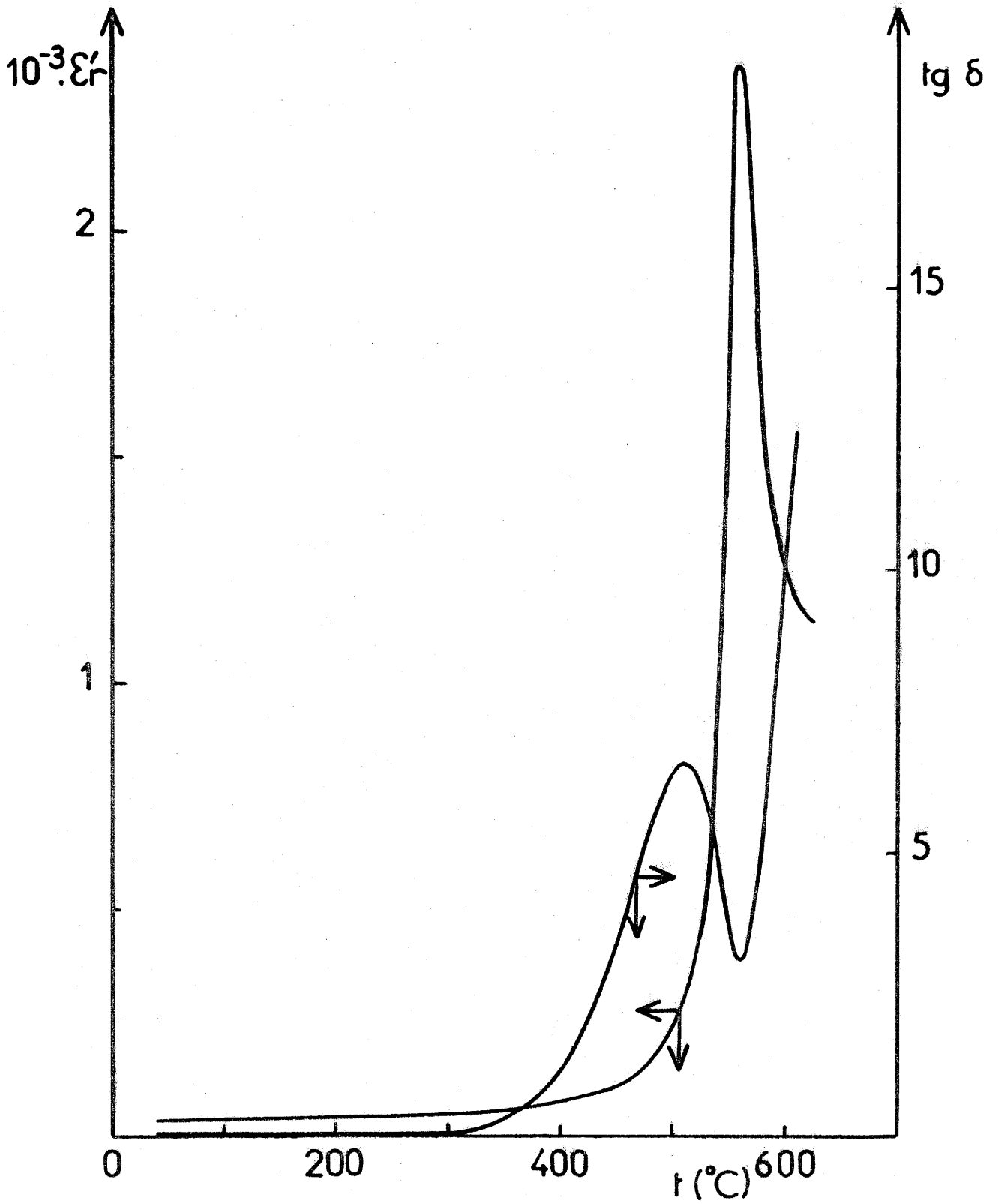


FIG. 21 : Variation thermique de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $(\text{Li}_{0,800}\text{In}_{0,067})\text{TaO}_3$  (à 1 kHz).

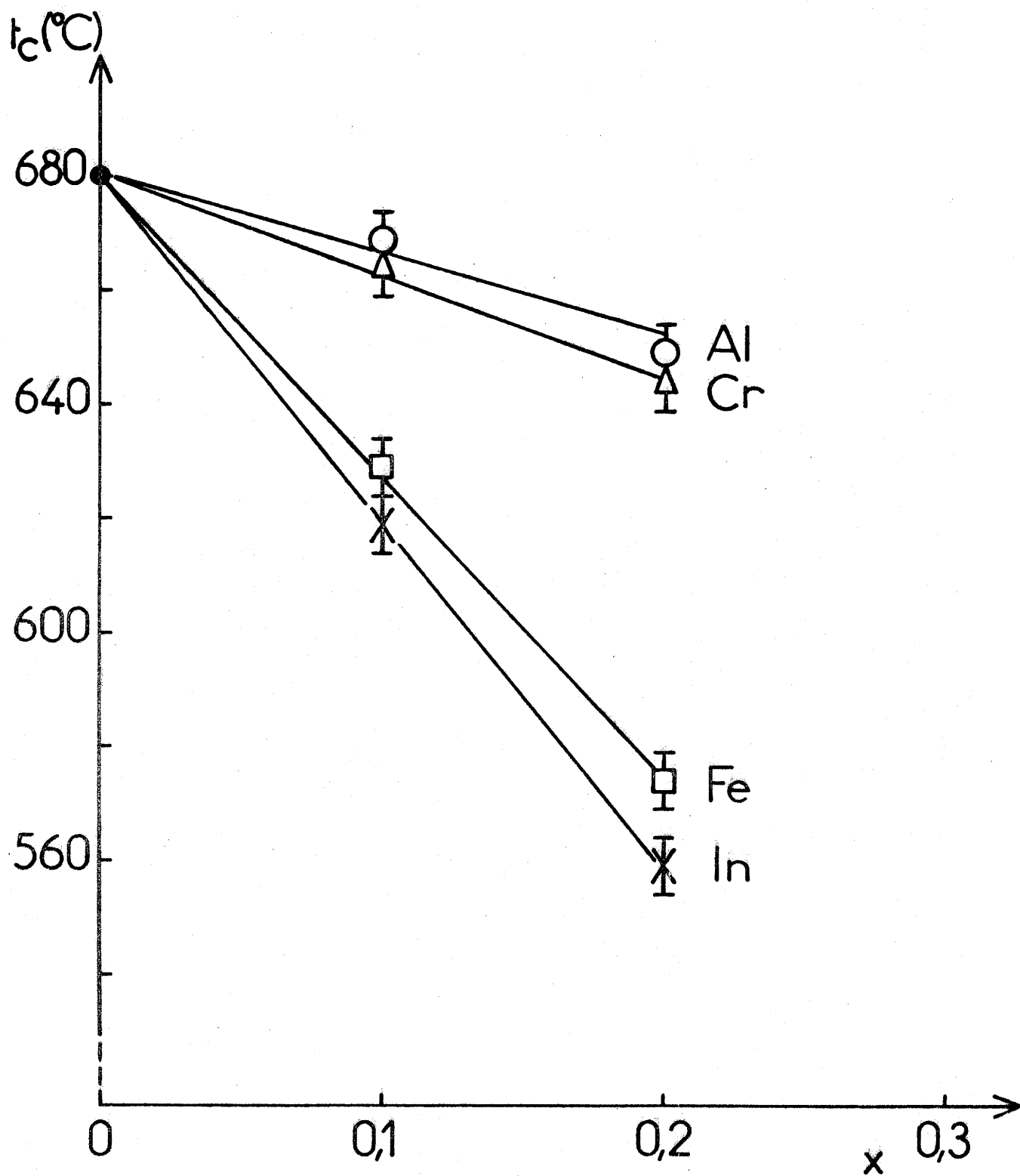


FIG. 22 : Variation de  $t_c$  avec la composition pour les solutions solides  $(Li_{1-x}M_{x/3})TaO_3$  ( $M = Al, Cr, Fe, In$ ).



$\text{LiTaO}_3$  est un ferroélectrique de type "displacif" : la température de Curie est fonction du déplacement  $\Delta z$  des cations le long de l'axe polaire ( $t_C \text{ (K)} = 2 \cdot 10^4 (\Delta z)^2$ ) (42). MEGAW, MOREAU et al. et TORII et al. ont montré que le rapport  $c/a$  est directement relié au déplacement des cations le long de l'axe polaire (43, 44, 45). Les résultats obtenus ici sont en bon accord avec ces travaux antérieurs. La figure 23 montre bien la croissance de  $t_C$  avec  $c/a$  pour les compositions  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$  de chacune des quatre solutions solides.

#### IV-D) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS TETRAVALENTS : $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$

Les résultats obtenus au sein des systèmes  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  sont résumés au tableau VI.

Dix solutions solides ont été étudiées. La figure 24 montre à titre d'exemple, dans le cas du titane, les divers domaines d'existence des compositions à excès cationique ou à déficit cationique (45). Les solutions solides sont plus étendues pour le titane que pour le zirconium. Dans chaque cas la variation des paramètres cristallins est très faible (inférieure à 2 %). La température de Curie diminue lorsque la composition s'écarte de  $\text{LiTaO}_3$ . La valeur obtenue pour  $\text{Li}_{1,14}\text{Ta}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3$  ( $t_C = 205^\circ\text{C}$ ) est la plus basse jamais trouvée pour un matériau dérivé de  $\text{LiTaO}_3$ . Ce résultat semble intéressant dans le domaine des applications pyroélectriques : la diminution de  $t_C$  entraîne probablement une élévation du coefficient pyroélectrique  $p$  à la température ambiante. De plus la décroissance de la température de fusion précisée par micro-ATD ( $t_f(\text{LiTaO}_3) = 1650^\circ\text{C}$ ,  $t_f(\text{Li}_{1,14}\text{Ta}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3) = 1460^\circ\text{C}$ ) peut être d'un intérêt non négligeable dans le domaine de la cristallogénèse.

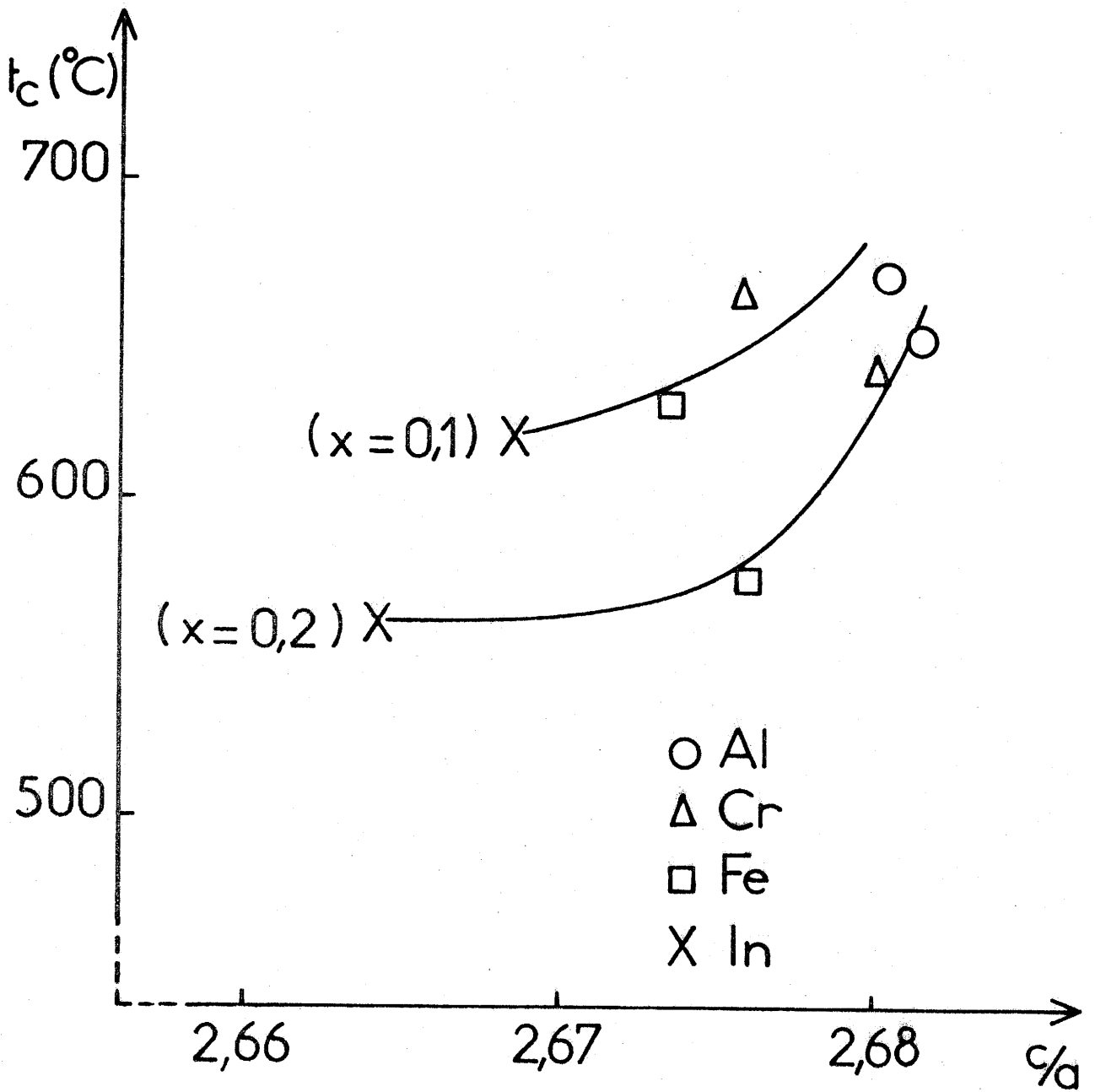


FIG. 23 : Variation de  $t_c$  avec  $c/a$  pour les solutions solides  $(Li_{1-x}M_{x/3})TaO_3$  ( $M = Al, Cr, Fe, In$ ).

