

Colloque VIIA : Caractérisation couplée

Claire Laulhé¹, F. Hippert¹, J. Kreisel¹, A. Simon², J.-L. Hazemann³ et G. Cuello⁴

¹ Lab. Matériaux et Génie Physique (CNRS/INPG), MINATEC, BP 257, 38 016 GRENOBLE cedex 01

² Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS), 87 avenue A Schweitzer, 33 608 PESSAC

³ Institut Néel (CNRS/UJF)-Département MCMF, 25 rue des Martyrs, BP 166, 38042 GRENOBLE cedex 09

⁴ Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 GRENOBLE cedex 09

Structure locale dans l'oxyde ferroélectrique relaxeur $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$

Les ferroélectriques relaxeurs forment parmi les ferroélectriques une catégorie particulièrement fascinante et encore mal comprise. Ceux-ci se distinguent des ferroélectriques classiques par l'absence de polarisation à l'échelle macroscopique, et par un large pic de permittivité en fonction de la température, dépendant de la fréquence. L'observation de cette anomalie diélectrique dans les relaxeurs est généralement attribuée à l'existence de brisures de symétrie locales, sous la forme de nanorégions polaires [1]. Cependant, la nature de ces régions, ainsi que le mécanisme de leur formation échappent encore à notre compréhension.

Les relaxeurs les plus étudiés se caractérisent par une substitution chimique aliovalente (par exemple, Mg^{2+}/Nb^{5+} dans $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$). Dans ce cas, le désordre de charge associé aux fluctuations de composition est supposé empêcher l'établissement d'une polarisation à l'échelle macroscopique, et être ainsi à l'origine du comportement relaxeur. Cependant, certains relaxeurs tels $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ($0.25 = x = 0.50$) [2] présentent une substitution isovalente, suggérant qu'au-delà de la différence de charge, la différence de taille entre les cations substitués puisse aussi induire le comportement relaxeur ($r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$; $r_{Zr^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$).

Les objectifs du travail présenté sont : (i) de décrire les distorsions structurales causées par la substitution Ti/Zr dans les relaxeurs $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BTZ), et (ii) de déterminer la nature des moments dipolaires au sein des nanorégions polaires attendues dans ces matériaux. L'analyse des pics de Bragg fait apparaître pour les relaxeurs BTZ une structure perovskite idéale, non polaire, dans laquelle les Ti et les Zr se situent au centre d'octaèdres d'oxygène identiques. Pour étudier les déviations des positions atomiques par rapport aux positions données par la structure cristallographique, nous avons analysé les spectres d'absorption X au seuil K du Zr [3], ainsi que la fonction de distribution de paires déterminée par diffusion neutronique dans les relaxeurs $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ($x = 0.25, 0.30, 0.35$).

Nous avons constaté que les octaèdres TiO_6 et ZrO_6 conservent dans les relaxeurs BTZ les dimensions qu'ils présentent dans les composés $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$, malgré une grande différence de taille ($d_{Ti-O} = 2.02 \text{ \AA}$; $d_{Zr-O} = 2.10 \text{ \AA}$). Les cations Zr^{4+} se trouvent être localisés près du centre de leur octaèdre d'oxygène, formant une entité ZrO_6 de moment dipolaire faible. En revanche, les cations Ti^{4+} se déplacent d'environ 0.18 \AA par rapport au centre de leur octaèdre dans les relaxeurs BTZ, comme c'est le cas dans le ferroélectrique classique $BaTiO_3$.

En conclusion, l'étude de la structure locale dans le ferroélectrique relaxeur $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ montre que la polarisation locale est essentiellement due au déplacement des cations Ti^{4+} . Elle met par ailleurs en évidence la cohabitation d'octaèdres TiO_6 et ZrO_6 de

tailles très différentes au sein de ce matériau. Nous supposons que les distorsions structurales qui en découlent affectent la corrélation des moments dipolaires locaux portés par le Ti^{4+} , menant ainsi à la formation des nanorégions polaires dans le relaxeur $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

- [1] L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 76 (1987) 241-267.
- [2] J. Ravez et A. Simon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 1199-1209.
- [3] C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, et al., *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 014106