



HAL
open science

Etude diélectrique en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO₃

Saïd Kazaoui

► **To cite this version:**

Saïd Kazaoui. Etude diélectrique en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO₃. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10599 . tel-00835501

HAL Id: tel-00835501

<https://theses.hal.science/tel-00835501>

Submitted on 18 Jun 2013

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

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

T H E S E

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

KAZAOUI Said

*Sujet : ETUDE DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCES DE CERAMIQUES
FERROELECTRIQUES DE COMPOSITIONS DERIVEES DE BaTiO₃.*

Soutenu le 7 novembre 1991 devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER

Président

J. ETOURNEAU
M. MAGLIONE
J.L. MIANE
J.C. NIEPCE
J. RAVEZ
YAO XI

Examineurs

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., à l'Université de BORDEAUX I.

Que Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail et de présider ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de bien vouloir participer au jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je remercie Monsieur M.MAGLIONE, Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Dijon, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur J.L.MIANE du Laboratoire P.I.O.M. à l'Université de BORDEAUX I pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J.C.NIEPCE du Laboratoire "Réactivité des Solides" à l'Université de DIJON pour l'honneur qu'il me fait de juger cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur YAO XI du Laboratoire Electronic Material Research de l'Université XI'AN JIAOTONG (CHINE) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur J.RAVEZ, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'efficacité et la confiance qu'il a su faire régner tout au long de ce travail de recherche scientifique. Il l'a fait non seulement avec la grande compétence que chacun lui connaît mais également avec une grande gentillesse.

Je me dois d'associer à l'aboutissement de ce travail plusieurs chercheurs de laboratoires extérieurs avec qui nous avons collaboré:

- Monsieur M.MAGLIONE du Laboratoire de Physique du Solide de Dijon pour les mesures en hyperfréquences et les fructueuses discussions .

- Monsieur J.L.MIANE du Laboratoire Physique des Interactions Ondes-Matières qui m'a fait profiter de ses compétences en micro-ondes

- Madame F.DUBOUDIN du Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Si & Sn à l'Université Bordeauxde pour son aide lors de l'élaboration des poudres par méthode sol-gel.

Je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui ont collaboré à titre divers à ce travail et en particulier mes collègues du groupe " Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques": A.SIMON, R.VON DER MÜHLL, A.LARGETEAU, D.AVILES-CASTRO, Y.B.IN, V.ANDRIAMAMPINANINA, C. DENAGE, Z.G.LU, S.Y.HUANG, C.ELISSALDE... Je remercie également J.P.BONNET et J.M.REAU ainsi que tous les membres des Services Collectifs: L.TRUT, J.P.CAZORLA, L.RABARDEL, A.LARROCHE, P.DURAND, B.GUILLAUME, B.LESTIENNE... pour les discussions et les aides apportées

Enfin je suis reconnaissant à tous mes anciens instituteurs (M^r SETTOU, M^{me} MARCUS,...) et professeurs (M^{lle} DUCROS, MM LAVIE, P.PINEAU, J.L.MIANE, J.CLAVERIE,.G.DEMAZEAU, C.DELMAS, J.ETOURNEAU, P.HAGENMULLER, J.RAVEZ) pour le savoir qu'ils m'ont transmis.

*ETUDE DIELECTRIQUE EN
HYPERFREQUENCES DE CERAMIQUES
FERROELECTRIQUES DE COMPOSITION
DERIVEES DE BaTiO₃.*

SOMMAIRE.

	Pages
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I - GENERALITES	7
I-A STRUCTURE PEROVSKITE.....	9
I-B FERROELECTRICITE ET PIEZOELECTRICITE.....	11
1 Constante diélectrique.....	11
2 Polarisation spontanée.....	11
3 Propriétés piézoélectriques.....	13
I-C RELAXATIONS, RESONANCES.....	13
1 Interaction onde-matière.....	15
2 Origine des moments dipolaires électriques.....	17
3 Comportement schématique en fréquence de la permittivité..	19
4 Variation de la permittivité complexe au voisinage d'une relaxation.....	21
a Ecart à la loi de Debye.....	21
b Influence de la conductivité ionique.....	23
I-D ORIGINE DE LA FERROELECTRICITE DANS BaTiO ₃	23
1 Effet Jahn-Teller donnant naissance à la polarisation spontanée.....	25
2 Transition de phases dans les composés perovskite de type BaTiO ₃	31
References chapitre I	35
Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	39
II-A MESURES LARGE BANDE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE.....	41

1 Cellule de mesure.....	41
2 Calcul de la permittivité complexe.....	41
3 Banc de mesure.....	43
4 Protocole expérimental.....	43
II-B MESURES PIEZOELECTRIQUES.....	45
1 Dispositif expérimental.....	45
2 Limitations expérimentales.....	49
II-C TECHNIQUES EXPERIMENTALES USUELLES.....	49
1 Mesures diélectriques basse fréquence (10^3 Hz) en fonction de la température.....	49
2 Analyse radiocristallographique.....	50
3 Analyse thermogravimétrique, spectroscopie de masse, IR et RMN (1 H).....	50
4 Microscopie électronique à balayage et microanalyse des matériaux.....	53
5 Granulométrie et dilatométrie.....	53
References chapitre II	55

Chapitre III - PREPARATION ET CARACTERISATION DES POUDRES

ET CERAMIQUES.....	57
III-A PREPARATION ET CARACTERISATION DES POUDRES.....	59
1 Réaction à l'état solide.....	59
2 Méthode sol-gel.....	61
a Principe	61
b Conditions de synthèse.....	61
c L'inhomogénéité chimique est liée aux paramètre suivants.....	63
d Procédé expérimental.....	65

e Caractérisation des poudres sol-gel.....	69
III-B ELABORATION ET MICROSTRUCTURE DES CERAMIQUES.....	69
1 Aptitude au frittage.....	69
a Réactivité des poudres.....	71
b Atmosphère de frittage.....	73
c Nature des constituants chimiques.....	73
2 MICROSTRUCTURE DES CERAMIQUES.....	75
a Céramiques élaborées à partir de poudres RES.....	75
b Céramiques élaborées à partir de poudres SG.....	75
References chapitre III	85
Chapitre IV - MESURES DIELECTRIQUES BASSE FREQUENCE.....	87
IV-A VARIATION DES TEMPERATURES DE TRANSITION DE PHASES.....	89
1 Résultats.....	89
2 Interprétation des variations des températures	
de transition de phases.....	91
a Substitution en site B dans $BaBO_3$ (B=Ti,Zr,Hf).....	91
b Substitution en site A dans $ATiO_3$ (A=Ca,Sr,Ba,Pb)...	93
IV-B ETUDE DIELECTRIQUE BASSE FREQUENCE DE CERAMIQUES SG ET RES.	
1 Résultats.....	95
2 Discussion.....	97
References chapitre IV	99
Chapitre V - ETUDE DIELECTRIQUES EN HYPERFREQUENCES.....	101
V-A CRISTAUX ET CERAMIQUES DE $BaTiO_3$	103
1 Etude diélectrique en haute fréquence à température	
ambiante.....	103
2 Etude diélectrique en haute fréquence à différentes	

températures.....	105
V-B CERAMIQUES OBTENUES PAR SUBSTITUTION ISOVALENTES $BaTi_{1-x}B_xO_3$ et $Ba_{1-y}A_yTiO_3$ (A=Ca,Sr,Pb; B=Zr,Hf; x,y \in [0;0,3]).....	107
1 Frequence de relaxation.....	111
2 Amplitude de la dispersion diélectrique.....	115
3 Distribution des temps de relaxation.....	115
V-C ETUDE COMPARATIVE DES CERAMIQUES DE COMPOSITION	
$BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$	117
V-D MESURES PIEZOELECTRIQUES SUR CERAMIQUES DE COMPOSITION	
$Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$	119
References chapitre V	121
Chapitre VI - DISCUSSION.....	123
VI-A ORIGINE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE.....	125
1 Description du modèle de double puits de potentiel.....	127
2 Vérification du modèle.....	129
VI-B INTERPRETATION DES VARIATIONS DE LA FREQUENCE DE RELAXATION f_r	133
1 Maximum de f_r dans la région ferroélectrique.....	133
2 Minimum de f_r à T_C	133
3 $f_r(T)$ dans le domaine paraélectrique.....	137
VI-C INTERPRETATION DU MAXIMUM DE DISPERSION DIELECTRIQUE $\Delta\epsilon'$ à T_C	137
VI-D ORIGINE DES PERTES DIELECTRIQUES EN HYPERFREQUENCES.....	139
References chapitre VI	141
CONCLUSION.....	143

ANNEXES.....	149
LEGENDES DES FIGURES, DES TABLEAUX ET DES PLANCHES	175

INTRODUCTION

Les céramiques magnétiques et/ou diélectriques utilisées dans le domaine des hyperfréquences font actuellement l'objet d'études et de développements conduisant à des évolutions importantes dans le domaine des applications. Ces céramiques peuvent être impliquées dans les dispositifs microondes sous forme de matériaux pour résonateurs diélectriques (perovskites $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ et $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$), de substrats multicouches (cordiérite) pour circuits rapides ou encore de circuits hybrides hyperfréquences (alumine).

Les matériaux ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO_3 possèdent de fortes constantes diélectriques relatives réelles ϵ' ; ils sont bien connus pour leurs applications comme diélectriques pour condensateurs basses fréquences (type "High K")

Il est beaucoup moins connu que ces matériaux présentent une forte relaxation diélectrique entre 10^8 et 10^9 Hz. Cette dernière conduit à de fortes pertes diélectriques pouvant être très utiles pour l'absorption dans cette gamme de fréquence : frittage microondes de céramiques, protection des portes de fours à microondes, matériaux pour la furtivité... Cette relaxation est en revanche néfaste pour l'utilisation comme diélectrique pour condensateurs haute qualité (type " High Q ") ou résonateurs haute fréquence.

La nature de cette dispersion diélectrique en hyperfréquences dans les cristaux ou les céramiques de BaTiO_3 avait fait l'objet d'études dès les années 40. Powles et Jackson avaient observé une décroissance de ϵ' au voisinage de 10^9 Hz, à température ambiante. Ce résultat avait été confirmé par Von Hippel et de nombreux auteurs (Mason, Matthias, Kittel, Fousek,...). Les limitations technologiques auxquelles étaient confrontés ces auteurs rendaient les mesures délicates dans la gamme de fréquence 10^6 - 10^9 Hz et difficiles ou impossibles en fonction de la température. Le développement récent des analyseurs de réseau et des méthodes large bande permet d'étudier plus aisément les propriétés diélectriques dans de larges gammes de fréquence ($10^6 \leq f \leq 10^9$ Hz) et de température ($250 \leq T \leq 500$ K) (Chapitre II). La connaissance des variations $\epsilon'(T,f)$ et $\epsilon''(T,f)$ semble d'un grand intérêt pour déterminer l'origine du processus de relaxation et établir les règles physico-chimiques qui permettent de moduler la fréquence de relaxation f_T et l'amplitude de la relaxation diélectrique.

La démarche adoptée pour aboutir à cet objectif a son point de départ dans le fait que les propriétés ferroélectriques et les transitions de phases de céramiques de compositions dérivées de BaTiO_3 (perovskite ABO_3) sont corrélées à la nature des substitutions en site A ou B, à l'homogénéité chimique et à la microstructure. Nous nous

sommes intéressés dans ce travail à des céramiques de compositions $Ba_{1-y}A_yTiO_3$ ($A = Ca, Sr, Pb ; 0 \leq y \leq 0,3$) et $BaTi_{1-x}B_xO_3$ ($B = Zr, Hf ; 0 \leq x \leq 0,3$). Les poudres sont préparées soit par réaction à l'état solide, soit par méthode sol-gel afin de contrôler les effets de l'homogénéité chimique et de la microstructure des céramiques (Chapitre III). Les variations d'une part des températures de transition, d'autre part la nature de la transition ferroélectrique-paraélectrique avec le type de substitution ont été déterminées. Les résultats après comparaison avec ceux des auteurs antérieurs sont interprétés sur le plan de la liaison chimique (Chapitre IV). Des études diélectriques en hyperfréquences sont enfin réalisées dans les phases ferroélectriques et paraélectriques de céramiques de composition dérivées de $BaTiO_3$. Les résultats obtenus dans les céramiques de $BaTiO_3$ non substituées sont comparés à ceux obtenus récemment sur cristal par M. Maglione et al. (Chapitre V). L'ensemble cohérent de résultats obtenus, étayé par les discussions des chapitres précédents rend alors possible une interprétation des phénomènes de relaxation observés (Chapitre VI).

CHAPITRE I

GENERALITES

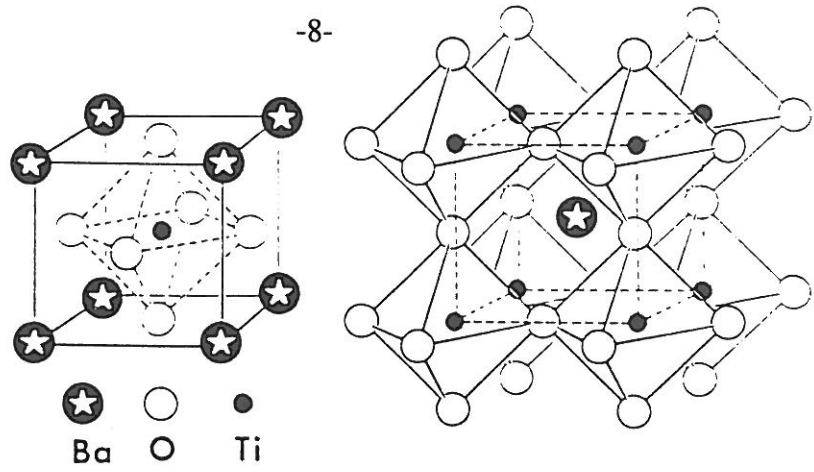


Fig.I-1- Représentation de la structure perovskite ABO_3 .

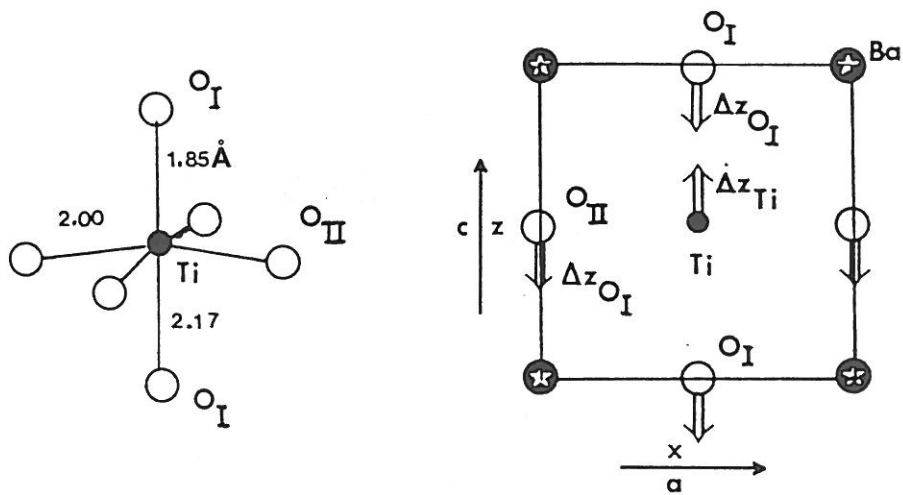


Fig.I-2- Représentation des déformations de l'octaèdre et projection des déformations dans un plan (010) de la phase quadratique.

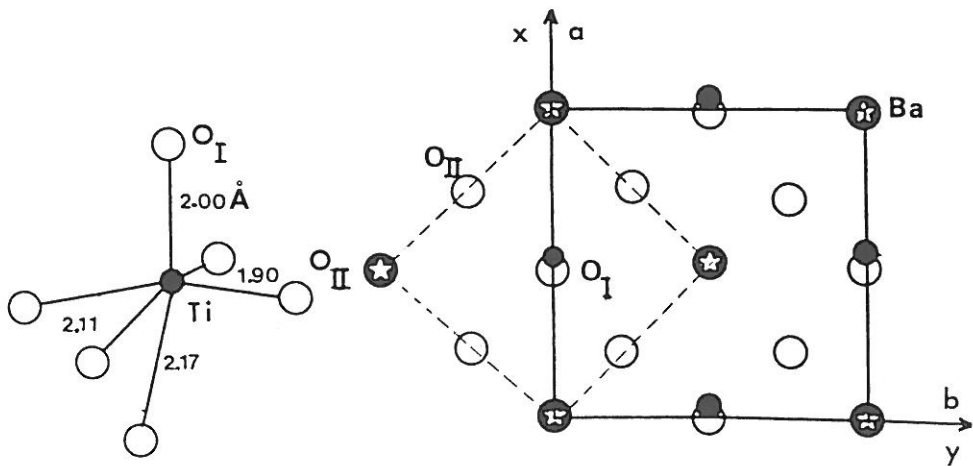


Fig.I-3- Représentation des déformations de l'octaèdre et projection des déformations dans un plan (010) de la phase orthorhombique.

I-A- STRUCTURE PEROVSKITE

Les matériaux de type perovskite forment une vaste famille de composés de formule ABO_3 dont la structure s'apparente à celle du titanate naturel $CaTiO_3$. Cette structure peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Les cations A^{n+} se placent en site dodécaédrique et les cations B^{n+} en site octaédrique. La phase prototype est de symétrie cubique (groupe ponctuel $m\bar{3}m$). De faibles déplacements atomiques peuvent provoquer un abaissement de la symétrie. Les phases ainsi distordues sont susceptibles de posséder des propriétés ferroélectriques dans la mesure où le déplacement de l'ion B^{n+} , hors du barycentre de l'octaèdre, conduit à un groupe ponctuel non centrosymétrique avec apparition d'un axe polaire.

$BaTiO_3$ appartient à la famille ABO_3 de type perovskite qui inclut également d'autres matériaux connus tels que $BaZrO_3$, $BaHfO_3$, $SrTiO_3$ ou $PbTiO_3$ par exemple. La structure de $BaTiO_3$ centrosymétrique, non polaire, au-dessus de la température de Curie T_C voisine de 400K est celle de la perovskite cubique idéale, représentée sur la figure I-1. Les coordonnées des atomes dans cette structure sont les suivantes : $Ti(0,0,0)$ $Ba(1/2, 1/2, 1/2)$, $O(1/2,0,0)$, $(0,1/2,0)$ $(0,0,1/2)$. Le paramètre de maille cubique est de $a_{cub.} = 4 \text{ \AA}$. En diminuant la température en dessous de T_C , une première phase polaire apparaît, stable jusqu'à 283K, de symétrie quadratique (groupe ponctuel 4mm); les paramètres de la maille correspondants sont $a_{quadr.} = b_{quadr.} = 3,992$ et $c_{quadr.} = 4,035 \text{ \AA}$ à 283K. Les atomes sont déplacés de leurs positions initiales le long d'une direction [001]. La distorsion de la maille consiste en un déplacement des ions oxygène et titane dans des directions opposées, les ions baryum restant pratiquement fixes et les ions oxygène n'étant plus équivalents. Dans cette phase, le titane occupe une position décentrée dans l'octaèdre d'oxygène. Les déplacements Δz_{Ti} et Δz_O ont été mesurés par diffraction des rayons X et des neutrons par de nombreux auteurs (1) (Fig.I-2).

$$\Delta z_{Ti} = 0,056 \qquad \Delta z_{O_I} = -0,092 \qquad \Delta z_{O_{II}} = -0,056 \text{ \AA} .$$

En dessous de 283K, une nouvelle phase, de symétrie orthorhombique, apparaît (groupe ponctuel $mm2$). Cette phase est encore ferroélectrique. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a_{orth.} = 5,667$, $b_{orth.} = 5,681$ et $c_{orth.} = 3,989 \text{ \AA}$ (à 253K). Les axes $a_{orth.}$ et $b_{orth.}$ sont parallèles aux diagonales des faces de la maille pseudo-cubique. L'axe polaire est parallèle à l'axe $a_{orth.}$, c'est-à-dire le long d'une diagonale d'une face de la maille pseudo-cubique. Les positions des atomes peuvent être déduites de celles qu'ils occupent en phase cubique. Ces déplacements ont été mesurés par diffraction de neutrons (2) (Fig. I-3).

$$\Delta x_{Ti} = +0,010, \quad \Delta x_{O_I} = -0,010, \quad \Delta x_{O_{II}} = -0,013, \quad \Delta y_{O_{II}} = +0,003 \text{ \AA}$$

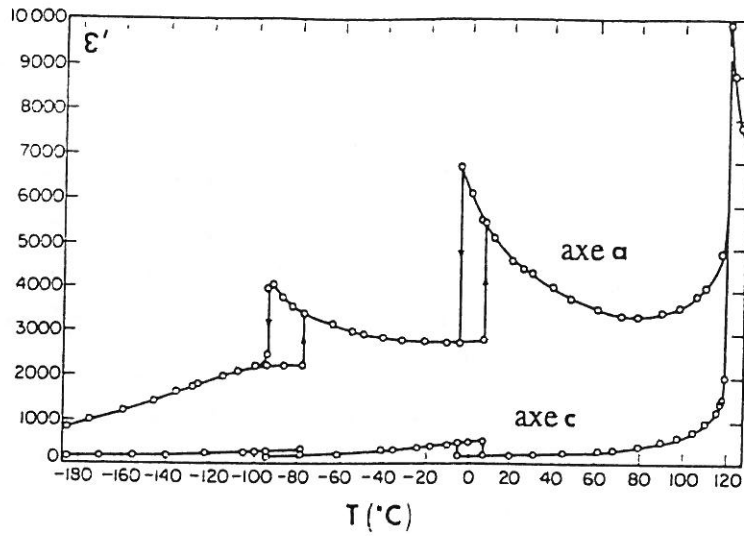


Fig.I-4- Variation thermique de ϵ' d'un monocristal de BaTiO_3 . Les mesures sont effectuées suivant les deux axes cristallins a et c de la maille quadratique.

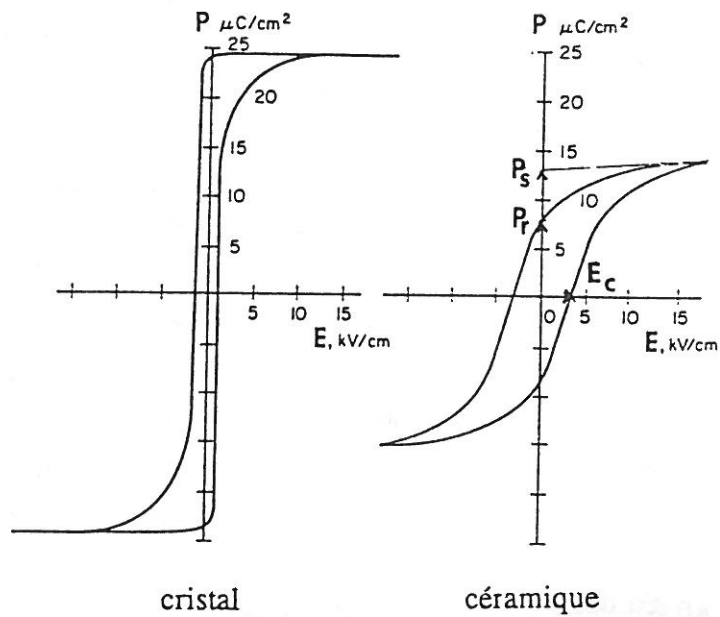


Fig.I-5- Courbe d'hystérésis d'un cristal (orienté suivant [100] dans la phase quadratique) et d'une céramique de BaTiO_3 à température ambiante (même échelle).

Cela signifie que les ions Ti^{4+} sont déplacés par rapport à leur position symétrique de 0,006 Å dans la direction $Ox_{(cub.)}$ positive. Les atomes O_{II} sont déplacés de 0,07 Å dans la direction $Ox_{(cub.)}$ négative et de 0,02 Å dans la direction $Oy_{(cub.)}$ de sorte que leur déplacement résultant a lieu en direction des ions Ti. Les atomes O_I , par contre sont déplacés dans la direction x négatif. Dans la phase orthorhombique, l'ion Ti^{4+} a deux plus proches voisins O_{II} à 1,90 Å, il a en revanche un seul plus proche voisin O_I à 1,85 Å dans la phase quadratique.

La phase rhomboédrique est stable au-dessous de 173K (groupe ponctuel 3m). Les paramètres de la maille sont : $a_{rhomb.} = 3,998$ Å et $\alpha_{rhomb.} = 89^{\circ}52'$. L'ion titane est ici fortement déplacé suivant la direction pseudo-cubique [111]. Il est donc plus proche de trois atomes d'oxygène.

I-B- FERROELECTRICITE ET PIEZOELECTRICITE

Si un matériau est ferroélectrique, il appartient à un groupe spatial non-centrosymétrique (classe des piézoélectriques) et présente un axe polaire (classes pyroélectrique et ferroélectrique). Les propriétés originales de ces matériaux n'apparaissent qu'au dessous d'une température, dite température de Curie. Parmi ces propriétés, quelques unes sont présentées dans ce paragraphe, elles sont relatives à titre d'exemple à $BaTiO_3$ (cristaux ou céramiques).

I-B-1-Constante diélectrique

La figure I-4 représente les variations de la constante diélectrique relative réelle (notée ϵ') de $BaTiO_3$ en fonction de la température à 10^3 Hz respectivement suivant l'axe $a_{quadr.}$ et $c_{quadr.}$ de la phase quadratique. A chaque transition de phases rhomb. \leftrightarrow orth., orth. \leftrightarrow quadr. et quadr. \leftrightarrow cub., ϵ' présente une anomalie. La transition de phases ferroélectrique-paraélectrique est du premier ordre. La constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss dans le domaine paraélectrique $\epsilon' = C/(T-T_0)$ où C est la constante de Curie-Weiss et T_0 le point de Curie-Weiss.

I-B-2- La polarisation spontanée

La polarisation spontanée P de $BaTiO_3$ peut être inversée par application d'un champ électrique externe E. La courbe $P = f(E)$ est un cycle d'hystérésis d'où l'on peut déduire la polarisation spontanée P_s , la polarisation rémanente P_r à champ $E = 0$ et le champ coercitif E_c nécessaire pour annuler la polarisation rémanente (Fig.I-5). La

variation de la polarisation spontanée en fonction de la température présente à chaque transition de phases un maximum et P_s devient égal à zéro brusquement à la température de Curie. Ce dernier résultat est caractéristique d'une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du premier ordre.

I-B-3- Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Cette contrainte provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille cristalline du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. L'équilibre électrostatique se trouvant rompu, une polarisation apparaît : c'est l'effet piézoélectrique direct. Il existe corrélativement un effet inverse, l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique du matériau.

La piézoélectricité ne se manifeste ni pour des conducteurs, ni pour des phases centrosymétriques; de plus elle est très faible dans les monocristaux polydomaines et les céramiques ferroélectriques non polarisées. Ce dernier point s'explique d'une part par l'existence d'une structure en domaines et d'autre part également par une distribution désordonnée des microcristaux dans un matériau polycristallin, dont la résultante à l'échelle macroscopique est l'absence de polarisation spontanée. Pour réintroduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité, l'échantillon est polarisé par application d'un champ électrique continu. Le champ électrique aligne sur sa direction les polarisations des microcristaux et produit donc une polarisation rémanente. L'élévation de la température tend à détruire l'alignement des polarisations ainsi induites. A la température de Curie il n'existe plus de polarisation macroscopique et la céramique ou le cristal perd toutes ses propriétés piézoélectriques.

I-C- RELAXATIONS, RESONANCES

Les propriétés dynamiques du réseau cristallin de matériaux ferroélectriques de structure perovskite ont fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie infra-rouge (4) et par diffusion Raman, en fonction de la fréquence et de la température. Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau : en particulier les variations de la permittivité complexe avec la fréquence.

I-C-1- Interaction onde-matière

En effet certaines méthodes spectroscopiques mettent en jeu l'interaction entre un rayonnement électromagnétique incident de fréquence variable et le matériau étudié. Il est alors possible de décrire le système onde-matière aussi bien dans le cadre de la mécanique quantique (échelle microscopique) que dans celui de la théorie de Maxwell (échelle macroscopique). A l'échelle microscopique le système onde-matière est décrit par un hamiltonien. Les solutions de l'équation de Schrödinger permettent d'accéder aux états d'énergie du système. Pour des puissances de sources électromagnétiques faibles d'une part, il n'apparaît pas de transformation de la matière, d'autre part la modification apportée par le milieu sur l'onde électromagnétique est négligeable. La réaction du milieu par rapport à l'onde est alors représentée par cet hamiltonien contenant un terme de perturbation dipolaire :

- ◆ électrique, caractéristique de l'interaction entre le champ électrique incident et les moments dipolaires électriques,
- ◆ magnétique, caractéristique de l'interaction entre le champ magnétique incident et les moments dipolaires magnétiques du matériau.

Deux grandeurs physiques microscopiques, censées rendre compte du comportement de la matière, peuvent être définies :

$$\begin{aligned} - \text{ la polarisation électrique } p &= \int_V \rho r dV \\ - \text{ la polarisation magnétique } m &= \int_V 1/2c \rho(r.v) dV \end{aligned}$$

Ce sont des intégrales théoriquement calculables, définies sur le volume d'une maille cristalline, où ρ est la densité de charge, r la position de la charge, v sa vitesse et c la célérité. Il est alors possible de déterminer les quantités $P = \langle p \rangle_{t,V}$ et $M = \langle m \rangle_{t,V}$, valeurs moyennes sur un volume contenant un nombre d'atomes ou de mailles cristallines suffisamment important pour que les fluctuations liées à l'agitation thermique soient négligeables (thermodynamique statistique). Quoique rigoureuse, cette approche n'apporte de simplification ni dans la formulation, ni dans la résolution des problèmes. Elle a cependant le mérite de rendre compte de la structure de la matière.

Dans le cadre de la théorie de Maxwell, le système onde-matière peut être décrit à l'échelle macroscopique par 4 vecteurs :

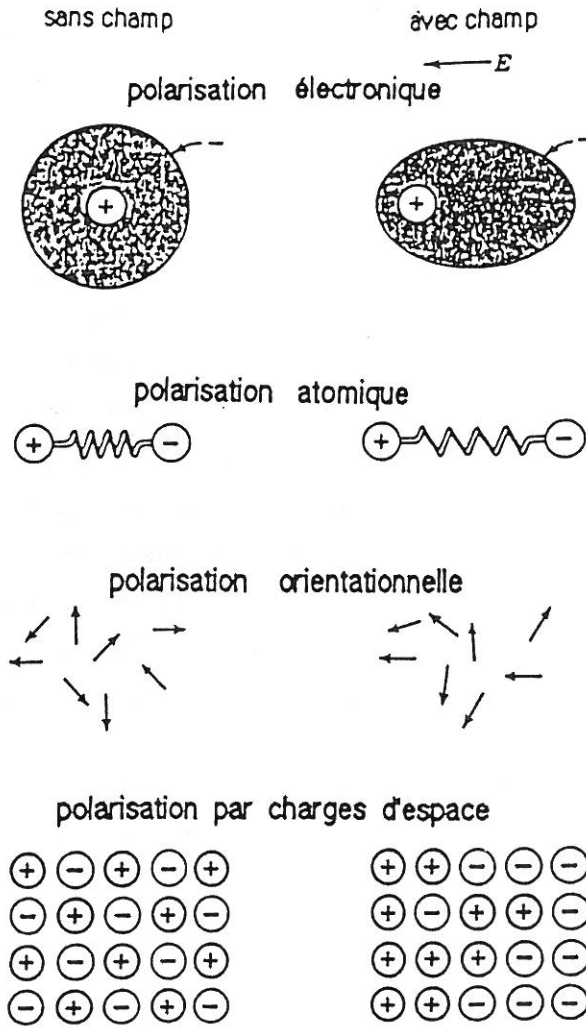


Fig.I-6- Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

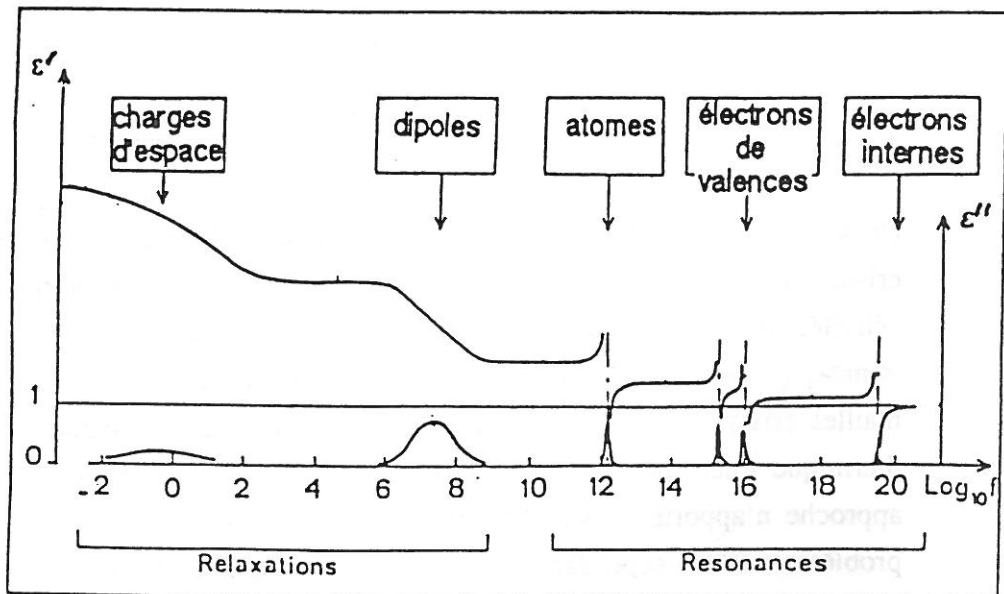


Fig.I-7- Contribution des différents mécanismes de polarisation à ϵ' et ϵ'' .

$$\text{Div } D(r,t) = \rho(r,t)$$

$$\text{Div } B(r,t) = 0$$

$$\text{Rot } E(r,t) = -\partial B / \partial t$$

$$\text{Rot } H(r,t) = \partial D / \partial t + \sigma E \quad (\text{S.I.})$$

où $E(r,t)$ désigne le vecteur champ électrique, $H(r,t)$ le vecteur champ magnétique, $B(r,t)$ le vecteur induction magnétique, $D(r,t)$ le vecteur déplacement électrique et σE le vecteur densité de courant. ϵ et μ sont respectivement la permittivité et la perméabilité du milieu. L'expérience nous permet d'accéder aisément à ces deux paramètres mais ne donne aucune indication sur la structure de la matière.

L'équivalence et la complémentarité des formalismes microscopiques et macroscopiques permettent de définir rigoureusement les susceptibilités diélectriques χ_e et magnétique χ_m ainsi que ϵ et μ .

$$\begin{aligned} \chi_e &= P/E \text{ et } \epsilon = 1 + \chi_e & D &= \epsilon \epsilon_0 E \\ \chi_m &= M/H \text{ et } \mu = 1 + \chi_m & B &= \mu \mu_0 H \end{aligned}$$

Pour rendre compte de la structure de la matière, les susceptibilités ne peuvent pas être de simples scalaires; ce sont en réalité des quantités tensorielles complexes dépendantes en particulier de la température et de la fréquence. La forme tensorielle permet de rendre compte de l'anisotropie de la matière, liée soit à la structure cristalline, soit à un paramètre extérieur (ex.: polarisation de l'échantillon). Lorsque l'onde E.M. est de fréquence variable χ_e et χ_m sont alors des grandeurs physiques complexes. La forme complexe rend compte du phénomène de dispersion sur la susceptibilité (partie réelle χ' , notée χ^*) et de dissipation d'énergie (partie imaginaire de χ^* , notée χ'').

$$\chi^* = \chi' - i\chi''$$

Il en est de même des permittivités et perméabilités.

I-C-2- Origine des moments dipolaires électriques.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans le matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique de fréquence variable. De manière générale, la polarisation totale d'un diélectrique résulte de l'action de plusieurs contributions (Fig. I-6) :

$$P = P_e + P_i + P_d + P_s$$

- P_e est la polarisation électronique : sous l'action d'un champ électrique, le centre de gravité des charges positive et négative ne coïncide plus, ce qui donne naissance à un moment dipolaire. Les vibrations du nuage électronique avec le champ électrique sont actives jusqu'aux fréquences optiques (10^{15} Hz).

- P_i est la polarisation atomique ou ionique : d'une façon similaire, les noyaux peuvent vibrer les uns par rapport aux autres. Toutefois, leur inertie est beaucoup plus grande que celle des électrons, ramenant les limites de cette contribution vers les fréquences plus basses (10^{11} Hz).

- P_d est la polarisation orientationnelle (dipolaire) : sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles permanents présents dans la structure peuvent s'orienter apportant ainsi leur contribution à la polarisabilité. Celle-ci n'est sensible qu'à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

- P_s est la polarisation par charges d'espace : ces charges d'espace, dont la mobilité est très faible, peuvent être des porteurs qui ne se recombinent pas aux électrodes. Dans les céramiques, ce peut être des porteurs piégés dans les joints de grains.

I-C-3- Comportement schématique en fréquence de la permittivité.

Les expressions classiques de Kramers-Kronig de la susceptibilité expriment la nécessité de deux phénomènes au voisinage d'une fréquence typique :

$$\chi'(\omega) = 2/\pi \int_0^{\infty} \omega' \chi''(\omega') d\omega' / (\omega'^2 - \omega^2)$$

$$\chi''(\omega) = 2/\pi \int_0^{\infty} \chi'(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) d\omega'$$

- d'une part la partie réelle $\chi'(\omega)$ présente un saut d'amplitude $\Delta\chi'$,
- d'autre part la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ présente un pic de hauteur χ'' et de largeur $\Delta\omega$.

Compte tenu de ces relations et des équations qui régissent les mouvements des charges, le comportement de la susceptibilité en fonction de la fréquence se ramène à 3 cas typiques:

- ♦ présence d'un terme $\chi''(0)$ lié à la conductivité à fréquence nulle,
- ♦ relaxation de type Debye : $\chi^* = \chi' - i\chi'' = \Delta\chi / (1 + i\omega\tau)$
- ♦ résonance à la fréquence ω_0 : $\chi^* = \Delta\chi / ((\omega_0 + i\omega\tau)^2 - \omega^2)$

Les paramètres τ et $\Delta\omega$ correspondent respectivement au temps de relaxation et à la largeur de la raie de résonance. Les comportements réels peuvent s'exprimer comme une superposition de ces mécanismes de base. Ainsi dans les deux processus de polarisation P_e et P_i , décrits précédemment, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs

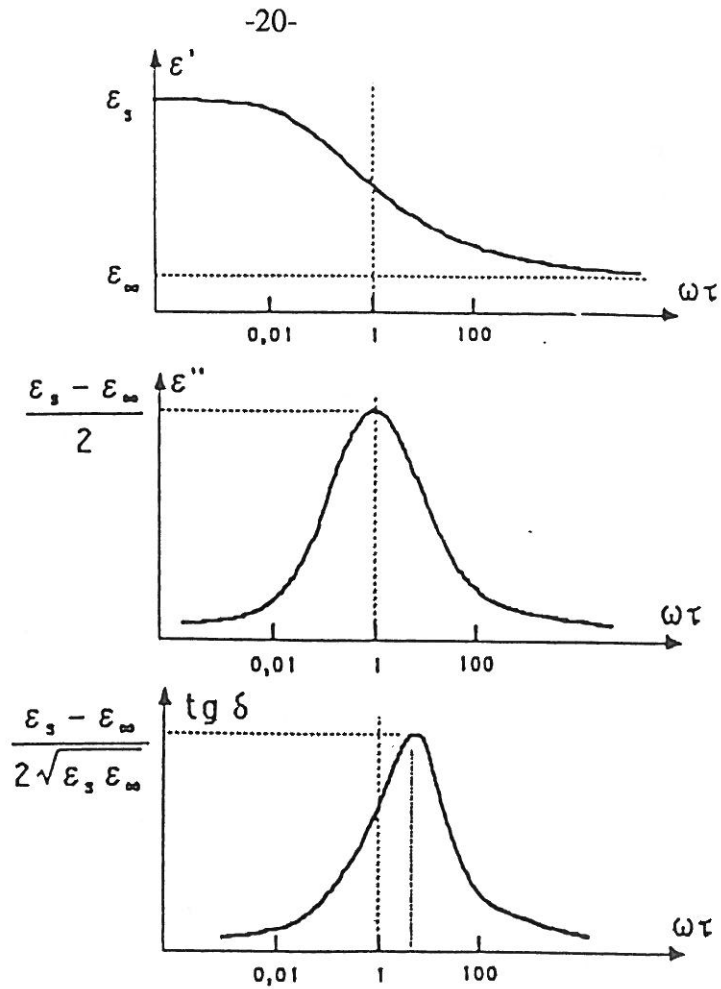


Fig.I-8- Représentation des équations de relaxation de type Debye.