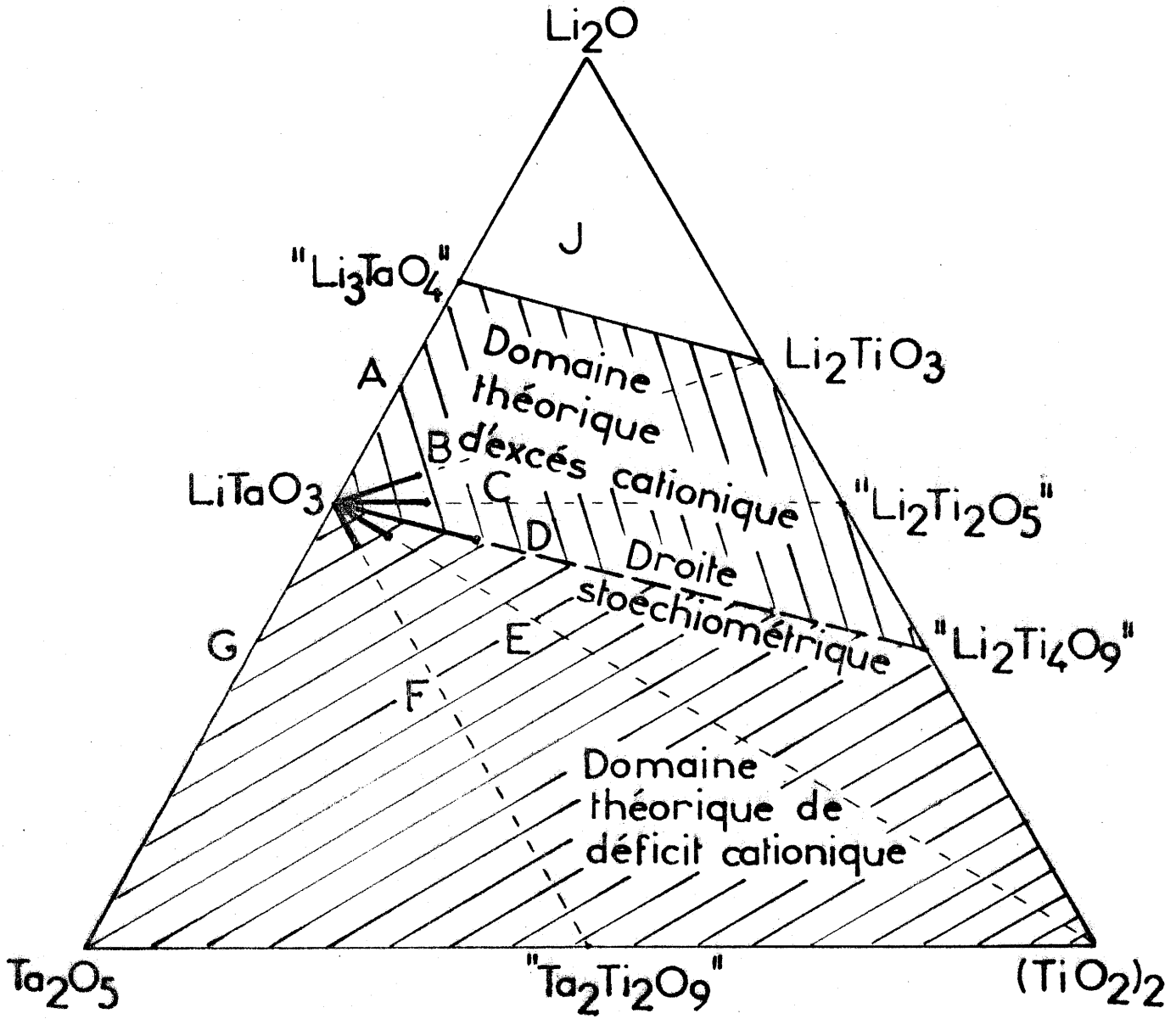


FIG. 24 : Solutions solides étudiées dans le diagramme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_2$ .

Une tentative de croissance de monocristaux a ainsi été effectuée à partir de compositions  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{3x/2}\text{O}_3$  par la méthode de flux en utilisant  $\text{LiBO}_2$  et  $\text{LiF}$  comme fondants. Des cristaux de taille relativement faible ( $2 \text{ mm}^3$  environ) ont été obtenus. Des mesures diélectriques ont été réalisées dans la direction de l'axe polaire. La figure 25 permet de comparer les variations thermiques de la permittivité et de  $\text{tg } \delta$  d'un cristal et d'une céramique présentant la même composition ( $\text{Li}_{0,99}\text{Ta}_{0,99}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3$ ). Les variations de ces deux grandeurs sont beaucoup plus brutales dans le cas du monocristal. La permittivité du cristal atteint la valeur 44000 à la température de Curie. La faible décroissance de  $t_C$  ( $t_C = 660^\circ\text{C}$ ) par rapport à  $t_C(\text{LiTaO}_3) = 680^\circ\text{C}$  implique que la quantité de titane introduite dans le réseau cristallin est jusqu'à présent relativement faible.

#### IV-E) SUBSTITUTION PAR UN CATION PENTAVALENT : $\text{Ta}^{5+}$

Au sein du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  la phase lacunaire en cation correspondant à une substitution du tantale au lithium s'étend de 46 % à 50 % en moles de  $\text{Li}_2\text{O}$  à température ambiante. La figure 26 montre que la température de Curie croît avec le taux en  $\text{Li}_2\text{O}$  (34).

#### IV-F) SUBSTITUTION PAR DES CATIONS HEXAVALENTS : $\text{Mo}^{6+}$ , $\text{W}^{6+}$

Les résultats obtenus au sein des systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$  sont résumés au tableau VI.

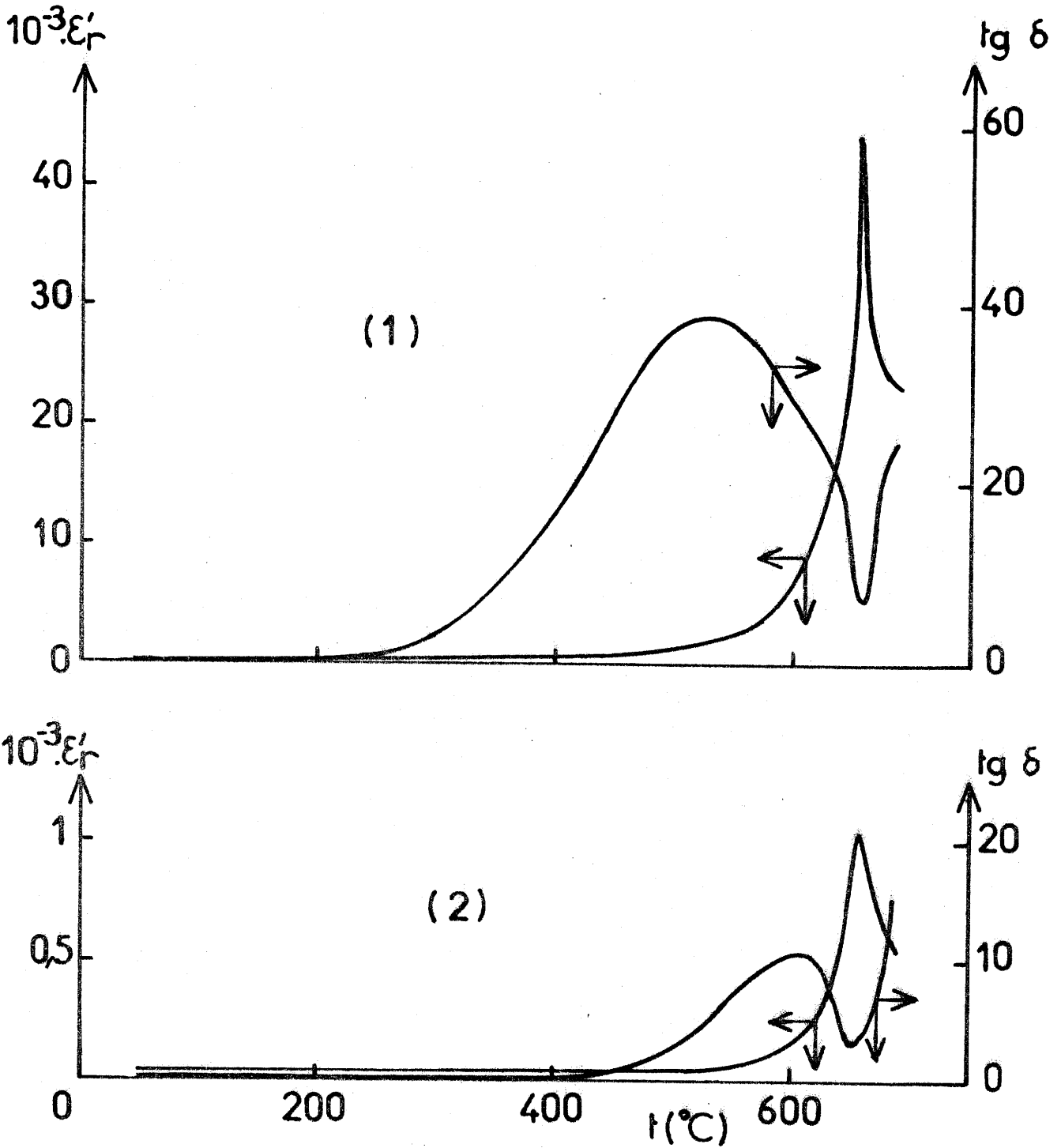


FIG. 25 : Variation thermique de  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg } \delta$  (1) pour un cristal et (2) pour une céramique de même composition:  $(\text{Li}_{0,99}\text{Ta}_{0,99}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3)$ .

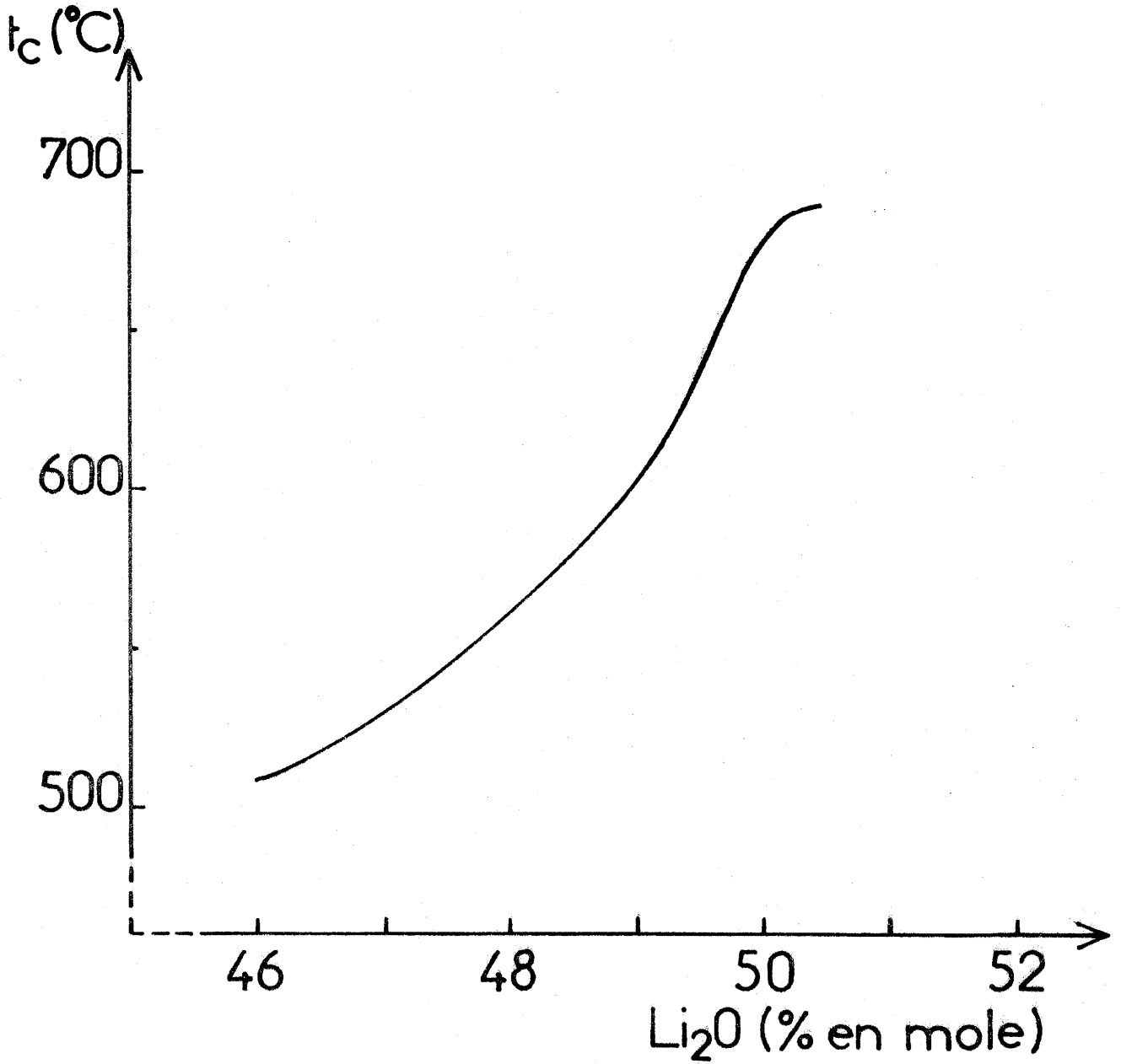


FIG. 26 : Variation de  $t_c$  avec la quantité de  $\text{Li}_2\text{O}$  dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  (34).

Les diagrammes ternaires peuvent être divisés en quatre domaines dont les limites correspondent aux droites D et J (la figure 27 est donnée dans le cas du tungstène à titre d'exemple) :

- le triangle  $\text{Li}_2\text{O}$ -" $\text{Li}_3\text{TaO}_4$ "- $\text{Li}_4\text{WO}_5$  (excepté la droite J) ne peut contenir aucune solution solide puisque le rapport  $\alpha = \text{nombre de cations/nombre d'anions}$  est supérieur à 1. La valeur de  $\alpha$  théorique la plus élevée ne peut dépasser 1 dans la structure de type  $\text{LiTaO}_3$  (si seuls les sites octaédriques sont pris en considération),
- le domaine incluant les droites A, B et C correspond à un excès cationique par rapport à  $\text{LiTaO}_3$ ,
- la droite D a la même stoechiométrie que  $\text{LiTaO}_3$  avec un rapport  $\alpha = 2/3$ ,
- le domaine incluant les droites E, F, G, H et I correspond à un déficit cationique.

Les solutions solides sont beaucoup plus étendues dans les domaines de déficit cationique (Fig. 27). Par simple considération électrostatique, il n'est pas étonnant qu'un excès de cations à haut degré de valence soit difficile à introduire dans le réseau cristallin.

La figure 28 montre à titre d'exemple les variations thermiques de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour la composition  $\text{Li}_{0,835}\text{Ta}_{0,959}\text{W}_{0,062}\text{O}_3$ . La température de Curie augmente très légèrement dans le cas du molybdène pour les droites stoechiométriques ou légèrement excédentaires en cations. En revanche, pour les droites déficitaires (cas du molybdène) et pour toutes les droites relatives au tungstène, la température de Curie diminue.

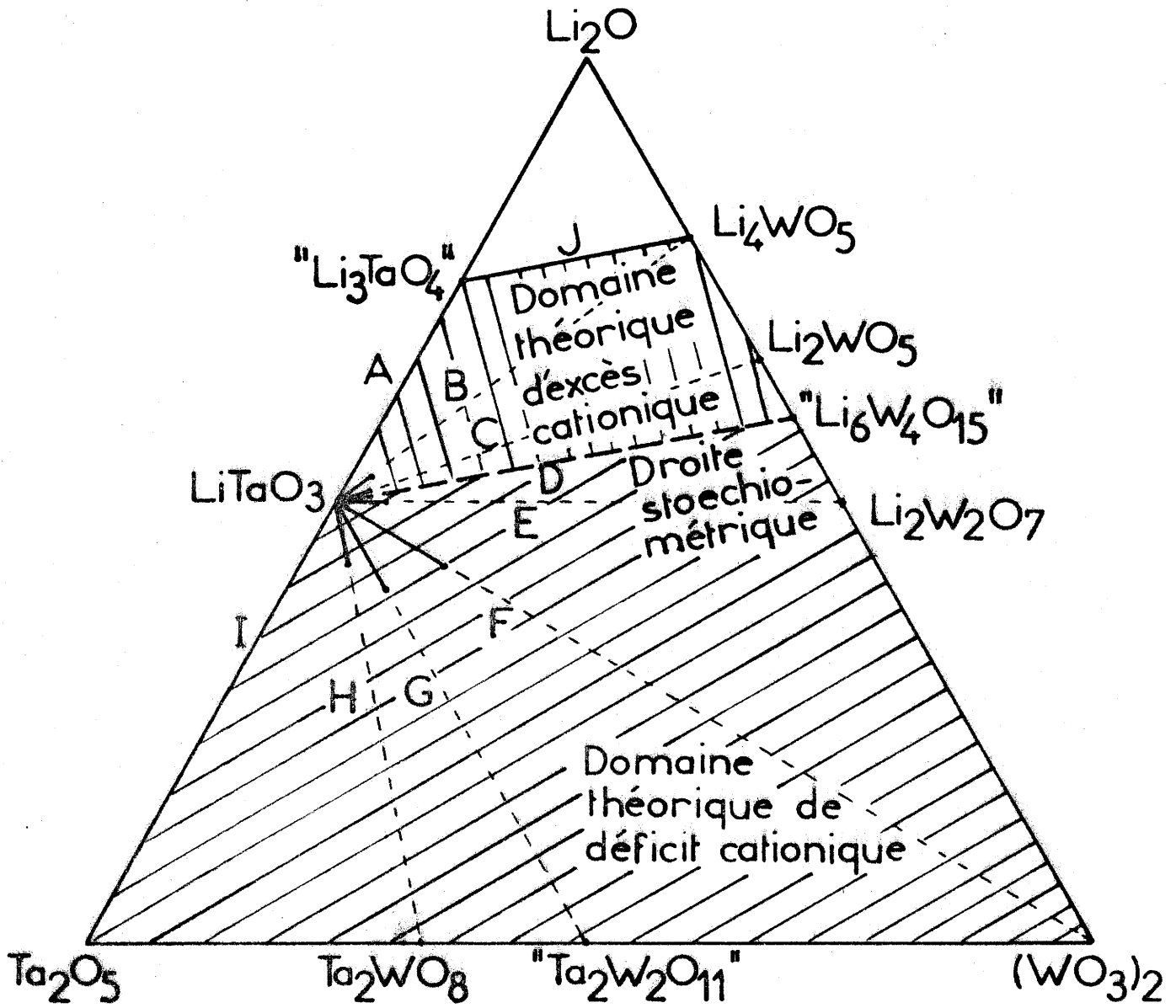


FIG. 27 : Solutions solides étudiées dans le diagramme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{WO}_3)_2$ .



