



**HAL**  
open science

# Céramiques ferroélectriques de type KTN : études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température

Pascal Dubernet

► **To cite this version:**

Pascal Dubernet. Céramiques ferroélectriques de type KTN : études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1997. Français. NNT: . tel-00151564

**HAL Id: tel-00151564**

**<https://theses.hal.science/tel-00151564>**

Submitted on 4 Jun 2007

**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.

N° d'ordre : 1740

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **M. Pascal DUBERNET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

---

Titre : *Céramiques ferroélectriques de type KTN : études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température*

---

Soutenue le : 18 Juillet 1997

Après avis de : MM. **M. MAGLIONE**  
**J.C. TOLEDANO**

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. **J. ETOURNEAU**, Professeur  
(Nom et titre) **M. MAGLIONE**, Chargé de Recherche  
**J.L MIANE**, Professeur  
**M. POUCHARD**, Professeur  
**J. RAVEZ**, Directeur de Recherche  
**J.C. TOLEDANO**, Professeur

Président  
Examineurs



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : GENERALITES</b> .....	5
<b>I - A. Structure perovskite</b> .....	6
<b>I - B. Ferroélectricité</b> .....	7
<b>I - B - 1. Permittivité réelle</b> .....	7
<b>I - B - 2. Polarisation spontanée</b> .....	7
<b>I - C. Origine de la ferroélectricité</b> .....	8
<b>I - C - 1. Origine de la polarisation spontanée selon la théorie vibronique de la ferroélectricité</b> .....	9
<b>I - C - 2. Transitions de phase dans les composés perovskite de type <math>ABO_3</math></b> .....	14
<b>I - D. Relaxation diélectrique</b> .....	16
<b>I - D - 1. Mécanismes fondamentaux de polarisation</b> .....	16
<b>I - D - 1 - a. La polarisation électronique : <math>P_e</math></b> .....	16
<b>I - D - 1 - b. La polarisation ionique : <math>P_i</math></b> .....	18
<b>I - D - 1 - c. La polarisation par orientation : <math>P_d</math></b> .....	18
<b>I - D - 1 - d. La polarisation par charges d'espace : <math>P_c</math></b> .....	18
<b>I - D - 2. Permittivité et courbes de relaxation</b> .....	19
<b>I - D - 3. Ecart à la loi de Debye</b> .....	22
<b>I - D - 3 - a. La loi de Cole-Cole</b> .....	22
<b>I - D - 3 - b. La loi de Davidson-Cole</b> .....	23
<b>I - D - 3 - c. Influence de la conductivité électrique</b> .....	23
<b>I - E. Ferroélectriques classiques et relaxeurs : deux types de comportement</b> .....	25
<b>I - E - 1. Permittivité et pertes diélectriques</b> .....	25
<b>I - E - 1 - a. Comportement en température</b> .....	25
<b>I - E - 1 - b. Comportement en fréquence</b> .....	27
<b>I - E - 2. Evolution des cycles d'hystérésis</b> .....	27
<b>I - E - 3. Evolution des diagrammes de diffraction X</b> .....	28
<b>I - F. Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique</b> ...	29
<b>I - F - 1. Généralités</b> .....	29
<b>I - F - 2. Les parois permises dans un cristal</b> .....	31
<b>Références bibliographiques du Chapitre I</b> .....	32
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	33
<b>II - A. Notions élémentaires sur les céramiques</b> .....	34
<b>III - A - 2. Le chamottage</b> .....	34
<b>III - A - 3. Le broyage</b> .....	35

III - A - 4. La mise en forme.....	35
III - A - 5. Le brûlage des liants.....	35
III - A - 6. Le frittage.....	35
II - B. Analyse radiocristallographique.....	36
II - C. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
II - D. Dilatométrie.....	37
II - E. Analyse thermique différentielle (ATD).....	37
II - F. Etudes optiques en lumière polarisée.....	37
II - F - 1. Utilisation du microscope polarisant.....	37
II - F - 2. Mesure de la biréfringence.....	38
II - G. Caractérisations diélectriques.....	39
II - G - 1. Mesures diélectriques basses fréquences ( $10^2 - 3 \times 10^5$ Hz).....	39
II - G - 1 - a. Principe.....	39
II - G - 1 - b. Cellule de mesure.....	40
II - G - 2. Mesures hautes fréquences ( $10^6 - 10^9$ Hz).....	40
<b>CHAPITRE III : PREPARATION DES MATERIAUX.....</b>	<b>41</b>
<b>III - A. Elaboration des céramiques.....</b>	<b>42</b>
III - A - 1. Calcination.....	42
III - A - 2. Etudes du frittage.....	44
III - A - 2 - a. Frittage avec ajout par "fast-firing".....	44
III - A - 2 - a - 1. Principe.....	44
III - A - 2 - a - 2. Etudes préliminaires.....	45
III - A - 2 - a - 3. Température de frittage optimale et détermination du meilleur ajout.....	47
III - A - 2 - a - 4. Temps de frittage optimal et détermination de la meilleure quantité ajout.....	49
III - A - 2 - a - 5. Observations en MEB.....	51
III - A - 2 - b. Frittage sans ajout par forgeage à chaud.....	53
III - A - 2 - b - 1. Principe.....	53
III - A - 2 - b - 2. Conditions opératoires.....	54
<b>III - B. Elaboration de monocristaux.....</b>	<b>54</b>
III - B - 1. Monocristaux de $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .....	55
III - B - 1 - a. Cristallogénèse.....	55
III - B - 1 - a - 1. Préparation du matériau de départ.....	58
III - B - 1 - a - 2. Croissance en flux par refroidissement lent.....	58
III - B - 1 - a - 3. Premiers essais du tirage en flux.....	61
III - B - 1 - b. Mesures optiques.....	63
III - B - 1 - b - 1. Observations.....	63
III - B - 1 - b - 2. Etude de la variation thermique de la biréfringence.....	65
III - B - 1 - b - 3. Etude de la structure en domaines.....	66
III - B - 2. Monocristaux de $KNbO_3$ .....	66
III - B - 2 - a. Cristallogénèse.....	68
III - B - 2 - a - 1. Préparation du matériau de départ.....	68
III - B - 2 - a - 2. Croissance par nucléation spontanée.....	72
III - B - 2 - a - 3. Refroidissement du cristal jusqu'à l'ambiante.....	74
III - B - 2 - b. Observations optiques.....	74

Références bibliographiques du Chapitre III.....	76
--	----

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DIELECTRIQUES BASSES FREQUENCES.....

79

IV- A. Propriétés ferroélectriques .....	80
IV - A - 1. Détermination de la température de Curie.....	81
IV - A - 2. Ordre de la transition ferroélectrique - paraélectrique.....	81
IV - B. Etudes des relaxations diélectriques basses fréquences.....	81
IV - B - 1. Céramiques de $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .....	81
IV - B - 2. Céramiques de $KNbO_3$ .....	89
IV - B - 3. Conclusion.....	94

Références bibliographiques du Chapitre IV.....	97
---	----

## CHAPITRE V : METHODE DE MESURES DIELECTRIQUES DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES EN HAUTE FREQUENCE ( $10^6 - 10^9$ Hz) ET EN TEMPERATURE

(300-800 K).....98

V - A. Généralités.....	100
V - A - 1. Définitions.....	100
V - A - 2. Historique.....	100
V - B. Méthodes de mesures utilisées à température ambiante.....	103
V - B - 1. Méthode directe de mesure d'impédance.....	103
V - B - 1 - a. Principe de la méthode.....	103
V - B - 1 - b. Précision de la mesure.....	105
V - B - 2. Cellule à effet de bout.....	106
V - B - 2 - a. Principe de la méthode.....	106
V - B - 2 - b. Etalonnage de la cellule à effet de bout.....	108
V - B - 2 - c. Précision de la mesure.....	110
V - B - 3. Ligne coaxiale : méthode classique de Weir - Nicolson.....	111
V - B - 3 - a. Principe de la méthode.....	111
V - B - 3 - b. Précision de la mesure.....	112
V - B - 4. Ligne coaxiale cylindrique : méthode de raccordement modal.....	113
V - B - 4 - a. Principe de la méthode.....	113
V - B - 4 - b. Précision des mesures.....	113
V - C. Mesures diélectriques hautes fréquences en température.....	114
V - C - 1. Mesures diélectriques hautes fréquences de 200 à 450 K.....	114
V - C - 2. Mesures diélectriques hautes fréquences de 300 à 800 K.....	115
V - C - 2 - a. Description de l'appareillage.....	116
V - C - 2 - a - 1. La ligne à air.....	116
V - C - 2 - a - 2. Le four.....	116
V - C - 2 - a - 3. L'anneau central.....	120
V - C - 2 - a - 4. Le porte échantillon.....	120
V - C - 2 - a - 5. Le système de contrôle de l'atmosphère.....	121

V - C - 2 - b. Etalonnage en température.....	121
V - C - 2 - c. Précision de la mesure.....	123
V - C - 2 - d. Calibration à température ambiante.....	124
V - C - 2 - e. Calibration en température jusqu'à 450 K.....	124
<b>Références bibliographiques du Chapitre V.....</b>	<b>128</b>
<b>CHAPITRE VI : PROPRIETES DIELECTRIQUES HAUTES FREQUENCES.....</b>	<b>130</b>
<b>VI - A. Propriétés diélectriques en haute fréquence.....</b>	<b>131</b>
VI - A - 1. Etudes diélectriques en température.....	131
VI - A - 2. Etudes diélectriques en fréquence.....	133
VI - A - 3. Caractérisation de la relaxation haute fréquence.....	133
<b>VI - B. Origine de la relaxation diélectrique.....</b>	<b>136</b>
VI - B - 1. Modèle de double puits de potentiel.....	140
VI - B - 2. Modèle des chaînes de corrélation.....	140
VI - B - 3. Discussion.....	142
<b>Références bibliographiques du Chapitre VI.....</b>	<b>144</b>
<b>CHAPITRE VII : RELATIONS TEMPERATURE DE CURIE- FREQUENCE DE RELAXATION HAUTE FREQUENCE- LIAISON CHIMIQUE.....</b>	<b>145</b>
<b>VII- A. Une méthode orientée liaison chimique : la méthode de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method).....</b>	<b>147</b>
<b>VII - B. Relations entre température de Curie ferroélectrique, fréquence de relaxation haute fréquence et liaison chimique.....</b>	<b>149</b>
VII - B - 1. Premiers principes.....	149
VII - B - 2. Résultats de la méthode EHTB.....	151
VII - B - 3. Discussion.....	154
VII - B - 4. Diagramme étendu à un ensemble de ferroélectriques perovskites.....	160
<b>Références bibliographiques du Chapitre VII.....</b>	<b>162</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>163</b>
<b>LEGENDES DES FIGURES.....</b>	<b>167</b>
<b>LEGENDES DES TABLEAUX.....</b>	<b>173</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**



Les matériaux ferroélectriques de type perovskite présentent un grand intérêt en raison de l'existence d'un nombre très important de phases ferroélectriques, de leur structure relativement simple qui peut permettre ainsi des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier les propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus, ces matériaux sont susceptibles de nombreuses utilisations dans le domaine des applications du fait de leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et électrooptiques performantes.

Par ailleurs, les céramiques diélectriques font l'objet, de manière générale, d'études et de développements importants dans la gamme des hyperfréquences, en raison d'une demande accrue dans le domaine des applications. Citons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbants hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde. Des études récentes avaient montré qu'il existait une relaxation diélectrique haute fréquence entre  $10^8$ - $10^9$  Hz dans des céramiques perovskites présentant un cation divalent en site dodécaédrique ( $\text{BaTiO}_3$  et solutions solides de composition voisine, relaxeurs ferroélectriques dérivés de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , ...) ; cette relaxation est de type dipolaire, elle a été interprétée par un modèle de chaînes de corrélation. L'évolution des caractéristiques de la relaxation en fonction des diverses substitutions cationiques a été également décrite.

Le présent mémoire concerne l'étude des relations température de Curie - relaxation diélectrique haute fréquence [HT] - liaison chimique dans des composés possédant un cation monovalent en site dodécaédrique tout en s'affranchissant de la présence d'un cation présentant

un doublet  $6(sp)^2$  dont les effets sont encore relativement mal connus. La solution solide envisagée ici, de tantalonibate de potassium  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$  [KTN] s'avère être un système très intéressant pour de telles études. En effet, la température de Curie  $T_c$  varie de manière monotone et croissante de  $KTaO_3$  (ferroélectrique incipient) à  $KNbO_3$  ( $T_c \sim 691$  K).

Nous nous proposons d'étudier des céramiques de KTN de compositions correspondant à  $0,3 \leq x \leq 1$ , dans une large gamme de fréquence ( $10^2$ - $10^9$  Hz) et de température (150-800 K). Deux principales difficultés seront à résoudre :

- la volatilisation de  $K_2O$  à la température de synthèse réduit considérablement la densification des céramiques et modifie parfois de façon significative la stoechiométrie,
- actuellement, les mesures en haute fréquence sont limitées en température à 450 K ; la trop grande différence de dilatation thermique entre les céramiques et la cellule de mesure entraîne des gaps d'air perturbant la validité des résultats.

Ainsi, il faudra diminuer la température de frittage, soit grâce à un ajout fondant à relativement basse température et permettant un frittage en phase liquide, soit par forgeage à chaud. Des essais de croissance cristalline seront entrepris afin d'obtenir, si possible, des cristaux de taille suffisante pour réaliser des mesures diélectriques hautes fréquences afin de comparer à celles faites sur céramique. De plus, il est envisagé la conception, l'optimisation et la validation d'une cellule haute fréquence - haute température [HF/HT] en choisissant en particulier un matériau mieux adapté.

Les études diélectriques basse ( $10^2$ - $10^5$  Hz) et haute fréquences ( $10^6$ - $10^9$  Hz) en température permettront de caractériser les propriétés ferroélectriques des matériaux et de mettre en évidence des éventuelles relaxations (de conductivité, de charges d'espace, de parois de domaine, de réseau, ...).

Enfin, une étude entre liaison chimique, la température de Curie et fréquence de relaxation haute fréquence est envisagée en vue de relier les caractéristiques physiques à des

considérations de degré de covalence des liaisons B-O (B = Nb, Ta). Ce travail sera basé sur des calculs réalisés par la méthode semi-empirique de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method).

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES**

### 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  $A^{m+}$  se placent en site dodécaédrique et les cations  $B^{p+}$  en site octaédrique (Fig. I-1). 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  $B^{p+}$ , hors du barycentre de l'octaèdre, conduit à un groupe ponctuel non centrosymétrique avec apparition d'un axe polaire.

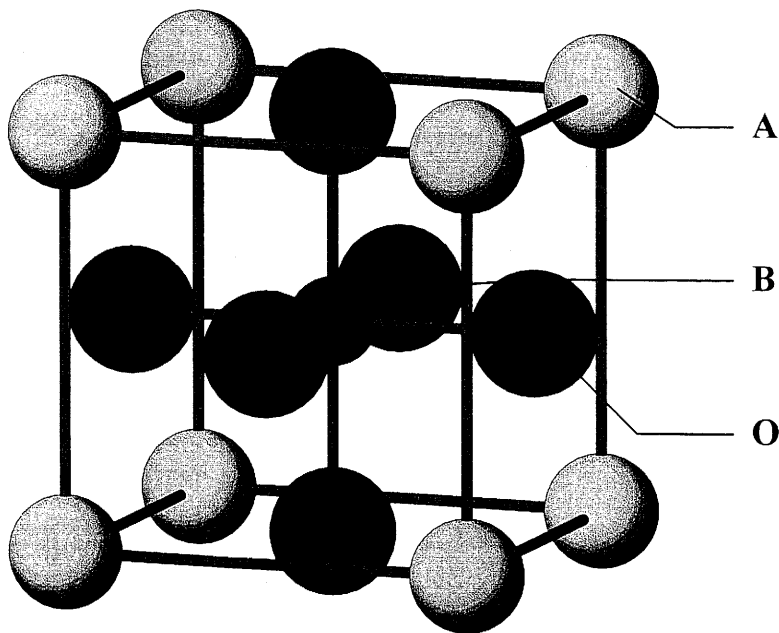


Fig. I-1 : Structure perovskite  $ABO_3$ .

## I - B. Ferroélectricité

Contrairement aux diélectriques "ordinaires" pour lesquels la polarisation  $P$  est une fonction linéaire du champ électrique appliqué  $E$ , les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation spontanée  $P_s$  qui subsiste même en l'absence de champ appliqué. 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 polaires n'apparaissent qu'en dessous d'une température dite température de Curie  $T_c$ , par analogie avec le magnétisme ; elles sont accompagnées d'une très légère déformation du réseau cristallin. L'état de haute température est appelé paraélectrique.

### I - B - 1. Permittivité réelle

La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique peut être caractérisée par un maximum de la permittivité réelle  $\epsilon'_r$  à la température de Curie  $T_c$ . La partie décroissante de la courbe située dans la région paraélectrique suit une loi de Curie-Weiss de la forme :

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

où  $C$  est la constante de Curie-Weiss et  $T_0$  la température de Curie-Weiss.

### I - B - 2. Polarisation spontanée

La ferroélectricité est mise en particulier en évidence par l'existence d'un cycle d'hystérésis (polarisation ( $P$ ) - champ électrique ( $E$ )) en-dessous de  $T_c$ . La polarisation spontanée à saturation est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation  $P_r$ , dite rémanente, qui ne disparaît

ensuite qu'après application d'un champ  $E_c$ , dit coercitif (Fig. I-2). Lorsque le matériau est dans l'état paraélectrique, le cycle d'hystérésis disparaît et la courbe  $P = f(E)$  devient une droite.

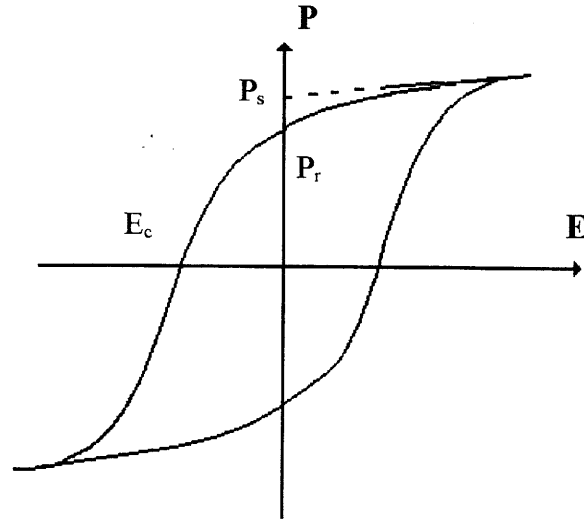


Fig. I-2 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

### I - C. Origine de la ferroélectricité

Pour déterminer l'origine microscopique de la ferroélectricité, de nombreux modèles ont été largement appliqués au cas de  $BaTiO_3$ . Parmi les nombreuses théories successivement proposées, il convient de retenir tout d'abord celle proposée par Ginzburg et Devonshire [1, 2]. 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 Ginzburg, Anderson et Cochran [3-5]. 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.

En 1966, une nouvelle approche microscopique de l'origine de la polarisation spontanée et des transitions de phase ferroélectrique a été formulée par Bersuker. Cette théorie, nommée théorie vibronique, est fondée sur les interactions dites vibroniques entre états électroniques et déplacements atomiques. Ces interactions sont essentielles dans la dégénérescence des états électroniques et conduisent à de faibles distorsions du réseau cristallin. De nombreux auteurs soutiennent cette théorie de la ferroélectricité dans les cristaux type perovskite ( $\text{BaTiO}_3$ ) [6-8].

### **I - C - 1. Origine de la polarisation spontanée selon la théorie vibronique de la ferroélectricité**

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 groupements 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 ( $Q = 0$ ).

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left( \frac{\delta V}{\delta Q} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{\delta^2 V}{\delta Q_{\alpha} \delta Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots$$



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  $\psi_1$  et  $\psi_2$  supposés non dégénérés. D'autre part la perturbation sur l'énergie liée au déplacement du noyau au voisinage est  $aQ$  où  $a = \langle \psi_1 | (\delta V / \delta Q)_0 | \psi_2 \rangle$ . Ce dernier représente le mélange de deux fonctions d'ondes  $\psi_1$  et  $\psi_2$  du fait de l'interaction noyau-électron.

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

$$\begin{vmatrix} \Delta - E & aQ \\ aQ & -\Delta - E \end{vmatrix} = 0$$

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 représentée par la fonction  $W^+(Q)$ .

Lorsque l'interaction noyau-électron est suffisamment importante pour que  $a^2/\Delta > K$ , alors la configuration la plus stable, correspond à un système distordu car  $Q'' \neq 0$ . 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  $W^+(Q)$ , à une configuration distordue  $W(Q)$  par diminution de la température par exemple (Fig. I-3).

Les idées fondamentales émises précédemment peuvent être étendues au cas plus complexe des composés de structure perovskite tel  $ABO_3$  par exemple. La répartition des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour l'entité  $BO_3$  et leur peuplement électronique est donnée à la figure I-4. Le diagramme comprend :

- 6 O.M.  $\sigma$  liantes ( $\sigma^B$ ) de symétrie  $a_{1g}$ ,  $e_g$  et  $t_{1u}$  à caractère oxygène (2s et 2p)
- 6 O.M.  $\sigma$  anti-liantes ( $\sigma^{AB}$ ) de symétrie  $a_{1g}$ ,  $e_g$  et  $t_{1u}$  à caractère B ( $nd_x^2-y^2$ ,  $nd_z^2$ ,  $(n+1)s$  et  $(n+1)p$ )
- 3 O.M.  $\pi$  liantes ( $\pi^B$ ) et 3 O.M.  $\pi$  anti-liantes ( $\pi^{AB}$ ), de symétrie  $t_{2g}$
- 3 orbitales  $\pi$  non-liantes ( $\pi^{NB}$ ) de l'oxygène, dégénérées

Les électrons de valence 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  $2\Delta$  est défini à partir des niveaux des orbitales atomiques initiales  $E(nd_\pi)$  du cation B et  $E(2p_\pi)$  de l'oxygène [9, 10].

Les interactions vibroniques entraînent un mélange des orbitales  $\psi_{2p_x}$  et  $\psi_{nd_x}$ . La perturbation sur l'énergie liée au déplacement de l'atome B au voisinage de  $Q_x = Q_y = Q_z = 0$  est :

$$a = \langle \psi_{2p_x} | (\delta V / \delta Q)_0 | \psi_{nd_x} \rangle$$

Dans la phase de plus haute symétrie, l'atome B occupe le centre de symétrie de l'octaèdre, l'intégrale de recouvrement des orbitales  $\psi_{2p_x}$  et  $\psi_{nd_x}$  est nulle. Par contre, si l'atome subit un

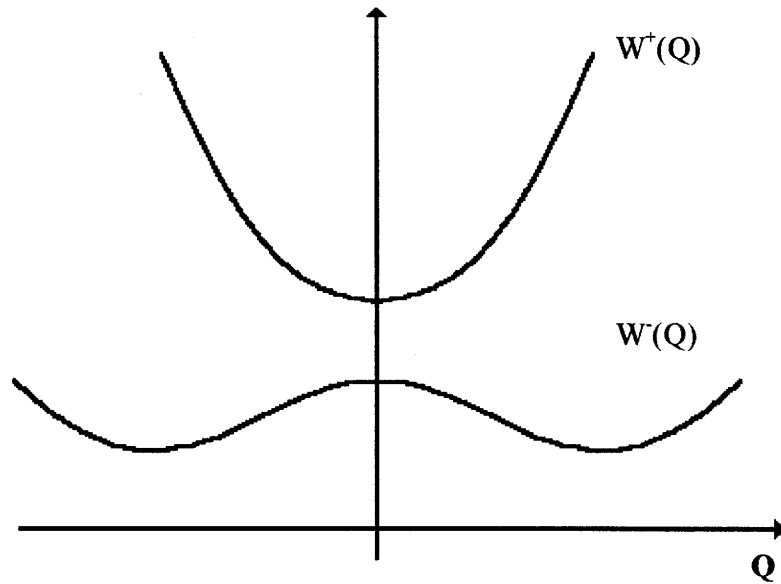


Fig. I-3 : Puits de potentiel d'un système à deux niveaux d'énergie.

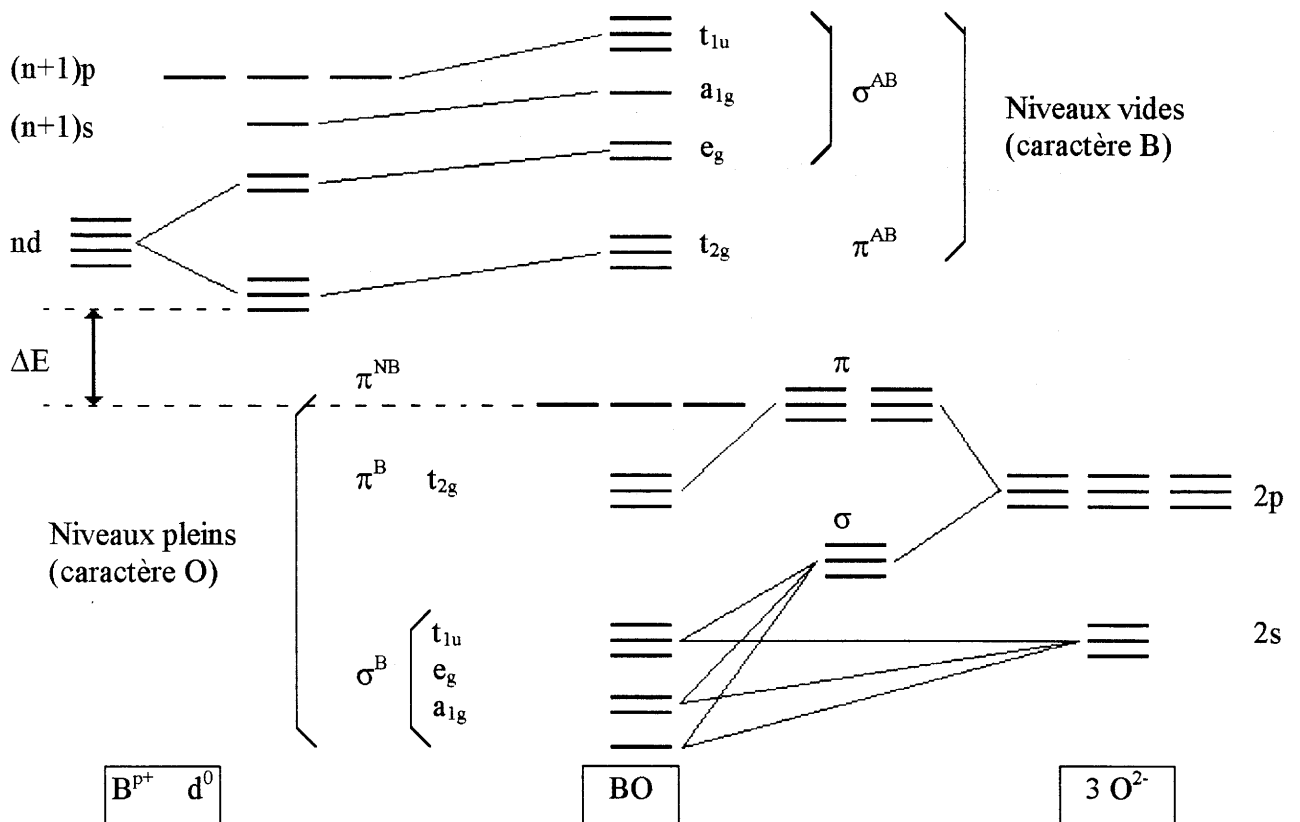


Fig. I-4 : Diagramme schématique des O.M. de la perovskite  $ABO_3$  (les liaisons A-O ne sont pas prises en compte [10])

déplacement suivant la direction de la liaison métal-ligande (selon l'axe  $O_y$ ), la symétrie diminue, le recouvrement des orbitales  $\psi_{2p_x}$  et  $\psi_{nd_x}$  est non nul et de nouvelles liaisons chimiques se forment. La perturbation sur l'énergie totale du système a pour expression :

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

où  $2\Delta = E(2p\pi) - E(nd\pi)$ ,  $Q_x$ ,  $Q_y$  et  $Q_z$  sont les déplacements atomiques et  $K$  est la constante de force harmonique.

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

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

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  $4a^2/\Delta < K$ , la surface de potentiel présente un minimum à  $Q_x = Q_y = Q_z = 0$ .
- Si  $4a^2/\Delta > K$ , la surface de potentiel  $W(Q_x, Q_y, Q_z)$  présente les extréma suivants :

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

2) 8 minima à  $|Q_x| = |Q_y| = |Q_z| = |Q_1| = \sqrt{8a^2 / K - \Delta^2 / 2a^2}$  dont l'énergie de stabilisation est  $E_{J.T.}^1 = 3(4a^2/K + K\Delta^2/4a^2 - 2\Delta)$ . L'atome B est déplacé selon l'une des directions  $\langle 111 \rangle$  du cube.

3) 4 minima à  $|Q_x| = |Q_y| \neq 0$  et  $|Q_z| = 0$ . L'atome B 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  $E_{J.T.}^2 = 2/3E_{J.T.}$ . L'atome B est déplacé selon la direction  $\langle 001 \rangle$ .

En d'autres termes l'interaction électron-noyau peut favoriser le déplacement de l'atome B hors du barycentre de l'octaèdre  $BO_6$  et être à l'origine du moment dipolaire. Les résultats obtenus sur un cluster peuvent être étendus au cristal

### I - C - 2. Transitions de phase dans les composés perovskite de type $ABO_3$

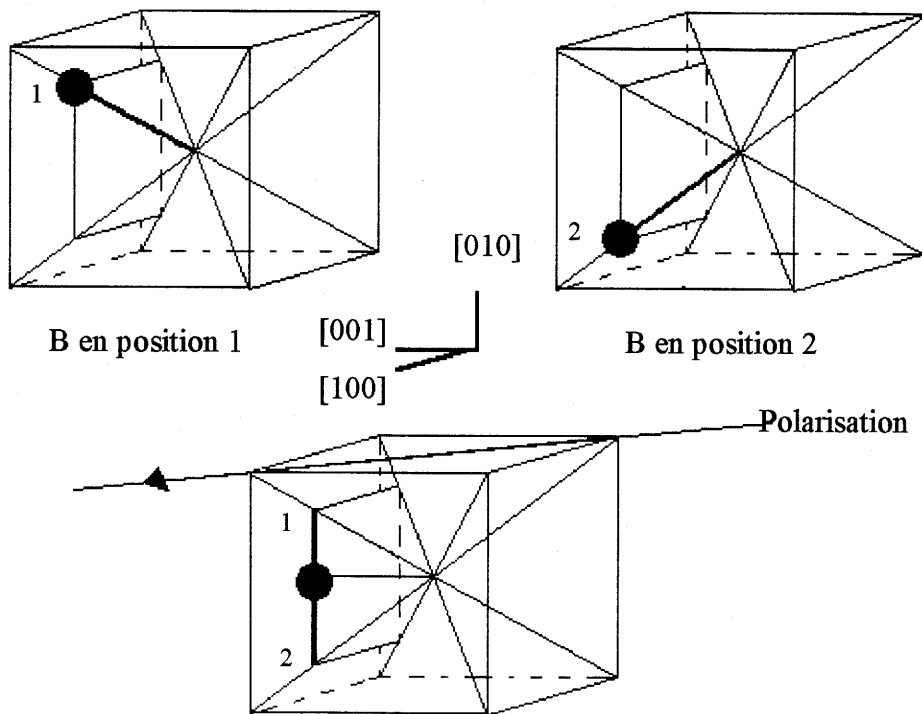
Les extrema décrits précédemment correspondent à une phase paraélectrique (phase cubique) ou à des phases ferroélectriques où la polarisation est selon les axes cubique [111] (phase rhomboédrique), [110] (phase orthorhombique) et [001] (phase quadratique).

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 rhomboédrique est parfaitement ordonnée. Les atomes B sont déplacés selon l'axe [111] du cube. Lorsque la température augmente, la barrière de potentiel séparant 2 positions sur l'axe [111] et  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  peut être franchie. L'occupation équiprobable (dynamique ou statistique) de ces deux puits de potentiel correspond macroscopiquement à un déplacement de l'atome B selon l'axe [110] (Fig. I-5). Le cristal subit aussi une transition de phases rhomboédrique-orthorhombique. Une augmentation plus importante de la température abaisse les barrières de potentiel séparant quatre puits sur les axes [111],  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[11\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . L'occupation équiprobable de ces quatre positions correspond macroscopiquement à un atome B 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 B

est alors au centre de l'octaèdre. Ceci conduit à la transition de phases quadratique-cubique (transition de phases ferroélectrique-paraélectrique).

Les transitions de phases sont de nature ordre-désordre à proximité de  $T_c$ . Elles sont liées aux sauts de l'atome B dans l'octaèdre d'un puits de potentiel à un autre ainsi qu'au phénomène coopératif (chaînes d'octaèdres distordus corrélées sur quelques mailles cristallisées) [11].

**Phase rhomboédrique**



**Phase orthorhombique**

Fig. I-5 : Déplacement de l'atome B en position (1) et en position (2).  
L'atome B est déplacé en moyenne dans la direction [110].

## I - D. Relaxation diélectrique

### I - D - 1. Mécanismes fondamentaux de polarisation

A l'échelle macroscopique, tout volume de matière est électriquement neutre : il y a compensation très exacte entre charges positives (noyaux) et charges négatives (électrons). A une échelle microscopique, il peut exister des molécules ou des groupements d'atomes dans les solides pour lesquels les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Globalement cette entité porte une charge électrique nulle, mais elle présente un moment dipolaire non nul appelé moment permanent.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un 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 extérieur de fréquence variable. De manière générale, la polarisation totale d'un diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes (Fig. I-6) :

$$P = P_e + P_i + P_d + P_c$$

#### I - D - 1 - a. La polarisation électronique : $P_e$

La polarisation électronique est due à la déformation des nuages électroniques dans un champ électrique appliqué. Sous l'action d'un champ appliqué le noyau des atomes et le centre de gravité des électrons se déplacent en sens inverse, permettant d'assimiler chaque atome à un petit dipôle. La polarisation correspondante est cependant faible, les déplacements restant très faibles. Ce mécanisme s'établit en un temps très court et reste actif jusqu'aux fréquences optiques ( $\approx 10^{15}$  Hz).

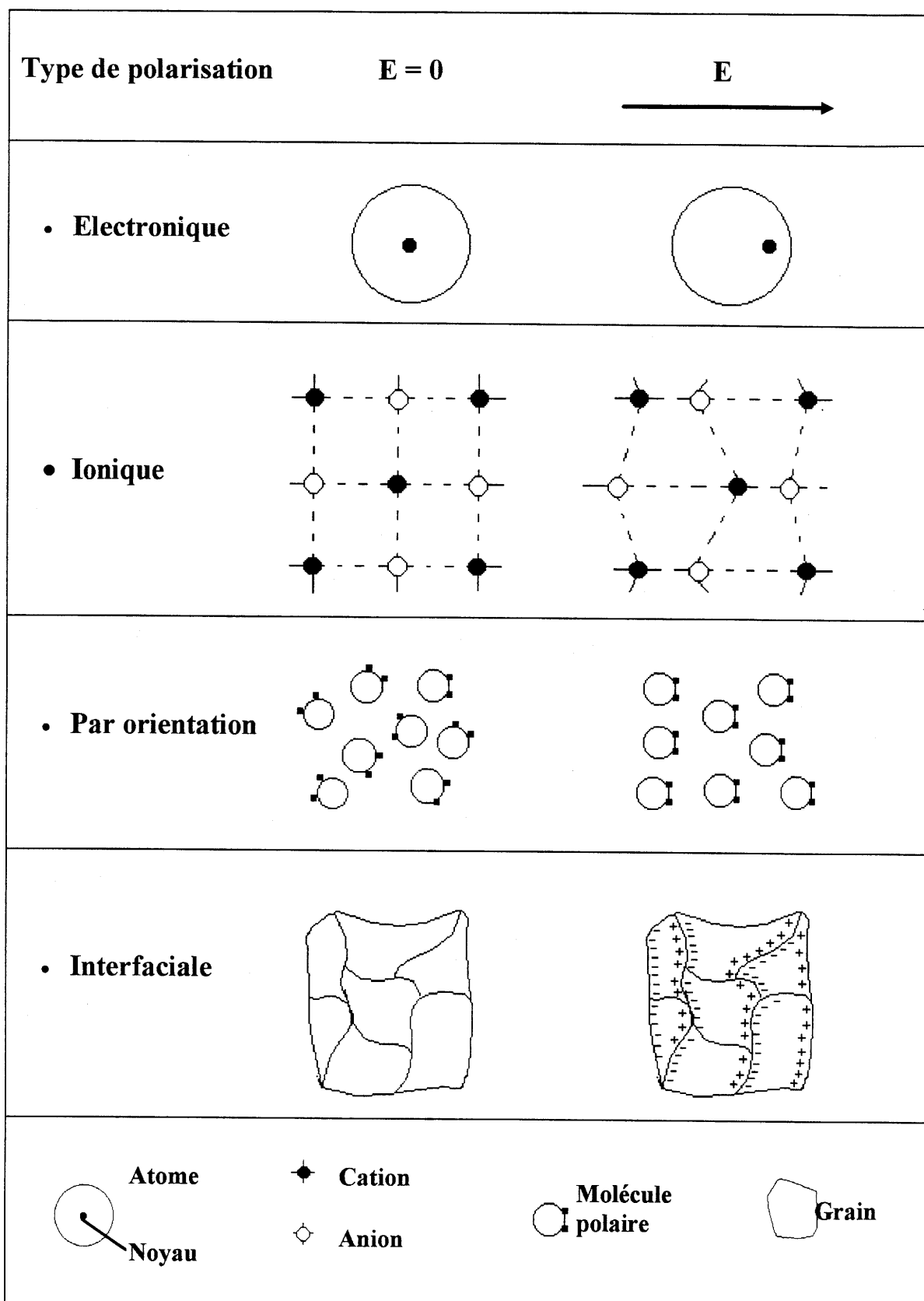


Fig. I-6 : Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.



**I - D - 1 - b. La polarisation ionique :  $P_i$** 

La polarisation ionique correspond au même phénomène intéressant cette fois les ions eux-mêmes. Toutefois, les ions étant plus gros et donc moins mobiles dans le solide que les électrons, cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses ( $\approx 10^{11}$  Hz).

En ce qui concerne les contributions électroniques et ioniques, les charges se comportent comme des oscillateurs harmoniques. En effet, après suppression du champ, les charges rejoignent leurs positions d'équilibre en effectuant des oscillations dont l'amplitude est fonction des forces d'amortissement du milieu. La dispersion diélectrique qui résulte de ces deux mécanismes de polarisation est alors une courbe de résonance. La polarisation correspondant à  $P_e + P_i$  dépend essentiellement de la composition et est pratiquement indépendante de la température.

**I - D - 1 - c. La polarisation par orientation :  $P_d$** 

En l'absence d'un champ électrique, les dipôles du milieu sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement au champ. Il en résulte un moment dipolaire global. Ce type de mécanisme de polarisation se manifeste à des fréquences voisines de  $10^8$  Hz.

**I - D - 1 - d. La polarisation par charges d'espace :  $P_c$** 

La polarisation par charges d'espace n'est pas intrinsèque à tout matériau. Elle n'intervient que lorsqu'une contamination ou des irrégularités aux interfaces de la céramique (polycristalline par définition) engendrent des charges d'espace partiellement mobiles sous champ électrique. Ce type de polarisation se trouve comme pour la polarisation d'orientation à des fréquences inférieures à  $10^{10}$  Hz.

Les contributions  $P_d$  et  $P_e$  correspondent aux mouvements des dipôles dans un champ de force visqueux. Les dispersions diélectriques associées à ces deux mécanismes sont des relaxations.

### I - D - 2. Permittivité et courbes de relaxation

Chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un champ de fréquence variable  $f$  est appliqué, la polarisation du matériau varie avec  $f$ . Quand la fréquence croît, le nombre de mécanismes participants à la polarisation dynamique diminue. Aux fréquences très élevées, il ne subsiste que la contribution de la polarisation électronique ( $P_e = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E$ ). Il se produit aussi une diminution de  $\epsilon'_r$  quand la fréquence augmente (Fig. I-7). Chaque mécanisme de polarisation est caractérisé par une fréquence critique  $f_r$  à laquelle le déphasage entre  $P$  et  $E$  d'une part, et les pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta = \epsilon''_r/\epsilon'_r$ ) d'autre part, sont maximaux. Au-delà de cette fréquence, la période de  $E$  devient petite par rapport au temps de relaxation  $\tau$  ( $\tau = 1/f_r$ ) ; l'orientation des dipôles n'est plus influencée par  $E$  et demeure aléatoire. Les pertes s'annulent alors.

Dans le cas d'une relaxation, l'évolution de la permittivité avec la fréquence peut être décrite par la loi de Debye (Fig. I-8):

$$\epsilon^*_r = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau}$$

avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $\epsilon'_s$  la permittivité statique et  $\epsilon'_\infty$  la permittivité infinie

En séparant les parties réelle et imaginaire, nous obtenons :

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

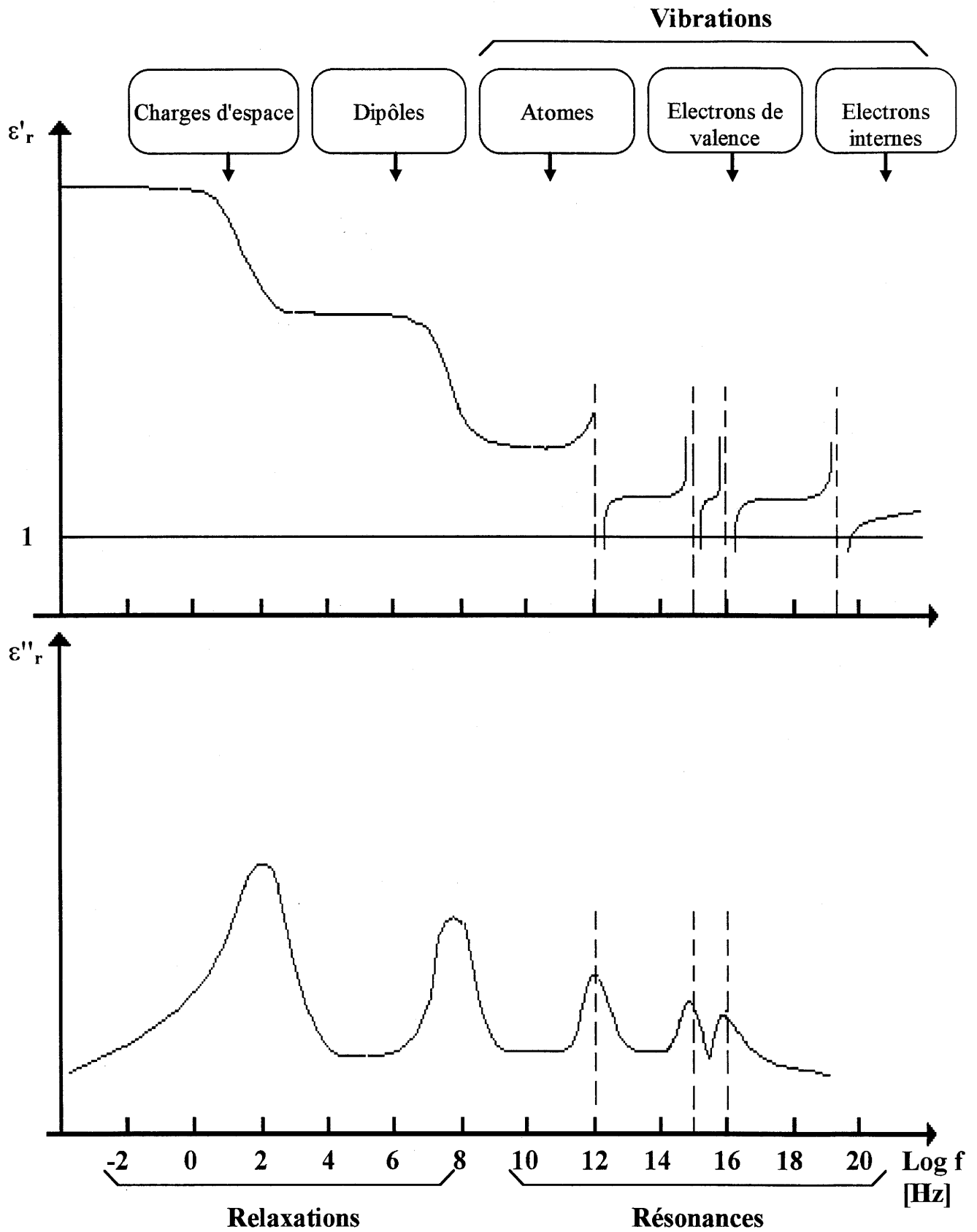


Fig. I-7 : Variation de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  en fonction de la fréquence.

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Le diagramme d'Argand,  $\varepsilon''_r = f(\varepsilon'_r)$ , est une représentation intéressante dans la mesure où toutes les informations sont regroupées en un seul graphe. La courbe obtenue est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses au point  $(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) / 2$  (Fig. I-8). La dispersion diélectrique  $\Delta\varepsilon'_r = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$  est alors obtenue par extrapolation à fréquence nulle ( $f \ll f_r$ ) pour  $\varepsilon'_s$  et à fréquence infinie ( $f \gg f_r$ ) pour  $\varepsilon'_\infty$ .