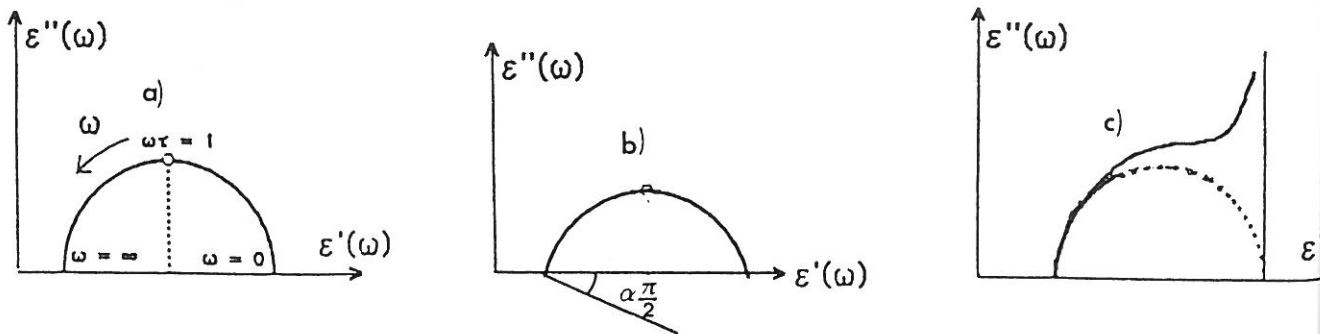


Fig.I-9- Diagramme d'Argand : a) équation de type Debye, b) équation de type Cole-Cole, c) équation de type Debye plus conductivité.

harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances. Par contre dans les deux processus de polarisation P_D et P_S , les forces auxquelles sont soumises les particules ou le système de particules ne sont plus élastiques mais de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

La figure I-7 représente schématiquement la contribution des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe des différents processus dipolaires. Chaque mécanisme de dipolarisation possède une fréquence critique au-delà de laquelle les interactions avec l'onde électromagnétique deviennent évanescentes. Au fur et à mesure que la fréquence du champ croît, de moins en moins de dipôles de natures différentes (électronique, ionique, dipôles permanents) suivent les variations du champ; ceci contribue à une diminution de la permittivité. Chaque configuration dipolaire excitée s'accompagne d'un maximum de pertes diélectriques.

Des résonances piézoélectriques de céramiques ou de cristaux polarisés, non représentées sur la figure I-7, peuvent également être observées; leurs fréquences dépendent des caractéristiques dimensionnelles et des modes de vibration mis en oeuvre. A la résonance piézoélectrique, ϵ' présente un saut d'amplitude $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' présente un pic très étroit.

I-C-4- Variation de la permittivité complexe au voisinage d'une relaxation

Nous avons vu précédemment que le processus de relaxation obéit à une loi empirique de type Debye. La figure I-8 donne en détail les variations de ϵ' , ϵ'' et $\text{tg } \delta$ en fonction de $\omega\tau$ où ω est la pulsation et τ le temps de relaxation (fréquence de relaxation $f_r = 1/\tau$).

I-C-4-a- Ecart à la loi de Debye

Dans la plupart des composés l'équation de Debye n'est pas vérifiée, il faut utiliser d'autres lois empiriques qui permettent de rendre compte des résultats expérimentaux. Citons les deux plus importants :

- ♦ loi de Cole-Cole (5)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}) \quad [1]$$

où α est un paramètre caractérisant l'écart par rapport à la loi de Debye ($0 \leq \alpha \leq 1$) et appelé facteur de dispersion sur la fréquence de relaxation. Le diagramme d'Argand

$\epsilon'' = f(\epsilon')$ est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des réels d'un angle $\alpha \pi/2$ (Fig.I-9b).

♦ loi de Davidson-Cole

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_{\infty} + (\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}) / (1 + i\omega\tau)^{\beta} \quad [2]$$

où β est un paramètre empirique ($0 \leq \beta \leq 1$) (6).

Le diagramme d'Argand prend alors la forme d'un arc de cercle biaisé du côté des hautes fréquences ($\omega\tau \gg 1$).

I-C-4-b- Influence de la conductivité (ionique ou électronique)

Lorsque le composé possède une conductivité électrique statique σ_s non négligeable, cette dernière donnera lieu à des pertes par conduction $\epsilon''_{\text{cond}} \propto \sigma_s/\omega$. La représentation de cette contribution au diagramme d'Argand correspond à une droite verticale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des ϵ' (Fig.I-9c). Cependant, dans certains matériaux, la conductivité électrique peut varier suivant une loi de puissance de la forme $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ avec $0 \leq n \leq 1$, qui correspond à une variation de la permittivité suivant l'expression : $\epsilon''_{\text{cond}}(\omega) \propto (i\omega)^{n-1}$. La représentation de cette dernière expression sur le diagramme d'Argand est une droite inclinée d'un angle $(1-n) \pi/2$ par rapport à l'axe des réels.

I-D- ORIGINE DE LA FERROELECTRICITE DANS BaTiO₃

Pour déterminer l'origine microscopique de la ferroélectricité. De nombreux modèles ont été largement appliqués au cas de BaTiO₃. Parmi les nombreuses théories successivement proposées il convient de retenir tout d'abord celle proposée par Ginsburg et Devonshire (7,8). Cette théorie consiste en une approche purement thermodynamique. La polarisation spontanée P_s est un paramètre d'ordre. L'enthalpie libre G du cristal s'exprime sous la forme d'un développement en série de P_s au voisinage du point de Curie. Cette théorie postule que les premiers termes du développement sont fonction de la température. Bien que la dépendance en température des coefficients du développement en série ne soit pas expliquée, cette approche est cependant commode pour décrire les résultats expérimentaux.

Une autre étape du développement de la théorie de la ferroélectricité est liée à la théorie dynamique de Ginsburg, Anderson et Cochran (9,10,11). La transition de phases ferroélectrique-paraélectrique est ici traitée comme un problème de dynamique de réseau. Cette théorie suppose qu'il existe un mode de vibration du cristal fortement dépendant de la température et dont la fréquence tend vers zéro au point de transition de phases. La transition de phases peut s'expliquer par l'instabilité de ce mode particulier due à une compensation des forces à court rayon d'action et des forces de Coulomb. Cependant l'origine de l'instabilité d'un des modes de vibration est davantage postulée qu'expliquée par cette théorie. De plus les paramètres tels que configuration, liaison covalente, rayon covalent ou ionique ne sont pas pris en compte.

Très récemment, une nouvelle approche microscopique de l'origine de la polarisation spontanée et des transitions de phase ferroélectrique a été formulée par I.B. Bersuker. Cette théorie, nommée théorie vibronique, est fondée sur les interactions entre les états électroniques et les déplacements atomiques (nommées interactions vibroniques). Ces interactions sont essentielles dans la dégénérescence des états électroniques et conduisent à de faibles distorsions du réseau cristallin (effet Jahn-Teller). De nombreux auteurs soutiennent actuellement, cette théorie de la ferroélectricité dans les cristaux de type perovskite (BaTiO_3) (12,13,14).

I-D-1- Effet Jahn-Teller donnant naissance à la polarisation spontanée

L'idée fondamentale de la théorie vibronique de la ferroélectricité est sous-tendue par l'effet Jahn-Teller. En effet, considérons dans un premier temps le cas simple d'un système à deux niveaux d'énergie. L'hamiltonien H du système peut s'écrire :
 $H = H_r + H_Q + V(r,Q)$ somme des différents termes H_r (électronique), H_Q (nucléaire) et $V(r,Q)$ (interaction électron-noyau) (r , position ; Q , déplacement). H contient les caractéristiques microscopiques du système (atomes ou groupement d'atomes). La résolution du problème conduit à considérer $V(r,Q)$ sous la forme d'un développement en série de Q , déplacement du noyau par rapport à sa position d'origine dans la phase de plus haute symétrie ($Q = 0$).

$$V(r,Q) = V(r,0) + \sum_{\alpha} (\partial V / \partial Q)_{Q=0} Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\partial^2 V / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots$$

D'une part les solutions de $(H_r + V(r,0))\psi = E\psi$ sont les valeurs propres E_1 et E_2 et les vecteurs propres ψ_1 et ψ_2 supposés non dégénérés. D'autre part la perturbation sur l'énergie liée au déplacement du noyau au voisinage $Q = 0$, est représenté par

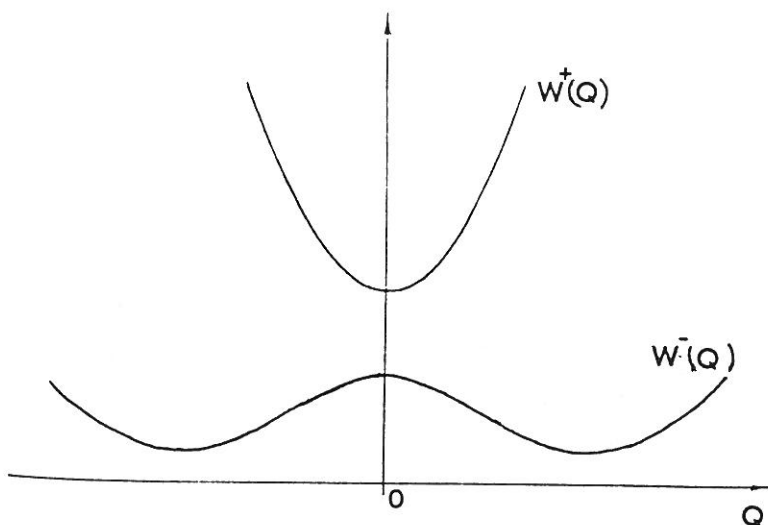


Fig.I-10- Puits de potentiel d'un système à deux niveaux d'énergie.

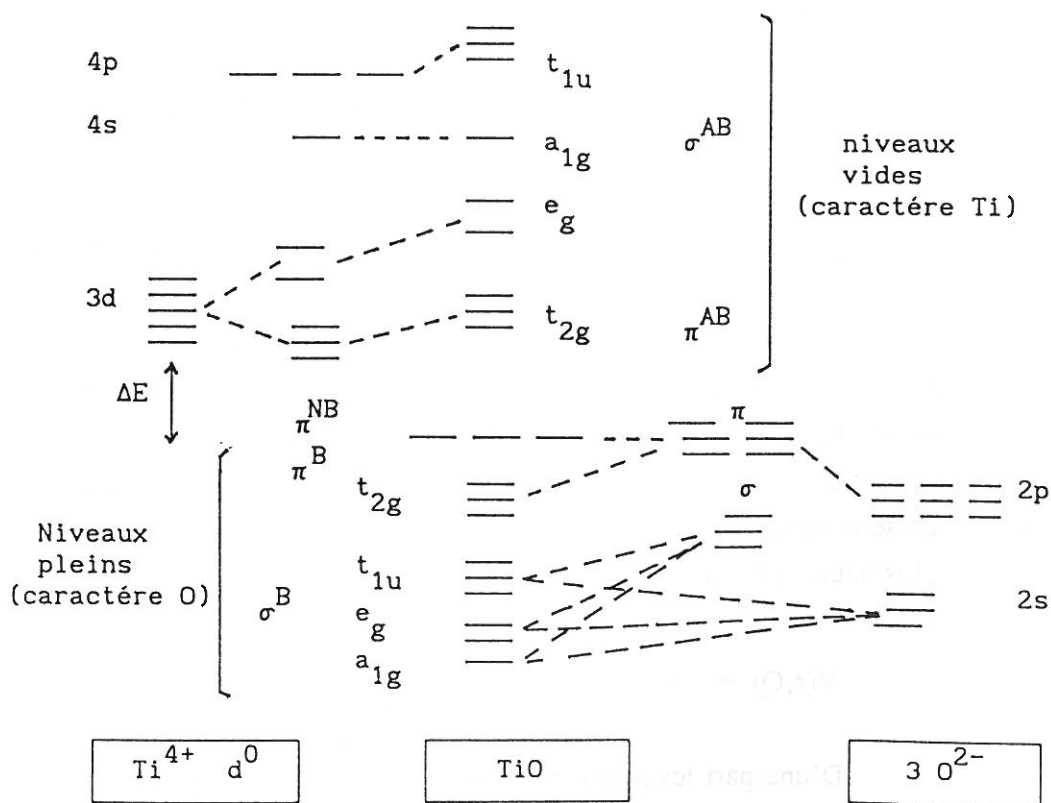


Fig.I-11- Diagramme schématique des O.M. de la perovskite ABO_3 (les liaisons A-O ne sont pas prises en compte) (d'après réf. 17).

$\Sigma_{\alpha}(\delta V/\delta Q)_0 Q_{\alpha}$ sous la forme $a = \langle \psi_1 | (\delta V/\delta Q)_0 | \psi_2 \rangle$. Ce dernier représente le mélange de deux fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 du fait de l'interaction noyau-électron.

La théorie de la perturbation permet de calculer les niveaux d'énergie à partir de l'expression suivante :

$$\begin{vmatrix} \Delta-E & aQ \\ aQ & -\Delta-E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{où } 2\Delta = E_2 - E_1$$

Les racines sont alors $E^{\pm}(Q) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (aQ)^2}$. Sachant que l'énergie potentielle harmonique est représentée par $\frac{1}{2} KQ^2$, l'expression de l'énergie totale du système devient $W^{\pm}(Q) = \frac{1}{2} KQ^2 \pm \sqrt{\Delta^2 + (aQ)^2}$.

Deux cas sont possibles :

- si $a^2/\Delta > K$, la fonction $W^-(Q)$ présente un maximum à $Q' = 0$ et deux minima à $Q'' = \sqrt{(a/K)^2 - (\Delta/a)^2}$ correspondant à la configuration la plus stable.

- si $a^2/\Delta \leq K$, la seule configuration stable correspond à $Q' = 0$ et est représenté par la fonction $W^+(Q)$.

En d'autres termes l'existence de l'interaction noyau-électron qui favorise la configuration la plus stable, correspond à un système distordu car $Q'' = 0$. Si ce déplacement est de nature dipolaire, le système est caractérisé par un moment dipolaire. De plus le système peut évoluer d'une configuration énergétique $W^+(Q)$ pour laquelle le moment dipolaire n'existe pas, à une configuration $W^-(Q)$ où celui-ci existe (Fig.I-10) par diminution de la température par exemple.

Les idées fondamentales émises précédemment peuvent être étendues au cas plus complexe des composés de structure perovskite tel $BaTiO_3$ par exemple. Afin de montrer l'effet Jahn-Teller, susceptible d'apparaître dans l'octaèdre isolé $[TiO_6]^{8-}$, il est nécessaire de connaître la répartition des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et leur peuplement électronique (Fig.I-11). Le diagramme comprend :

- 6 O.M. σ liantes (σ^B) de symétrie a_{1g} , e_g et t_{1u} à caractère oxygène (2s et $2p_x$)
- 6 O.M. σ anti-liantes (σ^{AB}) de symétrie a_{1g} , e_g et t_{1u} à caractère titane ($3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$)
- 3 O.M. π liantes (π^B) de symétrie t_{2g} et 3 O.M. π antiliante (π^{AB}) .
- 3 orbitales π non-liantes (π^{NB}) de l'oxygène, dégénérées.

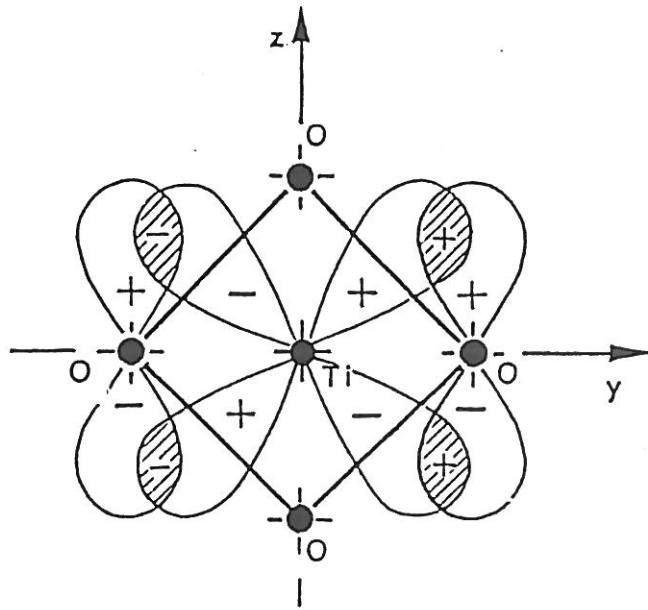


Fig.I-12- Intégrale de recouvrement entre $\psi_{3d_{yz}}(\text{Ti})$ et $\psi_{2p_z}(\text{O})$ dans le plan (xoy) .

Les 24 électrons de valence (3 O²⁻ et Ti⁴⁺) se répartissent sur les niveaux d'énergie les plus stables ayant un caractère O. Les niveaux d'énergie les plus élevés restent vides. Le gap énergétique 2Δ est défini à partir des niveaux des orbitales atomiques initiales E(3d_π) du titane et E(2p_π) de l'oxygène, indicateur de la nature covalente des liaisons chimiques (16,17).

Les interactions vibroniques entraînent un mélange des orbitales ψ_{3d_π} et des orbitales ψ_{2p_π}. La perturbation sur l'énergie liée au déplacement de l'atome de titane au voisinage de Q_x = Q_y = Q_z = 0 est :

$$a = \langle \psi_{2p\pi} | (\partial V / \partial Q)_0 | \psi_{3d\pi} \rangle$$

Dans la phase de plus haute symétrie, l'atome de titane occupe le centre de symétrie de l'octaèdre, l'intégrale de recouvrement des orbitales ψ_{2p_π} et ψ_{3d_π} est nulle. Par contre si l'atome subit un déplacement suivant la direction de la liaison métal-ligande (selon l'axe Oy), la symétrie diminue, le recouvrement des orbitales ψ_{2p_π} et ψ_{3d_π} est non nul et de nouvelles liaisons chimiques se forment (Fig. I-12). La perturbation sur l'énergie totale du système a pour expression :

$$W(Q_x, Q_y, Q_z) = \frac{1}{2} K(Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) - 2 \left[\sqrt{\Delta^2 + a^2(Q_x^2 + Q_y^2)} + \sqrt{\Delta^2 + a^2(Q_y^2 + Q_z^2)} + \sqrt{\Delta^2 + a^2(Q_z^2 + Q_x^2)} \right] - 6\Delta$$

où 2Δ = E(2p_π) - E(3d_π) ; Q_x, Q_y et Q_z sont les déplacements atomiques ; K est la constante de force harmonique.

Pour de faibles déplacements par rapport à la position d'équilibre, l'énergie a pour expression :

$$W(Q_x, Q_y, Q_z) = \frac{1}{2} (K - 4a^2/\Delta)(Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) + \dots$$

Les interactions vibroniques affectent la constante de force K. La surface W(Q_x, Q_y, Q_z) présente des minima et des maxima.

- Si 4a²/Δ < K, la surface de potentiel présente un minimum à Q_x = Q_y = Q_z = 0. L'effet Jahn-Teller est faible.

- Si au contraire 4a²/Δ > K, la surface de potentiel W(Q_x, Q_y, Q_z) présente les extrema suivants (l'effet Jahn-Teller est important) :

1) un maximum à Q_x = Q_y = Q_z = 0 (instabilité).

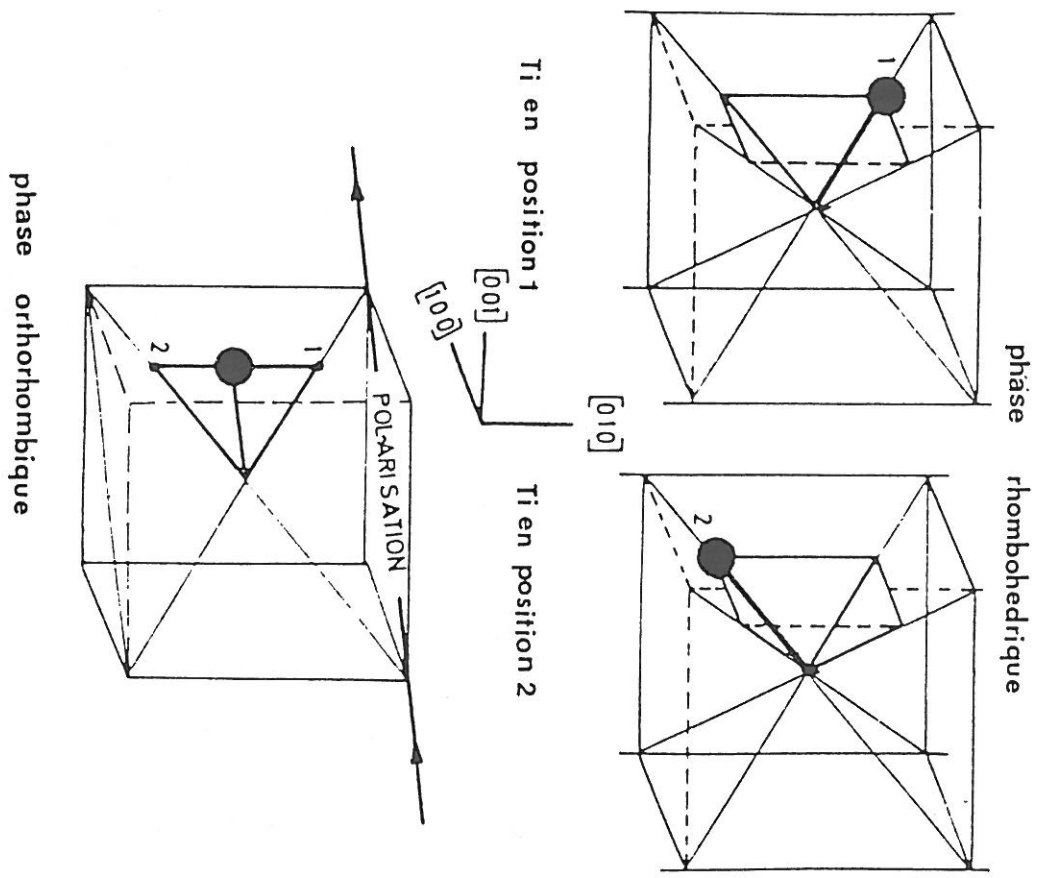


Fig. I-13- Déplacement de l'atome Ti en position (1) et en position (2).
Moyennement l'atome Ti est déplacé dans la direction $[110]$.

- 2) 8 minima à $|Q_x| = |Q_y| = |Q_z| = |Q_1| = \sqrt{8a^2/K^2 - \Delta^2/2a^2}$ dont l'énergie de stabilisation est $E_{J.1T.} = 3(4a^2/K + K\Delta^2/4a^2 - 2\Delta)$. L'atome de titane est déplacé selon l'une des directions $\langle 111 \rangle$ d'un cube.
- 3) 4 minima à $|Q_x| = |Q_y| \neq 0$ et $|Q_z| = 0$. L'atome Ti est alors déplacé selon l'une des directions $\langle 110 \rangle$.
- 4) 2 minima à $|Q_x| = |Q_y| = 0$ et $|Q_z| = |Q_2| = \sqrt{16a^2/K^2 - \Delta^2/a^2}$ et dont l'énergie de stabilisation est $E_{J.2T.} = 2/3E_{J.1T.}$. L'atome Ti est déplacé selon la direction $\langle 001 \rangle$.

En d'autres termes l'interaction électron-noyau peut favoriser le déplacement de l'atome de titane hors du barycentre de l'octaèdre $[\text{TiO}_6]^{8-}$ et être à l'origine du moment dipolaire. Les résultats obtenus sur un cluster peuvent être étendus au cristal.

I-D-2- Transition de phases dans les composés perovskite de type BaTiO_3

Les extremums décrits précédemment correspondent à une phase paraélectrique (phase cubique) ou à des phases ferroélectriques où la polarisation est selon les axes cubique $[111]$ (phase rhombohédrique), $[110]$ (phase orthorhombique) et $[001]$ (phase quadratique).

Ces quatre types de minima peuvent être successivement atteints par une élévation progressive de la température. L'augmentation de température permet en effet de franchir les barrières séparant plusieurs puits de potentiels. La phase rhombohédrique est parfaitement ordonnée. Les atomes Ti sont déplacés selon l'axe $[111]$ du cube. Lorsque la température augmente, la barrière de potentiel séparant 2 positions sur l'axe $[111]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$ peut être franchie. L'occupation équiprobable (dynamique ou statistique) de ces deux puits de potentiel correspond macroscopiquement à un déplacement de l'atome Ti suivant l'axe $[110]$ (Fig.I-13). Le cristal subit aussi une transition de phases rhombohédrique-orthorhombique. Une augmentation plus importante de la température abaisse les barrières de potentiel séparant quatre puits sur les axes $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$. L'occupation équiprobable de ces quatre positions correspond macroscopiquement à un atome Ti déplacé suivant l'axe $[001]$. La transition de phases orthorhombique-quadratique apparaît alors. Enfin, à température suffisamment élevée, les 8 puits de potentiel sont occupés avec la même probabilité, macroscopiquement l'atome de titane est alors au centre de l'octaèdre. Ceci conduit à la transition de phases quadratique-cubique (transition de phases ferroélectrique-paraélectrique).

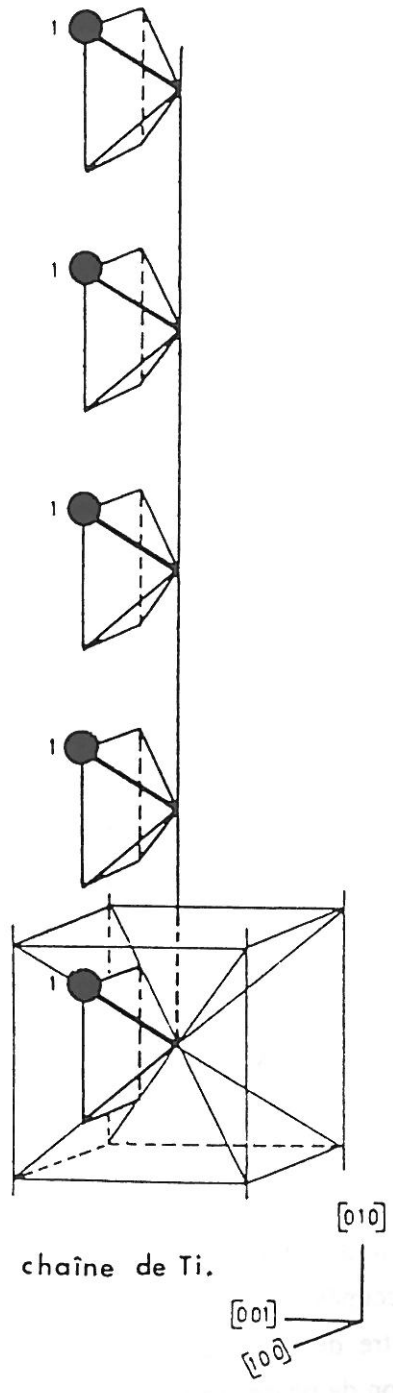


Fig.I-14- Chaîne d'atomes Ti en position (1) le long de la direction $[010]$.

Les transitions de phases sont de nature ordre-désordre dans les cristaux de BaTiO_3 . Elles sont liées aux sauts de l'atome Ti dans l'octaèdre d'un puits de potentiel à un autre ainsi qu'au phénomène coopératif (chaîne d'octaèdre distordue corrélée sur quelques mailles cristallisées) (12).

REFERENCES CHAPITRE I

- I-1- B.C. FRAZER, H.R. DANNIER and R. PEPINSKI
Phys. Rev., 100, 745 (1955).
- I-2- G. SHIRANE, G. DANNER and R. PEPINSKY
Phys. Rev., 105, 856 (1957).
- I-3- W.J. MERZ,
Phys. Rev., 76, 1221 (1949).
- I-4- C.H. PERRY, D.J. Mc CARTHY and G. RUPPRECHT
Phys. Rev., 138, 1537 (1965).
- I-5- K.S. COLE and R.H. COLE,
J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
- I-6- D.W. DAVIDSON and R.H. COLE,
J. Chem. Phys., 19, 1484 (1951).
- I-7- I.B. BERSUKER and B.G. VEKHTER,
Ferroelectrics, 19, 137 (1978).
- I-8- V.L. GINZBURG,
Zh. Eksp. Teor. Fiz., 19, 36 (1949).
- I-9- A.F. DEVONSHIRE, Phil. Mag., 42, 1055 (1951).
- I-10- V.L. GINZBURG,
Fiz. Tverd. Tela, 2, 2031 (1960).
- I-11- P.W. ANDERSON,
Physics of Dielectrics, ed. by G.I. SKANAVI, K.V. FILIPPOVA, Proc. 2nd
All-Union Conf. Phys. Dielectrics, Novembre 1958 (Acad. Sci. URSS, Moscou
1960), p. 290.
- I-12- W. COCHRAN
Phys. Rev. Lett., 3, 412 (1959).
- I-13- K. SINKA and A. SINKA
Ind. J. Pure Appl. Phys., 2, 91 (1964).
- I-14- G.C. SHUKLA and R.P. SINKA
J. Phys. Chem. Solids, 27, 1837 (1966).
- I-15- N.N. KRISTOFFEL and P.I. KONSIN
Phys. Stat. Sol., 21, K39 (1967).

- I-16- I.B. BERSUKER
Phys. Letters, 20, 589 (1966).
- I-17- J. RAVEZ, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, 1107 (1991).
- I-18- R. COMES, M. LAMBERT and A. GUINIER
Solid State Commun., 6, 715 (1968).

- I-16- I.B. BERSUKER
Phys. Letters, 20, 589 (1966).
- I-17- J. RAVEZ, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, 1107 (1991).
- I-18- R. COMES, M. LAMBERT and A. GUINIER
Solid State Commun., 6, 715 (1968).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La susceptibilité diélectrique complexe χ^* ($\epsilon^* = 1 + \chi^*$) est une grandeur physique censée rendre compte de la structure de la matière. En particulier, la caractérisation diélectrique en fonction de la fréquence et de la température de céramiques dérivées de BaTiO₃ s'avère indispensable pour étudier le processus de relaxation diélectrique. Les méthodes de mesure large bande de la constante diélectrique complexe dans des domaines de fréquence $10^6 - 10^9$ Hz et de température 250-500K constituent un moyen d'investigation puissant.

II-A- MESURE LARGE BANDE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Le principe général de mesure consiste à déterminer l'admittance complexe d'une cellule adaptée aux caractéristiques spécifiques de l'échantillon et de la gamme de fréquence envisagée. Pour chaque fréquence, la valeur de la permittivité complexe du matériau est déduite de celle de l'admittance complexe de la cellule contenant l'échantillon.

II-A-1- Cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée d'une ligne coaxiale APC7 terminée par un guide cylindrique. L'échantillon taillé en forme de disque mince est introduit dans le guide cylindrique et positionné au bout du guide coaxial terminé par un court-circuit (Fig.II-1). La cellule large bande utilisée permet de déterminer la permittivité de matériaux diélectriques, isotropes et non magnétiques, sur un seul et même échantillon dans toute la gamme de fréquence $10^6 - 10^9$ Hz.

II-A-2- Calcul de la permittivité complexe

Le traitement électromagnétique d'une cellule contenant un diélectrique a fait l'objet de nombreuses études (1,2,3). La permittivité complexe du matériau est déduite de la valeur de l'admittance complexe ou du coefficient de réflexion d'une onde électromagnétique sur l'échantillon. L'admittance complexe est mesurée à l'aide d'un analyseur de réseau et la permittivité est déduite par calcul numérique grâce à un logiciel mis en oeuvre au laboratoire (4, Thèse N° 488, d'Alain LARGETEAU (1990)).

Cellule de mesure large bande

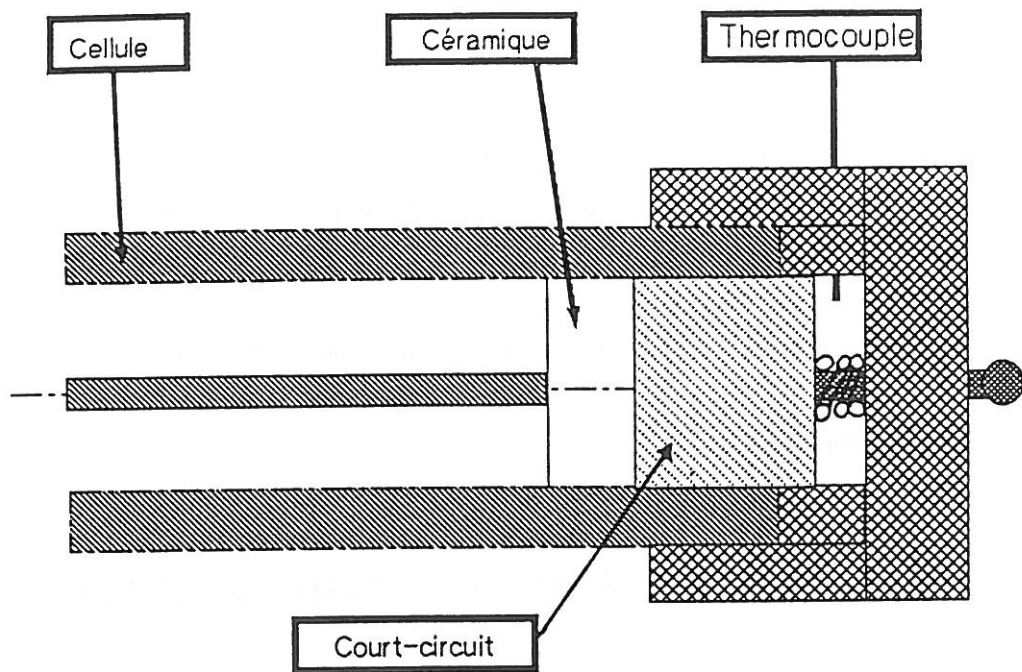


Fig.II-1- Cellule de mesure large bande.

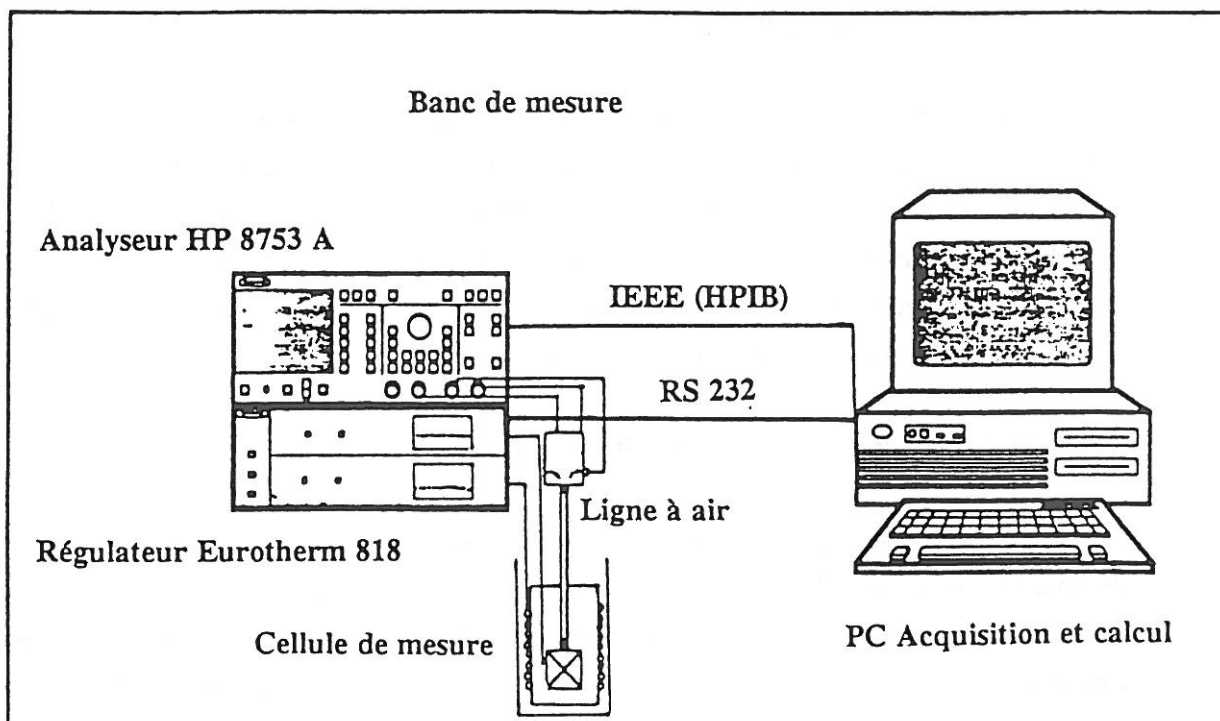


Fig.II-2- Banc de mesure.

II-A-3- Banc de mesure

La cellule de mesure est connectée à un analyseur de réseau HP 8753A. Afin de réaliser les mesures dans une large gamme de température 250-500K, il est nécessaire d'interposer une ligne à air (Wiltron 18NF50) entre l'appareil de mesure et la cellule contenant l'échantillon. La cellule est placée dans une enceinte étanche, l'ensemble est plongé dans un bain d'azote liquide; une résistance chauffante permet de faire varier linéairement la température ($0,3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, Eurotherm 818). La ligne à air et la cellule sont ainsi soumises à de fortes variations thermiques susceptibles de modifier leurs caractéristiques. Ces modifications sont prises en considération lors de la calibration préalable du système de mesure. Le banc de mesure est piloté par un micro-ordinateur, il assure l'acquisition des données et les calculs numériques inhérents à la technique utilisée (Fig.II-2).

II-A-4- Protocole expérimental

Cette méthode présente de nombreuses difficultés. Nous nous sommes proposé d'apporter des solutions aux problèmes posés afin de réduire les sources d'erreur (systématiques et aléatoires), d'accroître la reproductibilité et de rendre comparable les différentes mesures.

- ◆ Le calibrage du système de mesure s'effectue en réflexion par rapport à 3 standards (50Ω , 0Ω et $\infty\Omega$) dans le plan de phase de référence définie par l'extrémité de l'ame centrale.

- ◆ L'inconvénient majeur de la méthode tient aux caractéristiques dimensionnelles de l'échantillon. Afin d'avoir un remplissage maximal de la cellule, l'échantillon doit posséder un diamètre de 7mm, au jeu fonctionnel près (soit en pratique entre 6,95 et 7,00 mm et d'épaisseur comprise entre 0,80 et 1,30mm). De plus les faces du disque doivent être parallèles (tolérance $\approx 0,03$ mm).

♦ Afin d'assurer une bonne continuité électrique entre l'échantillon et les parois conductrices de la cellule, des électrodes d'or sont préalablement déposées, par évaporation sous vide. Elles ont la configuration ci-dessous (petite électrode centrée) :

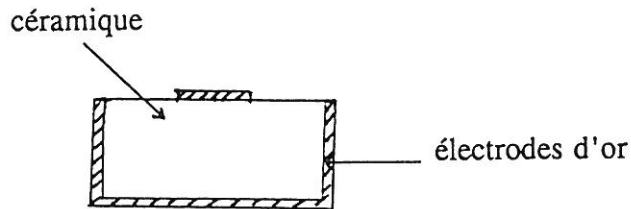


Fig.II-3- Configuration des électrodes d'or.

D'autre part une pression constante est exercée sur l'échantillon afin d'assurer le contact avec l'ame centrale et avec le court-circuit (vis micrométrique équipée d'un ressort).

II-B- MESURES PIEZOELECTRIQUES

Le principe de mesure de l'effet piézoélectrique inverse consiste à déterminer l'impédance complexe (module et phase) en fonction de la fréquence d'une céramique polarisée, ceci en l'absence de contraintes mécaniques. Pour un disque mince, polarisé dans le sens de l'épaisseur, les modes de vibrations longitudinaux (L) et radiaux (R) sont actifs (Tableau II-1) (5). Les fréquences de résonances piézoélectriques $F_r(L)$ et $F_r(R)$ sont déterminées grâce à un analyseur de réseau HP 8753A dans la gamme de fréquence $3.10^5 - 3.10^7$ Hz.

II-B-1- Dispositif expérimental

- Réalisation d'un condensateur plan polarisé

Le disque mince sur lequel des électrodes d'or sont déposées, est polarisé dans le sens de l'épaisseur. Un champ électrique ($E \approx 10^3 \text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$, tension continue) est appliqué sur l'échantillon pendant environ 30 minutes à $T > T_C$ (T_C supérieure à la température ambiante). En maintenant la tension électrique constante, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante. Les échantillons sont alors polarisés. Pour ne pas introduire de contraintes mécaniques sur l'échantillon, celui-ci est suspendu par 2 fils d'argent (diamètre 0,1 mm).