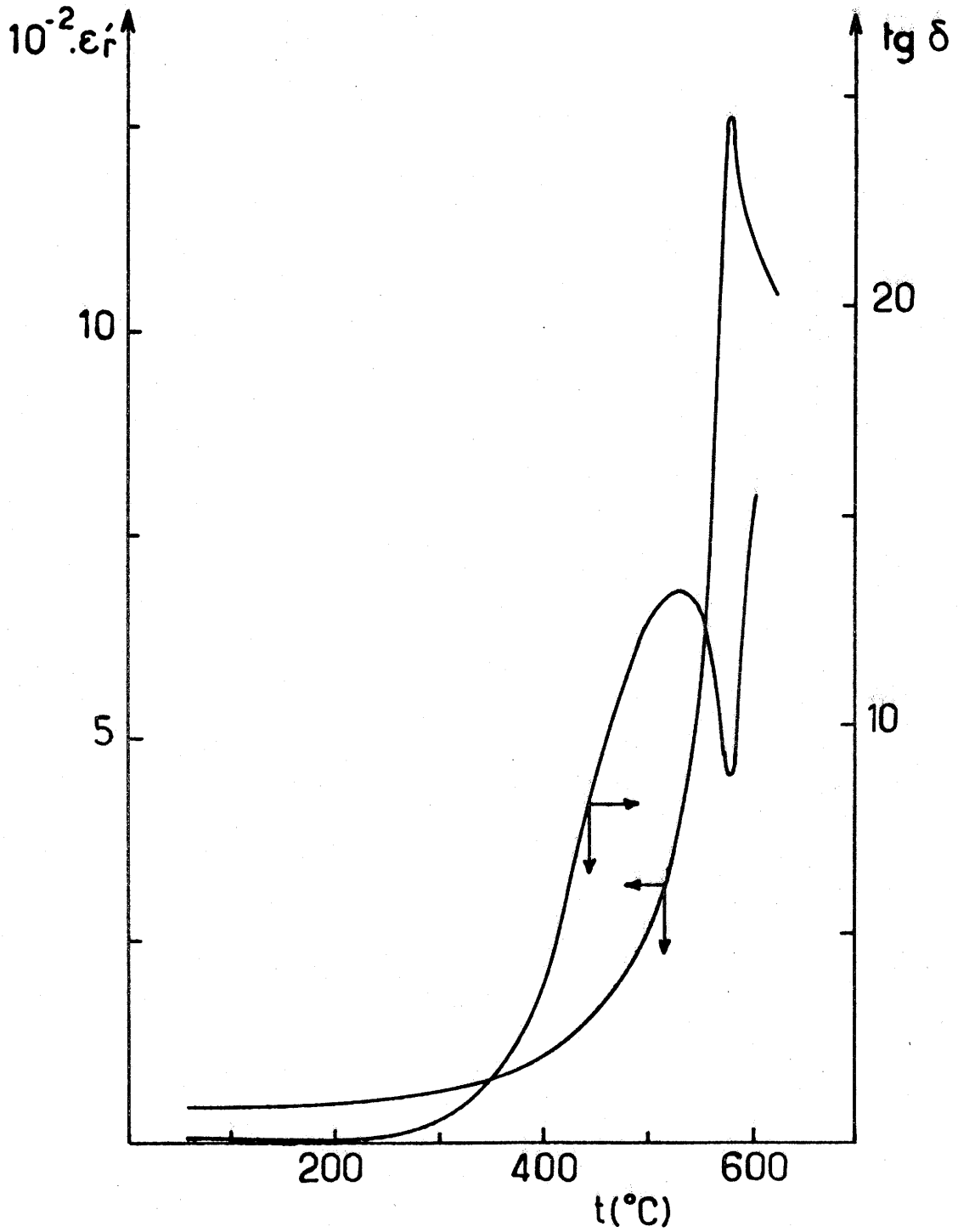


FIG. 28 : Evolution thermique de  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{Li}_{0,835}\text{Ta}_{0,959}\text{W}_{0,062}\text{O}_3$  (à 1 kHz).

Chapitre V

-----

CORRELATION ENTRE LA LOCALISATION CATIONIQUE

ET LA TEMPERATURE DE CURIE

DANS QUELQUES PHASES DE TYPE  $\text{LiTaO}_3$

Nous nous sommes proposé dans cette étude de tenter de relier la température de Curie à la localisation cationique dans quelques phases dérivées de  $\text{LiTaO}_3$ . Ce travail a été réalisé grâce à une étude par RMN du lithium.

Le réseau anionique oxygéné hexagonal compact laisse apparaître de manière évidente les sites cationiques octaédriques vides. Il existe également dans  $\text{LiTaO}_3$  des sites tétraédriques vacants dans lesquels des cations peuvent se loger soit en raison de leur faible taille, soit parce qu'ils peuvent adopter aisément une coordinence quatre (Fig. 6).

Les phases choisies appartiennent aux systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ . La comparaison des propriétés de solutions solides de compositions homologues et dont les formules ne diffèrent que par la présence soit de magnésium, soit de zinc a été envisagée. Il s'agit de tenter d'apporter une explication à l'évolution de la température de Curie à partir de  $\text{LiTaO}_3$  :  $t_C$  augmente avec  $\text{Mg}^{2+}$  et diminue au contraire avec  $\text{Zn}^{2+}$  bien que les tailles de ces deux cations soient très voisines (Chapitre IV-B). Le tableau VII donne les formules, les paramètres cristallins et les températures de Curie de la composition limite des diverses phases envisagées. La figure 17 montre la variation de la température de Curie avec la composition. La composition limite  $\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$ , déficitaire en cation, possède la plus basse valeur de  $t_C$  ( $t_C = 460^\circ\text{C}$ ).

V-A) ETUDE PAR RMN

La méthode utilisée a été décrite dans le chapitre relatif aux techniques expérimentales (II-F).

Le second moment théorique ( $G^2$ ) est calculé à l'aide d'une expression dérivée de celle de VAN VLECK :

$$M_{2\text{théor.}} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1}^N \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i=1}^N \gamma_S^2 S(S+1) \sum_{i,k=1}^N \alpha_i \alpha_k r_{ik}^{-6} \quad (46)$$

tous les termes ont leur signification habituelle ; seuls les paramètres  $\alpha_i$ ,  $\alpha_j$  et  $\alpha_k$  (c'est-à-dire les taux d'occupation des sites  $i$ ,  $j$  et  $k$ ) sont ajoutés afin de prendre en considération la distribution dans les sites cationiques. La correction d'ABRAGAM (47) relative à l'éclatement quadrupolaire est appliquée au pic central correspondant à la transition nucléaire  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ . Le rapport des seconds moments en présence et en absence de l'effet quadrupolaire ( $M_{2Q}/M_{2D}$ ) est égal à 0,9 pour les atomes de lithium dans les sites octaédriques (comme dans  $\text{LiTaO}_3$ ) et à 0,8 pour ceux occupant des sites différents (par exemple dans le cas de l'occupation des sites octa- et tétraédriques par les atomes de lithium).

Tous les spectres de résonance sont caractérisés par un effet quadrupolaire du premier ordre de  $^7\text{Li}$ ,  $\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{2h}$  variant de 38 à 44 kHz. La figure 29 montre à titre d'exemple de tels spectres pour les compositions  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  et  $\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$ . Deux types d'informations peuvent être collectés et analysés :

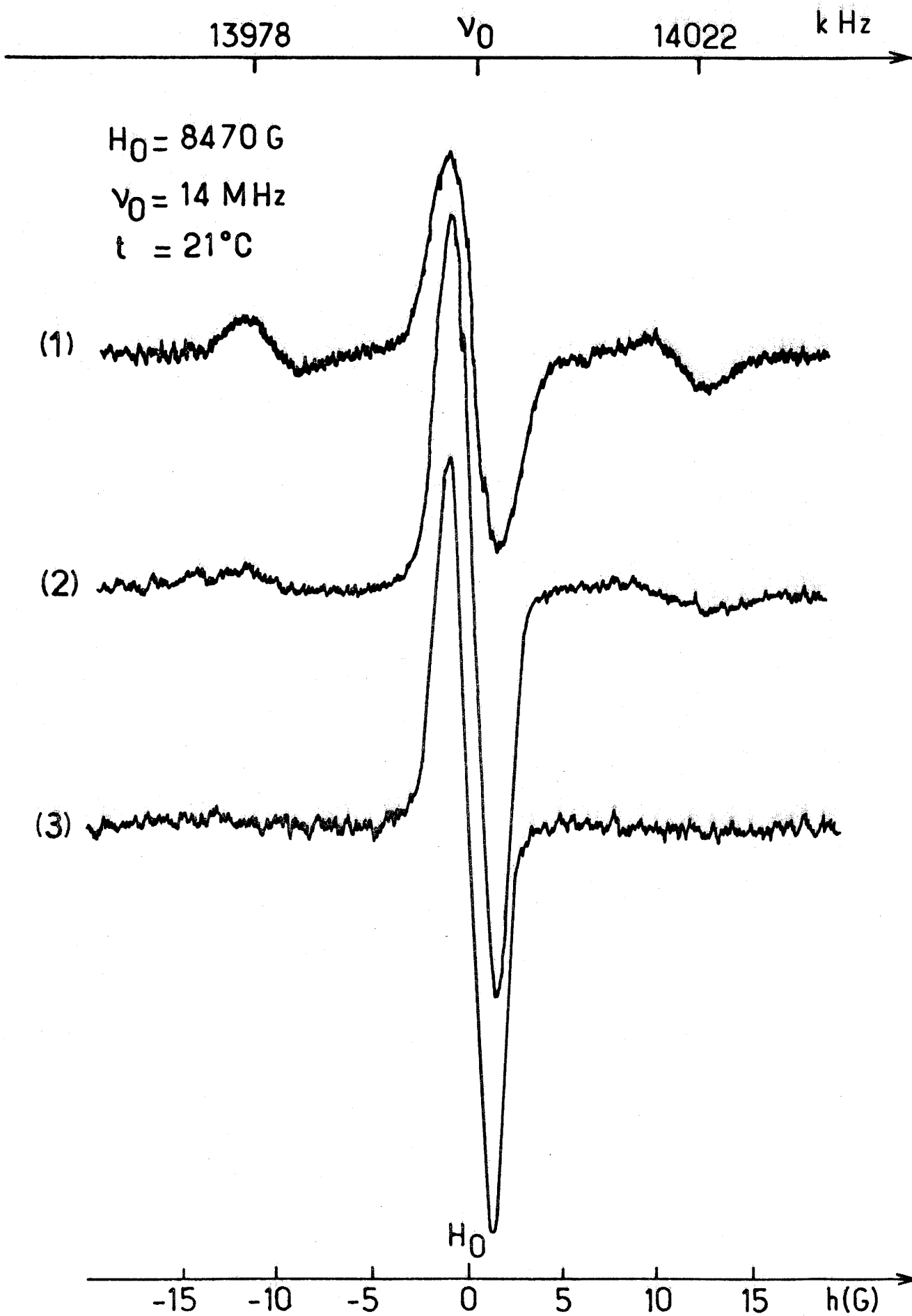


FIG. 29 : Eclatement quadrupolaire de  ${}^7\text{Li}$  pour les trois compositions (1)  $\text{LiTaO}_3$ , (2)  $\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  et (3)  $\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$ .

- le second moment expérimental ( $M_{2_{exp}}$ ) obtenu à partir de la raie centrale et corrigé par le facteur de modulation,
- la largeur de l'éclatement quadrupolaire et l'intensité des satellites, qui peuvent être toutes deux reliées à la distribution cationique.

Quelques hypothèses relatives à l'occupation des sites vacants par les atomes de magnésium ou de zinc ont été envisagées :

- Hypothèse 1 (H1) : occupation statistique simultanée par les atomes Mg (ou Zn) des sites octaédriques vacants de  $LiTaO_3$  ou laissés vacants par remplacement des atomes de Li ou de Ta.
- Hypothèse 2 (H2) : identique à l'hypothèse H1, mais les atomes Mg (ou Zn), dans la mesure où ils ne se substituent pas à Li et à Ta, occupent maintenant les lacunes tétraédriques.

Un site octaédrique est entouré par six sites tétraédriques dans chaque couche (Fig. 6), un site tétraédrique par trois sites octaédriques. Les atomes Mg (ou Zn) sont vraisemblablement localisés au centre de leurs sites quant ils occupent les sites octaédriques ou tétraédriques vacants.

Les positions atomiques des divers atomes dans le cas des deux hypothèses sont reportées au tableau VIII (48, 49).

La variation de l'éclatement quadrupolaire illustrée à la figure 29 indique que c'est la distribution du lithium qui est principalement responsable de l'élargissement et de la disparition de satellites. Le tableau IX donne les seconds moments expérimentaux et calculés pour les compositions

TABLEAU VIII

Position de chaque atome dans le cas des hypothèses H1 et H2.

HYPOTHESES		H1			H2		
		x	y	z	x	y	z
ATOMES	POSITION						
Li *		0	0	0,2783	0	0	0,2783
Ta *		0	0	0	0	0	0
O *		0,0498	0,3436	0,0688	0,0498	0,3436	0,0688
$\frac{1}{3}$ Mg (ou Zn)		0	0	0,2783	0	0	0,2783
$\frac{1}{3}$ Mg (ou Zn)		0	0	0	0	0	0
$\frac{1}{3}$ Mg (ou Zn)		0	0	0,1521	0,0498	0,3436	0,1799

\* (48, 49).

TABLEAU IX

Seconds moments expérimentaux ( $M_{2\text{exp.}}$ ) et calculés ( $M_{2\text{calc.}}$ )

FORMULES	$M_{2\text{exp.}}$ ( $G^2$ )	$M_{2\text{calc.}}$ ( $G^2$ )		HYPOTHESES RETENUES
		H1	H2	
$\text{LiTaO}_3$	1,25 (2)	-	-	-
$\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$	1,19 (1)	1,20	1,20	
$\text{Li}_{0,70}\text{Mg}_{0,15}\text{TaO}_3$	1,00 (1)	0,99	1,06	H1
$\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$	1,20 (1)	1,19	1,19	
$\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$	0,84 (1)	0,82	0,83	H2



envisagées. La composition  $\text{Li}_{0,70}\text{Mg}_{0,15}\text{TaO}_3$  est en accord avec H1,  $\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$  plutôt avec H2. Il est impossible de choisir une solution pour  $\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  et pour  $\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  ; pour ces compositions le gradient de champ électrique dans les sites de Li a été ainsi calculé pour les diverses hypothèses et comparé avec les valeurs expérimentales.