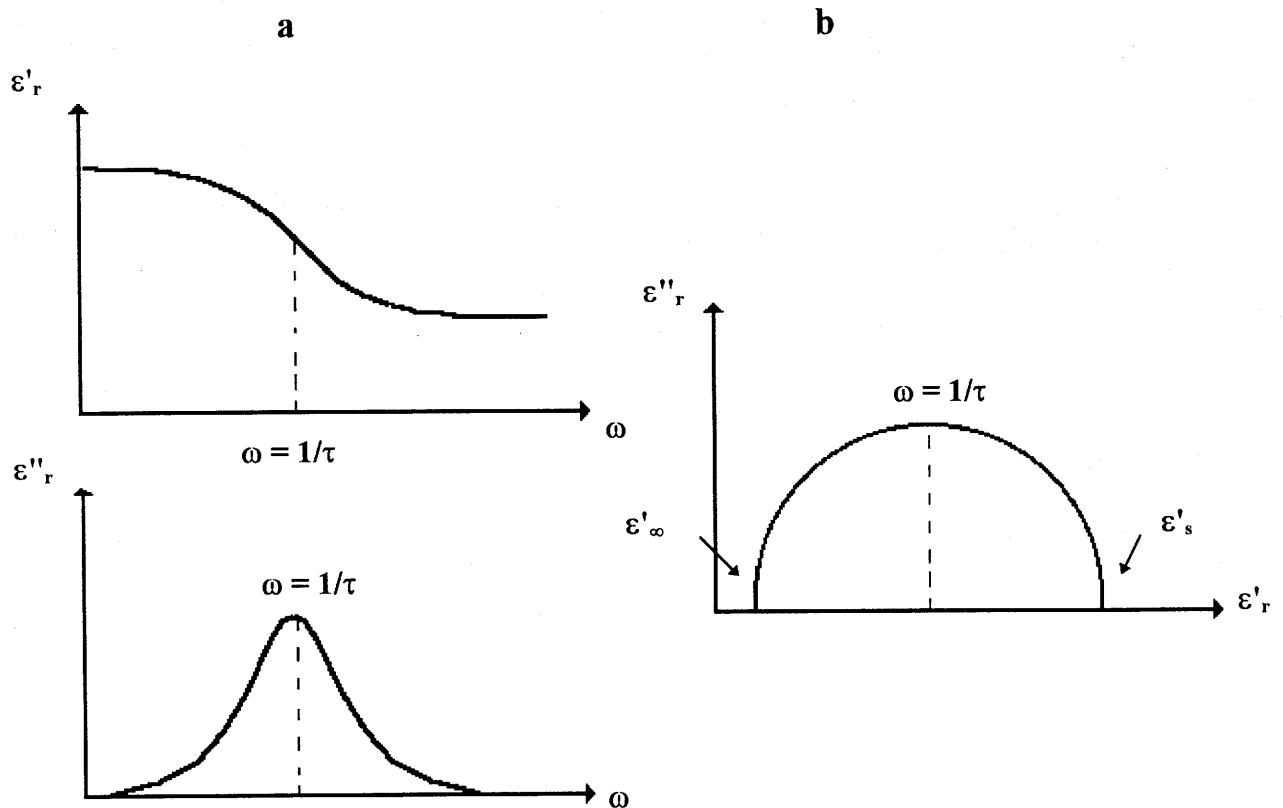


Fig. I-8 : Loi de Debye a) Variations de  $\varepsilon'_r$  et  $\varepsilon''_r$  en fonction de la fréquence.  
b) Diagramme d'Argand  $\varepsilon''_r = f(\varepsilon'_r)$ .

A une température définie, les paramètres de la relaxation de Debye ( $\Delta\varepsilon'$  et  $\tau$ ) sont liés aux caractéristiques locales du dipôle. En effet,  $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$  est corrélé au moment de chacun des dipôles ainsi qu'à leur nombre N par la relation de Langevin :

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty = \frac{Nnp^2}{3\varepsilon_0 kT}$$

où  $\varepsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , p est le moment dipolaire microscopique.

De même,  $\tau$  est lié à la barrière d'énergie E séparant deux positions équivalentes du dipôle (modèle simple du double puits de potentiel). L'atome oscille autour de sa position d'équilibre à la fréquence  $\omega_0 / 2\pi = 1/\tau_0$  puis acquiert une énergie suffisante pour franchir la barrière d'énergie E. Dans le cadre de la statistique de Boltzman,  $\tau$  est de la forme :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E}{kT}$$

La validité de la loi de Debye suppose la condition de non-interaction entre dipôles et donc l'existence d'un temps de relaxation unique. En réalité, la plupart des systèmes présentent un comportement différent de celui décrit par Debye. Il est donc nécessaire de prendre en compte une éventuelle interaction entre les dipôles ou encore un effet de conductivité afin d'adapter le modèle à la réalité expérimentale.

### I - D - 3. Ecart à la loi de Debye

#### I - D - 3 - a. La loi de Cole-Cole

Une corrélation peut exister entre les mouvements des dipôles, les interactions dipôle-dipôle ne sont alors plus négligeables. Afin de rendre compte de l'écart à la loi de Debye, une expression plus générale de la permittivité est donnée par la loi de Cole-Cole :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty' + \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

avec  $0 \leq \alpha \leq 1$  où  $\alpha$  représente la distribution des temps de relaxation ; il peut être interprété comme un facteur de dispersion autour de la valeur moyenne des temps de relaxation [12]. Une valeur nulle de  $\alpha$  correspond alors à un temps de relaxation unique conformément à l'équation de Debye.

La représentation sur le diagramme d'Argand  $\varepsilon_r'' = f(\varepsilon_r')$  correspond ici à un arc de cercle (Fig. I-9). L'angle que fait l'axe des abscisses avec un rayon du cercle correspondant et aboutissant au point  $(\varepsilon_\infty', 0)$  ou  $(\varepsilon_s', 0)$  est  $\alpha\pi / 2$ .

#### I - D - 3 - b. La loi de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty' + \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{(1 + j\omega\tau)^\beta}$$

avec  $0 \leq \beta \leq 1$ . La courbe  $\varepsilon_r'' = f(\varepsilon_r')$  correspondante a la forme d'une demi-poire dont la partie basses fréquences est perpendiculaire à l'axe des abscisses (Fig. I-10) [13].

#### I - D - 3 - c. Influence de la conductivité électrique

Pour certains matériaux, la réponse diélectrique peut être influencée, à fréquence relativement basse, par l'existence d'une conductivité statique  $\sigma_s$ . La représentation sur le diagramme d'Argand est alors une droite verticale perpendiculaire à l'axe des abscisses (Fig. I-11). Par ailleurs, lorsque les porteurs de charges interagissent avec le réseau cristallin, la

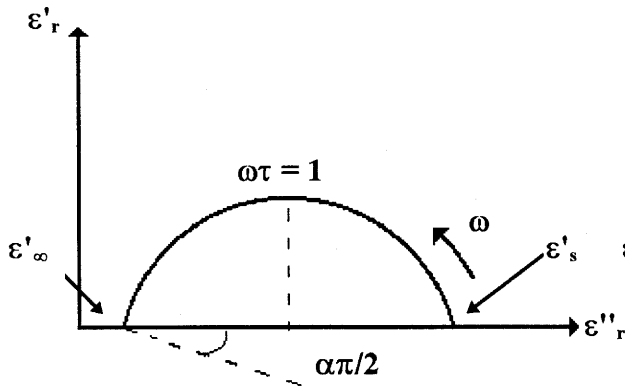


Fig. I-9 : Diagramme d'Argand  $\epsilon'_r = f(\epsilon'_r)$ .  
Loi de Cole-Cole.

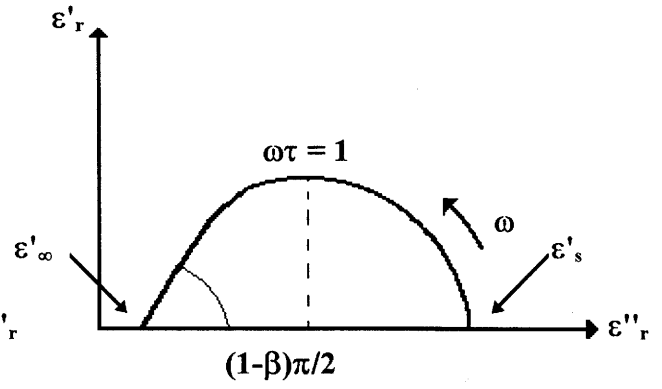


Fig. I-10 : Diagramme d'Argand  $\epsilon'_r = f(\epsilon'_r)$ .  
Loi de Davidson-Cole.

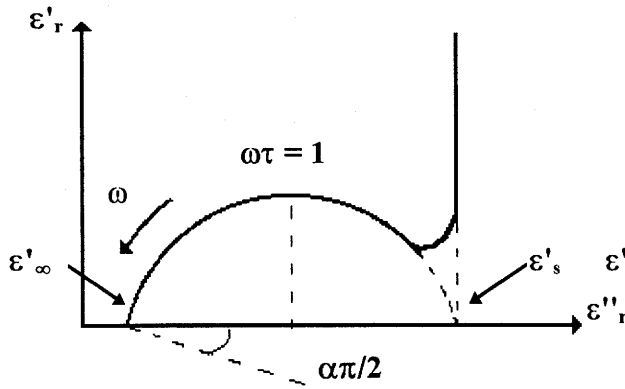


Fig. I-11 : Effet de la conductivité statique  $\sigma_s$

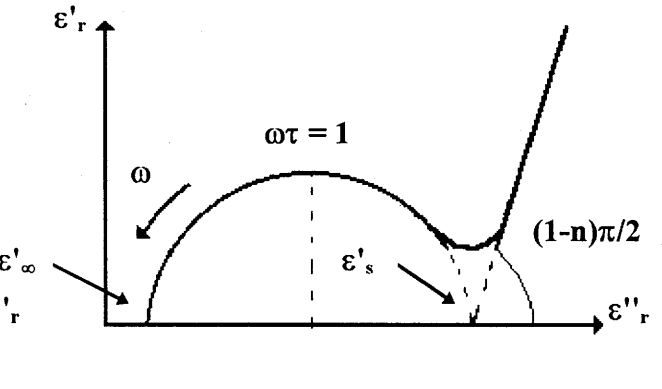


Fig. I-12 : Effet de la conductivité  $\sigma(\omega) \propto \omega^n$

conductivité varie avec la fréquence et peut être décrite par une loi de puissance de la forme  $\omega^n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ). Il s'ensuit une variation de  $\varepsilon'_r$  avec la fréquence et une variation de  $\varepsilon''_r$  selon l'expression  $\varepsilon''_r \propto A \omega^{n-1}$ . Le diagramme d'Argand laisse alors apparaître une droite inclinée d'un angle  $(1-n)\pi / 2$  par rapport à l'axe des réels (Fig. I-12).

### **I - E. Ferroélectriques classiques et relaxeurs : deux types de comportement**

Une classification des matériaux ferroélectriques de type perovskite entre autres, basée sur les caractéristiques de la transition et sur les diverses propriétés qui lui sont associées permet de distinguer deux familles de composés :

- les ferroélectriques classiques qui présentent généralement une transition de phases brutale (premier ordre) ou relativement brutale (second ordre). Ce sont pour la plupart des perovskites simples  $ABO_3$  et certaines solutions solides dérivées.
- les relaxeurs ferroélectriques, caractérisés par une transition de phase diffuse. Il s'agit en particulier de certaines perovskites complexes à base de plomb pour lesquelles le site B est occupé par deux types d'atomes :  $Pb(B', B'')O_3$ .

De nombreuses études concernant en particulier les composés  $BaTiO_3$  et  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$  ont permis d'établir cette distinction. Les différences de comportement les plus marquantes sont ici abordées de façon générale afin de mettre en valeur les caractéristiques propres à chacune de ces deux familles (Fig. I-13).

#### **I - E - 1. Permittivité et pertes diélectriques**

##### **I - E - 1 - a. Comportement en température**

La courbe  $\varepsilon'_r = f(T)$  d'un ferroélectrique classique présente un maximum étroit à la température de Curie  $T_c$  où se produit la transition ferroélectrique-paraélectrique. En-dessus de  $T_c$ , la constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss.



**Relaxeur**

**Ferroélectrique classique**

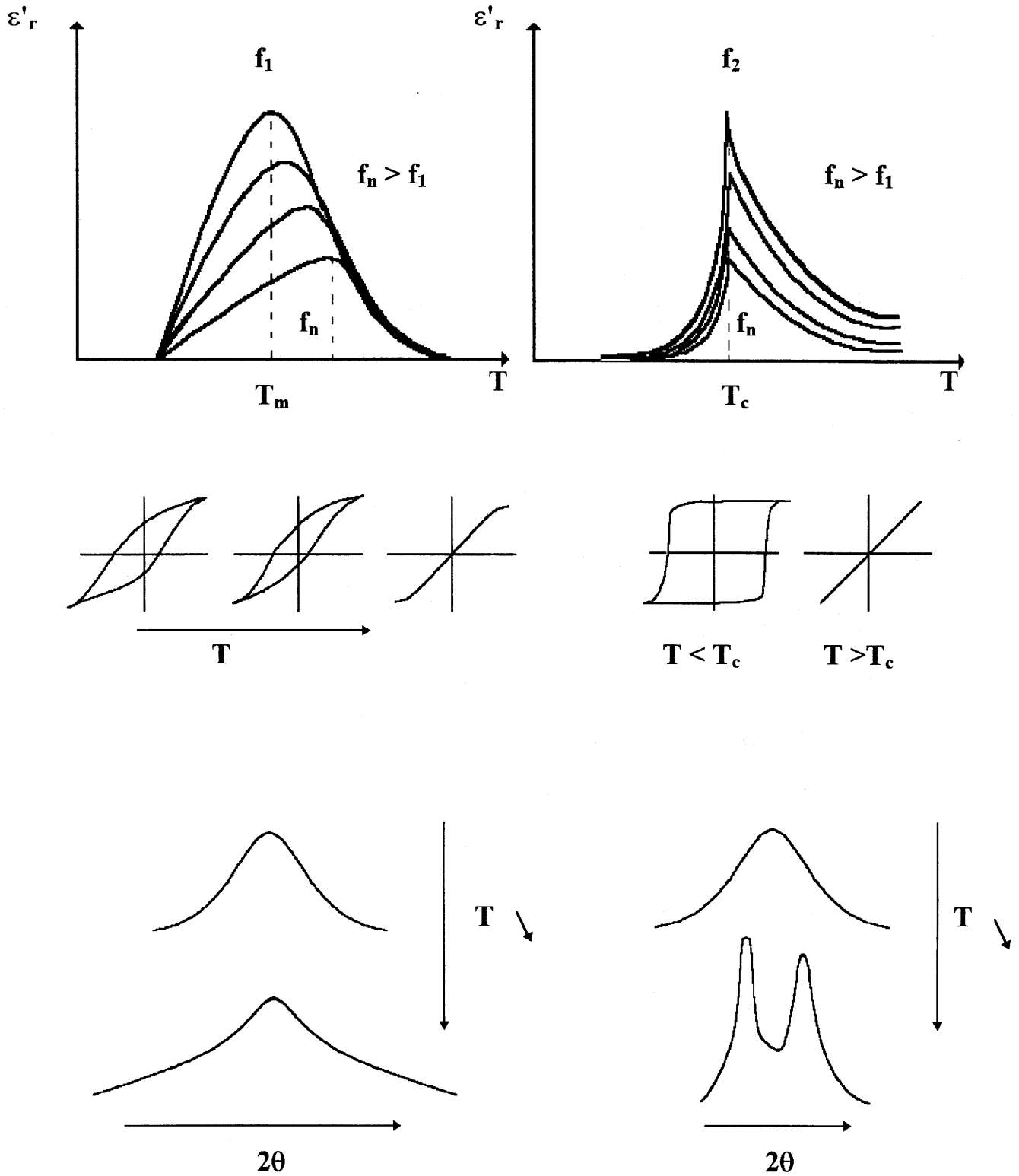


Fig. I-13 : Relaxeur et ferroélectrique classique : deux types de comportement.

Les relaxeurs sont caractérisés par des valeurs élevées de  $\epsilon'_r$  dans une gamme de température relativement large. De ce fait, le maximum diffus de  $\epsilon'_r$  ne traduit pas un changement net entre les phases polaire et non polaire. La loi de Curie-Weiss ne permet plus de décrire la permittivité réelle à haute température. Une expression plus générale est utilisée dans laquelle un paramètre  $\gamma$  est introduit :

$$\frac{1}{\epsilon'_r} = \frac{1}{\epsilon'_{r,\max}} + A(T - T_m)^\gamma$$

où  $T_m$  sera défini à la section I - E - 1 - b. Ce facteur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition. Sa valeur est égale à 2 pour un comportement diffus idéal, à 1 pour un ferroélectrique classique [14]. L'évolution des pertes diélectriques fait également apparaître un pic large.

### **I - E - 1 - b. Comportement en fréquence**

Le maximum de  $\epsilon'_r$  dans un ferroélectrique classique se situe à la température de Curie quelle que soit la fréquence de mesure. En revanche, pour un relaxeur, le maximum obtenu se déplace vers des températures supérieures lorsque la fréquence augmente. Ainsi le terme de température de Curie n'est plus approprié ; le terme  $T_m$  (température du maximum de permittivité obtenue à basse fréquence) semble mieux adapté et sera donc utilisé par la suite. La température du maximum de  $\text{tg}\delta$  se déplace en fréquence de manière comparable.

### **I - E - 2. Evolution des cycles d'hystérésis**

Le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique à  $T_c$  se traduit par la disparition plus ou moins brutale du cycle d'hystérésis polarisation - champ électrique dans un ferroélectrique classique.

L'existence d'un cycle dans la phase polaire confirme le caractère ferroélectrique des relaxeurs ferroélectriques. La polarisation sous champ électrique présente toutefois une toute autre évolution en température. Les cycles d'hystérésis relativement larges à basse température dégènerent progressivement lorsque la température augmente. Cependant, des cycles très minces (faible polarisation rémanente) peuvent encore être observés bien au-delà de  $T_m$  [15]. La courbe  $P = f(E)$  ne devient réellement une droite qu'à beaucoup plus haute température ( $T \gg T_m$ ). Ainsi la polarisation spontanée ne disparaît pas à  $T_m$ . Par analogie avec la transition diffuse, le passage vers la phase non polaire semble effectivement se produire de façon progressive.

### I - E - 3. Evolution des diagrammes de diffraction X

L'éclatement de certaines familles de raies de diffraction traduit l'existence d'une distorsion structurale. Lors d'une transition classique, de faibles déplacements atomiques peuvent provoquer un abaissement de la symétrie conduisant ainsi à l'existence d'une phase distordue en-dessous de  $T_c$ .

Pour les relaxeurs le diagramme de diffraction des rayons X à  $T_m$  ne présente aucune anomalie macroscopique susceptible de refléter une distorsion du réseau. Par contre une augmentation progressive de la largeur à mi-hauteur des raies est observée lorsque la température diminue [14].

La caractéristique commune aux divers composés perovskites de type relaxeur est l'occupation du site B du sous-réseau cationique par au moins deux cations différents ( $B'$ ,  $B''$ ). La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Cet agencement dépend de divers critères tels que la taille et la charge des cations, la valeur du rapport  $B'/B''$  ou encore la taille du cation en site A. Le modèle proposé par Smolenski met en évidence la relation entre le caractère diffus de la transition et l'existence des fluctuations de

compositions provenant de l'ordre partiel ou total entre les cations B' et B" [16]. Ainsi, la présence de régions hétérogènes dans le matériau conduirait à une dispersion des températures de transitions locales. L'existence sur une large gamme de température d'un mélange de phases polaire et non polaire expliquerait le caractère diffus de la transition. La valeur de  $T_m$  à basse fréquence peut être considérée comme une température de Curie moyenne. L'ordre local qui peut exister dans ces perovskites complexes confère à ces matériaux une nanostructure particulière. L'échelle de ces inhomogénéités chimiques est bien sûr un facteur déterminant dont va dépendre l'évolution des propriétés physiques.

## **I - F. Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique**

### **I - F - 1. Généralités**

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées "domaines" séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisation des différents domaines (Fig. I-14).

Dans un cristal, les parois de domaines constituent des macles d'un type particulier. Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin. Celui-ci reste continu à travers une paroi bien qu'il soit distordu au niveau de celle-ci. En dépit de cette continuité la direction des axes cristallins peut varier lors du passage à travers la paroi. Lorsque deux types de domaines ont des directions de polarisation différentes, l'orientation de la paroi entre ces deux domaines est telle que l'énergie libre soit minimale. La direction stable de la paroi correspond alors généralement à la bissectrice extérieure de l'angle des directions de polarisation (Fig. I-14) [17].

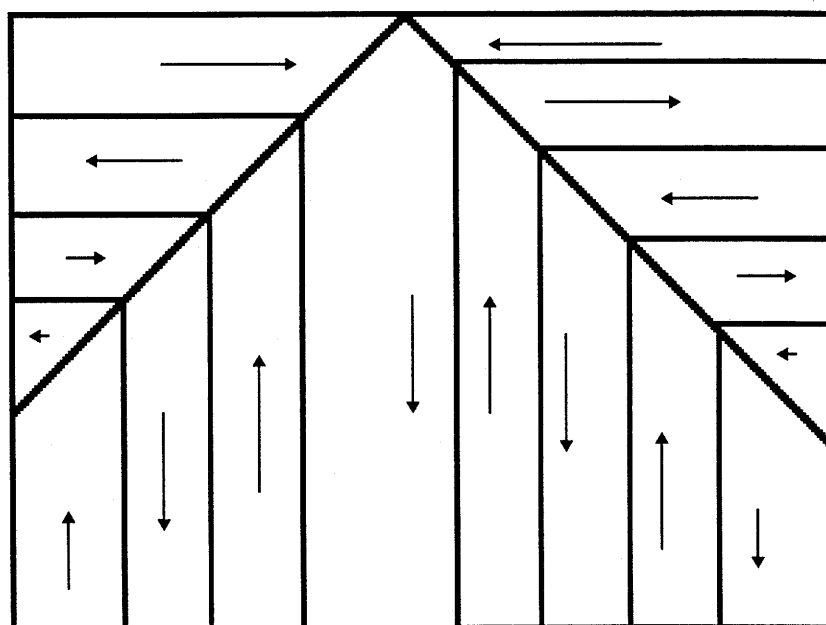


Fig I-14 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

### I - F - 2. Les parois permises dans un cristal

Dans un cristal ferroélectrique-ferroélastique, l'existence des domaines est due aussi bien aux différents états de polarisation qu'à l'existence d'une déformation spontanée. Fousek et Janovec démontrent qu'il est possible de mettre en évidence dans un cristal les différentes parois permises, par des considérations mécaniques [18]. Les parois sont de trois types :

- paroi  $W_{\infty}$  dont l'orientation suivant un plan perpendiculaire à la direction de polarisation est arbitraire,
- paroi  $W_f$  correspondant à des plans cristallographiques,
- paroi  $S$  dont l'orientation varie avec les valeurs de  $b_{ijk}$ ,  $Q_{ijkl}$  et  $P$ , qui sont respectivement les coefficients des tenseurs piézoélectrique, électrostrictif et la valeur de la polarisation.

## Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] V. L. Ginzburg, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **19**, (1949), 36.
- [2] A. F. Devonshire, *Phil. Mag.*, **42**, (1951), 1055.
- [3] V. L. Ginzburg, *Fiz. Tverd. Tela*, **2**, (1960), 2031.
- [4] P. W. Anderson, *Physics of Dielectrics*, ed. by G. I. Skanavi, K. V. Filippova, Proc. 2<sup>nd</sup> All-Union Conf. Phys. Dielectrics, Novembre 1958 (Acad. Sci. URSS, Moscou 1960), p.290.
- [5] W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, (1959), 412.
- [6] K. Sinka and A. Sinka, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **2**, (1964), 91.
- [7] G. C. Shukla and R. P. Shinka, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, (1966), 1837.
- [8] N. N. Kristoffel and P. I. Konsin, *Phys. Stat. Sol.*, **21**, (1967), K39.
- [9] I. B. Bersuker, *Phys. Letters*, **20**, (1966), 589.
- [10] J. Ravez, M. Pouchard and P. Hagemuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1107.
- [11] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.*, **6**, (1968), 715.
- [12] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, (1941), 341.
- [13] D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, (1951), 1484.
- [14] E. Husson and A. Morell, *Key Engineering Materials*, **68**, (1992), 217.
- [15] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, (1987), 241.
- [16] G. Smolenskii and A. Agranoskaya, *Sov. Phys. Solid State*, **1**, (1960), 1429.
- [17] J. C. Burfoot, *Ferroelectric : an introduction to the physical principles*, Van North Holland Co Ltd London, 1.
- [18] J. Fousek and V. Janovec, *J. Appl. Phys.*, **40**, (1969), 135.

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



## II - A. Notions élémentaires sur les céramiques

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

Pesée → Mélange → Chamottage → Broyage → Mise en forme → Brûlage des liants → Frittage

Les différentes étapes de la technologie céramique vont être décrites de manière succincte.

### III - A - 1. Le mélange

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

### III - A - 2. Le chamottage

Le but de cette opération est multiple. Elle permet de décomposer les hydroxydes, carbonates, nitrates, ... Sans ce chamottage les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient ainsi influencer défavorablement la microstructure de la céramique

(fêlures, bulles, ...). D'autre part, pendant le chamottage, la réaction entre les constituants se produit partiellement ou entièrement.

### **III - A - 3. Le broyage**

Cette étape conduit à l'obtention de grains fins. Elle peut être effectuée en même temps que le mélange et peut se faire également en milieu sec ou humide. Le broyage sert également à ajuster la surface spécifique du matériau. La porosité intergranulaire est supprimée. Les grains sont réduits par broyage à la taille voulue. Cette technique ne permet pas cependant d'obtenir une granulométrie inférieure au  $\mu\text{m}$ .

### **III - A - 4. La mise en forme**

La forme de la céramique dépendra de l'usage désiré. La mise en forme peut être faite soit à partir d'une barbotine par coulage dans un moule, soit à partir de matériau pulvérulent par pressage isostatique avec ou sans liant organique.

### **III - A - 5. Le brûlage des liants**

Les pièces sont traitées dans un four bien ventilé à température suffisante pour éliminer le liant. Le temps de montée en température doit être suffisamment lent pour que tout le liant soit éliminé et surtout pour éviter la formation de particules carbonées.

### **III - A - 6. Le frittage**

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

Il a deux effets :

- une densification par diminution de la porosité,
- une croissance de grains.

Dans la pratique, c'est une opération industrielle utilisée afin d'optimiser une ou plusieurs propriétés physiques bien déterminées : résistance mécanique, forte constante diélectrique, perméabilité élevée, coefficients piézoélectriques, ...

## II - B. Analyse radiocristallographique

Cette méthode permet de déterminer la nature du type structural des matériaux et de révéler la présence éventuelle 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  $K_{\alpha}$  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  $2\theta$  et à température ambiante.

## II - C. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'excitation locale de l'échantillon, par un étroit faisceau d'électrons, provoque par interactions élastiques et inélastiques des électrons, diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, électrons Auger, ... Les différents types d'images de la surface de l'objet balayée par la microsonde électronique sont obtenus en sélectionnant un signal secondaire particulier.

Les électrons primaires subissant des diffusions suffisantes pour revenir vers la surface constitueront les électrons rétrodiffusés. La rétrodiffusion est proportionnelle au numéro atomique ; la détection d'électrons rétrodiffusés permet d'avoir une image de la microstructure par contraste chimique.

Au cours de leur trajectoire dans l'échantillon, les électrons primaires peuvent éjecter des électrons initialement liés aux atomes du solide. Ces électrons secondaires sont émis à la

surface en subissant des collisions élastiques et/ou inélastiques. Ceux-ci vont nous permettre de connaître la microstructure de l'échantillon.

L'examen micrographique des céramiques est réalisé sur une surface brute de rupture à l'aide d'un microscope à balayage JEOL JSM-840A. La surface des échantillons isolants est préalablement recouverte d'une fine couche métallique conductrice.

## **II - D. Dilatométrie**

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

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

## **II - E. Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle permet de détecter des phénomènes thermiques (transitions de phases, points de fusion par exemple) et d'en préciser les températures correspondantes. La microcalorimétrie permet en outre, de déterminer l'enthalpie et l'entropie des phénomènes thermiques. Les travaux sont effectués à l'aide de nacelle d'aluminium ouverte : les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## **II - F. Etudes optiques en lumière polarisée**

### **II - F - 1. Utilisation du microscope polarisant**

Le microscope polarisant (Leitz Ortholux II Pol) dérive d'un microscope courant par adjonction de deux dispositifs polarisants de part et d'autre de l'échantillon. Le polariseur (P)

est placé en monture tournante devant le condenseur entre la source lumineuse et l'échantillon. L'analyseur (A) se trouve au-dessus de la platine du microscope entre l'échantillon et l'oculaire.

Le microscope étant situé devant l'observateur et orienté "Nord-Sud", le polariseur ne laisse passer que les ondes lumineuses dont la direction de vibration est dans un plan vertical "Est-Ouest". Le plan de passage des ondes lumineuses dans l'analyseur est orienté "Nord-Sud". En l'absence d'objet biréfringent ou lorsque l'un des axes de l'indicatrice du cristal est parallèle à la direction de vibration de l'analyseur ou du polariseur, le champ visuel reste obscur (analyseur et polariseur croisés). Dans le cas habituel, le cristal est observé de façon à le placer au maximum d'éclairement : une des branches de son indicatrice (projection de deux axes de l'ellipsoïde des indices sur le plan d'observation) est orientée "Nord Est- Sud Ouest", c'est-à-dire à  $45^\circ$  de la position précédente.

## II - F - 2. Mesure de la biréfringence

La répartition dans l'espace des indices d'un cristal biréfringent est caractérisée par son ellipsoïde des indices. Les axes de cet ellipsoïde sont parallèles aux axes de symétrie du cristal. Pour les cristaux de symétrie triclinique, monoclinique et orthorhombique il s'agit d'un ellipsoïde généralisé, dont les trois axes principaux ont des longueurs différentes. Il existe dans ce cas deux sections circulaires de l'ellipsoïde donc, deux axes optiques : ces cristaux sont dits biaxes. Pour les systèmes plus symétriques dits uniaxes (quadratique, trigonal et hexagonal) l'ellipsoïde est de révolution autour de l'axe optique.

La section de l'ellipsoïde par le plan d'observation est donc en général une ellipse dont les demi-axes  $n_o$  et  $n_e$  définissent les indices ordinaire et extraordinaire du cristal dans le plan d'observation. L'orientation de l'ellipse est déterminée au moyen de lames compensatrices introduisant un retard de  $\frac{1}{4}$  d'onde ou de 1 onde dans le faisceau analysé. Il peut ainsi apparaître une différence de coloration entre deux domaines ferroélastiques adjacents. La

détermination de la position des axes optiques se fait par observation de figures d'interférences en lumière convergente.

La mesure précise de la valeur de la biréfringence  $\Delta n = n_o - n_e$  est réalisée au moyen d'un compensateur à lame basculante de type BEREK. La différence de marche entre les rayons ordinaire et extraordinaire est  $\Gamma = e \cdot \Delta n$ , où  $e$  est l'épaisseur du cristal mesurée au comparateur. L'échantillon est orienté de telle façon que son axe lent soit perpendiculaire à l'axe lent du compensateur. Un filtre interférentiel sélectionne une radiation verte ( $\lambda = 543 \text{ nm}$ ). Malgré la forte différence entre les fréquences correspondantes, un rapprochement peut être fait entre les valeurs des indices principaux et celles des constantes diélectriques ( $\epsilon'_\infty = \sqrt{n}$ ). Dans le cas de matériaux ferroélectriques, le plus grand indice est généralement selon l'axe polaire pour lequel la valeur de  $\epsilon'_\infty$  est aussi la plus élevée.

L'évolution thermique de  $\Delta n$  subit comme celle de  $\epsilon'_\infty$  des discontinuités lors des transitions. Une platine chauffante permet de faire varier la température du cristal de 300 à 900 K.

## II - G. Caractérisations diélectriques

### II - G - 1. Mesures diélectriques basses fréquences ( $10^2 - 3 \times 10^5 \text{ Hz}$ )

#### II - G - 1 - a. Principe

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur automatique d'impédance Wayne-Kerr 6425 entre  $10^2 \text{ Hz}$  et  $3 \times 10^5 \text{ Hz}$ . Les faces parallèles de l'échantillon sont recouvertes d'électrodes conductrices d'or ou de platine par pulvérisation cathodique afin de former un condensateur plan. Les valeurs des permittivités réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  des céramiques ou des cristaux sont déduites des mesures de capacité et du facteur de pertes  $\text{tg} \delta$  :

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{\varepsilon_0} \frac{e}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon''_r = \varepsilon'_r \operatorname{tg} \delta$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $S$  est la surface des électrodes en regard et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon. La capacité parasite  $C_p$  due aux électrodes et aux câbles de mesure peut être compensée en effectuant préalablement des étalonnages en circuit ouvert puis en court-circuit.

### II - G - 1 - b. Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique. L'ensemble est situé à l'intérieur d'un tube en silice qui permet de réaliser les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Un piège à azote liquide, dont le but est d'éliminer toute trace d'humidité, complète l'ensemble du système. Pour les mesures en température, une résistance chauffante entoure la cellule de mesure. Pour les températures inférieures à l'ambiante, le système peut être plongé dans un bain d'azote liquide. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ( $0,1$  à  $5 \text{ K.min}^{-1}$ ) sont programmées grâce à un régulateur EURO THERM 818. L'acquisition des données et le calcul des permittivités sont assurés par un micro-ordinateur.

### II - G - 2. Mesures hautes fréquences ( $10^6$ - $10^9$ Hz)

Le principe général des mesures hautes fréquences [HF] fera l'objet du chapitre V.

**CHAPITRE III**  
**PREPARATION DES MATERIAUX**



### III - A. Elaboration des céramiques

L'élaboration de céramiques de composition  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$  [KTN] avec  $x = 0,3; 0,4; 0,7$  ayant déjà fait l'objet d'études récentes, nous n'étudierons dans cette partie que l'élaboration des céramiques de composition  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  et de  $KNbO_3$  correspondant à  $x = 0,5$  et  $x = 1$  [1, 2].

L'élaboration des céramiques de KTN comporte deux principales difficultés. D'une part,  $K_2CO_3$  qui est un produit de départ est un composé hygroscopique, c'est-à-dire qui a tendance à absorber l'humidité de l'air [3]. D'autre part, des phases parasites peuvent apparaître lors de chamottage et surtout du frittage. En effet,  $K_2O$  est volatil à haute température, à partir de 1070 K pour  $KNbO_3$  par exemple [4] :



Pour palier ces difficultés, nous avons envisagé de préparer nos mélanges de départ en boîte à gants sèche. Nous avons ensuite diminué la température de frittage soit grâce à un ajout fondant à basse température et permettant un frittage en phase liquide, soit grâce à un frittage par forgeage à chaud.

#### III - A - 1. Calcination

Les compositions étudiées sont préparées par réaction à l'état solide à partir des quantités appropriées de  $K_2CO_3$  (Merck, 99,5%),  $Nb_2O_5$  (Prolabo ou Cerac, 99,5%) et de

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Prolabo, 99,5%). La poudre de départ est mélangée et broyée dans un mortier en agate pendant une heure en boîte à gants sèche. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est préalablement recuit pendant 24 h sous courant d'O<sub>2</sub> à 1170 K en vue d'obtenir la conversion totale en  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5]. Cette opération est nécessaire pour augmenter la réactivité des poudres et permettre leur calcination à relativement basse température. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est séché à 500 K pendant 2h sous vide primaire pour éliminer toutes traces d'eau. La poudre du mélange obtenue est pressée uniaxialement à 0,7 MPa sous forme de disque de 13 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. Les disques sont ensuite placés sur une plaque de platine dans une nacelle en alumine, puis introduits à température ambiante dans un four en kanthal.

Le traitement thermique qui se fait sous courant d'O<sub>2</sub> est le suivant :

- montée en température de 300 K à la température de synthèse T<sub>synt.</sub> avec une rampe de 5 K/min,
- palier à la température de synthèse pendant une durée  $\theta_{\text{synt.}}$ ,
- retour à 300 K par refroidissement naturel du four.

Le tableau suivant résume les différents paramètres de calcination qui ont été optimisés.

Composition en % mole de KNbO <sub>3</sub>	T <sub>synt.</sub> [K]	$\theta_{\text{synt.}}$ [h]	Référence
30	1223	15	[1]
40	1223	15	[1]
50	1123	10	Présent travail
70	1123	15	[2]
100	933	24	Présent travail

Tableau III-1 : Paramètres de calcination optimisés pour les compositions K(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>  
x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1.

Une analyse pondérale permet de contrôler que les pertes de masse relatives  $\Delta m / m$  (%) après calcination correspondent ou non au départ de  $\text{CO}_2$ . Enfin une analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X sur poudre permet de s'assurer de l'état monophasé des échantillons de type perovskite.

### **III - A - 2. Etudes du frittage**

#### **III - A - 2 - a. Frittage avec ajout par "fast-firing"**

Dans un premier temps, nous avons choisi de diminuer la température de frittage grâce à un ajout fondant à basse température et permettant un frittage en phase liquide. Afin de réduire la volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$ , nous avons utilisé en outre un frittage par "fast-firing".

##### **III - A - 2 - a - 1. Principe**

La poudre une fois chamottée est mélangée à la quantité d'ajout désirée puis broyée dans un broyeur planétaire pendant 30 minutes en présence d'éthanol. Elle est ensuite séchée pendant 10 heures à 353 K afin d'éliminer l'alcool. La poudre ainsi obtenue est broyée au broyeur à boule pendant 30 minutes afin de réduire les agrégats qui auraient pu se former lors du séchage. Les échantillons (disques de 8 mm de diamètre et de 1 mm environ d'épaisseur) sont mis en forme sous pressage uniaxial de 1 MPa et sont ensuite frittés par "fast-firing". Le principe du "fast-firing" consiste à introduire l'échantillon à fritter jusqu'au quart de la longueur du four en 30 secondes. Après 10 minutes environ, il est amené en 30 secondes jusqu'à la zone isotherme du four qui se trouve déjà à la température de frittage souhaitée  $T_{\text{fritt}}$ . L'échantillon est laissé durant le temps de frittage désiré ( $\theta_{\text{fritt}}$ ) et enfin ramené en 1 minute jusqu'à 300 K. Cette méthode de frittage (vitesse de chauffe et de refroidissement d'environ 1000 K/min) permet, à la différence d'un frittage conventionnel (vitesse de chauffe et de

refroidissement d'environ 5 K/min), de réduire considérablement le temps pendant lequel  $K_2O$  est volatil et permet ainsi un meilleur frittage des céramiques.

### III - A - 2 - a - 2. Etudes préliminaires

Plusieurs tests ont été réalisés sur  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  en utilisant différents ajouts:  $Li_2CO_3$  (Merck, 99 % ;  $T_{\text{fusion}} \sim 996$  K),  $LiF$  (Merck, 99 % ;  $T_{\text{fusion}} \sim 1118$  K),  $Na_2CO_3$  (Merck, 99,5 % ;  $T_{\text{fusion}} \sim 1124$  K),  $K_2CO_3$  (Merck, 99,5 % ;  $T_{\text{fusion}} \sim 1164$  K),  $Bi_2O_3$  (Merck, extra pur;  $T_{\text{fusion}} \sim 1130$  K) et  $PbO$  (Merck 99%,  $T_{\text{fusion}} \sim 1161$  K) . En vue d'avoir une bonne comparaison, il a été choisi de comparer le pourcentage molaire de cations (par exemple, 2% mole de  $LiF$  sont à comparer à 1% mole de  $Li_2CO_3$ ). La variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction des divers ajouts envisagés ici a été étudiée entre 1300 et 1450 K. Quatre échantillons ont été frittés simultanément par "fast-firing" pendant 15 minutes, trois avec les ajouts sélectionnés (2 % mole de cations) et un autre sans ajout afin de comparer l'influence des additifs.

L'étude du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température de frittage montre que les meilleurs additifs sont à base de lithium. Ceci semble être une règle générale pour le frittage des céramiques de KTN. En effet, des études précédentes avaient montré que  $LiF$  était le meilleur additif pour les compositions  $x = 0,3, 0,4$  et  $0,7$  [1, 2]. Dans le cas des céramiques de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ , il semble que  $Li_2CO_3$  soit le plus intéressant puisqu'il permet d'atteindre un retrait de 17 % à  $T_{\text{fritt.}} = 1378$  K (Fig. III-1 et III-2).

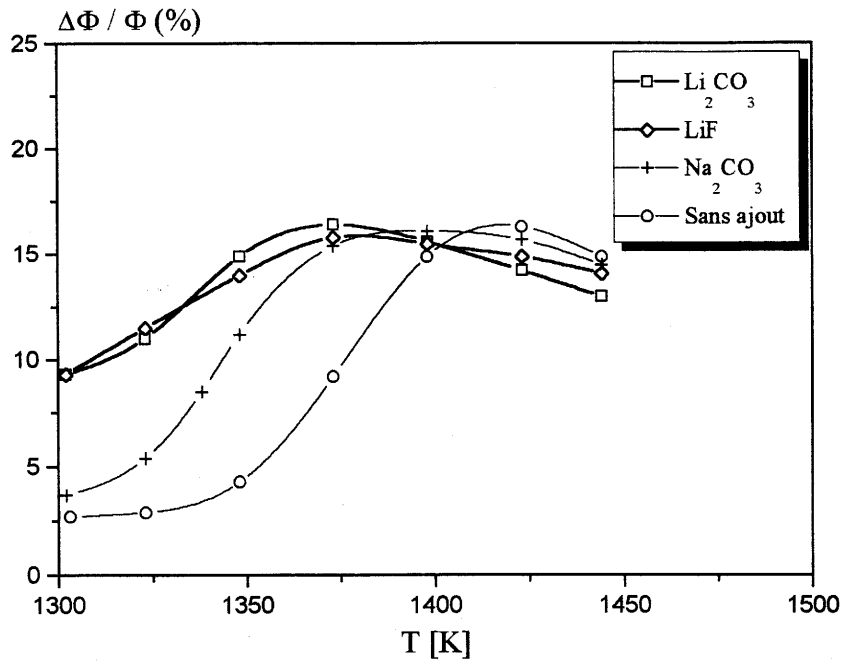


Fig. III-1 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

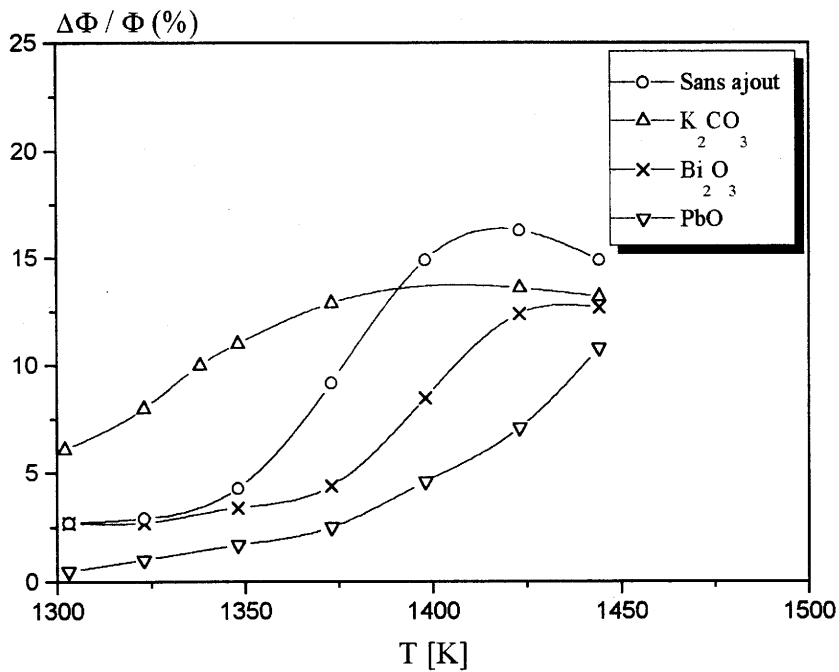


Fig. III-2 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

Dans la suite de ce travail, les meilleures conditions de frittage ont été déterminées en étudiant :

- la température de frittage  $T_{\text{fritt}}$  (1300 à 1450 K pour  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  et 1170 à 1300 K pour  $\text{KNbO}_3$ ),
- le temps de frittage  $\theta_{\text{fritt}}$  (15, 30, 60, 240 min),
- le choix du meilleur ajout (LiF ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ),
- la meilleure quantité d'ajout (0, 1, 2 or 3 % mole).

### III - A - 2 - a - 3. Température de frittage optimale et détermination du meilleur ajout

Les déterminations de la température de frittage optimale et du meilleur ajout consistent à étudier le retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température. Etant donné que cette étude a déjà été réalisée pour  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  dans le paragraphe précédent, seul sera évoqué le cas de  $\text{KNbO}_3$ . Comme signalé plus haut, LiF et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  semblent être les meilleurs additifs. Ainsi des échantillons ont été préparés et frittés dans des gammes de température comprises entre 1170 et 1300 K pour  $\text{KNbO}_3$ . A chaque température, trois échantillons sont frittés simultanément : un échantillon sans ajout, un avec 1 % mole de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et un avec 2 % mole de LiF.

Les pertes de masse relative  $\Delta m/m$  (%) des échantillons sont comprises entre 0,5 et 1,5 %. Une analyse radiocristallographique sur céramique permet de s'assurer de l'état monophasé des échantillons.

L'analyse de la figure III-3 montre que LiF est le meilleur agent de frittage pour  $\text{KNbO}_3$ . En effet, il permet un retrait de 14 % à  $T_{\text{fritt}} = 1263$  K.

