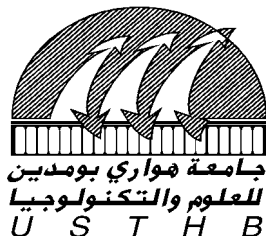


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE « HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
EN : **CHIMIE**
Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par

M^{elle} BOUTAL NAÏMA

Thème :

*Elaboration et caractérisation de céramiques
ferroélectriques et/ou relaxeurs de formules
 $AB_{1-y}B'_yO_3$, $A_{1-x}A'_xB O_3$ et $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$
(A, A' = Alcalino-terreux ou terres rares ;
B, B' = éléments de transition)*

Soutenu publiquement le : 30 Mai 2012, devant le jury composé de :

M ^r M. TRARI	Professeur	à L'USTHB	Président
Mr K. TAÏBI	Professeur	à L'USTHB	Directeur de Mémoire
M ^r M. ALIOUAT	Professeur	à L'U. M..B. B.	Examineur
M ^r D. MEZAOUI	Professeur	USTHB	Examineur

REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier Monsieur **K. TAÏBI**, Professeur à la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B.) qui a dirigé cette thèse. Sa disponibilité, son aide, ses conseils, ont été déterminants pour mener à son terme ce mémoire. Qu'il soit sincèrement remercié pour avoir accepté d'encadrer ce travail et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. TRARI**, Professeur à la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B.), qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur **M. ALIOUAT**, Professeur à l'Université de Boumerdes et Monsieur **D. MEZAOUI**, Professeur à la (Faculté de Chimie, l'U.S.T.H.B. ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse. Je tiens à leurs adresser mes vifs remerciements.*

*Je remercie vivement Madame **A. SIMON**, Ingénieur de Recherche à L'I.C.M.C.B. (Université de Bordeaux I), qui a bien voulu nous réaliser des mesures diélectriques sur de nombreux composés.*

*Je remercie Monsieur **TAÏBI Kamel**, M.C à la Faculté de génie des procédés pour la réalisation des microscopies électroniques à balayage*

*Je souhaiterais également les professeurs du Laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique : Mesdames **A. GUEHRIA-LAÏDOUDI**, **F. BALEGROUNE**, **M. HAMADENE** et **Z. ATIK**.*

*Je ne saurais oublier les collègues du Laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique pour leur esprit d'entraide et pour leur sympathie : **K. ALIOUANE**, **A. DJEGHRI**, **A. BENKANOUN**, **A.KERFAH** et **H. KHERFI**.*

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Notions fondamentales	4
I-1 Définitions	5
I-1-1 Isolant	5
I-1-2 Diélectrique	5
I-2 Caractéristiques électriques d'un diélectrique	5
I-2-1 Polarisation	5
I-2-2 Capacité et Permittivité	6
I-2-3 Conductivité	6
I-2-4 Pertes diélectriques et champ disruptif	7
I-2-5 Relaxations diélectriques	7
I-2-5-1 Modèle de Debye	7
I-2-5-2 Modèle de Cole-Cole	7
I-2-5-3 Modèle de Cole-Davidson	8
I-3 Les matériaux ferroïques	8
I-3-1 Les différents types de matériaux ferroïques	8
I-3-2 Caractéristiques électriques	9
I-3-2-1 polarisation spontanée.....	9
I-3-2-2 Cycle d'hystérésis	9
I-3-3 Caractéristiques de symétrie	9
I-3-4 Transitions de phases.....	10
I-3-4-1 Considérations thermodynamiques.....	11
I-3-4-2 Considérations de symétrie.....	11
I-3-4-3 Mécanismes des transitions de phase	12
I-3-5 Structure en domaines	12
I-4 Les ferroélectriques relaxeurs	12
I-4-1 Comparaison F.R- F.C	12
I-4-2 Paramètres caractéristiques des F.R	16
I-4-3 Considérations structurales.....	16
I-4-3-1 Description de la structure pérovskite	17
I-4-3-2 Considérations théoriques de l'occupation des sites	17

SOMMAIRE

I-4-3-3 Incorporation des ions en site A et B	19
I-4-3-4 Degré d'ordre et ferroélectricité	19
a) Composés $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$	19
b) Composés $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$	19
Chapitre II : Techniques expérimentales	21
II-1 Introduction	22
II-2 Elaboration des matériaux	23
II-2-1 Produits de départ	23
II-2-2 Préparation des poudres (calcination).....	23
II-2-3 Préparation des céramiques (frittage)	24
II-2-4 Contrôle de la céramique	24
II-3 Techniques d'investigation	25
II-3-1 Diffraction X à température ambiante (DRX)	25
II-3-2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage	26
II-3-3 Mesures diélectriques	26
II-3-3-1 Principe	26
II-3-3-2 Préparation de l'échantillon	27
II-3-3-3 Cellule de mesure et appareillage	27
Chapitre III : Résultats et discussions	28
III -1 Les ferroélectriques dérivés de BaTiO₃	29
III-2 Les substitutions en site dodécaédrique (site A)	30
III-2-1 les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ (A = Ba ; A' = Ca, Sr)	30
III-2-2 les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ (A= Ba ; A'= Bi, La, Sm, Eu et Y)	36
III-3 Les substitutions en site octaédrique (site B)	39
III-3-1 les composés $A(B_{1-y}B'_y)O_3$ (A = Ba ; B = Ti ; B' = Ce, Hf, Sn, Zr)	39
III-3-2 Les composés $A(B_{1-y}B'_y)O_3$ (A = Ba ; B = Ti ; B'= Y)	46
III-4 Les substitutions couplées en site A et B	47
III-4-1 Les composés $(Ba_{1-x}A_x)(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (A = Ca, Sr)	47
III-4-2 Les composés $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_3$ (A = Ba ; A'= Na, Y, La, Bi, Eu; B=Ti, Sn ; B'=Zr, Nb)	48

SOMMAIRE

Conclusions générale et perspectives	63
Bibliographie	66
Annexe	70

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie
Laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique

Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeurs de formules $AB_{1-y}B'_yO_3$, $A_{1-x}A'_xB O_3$ et $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ (A, A' = Alcalino-terreux ou terres rares ; B, B' = éléments de transition)*

BOUTAL Naïma **

Résumé

Les céramiques ferroélectriques se subdivisent en deux classes différentes: les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs. Ces derniers constituent une classe de matériaux possédant des propriétés physiques les rendant intéressantes dans divers domaines (électronique, électrooptique, photocatalyse...). En outre, ils présentent une forte valeur de la permittivité diélectrique sur une large gamme de température et une forte dispersion en fréquence. Ce sont ces caractéristiques qui les distinguent des ferroélectriques classiques. Ce comportement est particulièrement observé dans les pérovskites complexes de formulations $AA'BO_3$, $ABB'O_3$ ou $AA'BB'O_3$ où un même site cristallographique (A et/ou B) est occupé par deux cations de natures différentes.

Par ailleurs, les matériaux ferroélectriques actuellement utilisés sont des céramiques à base de plomb (A=Pb) qui présentent un inconvénient en raison de la toxicité et de la volatilité de PbO. Afin de protéger notre environnement, les recherches actuelles sont orientées vers de nouveaux produits non polluants. A cet effet, les matériaux à base de titanate de baryum semblent être une alternative intéressante.

Notre travail s'inscrit dans cette perspective où nous avons choisi d'élaborer et de caractériser de nouvelles compositions sans plomb dérivées de $BaTiO_3$ et de compositions $AB_{1-y}B'_yO_3$, $A_{1-x}A'_xB O_3$ et $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ (A, A' = Alcalino-terreux ou terres rares ; B, B' = éléments de transition).

Des investigations préliminaires effectuées par diffraction des rayons X par microscopie électronique à balayage ont permis de contrôler la pureté de nos échantillons, de déterminer le domaine d'existence des solutions solides et d'optimiser les conditions d'élaborations de nos matériaux.

L'étude diélectrique a permis d'identifier un comportement ferroélectrique classique et/ou relaxeur au sein des différents systèmes étudiés. Pour les substitutions homovalentes en site A ou pour toute composition voisine de $BaTiO_3$ aucun effet relaxeur n'apparaît. Cependant, ce phénomène se manifeste pour des valeurs élevées dans le cas des substitutions hétérovalentes en site A et des substitutions homovalentes en site B. En revanche, pour les substitutions hétérovalentes en site B, quelle que soit la substitution couplée dans les autres sites (A ou anionique), l'aspect relaxeur s'observe dès les faibles valeurs de x ou y impliquant que ce comportement est surtout sensible pour ce type de substitution.

* Thèse de Magister en Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

** Directeur de thèse : **Kamel TAÏBI**, Professeur, Faculté de Chimie-U.S.T.H.B.

Introduction Générale

Les matériaux ferroélectriques constituent un groupe de matériaux qui se distinguent par des propriétés diélectriques particulières. Ce sont des diélectriques anisotropes dont les propriétés non linéaires sont étroitement liées à la symétrie du réseau cristallin.

Il existe actuellement diverses familles de composés ferroélectriques. Ce sont les oxydes ou dérivés dont la structure cristalline s'apparente au type pérovskite (ABO_3), qui constituent la plus importante famille ferroélectrique. La quantité importante de travaux sur de tels composés est lié à :

- L'existence d'un grand nombre de phases et la variété de substitution permettant de moduler à la demande les propriétés.
- La simplicité de la structure qui se prête facilement aux interprétations théoriques

En effet, les compositions de ce type de matériaux peuvent être modifiées par des substitutions anioniques (O) et/ou cationiques (en site A et/ou B) pour optimiser leurs performances en vue d'applications dans divers domaines :

- Condensateurs multicouches à forte permittivité (Multi Layer Capacitors : MLC),
- Résistance électrique à coefficient de température positif (Positive Temperature Coefficient Resistors : PTCR)
- Convertisseurs électromécaniques,
- Composants passifs, utilisés dans la réalisation des dispositifs de défense d'applications spatiales, détecteurs à infrarouges...

Selon leur comportement en fréquence et en température, on distingue les composés ferroélectriques classiques (FC) des ferroélectriques relaxeurs (FR) [1]. Ces derniers présentent en outre, une forte dispersion en fréquence, caractérisée par une diminution du maximum de la permittivité diélectrique (ϵ'_{max}) et une augmentation de la température (T_m) associée à ce maximum lorsque la fréquence de mesure augmente. En outre, la transition de phase de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique est diffuse et la polarisation ne disparaît pas à T_m comme dans le cas des F.C. Par ailleurs, les très fortes valeurs de permittivité et d'électrostriction rendent ces composés d'un grand intérêt industriel, notamment dans la fabrication des condensateurs multicouches et actuateurs électrostrictifs [2]

Les matériaux ferroélectriques actuellement utilisés sont des céramiques à base de plomb. De tels composés sont nocifs à l'environnement en raison de la toxicité et de la volatilité de l'oxyde de plomb. Dans le cadre du respect de l'environnement, les recherches actuelles sont orientées vers de nouveaux produits dépourvus de plomb mais qui présenteraient des performances similaires à celles des céramiques au plomb actuellement utilisées dans l'industrie. C'est ainsi que de nombreux travaux sont menés sur des matériaux pérovskites dérivés de BaTiO_3 , obtenus par des substitutions cationiques (homovalentes ou hétérovalentes) en site A et/ou B [3-63]. C'est également dans cet esprit que se réalise le présent travail : de nouveaux matériaux sans plomb dérivés de BaTiO_3 , par des substitutions cationiques en site octaédrique et/ou dodécaédrique, ont été élaborés et étudiés au plan de leurs propriétés diélectriques. Notre objectif est non seulement d'élaborer et de caractériser les céramiques, mais également de relier leurs propriétés ferroélectriques à leurs compositions et notamment à la nature des substitutions en site A et B.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

- Un premier chapitre où nous présentons les concepts fondamentaux relatifs aux matériaux ferroïques
- Un deuxième chapitre que nous avons consacré à la description des méthodes de préparation, de caractérisation et de mesure utilisées au cours de nos investigations.
- Un troisième chapitre dans lequel nous faisons le point sur les travaux antérieurs, nous exposons nos résultats et nous les discutons.
- Une conclusion avec les perspectives que nous projetons pour la suite de ce travail.

Notions fondamentales

I-1 Définitions

I-1-1 Isolant

On qualifie d'isolant toute substance pourvu d'une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée dans la séparation de pièces conductrices portées à des potentiels différents.

I-1-2 Diélectrique

Un diélectrique est une substance dépourvue de charges électriques susceptibles de se déplacer à l'échelle macroscopique. Cependant, à l'échelle atomique, un diélectrique possède des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre. Ainsi, on peut considérer un diélectrique comme un isolant.

I-2 Caractéristiques électriques d'un diélectrique

Les matériaux diélectriques sont principalement caractérisés par leur polarisation (P), leur permittivité (ϵ), leur conductivité (σ) et leur facteur de pertes noté $\text{tg}(\delta)$.

I-2-1 Polarisation

Les électrons d'un diélectrique ne peuvent pas se déplacer sur des grandes distances mais présentent des mouvements de faible amplitude. Ces mouvements produisent une polarisation du matériau dont les différents types sont:

- **La polarisation électronique (P_e)** qui est due à un déplacement relatif du noyau de l'atome par rapport à l'ensemble des électrons qui l'entourent ($f > 10^{15} \text{Hz}$).
- **La polarisation ionique (P_i)** qui résulte du déplacement en sens contraires des ions de signes opposés ($10^{11} \text{Hz} < f < 10^{15} \text{Hz}$).
- **La polarisation par orientation (P_o)** qui s'observe dans certaines molécules possédant un moment dipolaire spontané. En l'absence de E, ces moments sont orientés de façon aléatoire. Sous l'effet de E, les moments ont tendance à s'aligner ($10^3 \text{Hz} < f < 10^6 \text{Hz}$).
- **La polarisation interfaciale (P_c)** résulte des accumulations locales de charges dues à l'ensemble des phénomènes de migration ($f < 10^3 \text{Hz}$).

I-2-2 Capacité et Permittivité

L'efficacité d'un diélectrique se traduit par sa capacité à emmagasiner de l'énergie. La capacité C dépend de la géométrie du condensateur (de surface S et d'épaisseur e) ainsi que de la permittivité du diélectrique (ϵ). La capacité et la permittivité s'expriment par les relations suivantes:

$$C = \epsilon \cdot \frac{S}{e} \quad (1) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (2)$$

(ϵ_r = permittivité relative du diélectrique ; ϵ_0 = permittivité du vide = 8.85×10^{-12} F m⁻¹)

La combinaison des relations (1) et (2) conduit à la relation:
$$\epsilon_r = C \cdot \frac{e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (3)$$

La permittivité relative d'un diélectrique (ϵ_r) est une forme complexe représentée par sa partie réelle notée ϵ'_r (permittivité relative réelle) et sa partie imaginaire notée ϵ''_r (permittivité relative imaginaire).

D'un point de vue expérimental, les mesures de capacité (C_x) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) permettent d'atteindre les permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) en tenant compte des capacités parasites (C_p), de la permittivité du vide (ϵ_0), de l'épaisseur (e) et de la surface (S) de l'échantillon:

$$\epsilon'_r = (C_x - C_p) \cdot \frac{e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = \epsilon'_r \cdot \text{tg}\delta$$

I-2-3 Conductivité

Selon le modèle des bandes d'énergie, la matière devient diélectrique lorsque le gap est supérieur à 5 eV. A température ordinaire, très peu d'électrons reçoivent l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction. Quand la température (T) s'élève on observe une conductivité (σ) de type Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

- E_a = énergie d'activation du processus de conduction
- k_B = Constante de Boltzmann).

Par ailleurs, la conductivité peut se déduire de la partie imaginaire de la permittivité à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \epsilon''_r \cdot \epsilon_0 \cdot \omega \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi f \text{ (pulsation)}$$

I-2-4 Pertes diélectriques et champ disruptif

Dans un diélectrique, le champ appliqué (E) déplace légèrement les charges positives et négatives les unes par rapport aux autres, provoquant l'apparition de dipôles électriques. La variation de E au cours du temps entraîne un déphasage entre ce champ et l'établissement des dipôles. Ce déphasage provoque la dissipation d'énergie responsable des pertes diélectriques. Si E dépasse une certaine valeur (E_1), une conduction électrique peut se développer brutalement, détruisant plus ou moins le diélectrique. E_1 est appelé champ disruptif.

I-2-5 Relaxations diélectriques

Aux hautes fréquences ($f > 10^8$ Hz), la polarisation fait intervenir une composante électronique (P_e) et une composante ionique (P_i). Dans ce cas, la dispersion diélectrique correspond à des courbes de résonance.

Aux basses fréquences ($f \leq 10^8$ Hz), la polarisation est due à la contribution d'orientation (P_o) et d'un facteur de charges d'espaces (P_c). Ceci engendre une dispersion diélectrique correspondant à des relaxations. Trois modèles décrivent ce phénomène de relaxation [64-66] (Fig. 1 à 3).

I-2-5-1 Modèle de Debye

Partant de résultats expérimentaux, P. Debye établit des formules empiriques permettant de décrire le phénomène de relaxation :

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad \epsilon''_r(\omega) = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

avec : $\omega = 2\pi f$; τ = temps de relaxation ; ϵ'_∞ = permittivité (hautes fréquences) et ϵ'_s = permittivité (basses fréquences).

Dans ce modèle, Debye considère que tous les porteurs de charges sont caractérisés par le même temps de relaxation.

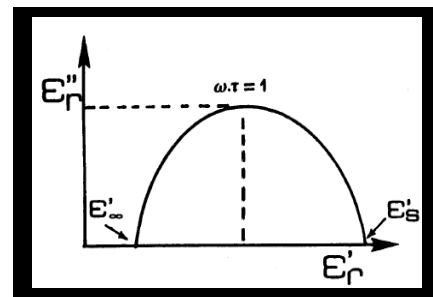


Figure 1: Demi-cercle centré sur l'axe des abscisses

I-2-5-2 Modèle de Cole-Cole

Afin de tenir compte de l'écart entre la théorie et l'expérience, K.S. Cole et R.H. Cole proposèrent de nouvelles relations en introduisant un coefficient α représentant une distribution du temps de relaxation :

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1-\alpha} \quad \text{et} \\ \epsilon''_r(\omega) = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) (\omega \tau)^{1-\alpha} / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1-\alpha} \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

Pour $\alpha=0$, on retrouve le modèle de Debye qui correspond à un temps de relaxation unique.

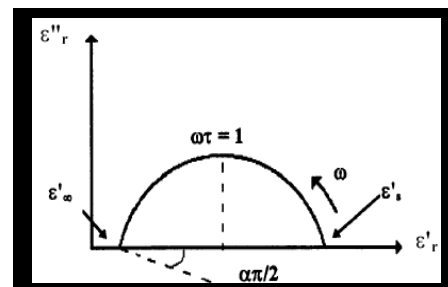


Figure 2: Demi-cercle décentré de l'axe des abscisses

I-2-5-3 Modèle de Cole-Davidson

Dans ce modèle, Cole et Davidson proposèrent de nouvelles relations pour les permittivités qu'ils expriment en introduisant un nouveau coefficient noté β , tel que :

$$\begin{aligned}\varepsilon'_r(\omega) &= \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2)^\beta \\ \varepsilon''_r(\omega) &= (\varepsilon'_\infty - \varepsilon'_s) (\omega \tau)^\beta / (1 + \omega^2 \tau^2)^\beta \\ &\text{avec } 0 \leq \beta \leq 1\end{aligned}$$

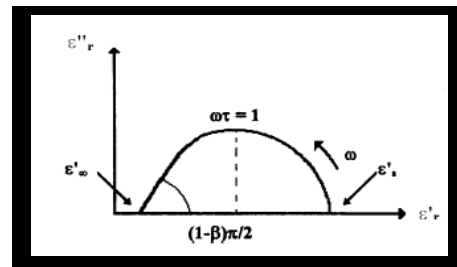


Figure 3: Demi-cercle décentré de l'axe des abscisses

I-3 Les matériaux ferroïques

Dans un diélectrique isotrope la polarisation varie linéairement avec le champ électrique. Cependant, certains diélectriques se distinguent par des variations non linéaires de leurs propriétés. Ce sont des espèces anisotropes qui manifestent une polarisation spontanée (P_s) dont le sens peut être inversé par application d'un champ électrique extérieur (E) opposé et suffisant. Cet effet persiste même lorsque le champ électrique externe est supprimé. De telles diélectriques dont la variation des propriétés est non linéaire sont dénommés matériaux ferroïques.

I-3-1 Les différents types de matériaux ferroïques

Selon le cas, différents comportements peuvent se manifester:

- Si en l'absence de toute action extérieure (contrainte mécanique ou champ électrique) :
 - * P_s n'existe pas, le matériau est dit paraélectrique.
 - * P_s existe, le matériau est dit pyroélectrique (P_s varie avec la température).
- Si en présence de E , P_s peut être inversée, le matériau est dit ferroélectrique.

On distingue également :

- les matériaux piézoélectriques: ce sont des matériaux qui peuvent être le siège d'une :
 - * Polarisation lorsque ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet piézo direct).
 - * Déformation lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet piézo inverse).
- les matériaux antiferroélectriques : leurs dipôles élémentaires étant antiparallèles, ils ne présentent pas de polarisation spontanée à l'échelle macroscopique et pas de cycle d'hystérésis $P = f(E)$ au dessous de T_C (température de Curie). Cependant, ils se manifestent par un maximum de ε'_r à T_C et l'application d'un champ électrique peut induire une transition antiferroélectrique-ferroélectrique.

I-3-2 Caractéristiques électriques

I-3-2-1 polarisation spontanée

La Polarisation spontanée résulte d'un déséquilibre de charges provoquant l'apparition de dipôles au sein d'un matériau ferroélectrique.

La polarisation spontanée dépend de la température : elle disparaît au delà de T_C et le matériau devient alors paraélectrique (Fig.4).

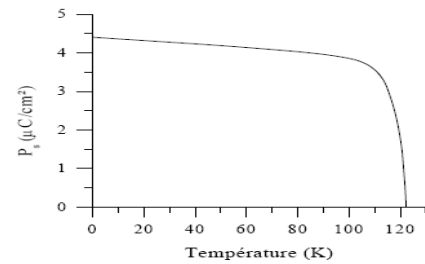


Figure 4: Variation thermique de P_s pour un matériau ferroélectrique

I-3-2-2 Cycle d'hystérésis

Les matériaux ferroélectriques présentent pour $T < T_C$ par un cycle d'hystérésis polarisation(P)-champ électrique (E) (Fig. 5).

* En présence de E, tous les moments s'orientent dans la même direction; P est alors maximale (polarisation saturante: P_{sat}).

* Lorsque E diminue, une partie seulement reste alignée; il leur correspond une polarisation rémanente (P_r) qui s'annule dès que l'on applique un champ opposé suffisant: champ coercitif (E_c).

* Au dessus de T_C , le cycle d'hystérésis disparaît et la polarisation varie linéairement avec le champ électrique.

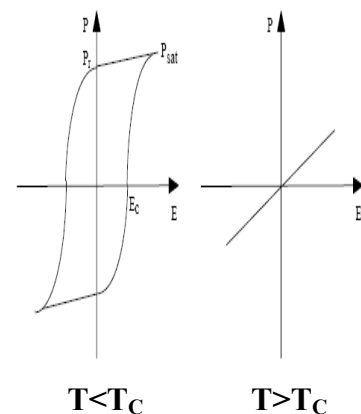


Figure 5: cycle d'hystérésis l' un matériau ferroélectrique.

I-3-3 Caractéristiques de symétrie

Selon la température, un matériau peut se présenter sous diverses phases d'un même état physique. Le passage d'un état à l'autre correspond à une transition de phase au cours de laquelle le matériau change de structure cristalline. Il en est de même pour un matériau ferroïque où il a été bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions. Ainsi, la symétrie de la phase ferroélectrique est toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype). D'autre part, les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux comme nous pouvons l'observer sur le tableau I suivant :

Tableau I: Relation entre les propriétés ferroïques et la symétrie cristalline [67]

Système cristallin	Classe de symétrie					
	Centrosymétriques		non centrosymétriques			
	non piézoélectrique		Piézoélectrique			
			non polaire	polaire/ pyroélectrique		
Triclinique	$\bar{1}$			1		
Monoclinique	2/m			2 m		
Orthorhombique	Mmm		222	mm2		
Quadratique	4/m	4/mmm	$\bar{4}$	$\bar{4} 2m$	422	4 4mm
Trigonal	$\bar{3}$	$\bar{3} m$		32		3 3m
Hexagonal	6/m	6/mmm	$\bar{6}$	$\bar{6} 2m$	622	6 6mm
Cubique	$m\bar{3}$	$m\bar{3} m$	432	23	$\bar{4} 3m$	

En effet, la ferroélectricité est une propriété vectorielle liée à la symétrie du cristal. Selon le principe de Neumann, la polarisation spontanée appartient au groupe de symétrie limite ∞m . Par conséquent, les cristaux ferroélectriques appartiennent nécessairement à des sous-groupes de ∞m , c'est à dire, des groupes ponctuels polaires et non centrosymétrique.

La pyroélectricité est une propriété étroitement liée à la ferroélectricité. Les matériaux pyroélectriques sont polaires et présentent les mêmes caractéristiques de symétrie que les cristaux ferroélectriques.

La piézoélectricité est également une propriété liée à la ferroélectricité. Cependant, la piézoélectricité est décrite par un tenseur de rang 3 impliquant que l'effet piézoélectrique peut se manifester dans toutes les classes cristallines excepté les classes centrosymétriques (tenseur pair) et la classe 432 (symétrie intrinsèque du tenseur).

I-3-4 Transitions de phases

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une ou plusieurs transitions de phases. La transition séparant l'état ferroélectrique (basse température, polaire) de l'état paraélectrique (haute température, non polaire) se produit à une température, appelée température de Curie et notée T_C (Fig. 6).

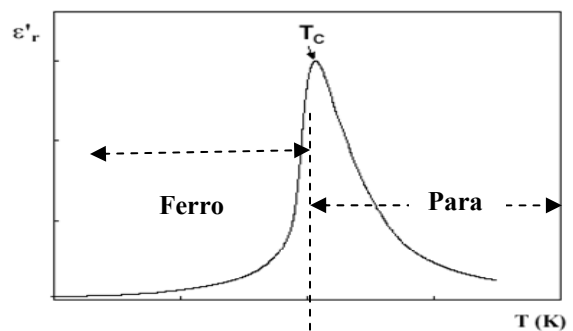


Figure 6 : Variation thermique de ϵ'_r .

I-3-4-1 Considérations thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, on peut distinguer 2 types de transitions de phase (Fig. 7):

- les transitions de phase du premier ordre ou discontinues au cours desquelles les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C .
- les transitions de phase du deuxième ordre ou continues caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C .

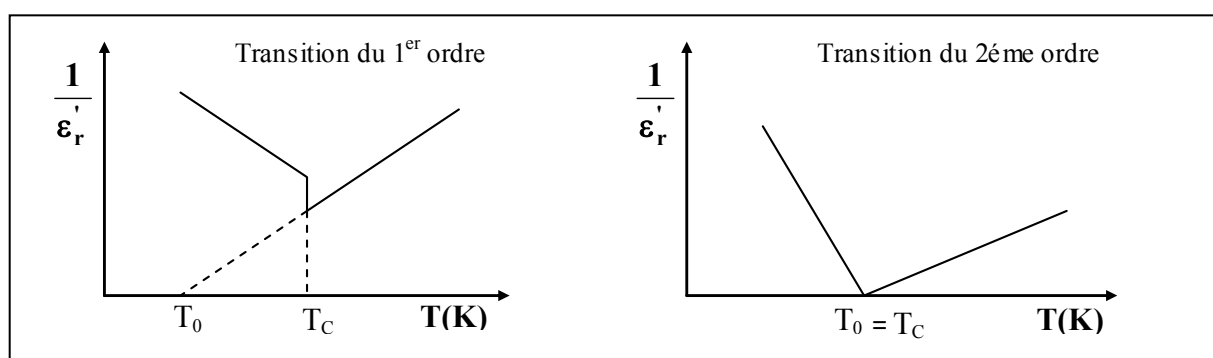


Figure 7 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température

I-3-4-2 Considérations de symétrie

D'un point de vue de la symétrie, les transitions de phases s'accompagnent d'un changement de structure cristalline causé par des déplacements relatifs des ions hors du site de leur phase haute température. A titre d'exemple, le matériau $BaTiO_3$ présente 3 transitions de phases bien connues (Fig. 8).

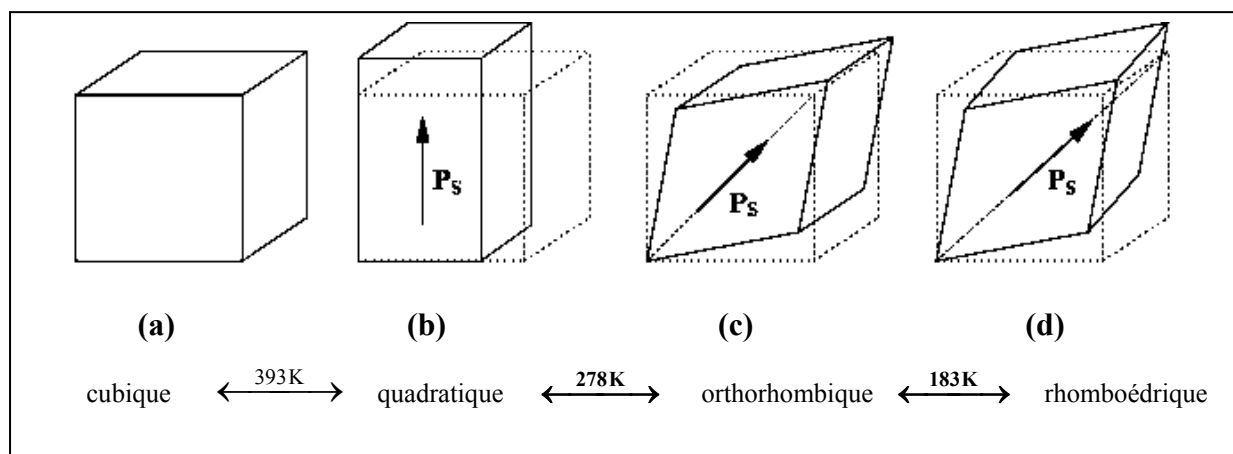


Figure 8 : Représentation schématique des transitions de phase dans $BaTiO_3$

I-3-4-3 Mécanismes des transitions de phase

Deux mécanismes régissent les transitions de phase au sein des matériaux ferroïques:

- **mécanisme displacif** : Dans ce type de transition, les déplacements relativement faibles des ions dans la maille induisent des dipôles orientés selon l'axe de déplacement.
- **mécanisme ordre-désordre** : Dans ce cas, il se produit un réarrangement des ions dans la maille. L'ensemble des sites structuraux est conservé mais la régularité d'occupation est rompue.