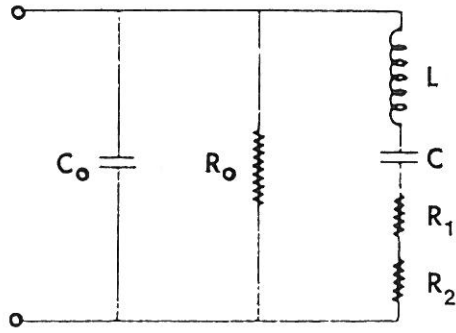
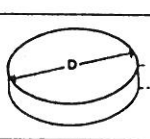
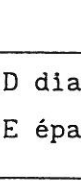



Fig.II-4- Circuit électrique équivalent au voisinage de la fréquence de résonance.

- Méthode expérimentale

Quand une céramique est excitée au moyen d'une source de tension électrique, elle oppose à cette source une impédance Z qui peut être calculée par les équations piézoélectriques. Il est possible de représenter l'impédance électrique d'une céramique vibrant au voisinage d'une fréquence de résonance par un circuit électrique équivalent. La forme la plus utilisée est indiquée à la figure II-4.

Tableau II-1 : Modes de vibration d'un disque mince polarisé dans le sens de l'épaisseur.

Géométrie. (disque mince)			D diamètre E épaisseur
Polarisation.	↑		
Excitation électrique.	↕		
Déformation.	longitudinale 	radiale 	
Fréquence de résonance normalisée.	$N_{3t} = F_{\Gamma}(L) \times E$	$N_p = F_{\Gamma}(R) \times D$	

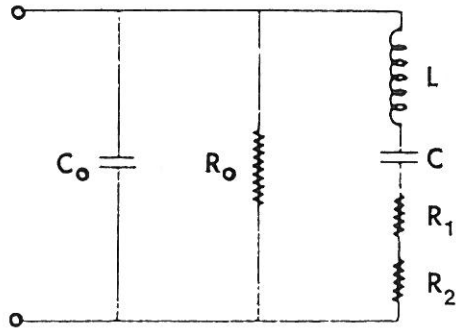
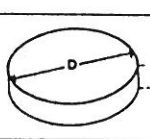
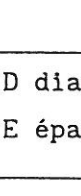



Fig.II-4- Circuit électrique équivalent au voisinage de la fréquence de résonance.

- Méthode expérimentale

Quand une céramique est excitée au moyen d'une source de tension électrique, elle oppose à cette source une impédance Z qui peut être calculée par les équations piézoélectriques. Il est possible de représenter l'impédance électrique d'une céramique vibrant au voisinage d'une fréquence de résonance par un circuit électrique équivalent. La forme la plus utilisée est indiquée à la figure II-4.

Tableau II-1 : Modes de vibration d'un disque mince polarisé dans le sens de l'épaisseur.

Géométrie. (disque mince)			D diamètre E épaisseur
Polarisation.	↑		
Excitation électrique.	↕		
Déformation.	longitudinale 	radiale 	
Fréquence de résonance normalisée.	$N_{3t} = F_{\Gamma}(L) \times E$	$N_p = F_{\Gamma}(R) \times D$	

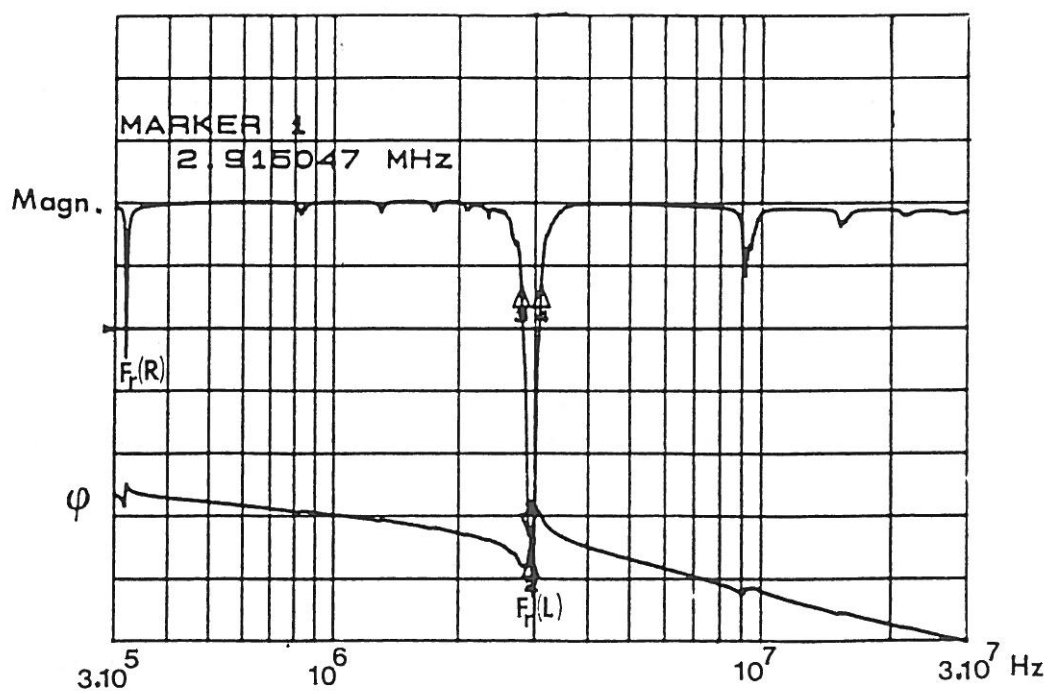


Fig.II-5- Spectre de résonance piézoélectrique (module et phase) d'une céramique polarisée (diamètre 10,92mm et d'épaisseur 1mm).

C_0 est la capacité de la céramique encastrée.

R_0 est la résistance représentant les pertes diélectriques ($\text{tg } \delta = 1/R_0 C_0 \omega$)

L, C, R_1 et R_2 , les éléments du circuit RLC traduisent le comportement résonant de la céramique.

La représentation du module de l'impédance complexe en fonction de la fréquence permet de déterminer les fréquences résonances. A titre d'exemple la figure II-5 présente un spectre de résonance piézoélectrique. Il apparaît deux résonances de forte amplitude $F_r(R)$ et $F_r(L)$ ainsi que leurs "overtones" (fréquence overtone = $(2n+1)F_r, n$ entier). Par la suite, seuls les termes fondamentaux seront considérés.

Les mesures piézoélectriques sont également effectuées dans une large gamme de température aussi bien dans les domaines ferroélectrique ($T < T_C$) que paraélectrique ($T > T_C$).

II-B-2- Limitations expérimentales

Les mesures piézoélectriques ne peuvent être effectuées au-delà de 3.10^7 Hz car les effets de peau apparaissent sur le condensateur plan et les fils conducteurs. Des essais préliminaires ont montré que les fréquences de résonances piézoélectriques et leurs amplitudes sont faiblement modifiées si l'électrode a la configuration de la figure II-3.

Il est alors possible de mesurer la permittivité complexe et de déterminer les fréquences de résonances piézoélectriques dans une large gamme de fréquence $3.10^5 - 10^9$ Hz et sur un même échantillon.

La fréquence minimale de l'analyseur (3.10^5 Hz) ne permet pas de mesurer des fréquences de résonances piézoélectriques inférieures à 3.10^5 Hz. Ce problème est cependant soluble car il suffit de réduire suffisamment l'épaisseur ou le diamètre de l'échantillon.

II-C- TECHNIQUES EXPERIMENTALES USUELLES

II-C-1- Mesures diélectriques basse fréquence (10^3 Hz) en fonction de la température.

Les valeurs des constantes diélectriques relatives réelles (notée ϵ') et imaginaire (notée ϵ'') de céramiques sont déduites des mesures de capacité (C) et du facteur de qualité ($Q = \text{tg } \delta$). Le condensateur plan est élaboré par dépôt d'or, par évaporation cathodique sous vide, sur les faces circulaires du disque. L'échantillon est ensuite relié aux bornes dans un pont de Schering utilisant une méthode de zéro automatique (WK B905, WK 6425).

$$\epsilon' = C/C_0 \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \epsilon' \times \text{tg } \delta$$

où $C_0 = \epsilon_0 \times S/e$ avec

$$\epsilon_0 = (3 \cdot 6\pi \cdot 10^9)^{-1}$$

S, surface des électrodes en regard

e, épaisseur de diélectrique.

Les variations thermiques ϵ' et ϵ'' permettent de déterminer la température des différentes transitions de phases. En effet les mesures diélectriques sont effectuées dans une large gamme de température, 100 à 700 K (sous vide dynamique ou sous atmosphère contrôlée). Le banc de mesure en fréquence et en température est automatisé.

II-C-2- Analyse radiocristallographique

Cette méthode permet de déterminer la structure cristalline des matériaux et de révéler la présence de phases parasites. Les diagrammes de diffraction X de poudres ou de céramiques sont réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips, utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Ils sont enregistrés entre 5 et 60 degrés en 2θ à température ambiante. L'évolution thermique des spectres est suivie au moyen d'une chambre haute température. La poudre est placée sur un résistor en platine. Les spectres sont enregistrés par palier à différentes températures entre 20 et 800°C.

II-C-3- Analyse thermogravimétrique, spectroscopies de masse, IR et RMN (^1H).

Les pertes de masse observées en fonction de la température sont détectées par une thermobalance de type Perkin-Elmer TGS2 Analyser. Les mesures sont effectuées dans la gamme de température 50-950°C avec une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous courant d'argon. Il est ainsi possible de déterminer la température de volatilisation d'espèces, dont la nature reste à préciser.

Un montage spécial faisant intervenir un pyrolyseur et un chromatographe, couplés à un spectromètre de masse (VG Micromas 16F), permet d'analyser la nature des gaz éliminés au fur et à mesure que la température augmente. Le détecteur du spectromètre de masse (mesure de courant ionique), est préalablement calé sur des rapports M/e (masse sur charge électrique) des fragments de molécules caractéristiques des produits gazeux attendus.

Les structures de divers composés sont vérifiées par spectroscopies IR et RMN (^1H ; Hitachi R24A; 62 MHz) en phase liquide d'une part. D'autre part, la spectroscopie IR permet de mettre en évidence les changements de structure sur des poudres traitées préalablement à différentes températures. Les spectres sont effectués sur une dispersion de poudre dans du KBr ou du nujol dans la gamme 4000-600 cm^{-1} .

II-C-4- Microscopie électronique à balayage et microanalyse des matériaux.

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la microstructure des matériaux après polissage et révélation thermique. Il est alors possible de décrire la microstructure en termes de taille de grains, de distribution de taille et de porosité.

La microsonde de Castaing est un outil d'analyse élémentaire ($Z \geq 11$) et ponctuelle à l'échelle du microcube, très sensible (seuil de détection ≈ 100 ppm). En effet une cible bombardée par des électrons émet des rayons X. Chaque atome possède un spectre, c'est-à-dire un ensemble de rayonnements X parfaitement définis en énergie, et qui lui est propre.

II-C-5- Granulométrie et dilatométrie

La taille moyenne des particules et la dispersion de taille sont déterminées à l'aide d'un granulomètre de type Sédigraph 5000 ET Micromeritics. Le principe de cet appareil repose sur la sédimentation de particules en suspension dans un liquide. La mesure de la vitesse de chute des particules permet d'accéder à leur diamètre; cette méthode étant longue, elle est améliorée en mesurant l'absorption d'un faisceau R.X. à travers la suspension. L'intensité absorbée est une fonction croissante de la concentration des particules. Or pour une zone du liquide, la concentration est fonction de la vitesse de sédimentation donc du diamètre des particules.

L'étude dilatométrique de poudres compactée (disque de diamètre 6mm et d'épaisseur voisine de 2mm) permet de mettre en évidence l'aptitude à la densification et de déterminer la température de frittage. Les mesures du retrait, sur l'épaisseur (notée $\Delta L/L_0$) en fonction de la température dans un large domaine de température (50-1450°C; à raison de 10°C.min $^{-1}$) sont effectuées à l'aide d'un dilatomètre différentiel Netzsch.

REFERENCES CHAPITRE II

- II-1- N. MARCUWITZ, Wave-guide Handbook, 1st ed., New-York, Mc GRAW HILL, 4, 178 (1951).
- II-2- N. BELHADJ-TAHAR and A. FOURRIER-LAMER, IEEE Trans. M.T.T., 34, 346 (1986).
- II-3- N. BELHADJ-TAHAR and A. FOURRIER-LAMER-, L'Onde Electrique, 68, 50 (1988).
- II-4- A. LARGETEAU and D. AVILES-CASTRO, Mat. Res. Bull., 25, I-III (1990).
- II-5- IEEE Standard on piezoelectricity, Vol.SU 31, 2 (1984).

CHAPITRE III

*PREPARATION ET CARACTERISATION
DES POUDRES ET CERAMIQUES*

III-A- PREPARATION ET CARACTERISATION DES POUDRES

Différentes méthodes de préparation ont été utilisées pour obtenir des poudres de compositions dérivées de BaTiO_3 . Les diverses méthodes et étapes sont représentées schématiquement sur la figure III-1.

♦ Les poudres de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ et $(\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y)\text{TiO}_3$ (x et $y \leq 0,3$; $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) sont préparées par réaction à l'état solide.

♦ La composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ est préparée en outre par méthode sol-gel à partir d'alcoolates de titane et de zirconium et d'hydroxyde de barium.

III-A-1- Réaction à l'état solide

La formation de la phase perovskite nécessite l'interdiffusion des ions d'un grain de composition BO_2 et d'un grain de composition ACO_3 . La difficulté d'obtenir d'une part un matériau homogène et d'autre part une répartition uniforme des éléments substitués est d'autant plus grande que les constituants sont plus réfractaires et la taille des grains relativement plus élevée. Les poudres, introduites dans les rapports stoechiométriques, sont intimement mélangées et broyées, en présence d'éthanol pendant 1 heure. Le mélange ainsi obtenu est caractérisé par une bonne répartition des différents constituants et comprend des grains de taille moyenne, environ $2\mu\text{m}$.

Les solutions solides de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ et $(\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y)\text{TiO}_3$, préparées par réaction chimique et diffusion entre les différents constituants TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 et BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , nécessitent des traitements thermiques à haute température, 1250°C pendant 4 heures (1,2,3). Les traitements thermiques à haute température rendent quelquefois difficile le contrôle de la stoechiométrie. C'est le cas des solutions solides $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ préparées à partir de BaCO_3 , TiO_2 et PbO à 900°C pendant 3 heures; ici le problème provient de la volatilité de PbO . Afin de prévenir le départ de PbO , les traitements thermiques sont effectués en outre sous pression partielle de PbO (4).

Après calcination les diagrammes de diffraction X sur poudre, à température ambiante montrent :

- ♦ d'une part, que les poudres sont totalement cristallisées (raies de diffraction étroites),
- ♦ d'autre part, que les produits ont la structure perovskite.

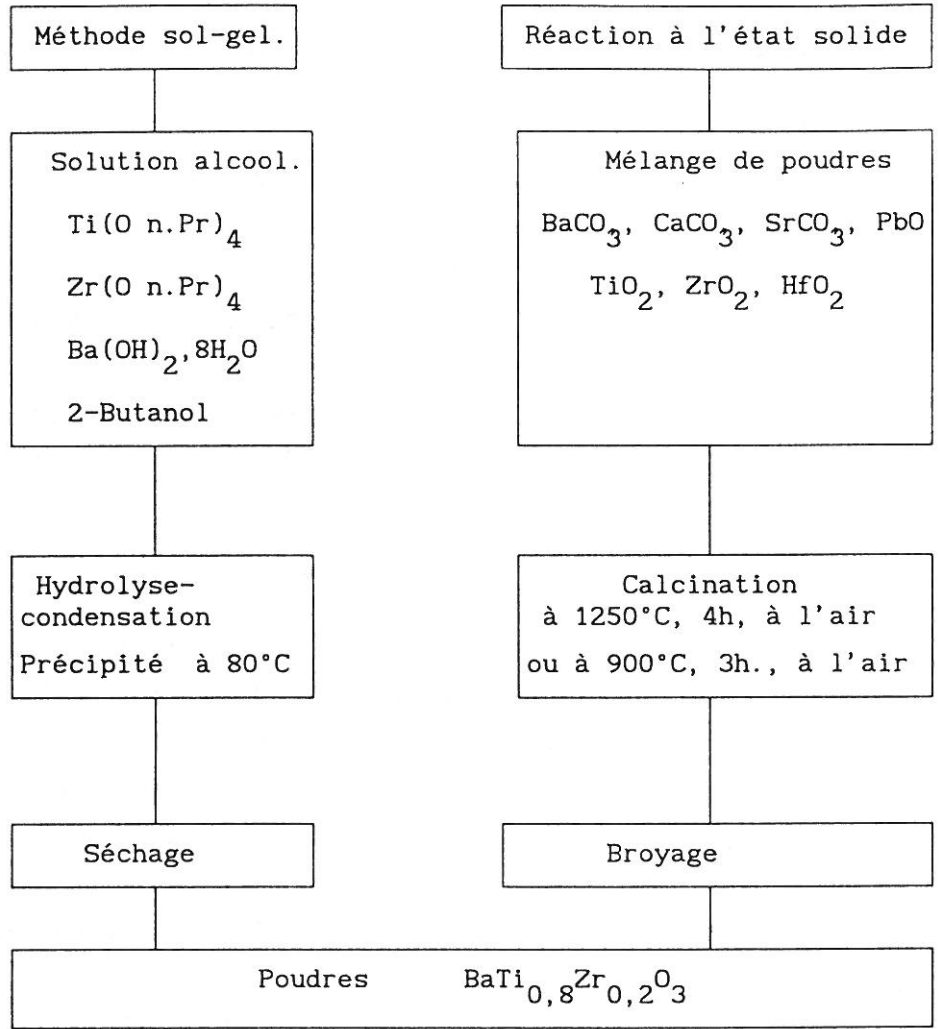
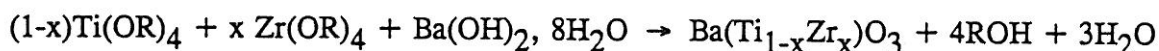


Fig. III-1 : Préparation des poudres par réaction à l'état solide ou par méthode sol-gel.

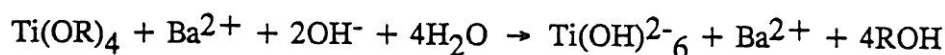
III-A-2- Méthode sol-gel

III-A-2-a- *Principe*

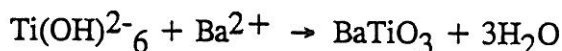
Il existe plusieurs méthodes de préparation des poudres par voie chimique en phase liquide. La méthode sol-gel permet en particulier de synthétiser des poudres très réactives et dont les particules sont chimiquement homogènes et cristallisées. Le procédé utilisé ici dérive de la technique proposée par FLASCHEN (5) pour la synthèse de BaTiO₃ et récemment par BOILOT et CHAPUT (6) pour la synthèse de systèmes plus complexes tels que Ba_tSr_{1-t}(Ti_uZr_vHf_w)O₃ avec 0 ≤ t ≤ 1 et 0,95 ≤ u+v+w ≤ 1,05. L'hydroxyde hydraté Ba(OH)₂.8H₂O est introduit dans une solution alcoolique contenant les alcoolates Ti(OR)₄ et Zr(OR)₄.



Les mécanismes de réactions ont été décrits par FLASCHEN dans le cas particulier de la composition BaTiO₃ (5). Le pH est maintenu entre 11 et 14, quatre molécules d'eau et deux groupements OH⁻ attaquent la molécule de Ti(OR)₄ par un processus nucléophile. Cette réaction est suivie d'un réarrangement électronique avec départ de trois molécules de H₂O. Il en résulte la formation d'anions Ti(OH)₂²⁻ neutralisés par les ions Ba²⁺.



L'interaction acido-basique est suivie par une réaction de condensation interne et départ de H₂O.



Ces réactions sont étendues aux cas où Zr⁴⁺ est substitué à Ti⁴⁺.

III-A-2-b- *Conditions de synthèse*

De nombreux paramètres, en particulier la nature des alcoolates, la concentration des réactifs, la température de réaction influent sur la cinétique de réaction, la stoechiométrie et la texture des poudres. Certains paramètres ont été mis en évidence par KISS (7).

Tableau III-1: Température d'ébullition (°C/mmHg) de différents alcoolates

	Température	d'ébullition
Alcoolate	n.Pr	iso.Pr
Ti(OR) ₄	124/0,1	49/0,1
Zr(OR) ₄	208/0,1	160/0,1

R radical alcool correspondant à

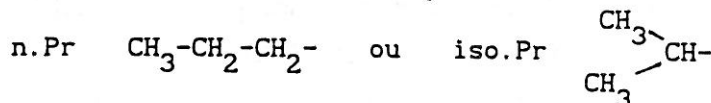


Tableau III-2 :Température d'ébullition (°C/mmHg) de différents solvants et leur miscibilité par rapport à l'eau.

Solvant	Température d'ébullition (°C/mmHg)	Miscibilité / H ₂ O
2-Butanol	99,5/760	peu miscible
n-Propanol	97,4/760	miscible
iso-Propanol	82,4/760	miscible

Tableau III-3 :Vitesse d'hydrolyse et degré d'association moléculaire de différents alcoolates.

Alcoolate	Vitesse d'hydrolyse.	Degré d'association moléculaire.
Ti(O n.Pr) ₄	faible	2
Zr(O n.Pr) ₄	forte	3

III-A-2-c- L'inhomogénéité chimique est liée aux paramètres suivants :

◆ pH

La consommation rapide des ions OH^- dans les premiers temps de l'hydrolyse entraîne une différence entre le pH de la solution et le pH dans l'environnement direct du précurseur, d'où une modification de la stoechiométrie.

◆ Nature des alcoolates

La difficulté essentielle de la méthode sol-gel que nous utilisons réside dans l'accomplissement des réactions. Cette difficulté est d'autant plus marquée que le système est plus complexe (systèmes binaire, ternaire) et que les vitesses d'hydrolyse/polycondensation des alcoolates sont différentes.

Une vitesse d'hydrolyse importante entraîne la formation de TiO_2 ou ZrO_2 hydraté alors qu'une vitesse trop faible demande un temps de réaction long. De plus, un degré d'association moléculaire initial élevé (dimère ou trimère) conduit à des inhomogénéités de composition.

◆ Concentration des réactifs

Pour un rapport volumique alcoolate/solvant inférieur à 50 %, la précipitation est rapide et une prise en masse est observée. KISS a montré que lorsque la concentration en alcoolates décroît, la taille des particules diminue (7).

◆ Nature du solvant

Le CO_2 contenu dans l'air se dissout en faible quantité dans l'eau distillée. Si cette eau est utilisée comme solvant de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, il se forme BaCO_3 qui est néfaste à l'homogénéité chimique. Par contre l'utilisation d'alcool comme solvant permet d'éviter cet inconvénient (6).

◆ Température de réaction

La nécessité d'accroître la vitesse des réactions d'hydrolyse/polycondensation impose de manipuler à une température voisine de 80°C .

Les tableaux III-1, III-2 et III-3 donnent les caractéristiques des différents alcoolates et solvants.

En tenant compte de ces différentes remarques $\text{Ti}(\text{OnPr})_4$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ et 2-butanol ont été utilisés.

ont été utilisés
En fait
et soviétique
L'Union
de manière
L'Union
soviétique
L'Union
soviétique

III-A-2-d- Procédé expérimental

Le procédé expérimental est applicable à toutes les compositions du système $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ et en particulier pour $x=0,2$. Les masses de réactifs $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ et $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ sont prélevées dans le rapport stoechiométrique souhaité, puis mises en solution dans 2-butanol (volume égal au volume des alcoolates). Le mélange est maintenu à 80°C et sous agitation violente (turbine centrifuge combinant l'action complexe des effets de cisaillement, de battement, de percussion et des phénomènes de cavitation ultra-sonique). L'hydroxyde de baryum solide est ensuite introduit dans le milieu réactionnel. Progressivement le mélange évolue vers une pâte homogène. Deux heures après addition de $\text{Ba}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$, le mélange est laissé au repos à température ambiante pendant 12 heures. Après évaporation, sous vide primaire à l'évaporateur rotatif, la poudre est séchée à 80°C .

La figure III-2 représente le montage expérimental : un réacteur contenant les alcoolates (1), l'alcool et l'hydroxyde de baryum; une turbine centrifuge (2); un bain d'huile thermostaté (3); un circuit d'azote gazeux pour contrôler l'atmosphère du milieu réactionnel (4); un thermomètre (5).

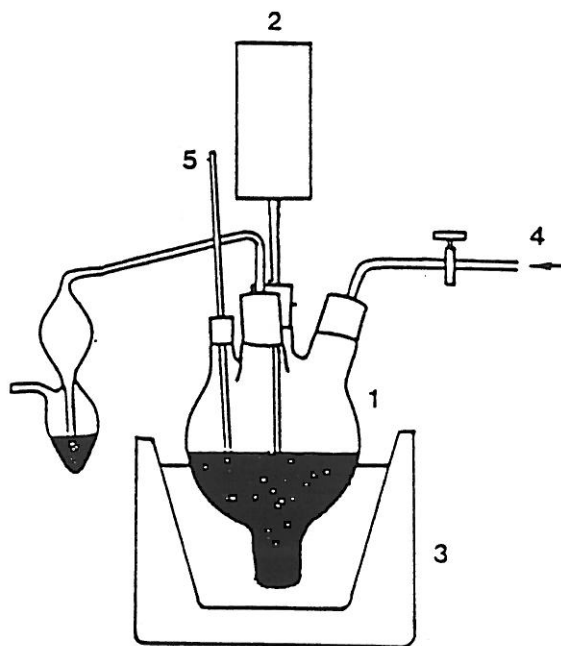


Fig.III-2- Montage expérimental pour la synthèse de poudres sol-gel.

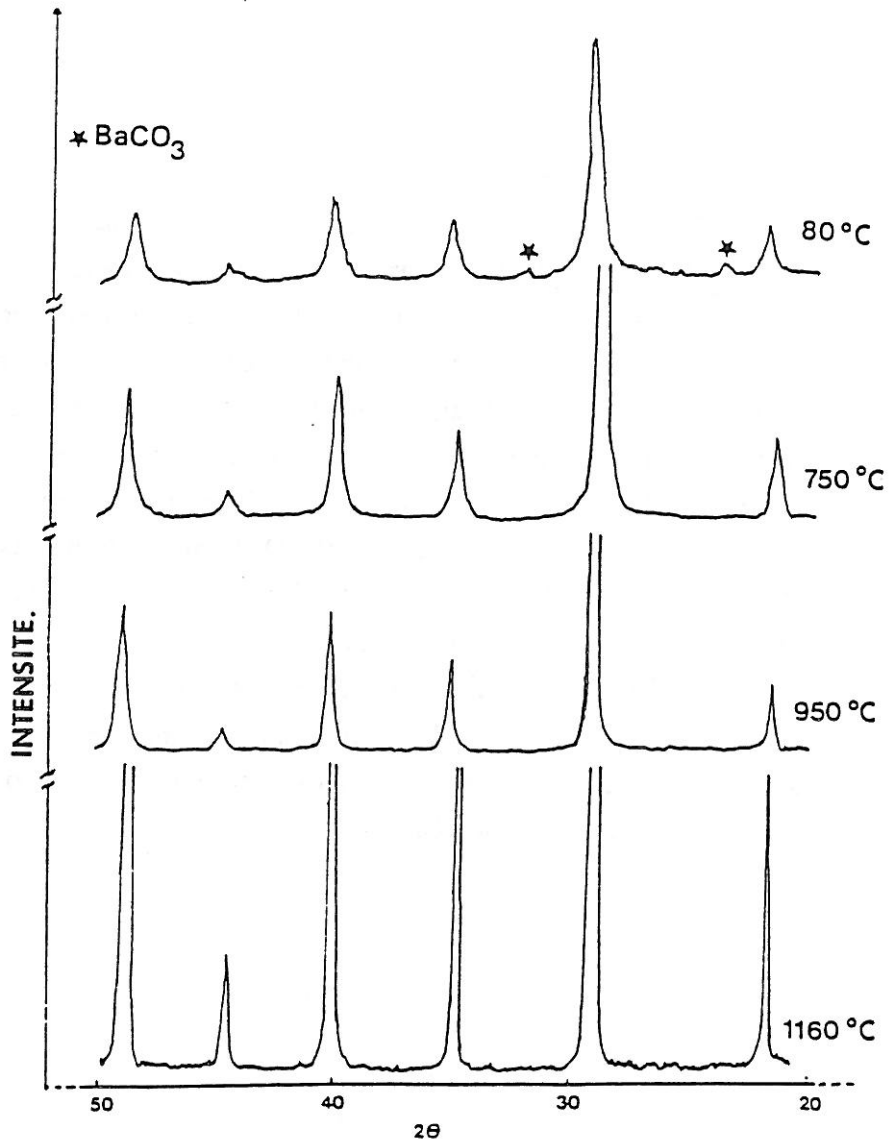


Fig.III-3- Spectre de diffraction des rayons X ($\text{Cu}, \text{K}\alpha$) de poudres SG à différentes températures.

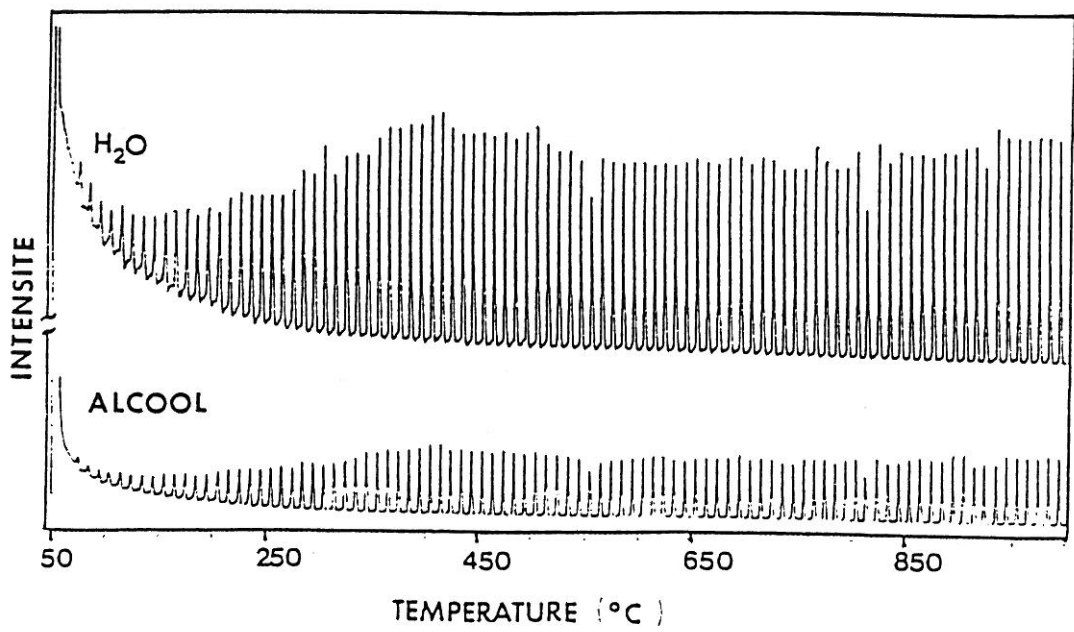
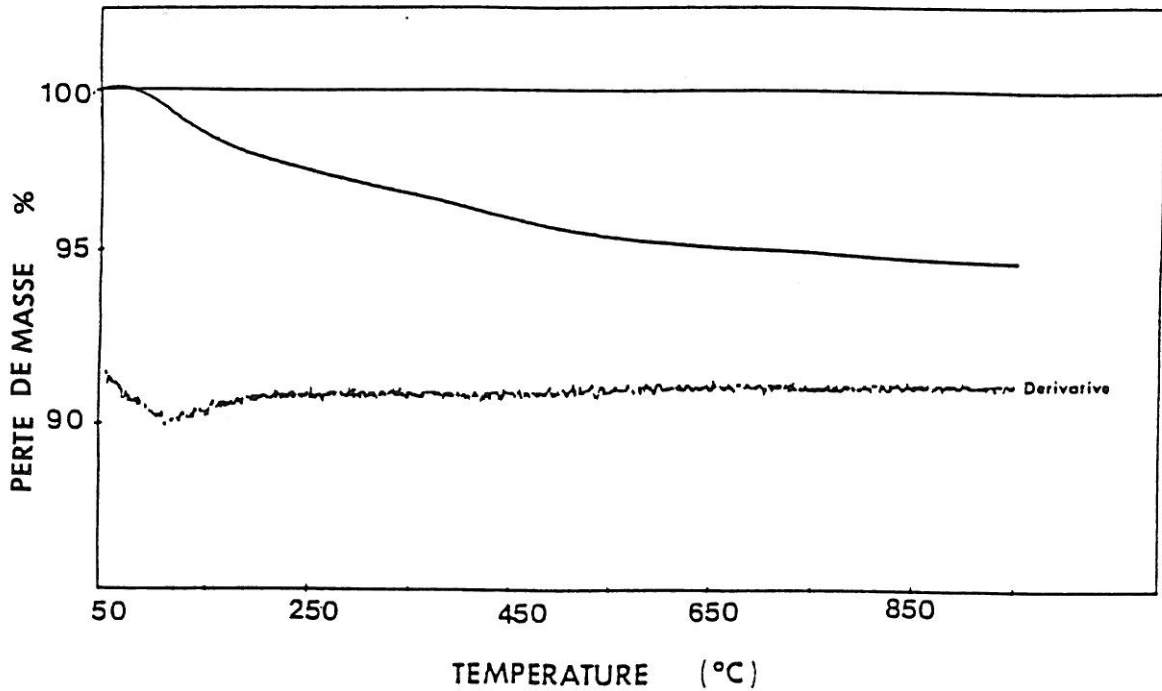


Fig.III-4- Courbes ATG et courant ionique de poudres SG.

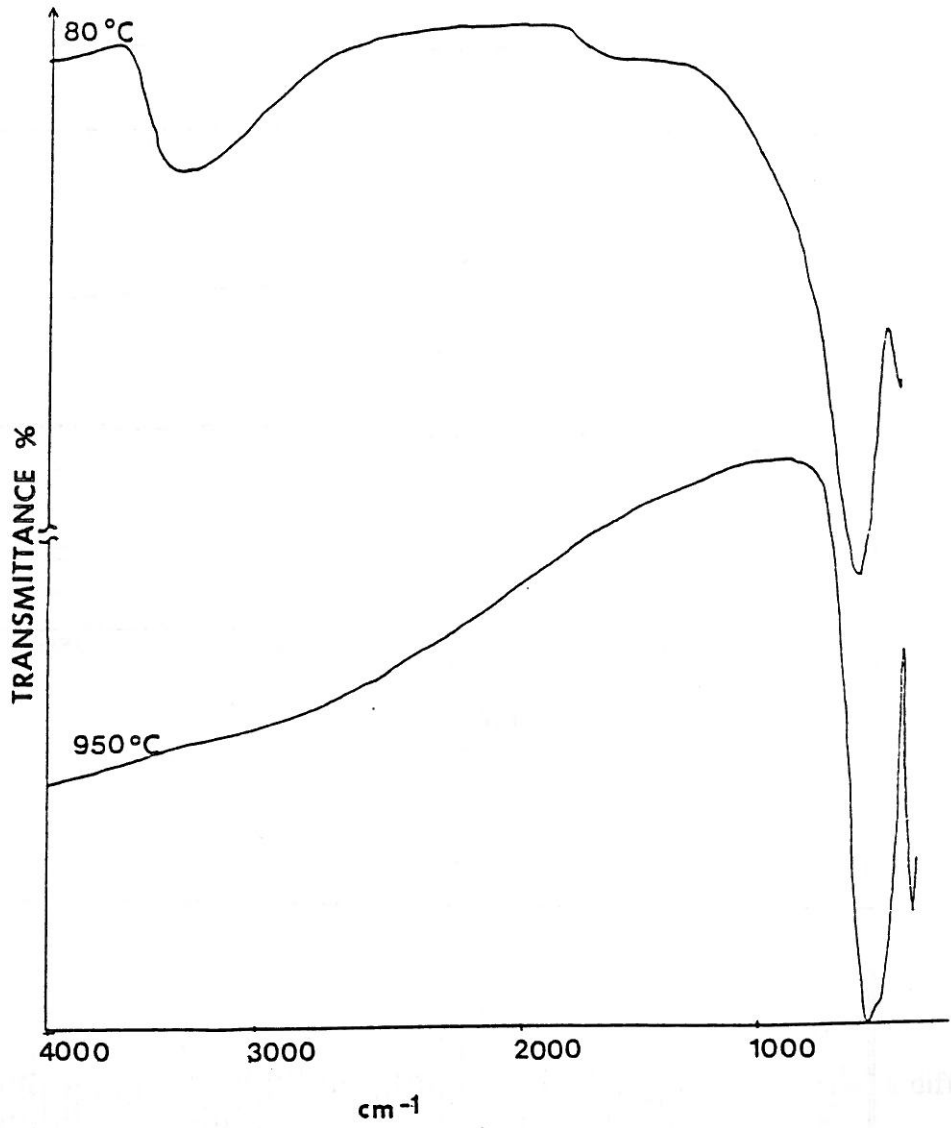


Fig.III-5- Spectre IR de poudre SG à différentes températures.

III-A-2-e- Caractérisation des poudres sol-gel

Les diagrammes de diffraction X sur poudre après séchage et après traitements à différentes températures sont reportés à la figure III-3. Après évaporation la poudre est partiellement cristallisée et de structure perovskite. Le matériau est totalement cristallisé à partir de 750°C (raies de diffraction fines). L'A.T.G. (5°C.min⁻¹, atmosphère d'azote) met en évidence une perte de masse faible 5,19 % dans la gamme 50-950°C : la perte de masse est brutale entre 50-400°C, puis continue entre 400-950°C (Fig.III-4). Cette perte de masse est attribuée à la volatilisation du solvant organique (2-butanol), d'eau et de n-propanol (C₃H₇OH) produits de la réaction d'hydrolyse/polycondensation. Cette hypothèse est confirmée par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse, dans le domaine de température 50-1000°C. Il apparaît un faible courant ionique correspondant au départ de H₂O et d'alcool à T = 400°C. Le spectre infrarouge (Fig.III-5) de la poudre séchée présente des bandes d'absorption à 3400, 576 et 400 cm⁻¹; en revanche la poudre traitée dès 750°C n'est plus caractérisée que par les bandes à 576 et 400 cm⁻¹. La bande à 3400 cm⁻¹ correspond au mode de vibration de la liaison O-H. Elle disparaît dès 750°C. Les bandes à 576 et 400 cm⁻¹ sont assignées aux modes de vibration de l'octaèdre [TiO₆]⁸⁻ d'après les résultats annoncés par LAST (8). Elles sont de plus en plus intenses au fur et à mesure que la température augmente.

III-B- ELABORATION ET MICROSTRUCTURE DES CERAMIQUES

III-B-1- Aptitude au frittage

Le processus par lequel le matériau formé d'aggrégats de poudre évolue par traitement thermique vers un matériau solide dense est appelé frittage (9). Les poudres sont compactées par pressage uniaxial à froid sous forme de pastille de diamètre 6 ou 9 ou 13 mm et d'épaisseur environ 1mm. La compacité en crue est voisine de 50 %. Afin d'obtenir une compacité atteignant 90-95 %, il est nécessaire de traiter thermiquement les pastilles. L'aptitude au frittage est fonction de la nature des constituants chimiques, de la texture, de la réactivité des poudres et des conditions de frittage (atmosphère, cycles thermiques).

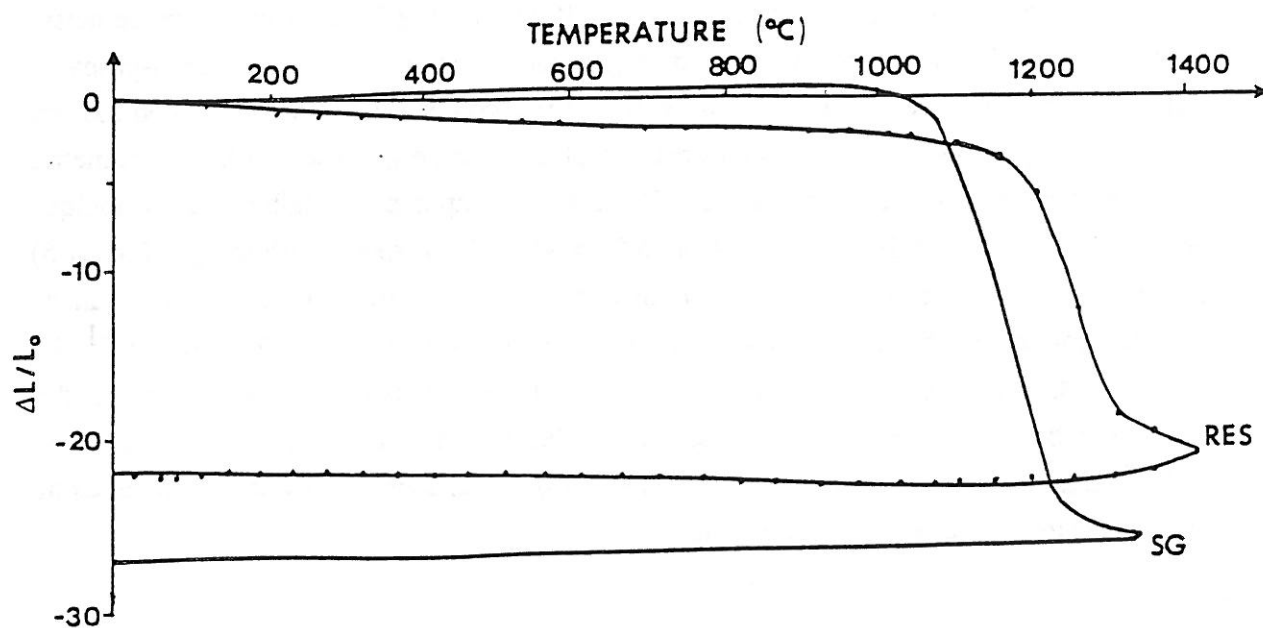


Fig.III-6- Courbes dilatométriques de poudres SG et RES.