#### V-B) CALCUL DU GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE

Les satellites de  $^7\text{Li}$  sont observés pour les trois compositions  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  et  $\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$ . Les éclatements quadrupolaires expérimentaux  $\nu_{Q\text{exp}}$  sont donnés au tableau X. Ces valeurs peuvent être reliées aux résultats structuraux en calculant le tenseur du gradient de champ électrique (EFG) dans le site du lithium pour les deux hypothèses envisagées (50).

Pour  $^7\text{Li}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) la largeur de l'interaction quadrupolaire (51) peut être mesurée à l'aide de l'expression

$$\nu_Q = 3eV_{zz}Q/2I(I-1)h$$

où  $Q$  est le moment quadrupolaire nucléaire  $^7\text{Li}$  et  $V_{zz}$  la principale composante du tenseur EFG. Le spectre de poudre permet de mesurer seulement le produit  $\nu_m = \nu_Q(1-\eta)$ , où  $\eta$  est le paramètre d'asymétrie défini par  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  avec  $0 \leq \eta \leq 1$  en accord avec la définition habituelle :

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

La symétrie axiale des sites du Li, identiques à ceux de Li dans  $\text{LiTaO}_3$ , implique  $\eta = 0$ .

La principale contribution aux gradients de champ dans des cristaux ioniques résulte du réseau cristallin, c'est-à-dire de l'arrangement des charges ioniques autour d'un site donné. Les neuf composantes (cinq indépendantes) du tenseur EFG peuvent être calculées par la relation :

$$V_{ij} = \sum_k q_k \sum_i \sum_j (3r_{ik}r_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) / r_k^5$$

où  $i, j = x, y, z$

$\delta_{ij} = 1$  (si  $i = j$ ) ou 0 (dans tous les autres cas)

$r_{xk}, r_{yk}, r_{zk}$  sont les coordonnées dans un système orthogonal arbitraire des  $k^{\text{ièmes}}$  atomes de charge  $q_k$  situés à une distance  $r_k$  du site de référence.

Les calculs ont été effectués avec un programme mis au point par PANNETIER (50).

Les phases sont considérées comme des cristaux ioniques. L'hypothèse de la charge +1 pour le lithium est raisonnable et en accord avec les investigations antérieures effectuées sur des cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  et de  $\text{LiTaO}_3$  (49). Les valeurs déterminées par ces auteurs ont été utilisées pour les calculs de gradient de champ. La distribution de charge entre Ta et O dans  $\text{LiTaO}_3$  est illustrée par la figure 30. La forte liaison covalente entre tantale et oxygène conduit à attribuer des charges ponctuelles de 1,21 pour Ta et de -0,74 pour O.

Les charges effectives du magnésium et du zinc ne sont pas réellement connues, mais certains auteurs indiquent une covalence importante entre Mg (ou Zn) et O (plus forte en fait pour le zinc que pour le magnésium). Les valeurs de la densité électronique ont été déterminées pour la liaison métal-oxygène par analyse aux RX (spectres de Fourier) et

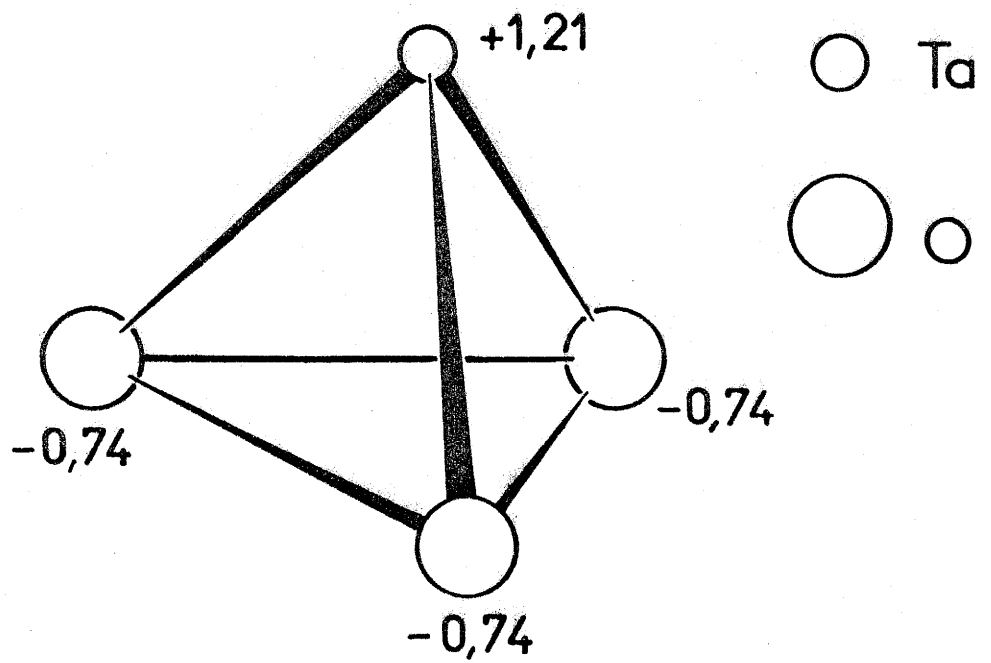


FIG. 30 : Distribution de charge pour  $\text{LiTaO}_3$ , déterminée par le calcul de gradient de champ (49).

par calculs d'orbitales moléculaires (51). Une relation entre distance métal-oxygène et liaison de valence (52) nous a permis de proposer une charge effective approximative de 0,4 pour Mg et Zn. Les calculs EFG ont été cependant effectués pour des valeurs comprises entre 0,3 et 2,0 pour Mg et entre 0,1 et 0,5 pour Zn dans le but d'encadrer les valeurs expérimentales.

Afin d'éliminer le moment quadrupolaire  $Q$  de  ${}^7\text{Li}$  pour lequel aucune valeur fiable n'est disponible, le rapport  $R_{\text{exp.}} = \frac{v_Q(\text{LiTaO}_3)}{v_Q(\text{S.S.})}$  a été déterminé.  $v_Q(\text{LiTaO}_3)$  est relié à l'éclatement quadrupolaire de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{LiTaO}_3$  seul et  $v_Q(\text{S.S.})$  à celui correspondant à la composition de la solution solide envisagée.

Les calculs théoriques de  $R_{\text{théor.}} = \frac{V_{zz}(\text{LiTaO}_3)}{V_{zz}(\text{S.S.})}$  ont été effectués pour les deux hypothèses et pour diverses charges effectives. Les valeurs de  $R_{\text{théor.}}$  et de  $R_{\text{exp.}}$  ont été comparées.

Les figures 31 et 32 montrent les variations de  $R_{\text{théor.}}$  avec les charges effectives du magnésium et du zinc. Un bon accord avec la valeur expérimentale est observé pour une charge effective de 0,4 pour Mg en sites octaédriques et d'environ 0,3 pour Zn en sites tétraédriques (tableau X). L'hypothèse H2 pour le magnésium (Mg en sites tétraédriques) qui correspondrait à une charge effective de +2 pour le magnésium est irréaliste.

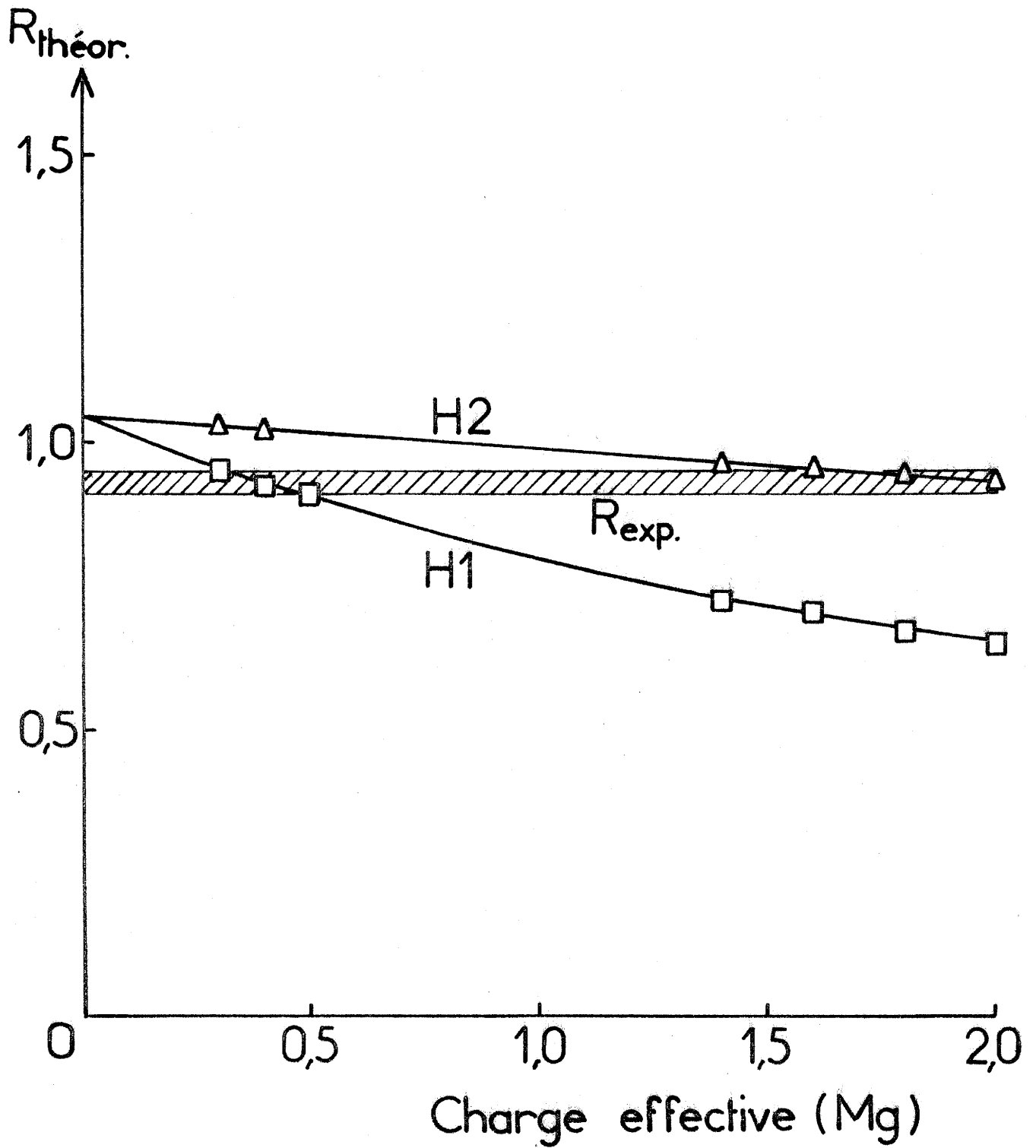


FIG. 31 : Variation de  $R_{théor.}$  avec la charge effective du magnésium pour la composition  $Li_{0,95}Mg_{0,15}Ta_{0,95}O_3$ .

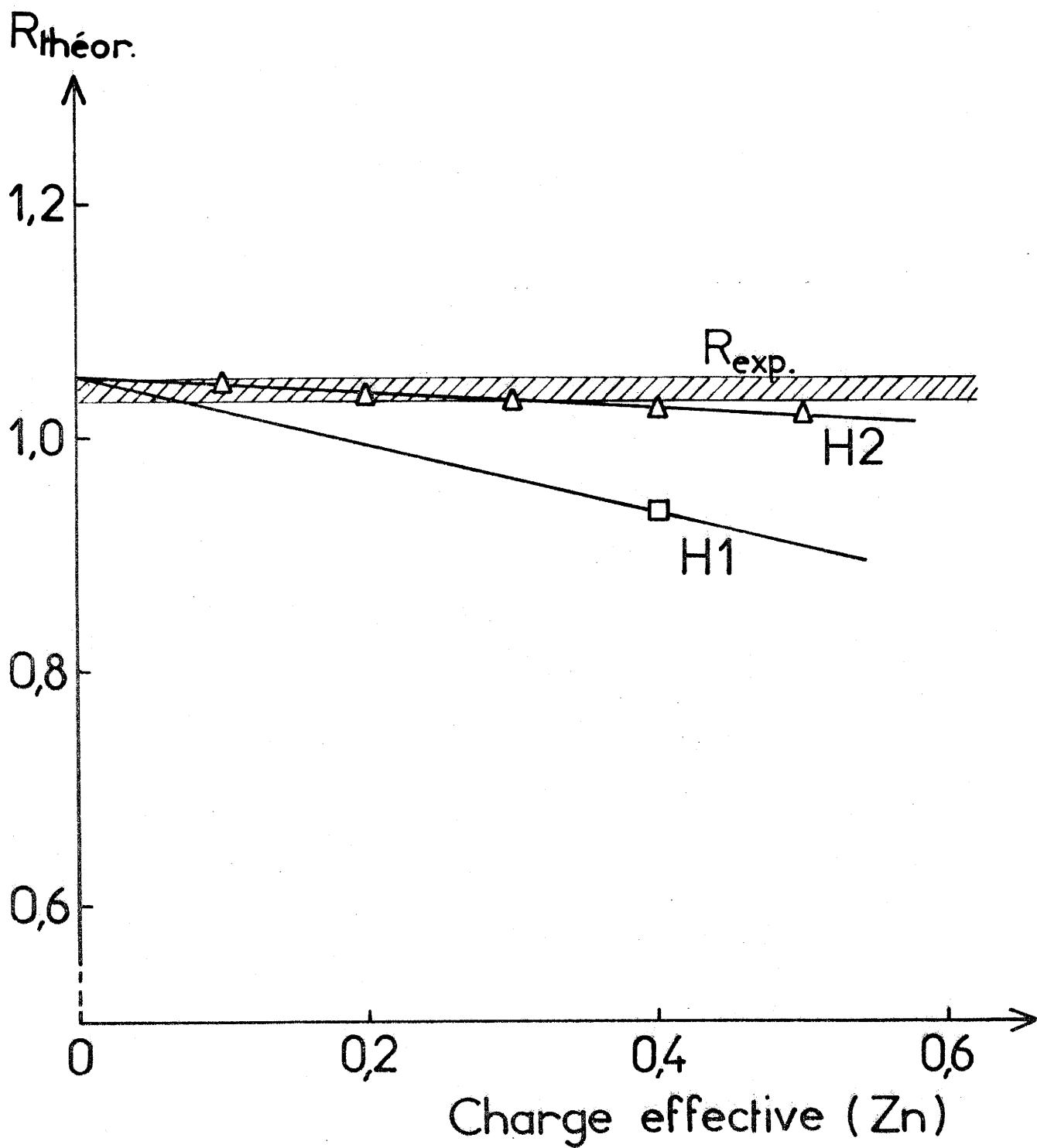


FIG. 32 : Variation de  $R_{théor.}$  avec la charge effective du zinc pour la composition  $Li_{0,95}Zn_{0,15}Ta_{0,95}O_3$ .

TABLEAU X

Compositions, éclatements quadrupolaires expérimentaux ( $\nu_{Qexp.}$ ), hypothèses des localisations cationiques et des charges effectives ioniques, facteurs d'asymétries ( $\eta$ ), composants du gradient de champ électrique ( $V_{zz}$ ), rapports entre valeur théorique et expérimentale (R) (voir texte). Les valeurs correspondant aux hypothèses obtenues sont encadrées.