I-3-5 Structure en domaines

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées « domaines » et séparées par des parois fictives. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines (Fig.9). D'un point de vue expérimental, les domaines ferroélectriques peuvent s'observer sur un microscope polarisant.

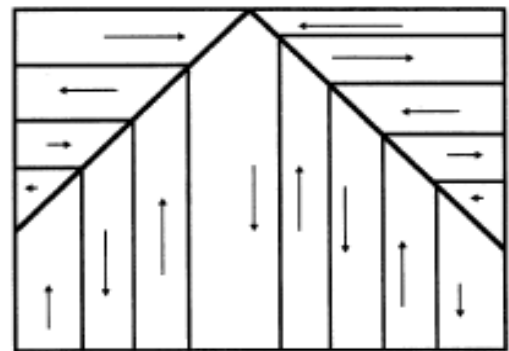


Figure 9: Représentation schématique des domaines ferroélectriques [67]

I-4 Les ferroélectriques relaxeurs

Selon leur comportement en fréquence et en température, les matériaux ferroélectriques sont dit classiques (F.C.) ou relaxeurs (F.R.).

I-4-1 Comparaison F.R-F.C

Le tableau II suivant résume les principales caractéristiques des composés ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs :

Tableau II: Comparaison entre Ferroélectriques classiques et relaxeurs

Caractéristiques	F.C	F.R
Transition de phase ferro-para	Abrupte : La permittivité présente un maximum pour une température fixe (Fig. 10)	Diffuse La permittivité reste élevée dans une large gamme de température (Fig. 13)
Maximum de Permittivité	ϵ'_{rmax} et ϵ''_{rmax} varient peu avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$) (Fig. 10)	ϵ'_{rmax} et ϵ''_{rmax} varient sensiblement avec la fréquence ($f \uparrow \epsilon'_r \downarrow \epsilon''_r \uparrow$) (Fig. 13)
Température du maximum de Permittivité	$T(\epsilon'_{\text{rmax}}) = T_C$ indépendante de la fréquence : $f \uparrow T_C = C^{te}$ (Fig. 10)	$T(\epsilon'_{\text{rmax}})$ ne correspond plus à T_C : le terme T_m est plus approprié. T_m dépend de la fréquence (dispersion en fréquence): $f \uparrow T_m \uparrow$ (Fig.13).
Polarisation spontanée	qd $T \uparrow$ P_s diminue lentement puis s'annule à T_C (Fig. 10)	qd $T \uparrow$ P (déterminée par mesures pyroélectriques) chute rapidement et s'annule à une température $T_g \ll T_m$ P_{RMS} (obtenue par mesures dilatométriques) persiste et s'annule à une température $T_d \gg T_m$ (Fig.13).
Loi de Curie-Weiss	Respectée Au-delà de T_C ϵ'_r suit la loi de Curie-Weiss [$1/\epsilon'_r = (T - T_C)/C$]: l'évolution thermique de $1/\epsilon'_r$ met en évidence une égalité entre T_0 et T_C (Fig. 11)	Non valable Au-delà de T_m ϵ'_r présente un écart important à loi de Curie-Weiss. L'évolution thermique de $1/\epsilon'_r$ met en évidence une inégalité entre T_0 et T_m (Fig.14).
Comportement aux hautes fréquences	forte relaxation qui persiste dans les 2 phases ferro et para avec un minimum de f_r à T_C (Fig. 12).	Comportement semblable à celui des F.C. (Fig.15).
Comportement aux basses fréquences	les parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) sont quasiment invariables (Fig. 12).	Une relaxation liée à la présence de nanostructures polaires apparaît dans la phase ferro (Fig.15).

Remarques :

* P_{RMS} vient de l'anglais « Root Mean Square Polarisation » signifiant « racine carré moyenne de la polarisation.

* T_g que l'on note également T_{VF} est appelée température de gel ou température de Vogel-Fulcher.

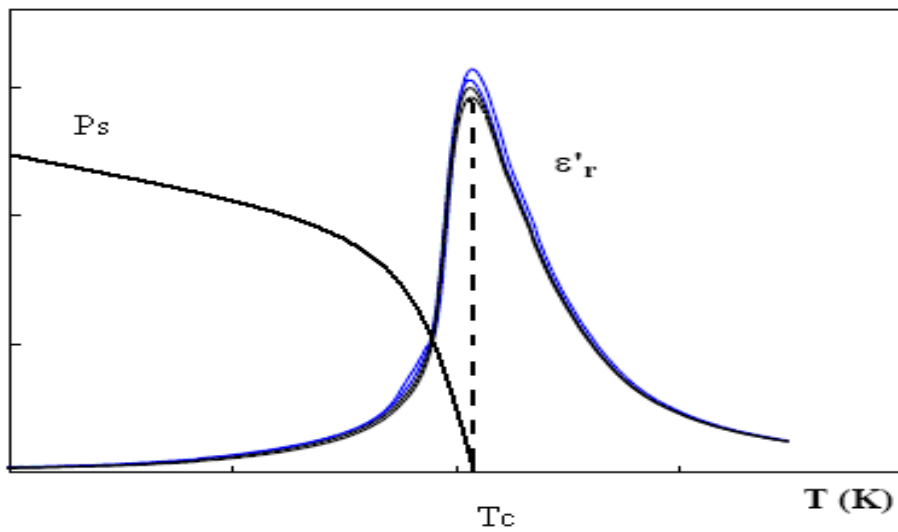


Figure 10: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un F.C.

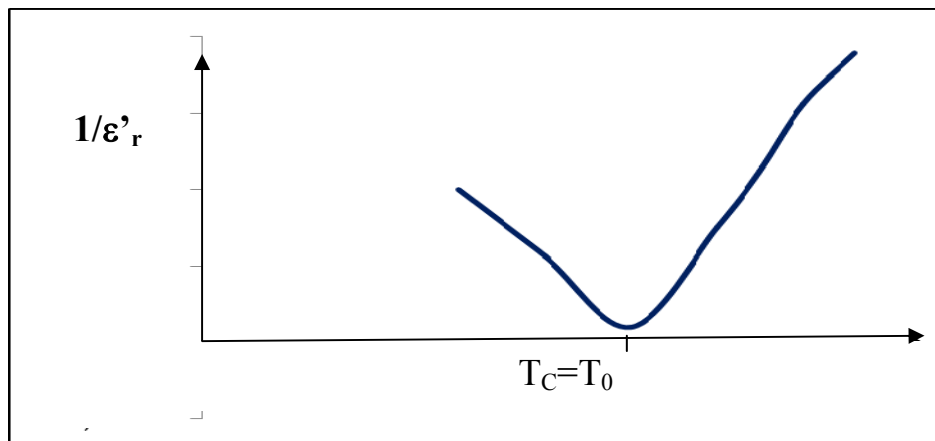


Figure 11: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un F.C.

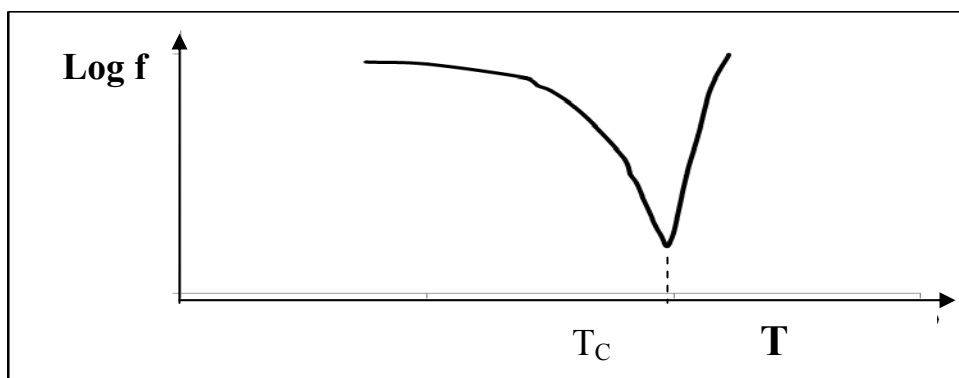


Figure 12: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans la cas d'un F.C.

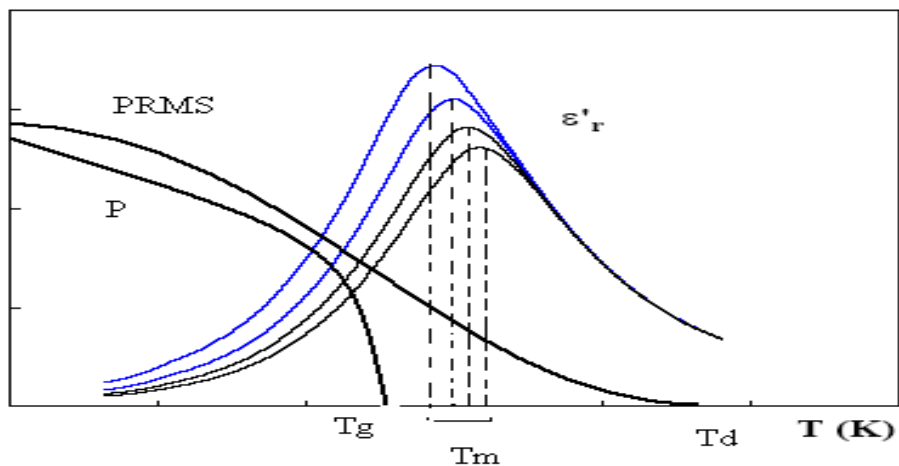


Figure 13: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la permittivité relative réelle et de la polarisation spontanée dans le cas d'un F.R.

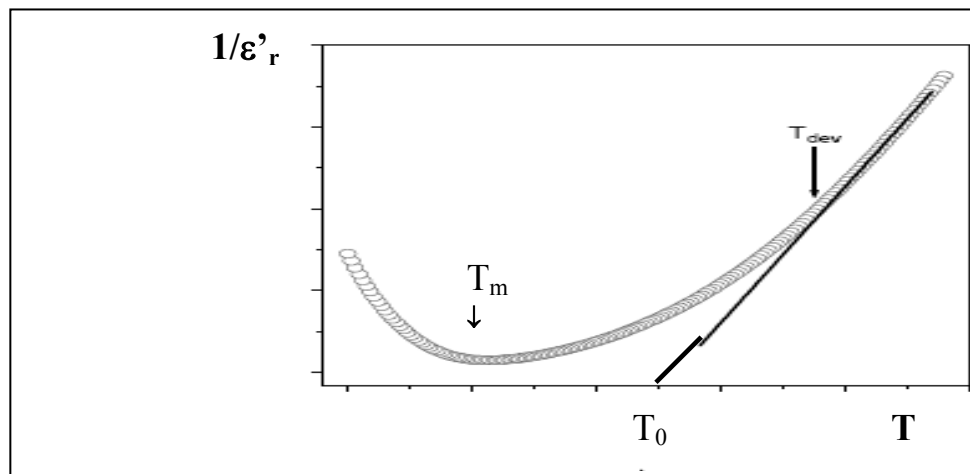


Figure 14: Allure de la courbe représentant la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ dans le cas d'un F.R.

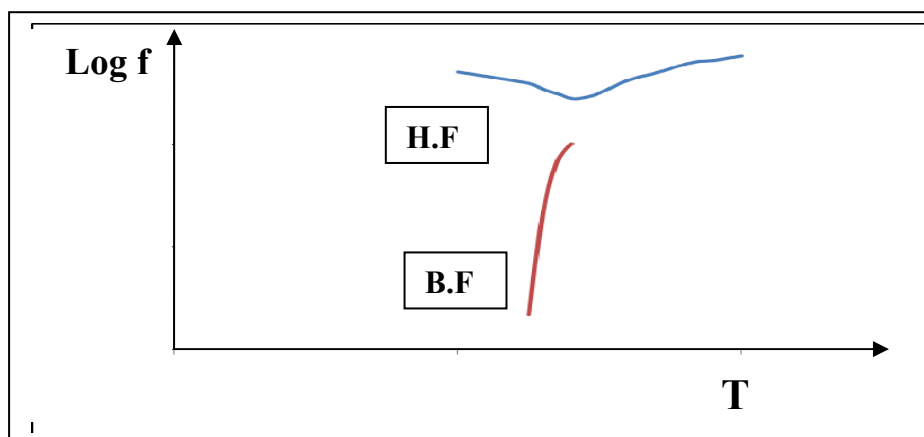


Figure 15: Allure de la courbe représentant la variation thermique de la fréquence dans le cas d'un F.R.

I-4-2 Paramètres caractéristiques des F.R

D'un point de vue mathématique, les principaux paramètres distinctifs des F.R sont : ΔT , ΔT_m , $\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r$ et T_{VG} .

* Pour évaluer le degré de déviation à la loi de Curie-Weiss (pour une fréquence donnée) on utilise les grandeurs :

$$\Delta T = T_m - T_{dev} \quad \text{et} \quad \Delta T_m = T_{m(10^5 \text{ Hz})} - T_{m(10^2 \text{ Hz})}$$

avec: T_m = température du maximum de ϵ'_r

T_{dev} = température à partir de laquelle débute l'écart à la loi de Curie-Weiss

ΔT et ΔT_m mettent en évidence le caractère diffus de la transition de phase

* Le paramètre rendant compte de la dispersion en fréquence correspond au rapport $\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r$,

tel que :

$$\Delta \epsilon'_r / \epsilon'_r = (\epsilon'_r(10^2 \text{ Hz}) - \epsilon'_r(10^5 \text{ Hz})) / \epsilon'_{rmax}(10^2 \text{ Hz})$$

Les valeurs correspondantes sont d'autant plus élevées que la composition s'éloigne d'un F.C et par conséquent que l'effet relaxeur est important.

* T_{VG} (ou T_g) appelée température de gel est un paramètre important dans l'interprétation du phénomène relaxeur : au dessus de T_{VG} , il existe des régions polaires désordonnés; lorsque la température diminue, la polarisation se bloque (gel) empêchant le développement d'un ordre ferroélectrique à longue distance caractéristique des F.C. Dans le cas d'un F.R, le déplacement de T_m vers les faibles valeurs lorsque la fréquence décroît obéit à la loi de Vogel-Fulcher [68] :

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{(T_m - T_{VG})}$$

avec : f = fréquence ; f_0 = fréquence de Debye ; E_a = énergie d'activation

I-4-3 Considérations structurales

Il existe plus de trois milles composés ferroélectriques qui sont classés en diverses familles : oxydes [ABO_3 (pérovskites), $A_2BC_2M_5X_{15}$ (bronze quadratique de tungstène),...], fluorures [AMF_5 , $A_5M_3F_{19}$...], oxyfluorures dérivés d'oxydes [$A_{1-x}A'_xMO_{3-x}F_x$...].

Des études structurales effectuées par DRX et DRN sur le composé F.R. prototype $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (P.M.N.) ont montré que sa structure (de type pérovskite) reste cubique de 5 K à 1000 K [68]. Ainsi, contrairement au FC, les FR s'illustrent par l'absence de transition de phase structurale lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

I-4-3-1 Description de la structure pérovskite

La maille prototype conventionnelle (Fig. 16) contient une seule molécule ABO_3 où :

- A est un gros cation avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (A= Ba, Ca, Sr, Na, K...). Le site occupé alors par A est un site dodécaédrique.
- B représente un cation de taille plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, ...). Le site occupé alors par B est un site octaédrique.

Selon l'occupation des sites A et B, on distingue :

- les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome, tels que : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$
- les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B (ou bien les deux simultanément) sont occupés par deux types d'atomes tels que: $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (site B occupé par 2 types d'atomes : Mg et Nb), $(BaSr)TiO_3$ (site A occupé par 2 types d'atomes Ba et Sr) ou $(BaSr)(ZrTi)O_3$ (A et B occupés par 2 types d'atomes respectivement (Ba,Sr) et (Zr,Ti)).

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Certaines pérovskites présentent des structures polaires qui correspondent à des symétries plus basses (quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin (Fig. 17 et Fig. 18) : les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique, les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique et les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

I-4-3-2 Considérations théoriques de l'occupation des sites

Le phénomène de substitution ionique est régi par divers facteurs [70]. Cependant, afin de comparer des espèces de même nature et occupant le même site, il est possible d'utiliser exclusivement le facteur de tolérance de Goldschmidt :

$$t = r_A + r_O / \sqrt{2(r_B + r_O)}$$

r_A = rayon du cation en site dodécaédrique

r_B = rayon du cation en site octaédrique

r_O = rayon ionique de l'oxygène

- * ($t > 0.94$) : substitution préférentielle en **site A** (gros cations)
- * ($t < 0.87$) : substitution préférentielle en **site B** (petits cations)
- * $0.87 < t < 0.94$: substitution dans les 2 sites **A et B** (amphotère)

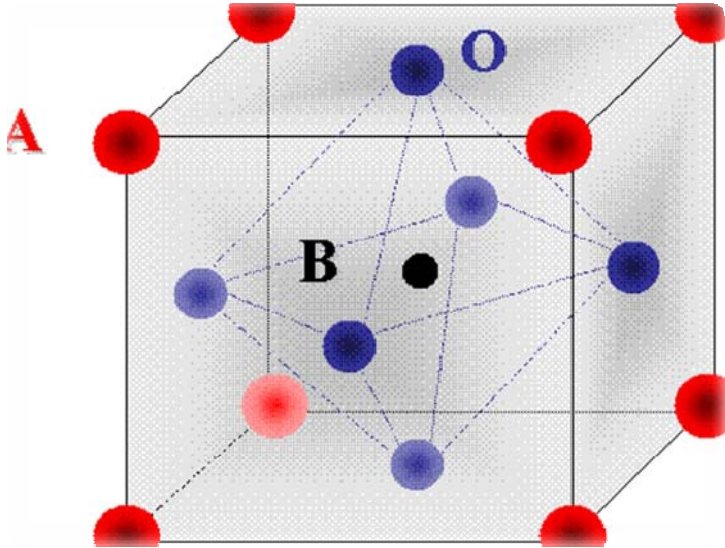


Figure 16: Structure pérovskite

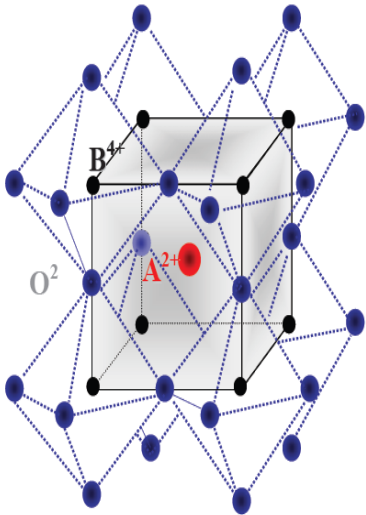


Figure 17 : Octaèdres d'oxygènes

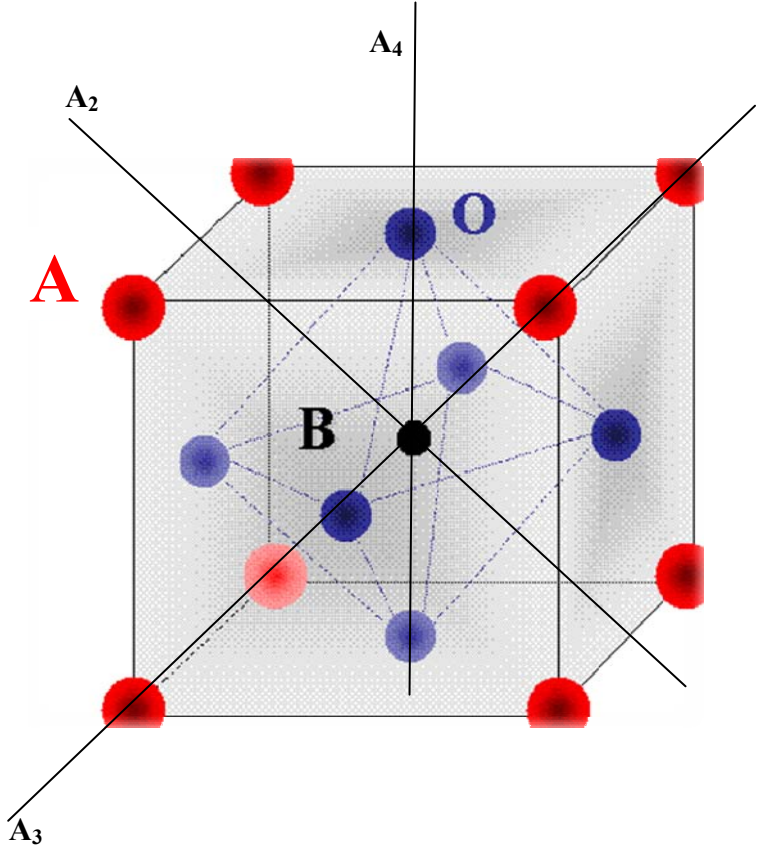


Figure 18 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

I-4-3-3 Incorporation des ions en site A et B

Le mécanisme d'incorporation par dopage dans BaTiO₃ a été largement étudié [71] :

* Les ions de forte taille (terres rares,...) s'incorporent généralement en site A car leur taille est incompatible avec celle de Ti⁴⁺ et conduisent à des céramiques semi-conductrices à température ambiante.

* En raison de leur taille relativement faible (incompatible avec celle de Ba²⁺), les ions de transitions se substituent préférentiellement en site B et donnent des matériaux isolant à température ambiante.

* Pour les ions de tailles intermédiaires, le site de substitution dépend de plusieurs paramètres (température de frittage, composition, rapport molaire Ba/Ti...). De tels ions sont dits amphotériques car ils peuvent se substituer en site A et B.

Par ailleurs, on distingue les substitutions homovalentes (remplacement d'un ion par un autre ion de même charge) des substitutions hétérovalentes (remplacement d'un ion par un autre ion de valence différente). L'effet relaxeur est essentiellement observé dans les pérovskite où le site B est occupé par au moins deux cations de valence différente.

I-4-3-4 Degré d'ordre et ferroélectricité [72-76]

Le degré d'ordre concerne le sous-réseau atomique formé par les atomes situés principalement en site B. Deux principales formulations prédominent au sein des pérovskites complexe AB'_{1-x}B''_xO₃ : $x = 1/2 \rightarrow [A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3]$ et $x = 2/3 \rightarrow [A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3]$

a) Composés A(B'_{1/2}B''_{1/2})O₃

Dans ce type de composés où l'ordre cationique stœchiométrique en site B est noté 1:1, on observe un état ordonné conduisant à un doublement de la maille. Dans ce cas, la structure peut être décrite par l'empilement des plans {111} contenant successivement des cations B' et des cations B'' (Fig. 19).

b) Composés A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃

Ce type de composés présente un ordre cationique stœchiométrique noté 1 :2 Cet ordre est décrit par l'empilement alterné d'un plan {111} occupé par des cations B' et de deux plans {111} formés de cations B''(Fig.20).

A noter que l'ordre stœchiométrique 1:2 n'est pas toujours respecté. En effet, certains composés comme le PMN (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃) présentent un ordre local 1:1. Cet ordre local, à courte distance, implique la présence de régions polaires différentes au sein du matériau.

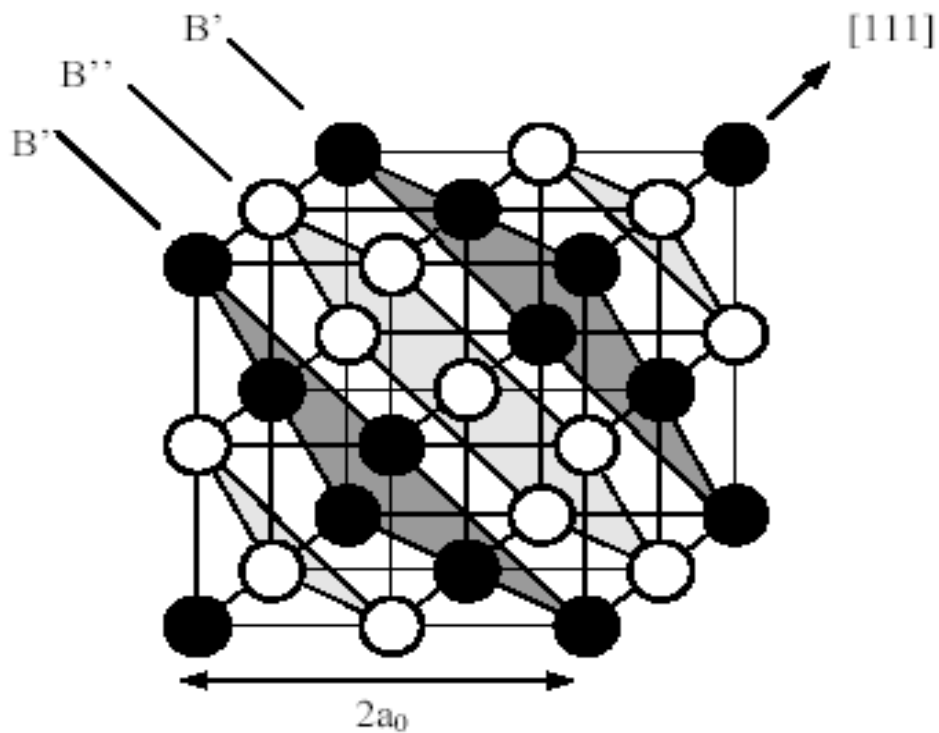


Figure 19 : Etat ordonné 1:1 (seuls les plans $\{111\}$ contenant les cations B sont représentés)

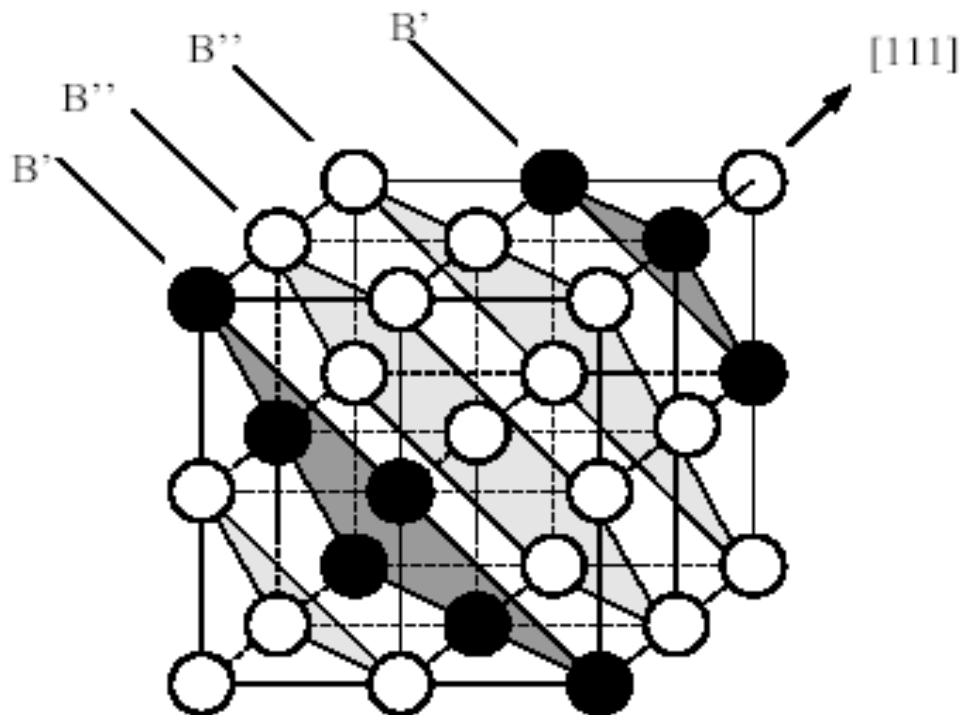


Figure 20 : Etat ordonné 1:2 (seuls les plans $\{111\}$ contenant les cations B sont représentés)

Techniques expérimentales

II-1 Introduction

L'étude rigoureuse des propriétés physiques des matériaux dépend nécessairement de la mise en forme de l'échantillon et de sa méthode d'élaboration. Dans ce travail, nous nous intéressons à des propriétés diélectriques particulières (ferroélectricité et propriétés liées). La préparation de tels matériaux à l'état polycristallin bien densifié permet d'optimiser les propriétés pour les applications éventuelles, notamment, dans le domaine de l'électronique. Nos échantillons ont été synthétisés en utilisant la méthode classique par voie solide : celle-ci consiste à faire réagir par diffusion les réactifs portés à des températures relativement élevées. Pour cela, nous avons utilisé la procédure représentée par le schéma ci-dessous.

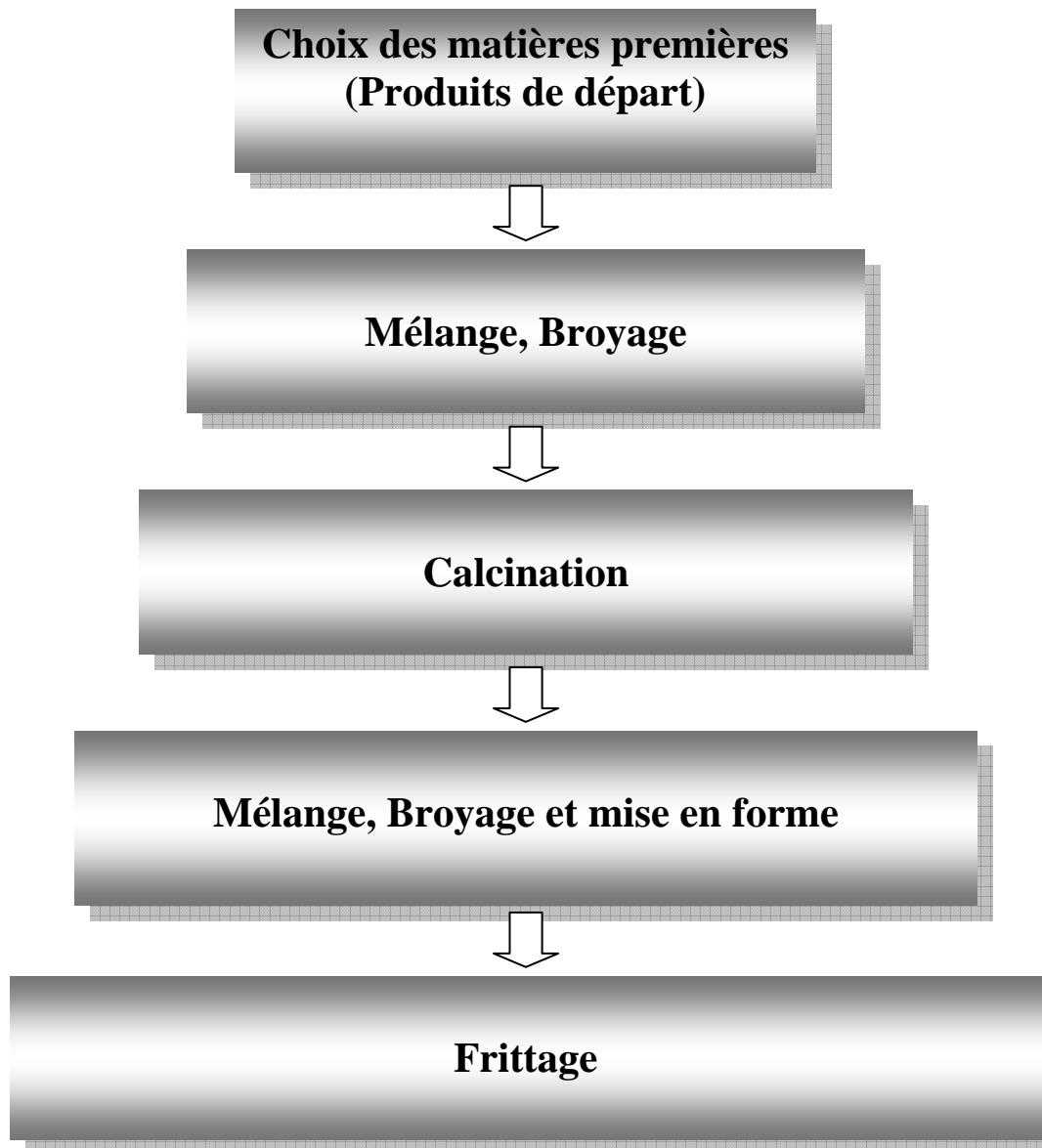


Schéma.1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique

II- 2 Elaboration des matériaux

II-2-1 Produits de départ

Les différentes compositions sont préparées à partir des réactifs présentés dans le tableau III suivant :

Tableau III: Produits de départ utilisés dans la synthèse des matériaux

Produit	Marque et pureté	Produit	Marque et pureté
BaCO ₃	(Merck, 99,9 %)	Sm ₂ O ₃	(Aldrich, 99,9 %)
SrCO ₃	(Merck, 99,9 %)	Eu ₂ O ₃	(Aldrich, 99,9 %)
Y ₂ O ₃	(Aldrich, 99,9 %)	TiO ₂	(Aldrich, 99,9 %)
Bi ₂ O ₃	(Aldrich, 99,9 %)	ZrO ₂	(Aldrich, 99,9 %)

Les carbonates et oxydes sont portés à 150 °C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'eau. Afin d'éviter toute trace d'humidité, ces produits sont conservés en atmosphère anhydre (dessiccateur), leur pureté est contrôlée par D.R.X.