III-B-1-a- Réactivité des poudres

L'analyse granulométrique de poudres de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ préparées soit par méthode sol-gel (notée SG), soit par réaction à l'état solide (notée RES), met en évidence des grains de taille voisine de 0,3 et de $2\mu\text{m}$ respectivement. La poudre SG est constituée d'aggrégats volumineux de taille $10\mu\text{m}$ environ, constitués eux-mêmes de fines particules sphériques monodisperses de taille $0,3\mu\text{m}$ (planche III-1).

A titre de comparaison la figure III-6 présente les courbes dilatométriques ($4^\circ\text{C}.\text{min}$, air) de céramiques préparées soit à partir de poudres SG, soit à partir de poudres RES. L'étude dilatométrique nous montre d'une part que la céramique SG fritte à 1300°C et d'autre part que la cinétique de densification est rapide. En revanche la céramique RES fritte à plus haute température (1450°C) et la cinétique de densification est plus faible. La plus grande aptitude au frittage des poudres sol-gel résulte de la plus grande réactivité des poudres (grains submicroniques, surface spécifique élevée,...).

L'analyse des courbes de dilatométrie permet de distinguer trois zones :

- ◆ **la zone initiale de 20 à 1000°C** ; elle correspond à une dilatation de la poudre SG comprimée et en revanche au retrait pour la poudre RES dès la montée en température.

- ◆ **la zone de densification du matériau** apparaît à partir de 1000 ou 1200°C pour atteindre le maximum de retrait à 1300°C ou 1450°C respectivement pour la poudre SG et RES. La cinétique de densification et le retrait ($\Delta L/L_0$) sont plus élevés pour la poudre SG ($\Delta L/L_0 = 25\%$) que pour la poudre RES ($\Delta L/L_0 = 20\%$). La grande réactivité des poudres sol-gel permet ainsi de diminuer la température et le temps de frittage. Il est intéressant de remarquer l'absence de zone de dédensification du matériau, dans l'intervalle de température explorée.

- ◆ **la dernière zone**, correspondant au refroidissement de la céramique, nous renseigne sur le retrait final. Ainsi les valeurs de retrait sont 25 et 20 % respectivement pour la poudre SG et RES. Le coefficient de dilatation thermique de ces céramiques est faible.

Tableau III-4 : Conditions expérimentales de frittage de poudres préparées par réaction à l'état solide.

	$\text{BaTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ B=Zr, Hf	$\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{TiO}_3$ A=Ca, Sr	$\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{TiO}_3$
$T_{\text{fritt.}} (^{\circ}\text{C})$	1450	1450	1300
$\ominus_{\text{fritt.}} (\text{h.})$	4	4	3
Conditions de frittage	rampe 200°C/h atmos. d'oxygène	rampe 200°C/h atmos. d'oxygène	rampe 200°C/h atmos. PbO

Tableau III-5 : Conditions expérimentales de frittage de poudres préparées par méthode sol-gel.

	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$
$T_{\text{fritt.}} (^{\circ}\text{C})$	entre 1290 et 1320
$\ominus_{\text{fritt.}} (\text{min.})$	entre 1 et 120
Conditions de frittage.	rampe 200°C/h. courant d'oxygène

III-B-1-b- Atmosphère de frittage

Des expériences préliminaires ont montré que l'absence d'oxygène lors du frittage inhibe les processus de densification des céramiques (10). Les mécanismes de transport de matière entre plusieurs agrégats sont schématiquement classés de la manière suivante :

- * flux visqueux
- * évaporation/condensation
- * diffusion en surface et dans le matériau.

Ce dernier mécanisme est prépondérant dans le processus de frittage en phase solide. Les mécanismes de diffusion sont fortement dépendants de la nature des défauts et des lacunes, ainsi que de leur concentration. En particulier les lacunes en site A aident à la diffusion, en revanche les lacunes d'oxygène inhibent la diffusion et par conséquent le processus de densification. La nécessité de fritter à haute température rend difficile le contrôle de la stoechiométrie. Des lacunes anioniques et cationiques peuvent être créées. Afin de prévenir le départ d'oxygène, un flux d'oxygène sec permet d'augmenter la pression partielle O_2 . Ce problème est encore plus crucial lorsqu'il s'agit du frittage de céramiques constituées d'oxydes volatiles tel PbO dans $(Ba_{1-y}Pb_y)TiO_3$. Il convient alors de traiter le matériau sous pression partielle de PbO et à température plus basse. Le frittage doit être ici en outre rapide (flash-firing).

III-B-1-c- Nature des constituants chimiques

Le second facteur influant sur la diffusion des ions et corrélativement sur le mécanisme de frittage est lié au rapport des rayons ioniques des cations substitués. En effet les solutions solides $(Ba_{1-y}A_y)TiO_3$ frittent à plus basse température que $BaTiO_3$. Le rayon ionique de A^{2+} de Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}} = 1,36 \text{ \AA}$) à Sr^{2+} ($r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$) à Pb^{2+} ($r_{Pb^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$) est inférieur à celui de Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$) (en coordinence 12).

D'autre part les solutions solides $Ba(Ti_{1-x}B_x)O_3$ frittent à plus haute température que $BaTiO_3$. Les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+} (respectivement ($r_{Zr^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$ et $r_{Hf^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) sont supérieurs à celui de Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} = 0,61 \text{ \AA}$) (en coordinence 6). La nature de la liaison chimique est un facteur également très important dans le mécanisme de diffusion des constituants.

Tableau III-6 : Paramètres de la microstructure pour différentes températures de frittage ($t_{\text{fritt.}}=2$ h, sous courant d'oxygène, poudre SG).

$T_{\text{fritt.}} (^{\circ}\text{C})$	$\Phi_{\text{g.}} (\mu\text{m})$	$\Delta\Phi_{\text{g.}}$	$C_{\text{app.}} (\%)$	Porosité
1290	15	forte	92	moyenne
1300	25	forte	93	moyenne
1320	25	forte	92	moyenne

Tableau III-7 : Paramètres de la microstructure en fonction de la durée du pallier de frittage ($T_{\text{fritt.}}=1300^{\circ}\text{C}$, sous courant d'oxygène, poudre SG).

$t_{\text{fritt.}}$	$\Phi_{\text{g.}} (\mu\text{m})$	$\Delta\Phi_{\text{g.}}$	$C_{\text{app.}} (\%)$	Porosité
1 min.	4	faible	95	faible
15 min.	4	faible	94	faible
30 min.	8	faible	94	faible
45 min.	8	faible	96	faible
1 h.	10	faible	95	faible
2 h.	25	fort	92	moyenne

III-B-2- Microstructure des céramiques

La microstructure des céramiques est fortement dépendante de la nature des poudres (texture, réactivité, pureté chimique, température de formation de la phase perovskite) et des conditions de frittage (température, temps, atmosphère). La microstructure est observée par M.E.B. après polissage et révélation thermique. Les paramètres caractéristiques de la microstructure sont : la taille moyenne des grains ϕ_g , la distribution de taille $\Delta\phi_g$, la compacité apparente C_{app} . et la porosité. Les microstructures de céramiques élaborées à partir de poudres SG et RES (conditions de frittage récapitulées dans les tableaux III-4 et III-5) sont présentées sur les planches III-1, III-2, III-3.

III-B-2-a- Céramiques élaborées à partir de poudres RES

La compacité des céramiques obtenues atteint 95 % à l'exception des céramiques de composition $(Ba_{1-y}Pb_y)TiO_3$ ($0 \leq y \leq 0,20$) dont la compacité est plus faible ($C_{app} \approx 90$ %). La porosité des céramiques est faible. Les céramiques sont typiquement à gros grains ($\phi_g \geq 15\mu m$). Quatre catégories sont à distinguer :

- 1) l'augmentation du taux de zirconium ou de hafnium provoque une diminution de la taille moyenne des grains de 30 ($x=0$) à 15 μm ($x=0,20$) et une distribution de taille plus large. La porosité est très faible.
- 2) l'augmentation du taux de calcium ne modifie ni la taille moyenne des grains ($\phi_g \approx 30\mu m$), ni la distribution de taille.
- 3) l'augmentation du taux de strontium provoque une augmentation importante de la taille moyenne des grains de 30 ($y=0$) à 100 μm ($y=0,10$ et $y=0,20$).
- 4) l'augmentation du taux de plomb provoque une forte augmentation de la porosité. Les céramiques sont typiquement à gros grains ($\phi_g \geq 15\mu m$).

III-B-2-b- Céramiques élaborées à partir de poudres SG

Les céramiques élaborées à partir de poudres SG sont frittées d'une part à différentes températures et d'autre part durant divers temps. Les tableaux III-6 et III-7 présentent les paramètres de la microstructure pour chaque type de traitement thermique.

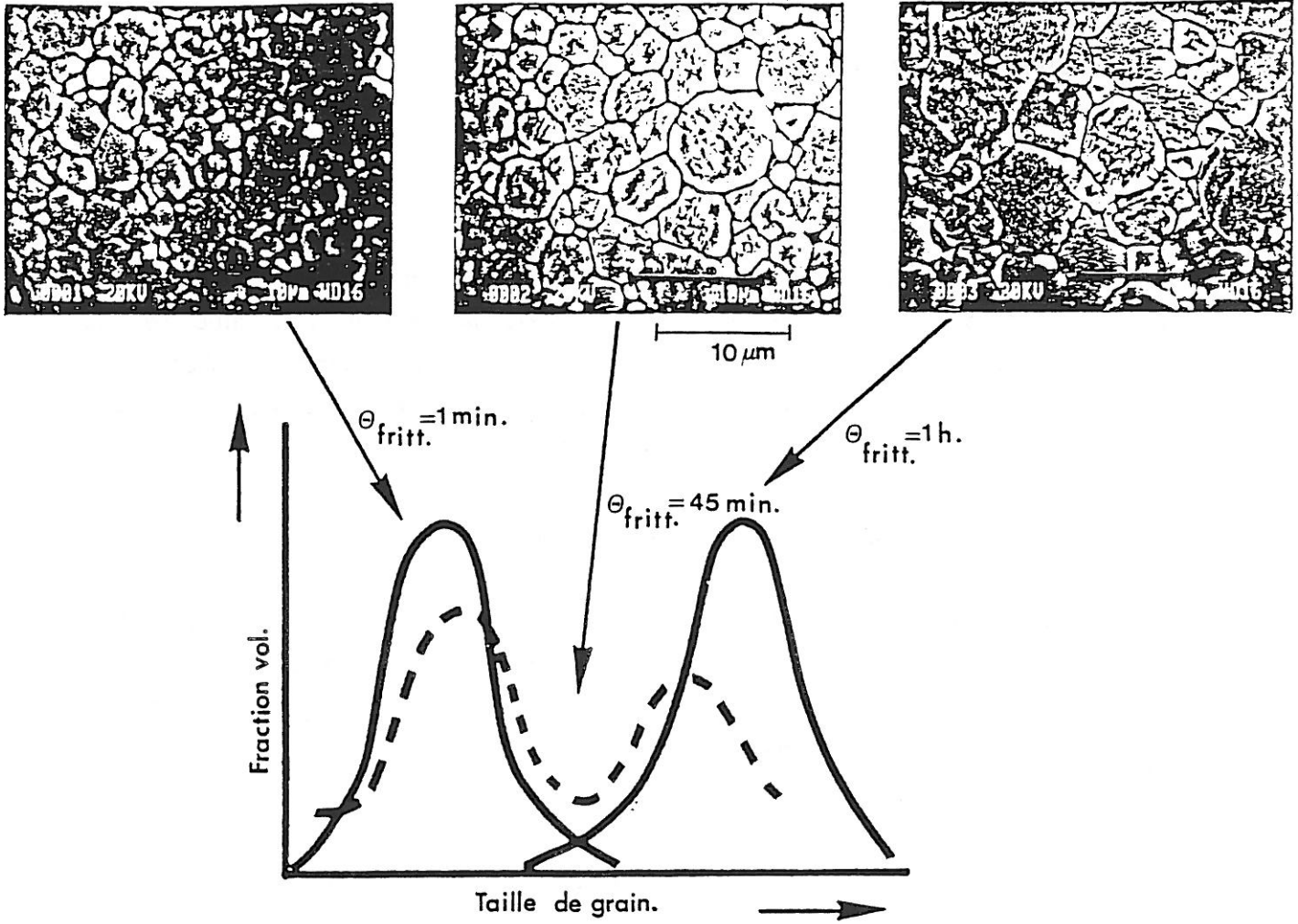
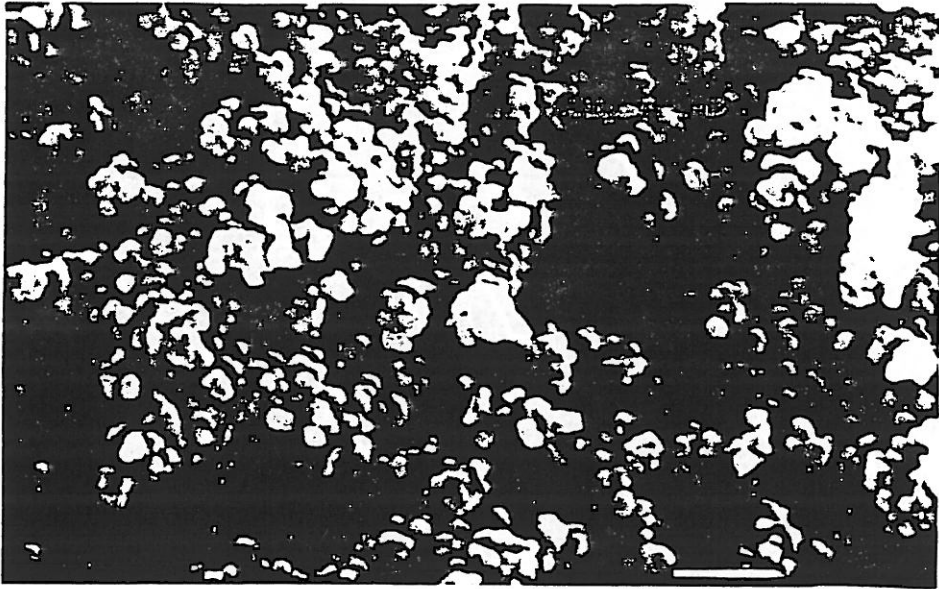


Fig.III-7- Formation de la microstructure dans le cas de la croissance rapide des grains.

La compacité apparente maximale (entre 95 et 96 %) est atteinte pour la température de frittage $T_{\text{fritt.}} = 1300^{\circ}\text{C}$ et des temps de frittage $1 \leq \theta_{\text{fritt.}} \leq 60$ min.. Pour des températures de frittage de part et d'autre de 1300°C et pour des temps de frittage supérieurs à 1 heure, la compacité apparente diminue (≈ 92 à 93 %) et la porosité est plus importante. Pour des conditions optimales de frittage ($T_{\text{fritt.}} = 1300^{\circ}\text{C}$, sous courant d'oxygène) la taille moyenne des grains ϕ_g croît lentement de 4 à $10\mu\text{m}$ au fur et à mesure que $\theta_{\text{fritt.}}$ augmente de 1 à 60 min. puis augmente très rapidement au-delà de $\theta_{\text{fritt.}} > 1\text{h}$.

L'évolution de la microstructure en fonction de la température et du temps de traitement est conforme à celle que donne la bibliographie. Partant d'un matériau à grains fins ($0,3\mu\text{m}$) il apparaît une croissance des grains, lors de l'élévation de température ou/et l'augmentation du temps de frittage (11,12). La figure III-7 illustre ce comportement pour une température de frittage constante ($T_{\text{fritt.}} = 1300^{\circ}\text{C}$, sous courant O_2) et pour des temps de traitement croissant. En effet pour un temps t_1 , très court, la taille moyenne des grains augmente très faiblement et la distribution de taille est étroite. En revanche pour un temps t_3 ($t_3 \gg t_1$), seuls quelques grains peuvent grossir, les plus petits restent dans leur configuration initiale jusqu'à ce qu'ils soient consommés par un grain plus gros. Pour un temps t_2 ($t_1 < t_2 < t_3$) il apparaît une distribution granulométrique bimodale. Quelques grains ont subi une croissance exagérée.

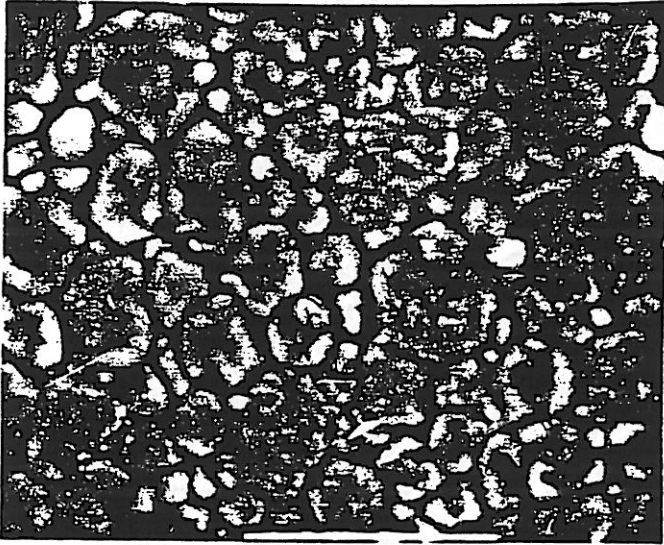


Poudre séchée à 80°C

1 μm

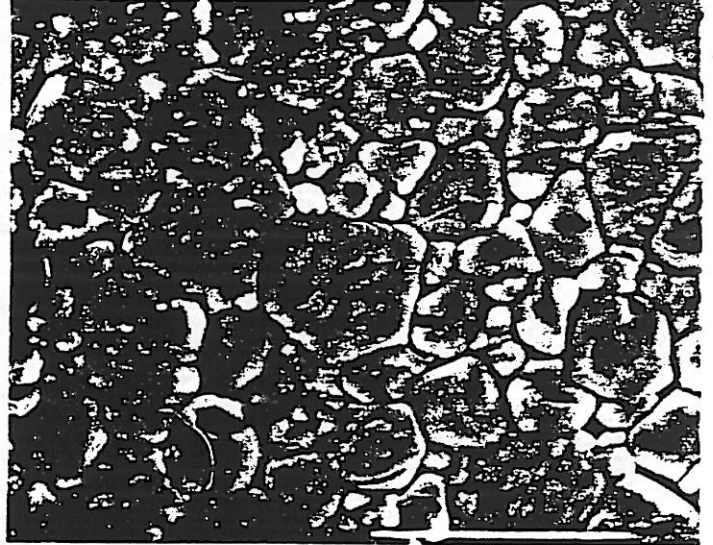
a) 1 min.

b) 30 min.



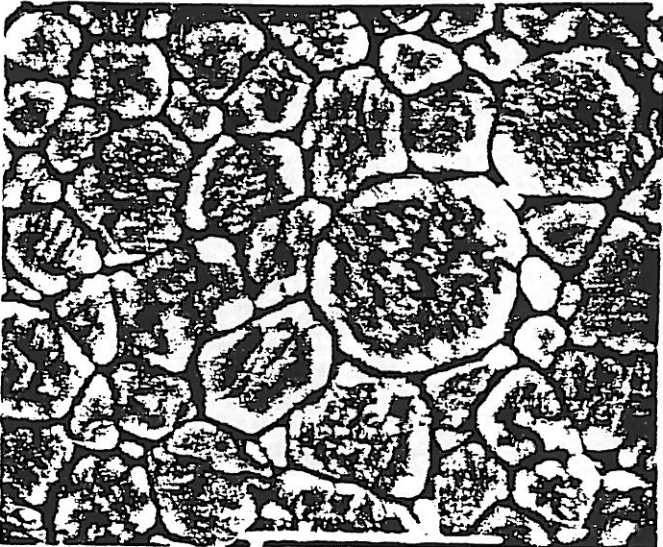
c) 45 min.

10 μm



d) 1 heure.

10 μm

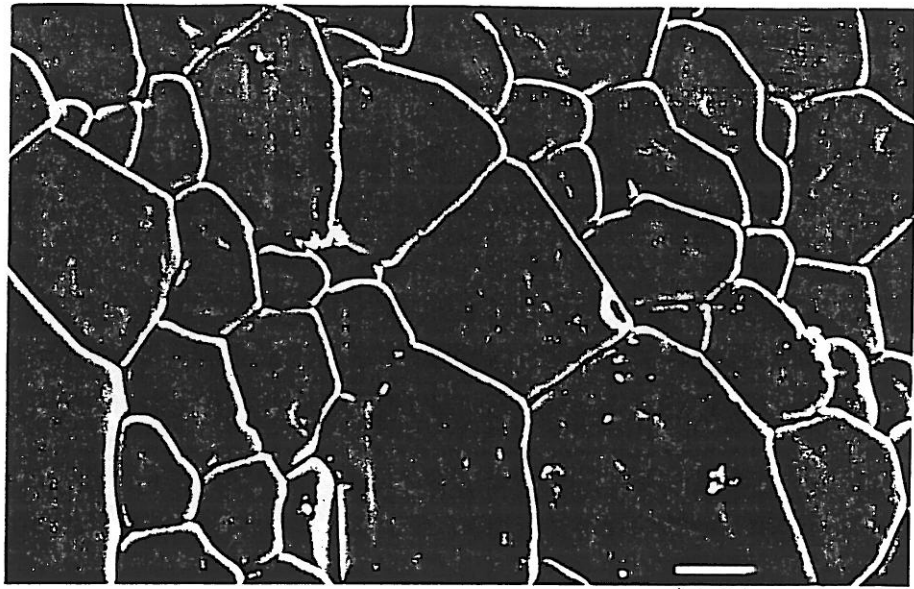


10 μm



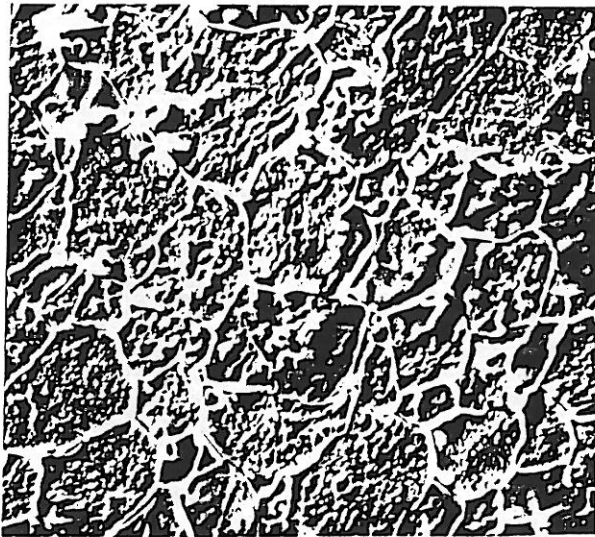
10 μm

Planches III-1-Micrographie en microscopie électronique à balayage de la poudre SG après synthèse. Microstructure de céramiques de composition $BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O_3$ élaborées à partir de poudres préparées par méthode SG pour différents temps de frittage ($T_{fritt.} = 1300^{\circ}C$, sous courant d'oxygène).



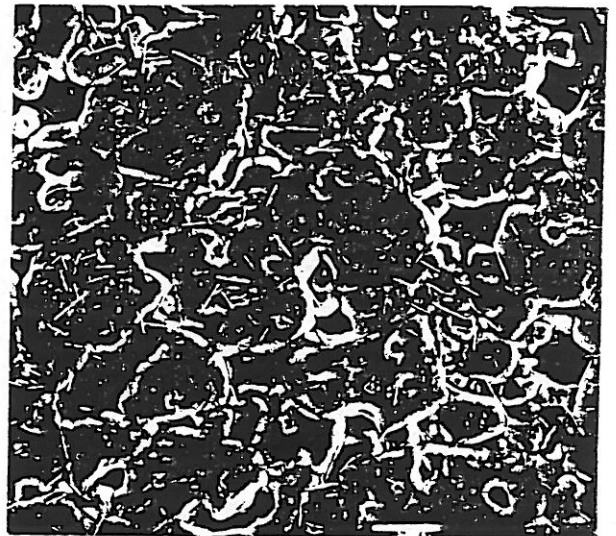
BaTiO₃

10 μm



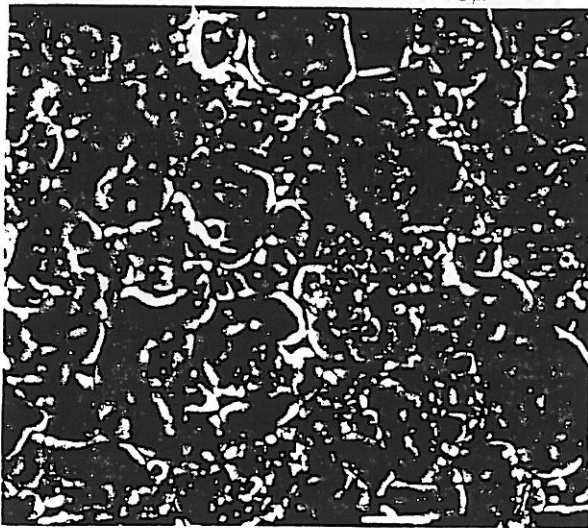
0,10 Zr

10 μm



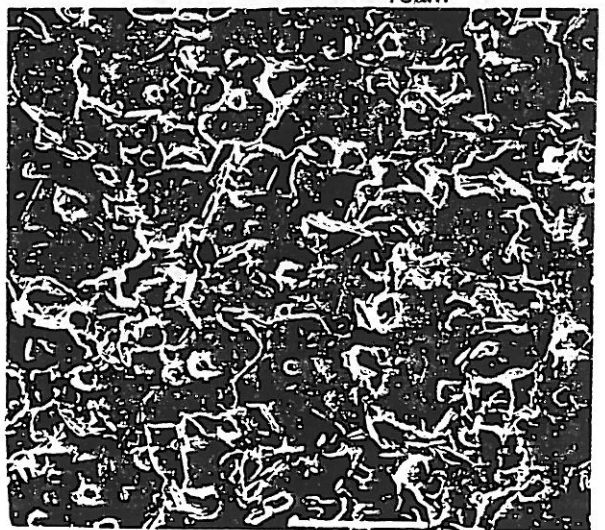
0,10 Pb

10 μm



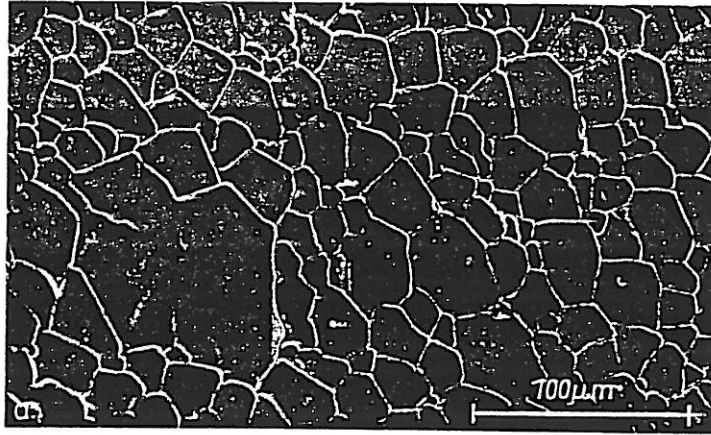
0,20 Zr

10 μm

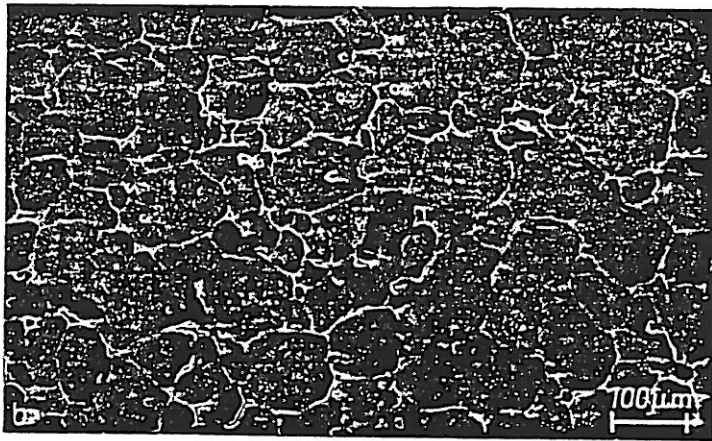


0,20 Pb

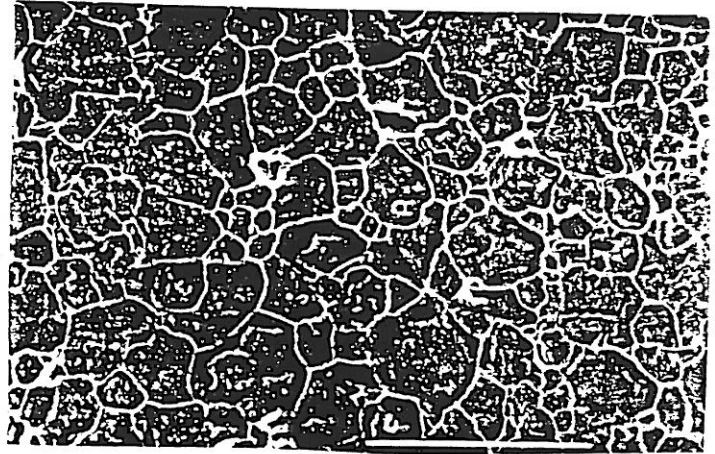
100 μm



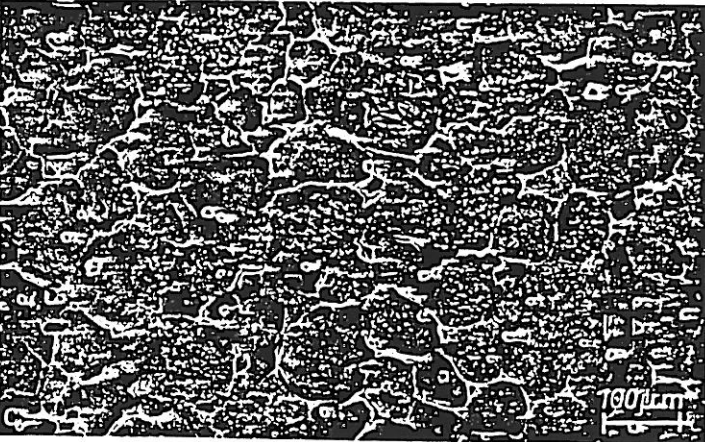
BaTiO₃



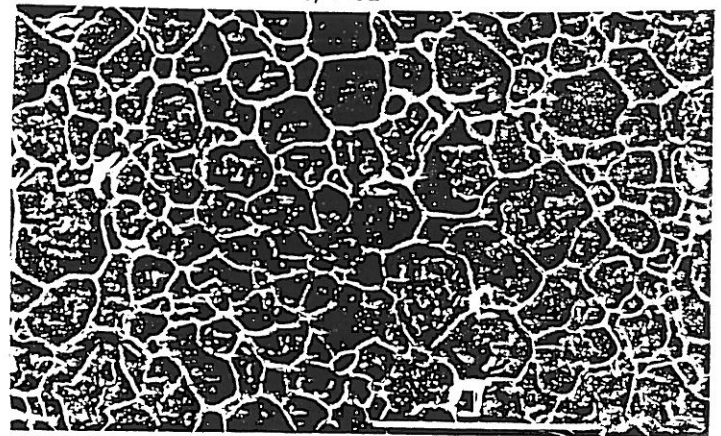
0,10 Sr



0,10 Ca



0,20 Sr



0,20 Ca

100 μm

Planches III-3- Microstructure de céramiques de composition

$(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$; $y=0$ (BaTiO_3), $y=0,10$ et $y=0,20$.

REFERENCES CHAPITRE III

- III-1- R.C. KELL and N.J. HELICAR, *Acustica*, 6, 235, (1956).
- III-2- W.H. PAYNE and V.J. TENNERY, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 413, (1965).
- III-3- R.C. De VRIES and R. ROY, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 142, (1955).
- III-4- S.H. WANG, F.S. HWANG and T.Y. TSENG, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2767, (1990).
- III-5- S.S. FLASCHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6194, (1955).
- III-6- F. CHAPUT and J.P. BOILOT, *J. Mat. Science Letters*, 6, 1110, (1987).
- III-7- K. KISS, J. MAGDER, M.S.VUKASOVICH and R.J. LOCKHART, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 291, (1966).
- III-8- J.T. LAST, *Phys. Rev.*, 105, 1740, (1957).
- III-9- J.E. BURKE, "Progress in Ceramic Science", Vol.3 (Pergamon Press, 1963), p. 197.
- III-10- B. JAFFE, W.R. COOK and H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics", (Pergamon Press, 1971), p. 242.
- III-11- H. SCHMELZ and H. THOMANN, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 61, 199, (1984).
- III-12- H. SCHMELZ and A. MEYER, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 59, 436, (1982).

CHAPITRE IV

*MESURES DIELECTRIQUES
BASSE FREQUENCE*

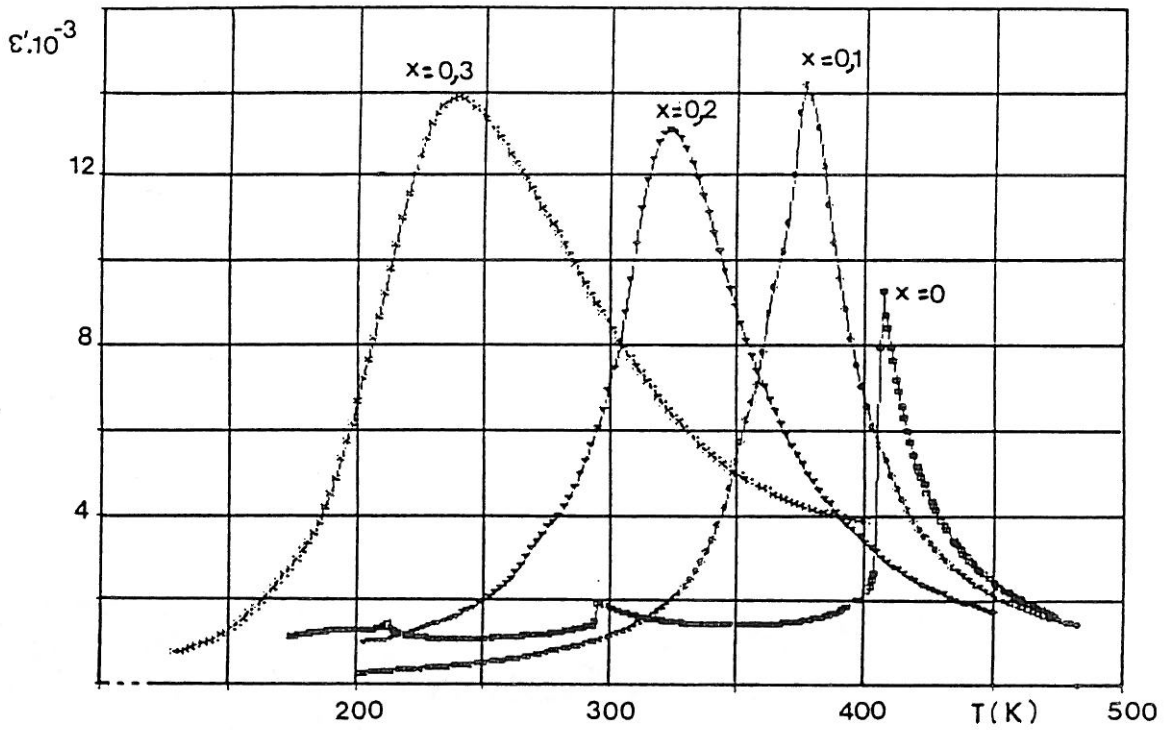


Fig.IV-1- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3 Hz de solution solide $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ en fonction de la température.

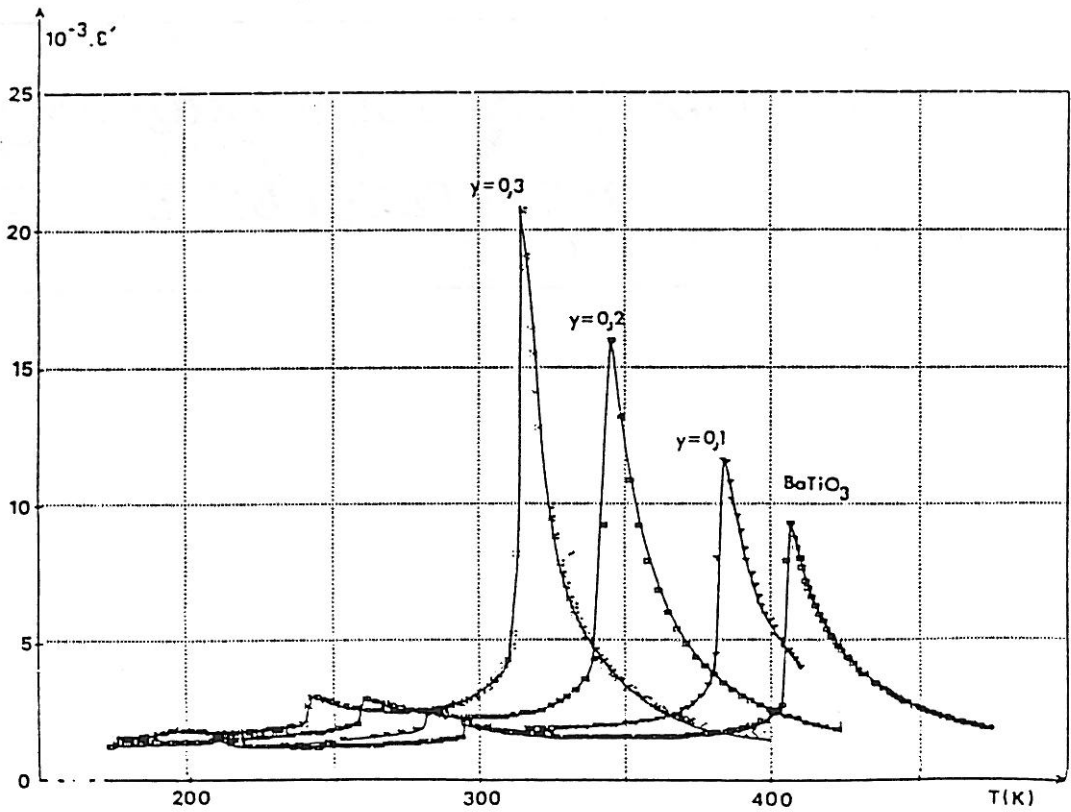


Fig.IV.2- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3 Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.

IV-A- VARIATION DES TEMPERATURES DE TRANSITIONS DE PHASES

IV-A-1- Résultats

Les figures de IV-1 à IV-4 montrent les courbes de permittivité relative réelle ϵ' obtenues par mesures diélectriques effectuées à basse fréquence (10^3 Hz) sur des céramiques de composition dérivée de BaTiO₃. La céramique de composition BaTiO₃ présente trois transitions de phases :

$$T_{\text{rhomb.-orth.}} = 210 \pm 3\text{K}, T_{\text{orth.-quadr.}} = 295 \pm 3\text{K} \text{ et } T_C = 405 \pm 3\text{K}$$

Les substitutions Zr-Ti et Hf-Ti conduisent d'une part à une diminution de T_C et d'autre part à une augmentation de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}$. Pour $x \geq 0,10$ il n'est plus possible de distinguer les trois transitions de phases et l'anomalie diélectrique correspond à la transition de phases rhomboédrique-cubique. Il est intéressant de remarquer que la transition de phase est, de plus en plus diffuse au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. La permittivité relative réelle ϵ' présente une divergence à la loi de Curie-Weiss au voisinage de la température de transition de phase. Cette déviation devient d'autant plus marquée que le taux de substitution croît.