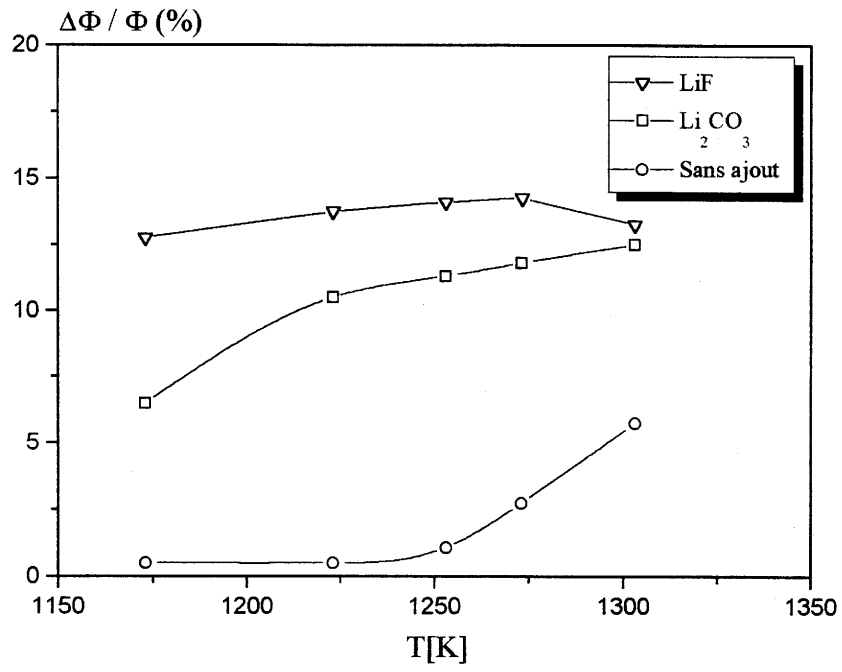


Fig. III-3 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $\text{KNbO}_3$ .

### III - A - 2 - a - 4. Temps de frittage optimal et détermination de la meilleure quantité ajout

Le but est ici de déterminer un temps de frittage et un pourcentage molaire d'ajout les plus faibles possibles, permettant d'obtenir une compacité satisfaisante C (%), c'est-à-dire supérieure à 90 %.

Pour chaque temps de frittage, quatre échantillons sont préparés avec les quantités d'ajout appropriées : 0, 1, 2 et 3 % mole. Ils sont tous frittés par " fast-firing " à la température de frittage trouvée précédemment et pour des temps compris entre 15 et 240 minutes. Après frittage, le pourcentage de perte de masse et la densité expérimentale sont déterminées. Une étude par diffraction des rayons X montre que les échantillons sont monophasés.

L'étude de la compacité C (%) en fonction du temps de frittage et du pourcentage molaire d'ajout permet alors d'optimiser les derniers paramètres de frittage (Fig. III-4 et III-5).

Le tableau ci-dessous présente les différents paramètres de frittage optimisés.

Composition en % mole de $\text{KNbO}_3$	$T_{\text{fritt}}$ [K]	$\theta_{\text{fritt}}$ [min.]	ajout utilisé	% molaire d'ajout	% massique d'ajout	C (%)	Référence
30	1393	60	LiF		1	91	[1]
40	1378	150	LiF		1	96	[1]
50	1378	240	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	2		96	Présent travail
70	1313	150	LiF		1	96	[2]
100	1263	60	LiF	1		92	Présent travail

Tableau III-2 : Paramètres de frittage optimisés pour les compositions  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$   
 $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1.$



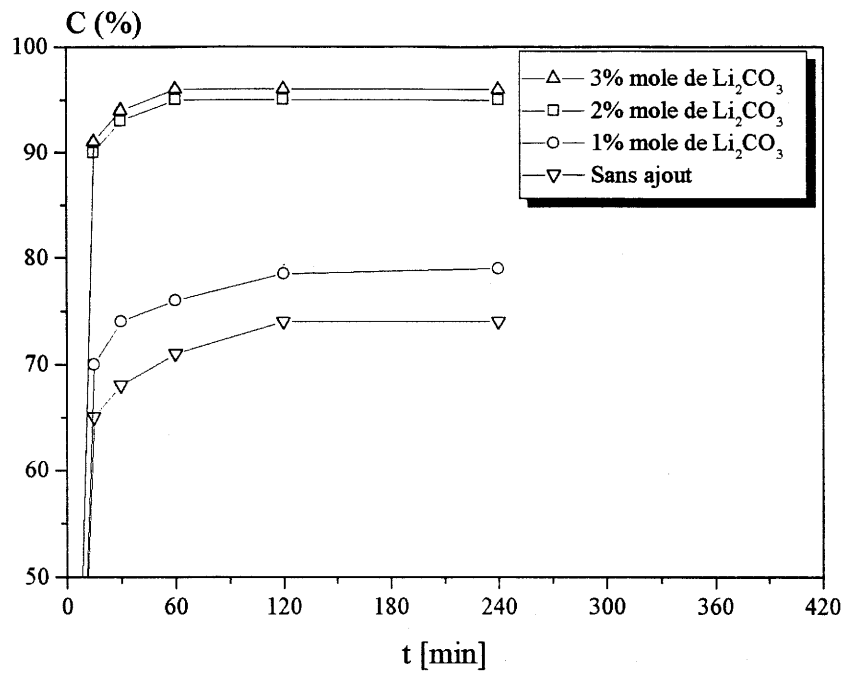


Fig. III-4 : Variation de la compacité C (%) de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  en fonction du temps de frittage et de la quantité d'ajout.

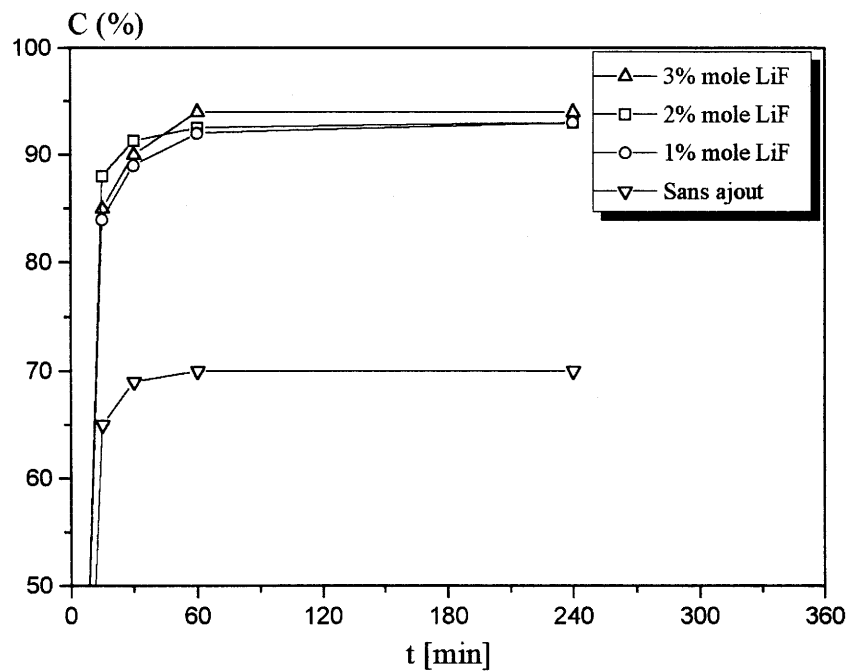


Fig. III-5 : Variation de la compacité C (%) de  $KNbO_3$  en fonction du temps de frittage et de la quantité d'ajout.

Remarque : L'analyse du tableau III-2 montre que les travaux antérieurs ont été fait en utilisant le pourcentage massique. Ces pourcentages massiques transformés en pourcentages molaires (10 % mole environ), impliquent qu'ils sont nettement supérieurs à ceux utilisés ici. La densification des céramiques est du même ordre de grandeur que celles frittées précédemment mais avec plus d'ajout. Le procédé utilisé ici semble mieux adapté car il permet l'introduction de moins d'impuretés.

### III - A - 2 - a - 5. Observations en MEB.

La figure III-6 montre, à titre d'exemple, la comparaison des microstructures de céramiques de  $\text{KNbO}_3$  frittées avec ou sans ajout. L'analyse du tableau III-3 implique que LiF conduit à une augmentation de la taille moyenne des grains  $\Phi_g$ , une diminution de la porosité et donc une meilleure densification. En outre, la taille moyenne des grains doit être, dans le cas du frittage par "fast-firing", vraisemblablement moins élevée que celle qui serait obtenue par un frittage conventionnel. De même, la distribution de taille  $\Delta\Phi_g$  doit être plus forte et la porosité plus élevée. En effet, lors d'un frittage par "fast-firing", tous les grains n'ont pas le temps de grandir à la même vitesse car le mécanisme de frittage est plus rapide. De plus, la méthode par "fast-firing" entraîne de fortes contraintes thermiques au sein du matériau qui peuvent morceler certains grains. Cette technique permet pourtant d'obtenir une bonne densification, ce qui n'est pas le cas pour un frittage conventionnel. Les inconvénients liés au "fast-firing" sont ainsi moins importants que ceux provenant de la volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$ . Cette remarque peut être généralisée aux autres compositions puisque la taille moyenne des grains est toujours relativement faible, de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .

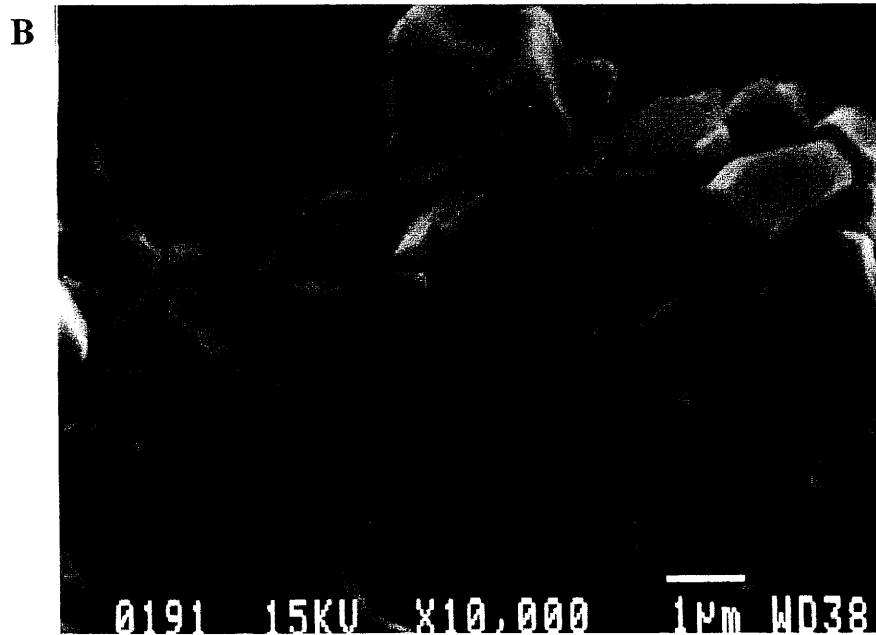
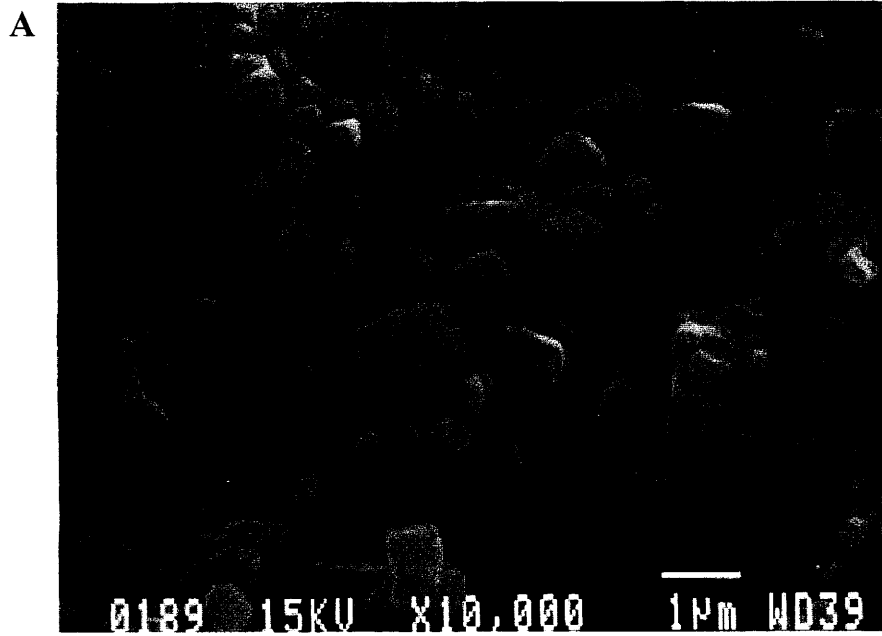


Fig. III-6 : Céramiques de KNbO<sub>3</sub> frittées à 1303 K pendant 15 min  
A) sans ajout  
B) avec 2% mole de LiF

Echantillon	$T_{\text{fritt.}}$ [K]	$\theta_{\text{fritt.}}$ [min]	$\Phi_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta\Phi_g$	C(%)	Porosité
KNbO <sub>3</sub> sans additif	1303	15	0,60	moyenne	64	forte
KNbO <sub>3</sub> + 2 % mole de LiF	1303	15	1,50	faible	92	faible

Tableau III-3 : Paramètres de la microstructure de céramiques de KNbO<sub>3</sub> frittées avec ou sans ajout de LiF.

### III - A - 2 - b. Frittage sans ajout par forgeage à chaud

Afin de comparer les propriétés diélectriques des céramiques frittées avec ou sans ajout, des céramiques de KNbO<sub>3</sub> ont été préparées par forgeage à chaud en collaboration avec J. P. Mercurio de la Faculté des Sciences de Limoges.

#### III - A - 2 - b - 1. Principe

Le principe est voisin de celui du frittage sous charge, à la différence près que la céramique est libre de ses mouvements latéraux en raison de l'absence de matrice. Au moment de l'application de la charge, la céramique subit une déformation importante due au fluage à haute température [6].

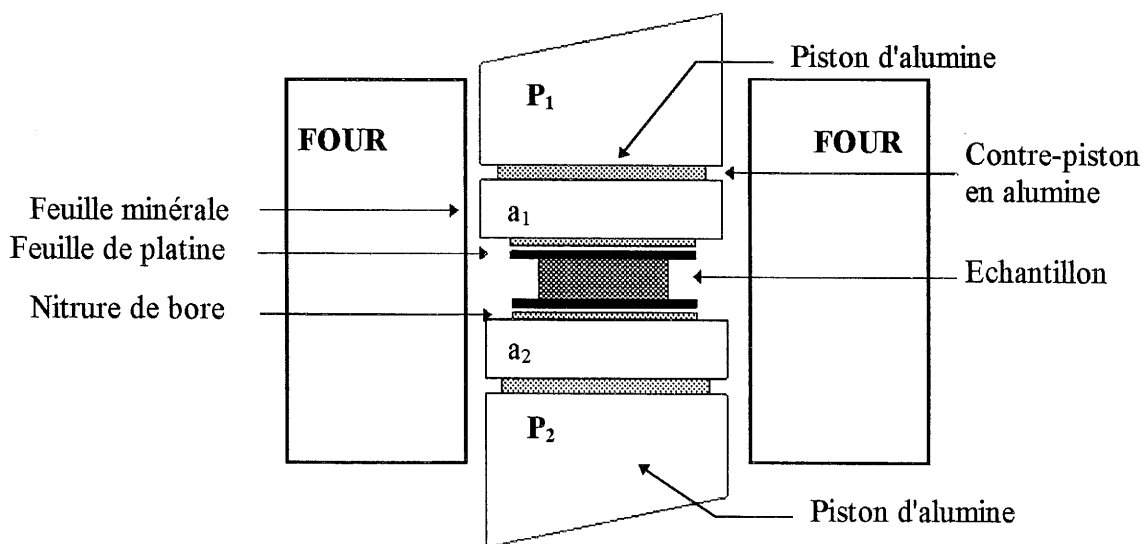


Fig. III-7 : Dispositif de forgeage à chaud.

Le dispositif expérimental du forgeage à chaud est représenté à la figure III-7. L'échantillon est une pastille de 16 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mm, placée en sandwich entre deux pistons verticaux en alumine (P1 et P2) par l'intermédiaire desquels la pression est appliquée. La pastille est isolée de ces deux pistons successivement par : une feuille de platine d'épaisseur 0,20 mm, un dépôt de nitrure de bore, un contre-piston (a1 et a2) et enfin une couche de feutre minéral haute température permettant d'accomoder les déformations dues au fluage de l'échantillon pendant le traitement thermique.

La pression est appliquée par l'intermédiaire d'un vérin à gaz et le dispositif est couplé à un régulateur - programmeur permettant de générer une rampe et un palier en température.

Cette technique, qui permet d'obtenir des céramiques frittées denses avec une texture orientée, s'accompagne d'un fluage important. La pression n'est appliquée qu'aux environs de  $T_{\text{plast.}}$ , c'est-à-dire dans le domaine plastique, afin d'éviter la rupture de l'échantillon. De même, elle est relâchée à cette même température pour permettre l'accommodation des contraintes au cours du refroidissement.

### III - A - 2 - b - 2. Conditions opératoires

Des céramiques dont la compacité est voisine de 96 % ont été ainsi synthétisées à  $T = 1273 \text{ K}$ , pendant 15 min et sous une pression uniaxiale d'environ 7 MPa. Afin de limiter les pertes de  $\text{K}_2\text{O}$  par évaporation, la vitesse de montée en température a été choisie pour être la plus élevée possible (de l'ordre de 20 K/min). La taille moyenne des grains  $\Phi_g$  est alors d'environ 2  $\mu\text{m}$ , la distribution des tailles  $\Delta\Phi_g$  est assez homogène et la porosité est très faible.

### III - B. Elaboration de monocristaux

Notre but est de préparer des monocristaux de bonne qualité (peu de défauts, composition bien définie) et de taille suffisante (2 à 3  $\text{mm}^3$ ) afin de réaliser des mesures

diélectriques basses fréquences et éventuellement hautes fréquences. Dans ce dernier cas, il serait nécessaire d'obtenir des cristaux d'environ  $1 \text{ cm}^3$  afin de tailler des disques orientés de 7 mm de diamètre sur 1 mm d'épaisseur.

### III - B - 1. Monocristaux de $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$

Si la croissance des phases limites  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  et des solutions solides de compositions proches a fait l'objet de nombreuses études, peu ou pas de travaux concernent les compositions proches de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ . Les études antérieures sont surtout relatives aux phases plus riches en tantale (par exemple  $x$  voisin de 0,3) dont la température de Curie est proche de l'ambiante en vue d'applications liées aux propriétés électro-optiques et non-linéaires. De nombreuses méthodes de croissance avaient été ainsi utilisées pour l'obtention des cristaux de KTN : méthode de Kyropoulos [Ky], transfert de masse [TM], nucléation spontanée [NS] et refroidissement lent [RL], croissance hydrothermale [Hy] et tirage de la solution à partir d'un germe orienté [TS] (Tableau III-4).

#### III - B - 1 - a. Cristallogénèse

Sur la base du diagramme de phase établi par Reisman, Holtzberg et Hellermann, l'obtention de cristaux de composition  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  nécessite l'utilisation d'une composition initiale très riche en niobium (Fig. III-8) [7, 30]. Généralement, la croissance des cristaux de KTN s'effectue en présence d'ajout de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  qui joue le rôle de flux. Cela permet de diminuer la température de cristallisation évitant ainsi l'apparition de phases parasites dues à la volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$  à haute température. A partir des résultats antérieurs, une composition égale à 53 % en mole de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et 47 % en mole de  $[x(\text{Nb}_2\text{O}_5) + (1-x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)]$  a été choisie (Tableau III-4).

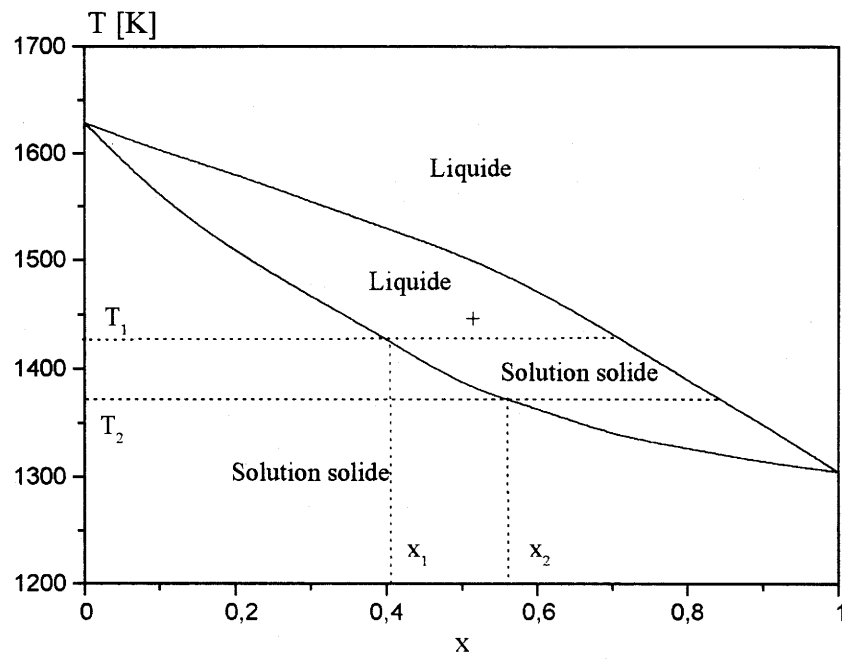


Fig. III-8 : Diagramme de phase de la solution solide KTN [7, 13].

La croissance commence à la température  $T_1$  avec une concentration initiale  $x_1$  et finit à la température  $T_2$  avec une concentration finale  $x_2$ .

Année	Référence	Méthode de croissance	% mole de K <sub>2</sub> O dans le mélange de départ	Température d'homogénéisation (K)	Volume du creuset (ml)	Vitesse de tirage (mm/h)	Vitesse de rotation du germe (trs/min)	Vitesse de refroidissement (K/h)	Atmosphère	Orientation du germe	Volume des cristaux (mm <sup>3</sup> )
1951	[36]	NS et RL	Flux de KF et de KCl	?	?			?	Air		10 g
1958	[37]	TS et Ky	60	1342	50	?	3	3	Air	?	12-15 g
1962	[38]	RL	50	1523	?			60	Air		?
1963	[39]	TS	53	1333	160	2,7-6,5	?	?	Air	[100]	25x25x19
1967	[40]										12x2x1
1971	[41]	TS	61	1358	250	0,3-0,5	30-40	0,5	O <sub>2</sub>	[100]	10x10x20
1971	[42]	TS	60	1373	50	0,15	30	0,3	O <sub>2</sub>	[110]	15x15x30
1972	[43]	Ky	52,5	1523	150		30-120	0,5-1	O <sub>2</sub>	[100]	40x40x15
1976	[4]	TS	52,5	1423	?	0,3	60	0,3	Air	[110]	15x15x60
1976	[44]	TS	53	?	28	?	?	?	Air	[100]	15x15x60
1976	[45]	NS	?	?	25-100			?	Air		20x20x10
1978	[46]	TS	51,7-52,8	?	28	0,3	?	0,3	Air	[110]	10x10x5
1981	[47]	TS	53,05	?	?	?	?	0,0015-0,1	O <sub>2</sub>	[100]	?
1982	[48]	Ky	52	?	50		?	0,15-0,12	Air	[100]	20x10x10
1982	[49]	TS et Ky	52-53	?	?	0,2-0,5	?	?	Air	[110]	30x30x20
1985	[50]	Ky	52,5	?	260		?	?	Air	[100]	42x45x13
1986	[51]	TS	52-53	?	50	0,15-0,4	25	0,2-0,5	Air	[110]	15x22x40
1993	[52]	TS	51,5	?	250	0,3	15	0,05-0,15	Air	[110]	45x32x20

Ky : Kyropoulos; TM : Transfert de masse ; NS : Nucleation spontanée ; RL : Refroidissement lent; Hy : Croissance hydrothermale ; TS : Tirage

Tableau III-4 : Principaux résultats des travaux antérieurs sur la croissance de monocristaux de KTN.



### III - B - 1 - a - 1. Préparation du matériau de départ

Les quantités appropriées de  $K_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$  et de  $Ta_2O_5$  sont mélangées dans un mortier en porcelaine pendant 1 heure puis broyées dans un broyeur à boule pendant 4 à 18 heures. Le mélange est ensuite homogénéisé dans un tourne jarre pendant 15 heures. Le carbonate de potassium étant un produit hygroscopique, il est préalablement desséché sous vide primaire à 500 K pendant 2 heures, puis conservé à l'abri de l'humidité en dessiccateur. Deux séries de manipulations ont été effectuées avec des produits de qualité différente afin d'en vérifier l'influence sur la qualité optique et les propriétés diélectriques des cristaux : soit  $K_2CO_3$  (Merck, 99,5 %),  $Nb_2O_5$  (Tan Ceramics, 99,5 %) et  $Ta_2O_5$  (Tan Ceramics, 99,5%), soit  $K_2CO_3$  (Normapur Prolabo, 99 %),  $Nb_2O_5$  (Ventron, 99,9 %),  $Ta_2O_5$  (Merck, 99,5%). Il s'est avéré que l'origine des produits de départ n'a semblé influencer ni la qualité optique ni les propriétés diélectriques des différents cristaux analysés.

Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un creuset en platine, puis placé dans le four de synthèse. Il est alors porté à la température d'homogénéisation (1573 K) à la vitesse de chauffe de 100 K/h. Une période de 4 à 5 heures à cette température est alors nécessaire afin d'assurer des homogénéisation et solubilisation complètes de la solution.

### III - B - 1 - a - 2. Croissance en flux par refroidissement lent

Afin de favoriser la germination de quelques cristaux, un cycle thermique approprié a été choisi. Il comporte les étapes suivantes : un refroidissement brutal de la température d'homogénéisation jusqu'à 1473 K en vue d'initier la germination, une montée en température d'environ 70 K/h jusqu'à 1543 K de manière à solubiliser les petits germes et ainsi ne conserver que les plus gros et enfin un refroidissement rapide jusqu'à 1473 K. La solution est refroidie lentement à 3 K/h jusqu'à la température de solidification afin de faire croître les cristaux, puis à environ 70 K/h jusqu'à température ambiante.

Les cristaux de KTN obtenus à la fin de l'expérience de croissance sont emprisonnés dans le flux de  $K_2CO_3$ . Ils sont alors séparés du fondant par solubilisation de celui-ci dans de l'eau distillée chaude. Divers blocs issus des manipulations de flux par refroidissement lent ont pu être isolés. Ils sont constitués d'un ensemble de cristaux imbriqués les uns dans les autres, l'ensemble présentant un aspect de macles externes (orientation préférentielle des cristaux les uns par rapport aux autres). Ils comportent tous des faces planes perpendiculaires les unes aux autres (Fig. III-9). Les résultats conjugués de l'analyse par diffraction des rayons X (détermination des paramètres cristallins) et des mesures diélectriques (détermination de la température de Curie) ont permis de déterminer la composition moyenne des cristaux en se rapportant à la courbe  $T_c = f(x)$  donnée par les auteurs antérieurs [8, 27]. Le tableau suivant résume les différents paramètres de croissance et les différents résultats observés.

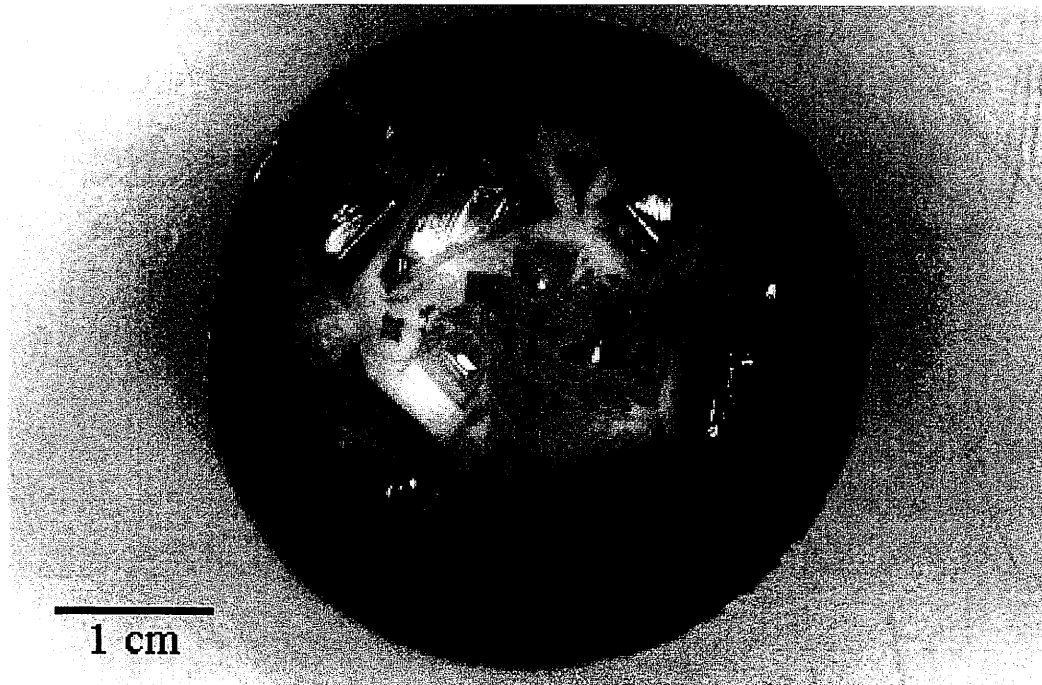


Fig. III-9 : Cristaux emprisonnés dans le flux de  $K_2CO_3$  à la fin de l'expérience de croissance.

---

% molaire de $K_2CO_3$ du mélange de départ	53
Composition du mélange de départ [% molaire de $KNbO_3$ ]	70-80
Masse du mélange [g]	60
Volume du creuset [ $cm^3$ ]	60
Atmosphère	Air
Température d'homogénéisation [K]	1573
Vitesse de refroidissement [K/h]	3
Composition moyenne des cristaux [% molaire de $KNbO_3$ ]	0,60-0,65
Volume moyen des cristaux [ $mm^3$ ]	4x4x4
Orientation des cristaux	[100]
Couleur des cristaux	Blanc-laiteuse voire dans certains cas bleue

---

Tableau III-5 : Paramètres de croissance en flux par refroidissement lent, de cristaux de KTN

La croissance en flux par refroidissement lent présente quelques inconvénients malgré la simplicité de mise en oeuvre de cette technique. En effet, l'analyse du diagramme de phase montre qu'il est impossible de synthétiser des cristaux de KTN avec un rapport constant Ta/Nb : la teneur en tantale décroît continuellement avec la température. De plus, les fluctuations de température (convection thermique, régulation du four) conduisent à des variations locales de composition qui vont se traduire par l'apparition de stries [28]. En outre, il est très difficile d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour réaliser des mesures hautes fréquences. Afin de limiter ces problèmes, des essais de croissance par la méthode de tirage de la solution à partir d'un germe orienté [TS] ont été entrepris.

### III - B - 1 - a - 3. Premiers essais du tirage en flux

Les études antérieures ont montré que les fluctuations de composition observées dans les cristaux de KTN peuvent être limitées en appliquant une rotation au creuset de synthèse en sens inverse de celle du porte-germe (cela permet en effet une meilleure homogénéisation du bain) et en travaillant dans un intervalle étroit de température [29].

Quand aucun paramètre de croissance n'est connu à priori (cas d'une composition pas ou très peu étudiée), une première étape consiste à déterminer les conditions de température, de rotation et de translation du porte-germe et dans notre cas les conditions de rotation du creuset en initiant la cristallisation sur un fil de platine. La deuxième étape consiste, une fois ces paramètres déterminés, à faire croître le cristal sur un germe orienté (issu par exemple d'une expérience préalable de flux).

Le chauffage est assuré par un générateur haute fréquence, le creuset de platine étant le susceptible, l'inducteur une multispire de cuivre parcourue par de l'eau. La température est abaissée graduellement de la température d'homogénéisation jusqu'à apparition de la phase solide, puis elle est augmentée d'une dizaine de degrés ; le fil de platine est alors trempé de quelques millimètres dans le bain et après une période de stabilisation, la translation du porte-germe est initiée, associée à un abaissement progressif de la puissance du générateur haute fréquence. La figure III-10 montre les cristaux obtenus après 12 heures de tirage. La composition moyenne des cristaux a été déterminée comme précédemment à partir de l'analyse par diffraction des rayons X et des mesures diélectriques (Tableau III-6).

Par la suite, plusieurs essais ont été réalisés avec des germes issus des manipulations de flux par refroidissement lent. Cependant, étant donné, d'une part que ces germes sont de qualité moyenne et l'utilisation d'autre part d'un générateur haute fréquence pour le chauffage (fluctuations importantes de température), il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux de qualité et de taille suffisante pour réaliser des mesures diélectriques hautes fréquences.

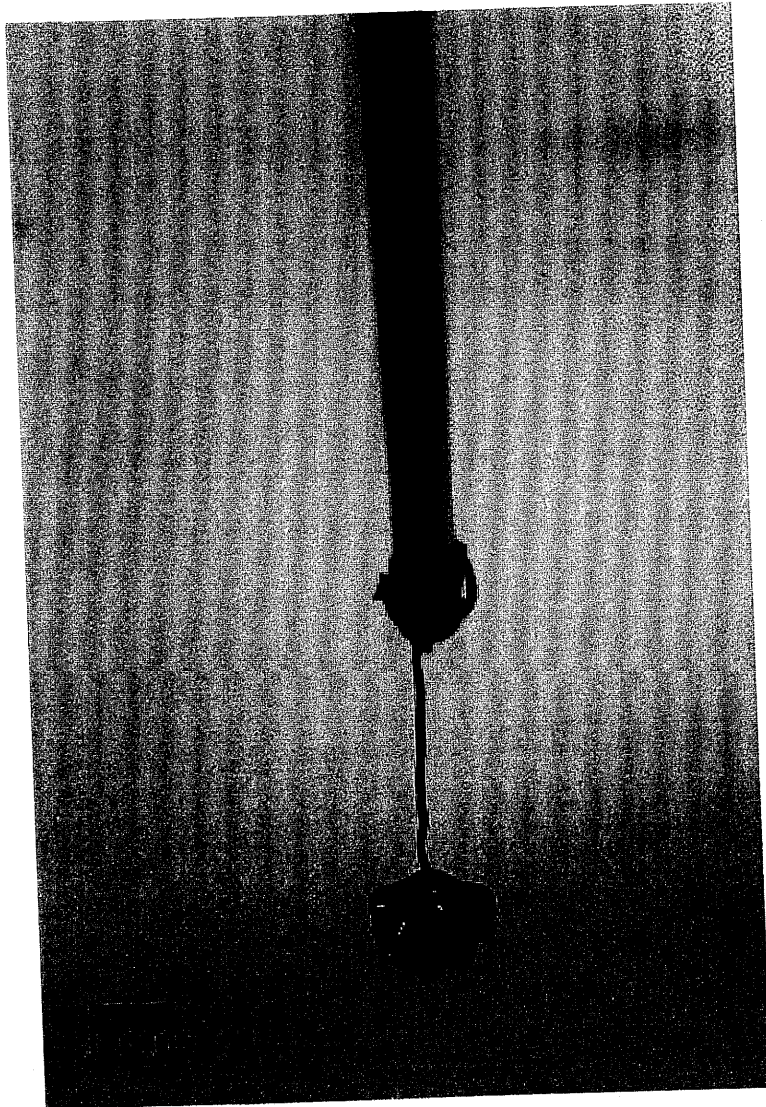


Fig. III-10 : Cristaux obtenus après 12 heures de tirage.

---

% molaire de $K_2CO_3$ du mélange de départ	53
Composition du mélange de départ [% molaire de $KNbO_3$ ]	65-70
Masse du mélange [g]	40-120
Volume du creuset [ $cm^3$ ]	60
Atmosphère	Air
Température d'homogénéisation [K]	1573 K
Vitesse de translation du porte-germe [mm/h]	0,5
Vitesse de rotation du porte-germe [trs/min]	10
Vitesse de rotation du creuset [trs/min]	30
Vitesse de refroidissement [K/h]	0,5
Composition des cristaux [% molaire de $KNbO_3$ ]	0,60
Volume moyen des cristaux [ $mm^3$ ]	2-3
Orientation des cristaux	[100]
Couleur des cristaux	Blanc-laiteuse

---

Tableau III-6 : Paramètres de synthèse par tirage en flux, de cristaux de KTN

### III - B - 1 - b. Mesures optiques

#### III - B - 1 - b - 1. Observations

L'examen optique des cristaux montre, dans certains cas, une couleur bleu-noire qui ne peut pas être réduite par des traitements thermiques sous courant d' $O_2$ . Pour expliquer cette difficulté, de nombreuses hypothèses ont été proposées dans la littérature. La plus probable serait une réduction même partielle des ions  $Nb^{5+}$  en  $Nb^{4+}$  à haute température. Pour palier cette difficulté, certains auteurs ajoutent à la solution du  $SnO_2$ , d'autres mènent la cristallogénèse sous courant d' $O_2$  [28]. Par ailleurs, la non-transparence des cristaux pourrait être liée à la présence d'une très forte densité en parois de domaines ferroélectriques-ferroélastiques et à une désorientation de ces domaines entre-eux.

Les parois des domaines ferroélectriques-ferroélastiques d'un cristal de composition  $x = 0,7$ , d'épaisseur  $60 \mu\text{m}$  observé à température ambiante sont à  $45^\circ$  des faces de celui-ci. Les faces ne sont donc pas orientées selon les directions cristallographiques principales qui sont généralement parallèles aux parois des domaines. Ces parois sont perpendiculaires entre-elles (Fig. III-11); ce résultat provient du fait qu'il existe plusieurs états ferroélectriques identiquement stables et orientés à  $90^\circ$  les uns des autres.

A titre d'exemple, des petits cristaux issus du bain d'une expérience de tirage ont été étudiés par mesures optiques. Ils sont préalablement orientés à  $45^\circ$  des lignes neutres (maximum d'intensité lumineuse).

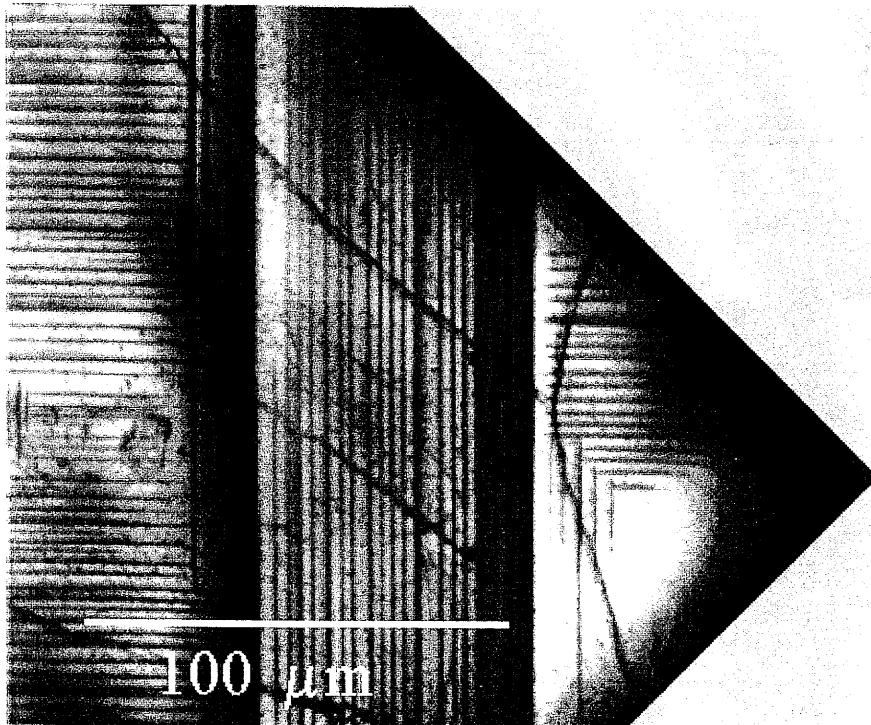


Fig. III-11 : Structure en domaines d'un cristal de KTN de composition  $x = 0,7$ , à température ambiante.

(Observation en lumière polarisée transmise)

### III - B - 1 - b - 2. Etude de la variation thermique de la biréfringence

La variation de la biréfringence en température a été étudiée sur un cristal d'épaisseur 40  $\mu\text{m}$ . Deux accidents apparaissent dans l'évolution de la biréfringence (Fig. III-12) : le premier vers  $T_2 = 450$  K peut être attribué à la transition orthorhombique-quadratique et le second vers  $T_c = 630$  K, lorsque la biréfringence s'annule, correspond à la transition quadratique, ferroélectrique - cubique, paraélectrique. La détermination de la température de Curie par l'étude de la biréfringence montre alors que ces cristaux ont une composition proche de  $\text{KNbO}_3$ . Cela a été ensuite confirmé par mesures diélectriques et par analyse par diffraction des rayons X. Ce résultat ne semble pas aberrant puisque la composition des cristaux obtenus est modifiée par la température du bain.

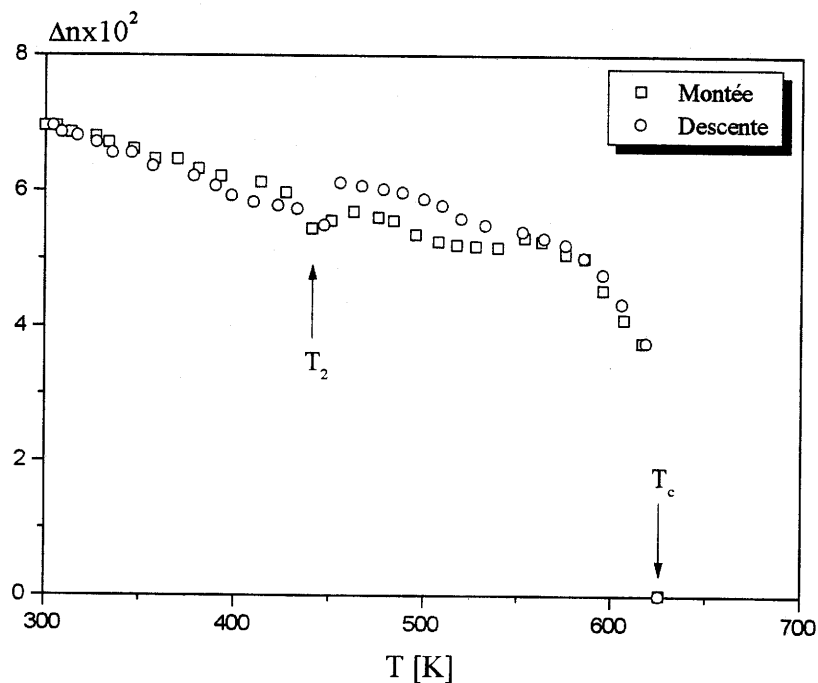


Fig. III-12 : Variation de la biréfringence  $\Delta n$  en fonction de la température pour un cristal de KTN de composition  $x \approx 0,9$ .



### III - B - 1 - b - 3. Etude de la structure en domaines

L'évolution des domaines en température a été suivie de 300 à 750 K sur un cristal d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ . Lors de la montée en température, et à partir de 410 K, la structure en domaines évolue par rapport à la structure observée à 300 K : les parois se déplacent. La figure III-13-a montre la structure initiale observée à température ambiante. A température voisine de 650 K graduellement, le cristal s'éteint : le matériau devient isotrope (cubique) et non biréfringent ( $\Delta n = 0$ ); simultanément la structure en domaines disparaît progressivement : le matériau est alors paraélectrique (Fig. III-13-b). Lors de la descente en température jusqu'à l'ambiante, un réarrangement de la structure en domaines s'opère. La structure observée de retour à la température ambiante n'est pas identique à la structure initiale ; ce résultat implique l'absence de contraintes mécaniques internes fortes qui redonneraient toujours naissance à la même structure en domaines. Toutefois, les parois restent toujours parallèles aux bissectrices des angles du cristal (Fig. III-13-c). Lors de cette étude, nous avons remarqué que l'extinction du cristal se fait progressivement sur près de 100 K. Etant donné, comme nous le verrons plus loin, l'absence de caractère relaxeur de ces matériaux, le caractère diffus de la transition ferroélectrique-paraélectrique peut être expliqué par un gradient de concentration dans les cristaux entraînant l'existence de zones de compositions légèrement différentes, avec chacune des valeurs de  $T_c$  différentes.