II-2-2 Préparation des poudres (calcination)

La calcination permet de transformer le mélange des produits de base en un matériau de composition et structure bien déterminées. Au cours de cette étape, et par traitement thermique à des températures relativement élevées, les réactifs forment la phase recherchée par diffusion en phase solide. Cette technique permet de rapprocher les grains du matériau afin de favoriser la formation de la phase et d'améliorer la réactivité des poudres. Ces dernières sont préparées également par réaction à l'état solide. Après pesée (200 à 250 mg de produit) et broyage fin durant 2 heures, le mélange stœchiométrique des produits de départ est placé dans un creuset en platine, puis introduit dans le four pour le traitement thermique.

Des calcinations à l'air d'une durée comprise entre 15 et 17 heures sont effectuées dans un domaine de température variant entre 850°C et 1300°C. La durée et la température de calcination dépendent de la nature des phases préparées.

Les pesées du creuset contenant l'échantillon avant et après le traitement thermique permettent de contrôler les éventuelles pertes de masse.

II-2-3 Préparation des céramiques (frittage)

La poudre obtenue après calcination est homogénéisée et broyée finement au mortier d'agate durant 2 heures, puis pressée à 1.8 T.Cm^{-2} pendant 1 minute, sous forme de disque de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ. La pastille est d'abord pesée, ensuite placée dans un creuset en platine, puis frittée durant 4 heures à des températures comprises entre 1100 et 1400 °C.

A haute température, le frittage conduit à la consolidation et la densification de la céramique en minimisant la porosité et en augmentant la taille des grains. Cette phase essentielle du cycle d'élaboration, permet d'améliorer la morphologie à l'échelle microscopique pour répondre aux propriétés physiques souhaitées.

Les conditions optimales ont été fixées après différents essais effectués en fonction des paramètres d'élaboration: temps de broyage, température et durée de calcination et de frittage. Les céramiques ont été caractérisées par DRX, mesures diélectriques et MEB en vérifiant chaque fois la pureté des phases étudiées.

II-2-4 Contrôle de la céramique

Le coefficient de retrait et la compacité (densité apparente) donnent les premières informations sur l'état de densification du matériau.

Le diamètre de la pastille est mesuré avant (ϕ_{ini}) et après (ϕ_{fin}) frittage afin de déterminer le retrait $\Delta\phi/\phi = (\phi_{ini} - \phi_{fin})/\phi_{ini}$.

La compacité des échantillons est également déterminée à partir de la relation :

$$C = \rho_{exp} / \rho_{cal}$$

* ρ_{exp} = masse volumique expérimentale (valeur apparente déterminée par le rapport de la masse et du volume de la pastille frittée assimilée à un cylindre).

$$\rho_{exp} = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 . e}$$

m: masse de la pastille

ϕ : diamètre de la pastille

e: épaisseur de la pastille

* ρ_{cal} : masse volumique théorique (valeur calculée à partir des paramètres de maille obtenus par DRX à température ambiante).

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{M.Z}{N.V}$$

M : masse molaire de l'échantillon

Z : nombre de groupements formulaires par maille

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille

$$\text{d' où : } C = \frac{4mNV}{\pi MZ\phi^2 e}$$

D'une manière générale, une pastille bien frittée, exploitable aux mesures diélectriques, doit présenter une compacité supérieure ou égale à 90%.

II-3 Techniques d'investigation

II-3-1 Diffraction des Rayons X à température ambiante (DRX)

L'analyse radiocristallographique sur poudres a été réalisée au moyen d'un diffractomètre équipé d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Cette analyse a été effectuée principalement à l'I.C.M.C.B.-C.N.R.S. (Université de Bordeaux I).

Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon en aluminium. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 5 et 80° en 2θ selon les deux procédures suivantes :

- enregistrement rapide (temps de comptage court : 1seconde) : il permet d'identifier les phases cristallines obtenues, de contrôler leur pureté par comparaison avec les diffractogrammes de la base de donnée JCPDS. Ce type d'enregistrement permet également de déterminer les domaines d'existence des phases recherchées.
- enregistrement lent ou acquisition pas à pas (temps de comptage 10 secondes) : il permet de repérer les variations des intensités correspondant à des changements de structure et de calculer avec précision les paramètres cristallins.

L'indexation des réflexions a été effectuée en utilisant le logiciel D_{hkl} et l'affinement des paramètres de maille à l'aide du logiciel AFPAR basé sur la méthode des moindres carrés [77].

II-3-2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau (dimension, distribution de taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique). Elle donne également les images de répartition ainsi que le pourcentage pondéral des éléments chimiques présents.

Concernant nos travaux, l'étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée au moyen d'un appareil JEOL JSM-5500 muni d'un dispositif d'analyse EDAX qui permet l'analyse semi-quantitative de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire des Sciences des Matériaux de la Faculté de Génie des Procédés (USTHB).

II-3-3 Mesures diélectriques

II-3-3-1 Principe

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif \vec{E} de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur leurs degrés de liberté et sur le temps de relaxation de leurs orientations. Dans ce but, l'échantillon à étudier est utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques telles que la capacité, le facteur de dissipation et la conduction. Ces mesures sont réalisables :

- dans une large gamme de fréquences et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique.
- en fonction de la température et permettent d'étudier la variation thermique de la constante diélectrique.

On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ'_r (permittivité relative réelle), de ϵ''_r (permittivité relative imaginaire) et de $\text{tg } \delta$ (facteur de dissipation).

II-3-3-2 Préparation de l'échantillon

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des échantillons sous forme de disques de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. Les échantillons sont au préalable, frittés. Afin de réaliser un condensateur plan, chaque face de l'échantillon est polie, puis recouverte d'une fine pellicule d'or ou d'argent, déposée par pulvérisation cathodique, ou sous forme d'une couche, au moyen d'une laque qui joue le rôle d'une électrode. L'échantillon constitue alors un condensateur plan.

II-3-3-3 Cellule de mesure et appareillage

L'échantillon est placé dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques en nickel électriquement isolées par des pièces en Téflon. L'ensemble est placé dans une enceinte en silice qui permet d'effectuer les manipulations sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

Un dégazage préalable sous vide en présence d'un piège à azote liquide, permet d'éliminer toute trace d'humidité présente dans la cellule.

Pour des températures inférieures ou égales à l'ambiante (77 à 300 K), la cellule est entourée d'un cordant chauffant, l'ensemble baignant dans un vase de DEWAR rempli d'azote liquide.

Pour les mesures aux hautes températures (300 à 1000 K), un four est utilisé; la programmation en température est assurée par un régulateur de marque EUROTHERM 818.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

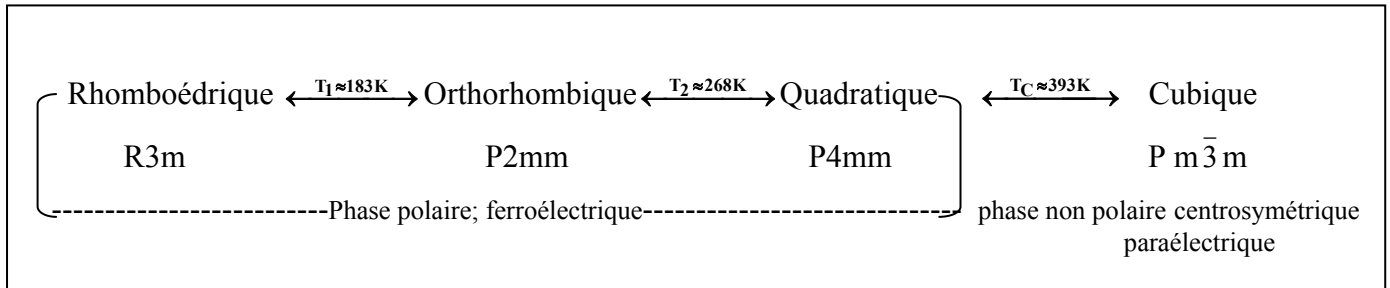
- pont de capacité automatique de type WAYNE-KERR 6425 piloté par micro-ordinateur
- gamme de température : 77 à 1000 K.
- gamme de fréquence: 100 Hz à $2 \cdot 10^5$ Hz
- vitesse de chauffe et de refroidissement : 0,1 à 5 K.mn⁻¹.

Toutes ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Mesures Diélectriques (I.C.M.C.B.) de l'Université de Bordeaux I.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III –1 Les ferroélectriques dérivés de BaTiO₃

BaTiO₃ est un composé appartenant à la famille des pérovskites simples de formule générale ABO₃. BaTiO₃ possède des propriétés ferroélectriques classiques et présente les trois transitions de phase suivantes:



Le tableau IV ci-dessous regroupe les plus importantes familles de matériaux dérivées de BaTiO₃ qui possèdent des propriétés ferroélectriques classiques et/ou relaxeurs :

Tableau IV : Principaux types de solutions solides dérivées de BaTiO₃

Substitution	Sites	Solutions solides et domaines	Systèmes	
Homovalente	A	$(\text{Ba}_{1-x} \text{A}_x)\text{TiO}_3$ (A = Ca, Sr)	BaTiO ₃ -ATiO ₃	
	B	$\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x)\text{O}_3$ (B = Zr, Sn, Hf, Ce)	BaTiO ₃ -BaBTiO ₃	
	A et B	$(\text{Ba}_{1-x} \text{A}_x)(\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x)\text{O}_3$ (A = Ca, Sr ; B = Zr)	BaTiO ₃ -ABO ₃	
Hétérovalente	A	$(\text{Ba}_{1-x} \text{A}_{2x/3} \square_{x/3})\text{TiO}_3$ (A= Y, La, Bi)	BaTiO ₃ -A _{2/3} TiO ₃	
	B	$(\text{Ba}_{1-x/2} \square_{x/2})(\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x)\text{O}_3$ (B = Y, Nb)	BaTiO ₃ -Ba _{1/2} BO ₃	
	A et B	$\text{Ba}_{1-x} \text{Na}_x(\text{Ti}_{1-x} \text{Nb}_x)\text{O}_3$		BaTiO ₃ -NaNbO ₃
		$(\text{Ba}_{1-x} \text{A}_{2x/3})(\text{Ti}_{1-x} \text{B}_x)\text{O}_3$ (A = Y, La, Bi ; B = Zr)		BaTiO ₃ -A _{2/3} BO ₃

D'une manière générale :

- * le comportement relaxeur dépend du type de substitution et de la quantité (x) substituée.
- * les principales caractéristiques des relaxeurs deviennent de plus en plus prononcées lorsque la composition s'éloigne de celle de BaTiO₃.

III-2 Les substitutions en site dodécaédrique (site A)

III-2-1 les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ ($A = Ba$; $A' = Ca, Sr$)

Ces compositions sont obtenues par substitution de Ba^{2+} par des ions de même charge Ca^{2+} ou Sr^{2+} (substitution homovalente).

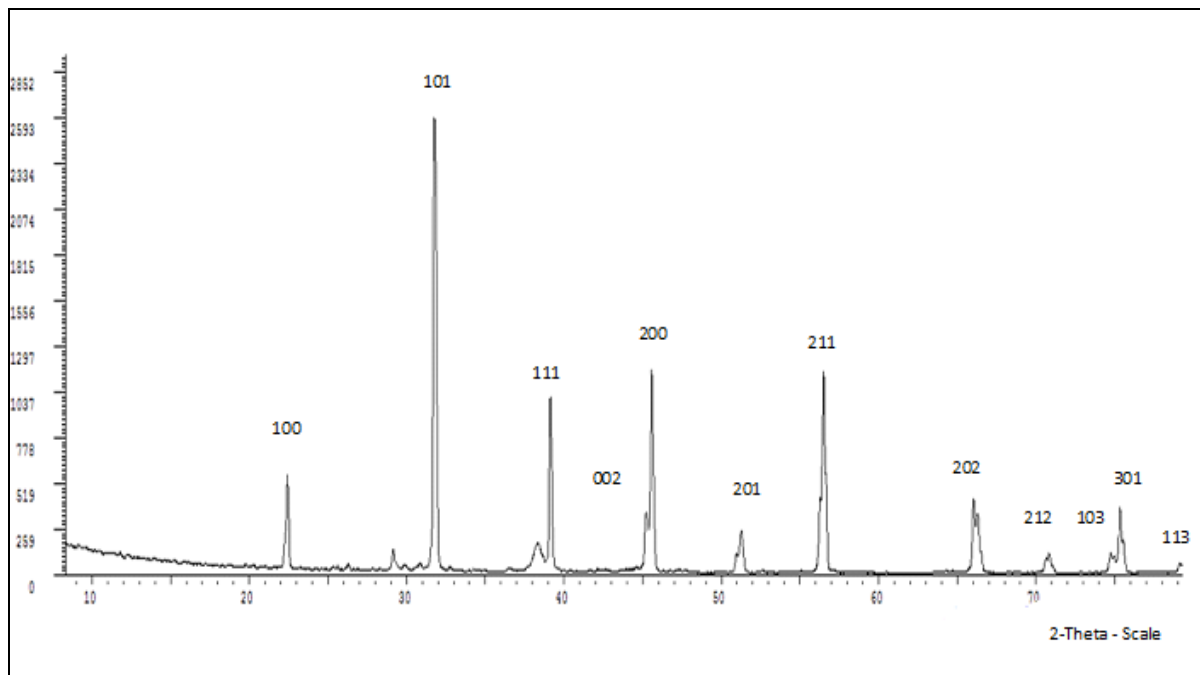
En ce qui concerne les substitutions Ca^{2+} - Ba^{2+} les trois transitions à T_1 , T_2 et T_C subsistent. Dans tous les cas, la transition quadratique-cubique à T_C est abrupte. La permittivité ainsi que la température de Curie ne varient pas en fréquence. En outre, la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ suit la loi de Curie-Weiss dans la phase paraélectrique. Ces compositions sont donc de type ferroélectrique classique.

Le même comportement est observé pour les compositions $x < 0,8$ pour la substitution Sr^{2+} - Ba^{2+} . Cependant, pour $x > 0,80$ la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ présente un comportement ferroélectrique relaxeur. La substitution du Baryum par le strontium en site A provoque la diminution de la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique [21].

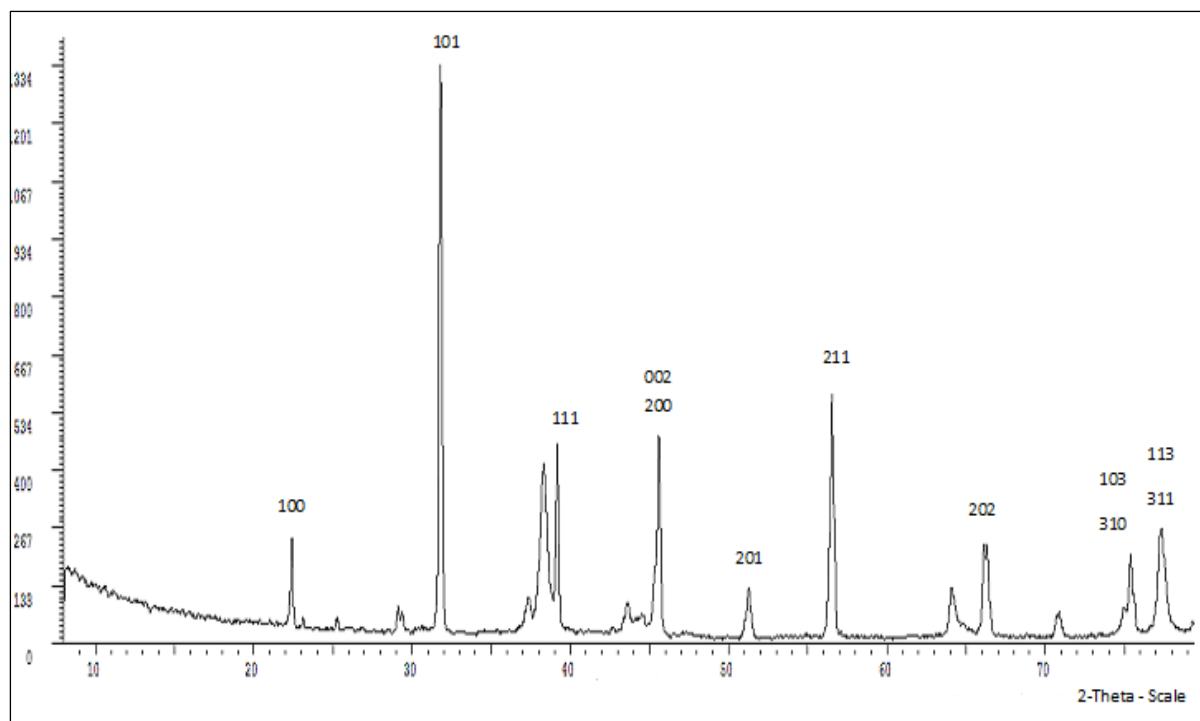
Par ailleurs, des investigations ont été réalisées par incorporation de bismuth (5% atomes) dans le réseau de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,8$). Ceci a montré que lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, $\epsilon'_{r(max)}$ décroît de manière significative. En outre la transition de phase est déplacée vers les faibles températures pour $x \leq 0,6$ et vers les températures élevées pour $x = 0,8$ [30].

D'autre part, l'étude diélectrique des céramiques $Ba_{1-2x}Sr_xCa_xTiO_3$ ($x = 0,10, 0,20, 0,30$) a montré que la transition de phase haute température est diffuse et que l'ajout de Ca^{2+} favorise l'effet relaxeur [30].

Au cours de ce travail, nous avons repris les compositions $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$). Cependant, dans nos conditions de travail, nous avons obtenu des phases avec quelques raies d'impuretés comme nous pouvons le constater sur les diffractogrammes relatifs aux solutions solides de compositions $x = 0,05$ et $x = 0,1$ (Fig. 21). Néanmoins, les spectres de diffraction des rayons X correspondant sont constitués principalement de phases de type pérovskite et comparables à la variété tétragonale de $BaTiO_3$. Ces phases ont pu donc être indexées par isotypie à la variété tétragonale de $BaTiO_3$ en utilisant le programme Dhkl. Après un calcul approché, les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel AFPAR [77].

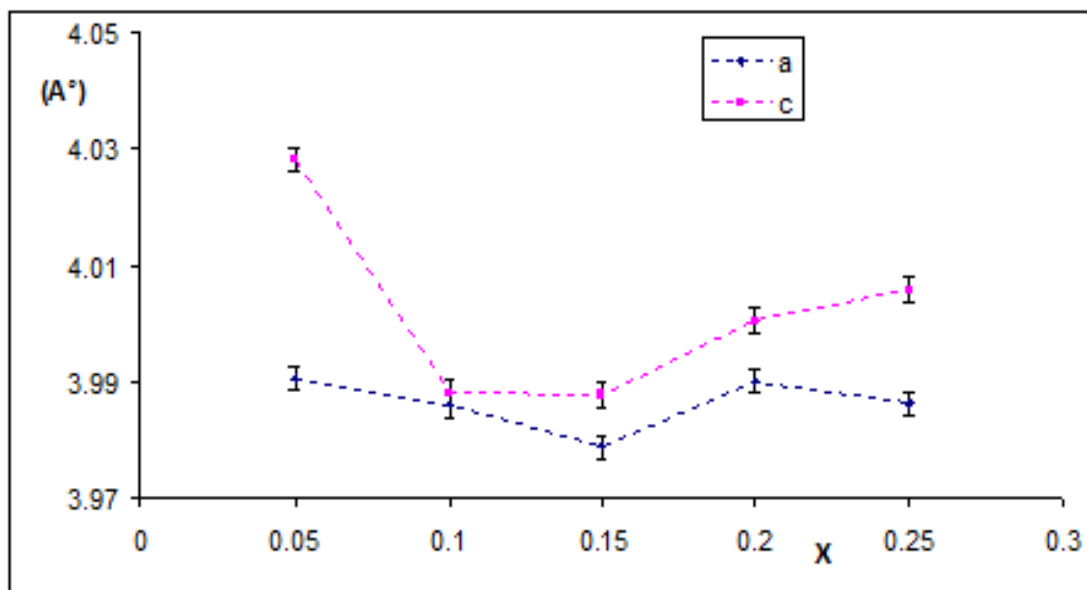


(a)

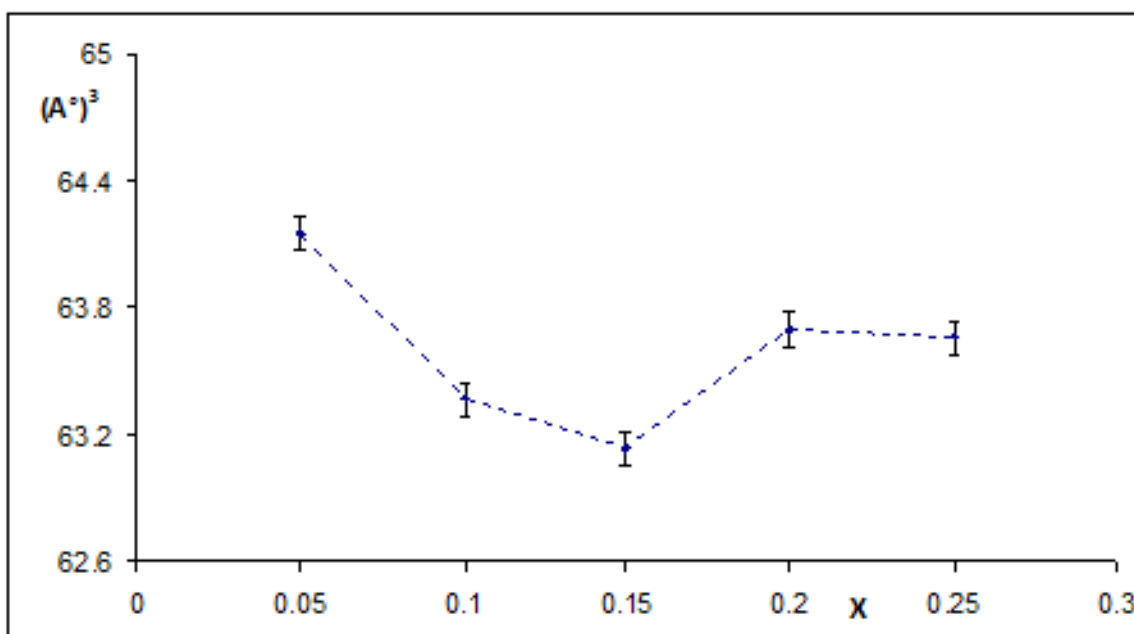


(b)

Figure 21 : diffractogrammes des phases $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ $x = 0,05$ (a) et $x = 0,10$ (b)



(a)



(b)

Figure 22 : Variation du paramètre cristallin (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition dans la phase $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

La figure 22 montre l'évolution des paramètres de maille (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition. Nous observons une évolution irrégulière de ces paramètres. Ce résultat est certainement lié au fait que les compositions concernées contiennent des impuretés qui influent lors de la détermination des paramètres de maille et par conséquent du volume de la maille. La substitution de Ba^{2+} par Sr^{2+} devraient entraîner une diminution régulière du volume en raison de la plus grande taille des cations substitués ($r_{\text{Ba}^{2+}}=1,61\text{\AA} > r_{\text{Sr}^{2+}}=1,44\text{\AA}$, en coordination 12 [78]).

Par ailleurs, l'étude par microscopie électronique à balayage montre que les phases obtenues sont peu homogènes mais bien compactes. La taille des grains varie de 0,2 à 2 μm . A titre d'exemple, la figure 23 représente la micrographie de la phase $\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$.

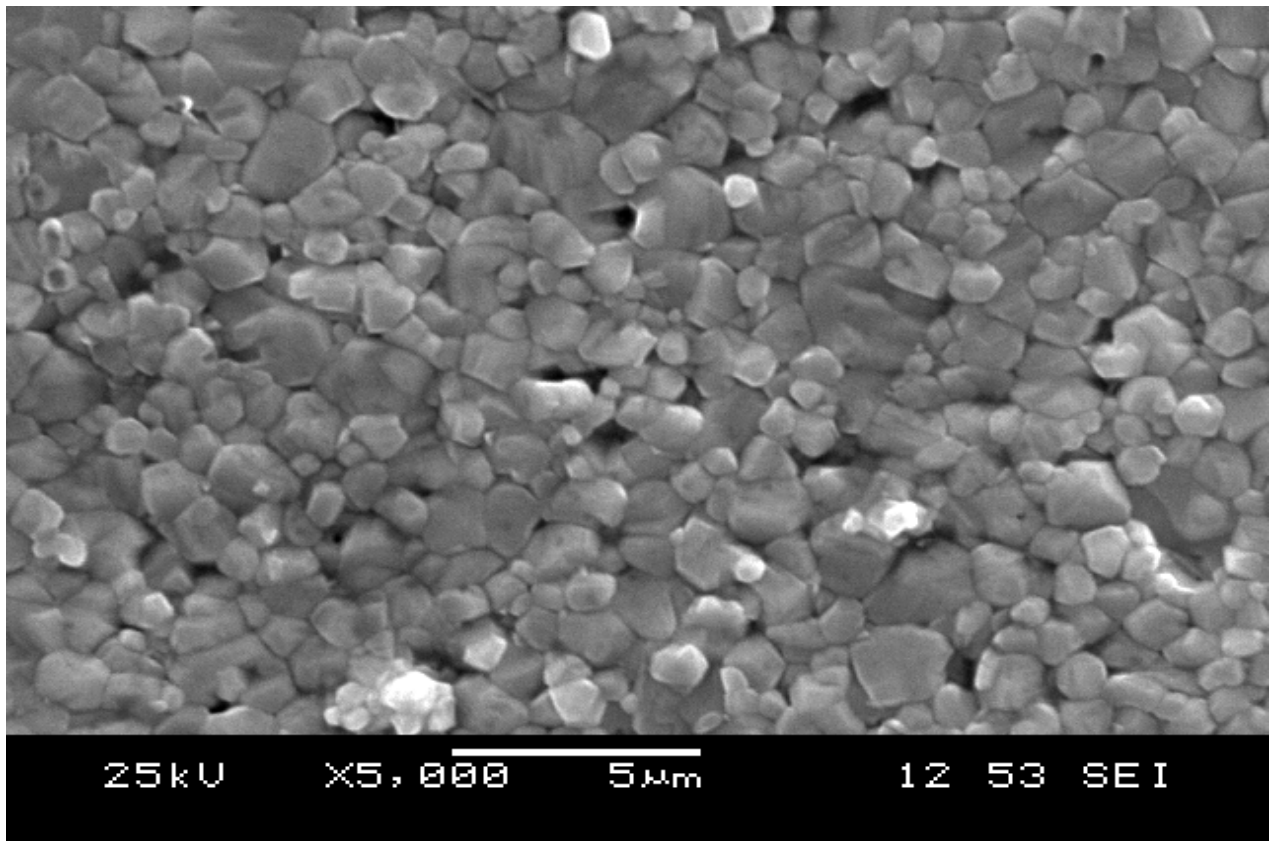
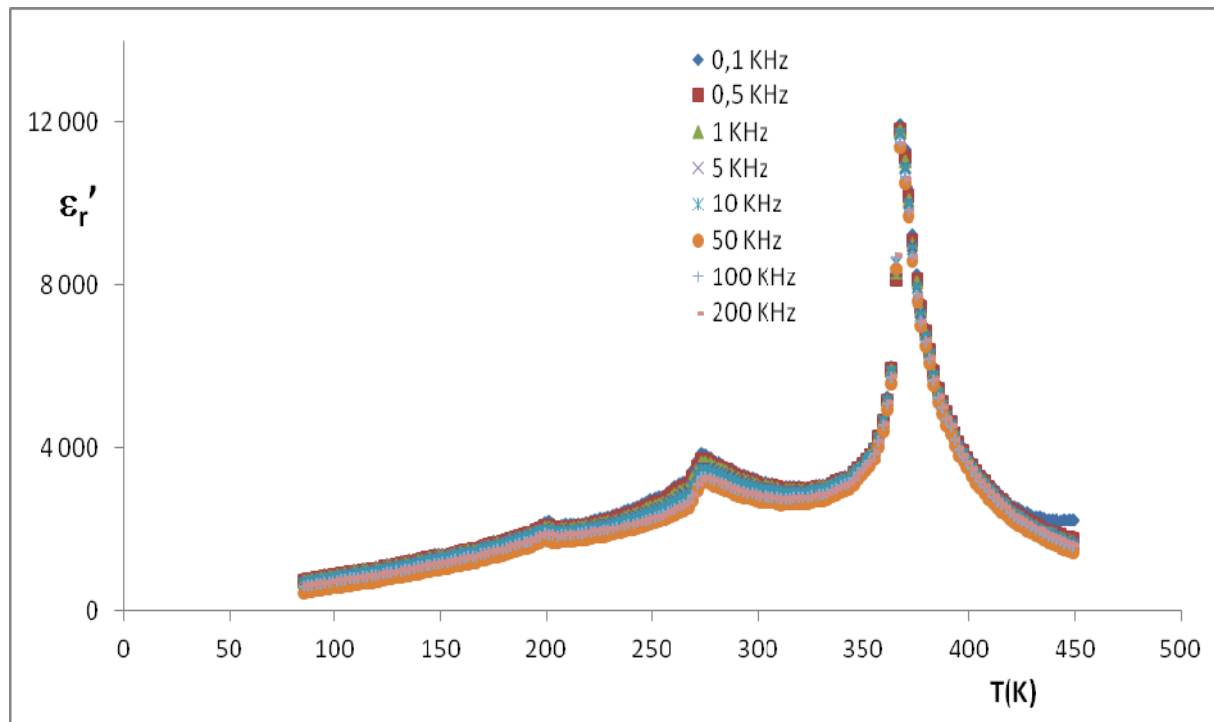
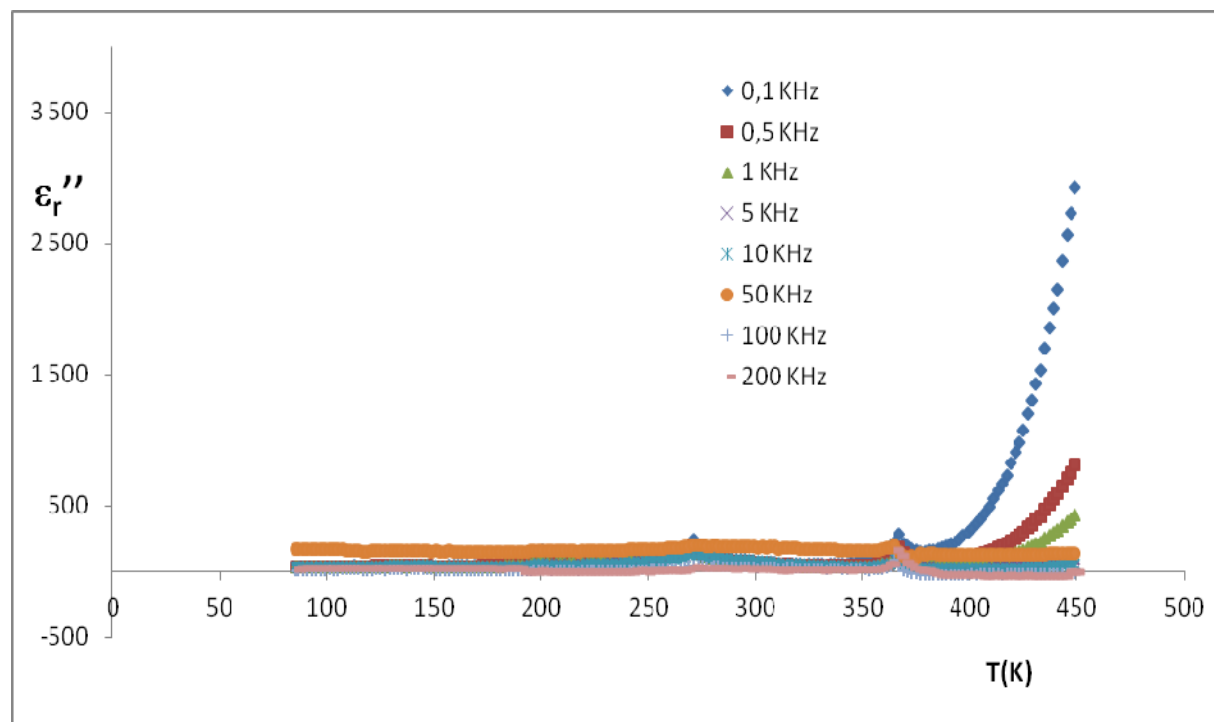


Figure 23: Micrographie de la phase $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ $x = 0,10$



(a)



(b)

Figure 24 : Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{TiO}_3$

L'étude diélectrique a montré que quelle que soit la composition x , les trois transitions aux températures T_1 , T_2 et T_C subsistent comme dans BaTiO_3 . Dans tous les cas, la transition quadratique-cubique à T_C est abrupte et les valeurs de T_C et ϵ'_r ne varient pas en fonction de la fréquence. A titre d'exemple, les variations thermiques de la permittivité relative réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) d'une céramique de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.10$) sont reportées sur la figure 24.