COMPOSITIONS	$\nu_{Qexp.}$ (kHz)	HYPO- THESES	CHARGES EFFECTIVES					$\eta$	$V_{zz}$	$R_{th.}$	$R_{exp.}$	HYPOTHESES RETENUES
			Li	Ta	Mg, Zn	O						
LiTaO <sub>3</sub>	40,5 ± 0,2	-	1	1,21	-	-0,74	0	0,0697	1	1	-	
			1	1,21	0,3	-0,715	0	0,0724	0,963			
Li <sub>0,95</sub> Mg <sub>0,15</sub> Ta <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>	43,4 ± 0,6	H1	1	1,21	0,4	-0,72	0	0,0744	0,937			
			1	1,21	0,5	-0,725	0	0,0764	0,912			
			1	1,21	0,3	-0,71	0	0,0675	1,032		0,93 ± 0,02	
			1	1,21	0,4	-0,72	0	0,0679	1,026			
			1	1,21	1,4	-0,77	0	0,0721	0,966			
			1	1,21	1,6	-0,78	0	0,0729	0,955			
			1	1,21	1,8	-0,79	0	0,0738	0,944			
			1	1,21	2,0	-0,80	0	0,0746	0,934			
			1	1,21	0,4	-0,72	0	0,0744	0,937			
			1	1,21	0,1	-0,705	0	0,0667	1,045			
Li <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,15</sub> Ta <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>	38,8 ± 0,4	H2	1	1,21	0,2	-0,71	0	0,0671	1,038		1,04 ± 0,01	
			1	1,21	0,3	-0,715	0	0,0675	1,032			
			1	1,21	0,4	-0,72	0	0,0679	1,026			
			1	1,21	0,5	-0,725	0	0,0683	1,020			

V-C) DISCUSSION

L'évolution du spectre quadrupolaire de  ${}^7\text{Li}$  obtenu par RMN confirme la grande influence de la distribution cationique sur les propriétés ferroélectriques des phases de type  $\text{LiTaO}_3$ . La comparaison entre les seconds moments expérimentaux et théoriques de  $\text{Li}_{0,70}\text{Mg}_{0,15}\text{TaO}_3$  a permis de localiser Mg dans les sites octaédriques (soit substitué à Li ou Ta, soit occupant les lacunes octaédriques).

Dans  $\text{Li}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{TaO}_3$  le zinc se substitue partiellement à Li et Ta dans les sites octaédriques, une certaine partie occupant de manière statistique des lacunes tétraédriques.

Les calculs de gradient de champ électrique permettent de proposer pour  $\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  et pour  $\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,15}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_3$  des distributions analogues : Mg occupe seulement les sites octaédriques, une certaine partie de Zn étant localisée dans les lacunes tétraédriques.

Il est difficile de relier l'évolution de  $t_C$  au mécanisme de substitution. Comparons diverses solutions solides dans lesquelles les atomes substituants viennent occuper des sites octaédriques. Li dans  $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x/5}\text{O}_3$  (53), Mg dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{3x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ , Ti dans  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x \leq 0,075$ ) (53), Zr dans  $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (54) : une augmentation de  $t_C$  (c'est-à-dire une plus forte valeur du vecteur polarisation  $\vec{P}_S$ ) est observée dans le cas de Li ou de Mg dont l'électropositivité est plus forte que celle de Ta. Une diminution de  $t_C$  apparaît au contraire lorsque l'électropositivité des atomes substituants devient plus faible (cas du Ti ou du Zr) que celle du Ta.



Lorsque les lacunes tétraédriques sont partiellement occupées par les atomes substituants (Li dans  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x > 0,075$ ), Zn dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{3x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ), l'effet correspondant semble entrer en compétition avec l'influence de l'électropositivité des atomes occupant les sites octaédriques. Dans le cas du zinc, il en résulte une nette diminution de  $t_c$ .

Chapitre VI

-----

CERAMIQUES DE HAUTE COMPACTITE ET DE COMPOSITIONS DERIVEES DE  $\text{LiTaO}_3$ .

Ce travail concerne la tentative de préparation de céramiques de haute compacité et de compositions dérivées de  $\text{LiTaO}_3$ . Les compositions choisies (après de nombreux essais) appartiennent au système  $\text{LiTaO}_3\text{-MgO-TiO}_2$ .

VI-A) CERAMIQUES DE COMPOSITIONS COMPRISES ENTRE  $\text{LiTaO}_3$

ET  $\text{MTiO}_3$  (M = Mg, Zn)

Les phases  $\text{MgTiO}_3$  et  $\text{ZnTiO}_3$  cristallisent dans le système rhomboédrique avec une structure de type ilménite : Mg (ou Zn) et Ti occupent comme dans  $\text{LiTaO}_3$  les deux tiers des sites octaédriques. Cependant, la séquence cationique dans ces deux structures dérivées du corindon est différente le long de l'axe d'ordre 3 :

- Li, Ta,  $\square$ , Li, Ta,  $\square$ , ... (pour  $\text{LiTaO}_3$ )
- Mg, Ti,  $\square$ , Ti, Mg,  $\square$ , ... (pour  $\text{MgTiO}_3$ )

Les compositions étudiées appartiennent aux systèmes  $\text{LiTaO}_3\text{-MTiO}_3$  ; elles correspondent à la substitution couplée de  $\text{Mg}^{2+}$  (ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) à  $\text{Li}^+$  et de  $\text{Ti}^{4+}$  à  $\text{Ta}^{5+}$ . Deux solutions solides de type  $\text{LiTaO}_3$  ont été identifiées ; elles possèdent les formules  $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,20$  pour Mg et  $0 \leq x \leq 0,30$  pour Zn. Les figures 33 et 34 montrent les variations en composition des paramètres cristallins a et c et du volume de la maille élémentaire hexagonale : a décroît, c croît. Le volume décroît dans le cas du magnésium et croît très légèrement pour le zinc.

Les céramiques ont été frittées à 1100 ou 1200°C pendant 15 heures. Le retrait  $\Delta\phi/\phi$  croît avec x et avec la température de frittage. La figure 35 montre à titre d'exemple la variation de  $\Delta\phi/\phi$  avec x dans le cas du magnésium : la valeur

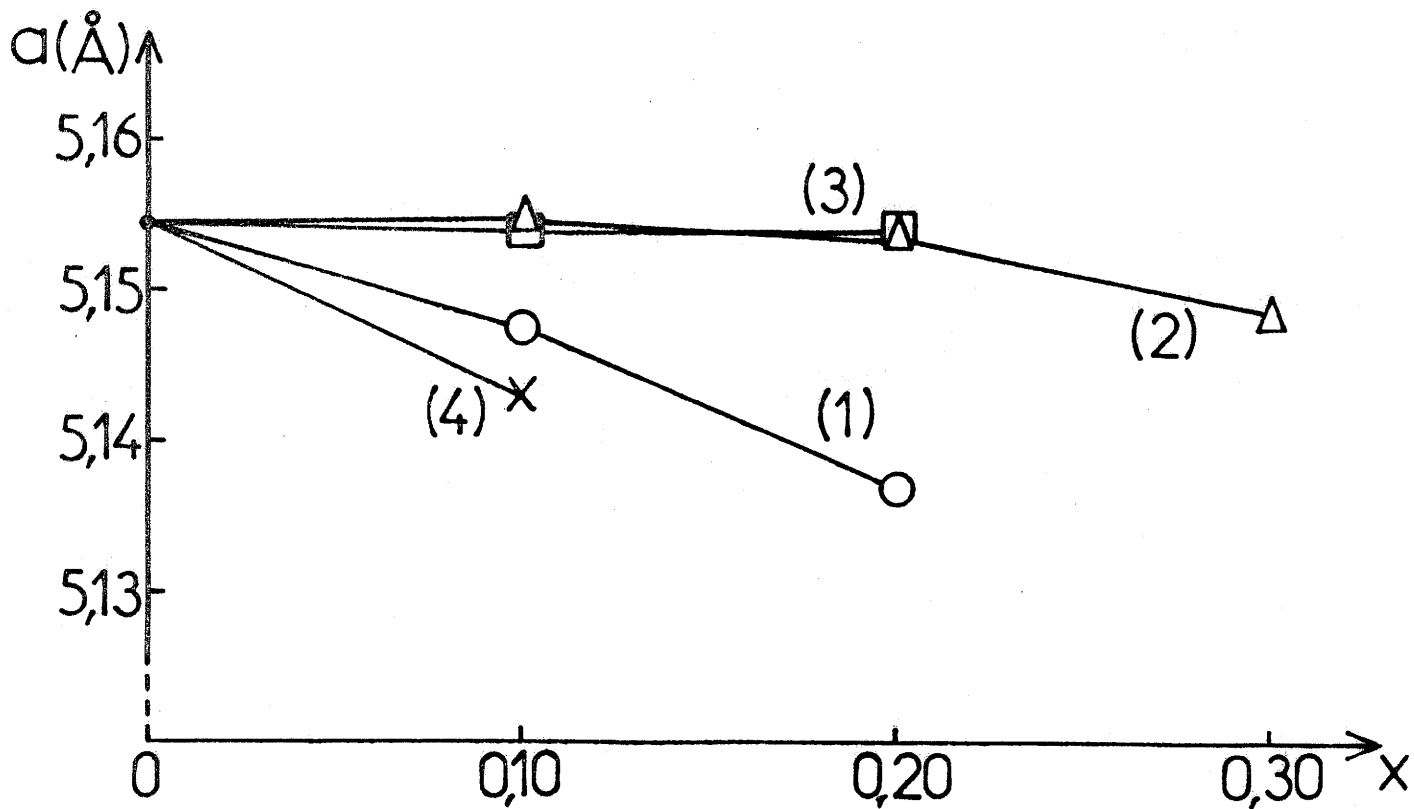
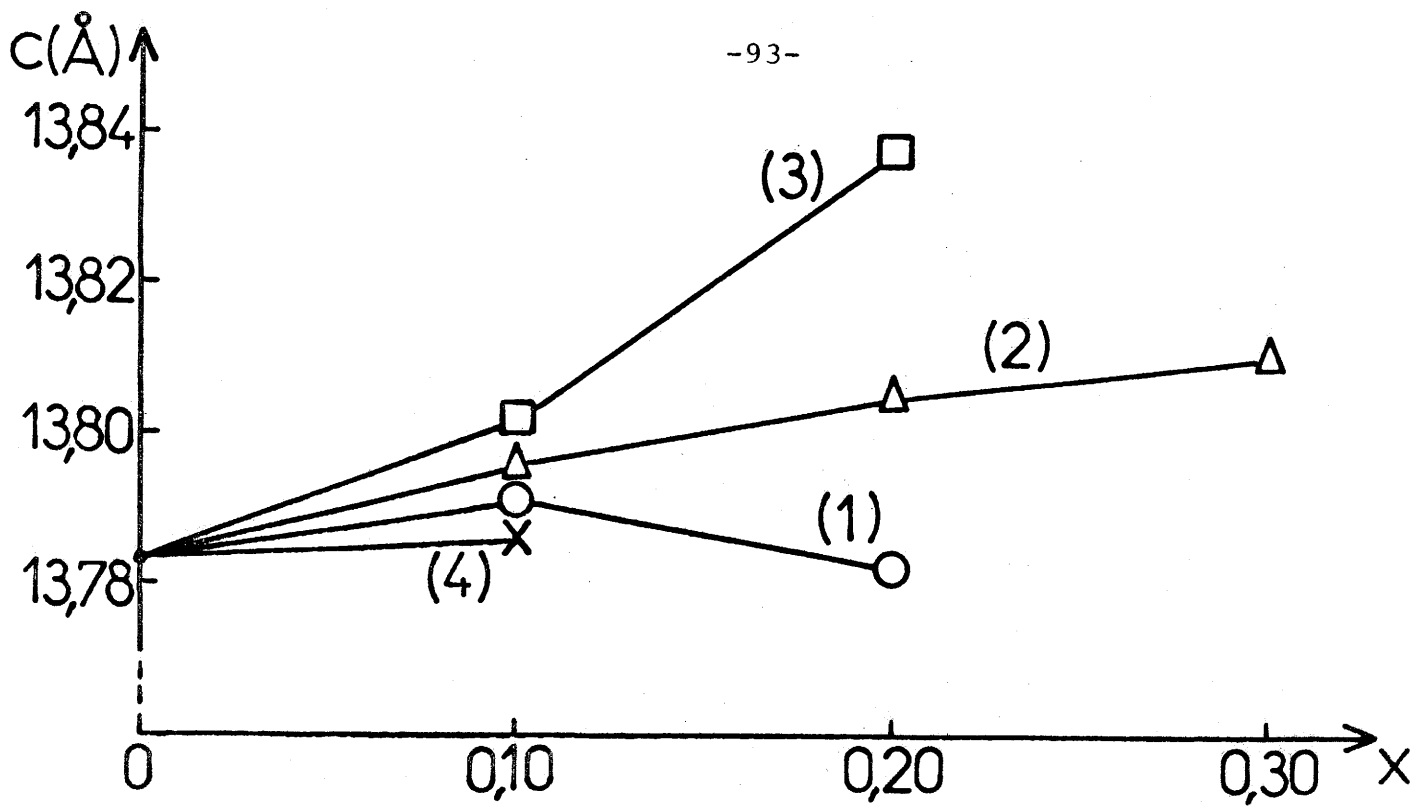


FIG. 33 : Variation des paramètres avec la composition pour les solutions solides (1)  $(Li_{1-x}Mg_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$ , (2)  $(Li_{1-x}Zn_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$ , (3)  $(Li_{1-x}Mg_{9x/5})(Ta_{1-x}Ti_{3x/5})O_3$ , (4)  $(Li_{1-x}Mg_{3x/7})(Ta_{1-x}Ti_{9x/7})O_3$ .

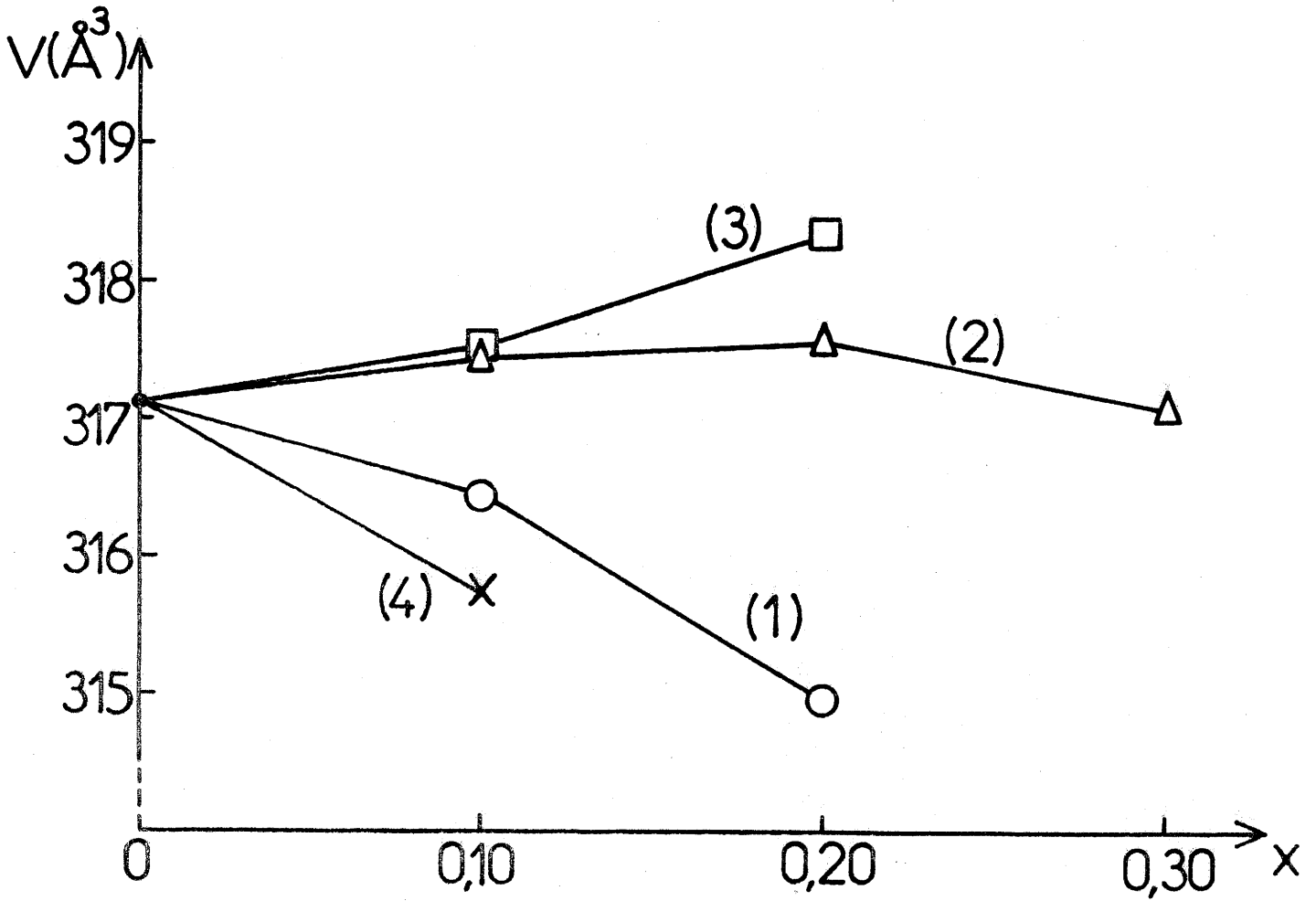
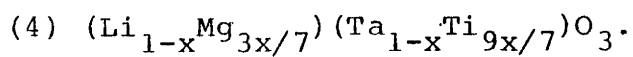
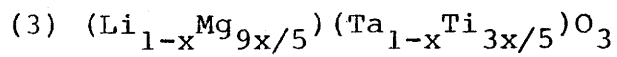
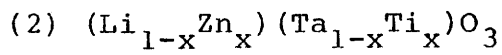
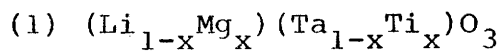