### III - B - 2. Monocristaux de $\text{KNbO}_3$

A la différence de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , la croissance des cristaux de  $\text{KNbO}_3$  a été largement étudiée. Depuis 1949, avec la préparation de petits cristaux de  $\text{KNbO}_3$  de 1 à 3  $\text{mm}^3$  en utilisant un sel de potassium (KF, KCl) fondant à basse température et jouant ainsi le rôle de flux, c'est d'ailleurs ainsi qu'a été réalisée pour la première fois la découverte de la

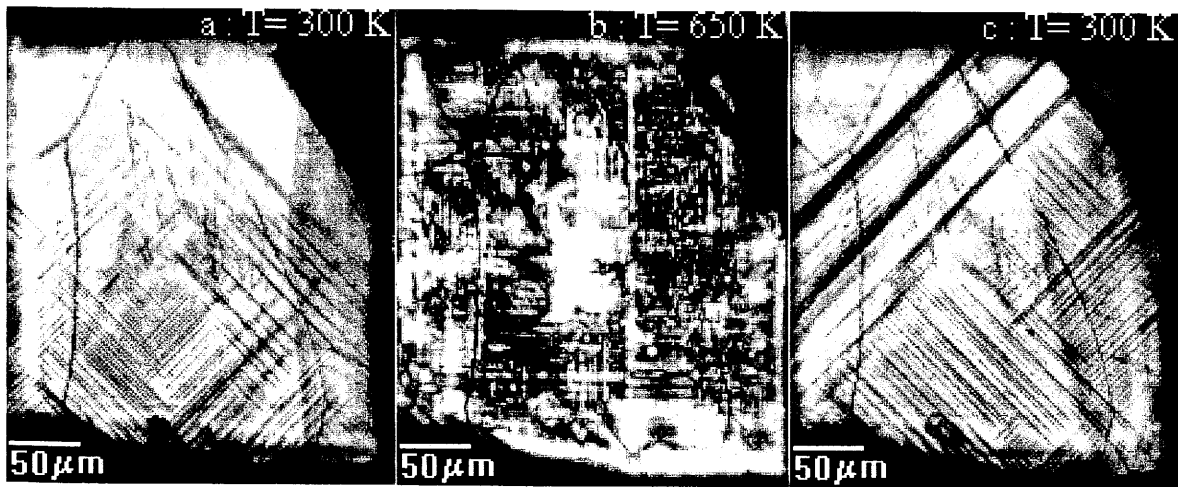


Fig. III-13 : Evolution en température de la structure en domaines.

ferroélectricité dans  $\text{KNbO}_3$ . De nombreuses applications potentielles ont suscité la préparation des cristaux de cette phase [34]

### III - B - 2 - a. Cristallogénèse

En se rapportant au diagramme de phase du système  $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ , la phase  $\text{KNbO}_3$  existe pour des compositions comprises entre 50 et 67 % en mole de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Fig.III-14) et est incongruente à 1312 K pour 50 % en mole de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [35]. La courbe du liquidus dans ce domaine de composition baisse graduellement avec l'augmentation de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Généralement, 5 % en mole de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont ajoutés comme flux, à la composition stoechiométrique afin de diminuer la température de fusion pour éviter l'apparition de la phase parasite  $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{O}_{17}$  résultant de l'évaporation de  $\text{K}_2\text{O}$  durant la croissance cristalline.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des cristaux de  $\text{KNbO}_3$  : nucléation spontanée [NS] et refroidissement lent [RL], croissance hydrothermale [Hy], tirage de la solution à partir d'un germe [TS] ou méthode de Kyropoulos [Ky]. Le tableau III-7 résume les différentes techniques ainsi que les résultats obtenus.

#### III - B - 2 - a - 1. Préparation du matériau de départ

La préparation du matériau de départ a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, des études antérieures avaient montré que sa préparation influençait considérablement la qualité optique des cristaux, certains pouvant prendre une coloration bleue. L'explication la plus probable est celle d'une réaction insuffisante des poudres de départ provoquant ainsi l'apparition de lacunes d'oxygène accompagnées d'une légère réduction de  $\text{Nb}^{5+}$  en  $\text{Nb}^{4+}$  responsable d'une coloration bleue.

En règle générale, la synthèse de cristaux nécessite de grandes quantités de poudre de départ. La méthode proposée par Flückiger et al. a été ainsi utilisée, elle permet de préparer

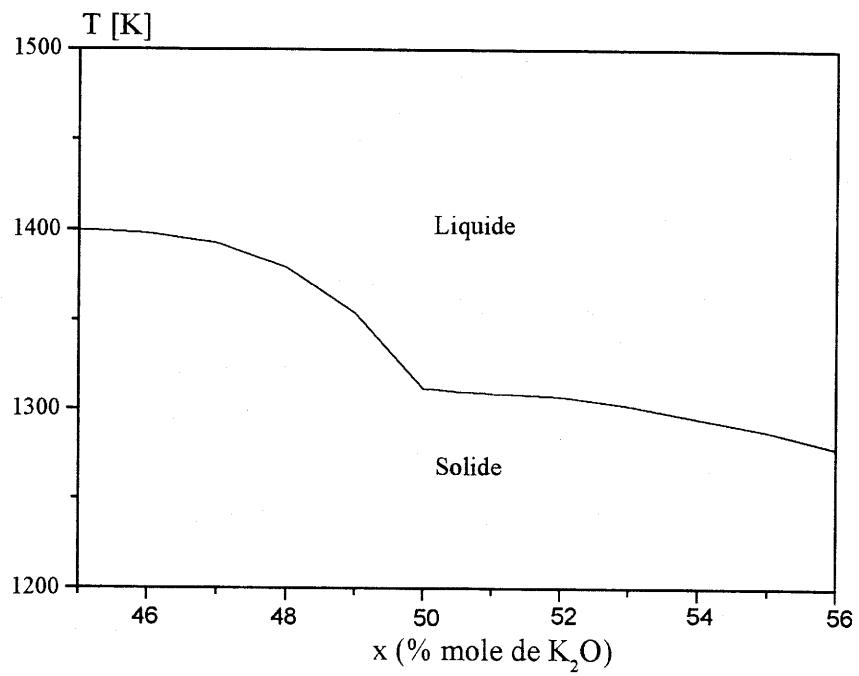


Fig. III-14 : Diagramme de phase partiel du système  $K_2O - Nb_2O_5$  [35].

Année	Référence	Domaine de composition	Méthode de croissance	Composition du mélange (% mole de $K_2CO_3$ )	Masse du mélange de départ (g)	Vitesse de refroidissement (K/h)	Orientation des cristaux	Taille des cristaux ( $mm^3$ )	Couleur des cristaux
1959	[7]	$0,2 \leq x \leq 1$	Ky	50	20	0,1-0,5	[100]	6,5x6,5x3,2	?
1965	[8]	0,35	TS	50-52	1300	0,1	[100]	15x10x10	Sans couleur
1966	[9]	0,35	TS	53-60	350	?	?	15xØ 10	Sans couleur
1966	[10, 11]	0,35		Hy, KOH			?	?	Sans couleur
1967	[12]	0,35	TSSG	50	3200	?	[100] et [110]	80x80x30	Sans couleur
1967	[13]	0,35		Hy, KOH			[100] et [111]	5x5x5	?
1967	[14]	$0,40 \leq x \leq 0,55$	TS et NS	70	600	2-6	?	5x5x2 8xØ 15	Jaune pâle
1968	[15]	$0,34 \leq x \leq 0,40$	TS	52-65	1000	?	?	?	Sans couleur
1969	[16]	0,25	TS	52	800	?	[100]	8x8x7	?
1969	[17]	$0,05 \leq x \leq 0,60$	TS	60	?	0,5	[100]	1000-3000	?
1971	[18, 19]	Diverses	TS	$\geq 50$	800	?	[100]	2000	?
1972	[20]	0,38	TM	55	400		[100] et [110]	1000	Sans couleur
1973	[21]	0,35	TM	53,5	1400		[100]	50x50x10	Sans couleur
1973	[22]	0,35	TM	55	400		[100] et [110]	30x30x20	?
1977	[23]	$0 \leq x \leq 0,10$	NS	55-60	20	5	[100]	10x5x5	Jaune
1977	[24]	0,28 et 0,40	TM	?	?	?	?	1000	Sans couleur
1980	[25]	0,30	TS	?	?	?	?	?	Bleue
1982	[26]	$0 < x \leq 0,04$	TS				[100]	25x25x10	Sans couleur
1983	[27]	0,26	TM	57,5- 65,5	1000		?	35x33x15	?
1989	[28]	$0,1 < x < 0,4$	TM	55	?		[100]	10x10x10	De noire à jaune
1990	[29]	$0,35 \leq x \leq 1$	Ky	53	?	?	[100]	Ø 10	?
1991	[30]	$0,30 < x < 1$	Ky	53	400	?	[100]	12x12x12	?
1992	[31]	0,32	TS	?	?	0,24	[001]	5xØ0,8	?
1994	[32]	$0,19, 0,35$ et $0,42$	TM	?	?		?	150x150x150	?

Ky : Kyrpoulos; NS : Nucléation spontanée ; RL : Refroidissement lent; Hy : Croissance hydrothermale ; TS : Tirage

Tableau III-7 : Principaux résultats des travaux antérieurs sur la croissance de monocristaux de  $KNbO_3$ .

jusqu'à 1 kg de poudre [5]. Environ 100 g de  $\text{KNbO}_3$  ont été synthétisés pour chaque manipulation.

Les quantités appropriées de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99,5 %) et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Merck, Optipur) sont mélangées et broyées en mortier en porcelaine en boîte à gants sèche pendant 1 heure.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est préalablement recuit à 1173 K pendant 24 heures sous  $\text{O}_2$  afin d'obtenir la transformation complète en  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  est séché sous vide à 500 K pendant 2 heures. La poudre obtenue est mélangée au tourne jarre pendant 15 heures, puis rebroyée en boîte à gants pendant 1 heure. Le mélange est alors introduit dans un creuset en platine placé rapidement dans un four à moufle à 473 K afin de limiter l'absorption d'eau; il est ensuite soumis au traitement thermique suivant : montée de 473 à 1013 K avec une rampe de 4 K/min, palier pendant 4 heures à 1173 K puis descente avec une rampe de 4 K/min jusqu'à 473 K. La poudre chamottée est alors réintroduite rapidement dans la boîte sèche. Afin d'obtenir une phase la plus pure possible, la suite de la préparation consiste à procéder à un nouveau traitement identique au précédent. Les pertes de masse ( $\text{CO}_2$ ) et une analyse radiocristallographique permettent de contrôler que la phase correspond bien à  $\text{KNbO}_3$ .

La poudre de  $\text{KNbO}_3$  étant synthétisée, le matériau de départ peut être alors préparé. En examinant le tableau III-7, le mélange suivant a été choisi: 52,5 % en mole de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et 47,5 % en mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les quantités appropriées sont mélangées et broyées en mortier de porcelaine en boîte à gants sèche pendant 1 heure puis homogénéisées au tourne jarre pendant 15 heures. Le mélange homogénéisé est ensuite placé dans un creuset en platine puis introduit rapidement dans un four à moufle à 1073 K. La température est alors portée jusqu'à 1423 K à la vitesse de 10 K/min et maintenue en palier pendant 1 heure. Le four est ensuite refroidi à la vitesse de 10 K/min jusqu'à 473 K. Le creuset est enfin introduit rapidement dans le four de croissance.

### III - B - 2 - a - 2. Croissance par nucléation spontanée

L'observation de la surface du bain près de la température de cristallisation, permet d'apercevoir plusieurs germes de formes parallépipédiques qui apparaissent spontanément. Malheureusement, par refroidissement lent, nous ne pouvons pas obtenir un seul cristal mais un ensemble de cristaux maclés, comme nous avons pu le voir pour  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Afin de préparer un seul cristal de grande taille, nous avons choisi une méthode dérivée de celle de Metrat [44]. Cela consiste à faire croître un cristal qui est apparu spontanément, grâce à un cycle thermique approprié puis à le retirer du bain lorsque la taille souhaitée est atteinte.

Pour que la nucléation spontanée s'opère à la surface du bain, il faut que le creuset soit situé dans une zone gradient du four avec la zone froide correspondant au haut du creuset. L'apport de matière vers la zone de sursaturation se faisant par convection dans la phase liquide. Afin de récupérer le cristal, une nacelle en platine constituée d'un grillage permettant de faire écouler le bain fondu et de retenir seulement le cristal est introduit dans le bain. La nacelle a été adaptée à la taille du creuset pour reposer au fond de celui-ci et être ainsi dans la zone chaude du four de façon à éviter une cristallisation parasite sur la nacelle.

Après avoir introduit la nacelle dans le bain fondu à une température supérieure à la température de cristallisation de 20 K environ, le bain est refroidi à 0,5 K/min jusqu'à apparition d'un premier germe. Un cyclage en température dans un domaine étroit est effectué afin de limiter le nombre de germe. La température est stabilisée afin que le germe puisse croître. Avant que des germinations parasites n'apparaissent, la température est remontée rapidement de 2 à 3 K. Cette température est maintenue pendant toute la durée de croissance. Lorsque la taille du germe souhaitée est atteinte la nacelle est retirée puis maintenue au-dessus du bain. La température est abaissée selon le processus indiqué au paragraphe III - 2 - a - 5.

La principale difficulté de cette méthode est le contrôle des germinations parasites qui nécessite un parfait contrôle des gradients de température tant radial qu'axial. En utilisant, avec un creuset en platine de 4,5 cm de diamètre pour un volume de 60 cm<sup>3</sup>, des cristaux transparents légèrement jaunâtres d'un volume d'environ 4x3x2 mm<sup>3</sup> ont pu être synthétisés (Fig. III-15).

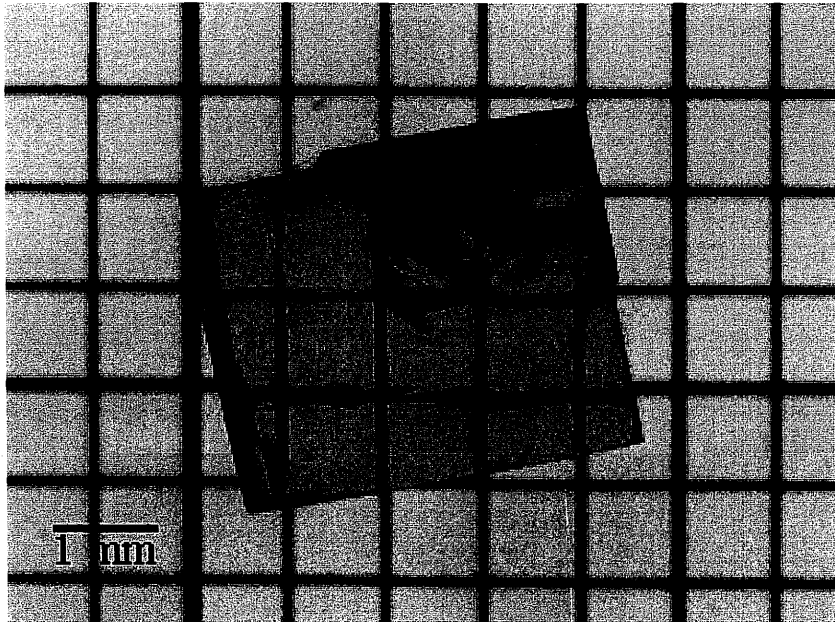


Fig. III-15 : Cristal de KNbO<sub>3</sub> obtenu par nucléation spontanée.

L'obtention de monocristaux de taille supérieure nécessite l'utilisation d'une autre méthode de croissance : tirage en flux. Quelques essais ont été effectués, ils n'ont pas permis d'obtenir jusqu'à présent les dimensions adéquates pour donner lieu à des études diélectriques haute fréquence.



### III - B - 2 - a - 3. Refroidissement du cristal jusqu'à l'ambiante

Lorsqu'un cristal de  $\text{KNbO}_3$  est refroidi jusqu'à l'ambiante, il présente deux transitions de phases : cubique - quadratique à  $T_c = 691 \text{ K}$  et quadratique - orthorhombique à  $T_2 = 498 \text{ K}$  [53]. Ces transitions de phase impliquent alors des changements abrupts des paramètres cristallins ainsi que l'apparition de structures en domaine complexes qui provoquent des fissures dans le cristal . Afin de limiter les fissures, il faut que le cristal soit refroidi très lentement au voisinage des transitions. Ceci a été effectué selon le cycle thermique suivant : refroidissement à la vitesse de  $15 \text{ K/h}$  de la température de croissance jusqu'à  $823 \text{ K}$ , refroidissement lent de  $823$  à  $623 \text{ K}$  à la vitesse de  $3 \text{ K/h}$ , refroidissement rapide de  $623$  à  $523 \text{ K}$ , refroidissement lent de  $523$  à  $453 \text{ K}$ , puis refroidissement naturel du four jusqu'à  $300 \text{ K}$ . Par cette méthode, nous pouvons éviter ainsi de fissurer nos cristaux.

### III - B - 2 - b. Observations optiques

Les cristaux obtenus de  $\text{KNbO}_3$  sont de qualité optique relativement satisfaisante ; ils sont transparents avec une légère coloration jaune qui est due vraisemblablement à une très légère réduction du  $\text{Nb}^{5+}$  en  $\text{Nb}^{4+}$ . La structure en domaines à l'instar des cristaux de KTN est assez complexe (Fig. III-16). La figure III-16 montre une telle observation réalisée sur un petit cristal d'environ  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, obtenu par nucléation spontanée. Deux types de parois peuvent être observés à  $90^\circ$  l'un de l'autre (Fig. III-16). Elles sont parallèles aux faces naturelles du cristal qui correspondent généralement à des directions cristallographiques.

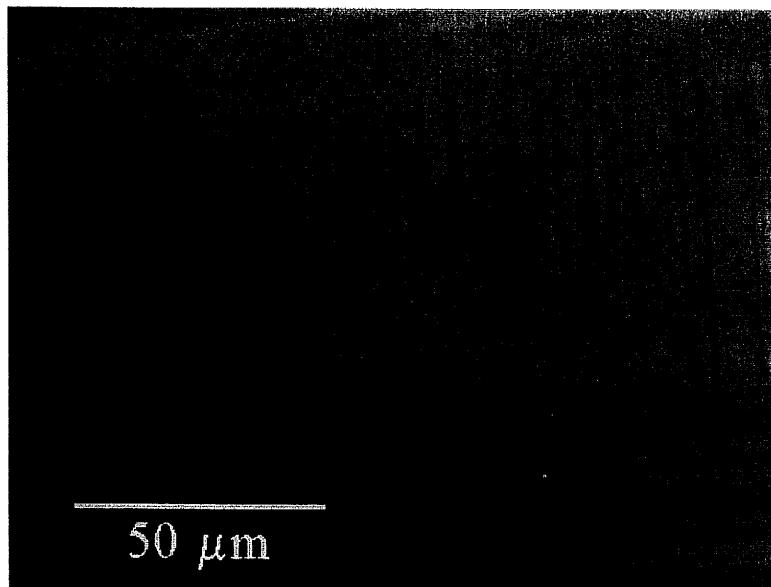


Fig. III-16 : Structure en domaines d'un cristal de  $\text{KNbO}_3$  à température ambiante (Observation en lumière polarisée réfléchie).

### Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] H. Khemakhem, J. Ravez and A. Daoud, *Ferroelectrics*, **188**, (1996), 41.
- [2] H. Khemakhem, J. Ravez, P. Dubernet and A. Daoud, *Phase Transitions*, **56**, (1996), 199.
- [3] P Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minérale, tome II (2)*, (1963), 586.
- [4] U. Flückiger, Thèse de l'Université de Zürich, (1976).
- [5] U. Flückiger, H. Arend and H. R. Oswald, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, (1977), 575.
- [6] R. Maalal, Thèse de la Faculté des Sciences de Limoges, (1994).
- [7] A. Reisman and F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955), 2115.
- [8] S. Triebwasser, *Phys. Rev.*, **114**, (1959), 63.
- [9] W. A. Bonner, E. F. Dearborn and L. G. Van Uitert, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **44**, (1965), 9.
- [10] W. R. Wilcox and L. D. Fullmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, (1966), 415.
- [11] V. G. Hill and R. I. Harker, *Tech. Rept. AFML-TR-66-343*, (1966)
- [12] V. G. Hill, L. L. Y. Chang and R. I. Harker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, (1968), 723.
- [13] W. A. Bonner, E. F. Dearborn and L. G. Van Uitert, *Cryst. Growth*, Ed. H. S. Peiser, Pergamon, Oxford, (1967), 437.
- [14] D. J. Marshall and R. A. Laudise, *Crystal Growth*, Ed. H. S. Peiser, Pergamon, Oxford, (1967), 557.
- [15] V. D. Salnikov and V. I. Shelankin, *Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Khim. Reakt. Osobo Chist. Khim. Vechestv.*, **30**,(1967), 415.
- [16] T. Fukuda, H. Hirano and S. Koide, *J. Phys. Soc. Japan.*, **24**, (1968), 430.
- [17] A. F. Dugan and W. M. Doyle, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-16, (1969), 522.
- [18] L. T. Todd, *Masters Thesis, MIT, USA* (1969).

- [19] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz and R. C. Folweiler, *Mat. Res. Bull.*, **6**, (1971), 899.
- [20] W. B. Yelon, W. Cochran, G. Shirane and A. Linz, *Ferroelectrics*, **2**, (1971), 261.
- [21] P. W. Whipps, *J. Cryst. Growth*, **12**, (1972), 120.
- [22] J. A. Rubin, Ceradyne, Inc., Report AD-764 902 (1973).
- [23] P. A. C. Whiffin and J. C. Brice, *J. Cryst. Growth*, **23**, (1974), 25.
- [24] L. A. Boatner, U. T. Höchli and H. E. Weibel, *Helv. Phys. Acta*, **50**, (1977), 1158.
- [25] J. M. Courdille, J. Dumas, S. Ziolkiewicz and J. Joffrin, *J. Physique*, **38**, (1977), 1519.
- [26] B. Okai, M. Tsukioka and T. Fujita, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, (1980), L248.
- [27] D. Rytz and H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth*, **59**, (1982), 468.
- [28] H. J. Scheel and J. Sommerauer, *J. Cryst. Growth*, **62**, (1983), 291.
- [29] K. W. Goeking, R. K. Pandey, P. J. Squattrito, A. Clearfield and H. R. Beratan, **92**, (1989), 89.
- [30] B. Hellermann, F. Baller, R. Blachnik, B. Gather, H. Hesse and J. Schnitter, *Thermochimica Acta*, **160**, (1990), 71.
- [31] B. Hellermann, F. Baller, B. Gather, H. Hesse and R. Pankrath, *Ferroelectrics*, **124**, (1991), 67.
- [32] M. Wang, J. Y. Wang, Y. G. Liu, Q. C. Guan and J. Q. Wei, *Ferroelectrics*, **132**, (1992), 49.
- [33] V. A. Kallur and R. K. Pandey, *Ferroelectrics*, **158**, (1994), 55.
- [34] B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **75**, (1949), 1771.
- [35] A. Reisman, F. Holtzberg, S. Triebwasser and M. Berkenblit, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, (1956), 719.
- [36] B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **82**, (1951), 727.
- [37] C. E. Miller, *J. Appl. Phys.*, **29**, (1958), 233.
- [38] V. A. Timofeeva and A. S. Popova, *Kristallografiya*, **7**, (1962), 300.

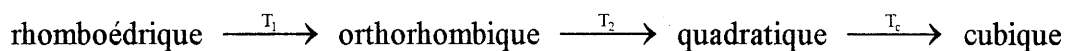
- [39] V. A. Timofeeva and V. Z. Bychkov, *Rost Kristallov*, **4**, (1964), 140.
- [40] A. A. Shtemberg, Ya. E. Lapsker and V. A. Kuznetsov, *Kristallografiya*, **12**, (1967), 957.
- [41] J. J. Hurst and A. Linz, *Mat. Res. Bull.*, **6**, (1971), 163.
- [42] W. Huber, communication privée, (1971)
- [43] T. Fukuda and Y. Uematsu, *Japan J. Appl. Phys.*, **11**, (1972), 163.
- [44] M. A. Gaffar, V. A. Koptsik and V. K. Yanovskii, *Kristallografiya*, **21**, (1976), 353.
- [45] G. Metrat and A. Deguin, *Ferroelectrics*, **13**, (1976), 527.
- [46] U. Fluckiger and H. Arend, *J. Cryst. Growth*, **43**, (1978), 406.
- [47] J. Godard, Thèse de l'Université de Paris-Sud, (1981).
- [48] V. A. D'yakov, P. V. Kozlov and V. K. Yanovskii, *Kristallografiya*, **21**, (1982), 244.
- [49] W. Wenshan, Z. Qun and G. Zaohua, *J. of Chinese Silicate Soc.*, **10**, (1982), 438.
- [50] D. Z. Shen, Y. G. Song and D. Y. Jiang, *J. Chinese Synthetic Crystals*, **14**, (1985), 81.
- [51] W. Xing, H. Looser, H. Wüest and H. Arend, *J. Cryst. Growth*, **78**, (1986), 431.
- [52] J. Hulliger, R. Gutmann and H. Wüest, *J. Cryst. Growth*, **128**, (1993), 897.
- [53] G. Shirane, H Danner, H Pavlovic and R Pepinsky, *Phys. Rev.*, **93**, (1954), 672.

**CHAPITRE IV**  
**PROPRIETES DIELECTRIQUES BASSES**  
**FREQUENCES**

Le diagramme de phase ferroélectrique de la solution solide de tantalonibate de potassium  $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  [KTN] a été étudié pour la première fois Triebwasser en 1958 [1] pour les compositions comprises entre  $0,2 \leq x \leq 1$ . Plus récemment, Rytz and Scheel ont proposé un diagramme complet de ce système, en introduisant en particulier, pour les faibles concentrations en niobium, la partie où des effets de ferroélectricité quantique ont été mis en évidence [2-4]. Le présent travail concerne les compositions  $0,3 \leq x \leq 1$ .

#### IV - A. Propriétés ferroélectriques

La solution solide de tantalonibate de type perovskite présente quatre variétés allotropiques, dont les trois premières sont ferroélectriques et la dernière de haute température est paraélectrique :



Cette situation est très comparable à  $\text{BaTiO}_3$ . Les températures de ces transitions augmentent en outre linéairement avec la concentration de 0,3 à 1. Nous nous proposons ici de caractériser les propriétés ferroélectriques de céramiques frittées avec des ajouts selon la méthode décrite au chapitre III.

#### IV - A - 1. Détermination de la température de Curie

La figure IV-1 montre par exemple pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ , la variation à  $10^3$  Hz de la permittivité réelle  $\epsilon'_r$  et du facteur de perte  $\text{tg}\delta$  en fonction de la température. Les deux anomalies observées correspondent l'une à la transition quadratique, ferroélectrique - cubique, paraélectrique, ( $T_c = 670 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ ) et l'autre à la transition orthorhombique - quadratique ( $T_2 = 470 \pm 10 \text{ K}$ ). Ces valeurs sont confirmées par des mesures de microcalorimétrie :  $T_c = 671 \pm 1 \text{ K}$  et  $T_2 = 471 \pm 1 \text{ K}$ . La figure IV-2 montre que les valeurs de  $T_c$  déterminées dans ce travail sont en bon accord avec les études antérieures [1].

#### IV - A - 2. Ordre de la transition ferroélectrique - paraélectrique

La comparaison, par exemple pour  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , de la température de Curie ( $T_c \sim 375 \text{ K}$ ) à la chauffe et au refroidissement montre une hystérèse de 15 K (Fig. IV-3). La transition ferroélectrique - paraélectrique semble ainsi être du premier ordre. La variation thermique de  $1/\epsilon'_r$  dans la phase paraélectrique confirme cette hypothèse : la température de Curie-Weiss,  $T_o \sim 320 \pm 10 \text{ K}$ , est différente de la température de Curie ; il en est de même pour les autres compositions (Fig. IV-4). Ce résultat est en bon accord avec un travail précédent concluant que la transition ferroélectrique - paraélectrique de la solution solide de  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  est du premier ordre pour  $x \geq 0,3$  et du second ordre pour  $x < 0,3$  [2].

### IV - B. Etudes des relaxations diélectriques basses fréquences

Deux compositions caractéristiques ont été choisies en vue d'étudier les propriétés diélectriques basses fréquences de la solution solide de  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  ( $x = 0,5$  et 1).

#### IV - B - 1. Céramiques de $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$

La figure IV-5 montre la variation thermique, à la chauffe, de la permittivité réelle  $\epsilon'_r$  aux trois fréquences  $10^2$ ,  $10^3$  et  $10^4$  Hz. Les deux anomalies observées correspondent aux



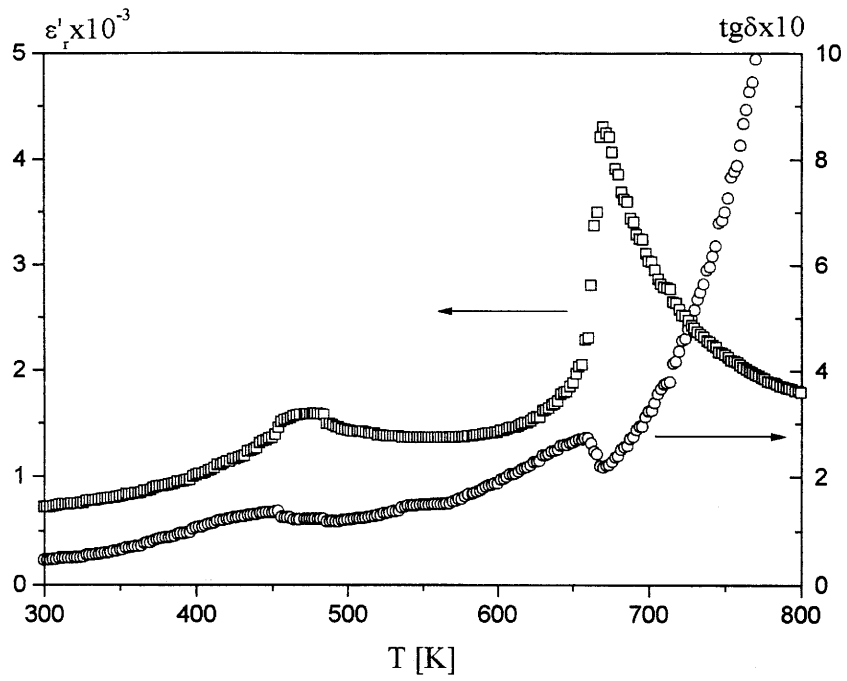


Fig. IV-1 : Dépendances en température de  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg}\delta$  à  $10^3$  Hz pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

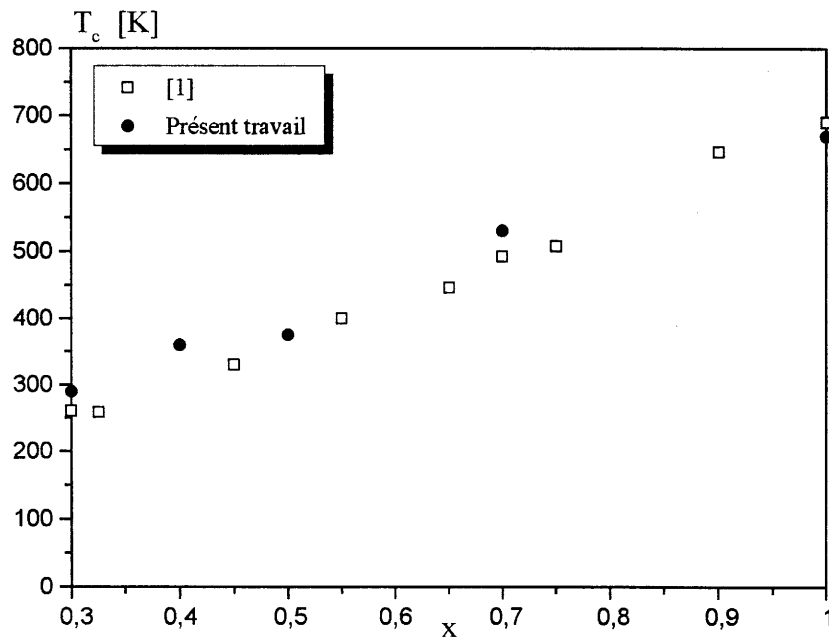


Fig. IV-2 : Variation de  $T_c$  avec la composition.

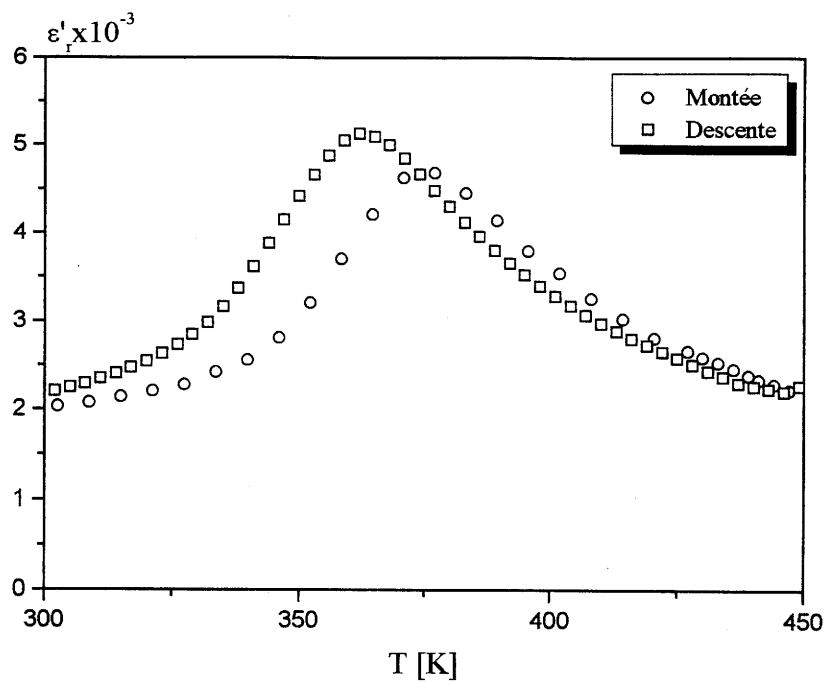


Fig. VI-3 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$  à la chauffe et au refroidissement à  $10^3$  Hz d'une céramique de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

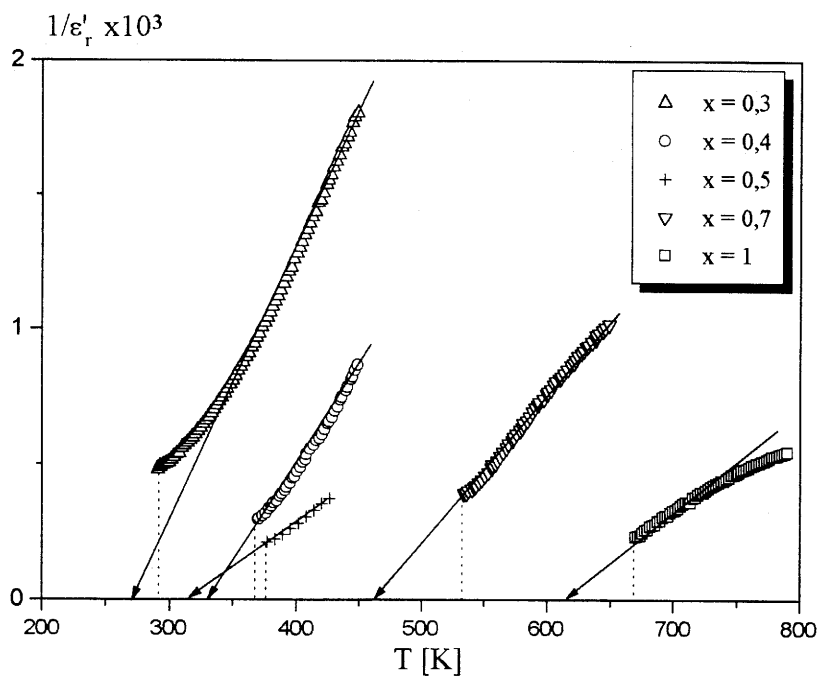


Fig. IV-4 : Dépendance en température de  $1 / \epsilon'_r$  à  $10^3$  Hz pour diverses compositions KTN.

transitions orthorhombique - quadratique et quadratique, ferroélectrique - cubique, paraélectrique ; elles se situent respectivement à  $T_2 = 245$  K et  $T_c = 375$  K. Nous remarquons en outre que les transitions observées présentent un caractère diffus prononcé.

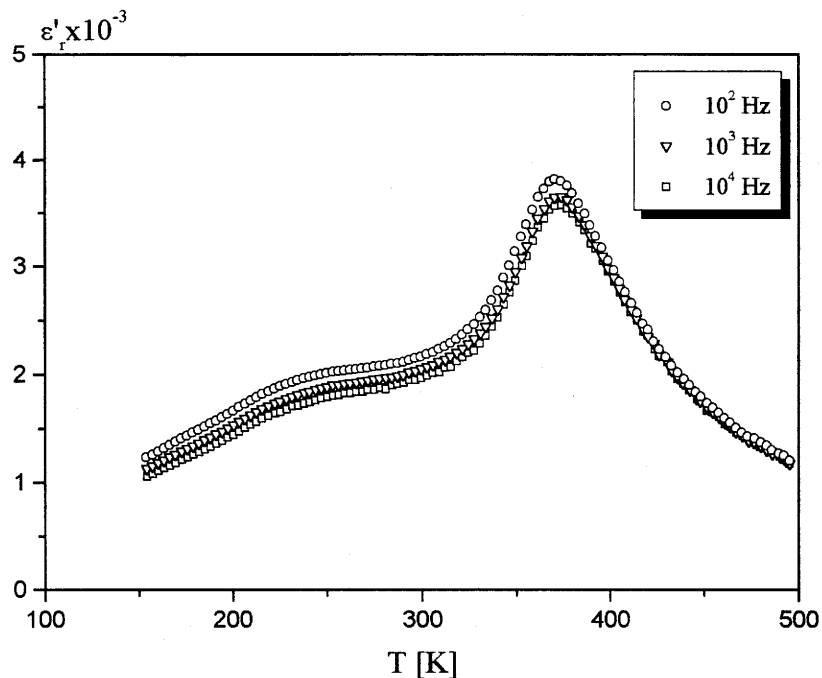


Fig. IV-5 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$ , à diverses fréquences, pour une céramique de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Une dispersion diélectrique en fréquence  $f$  apparaît en dessous de la température de Curie  $T_c$ . Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette dispersion :

- elle caractérise un matériau relaxeur ferroélectrique ,
- elle provient d'une relaxation de conductivité ionique ou électronique, ou bien d'une relaxation de charges d'espace,
- elle est liée à une relaxation dipolaire d'ions  $Li^+$  substitués aux ions  $K^+$ ,
- elle est de nature purement ferroélectrique.

Un tel comportement pourrait être comparé a priori à celui des relaxeurs ferroélectriques [5]. En effet dans ces derniers, une forte dispersion diélectrique en fréquence apparaît pour  $T < T_m$  ( $T_m$  caractérise la température du maximum de permittivité réelle à  $10^3$  Hz). Pourtant, le comportement observé ici est différent puisque la température de Curie  $T_c$  (et non  $T_m$ ) ne varie pas quand la fréquence augmente. Il est ainsi possible d'exclure un effet relaxeur.

Cette dispersion peut être étudiée plus en détail par l'étude des variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  à quelques températures (Fig. IV-6 et IV-7). La dispersion diélectrique caractérisée par une pente négative de  $\epsilon'_r$  en fonction de  $\text{Log } f$ , reste quasiment constante dans la phase ferroélectrique. En revanche, elle diminue progressivement au-delà de  $T_c$  dans la phase paraélectrique pour s'annuler enfin à  $T \gg T_c$ . De plus, la valeur de  $\epsilon''_r$  quoique relativement constante avec  $f$ , est plus élevée dans la phase ferroélectrique que dans la phase paraélectrique. La disparition de la dispersion dans la phase paraélectrique permet ainsi d'éliminer l'hypothèse d'une dispersion liée à une relaxation de conductivité ionique ou électronique, ou encore de charges d'espace; de telles contributions devraient au contraire exalter la dispersion lorsque la température croît.

Par analogie avec des travaux antérieurs, ce comportement pourrait être lié éventuellement à une relaxation. Il a été montré en effet qu'une relaxation basse fréquence apparaissait, en plus d'une relaxation haute fréquence lors de la substitution du  $\text{Li}^+$  au  $\text{K}^+$  dans  $\text{KTaO}_3$  ( $\text{K}_{0,985}\text{Li}_{0,015}\text{TaO}_3$ ) à  $T = 45$  K [6]. Elle avait été reliée aux défauts créés par cette substitution qui provoque ainsi une polarisation locale de réseau. Les défauts proviennent du fait que le lithium est trop petit pour le site de coordinence 12 ; il se trouve alors excentré donnant ainsi naissance à des dipôles locaux. Comme les céramiques sont préparées ici avec du

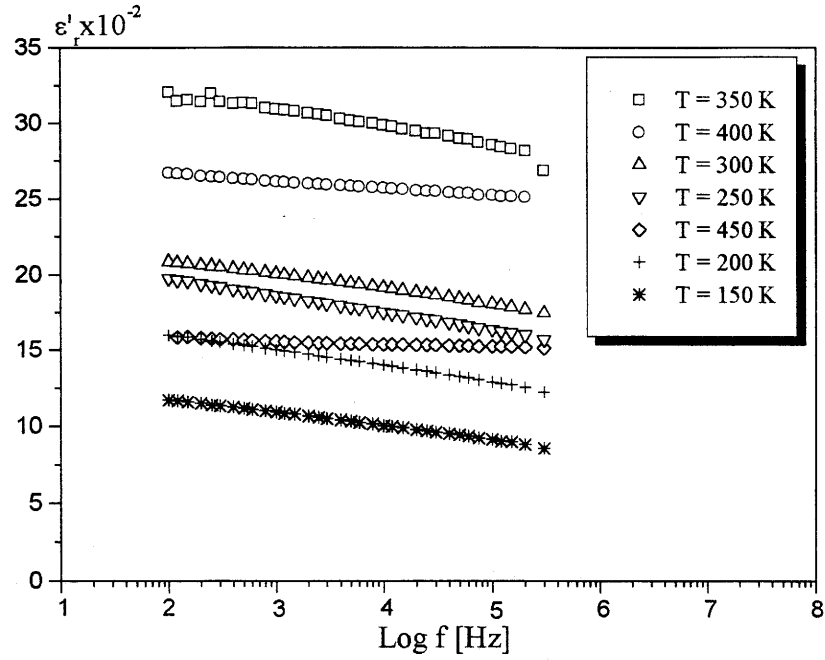


Fig. IV-6 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$ , à diverses températures, pour une céramique de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

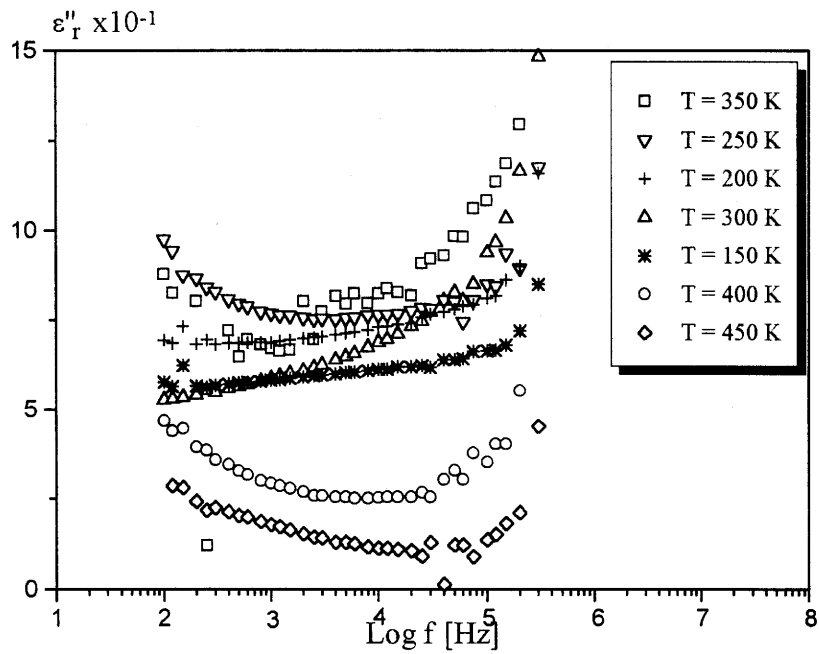


Fig. IV-7 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon''_r$ , à diverses températures, pour une céramique de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , même en faible quantité, il est possible d'envisager une telle substitution. En vue d'exalter un tel comportement, une plus grande quantité de lithium a été substituée au potassium en préparant une céramique de  $\text{K}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  [KLTN]. La poudre de départ est un mélange approprié de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calciné à 1073 K pendant 10 h. La céramique de  $\text{K}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  ( $T_c \sim 390$  K) a été frittée en tube scellé à 1403 K pendant 4 h afin de conserver la composition globale et d'éviter des phénomènes de non-stoechiométrie par volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$  ou de  $\text{Li}_2\text{O}$ . La compacité de la céramique atteint alors environ 87 %. La figure IV-8 montre les variations de  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence pour  $T = 300$  K ( $T < T_c$ ) et  $T = 450$  K ( $T > T_c$ ) en comparaison avec une céramique de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ . La dispersion diélectrique existe toujours dans la phase ferroélectrique, s'annule dans la phase paraélectrique et n'est pas exaltée par le plus grand taux de substitution  $\text{Li}^+ - \text{K}^+$ . L'hypothèse d'une éventuelle relaxation basse fréquence liée à la substitution d'ions  $\text{Li}^+$  à des ions  $\text{K}^+$  est ainsi peu probable.