D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ suit la loi de Curie-Weiss dans la phase paraélectrique (Fig. 25). Ce comportement est de type ferroélectrique classique.

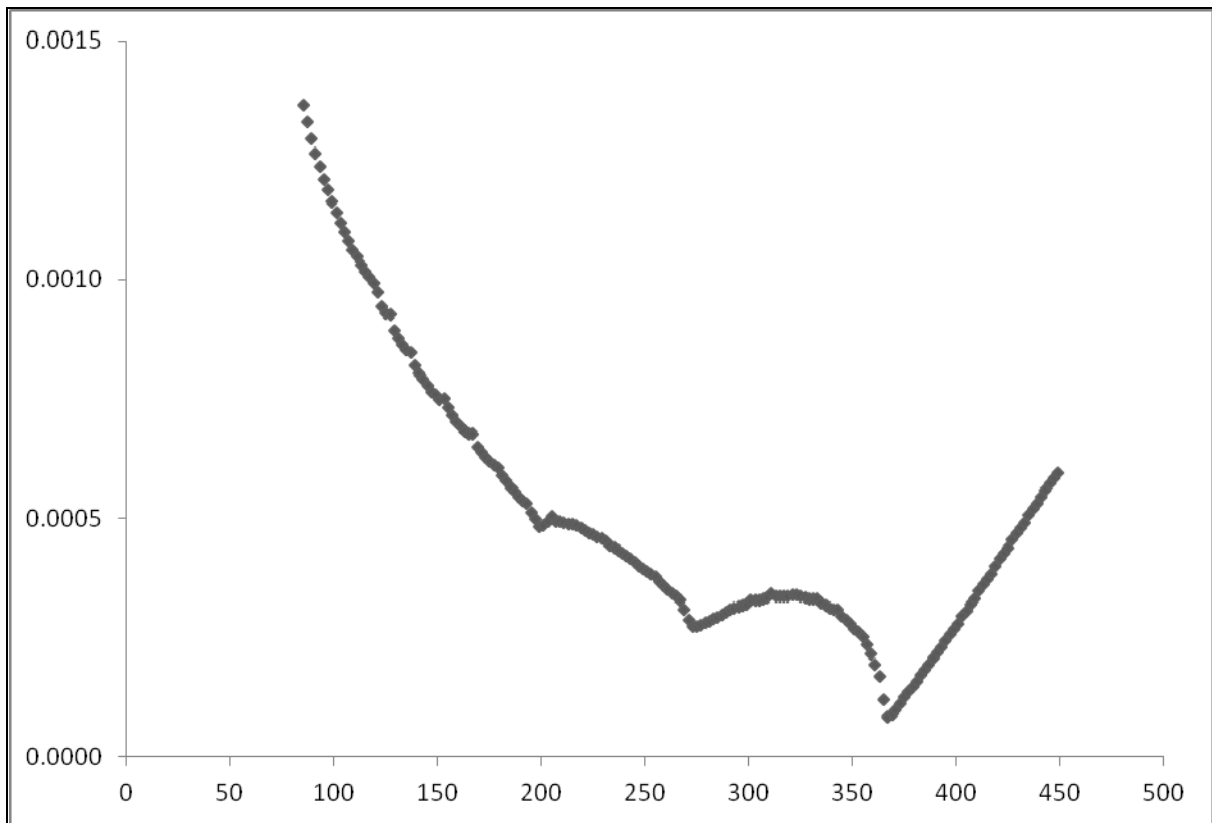


Figure 25 : Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{TiO}_3$

III-2-2 les composés $A_{1-x}A'_xTiO_3$ (A= Ba ; A'= Bi, La, Sm, Eu et Y)

De telles compositions s'obtiennent par substitution de Ba^{2+} par des ions de charge différentes Bi^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} ou Y^{3+} (substitution hétérovalente).

* Une étude cristallographique a montré que la solution solide $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3$ existe dans le domaine $0 \leq x \leq 0,15$. L'évolution en température et en fréquence de la permittivité relative réelle a mis en évidence deux comportements distincts selon le taux de substitution de Ba par Bi. Un comportement ferroélectrique classique est observé pour $x < 0,09$. Cependant, un comportement ferroélectrique relaxeur apparaît dans le domaine $0,09 \leq x \leq 0,15$. Le remplacement de Ba^{2+} par Bi^{3+} conduit à une importante diminution de T_C (T_m) dont la valeur est proche de l'ambiante. Les valeurs caractéristiques ($\Delta\epsilon'_r/\epsilon'_r$ et ΔT_m) indiquent que le degré de diffusion de la transition augmente avec l'ajout de Bi^{3+} . Ce comportement a été relié à la structure électronique particulière de Bi^{3+} qui possède un doublet 6 (SP)² le rendant fortement polarisé [32, 37].

* Le comportement de $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$, est similaire à celui de $Ba_{1-x}Bi_{x/3}TiO_3$. Néanmoins, les céramiques correspondantes présentent des valeurs T_m trop faibles (ex : $Ba_{0,8}La_{0,4/3}TiO_3$; $T_m \sim 80K$). En outre, l'étude de céramiques de composition $Ba_{1-x}(La_{0,5}Na_{0,5})_xTiO_3$ a mis en évidence un comportement ferroélectrique classique pour $x = 0,125$ et ferroélectrique relaxeur pour $x > 0,375$. On note également un comportement semblable pour les solutions solides $Ba_{1-x}(Sm_{0,5}Na_{0,5})_xTiO_3$ qui se comportent comme un ferroélectrique classique pour $x \leq 0,1$ et comme un relaxeur pour $0,2 \leq x \leq 0,4$ [25, 32].

* L'euporium est susceptible de se fixer en site A et B des structures de type pérovskite. Introduit en site A ($Ba_{1-x}Eu_{2x/3}TiO_3$) l'euporium améliore les caractéristiques diélectriques de $BaTiO_3$. A température ambiante, La valeur maximale de la permittivité est de 2974 pour la composition $x = 0,03$ sous une fréquence de 1 kHz. Dans tous les cas, l'ajout d'euporium dans le réseau de $BaTiO_3$ entraîne la diminution de la température de Curie. En outre, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique devient de plus en plus diffuse lorsque la quantité de Eu augmente [58].

* Tout comme l'euporium, L'yttrium présente la particularité de s'incorporer en site A et B du réseau cristallin de $BaTiO_3$. Des études menées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage sur des compositions $Ba_{1-x}Y_{2x/3}TiO_3$ ont révélé une très faible incorporation de l'yttrium en site A de $BaTiO_3$ ($x \leq 0,015$).

$Ba_{1-x}Y_{2x/3}TiO_3$ présente une structure tétragonale pour $x < 0,059$ et cubique pour $x \geq 0,059$. L'évolution thermique et en fréquence de ϵ'_r et ϵ''_r ($0,028 < x < 0,258$) montre la présence d'un pic avec dispersion en fréquence pour $x > 0,028$ et dont le maximum décroît lorsque la quantité d'yttrium augmente. La température correspondant à ce maximum diminue linéairement avec un écart de 29 K pour $x < 0,122$ puis demeure constante pour $y > 0,122$. Un comportement relaxeur typique est observé et devient de plus en plus important lorsque la concentration en yttrium croît [15,16].

Pour cette solution solide, nous avons utilisé une formulation supposant une substitution en site A dans un domaine $0 < x < 0,10$. Dans ce cas, l'étude par DRX a montré que les phases obtenues étaient pures pour $x < 0,10$. L'étude diélectrique a révélé un comportement ferroélectrique classique quelles que soient les compositions pour $x < 0,10$.

A titre d'exemple les figures 26 et 27 présentent respectivement, l'évolution thermique de ϵ'_r et $1/\epsilon'_r$ pour une céramique de composition $Ba_{0,95}Y_{0,033}TiO_3$. Par ailleurs, lorsque la quantité d'yttrium augmente, les températures de transitions T_1 , T_2 et T_3 demeurent pratiquement constantes. Malgré la différence de taille entre les cations substitués, le remplacement de Ba^{2+} par Y^{3+} n'a pratiquement pas d'influence sur les caractéristiques électriques de $BaTiO_3$. Dans notre cas, la supposition que Y^{3+} est introduit en site A exclusivement ne concorde pas avec la loi annoncée par A.K.J : $T_C(K) = 2 \cdot 10^4 \Delta z^2 (\text{Å})$ [79]. En effet, au lieu de décroître, T_C demeure pratiquement constante lors de l'ajout de Y^{3+} . Nous avons tenté d'expliquer cette anomalie par le fait que Y^{3+} (de très faible taille par rapport à Ba^{2+}) était susceptible de se substituer également en site octaédrique [41]. Si tel était le cas, il se produirait une augmentation de la taille et une diminution de la charge correspondant au passage de Ti^{4+} à Y^{3+} ($r_{Y^{3+}} = 0,90 \text{Å}$ et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{Å}$ en coordinence 6 [78]) et entraînerait une diminution de T_C . Cette anomalie a été alors attribuée à la création de lacunes au sein du réseau cristallin dues à la différence de charge entre Ba^{2+} et Y^{3+} . En effet, lorsque l'on passe de Ba^{2+} à Y^{3+} le nombre de lacunes augmente et influe sur l'ordre cationique. La présence de ces lacunes conduit à des structures désordonnées (Δz croît) et par conséquent à des valeurs plus élevées de T_C [80]. Ce sont donc ces deux effets contradictoires qui conduisent à des valeurs de T_C pratiquement constantes.

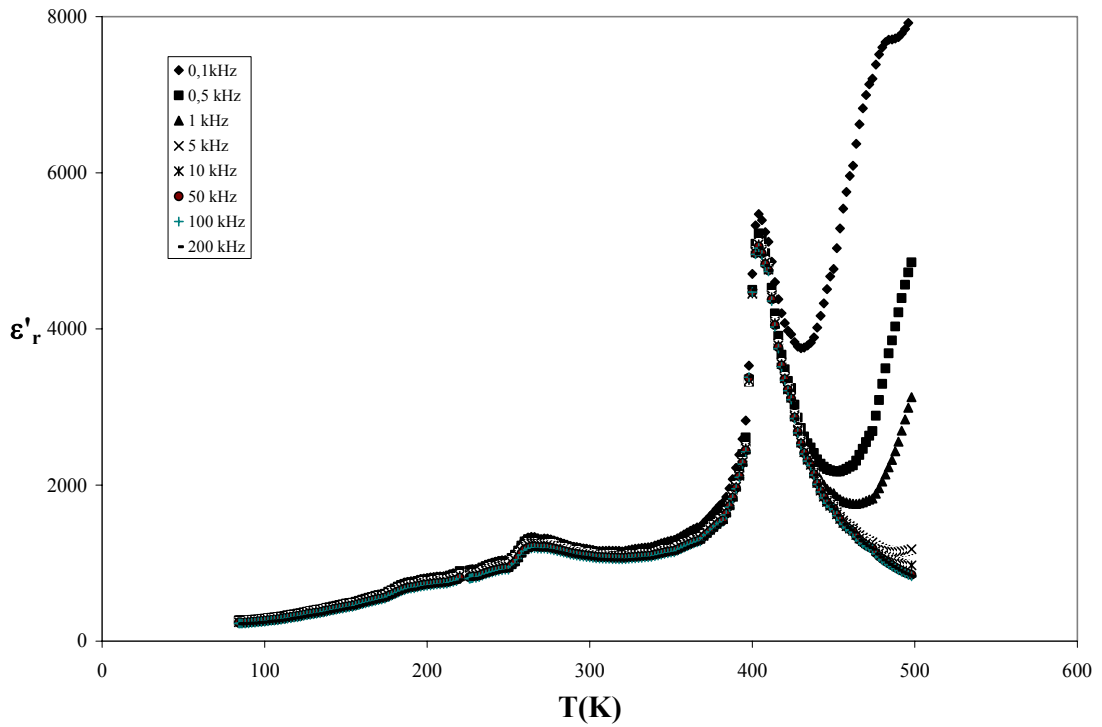


Figure 26: Variation thermique de ϵ'_r pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,950}\text{Y}_{0,033}\text{TiO}_3$

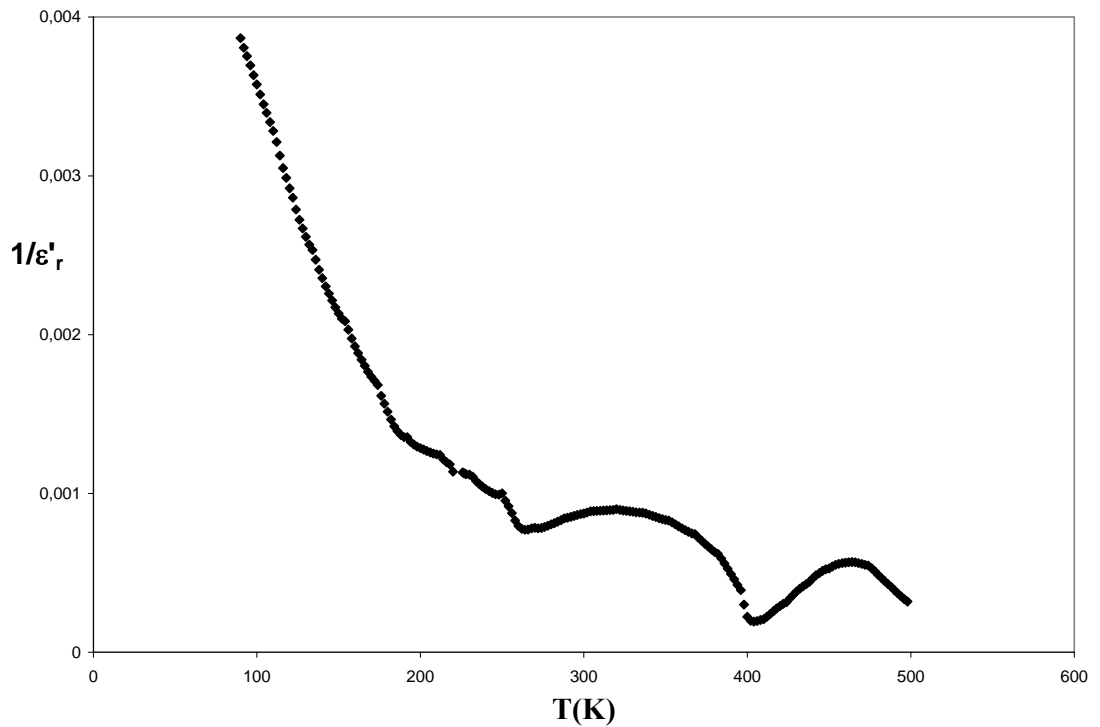


Figure 27: Variation thermique de $1/\epsilon'_r$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,950}\text{Y}_{0,033}\text{TiO}_3$

III-3 Les substitutions en site octaédrique (site B)

III-3-1 les composés $A(B_{1-y}B'_y)O_3$ ($A=Ba$; $B=Ti$; $B'=Ce, Hf, Sn, Zr$)

Il s'agit de substitution homovalente de Ti^{4+} par des ions de même charge tels que : Ce^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} .

* Diverses compositions monophasées de formule $Ba(Ti_{1-y}Ce_y)O_3$ ont été obtenues pour $y \leq 0,30$ [42]. A température ambiante, la symétrie cristalline passe de quadratique ($y < 0,22$) à cubique ($0,22 \leq y \leq 0,3$). Dans ce domaine, les paramètres de maille augmentent lorsque y croît ; cette augmentation est liée à la taille de Ce^{4+} plus élevée que celle de Ti^{4+} ($r_{Ce^{4+}} = 0,87 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$, en coordinence octaédrique). L'étude diélectrique a montré que les compositions proches de $BaTiO_3$ ($y < 0,22$) conservent les trois transitions relatives aux ferroélectriques classiques ($T_1 = 204$, $T_2 = 285$ et $T_C = 402 \text{ K}$) et les permittivités relatives réelles (ϵ'_r) sont de l'ordre de 10000. Pour $y \geq 0,22$, un seul pic diffus apparaît. Les valeurs de ϵ'_r voisines de 6000 (pour $y = 0,22$) diminuent lorsque la composition augmente et atteignent une valeur inférieure à 1000 (pour $y = 0,30$). Ce comportement est caractéristique d'un composé ferroélectrique relaxeur.

* L'étude diélectrique des compositions $Ba(Ti_{1-y}Hf_y)O_3$ ($0 \leq y \leq 0,30$) a mis en évidence un comportement ferroélectrique classique ou relaxeur avec une forte dispersion en fréquence à $T < T_m$ [59]. Pour des valeurs inférieures à 0,225 $Ba(Ti_{1-y}Hf_y)O_3$ présente des propriétés ferroélectriques classiques avec des températures de transition de phase et des permittivités relatives réelles voisines de celle de $Ba(Ti_{1-y}Ce_y)O_3$. Par ailleurs, les paramètres (énergie d'activation, température de gel et fréquence de Debye) déterminés à partir de la relation de Vogel-Fulcher et les caractéristiques relaxeurs (Tab. V) montrent que le caractère relaxeur est optimal pour $0,30 \leq y \leq 0,30$. Cependant, les températures de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (T_m) sont trop faibles.

Tableau V : Quelques caractéristiques des phases $Ba(Ti_{1-y}Hf_y)O_3$ [59]

y	T_m (K)	ΔT_m (K)	E_a (e.V)	T_g (K)	f_0 (Hz)
0,22	227	1	-	-	-
0,23	166	18	0,087	119	$1,55 \cdot 10^{12}$
0,30	149	23	0,140	79	$1,53 \cdot 10^{13}$

* La substitution de Ti^{4+} par Sn^{4+} est l'un des premiers systèmes binaires $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$ étudiés par G. Smolensky [3]. Bien après, N. Yasuda et al [8] ont affirmé que pour les faibles valeurs de y , les phases $Ba(Ti_{1-y}Sn_y)O_3$ se comportent comme $BaTiO_3$. Lorsque y augmente, la température transition de phase ferroélectrique-paraélectrique décroît graduellement et le pic diélectrique devient de plus en plus diffus. Une étude plus récente a montré que les transitions à T_1 et T_2 augmentent jusqu'à $y = 0,1$. Pour $y = 0,2$, la transition devient diffuse avec une température T_m élevée ($T_m = 490$ K) et une forte permittivité relative réelle ($\epsilon'_r = 20000$). Pour $y = 0,30$, T_m est très faible ($T_m = 150$ K) et ϵ'_r est moins importante ($\epsilon'_r = 8000$). Les paramètres (énergie d'activation, température de gel et fréquence de Debye) sont comparables à ceux de $Ba(Ti_{1-y}Hf_y)O_3$ ($E_a = 0,07$ e.V; $f_0 = 2,7 \cdot 10^{13}$ Hz ; $T_g = 90$ K) [61].

* Les solutions solides $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ présentent différents comportements[10] :

- pour $y < 0,10$, le comportement est celui d'un ferroélectrique classique. Dans cette région, les permittivités sont de l'ordre de 18000 pour $y = 0,10$ à 10^3 Hz
- pour $0,10 \leq y \leq 0,26$, on observe un seul pic diélectrique avec une transition de phase diffuse sans dispersion en fréquence. ϵ'_r varie entre 11000 ($y = 0,25$) et 22000 ($y = 0,15$) à 10^3 Hz
- pour $0,26 < y \leq 0,40$ on obtient une transition de phase diffuse avec dispersion en fréquence. En outre, il y a déviation de la loi de Curie-Weiss. Dans ce domaine, les permittivités sont de l'ordre de 5000 à 1 kHz. Par ailleurs, les paramètres caractéristiques (Tab.VI) montrent clairement la présence de transitions de phase diffuses dans l'intervalle $0,30 \leq y \leq 0,40$.

Tableau VI : Caractéristiques relaxeurs de céramiques de formule $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ [10]

y	$\Delta\epsilon'_r / \epsilon'_r$	T_m (K)	ΔT_m (K)
0,30	0,19	240	6
0,35	0,43	200	10
0,40	0,56	190	16

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons réexaminé quelques compositions $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ dans l'intervalle de composition : $0,25 \leq y \leq 0,40$.

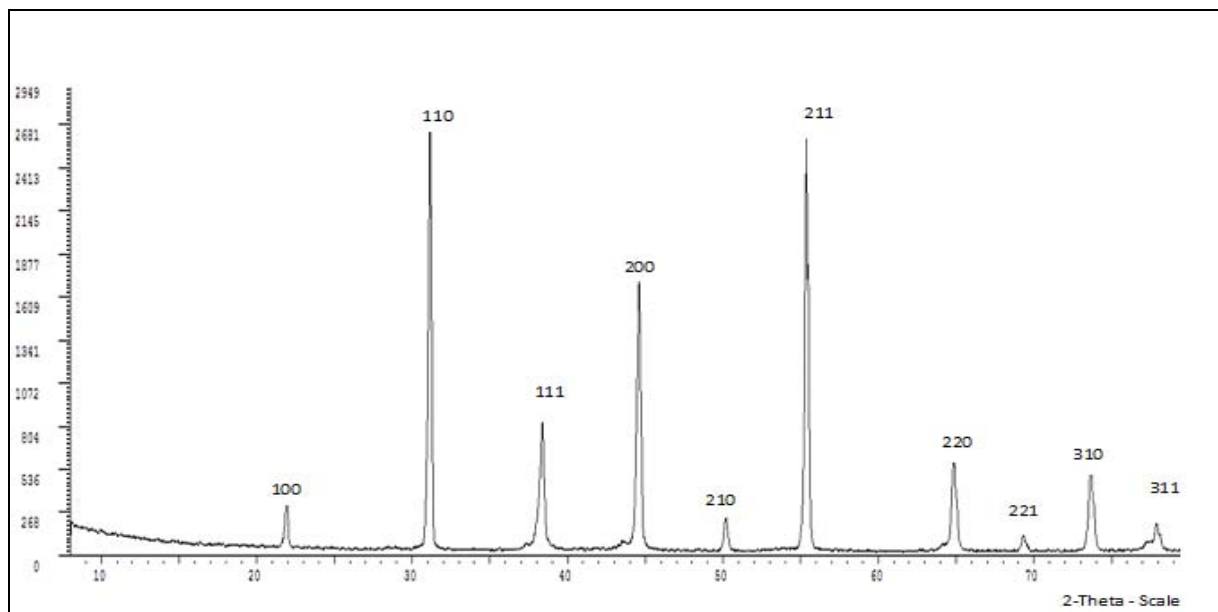
Les investigations par DRX et MEB laissent apparaître les observations suivantes :

- Les solutions solides obtenues sont parfaitement pures. Les diffractogrammes correspondant sont constitués d'une phase unique de type pérovskite et comparable à la variété cubique de $BaTiO_3$ (Fig.28).

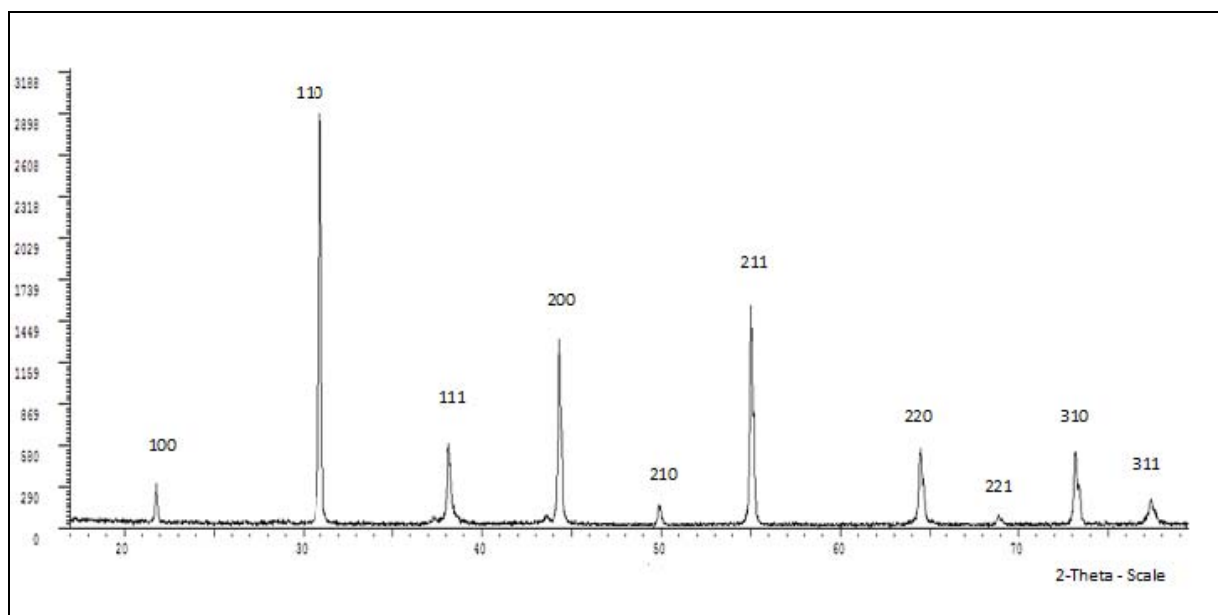
- Les diagrammes relatifs à ces solutions solides ont été indexés par isotypie à la phase cubique de BaTiO₃ en utilisant le programme Dhkl. Après un calcul approché, les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés utilisant le logiciel AFPAR [77].
- La figure 29 montre l'évolution des paramètres de maille (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la composition. Le remplacement de l'ion Ti⁴⁺ par l'ion Zr⁴⁺ entraîne une augmentation des paramètres de maille et du volume. Cette extension de la maille est liée à la forte taille de Zr⁴⁺ comparativement à celle de Ti⁴⁺ ($r_{Zr^{4+}}=0,720 \text{ \AA}$ et $r_{Ti^{4+}}=0,605 \text{ \AA}$ en coordination 6 [78]).
- La microscopie électronique à balayage nous a permis de rendre compte que la synthèse de nos produits s'est déroulée dans de bonnes conditions. Nous observons une microstructure relativement dense et peu homogène. La taille des grains varie entre 0,2 et 3 μm (Fig.30). Par ailleurs, les plus grandes tailles sont obtenues pour les compositions à fortes valeurs de y. Ceci est en accord avec la difficulté de substitution de Ba²⁺ par Zr⁴⁺ pour des valeurs de y supérieures à 0,4.