Les substitutions Ca-Ba, Sr-Ba et Pb-Ba conduisent à une diminution de : $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}$. En revanche T_C varie suivant la nature de l'ion substitué : la substitution Sr-Ba provoque une chute de T_C , la substitution Ca-Ba ne modifie que très sensiblement T_C et enfin la substitution Pb-Ba entraîne une augmentation de T_C . Quel que soit le système chimique étudié et le taux de substitution, les trois transitions de phases restent distinctes, dans les gammes de températures et de compositions étudiées. Contrairement aux substitutions en site Ti, les substitutions en site Ba sont caractérisées par un pic de ϵ' à T_C très étroit.

La figure IV-5 représente les variations de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$, $T_{\text{orth.-quadr.}}$ et T_C fonction du pourcentage atomique de l'atome substitué, soit à Ba, soit à Ti dans BaTiO₃. Les valeurs expérimentales des températures de transitions sont en bon accord avec les résultats bibliographiques (1).

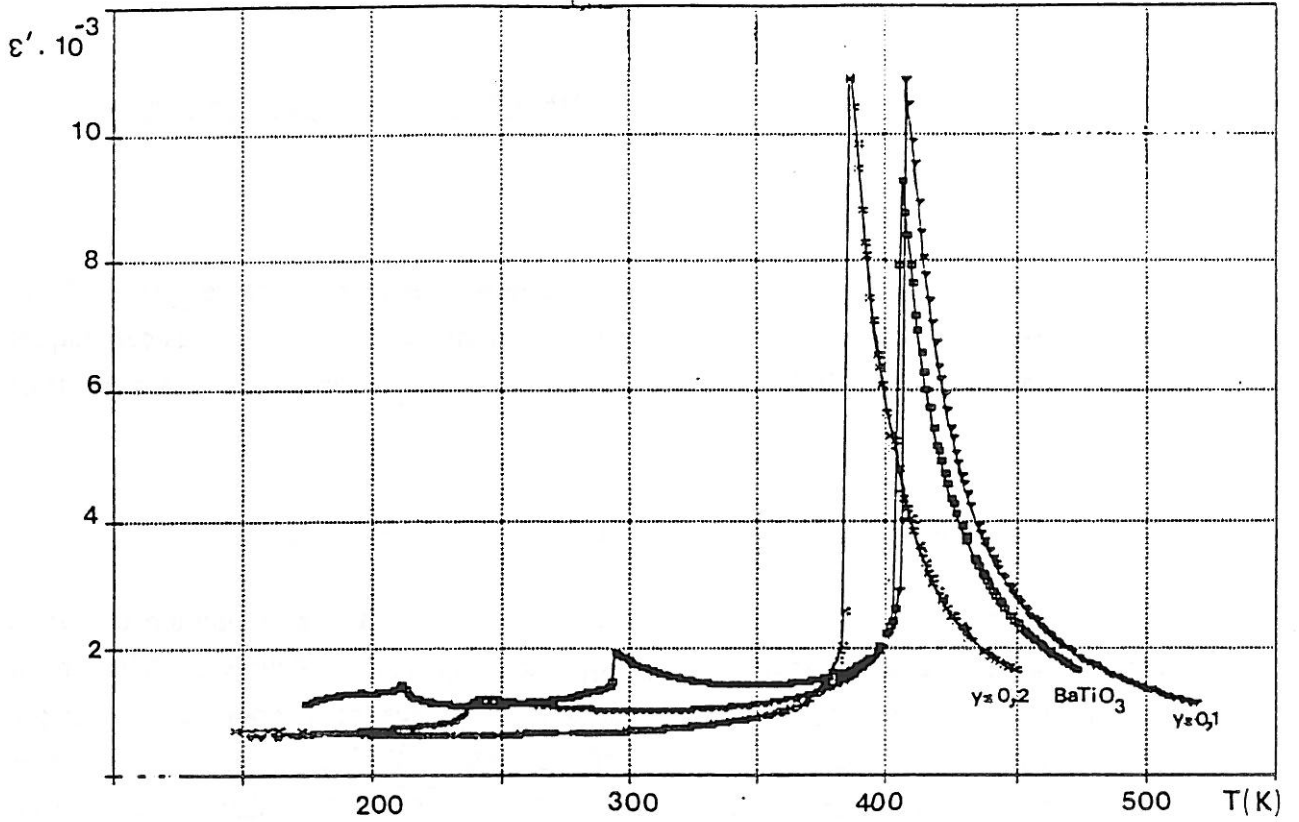


Fig.IV-3- Constante diélectrique réelle ϵ' à 10^3 Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.

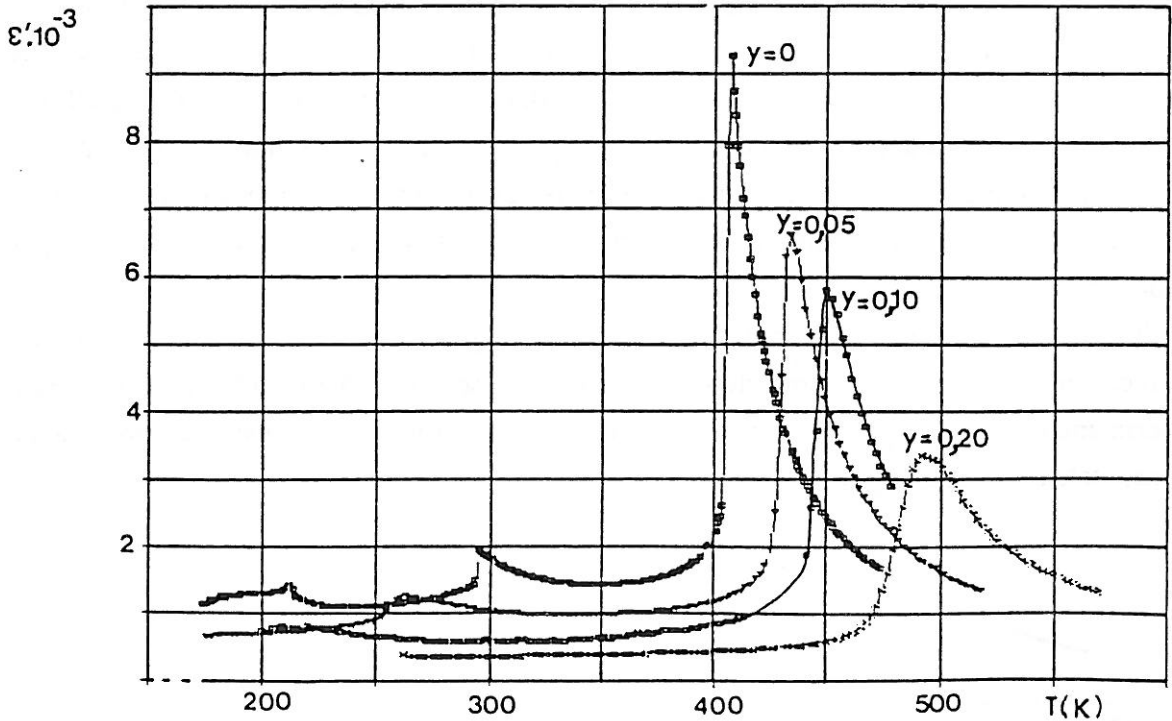


Fig.IV.4- Constante diélectrique réelle ϵ' à 10^3 Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.

IV-A-2- Interprétation des variations des températures de transition de phases

L'interprétation de la variation des températures de transition de phases est complexe. Les paramètres susceptibles d'intervenir sont : la configuration électronique, la covalence de la liaison chimique, la coordinence, le rayon ionique, ... Notre but n'est pas de donner une interprétation détaillée, mais seulement de rappeler quelques résultats bibliographiques.

IV-A-2-a- Substitution en site B dans BaBO₃ (B= Ti, Zr, Hf)

Dans la phase quadratique l'atome en site B est déplacé macroscopiquement suivant l'axe polaire de Δz , par rapport au barycentre de l'octaèdre. Il existe une relation empirique entre la température de Curie et Δz (1) :

$$T_C \text{ (K)} = 2 \cdot 10^4 (\Delta z)^2 \text{ (\AA)}$$

La valeur de T_C dépend également des distorsions de l'octaèdre : quand la polarisation est dirigée suivant l'axe c, la valeur de T_C est d'autant plus élevée que l'élongation de l'octaèdre dans cette direction est plus importante. Le rapport c/a entre les paramètres de la maille quadratique permet de rendre compte des distorsions de l'octaèdre.

La figure IV-5 montre la variation de T_C pour les substitutions Zr-Ti et Hf-Ti. La valeur de T_C décroît quand le taux de Zr ou Hf augmente. L'effet stérique peut être aisément comparé puisque les configurations électroniques de Ti^{4+} , Zr^{4+} et Hf^{4+} sont similaires (d^0) :

$$r_{Ti^{4+}} = 0,605 \qquad r_{Zr^{4+}} = 0,720 \qquad r_{Hf^{4+}} = 0,710 \text{ \AA}$$

en coordinence 6. Plus le rayon ionique de l'ion en site B est important, plus son déplacement dans l'octaèdre est faible et par conséquent plus Δz et T_C sont faibles.

Lorsque le taux de substitution Zr-Ti ou Hf-Ti croît de 0 à environ 10%, les valeurs de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}$ augmentent. La mesure des paramètres de la maille quadratique a et c, à température ambiante, montre que a augmente et c diminue pour un taux de substitution croissant. Par conséquent le déplacement de l'atome en site B est de plus en plus difficile selon la direction [001] que selon les directions [111] et [110] : les phases rhomboédrique et orthorhombique sont ainsi plus stables. Il faut alors une élévation de température plus importante pour induire les transitions de phases rhomb.-orth. et orth.-quadr... En conséquence les valeurs de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et

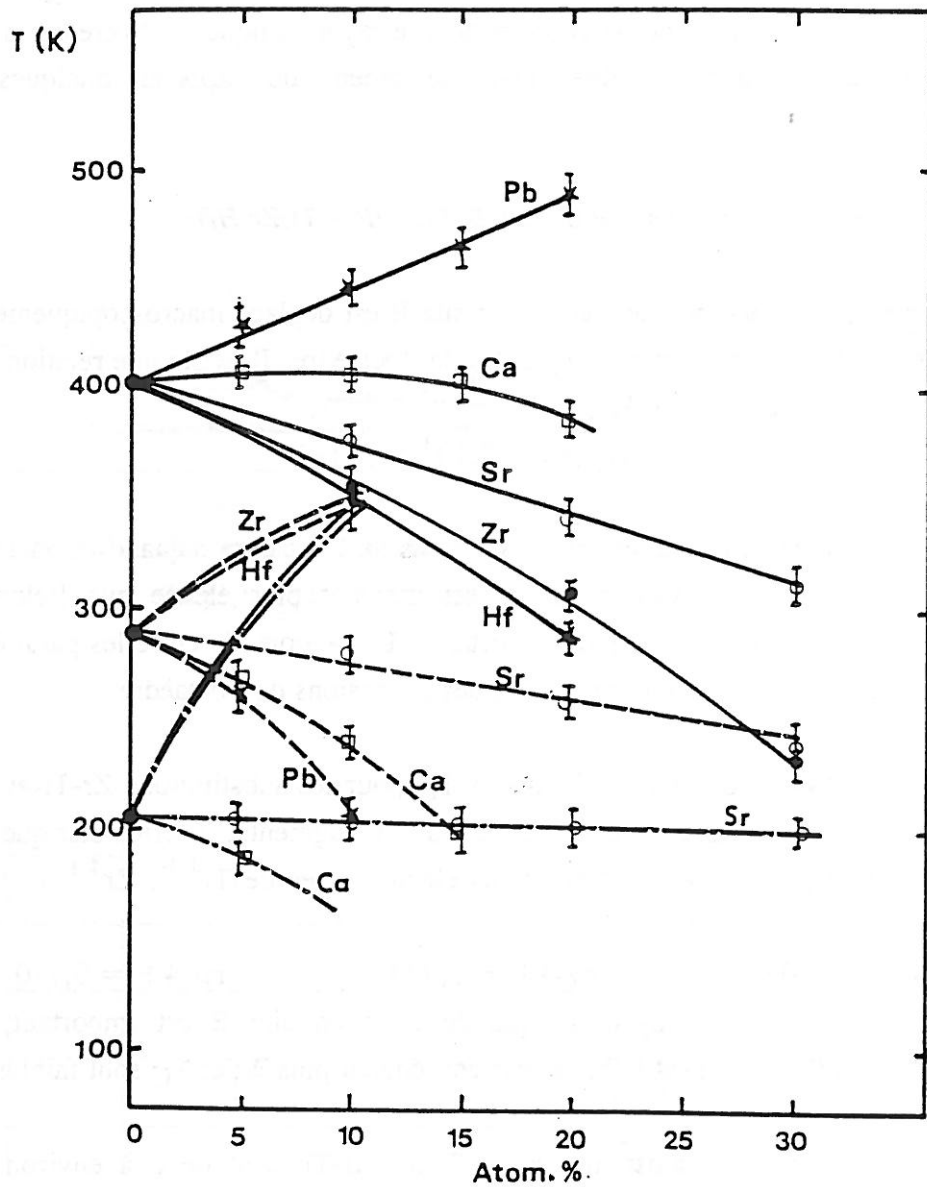


Fig.IV-5- Variation de T_c , $T_{orth.-quadr.}$ et $T_{rhomb.-orth.}$ en fonction de la nature de la substitution isovalente soit à Ba, soit à Ti dans $BaTiO_3$.

$T_{\text{orth.-quadr.}}$ augmentent, jusqu'à atteindre la valeur de T_C .

IV-A-2-b- Substitution en site A dans $ATiO_3$ ($A=Ca, Sr, Ba, Pb$)

Trois cas sont à distinguer suivant la nature de la substitution Ca-Ba, Sr-Ba ou Pb-Ba. La diminution du rayon ionique de A^{2+} conduit à la décroissance de T_C , tant que l'environnement électronique du cation demeure sphérique et que sa coordinence de 12 n'est pas modifiée (2).

♦ 1er cas : substitution Sr-Ba

Ce premier cas illustre le principe énoncé précédemment. En effet le rayon ionique de l'ion Sr^{2+} ($r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$) est inférieur à celui de l'ion Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$), en coordinence 12. Le rapport c/a des paramètres de la maille quadratique diminue avec le taux de substitution : les déplacements Δz de l'ion Ti^{4+} dans l'octaèdre deviennent plus faibles et T_C diminue :

$$T_C(BaTiO_3) = 405 \text{ K} \text{ et } T_C(Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3) = 315 \text{ K}$$

♦ 2ème cas : substitution Ca-Ba

Le rayon ionique de l'ion Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}} = 1,36 \text{ \AA}$, coordinence 12) est bien inférieur à celui de Ba^{2+} . Plusieurs effets sont en compétition : effet stérique, (de part l'accroissement des distorsions de l'octaèdre), de liaison covalente, de diminution de la coordinence; ils conduisent à une faible variation du rapport c/a avec la composition ce qui peut expliquer la faible dépendance de T_C avec la composition :

$$T_C = 410 \pm 5 \text{ K} \text{ pour } Ba_{1-y}Ca_yTiO_3 \text{ (} 0,05 \leq y \leq 0,15 \text{)}$$

$$T_C = 386 \text{ K} \text{ pour } y = 0,20$$

♦ 3ème cas : substitution Pb-Ba

L'effet du doublet électronique non engagé $6(sp)^2$ de Pb^{2+} dans les compositions $Ba_{1-y}Pb_yTiO_3$, provoque une augmentation du rapport c/a , une plus grande distorsion de l'octaèdre et une élévation de T_C :

$$T_C(Ba_{0,9}Pb_{0,1}TiO_3) = 450 \text{ et } T_C(Ba_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3) = 490 \text{ K}$$

Les variations de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}$ peuvent être interprétées ici de manière globale. En effet la substitution de Ba^{2+} par Ca^{2+} , Sr^{2+} et Pb^{2+} de rayon ionique plus faible induit des distorsions de l'octaèdre. La distance A-O, plus courte,

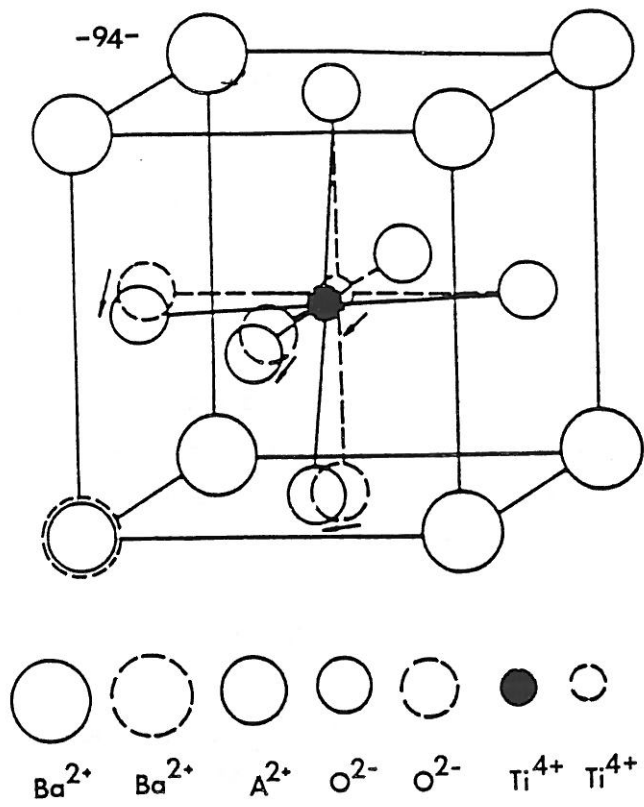


Fig.IV-6- Distorsion de l'octaèdre d'oxygène induit par la substitution en site A par Sr^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} (les flèches indiquent le sens de déplacement des atomes d'oxygène).

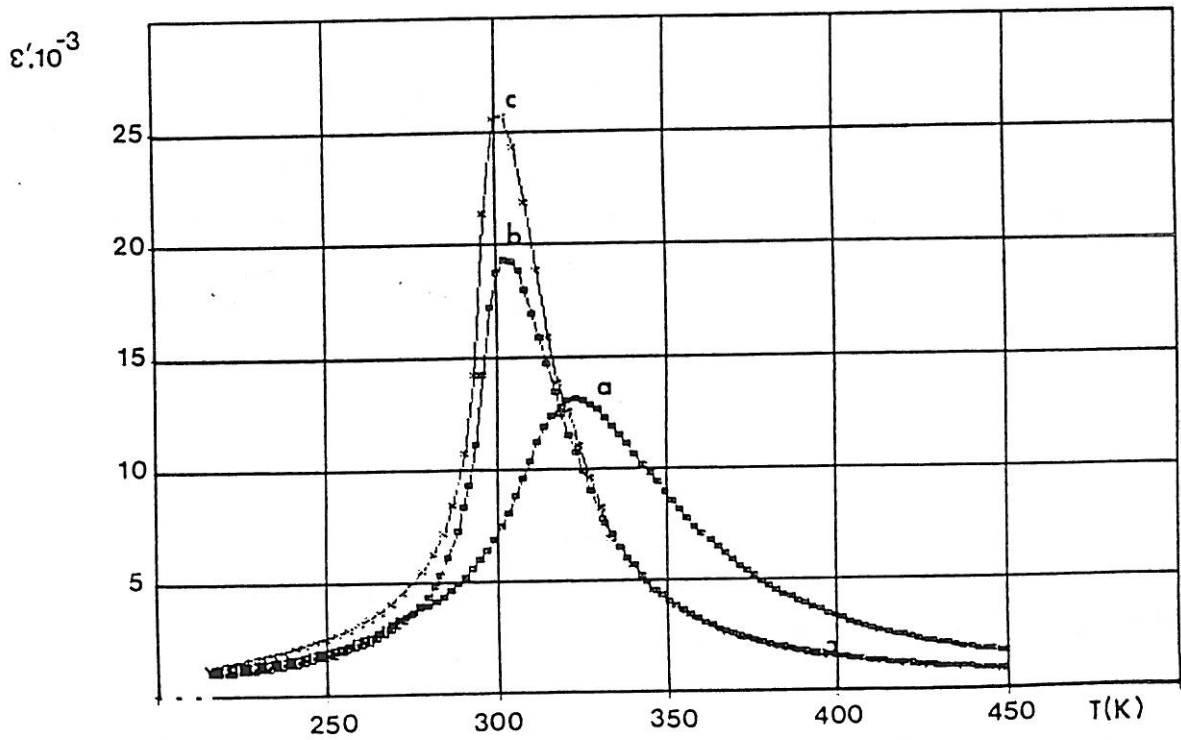


Fig.IV-7- Constante diélectrique réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide

$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$:

a) céramiques RES

b) céramique SG ($\phi_g \approx 4 \mu\text{m}$)

c) céramique SG ($\phi_g \approx 8 \mu\text{m}$)

entraîne un rapprochement des trois atomes d'oxygène de l'atome A (Fig. V-6). Les déplacements de l'atome Ti dans les directions [111] et [110] sont alors plus difficiles. Il résulte une déstabilisation des phases rhomboédrique et orthorhombique. En conséquence les valeurs de $T_{\text{rhomb.-orth.}}$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}$ diminuent quand le taux de substitution augmente (3) :

$T_{\text{orth.-quadr.}}$ diminue de :

- ◆ 295 à 243 K quand y augmente de 0 à 30 % Sr,
- ◆ 295 à 204 K quand y augmente de 0 à 15 % Ca
- ◆ 295 à 220 K quand y augmente de 0 à 10 % Pb.

Pour un taux de substitution donné, par exemple $y = 0,10$, les valeurs de $T_{\text{orth.-quadr.}}$ sont les suivantes :
 $T_{\text{orth.-quadr.}}(\text{Sr}) = 283$, $T_{\text{orth.-quadr.}}(\text{Ca}) = 243$ et $T_{\text{orth.-quadr.}}(\text{Pb}) = 220$ K.

IV-B- ETUDE DIELECTRIQUE BASSE FREQUENCE DE CERAMIQUES SG et RES

IV-B-1- Résultats

Les mesures diélectriques sont également effectuées sur des céramiques de composition $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ élaborées à partir de poudres préparées soit par méthode sol-gel (SG), soit par réaction à l'état solide (RES). La variation thermique de la constante diélectrique ϵ' à 10^3Hz présente un pic caractéristique de la transition de phases ferroélectrique-paraélectrique au voisinage de la température ambiante (Fig. IV-7) :

- ◆ les céramiques SG ont une température de Curie ($T_C=305$ K) plus faible que celle de céramiques RES ($T_C = 320$ K),
- ◆ la valeur de ϵ' à T_C est plus élevée pour les céramiques SG ($\epsilon'(T_C) \geq 15.10^3$) comparée à celle des céramiques RES ($\epsilon'(T_C) < 12.10^3$),
- ◆ enfin la transition de phase est moins diffuse dans le cas des céramiques SG que celle de céramique RES.

IV-B-2- Discussion

Les variations de T_C et de ϵ' peuvent être corrélées à la microstructure et à l'homogénéité chimique des échantillons. L'étude diélectrique comparative de céramiques SG et RES permet en effet de séparer la contribution des deux paramètres. La diminution de T_C de 320 à 305 K est probablement corrélée à la plus grande homogénéité chimique. En effet la diffusion et la réaction à l'état solide de constituants réfractaires sur ZrO_2 , en particulier TiO_2 ou $BaCO_3$, lors de la formation de solution solide, sont des facteurs majeurs qui ralentissent la substitution Zr-Ti donc la décroissance de T_C (4,5).

La valeur plus élevée de ϵ' à T_C est également corrélée à la plus grande homogénéité chimique ainsi qu'à la microstructure (taille moyenne des grains et compacité). Les variations de la courbe $\epsilon'(T)$ pour différentes céramiques SG sont essentiellement corrélées aux conditions de frittage. Les céramiques frittées à 1300°C pendant 1 minute et 45 minutes ont la même compacité mais des tailles de grains différents (4 à 8 μm respectivement). Les céramiques à gros grains possèdent une constante diélectrique plus élevée à T_C , ce résultat est en accord avec les études antérieures (6).

La nature de la transition de phases ferroélectrique-paraélectrique des solutions solides $Ba(Ti_{1-x}B_x)O_3$ et $(Ba_{1-y}A_y)TiO_3$ ($A=Ca, Sr, Pb$; $B=Zr, Hf$; $0 \leq x \leq 0,3$) est étudiée ici par mesures diélectriques. L'état diffus de la transition ferroélectrique-paraélectrique a fait l'objet de nombreuses recherches. Plusieurs mécanismes ont été suggérés :

- ◆ distribution inhomogène des différents ions (7,8),
- ◆ distribution de températures de transition dues à l'existence de phases hétérogènes (9)
- ◆ contraintes aux joints de grains (10)

Cependant chacune de ces hypothèses explique seulement un aspect de la transition de phase diffuse. L'étude diélectrique effectuée sur les céramiques SG et RES, confirme en effet, que l'homogénéité chimique et la microstructure contribuent à l'état plus ou moins diffus de la transition.

D'autre part les expériences mettent en évidence que les substitutions en site A n'affectent pas la nature de la transition de phase alors que celles en site B la

modifient profondément. La transition est également diffuse lorsque la substitution affecte simultanément les sites B et O (cas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$). Il résulte clairement que la nature du site substitué contribue significativement au caractère plus ou moins diffus de la transition.

REFERENCES CHAPITRE IV

- IV-1- S.C. ABRAHAMS, S.K. KURTZ and P.B. JAMIESON, Phys. Rev., 172, 551 (1968).
- IV-2- J. RAVEZ, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, 1107 (1991)..
- IV-3- J.N. LIN and T.B. WU, J. Appl. Phys., 68, 985 (1990).
- IV-4- B. JAFFE, W.R. COOK and H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics" (Academic Press, London, 1971) p.242.
- IV-5- S.M. NEIRMAN, J. Mat. Sci., 23, 3973 (1988).
- IV-6- G. ARLT, Ferroelectrics, 104, 217 (1990).
- IV-7- N. SETTER and L.E. CROSS, J. Mat. Sci., 15, 2478 (1980).
- IV-8- G. GODEFROY, P. CHATRY and L. BENGUIGUI, Ferroelectrics, 34, 169 (1981).
- IV-9- G.A. SMOLENSKII, J. Phys. Soc. Japan, 28S, 26 (1970).
- IV-10- K. OKAZAKI and K. NAGATA, J. Am. Ceram. Soc., 56, 82 (1973).



CHAPITRE V

*ETUDES DIELECTRIQUES
EN HYPERFREQUENCES*

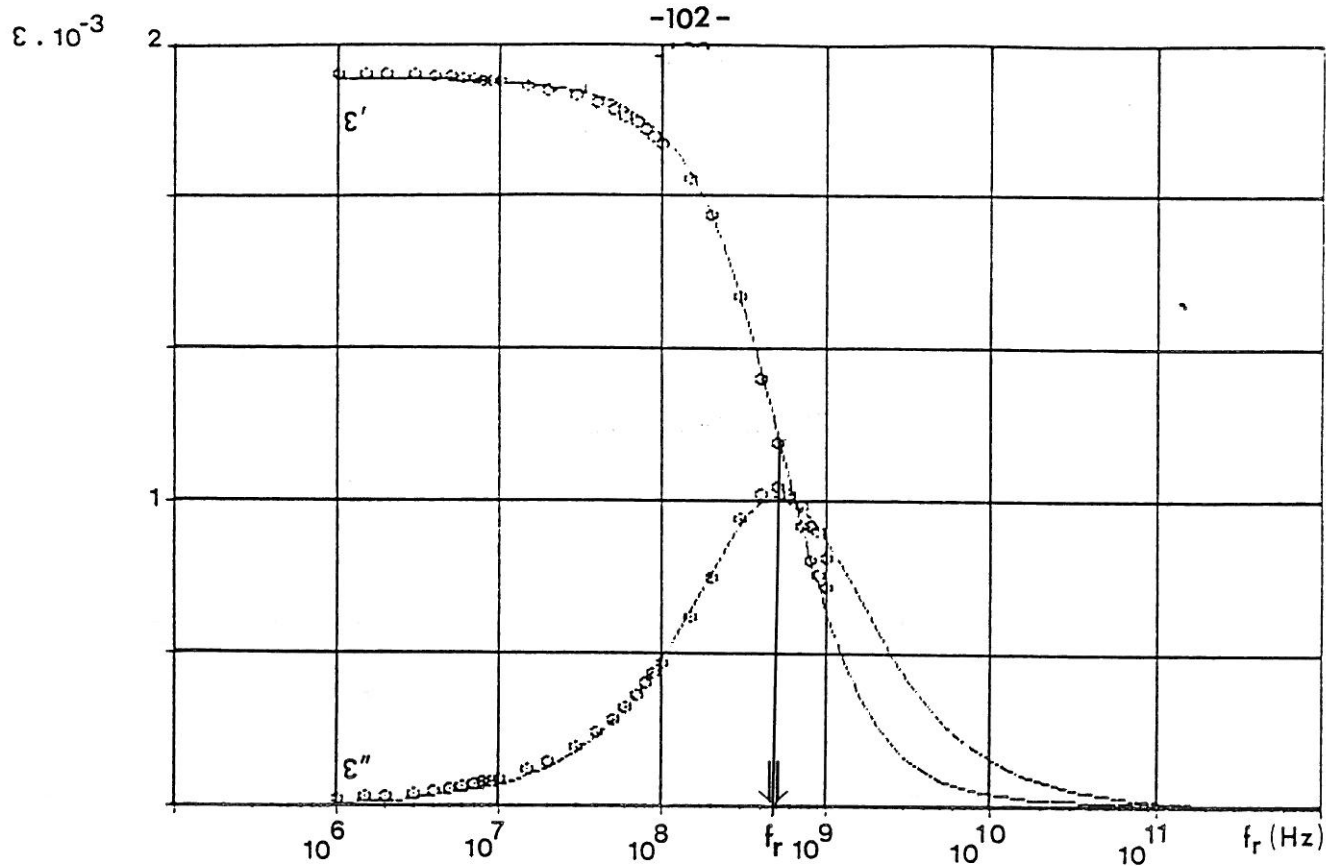
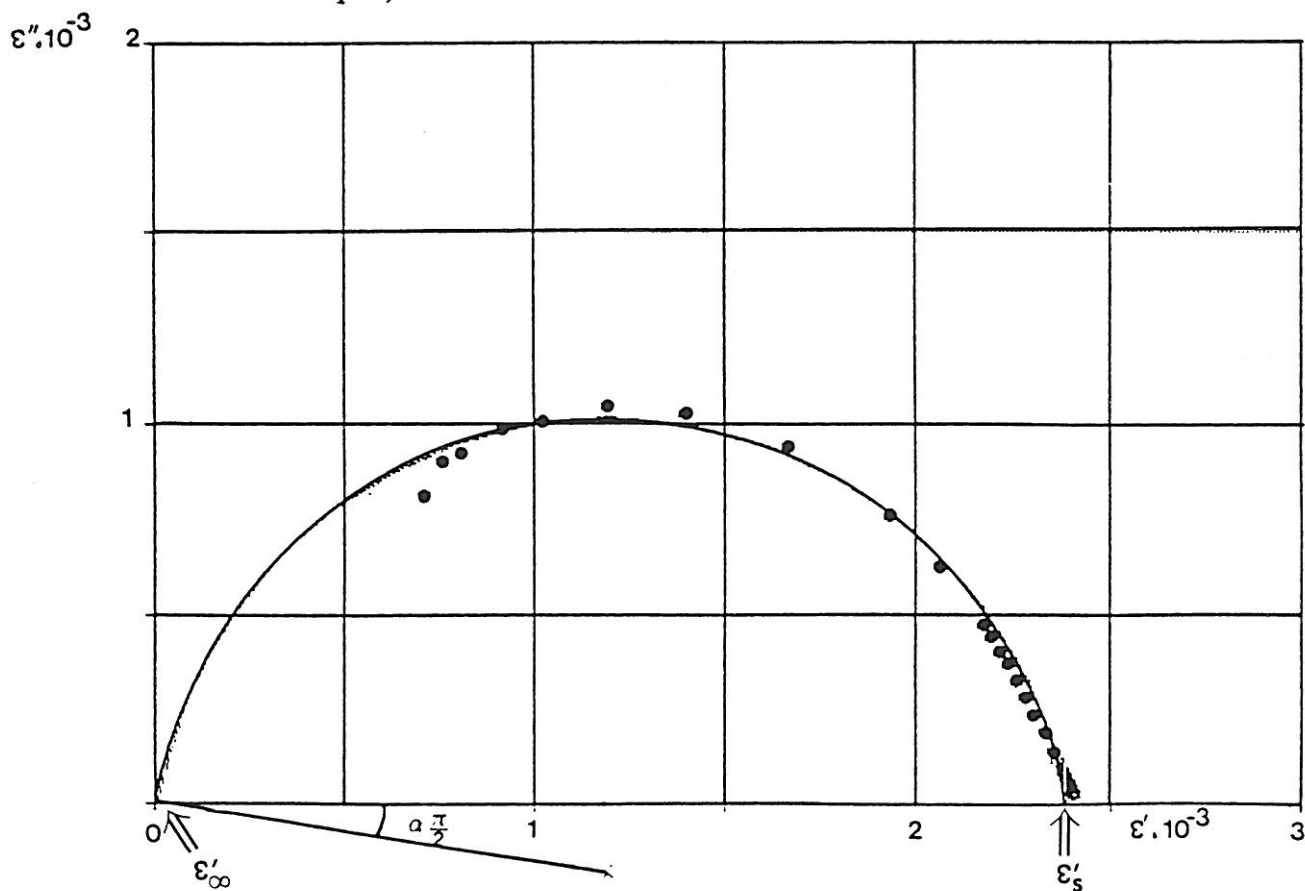


Fig.V-1- Variation de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence et diagrammes de Cole-Cole à température ambiante (\circ , \bullet expérimentales, — théoriques).



A notre connaissance aucune étude systématique du phénomène de relaxation diélectrique n'a été effectuée sur des céramiques de BaTiO₃ substituées dans les gammes de fréquence 10⁶-10⁹ Hz et de température 250-500 K. Une étude d'ensemble du problème est exposée dans le présent chapitre. Dans une première étape les résultats obtenus sur des cristaux et des céramiques de BaTiO₃ sont présentés et confrontés à ceux obtenus par des auteurs antérieurs. Dans une deuxième étape les résultats obtenus sur des céramiques substituées sont exposés. Une partie est consacrée à l'influence de la microstructure et de l'homogénéité chimique des céramiques sur les propriétés diélectriques en hyperfréquences, plus particulièrement sur la fréquence de relaxation. Enfin l'attention est portée sur l'influence du processus de résonance piézoélectrique sur le phénomène de relaxation diélectrique. L'interprétation des résultats fait l'objet du chapitre VI.

V-A- CRISTAUX ET CERAMIQUES DE BaTiO₃

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Maglione. Les cristaux de BaTiO₃ ont été synthétisés par la méthode Czochalsky au Laboratoire de Physique du Solide (L.P.S.) de l'Université de Bourgogne. L'échantillon monocristallin utilisé a la forme d'une plaque de dimensions 3 x 3 x 1mm³; les grandes faces de l'échantillon sont orientées suivant le plan cristallographique (100). Les mesures sur cristal sont effectuées au L.P.S. à l'aide d'un analyseur d'impédance complexe HP 4191 A ; il permet de mesurer la capacité et la conductance d'un condensateur plan inséré dans un guide coaxial (1,2,3). Les mesures diélectriques sur céramique sont effectuées au L.C.S. (cf. chapitre II) et également au L.P.S.

V-A-1- Etude diélectrique en haute fréquence à température ambiante.

Les mesures en fréquence de ϵ' et ϵ'' sont effectuées tout d'abord à température ambiante sur des céramiques de BaTiO₃ (Fig.V-1). Dans la gamme de fréquence 10⁶ -10⁸ Hz, ϵ' décroît lentement quand la fréquence augmente. Au-delà de 10⁸Hz, la chute brutale de ϵ' s'accompagne d'un pic de ϵ'' caractéristique d'une relaxation diélectrique. Afin de caractériser le type de relaxation diélectrique, le diagramme d'Argand $\epsilon''(\epsilon')$ est tracé. La courbe obtenue est très proche d'un cercle décentré en accord avec le modèle de Cole-Cole. La figure V-1 montre également le bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique. Les paramètres obtenus sont les suivants :

$$f_r = 5.10^8 \text{ Hz} \quad \Delta\epsilon' = 2300 \quad \epsilon'_\infty = 10 \quad \alpha = 0,10$$

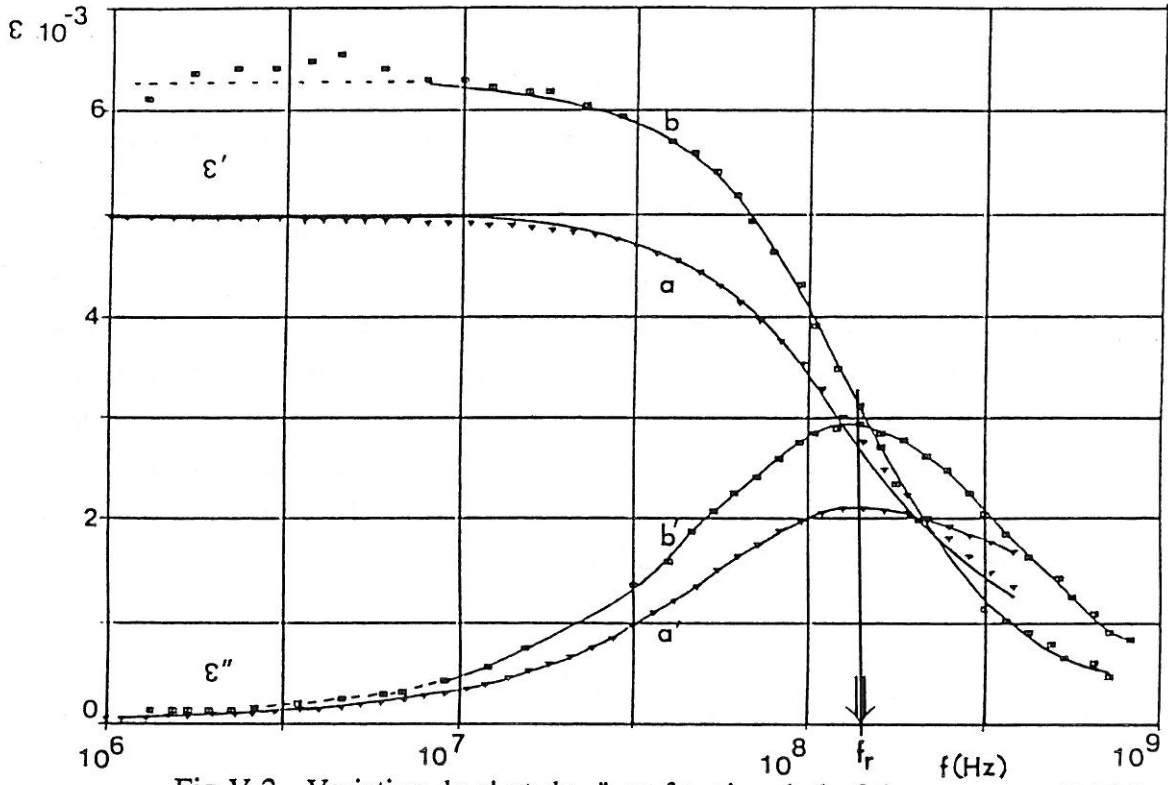


Fig.V.2- Variation de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence pour BaTiO₃ (a,a') céramique et (b,b') cristal.