Un comportement lié au mouvement des parois de domaines semble plus envisageable, puisque ces derniers disparaissent bien entendu dans la phase paraélectrique. L'annulation de la polarisation spontanée  $P_s$  et le changement simultané de système cristallin (quadratique-cubique) à la même température  $T_c$  imposent que les propriétés ferroélectriques et ferroélastiques soient couplées. Le couplage n'est que partiel, comme pour toutes les perovskites ferroélectriques où une transition quadratique-cubique se produit à  $T_c$  ; le passage d'un état ferroélastique stable à l'autre par application d'une contrainte mécanique provoque une rotation de  $90^\circ$  de la polarisation spontanée mais ne peut en changer le sens [7]. Les parois de domaines sont généralement rectilignes et parallèles à des directions cristallographiques particulières. Comme nous l'avons vu au chapitre III, la structure en domaines des

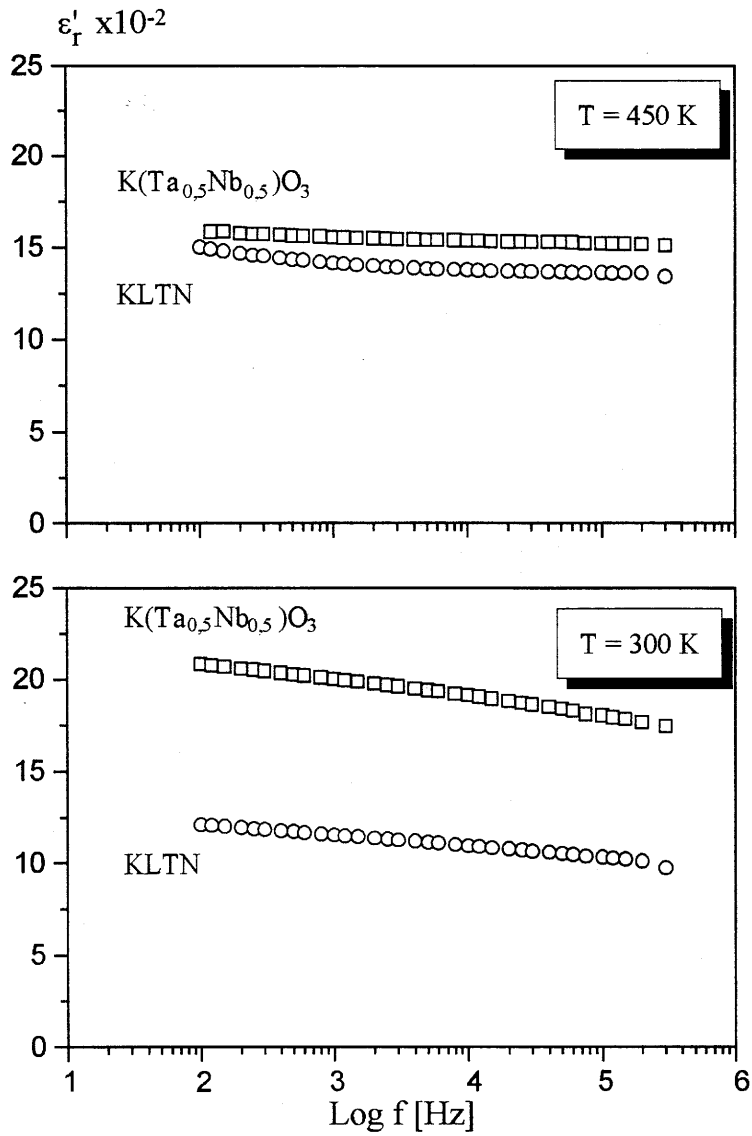


Fig. IV-8 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour des céramiques de KLTN et de  $\text{K(Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{)O}_3$  aux deux températures ( $T = 300 \text{ K}$  et  $T = 450 \text{ K}$ ).

cristaux de KTN est très complexe. Cette structure pourrait être simplifiée par création de domaines plus larges ou supprimée jusqu'à obtenir un cristal monodomaine par application soit d'un champ électrique, soit d'une contrainte mécanique.

Une étude diélectrique comparative a été ainsi réalisée sur céramique non-polarisée ou polarisée. La dispersion en fréquence déterminée à 300 K sur la céramique étudiée précédemment, c'est-à-dire non-polarisée, est supérieure à celle du même échantillon après polarisation préalable (descente en température de  $T_c + 50$  K à 300 K sous un champ électrique de  $23,7 \text{ kV.cm}^{-1}$ ). Par ailleurs l'échantillon dépolarisé par chauffage au-delà de  $T_c$  en l'absence de champ électrique redonne bien un résultat quasiment identique à celui de la céramique vierge (Fig. IV-9). Il semble ainsi qu'une polarisation de l'échantillon sous champ électrique conduit naturellement à une simplification de la structure en domaines ; c'est la disparition du nombre de parois par augmentation de la taille de certains de ces domaines qui provoque naturellement une diminution de la dispersion diélectrique corrélée au mouvement de ces parois. La disparition totale de cette dispersion nécessiterait d'atteindre la polarisation à saturation  $P_s$ . Malheureusement, c'est la valeur du champ de claquage ici plus faible que celle du champ coercitif, qui limite l'effet attendu. Le fait que la dispersion diélectrique en fréquence subsiste lorsque la température est légèrement supérieure à  $T_c$ , peut être expliquée par l'état relativement diffus de la transition qui conduit à l'existence d'une queue de polarisation spontanée dans la phase paraélectrique.

#### IV - B - 2. Céramiques de $\text{KNbO}_3$

La figure IV-10 montre la variation thermique, à la chauffe, de la permittivité réelle  $\epsilon'$ , aux trois fréquences  $10^2$ ,  $10^3$  et  $10^4$  Hz. Les deux anomalies observées correspondent comme pour  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  aux transitions orthorhombique - quadratique et quadratique,



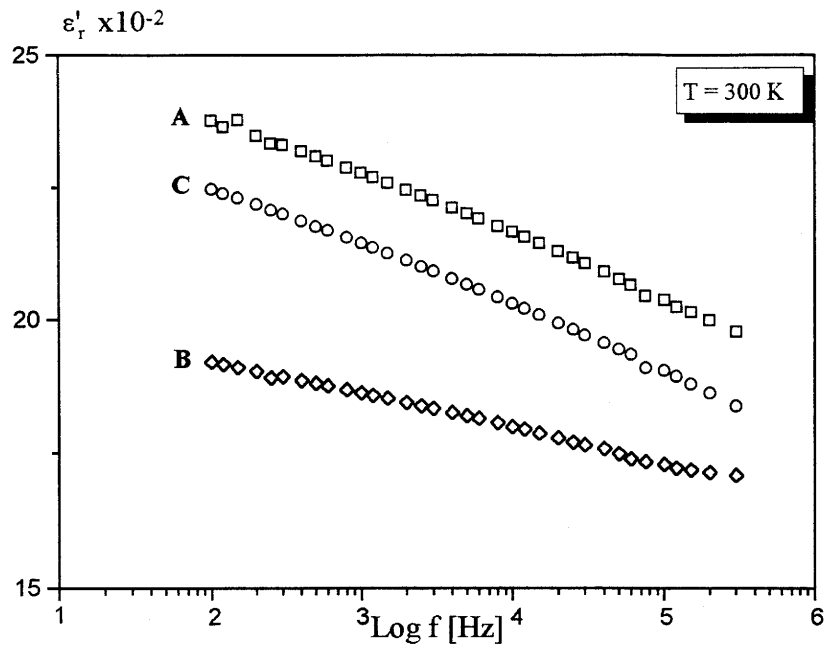


Fig. IV-9 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour une céramique de  $K(Ta_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  à température ambiante. (A: Céramique vierge; B : Céramique polarisée; C : Céramique dépolarisée).

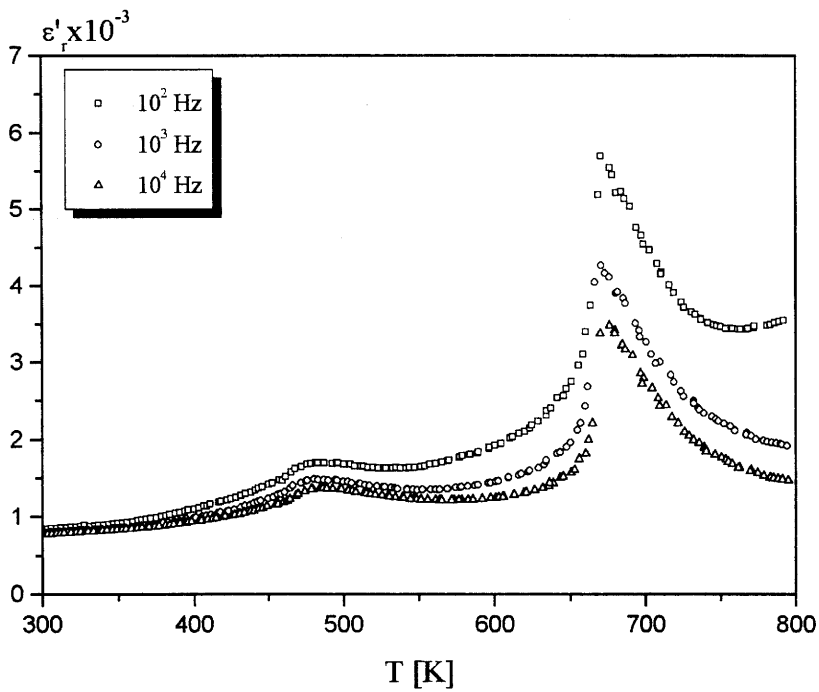


Fig. IV-10 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$ , à diverses fréquences, d'une céramique de  $KNbO_3$ .

ferroélectrique - cubique, paraélectrique ; elles se situent respectivement à  $T_2 = 470$  K et  $T_c = 670$  K. Les anomalies sont ici très aiguës à la différence de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ .

Quoique faible, une dispersion diélectrique en fréquence apparaît dès 300 K et croît ensuite lorsque la température augmente. Contrairement aux céramiques de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , la dispersion diélectrique existe non seulement pour  $T < T_c$ , mais également pour  $T > T_c$  impliquant ainsi qu'elle n'est pas uniquement reliée à l'existence de la ferroélectricité. Comme pour  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , il est permis d'exclure un comportement de type relaxeur ferroélectrique, car  $T_c$  n'évolue pas lorsque la fréquence  $f$  varie. Pour comprendre l'origine de la dispersion diélectrique, il est intéressant d'étudier les variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  aux trois températures  $T = 300$  K ( $T \ll T_c$ ),  $T = 600$  K ( $T < T_c$ ) et  $T = 800$  K ( $T \gg T_c$ ) (Fig. IV-11).

A 300 K, la dispersion en fréquence de  $\epsilon'_r$  et la valeur non nulle de  $\epsilon''_r$  implique probablement comme pour  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , une relaxation de parois de domaines ; comme dans le cas de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  la structure en domaines (Chapitre III) est ici très complexe et semble effectivement être à l'origine d'un tel type de relaxation. Pour exclure un effet dû à la méthode de préparation (ajout de LiF) qui pourrait donner naissance à des défauts résultant de l'introduction d'ions  $\text{Li}^+$  dans le réseau cristallin, les variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  ont été comparées (Fig. IV-12) après études sur :

- un monocristal orienté selon (110),
- une céramique frittée avec 2% mole de LiF
- une céramique frittée par forgeage à chaud.

La dispersion diélectrique subsiste tant pour le monocristal que pour les céramiques préparées selon les deux méthodes différentes. Ceci confirme bien l'hypothèse d'une relaxation

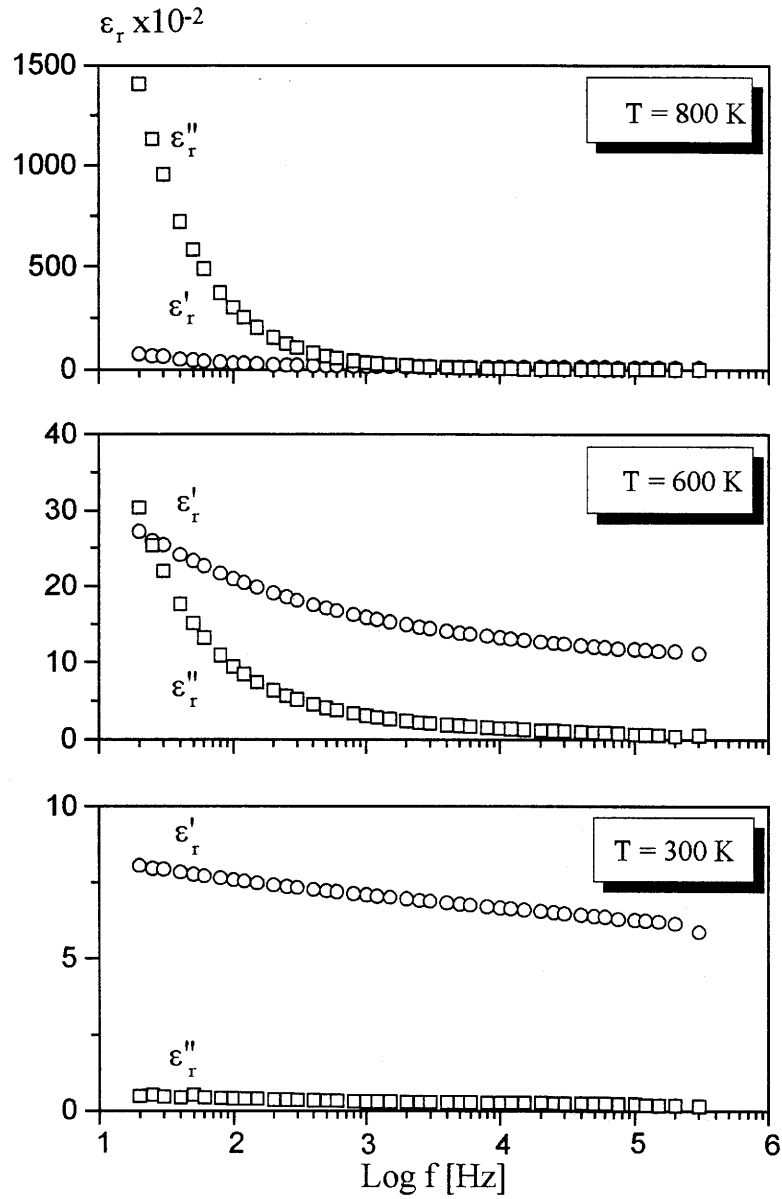


Fig. IV-11 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$  aux trois températures ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $T = 600 \text{ K}$  et  $T = 800 \text{ K}$ ).

de parois de domaines et exclut définitivement une contribution liée d'une part à une relaxation de charges d'espace, propre aux céramiques, d'autre part à une relaxation due à des défauts ( $\text{Li}^+$ ).

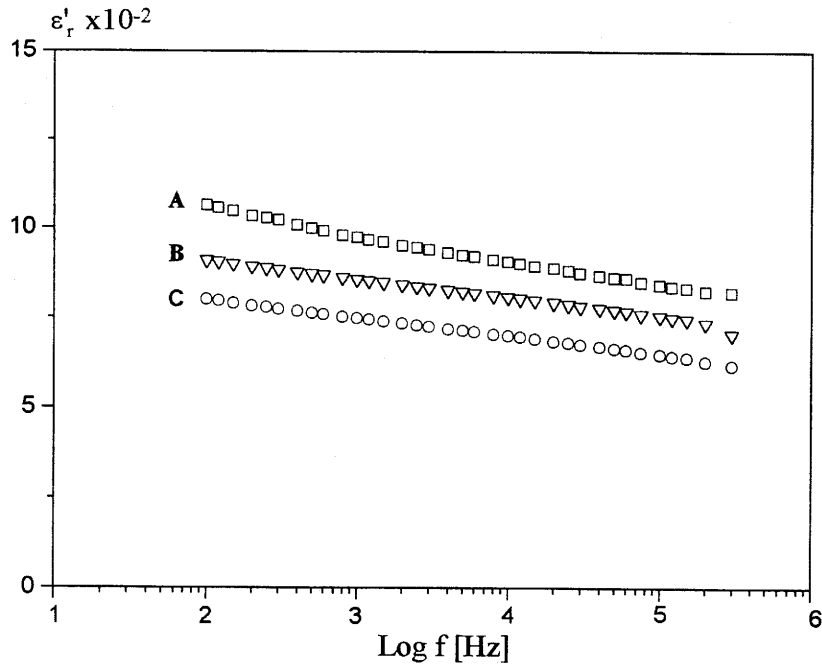


Fig. IV-12 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour  $\text{KNbO}_3$ , à température ambiante.  
(A : Monocrystal; B : Céramique forgée; C: Céramique avec ajout)

A 600 K, si les variations de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  sont du même ordre de grandeur que précédemment aux moyennes fréquences ( $10^3 \leq f \leq 10^6$  Hz), en revanche elles deviennent très importantes à plus basse fréquence ( $f < 10^3$  Hz) en particulier en ce qui concerne  $\epsilon''_r$  qui atteint même une valeur voisine de celle de  $\epsilon'_r$  pour  $f = 20$  Hz. Il semble ici que la dispersion diélectrique à basse fréquence soit liée à de la conductivité ionique ou électronique  $\sigma'$ ;  $\epsilon''_r$  et  $\sigma'$  étant directement reliés par la relation  $\sigma' = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_r$ .

A 800 K, la dispersion en fréquence augmente énormément aux basses fréquences surtout en ce qui concerne  $\epsilon''_r$  qui devient supérieur à  $\epsilon'_r$  dès  $2 \times 10^3$  Hz environ et atteint 140.000 à 20 Hz. Il s'agit bien sûr ici comme à 600 K d'une dispersion liée à une relaxation de conductivité dont l'effet est plus important puisque la température de mesure est plus élevée.

Les courbes de variation de  $\sigma'$  en fonction de la fréquence ont permis de déterminer les valeurs de  $\sigma_0$  à différentes températures ( $\sigma_0$  est la valeur de la conductivité  $\sigma'$  extrapolée à fréquence nulle) (Fig. IV-13). La variation de  $\text{Log}(\sigma_0 T)$  en fonction de  $1000/T$  est représentée à la figure IV-14. L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite, obéissant à une loi d'Arrhénius, ( $\Delta E_r \sim 0,93$  eV) semble impliquer que la conductivité comporte au moins une composante ionique. Une conductivité uniquement électronique conduirait à une valeur de  $\Delta E_r$  nettement plus faible (de l'ordre de 0,20 eV) [8].

#### IV - B - 3. Conclusion

Les études diélectriques en température et en basse fréquence réalisées sur des céramiques de  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  et de  $\text{KNbO}_3$  ont montré l'existence de deux types de relaxations dont les contributions varient selon la gamme de fréquence :

- aux très basses fréquences ( $f \leq 10^3$  Hz), la relaxation observée pour  $\text{KNbO}_3$  est certainement due à de la conductivité. L'effet se manifeste dès 500 K environ, il croît avec la température et subsiste même au-delà de  $T_c$ . Cette conductivité est vraisemblablement d'origine ionique; elle est due à la création de lacunes d'oxygène et / ou de potassium provenant d'une volatilisation, même faible, de  $\text{K}_2\text{O}$  lors du frittage. Elle n'est certainement pas d'origine électronique en effet les céramiques sont blanches; une quantité même très faible de  $\text{Nb}^{4+}$  provenant de la réduction de  $\text{Nb}^{5+}$  lors du traitement thermique, en raison d'une pression partielle d'oxygène du matériau supérieure à 1 atmosphère, leur donnerait une légère coloration,

- aux basses fréquences ( $10^3 \leq f \leq 10^6$  Hz), il semble que la relaxation observée soit liée aux parois de domaines ferroélectriques, ferroélastiques pour  $T < T_c$  tant pour  $K(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  que pour  $\text{KNbO}_3$ .

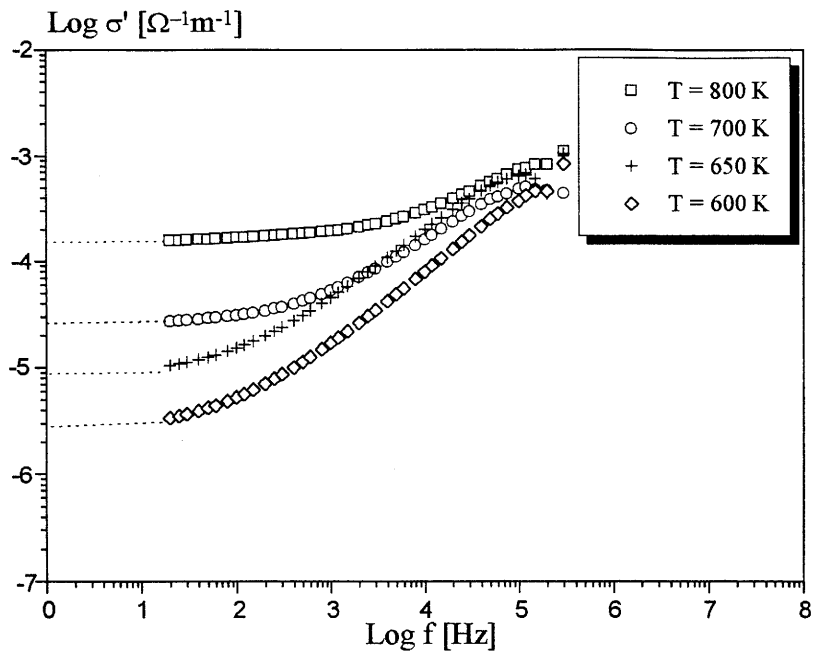


Fig. IV-13 : Variation de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence, à diverses températures, pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

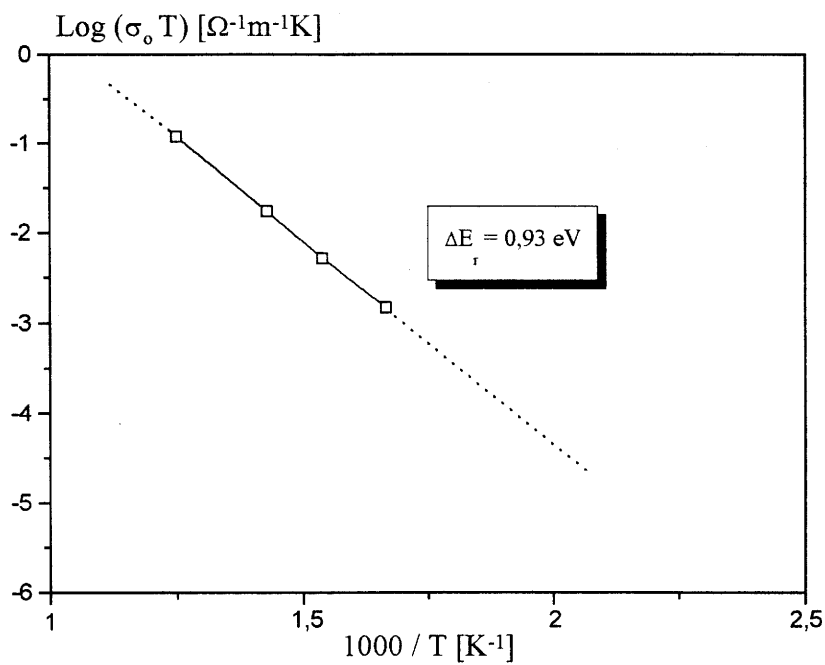


Fig. IV-14 : Variation de la conductivité en température pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

**Références bibliographiques du Chapitre IV**

- [1] S. Triebwasser, *Phys. Rev.*, **114**, (1959), 63.
- [2] D. Rytz and H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth*, **59**, (1982), 468.
- [3] U. T. Höchli, H. Weibel and L. A. Boatner, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, (1977), 1158.
- [4] U. T. Höchli and L. A. Boatner, *Phys. Rev. B*, **20**, (1979), 266.
- [5] N. Setter and L. E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **15**, (1980), 2478.
- [6] U. T. Höchli and M. Maglione, *J. Phys. : Condensed Matter*, **1**, (1989), 2241.
- [7] J. C. Toledano, *Ann. Telec.*, **29**, (1974), 247.
- [8] J. M. Réau, communication privée.



## **CHAPITRE V**

**METHODE DE MESURES  
DIELECTRIQUES DES MATERIAUX  
FERROELECTRIQUES EN HAUTE  
FREQUENCE ( $10^6 - 10^9$  Hz)  
ET EN TEMPERATURE (300 - 800 K)**

L'essor des micro-ondes a nécessité un développement des méthodes de caractérisation des matériaux dans la gamme de fréquence correspondante. Les domaines d'applications civiles ou militaires, se sont diversifiés : radiocommunications, télévision, radionavigation, télécommunications spatiales, applications biomédicales, contrôles dans le domaine du bâtiment, de l'agriculture, conception de revêtements absorbant les ondes radar ou transparent à ces ondes ...

Les méthodes d'investigation doivent aujourd'hui permettre de déterminer les caractéristiques radioélectriques intrinsèques d'une grande gamme de matériaux, à partir de mesures sur des échantillons, de manière non destructive et dans des conditions de plus en plus spécifiques (matériau homogène ou non, isotrope ou non, liquide ou solide, épais ou mince, sous contrainte, ...).

Les méthodes classiques, adaptées à la détermination de la permittivité diélectrique des matériaux homogènes isotropes sont aujourd'hui connues, et ont fait l'objet d'un certain nombre de revues dans la littérature [1-9]. Les mesures sont effectuées soit en cavité, soit en ligne de transmission ou guide d'onde, soit en espace libre.

Par la suite, seules quelques méthodes utilisant des lignes coaxiales seront évoquées. En effet, en vue d'explorer le spectre diélectrique en large gamme de fréquence ( $10^6$  -  $2 \times 10^{10}$  Hz) d'échantillons ferroélectriques présentant une relaxation diélectrique hautes fréquences [HF] ( $10^8$  -  $10^9$  Hz), les méthodes résonnantes ou de guide d'onde ne sont pas utilisables puisque qu'elles ont été adaptées pour des fréquences fixes. Les méthodes en espace libre nécessitent, elles, des échantillons de grandes dimensions avec des moyens lourds de mise en place (chambres anéchoïques).

## V - A. Généralités

### V - A - 1. Définitions

Le terme hyperfréquence sert à désigner une bande de fréquences située entre  $10^8$  et  $3 \times 10^{11}$  Hz environ . Ces limites ont un caractère arbitraire : elles permettent surtout de localiser le domaine des hyperfréquences comparé à celui des ondes employées pour la diffusion de la radio et de la télévision (fréquences plus basses) et celui des rayons IR (fréquences plus élevées).

La désignation plus fine des gammes de fréquence fait usage d'un classement par décades (Fig. V-1). La bande des hyperfréquences recouvre approximativement les trois décades des ultra-fréquences (UHF), supra hautes fréquences (SHF) et extra hautes fréquences (EHF). Une manière plus précise de définir les décades consiste à parler respectivement d'ondes décimétriques (VHF), centimétriques (SHF) et millimétriques (EHF).

Dans la suite de ce travail, pour simplifier le formalisme, le terme de hautes fréquences désignera la gamme  $10^6$  à  $10^9$  Hz.

### V - A - 2. Historique

La détermination des caractéristiques des matériaux dans le domaine qui s'étend du continu aux rayons X a fait l'objet de développements de méthodes de mesure différentes selon la bande de fréquence. Dans la partie du spectre correspondant aux ondes décimétriques, centimétriques et millimétriques, les dispositifs utilisés ont été à base d'ondes d'abord résonantes, puis stationnaires, enfin transmises et réfléchies.

Les mesures les plus anciennes sont des mesures en cavités rectangulaires ou circulaires résonantes fermées (Fig. V-2) [10, 2]. Lors de l'introduction d'un petit échantillon diélectrique, les variations de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en fonction de la longueur

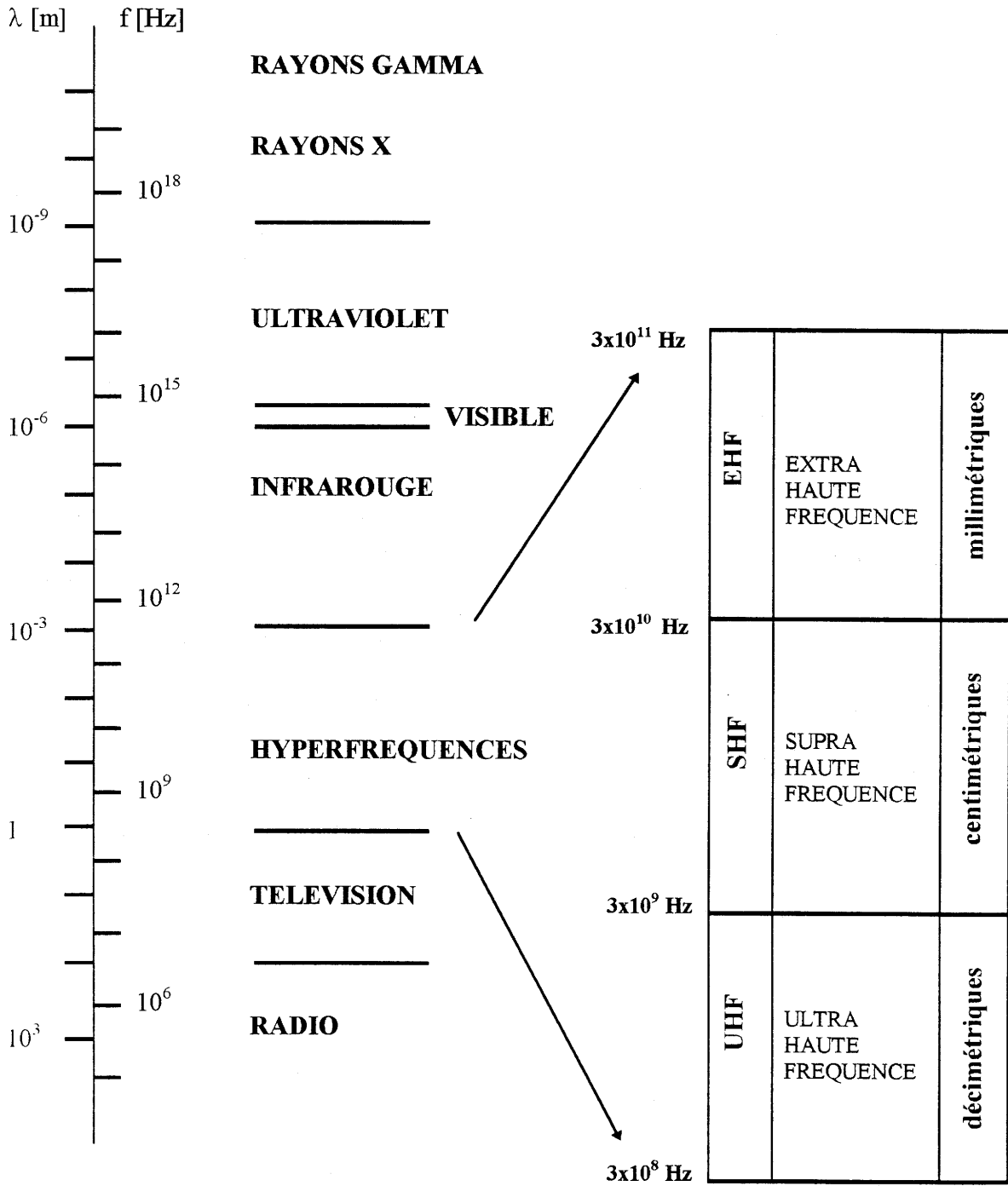


Fig. V-1 : Subdivisions du spectre électromagnétique

de la cavité ou de la fréquence ont permis de remonter à la permittivité du matériau grâce à la résolution des équations de Maxwell dans l'approximation des faibles perturbations.

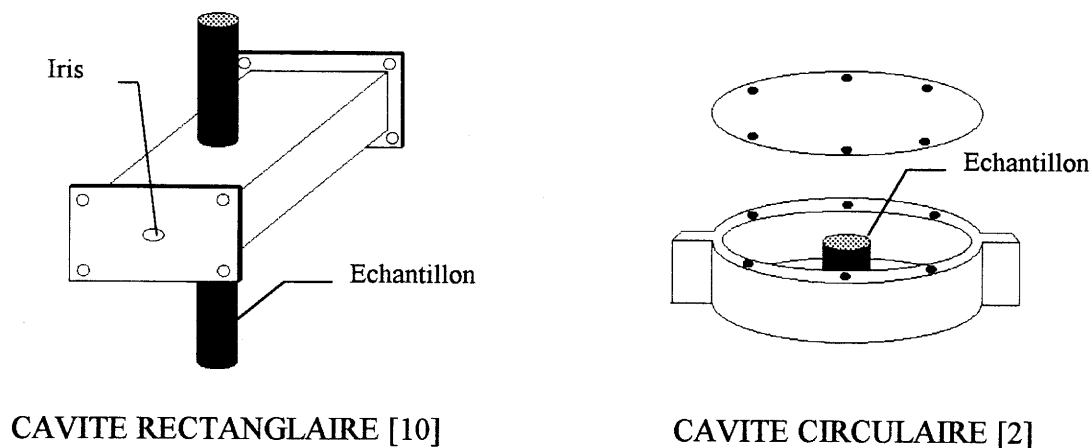


Fig. V-2 : Cavités résonantes fermées

La mesure de base en ondes stationnaires a ensuite été décrite par Von Hippel, d'abord pour des diélectriques, puis pour des matériaux magnétiques [1, 2]. Un échantillon est placé à l'extrémité d'une ligne de transmission devant un court-circuit ou un circuit ouvert (court-circuit décalé de  $\lambda/4$ ) (Fig. V-3) : les mesures du taux d'ondes stationnaires et de la position des noeuds du champ électrique, permettent de remonter aux caractéristiques du matériau.

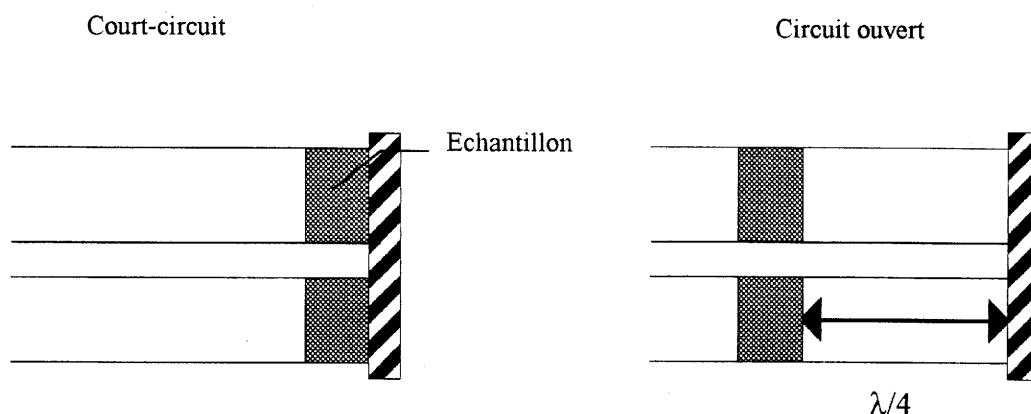


Fig. V-3 : Mesure en ligne de transmission (onde stationnaire)

Les mesures en espace libre ont été proposées en 1948, mais ont été abandonnées pendant plusieurs années, du fait d'une part de la difficulté à disposer de grands échantillons, d'autre part du manque de précision constaté à l'époque [11].

La présentation des analyseurs de réseau en 1965 a ouvert des perspectives nouvelles pour la caractérisation des matériaux : les mesures ont été automatisées, les techniques de calibration se sont développées, permettant d'accroître la précision.

## **V - B. Méthodes de mesures utilisées à température ambiante**

Nous présenterons dans les paragraphes suivants quatre méthodes de mesure que nous avons utilisées : deux méthodes non "destructives" (l'échantillon peut être utilisé tel qu'il est obtenu après élaboration), la méthode coaxiale dite classique et une méthode dérivée de cette dernière (ces deux dernières méthodes nécessitent un usinage bien déterminé de l'échantillon).

### **V - B - 1. Méthode directe de mesure d'impédance**

La méthode de mesure d'impédance entre  $10^6$  et  $10^9$  Hz, est un moyen simple pour déterminer les caractéristiques diélectriques d'un échantillon (condensateur plan). C'est une méthode non destructive qui permet des applications dans le domaine industriel (tests de qualité, ...) . Dans cette optique, Hewlett-Packard l'a développée pour la gamme des analyseurs de réseau de type HP 4194A [12]. Elle a été ensuite utilisée pour des études plus fondamentales [13].

#### **V - B - 1 - a. Principe de la méthode**

Les techniques de mesures d'impédance en haute fréquence nécessitent une architecture différente de celles utilisées à plus basses fréquences (région autour du kHz).

Des impédances résiduelles, des déplacements de phase, des pertes de propagation et d'autres effets involontaires de ces configurations sont des facteurs indéterminables dans les

éléments de mesure. Ces effets augmentent avec la fréquence provoquant des erreurs significatives. La méthode consiste à mesurer le coefficient de réflexion d'un condensateur plan (diamètre maximum de 7 mm) et à utiliser une cellule coaxiale (Fig. V-4).

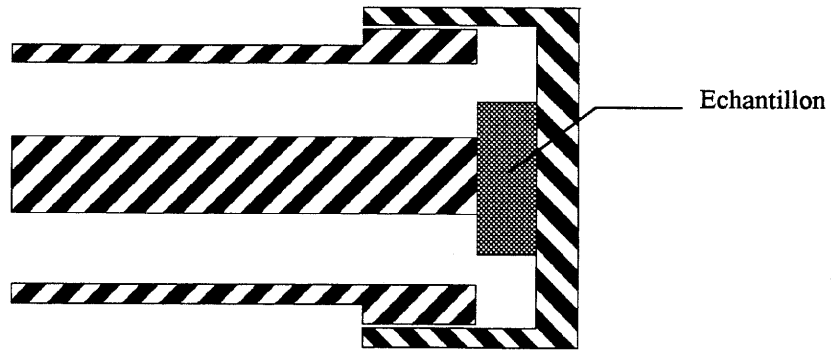


Fig. V-4 : Schéma de la cellule capacitive

Le coefficient de réflexion  $r$  est directement lié à l'impédance réduite  $z = R + jX$  par la relation suivante :

$$r = r_x + jr_y = \frac{Z - Z_o}{Z + Z_o} = \frac{z - 1}{z + 1}$$

où  $r_x$  et  $r_y$  sont les parties réelles et imaginaires du coefficient de réflexion,  $Z_o$  l'impédance caractéristique du coaxial ( $Z_o = 50 \Omega$ ),  $z$  l'impédance réduite ( $z = Z / Z_o$ ) et  $R$  et  $X$ , la résistance et la réactance.

Ainsi par une mesure du coefficient de réflexion, il est possible de déterminer  $R$  et  $X$  à l'aide des relations suivantes :

$$R = Z_o \frac{1 - r_x^2 - r_y^2}{(1 - r_x)^2 + r_y^2}$$

$$X = Z_o \frac{2r_x}{(1-r_x)^2 + r_y^2}$$

Les valeurs des permittivités réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  sont déduites alors des mesures de capacité C et du facteur de perte  $\text{tg}\delta$  comme dans le cas des mesures diélectriques basses fréquences :

$$C = \frac{X}{2\pi f(R^2 + X^2)}$$

$$\text{tg}\delta = \frac{R}{X}$$

#### V - B - 1 - b. Précision de la mesure

Les erreurs de mesure sont principalement dues à des inductances et des capacités parasites qui résonnent respectivement avec la capacité et l'inductance de l'échantillon. Ainsi, l'impédance présentera des maxima correspondant à des pics de résonances. Ces erreurs sont d'autant plus critiques qu'en général la phase du signal mesuré varie sur une large gamme de fréquence autour de la fréquence mesurée.

A la fréquence de résonance, l'angle de la phase du vecteur d'impédance mesuré est voisin de  $0^\circ$ . Si la fréquence testée dépasse la fréquence de résonance, l'inductance ou la capacité mesurée de l'échantillon devient négative. Dans une telle gamme de fréquence, l'inductance résiduelle ou la capacitance parasite domine la mesure.

Ces erreurs sont d'autant plus critiques que la fréquence augmente puisqu'elles varient comme le carré de la fréquence.



## V - B - 2. Cellule à effet de bout

Cette méthode de mesure non destructive développée pour des milieux liquides ou des polymères chargés de faibles permittivités ( $\epsilon_r < 5$ ) par Ech - Echaoui a été adaptée récemment par Mouhsen aux céramiques ferroélectriques à fortes permittivités [14, 15]. Il s'agit d'une méthode capacitive pour calculer l'admittance connaissant la permittivité (étalonnage de la cellule, problème direct) d'une cellule coaxiale ouverte à partir d'un schéma équivalent issu de calculs des champs par des méthodes numériques [16, 17]. En définissant les paramètres caractéristiques du schéma équivalent la permittivité peut être calculée à partir de l'admittance (problème inverse).

### V - B - 2 - a. Principe de la méthode

Le principe de la méthode de la cellule à effet de bout est basé sur la mesure du coefficient de réflexion à l'interface coaxial / échantillon dans la bande de fréquence allant de  $10^6$  à  $5 \times 10^9$  Hz (Fig. V-5):

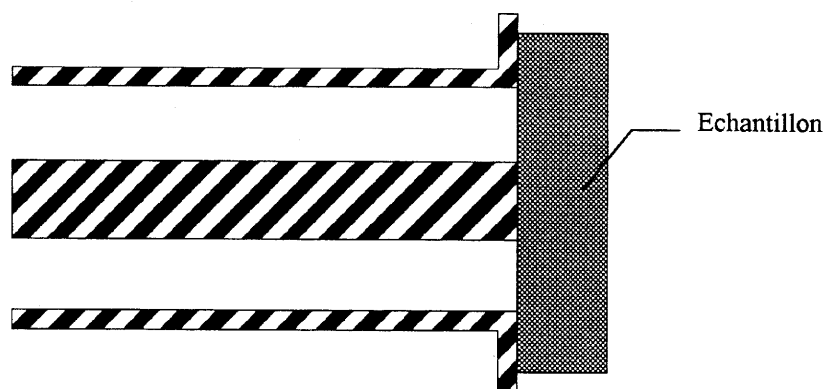


Fig. V-5 : Schéma de la cellule à effet de bout

Des études antérieures ont montré, par une méthode numérique, que l'admittance est liée à la permittivité relative par la relation suivante [16, 18] :

$$Y(\varepsilon, \omega) = j\varepsilon_0\omega(C_f + C_o\varepsilon) + G_o\omega^4\varepsilon_r^{5/2} = jB + G$$

où  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence

$C_o$  : la capacité liée au champ électrique concentré dans le diélectrique en contact avec la sonde

$C_f$  : la capacité liée au champ électrique concentré dans la ligne de discontinuité

$G_o\omega^4\varepsilon_r^{5/2}$  : la conductance de la cellule qui peut être reliée au rayonnement à l'interface de la ligne.

Les caractéristiques macroscopiques du matériau sont déduites par inversion numérique :

$$\varepsilon'_r = \frac{B}{\varepsilon_0\omega C_o} - \frac{C_f}{C_o}$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\varepsilon_0\omega C_o}$$

Pour des fréquences supérieures à  $10^9$  Hz et pour des matériaux à fortes permittivités, il faut tenir compte d'un facteur de correction [19, 20] lié à la conductance  $G_o$  de la sonde ouverte à l'espace libre. Les formules ci-dessus deviennent alors les suivantes :

$$\varepsilon'_r = \frac{B}{\varepsilon_0\omega C_o} - \frac{C_f}{C_o} - \frac{G_o}{\varepsilon_0\omega C_o} \beta$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\varepsilon_0 \omega C_0} - \frac{G_0}{\varepsilon_0 \omega C_0} \alpha$$

où

$$\alpha - j\beta = \left( \frac{B}{\varepsilon_0 \omega C_0} - \frac{C_f}{\varepsilon_0 C_0} - j \frac{G_0}{\varepsilon_0 \omega C_0} \right)^{5/2}$$

### V - B - 2 - b. Etalonnage de la cellule à effet de bout

Après calibration préalable de l'analyseur de réseau (HP 8753A), en utilisant des charges de caractéristiques connues (un court-circuit, un circuit ouvert et une charge adaptée), la première étape consiste à effectuer une mesure de référence dans l'air qui permet de compenser la longueur de la cellule et la capacité  $C_f$  (mesure du déphasage entre les plans  $P_1$  et  $P_2$ ) (Fig. V-6). La mesure du coefficient de réflexion dans le plan de référence  $P_1$  sera de la forme :

$$r_{\text{réf.}} = \frac{Y_0 - Y_{\text{air}}}{Y_0 + Y_{\text{air}}} e^{j4\pi \frac{l}{\lambda}}$$

où  $l$  est la longueur électrique de la sonde,  $\lambda$  la longueur d'onde dans le coaxial et  $Y_{\text{air}}$  l'admittance caractéristique de la cellule dans l'air.

L'étape suivante consiste à mesurer le coefficient de réflexion de l'échantillon de la forme :

$$r_{\text{mes.}} = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} e^{j4\pi \frac{l}{\lambda}}$$

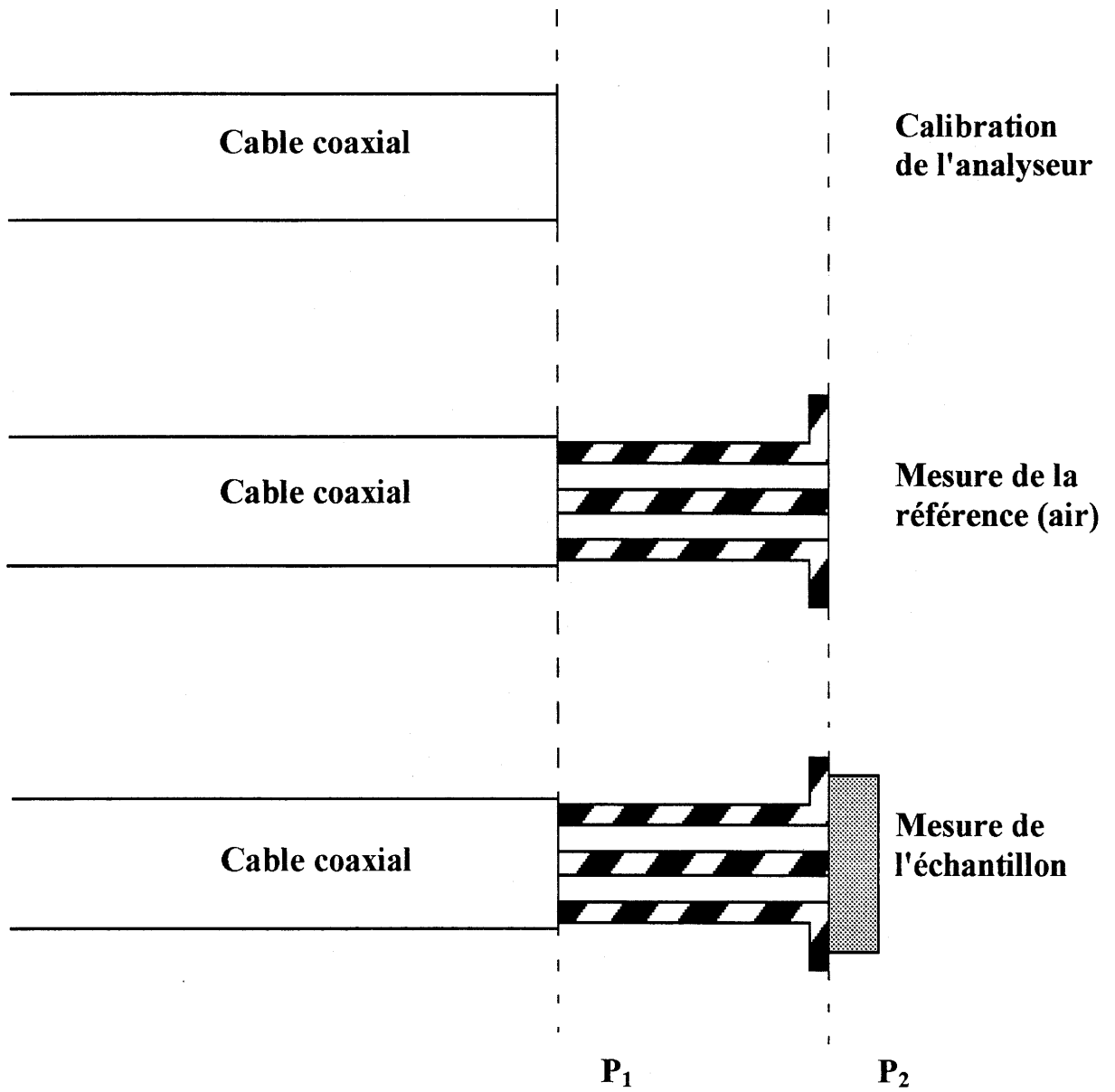


Fig. V-6 : Etapes d'une mesure large bande.