FIG. 34 : Variation du volume de la maille élémentaire avec la composition pour les solutions solides



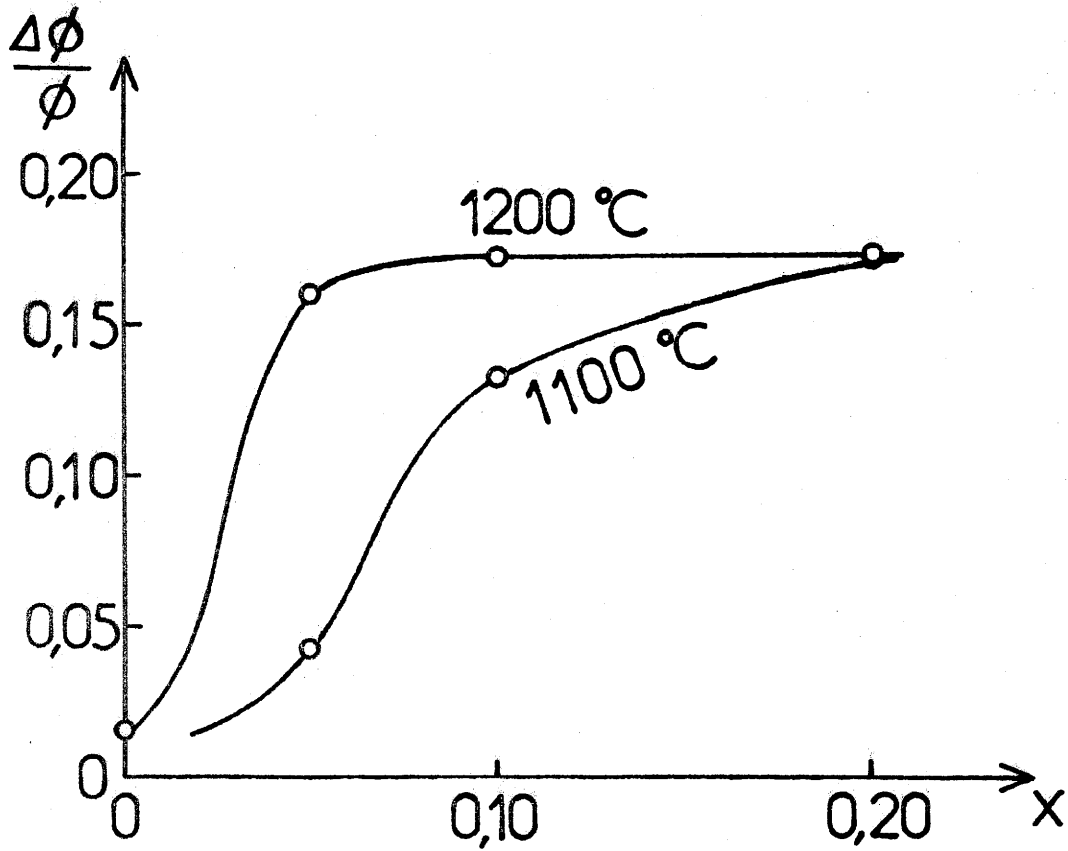


FIG. 35 : Variation du retrait avec la composition pour la solution solide  $(Li_{1-x}Mg_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$ .

la plus élevée ( $\Delta\phi/\phi = 0,17$ ) a été obtenue par frittage 15 heures soit à  $1200^\circ\text{C}$  pour  $x \geq 0,05$ , soit à  $1100^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,20$ . Les courbes de la figure précédente montrent bien l'intérêt de la substitution cationique; la valeur de  $\Delta\phi/\phi$  pour  $\text{LiTaO}_3$  est seulement 0,02 même à  $1200^\circ\text{C}$ . Un résultat semblable a été obtenu pour la solution solide contenant du zinc : la valeur de  $\Delta\phi/\phi$  est supérieure à 0,17 pour les mêmes compositions  $x = 0,10, 0,20$  et  $0,30$  après frittage à  $1200^\circ\text{C}$ .

Des mesures diélectriques ont montré que chaque composition de la solution solide présente une transition ferroélectrique-paraélectrique. La figure 36 donne à titre d'exemple les variations thermiques de  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ . La valeur de  $\epsilon'_r$  à température ambiante décroît quand la composition s'écarte de  $\text{LiTaO}_3$  (tableau XI).

La figure 37 montre la variation de  $t_C$  avec la composition. La température de Curie augmente avec la quantité de magnésium à partir de  $t_C(\text{LiTaO}_3) = 680^\circ\text{C}$ ; la valeur de  $t_C$  pour  $x = 0,20$  (probablement plus élevée que  $900^\circ\text{C}$ ) n'a pu être déterminée en raison de la limite supérieure de température d'utilisation de la cellule de mesures diélectriques. Au contraire,  $t_C$  décroît avec  $x$  dans le cas du zinc jusqu'à  $625^\circ\text{C}$  ( $x = 0,10$ ) et reste ensuite pratiquement constant.

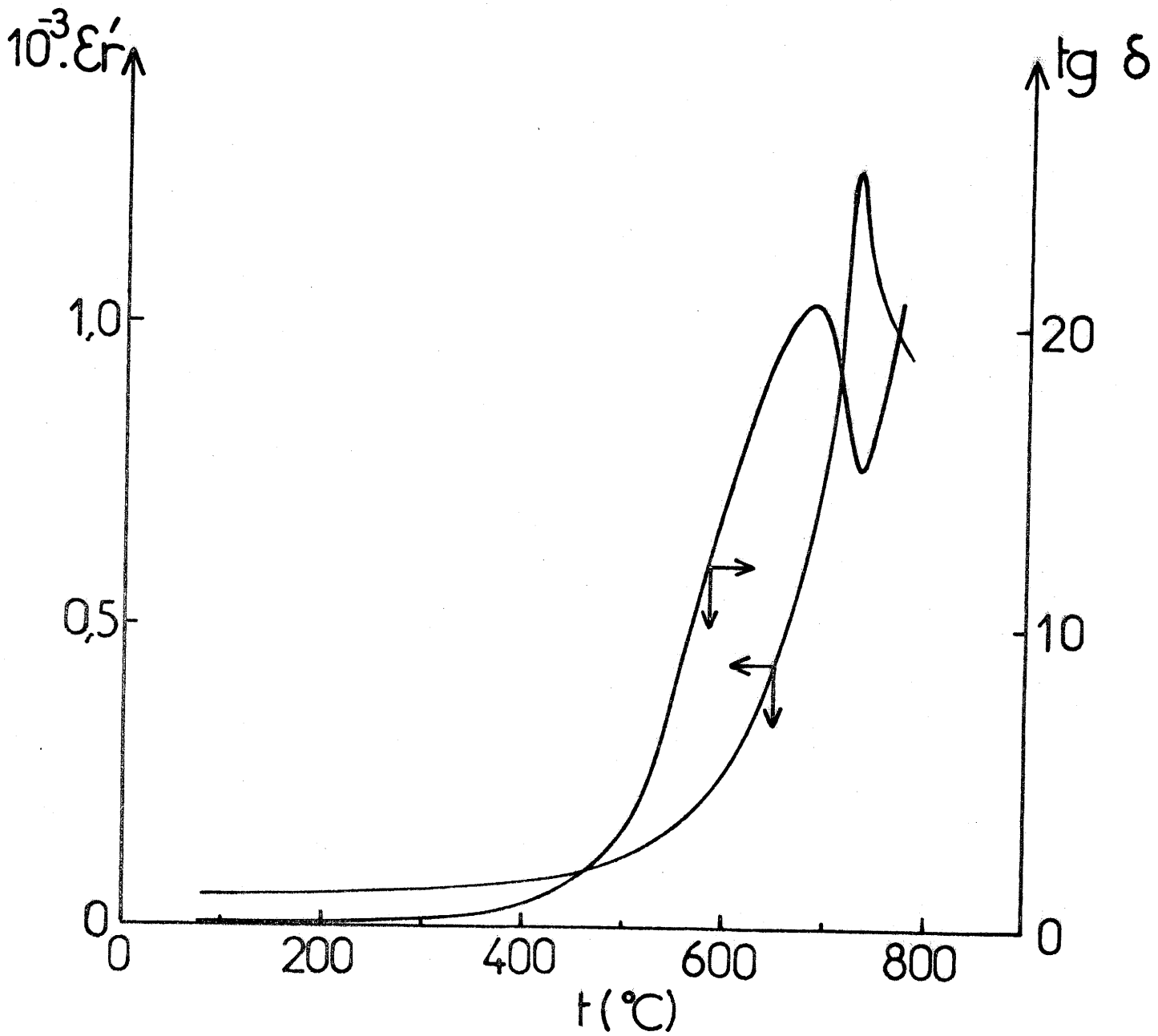


FIG. 36 : Variation thermique de  $\epsilon_r'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{Li}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$  (à 1 kHz).



TABLEAU XI

Valeurs de  $\epsilon_r'$  et de  $\Delta\phi/\phi$  pour diverses valeurs de x de la solution solide  $(Li_{1-x}Mg_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$ .

x	$(Li_{1-x}Mg_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$	$\epsilon_r'(\pm 1)$	$\Delta\phi/\phi$
0	LiTaO <sub>3</sub>	52	0,020
0,05	$(Li_{0,95}Mg_{0,05})(Ta_{0,95}Ti_{0,05})O_3$	49	0,160
0,10	$(Li_{0,90}Mg_{0,10})(Ta_{0,90}Ti_{0,10})O_3$	44	0,173
0,15	$(Li_{0,85}Mg_{0,15})(Ta_{0,85}Ti_{0,15})O_3$	40	0,173
0,20	$(Li_{0,80}Mg_{0,20})(Ta_{0,80}Ti_{0,20})O_3$	38	0,173

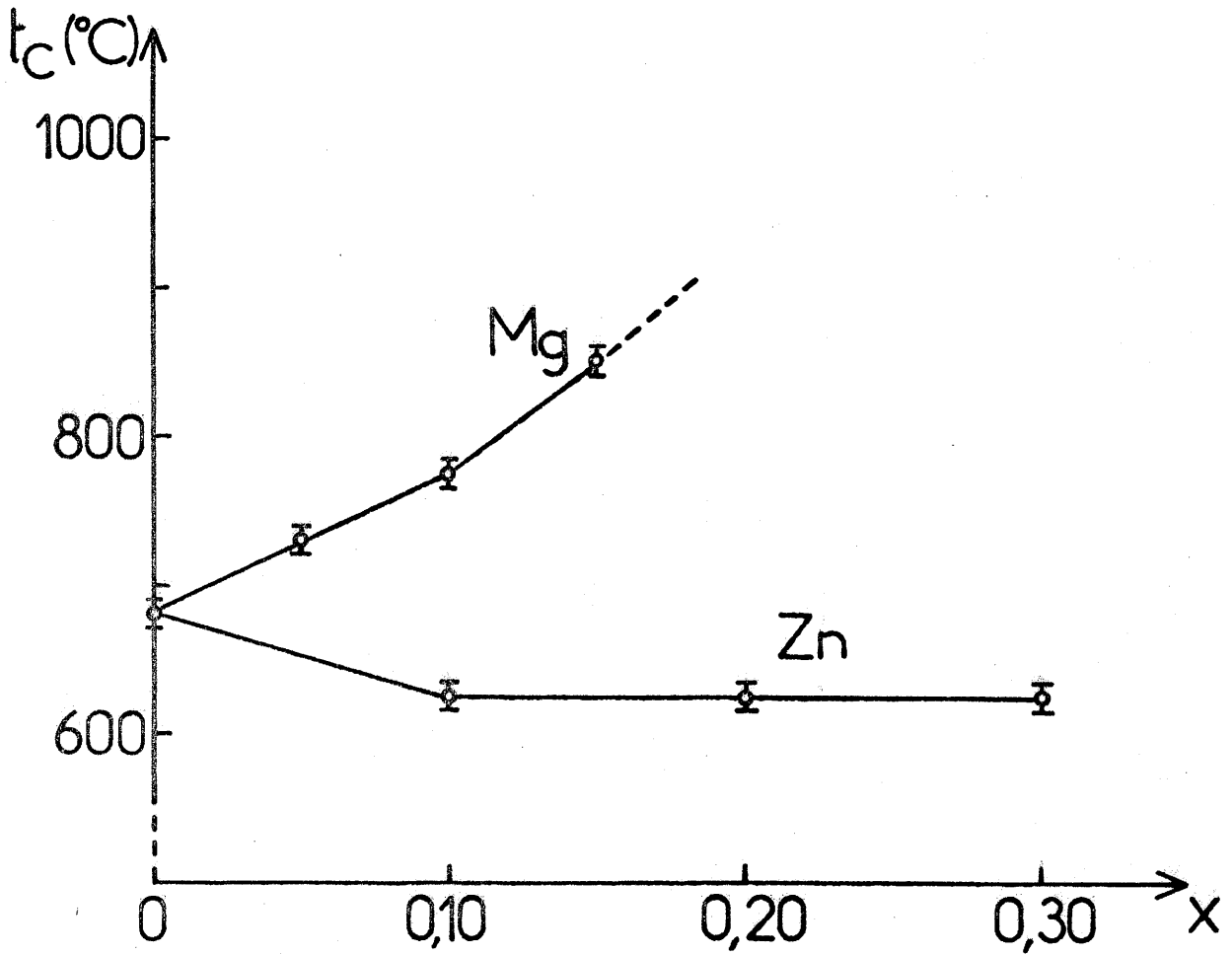
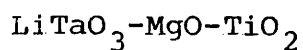


FIG. 37 : Variation de  $t_c$  avec la composition pour les solutions solides  $(Li_{1-x}M_x)(Ta_{1-x}Ti_x)O_3$  ( $M = Mg, Zn$ ).

VI-B) CERAMIQUES DONT LA COMPOSITION APPARTIENT AU SYSTEME

---

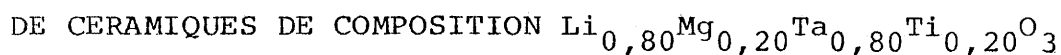


Les résultats obtenus pour la solution solide du système LiTaO<sub>3</sub>-MgTiO<sub>3</sub> nous ont amené à étendre l'étude précédente à d'autres droites du diagramme LiTaO<sub>3</sub>-(MgO)<sub>2</sub>-(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Les droites étudiées à 1200°C sont représentées à la figure 38 : A(LiTaO<sub>3</sub>-MgO), B(LiTaO<sub>3</sub>-"Mg<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>"), C(LiTaO<sub>3</sub>-MgTiO<sub>3</sub>), D(LiTaO<sub>3</sub>-"MgTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>") et E(LiTaO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>).