Les mesures diélectriques ont donné les résultats reportés sur les figures 31 et 32. Celles-ci illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) pour les solutions solides de compositions $y = 0,35$ et $y = 0,40$. Un seul pic diffus apparaît, dont la température du maximum de permittivité (T_m) augmente avec la fréquence. Cette dispersion en fréquence ne se manifeste que dans la phase ferroélectrique : quand la fréquence croît, ϵ'_r diminue et ϵ''_r augmente et les températures de $\epsilon'_{r(\max)}$ et $\epsilon''_{r(\max)}$ augmentent. Nous observons également une dispersion plus importante lorsque les taux de substitution sont plus élevés : ΔT_m varie de 6 K (pour $y = 0,30$) à 16 K (pour $y = 0,40$) [10]. Dans le cas de nos compositions ΔT_m varie de 5 K (pour $y = 0,30$) à 30 K (pour $y = 0,40$).

D'autre part, la variation thermique de $1/\epsilon'_r$ (Fig.33) présente un écart important à la loi de Curie-Weiss. La forte courbure de $1/\epsilon'_r$ autour de T_m est bien caractéristique d'une transition de phase diffuse. Toutes ces observations indiquent que les solutions solides Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ont un comportement de type ferroélectrique relaxeur.



(a)



(b)

Figure 28 : Diffractogrammes des phases $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$ (a) et $y = 0,40$ (b)

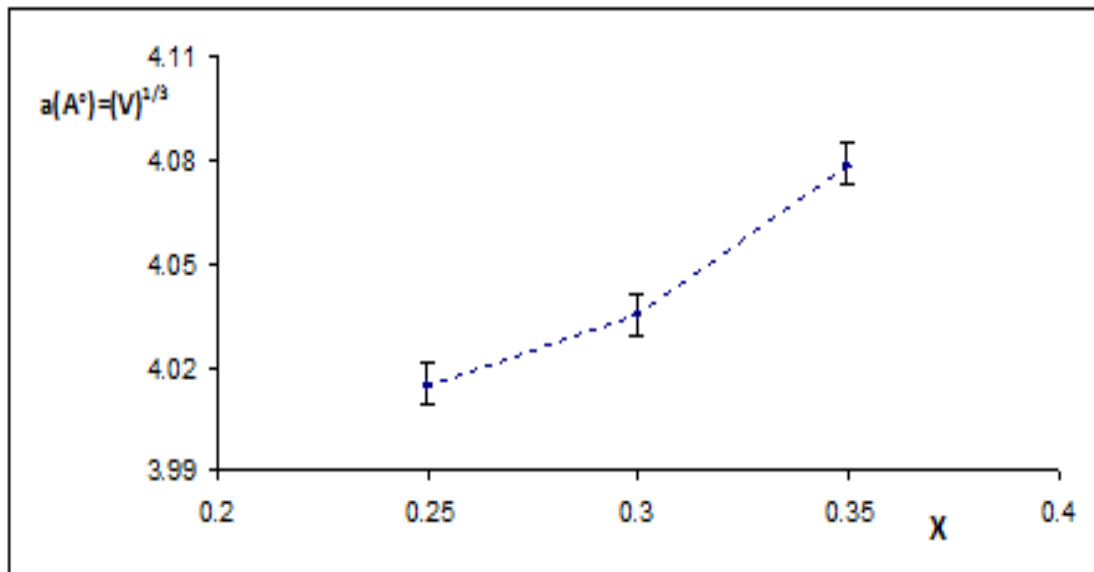


Figure 29: Evolution du paramètre et du volume de la maille en fonction de la composition dans la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$

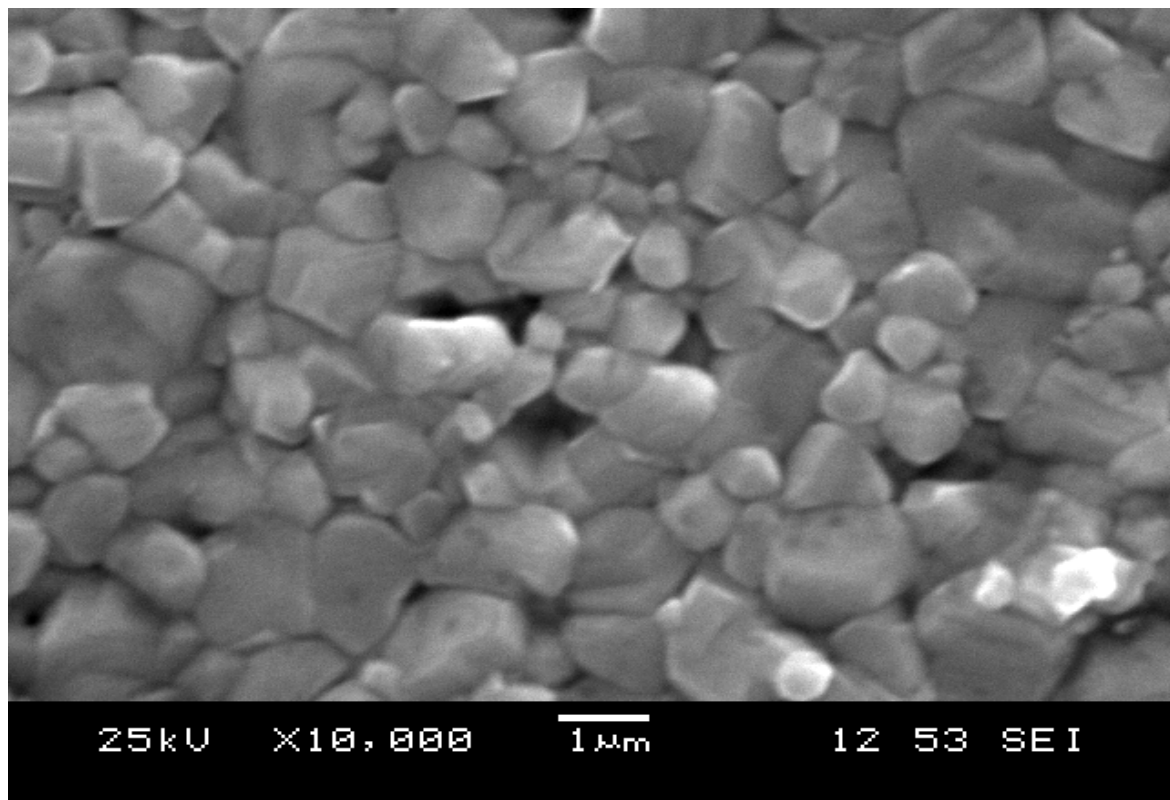
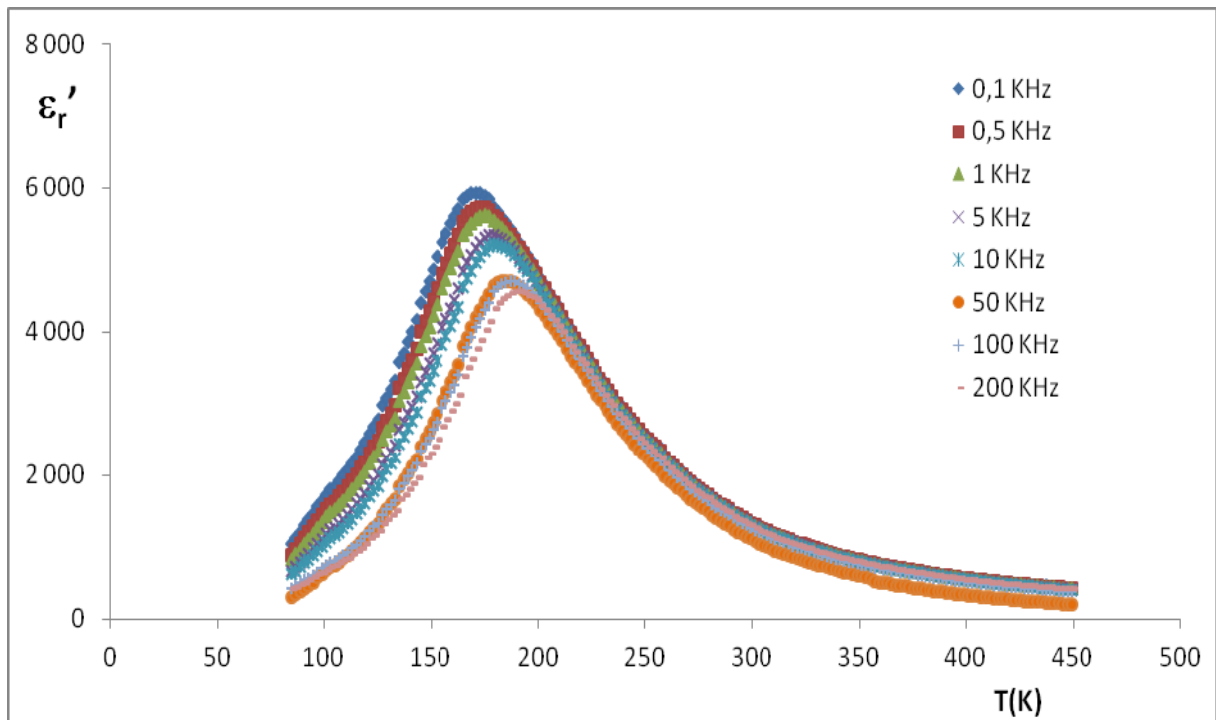
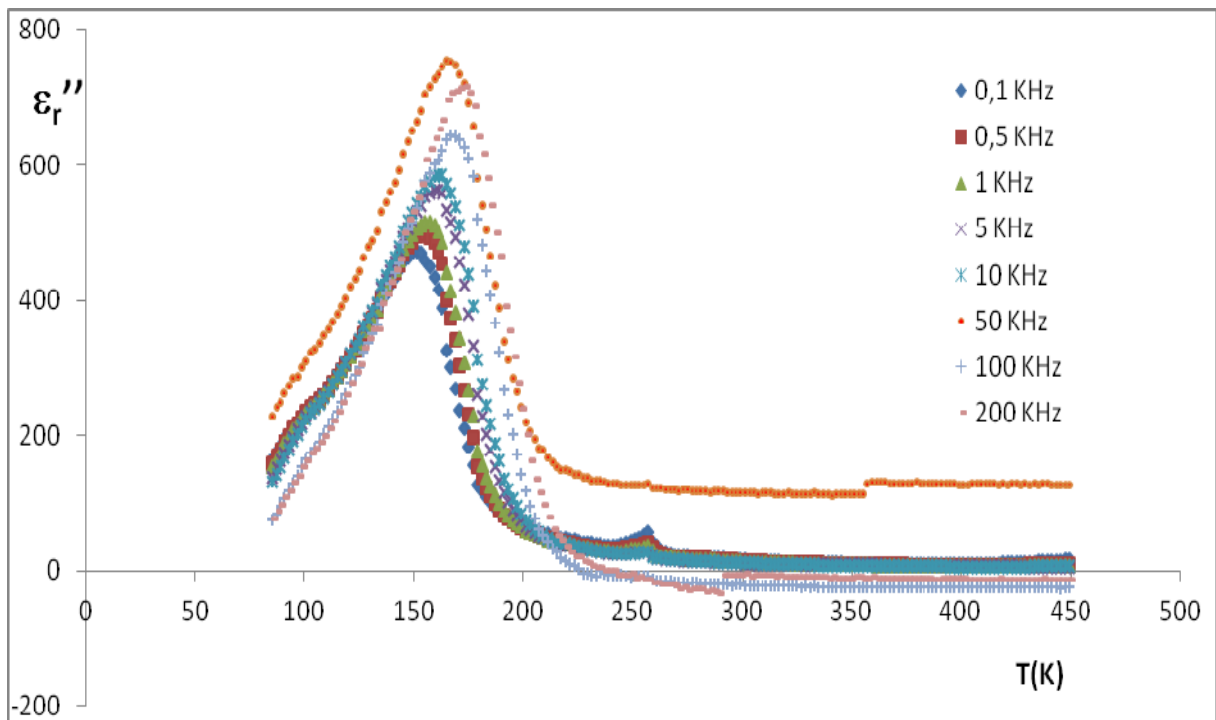


Figure 30 : Micrographie de la phase $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $y = 0,30$

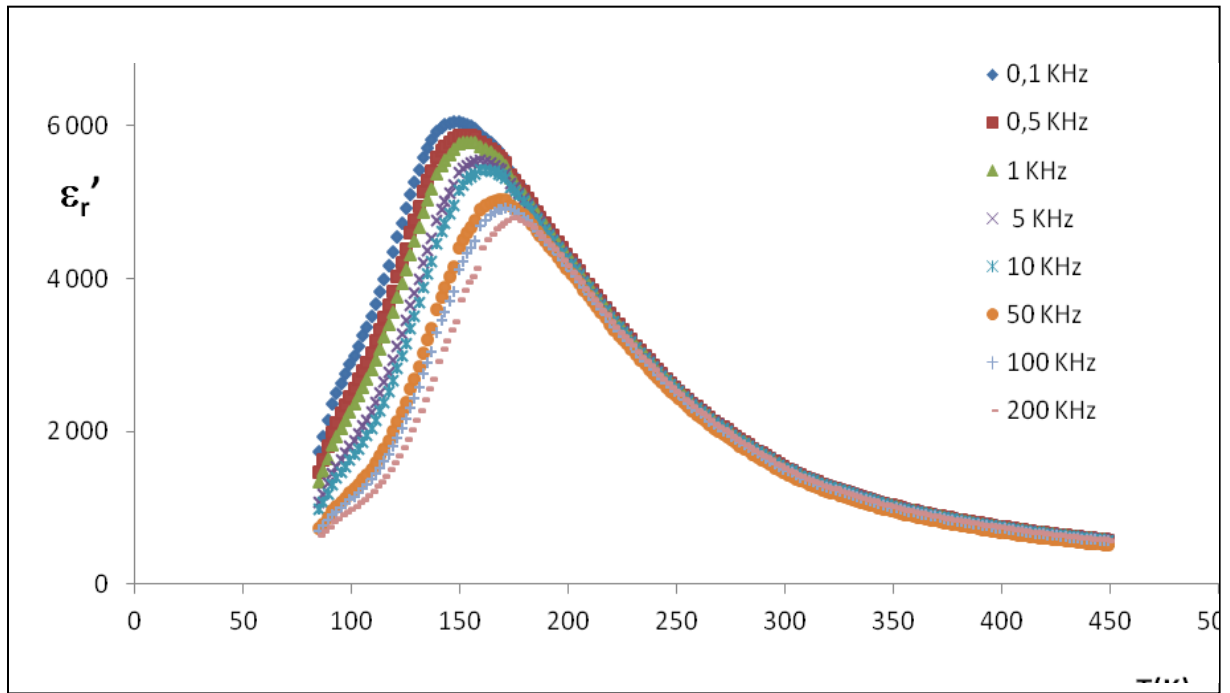


(a)

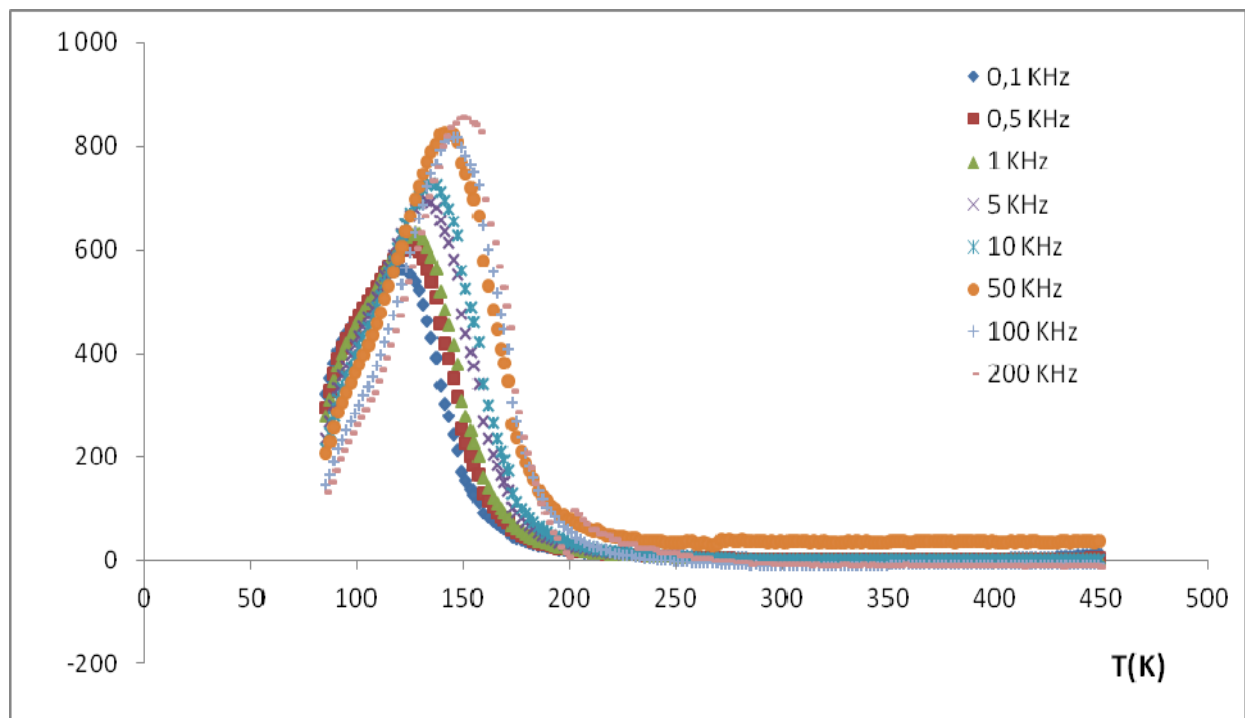


(b)

Figure 31: Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$

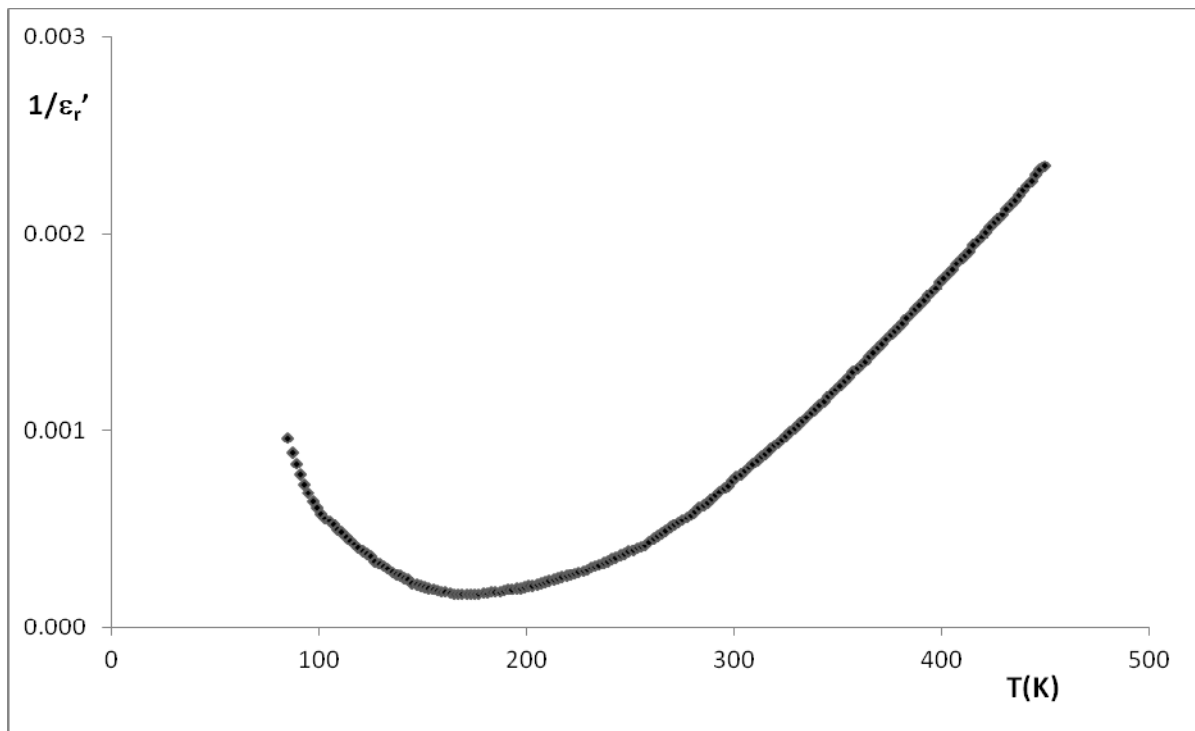


(a)



(b)

Figure 32: Variation thermique de ϵ'_r (a) et ϵ''_r (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,60}\text{Zr}_{0,40})\text{O}_3$



(a)

Figure 33: Variation thermique de $1/\epsilon_r'$ pour des céramiques de compositions $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ ($f = 1\text{KHz}$)

III-3-2 Les composés $\text{A}(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Ti}$; $\text{B}' = \text{Y}$)

Il s'agit de substitutions hétérovalentes en site octaédrique (site B). Ce type de substitution nécessite souvent l'introduction partiel d'un autre élément en site A. Ceci donne lieu à des substitutions couplées en site A et B. Cependant, ils existent quelques composés obtenus exclusivement par substitution en site B. C'est notamment le cas de l'incorporation de l'yttrium en site B de BaTiO_3 qui a été mise en évidence par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Ces études indiquent une substitution relativement faible en site B (~12,2 at.% soit 0,122) mais beaucoup plus importante que celle relative à l'incorporation de l'yttrium en site A (1,5 at. %) [15-16]. La formulation retenue $\text{BaTi}_{1-y}\text{Y}_{4y/3}\text{TiO}_3$ présente une structure tétragonale pour $x < 0,059$ et cubique pour $x \geq 0,059$. L'évolution thermique et en fréquence de ϵ_r' et ϵ_r'' ($0,028 < x < 0,258$) montre la présence d'un pic avec dispersion en fréquence pour $x > 0,028$ et dont le maximum décroît lorsque la quantité d'yttrium augmente. Un comportement relaxeur typique est observé et devient de plus en plus important lorsque la concentration en yttrium croît.

III-4 Les substitutions couplées en site A et B

III-4-1 Les composés $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (A = Ca, Sr)

Ces compositions concernent des substitutions homovalentes couplées en site A et B. En site A Ba^{2+} est remplacé par Ca^{2+} ou Sr^{2+} et en site B Ti^{4+} est substitué par Zr^{4+} . Les limites des solutions solides sont $0 \leq x \leq 0,20$; $0 \leq y \leq 0,35$ pour $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ et $0 \leq x \leq 0,25$; $0 \leq y \leq 0,35$ pour $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ [57]. Pour toutes ces compositions le comportement relaxeur apparaît quelle que soit x pour $y = 0,3$. La valeur de T_m décroît lorsque x augmente. Ce résultat est lié à la taille des cations Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} dont les rayons ioniques en coordinence dodécaédrique sont respectivement égaux à 1,35 Å, 1,44 Å et 1,61 Å en coordinence 12 [78].

Dans les composés ferroélectriques relaxeurs $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,25$), nous observons une décroissance de T_m lorsque x croît. Cependant, cette diminution est moins importante que celle observée pour les composés $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Pour des substitutions homovalentes Ca^{2+} - Ba^{2+} , l'évolution de T_m est similaire à celle observée dans les substitutions Sr^{2+} - Ba^{2+} , mais différente de celle signalée pour les compositions ferroélectriques classiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, où T_C demeure pratiquement constant lorsque x croît. Pour ces compositions, deux effets antagonistes pourraient expliquer la faible variation de la température de transition avec la composition. La différence entre $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ est due à la présence des ions Ti^{4+} et Zr^{4+} dans le même site cristallographique de coordinence 6, ce qui influence la stabilité de la structure pérovskite.

Ce comportement a été également signalé lors de la substitution de Ba^{2+} par Ca^{2+} dans le système BaTiO_3 - CaTiO_3 - BaZrO_3 . L'ajout de Ca^{2+} a permis de mettre en évidence des compositions ferroélectriques relaxeurs mais avec de plus faibles valeurs de T_m . A titre d'exemple, pour la composition $\text{Ba}_{0,92}\text{Ca}_{0,08}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$ la valeur obtenue est: $T_m = 255$ K à $f = 10^3$ Hz [17]. Dans le cas des substitutions homovalentes, des valeurs plus élevées sont obtenues pour les composés contenant Sr^{2+} comparativement à ceux comportant Ca^{2+} . Ceci est en bon accord avec la taille de ces deux cations ainsi qu'avec la covalence des liaisons qui est légèrement plus importante dans les composés à base de Strontium. Nous observons également des valeurs de permittivité particulièrement élevées pour les composés au Strontium.

III-4-2 Les composés $(A_{1-x} A'_x)(B_{1-y} B'_y)O_3$ ($A = Ba$; $A' = Na, Y, La, Bi, Eu$; $B = Ti, Sn$; $B' = Zr, Nb$)

Cette catégorie concerne les substitutions homovalentes et/ou hétérovalentes dans les deux sites A et B.

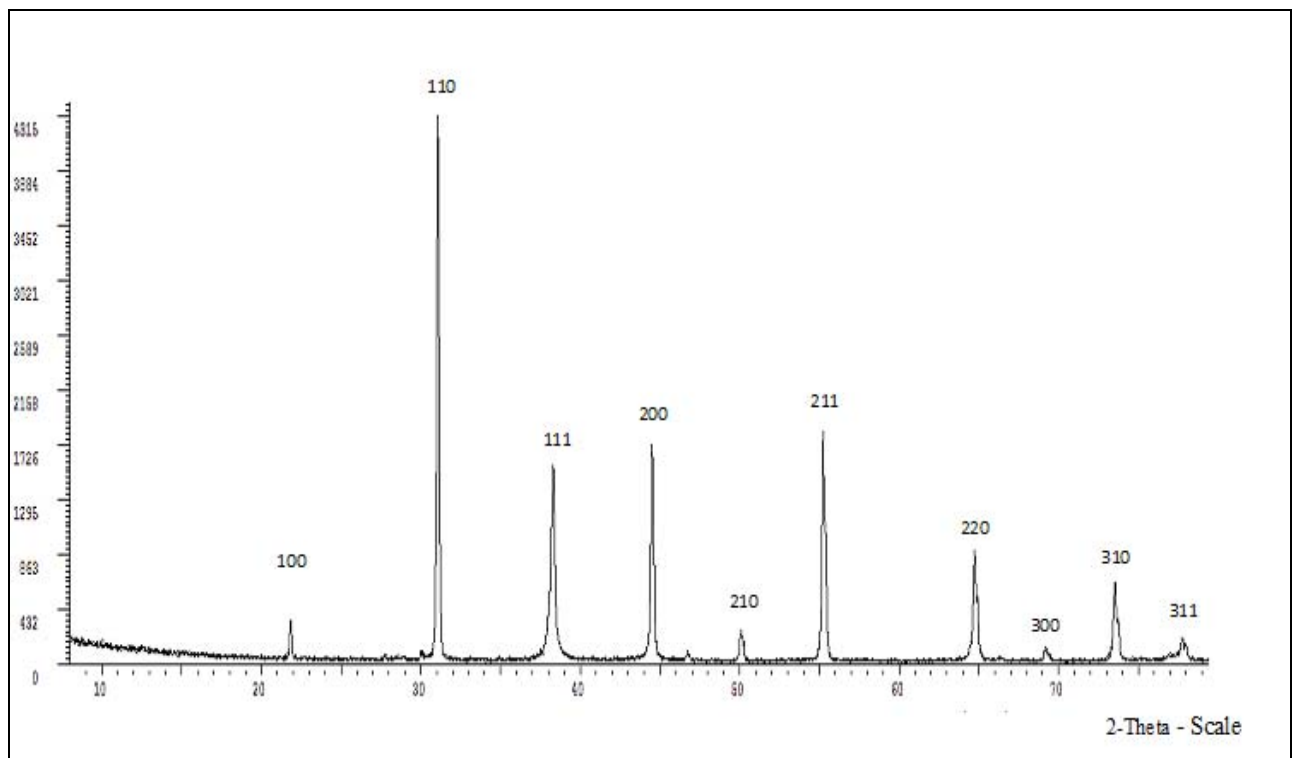
* Les compositions $Ba_{1-x}Na_xSn_{1-x}Nb_xO_3$ [26] sont obtenues par substitution hétérovalente en site A et B. Ce sont des composés de symétrie cubique qui ont un comportement relaxeur pour $x < 0,9$. Cependant, pour $0,9 \leq x < 1$ ils sont de symétrie quadratique et se comportent comme un ferroélectrique classique.

* Les compositions $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ [26], obtenues également par substitution hétérovalente en site A et B, sont caractérisées par un comportement ferroélectrique classique dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,075$, un comportement relaxeur pour $0,075 \leq x \leq 0,55$ et sont antiferroélectriques pour $0,55 \leq x \leq 1$. Les compositions relaxeurs présentent des valeurs de $\varepsilon'_{\text{max}}$ et de T_m anormalement élevées comparativement aux autres matériaux ferroélectriques relaxeurs. Des propriétés pyroélectriques et piézoélectriques ont également été mises en évidence jusqu'à 470 K au sein des composés $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$.

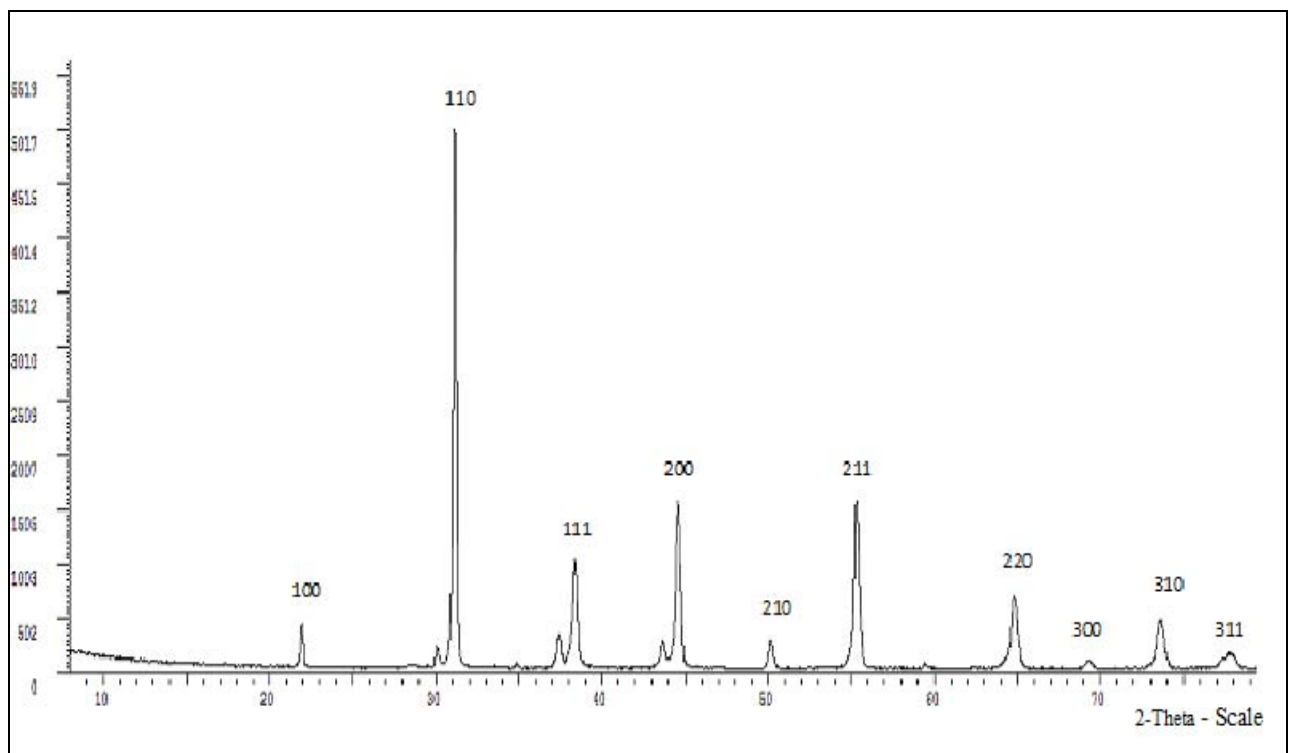
* L'évolution est relativement importante lors de la substitution de Ba^{2+} par un ion trivalent ($A' = Y^{3+}, La^{3+}$ ou Bi^{3+}) : $Ba_{1-x}A'_x(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ [57]. Les composés à base d'Yttrium et de Lanthane présentent des valeurs de T_m trop basses. Bien qu'ils se distinguent par de faibles valeurs de permittivité, les composés contenant du Bismuth possèdent les meilleures caractéristiques relaxeurs en raison principalement des températures T_m proche de l'ambiante.