La mesure du coefficient de réflexion en module et en phase ( $|r_{mes.}/r_{réf.}|$ ;  $(\phi_{mes.} - \phi_0)$ ) permet de déterminer soit les valeurs des éléments du circuit équivalent (G et B) à partir de l'admittance si la permittivité de l'échantillon est connue (étalon), soit la permittivité complexe de l'échantillon si les caractéristiques de la cellule sont connues (G et B).

Les paramètres du circuit équivalent dépendent de la fréquence et de la permittivité du milieu avec lequel la sonde est en contact [17, 21, 22]. En s'appuyant sur l'expression théorique, il a été montré qu'un meilleur résultat est obtenu pour une dépendance de la forme [23, 14]:

$$G = G_1 f^d \varepsilon_r^{*n}$$

$$B = C_1 \varepsilon_r^{*b} \omega$$

où f est la fréquence,  $\varepsilon_r^*$  la permittivité complexe et  $C_1$ ,  $G_1$ , b, d et n sont des constantes déterminées grâce à des étalons de permittivités connues.

### V - B - 2 - c. Précision de la mesure

La méthode de la cellule à effet de bout impose certaines limitations :

- la phase du coefficient de réflexion dépend essentiellement de la valeur de  $\varepsilon_r'$  et de la fréquence. A basse fréquence, la phase devient trop petite pour être mesurée avec précision ce qui définit la limite basse de la fréquence à  $10^6$  Hz pour des matériaux à forte permittivité,
- le module du coefficient de réflexion dépend lui de  $\varepsilon_r''$ .

Sur cette base Mouhsen a montré que les incertitudes sur  $\varepsilon_r'$  et sur  $\varepsilon_r''$  sont toujours inférieures ou égales à 5 % dans le cas des matériaux ferroélectriques ; les erreurs de mesure

sont essentiellement dues au placement de l'échantillon dans la cellule (contact entre conducteur central et échantillon).

### V - B - 3. Ligne coaxiale : méthode classique de Weir - Nicolson

#### V - B - 3 - a. Principe de la méthode

C'est la méthode la plus couramment rencontrée aujourd'hui [24]. Un échantillon de matériau homogène isotrope est inséré dans une ligne de transmission ou un guide d'onde, dont il remplit complètement une section droite (Fig. V-7). La caractérisation simultanée grâce à des analyseurs de réseau (HP 8753 de  $3 \times 10^5$  à  $2 \times 10^9$  Hz et HP8510 de 1 à  $18 \times 10^9$  Hz), des permittivité et perméabilité complexes est effectuée sur une bande de fréquence où se propage le mode fondamental seul. Elle dépend de la géométrie de la ligne, et s'étend du continu jusqu'à la fréquence de coupure du premier mode d'ordre supérieur pour une ligne coaxiale circulaire ou pour une ligne triplaque [25]. Pour le guide rectangulaire, le début de la bande de fréquence est limité par la fréquence de coupure du mode fondamental. Pour couvrir la bande 1,7 -  $18 \times 10^9$  Hz, six tailles de guides sont nécessaires alors qu'une seule ligne coaxiale suffirait pour un standard de diamètre extérieur 7 mm.

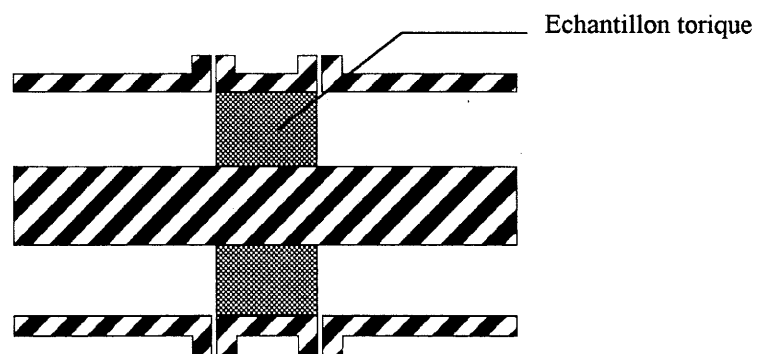


Fig. V-7 : Schéma de la cellule de mesure en réflexion-transmission.

Les équations de Nicholson, et de Weir , reprises par Hewlett Packard sont utilisées [26, 27, 28] :

$$S_{21} = \frac{(1-\Gamma^2)T}{1-\Gamma^2T^2} \qquad S_{11} = \frac{(1-T^2)\Gamma}{1-\Gamma^2T^2}$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\left(\frac{-\ln(T)}{j2\pi d} \frac{c}{f}\right)^2 - \left(\frac{f_c}{c}\right)^2}{\mu_r^*} \qquad \mu_r^* = \frac{1-\Gamma - \ln(T)}{1+\Gamma} \frac{1}{j2\pi d \sqrt{\left(\frac{f}{c}\right)^2 - \left(\frac{f_c}{c}\right)^2}}$$

où  $S_{21}$  est le coefficient de transmission,  $S_{11}$ , noté aussi  $r$ , le coefficient de réflexion,  $\Gamma$  le coefficient de réflexion à l'interface air / échantillon pour un matériau d'épaisseur infinie,  $T$  le facteur de propagation,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\varepsilon_r^*$  la permittivité complexe du matériau,  $\mu_r$  la perméabilité complexe magnétique du matériau,  $f$  la fréquence mesurée;  $f_c$  la fréquence de coupure du mode  $TE_{10}$  ( $f_c = 0$  pour une ligne coaxiale circulaire) et  $c$  la vitesse de la lumière.

### V - B - 3 - b. Précision de la mesure

L'hypothèse de base pour l'exploitation analytique des paramètres S ( $S_{21}$  et  $S_{11}$ ) mesurés dans cette configuration est que seul le mode fondamental se propage dans la cellule et dans l'échantillon. Ceci est assuré lorsque le contact électrique entre les parois du guide ou de la ligne, et l'échantillon est parfait. Des erreurs de 50 % peuvent être observées lorsque ces précautions ne sont pas prises. Le CEA/CESTA a développé une brasure conductrice, qui permet de résoudre ce problème [29]. Par ailleurs, il a été montré en effectuant des mesures avec deux brasures de conductivités différentes, d'un échantillon de matériau hétérogène, générant l'apparition d'un mode d'ordre supérieur, qu'une partie de l'énergie, fonction de la conductivité de la brasure, est absorbée par effet Joule dans celle-ci. Ceci a pour conséquence

d'induire un manque de précision sur la valeur de la permittivité imaginaire pour des matériaux à faibles pertes diélectriques.

#### V - B - 4. Ligne coaxiale cylindrique : méthode de raccordement modal.

C'est cette méthode qui a été choisie dans le présent travail.

##### V - B - 4 - a. Principe de la méthode

Elle consiste en l'interruption de l'âme centrale d'une ligne coaxiale circulaire (Fig. V-8). La cellule est composée de la jonction d'une ligne coaxiale avec un guide circulaire court-circuité. L'échantillon, un disque de 7 mm de diamètre, occupe la partie circulaire. Dans ce cas, l'échantillon est moins difficile à usiner et ainsi les lames d'air sont minimisées.

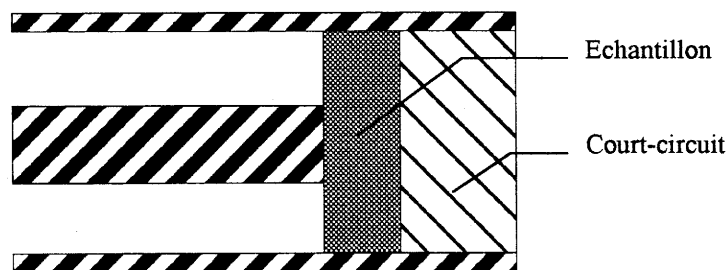


Fig. V-8 : Schéma de la cellule coaxiale terminée par un court-circuit

Les modes d'ordre supérieurs générés par les discontinuités sont pris en compte par un calcul spectral, permettant d'effectuer la caractérisation sur la bande de fréquence de la ligne coaxiale circulaire. L'admittance de la section cylindrique contenant l'échantillon est calculée en utilisant une méthode de raccordement modal, respectant les conditions aux limites à l'interface air/diélectrique [30]. Pour résoudre ce problème, un mode TEM plus  $n$  modes  $TM_{0n}$  sont considérés dans la partie coaxiale et  $m$  modes  $TM_{0m}$  dans la partie cylindrique. En prenant  $n = m$ , un système à  $n + 1$  équations linéaires est à résoudre. Pour chaque fréquence, la



permittivité du matériau est déterminée par itérations successives en comparant la valeur de l'admittance mesurée ( $Y_{mes}^*$ ) et celle calculée ( $Y_{calc}^*$ ). La permittivité de l'échantillon est obtenue quand  $Y_{mes}^* = Y_{calc}^*$  (avec une précision de  $(Y_{calc}^* - Y_{mes}^*) / Y_{mes}^* < 0,5\%$ ) [31].

#### **V - B - 4 - b. Précision des mesures**

La précision des mesures dépend de plusieurs facteurs techniques comme la précision propre de l'analyseur, la qualité des contacts entre l'échantillon et le conducteur central de la ligne coaxiale et les précisions du calcul. En effet, la solution exacte correspond théoriquement à  $n = m = \text{infini}$ . Mais la limitation de la mémoire centrale de l'ordinateur conduit à choisir un nombre de modes finis. Selon des travaux précédents, il a été calculé que les permittivités réelle et imaginaire étaient pratiquement constantes au-delà de 20 modes. Par exemple, pour une permittivité réelle de 140, la différence entre un calcul fait avec 90 modes et un fait avec 20 modes est inférieur à 5% [32]. Dans nos calculs, 24 modes seront utilisés afin d'obtenir de bons résultats dans le cas des hautes permittivités existant dans les matériaux ferroélectriques.

#### **V - C. Mesures diélectriques hautes fréquences en température**

De manière classique les mesures diélectriques en haute fréquence sont réalisées en température de 200 à 450 K. Les limites inférieures et supérieures sont peu exploitées à cause de problèmes technologiques. Dans ce travail, c'est la limite supérieure qui a été explorée. Dans une première partie, la technologie utilisée dans la gamme 200-450 K sera présentée, puis celle développée dans la gamme 300-800 K.

##### **V - C - 1. Mesures diélectriques hautes fréquences de 200 à 450 K**

Les mesures hautes fréquences de fortes permittivités sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réseau Hewlett-Packard HP 8753 A. Il permet un balayage continu de la fréquence de  $10^6$  à  $10^9$  Hz. Comme les matériaux ferroélectriques présentent des transitions de

phases, il est intéressant de contrôler la température de l'échantillon. Néanmoins, les câbles semi-rigides de connexion et les terminaisons sont spécifiées pour des températures seulement proches de 300 K. Ainsi, les connexions sont assurées grâce à une ligne à air de type 18NF50 WILTRON pour les températures de 200 à 450 K. Un anneau en téflon assure la linéarité du conducteur central. La fin de la section est remplie par un échantillon de céramique usiné à 7 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Des études antérieures avaient en effet montré que pour minimiser les incertitudes de mesures l'épaisseur des échantillons doit être voisine de 1 mm [32]. Des électrodes d'or sont préalablement déposées par dépôt sous vide (Figure V-9) afin d'assurer de bons contacts électriques. Pour rendre compte des résistances et capacités parasites dans le porte échantillon, et pour rejeter les réflexions dans la ligne, des calibrations préalables sont nécessaires. Des charges de caractéristiques connues (charge adaptée, court-circuit et circuit ouvert) sont utilisées dans toute la gamme de fréquence d'utilisation à température ambiante [33].

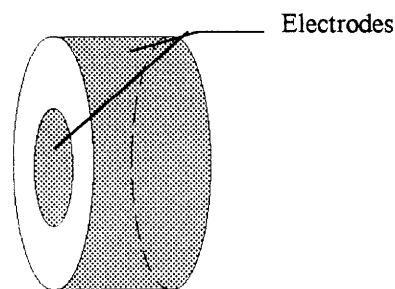


Fig. V-9 : Electrodes d'or ou de platine déposées sur un échantillon de céramique.

### V - C -2. Mesures diélectriques hautes fréquences de 300 à 800 K

L'extension des mesures de 450 à 800 K constituait a priori une gageure très difficile. Le caractère inédit et de grande importance de cette mise au point a ainsi monopolisé une bonne partie du temps de nos recherches.

Le principe de la méthode utilisée est le même que celui décrit préalablement. La principale innovation concerne en particulier la nature du métal constituant l'appareillage.

Trois contraintes techniques ont guidé notre choix :

- le métal utilisé doit être un alliage commercial courant, facilement usinable,
- il doit posséder une bonne résistance à l'oxydation en haute température (au moins jusqu'à 800 K),
- la dilatation thermique  $\alpha$  de l'alliage choisi doit être du même ordre de grandeur que celle des céramiques (par exemple la dilatation thermique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est  $\alpha = 8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 293 et 1273 K) afin de garder un très bon contact électrique entre l'échantillon et l'appareillage et ainsi réduire les lames d'air.

En considérant ces contraintes, l'INCONEL 600 a été sélectionné. En effet, cet alliage est reconnu pour sa grande résistance à l'oxydation jusqu'à 1420 K. De plus, sa dilatation thermique n'évolue pratiquement pas et reste du même ordre de grandeur que celle des céramiques, dans la gamme de température 300 - 800 K (Fig.V-10).

### V - C - 2 - a. Description de l'appareillage

La figure V-11 schématise l'appareillage utilisé pour les mesures haute fréquence - haute température [HF / HT]. La figure V-12 représente l'ensemble de l'appareillage. Les paragraphes suivants décrivent les principales adaptations pour les mesures en température.

#### V - C - 2 - a - 1. La ligne à air

Une ligne à air de 30 cm de longueur en INCONEL 600 a été usinée. Les diamètres des conducteurs extérieur et central sont respectivement  $7 \pm 0,05$  et  $3,04 \pm 0,03$  mm.

#### V - C - 2 - a - 2. Le four

Un petit four en INCONEL 600 (diamètre 65 et longueur 50 mm) peut être vissé sur la tête de la ligne à air à la place des étalons. Un élément chauffant type THERMOCOAX bobiné,

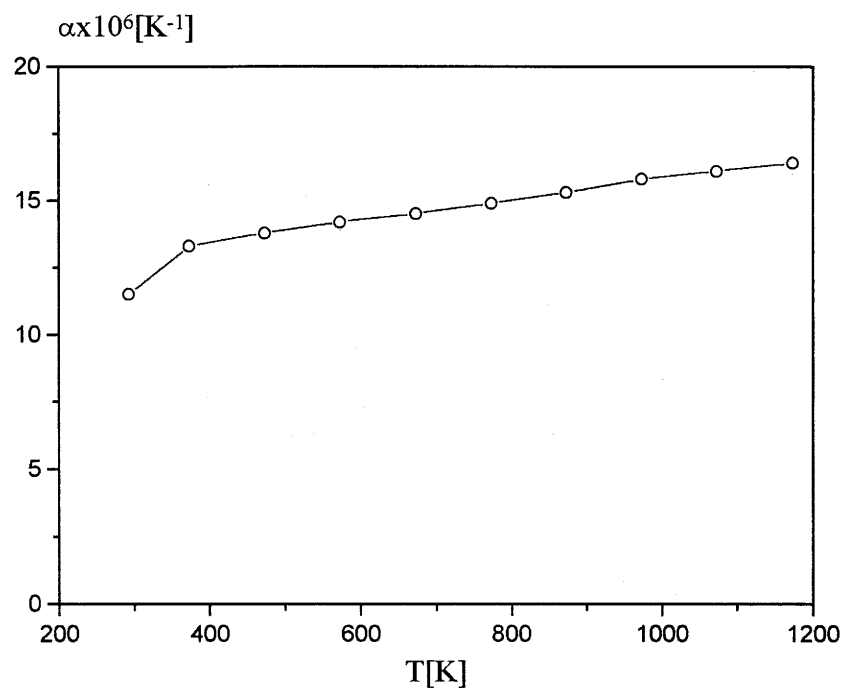


Fig. V-10 : Dépendance en température du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  de l'INCONEL 600.

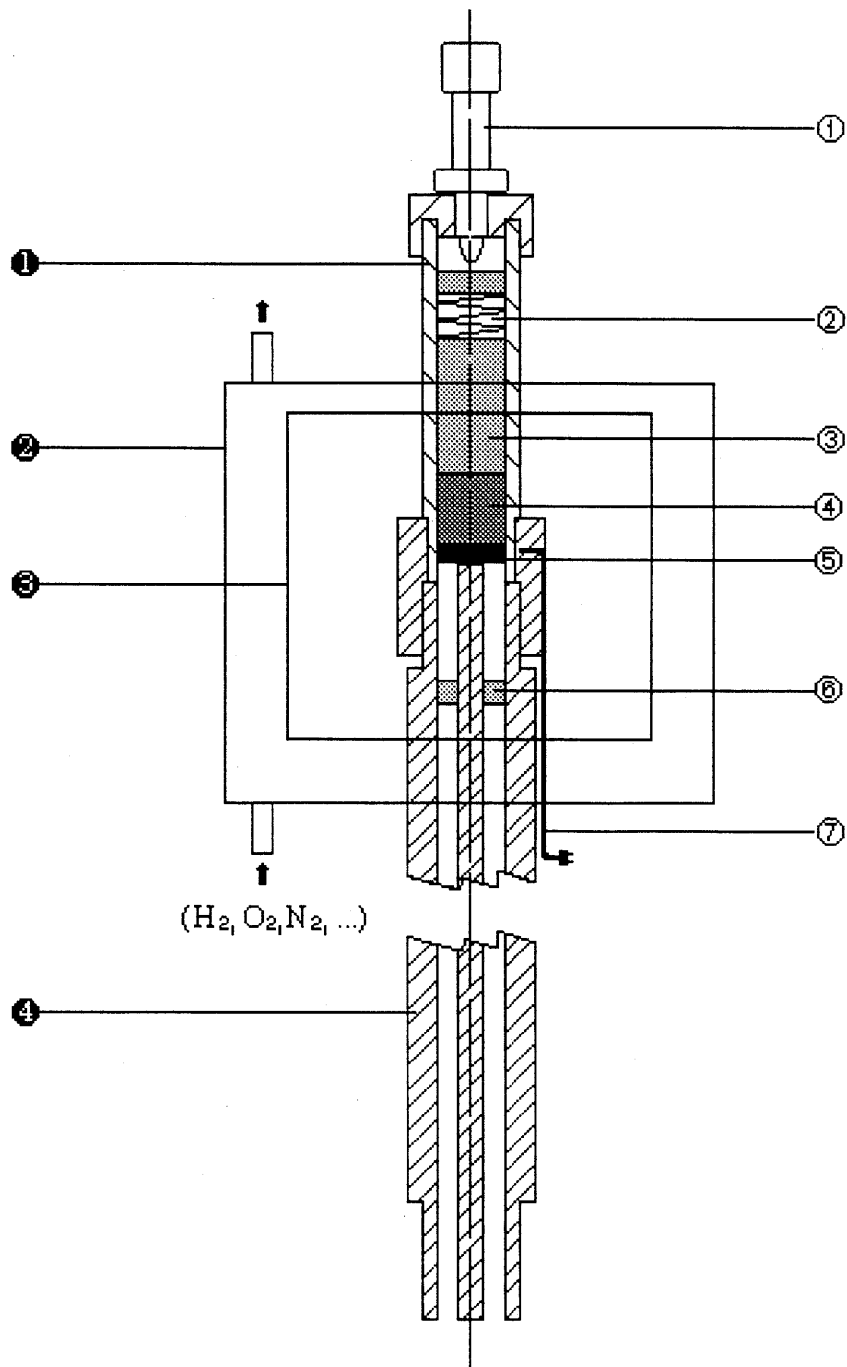


Fig. V-11 : Dispositif schématique des mesures diélectriques hautes fréquences - hautes températures.

① Porte échantillon ; ② Système de contrôle de l'atmosphère ; ③ Four ; ④ Ligne à air coaxiale.

① Vis micrométrique ; ② Ressort ; ③ Ecran thermique ; ④ Court-circuit ;

⑤ Echantillon ; ⑥ Anneau en stumatite ; ⑦ Thermocouple type K.

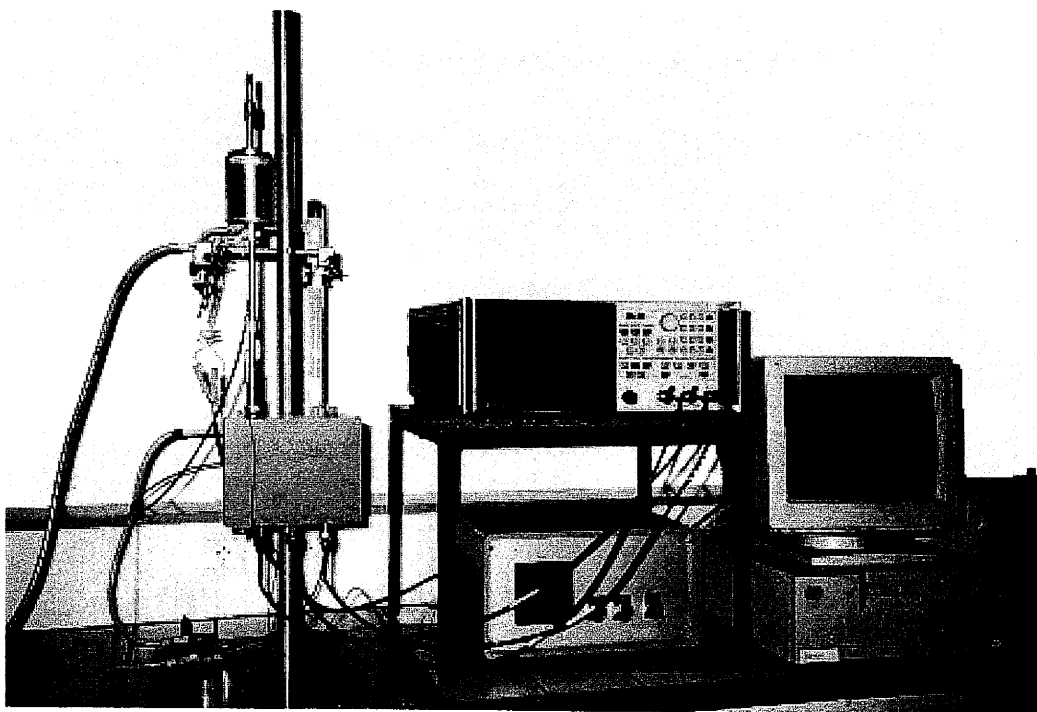


Fig. V-12 : Dispositif général des mesures hautes fréquences - hautes températures.

puis collé avec du ciment d'alumine et entouré d'une gaine réfractaire permet d'atteindre facilement 800 K. Un thermocouple THERMOCOAX type K inséré dans la ligne à air et placé près de l'échantillon, permet le contrôle de la température à 0,1 K près. Les rampes de montée et de descente en température contrôlées par un programmeur de type EUROTHERM 902 sont lentes (0,3 K/min.), afin de prévenir des différences entre la température mesurée et celle de l'échantillon.

### **V - C - 2 - a - 3. L'anneau central**

Afin de positionner le conducteur central, l'anneau en téflon ( $T_{\text{fusion}} = 550$  K) a été remplacé par un anneau en stumatite recuite à 1273 K. Des études précédentes avaient montré que la permittivité réelle et imaginaire  $\epsilon'_r$  and  $\epsilon''_r$  de la stumatite recuite étaient suffisamment faibles pour ne pas perturber les mesures diélectriques en haute fréquence. Ces mêmes études ont montré que la variation de  $\epsilon'_r$  and  $\epsilon''_r$  en fonction de la fréquence était pratiquement nulle et qu'elle n'était pas significative jusqu'à 700 K [15].

### **V - C - 2 - a - 4. Le porte échantillon**

Le porte échantillon en INCONEL 600 est un tube de 120 mm de longueur avec un diamètre interne de  $7 \pm 0,05$  mm. Il peut s'insérer dans la tête de la ligne à air et ainsi la prolonger. L'échantillon et (/ ou) un court-circuit de 15 mm de longueur en INCONEL 600 sont ajustés au diamètre du porte échantillon et peuvent ainsi y être introduits avec précision. Un écran thermique de 70 mm de longueur réduit les pertes thermiques. Un ressort permet d'adapter les dilatations thermiques éventuelles. Enfin, le porte échantillon est terminé par une vis micrométrique permettant de régler finement le contact entre le conducteur central et l'échantillon ou bien le court-circuit. Le fin réglage réalisé à l'ambiante est gardé durant toute la manipulation car la vis micrométrique se trouvant loin de la zone chaude du four est quasiment toujours à température ambiante.

### V - C - 2 - a - 5. Le système de contrôle de l'atmosphère

Finalement, la cellule est entourée par un système qui permet de réaliser les expériences soit sous vide dynamique, soit sous atmosphère gazeuse (hélium, oxygène, azote, ...).

### V - C - 2 - b. Etalonnage en température

Comme pour l'appareillage utilisé préalablement jusqu'à 450 K, des étalons sont utilisés à température ambiante, pour toutes les fréquences envisagées afin de rendre compte des résistances et capacités parasites dans le porte échantillon, et pour rejeter les réflexions dans la ligne à air. Malheureusement, il n'y a pas actuellement d'étalons utilisables en température. Pour palier cette difficulté, l'appareillage est "calibré" en température, après une calibration à l'ambiante, en comparant le module  $|r|$  et la phase  $\phi$  du coefficient de réflexion du court-circuit à 300 K notés  $|r_{300K}|$  and  $\phi_{300K}$  avec les valeurs en température correspondantes notées  $|r_T|$  et  $\phi_T$ . Les figures V-13 et V-14 montrent les variations thermiques de  $|r_T| / |r_{300K}|$  et de  $|\phi_T - \phi_{300K}|$  en fonction de la fréquence. Il apparaît alors que  $|r|$  est relativement constant quoique  $\phi$  varie fortement avec la température. Cette évolution est d'autant plus grande que la fréquence est plus élevée. Par exemple, à  $10^9$  Hz et à 800 K,  $|\phi_T - \phi_{300K}|$  est voisin de  $1^\circ$ . Cette valeur n'est pas très grande en considérant qu'il s'agit de mesurer des matériaux à fortes permittivités et donc avec des valeurs de phase grandes. Par exemple, pour une céramique de  $\text{BaTiO}_3$  la phase  $\phi$  varie dans le domaine de température étudié de  $-170$  à  $-180^\circ$  à  $10^9$  Hz ; l'incertitude sur  $\phi$  est alors, dans le cas des matériaux ferroélectriques, toujours inférieure à 1 %. Ainsi, grâce à cette calibration en température, le coefficient de réflexion pour chaque température peut être recalculé conduisant ainsi à de meilleures valeurs de permittivité.



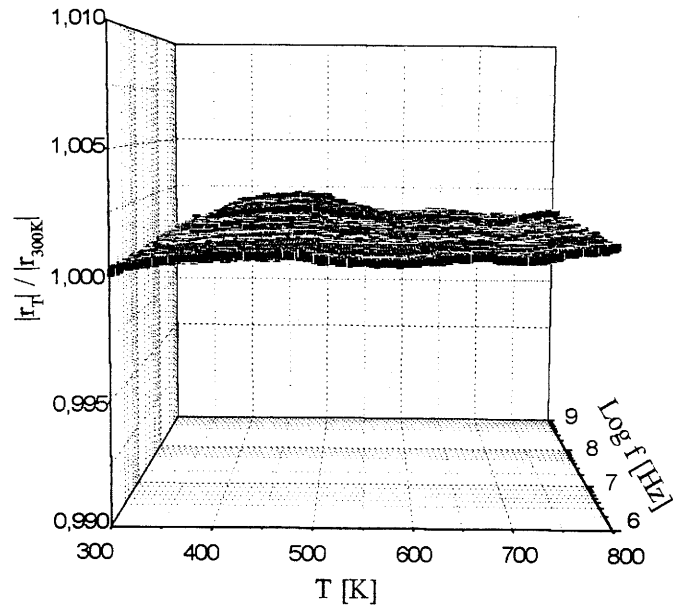


Fig. V-13 : Dépendance en température de  $|r_T| / |r_{300K}|$ , à diverses fréquences.

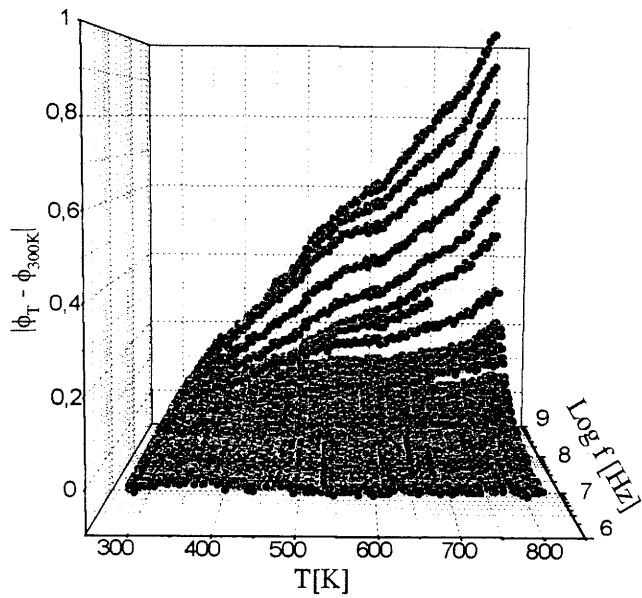


Fig. V-14 : Dépendance en température de  $|\phi_T - \phi_{300K}|$ , à diverses fréquences.

V - C - 2 - c. Précision de la mesure

La reproductibilité des mesures dépend fortement de la qualité des contacts électriques et des réglages. Pour estimer, l'incertitude sur les valeurs de permittivités, seule une méthode statistique est utilisable. Ainsi, à température ambiante, des mesures sur une céramique de BaTiO<sub>3</sub> ont été effectuées plusieurs fois avec des calibrations différentes. La figure V-15 donne la variation, en fonction de la fréquence, de  $\sigma(\epsilon'_r) / \epsilon'_{r, moy.} \%$  et de  $\sigma(\epsilon''_r) / \epsilon''_{r, moy.} \%$  où  $\sigma(\epsilon'_r)$  et  $\sigma(\epsilon''_r)$  sont respectivement l'écart-type des permittivités réelle et imaginaire et  $\epsilon'_{r, moy.}$  et  $\epsilon''_{r, moy.}$  sont respectivement les valeurs moyennes de  $\epsilon'_r$  and  $\epsilon''_r$  de l'échantillon.

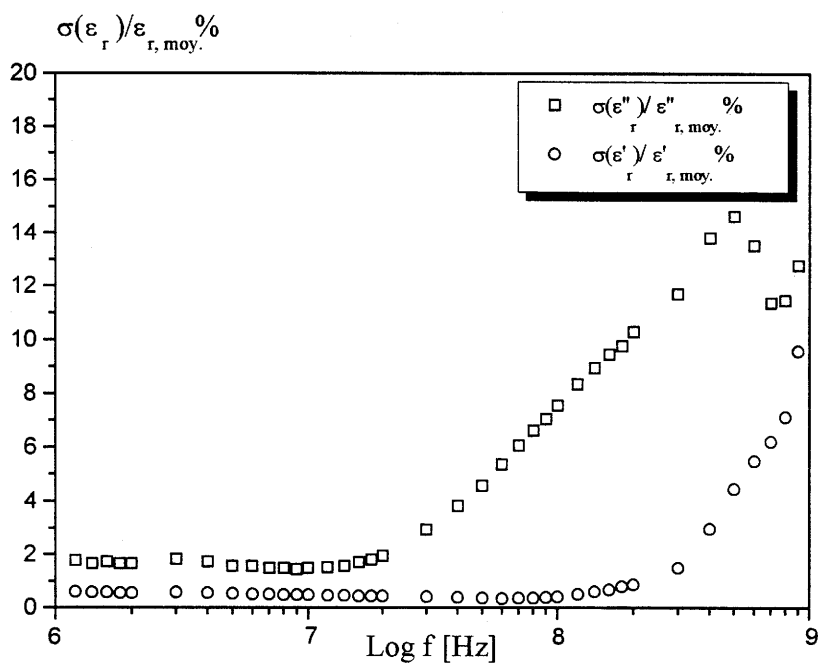


Fig. V-15 : Dépendances en fréquence de  $\sigma(\epsilon'_r) / \epsilon'_{r, moy.}$  et de  $\sigma(\epsilon''_r) / \epsilon''_{r, moy.}$ .

Ainsi, grâce à ces mesures, l'incertitude sur le paramètre physique caractéristique, c'est-à-dire l'incertitude sur la fréquence de relaxation, a été déterminée statistiquement. Par

exemple, pour une fréquence de relaxation  $f_r$  moyenne de  $980 \times 10^6$  Hz, l'écart-type est proche de  $170 \times 10^6$  Hz.

Par l'analyse de ces valeurs, il est possible de conclure que les mesures diélectriques en haute fréquence des matériaux ferroélectriques sont très difficiles. En effet, les incertitudes sur  $\epsilon'_r$  and  $\epsilon''_r$  sont assez grandes à partir de  $10^8$  Hz. Afin de limiter celles-ci, des mesures répétitives ont été réalisées en gardant les plus reproductibles.

#### **V - C - 2 - d. Calibration à température ambiante**

Pour valider l'appareil de mesure en haute fréquence à température ambiante, plusieurs tests ont été réalisés avec des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$ . La figure V-16 montre, en comparaison, les résultats obtenus avec le nouvel appareillage et ceux obtenus en utilisant soit une méthode en large gamme basée sur la méthode de réflexion - transmission, soit une méthode utilisant une cellule à effet de bout [29, 15]. La figure V-17 montre avec un autre échantillon la différence avec une méthode de mesure de capacité [13]. La variation entre les valeurs de permittivité provient des différences de compacité des échantillons. Ainsi, les résultats obtenus avec d'autres appareillages sont en bon accord avec ceux du présent travail.

Ces mesures nécessaires à la calibration ont été effectuées en collaboration avec M. Maglione de l'Université de Dijon, J. L. Miane de l'ENSCP et A. Verdier du CEA/CESTA.

#### **V - C - 2 - e. Calibration en température jusqu'à 450 K**

La validation de notre appareillage de mesure a été difficile à réaliser en température. En effet, actuellement il y a très peu de systèmes qui peuvent mesurer les propriétés diélectriques en haute fréquence de matériaux ferroélectriques jusqu'à 800 K. Seuls les

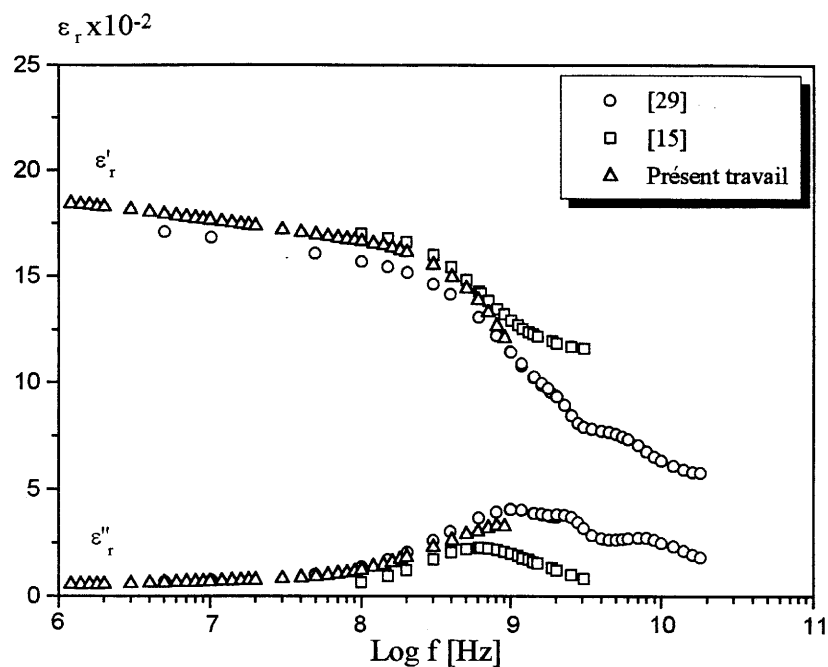


Fig. V-16 : Variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à température ambiante.

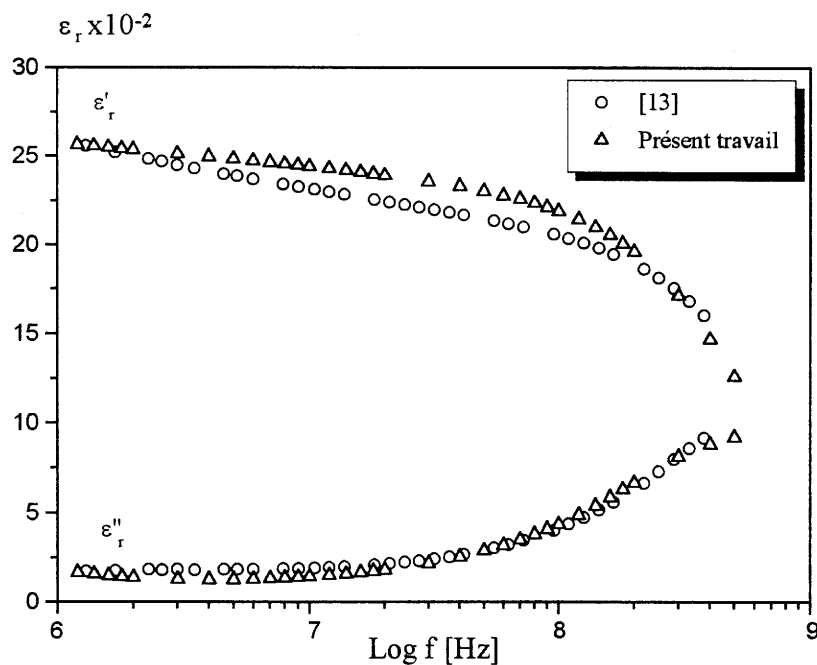


Fig. V-17 : Variations en fréquences de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à température ambiante.

résultats relatifs à des mesures jusqu'à 450 K sont publiés dans la littérature. Ainsi, pour valider dans un premier temps l'appareil jusqu'à 450 K, la variation thermique de la fréquence de relaxation d'une céramique de  $\text{BaTiO}_3$  a été comparée aux résultats obtenus lors des études précédentes (Fig.V-18) [34]. La figure V-18 montre un bon accord si l'on considère les incertitudes de mesure et le fait que les échantillons étudiés sont différents. Ainsi l'appareil actuel est validé jusqu'à 450 K.

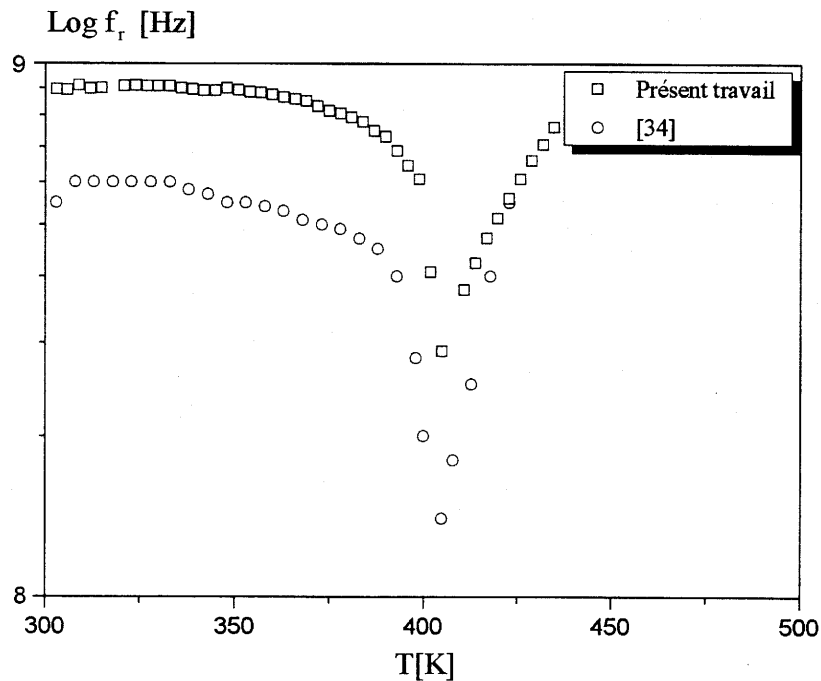


Fig. V-18 : Dépendance en température de la fréquence de relaxation  $f_r$  pour des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$ .

La validation du présent appareillage à plus haute température ( $T > 450$  K) est impossible a priori car il n'y a pas de mesures publiées avec d'autres systèmes. Il est seulement possible d'essayer de raccorder les permittivités mesurées en haute fréquence avec celles

mesurées à basses fréquences ( $10^2$  -  $10^5$  Hz) qui sont classiquement réalisées avec des ponts de capacité ou d'impédance jusqu'à 800 K.

## Références bibliographiques du Chapitre V

- [1] Dielectric and Waves, new ed., A. Von Hippel, Artech House, Boston, London (1995).
- [2] Dielectric Materials and Applications, new ed., A Von Hippel, Artech House, Boston, London, (1995).
- [3] M. N. Afsaar, J. R. Birch, R. N. Clarke, Proc. of the IEEE, **74**, (1986), 183.
- [4] Dielectric properties of heterogeneous materials, Piers 6, Ed. A. Priou, Elsevier (1992).
- [5] J. A. Carpenter, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **189**, (1991), 477.
- [6] D. Purinton, L. Stiborek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **189**, (1991), 477.
- [7] D. Warin, J. C. Mage, W. Simonet, G. Forterre, Revue Technique THOMSON CSF, **14**, (1982).
- [8] G. Mazé-Merceur, J. L. Bonnefoy, J. Garat, R. Mittra, IEEE URSI/AP-S Proc., Chicago, (1992)
- [9] J. Grigas, J. Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials, Gordon and Breach Sci. Publi., (1994).
- [10] Y. M. Chen and J. Q. Liu, J. Comput. Phys., **53**, (1984), 429.
- [11] Redheffer, Techniques of microwave measurements, **11**, MIT Rad. Lab, (1948), 591.
- [12] Hewlett-Packard, product note 4194 (1990).
- [13] M. Maglione, Thèse d'Etat de l'Université de Bourgogne, (1987).
- [14] M. Ech-chaoui, Thèse d'Etat de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fés (1993).
- [15] A. Mouhsen, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1995).
- [16] T. P. Marsland and S. Evans, IEEE Proc., **134**, (1987), 341.
- [17] A. Kaszewki and S. S. Stuschly, IEEE Trans. Instr. Meas., **IM-32** (4), (1983), 517.

- [18] D. Misra, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **MTT-35**, (1987), 925.
- [19] T. W. Athey, M. A. Stuchly and S. S. Stuchly, IEEE Trans. Instr. Meas., **MT-T-30** (1), (1982), 82.
- [20] M. A. Stuchly, M. M. Brady, S. S. Stuchly and G. Gajda, IEEE Trans. Instr. Meas., **IM-31 n°2**, (1982), 116.
- [21] M. A. Stuchly and S. S. Stuchly, IEEE Trans. Instr. Meas., **MT-29** (3), (1980), 176.
- [22] G. B. Gajda and S. S. Stuchly, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **MTT-31** (5), (1983), 380.
- [23] J. L. Miane and Ech-chaoui, Revue des composites et des matériaux avancés, **2**, (1992), 115.
- [24] J. Baker-Jarvis, M. D. Janezic, J. H. Grosvenor, R. G. Geyer, NIST Technical Note 1355 (1992).
- [25] W. Barry, IEEE Trans. Microwave Theory and Tech., **34** (1), (1986), 80.
- [26] A. M. Nicholson, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-17**, (1968), 395.
- [27] W. B. Weir, IEEE Proc., **62**, (1974), 33.
- [28] Hewlett-Packard, product note 8510-3 (1987)
- [29] G. Mazé-Merceur, 4<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Micro-onde et Matériaux, Chambéry, (1996).
- [30] N. Belhadj-Tamar and A. Fourier-Lamer, l'Onde électrique, **68**, (1988), 50.
- [31] A. Largeteau and D. Aviles-Castro, Mat. Res. Bull., **25**, (1990).
- [32] D. Aviles-Castro, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1991).
- [33] M. Maglione, C. Elissalde and J. Ravez, Mat. Sc. Engin., **B 30**, (1995), 55.
- [34] S. Kazaoui, J. Ravez, M. Maglione and P. Goux, Ferroelectrics, **126**, (1992), 203.