Les formulations, les compositions limites et l'écart à la stoechiométrie  $\gamma$  sont donnés au tableau XII. Les valeurs positives de  $\gamma$  correspondent à un excès cationique, les valeurs négatives à un déficit. Les figures 33 et 34 montrent les variations en composition des paramètres cristallins et du volume de la maille pour les solutions solides des droites B et D. Les retraits des céramiques des compositions limites frittées à 1200°C sont très élevés (tableau XII). Chaque composition présente une transition ferroélectrique-paraélectrique. La plus grande décroissance de  $t_c$  est observée pour la solution solide exempte de magnésium (tableau XII).

VI-C) INFLUENCE DES CONDITIONS DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE

---



A partir de la composition ayant donné la plus forte valeur de retrait (Li<sub>0,80</sub>Mg<sub>0,20</sub>Ta<sub>0,80</sub>Ti<sub>0,20</sub>O<sub>3</sub>), nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des conditions de frittage sur le retrait, la compacité et la microstructure des céramiques : la température de frittage est comprise entre 1100 et 1200°C, le temps de palier de frittage entre 1/4 et 15 heures. Divers ajouts de 0,5 à 1 % en moles (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ont été en outre envisagés.

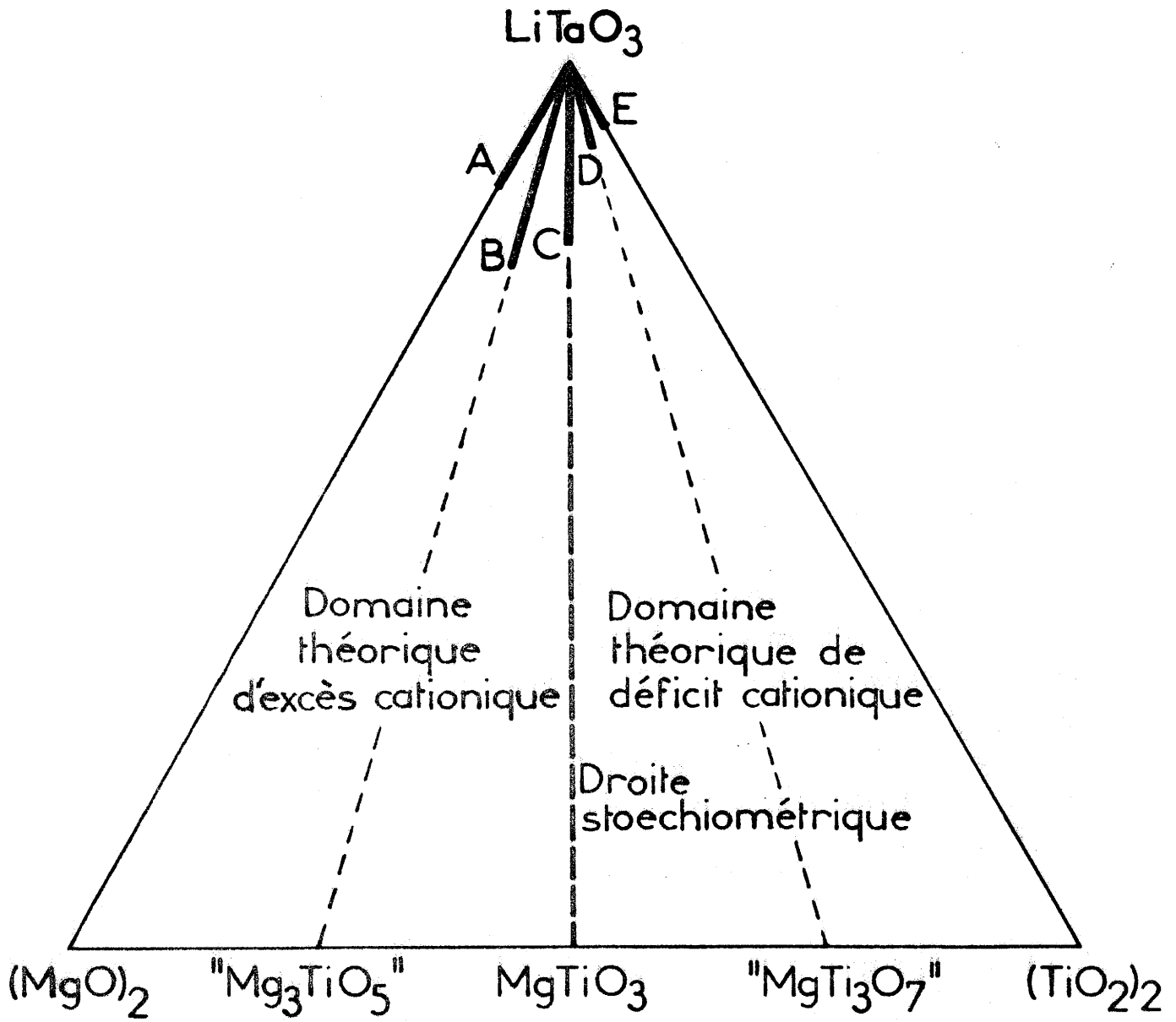


FIG. 38 : Diverses solutions solides envisagées dans le diagramme ternaire  $\text{LiTaO}_3\text{-(MgO)}_2\text{-(TiO}_2)_2$  (à  $1200^\circ\text{C}$ ).

TABLEAU XII

Formules et températures de Curie des compositions limites des solutions solides de type  $\text{LiTaO}_3$  dans le système  $\text{LiTaO}_3\text{-MgO-TiO}_2$ .

DROITES	FORMULES	Nb DE CATIONS PAR MOTIF	$\gamma$ : ECARTS A LA STOECHIOMETRIE PAR MOTIF	LIMITES SUPERIEURES DE x	LIMITES SUPERIEURES DE $\gamma$	RETRAITS POUR LA COMPOSITION LIMITE	$t_c$ POUR LA COMPOSITION LIMITE ( $^{\circ}\text{C}$ )
A	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{3x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$	$2+x$	$+x$	0,10	0,10	0,160	700
B	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{\frac{9x}{5}}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_{\frac{3x}{5}}\text{O}_3$	$2+\frac{2x}{5}$	$+\frac{2x}{5}$	0,20	0,08	0,155	> 900
C	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	2	0	0,20	0	0,173	> 900
D	$\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{\frac{3x}{7}}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_{\frac{9x}{7}}\text{O}_3$	$2-\frac{2x}{7}$	$-\frac{2x}{7}$	0,10	-0,013	0,180	700
E	$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_{\frac{3x}{2}}\text{O}_3$ *	$2-\frac{x}{2}$	$-\frac{x}{2}$	0,09	-0,045	-	340

\* (37)

Une analyse thermogravimétrique a tout d'abord montré que l'ensemble du  $\text{CO}_2$ , provenant de la décomposition des carbonates de départ, est éliminé à  $620^\circ\text{C}$  (Fig. 39).

Après chamottage et broyage, une dilatométrie a été effectuée à partir d'un cylindre de poudre pressée. Le retrait augmente brutalement vers  $1000^\circ\text{C}$  pour atteindre environ  $(\Delta l/l)_{\text{max.}} = 0,22$  à  $1200^\circ\text{C}$  (Fig. 40). Cette valeur, nettement supérieure à celle obtenue par simples mesures de l'échantillon (tant sur le diamètre que sur l'épaisseur) avant et après frittage, est due à la légère contrainte mécanique de la tige de mesure dilatométrique qui provoque ainsi un véritable "frittage sous charge".

Le tableau XIII donne les variations du retrait, de la densité apparente, et de la compacité Comp. des céramiques avec la température et le temps de palier de frittage. Ces trois grandeurs augmentent avec  $t_{\text{fritt.}}$ ; les meilleurs résultats sont obtenus à  $1200^\circ\text{C}$ . Ce sont en revanche les temps de frittage les plus faibles (1/4 et 2 heures) qui donnent les valeurs optimales ( $\Delta\phi/\phi = 0,18$ , Comp.  $\approx 0,94$ ).

Le tableau XIV résume par ailleurs l'influence de divers ajouts sur le retrait et sur la compacité; les températures et temps de frittage sont ici bien entendu conservés: ils ont pour valeurs respectives  $1200^\circ\text{C}$  et 2 heures. Le retrait et la compacité varient relativement peu avec les divers types d'ajouts. Si le léger excès de  $\text{Li}_2\text{O}$  semble bénéfique, en revanche c'est l'ajout de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  qui donne les plus mauvais résultats.

L'étude de la microstructure des céramiques par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les échantillons comportant les valeurs de retrait et de compacité les plus élevées. Il s'agit des échantillons frittés à  $1200^\circ\text{C}$  pen-

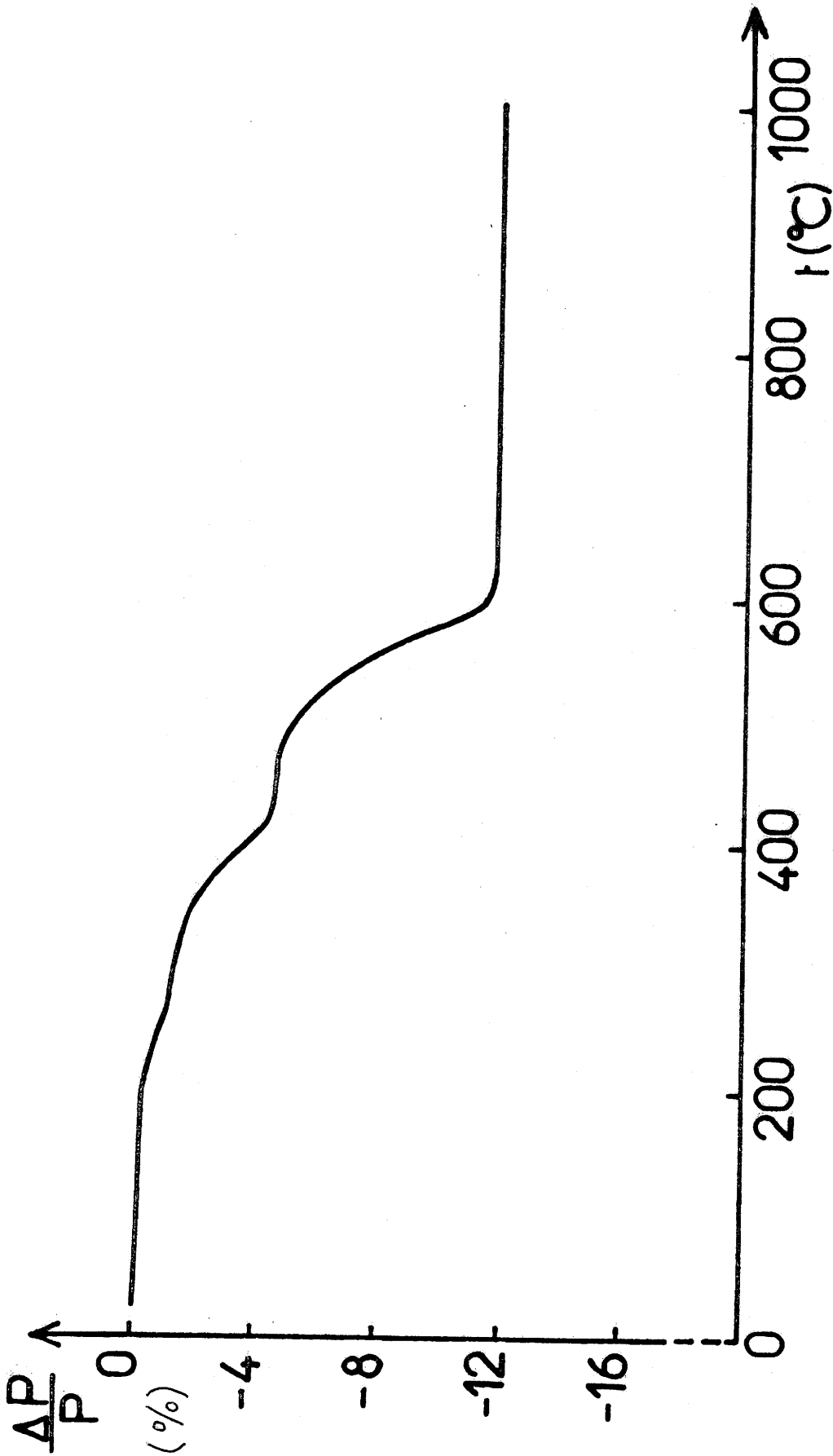


FIG. 39 : Courbe thermogravimétrique  
(composition finale :  $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$ )  
(vitesse de chauffe :  $160 \text{ deg.h}^{-1}$ ).

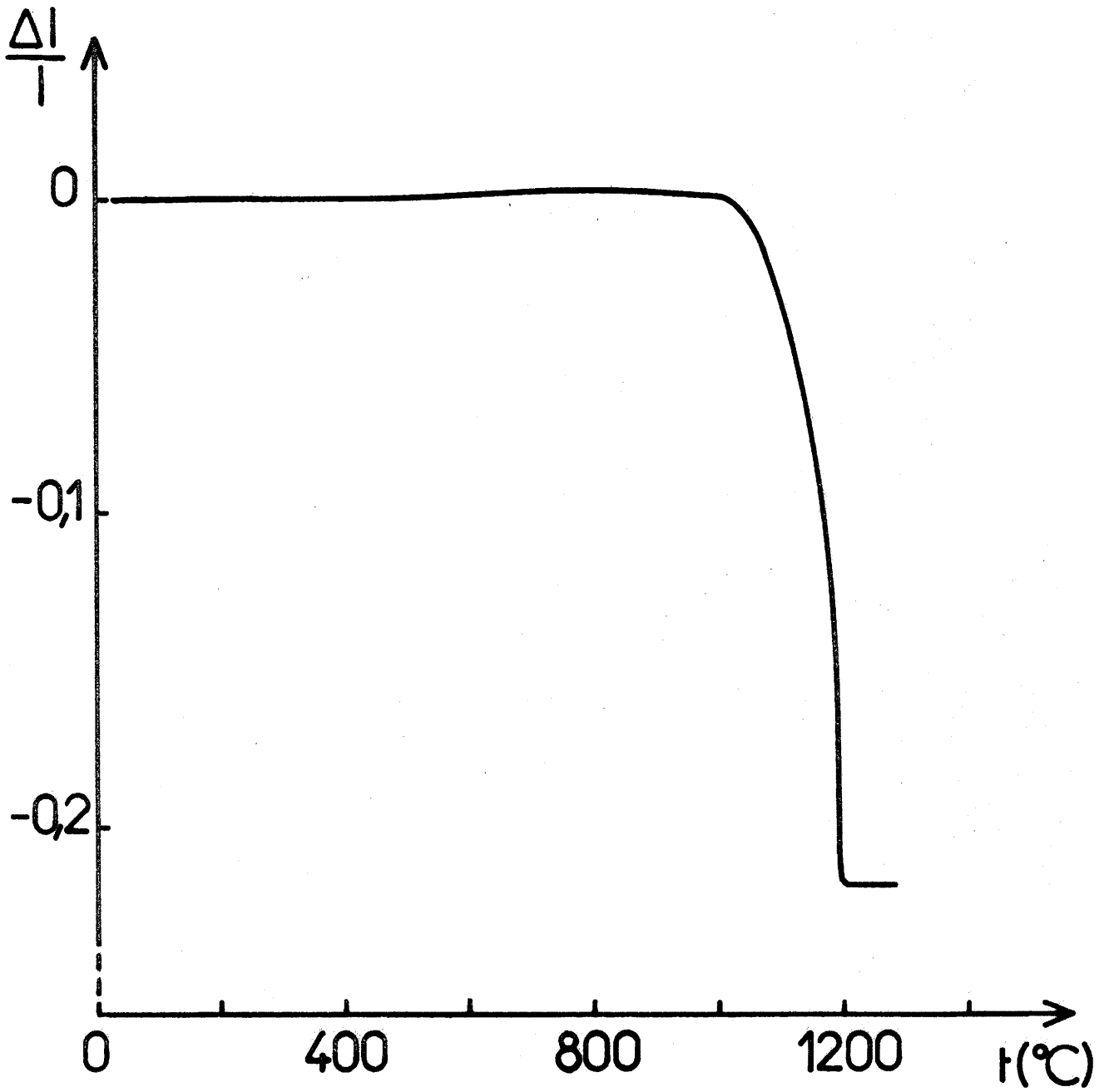


FIG. 40 : Variation thermique du retrait d'une céramique de composition  $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$ .