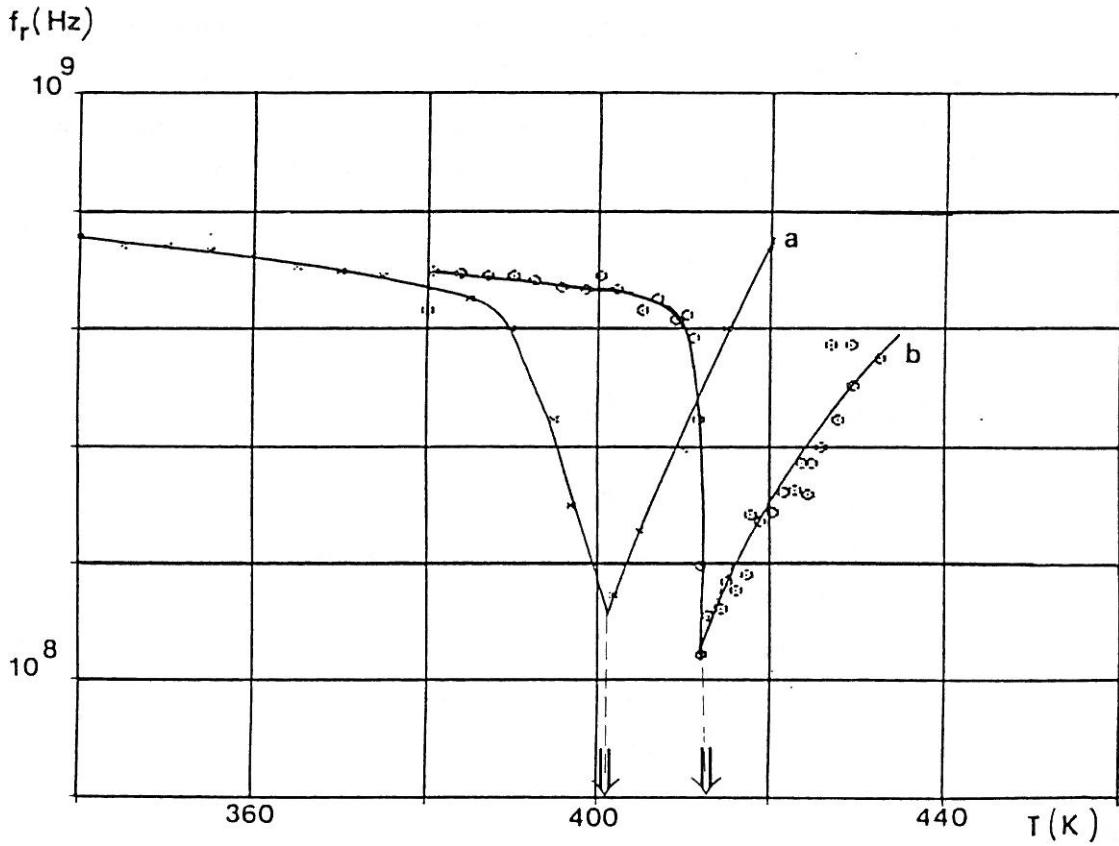


Fig.V.3- Variation de f_r en fonction de la température pour BaTiO₃ (a) céramique et (b) cristal.

Le résultat obtenu est corroboré par les mesures effectuées au L.P.S. aussi bien sur des céramiques que sur des cristaux de BaTiO₃; de plus ce résultat est en accord avec les nombreux travaux effectués sur des céramiques et des cristaux monodomains ou polydomaines (4,5,6,7,8,9,10,11).

L'existence de la relaxation diélectrique est suggérée également par des mesures Hyper-Raman et IR lointain. L'étude par spectroscopie Hyper-Raman proche de la raie d'excitation, montre qu'il existe une première relaxation au voisinage de $\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ (soit $60 \cdot 10^9 \text{ Hz}$) et probablement une seconde au voisinage de $\nu \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$ (soit 10^9 Hz) (12,13). Les mesures IR lointain mettent en évidence une relaxation diélectrique au voisinage de $\nu \approx 5 \text{ cm}^{-1}$ (14). Les modes de relaxation apparaissent donc pour des fréquences inférieures à 5 cm^{-1} et les modes de résonance au-delà de 160 cm^{-1} (soit 10^{12} Hz). Ces techniques expérimentales sont limitées à 1 cm^{-1} avec une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ d'où la difficulté de positionner avec précision la fréquence de relaxation. En revanche la spectroscopie d'impédance complexe s'avère un outil puissant pour étudier avec une bonne résolution le processus de relaxation diélectrique au voisinage de $0,03 \text{ cm}^{-1}$.

Il est essentiel de constater que les valeurs de $\epsilon'(10^3 \text{ Hz})$ et $\epsilon'(10^6 \text{ Hz})$ sont voisines; il n'existe ainsi aucun processus de dispersion diélectrique entre 10^3 et 10^6 Hz pour des céramiques non polarisées. Ceci est en effet confirmé par des mesures diélectriques dans la gamme 10^3 - $3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ sur un pont d'impédance W.K. 6425. Les céramiques ou les cristaux polarisés peuvent présenter en revanche des résonances piézoélectriques dont les fréquences sont fonction de la géométrie et des dimensions de l'échantillon ; leurs fréquences se situent typiquement entre 10^5 et 10^7 Hz .

V-A-2- Etudes diélectriques en haute fréquence à différentes températures

Les mesures diélectriques effectuées à différentes températures mettent en évidence également un processus de relaxation. A titre d'exemple la figure V-2 donne les dépendances en fréquence de ϵ' et ϵ'' pour un cristal et une céramique de BaTiO₃, au voisinage de T_C . Le processus de relaxation est caractérisé par :

- ◆ des valeurs de ϵ' et ϵ'' différentes d'un cristal à une céramique mais des valeurs de fréquences de relaxation f_T voisines ($f_T = 2 \cdot 10^8 \text{ Hz}$, au voisinage de T_C).
- ◆ une amplitude de dispersion diélectrique $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$ plus élevée dans le cas du cristal que dans celui de la céramique (au voisinage de T_C) :

$$\Delta\epsilon'(\text{cristal}) = 5,5 \cdot 10^3 \text{ et } \Delta\epsilon'(\text{céramique}) = 4 \cdot 10^3$$

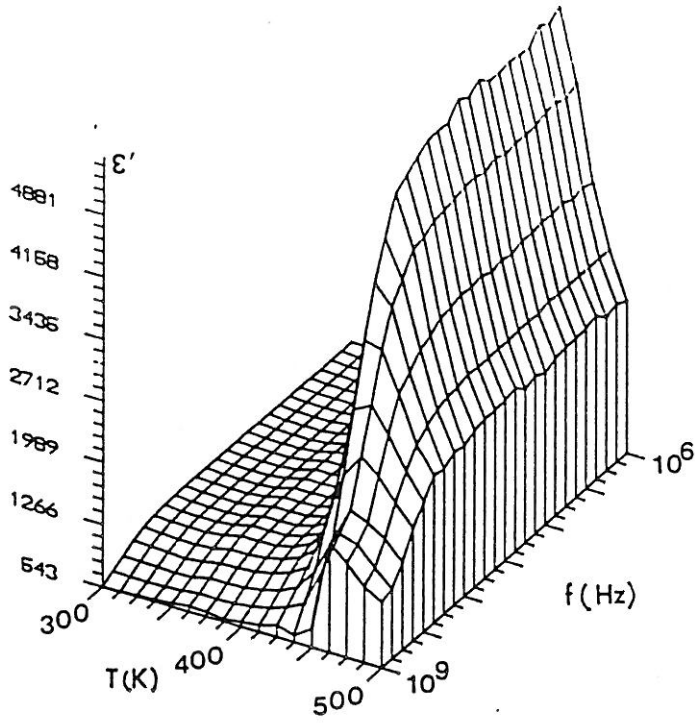
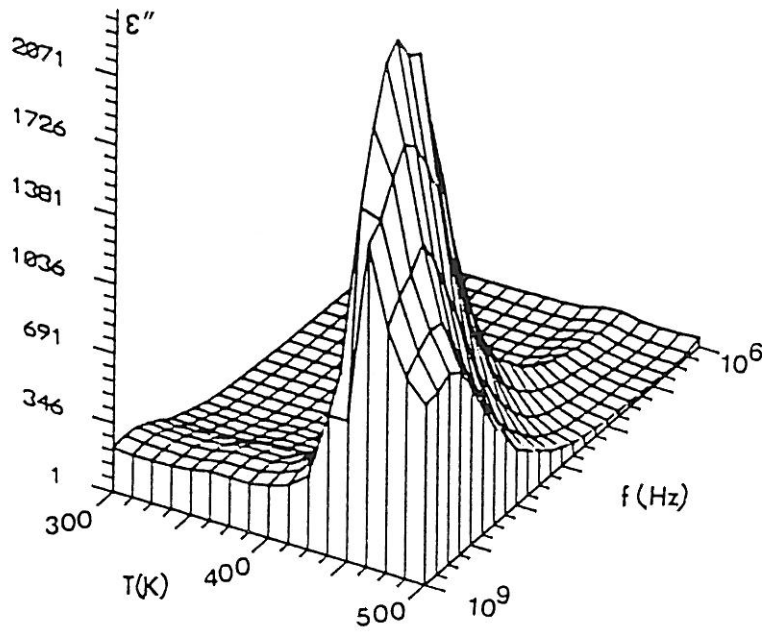


Fig.V-4- Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition $\text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3$.



A ce stade d'avancement de l'étude des propriétés diélectriques il est utile de souligner et d'illustrer les résultats obtenus sur les cristaux et céramiques de BaTiO₃.

L'existence d'une relaxation dans la gamme de fréquence 10⁶-10⁹ Hz est ainsi incontestable. Il est important de remarquer que la dispersion diélectrique se produit non seulement dans le domaine ferroélectrique, mais également dans le domaine paraélectrique à des températures proches de T_C. La figure V-3 illustre les variations de f_r en fonction de la température pour un cristal et pour une céramique. Pour chaque échantillon la fréquence de relaxation présente un minimum au voisinage de chaque température de transition de phases :

- ♦ à T_C les valeurs minimales de la fréquence de relaxation sont les suivantes :
f_r(cristal) = 1,1.10⁸ et f_r(céramique) = 1,5.10⁸ Hz.
- ♦ à T_{orth.-quadr.} seulement pour la céramique de BaTiO₃. Les mesures sur les cristaux n'ont pu être effectuées pour des températures inférieures à 380 K du fait de l'apparition de domaines ferroélectriques.

L'amplitude de la dispersion diélectrique Δε' est maximale à T_C. L'incertitude sur la détermination du paramètre α (distribution des temps de relaxation) ne permet pas de donner avec exactitude sa variation thermique et par conséquent de conclure de manière intangible. Le paramètre α est cependant compris dans l'intervalle 0,01 < α < 0,12.

Afin de consolider et confronter les résultats énoncés précédemment pour les cristaux et céramiques de BaTiO₃, l'étude suivante porte sur des céramiques substituées. En effet, nous avons montré au chapitre IV, l'étroite relation entre les propriétés diélectriques et la nature physico-chimique des cations substitués.

V-B- CERAMIQUES OBTENUES PAR SUBSTITUTIONS ISOVALENTES

BaTi_{1-x}B_xO₃ et Ba_{1-y}A_yTiO₃ (A = Ca, Sr, Pb ; B = Zr, Hf; x, y ∈ [0 ; 0,3]).

Les variations de ε' et de ε'' en fonction simultanément de la fréquence et de la température sont reportées à la figure V-4 pour la composition Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO₃ (pour les autres compositions voir figures en annexe V-1). Les mesures diélectriques mettent en évidence une relaxation diélectrique quelle que soit la composition. Les variations des paramètres f_r, Δε' et ε'_∞ sont analysées dans le paragraphe suivant.

Tableau V-1 : Valeurs de f_r , $\Delta\epsilon'$, ϵ'_∞ et α pour différentes composition à température ambiante.

	BaTiO ₃	BaTi _{1-x} Zr _x O ₃		BaTi _{1-x} Hf _x O ₃	
		x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2
f_r (MHz)	500	300	90	300	80
ϵ'	2300	1280	$11 \cdot 10^3$	1800	$26 \cdot 10^3$
ϵ'_∞	10	480	$2 \cdot 10^3$	520	$5 \cdot 10^3$
α	0,10	0,19	0,28	0,27	0,05

	Ba _{1-y} Sr _y TiO ₃			Ba _{1-y} Ca _y TiO ₃	
	y=0,1	y=0,2	y=0,3	y=0,05	y=0,1
f_r (MHz)	450	730	450	700	$>10^3$
ϵ'	1100	1730	3360	1440	---
ϵ'_∞	610	100	960	520	---
α	0,01	0,05	0,01	0,02	---

	Ba _{1-y} Pb _y TiO ₃		
	y=0,05	y=0,1	y=0,2
f_r (MHz)	700	800	$>10^3$
ϵ'	460	320	---
ϵ'_∞	490	270	---
α	0,01	0,01	---

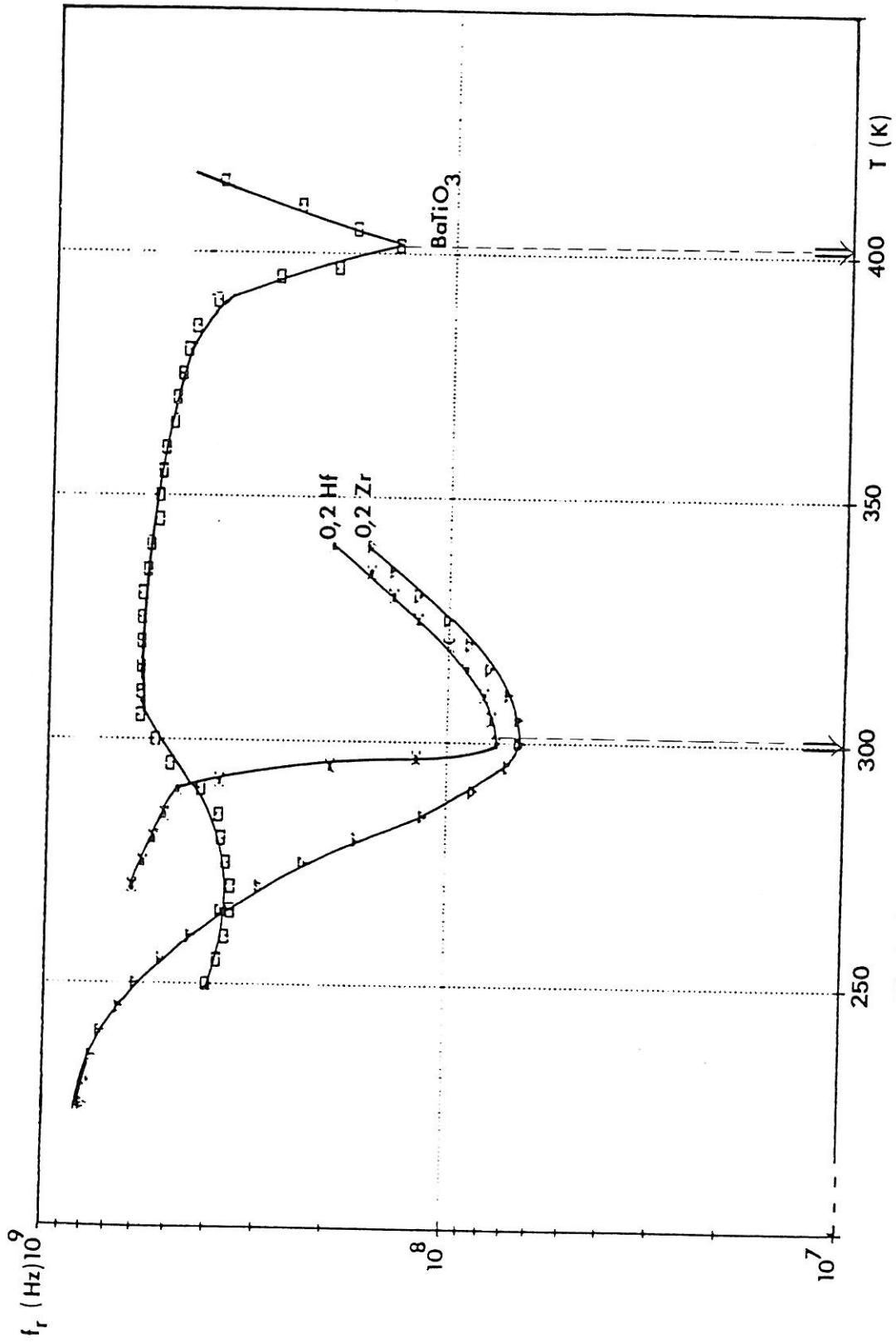


Fig. V-5- Variation thermique de la fréquence de relaxation pour des céramiques de composition $\text{BaTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Zr}, \text{Hf}$; $x=0$ ou $0,2$).

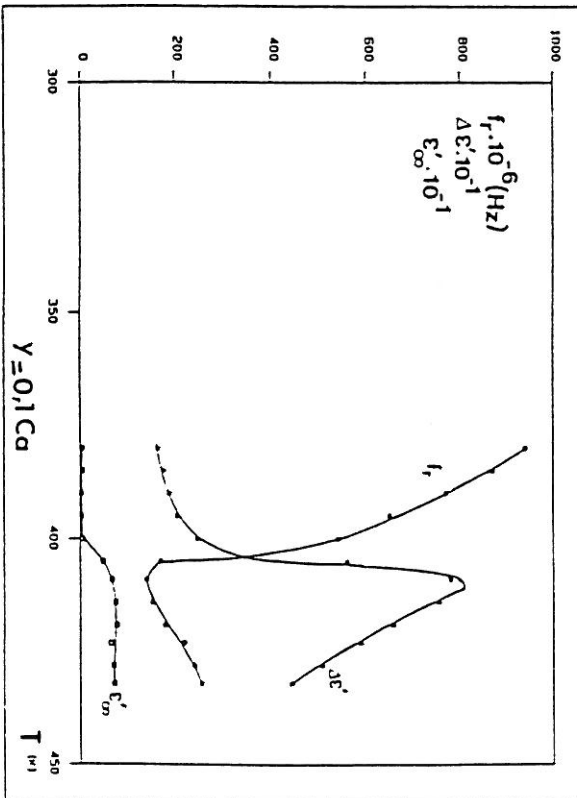
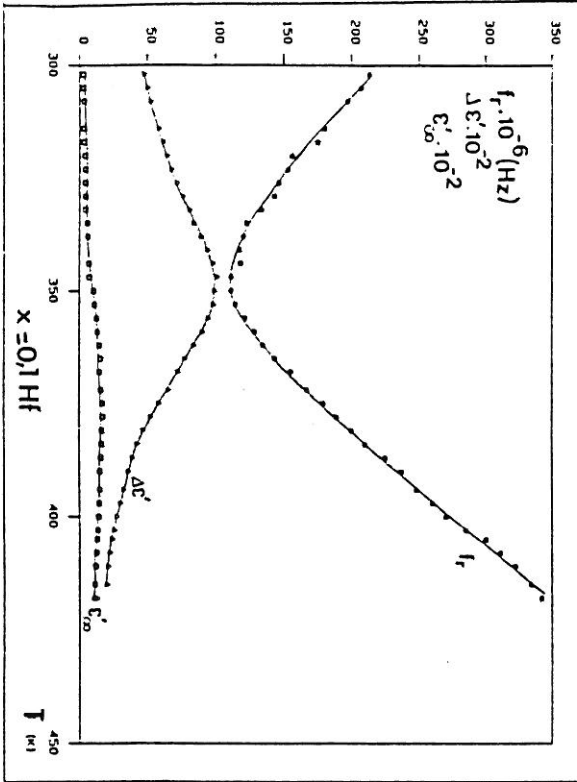
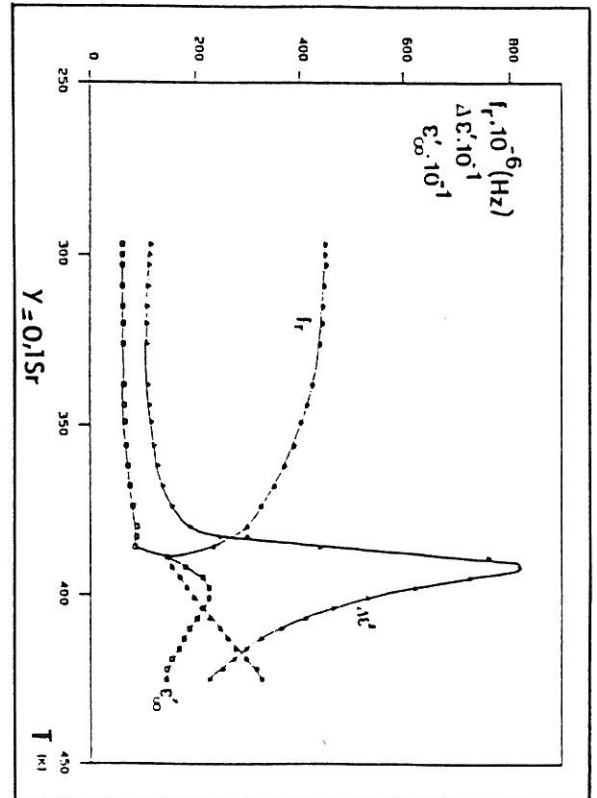
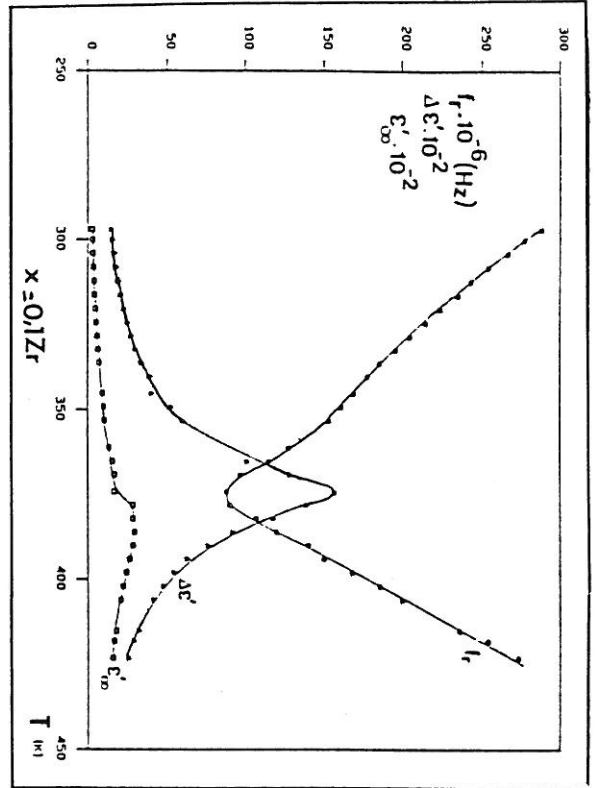
V-B-1- Fréquence de relaxation

L'analyse des résultats expérimentaux relatifs à la fréquence de relaxation à température ambiante (Tableau V-1, les figures sont en annexe V-2) met en évidence trois types de comportement suivant la nature physico-chimique des cations substitués :

- ◆ les substitutions Zr-Ti et Hf-Ti provoquent une chute de la fréquence de relaxation de 5.10^8 à environ 9.10^7 Hz ($x = 0,2$ Zr ou Hf),
- ◆ la substitution Sr-Ba n'affecte que faiblement la valeur de f_r
 $5.10^8 < f_r < 8.10^8$ Hz,
- ◆ en revanche, les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba augmentent fortement la fréquence de relaxation de 5.10^8 Hz à des valeurs supérieures à 10^9 Hz.

Afin de corrélérer les variations de f_r au type et au taux de substitution, les mesures hyperfréquences sont effectuées également à diverses températures de 250 à 500 K. La figure V-5, à titre d'exemple, illustre la variation de f_r en fonction de la température (les figures correspondant aux autres compositions sont dans l'annexe V-3). Il est intéressant de remarquer ici encore que le processus de relaxation existe aussi bien dans le domaine ferroélectrique que dans le domaine paraélectrique au voisinage de T_C . Quelle que soit la composition, il existe comme pour $BaTiO_3$, un minimum de la valeur de f_r tant $T_{orth. - quadr.}$ qu'à T_C ; pour cette dernière, le minimum est plus accentué et évolue de la manière suivante :

- ◆ les substitutions Zr-Ti, Hf-Ti et Sr-Ba provoquent une diminution de la température de Curie (cf. Chapitre IV). La température à laquelle se produit la singularité de f_r est également translatée vers les basses températures,
- ◆ par contre la substitution Ca-Ba n'affecte que faiblement la valeur de T_C ; de même la température à laquelle se produit le minimum de f_r ne varie que faiblement,
- ◆ la substitution Pb-Ba conduit à une élévation de T_C ; de même la température à laquelle se produit le minimum de f_r s'élève également.



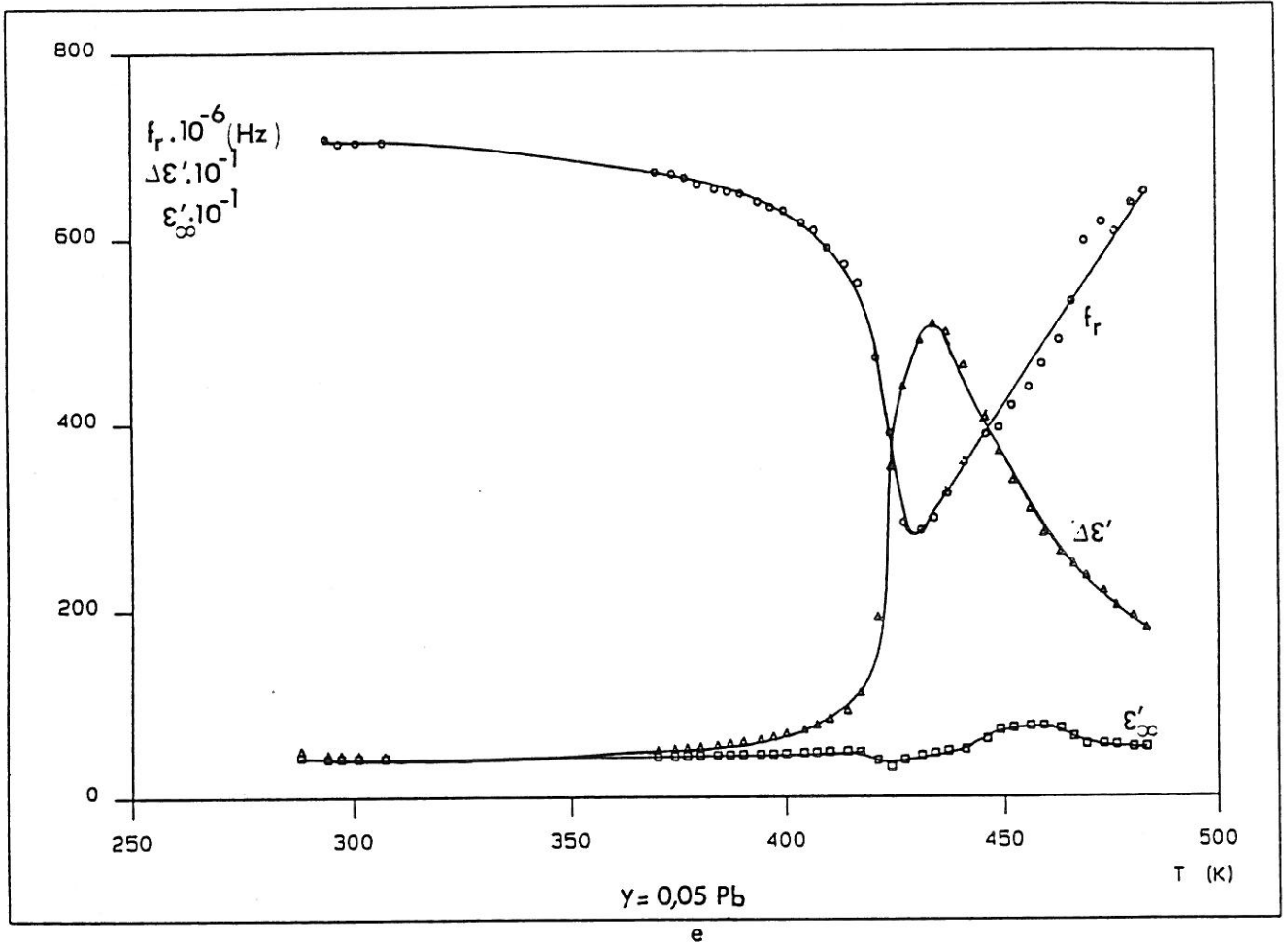


Fig. V-6- Variation thermique de f_r , $\Delta\epsilon'$ et ϵ'_∞ pour les compositions :
 a) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ b) $\text{BaTi}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{O}$ c) $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$
 d) $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ e) $\text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3$.

Il est maintenant plus aisé de comprendre les variations de f_T à température ambiante pour diverses compositions, reportées dans le tableau V-I : plus la température de transition de phases est voisine de la température ambiante, plus faible sera la fréquence de relaxation

V-B-2- Amplitude de la dispersion diélectrique $\Delta\epsilon'$

La valeur de $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$ est obtenue à partir du diagramme d'Argand par extrapolation à fréquence nulle ($f \ll f_T$) pour ϵ'_s et à fréquence infinie ($f \gg f_T$) pour ϵ'_∞ . La figure V-6 présente les variations de $\Delta\epsilon'$, ϵ'_∞ et également f_T en fonction de la température pour diverses compositions. Il apparaît clairement un maximum de dispersion diélectrique au voisinage de chaque température de transition de phases, quelle que soit la composition de la céramique.

Il est intéressant d'observer la variation de $\Delta\epsilon'(T)$. La température définie au maximum de la courbe $\Delta\epsilon'(T)$ correspond rigoureusement à la température de Curie déduite des mesures basse fréquence. D'autre part le maximum de la courbe $\Delta\epsilon'(T)$ est diffus dans le cas des substitutions Zr-Ti et Hf-Ti, en revanche il est aigu dans le cas des substitutions Ca-Ba, Sr-Ba et Pb-Ba. Enfin $\Delta\epsilon'(T)$ suit une loi du type Curie-Weiss pour des températures supérieures à la température de transition de phases ferroélectrique-paraélectrique.

Sur ces mêmes figures il apparaît un accroissement de ϵ'_∞ au-delà de T_C , quelle que soit la composition. La valeur non nulle de ϵ'_∞ permet d'envisager la contribution d'autres mécanismes à la constante diélectrique ϵ' mesurée à basse fréquence.

V-B-3- Distribution des temps de relaxation

L'incertitude, associée à la détermination du paramètre α , ne permet pas de donner avec exactitude sa variation en température et en composition. Les valeurs de α sont le plus souvent comprises dans les intervalles suivants :

$$\begin{aligned} 0,05 \leq \alpha \leq 0,28 & \text{ pour } \text{BaTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3 \text{ (B = Zr, Hf)} \\ 0,01 \leq \alpha \leq 0,12 & \text{ pour } \text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{TiO}_3 \text{ (A = Sr, Ca, Pb)} \end{aligned}$$

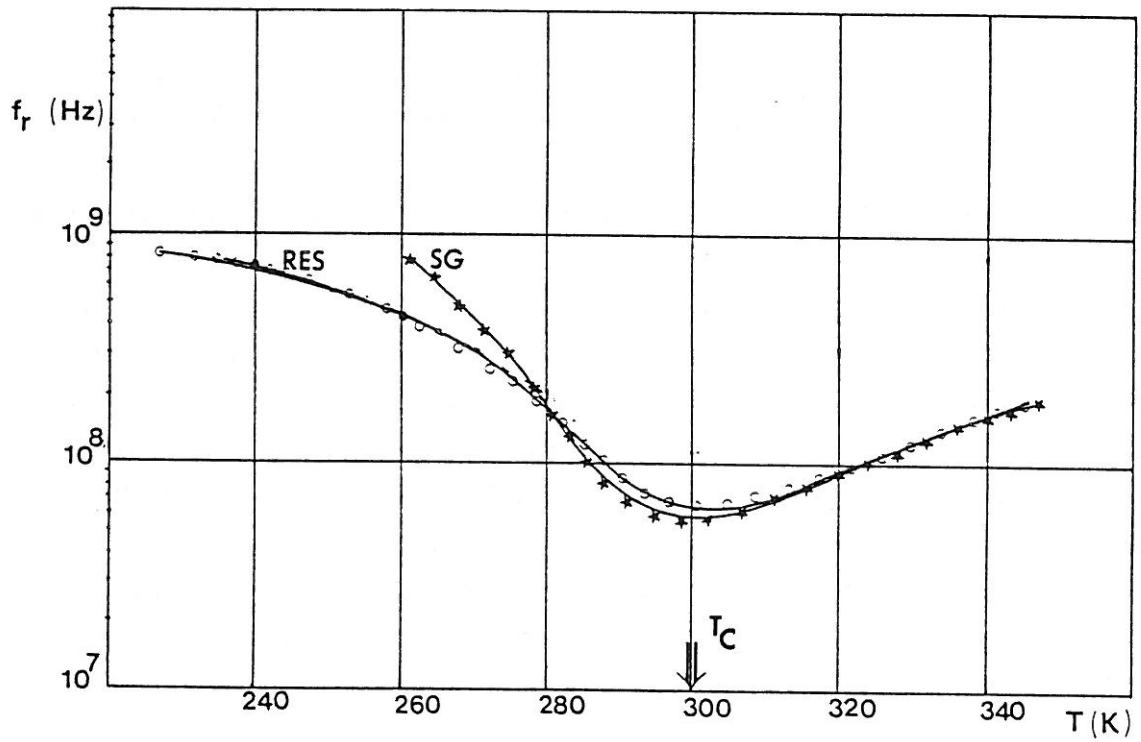


Fig. V-7- Variation de f_r en fonction de la température à 10^3 Hz de solution solide $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$: a) céramiques RES et b) céramique SG ($\phi_g = 4\mu\text{m}$).

V-C- ETUDE COMPARATIVE DES CERAMIQUES DE COMPOSITION
BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃

Afin de corrélérer les propriétés diélectriques en hyperfréquences à la microstructure , à l'homogénéité chimique et à la nature de la transition de phases, les mesures sont effectuées en parallèle sur des céramiques SG et RES de composition BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃. La figure V-7 illustre la dépendance en température de la fréquence de relaxation pour ces deux céramiques. D'une part les valeurs de f_r sont différentes d'une céramique SG à une céramique RES. D'autre part la variation de $f_r(T)$ correspondant à la céramique RES est plus diffuse que celle correspondant à SG. Les mesures diélectriques sont effectuées également sur deux céramiques SG dont les tailles moyennes des grains sont respectivement de 4 à 8 μm , toutes choses égales par ailleurs.

Il apparaît clairement que la fréquence de relaxation est indépendante de la taille des grains. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus sur des cristaux et des céramiques de BaTiO₃ pour lesquels la fréquence de relaxation est indépendante de la microstructure de l'échantillon. La différence enregistrée sur les valeurs de f_r signalée précédemment est alors dépendante sans aucun doute du degré d'homogénéité chimique de l'échantillon.

La nature plus ou moins diffuse de la courbe $f_r(T)$ est également corrélée à l'homogénéité chimique et à la nature du cation substitué : plus la transition de phases est diffuse, plus la courbe $f_r(T)$ est étalée.

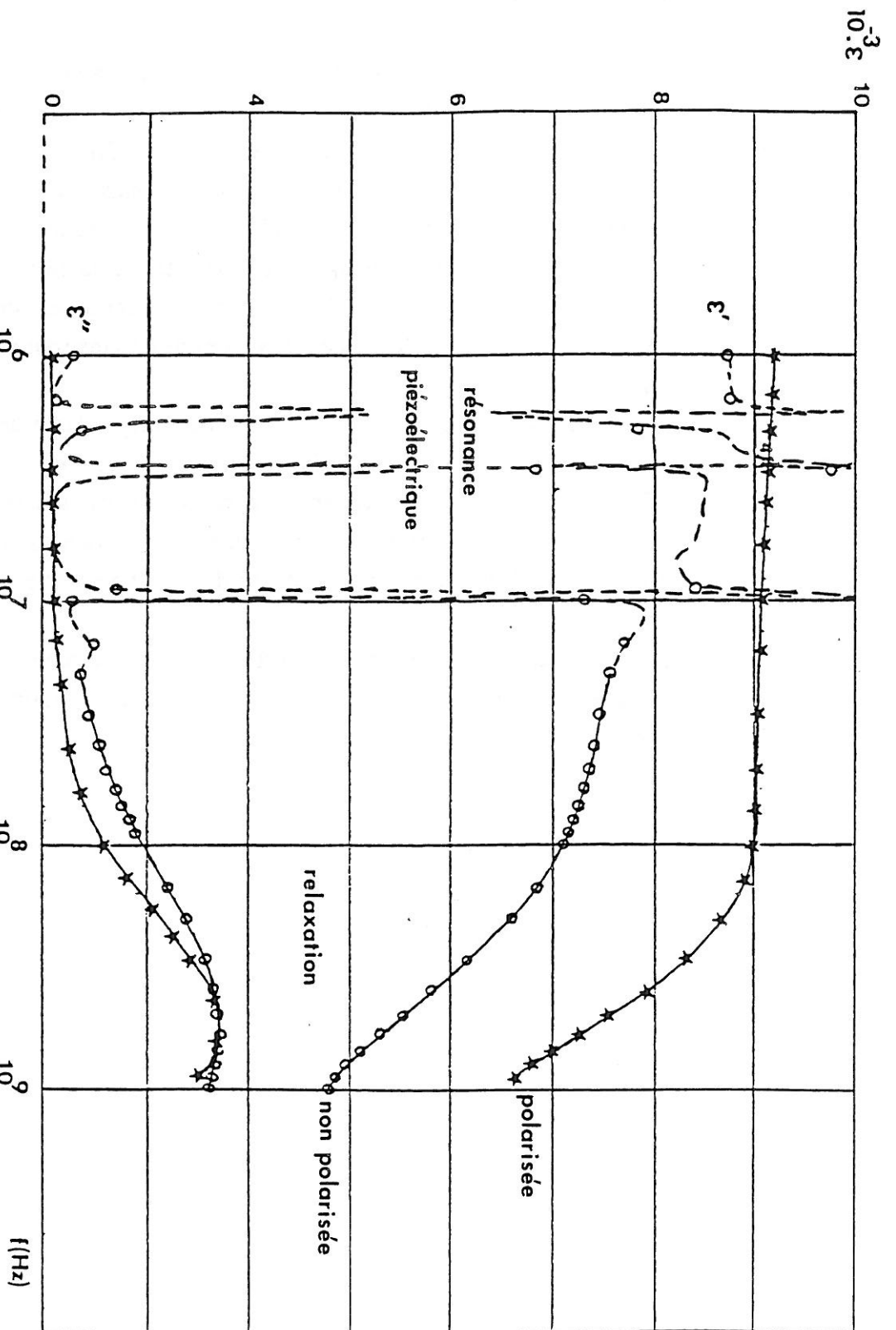


Fig. V-8- Variation de ϵ' et ϵ'' pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3$ polarisée et non polarisée, à température ambiante.

V-D- MESURES PIEZOELECTRIQUES SUR LES CERAMIQUES DE COMPOSITIONS $Ba_{1-y}Ca_yTiO_3$

Afin d'étudier l'influence du processus de résonance piézoélectrique sur le phénomène de relaxation, les mesures diélectriques sont effectuées sur des céramiques d'abord non polarisées, puis ensuite polarisées.

Les mesures sont réalisées sur des céramiques de compositions $Ba_{1-y}Ca_yTiO_3$ ($0 \leq y \leq 0,2$). La figure V-8 montre, à température ambiante, les dépendances en fréquence de ϵ' et ϵ'' pour une céramique de composition $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$. L'échantillon polarisé laisse apparaître d'une part, un domaine de résonance piézoélectrique intense dans la gamme de fréquence 10^6 à 10^7 Hz, d'autre part une relaxation diélectrique à la fréquence $f_r = 7.10^8$ Hz. Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont différentes si la céramique est polarisée ou non, en revanche la valeur de la fréquence de relaxation n'est pas modifiée.

Les mesures piézoélectriques ont été également réalisées en fonction de la température. Lorsque la température croît vers T_C de la région ferroélectrique vers la région paraélectrique, l'amplitude des pics de résonance piézoélectrique décroît pour disparaître irréversiblement au-dessus de T_C . Dans la région ferroélectrique les processus de résonance piézoélectrique et de relaxation diélectrique coexistent, en revanche dans la région paraélectrique, seul le phénomène de relaxation persiste. La relaxation diélectrique n'est donc pas corrélée au processus de résonance piézoélectrique; elle se produit en outre non seulement dans le domaine ferroélectrique mais également dans le domaine paraélectrique.

REFERENCES CHAPITRE V

- V-1- M. MAGLIONE, Thesis n° 523, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1987).
- V-2- R. BÖHMER, M. MAGLIONE, P. LUNKENHEIMER and A. LOIDL, J. Appl. Phys., 65, 901 (1989).
- V-3- M. MAGLIONE, R. BÖHMER, A. LOIDL and U.T. HÖCHLI, Phys. Rev. B, 40, 11441 (1989).
- V-4- A.V. TURIK and N.B. SHEVCHENKO, Phys. Stat. Sol. b, 95, 585 (1979).
- V-5- A.V. TURIK and G.I. KHASABOVA, Ferroelectrics, 18, 91 (1978).
- V-6- M. Yu POPLAKO, V.G. TSYKALOV and V.I. MOLCHANOV, Soviet Physics Solid State, 10, 2708 (1969).
- V-7- K. OTTO, R. ALBERECHT and S. GÜNTHER, Ferroelectrics, 81, 31 (1988).
- V-8- T.S. BENEDICT and J.L. DURAND, Phys. Rev., 109, 1092 (1958).
- V-9- C. KITTEL, Phys. Rev., 83, 458 (1958).
- V-10- A.R. VON HIPPEL, Rev. Mod. Phys., 22, 221 (1950).
- V-11- J. FOUSEK, Czech. J. Phys., 9, 172 (1959).
- V-12- M. VOGT, Jpn. J. Appl. Suppl., 24-2, 112 (1985).
- V-13- K. INOUE and S. AKIMOTO, Solid State Commun., 46, 441 (1983).
- V-14- J.M. BALLANTYNE, Phys. Rev., 136, 429 (1964).