**CHAPITRE VI**  
**PROPRIETES DIELECTRIQUES HAUTES**  
**FREQUENCES**

Il a été montré récemment qu'il existe une relaxation diélectrique en haute fréquence entre  $10^8$  et  $10^9$  Hz, dans  $\text{BaTiO}_3$  et dérivés et dans des perovskites doubles à base de plomb [1, 2]. Elle se caractérise par une chute de la permittivité réelle  $\epsilon'_r$  et un maximum de la permittivité imaginaire  $\epsilon''_r$  à une fréquence  $f_r$  dite de relaxation. Le but de ce chapitre concerne l'étude des propriétés diélectriques entre  $10^6$  et  $10^9$  Hz et dans une large gamme de température (300 - 800 K) de céramiques de composition  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  [KTN] avec  $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1$ .

## VI - A. Propriétés diélectriques en haute fréquence

Afin de ne pas alourdir la discussion, il a été choisi dans ce chapitre de ne considérer que deux exemples caractéristiques des compositions de type KTN et correspondant aux valeurs  $x = 0,5$  et  $x = 1$ .

### VI - A - 1. Etudes diélectriques en température

A titre d'exemple, les figures VI-1 et VI-2 montrent, la variation thermique des permittivités réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  à diverses fréquences pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ . Il apparaît que :

- le maximum de  $\epsilon'_r$  caractéristique de la température de Curie est indépendant de la fréquence ce qui confirme que la solution solide  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  ne présente pas un comportement relaxeur,
- les valeurs de  $\epsilon''_r$  diminuent à partir d'une certaine fréquence ; ce comportement est caractéristique d'une relaxation diélectrique haute fréquence [HF],

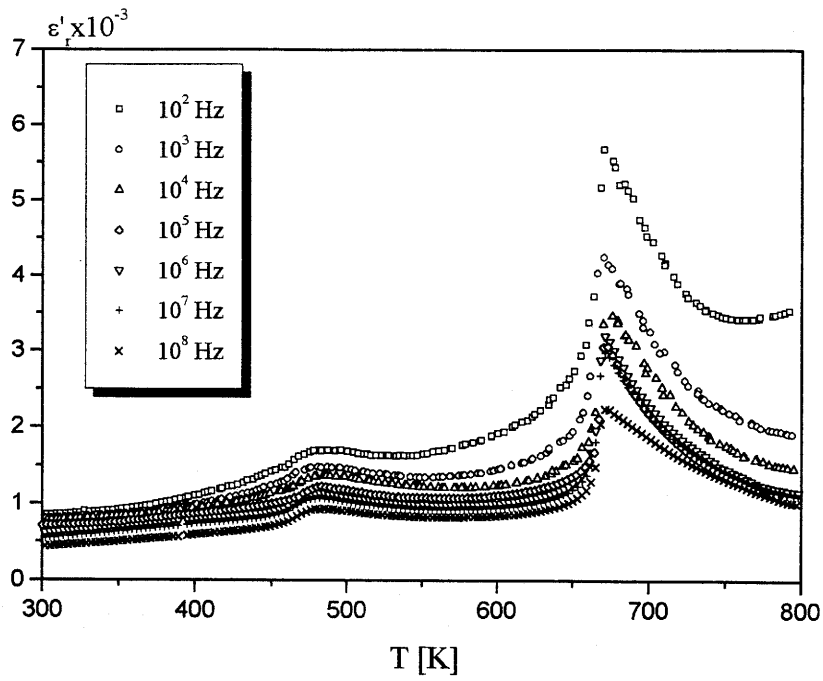


Fig. VI-1 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$ , à diverses fréquences, pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

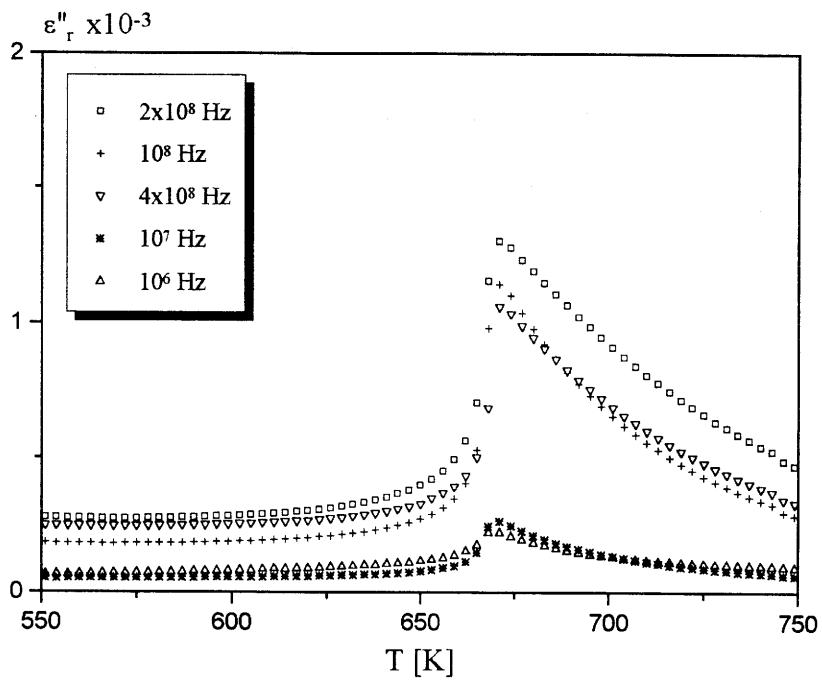


Fig. VI-2 : Dépendance en température de  $\epsilon''_r$ , à diverses fréquences, pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

- un bon raccordement existe entre les mesures basses fréquences ( $f \leq 10^5$  Hz) et hautes fréquences ( $f > 10^5$  Hz) ce qui valide notre appareillage de mesure HF/HT en haute température.

Des résultats analogues ont été obtenus pour l'ensemble des céramiques de type KTN.

### VI - A - 2. Etudes diélectriques en fréquence

La figure VI-3 montre, pour une céramique de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , l'évolution en fréquence des permittivités réelle  $\epsilon'_r$  et imaginaire  $\epsilon''_r$  aux trois températures  $T = 300$  K ( $T < T_c$ ),  $T = 370$  K ( $T \sim T_c$ ) et  $T = 430$  K ( $T > T_c$ ).

Il apparaît que :

- la relaxation diélectrique haute fréquence existe dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique et entre  $10^8$  et  $10^9$  Hz,
- un minimum abrupt de la fréquence de relaxation est observé au voisinage de la température de Curie.

En fait, la figure VI-4 montre qu'il existe un minimum pour chaque transition de phases. L'amplitude correspondante est cependant la plus forte à  $T_c$ . Ce comportement est tout à fait classique dans le cas des ferroélectriques de type perovskite [1, 2]. Par ailleurs, la dépendance en température de la dispersion diélectrique  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_r - \epsilon'_\infty$  est caractérisée par un maximum à chaque température de transition de phases. La dépendance en température de  $1/\Delta\epsilon'$  suit en outre une loi de Curie-Weiss, tout comme celle de  $1/\epsilon'_r$ .

### VI - A - 3. Caractérisation de la relaxation haute fréquence

L'analyse des diagrammes d'Argand ( $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ ), à diverses températures ( $T < T_c$  et  $T > T_c$ ), est un moyen simple pour caractériser la relaxation diélectrique haute fréquence. Cette

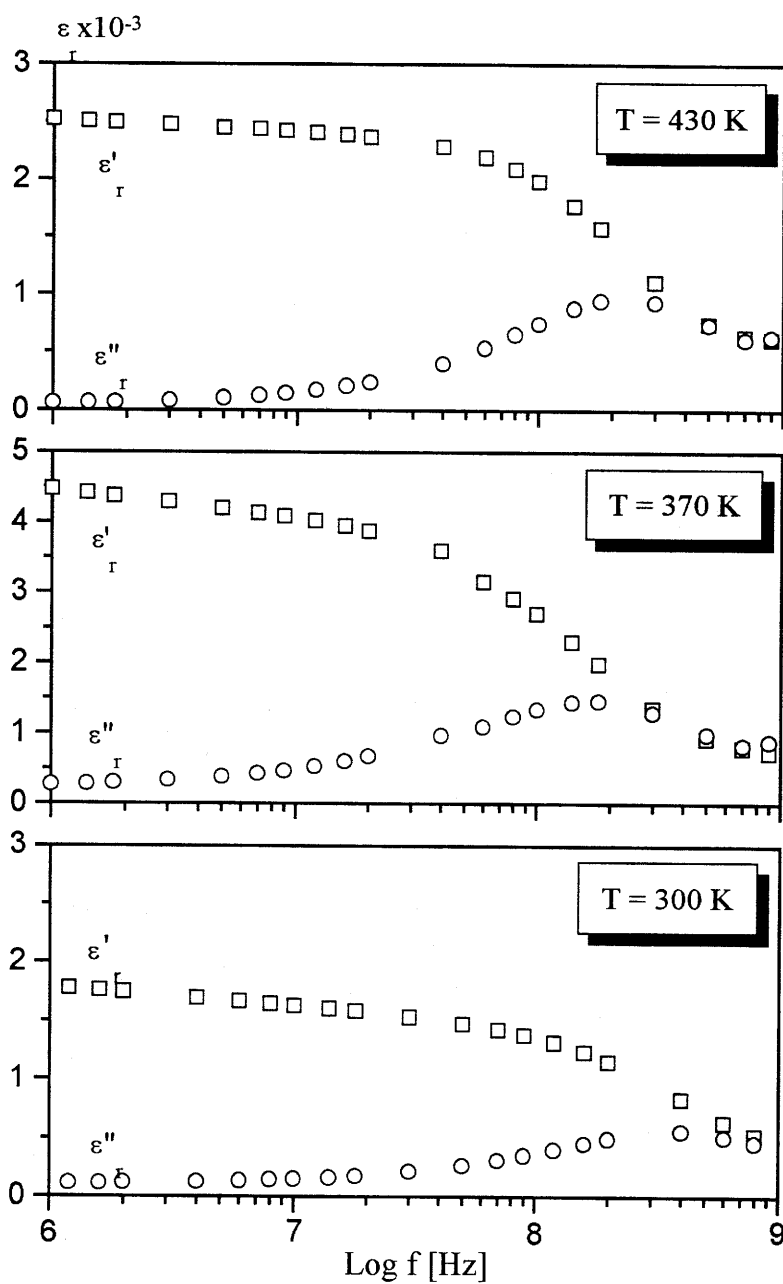


Fig. VI-3 : Dépendances en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour une céramique de  $K(Ta_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  aux trois températures ( $T = 300\text{ K}$ ,  $T = 370\text{ K}$  et  $T = 430\text{ K}$ ).

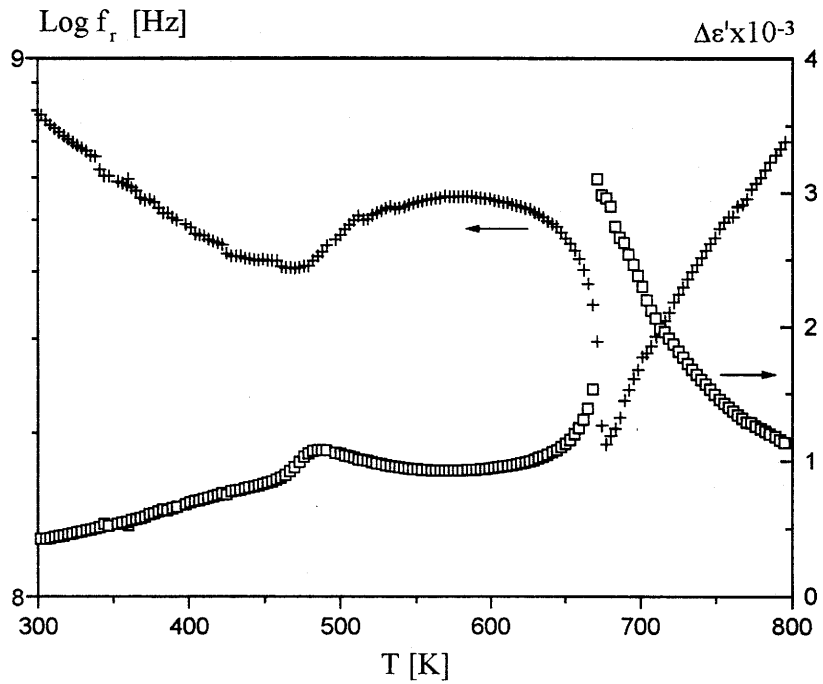


Fig. VI-4 : Dépendance en température de la fréquence de relaxation et de  $\Delta\epsilon'$  pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

étude a été réalisée pour les céramiques de composition  $x = 0,5$  et  $x = 1$  (Fig.VI-5 et VI-6) :

- à  $T < T_c$  la relaxation diélectrique haute fréquence est de type Cole-Cole, pour les deux compositions,
- à  $T > T_c$ , la relaxation diélectrique haute fréquence est proche d'un comportement de type Debye pour  $x = 0,5$  et resterait apparemment toujours de type Cole-Cole pour  $x = 1$ .

Cette différence peut être mise mieux en valeur en étudiant la variation thermique du paramètre  $\alpha$  défini dans le cadre du modèle de Cole-Cole, au chapitre I (Fig.VI-7 et VI-8). La courbe  $\alpha = f(T)$  est caractérisée par des points d'inflexion à chaque transition de phases. De plus, les valeurs de  $\alpha$  sont très proches de zéro (comportement de type Debye) pour  $x = 0,5$  alors qu'elles ne s'annulent jamais pour  $x = 1$  (relaxation de type Cole-Cole). Ces différences peuvent être expliquées par l'influence d'une perturbation provenant d'un résidu haute fréquence de dispersion basse fréquence qui se traduit par des valeurs expérimentales de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  légèrement trop fortes par rapport aux valeurs calculées dans le cas où seule la relaxation haute fréquence est prise en compte. La dispersion basse fréquence s'annule pour les compositions jusqu'à  $x = 0,7$  pour  $T > T_c$ , en revanche, elle subsiste pour les céramiques de  $\text{KNbO}_3$  du fait de la valeur de  $T_c$  élevée, au niveau de laquelle la conductivité devient relativement importante (Chapitre IV). Il est ainsi fort probable que la relaxation haute fréquence seule est de type Debye pour  $T > T_c$  pour toutes les compositions KTN comme l'ensemble des ferroélectriques classiques de type perovskite.

## VI - B. Origine de la relaxation diélectrique

De nombreuses théories, incluant des mécanismes intrinsèques et extrinsèques, ont été envisagées pour expliquer l'origine de la relaxation diélectrique haute fréquence dans les

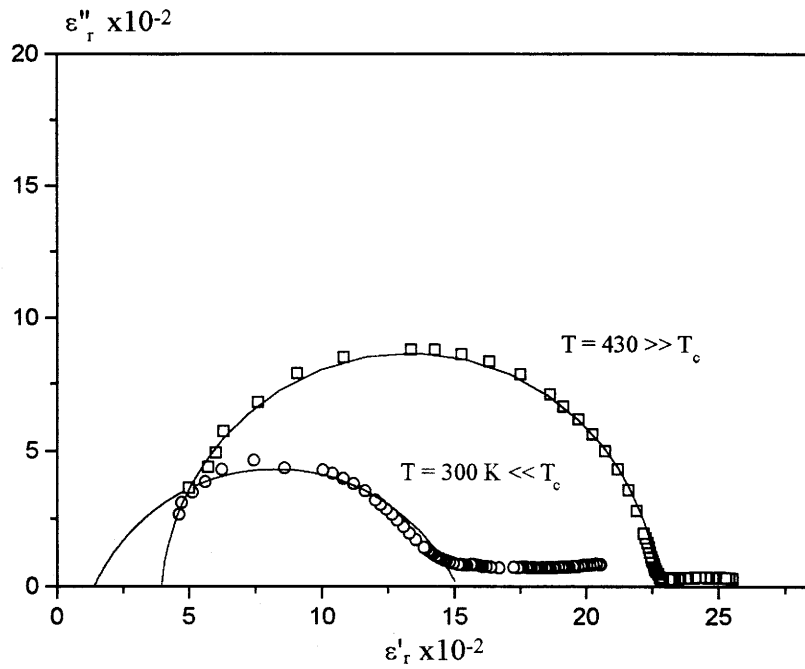


Fig. VI-5 : Diagramme d'Argand pour un céramique de  $K(Ta_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ .

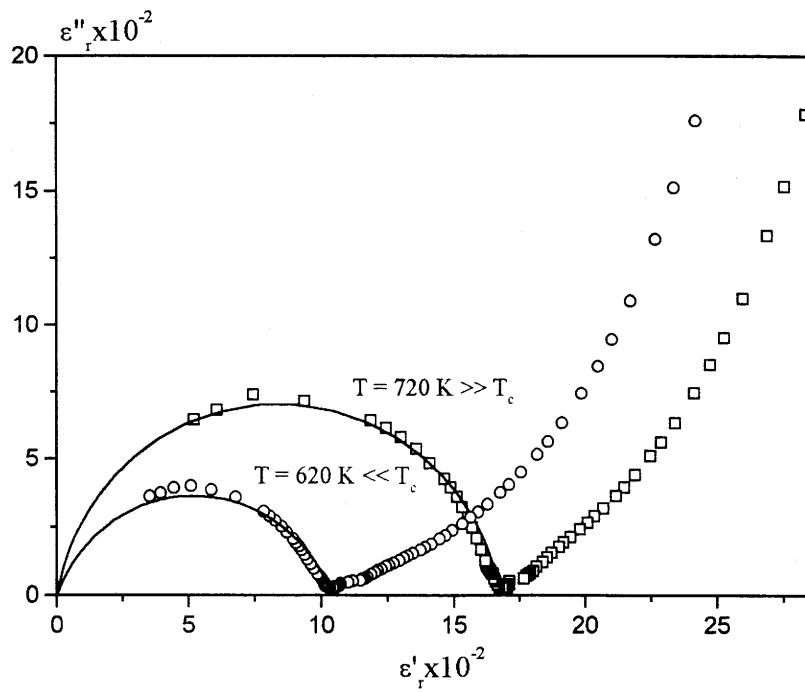


Fig. VI-6 : Diagramme d'Argand pour une céramique de  $KNbO_3$ .



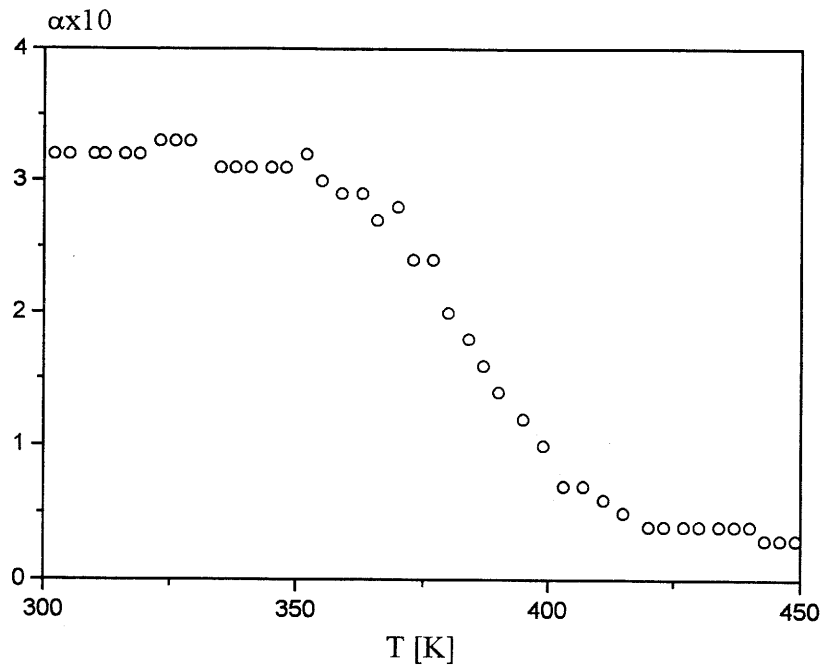


Fig. I-7 : Dépendance en température de  $\alpha$  pour une céramique de  $\text{K}(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ .

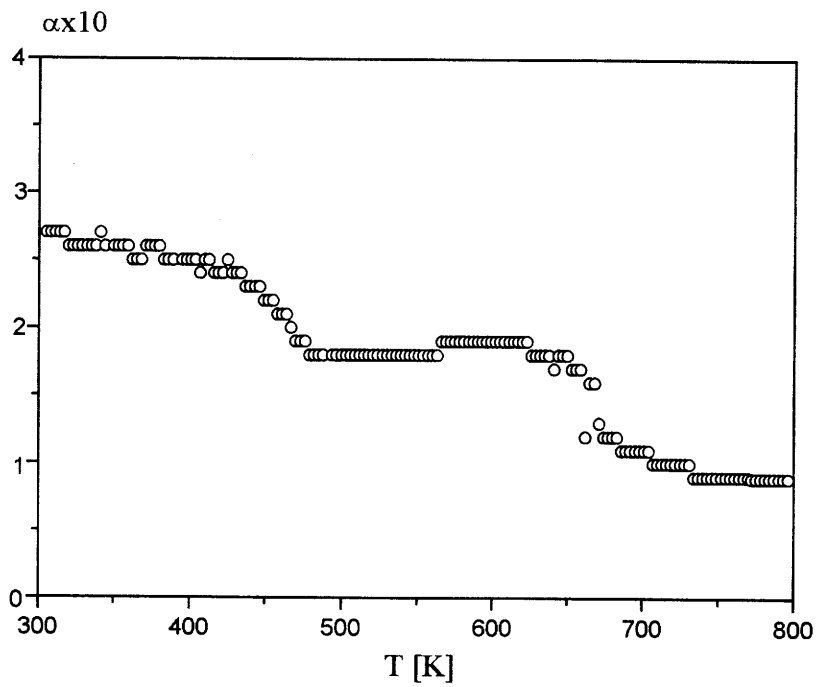


Fig. VI-8 : Dépendance en température de  $\alpha$  pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .

perovskites ferroélectriques. Parmi ces modèles citons les plus caractéristiques :

- la relaxation diélectrique est due à la résonance piézoélectrique des grains dans la céramique [3, 4],
- la dispersion diélectrique est corrélée à la résonance piézoélectrique des domaines ferroélectriques aussi bien dans les cristaux que dans les céramiques [5, 6],
- la dispersion diélectrique est reliée au saut de l'ion  $B^{P+}$ , en site octaédrique, entre différents puits de potentiel [7].

Des études récentes avaient montré que ni le concept de résonance piézoélectrique des grains, ni celui de la résonance piézoélectrique des domaines ferroélectriques n'étaient envisageables, du point de vue des données expérimentales, pour expliquer la relaxation diélectrique haute fréquence [1]. En effet, celle-ci existe :

- d'une part non seulement dans les céramiques comportant des grains mais également dans les cristaux qui en sont bien entendu exempts,
- dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique. Cette dernière cubique et non centrosymétrique exclut un possible effet piézoélectrique. Cette remarque n'est pas banale, la phase paraélectrique de certains matériaux pouvant demeurer non centrosymétrique tout en étant non polaire.

Il a alors été envisagé une origine microscopique du mécanisme de relaxation. Dans le chapitre I, nous avons vu en effet que l'ion  $B^{P+}$  peut occuper, dans l'octaèdre  $BO_6$ , un des huit puits de potentiel suivant les directions  $\langle 111 \rangle$ . Les moments dipolaires résultants peuvent alors interagir avec une onde électromagnétique. Dans les mécanismes de polarisation, il a été montré que seuls des mécanismes orientationnels (dipolaire), de conductivité ou de charges d'espace conduisent à un processus de relaxation ; ces deux derniers se situent généralement à des fréquences plus basses que  $10^8$  Hz. C'est en introduisant la notion du modèle de double

puits de potentiel que le mécanisme de relaxation dipolaire va pouvoir être simplement expliqué.

### VI - B - 1. Modèle de double puits de potentiel

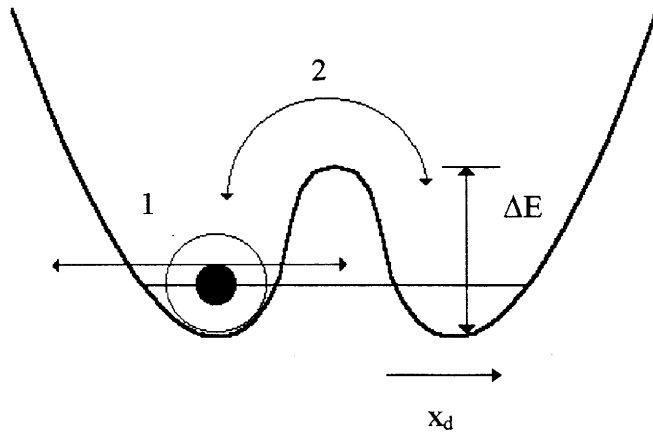
Sous l'action d'un champ électrique alternatif extérieur, l'ion  $B^{P+}$  peut osciller dans un puits de potentiel (mécanisme 1) ou se déplacer d'un puits de potentiel à l'autre (mécanisme 2) (Fig. VI-9). Les probabilités de ces deux mécanismes sont corrélées à la dynamique du réseau cristallin (vibrations de réseau cristallin, modes de phonon). La réponse dynamique associée à ce système peut présenter au moins deux contributions : l'une à très haute fréquence  $f > 10^{11}$  Hz 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 [8]. La relaxation provenant de la probabilité d'occupation de l'un ou l'autre de ces puits de potentiel par l'ion  $B^{P+}$  donne lieu à une dispersion diélectrique [9] :

$$\Delta\varepsilon' = \frac{np^2}{3\varepsilon_0 kT}$$

où  $n$  est le nombre d'ions  $B^{P+}$  par unité de volume ( $m^3$ ) et  $p$  le moment dipolaire de la maille.

### VI - B - 2. Modèle des chaînes de corrélation

La probabilité de passage de l'ion  $B^{P+}$  d'une position stable à une autre, indépendamment des autres  $B^{P+}$ , ne peut pas expliquer seule, la dispersion diélectrique expérimentale [1]. Il faut considérer en effet que le processus de relaxation est associé à des sauts coopératifs des ions  $B^{P+}$  suivant des chaînes de corrélation de longueur  $L_c$  (Fig. VI-9). Ces chaînes de corrélation ont été mises en évidence par Comès, Lambert et Guinier [10]. Dans le cas de  $BaTiO_3$  et de  $KNbO_3$  la longueur de la chaîne de corrélation est comprise entre 50 et 100 Å à température ambiante. Si le nombre  $N$  d'ions  $B^{P+}$  participant aux chaînes de corrélation est pris en



- **2 mécanismes possibles**
  - 1 . mode mou ferroélectrique
  - 2 . mouvement de relaxation

- La relaxation dans une perovskite  $ABO_3$  est corrélée à des sauts coopératifs des ions  $B^{P+}$  dans des chaînes ( $L_c$ ) ou des volumes de corrélation ( $V_c$ ).

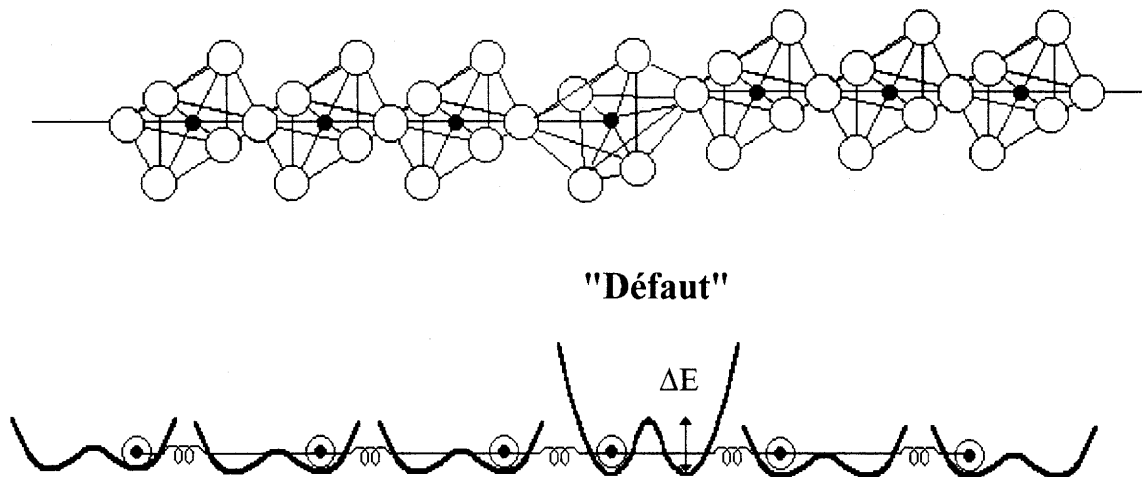


Fig. VI-9 : Modèle de double puits de potentiel et représentation schématique à une dimension des chaînes de corrélation.

considération, la dispersion diélectrique a pour expression :

$$\Delta\varepsilon' = \frac{Nnp^2}{3\varepsilon_0 kT}$$

La comparaison des valeurs expérimentales de la dispersion diélectrique ( $\Delta\varepsilon' \sim 400$ ) et théorique pour un seul atome ( $\Delta\varepsilon' \sim 11,5$ ), dans le cas de  $\text{KNbO}_3$  permet de déterminer une longueur de corrélation voisine de 180 Å pour un nombre d'ions corrélés de 35. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminée sur cristal de  $\text{KNbO}_3$  par les auteurs précédents ; ce résultat conforte la validité du modèle et son implication dans le phénomène de relaxation haute fréquence.

### VI - B - 3. Discussion

Au fur et à mesure que la température tend vers  $T_c$ , le nombre d'ions  $B^{P+}$  ( $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ ) qui contribuent au mouvement coopératif le long des chaînes de corrélation croît. Ainsi, l'inertie de la chaîne augmente ( $L_c$  augmente) et la fréquence de relaxation doit décroître jusqu'à une valeur minimale au voisinage de la transition à  $T_c$  ; c'est ce qui est observé expérimentalement (Fig. VI-4). De la même manière, comme le nombre d'ions participant aux chaînes de corrélation est maximal à  $T_c$ , la variation en température de la dispersion diélectrique  $\Delta\varepsilon'$ , qui est directement reliée à ce nombre, admettra un maximum à  $T_c$  (Fig. VI-4).

Dans la phase paraélectrique, la variation thermique de la fréquence du mode mou ferroélectrique  $\omega_0$  suit classiquement une loi de la forme :

$$\omega_0 = a\sqrt{(T - T_0)}$$

où  $a$  est une constante et  $T_0$  la température de Curie-Weiss. Il a été montré antérieurement dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  que la relaxation diélectrique haute fréquence semblait être reliée au mode mou ferroélectrique ; la variation thermique de  $f_r$  suit une loi semblable à celle de  $\omega_0$  dans la phase paraélectrique [11]. Pour vérifier cette hypothèse dans le cas de KTN, la dépendance en température de  $f_r$  dans la phase paraélectrique a été ajustée par une fonction du type  $f_r = u(T - T_0)^v$  (Tableau VI-1).

Composition en x	0,3	0,4	0,5	0,7	1
$ux10^{-6}$	316	41	6	1,5	1,2
v	0,26	0,56	0,77	1,06	1,22

Tableau VI-1 : Valeurs de  $u$  et  $v$  pour différentes compositions  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ .

Lorsque  $x$  augmente de 0,3 à 1,  $u$  diminue et  $v$  augmente. Les valeurs de  $v$  sont dans la plupart des compositions, excepté pour  $x = 0,4$ , très différentes de 0,5. Il apparaît ainsi que la fréquence de relaxation haute fréquence semble être moins liée au mode mou pour KTN que pour  $\text{BaTiO}_3$ . Dans le cas de fortes substitutions, des paramètres comme les fluctuations locales de compositions ou la dynamique des ions corrélés peuvent perturber la dynamique du réseau ; le mode mou perd alors de sa signification [12].

Références bibliographiques du Chapitre VI

- [1] K. Kazaoui, J. Ravez, C. Elissalde and M. Maglione, *Ferroelectrics*, **135**, (1992), 85.
- [2] C. Elissalde, J. Ravez and P. Gaucher, *Mater. Sci. Engng. B*, (1993), 318.
- [3] A. Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, **22**, (1950), 221.
- [4] A. Von Hippel, *Z. Phys.*, **133**, (1952), 158.
- [5] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **83**, (1951), 458.
- [6] N. A. Pertsev and G. Arlt, *J. Appl. Phys.*, **74**, (1993), 74.
- [7] W. P. Mason and B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **74**, (1948), 1622.
- [8] P. Brüesch, "Phonons : Theory and Experiments III", *Sol. State Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, (1987), 53.
- [9] M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl and U. T. Höchli, *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), 11441.
- [10] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.*, **6**, (1968), 715.
- [11] S. Kazaoui, Thèse à l'Université de Bordeaux I, (1991).
- [12] M. D. Fontana, E. Bouziane and G. E. Kugel, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, (1990), 8681.

## **CHAPITRE VII**

**RELATIONS TEMPERATURE DE CURIE-  
FREQUENCE DE RELAXATION HAUTE  
FREQUENCE-LIAISON CHIMIQUE**



Il existe pour toutes les compositions de la solution solide  $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  envisagées dans ce travail, une relaxation diélectrique haute fréquence  $f_r$  dans la gamme ( $10^8 - 10^9$  Hz) (Chapitre VI). Celle-ci est présente dans les phases tant ferroélectrique que paraélectrique et présente un minimum à la température de Curie  $T_c$ . L'origine de cette relaxation a été interprétée sur la base d'un modèle de double puits de potentiel en considérant le mouvement coopératif des atomes suivant des chaînes ou des volumes de corrélation. Des études antérieures avaient montré de plus que les caractéristiques de la relaxation diélectrique haute fréquence semblait être liée à la nature de la liaison chimique [1, 2].

Les travaux sur les relations entre propriétés ferroélectriques et liaison chimique dans les oxydes perovskites ont porté la plupart du temps sur une corrélation entre température de Curie  $T_c$ , polarisation spontanée  $P_s$  et déplacements atomiques  $\Delta z$  de long de l'axe polaire dans le site octaédrique. En 1968, Abrahams a montré ainsi qu'il existait une relation empirique reliant la température de Curie  $T_c$  au déplacement  $\Delta z$  [3] :

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

D'autres études ont montré qu'il existait une corrélation étroite entre la taille, la charge et le nombre de coordination des cations, le degré de covalence des liaisons métal - oxygène, l'ordre cationique et la température de Curie  $T_c$  [4].

Le sujet de ce chapitre concerne une nouvelle étude des relations entre liaison chimique et propriétés physiques ( $T_c$  et  $f_r$ ) dans les matériaux KTN. C'est une méthode semi-empirique dérivée de la mécanique quantique (méthode EHTB, Extended Hückel Tight-Binding method) qui a été utilisée.

### VII - A. Une méthode orientée liaison chimique : la méthode de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method)

La méthode EHTB, ou méthode de liaisons fortes avec recouvrements, permet le calcul des orbitales de valence monoélectroniques pour des clusters ou des structures cristallines. Elle est dérivée des méthodes d'orbitales moléculaires, dans le formalisme de Roothaan et l'approximation des liaisons fortes : les orbitales sont exprimées sur une base d'orbitales atomiques (OA) de type Slater. Dans le cas d'un cristal, la base est constituée des OA de valence  $\chi$  de chaque atome dans la maille primitive, adaptées à la symétrie de translation, c'est-à-dire mises sous forme de fonctions de Bloch :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_n) \cdot \chi(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

où  $\vec{R}_n$  est un vecteur du réseau de Bravais et  $\vec{k}$  un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin du cristal.

Le calcul des états électroniques et de leurs énergies se fait alors par la résolution du système d'équations de Roothaan  $\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$  où  $\mathbf{F}$  est la matrice de Fock (hamiltonien effectif),  $\mathbf{C}$  contient les coefficients du développement des orbitales cristallines,  $\mathbf{S}$  est la matrice de recouvrement entre les OA de la base, et  $\mathbf{E}$  est la matrice des énergies (diagonale). Dans le cas d'un calcul de structure de bandes, tous ces éléments dépendent du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Le calcul est effectué pour un certain nombre de points  $\mathbf{k}$  dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

L'information à laquelle il est possible d'accéder, hormis la description des états monoélectroniques (donnée par  $C(\vec{k})$ ) et les courbes de dispersion  $E(\vec{k})$ , est très riche : courbes de densité d'états (totale, ou projetées selon des OA, des atomes ou des fragments), populations atomiques (avec contribution de chaque OA), surface de Fermi, population de recouvrement (COOP, Crystal Orbital Overlap Population) associé à chaque liaison.

La densité d'états  $n(E)$  peut être définie en posant  $n(E)dE$  = nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . Les courbes de densités d'états partielles permettent de connaître les orbitales atomiques qui participent à une bande, ou plus précisément à une énergie donnée.

Le caractère covalent du réseau métal-oxygène peut être mesuré par la notion de population de recouvrement, définie dans le cadre de la méthode de Hückel Étendue. Les COOP permettent de visualiser la contribution des orbitales cristallines à une liaison donnée dans le cristal. Leur signe donne le caractère liant ou antiliant, leur valeur absolue donne le poids de cette contribution. La population de recouvrement est une extension au solide de la population de recouvrement de Mulliken définie pour les molécules [5].

Considérons une orbitale moléculaire  $\phi_{A-B}$  associée à une liaison A-B, décrite par la combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\phi_{A-B} = c_A\chi_A + c_B\chi_B$$

où  $\chi_A$  et  $\chi_B$  sont les orbitales atomiques respectives des atomes A et B,  $c_A$  et  $c_B$  sont des coefficients normalisés. La population de recouvrement associée à la fonction d'onde  $\phi_{A-B}$  vis à vis de la liaison A-B est :

$$\text{COOP}(\phi) = 2c_A c_B S_{AB}$$

où  $S_{AB}$  est l'intégrale de recouvrement des OA  $\langle \chi_A | \chi_B \rangle$ .

La population de recouvrement est proportionnelle à deux quantités qui sont liées à la covalence : l'intégrale de recouvrement  $S_{AB}$  et le produit  $c_A c_B$  qui prend une valeur maximale pour  $c_A = c_B$ .

Dans la suite de ce chapitre, les populations de recouvrement sont calculées pour mesurer la covalence des liaisons métal de transition - oxygène dans des matériaux ferroélectriques de type perovskite. La méthode EHTB a été utilisée pour le calcul des structures de bande. C'est une méthode de type champ non auto-cohérent et qui donne une information qualitative sur les quantités énergétiques (énergie totale, bande interdite, ...). D'un autre côté, c'est une méthode appropriée pour l'étude des relations entre liaison chimique, structure cristalline et structure électronique dans l'état fondamental.

## **VII - B. Relations entre température de Curie ferroélectrique, fréquence de relaxation haute fréquence et liaison chimique**

### **VII - B - 1. Premiers principes**

Afin de relier la nature de la liaison métal de transition - oxygène, à la température de Curie et à la fréquence de relaxation haute fréquence, l'idée a été d'utiliser la méthode EHTB couplée avec le modèle des chaînes de corrélation. Des études précédentes avaient montré en effet une corrélation entre la relaxation diélectrique haute fréquence [HF] et la liaison chimique dans deux perovskites complexes à base de plomb,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  [PSN] et  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$  [PST]. L'origine du mécanisme de relaxation HF a été attribuée à des sauts coopératifs de  $\text{Nb}^{5+}$  et de  $\text{Ta}^{5+}$  le long de chaînes de corrélation. La principale différence entre ces deux composés

est une valeur de  $f_r$  plus grande pour PST que pour PSN. L'interprétation de ce résultat est basée sur la comparaison entre les liaisons métal de transition - oxygène par la méthode EHTB. La stabilisation relative des bandes liantes dans le cas de PST associée à une plus grande valeur de la COOP pour les liaisons Ta-O par rapport aux liaisons Nb-O implique un caractère covalent des liaisons métal-oxygène plus fort pour PST que pour PSN. Ceci est confirmé par une énergie électronique de valence plus faible et une plus grande population électronique pour le tantale [6].

Cet aspect de la covalence peut être introduit dans le modèle des chaînes de corrélation en considérant un paramètre intrinsèque de la chaîne : la "rigidité" de la chaîne. Jusqu'à présent, le paramètre considéré était la longueur de corrélation  $L_c$  (plus la chaîne est longue, plus l'inertie de la chaîne est grande et plus la valeur de la fréquence de relaxation est petite). En considérant les grandes similitudes de symétrie et d'amplitude des interactions trouvées dans les liaisons Ta-O et Nb-O, il est difficile d'expliquer les différences entre les valeurs de  $f_r$  de PST et PSN en utilisant seulement l'argument de la différence de longueur des chaînes de corrélation. Une augmentation de la covalence correspond à des liaisons plus fortes induisant une chaîne plus rigide. Ceci conduit à un changement du mécanisme de relaxation et par conséquent à des valeurs de  $f_r$  plus grandes pour PST [6].

Sur la voie de ces premiers résultats, la solution solide  $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  est très intéressante pour une étude plus approfondie de l'influence de la covalence des liaisons Ta-O et Nb-O sur l'évolution des valeurs de  $f_r$ . Ce système présente l'avantage d'éviter les problèmes liés à la présence de plomb ; le rôle du plomb est effectivement très complexe et actuellement encore mal défini. La fréquence de relaxation diélectrique haute fréquence observée dans chaque composition envisagée ici apparaît fortement dépendante de la composition et de la température (Fig. VII-1). Quelle que soit la composition,  $f_r$  présente un minimum à la température de Curie  $T_c$ . Les ions ferroélectriquement actifs considérés dans le modèle des

chaînes de corrélation sont ici, les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ . La dépendance en composition de la fréquence de relaxation haute fréquence à  $T_c$  montre clairement que le mécanisme de relaxation est fortement relié à la nature des liaisons B-O dans les chaînes de corrélation. Il est important de remarquer que, même si les masses molaires du tantale (180,948 g/mole) et du niobium (92,906 g/mole) sont largement différentes, la très grande valeur de  $f_r$  pour  $\text{KTaO}_3$  ( $f_r \sim 8,13 \times 10^8$  Hz) montre que ce paramètre ne joue pas le rôle principal dans le mécanisme de relaxation [7]. Les paramètres tels que, par exemple, la hauteur de la barrière de potentiel entre deux puits de potentiel  $\Delta E$ , la polarisation locale, la nature des liaisons métal de transition - oxygène sont certainement dominants dans ce mécanisme.

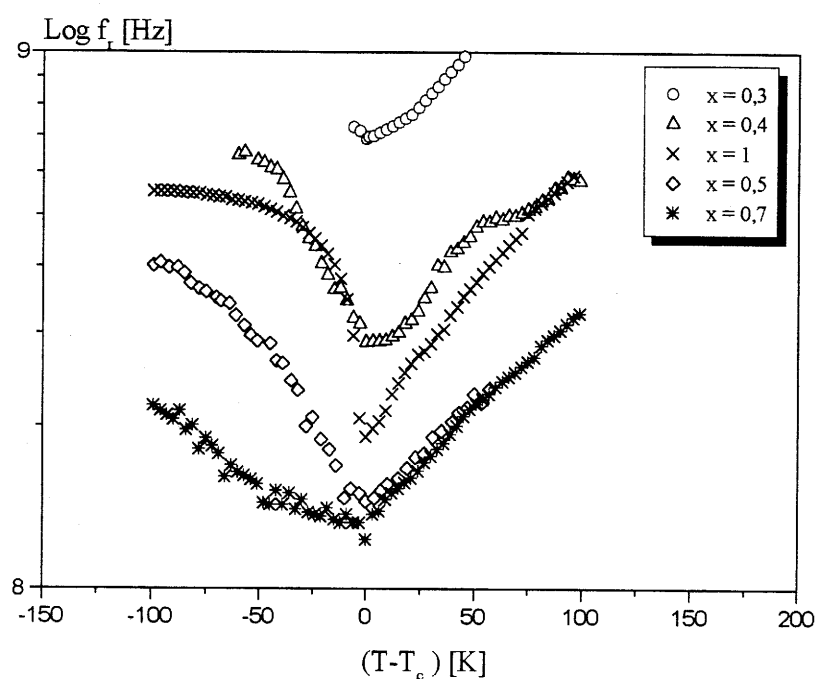


Fig. VII-1 : Variation en température de la fréquence de relaxation HF pour diverses compositions de la solution solide KTN.

### VII - B - 2. Résultats de la méthode EHTB

En parallèle à l'étude diélectrique, une étude de la liaison chimique a été réalisée en utilisant la méthode EHTB. Les calculs ont été réalisés pour les compositions  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$

avec  $x = 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875; 1$ , dans la structure non-distordue (phase cubique).

Un ensemble de bases d'orbitales atomiques de valence est fixé à chaque atome de la maille unitaire ; les éléments diagonaux de la matrice de Fock (les énergies d'ionisation associées aux orbitales atomiques) sont paramétrés et les éléments non diagonaux (interactions des orbitales atomiques) sont calculés à partir des énergies des orbitales atomiques et des intégrales de recouvrement (Tableau VII-1).

Elément	Orbitale	$H_{ii}$ (eV)	$\xi_1$	$c_1$	$\xi_2$	$c_2$
Ta	5d	-12,10	4,76	0,65973	1,94	0,55893
	6s	-10,10	2,28			
	6p	-6,86	2,241			
Nb	4d	-12,10	4,08	0,6401	1,64	0,5516
	5s	-10,10	1,89			
	5p	-6,86	1,85			
O	2s	-32,3	2,275			
	2p	-14,8	2,275			
K	4s	-4,34	1			
	4p	-2,73	1			

Tableau VII-1 : Paramètres utilisés dans la méthode EHTB.