* Parmi substitutions couplées en sites A et B, nous avons examiné au cours de ce travail, les compositions $Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ pour $x = 0,025 ; 0,050$ et $y = 0,25 ; 0,30$ et $0,35$. Il s'agit de la substitution hétérovalente du baryum par l'euporium parallèlement à la substitution homovalente du titane par le zirconium.

Quel que soit y nous obtenons des phases pures pour $x = 0,025$. Malgré le choix optimal des conditions d'élaboration, dès la valeur $x = 0,050$, quelques raies d'impuretés apparaissent à côté des pics de Bragg. Les figures 34 à 36 présentent les diffractogrammes obtenus dans le cas des compositions $Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ pour $x = 0,025$ (a) ; $0,050$ (b) et $y = 0,25 ; 0,30$ et $0,35$. La présence de ces impuretés peut être attribuée au fait que ces terres rares présentent une faible solubilité en site A des pérovskites et qu'ils sont généralement susceptibles de s'incorporer simultanément en site A et B.

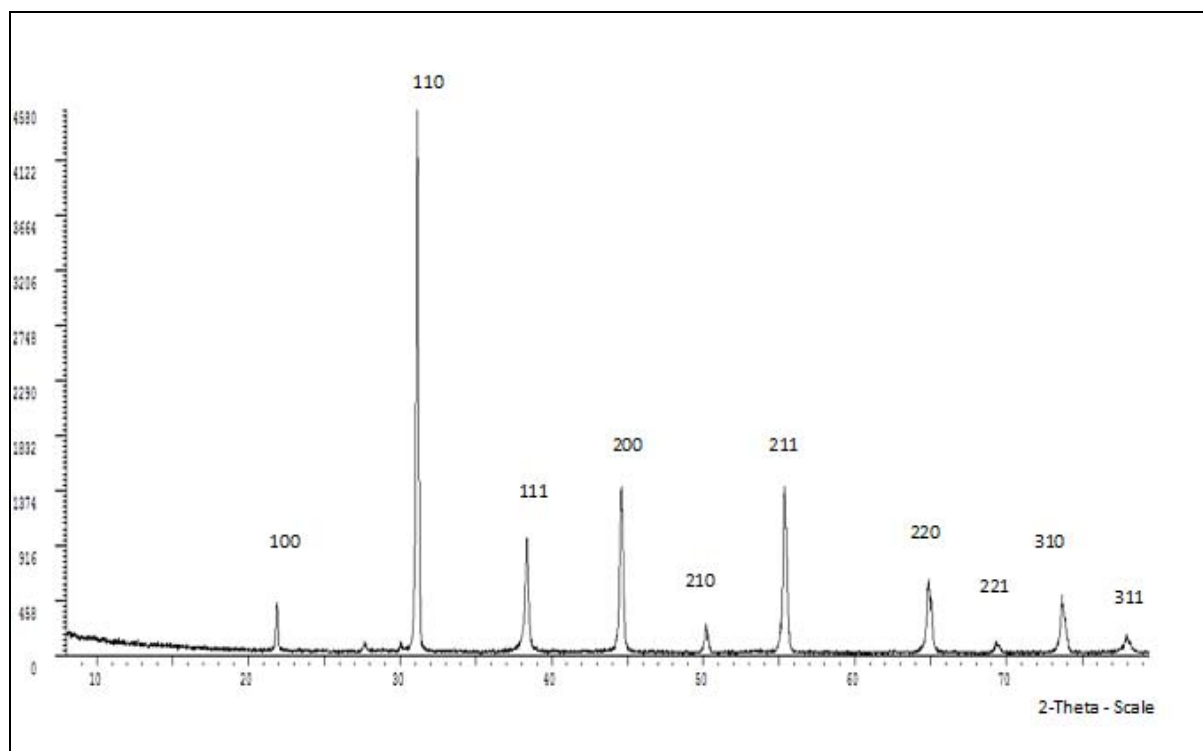


(a)

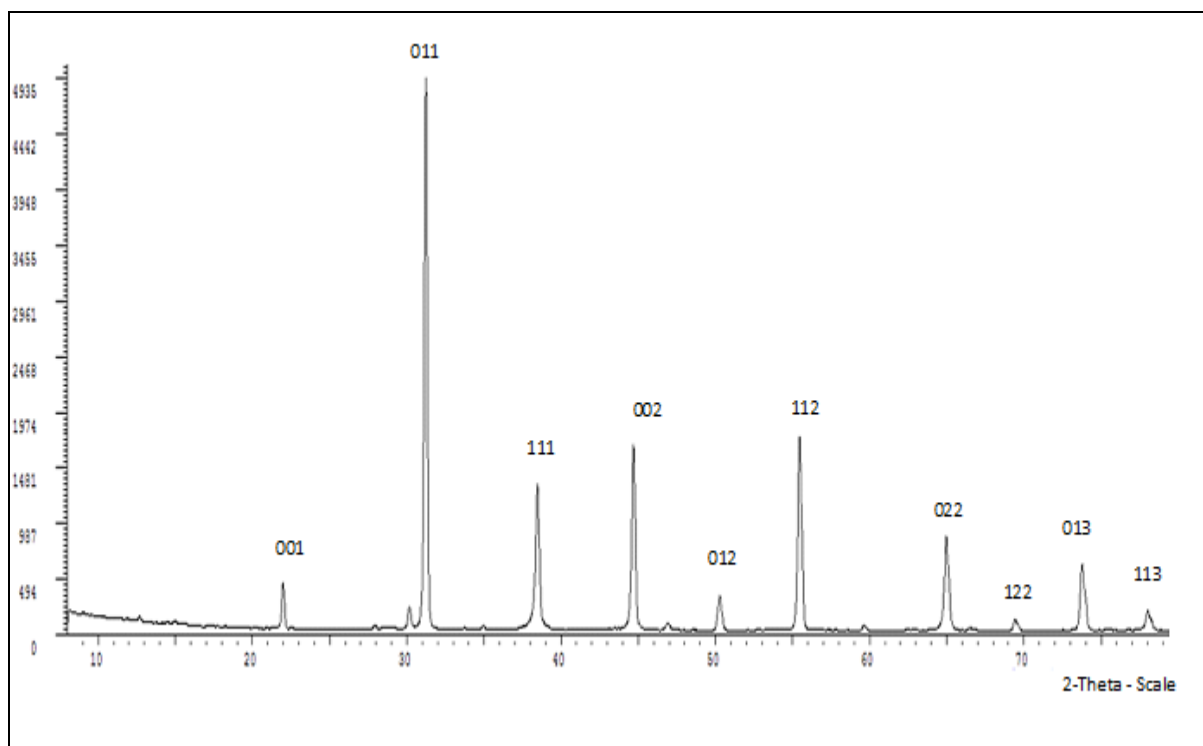


(b)

Figure 34: Diffractogrammes des phases $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ (a)
et $\text{Ba}_{0,950}\text{Eu}_{0,034}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ (b)

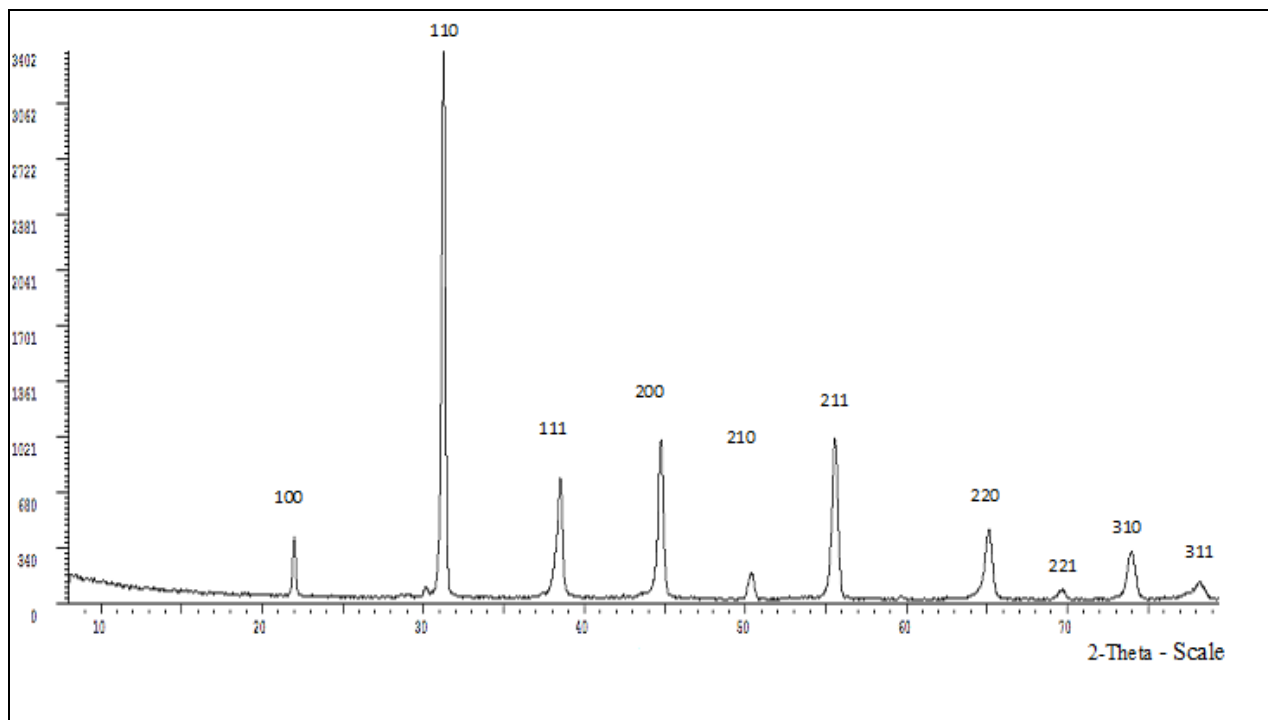


(a)

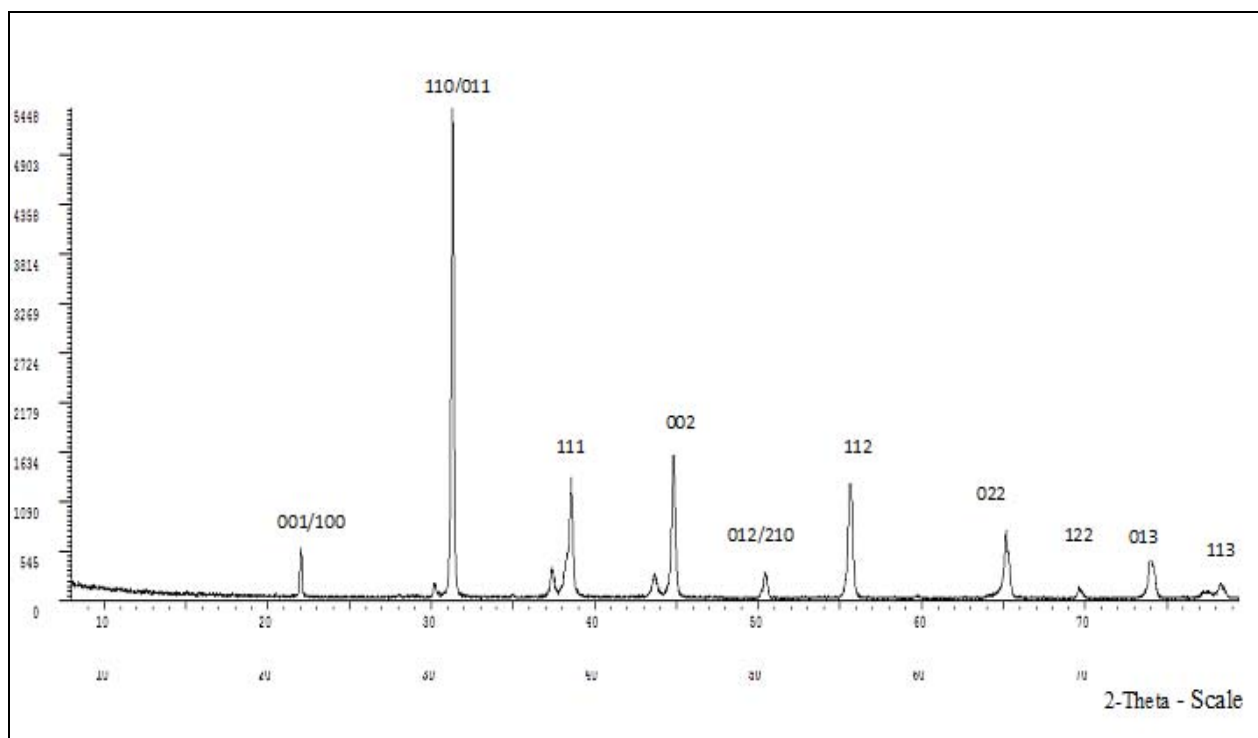


(b)

Figure 35: Diffractogrammes des phases $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$ (a)
et $\text{Ba}_{0,950}\text{Eu}_{0,034}(\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})\text{O}_3$ (b)



(a)



(b)

Figure 36: Diffractogrammes des phases $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$ (a)
 et $\text{Ba}_{0,95}\text{Eu}_{0,034}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$ (b)

Dans tous les cas, les diffractogrammes sont isotypes de la phase cubique de BaTiO₃. L'évolution du paramètre cristallin (a) et du volume (V) de la maille en fonction de x est représentée sur la figure 37. Pour ces solutions solides, obtenues en maintenant la composition fixe en site octaédrique, la substitution progressive dans les sites dodécaédriques des cations Ba²⁺ par Eu³⁺ provoquent la diminution du volume V et du paramètre a. Ces variations sont en bon accord avec la taille des ions substitués. ($r_{Ba^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$; $r_{Eu^{3+}} = 1,07 \text{ \AA}$, en coordiencce 8) [78]. Les mêmes évolutions ont été observées pour les solutions solides Ba_{1-x}A'_{2x/3}Eu_{x/3}(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O₃ (A'= La, Bi) [57]. En effet, les tailles des ions La³⁺ et Bi³⁺ plus faibles que celle de Ba²⁺ conduisent à une diminution du paramètre a et du volume lorsque x croît ($r_{Ba^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$; $r_{La^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$; $r_{Bi^{3+}} = 1,17 \text{ \AA}$ en coordiencce 8) [78].

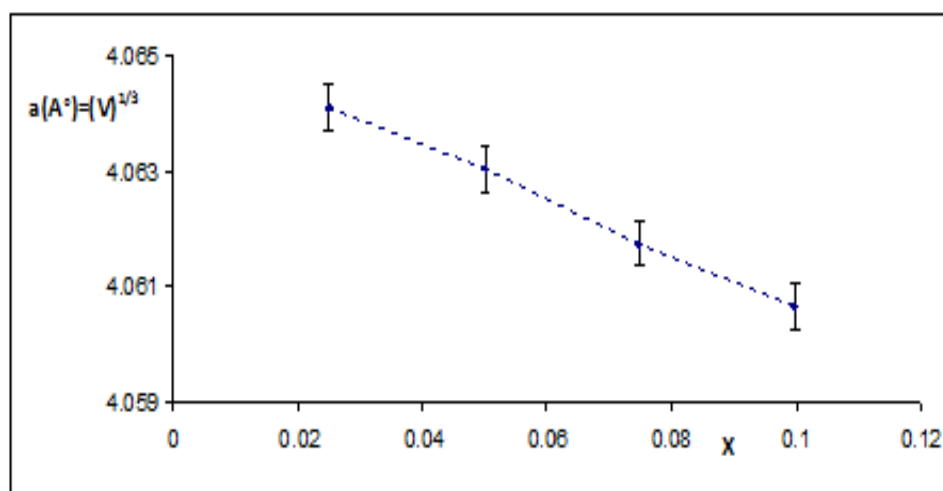
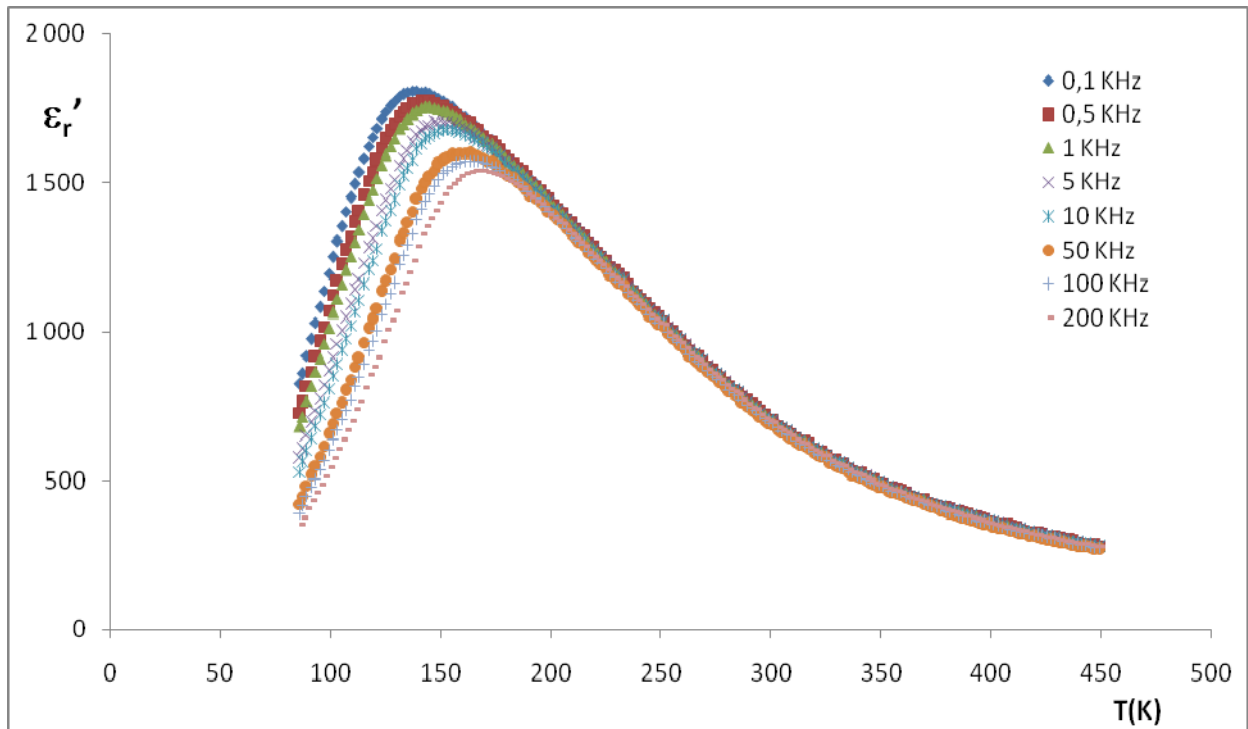


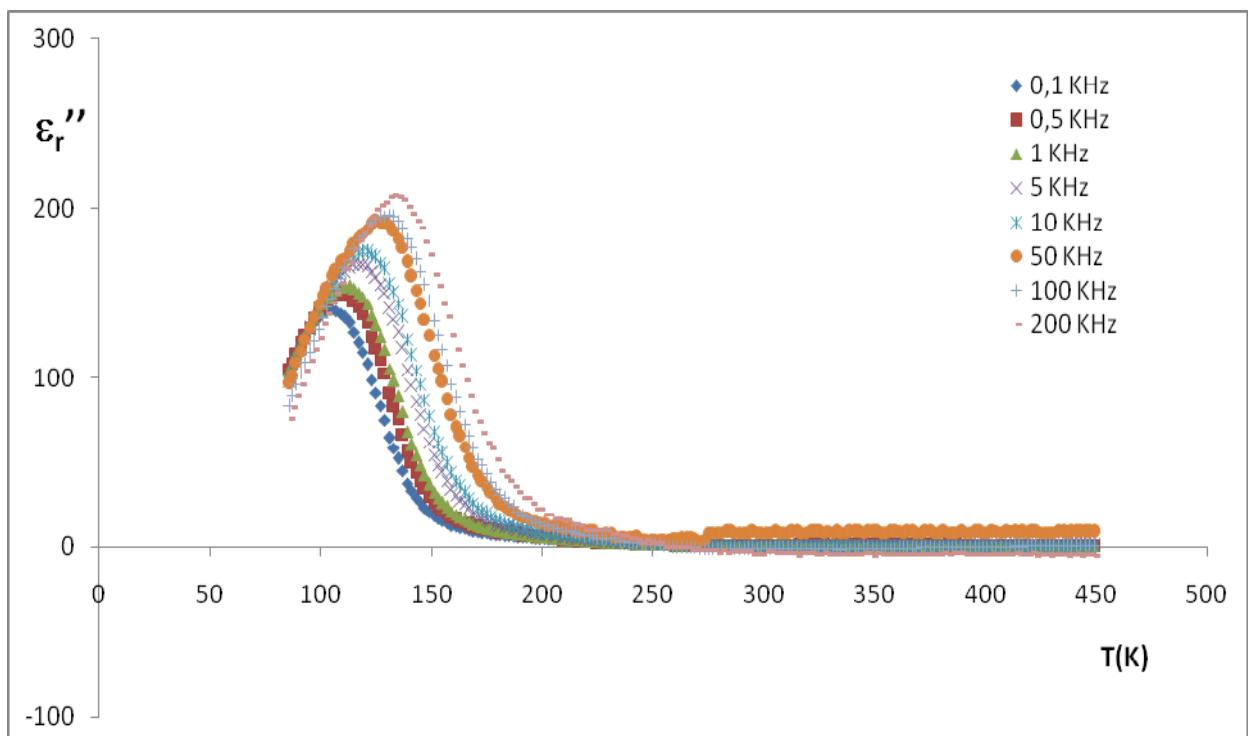
Figure 37 : Variation du paramètre cristallin et du volume de la maille en fonction de la composition pour Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{0,70}Zr_{0,30})O₃

Les mesures diélectriques ont mis en évidence la présence du phénomène relaxeur dans tout le domaine des compositions que nous avons exploré. Nous notons également que le caractère diffus de la transition (caractère relaxeur) s'amplifie principalement avec l'augmentation du taux de substitution en site B (lorsque y croît).

Les figures 38 à 43 illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) dans le cas de céramiques de formules Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y) pour x = 0,025 (a) ; 0,050 (b) et y = 0,25 ; 0,30 et 0,35.

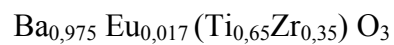


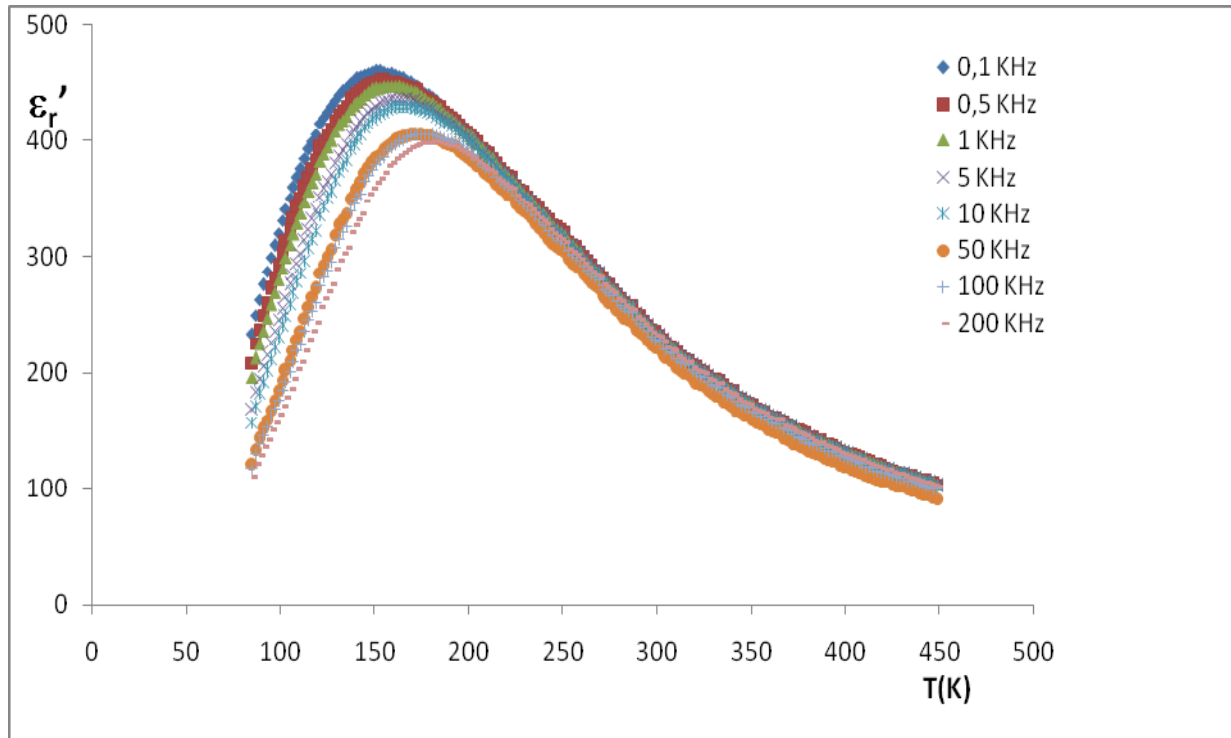
(a)



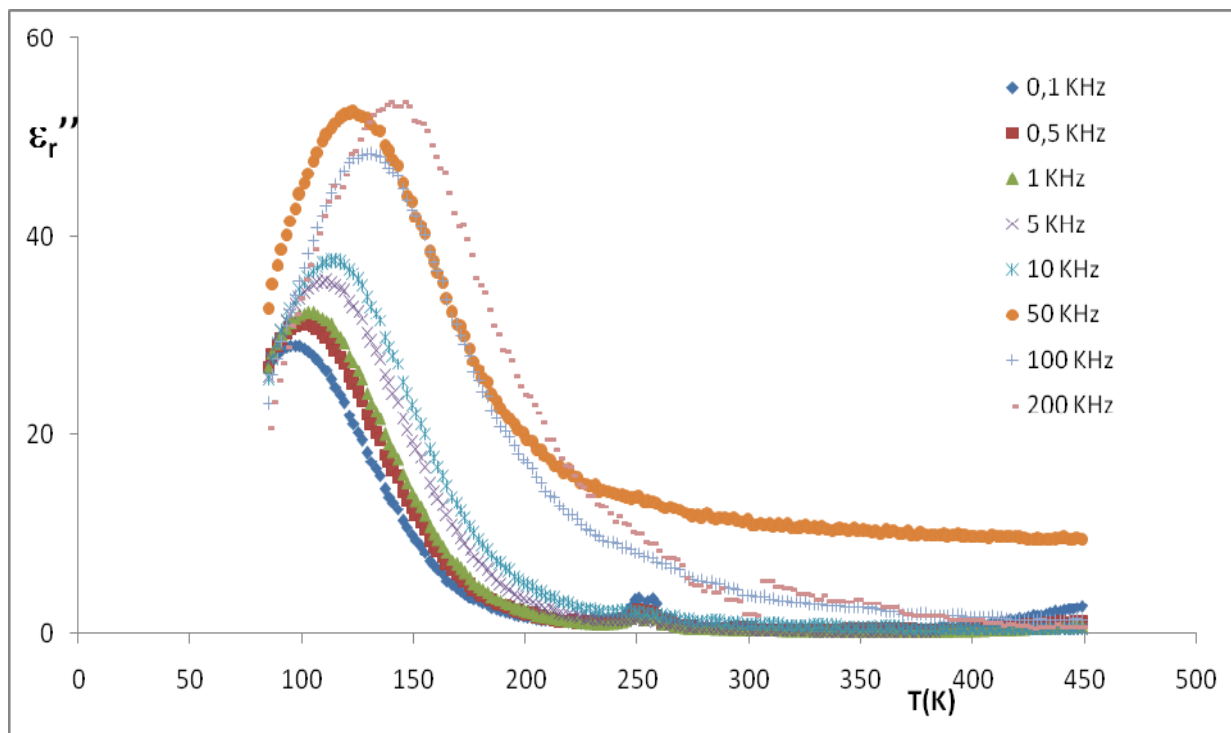
(b)