CHAPITRE VI

DISCUSSION

La nature de la dispersion diélectrique dans les cristaux et les céramiques de BaTiO_3 est étudiée depuis plusieurs décennies. De nombreuses théories, incluant des mécanismes intrinsèques et extrinsèques, ont été envisagées pour expliquer l'origine de la relaxation diélectrique. Parmi ces modèles citons les plus caractéristiques :

- ◆ la relaxation diélectrique est due à la résonance piézoélectrique des grains dans la céramique (1,2),
- ◆ la dispersion diélectrique est corrélée à la résonance piézoélectrique des domaines ferroélectriques aussi bien dans les cristaux que dans les céramiques (3),
- ◆ la dispersion diélectrique est reliée au saut de l'ion B^{4+} , en site octaédrique, entre différents puits de potentiel (4).

Nos résultats expérimentaux, exposés au Chapitre V, révèlent des éléments complémentaires d'interprétation de l'origine de la relaxation diélectrique dans les composés ferroélectriques dérivés de BaTiO_3 .

VI-A- ORIGINE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE

L'analyse des résultats expérimentaux prouve que ni les concepts de résonance piézoélectrique des grains dans la céramique, ni de résonance piézoélectrique des domaines ferroélectriques (cristal ou céramique) ne sont vérifiés. Les arguments qui sont avancés sont de plusieurs ordres. Tout d'abord le phénomène de relaxation diélectrique existe aussi bien dans les cristaux que dans les céramiques ; d'ailleurs la valeur de la fréquence de relaxation est indépendante de la taille des grains de la céramique. Ce résultat exclut définitivement le concept de résonance piézoélectrique des grains dans la céramique.

De plus la relaxation diélectrique n'est pas corrélée au mécanisme de résonance piézoélectrique de l'échantillon; elle se produit en outre non seulement dans la phase ferroélectrique mais également dans la phase paraélectrique. L'absence de polarisation spontanée macroscopique et la disparition irréversible des phénomènes de résonance piézoélectrique dans la phase paraélectrique suggère que le concept de résonance piézoélectrique des domaines ferroélectriques ne peut être prédominant dans le processus de relaxation.

Il apparaît ainsi indispensable d'envisager une description microscopique du mécanisme de relaxation. Dans le cadre de l'origine de la ferroélectricité de BaTiO_3 , présenté au Chapitre I, l'atome Ti peut occuper, dans l'octaèdre d'oxygène TiO_6 , un des huit puits de potentiel suivant les directions $\langle 111 \rangle$. Le moment dipolaire ainsi mis en évidence peut interagir avec une onde électromagnétique. Dans le cadre de l'interaction onde-matière, l'origine des différents moments dipolaires électriques et leurs comportements en fréquence

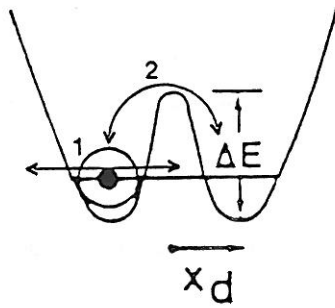


Fig. VI.1- Modèle de double puits de potentiel.

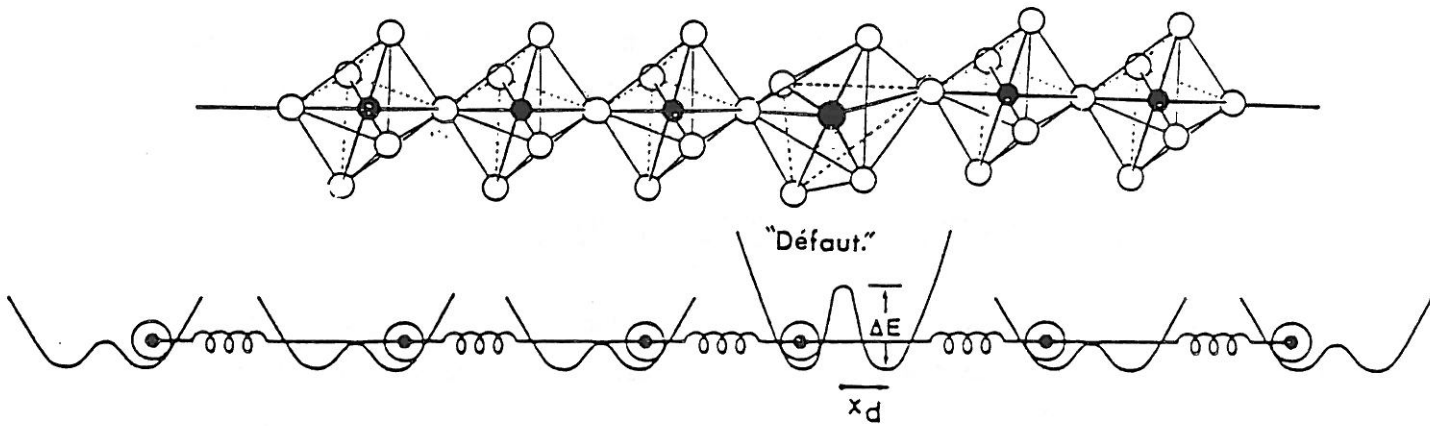


Fig. VI.2- Représentation schématique à une dimension des chaînes de corrélation d'octaèdres d'oxygène liées par les sommets et représentation des puits de potentiel correspondant (● atome Ti, ○ atome d'oxygène).

ont été présentés. Seuls des mécanismes de polarisations orientationnelles (dipolaire) et par charge d'espace conduisent à un processus de relaxation. Il est alors possible d'introduire le modèle de multiples puits de potentiel, en particulier le plus simple, dit de double puits de potentiel.

VI-A-1- Description du modèle de double puits de potentiel

A première vue le mécanisme de relaxation semblerait relié au déplacement des ions B^{4+} au sein de l'octaèdre d'oxygène, sous l'action d'un champ électrique de fréquence variable. L'ion B^{4+} peut osciller autour de sa position moyenne dans un puits de potentiel (mécanisme 1) ou se déplacer d'un puits de potentiel à l'autre (mécanisme 2) (Fig. VI-1). Les probabilités de ces deux mécanismes sont corrélées à la dynamique du réseau cristallin (vibrations de réseau cristallin, modes de phonon). La réponse dynamique associée à ce système peut présenter au moins deux contributions : l'une à haute fréquence correspondant au processus de résonance (mécanisme 1) nommé mode mou-ferroélectrique, et l'autre associée à des sauts de grande amplitude (mécanisme 2); ce dernier mécanisme est appelé mouvement de relaxation (5). Le mécanisme 2 est d'un grand intérêt. En effet dans $BaTiO_3$ l'ion Ti^{4+} est déplacé hors du barycentre de l'octaèdre d'oxygène et il peut occuper au sein de l'octaèdre différents puits de potentiel. La relaxation provenant de la probabilité d'occupation de l'un ou de l'autre de ces puits de potentiel par l'ion Ti^{4+} donne lieu à une dispersion diélectrique (6) :

$$\Delta\epsilon' = np^2/(2\epsilon_0kT) \quad [1]$$

où n est le nombre d'ions Ti^{4+} par unité de volume (m^3), p le moment dipolaire de la maille, $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} C/V.m$. En considérant l'ordre de grandeur de la polarisation à saturation macroscopique, le moment dipolaire est d'environ $10^{-29} C.m$. A l'échelle microscopique, si les ions Ti^{4+} sont déplacés d'environ $0,1 \text{ \AA}$ par rapport aux ions O^{2-} , le moment dipolaire est également de $10^{-29} C.m$. Si seulement un ion Ti^{4+} est pris en considération, la valeur de $\Delta\epsilon' = 10$ est très inférieure à celle mesurée expérimentalement. La probabilité de transition de l'ion B^{4+} d'une position stable à une autre, indépendamment des autres ions B^{4+} , ne peut ainsi expliquer totalement la forte dispersion diélectrique mesurée. Cette relaxation diélectrique pourrait par contre être reliée aux sauts coopératifs des ions B^{4+} disposés suivant des chaînes de corrélation. Ces chaînes de corrélation ont été mises en évidence par Comès, Lambert et Guinier (7). Dans le cas de $BaTiO_3$ et $KNbO_3$, la longueur de la chaîne de corrélation est comprise entre 50 et 100 \AA (longueur de corrélation linéaire). Il est alors aisé de schématiser, à l'échelle microscopique, une chaîne de corrélation (8). Si le nombre N d'ions Ti^{4+} participant aux

chaînes de corrélation est pris en considération, la dispersion diélectrique a pour expression :

$$\Delta\epsilon' = Nnp^2/(2\epsilon_0kT) \quad [2]$$

La longueur de la chaîne de corrélation définie par Comès et al. correspond à un volume compris entre $50 \times 4 \times 4$ et $100 \times 4 \times 4 \text{ \AA}^3$ (le paramètre de la maille cristalline est d'environ 4 \AA). Alors le nombre d'atomes Ti participant aux chaînes de corrélation est compris entre 12 et 25; il en résulte une dispersion diélectrique $\Delta\epsilon'$ comprise entre 120 et 250, peu en accord avec des valeurs expérimentales. Pour rendre compte des mesures diélectriques, il est nécessaire de définir un volume de corrélation V_c : celui-ci correspond à un ensemble de chaînes de corrélation. Le déplacement des ions B^{4+} au sein de ce volume est cohérent. Les valeurs du volume de corrélation déterminées par l'analyse structurale et par les mesures photoélastiques donnent respectivement $V_c = 1600$ et $V_c = 40000 \text{ \AA}^3$. A titre d'exemple un volume représenté par un cube de $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ (volume de corrélation comprise entre 1600 et 40000 \AA^3 , le paramètre de la maille d'environ 4 \AA) implique la corrélation de 130 ions Ti^{4+} . Il en résulte une dispersion diélectrique voisine de $\Delta\epsilon' = 1300$, en accord avec les valeurs expérimentales.

VI-A-2- Vérification du modèle

De nombreux faits expérimentaux corroborent le modèle présenté précédemment :

- l'existence des chaînes et des volumes de corrélation est démontrée expérimentalement,
- la probabilité de transition d'un ion B^{4+} d'un puits de potentiel à l'autre est déterminée par RPE dans $BaTiO_3 : Mn^{4+}$. Le taux de réorientation est estimé entre 10^9 et 10^{10} Hz (10) : cette valeur est en assez bon accord avec la fréquence de relaxation déduite des mesures diélectriques en hyperfréquences ($6 \cdot 10^8 \text{ Hz}$),
- le modèle de chaîne de corrélation (de volume de corrélation) a été utilisé par M. Maglione et al. dans le cas de cristaux de $BaTiO_3$ non dopés ou dopés au Fe^{3+} (6).

Un point important reste cependant en suspens. L'existence de défauts, de lacunes ou d'impuretés dans les cristaux et les céramiques, ne peut être totalement exclue : ces mécanismes contribuent aux processus de relaxation diélectrique. La présence de "défauts" peut en effet modifier la nature des puits de potentiel (barrière d'énergie, la distance entre les puits, déplacement de l'ion B^{4+}), la longueur des chaînes de corrélation (distorsion des octaèdres, chaînes d'octaèdres en zig-zag) ainsi que la force de couplage entre les différents octaèdres formant la chaîne. La présence de "défauts" brise la symétrie des modes de

vibration. Le mécanisme de relaxation lié à des impuretés et à des défauts a été abordé par A.K. Müller (8) et d'autres par Halperin et Verma (12). En effet les cristaux de BaTiO₃ dopés Fe³⁺ (taux de dopage égal à 750 ppm) ont une fréquence de relaxation plus faible, par rapport aux cristaux et céramiques de BaTiO₃ purs, d'environ un facteur 10. Les céramiques de composition dérivée de BaTiO₃ obtenues par substitution isovalente sont des "matériaux-école". Leurs propriétés sont régies par des règles physico-chimiques beaucoup mieux connues que ceux intervenant dans les diélectriques liés aux "défauts" ne peuvent être considérés dans le cadre de ce travail.

Il est intéressant d'insister sur les corollaires du modèle de chaîne ou de volume de corrélations :

- ♦ plus le nombre d'ions Ti⁴⁺ participant à la chaîne de corrélation est grand, plus $\Delta\epsilon'$ est grand et plus la longueur de la chaîne est élevée. Il apparaît que plus la longueur de corrélation augmente, plus l'inertie de la chaîne (du volume) augmente et plus la fréquence de relaxation diminue.

- ♦ par ailleurs, la longueur de corrélation (le volume de corrélation) augmente quand la température s'approche de T_C (8,9).

- ♦ les substitutions isovalentes peuvent induire la déformation des octaèdres ou modifier le déplacement des ions B⁴⁺, ce qui peut entraîner la variation de la longueur des chaînes ou du volume de corrélation. Lors de l'interprétation des variations des températures de transition de phases avec la composition, il a été mis en évidence que les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba induisent de fortes distorsions de la maille cristalline. Il en résulte, indirectement, que la longueur de corrélation linéaire entre octaèdres est probablement plus courte. En revanche, la substitution Zr-Ti, Hf-Ti ou Sr-Ba, entraîne une moins grande déformation des octaèdres, les chaînes de corrélation sont aussi probablement plus longues.

Il est maintenant possible d'interpréter les variations en température et en composition de la fréquence de relaxation f_r , de l'amplitude de la relaxation diélectrique $\Delta\epsilon'$ et de la constante diélectrique ϵ'_{∞} .

VI-B- INTERPRETATION DES VARIATIONS DE LA FREQUENCE DE RELAXATION f_r

VI-B-1- Maximum de f_r dans la région ferroélectrique

La fréquence de relaxation f_r se situe :

- au-dessous de 10^9 Hz, pour les substitutions Zr-Ti, Hf-Ti et Sr-Ba, quelle que soit la composition,
- au-dessus de 10^9 Hz, pour les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba et pour des taux de substitution supérieurs à 5%.

Les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba induisent de fortes distorsions de la maille cristalline. Il en résulte, indirectement, que la longueur de corrélation linéaire entre octaèdres est probablement plus courte, donc la fréquence de relaxation est plus élevée. En revanche, la substitution Zr-Ti, Hf-Ti ou Sr-Ba entraîne une moins grande déformation des octaèdres, les chaînes de corrélation sont aussi probablement plus longues et les fréquences de relaxation sont plus faibles.

VI-B-2- Minimum de f_r à T_C

Au fur et à mesure que la température s'approche de T_C , la longueur (le volume) de corrélation augmente pour s'étendre dans le grain ou le cristal. Plus la longueur de corrélation est grande, plus l'inertie de la chaîne de corrélation est grande et plus la fréquence de relaxation dipolaire est faible. Quelle que soit la composition, il existe ainsi toujours un minimum de f_r à T_C . D'autre part la valeur de f_r à T_C est plus faible pour les substitutions Zr-Ti, Hf-Ti et Sr-Ba en raison des faibles distorsions des octaèdres. En revanche, la valeur de f_r est plus élevée pour les substitutions Pb-Ba et Ca-Ba, pour la raison inverse de la précédente. Quelques valeurs de f_r à T_C sont données ci-après à titre comparatif :

$f_r(T_C) = 7 \cdot 10^7$ Hz	pour 0,1 Zr
$f_r(T_C) = 10^8$ Hz	pour 0,1 Hf
$f_r(T_C) = 1,5 \cdot 10^8$ Hz	pour 0,1 Sr
$f_r(T_C) = 1,8 \cdot 10^8$ Hz	pour 0,05 Ca
$f_r(T_C) = 3 \cdot 10^8$ Hz	pour 0,05 Pb

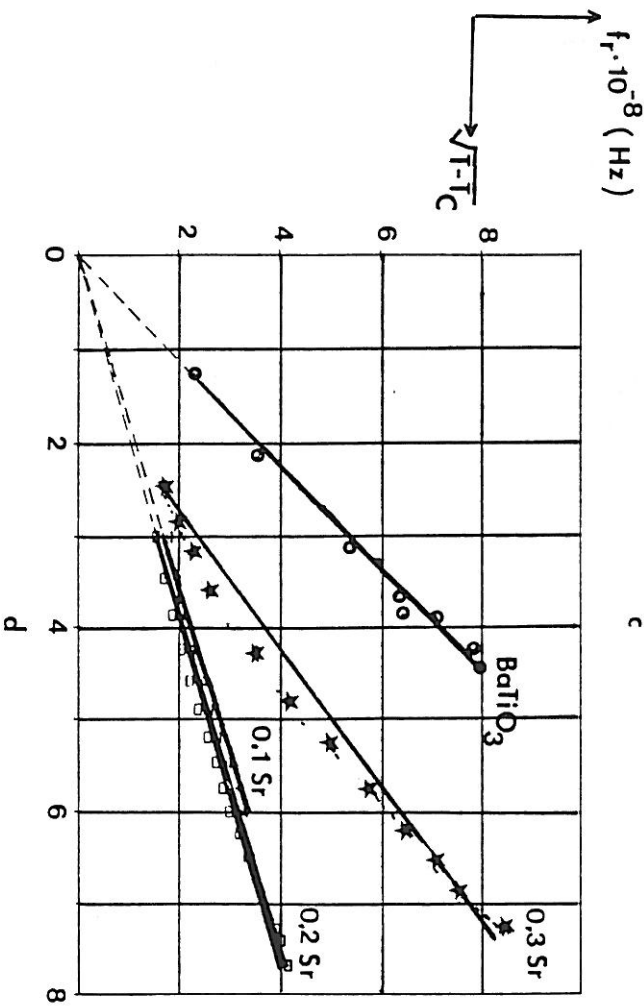
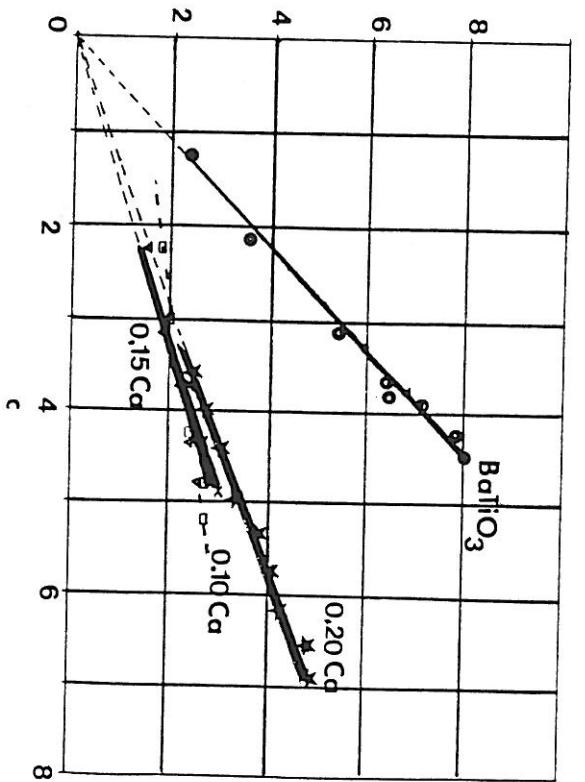
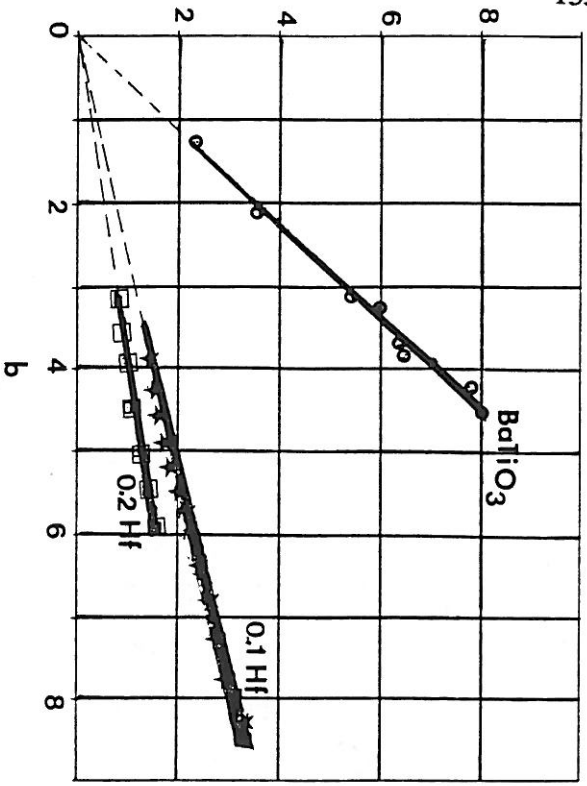
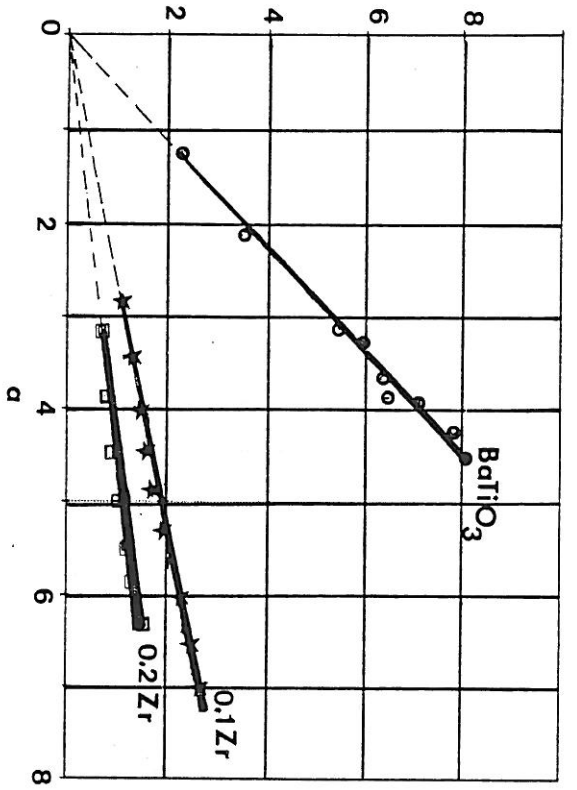
Tableau VI-1 : Valeurs de u et v pour différentes compositions.

	BaTiO ₃	BaTi _{1-x} Zr _x O ₃		BaTi _{1-x} Hf _x O ₃	
		x=0,10	x=0,20	x=0,10	x=0,20
u. 10 ⁻⁶	177	33	15	26	20
v	0,50	0,53	0,60	0,60	0,55

	Ba _{1-y} Ca _y TiO ₃		
	y=0,10	y=0,15	y=0,20
u. 10 ⁻⁶	85	116	50
v	0,35	0,25	0,59

	Ba _{1-y} Sr _y TiO ₃		
	y=0,10	y=0,20	y=0,30
u. 10 ⁻⁶	65	43	41
v	0,44	0,55	0,75

	Ba _{1-y} Pb _y TiO ₃	
	y=0,05	y=0,10
u. 10 ⁻⁶	117	---
v	0,42	---



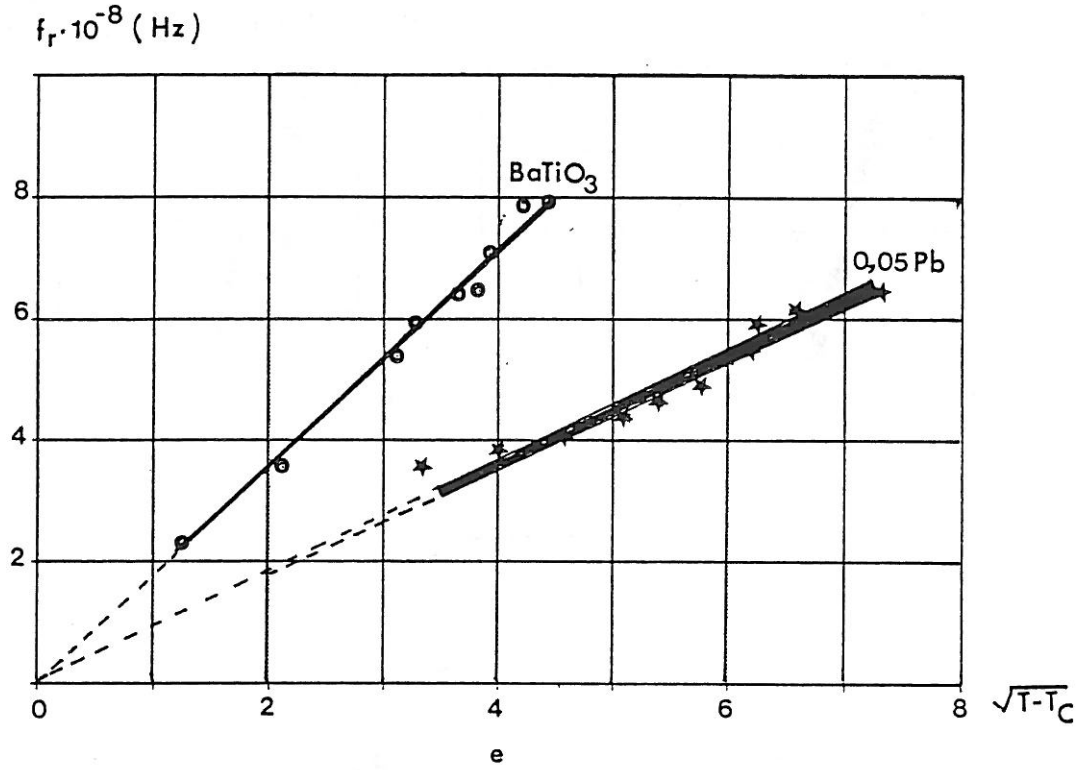


Fig. VI.3- Variation de f_r en fonction de $\sqrt{T - T_C}$ pour $T > T_C$:
 a) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ b) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ c) $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_3$
 d) $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ e) $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{TiO}_3$.

VI-B-3- $f_r(T)$ dans le domaine paraélectrique

La courbe reliant les points expérimentaux $f_r(T)$ pour différentes compositions a été ajustée par une fonction du type $f_r = u(T-T_C)^v$ où u et v sont des constantes. Le tableau VI-1 montre que le paramètre v est voisin de 0,5 dans de nombreux cas. Les figures VI-4 montrent qu'il existe un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques. Il est intéressant de remarquer l'analogie qui existe entre la dépendance en température du mode mou ferroélectrique ω_o (pour $T > T_C$; $\omega_o = \sqrt{A(T-T_C)}$) et de la fréquence de relaxation f_r (pour $T > T_C$; $f_r = \sqrt{B(T-T_C)}$) (A et B sont des constantes). Ce résultat montre qu'il existe une dépendance entre la fréquence du mode mou ferroélectrique et la fréquence de relaxation.

VI-C- INTERPRETATION DU MAXIMUM DE DISPERSION DIELECTRIQUE $\Delta\epsilon'$ à T_C

Au fur et à mesure que la température tend vers T_C , la longueur (le volume) de corrélation augmente, le nombre des ions Ti^{4+} participant à ces chaînes et $\Delta\epsilon'$ augmentent simultanément. La plus grande contribution à la constante diélectrique ϵ' mesurée à 10^3 Hz est liée au déplacement coopératif des ions B^{4+} . La variation thermique de $\Delta\epsilon'$ pour $T > T_C$ est du type $\Delta\epsilon' = C/(T-T_C)$, similaire à une loi de Curie-Weiss pour $\epsilon'(T)$ à 10^3 Hz ($\epsilon' = C/(T-T_C)$). Les valeurs de C et C' déduites de l'expérience sont différentes.

La constante diélectrique ϵ' est la somme de plusieurs contributions : parmi celles-ci l'une, $\Delta\epsilon'$, est liée à la polarisabilité dipolaire et l'autre, ϵ'_∞ , probablement à la polarisabilité ionique et électronique. La constante ϵ'_∞ augmente à T_C pour de nombreuses compositions chimiques. Lorsque la température tend vers T_C le réseau cristallin est instable, les forces de rappel (équilibre entre forces à courte portée et les forces de Coulomb) deviennent très faibles. L'augmentation de ϵ'_∞ est probablement corrélée à l'accroissement des vibrations des ions et des nuages électroniques. De plus pour la substitution Pb-Ba, la contribution du doublet électronique non-engagé accroît la polarisabilité électronique, il en résulte une forte valeur de ϵ'_∞ .

Ce n'est peut-être pas la seule raison. Dans les solutions solides $Ba_{1-y}Pb_yTiO_3$, les ions Pb^{2+} et Ti^{4+} dans la phase quadratique sont déplacés suivant l'axe z par rapport à l'octaèdre d'oxygène. Le moment dipolaire total de la maille cristalline a deux origines différentes : l'ion Pb^{2+} est déplacé dans une position très stable de sorte que son moment dipolaire ne pourrait pas intervenir dans le processus de relaxation et l'ion Ti^{4+} est déplacé sur un des quatre puits de potentiel, son moment dipolaire intervient dans le processus de

relaxation. Pour $T < T_C$, la valeur de ϵ'_{∞} contient les termes de polarisation ionique, électronique et en plus dipolaire due à Pb^{2+} . Ceci pourrait expliquer la valeur élevée de ϵ'_{∞} par rapport à $\Delta\epsilon'$. En revanche, dans la phase cubique ($T > T_C$), la valeur de ϵ'_{∞} provient uniquement de la polarisabilité ionique et électronique, d'où les valeurs plus faibles de ϵ'_{∞} .

VI-D- ORIGINE DES PERTES DIELECTRIQUES EN HYPERFREQUENCES

La connaissance de l'origine des pertes diélectriques est d'un grand intérêt. En effet comme nous l'avons déjà signalé, la valeur élevée des pertes diélectriques ϵ'' est :

- indispensable pour les applications à l'absorption d'ondes électromagnétiques,
- au contraire néfaste pour les applications comme diélectrique pour condensateurs ou résonateurs.

Il est intéressant de remarquer qu'il apparaît d'une part un maximum de ϵ'' au voisinage de T_C à une fréquence donnée et d'autre part un maximum de ϵ'' autour de la fréquence de relaxation pour une température donnée. La concomitance de ces deux mécanismes contribue au pic très aigu observé sur la surface représentée par $\epsilon''(f, T)$.

Les pertes diélectriques sont corrélées aux phénomènes de relaxation dipolaire. Dans ce cas, ϵ'' représente le terme de dissipation d'énergie accumulée par le mouvement coopératif des chaînes (volume) de corrélation.

REFERENCES CHAPITRE VI

- VI-1- A. VON HIPPEL, Rev. Mod. Phys., 22, 221 (1950).
VI-2- A. VON HIPPEL, Z. Phys., 133, 158 (1952).
VI-3- C. KITTEL, Phys. Rev., 83, 458 (1951).
VI-4- W.P. MASON and B.T. MATTHIAS, Phys. Rev., 74, 1622 (1948).
VI-5- P. BRÜESCH, " Phonons : Theory and Experiments III ", Sol. State Sciences, 66 (Springer-Verlag, Berlin, 1987) p.53.
VI-6- M. MAGLIONE, R. BÖHMER, A. LOIDL and U.T. HÖCHLI, Phys. Rev. (B), 40, 11441 (1989).
VI-7- R. COMES, M. LAMBERT and A. GUINIER, Solid State Commun., 6, 715 (1968).
VI-8- K.A. MÜLLER, " Dynamical Critical Phenomena and Related Topics ", C.P. ENZ, ed. Lecture Notes in Physics 104, Springer, Berlin (1979)p. 210.
VI-9- R.E. COHEN and H. KRAHAUER, Phys. Rev.(B), 42, 6416 (1990).
VI-10- K.A. MÜLLER, Elvetica Physica Acta, 59, 874 (1986).
VI-11- J.M. BALLANTYNE, Phys. Rev., 136, 429 (1964).
VI-12- B.I. HALPERIN and C.M. VARMA, Phys. Rev.(B), 14, 4030 (1976).

CONCLUSION

Des céramiques de composition dérivée de BaTiO₃ ont été élaborées. Les variations des températures de transition de phases en fonction de la composition ont été interprétées sur le plan de la liaison chimique. Les effets stériques, en particulier la déformation des octaèdres d'oxygène ont été pris en considération. La substitution Zr-Ti, Hf-Ti ou Sr-Ba provoque une chute de T_C due aux diminutions de la distorsion des octaèdres et du déplacement Δz de l'ion B⁴⁺ hors du centre de l'octaèdre. En revanche la substitution Ca-Ba ou Pb-Ba conduit à une élévation de la distorsion des octaèdres, du déplacement Δz et ainsi de T_C.

Les mesures diélectriques en hyperfréquences ont permis de mettre en évidence une relaxation quelle que soit la composition. Il apparaît :

- un minimum de la fréquence de relaxation f_r à chaque température de transition de phases,
- un maximum de la dispersion Δε' et des pertes diélectriques ε" à T_C.
- un accroissement de ε' ∞ au-delà de T_C.

Ce phénomène de relaxation diélectrique existe aussi bien dans les cristaux et que dans les céramiques de BaTiO₃; la valeur de f_r est d'ailleurs indépendante de la taille des grains dans la céramique. Le mécanisme de relaxation n'est pas affecté par le processus de résonance piézoélectrique ; il se produit en outre non seulement dans le domaine ferroélectrique mais également dans le domaine paraélectrique.

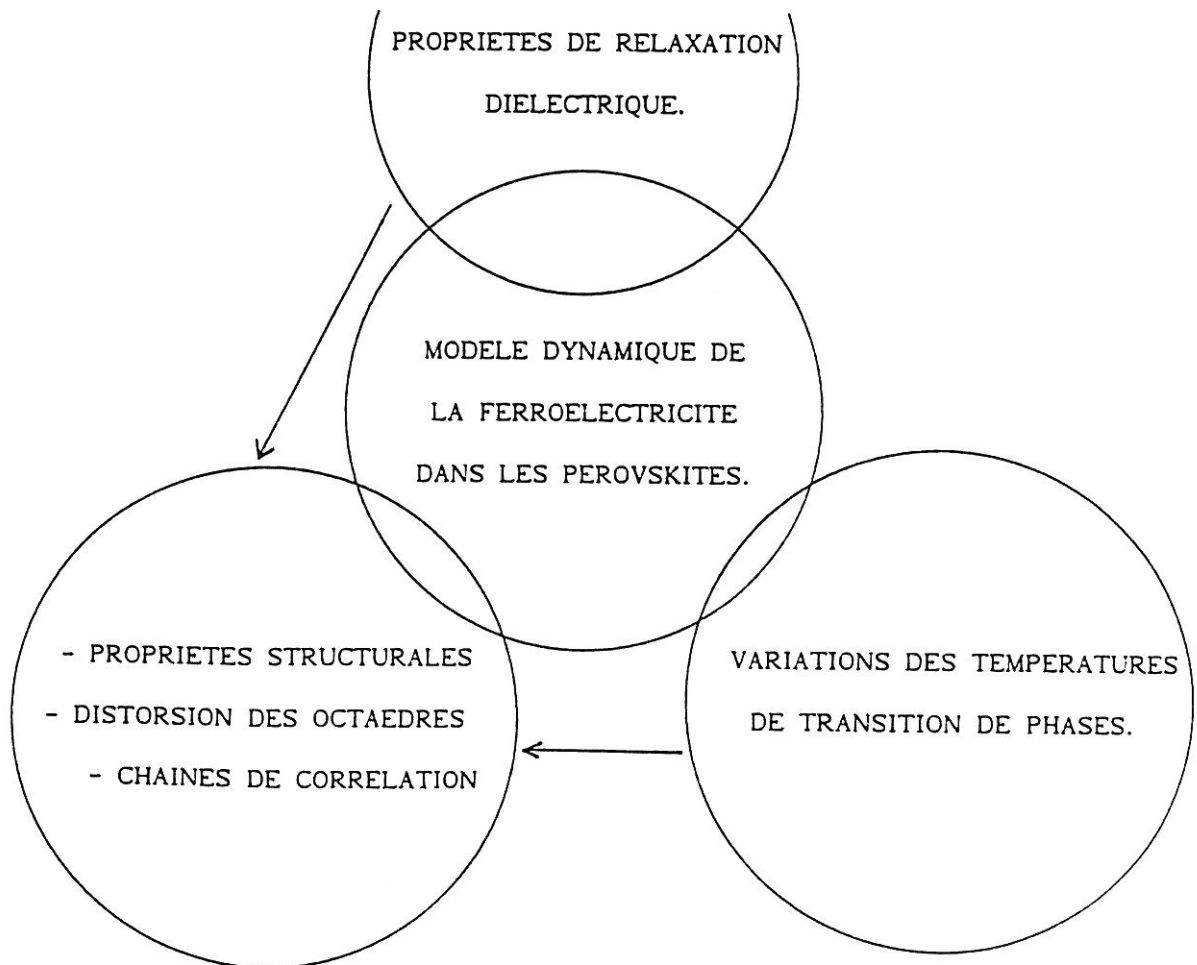
L'analyse des résultats expérimentaux suggère que la relaxation diélectrique observée est de type dipolaire, elle est liée aux déplacements corrélés des ions B⁴⁺ disposés selon des chaînes (ou volume) de corrélation. L'influence des impuretés, des lacunes ou des défauts sur le processus de relaxation n'est cependant pas exclue.

Ce modèle de chaînes ou de volume de corrélation permet d'interpréter les variations de f_r et Δε' aussi bien avec la température qu'avec la composition. En effet lorsque la température s'approche de T_C, la longueur de corrélation augmente : le nombre d'ions B⁴⁺ participant aux chaînes de corrélation et Δε' augmentent, au contraire la fréquence de relaxation f_r diminue. Les substitutions Ca-Ba et Pb-Ba induisent la distorsion des octaèdres d'oxygène dont une conséquence est la diminution de la longueur de corrélation : f_r est plus élevée et Δε' est plus faible. En revanche les substitutions Zr-Ti, Hf-Ti et Sr-Ba diminuent la distorsion des octaèdres, la longueur de corrélation augmente : f_r est alors plus faible et Δε' est plus élevé. L'origine des pertes diélectriques ε" est liée au processus de relaxation dipolaire. Dans ce cas ε" représente le terme de dissipation d'énergie accumulée par le

mouvement coopératif des chaînes (volume) de corrélation. Des mesures de longueur de corrélation par méthode EXAF sur poudres ou par M.E.B. seraient nécessaires pour étayer ce modèle.

La constante diélectrique ϵ'_s est la somme de plusieurs contributions : parmi celles-ci, l'une représentée par $\Delta\epsilon'$ est liée à la polarisation spontanée, une autre correspond à ϵ'_∞ . La permittivité ϵ'_∞ est probablement liée aux polarisabilités ionique et électronique dont les fréquences de dispersion sont supérieures à 10^9 Hz. Les résultats obtenus sur des céramiques de composition $Ba_{1-y}Pb_yTiO_3$ semblent en accord avec cette hypothèse : en effet la contribution du doublet électronique non-engagé de l'ion Pb^{2+} peut expliquer la forte valeur de ϵ'_∞ . L'accroissement systématique de ϵ'_∞ au-dessus de T_C correspond aux vibrations des ions et des nuages électroniques des atomes.

Les propriétés diélectriques dynamiques de solutions solides dérivées de $BaTiO_3$, étudiées par spectroscopie d'impédance complexe, nous ont permis de relier les propriétés dynamiques aux propriétés structurales, en particulier aux chaînes ou volume de corrélation ainsi qu'aux distorsions des octaèdres. Les variations des températures de transition de phases $T_{\text{Rhomb.-orth.}}$ et T_C sont corrélées également aux propriétés structurales. Le modèle dynamique de la ferroélectricité dans les perovskites permet d'interpréter globalement les propriétés structurales, les propriétés diélectriques en hyperfréquences et les variations des températures de transition de phases suivant le schéma ci-dessous.