( $H_{ii}$  : potentiel d'ionisation ;  $\xi_1$  et  $\xi_2$  : exposants de Slater ;  $c_1$  et  $c_2$  : coefficients de Slater)

Dans un premier temps, pour modéliser le réseau perovskite le plus simplement possible, une structure cristalline à deux dimensions a été choisie. Elle est représentée par un feuillet de  $MO_2$  (avec  $M = Ta, Nb$ ) pris en sandwich entre deux autres feuillets voisins de  $KO$  (Fig. VII-2). Chaque longueur de liaison métal de transition - oxygène a été choisie égale à  $1,965 \text{ \AA}$ , ce qui correspond au paramètre moyen de la maille cubique divisé par deux. Afin de confirmer la validité des résultats obtenus dans l'approximation d'une représentation à deux

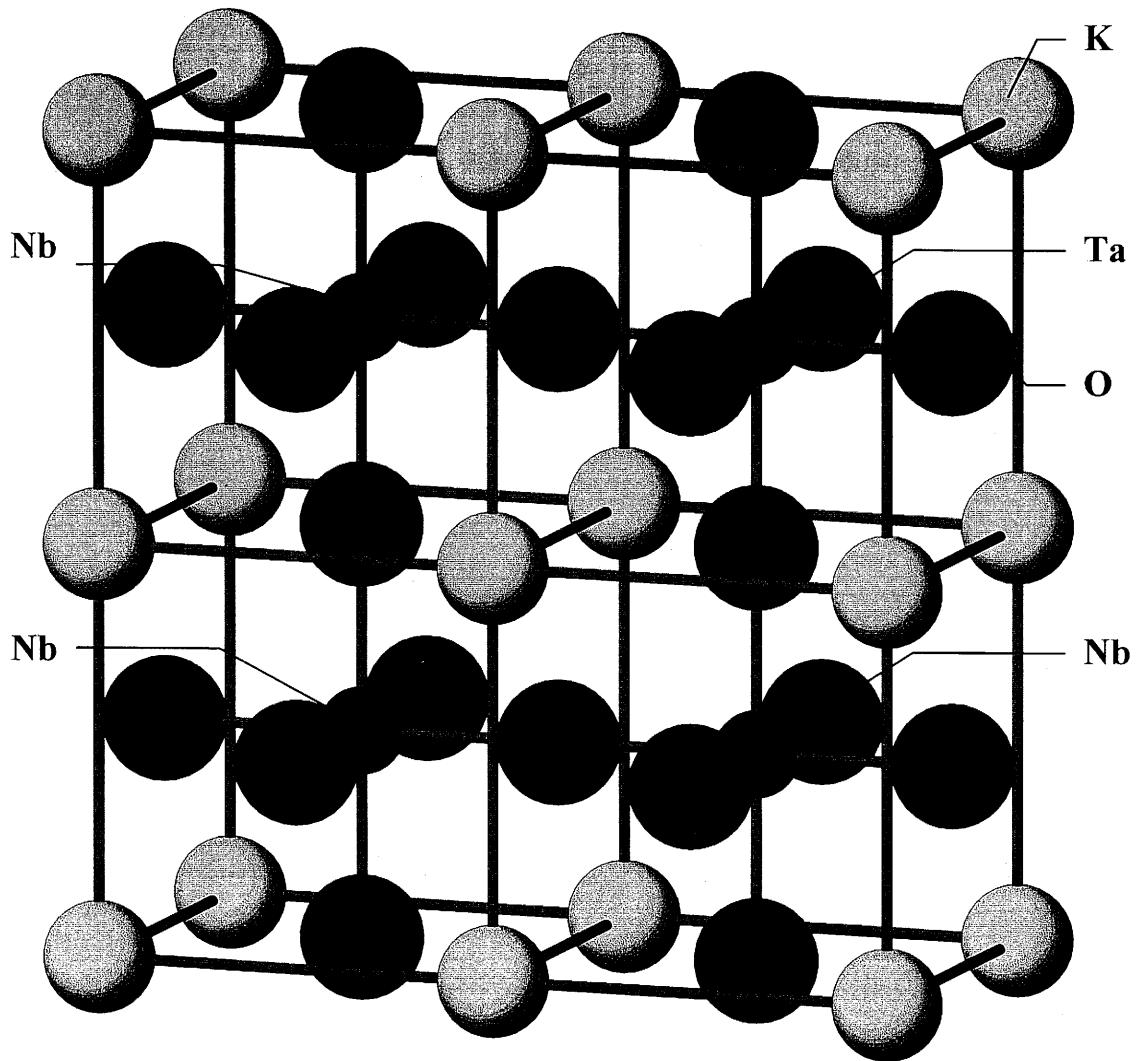


Fig. VII-2 : Représentation schématique du réseau perovskite en deux dimensions pour la composition  $x = 0,75$ .



dimensions, les calculs ont été reconduits pour les compositions  $x = 0,5$  et 1 dans une représentation à 3 dimensions. Dans chacun des cas, la COOP principale de la liaison métal-oxygène, cumulée au niveau de Fermi a été calculée. La contribution des bandes de l'oxygène à caractère 2p et 2s a été prise en compte.

La figure VII-3 montre, à titre d'exemple, les COOP des liaisons Ta-O et Nb-O en fonction de l'énergie des bandes pleines à caractère 2p de l'oxygène et des bandes vides à caractère 5d et 4d respectivement pour Ta et Nb, pour la composition  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ . Les contributions liantes et antiliantes des bandes de l'oxygène et des métaux de transition associées aux liaisons métal - oxygène sont ainsi représentées. Il est à noter alors que la covalence légèrement plus grande des liaisons Ta-O comparée à celle des liaisons Nb-O est illustrée par des valeurs plus grandes de COOP dans les bandes liantes et une plus grande déstabilisation des bandes antiliantes. La plus grande covalence des liaisons Ta-O a déjà été soulignée lors de la comparaison de PST et de PSN. Cette différence peut être mieux mise en évidence, en comparant par exemple, les cartes du recouvrement de l'orbitale  $2p_y$  de l'oxygène et des orbitales  $d_{xy}$  de Ta et Nb, ceci en considérant des longueurs de liaison métal - oxygène identiques. La figure VII-4 montre que le recouvrement, donc la covalence, est plus grand pour Ta-O. Ce résultat est confirmé par une plus grande largeur des bandes liantes et antiliantes, obtenues par des calculs ab-initio et par des mesures XPS, pour  $\text{KTaO}_3$ , par rapport à  $\text{KNbO}_3$  [8, 9]. Ce résultat est de plus en accord avec les échelles d'électronégativité relative aux ions [10]. L'utilisation d'un autre choix de paramètres d'orbitales atomiques dans les calculs par la méthode EHTB conduit aux mêmes résultats.

### VII - B - 3. Discussion

La figure VII-5 montre l'évolution de la population de recouvrement moyenne de la liaison métal de transition - oxygène en fonction de  $x$  dans  $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ . La variation est alors linéaire et décroissante de  $\text{KTaO}_3$  à  $\text{KNbO}_3$ , c'est-à-dire du réseau le plus covalent au

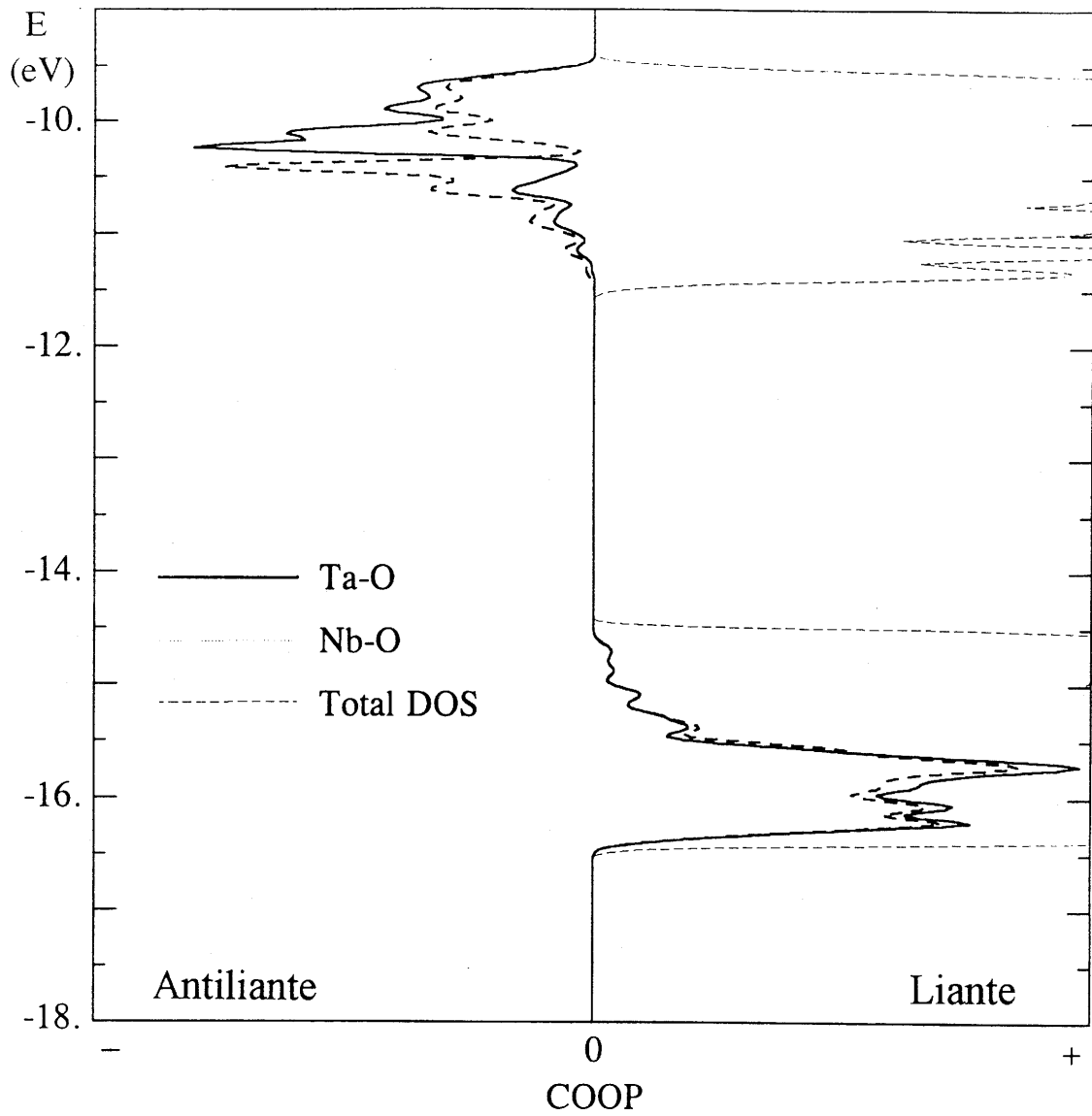


Fig. VII-3 : Populations de recouvrement (COOP).

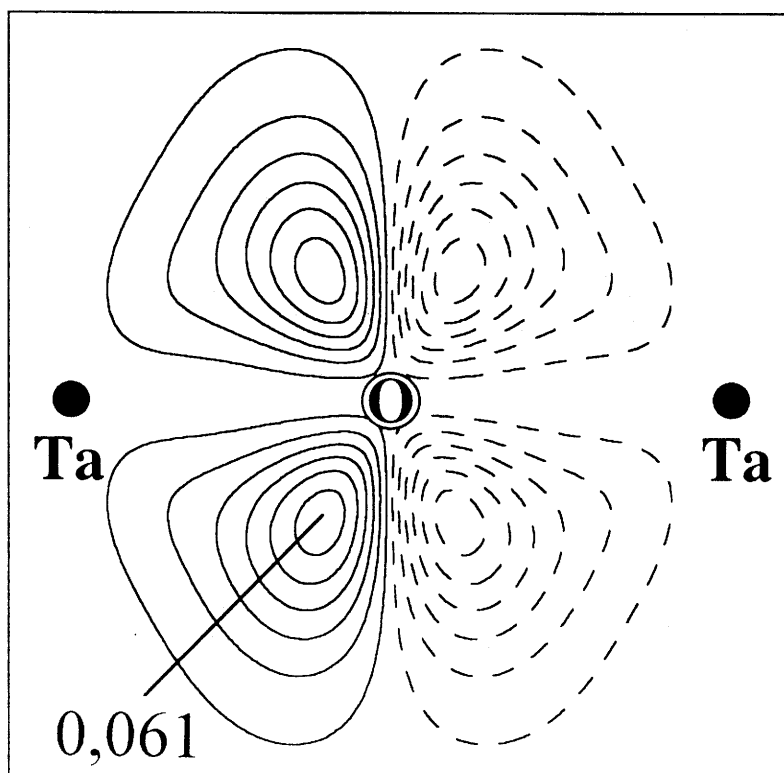
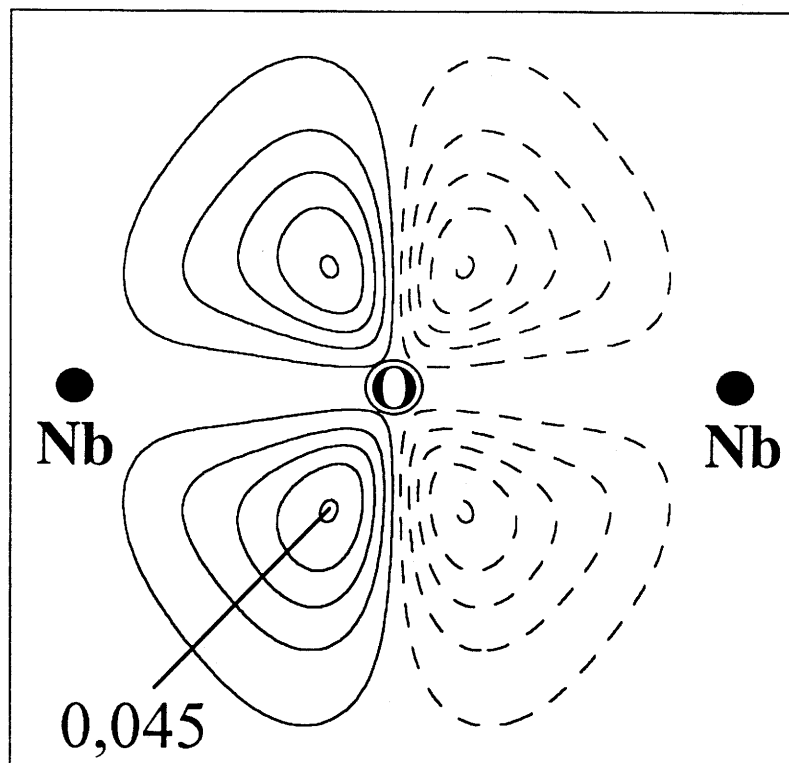


Fig. VII-4 : Cartes de recouvrement.

moins covalent. Comme dans le cas des compositions PSN et PST,  $f_r$  à  $T_c$  augmente lorsque la covalence du réseau augmente (Fig. VII-6 et VII-7).

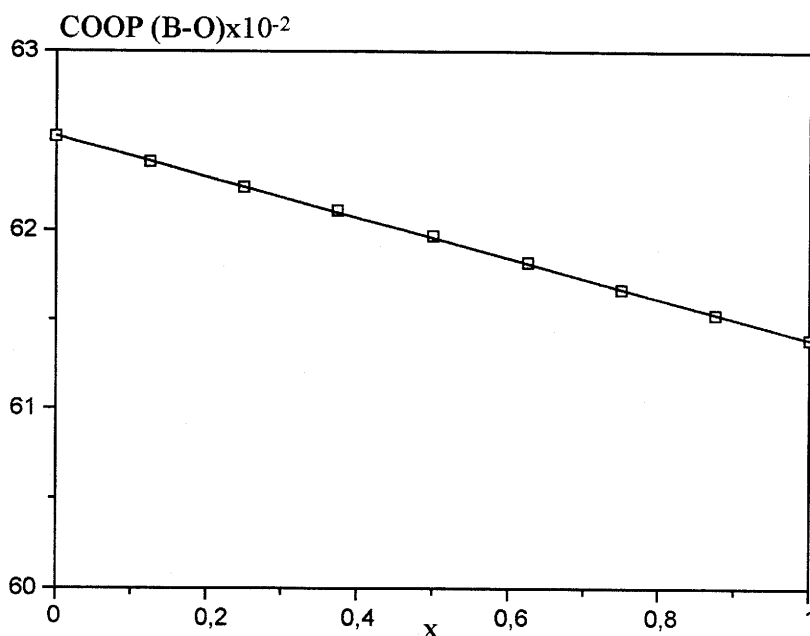


Fig. VII-5 : Variation de la COOP totale de la liaison B-O en fonction de la composition x.

En considérant, les différences entre  $\text{KTaO}_3$  (réseau très covalent) et  $\text{KNbO}_3$  (réseau moins covalent), sur la base des courbes de potentiel qui sont fonction du déplacement du cation  $\text{B}^{\text{P}+}$  dans une direction  $[111]$ , il y a passage d'une situation très stable à un seul puits de potentiel non-harmonique ( $\text{KTaO}_3$ ), à une situation déstabilisée à huit puits de potentiels harmoniques bien définis ( $\text{KNbO}_3$ ) (Fig. VII-8) [11, 12].

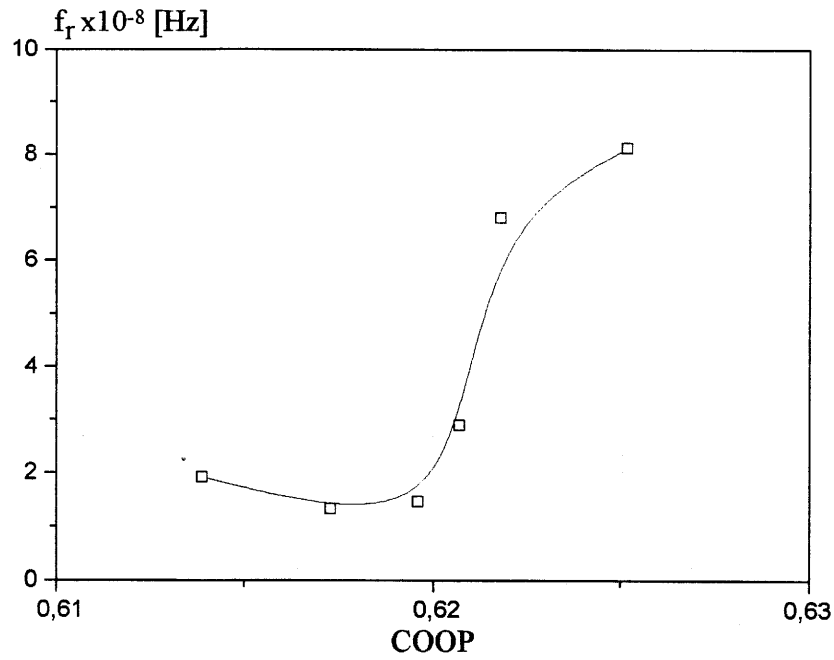


Fig. VII-6 : Variation de la fréquence de relaxation à  $T_c$  en fonction de la COOP.

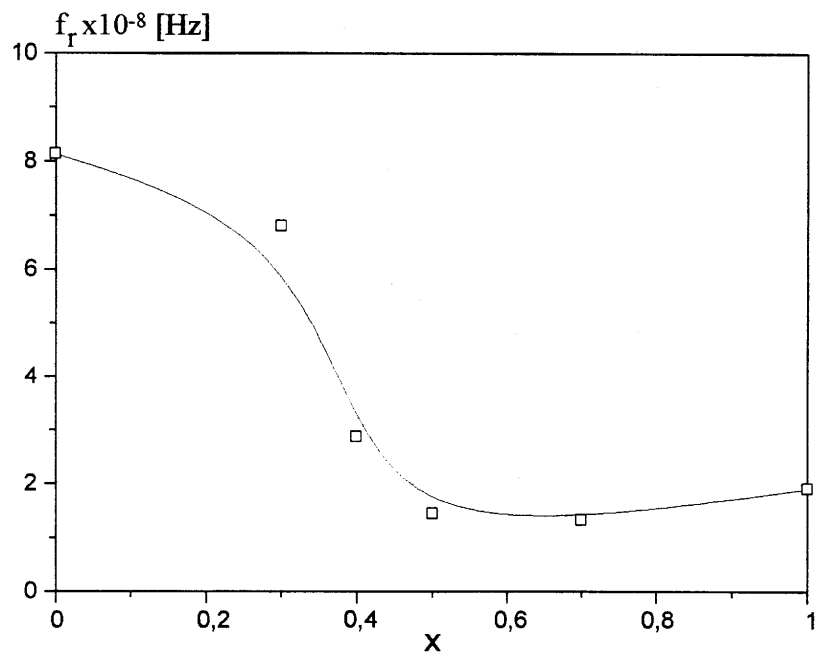


Fig. VII-7 : Variation de la fréquence de relaxation à  $T_c$  en fonction de la composition en  $x$ .

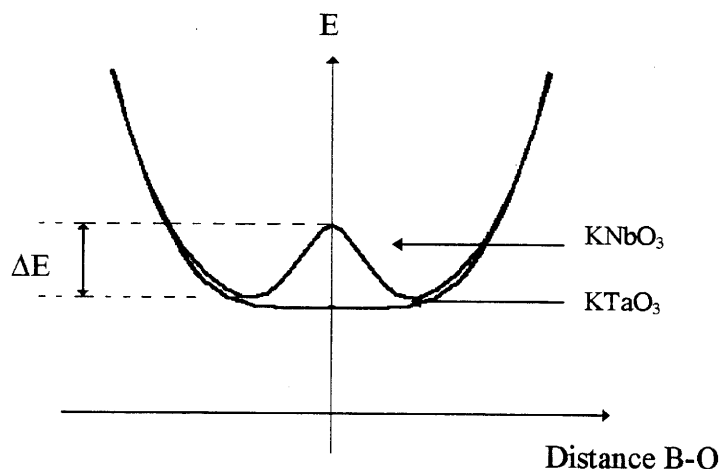


Fig. VII-8 : Représentation schématique des puits de potentiels de KTaO<sub>3</sub> et KNbO<sub>3</sub>.

Lorsque le taux de niobium décroît de KNbO<sub>3</sub> à KTaO<sub>3</sub>, la covalence des liaisons augmente, ce qui "rigidifie" le réseau cristallin et donc les chaînes de corrélations. La substitution Ta-Nb conduit ainsi à un changement de dynamiques, qualitatif et quantitatif. Pour les fortes concentrations en niobium, la principale contribution à la susceptibilité diélectrique est de type relaxationnelle avec des fréquences de relaxation se situant en dessous de  $10^9$  Hz. Lorsque le taux de niobium diminue, la valeur de  $f_r$  à  $T_c$  augmente. Les mouvements de relaxation le long des chaînes de corrélation entre les différents minima (sauts de grandes amplitudes) deviennent des oscillations de type phonon dans un seul minimum. Ce changement progressif résulte de la suppression des barrières entre les puits de potentiel, due à l'augmentation de la covalence des liaisons métal-oxygène de KNbO<sub>3</sub> à KTaO<sub>3</sub>.

Si l'augmentation de  $f_r$  à  $T_c$  avec la diminution de  $x$ , semble être relié à la covalence, cela n'explique pourtant pas la stabilité de  $f_r$  pour  $x > 0,5$  (Fig. VII-7). Il est possible de supposer simplement que pour  $x < 0,5$  la covalence du réseau est telle qu'une petite diminution de celle-ci entraîne une forte chute de  $f_r$  (cas où il y a une majorité de puits de potentiels non-harmoniques avec des  $\Delta E$  faibles). Lorsque la composition s'écarte de KTaO<sub>3</sub> (réseau

fortement covalent), à partir d'une certaine valeur de  $x$  ( $x > 0,5$ ), il y a passage à un régime où les variations de covalence n'ont plus une influence significative sur la valeur de  $f_r$  (cas où il y a une majorité de puits de potentiel harmoniques avec des  $\Delta E$  élevés).

#### VII - B - 4. Diagramme étendu à un ensemble de ferroélectriques perovskites

La covalence est connue pour jouer un rôle important dans l'apparition de la ferroélectricité dans les oxydes perovskites, en réduisant les répulsions inter-atomiques à courte distance, qui déstabilisent la distorsion ferroélectrique [13, 14]. De plus, la covalence est d'autant plus forte que l'hybridation entre les orbitales  $d$  du métal et les orbitales  $p$  de l'oxygène est plus importante. Comme il a été décrit au chapitre IV, la valeur de  $T_c$  augmente de manière monotone avec  $x$  pour  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$ . D'un autre côté, la covalence décroît linéairement avec  $x$  (Fig. VII-5). Il apparaît alors que contrairement aux systèmes plus ioniques comme les titanates ferroélectriques ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,...), les systèmes plus covalents comme KTN, PSN et PST sont proches d'un régime pour lequel la forte énergie de stabilisation due à des hybridations importantes métal - oxygène, inhibe la distorsion ferroélectrique. Par exemple, la figure VII-9 montre l'évolution de  $T_c$  en fonction de la covalence obtenue via les calculs EHTB pour  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$  ; il y a passage d'un ferroélectrique classique ( $KNbO_3$ ,  $T_c \sim 670$  K) à un ferroélectrique incipient  $KTaO_3$  dont la structure est plus stable, plus covalente. Par extension, ceci semble être une tendance générale lorsque Ta est substitué à Nb dans les systèmes  $Pb(B', B'')O_3$ . A l'opposé, une augmentation de la covalence conduit à une augmentation de  $T_c$  dans les oxydes plus ioniques, comme les titanates. Pour fixer les idées, il est possible de représenter schématiquement sur un diagramme général, l'évolution de  $T_c$  en fonction de la covalence de la liaison métal de transition - oxygène pour les différents comportements mis en évidence (Fig. VII-10).

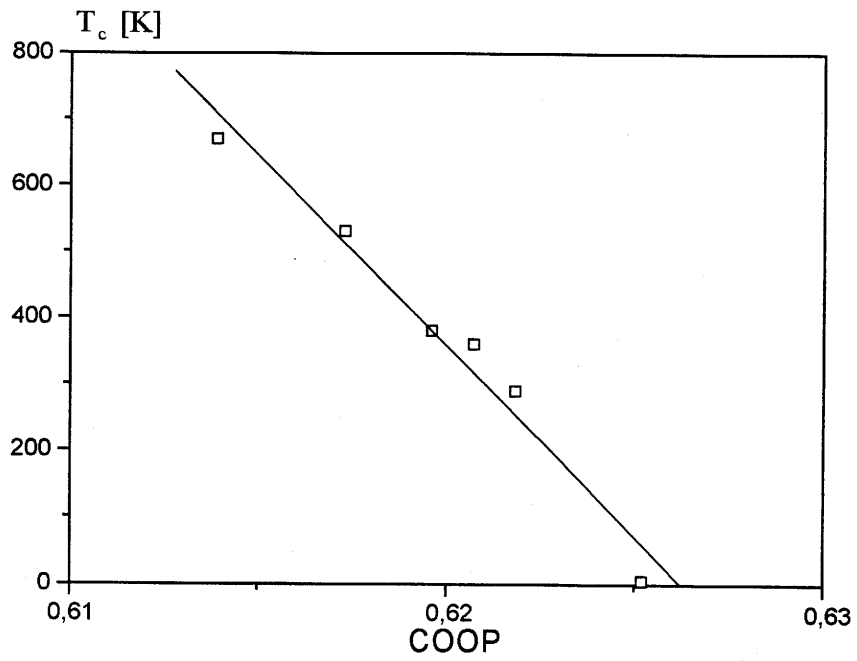


Fig. VII-9 : Variation de la température de Curie en fonction de la COOP pour la solution solide KTN.

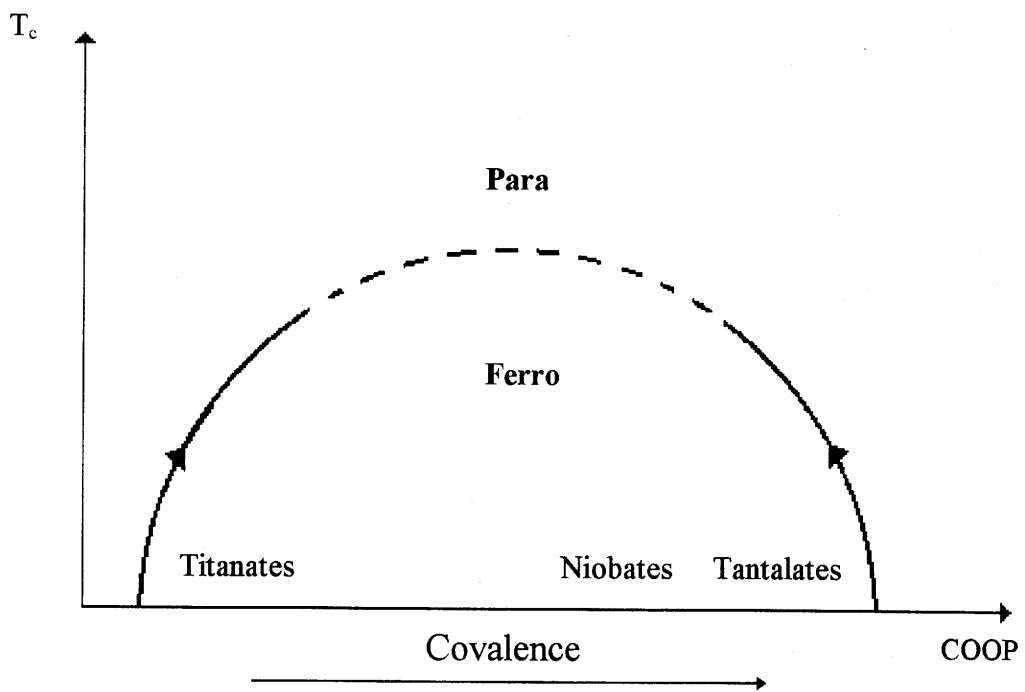


Fig. VII-10 : Variation schématique de  $T_c$  en fonction de la COOP pour quelques ferroélectriques de type perovskite



## Références bibliographiques du Chapitre VII

- [1] K. Kazaoui, J. Ravez, C. Elissalde and M. Maglione, *Ferroelectrics*, **135**, (1992), 85.
- [2] C. Elissalde, J. Ravez and P. Gaucher, *Mater. Sci. Engng. B*, **20**, (1993), 318.
- [3] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172 (2)**, (1968), 551.
- [4] J. Ravez, M. Pouchard and P. Hagemuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1107.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955), 1833.
- [6] C. Elissalde, A. Villesuzanne, J. Ravez and M. Pouchard, *Ferroelectrics*, en cours de parution.
- [7] M. Maglione, S. Rod and U. T. Höchli, *Europhys. Lett.*, **4 (5)**, (1987), 631.
- [8] A. V. Postnikov, T. Neumann and G. Borstel, *Phys. Rev. B*, **48 (9)**, (1993), 5910.
- [9] A. Winiarski, T. Neumann, B. Mayer, G. Borstel and M. Neumann, *Phys. State Sol (b)*, **183**, (1994), 475.
- [10] Y. Shang, *Inorg. Chem*, **21**, (1982), 3886.
- [11] M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti and R. L. Migoni, *Phys. Rev. B*, **52**, (1955), 4044.
- [12] M. D. Fontana, Thèse de l'Université de Metz, (1985).
- [13] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 6416.
- [14] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Ferroelectrics*, **136**, (1992), 65.

**CONCLUSION GENERALE**

Au cours de ce travail, des matériaux ferroélectriques de composition  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$  [KTN] ont été élaborés et leurs propriétés physiques ont été caractérisées principalement par mesures diélectriques en large gamme de fréquence ( $10^2$ - $10^9$ Hz).

Des céramiques ont été densifiées par la méthode du "fast-firing" et en utilisant un ajout de  $Li_2CO_3$  ou de LiF. Le but était de diminuer la température de frittage afin de conserver la stoechiométrie en évitant une perte de  $K_2O$  par volatilisation. Les divers paramètres de frittage (température, temps, vitesses de chauffe et de refroidissement, quantité d'ajout, ...) ont été optimisés. Des compacités de 96 % ont été atteintes.

Des cristaux de dimensions atteignant au maximum  $4 \times 4 \times 4$  mm<sup>3</sup> environ ont été également préparés en flux de  $K_2O$  par refroidissement lent, par nucléation spontanée et par tirage. Ils présentent une structure en domaines ferroélastiques, ferroélectriques complexe. La taille relativement faible de ces cristaux n'a pas permis de tailler des échantillons utilisables pour des mesures hautes fréquences.

Des mesures diélectriques basses fréquences ( $10^2$ - $10^5$  Hz) ont permis tout d'abord d'étudier les propriétés ferroélectriques :

- ce sont des ferroélectriques dits classiques (par opposition aux "relaxeurs ferroélectriques"),
- la transition ferroélectrique-paraélectrique est du premier ordre,
- la température de Curie croît avec x c'est-à-dire lors de la substitution niobium-tantale.

Toujours en basse fréquence, deux relaxations ont été mises en évidence. La première n'existe que dans la région ferroélectrique ; elle est liée à des mouvements de parois de

domaines ferroélectriques -ferroélastiques ; une polarisation préalable de l'échantillon diminue l'effet de la relaxation en raison d'une simplification de la structure en domaines. La seconde de conductivité se produit dès 500 K environ, que la variété soit ferroélectrique ou paraélectrique.

Les mesures en haute fréquence [HF] ( $10^6$ - $10^9$  Hz) nécessite un dispositif expérimental difficile à mettre en oeuvre. En outre, la méthode coaxiale utilisée ici était limitée jusqu'à présent à des températures peu élevées, le plus souvent 450 K. Afin de pouvoir caractériser les matériaux riches en niobium et présentant les valeurs de  $T_c$  les plus élevées, un appareillage inédit a été mis au point. Le principe réside principalement dans la fabrication d'une cellule coaxiale en Inconel 600, court-circuitée à son extrémité et nécessitant une méthode de calcul itérative. Cet alliage est résistant à l'oxydation à haute température, son coefficient de dilatation thermique varie peu en température jusqu'à 800 K, et est relativement proche de celui des céramiques. La validité du dispositif a été contrôlée.

Les caractérisations hautes fréquences des céramiques KTN ont ensuite montré l'existence d'une relaxation haute fréquence ( $10^8 < f_r < 10^9$  Hz), correspondant à une forte chute de  $\epsilon'_r$  et à un maximum de  $\epsilon''_r$ . Elle est de type Cole-Cole dans la phase ferroélectrique et très proche du type Debye dans la phase paraélectrique. Son origine a été interprétée dans un modèle de double puits de potentiel en considérant des mouvements coopératifs des ions  $Nb^{5+}$  et  $Ta^{5+}$  le long de chaînes de corrélation. La variation thermique de la fréquence de relaxation a permis de mettre en évidence un minimum profond à  $T_c$ , un minimum plus diffus existant également à la température  $T_2$  qui correspond à la transition orthorhombique-quadratique.

Une étude des relations température de Curie - fréquence de relaxation HF - liaison chimique a montré tout d'abord que la distorsion ferroélectrique nécessite une hybridation entre les orbitales 2p de l'oxygène et d des métaux de transition (Nb, Ta). C'est la méthode semi-empirique de Hückel Etendue qui a été ici utilisée. Pour  $KTaO_3$ , la trop forte covalence de la liaison Ta-O inhibe cette distorsion. C'est ensuite la décroissance progressive du degré de

covalence des liaisons B-O ( B = Nb, Ta) qui conduit à une élévation de  $T_c$  lorsque le taux en niobium augmente. En ce qui concerne, la croissance de  $f_r$  à  $T_c$  quand le taux en tantale augmente, elle résulte d'une plus grande rigidité du réseau cristallin provenant de la très forte covalence des liaisons Ta-O.

L'intérêt de ce travail réside dans une meilleure connaissance des propriétés diélectriques en large gamme de fréquence des céramiques de type KTN. Il n'y a aucun doute que ces données seront précieuses dans le domaine des applications des matériaux polaires à propriétés non linéaires (diélectriques pour condensateurs, piézoélectriques, pyroélectriques, matériaux pour électrooptique et optique non linéaire, ...).

Les études des corrélations entre propriétés ferroélectriques et de relaxation, et liaison chimique présentent également un grand intérêt. De manière générale, la prévision des variations de  $T_c$  et de  $f_r$  avec la composition par des considérations purement de liaison chimique peut permettre de prédire la composition du matériau qui sera la mieux adaptée à une température déterminée et pour une application spécifique.

## **LEGENDES DES FIGURES**

Fig. I-1 : Structure perovskite  $ABO_3$ .

Fig. I-2 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

Fig. I-3 : Puits de potentiel d'un système à deux niveaux d'énergie.

Fig. I-4 : Diagramme schématique des O. M. de la perovskite  $ABO_3$  (les liaisons A-O ne sont pas prises en compte ) [10].

Fig. I-5 : Déplacement de l'atome B en position (1) et en position (2).  
L'atome B est déplacé en moyenne dans la direction  $[110]$ .

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

Fig. I-7 : Variation de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  en fonction de la fréquence.

Fig. I-8 : Loi de Debye : a) Variations de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  en fonction de la fréquence.  
b) Diagramme d'Argand  $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ .

Fig. I-9 : Diagramme d'Argand  $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ . Loi de Cole-Cole.

Fig. I-10 : Diagramme d'Argand  $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ . Loi de Davidson-Cole.

Fig. I-11 : Effet de la conductivité statique  $\sigma_s$ .

Fig. I-12 : Effet de la conductivité  $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ .

Fig. I-13 : Relaxeur et ferroélectrique classique : deux types de comportement.

Fig. I-14 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

Fig. III-1 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. III-2 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. III-3 : Variation du retrait  $\Delta\Phi/\Phi$  (%) en fonction de la température pour des céramiques de  $KNbO_3$ .

Fig. III-4 : Variation de la compacité C (%) de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  en fonction du temps de frittage et de la quantité d'ajout.

Fig. III-5 : Variation de la compacité C (%) de  $KNbO_3$  en fonction du temps de frittage et de la quantité d'ajout.

Fig. III-6 : Céramiques de  $KNbO_3$  frittées à 1303 K pendant 15 min  
A) sans ajout,  
B) avec 2% mole de LiF.

Fig. III-7 : Dispositif de forgeage à chaud.

Fig. III-8 : Diagramme de phase de la solution solide KTN [7, 13].

La croissance commence à la température  $T_1$  avec une concentration initiale  $x_1$  et finit à la température  $T_2$  avec une concentration finale  $x_2$ .

Fig. III-9 : Cristaux emprisonnés dans le flux de  $K_2CO_3$  à la fin de l'expérience de croissance.

Fig. III-10 : Cristaux obtenus après 12 heures de tirage.

Fig. III-11 : Structure en domaines d'un cristal de KTN de composition  $x = 0,7$ , à température ambiante

(Observation en lumière polarisée).

Fig. III-12 : Variation de la biréfringence  $\Delta n$  en fonction de la température pour un cristal de KTN de composition  $\approx 0,9$ .

Fig. III-13 : Evolution en température de la structure en domaines.

Fig. III-14 : Diagramme de phase partiel du système  $K_2O - Nb_2O_5$  [35].

Fig. III-15 : Cristal de  $KNbO_3$  obtenu par nucléation spontanée.

Fig. III-16 : Structure en domaines d'un cristal de  $KNbO_3$  à température ambiante.

(Observation en lumière polarisée réfléchie).

Fig. IV-1 : Dépendances en température de  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg}\delta$  à  $10^3$  Hz pour une céramique de  $KNbO_3$ .

Fig. IV-2 : Variation de  $T_c$  avec la composition.

Fig. IV-3 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$  à la chauffe et au refroidissement à  $10^3$  Hz d'une céramique de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. IV-4 : Dépendance en température de  $1/\epsilon'_r$  à  $10^3$  Hz pour diverses compositions KTN.

Fig. IV-5 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$  à diverses fréquences, pour une céramique de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. IV-6 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  à diverses températures pour une céramique de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. IV-7 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon''_r$  à diverses températures pour une céramique de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Fig. IV-8 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour des céramiques de KLTN et de  $K(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  aux deux températures ( $T = 300$  K et  $T = 450$  K).



- Fig. IV-9 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour une céramique de  $K(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  à température ambiante.  
(A : Céramique vierge ; B : Céramique polarisée ; C : Céramique dépolarisée).
- Fig. IV-10 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$  à diverses fréquences, d'une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .
- Fig. IV-11 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  et de  $\epsilon''_r$  pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$  aux trois températures ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $T = 600 \text{ K}$  et  $T = 800 \text{ K}$ ).
- Fig. IV-12 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  pour  $\text{KNbO}_3$  à température ambiante.  
(A : Monocristal ; B : Céramique forgée ; C : Céramique avec ajout).
- Fig. IV-13 : Variation de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence, à diverses températures, pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .
- Fig. IV-14 : Variation de la conductivité en température pour une céramique de  $\text{KNbO}_3$ .
- Fig. V-1 : Subdivisions du spectre électromagnétique.
- Fig. V-2 : Cavités résonantes fermées.
- Fig. V-3 : Mesure en ligne de transmission (onde stationnaire).
- Fig. V-4 : Schéma de la cellule de mesure capacitive.
- Fig. V-5 : Schéma de la cellule à effet de bout.
- Fig. V-6 : Etapes d'une mesure large bande.
- Fig. V-7 : Schéma de la cellule de mesure en réflexion-transmission.
- Fig. V-8 : Schéma de la cellule coaxiale terminée par un court-circuit.
- Fig. V-9 : Electrodes d'or ou de platine déposées sur un échantillon de céramique.
- Fig. V-10 : Dépendance en température du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  de l'INCONEL 600.
- Fig. V-11 : Dispositif schématique des mesures diélectriques hautes fréquences - hautes températures.  
 ❶ Porte échantillon ; ❷ Système de contrôle de l'atmosphère ; ❸ Four ; ❹ Ligne à air coaxiale.  
 ❶ Vis micrométrique ; ❷ Ressort ; ❸ Ecran thermique ; ❹ Court-circuit ;  
 ❺ Echantillon ; ❻ Anneau en stumatite ; ❼ Thermocouple type K.
- Fig. V-12 : Dispositif général des mesures diélectriques hautes fréquences - hautes températures.

- Fig. V-13 : Dépendance en température de  $|\Gamma_T| / |\Gamma_{300\text{K}}|$ , à diverses fréquences..
- Fig. V-14 : Dépendance en température de  $|\phi_T - \phi_{300\text{K}}|$ , à diverses fréquences.
- Fig. V-15 : Dépendances en fréquence de  $\sigma(\epsilon'_r) / \epsilon'_{r,\text{moy.}}$  et  $\sigma(\epsilon''_r) / \epsilon''_{r,\text{moy.}}$ .
- Fig. V-16 : Variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à température ambiante.
- Fig. V-17 : Variations en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à température ambiante.
- Fig. V-18 : Dépendance en température de la fréquence de relaxation  $f_r$  pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub>.
- Fig. VI-1 : Dépendance en température de  $\epsilon'_r$ , à diverses fréquences, pour une céramique de KNbO<sub>3</sub>.
- Fig. VI-2 : Dépendance en température de  $\epsilon''_r$ , à diverses fréquences, pour une céramique de KNbO<sub>3</sub>.
- Fig. VI-3 : Dépendance en fréquence de  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  pour une céramique de K(Ta<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub> aux trois températures (T = 300 K, T = 370 K et T = 430 K).
- Fig. VI-4 : Dépendance en température de la fréquence de relaxation et de  $\Delta\epsilon'$  pour une céramique de KNbO<sub>3</sub>.
- Fig. VI-5 : Diagramme d'Argand pour des céramiques de K(Ta<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>
- Fig. VI-6 : Diagramme d'Argand pour des céramiques de KNbO<sub>3</sub>
- Fig. VI-7 : Dépendance en température de  $\alpha$  pour des céramiques de K(Ta<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>
- Fig. VI-8 : Dépendance en température de  $\alpha$  pour des céramiques de KNbO<sub>3</sub>.
- Fig. VI-9 : Modèle de double puits de potentiel et représentation schématique à une dimension des chaînes de corrélation.
- Fig. VII-1 : Variation en température de la fréquence de relaxation HF pour diverses compositions de la solution solide KTN.
- Fig. VII-2 : Représentation schématique du réseau perovskite en deux dimensions pour la composition  $x = 0,75$ .
- Fig. VII-3 : Populations de recouvrement (COOP).
- Fig. VII-4 : Cartes de recouvrement.
- Fig. VII-5 : Variation de la COOP totale de la liaison B-O en fonction de la composition en x.

- Fig. VII-6 : Variation de la fréquence de relaxation à  $T_c$  en fonction de la COOP.
- Fig. VII-7 : Variation de la fréquence de relaxation à  $T_c$  en fonction de la composition en x.
- Fig. VII-8 : Représentation schématique des puits de potentiels de  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$ .
- Fig. VII-9 : Variation de la température de Curie en fonction de la COOP pour la solution solide KTN.
- Fig. VII-10 : Variation schématique de  $T_c$  en fonction de la COOP pour quelques ferroélectriques de type perovskite.

## **LEGENDES DES TABLEAUX**

Tableau III-1 : Paramètres de calcination optimisés pour les compositions  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$   
 $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,7$  et 1.

Tableau III-2 : Paramètres de frittage optimisés pour les compositions  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$   
 $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,7$  et 1.

Tableau III-3 : Paramètres de la microstructure de céramiques de  $KNbO_3$  frittées avec ou sans ajout de LiF.

Tableau III-4 : Principaux résultats des travaux antérieurs sur la croissance de monocristaux de KTN

Tableau III-5 : Paramètres de croissance en flux par refroidissement lent, de cristaux de KTN

Tableau III-6 : Paramètres de synthèse par tirage en flux, de cristaux de KTN.

Tableau III-7 : Principaux résultats des travaux antérieurs sur la croissance de monocristaux de  $KNbO_3$ .

Tableau VI-1 : Valeurs de  $u$  et  $v$  pour différentes compositions de  $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$

Tableau VII-1 : Paramètres utilisés dans la méthode EHTB.

( $H_{ii}$  : potentiel d'ionisation ;  $\xi_1$  et  $\xi_2$  : exposants de Slater ;  $c_1$  et  $c_2$  : coefficients de Slater)