Figure 38: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



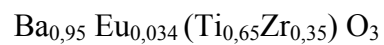


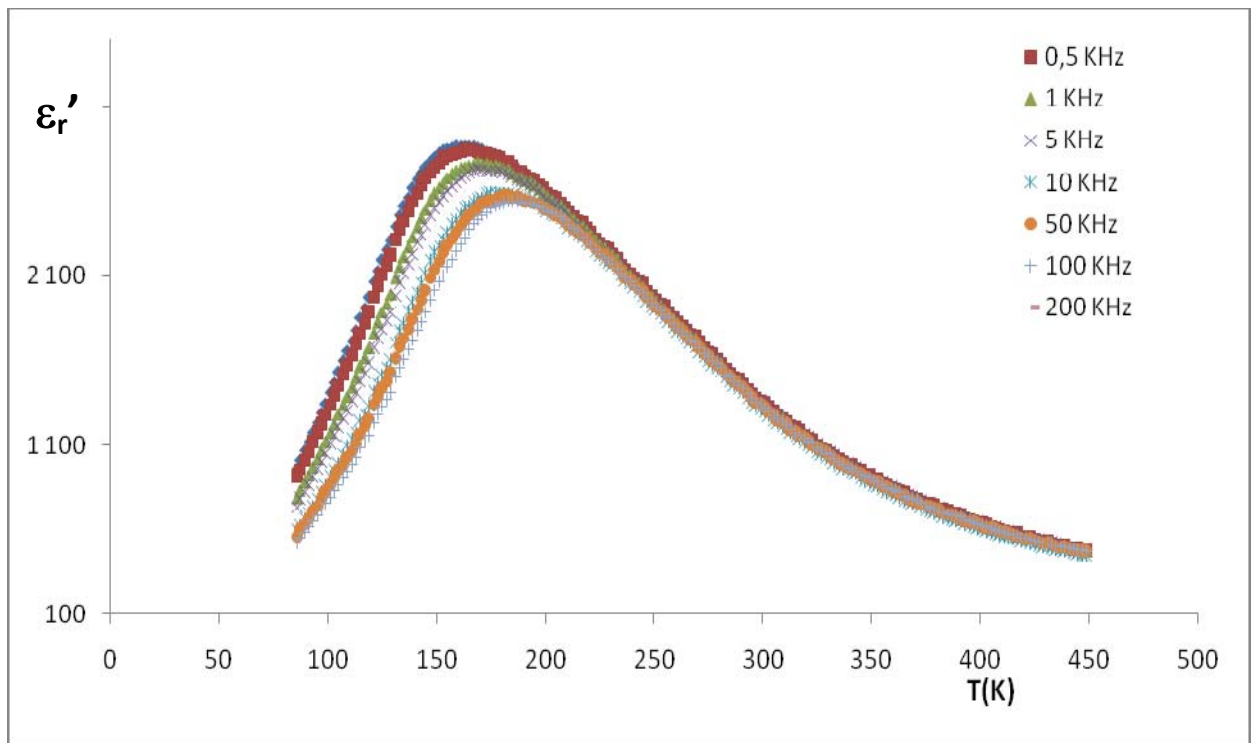
(a)



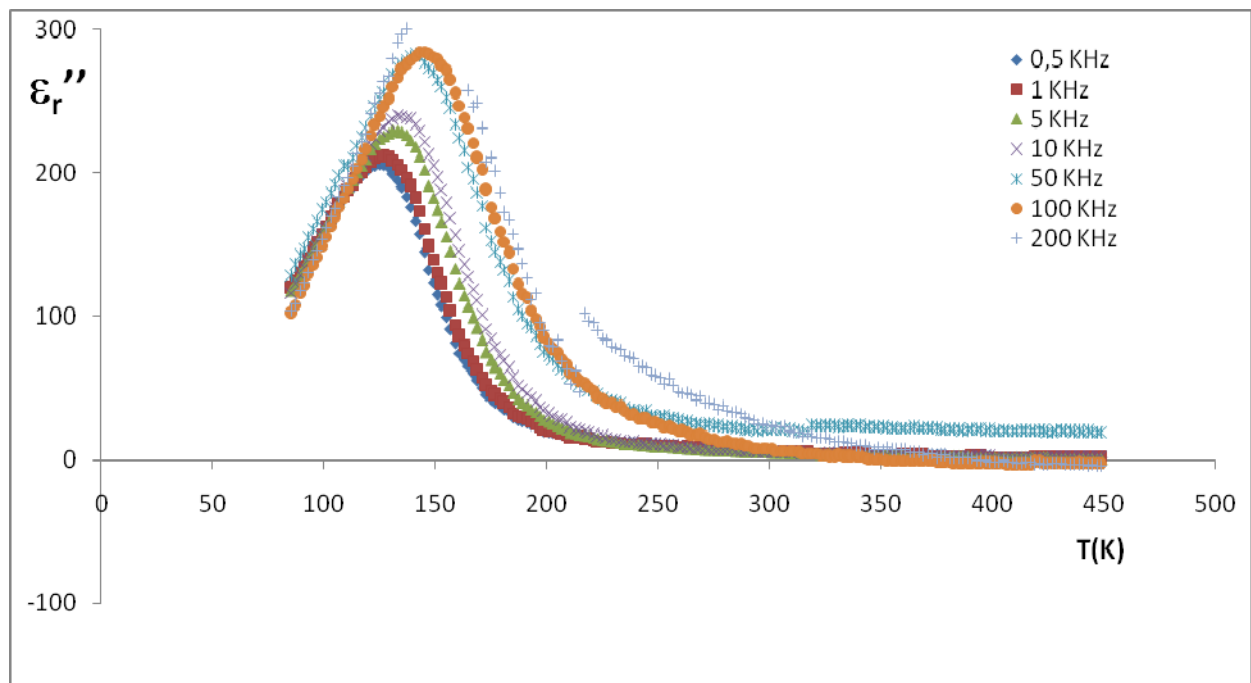
(b)

Figure 39: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



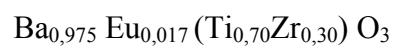


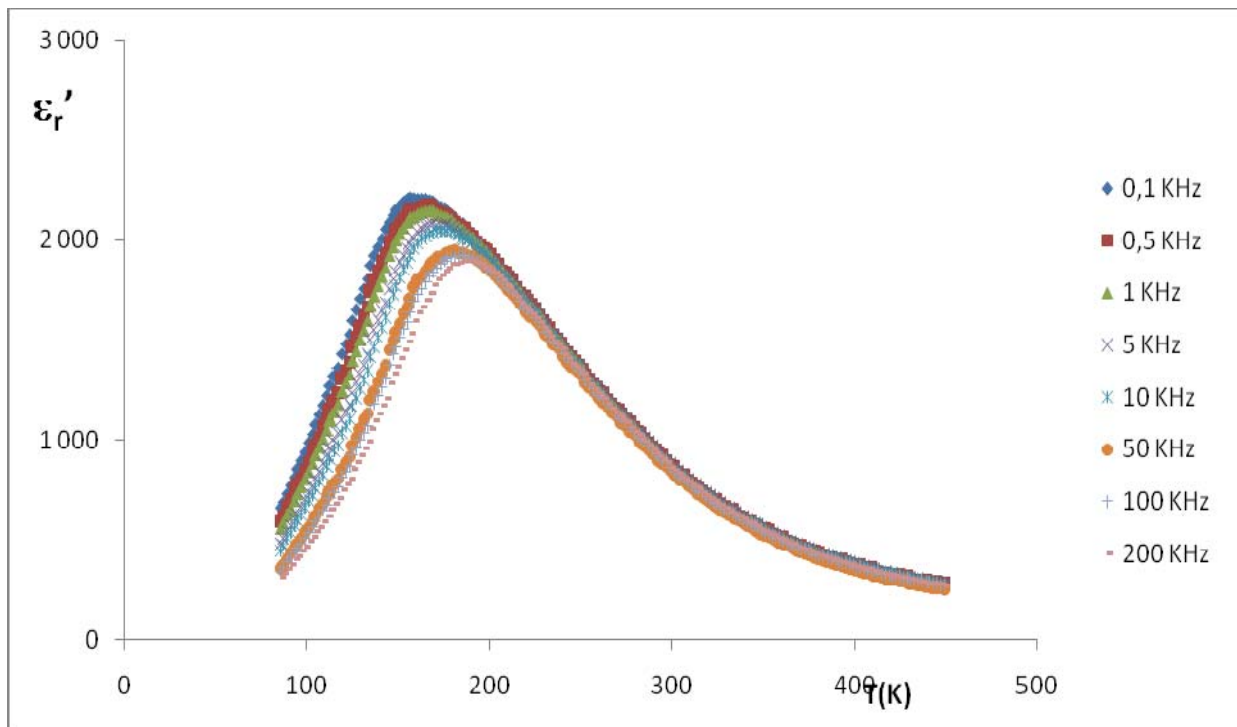
(a)



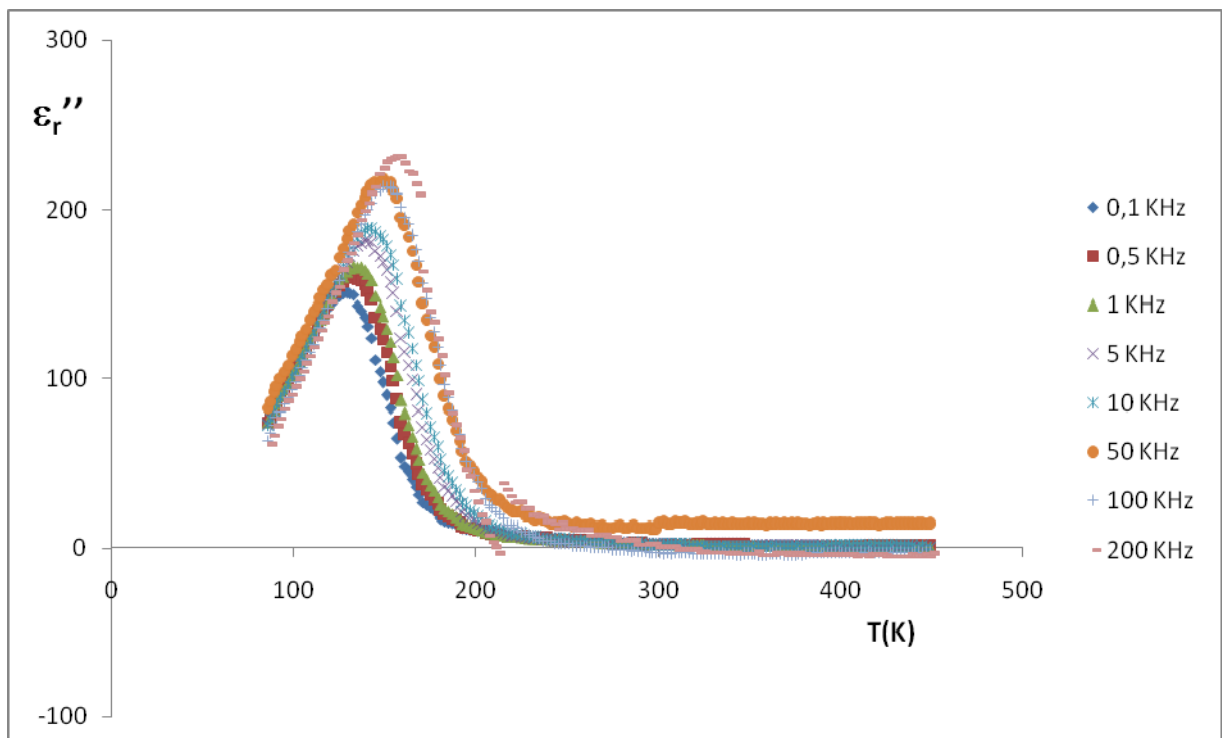
(b)

Figure 40: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



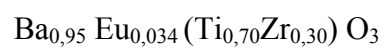


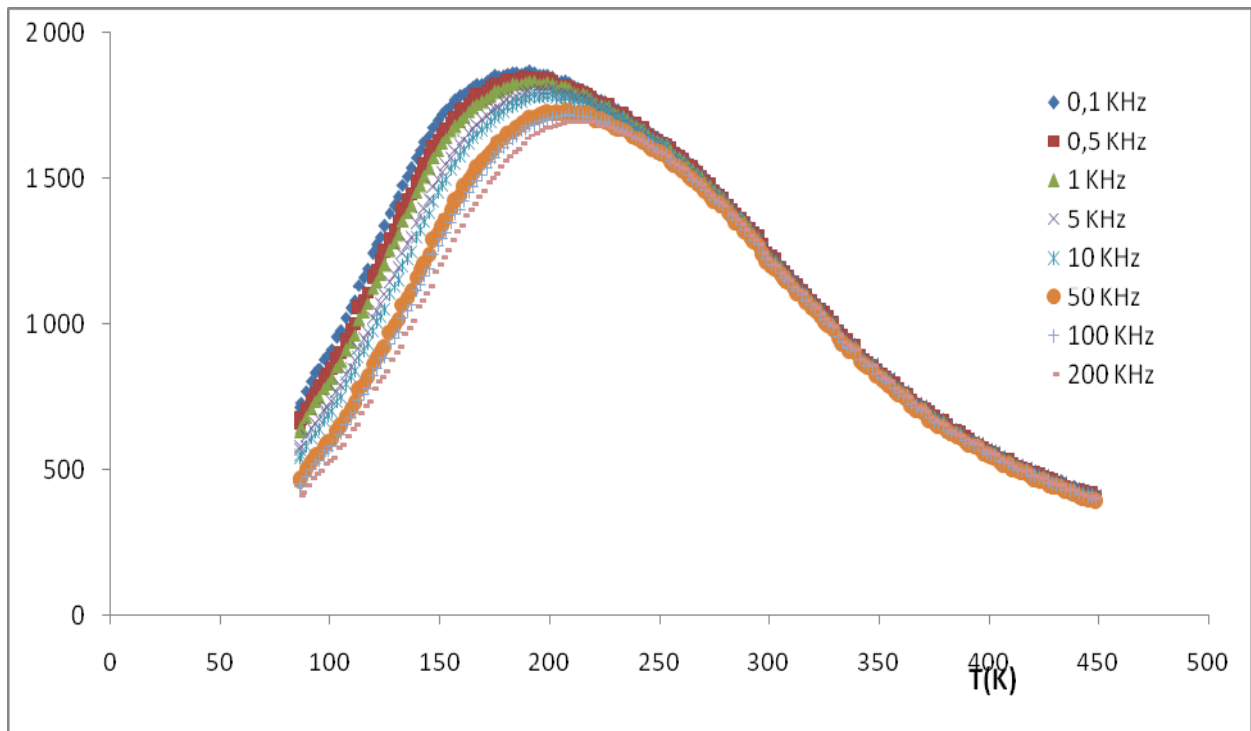
(a)



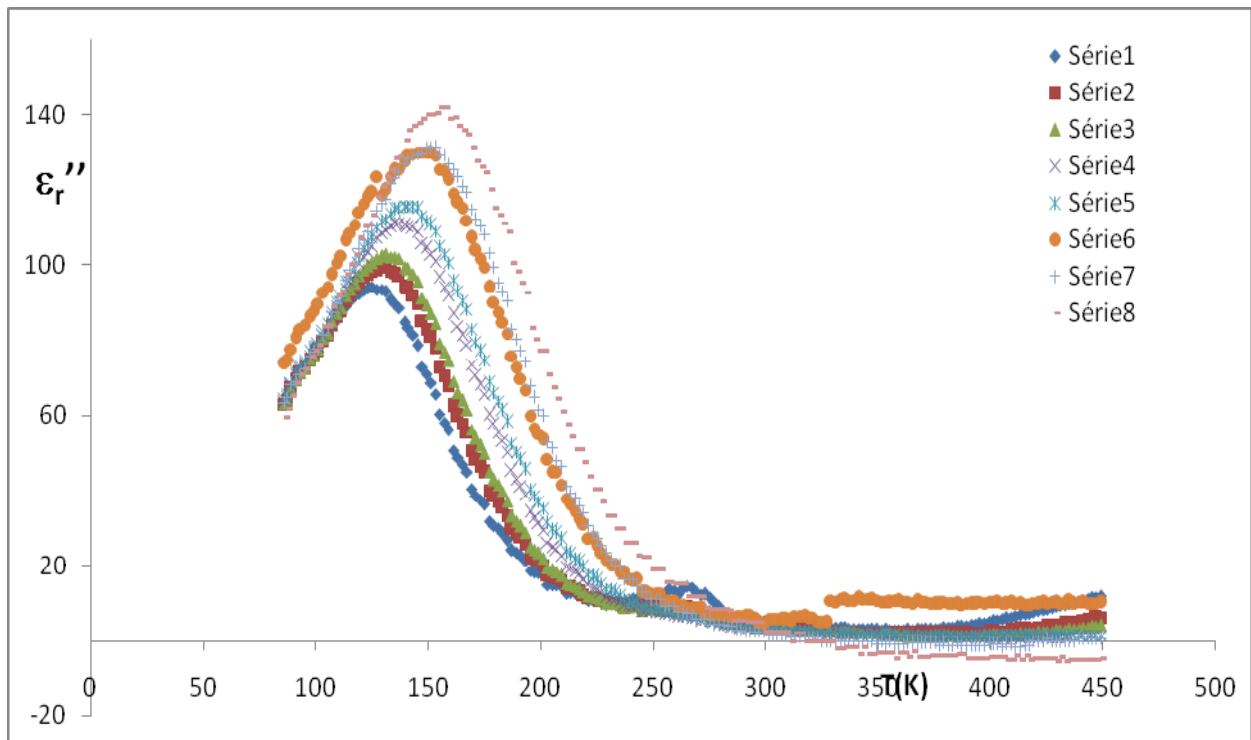
(b)

Figure 41: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition



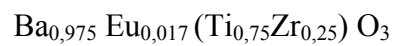


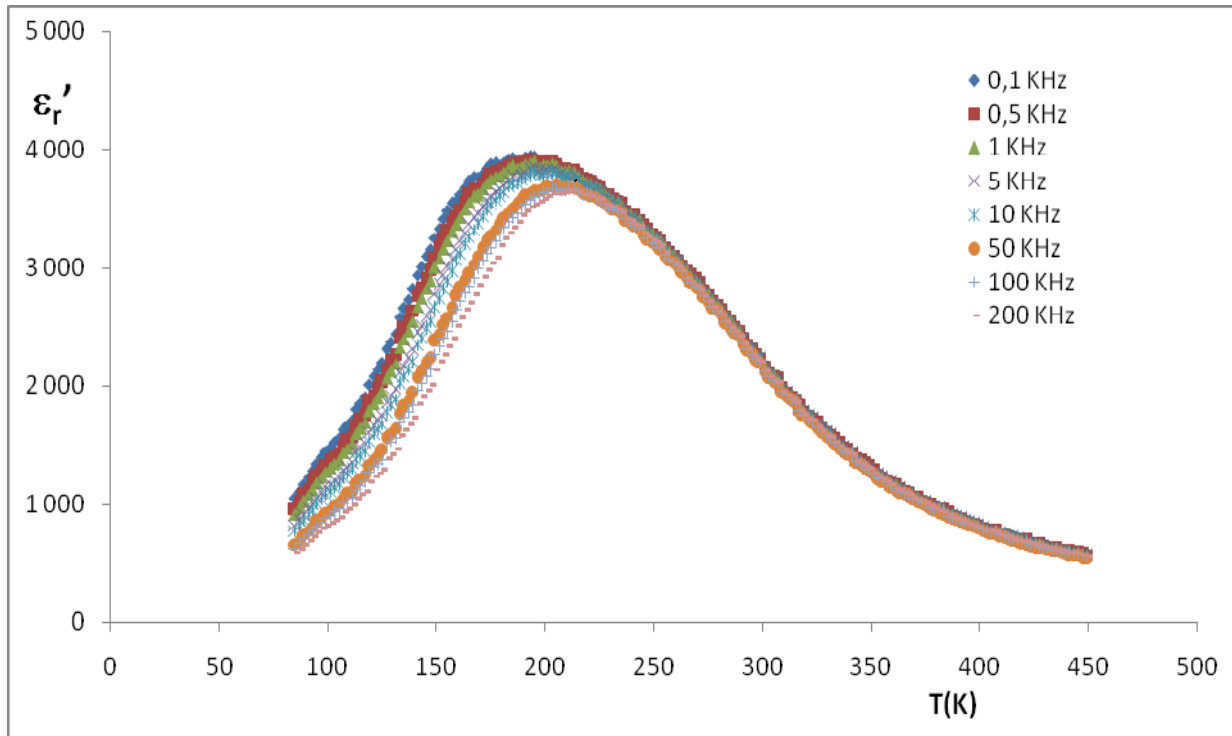
(a)



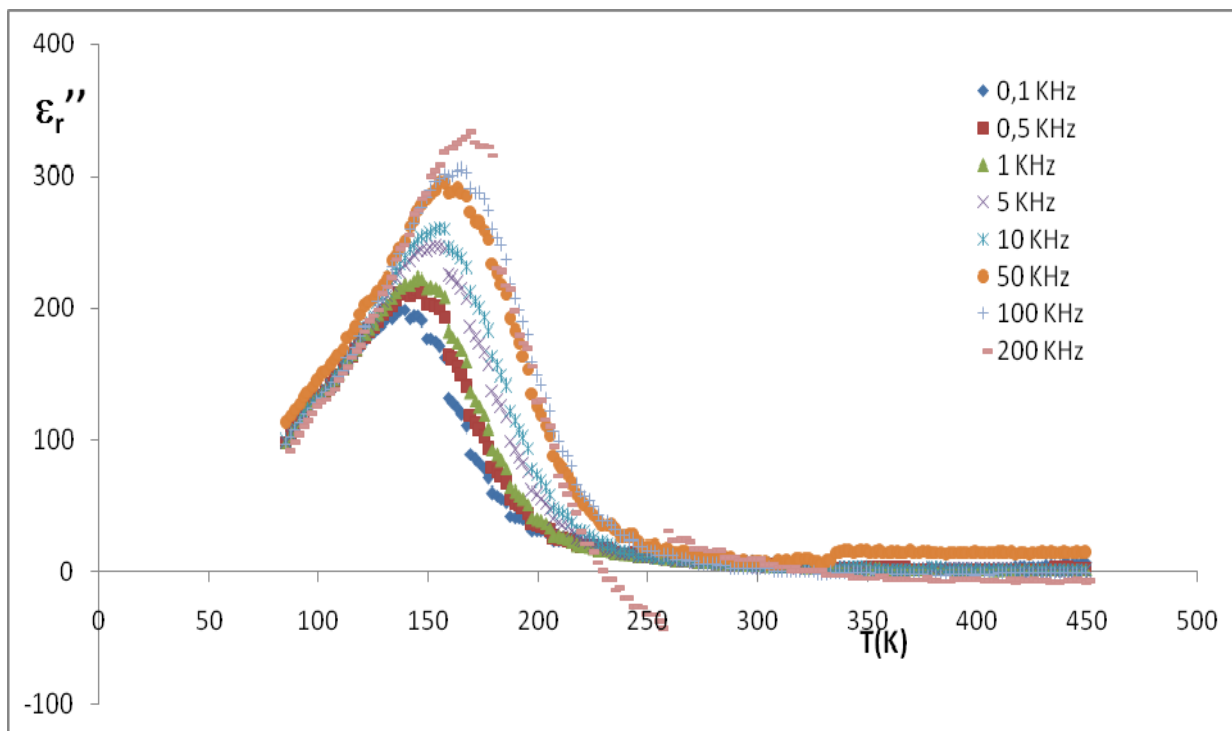
(b)

Figure 42: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition





(a)



(b)

Figure 43: Variation thermique de ϵ_r' (a) et ϵ_r'' (b) pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,95} \text{Eu}_{0,034} (\text{Ti}_{0,75} \text{Zr}_{0,25}) \text{O}_3$

Le tableau VII regroupe les principaux paramètres caractéristiques des différentes solutions solides explorées. Il ressort que le remplacement de Ti par Zr (y croît) conduit à une diminution de T_m alors que $\Delta\varepsilon_r/\varepsilon_r$ et ΔT_m augmentent. Ceci implique que le caractère diffus de la transition de phase devient de plus en plus prononcé avec la substitution en site B du titane par le zirconium. Par ailleurs, nous n'observons pas une nette modification lors de la substitution de Ba par Eu. Lorsque x augmente de 0,025 à 0,050, T_m demeure pratiquement constant pendant que $\Delta\varepsilon_r/\varepsilon_r$ et ΔT_m augmentent légèrement ou varient de manière irrégulière. Ceci est probablement dû au fait que le domaine de variation de x est faible pour que l'on puisse en tirer une conclusion rigoureuse sur l'évolution des caractéristiques relaxeurs dans ce cas.

Tableau VII: Caractéristiques relaxeurs de quelques céramiques de compositions $Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)$

Compositions	T_m (K) (10^3 Hz)	ΔT_m (K)	$\Delta\varepsilon_r/\varepsilon_r$
$Ba_{0,975} Eu_{0,017} (Ti_{0,75}Zr_{0,25})$	192	15	0,075
$Ba_{0,95} Eu_{0,034} (Ti_{0,75}Zr_{0,25}) O_3$	194	10	0,070
$Ba_{0,975} Eu_{0,017} (Ti_{0,70}Zr_{0,30})$	165	19	0,104
$Ba_{0,95} Eu_{0,034} (Ti_{0,70}Zr_{0,30}) O_3$	166	24	0,131
$Ba_{0,975} Eu_{0,017} (Ti_{0,65}Zr_{0,35})$	155	24	0,132
$Ba_{0,95} Eu_{0,034} (Ti_{0,65}Zr_{0,35}) O_3$	157	26	0,117

$$\Delta T_m = T_{m(10^5 \text{ Hz})} - T_{m(10^2 \text{ Hz})}$$

$$\Delta\varepsilon_r/\varepsilon_r = (\varepsilon_r(10^2 \text{ Hz}) - \varepsilon_r(10^5 \text{ Hz})) / \varepsilon_{r\text{max}}(10^2 \text{ Hz})$$

Comparativement aux caractéristiques relaxeurs de quelques céramiques de compositions $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ (Tab.V), les températures du maximum de permittivité (T_m) et les paramètres caractéristiques de la dispersion en fréquences ($\Delta\varepsilon'_r/\varepsilon'_r$) sont plus basses. En revanche, la transition de phase est plus diffuse et par conséquent les variations de températures ΔT_m sont plus élevées dans le cas des matériaux $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_{2x/3}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$.

Ce résultat est attribué certainement à une hétérogénéité de composition responsable de l'effet relaxeur. Cette hétérogénéité de composition est due à l'existence de régions polaires de charges différentes à l'échelle nanométriques. Cette théorie a été bien développée pour expliquer le phénomène au sein du composé relaxeur prototype $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) : dans ce cas, on a montré par microscopie électronique haute résolution que le réseau cristallin du PMN est constitué en outre de régions riches en Magnésium (PbMgO_3)²⁻ ou riches en Niobium (PbNbO_3)⁺. Ceci conduit à un ordre local, à courte distance, impliquant la présence de régions polaires différentes au sein du matériau. C'est la présence de ces régions hétérogènes qui engendrent une dispersion en fréquence : on observe alors qu'à chaque composition correspond une température de transition pour laquelle les matériaux transitent de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

D'autre part, la valeur de T_m augmente lorsque la fréquence croît et l'évolution de $1/\varepsilon'_r$ met en évidence un écart important par rapport à la loi de Curie-Weiss. Ce comportement est de type ferroélectrique relaxeur. A titre d'exemple, les figures 44 et 45 illustrent ce comportement dans le cas des céramiques de compositions $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ respectivement.

Les valeurs de $(T_{\text{dév}}-T_m)$, montrent que le caractère diffus de la transition de phase évolue plus rapidement lorsque le taux de substitution en site B croît. En effet, ces valeurs sont de l'ordre de 205 pour $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$ (Fig. 44) et voisines de 180 pour $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ (Fig. 45).

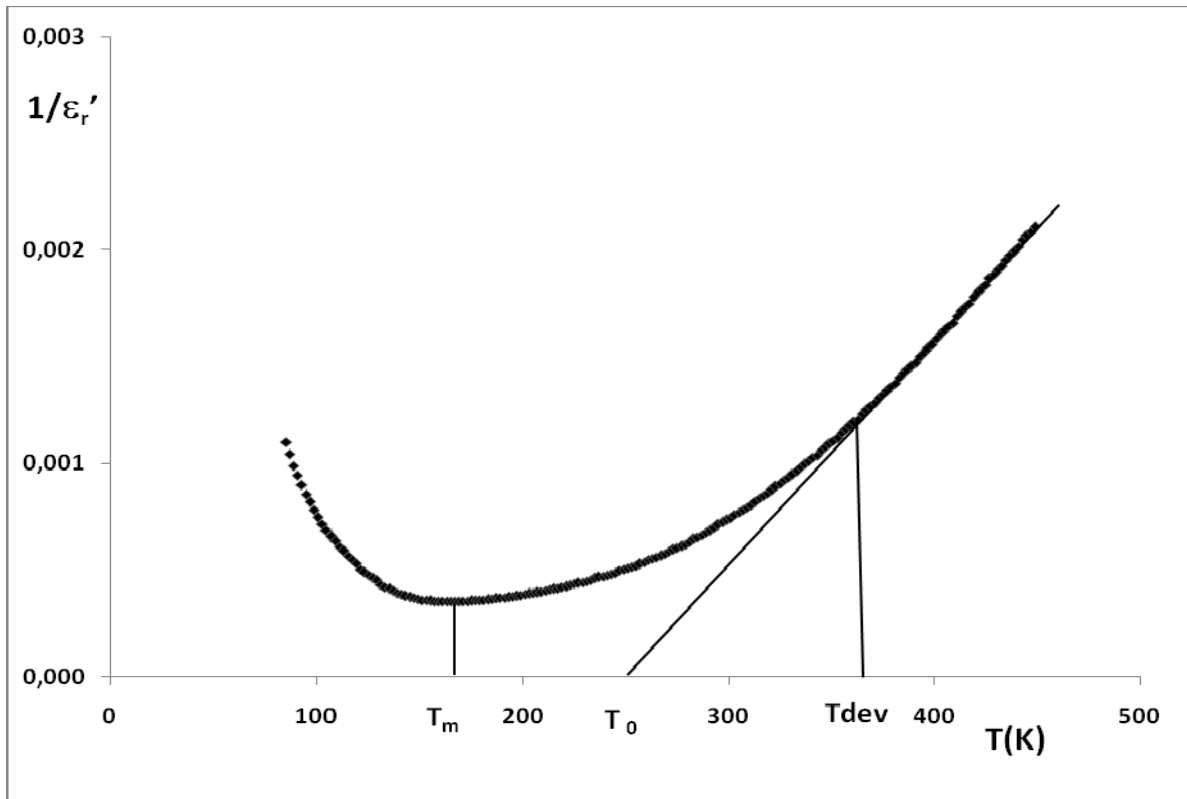


Figure 44: Variation thermique $1/\epsilon_r'$ à 1 KHz pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})\text{O}_3$

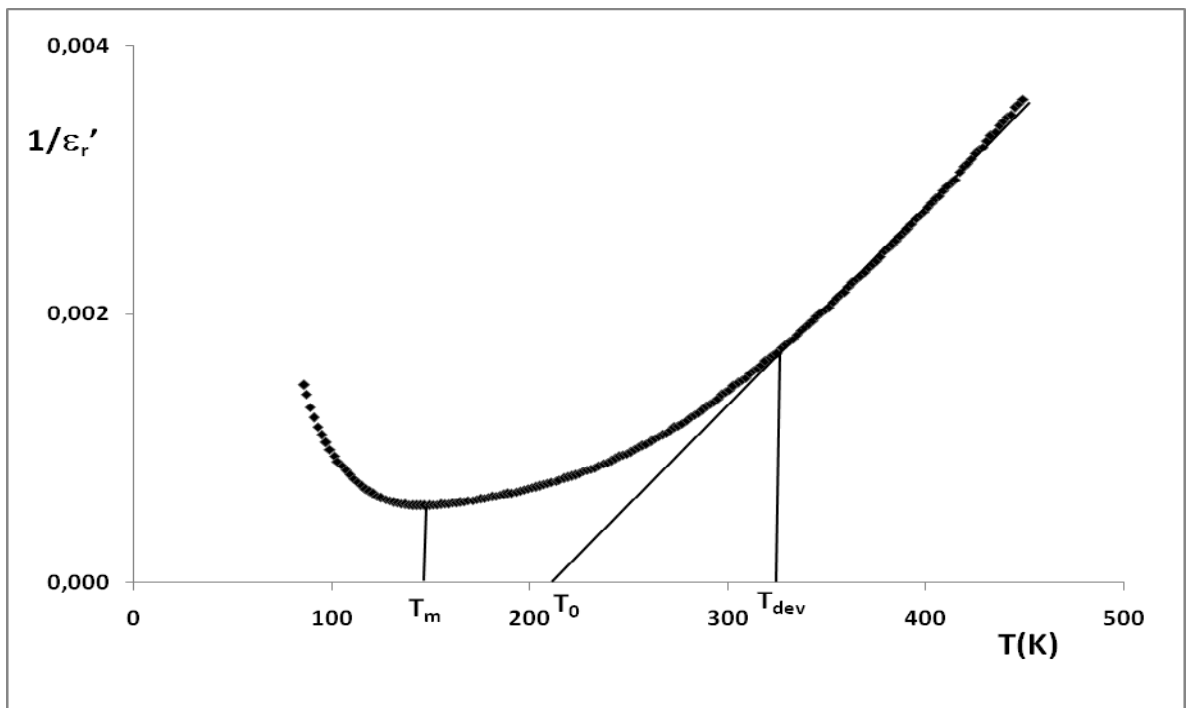


Figure 45: Variation thermique $1/\epsilon_r'$ à 1 KHz pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,975}\text{Eu}_{0,017}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$

Enfin, La description du comportement ferroélectrique relaxeur au sein des composés que nous avons étudiés, peut être faite sur la base du modèle des verres dipolaires [67]. Dans ce modèle théorique, nous avons utilisé la relation de Vogel-Fulcher pour modéliser l'évolution de la température du maximum de permittivité T_m en fonction de la fréquence :

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{k(T_m - T_g)}$$

Pour les composés $Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$, le déplacement de T_m obéit à cette loi, comme indiqué sur la figure 46 qui représente l'évolution de $\log f$ en fonction de T_m pour $x = 0,025$ et $y = 0,35$. Cette relation permet également de déterminer les énergies d'activations, les fréquences de relaxation ainsi que les températures de Vogel-Fulcher correspondantes. En effet, ce modèle confirme le caractère relaxeur et les paramètres obtenus ($E_a = 0,48$ e.V, $T_{VF} = 148$ K, $f_0 = 10^8$ Hz) sont en bon accord avec celles indiquées dans le cas des matériaux ferroélectriques relaxeurs. Ces caractéristiques montrent que le comportement relaxeur dans ces compositions peut être décrit par le modèle des verres dipolaires et donc être corrélé à l'existence de nanorégions polaires.