TABLEAU XIII

Retraits ( $\Delta\phi/\phi$ ), densités et compacités pour des céramiques de composition  $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$ .

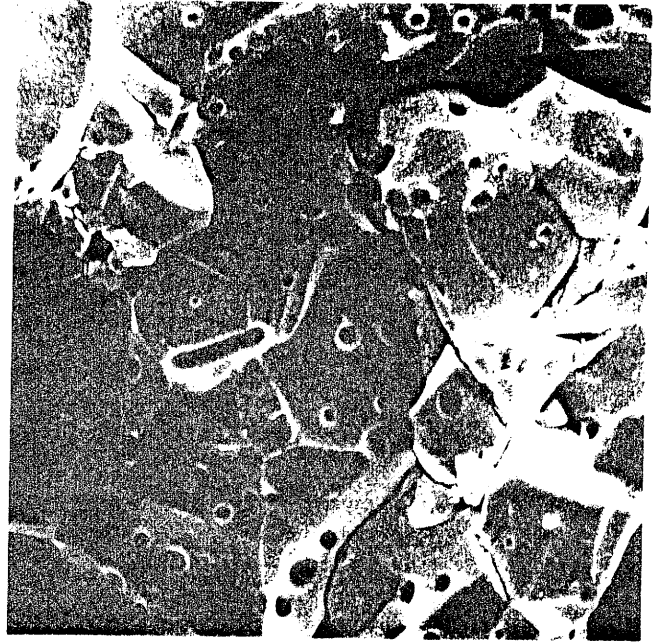
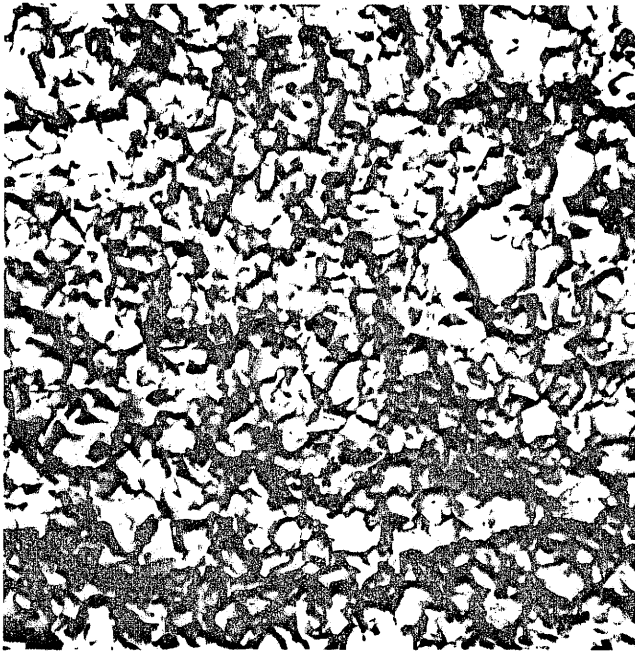
TEMPERATURES DE FRITAGE (°C)	VITESSES DE CHAUFFE (deg.h <sup>-1</sup> )	TEMPS DE CUISSON (h)	$\Delta\phi/\phi$	DENSITES	COMPACITES (%)
1100	300	2	0,115	4,53	67,3
		15	0,170	5,91	87,8
1150	300	15	0,173	6,00	89,2
		1/4	0,180	6,31	93,8
1200	300	2	0,178	6,31	93,8
		15	0,173	6,09	90,5

TABLEAU XIV

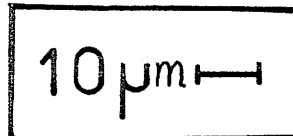
Influence d'une faible quantité d'ajouts sur les retraits, densités, compacités et paramètres (composition de départ  $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$  ; frittage : 2 h à 1200°C).

COMPOSITION	AJOUTS (EN MOLES)	$\Delta\phi/\phi$	DENSITES	COMPACITES (%)	PARAMETRES CRISTALLINS	
					a (Å)	c (Å)
$\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$	-	0,178	6,31	93,8	5,139	13,789
	0,5 % $\text{Li}_2\text{O}$	0,178	6,34	94,2	5,139	13,787
	1 % $\text{MgO}$	0,180	6,27	93,2	5,139	13,787
	1 % $\text{Ta}_2\text{O}_5$	0,160	6,03	89,6	5,135	13,781
	1 % $\text{TiO}_2$	0,175	6,27	93,2	5,139	13,787

dant 1/4 ou 2 heures. La figure 41 montre que les microstructures sont totalement différentes. La taille des grains du matériau fritté 1/4 h est voisine de  $5 \mu$  ; elle est en revanche de 10 à  $60 \mu$  après 2 h de frittage. Par ailleurs, la microstructure de l'échantillon (1/4 h) est très homogène et sans fissure apparente. La céramique (2 h) présente des failles nombreuses affaiblissant la tenue mécanique. Le grossissement exagéré des grains pourrait résulter de l'apparition d'une phase liquide dont la quantité augmenterait avec le temps. La brusque rétraction au cours de la solidification de ce liquide en quantité importante pourrait être à l'origine de l'apparition des failles observées. Le matériau fritté 1/4 h à  $1200^{\circ}\text{C}$  présente des qualités compatibles avec une éventuelle utilisation comme céramique piézoélectrique (forte compacité, bonne tenue mécanique, grains de taille relativement faible).



(1)



(2)

FIG. 41 : Microstructure des céramiques frittées à 1200°C  
(1) pendant 1/4 heure et (2) pendant 2 heures.

**CONCLUSION GENERALE**  
=====

Le but de ce travail concernait la préparation et la caractérisation de nouvelles phases ferroélectriques non-stoechiométriques de type perovskite ou  $\text{LiTaO}_3$ .

Une étude systématique a tout d'abord été réalisée à partir de perovskites ferroélectriques stoechiométriques. Les seules phases non-stoechiométriques mises en évidence possèdent des compositions obtenues à partir de  $\text{PbTiO}_3$ . La substitution Fe-Ti provoque la création de lacunes anioniques. Une étude par effet Mössbauer a montré la présence d'atomes de fer simultanément en sites tétraédriques et octaédriques. Toutes les compositions envisagées présentent des transitions ferroélectriques-paraélectriques. La température de Curie décroît lorsque la composition s'écarte de  $\text{PbTiO}_3$ .

Une étude générale a permis de préparer un grand nombre de phases non-stoechiométriques obtenues à partir de  $\text{LiTaO}_3$  par remplacement partiel de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Ta}^{5+}$  par des cations mono-, di-, tri-, tétra-, penta- ou hexavalents. Le type de non-stoechiométrie, excès ou déficit cationique, a été précisé. Les températures de Curie ferroélectriques ont été reliées à la taille et à l'environnement des cations substitués.

La corrélation entre la localisation cationique et la température de Curie, dans quelques phases de type  $\text{LiTaO}_3$  a été déterminée grâce à l'apport de la RMN. L'évolution du spectre quadripolaire de  $^7\text{Li}$  a montré que les cations sont localisés dans les lacunes tétraédriques ou octaédriques du réseau cristallin. La température de Curie a été reliée au type de localisation.

Dans une dernière partie des céramiques de haute compacité et de composition dérivée de  $\text{LiTaO}_3$  ont été synthétisées. Elles appartiennent au système  $\text{LiTaO}_3\text{-MgO-TiO}_2$ . La modification des conditions de frittage a permis d'obtenir des échantillons présentant des retraits élevés ( $\Delta\phi/\phi \approx 0,18$ ) et des compacités voisines de 0,94. D'autre part la microstructure des diverses céramiques préparées a été précisée grâce à une étude par microscopie électronique à balayage.

Les propriétés ferroélectriques de l'ensemble des céramiques obtenues leur confèrent un intérêt potentiel dans le domaine des applications. Les matériaux utilisés actuellement comme convertisseurs électromécaniques ou comme détecteurs infrarouge sont soit des monocristaux, soit des céramiques moins coûteuses, mais contenant du plomb (PZT, PLZT). L'obtention de céramiques de haute compacité dérivées de  $\text{LiTaO}_3$  s'avère d'un grand intérêt car elles peuvent prétendre au remplacement des céramiques au plomb dont la fabrication est rendue délicate en raison de la volatilité et de la toxicité de l'oxyde de plomb.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-----



- 1) K. AIZU  
J. Phys. Soc. Japan, 28, 706 (1970).
- 2) J.C. TOLEDANO  
Ann. Télécom., 29, 249 (1974).
- 3) S.C. ABRAHAMS, J.M. REDDY et J.L. BERNSTEIN  
J. Phys. Chem. Solids, 27, 997 (1966).
- 4) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Brevet d'Invention C.N.R.S. n° 72118 (1966).
- 5) F. MENIL, M. PEZAT et B. TANGUY  
C.R. Acad. Sci. Paris, 281 C, 849 (1975).
- 6) E.R. ANDREW  
Phys. Res., 91, 425 (1953).
- 7) J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Structure and Bonding, 47, 1, Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg (1981).
- 8) C.N.R. RAO, J. GOPALAKRISHNAN et K. VIDYASAGAR  
Indian J. Chemistry, 23 A, 265 (1984).
- 9) D.M. SMYTH  
Ann. Rev. Mater. Sci., 15, 329 (1985).
- 10) M.A. ALARIO-FRANCO et M. VALLET-REGI  
Nature, 270 (5639), 706 (1977).
- 11) K.R. POEPELMEIER, M.E. LEONOWICZ et J.M. LONGO  
J. Sol. State Chem., 44, 89 (1982).
- 12) M. VALLET-REGI, J.M.G. CALBET, M.A. ALARIO-FRANCO,  
J.C. GRENIER et P. HAGENMULLER  
J. Sol. State Chem., 55, 251 (1984).

- 13) K. VIDYASAGAR, J. GOPALAKRISHNAN et C.N.R. RAO,  
Inorg. Chem., 23, 1206 (1984).
- 14) P.L. GAI et C.N.R. RAO  
Z. Naturforsch., 30a, 1092 (1975).
- 15) L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. PROVOST et B. RAVEAU  
J. Sol. State Chem., 37, 151 (1981).
- 16) J.C. GRENIER, N. EA, M. POUCHARD et M.M. ABOU-SEKKINA  
Mat. Res. Bull., 19, 1301 (1984).
- 17) J.F. BAUMARD, P. ABELARD et D.M. SMYTH  
Rev. Int. Haute Tempér. Réfract. Fr., 20, 3 (1983).
- 18) J. PROVOST, F. STUDER, C. MICHEL et B. RAVEAU  
Synthetic Metals, 4, 147 (1981).
- 19) G. BRONOEL, J.C. GRENIER et J. REBY  
Electroch. Acta, 25, 1015 (1980).
- 20) R.J.H. VOORHOEVE  
Advanced Materials in Catalysis  
(Ed. Burton et Garten), 129 (1977).
- 21) Ferroelectrics and Related Substances, Landolt Börnstein III,  
16, Springer, Berlin (1981).
- 22) F.W. AINGER  
Conference at the 6th International Meeting on  
Ferroelectricity, Kobe, Japan (1985).
- 23) Z. UJMA  
Phase Transitions, 4, 169 (1984).
- 24) LU HANH et Shoichiro NOMURA  
Jpn. J. Appl. Phys., 15, 1059 (1976).

- 25) M. POUCHARD et J.C. GRENIER  
C.R. Acad. Sci. Paris, 284, 311 (1977).
- 26) A.J. MOUNTVALA et S.F. RAVITZ  
J. Am. Ceram. Soc., 45, 285 (1962).
- 27) J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Rev. Chim. Min., 14, 515 (1977).
- 28) J.C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Mat. Res. Bull., 13, 329 (1978).
- 29) J.C. GRENIER, L. FOURNES, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Mat. Res. Bull., 17, 55 (1982).
- 30) S. KOMORNICKI, J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Nouv. J. Chimie, 5 (3), 161 (1981).
- 31) T. IKEDA  
J. Phys. Soc. Jpn., 13, 335 (1958).
- 32) E. SAWAGUCHI, T. MITSUMA et Z. ISHII  
J. Phys. Soc. Jpn., 11, 1298 (1956).
- 33) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT  
Acta Cryst., B25, 925 (1969).
- 34) R.L. BARNS et J.R. CARRUTHERS  
J. Appl. Cryst., 3, 395 (1970).
- 35) Y. TORII, T. SEKIYA, T. YAMAMOTO, K. KOYABASHI et Y. ABE  
Mat. Res. Bull., 18, 1569 (1983).
- 36) G.-T. JOO, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
Rev. Chim. Minér., 22, 18 (1985).
- 37) B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
Mat. Res. Bull., 16, 1099 (1981).

- 38) B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
Ferroelectrics, 56, 21 (1984).
- 39) G.-T. JOO, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
Ferroelectric Letters, 4, 73 (1985).
- 40) S. KAWAKAMI, A. TSUZUKI, T. SEKIYA, T. ISHIKURO,  
M. MASUDA et Y. TORII  
Mat. Res. Bull., 20, 1435 (1985).
- 41) J. RAVEZ, R. VON DER MÜHLL, B. ELOUADI et M. ZRIOUIL  
Mat. Res. Bull., 15, 483 (1980).
- 42) S.C. ABRAHAMS, S.K. KURTZ et P.B. JAMIESON  
Phys. Rev., 172, 551 (1968).
- 43) H.D. MEGAW  
Acta Cryst., A24, 583 (1968).
- 44) J.M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON et W.J. JAMES  
Acta Cryst., B26, 1425 (1970).
- 45) B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
Ferroelectrics, 38, 793 (1981).
- 46) J.H. VAN VLECK  
Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
- 47) A. ABRAGAM  
Les Principes du Magnétisme Nucléaire  
(Presse Univ. de France, 1961), IV, 136.
- 48) S.C. ABRAHAMS, W.C. HAMILTON et A. SEQUEIRA  
J. Phys. Chem. Solids, 28, 1693 (1967).
- 49) G.E. PETERSON et P.M. BRIDENBAUCH  
J. Chem. Phys., 48, 3402 (1968).

- 50) J.-M. CRETTEZ, E. COQUET, J. PANNETIER, J. BOUILLOT et  
M. DURAND-LE FLOCH  
J. Solid State Chem., 56, 133 (1985).
- 51) M.H. COHEN et F. REIF  
Solid State Physics  
(Ed. par F. SEITZ et D. TURNBULL, Academic Press  
Inc., 1957), 5, 321.
- 52) I.D. BROWN  
Structure and Bonding in Crystals  
(Academic Press Inc., 1981), II, 1.
- 53) M. ZRIOUIL, J. SENEGAS, B. ELOUADI et J.B. GOODENOUGH  
Mat. Res. Bull., 20, 679 (1985).
- 54) M. ZRIOUIL, B. ELOUADI, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER  
J. Solid State Chem., 51, 53 (1984).

Vu et approuvé

TALENCE, le      Juillet 1986

Le Président de  
l'Université de BORDEAUX I.