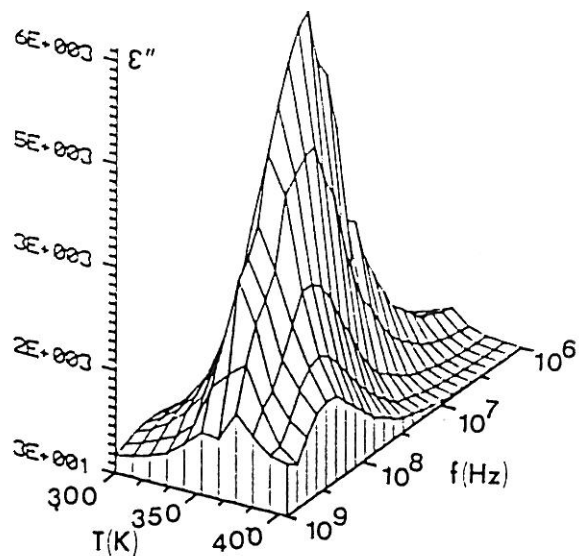
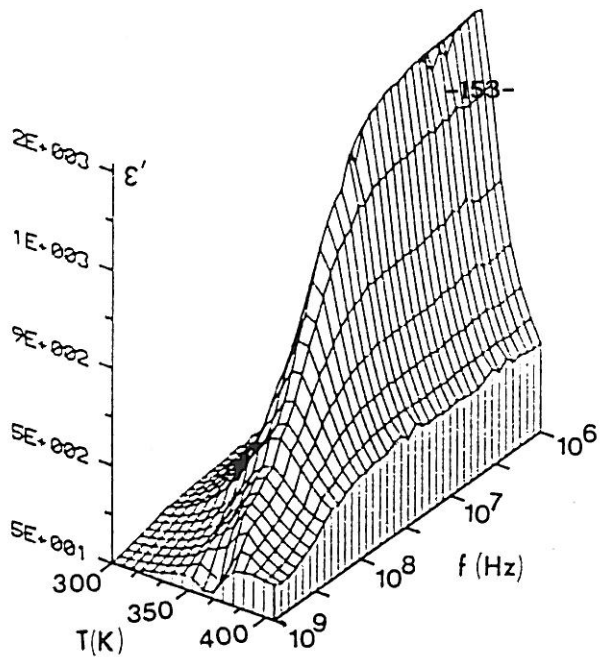
ANNEXES

ANNEXES

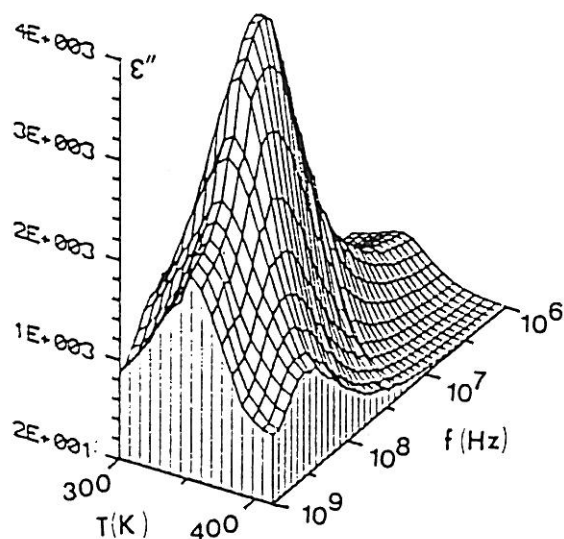
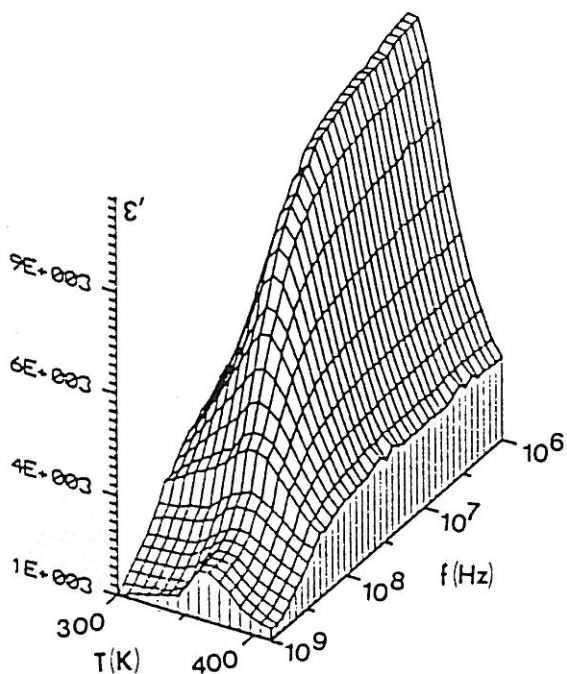
V-1

ANNEXES

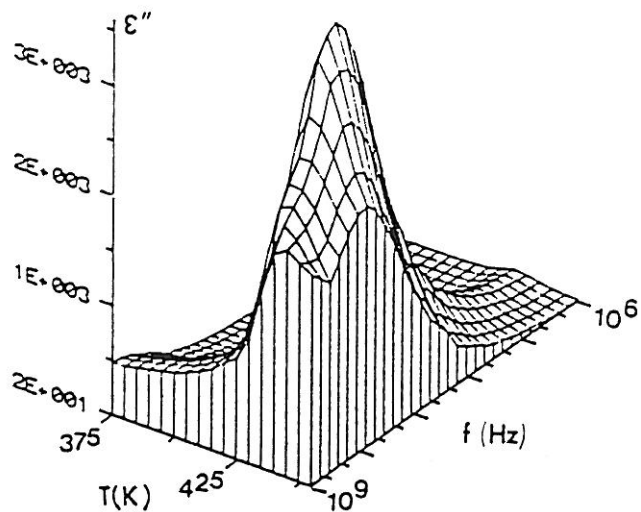
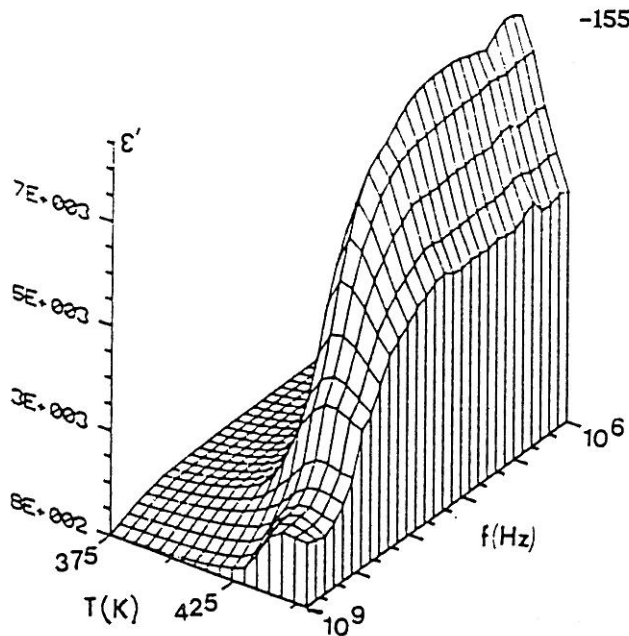
V-1



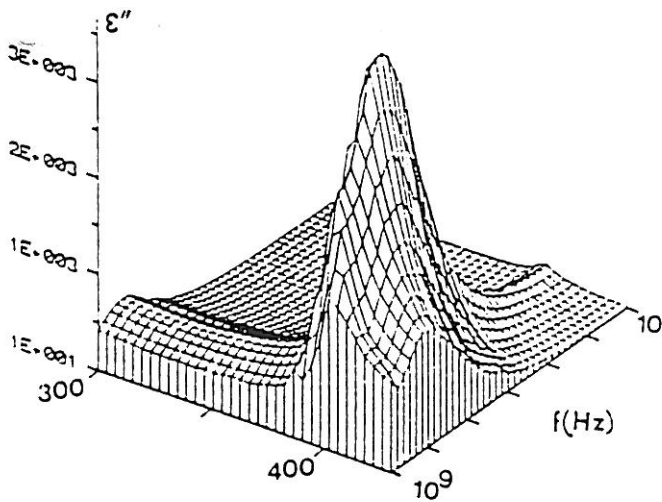
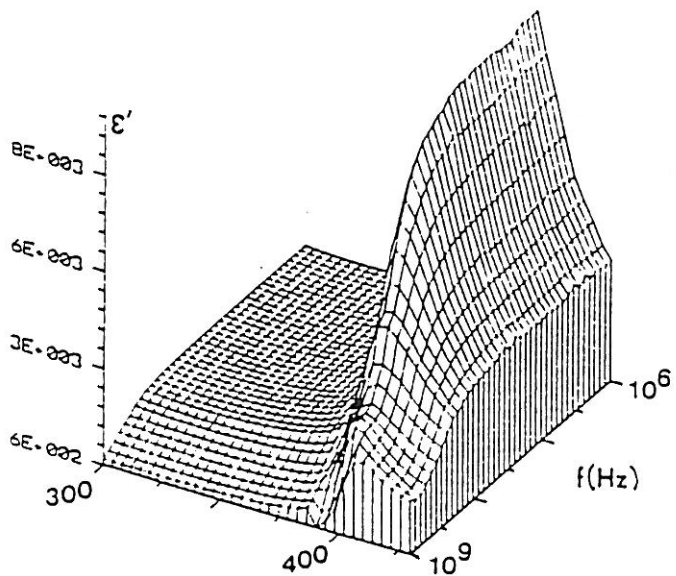
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$.



Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition $\text{BaTi}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{O}_3$.



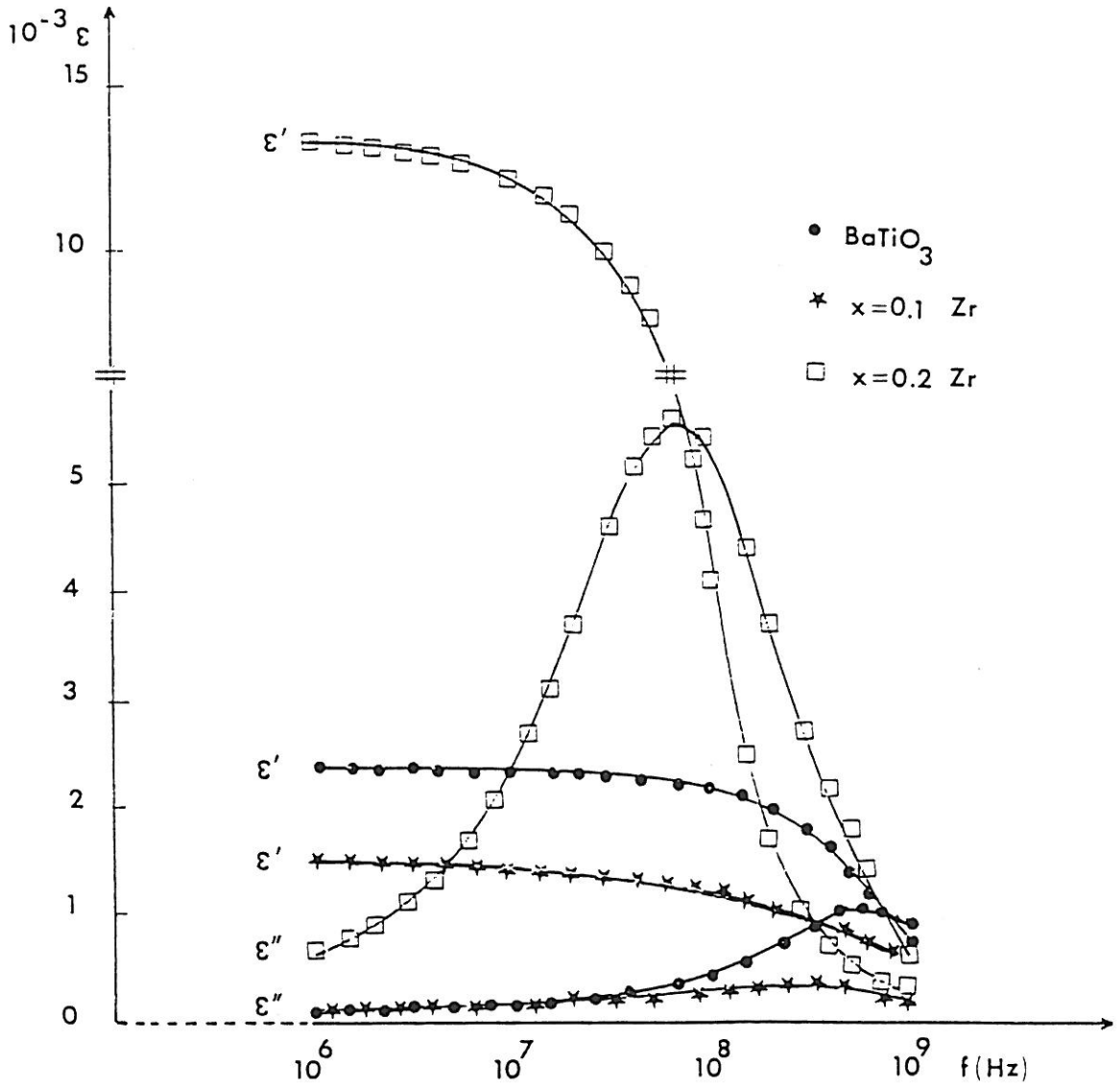
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$.



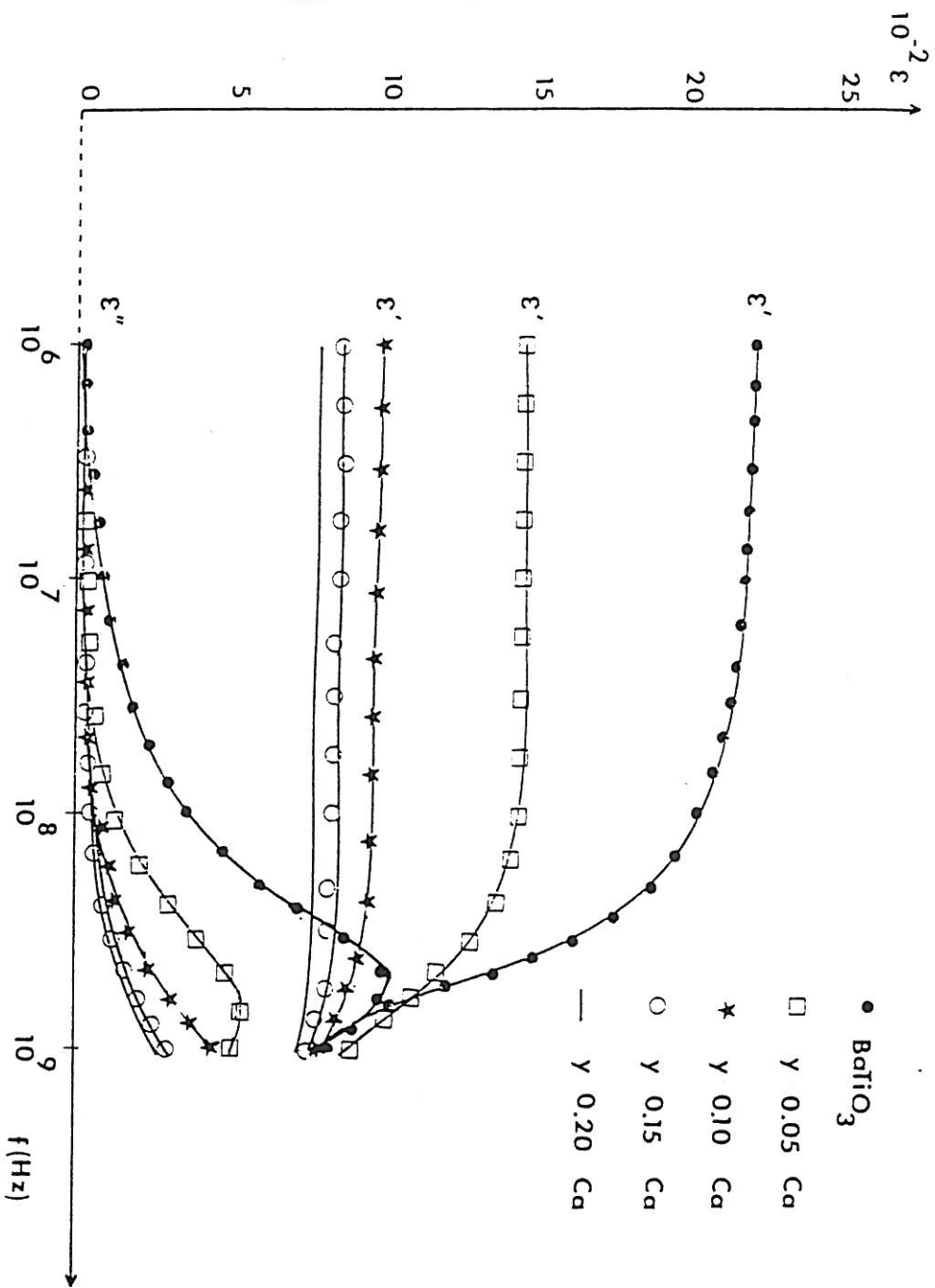
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$.

ANNEXES

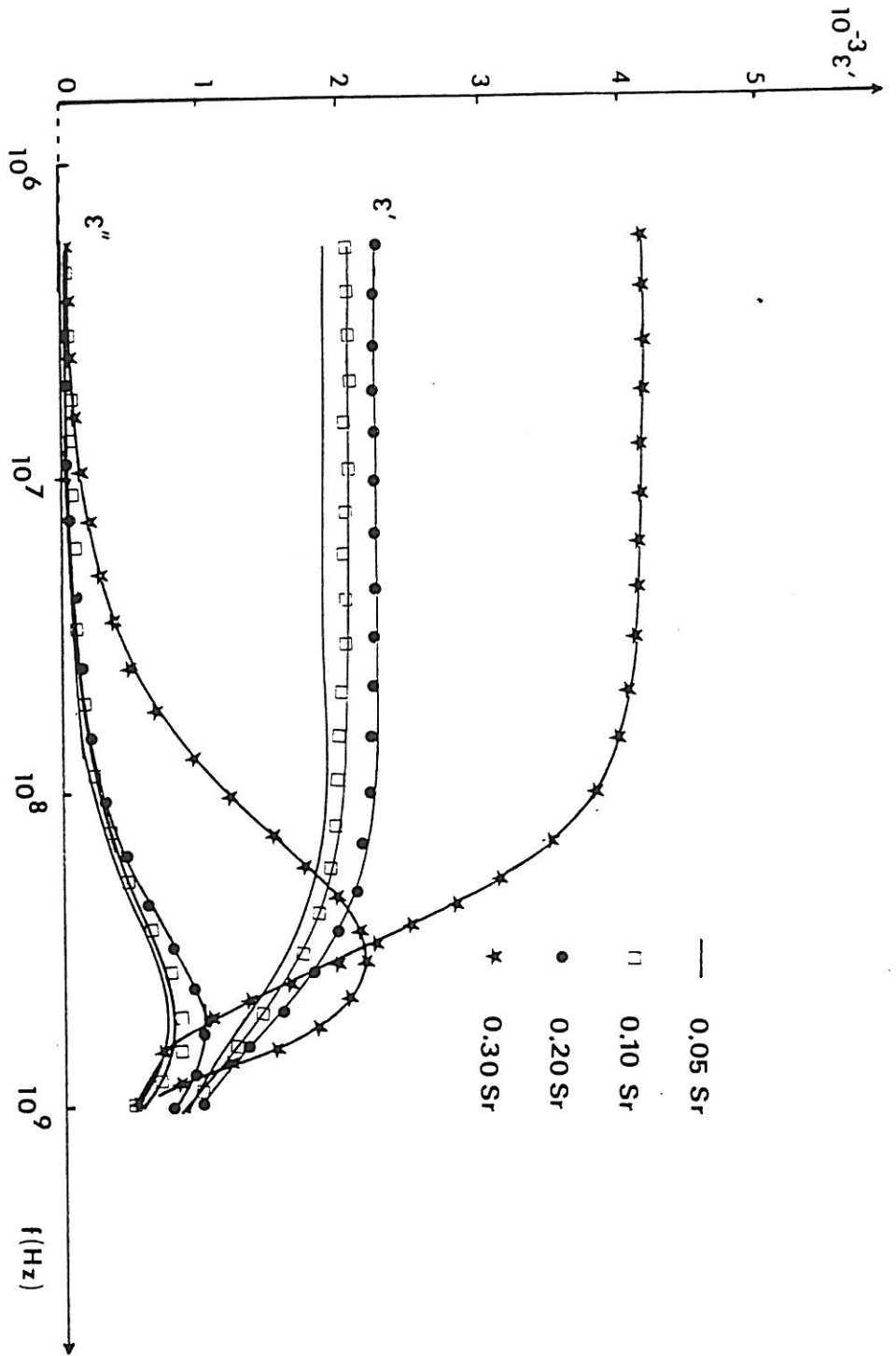
V-2



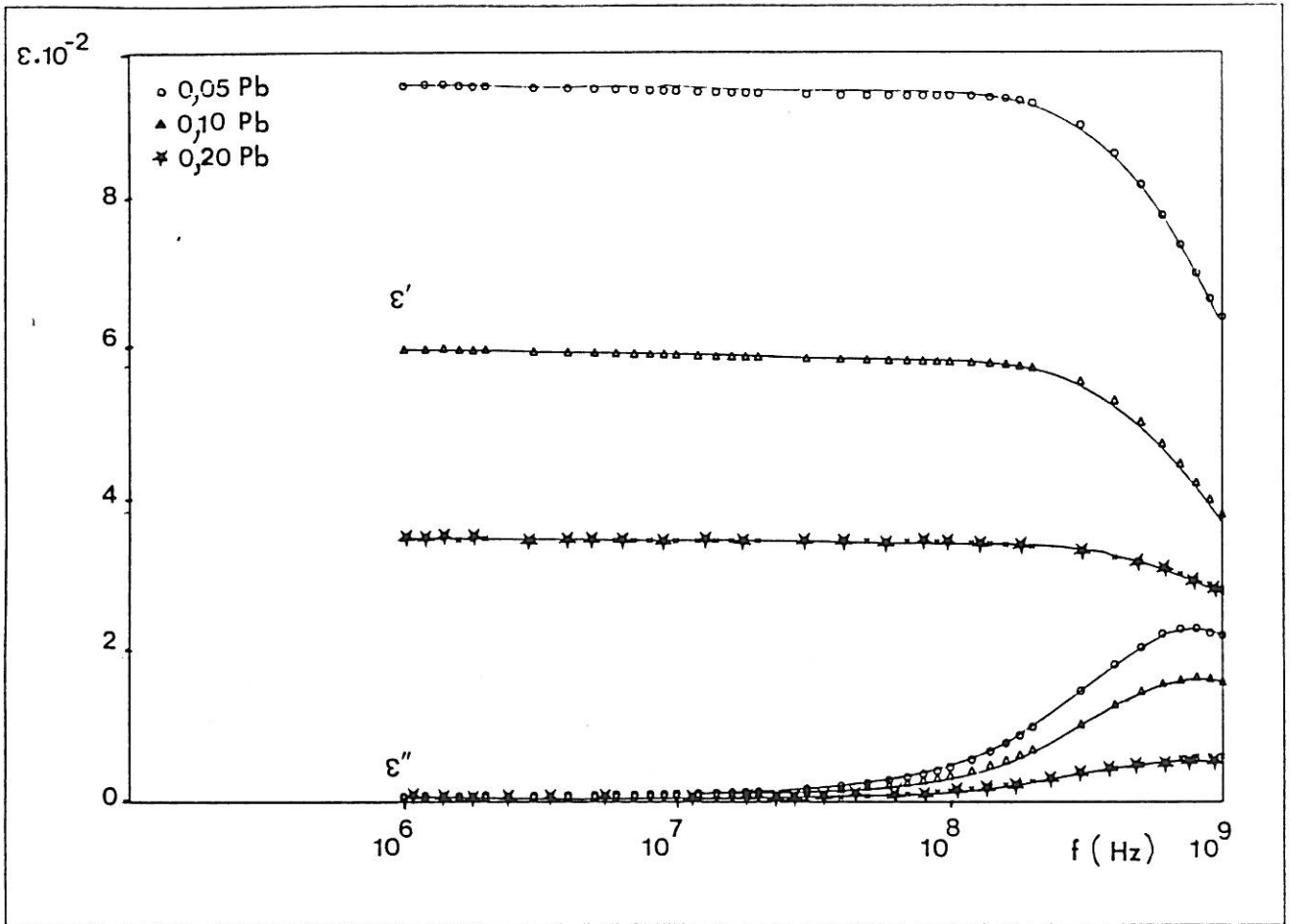
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour des solutions solides de composition $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.



Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour des solutions solides de composition $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_3$.



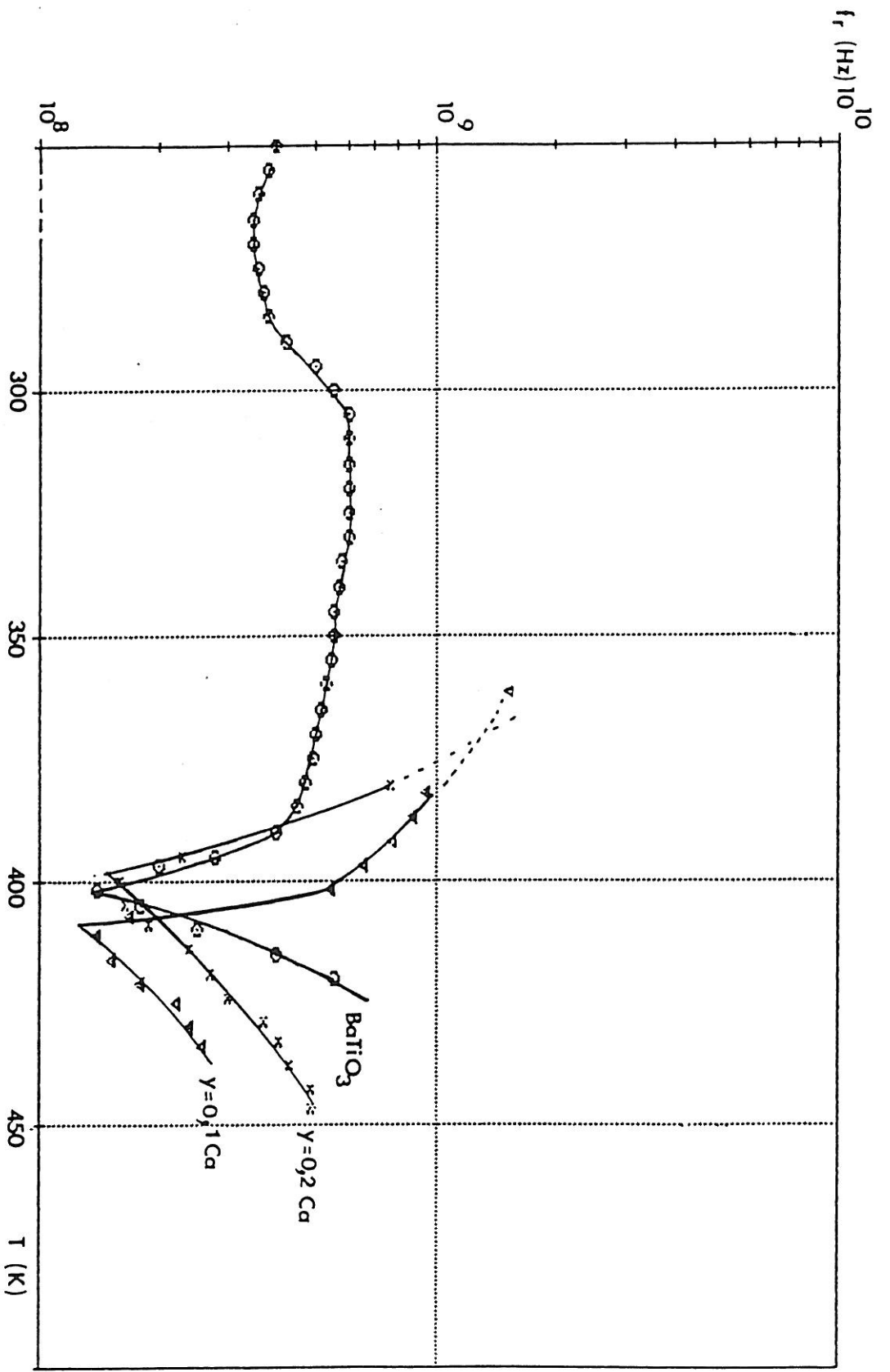
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour des solutions solides de composition $Ba_{1-y}Sr_yTiO_3$.



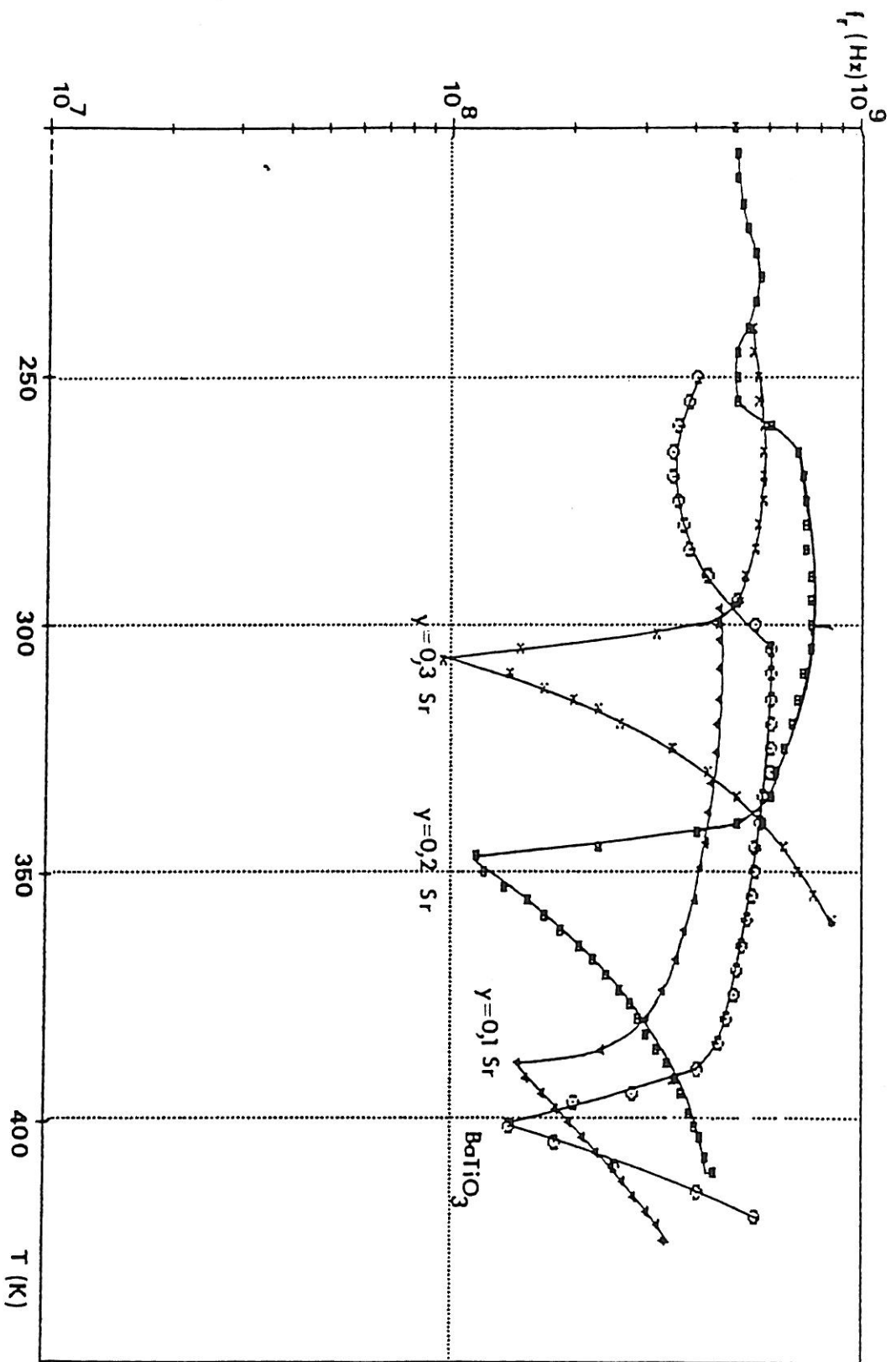
Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour des solutions solides de composition $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{TiO}_3$.

ANNEXES

V-3

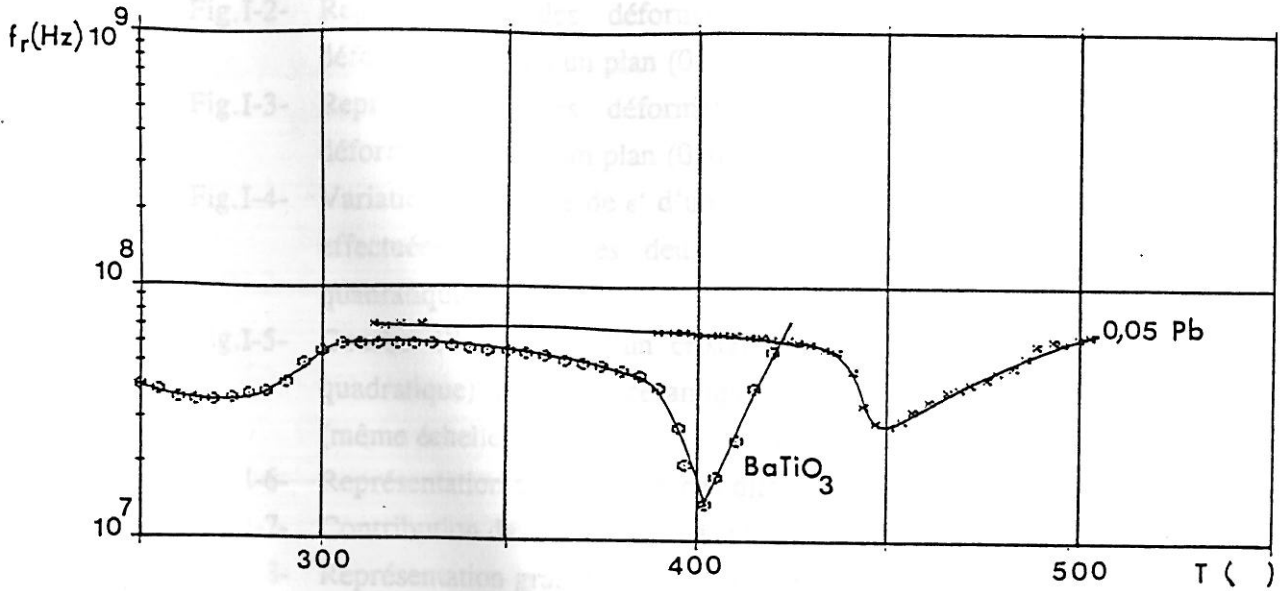


Variation thermique de la fréquence de relaxation pour des céramiques de composition $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_3$.



Variation thermique de la fréquence de relaxation pour des céramiques de composition $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$.

LEGEND



Variation thermique de la fréquence de relaxation pour des céramiques de composition $Ba_{1-y}Pb_yTiO_3$

LEGENDE DES FIGURES

- Fig.I-1- Représentation de la structure perovskite ABO_3 .
- Fig.I-2- Représentation des déformations de l'octaèdre et projection des déformations dans un plan (010) de la phase quadratique.
- Fig.I-3- Représentation des déformations de l'octaèdre et projection des déformations dans un plan (010) de la phase orthorhombique.
- Fig.I-4- Variation thermique de ϵ' d'un monocristal de $BaTiO_3$. Les mesures sont effectuées suivant les deux axes cristallins a et c de la maille quadratique.
- Fig.I-5- Courbe d'hystérésis d'un cristal (orienté suivant [100] dans la phase quadratique) et d'une céramique de $BaTiO_3$ à température ambiante (même échelle).
- Fig.I-6- Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.
- Fig.I-7- Contribution des différents mécanismes de polarisation à ϵ' et ϵ'' .
- Fig.I-8- Représentation graphique des équations de relaxation de type Debye.
- Fig.I-9- Diagramme d'Argand : a) équation de type Debye, b) équation de type Cole-Cole, c) équation de type Debye plus conductivité.
- Fig.I-10- Puits de potentiel d'un système à deux niveaux d'énergie.
- Fig.I-11- Diagramme schématique des O.M. de la perovskite ABO_3 (les liaisons A-O ne sont pas prises en compte) (d'après réf. 17).
- Fig.I-12- Intégrale de recouvrement entre $\psi_{3d_{yz}}(Ti)$ et $\psi_{2p_z}(O)$ dans le plan (xoy).
- Fig.I-13- Déplacement de l'atome Ti en position (1) et en position (2). Moyennement l'atome Ti est déplacé dans la direction [110].
- Fig.I-14- Chaîne d'atomes Ti en position (1) le long de la direction [010].
- Fig.II-1- Cellule de mesure large bande.
- Fig.II-2- Banc de mesure.
- Fig.II-3- Configuration des électrodes d'or.
- Fig.II-4- Circuit électrique équivalent au voisinage de la fréquence de résonance.
- Fig.II-5- Spectre de résonance piézoélectrique (module et phase) d'une céramique polarisée (diamètre 10,92mm et d'épaisseur 1mm).

- Fig.III-1- Préparation des poudres par réaction à l'état solide ou par méthode sol-gel.
- Fig.III-2- Montage expérimental pour la synthèse de poudres sol-gel.
- Fig.III-3- Spectre de diffraction des rayons X ($\text{Cu}, \text{K}\alpha$) de poudres SG à différentes températures.
- Fig.III-4- Courbes ATG et courant ionique de poudres SG.
- Fig.III-5- Spectre IR de poudre SG à différentes températures.
- Fig.III-6- Courbes dilatométriques de poudres SG et RES.
- Fig.III-7- Variation de la microstructure dans le cas de la croissance rapide des grains.
- Fig.IV-1- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ en fonction de la température.
- Fig.IV-2- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.
- Fig.IV-3- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.
- Fig.IV-4- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ en fonction de la température.
- Fig.IV-5- Variation de T_C , $T_{\text{orth.}-\text{quadr.}}$ et $T_{\text{rhomb.}-\text{orth.}}$ en fonction de la nature de la substitution isovalente soit à Ba, soit à Ti dans BaTiO_3 ,
a) résultats expérimentaux, b) d'après la bibliographie (4).
- Fig.IV-6- Distorsion de l'octaèdre d'oxygène induit par la substitution en site A par Sr^{2+} , et Ca^{2+} (les flèches indiquent le sens de déplacement des atomes d'oxygène).
- Fig.IV-7- Constante diélectrique relative réelle ϵ' à 10^3Hz de solution solide $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$:
- a) céramiques RES
 - b) céramique SG ($\phi_g = 4 \mu\text{m}$)
 - c) céramique SG ($\phi_g = 8 \mu\text{m}$)

- Fig.V-1- Variation de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence et diagrammes de Cole-Cole à température ambiante (○ , ● expérimentales, — théoriques).
- Fig.V.2- Variation de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence pour BaTiO₃ (a,a') céramique et (b,b') cristal.
- Fig.V.3- Variation de f_T en fonction de la température pour BaTiO₃ (a) céramique et (b) cristal.
- Fig.V-4- Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température et de la fréquence pour la céramique de composition Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO₃.
- Fig.V-5- Variation thermique de la fréquence de relaxation pour des céramiques de composition BaTi_{1-x}B_xO₃ (B=Zr,Hf ; x=0 ou 0,2).
- Fig.V-6- Variation thermique de f_T , $\Delta\epsilon'$ et ϵ'_{∞} pour les compositions :
a) BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O₃ b) BaTi_{0,9}Hf_{0,1}O c) Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃
d) Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃ e) Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO₃.
- Fig.V-7- Variation de f_T en fonction de la température à 10³ Hz de solution solide BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃ : a) céramiques RES et b) céramique SG ($\phi_g = 4\mu\text{m}$).
- Fig.V-8- Variation de ϵ' et ϵ'' pour une céramique de composition Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO₃ polarisée et non polarisée, à température ambiante.
- Fig.VI.1- Modèle de double puits de potentiel.
- Fig.VI.2- Représentation schématique à une dimension des chaînes de corrélation d'octaèdres d'oxygène liées par les sommets et représentation des puits de potentiel correspondant (● atome Ti, ○ atome d'oxygène).
- Fig.VI.3- Variation de f_T en fonction de $\sqrt{T-T_C}$ pour $T > T_C$:
a) BaTi_{1-x}Zr_xO₃ b) BaTi_{1-x}Hf_xO₃ c) Ba_{1-y}Ca_yTiO₃
d) Ba_{1-y}Sr_yTiO₃ e) Ba_{1-y}Pb_yTiO₃.

TABLEAUX

Tableau III-1- Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$) de différents alcoolates).

Tableau III-2- Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$) de différents solvants et leur miscibilité par rapport à l'eau.

Tableau III-3- Vitesse d'hydrolyse et degré d'association moléculaire de différents alcoolates.

Tableau III-4- Conditions expérimentales de frittage de poudres préparées par réaction à l'état solide.

Tableau III-5- Conditions expérimentales de frittage de poudres préparées par méthode sol-gel.

Tableau III-6- Paramètres de la microstructure pour différentes températures de frittage (2 heures, courant d'oxygène, poudre SG).

Tableau III-7- Paramètres de la microstructure en fonction de la durée du palier de frittage ($T_{\text{fritt.}} = 1300^{\circ}\text{C}$, sous courant d'oxygène, poudre SG).

PLANCHES

Planche III-1- Micrographie en microscopie électronique à balayage de la poudre SG après synthèse. Microstructure de céramiques de composition $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ élaborées à partir de poudres préparées par méthode SG, pour différents temps de frittage ($T_{\text{fritt.}} = 1300^\circ\text{C}$, sous courant d'oxygène).

a) 1 min.; b) 30 min., c) 45 min., d) 1 heure.

Planche III-2- Microstructure de céramiques de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ et $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$; $x=y=0$ (BaTiO_3), $x=y=0,10$ et $x=y=0,20$.

Planche III-3- Microstructure de céramiques de composition $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$; $y=0$ (BaTiO_3), $y=0,10$ et $y=0,20$.