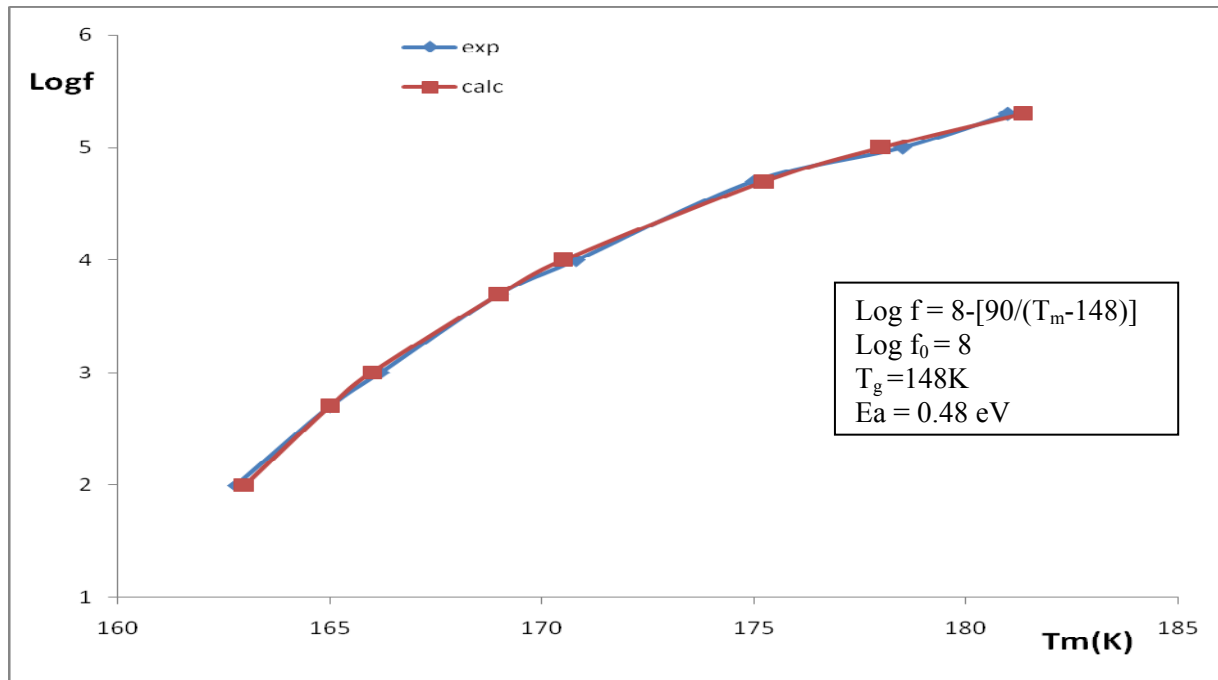


Figure 46: Evolution de $\text{Log } f$ en fonction T_m pour la composition $Ba_{0,975}Eu_{0,017}(Ti_{0,7}Zr_{0,3}) O_3$

**Conclusions
et
Perspectives**

- Au cours de ce travail, nous avons préparé par voie solide, diverses compositions dérivées de BaTiO_3 de formules $\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_x\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ et $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ ($\text{A}' =$ alcalino-terreux ou terres rares; $\text{B}' =$ éléments de transition). Les céramiques correspondantes ont été élaborées par frittage à haute température. Cette étude a été menée en opérant par des substitutions homovalentes et/ou hétérovalentes en site octaédrique (B) et/ou dodécaédrique (A) de la pérovskite BaTiO_3

- L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante a permis de contrôler la pureté des différentes solutions solides et de limiter leurs domaines d'existence. A température ambiante, toutes les réflexions apparaissant dans les diffractogrammes s'indexent par isotypie à BaTiO_3 . Toutefois, il est à noter que :

- les réflexions relatives aux phases présentant un comportement ferroélectrique classique s'indexent dans la symétrie quadratique
- les réflexions relatives aux phases présentant un comportement ferroélectrique relaxeur s'indexent dans la symétrie cubique

En effet, la symétrie cubique observée est caractéristique des ferroélectriques relaxeurs dont les structures cristallines des phases haute température et basse température sont indiscernables par DRX classique.

- L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de s'assurer de l'homogénéité et de la conformité de la composition chimique des phases obtenues. Cette étude a permis également de sélectionner les conditions optimales de frittage.

- L'étude diélectrique réalisée dans un large domaine de température et de fréquence a mis en évidence :

- un comportement ferroélectrique classique pour les compositions proche de BaTiO_3 et dans la plupart des substitutions homovalentes en site dodécaédrique ($\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_x\text{TiO}_3$)
- un comportement est exclusivement de type ferroélectrique relaxeur pour les solutions solides issues des substitutions hétérovalentes en site A ($\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_{2x/3}\text{TiO}_3$) et des substitutions mixtes en site A et B ($\text{Ba}_{1-x}\text{A}'_x(\text{Ti}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$: $\text{A}' = \text{Y, La, Bi, Eu}$; $\text{B}' = \text{Zr}$).

- Les caractéristiques diélectriques ont été déterminées puis reliées à la nature et à la taille des cations substitués. Le comportement ferroélectrique relaxeur pour certains composés que nous avons préparés a été examiné sur la base de la relation de Vogel-Fulcher. Nous avons utilisé cette relation pour modéliser l'évolution de la température du maximum de permittivité T_m en fonction de la fréquence. Les énergies d'activations, les fréquences de relaxation ainsi que les températures de Vogel-Fulcher correspondantes ont été déterminées. Ces caractéristiques montrent que le comportement relaxeur dans ces compositions peut être décrit par le modèle des verres dipolaires et donc être corrélé à l'existence de nanorégions polaires.

- Toutes les compositions étudiées présentent un intérêt du fait que les céramiques correspondantes possèdent des propriétés ferroélectriques classique et relaxeur. En outre, ces compositions préservent l'environnement et par conséquent pourraient remplacer les matériaux à base de plomb actuellement utilisés dans divers appareillages électroniques. Cependant, ces composés ont des températures T_m relativement basses.

- En perspective, les études que nous prévoyons s'orienteront vers l'obtention de diélectriques de forte permittivité, pouvant être frittées à basse température, présentant des températures T_m voisines de l'ambiante et des caractéristiques relaxeurs optimales. De tels matériaux seraient très intéressants sur le plan des applications. Pour cela, nous nous sommes fixés pour le travail futur les objectifs suivants:

- améliorer les conditions de frittage
- élaborer des céramiques dans lesquelles interviennent des substitutions couplées favorables à l'obtention de valeurs élevées de T_m ,
- faire des investigations à l'aide de méthodes locales (EXAFS, Diffusion Raman...) qui permettraient de confirmer la présence de domaines polaires dans la phase paraélectrique.

ANNEXE : CALCUL D’AFFINEMENT DE PARAMETRES CRISTALLINS

Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05	Frein sur les angles: 0,5
Précision : 0,05 Å	Nombre de cycles : 50
Système : Quadratique	Nombre de raies : 14
Paramètres de départ : a = 3.9771 c = 3.9883	Nom du composé : Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO₃

H K L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
0 0 1	4.0059	3.9955	-10.4473 10-3	.700	11.086	-.029
1 0 0	3.9862	3.9856	-.6027 10-3	.800	11.142	-.002
1 0 1	2.8256	2.8305	4.9055 10-3	.900	15.819	.028
1 1 0	2.8187	2.8208	2.0826 10-3	1.000	15.859	.012
1 1 1	2.3052	2.3090	3.7868 10-3	1.000	19.521	.033
2 0 0	1.9931	1.9955	2.3394 10-3	1.000	22.735	.028
2 0 1	1.7845	1.7834	-1.0694 10-3	1.000	25.573	-.016
2 1 1	1.6287	1.6319	3.1776 10-3	1.000	28.225	.060
2 0 2	1.4128	1.4129	.0899 10-3	1.000	33.039	.002
2 2 0	1.4094	1.4096	.2642 10-3	1.000	33.131	.007
2 1 2	1.3317	1.3310	-.6680 10-3	1.000	35.341	-.020
2 2 1	1.3295	1.3292	-.2847 10-3	1.000	35.408	-.009
3 1 0	1.2606	1.2600	-.5322 10-3	1.000	37.666	-.019
3 1 1	1.2024	1.2023	-.0910 10-3	1.000	39.837	-.004

Numéro du cycle = 50	Somme des (Do-Dc)/Dc = .01207
Nombre de raies = 14	(Do-Dc)/(Dc*NP) = .86232E-03
a = 3.98625 (+/- .00095)	c = 4.00593 (+/- .00115)

.Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux

	+ +50
	I
	+ +40
	I
	+ +30
	I
	+ +20
	I
	+ +10
	I
* * *	I
-----**--*-*-----*	+ 0 Do-Dc
	I
	+ -10
	I
	+ -20
	I
	+ -30
	I
	+ -40
	I
	+ -50

Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05	Frein sur les angles: 0,5
Précision : 0,05 Å	Nombre de cycles : 50
Système : Quadratique	Nombre de raies : 12
Paramètres de départ : a = 3.9771 c = 3.9883	Nom du composé : Ba_{0,80}Sr_{0,20}TiO₃

H K L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
0 0 1	4.0335	4.0277	-5.8002 10 ⁻³	.700	11.009	-.016
1 0 1	2.8382	2.8414	3.1738 10 ⁻³	.800	15.747	.018
1 1 0	2.8245	2.8267	2.1617 10 ⁻³	.900	15.826	.012
1 1 1	2.3137	2.3098	-3.8586 10 ⁻³	1.000	19.447	-.034
2 0 0	1.9973	1.9960	-1.2500 10 ⁻³	1.000	22.685	-.015
2 0 1	1.7898	1.7834	-6.4424 10 ⁻³	1.000	25.491	-.099
1 1 2	1.6413	1.6307	-10.6106 10 ⁻³	1.000	27.989	-.198
2 1 1	1.6334	1.6277	-5.6695 10 ⁻³	1.000	28.138	-.107
2 2 0	1.4123	1.4109	-1.3691 10 ⁻³	1.000	33.053	-.036
2 2 1	1.3329	1.3303	-2.6259 10 ⁻³	1.000	35.302	-.080
3 1 0	1.2632	1.2618	-1.3717 10 ⁻³	1.000	37.575	-.048
3 1 1	1.2054	1.2039	-1.5421 10 ⁻³	1.000	39.718	-.061

Numéro du cycle = 23	Somme des (Do-Dc)/Dc = .01705
Nombre de raies = 12	(Do-Dc)/(Dc*NP) = .14205E-02
a = 3.99005 (+/- .00171)	c = 4.00578 (+/- .00201)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

		+ +50
		I
		+ +40
		I
		+ +30
		I
		+ +20
		I
	*	+ +10
	*	I
	*	I
***	*-*	+ 0 Do-Dc
**		I
		+ -10
		I
		+ -20
		I
		+ -30
		I
		+ -40
		I
		+ -50

ANNEXE : CALCUL D’AFFINEMENT DE PARAMETRES CRISTALLINS

 Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05
 Précision : 0,05 Å
 Système : Quadratique
 Paramètres de départ : a = 3.9771 c = 3.9883
 Frein sur les angles: 0,5
 Nombre de cycles : 50
 Nombre de raies : 11
 Nom du composé : **Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO₃**

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
1	0	0	3.9906	3.9917	1.1470 10 ⁻³	.700	11.129	.003
1	0	1	2.8350	2.8234	-11.5311 10 ⁻³	.800	15.766	-.066
1	1	0	2.8218	2.8186	-3.1426 10 ⁻³	.900	15.842	-.018
1	1	1	2.3111	2.3076	-3.5164 10 ⁻³	1.000	19.469	-.031
0	0	2	2.0141	2.0108	-3.2632 10 ⁻³	1.000	22.485	-.038
2	0	0	1.9953	1.9945	-.8034 10 ⁻³	1.000	22.709	-.010
1	0	2	1.7981	1.7990	.8947 10 ⁻³	1.000	25.366	.014
2	0	1	1.7880	1.7879	-.0426 10 ⁻³	1.000	25.519	-.001
2	1	0	1.7846	1.7835	-1.1278 10 ⁻³	1.000	25.570	-.017
1	1	2	1.6393	1.6372	-2.1504 10 ⁻³	1.000	28.026	-.040
2	1	1	1.6317	1.6297	-2.0084 10 ⁻³	1.000	28.169	-.038
2	0	2	1.4175	1.4177	.2322 10 ⁻³	1.000	32.916	.006
2	2	0	1.4109	1.4103	-.5803 10 ⁻³	1.000	33.090	-.015

Numéro du cycle = 50 Somme des (Do-Dc)/Dc = .01325
 Nombre de raies = 13 (Do-Dc)/(Dc*NP) = .10194E-02

a = 3.99058 (+/- .00117) c = 4.02821 (+/- .00145)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

+ +50
 I
 + +40
 I
 + +30
 I
 + +20
 I
 + +10
 I

-----**_**_*-----*----- + 0 Do-Dc

* * * I
 * + -10
 I
 + -20
 I
 + -30
 I
 + -40
 I
 + -50

ANNEXE : CALCUL D’AFFINEMENT DE PARAMETRES CRISTALLINS

Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05	Frein sur les angles: 0,5
Précision : 0,05 Å	Nombre de cycles : 50
Système : Cubique	Nombre de raies : 9
Paramètres de départ : a = 4.01190	Nom du composé: Ba(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
1	0	0	4.0657	4.0604	-5.2948 10-3	.700	10.921	-.014
1	1	0	2.8749	2.8772	2.2938 10-3	.800	15.541	.013
2	0	0	2.0329	2.0326	-.2925 10-3	1.000	22.266	-.003
2	1	0	1.8183	1.8195	1.1995 10-3	1.000	25.064	.018
2	1	1	1.6598	1.6594	-.4628 10-3	1.000	27.650	-.008
2	2	0	1.4375	1.4373	-.1925 10-3	1.000	32.403	-.005
2	2	1	1.3552	1.3552	-.0184 10-3	1.000	34.637	-.001
3	1	0	1.2857	1.2862	.5003 10-3	1.000	36.806	.017
3	1	1	1.2259	1.2262	.3102 10-3	1.000	38.929	.012

Numéro du cycle = 48 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00397
 Nombre de raies = 9 (Do-Dc)/(Dc*NP) = .44088E-03
a = 4.06574 (+/- .00060)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

	+ +50	
	I	
	+ +40	
	I	
	+ +30	
	I	
	+ +20	
	I	
	+ +10	
	I	
-----*****_*_*_-----*	+ 0 Do-Dc	
	I	
	+ -10	
	I	
	+ -20	
	I	
	+ -30	
	I	
	+ -40	
	I	
	+ -50	

Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05	Frein sur les angles: 0,5
Précision : 0,05 Å	Nombre de cycles : 50
Système : Cubique	Nombre de raies : 9
Paramètres de départ : a = 4.01190	Nom du composé: Ba(Ti_{0,70}Zr_{0,30})O₃

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
1	0	0	4.0349	4.0210	-13.9208 10-3	.700	11.006	-.039
1	1	0	2.8531	2.8545	1.3897 10-3	.800	15.663	.008
1	1	1	2.3295	2.3348	5.2497 10-3	.900	19.309	.045
2	1	0	1.8045	1.8097	5.2594 10-3	1.000	25.270	.079
2	1	1	1.6472	1.6535	6.3074 10-3	1.000	27.880	.116
2	2	0	1.4265	1.4330	6.4920 10-3	1.000	32.681	.166
2	2	1	1.3450	1.3514	6.4132 10-3	1.000	34.940	.190
3	1	0	1.2759	1.2625	-13.4194 10-3	1.000	37.135	-.463
3	1	1	1.2166	1.2229	6.3505 10-3	1.000	39.284	.243

Numéro du cycle = 50	Somme des (Do-Dc)/Dc = .03803
Nombre de raies = 9	(Do-Dc)/(Dc*NP) = .42257E-02
	a = 4.03488 (+/- .00568)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

		+ +50
		I
		+ +40
		I
		+ +30
		I
		+ +20
		I
		+ +10
		I
***** *		
		I
		+ 0 Do-Dc
		I
		+ -10
*	*	I
		+ -20
		I
		+ -30
		I
		+ -40
		I
		+ -50

Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05	Frein sur les angles: 0,5
Précision : 0,05 Å	Nombre de cycles : 50
Système : Cubique	Nombre de raies : 9
Paramètres de départ : a = 4.01190	Nom du composé: Ba(Ti_{0,75}Zr_{0,25})O₃

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
1	1	0	2.8388	2.7952	-43.6323 10-3	.600	15.744	-.252
1	1	1	2.3179	2.2828	-35.0606 10-3	.700	19.410	-.310
2	1	0	1.7954	1.7882	-7.1912 10-3	1.000	25.405	-.109
2	1	1	1.6390	1.6152	-23.8304 10-3	1.000	28.032	-.451
2	2	0	1.4194	1.4531	33.7068 10-3	1.000	32.866	.855
3	1	0	1.2696	1.2511	-18.5049 10-3	1.000	37.353	-.650
3	1	1	1.2105	1.2334	22.9644 10-3	1.000	39.520	.874

Numéro du cycle = 2 Somme des (Do-Dc)/Dc = .10621
 Nombre de raies = 7 (Do-Dc)/(Dc*NP) = .15173E-01
a = 4.01472 (+/- .02030)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

		+ +50	
		I	
		+ +40	
	*	I	
		+ +30	
	*	I	
		+ +20	
		I	
		+ +10	
		I	
		+ 0 Do-Dc	
	*	I	
		+ -10	
		I	
	*	+ -20	
	*	I	
		+ -30	
	*	I	
		+ -40	
	*	I	
		+ -50	

 Frein sur A, B, C, et 2θ : 0,05 Frein sur les angles: 0,5
 Précision : 0,05 Å Nombre de cycles : 50
 Système : Cubique Nombre de raies : 10
 Paramètres de départ : a = 4.01190 Nom du composé: **Ba_{0,975}Eu_{0,017}(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O₃**

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2θ	Δ2θ
1	0	0	4.0641	4.0641	.0129 10-3	.700	10.926	.000
1	1	0	2.8737	2.8790	5.2605 10-3	.800	15.548	.029
1	1	1	2.3464	2.3470	.5538 10-3	.900	19.164	.005
2	0	0	2.0320	2.0304	-1.6103 10-3	1.000	22.276	-.019
2	1	0	1.8175	1.8161	-1.3924 10-3	1.000	25.075	-.021
2	1	1	1.6592	1.6589	-.2409 10-3	1.000	27.662	-.004
2	2	0	1.4369	1.4367	-.2166 10-3	1.000	32.417	-.005
2	2	1	1.3547	1.3546	-.1284 10-3	1.000	34.653	-.004
3	1	0	1.2852	1.2855	.3194 10-3	1.000	36.824	.011
3	1	1	1.2254	1.2254	.0700 10-3	1.000	38.948	.003

Numéro du cycle = 90 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00432
 Nombre de raies = 10 (Do-Dc)/(Dc*NP) = .43228E-03
a = 4.06409 (+/- .00056)

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.

+ +50
 I
 + +40
 I
 + +30
 I
 + +20
 I
 + +10
 I
 *
 -----*****_*_*_*_*-----*----- + 0 Do-Dc
 I
 + -10
 I
 + -20
 I
 + -30
 I
 + -40
 I
 + -50

BIBLIOGRAPHIE

- 1- L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 151, 305 (1994)
- 2- K. Uchino, *Ferroelectrics*, 151, 312 (1994)
- 3- G. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Japan* 28, 26 (1970).
- 4- Landolt-Börnstein III, A6, Springer-Verlag Berlin (1981)
- 5- J. Ravez, *Rev. Chim. Miner.*, 23, 460 (1986)
- 6- V.V. Lemanov, N.V. Zaitseva, E.P. Smirnova et P.P. Sirniov, *Ferroelectr. Lett.*, 19, 7 (1995)
- 7- V. V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Sirniov and E.A. Tarakanov, *Phys. Rev. B*, 54, 3151(1996)
- 8- N. Yasuda, H.Ohwa et S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 5099 (1996)
- 9- J. Ravez et A. Simon, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t325, série IIb, 481 (1997)
- 10- J. Ravez et A. Simon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34, 1199 (1997)
- 11- J. Ravez et A. Simon, *Phys. Stat. Sol.*159, 517 (1997)
- 12- J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, and J.L. Baptista, *J. Phys. Cond. Matter*, 9, 3081 (1997)
- 13- J. Ravez et A. Simon, *Mater. Lett.* 36, 81 (1998)
- 14- J. Ravez et A. Simon, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, S 955 (1998)
- 15- J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, and J.L. Baptista, *J. Appl. Phys.*, 84[2], 983 (1998)
- 16- J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, and J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [5] 1345 (1999)
- 17- J. Ravez, C. Broustera et A. Simon, *J. Mater. Chem.*, 9, 1609 (1999)
- 18- J. Ravez et A. Simon, *Solid State Sci.* 1, 25 (1999)
- 19- R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon et J. Ravez, *Eur. Phys. J. B* 9, 599 (1999)
- 20- J. Ravez, R.Von der Mühl, A. Simon et P. Sciau, *J. Mater. Chem.*, 9, 28 (1999)
- 21- L. Zhou, P.M. Vilarinho et J.L. Baptista, *J. Eur. Ceram., Soc.*, 19, 2015(1999)
- 22- A. Kerfah, K. Taïbi, A. Guehria-Laïdoudi, A. Simon et J. Ravez, *Mater. Lett.* 42, 189 (2000)
- 23- J. Ravez et A. Simon, *Phys. Status Sol.(a)*, 178, 793 (2000)
- 24- A. Simon et J. Ravez, *Ferroelectrics*, 240, 335 (2000)
- 25- J. Ravez et A Simon, *Solid State Sci.*, 2, 525 (2000)

Bibliographie

- 26- H. Khemakhem, A. Simon, R. Von der Mühl et J. Ravez, *J. Phys. Condens. Matter* 12, 5951 (2000)
- 27- J. Ravez et A. Simon, *Eur. Phys. J. AP* 11, 9 (2000)
- 28- K. Aliouane, M. Hamadene, A. Guehria-Laïdoudi, A. Simon et J. Ravez, *J. Fluor. Chem.*, 105, 71(2000)
- 29- L. Zhou, P.M. Vilarinho et J.L. Baptista, *J. Electroceramics*, 5, 191 (2000)
- 30- L. Zhou, P.M. Vilarinho et J.L. Baptista, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 531(2001)
- 31- J. Ravez et A. Simon, *J. Solid State Chem.* 162, 260 (2001)
- 32- F. Bahri, A. Simon, H. Khemakhem et J. Ravez, *Phys. Status Solid (a)*, 184, 459 (2001)
- 33- R. Von der Mühl, A. Simon, H. Khemakhem et J. Ravez, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26, 127 (2001)
- 34- S. Said et J. P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1333 (2001)
- 35- S. Komine et E. Iguchi, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2043 (2002)
- 36- S. Komine et E. Iguchi, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 8445 (2002)
- 37- F. Bahri, H. Khemakhem, A. Simon, R. Von der Mühl et J. Ravez, *Solid State Sci.*, 5, 1235 (2003)
- 38- F. Bahri, H. Khemakhem, M. Gargouri, A. Simon, R. Von der Mühl et J. Ravez, *Solid State Sci.*, 5, 1235 (2003)
- 39- J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, J.P. Mercurio et K. Konieczny, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1559 (2003)
- 40- J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, *Mater. Sci. Eng.*, B97, 154, (2003)
- 41- J. Qi., L. Li, Y. Wang, Y. Fan and Z. Gui, *Mater chem. Phys.*, 82, 423 (2003).
- 42- Z. Jing, Z. Yu and C. Ang, *J. Mater. Sc.* 38, 1057 (2003)
- 43- A. Simon et J. Ravez, *Solid State Sci.*, 5, 1459 (2004)
- 44- A.N. Salak, M.P. Seabra et V.M. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 216 (2004)
- 45- A N Salak, V.V. Shvartsman, M P Seabra, A L Kholkin et V.M. Ferreira, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 2785 (2004)
- 46- M.P. Seabra, A.N. Salak, V.M. Ferreira, J.L. Ribeiro et L.G. Vieira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2995 (2004)
- 47- J.R. Gomah-Pettry, S. Senda, P. Marchet et J.P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1165 (2004)
- 48- X.G. Tang, K.H. Chew et H.L.W. Chan, *Acta Materialia*, 52, 5177 (2004)
- 49- X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang et H.L.W. Chan, *Solid State Comm.*, 131, 163 (2004)

Bibliographie

- 50- J.R. Gomah-Pettry, A.N. Salak, P. Marchet, V.M. Ferreira et J. P. Mercurio, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 8, 1949 (2004)
- 51- A. Simon, J. Ravez et M. Maglione, *J. Phys. Condens. Matter*, 16, 963 (2004).
- 52- H. Abdelkefi, H. Khemakhem, G. Vélou, J.C. Carru et R.Von der Mühll, *Solid State Sciences*, 6, 1347 (2004)
- 53- C. Boudaya, H. Khemakhem, A. Simon et R.Von der Mühll, *Solid State Sci.*, 6, 7, 625 (2004)
- 54- A. Aydi, H. Khemakhem, C. Boudaya, R. Von der Mühll et A. Simon, *Solid State Sciences*, 6, 333 (2004)
- 55- A. Aydi, H. Khemakhem, C. Boudaya, A. Simon et R. Von der Mühll, *Solid State Sci.*, 7, 249 (2005)
- 56- K. Aliouane, A. Guehria-Laïdoudi, A. Simon et J. Ravez, *Solid State Sciences*, 7, 1324 (2005)
- 57- A Kerfah, K. Taïbi, A. Guehria-Laïdoudi, A. Simon et J. Ravez, *Solid State Sciences*, 8, 613, (2006).
- 58- C. Huiying, Y. Xiaobing, H. Lifang, H. Xinyue, W. Yanhong and B. Guli, *J. rare earths*, 25, 189 (2007)
- 59- S. Anwar, P.R. Sagdeo, N.P. Lala, *Solid State Sc.*, 9, 1054 (2007)
- 60- N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, *Ceramics International* 34, 779 (2008)
- 61- T. Badapanda, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, S. Panigrahi, T.P. Sinha, E. Longo, *Materials Chemistry and Physics* 121, 147 (2010)
- 62- A. Aoujgal, W.A. Gharbi, A. Outzourhit, H. Ahamdane, A. Ammar, A. Tachafine, J.C. Carru, *Ceramics International*, 37, 2069 (2011)
- 63- P. Debye, *Polar molecules*, Chemical catalogue company, New-York (1929).
- 64-K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- 65- D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- 66- A. Ayadi, Thèse de doctorat, U. Bordeaux I, 2005
- 67- D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross et M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, 68, 2916 (1990)
- 68- P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat et A. Morell, *J. Solid State Chem.*, 91, 350, (1991)
- 69- Y. Tsur, T. Dunbar and C. A. Randall, *Journal of Electroceramics*, 7, 25 (2001)
- 70- M. T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia and C. Bottino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [6] 1569 (2002)

Bibliographie

- 71- N. Setter et L. E. Cross, *J. Mater. Sc.*, 15, 2478 (1980)
- 72 – C. G. F. Stenger et A. J. Burgraaf, *Phys. State Sol. (a)*, 61, 275 (1980)
- 73- F.S. Galasso, Gordon and Breach Science Publishers, New-York (1990)
- 74- A. Kania et M. Pawelczyk, *Ferroelectrics*, 124, 261 (1991)
- 75- J. R. Kwon, K. S. Koh et W. K. Choo, *Ferroelectrics*, 127, 161 (1992)
- 76- M. Saux, B. Lestienne et R. Von der Mühl, *AFPAR, calcul d'affinement des paramètres, L.C.S., C.N.R.S.* (1987)
- 77- R. D. Shannon, *Acta Cryst*, A32, 751 (1976).
- 78- S.C. Abrahams, S.K. Kurtz et J.B. Jamieson, *Phys. Rev.* , 172, 551 (1968)
- 79- J. Ravez, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid state Inorg. Chem.* , 28, **1107** (1991).